

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ім. Б.І. Веркіна

КУРНОСОВ Микита Володимирович



УДК 539.199, 539.196.3, 535.337

ВІПЛИВ БІООРГАНІЧНИХ МОЛЕКУЛ ТА БІОПОЛІМЕРІВ НА
СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ОДНОСТІННИХ ВУГЛЕЦЕВИХ
НАНОТРУБОК

01.04.14 – теплофізика та молекулярна фізика

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2017

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано у Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна Національної академії наук України, м. Харків.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Карачевцев Віктор Олексійович,
Фізико-технічний інститут низьких температур
ім. Б.І. Веркіна НАН України,
завідуючий відділом молекулярної біофізики

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Лисецький Лонгін Миколайович,
Інститут скінтіляційних матеріалів НАН України,
провідний науковий співробітник відділу
молекулярних та гетероструктурованих матеріалів

доктор фізико-математичних наук, доцент
Трусова Валерія Михайлівна,
Харківський національний університет
ім. В.Н. Каразіна МОН України,
доцент кафедри ядерної та медичної фізики.

Захист відбудеться „24” жовтня 2017 р. о 15:00 годині на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03 при Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

З дисертацією можна ознайомитися у Науковій бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

Автореферат розісланий „22” вересня 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03



О.І. Юзефович

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одностінні вуглецеві нанотрубки (ОВНТ) мають унікальні електронні, оптичні, механічні властивості. Ці властивості успішно використовуються у різноманітних галузях нанотехнології, наприклад, для створення нанокомпозитів, нанорозмірних електронних та оптоелектронних пристроїв, та інше. Одностінні нанотрубки у комбінації з біомолекулами утворюють комплекси з незвичайними властивостями, що можуть бути використані, наприклад, для створення біосенсорів нового типу, для постачання ліків у живі клітини та інше. Унікальні фізичні властивості та широкий спектр практичного застосування роблять вуглецеві нанотрубки актуальним об'єктом фундаментальних та прикладних досліджень.

ОВНТ – це квазіодновимірні наноструктури, що характеризуються значним співвідношенням довжина/діаметр (більш ніж 1000, довжина близько мікрометрів, діаметр до 2 нм), і в залежності від структури ОВНТ мають металічний або напівпровідниковий тип провідності. Одна нанотрубка може містити більш ніж 10^5 атомів вуглецю розміщених на циліндричній поверхні. Розташування всіх атомів на поверхні призводить до того, що фізичні властивості ОВНТ дуже чутливі до локального оточення. Для реалізації цих унікальних властивостей ОВНТ необхідне виділення окремих нанотрубок із джгутів, що формуються вже на етапі синтезу. Джгути – це об'ємні структури, у яких різні ОВНТ зв'язані між собою вандерваальсовою взаємодією. Розщеплення джгутів та утримання ОВНТ від повторної агрегації може бути виконано у розчинах за допомогою адсорбції на ОВНТ різних поверхнево-активних речовин (ПАР), органічних полімерів або біополімерів, у тому числі ДНК. Комплекси окремих нанотрубок з адсорбованими молекулами або біополімерами можуть утворювати стабільну суспензію у воді. Завдяки такому підходу вдалось спостерігати люмінесценцію напівпровідникових ОВНТ, яка інакше гаситься у джгутах через контакт з металічними нанотрубками. Люмінесценція в напівпровідникових ОВНТ обумовлена випромінювальною рекомбінацією екситонів, що належать до екситонів Ваньє-Мотта. Екситони ОВНТ мають значну енергію зв'язку (0.3-0.4 еВ) та довжину вільного пробігу (близько 100 нм). Енергія зв'язку екситонів та спектральні параметри люмінесценції ОВНТ залежать від локальної діелектричної проникності середовища. Завдяки цьому індивідуальні ОВНТ успішно використовуються у біосенсорах, принцип дії яких заснований на зміні люмінесцентних властивостей ОВНТ.

Через значну довжину вільного пробігу екситонів люмінесценція ОВНТ чутлива також до порушення електронної структури. Так, було встановлено, що дефекти ОВНТ призводять до гасіння люмінесценції та зменшення її квантового виходу. Але при цьому є можливість „відновлювати” квантовий вихід люмінесценції ОВНТ за рахунок взаємодії з деякими біоорганічними молекулами, в тому числі сполуками, що містять тіольну –SH групу. Збільшення квантового виходу пояснюється нейтралізацією впливу дефектів, що гасять люмінесценцію.

Внаслідок широких можливостей використання люмінесценції ОВНТ у біосенсорах є актуальним розширити дослідження впливу різних біоорганічних молекул на спектральні властивості ОВНТ, а саме, задіяти такий важливий клас біомолекул як амінокислоти. Слід відмітити, що амінокислота цистеїн має

–SH групу у структурі. Крім того, було встановлено, що довгі одностіткові або двостіткові ДНК є ефективними полімерами для приготування ізольованих ОВНТ у водних суспензіях. Дослідження властивостей гібридів ОВНТ:ДНК показали їх стабільність як у водних суспензіях, так і в плівках, що отримані з таких суспензій. Таким чином, одержання інформації про взаємодію одностіткових вуглецевих нанотрубок як з малими біоорганічними молекулами, так і з біополімерами, та виявлення проявів цих взаємодій у спектральних характеристиках нанотрубок є актуальною темою досліджень та має перспективи практичного застосування.

Зв'язок роботи з науковими темами, планами. Дисертаційна робота була виконана у Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України у узгодженні з темами: «Нанобіоструктури вуглецевих нанотрубок, оксиду графену з біомолекулами: створення, дослідження фізичних властивостей та можливості їх практичного застосування», номер державної реєстрації 0117U002287, термін виконання 2017-2019 рр.; «Біофізичні властивості складних нанобіоструктур, сформованих вуглецевими нанотрубками, біополімерами та біоактивними лігандами» номер державної реєстрації 0114U001070, термін виконання 2014-2017 рр.

Мета та задачі роботи. Метою роботи є встановлення закономірностей впливу біоорганічних молекул і біополімерів на спектральні властивості одностіткових вуглецевих нанотрубок. Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- Проаналізувати, як взаємодія різних амінокислот з гібридами ОВНТ:ДНК у водній суспензії впливає на спектральні властивості нанотрубок.
- Встановити можливість фізичного впливу на гібриди ОВНТ:ДНК у водній суспензії з метою керування характером залежності люмінесценції ОВНТ від додавання амінокислоти цистеїн.
- Порівняти вплив біоорганічних молекул цистеїн та дитіотреїтол на спектральні властивості ОВНТ.
- Дослідити вплив полімерного оточення ОВНТ на їх спектральні властивості у водних суспензіях та плівках, використовуючи дитіотреїтол у якості молекулярного зонда.

Об'єктом дослідження у даній роботі є взаємодія ОВНТ з біоорганічними молекулами та біополімерами, прояв цієї взаємодії у спектральних характеристиках ОВНТ.

Предметом дослідження є фізичні властивості гібридів ОВНТ з різноманітними біополімерами та поверхнево-активними речовинами, а також процес їх зміни під впливом хімічно активних біоорганічних молекул.

Методи дослідження. Для дослідження властивостей гібридів ОВНТ з різноманітними біополімерами або поверхнево-активними речовинами (ПАР) у суспензіях та плівках застосовувались люмінесцентна спектроскопія та спектроскопія поглинання світла у ближньому ІЧ діапазоні. Ті ж самі методи використовувались для виявлення змін, обумовлених взаємодією ОВНТ з біоорганічними молекулами. Для створення дефектів ОВНТ та впливу на їх біополімерне оточення використовувалось опромінення УФ світлом та ультразвукова обробка. Для визначення дефектності ОВНТ у різних суспензіях

використовувалась спектроскопія резонансного раманівського розсіяння. Структури гібридів ОВНТ з біополімерами досліджувались за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ).

Наукова новизна отриманих результатів може бути сформульована наступним чином:

1. Виявлено, що амінокислоти викликають зростання інтенсивності люмінесценції ОВНТ з адсорбованою ДНК у водній суспензії, при цьому найбільший ефект спостерігається для цистеїну.
2. Показано, що важливу роль у зростанні люмінесценції нанотрубок при додаванні цистеїну відіграє окисно-відновна реакція, яка супроводжується нейтралізацією дефектів що гасять люмінесценцію.
3. Показано, що приріст інтенсивності люмінесценції викликаний біоорганічними молекулами цистеїн та дитіотреїтол залежить від полімерного оточення ОВНТ та їх дефектності, а також від хіральності нанотрубок.
4. Показано, що процес збільшення інтенсивності люмінесценції нанотрубок при додаванні у водну суспензію ОВНТ:ДНК тіольних біоорганічних сполук може використовуватись як для визначення концентрації цих сполук, так і для зондування полімерного покриття нанотрубок.
5. У спектрах люмінесценції плівок ОВНТ:ДНК, що отримані нанесенням водних суспензій на піккладку, виявлено ефект зростання інтенсивності люмінесценції, що індукується додаванням молекул дитіотреїтолу до початкової суспензії.

Наукова та практична цінність отриманих результатів. Отримані результати вказують на можливість використання люмінесценції ОВНТ для визначення концентрації цистеїну у водному розчині. Показано, що за допомогою УФ опромінення та зміни рН готової суспензії ОВНТ з адсорбованою ДНК можливо здійснювати зсув лінійної ділянки отримуваної залежності інтенсивності люмінесценції нанотрубок від концентрації цистеїну у межах діапазону 1–1000 мкмоль/л, що включає діапазон фізіологічних концентрацій у сечовині (40–180 мкмоль/л). Крім того, процес зміни інтенсивності люмінесценції ОВНТ при додаванні до них біоорганічних молекул може використовуватись для отримання інформації щодо властивостей полімерного покриття індивідуальних ОВНТ.

Особистий внесок здобувача. Публікації [1-16], що складають основу змісту дисертаційної роботи, виконані у співавторстві. В усіх роботах здобувач брав участь у постановці задачі, самостійно проводив більшу частину спектроскопічних вимірювань, виконував обробку і аналіз отриманих експериментальних даних. Також здобувач брав безпосередню участь у обговоренні і інтерпретації результатів, підготовці матеріалів для статей та написанні текстів статей і тез. Таким чином, особистий внесок дисертанта є визначальним.

Апробація роботи. Основні результати що увійшли у дисертаційну роботу були представлені у вигляді доповідей та обговорені на наступних конференціях: IV International Conference for Young Scientists “Low temperature physics” (Kharkiv, Ukraine, 2013); VI українська наукова конференція з фізики напівпровідників (Чернівці, Україна, 2013); 3rd International Conference “Nanobiophysics: fundamental and applied aspects” (Kharkiv, Ukraine, 2013); V International Conference for Young Scientists “Low temperature physics” (Kharkiv, Ukraine, 2014); VI International

Conference for Young Scientists “Low temperature physics” (Kharkiv, Ukraine, 2015); IV International Conference “Nanobiophysics: fundamental and applied aspects” (Kyiv, Ukraine, 2015); VII International Conference for Young Scientists “Low temperature physics” (Kharkiv, Ukraine, 2016); 4a міжнародна науково-практична конференція “НАНО-2016” (Львів, Україна, 2016); VII International Conference for Young Scientists “Low temperature physics” (Kharkiv, Ukraine, 2017).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 7 статтях у провідних спеціалізованих вітчизняних та закордонних журналах [1-7] і 9 тезах доповідей [8-16] національних та міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, списку публікацій здобувача, змісту, переліку умовних позначень, вступу, 4 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (159 найменувань), додатків. Дисертація містить 60 рисунків та 7 таблиць. Повний обсяг дисертації – 174 стор., включаючи анотації та додатки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **Вступі** обґрунтована актуальність проблеми, якої стосується тема дисертації, сформульована мета, задачі, об'єкти та методи дослідження. Далі наведені основні отримані результати, їх наукова новизна і практичне значення, а також особистий внесок здобувача, наведена інформація щодо публікації і апробації отриманих результатів і структури дисертації.

У **Розділі 1** наведено огляд літературних даних стосовно проблем, вирішенню яких присвячена дисертація. Описано просторову та електронну структуру ОВНТ, їх спектральні властивості, а також взаємодію нанотрубок з такими біоорганічними молекулами, як ДНК та амінокислоти. Особлива увага надається явищу люмінесценції ОВНТ та різноманітним дефектам, що обумовлюють зміни електронної структури та гасіння люмінесценції. Це одна з причин зменшення квантового виходу люмінесценції, який становить зазвичай не більше 1 % для ОВНТ з адсорбованою ДНК у водному середовищі. Але було виявлено, що певні малі біоорганічні молекули дозволяють підвищити (відновити) інтенсивність та квантовий вихід люмінесценції ОВНТ завдяки нейтралізації дії дефектів [A.J. Lee et al. // Nano Lett., 2011, Vol. 11]. Можливість застосування для такого підвищення інтенсивності люмінесценції ОВНТ амінокислот, а також вплив полімерного оточення ОВНТ у комплексах з ДНК на ефект зростання люмінесценції не вивчалися. Відповідно до цього було обґрунтовано актуальність теми, визначено мету дослідження та окремі задачі.

У **Розділі 2** описані методики приготування зразків ОВНТ, експериментальні установки для дослідження їх спектральних властивостей. В усіх експериментах були задіяні нанотрубки синтезовані каталітичним методом СоМоСАТ (SWeNT, США), що дає здебільшого напівпровідникові ОВНТ, діаметр 0.7-0.9 нм, ~40 % ОВНТ хіральності (6,5). Більша частина досліджуваних зразків – водні суспензії ОВНТ з одонитковою ДНК, отриманою з нативної двониткової ДНК (Reanal, Угорщина). Для приготування суспензій застосовувалась ультразвукова обробка джгутів ОВНТ разом з біополімером у буферному розчині методом “tip” або “bath”, що передбачають пряму та опосередковану дію. Протягом цього процесу біополімери фрагментувалися (довжина фрагментів 100–300 основ) і адсорбувались

на поверхню ОВНТ утворюючи гібриди ОВНТ:ДНК. Недисперговані джгути відділялись за допомогою ультрацентрифугування. Окрім ДНК для приготування суспензій ОВНТ також був задіяний синтетичний гомополінуклеотид поліЦ та холат натрію (аніонна ПАР). Для створення плівок ОВНТ застосовувався „спрей”-метод – водні суспензії ОВНТ з біополімерами розпилювались повітрям на підігріті до 80 °С кварцові підкладки. За допомогою мікровагів на основі кварцового резонатора відбувався контроль процесу нанесення, товщина отриманих плівок ~300 нм.

Для дослідження спектральних властивостей ОВНТ у водних суспензіях та плівках були задіяні автоматизовані установки з комп’ютерним керуванням. Спектри люмінесценції ОВНТ реєструвались на установці, реалізованій на основі призмового монохроматора ЗМР-3; спектри резонансного раманівського розсіяння – за допомогою спектрометра ДФС-52 з подвійним ґратковим монохроматором. В обох випадках спектральні пристрої були модифіковані встановленням ПЗЗ-матриць (SBIG, США) в якості фотоприймачів. Збудження люмінесценції та раманівського розсіяння виконувалось лазерами у неперервному режимі з використанням 90° схеми реєстрації. Для реєстрації спектрів поглинання ОВНТ застосовувалася установка на основі спектрометра ИКС-31, в якій реалізована двоканальна схема. В якості фотоприймача виступав InGaAs фотодіод (Hamamatsu, Японія).

У **Розділі 3** наведені результати експериментальних досліджень впливу амінокислот, у першу чергу цистеїну, на спектральні властивості ОВНТ у водних суспензіях з адсорбованою одонитковою ДНК (онДНК). Особлива увага до цистеїну в цій роботі обумовлена наявністю тіольної -SH групи в структурі, на підставі чого очікувався ефект збільшення інтенсивності люмінесценції ОВНТ при взаємодії з цією амінокислотою. Для дослідження ефекту проводилось титрування – у суспензію ОВНТ:онДНК поступово додавався водний розчин цистеїну, результуюча концентрація амінокислоти у суспензії змінювалась у межах 10^{-8} – 10^{-3} моль/л. Відповідні спектри люмінесценції ОВНТ наведені на рис. 1а.

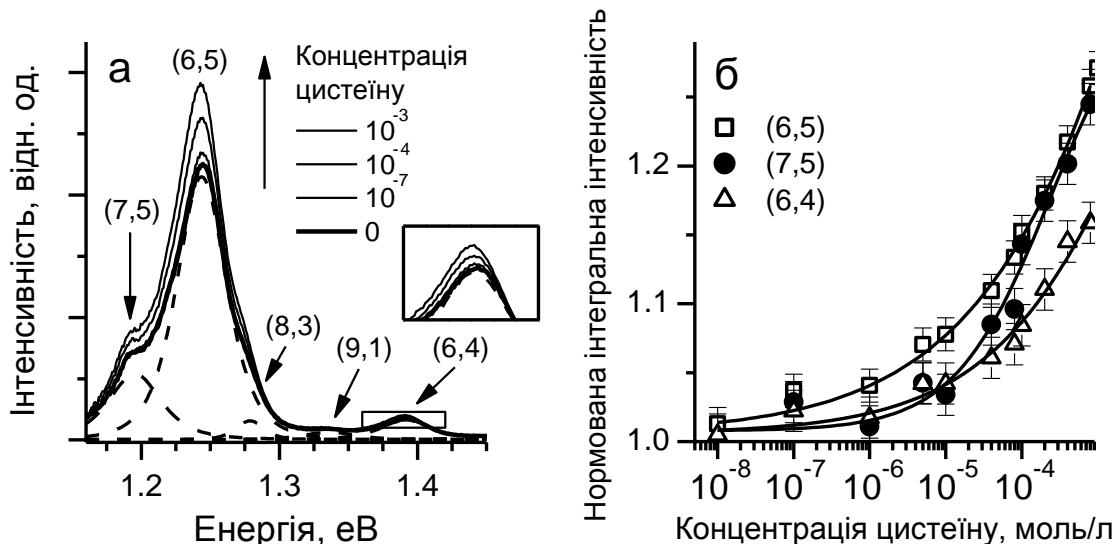


Рис. 1. а – спектри люмінесценції водної суспензії ОВНТ:онДНК при різних концентраціях цистеїну. Довжина хвилі збудження 532 нм. Пунктиром показані спектральні контури окремих смуг, на вставці більш детально показана смуга (6,4). б – концентраційні залежності інтегральної інтенсивності смуг люмінесценції ОВНТ (7,5), (6,5), (6,4).

Реєстрація спектрів при кожній концентрації виконувалась в однакових умовах (потужність збудження контролювалася до і після реєстрації кожного спектру, не перевищувала 5 мВт). У спектральному діапазоні 1.15–1.6 еВ спостерігалися смуги люмінесценції ОВНТ хіральностей (7,5), (6,5), (8,3), (9,1), (6,4), віднесення виконане за літературними даними. Збільшення концентрації цистеїну в суспензії супроводжувалося зростанням інтенсивності люмінесценції. Варто підкреслити, що не було виявлено відмінностей спектрів поглинання суспензії ОВНТ:онДНК при нульовій і максимальній концентрації цистеїну. З цього витікає, що додавання цистеїну призводить до зростання квантового виходу люмінесценції. Оцінки дали величину зростання 30 % при максимальній концентрації цистеїну для найбільш інтенсивної смуги у спектрі люмінесценції, що відповідає ОВНТ (6,5).

Для більш детального аналізу відносних змін параметрів смуг люмінесценції ОВНТ різних хіральностей при титруванні суспензії ОВНТ:онДНК цистеїном була проведена апроксимація спектрів. Смугі люмінесценції ОВНТ кожної хіральності ставився у відповідність спектральний контур, що описується функцією:

$$I = I_{\max} \cdot \left(\frac{\Delta^2 / 4(\sqrt[N]{2} - 1)}{(\omega - \omega_{\max})^2 + \Delta^2 / 4(\sqrt[N]{2} - 1)} \right)^N \quad (1)$$

Параметри: ω_{\max} – енергія максимуму, I_{\max} – інтенсивність максимуму, Δ – напівширина. При збільшенні раціональної степені N (1) плавно змінюється від функції Лоренца ($N=1$) до функції Гаусса ($N \rightarrow \infty$). За рахунок додаткових нормувальних множників, напівширина (1) однакова для усіх N . Було показано, що ці контури можуть ефективно застосовуватися для апроксимації смуг люмінесценції замість складніших для обчислення контурів Фохта. Сума спектральних контурів відповідних різним смугам описувала повний спектр люмінесценції.

В результаті апроксимації, для трьох найбільш інтенсивних смуг люмінесценції, що відповідають ОВНТ (7,5), (6,5) та (6,4), були визначені інтегральні інтенсивності при кожній концентрації і побудовані концентраційні залежності в напівлогарифмічному масштабі (рис. 1б). Нормування робилося на інтегральну інтенсивність відповідної смуги в спектрі люмінесценції суспензії без доданого цистеїну. Апроксимація обчислених величин нормованих інтегральних інтенсивностей проводилась сигмоїдальними функціями виду:

$$I(C)/I(0) = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + (C/x_0)^p} \quad (2)$$

Тут C – незалежна величина (концентрація); A_1 , A_2 , x_0 та p – параметри. Для функцій (2) існує лінійна ділянка, координата її середини та нахил до осі концентрацій визначаються параметрами x_0 та p . Також в загальному випадку є дві горизонтальні асимптоти (при мінімальних і максимальних концентраціях), ординати яких A_1 і A_2 . Апроксимація функціями (2) носила емпіричний характер і виконувалася для більш узагальненого опису змін при титруванні.

Було показано, що збільшення інтегральної інтенсивності смуг пов'язане тільки зі зміною інтенсивності максимуму, а спектральне положення максимуму і напівширина смуг практично не змінюються (з точністю до 1 меВ і 2-3 %

відповідно). Оскільки останні два параметри чутливі до полімерного оточення ОВНТ в гібридах ОВНТ:ДНК, можна зробити висновок, що спостережуване збільшення інтенсивності смуг із зростанням концентрації цистеїну викликане його дією безпосередньо на люмінесцентні властивості ОВНТ, а не на адсорбовану ДНК.

Ефект збільшення інтенсивності люмінесценції пояснюється нейтралізацією молекулами цистеїну дії дефектів, що викликають гасіння люмінесценції нанотрубок. Були виявлені відмінності між концентраційними залежностями інтенсивності люмінесценції нанотрубок різної хіральності: для смуг ОВНТ (6,5) та (6,4) відносне збільшення інтегральної інтенсивності при кінцевій концентрації 10^{-3} моль/л складало 27 та 17 %, відповідно. Спостережена різниця у прирості інтенсивності є відображенням щільності покриття різних ОВНТ – для нейтралізації дефектів нанотрубок необхідний доступ до їх поверхні молекул цистеїну, а полімерне покриття є обмежувачим фактором.

З метою порівняльного аналізу були проведені подібні експерименти по титруванню суспензій ОВНТ:онДНК різними амінокислотами. Відносні зміни інтенсивності смуги люмінесценції ОВНТ (6,5) при концентрації кожної амінокислоти 10^{-4} моль/л показано на рис. 2. При порівнянні були задіяні

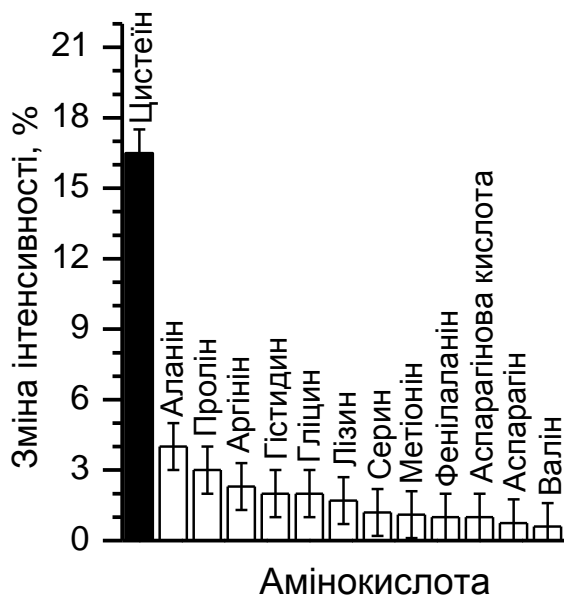
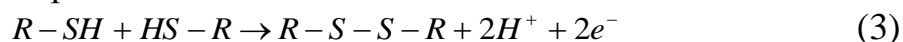


Рис. 2. Відносна зміна інтенсивності люмінесценції ОВНТ (6,5) у суспензії ОВНТ:онДНК при концентрації амінокислот 10^{-4} моль/л.

усіх умовних підгруп (ароматичні, аліфатичні, заряджені, полярні), обробка даних виконувалась аналогічно до експериментів з додаванням цистеїну. Дані на рис. 2 свідчать, що додавання усіх амінокислот за винятком цистеїну призводить до незначного зростання інтенсивності люмінесценції ОВНТ (менш ніж на 4 %), а у випадку цистеїну зростання становить 16 %. Аналіз концентраційних залежностей, отриманих для різних амінокислот, показав, що інтенсивність смуги (6,5) монотонно підвищується при зростанні концентрації. Невелике зростання спостережене для задіяних амінокислот (окрім цистеїну) було пояснено їх адсорбцією на вільну від полімеру поверхню ОВНТ. Це покращує ізоляцію поверхні від водного оточення та розчиненого кисню – чинників, що можуть призводити до гасіння люмінесценції.

У порівняльних експериментах були задіяні як суттєво відмінні від цистеїну амінокислоти, що ефективно адсорбуються на ОВНТ (фенілаланін, гістидин, лізин, аргінін) [Z. He et al. // Carbon, 2014, Vol. 78], так і амінокислоти, що структурно відрізняються від цистеїну лише на 1 атом (серин, аланін). Однаково слабе зростання інтенсивності люмінесценції ОВНТ при додаванні у суспензію цих амінокислот порівняно до цистеїну свідчить, що на величину ефекту зростання інтенсивності люмінесценції ОВНТ суттєво впливають не тільки структурні, але й

хімічні властивості амінокислот. У випадку цистеїну це можливість протікання окисно-відновної реакції з утворенням S-S зв'язаних димерів та виділенням протонів та електронів:



Важливо відмітити, що згідно з літературними даними [X. Liu et al. // Small, 2011, Vol. 7], дефектна поверхня вуглецевих матеріалів (у тому числі ОВНТ) є своєрідним катализатором реакції (3). Тому саме з протіканням такої реакції цистеїну поблизу дефектів ОВНТ, що гасять люмінесценцію, пов'язується нейтралізація дії дефектів та спостережуване зростання інтенсивності люмінесценції ОВНТ.

Враховуючи виявлену селективність зростання люмінесценції серед амінокислот, принципово можливо визначати концентрацію цистеїну у водному розчині за рахунок реєстрації змін люмінесценції ОВНТ. На рис. 3 показана



Рис. 3. Концентраційна залежність смуги люмінесценції ОВНТ (6,5) у діапазоні, що відповідає фізіологічним рівням цистеїну для чоловіків і жінок.

залежність нормованої інтегральної інтенсивності смуги ОВНТ (6,5) від концентрації цистеїну в діапазоні 40-200 мкмоль/л, що відповідає нормальним фізіологічним рівням (у сечовині) для чоловіків і жінок. Зміни інтенсивності люмінесценції, що перевищують похибки (і максимальний приріст для інших амінокислот) починаються при концентрації близько 10^{-6} моль/л, що на два порядки менше.

З даних на рис. 3 видно, що у наведеному вузькому спектральному діапазоні апроксимація достатньо точно відповідає експериментальним даним, відхилення не перевищує $\pm 1.5\%$, і лінійна (в напівлогарифмічному масштабі) ділянка залежності повністю перекриває діапазони фізіологічних концентрацій. Лінійність залежності полегшує визначення

концентрації цистеїну у водному розчині. У порівнянні з сенсорами на цистеїн, в яких використовується люмінесценція барвників, використання люмінесценції нанотрубок має певні переваги, це малий час відгуку на додані порції цистеїну (менш ніж 5 хв.) та зміна тільки одного спектрального параметра (інтенсивність смуги). Також розташування смуг люмінесценції ОВНТ у ближньому ІЧ діапазоні відкриває перспективу до створення імплантованих біосенсорів.

Важливо було визначити чинники, що дозволяють впливати на фізичні властивості гібридів ОВНТ:ДНК, від яких залежить ефект зростання люмінесценції (полімерне покриття поверхні і дефектність ОВНТ). Можливість управляти характером отримуваних при титруванні концентраційних залежностей має також прикладне значення. Усі розглянуті чинники були умовно розподілені на дві підгрупи: умови приготування гібридів ОВНТ з ДНК у водному середовищі і зовнішній вплив на характеристики гібридів ОВНТ:ДНК у приготованих суспензіях.

До першої підгрупи відносяться зміна вагового співвідношення ОВНТ:ДНК (до ультразвукової обробки і ультрацентрифугування) і використання різних режимів методу ультразвукової обробки. Були отримані водні суспензії із співвідношенням ОВНТ та онДНК 1:1 та 1:0.5, для приготування яких використовувалася ультразвукова обробка методом "bath".

З порівняння інтенсивностей спектрів ІЧ поглинання було виявлено, що вміст індивідуальних ОВНТ на 30-40% більше у суспензії ОВНТ:онДНК 1:1. Враховуючи, що маси задіяних для отримання суспензій навісок онДНК відрізнялися в 2 рази, це вказувало на те, що на індивідуальних нанотрубках в суспензії ОВНТ:онДНК 1:0.5 менше адсорбованого біополімера. Смуги люмінесценції ОВНТ (6,5) та (6,4) у спектрі суспензії ОВНТ:онДНК 1:1 були зсунуті у високоенергетичний бік на 1 та 1.5 меВ відносно цих смуг у спектрі ОВНТ:онДНК 1:0.5. Різними виявилися і співвідношення інтегральних інтенсивностей смуг (7,5):(6,5):(6,4) обчислені для кожного спектру окремо. Спектральне положення смуги люмінесценції ОВНТ з адсорбованим біополімером визначається ефективною діелектричною проникністю середовища поблизу від ОВНТ, ця величина залежить від частки закритої біополімером поверхні ОВНТ. Більша ізоляція поверхні ОВНТ біополімером від водного оточення призводить до зсуву смуги люмінесценції у високоенергетичний бік, а також може сприяти підвищенню інтенсивності смуги. Тому відмінності між спектрами люмінесценції суспензій з різним співвідношенням ОВНТ та онДНК адекватно пояснюються неоднорідною адсорбцією „додаткового” біополімера на нанотрубки у випадку суспензії ОВНТ:онДНК 1:1.

Різне біополімерне покриття вплинуло на ефект від додавання цистеїну у суспензії. Концентраційні залежності інтегральної інтенсивності всіх смуг люмінесценції ОВНТ у разі суспензії ОВНТ:онДНК 1:0.5 демонстрували більший приріст (в діапазоні 10^{-4} – 10^{-3} моль/л) в порівнянні із залежностями цих же смуг для ОВНТ:онДНК 1:1. Концентраційні залежності смуги ОВНТ (6,5) у разі титрування цистеїном суспензій з різним співвідношенням ОВНТ та онДНК показані на рис. 4а.

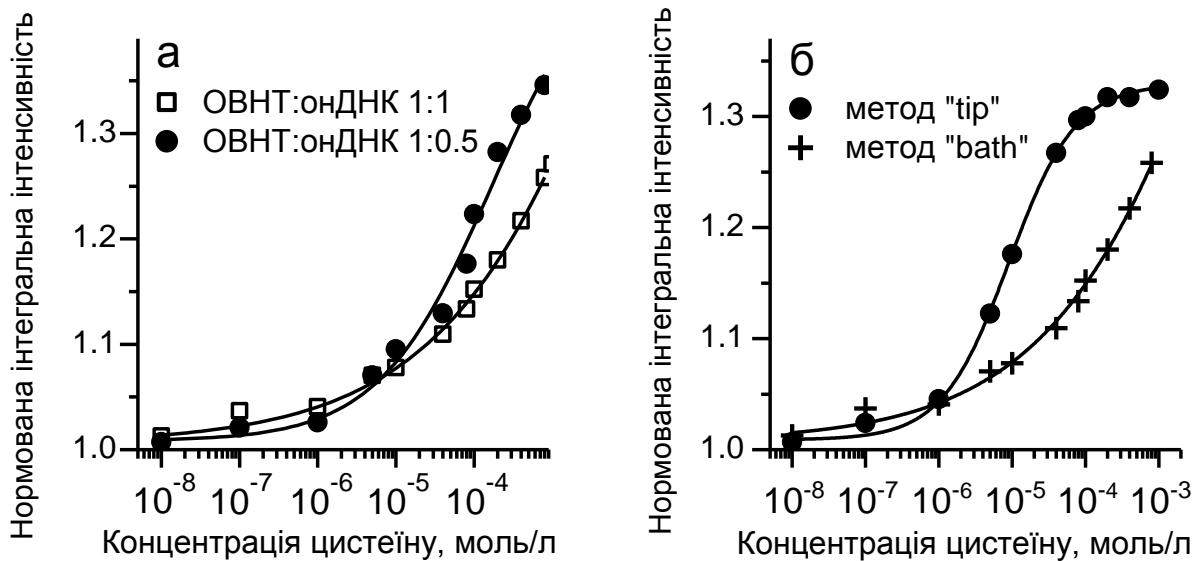


Рис. 4. Концентраційні залежності смуги люмінесценції ОВНТ (6,5) для суспензій нанотрубок з різним співвідношенням нанотрубки:біополімер (а) і різною ультразвуковою обробкою (б).

Також було розглянуто випадок, коли при приготуванні суспензій вагове співвідношення ОВНТ та онДНК становило 1:1, але були задіяні суттєво різні методи ультразвукової обробки, “tip” та “bath” (потужність, що виділяється, ~8 та 0.7 Вт за калориметрією). Було показано, що використання більш інтенсивного методу “tip” призводить до зсуву отриманої концентраційної залежності люмінесценції ОВНТ у бік менших концентрацій цистеїну відносно залежності для суспензії, приготованої методом “bath” (приблизно на порядок по концентрації). Відповідні концентраційні залежності найбільш інтенсивної смуги ОВНТ (6,5) показані на рис. 4б, аналогічний зсув спостерігався і між залежностями інших смуг. При порівнянні спектрів люмінесценції та поглинання суспензій, приготованих методами “tip” та “bath”, не було знайдено суттєвих відмінностей спектрального положення смуг та їх напівширини. Тому різницю між концентраційними залежностями було пов’язано з різною дефектністю отриманих індивідуальних ОВНТ у суспензіях. Згідно з літературними даними, ультразвукова обробка призводить до роздрібнювання ОВНТ (зменшення довжини) та створення поверхневих дефектів, а також сприяє окисленню поверхні ОВНТ. Таким чином, умови приготування суспензій, що визначають біополімерне покриття ОВНТ та їх дефектність, істотно впливають на отримувану залежність інтенсивності люмінесценції ОВНТ від концентрації цистеїну.

До другої підгрупи задіяних факторів відносяться УФ опромінення і зміна рН готової водної суспензії ОВНТ:онДНК. УФ опромінення суспензії ОВНТ:онДНК виконувалося за допомогою ртутної лампи, її випромінювання фокусувалося на зразок через спеціальний світлофільтр, що поглинає ІЧ діапазон, для зменшення нагріву суспензії. В результаті діапазон довжин хвиль опромінення складав 280–420 нм, густина потужності ~3 Вт/см², тривалість опромінення 5 годин. Спектри люмінесценції і поглинання суспензії реєструвалися до і після опромінення. Опромінення призвело до зсуву смуг ОВНТ різних хіральностей у низькоенергетичний бік на 2–4 меВ, крім того, після опромінення інтенсивність різних спектральних смуг зменшилась на 10-30 % (як у спектрах люмінесценції, так і в спектрах поглинання у ближньому ІЧ діапазоні). Враховуючи, що УФ опромінення викликає порушення структури ДНК, у тому числі адсорбованої на ОВНТ, відмінність спектрів пояснюється зменшенням щільності полімерного покриття ОВНТ і, як наслідок цього, частковою агрегацією ОВНТ.

Крім того, з літературних даних слідує, що опромінення нанотрубок у повітрі або водному середовищі сприяє їх окисленню за рахунок генерації реакційних форм кисню поблизу поверхні ОВНТ, це в свою чергу призводить до утворення дефектів, що гасять люмінесценцію.

Зі збільшенням кількості дефектів на вільній від полімеру поверхні ОВНТ пов’язується суттєвий зсув у бік менших концентрацій цистеїну залежності інтенсивності люмінесценції ОВНТ, що була отримана в результаті додавання цистеїну у опромінену суспензію, при порівнянні з залежністю для неопроміненої суспензії. Відповідні концентраційні залежності для найбільш інтенсивної смуги люмінесценції (ОВНТ (6,5)) наведені на рис. 5а. Положення лінійної ділянки та концентрація насичення відрізняються приблизно на порядок по концентрації.

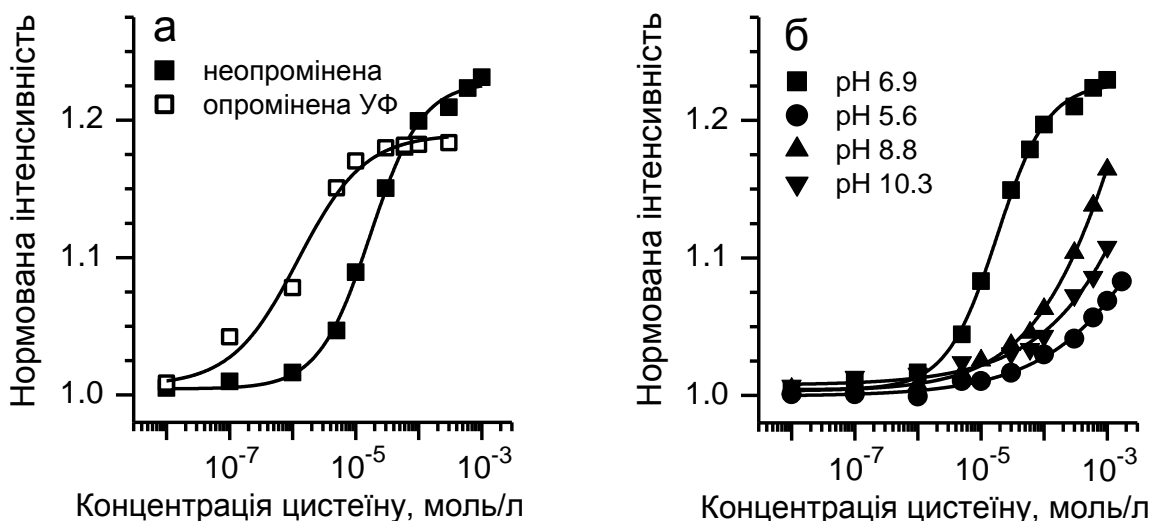


Рис. 5. Концентраційні залежності інтенсивності люмінесценції ОБНТ (6,5) при УФ опроміненні суспензії (а) та різних величинах рН (б).

Для суспензії ОБНТ:онДНК також були проведені експерименти з метою виявлення впливу рН на ефект зростання люмінесценції при додаванні цистеїну. Отримані концентраційні залежності для суспензій з різним рН наведені на рис. 5б. Як підвищення, так і зниження рН відносно нейтральної величини призводило до зсуву залежності інтенсивності люмінесценції у бік більших концентрацій цистеїну. Для пояснення цих результатів було проаналізовано вплив зміни рН на властивості гібридів ОБНТ:ДНК та молекул цистеїну у водному середовищі. Зниження рН збільшує кількість дефектів, що гасять люмінесценцію ОБНТ [G. Dukovic et al. // J. Am. Chem. Soc., 2004, Vol. 126], але також при низьких рН подавляється окисно-відновна реакція цистеїну (3). З іншого боку, підвищення рН збільшує інтенсивність люмінесценції ОБНТ в суспензії ще перед додаванням цистеїну, а також призводить до збільшення частки депротонованих молекул цистеїну (форма з $-S^-$ групою). Це може обумовлювати димеризацію цистеїну у розчині та зменшувати частку молекул, що здатні приймати участь у нейтралізації дефектів на поверхні ОБНТ.

Таким чином, показано, що УФ опромінення та зміна рН приготованої водної суспензії ОБНТ:онДНК дозволяють керувати характером залежності інтенсивності люмінесценції ОБНТ від концентрації цистеїну, а саме, зсувати лінійну ділянку залежності у будь-який бік по шкалі концентрацій, що суттєво для потенційних сенсорних застосувань люмінесценції ОБНТ.

Люмінесцентні властивості ОБНТ чутливі як до полімерного оточення, так і до наявності дефектів, тому для додаткового дослідження безпосередньо дефектності ОБНТ була застосована раманівська спектроскопія. Інтенсивність D моди в резонансному раманівському спектрі ОБНТ пропорційна концентрації дефектів, а інтенсивність тангенціальної G моди, навпаки, визначається регулярно розташованими атомами вуглецю. Тому визначення співвідношення D/G є оцінкою дефектності нановуглецевих матеріалів. У даній роботі така оцінка виконувалась для виявлення змін дефектності ОБНТ в суспензіях за рахунок ультразвукової обробки і УФ опромінення.

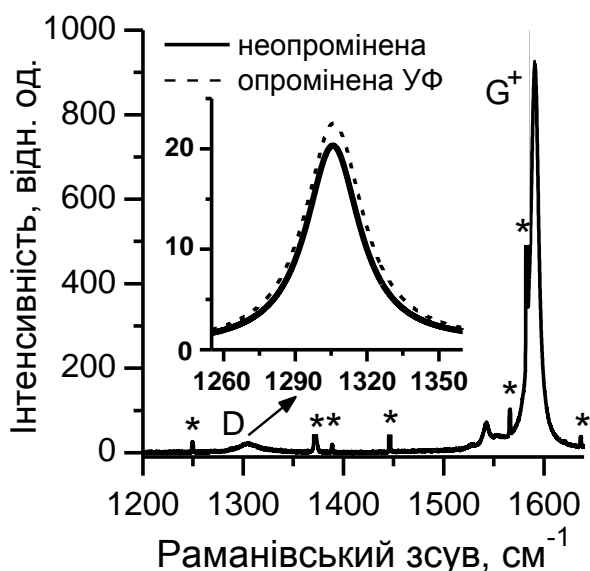


Рис. 6. Спектри раманівського розсіяння початкової суспензії ОВНТ:онДНК та суспензії після УФ опромінення. Довжина хвилі збудження 632.8 нм. Символами * позначені лінії плазми лазера. На вставці показаний частотний діапазон дефектної моди ОВНТ.

Були зареєстровані раманівські спектри водних суспензій ОВНТ:онДНК в діапазоні 1200-1650 cm^{-1} та апроксимовані сумою функцій Лоренца. Спектральні смуги з максимумами при 1305 і 1590 cm^{-1} було віднесено до дефектної (D) і високочастотної компоненти тангенціальної моди (G^+). На рис. 6 показані раманівські спектри неопроміненої суспензії ОВНТ:онДНК та суспензії після УФ опромінення, нормовані на інтегральну інтенсивність смуги G^+ . На вставці до рис. 6 наведені отримані при апроксимації розрахункові спектри у діапазоні, де спостерігається досить слабка дефектна мода.

Було виявлено, що УФ опромінення призводить до збільшення співвідношення інтегральних інтенсивностей D/G^+ на 20%, частота D моди не змінювалась. Аналогічне порівняння було виконане для раманівських спектрів суспензій ОВНТ, що були приготовані за допомогою різних методів ультразвукової обробки. Обчислене співвідношення D/G^+ для суспензії з методом обробки "tip" було на 12% більше порівняно з суспензією отриманою методом "bath". Була знайдена певна кореляція між трансформацією раманівських спектрів D моди і змінами люмінесценції, які спостерігалися при титруванні цистеїном відповідних суспензій (див. рис. 4б і рис. 5а). Зіставлення результатів показало, що збільшення дефектності ОВНТ призводить до зсуву залежності інтенсивності люмінесценції у бік менших концентрацій цистеїну, що відповідає більшій чутливості до його додавання.

У **Розділі 4** процес збільшення інтенсивності люмінесценції при додаванні до ОВНТ молекул, що містять тіольну -SH групу, розглядається як спосіб молекулярного зондування полімерного оточення ОВНТ.

Для обґрунтування можливості такого зондування необхідно було детальніше вивчити зв'язок між залежними від полімерного оточення параметрами смуг (спектральне положення, інтенсивність) у спектрах люмінесценції зразків ОВНТ та змінами люмінесценції, що спостерігаються при додаванні тіольних сполук. Це було зроблено на прикладі водних суспензій ОВНТ:онДНК, що були приготовані з використанням інтенсивної ультразвукової обробки методом "tip" протягом різного часу (30 та 90 хв.). Передбачалось, що такий підхід дозволяє отримати різне біополімерне оточення ОВНТ.

Скоректовані на перепоглинання спектри люмінесценції суспензій, приготованих з різним часом ультразвукової обробки, показані на рис. 7а. Для смуг (7,5), (6,5) і (6,4) в спектрі суспензії ОВНТ:онДНК 90' було виявлено зсув в низькоенергетичний бік на 6, 5 і 2 меВ відносно спектру ОВНТ:онДНК 30'.

Співвідношення між інтегральними інтенсивностями цих смуг склали 1.3:5.7:1 і 4:10.9:1 для суспензій ОВНТ:онДНК 90' і ОВНТ:онДНК 30' відповідно. Ці відмінності були пояснені зміною полімерного покриття ОВНТ при збільшенні часу ультразвукової обробки. Раніше було встановлено, що при збільшенні контакту поверхні нанотрубок з водним оточенням відбувається зсув спектральних смуг ОВНТ у низькоенергетичний бік. Тому з отриманих величин спектральних зсувів смуг було зроблено висновок, що стійкість біополімерного покриття залежить від хіральності ОВНТ – структура біополімера більш впорядкована і стабільна на ОВНТ (6,4) в порівнянні з ОВНТ (7,5) і (6,5). Крім того, при порушенні полімерного покриття збільшується доля поверхні ОВНТ, що контактує з розчиненим у воді киснем, це призводить до появи дефектів, що гасять люмінесценцію. Цим можна пояснити зменшення відносної інтенсивності смуг (7,5) і (6,5) у разі суспензії ОВНТ:онДНК 90'.

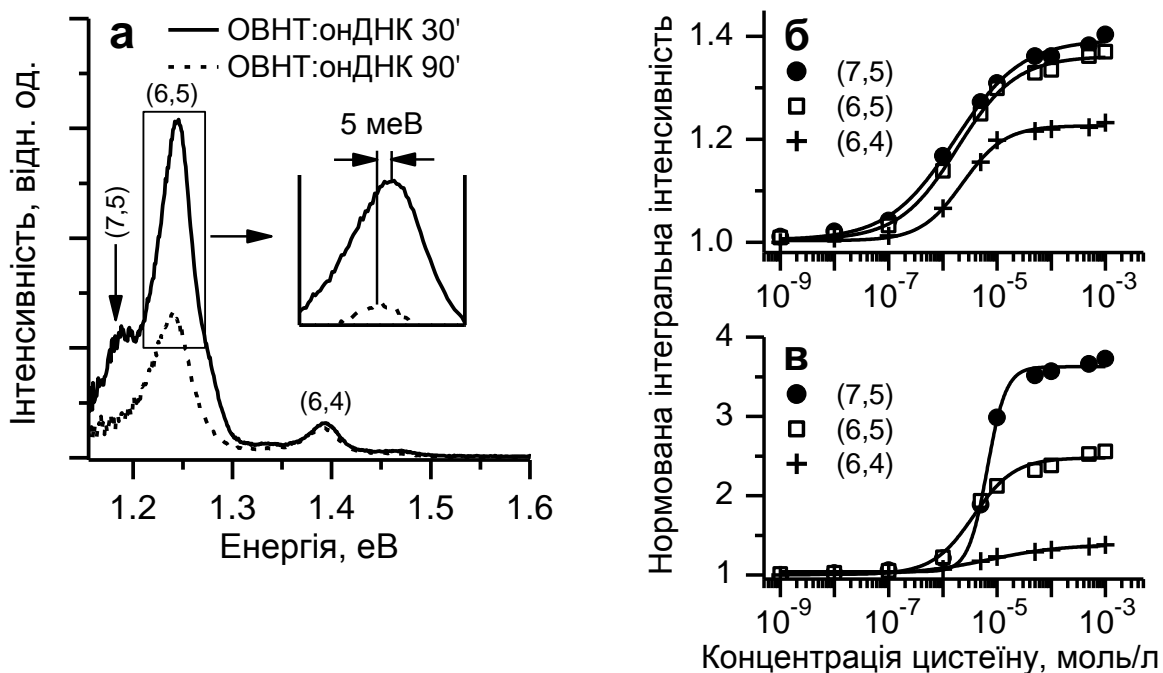


Рис. 7. а – спектри люмінесценції суспензій ОВНТ:онДНК приготованих з різним часом ультразвукової обробки. На вставці зазначена різниця спектрального положення смуги (6,5). б – залежності нормованої інтегральної інтенсивності люмінесценції смуг (7,5), (6,5) та (6,4) від концентрації цистеїну у суспензії ОВНТ:онДНК 30'; в – у суспензії ОВНТ:онДНК 90'.

Залежності нормованої інтегральної інтенсивності люмінесценції смуг (7,5), (6,5) і (6,4) від концентрації цистеїну показані на рис. 7б, 7в. При кінцевій концентрації цистеїну 10^{-3} моль/л приріст інтенсивності смуг люмінесценції в кожному випадку убуває в ряду (7,5)>(6,5)>(6,4), але різниця між залежностями для ОВНТ різних хіральностей значно більш істотна для суспензії ОВНТ:онДНК 90'. Порівняння залежностей показує, що у випадку довгої ультразвукової обробки суспензії додавання цистеїну призводить до значного зростання інтенсивності смуг люмінесценції (7,5) та (6,5). Саме для них був виявлений суттєвий спектральний зсув та зниження відносної інтегральної інтенсивності при порівнянні початкових

спектрів люмінесценції суспензій. У той же час, відмінність параметрів смуги (6,4) у спектрах люмінесценції двох суспензій менша, як і відмінність величини зростання інтенсивності цієї смуги.

Таким чином, показано, що для гібридів ОВНТ:ДНК з менш повним покриттям поверхні спостерігається суттєве збільшення інтенсивності відповідних смуг люмінесценції при додаванні цистеїну. У випадку ж більш повного покриття поверхні ОВНТ, відповідна смуга люмінесценції, навпаки, зростає на меншу величину. Тому реєстрація змін люмінесценції ОВНТ при додаванні цистеїну може розглядатися як метод зондування біополімерного оточення ОВНТ.

Окрім цистеїну, в аналогічних експериментах була задіяна тіольна сполука дитіотреїтол (ДТТ). На відміну від цистеїну, у структурі молекули ДТТ дві $-SH$ групи, при протіканні окисно-відновної реакції між ними формується внутрішньомолекулярний S-S зв'язок. Це обумовлює ефективні відновлюючі властивості ДТТ. Було показано, що додавання ДТТ в суспензію ОВНТ призводить до більш значного посилення інтенсивності люмінесценції нанотрубок порівняно з цистеїном. Тому ДТТ також є перспективною сполукою для проведення зондування. Судячи з малих значень спектрального зсуву смуг при титруванні суспензій ОВНТ:онДНК, ДТТ та цистеїн не впливають суттєво на біополімерне оточення ОВНТ.

Були також проведені експерименти з титруванням ДТТ суспензій нанотрубок, для приготування яких застосовувались структурно різні біополімери (двониткова ДНК, одноститкова ДНК, поліЦ) або поверхнево-активна речовина (холат натрію). Спектри люмінесценції вихідних (без ДТТ) водних суспензій ОВНТ показані на рис. 8а, нормування за інтенсивністю максимуму.

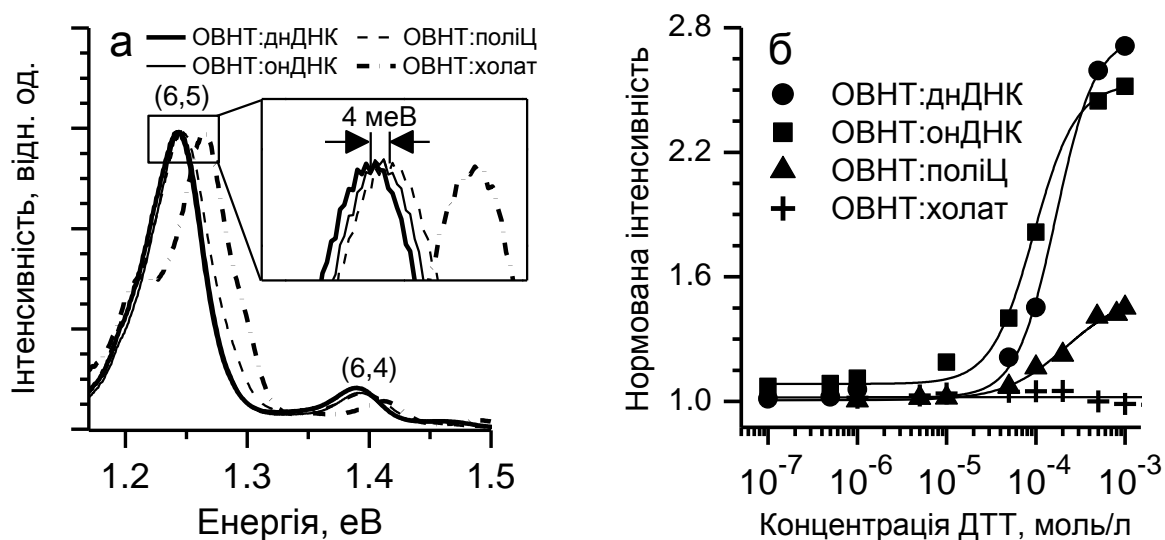


Рис. 8. Спектри люмінесценції (а) та концентраційні залежності нормованої інтегральної інтенсивності смуги (6,5) при додаванні ДТТ (б) для суспензій ОВНТ з різними адсорбованими біополімерами та ПАР.

Було виявлено, що зсув в низькоенергетичний бік найбільш інтенсивної смуги (6,5) спектру суспензії ОВНТ:днДНК відносно ОВНТ:поліЦ складає 4 меВ (показано на вставці до рис. 8а), для ОВНТ:онДНК зсув вдвічі менший. При цьому спектр суспензії ОВНТ з ПАР суттєво зміщений у високоенергетичний бік порівняно зі

спектрами суспензій ОВНТ з біополімерами (на 18 меВ відносно спектру ОВНТ:поліЦ). Отримані концентраційні залежності інтегральної інтенсивності смуги (6,5) наведені на рис. 8б. Зростання інтенсивності люмінесценції при концентрації ДТТ 10^{-3} моль/л склало 170, 150, 50 % для ОВНТ:днДНК, ОВНТ:онДНК і ОВНТ:поліЦ відповідно; для суспензії ОВНТ:холат зміни інтенсивності не перебільшували 3 %. Було виявлено, що між зростанням інтенсивності люмінесценції за рахунок додавання ДТТ і спектральним положенням смуги люмінесценції ОВНТ в спектрі відповідної суспензії існує обернена кореляція. На підставі аналізу спектрів і концентраційних залежностей був зроблений висновок, що з трьох біополімерів поліЦ формує найбільш повне покриття поверхні нанотрубок, далі слідує онДНК, і днДНК. Досить мала відмінність між залежностями для суспензій ОВНТ з онДНК і днДНК може викликатися частковим розплітанням подвійної спіралі ДНК на нанотрубках. Покриття ПАР суттєво відрізняється від покриття біополімерами – молекули холату натрію створюють міцели навколо ОВНТ що практично повністю ізолюють їх поверхню. Слід зазначити менш істотні відмінності між спектрами вихідних суспензій ОВНТ з біополімерами днДНК, онДНК, поліЦ (рис. 8а, величина зсуву $\sim 4\%$ напівширини смуги (6,5)), порівняно до різниці між концентраційними залежностями інтенсивності люмінесценції, отриманими за рахунок додавання ДТТ у суспензії (рис. 8б). Це свідчить про чутливість даного методу зондування.

Для додаткового дослідження адсорбції на нанотрубки біополімерів днДНК, онДНК, поліЦ була застосована атомно-силова мікроскопія (АСМ), як методика що дозволяє візуалізувати розташування біополімерів на поверхні ОВНТ. На АСМ-зображеннях в різних точках були визначені висоти гібридів ОВНТ з біополімерами відносно підкладки. Аналіз даних АСМ показав, що на певних ОВНТ має місце часткове розплітання днДНК, що узгоджується з запропонованою раніше схемою. Присутня і адсорбція фрагментів не розплетеної днДНК, що утворювали асиметричне та нерегулярне покриття поверхні ОВНТ. Адсорбція онДНК на нанотрубки також була неоднорідною за отриманими конформаціями, включаючи як розріджене одношарове покриття, так і більш щільне, з накручуванням онДНК навколо ОВНТ у декілька шарів. В цілому, при адсорбції онДНК та днДНК на ОВНТ залишалось досить багато ділянок поверхні ОВНТ без адсорбованого біополімеру. Біополімер поліЦ навпаки утворював одношарове та регулярне покриття поверхні ОВНТ з малою кількістю „вільних” ділянок. Дані АСМ на якісному рівні підтвердили висновки з спектральних експериментів стосовно повноти покриття поверхні ОВНТ досліджуваними біополімерами.

Окремо було розглянуто люмінесценцію ОВНТ у плівках. Отримання люмінесцентних плівок ОВНТ є важливим технологічним завданням завдяки потенційним застосуванням таких плівок, у тому числі для створення сенсорів. Раніше було показано, що адсорбована ДНК перешкоджає повній агрегації нанотрубок при їх осадженні з водного середовища на підкладку, за рахунок цього спостерігається люмінесценція ОВНТ у плівках [V.A. Karachevtsev et al. // Carbon, 2006, Vol. 44]. Враховуючи зростання люмінесценції ОВНТ у водних суспензіях з ДНК при додаванні ДТТ і можливість нанесення плівок з водних суспензій,

необхідно було дослідити результуючий вплив ДТТ на люмінесценцію плівок ОВНТ:ДНК.

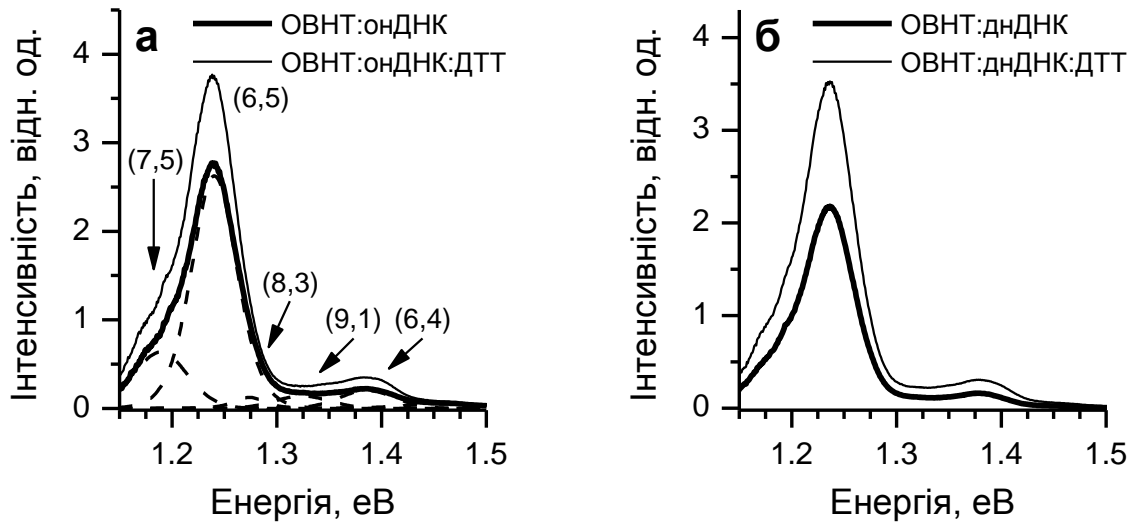


Рис. 9. Спектри люмінесценції плівок отриманих з водних суспензій ОВНТ:оnДНК (а) і ОВНТ:днДНК (б) без ДТТ та з доданням ДТТ. Пунктиром показані смуги люмінесценції окремих ОВНТ.

На рис. 9 показані спектри люмінесценції плівок, отриманих нанесенням водних суспензій ОВНТ:оnДНК, ОВНТ:днДНК (без ДТТ або з концентрацією ДТТ 10^{-3} моль/л) на кварцові підкладки. Спектри нормовані на однаковий вміст нанотрубок (визначався зі спектрів поглинання плівок). З аналізу спектрів витікає, що при осадженні гібридів ОВНТ:ДНК на підкладку зростання люмінесценції ОВНТ, пов'язане з ДТТ, зберігається. Різниця інтенсивності смуг при порівнянні спектрів плівок ОВНТ:оnДНК:ДТТ з ОВНТ:оnДНК та ОВНТ:днДНК:ДТТ з ОВНТ:днДНК становила 40 та 70 % відповідно. Припускається, що менш істотні відмінності інтенсивності люмінесценції ОВНТ у плівках порівняно з відповідними суспензіями можуть бути викликані взаємним наближенням ОВНТ у плівках, трансформацією полімерного покриття сусідніх ОВНТ, а також відсутністю „динамічної” нейтралізації дефектів ОВНТ в плівках через випаровування ДТТ та води в процесі їх отримання.

Висновки

В результаті проведених досліджень було визначено вплив біоорганічних молекул на спектральні властивості ОВНТ в комплексах з різними біополімерами або поверхнево-активною речовиною і показані можливі застосування процесу зміни цих властивостей. Основні результати роботи можна сформулювати наступним чином:

1. Вперше експериментально показано, що амінокислоти збільшують квантовий вихід люмінесценції напівпровідникових одностінних вуглецевих нанотрубок у водній суспензії, при цьому найбільше зростання люмінесценції спостерігається для цистеїну. Це пояснюється його хімічною активністю, пов'язаною з наявністю тіольної групи в структурі, яка бере участь в нейтралізації дефектів, що гасять люмінесценцію.

2. Вперше запропоновано метод визначення концентрації цистеїну у водному розчині, що використовує зростання інтенсивності люмінесценції нанотрубок.
3. Вперше виявлено, що величина зростання люмінесценції нанотрубок, обумовленого нейтралізацією дефектів біоорганічними молекулами, залежить від структури адсорбованого біополімера.
4. Вперше встановлено, що ультразвукова обробка водної суспензії нанотрубок, зміна співвідношення нанотрубки:біополімер, УФ опромінення, варіація рН суспензії впливають на характер залежності зростання люмінесценції вуглецевих нанотрубок від концентрації цистеїну за рахунок зміни концентрації дефектів, що гасять люмінесценцію, або зміни полімерного покриття.
5. Вперше показано, що ефект зростання інтенсивності люмінесценції вуглецевих нанотрубок за рахунок нейтралізації біоорганічними молекулами дефектів, що гасять люмінесценцію, спостерігається і для плівок, приготованих з водних суспензій нанотрубок з ДНК, що дозволяє підвищити квантовий вихід люмінесценції нанотрубок в плівках.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Kurnosov N.V. Photoluminescence intensity enhancement in SWNT aqueous suspensions due to reducing agent doping: Influence of adsorbed biopolymer / N.V. Kurnosov, V.S. Leontiev, A.S. Linnik, O.S. Lytvyn, V.A. Karachevtsev // *Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 438. – P. 23-30.
2. Курносов Н.В. Усиление интенсивности свечения полупроводниковых углеродных нанотрубок при допировании дитиотреитолом / Н.В. Курносов, А.С. Линник, В.С. Леонтьев, В.А. Карачевцев // *Опт. и спектр.* – 2014. – Т. 117. – С. 443-449.
3. Kurnosov N.V. Influence of cysteine doping on photoluminescence intensity from semiconducting single-walled carbon nanotubes / N.V. Kurnosov, V.S. Leontiev, A.S. Linnik, V.A. Karachevtsev // *Chem. Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 623. – P. 51-54.
4. Kurnosov N.V. Enhancement of luminescence from a carbon nanotube aqueous suspension at the cysteine doping: influence of the adsorbed polymer / N.V. Kurnosov, V.S. Leontiev, V.A. Karachevtsev // *Ukr. J. Phys.* – 2016. – Vol. 61. – P. 932-939.
5. Kurnosov N.V. Probing the influence of amino acids on photoluminescence from carbon nanotubes suspended with DNA // N.V. Kurnosov, V.S. Leontiev, V.A. Karachevtsev // *J. Fluoresc.* – 2016. – Vol. 26. – P. 1951-1958.
6. Kurnosov N.V. Enhancement of photoluminescence from semiconducting nanotubes in aqueous suspensions due to cysteine and dithiothreitol doping: influence of the sonication treatment / N.V. Kurnosov, V.S. Leontiev, V.A. Karachevtsev // *Nanoscale Res. Lett.* – 2016. – Vol. 11. – 490 (8p).
7. Kurnosov N.V. Tuning the carbon nanotube photoluminescence enhancement at addition of cysteine through the change of external conditions / N.V. Kurnosov, M.V. Karachevtsev, V.S. Leontiev, V.A. Karachevtsev // *Mat. Chem. Phys.* – 2017. – Vol. 186. – P. 131-137.
8. Kurnosov N.V. Enhancement of photoluminescence intensity of DNA-wrapped semiconducting SWNTs / N.V. Kurnosov, V.S. Leontiev, V.A. Karachevtsev //

IV International Conference for Young Scientists LOW TEMPERATURE PHYSICS, 3-7 June, 2013: abstracts. – Kharkiv (Ukraine), 2013. – P. 111.

9. Kurnosov N.V. Photoluminescence of DNA-wrapped semiconducting SWNTs: intensity increasing due to dithiothreitol doping / N.V. Kurnosov, V.S. Leontiev, V.A. Karachevtsev // VI українська наукова конференція з фізики напівпровідників, 30 вересня – 4 жовтня, 2013: тези доповідей. – Чернівці (Україна), 2013. – С. 351.

10. Kurnosov N.V. Increasing of DNA-wrapped semiconducting SWNT photoluminescence intensity due to dithiothreitol doping / N.V. Kurnosov, V.S. Leontiev, V.A. Karachevtsev // 3rd International Conference “NANOBIOPHYSICS: fundamental and applied aspects”, 7-10 October, 2013: abstracts. – Kharkov (Ukraine), 2013. – P. 34.

11. Kurnosov N.V. Influence of different biological molecules on photoluminescence of DNA-wrapped carbon nanotubes / N.V. Kurnosov, V.S. Leontiev, V.A. Karachevtsev // V International Conference for Young Scientists LOW TEMPERATURE PHYSICS, 2-6 June, 2014: abstracts. – Kharkiv (Ukraine), 2014. – P. 141.

12. Kurnosov N.V. Tuning of luminescence enhancement from carbon nanotubes due to amino acid doping / N.V. Kurnosov, V.S. Leontiev, V.A. Karachevtsev // VI International Conference for Young Scientists LOW TEMPERATURE PHYSICS, 2-5 June, 2015: abstracts. – Kharkiv (Ukraine), 2015. – P. 102.

13. Kurnosov N.V. Influence Of Amino Acid Doping On Photoluminescence Intensity From Semiconducting Carbon Nanotubes / N.V. Kurnosov V.S. Leontiev, V.A. Karachevtsev // IV International Conference “NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects”, 1-4 October, 2015: abstracts. – Kyiv (Ukraine), 2015. – P. 90.

14. Kurnosov N.V. Luminescence Enhancement From Carbon Nanotubes Induced by Thiol Compounds / N.V. Kurnosov, V.S. Leontiev, V.A. Karachevtsev // VII International Conference for Young Scientists LOW TEMPERATURE PHYSICS, 6-10 June, 2016: abstracts. – Kharkiv (Ukraine), 2016. – P. 151.

15. Karachevtsev V.A. Photoluminescence enhancement from semiconducting carbon nanotubes due to amino acid doping: influence of the polymer coverage and the external conditions / N.V. Kurnosov, V.S. Leontiev, V.A. Karachevtsev // 4a міжнародна науково-практична конференція “НАНО-2016”, 24-27 серпня, 2016: тези доповідей. – Львів (Україна), 2016. – С. 295.

16. Kurnosov N.V. Comparison of cysteine and glutathione influence on photoluminescence from carbon nanotubes / N.V. Kurnosov, V.S. Leontiev, V.A. Karachevtsev // VIII International Conference for Young Scientists LOW TEMPERATURE PHYSICS, May 29 – June 2, 2017: abstracts. – Kharkiv (Ukraine), 2017. – P. 163.

АНОТАЦІЯ

Курносів М.В. Вплив біоорганічних молекул та біополімерів на спектральні властивості одностінних вуглецевих нанотрубок. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за фахом 01.04.14 – теплофізика та молекулярна фізика. – Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, Харків, 2017.

В дисертаційній роботі досліджено вплив біоорганічних молекул та біополімерів, в тому числі амінокислот та ДНК, на спектральні властивості одностінних вуглецевих нанотрубок. Адсорбція ДНК на поверхню нанотрубок дозволяє отримати у водному середовищі індивідуальні нанотрубки. Для напівпровідникових нанотрубок в цих умовах може спостерігатися люмінесценція, параметри якої суттєво залежать від біополімерного оточення. Експериментально показано, що серед амінокислот цистеїн призводить до найбільшого зростання інтенсивності люмінесценції нанотрубок з адсорбованою ДНК у водному оточенні. Це пов'язано з присутністю у структурі цистеїну тіольної групи, яка дає можливість нейтралізації дефектів, що гасять люмінесценцію нанотрубок. Показано, що на ефект зростання інтенсивності люмінесценції впливають як біополімерне оточення нанотрубок, так і їх дефектність. Зміна одного чи обох цих факторів за рахунок зовнішнього впливу на гібриди нанотрубка:ДНК дозволяє керувати характером залежності інтенсивності люмінесценції нанотрубок від концентрації цистеїну.

Показано також, що явище зміни люмінесцентних властивостей нанотрубок при додаванні молекул цистеїну або дитіотреїтолу може застосовуватись для зондування біополімерного оточення нанотрубок у водній суспензії. Такий підхід було апробовано у тому числі на гібридах нанотрубок з структурно різними адсорбованими біополімерами та доведено, що щільне покриття поверхні нанотрубок є фактором, що запобігає доступу вказаних малих молекул до дефектів та нейтралізації їх дії на люмінесценцію нанотрубок. Крім того, експериментально показано, що зростання інтенсивності люмінесценції нанотрубок, пов'язане з впливом дитіотреїтолу, спостерегається не тільки у водних суспензіях, але й у плівках нанотрубок з ДНК. Проведені дослідження вказують на перспективи застосування нанотрубок у якості чутливого елемента біосенсорів.

Ключові слова: одностінні вуглецеві нанотрубки, біополімери, амінокислоти, спектральні властивості, дефекти, зростання інтенсивності люмінесценції.

АННОТАЦИЯ

Курносів Н.В. Влияние биологических молекул и биополимеров на спектральные свойства одностенных углеродных нанотрубок. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – теплофизика и молекулярная физика. – Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков, 2017.

В диссертационной работе исследовано влияние биологических молекул и биополимеров, в том числе аминокислот и ДНК, на спектральные свойства одностенных углеродных нанотрубок. Адсорбция ДНК на поверхность нанотрубок

позволяет получить в водной среде индивидуальные нанотрубки. Для полупроводниковых нанотрубок в этих условиях может наблюдаться люминесценция, параметры которой существенно зависят от биополимерного окружения. Экспериментально показано, что среди аминокислот цистеин приводит к наибольшему возрастанию интенсивности люминесценции нанотрубок с адсорбированной ДНК в водной среде. Это связано с присутствием в структуре цистеина тиольной группы, что дает возможность нейтрализации тушащих люминесценцию дефектов. Показано, что на эффект возрастания интенсивности люминесценции влияют как полимерное окружение нанотрубок, так и их дефектность. Изменение одного или обоих этих факторов за счет внешнего воздействия на гибриды нанотрубка:ДНК позволяет управлять характером зависимости интенсивности люминесценции нанотрубок от концентрации цистеина.

Также показано, что явление изменения люминесцентных свойств нанотрубок при добавлении молекул цистеина или дитиотреитола может использоваться для зондирования биополимерного окружения нанотрубок в водной суспензии. Такой подход был апробирован в том числе на гибридах нанотрубок со структурно различными адсорбированными биополимерами и было показано, что плотное покрытие поверхности нанотрубок является ограничивающим фактором и препятствует доступу указанных малых молекул к дефектам и нейтрализации их действия на люминесценцию нанотрубок. Кроме того, экспериментально показано, что возрастание интенсивности люминесценции нанотрубок, связанное с влиянием дитиотреитола, наблюдается не только в водных суспензиях, но и в пленках нанотрубок с ДНК. Проведенные исследования указывают на возможность применения нанотрубок в качестве чувствительного элемента биосенсоров.

Ключевые слова: одностенные углеродные нанотрубки, биополимеры, аминокислоты, спектральные свойства, дефекты, возрастание интенсивности люминесценции.

ABSTRACT

Kurnosov N.V. Influence of bioorganic molecules and biopolymers on spectral properties of single-walled carbon nanotubes. – Manuscript.

Thesis for receiving a degree of candidate of Physical and Mathematical Sciences on specialty 01.04.14 – Thermophysics and Molecular Physics. – B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2017.

In the dissertation the influence of bioorganic molecules and biopolymers (including amino acids and DNA) on the spectral properties of single-walled carbon nanotubes was studied. DNA adsorption onto the nanotube surface allows obtaining individual nanotubes in aqueous environment. At that the semiconducting nanotubes display luminescence with spectral parameters highly dependent on the nanotube biopolymer surrounding. It is proved experimentally that among amino acids cysteine causes the largest increase of luminescence intensity from nanotubes with adsorbed DNA in aqueous environment. This is due to presence of thiol group in the structure of cysteine, which allows the passivation of defects that quench nanotube luminescence. It is shown that both nanotube biopolymer

coverage and amount of defects have an influence on the observed effect of nanotube luminescence increase. The change of one or both of these factors through external action on the nanotube:DNA hybrids allows to adjust the character of obtained luminescence intensity dependence on the cysteine concentration.

It is also outlined that the change of nanotube luminescence properties at addition of cysteine or dithiothreitol molecules can be applied to probe the biopolymer surrounding of nanotubes in aqueous environment. The testing of such approach included experiments with hybrids of nanotubes and structurally different adsorbed polymers. It was proved that tight coverage of nanotube surface is a factor that hampers the access of added small molecules to luminescence quenching defects and prevents their passivation. In addition, it was experimentally shown that increase of nanotube luminescence intensity due to dithiothreitol influence is observed not only in case of nanotube aqueous suspensions but also for nanotube:DNA films. Investigations that were carried out show possibilities of nanotube application as a sensitive element in biosensors.

Keywords: single-walled carbon nanotubes, biopolymers, amino acids, spectral properties, defects, luminescence intensity increase.