

**Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна
Національної академії наук України**

**Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна
Національної академії наук України**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Курносів Микита Володимирович

УДК 539.199, 539.196.3, 535.337

ДИСЕРТАЦІЯ

ВПЛИВ БІООРГАНІЧНИХ МОЛЕКУЛ ТА БІОПОЛІМЕРІВ НА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ОДНОСТІННИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

01.04.14 – теплофізика та молекулярна фізика

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Науковий керівник:

Карачевцев Віктор Олексійович

доктор фізико-математичних наук, професор

Харків – 2017

АНОТАЦІЯ

Курносів М.В. Вплив біоорганічних молекул та біополімерів на спектральні властивості одностінних вуглецевих нанотрубок. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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

Основним завданням даної роботи було одержання інформації про взаємодію одностінних вуглецевих нанотрубок як з малими біоорганічними молекулами, так і з біополімерами, та виявлення проявів цих взаємодій у спектральних характеристиках нанотрубок. Актуальність дослідження пов'язана з тим, що одностінні вуглецеві нанотрубки мають унікальні, структурно-залежні фізичні властивості, в тому числі електронні та оптичні, що надає цьому наноматеріалу широкий спектр застосувань. Також, вуглецеві нанотрубки утворюють комплекси з біомолекулами, що може бути використано для створення біосенсорів нового типу, для постачання ліків у клітини та інше.

Для використання унікальних властивостей одностінних вуглецевих нанотрубок необхідна їх індивідуалізація (розщеплення джгутів, що утворюються при синтезі). Це може бути виконано у розчинах за допомогою адсорбції різних поверхнево-активних речовин (ПАР), органічних полімерів або біополімерів. При цьому спостерігається люмінесценція напівпровідникових нанотрубок, яка інакше гаситься через контакт з металічними нанотрубками. Люмінесценція обумовлена випромінювальною рекомбінацією екситонів, що належать до екситонів Ван'є-Мотта, мають значну енергію зв'язку (0.3-0.4 еВ) та довжину вільного пробігу (близько 100

нм). Люмінесцентні властивості нанотрубок дуже чутливі до локального оточення та дефектів. В опублікованих раніше дослідженнях було встановлено, що дефекти (включаючи ковалентно зв'язані кисневмісні групи) призводять до гасіння люмінесценції та зменшення її квантового виходу, але є можливість „відновлення” інтенсивності люмінесценції нанотрубок за рахунок взаємодії з деякими біоорганічними молекулами. Це пояснювалось нейтралізацією впливу дефектів що гасять люмінесценцію. Серед застосованих біоорганічних молекул були сполуки, що містять тільки $-SH$ групу.

В даній роботі біополімери (в основному одониткова ДНК) використовувались для приготування водних суспензій індивідуальних нанотрубок. В якості „активних” добавок до них був задіяний такий важливий клас біомолекул, як амінокислоти, серед яких цистеїн має $-SH$ групу у структурі; а також малі тіолвмісні молекули.

Дисертація складається з вступу, 4 розділів та висновків. Літературний огляд (розділ 1) включає опис просторової та електронної структури нанотрубок, а також їх спектральних властивостей. Особлива увага надається явищу люмінесценції та різноманітним дефектам, що обумовлюють зміни електронної структури нанотрубок та гасіння люмінесценції. Також наведено відомості щодо взаємодії нанотрубок з такими біоорганічними молекулами, як ДНК та амінокислоти.

В розділі 2 описано отримання зразків та методи дослідження. В усіх експериментах були задіяні нанотрубки синтезовані каталітичним методом СоМоСАТ (превалююча хіральність (6,5), близько 40 % матеріалу). Для приготування водних суспензій нанотрубок джгути нанотрубок разом із біополімером або ПАР поміщались у буферний розчин та виконувалась ультразвукова обробка одним з двох методів, “tip” або “bath”, що передбачають пряму або опосередковану дію. Протягом цього процесу біополімери фрагментувалися (довжина фрагментів 100-300 основ) і адсорбувались на поверхню нанотрубок утворюючи гібриди

нанотрубка:ДНК, недисперговані джгути відділялись за допомогою ультрацентрифугування. Для створення плівок нанотрубок (товщина ~300 нм) застосовувався „спрей”-метод – водні суспензії нанотрубок з біополімерами розпилювались повітрям на підігріті до 80 °С кварцові підкладки.

Дослідження спектральних властивостей гібридів нанотрубок з біополімерами або ПАР проводилось експериментальними методами: люмінесцентна спектроскопія, спектроскопія поглинання у ближньому ІЧ діапазоні, раманівська спектроскопія. Для їх реалізації були задіяні автоматизовані експериментальні установки. Крім того, для одержання інформації про структуру гібридів була використана атомно-силова мікроскопія (АСМ).

В розділі 3 наведені результати експериментальних досліджень впливу амінокислот, у першу чергу цистеїну, на спектральні властивості ОВНТ у водних суспензіях з адсорбованою одонитковою ДНК. Було вперше показано, що додавання цистеїну призводить до зростання інтенсивності люмінесценції нанотрубок. При цьому спектр поглинання нанотрубок у ближньому ІЧ діапазоні незмінний, тому зростає саме квантовий вихід люмінесценції. Цей ефект був пояснений нейтралізацією молекулами цистеїну дії дефектів, що викликають гасіння люмінесценції. Побудова концентраційних залежностей для трьох найінтенсивніших смуг показала, що їх інтегральні інтенсивності зростають на різну величину (в порядку убутання $(7,5) \geq (6,5) > (6,4)$). Передбачалось, що спостережена різниця у прирості інтенсивності є відображенням щільності покриття різних нанотрубок – для нейтралізації дефектів необхідний доступ до їх поверхні молекул цистеїну, а біополімерне покриття є обмежуючим фактором.

В порівняльних експериментах, в яких добавками до суспензій виступали як структурно близькі до цистеїну амінокислоти, так і істотно відмінні (всього 12), було вперше показано, що серед амінокислот цистеїн викликає найбільше зростання інтенсивності люмінесценції нанотрубок. На

величину ефекту зростання інтенсивності люмінесценції нанотрубок суттєво впливають не тільки структурні, але й хімічні властивості амінокислот. У випадку цистеїну це можливість протікання окисно-відновної реакції з утворенням дисульфідно зв'язаних димерів та виділенням протонів і електронів. Згідно з літературними даними, дефектна поверхня вуглецевих матеріалів є своєрідним каталізатором реакції.

Виявлена селективність зростання люмінесценції при додаванні різних амінокислот має практичне значення. Було показано, що принципово можливо визначати концентрацію цистеїну у водному розчині за рахунок реєстрації змін люмінесценції нанотрубок. В діапазоні фізіологічних концентрацій (40–180 мкмоль/л, у сечовині) побудована у напівлогарифмічному масштабі концентраційна залежність інтенсивності люмінесценції була лінійною, що полегшує визначення концентрації.

Важливо було визначити фактори, що дозволяють впливати на фізичні властивості гібридів нанотрубка:ДНК, від яких залежить ефект зростання люмінесценції (полімерне покриття поверхні і дефектність). Було апробовано зміну вагового співвідношення нанотрубок та біополімеру, методи ультразвукової обробки суспензій; а також ультрафіолетове (УФ) опромінення суспензій та варіювання рН.

Аналіз спектрів суспензій нанотрубок з ДНК приготованих з різним вихідним співвідношенням нанотрубки:біополімер (1:1 та 1:0.5) довів, що у суспензії 1:0.5 нанотрубки вкриті біополімером менш повно. Для цієї суспензії додавання цистеїну призводило до більшого за величиною зростання інтенсивності люмінесценції, як показало порівняння отриманих концентраційних залежностей двох суспензій.

Було показано, що застосування різних методів ультразвукової обробки суспензій призводить до істотної різниці у вмісті індивідуальних нанотрубок, але не їх біополімерного покриття. Тим не менше, використання більш інтенсивного методу „tip” призвело до зсуву отриманої концентраційної залежності люмінесценції у бік менших концентрацій цистеїну відносно

залежності для суспензії, приготованої методом „bath” (приблизно на порядок по концентрації). Це було пояснено прямим впливом ультразвуку на нанотрубки та їх різною результуючою дефектністю.

УФ опромінення – фактор, який може як порушувати структуру ДНК так і сприяти окисленню нанотрубок та створенню дефектів що гасять люмінесценцію. Аналіз зсуву спектральних смуг та зміни їх інтенсивності у спектрах люмінесценції та ІЧ поглинання показав, що УФ опромінення призводить до зменшення щільності біополімерного покриття поверхні нанотрубок у суспензії та їх часткової агрегації. Тому суттєвий зсув у бік менших концентрацій цистеїну концентраційної залежності люмінесценції для опроміненої суспензії був пояснений збільшенням кількості дефектів на вільній від біополімеру поверхні нанотрубок.

Було виявлено, що як підвищення, так і зниження рН суспензії відносно нейтральної величини призводить до зсуву залежності інтенсивності люмінесценції нанотрубок у бік більших концентрацій цистеїну. Це було приписано складеному впливу рН на дефекти нанотрубок, вміст різних форм цистеїну, а також на протікання окисно-відновної реакції, що необхідна для нейтралізації дефектів. Таким чином, апробовані фактори дозволяють керувати характером залежності інтенсивності люмінесценції нанотрубок від концентрації цистеїну, а саме, зсувати лінійну ділянку залежності у будь-який бік по шкалі концентрацій, що суттєво для потенційних сенсорних застосувань.

Для виявлення змін дефектності нанотрубок при УФ опроміненні або ультразвуковій обробці була застосована раманівська спектроскопія. Аналіз раманівських спектрів задіяних суспензій показав, що обидва фактори призводять до збільшення інтенсивності дефектної моди нанотрубок. Зіставлення цих даних з спостереженими при додаванні цистеїну змінами люмінесценції суспензій доводить, що збільшення дефектності нанотрубок призводить до більшої чутливості інтенсивності їх люмінесценції до малих концентрацій цистеїну.

Процес збільшення інтенсивності люмінесценції нанотрубок з адсорбованим біополімером при додаванні молекул, що містять тіольну -SH групу, також може виступати як спосіб молекулярного зондування біополімерного оточення (розділ 4). Для обґрунтування такої можливості було детально вивчено зв'язок між заледними від полімерного покриття параметрами смуг у спектрах люмінесценції і поглинання нанотрубок та змінами люмінесценції, що спостерігаються при додаванні тіольних сполук, на прикладі суспензій з різним часом ультразвукової обробки. В результаті було доведено, що менш повне біополімерне покриття поверхні нанотрубки призводить до зсуву відповідної смуги люмінесценції у низькоенергетичний бік, меншої вихідної відносної інтенсивності, але до більшого її зростання при додаванні відновників. В експериментах окрім цистеїну було використано дитіотреїтол (ДТТ) та показано більш значне зростання люмінесценції відповідно до ефективних відновлюючих властивостей цієї тіольної сполуки.

Запропонований метод зондування був апробований на суспензіях нанотрубок з структурно різними біополімерами (двониткова ДНК, одноститкова ДНК, поліЦ) або поверхнево-активною речовиною (холат натрію). Для даних суспензій спостерігалось зростання люмінесценції нанотрубок на різну величину при додаванні ДТТ та була підтверджена обернена кореляція цього ефекту з повнотою покриття поверхні нанотрубок застосованими біополімерами/ПАР. Для додаткового дослідження адсорбції біополімерів на нанотрубки було застосовано методику АСМ, отримані дані на якісному рівні підтвердили висновки з спектральних експериментів стосовно покриття біополімерами поверхні нанотрубок.

Аналогічне люмінесцентне зондування також дозволило виявити ефект поступової зміни біополімерного оточення нанотрубок протягом довгого інтервалу часу (7 місяців). Було доведено, що початкова конформація одно- і двониткової ДНК на нанотрубках у суспензіях може бути неупорядкованою,

але обидва біополімери з часом формують більш впорядковане та повне результуюче покриття поверхні нанотрубок.

Окремо було розглянуто люмінесценцію нанотрубок у плівках, які були отримані нанесенням водних суспензій нанотрубок з одно- та двонитковою ДНК (без ДТТ або з концентрацією ДТТ 10^{-3} моль/л) на кварцові підкладки. Аналіз спектрів плівок показав, що ефект зростання люмінесценції нанотрубок, пов'язаний з ДТТ, зберігається, але величина зростання менше, ніж для відповідних суспензій. Припускається, що це може бути викликано взаємним наближенням нанотрубок у плівках, трансформацією їх полімерного покриття, а також відсутністю „динамічної” нейтралізації дефектів в плівках через випаровування ДТТ та води в процесі їх отримання.

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

Список публікацій здобувача

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.

ABSTRACT

Kurnosov N.V. Influence of bioorganic molecules and biopolymers on spectral properties of single-walled carbon nanotubes. – Qualifying scientific work, manuscript copyright.

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.

The main purpose of a present work was to obtain information concerning interaction of carbon nanotubes with both small bioorganic molecules and biopolymers and to clarify the manifestation of such interaction in nanotube spectral properties. The research is of importance due to unique and structure-dependent properties of single-walled carbon nanotubes, including electronic and optical ones, which makes this nanomaterial promising for different applications. Nanotubes also form complexes with biomolecules, which can be applied for creation of new biosensors, drug delivery into the cells etc.

In order to use fully the unique properties of single-walled carbon nanotubes, their individualization is needed (dispersion of bundles initially formed during synthesis). This can be fulfilled in solvents by means of adsorption of different surface-active agents (surfactants), organic polymers or biopolymers. At that condition semiconducting nanotubes display luminescence, which is otherwise quenched at contact with metallic nanotubes. The nanotube luminescence is due to radiative decay of excitons, which are of Wannier-Mott type and possess large binding energy (0.3-0.4 eV) and diffusion length (about 100 nm). Nanotube luminescent properties are very sensitive to the local environment and defects. It was shown in earlier-published researches that defects (including covalently bound oxygen-containing groups) cause the luminescence quenching and decrease of

quantum yield, but it is possible to “restore” the luminescence intensity due to interaction with certain bioorganic molecules. This effect was attributed to passivation of defects which quench luminescence. Among the applied bioorganic molecules were those containing thiol –SH group.

In the present work biopolymers (mainly DNA) were used for preparation of aqueous suspensions of individualized nanotubes. Such important biomolecules as amino acids (among them cysteine has –SH group in structure) as well as small thiol-containing molecules were used as “active” additives into the suspensions.

The dissertation consists of introduction, 4 chapters and conclusions. The literature overview (chapter 1) includes the description of nanotube spatial and electronic structure as well as nanotube spectral properties. The particular attention is paid to effect of nanotube luminescence and different defects which lead to changes in electronic structure and luminescence quenching. The information on interaction of nanotubes with such bioorganic molecules as amino acids and DNA is provided as well.

Chapter 2 is devoted to sample preparation and experimental methods. Nanotubes synthesized by catalytic method CoMoCAT (prevailing chirality (6,5), about 40 % of material) were used in all the experiments. In order to obtain nanotube aqueous suspensions, nanotube bundles and biopolymer were put into a buffer solution and ultrasonication treatment with either direct “tip” or indirect “bath” method was fulfilled. During ultrasonication treatment biopolymers were fragmented (fragments mean length 100-300 bases) and adsorbed onto the nanotube surface leading to nanotube:DNA hybrids creation. Not dispersed bundles were removed by ultracentrifugation. The nanotube films (~300 nm thick) were prepared by “spray” method – aqueous suspensions of nanotubes with biopolymers were air-deposited onto quartz substrates heated to 80 °C.

The experimental methods such as luminescent spectroscopy, raman spectroscopy, near infrared (NIR) absorption spectroscopy were applied to study the spectral properties of nanotube hybrids with biopolymers or surfactants. These methods were fulfilled using automatized experimental devices. Additionally, the

atomic force microscopy (AFM) was applied to study the structure of obtained nanotube hybrids.

Chapter 3 is devoted to the results of experimental study of amino acid influence (cysteine in particular) on spectral properties of nanotubes in aqueous suspensions with single-stranded DNA. It was first shown that cysteine gradual addition leads to increase of nanotube luminescence intensity. At the same time the nanotube NIR absorption spectrum was unaffected, so the luminescence quantum yield was increased. The effect observed was attributed to the neutralization of impact of luminescence quenching defects. The plotted concentration dependencies for three most intense luminescence bands revealed that resultant integral intensity increase value was different (in descending order $(7,5) \geq (6,5) > (6,4)$). It was suggested that observed difference in the increase values is related to degree of different nanotubes polymer coverage. Cysteine molecules should have access to the surface in order to neutralize defects, while the polymer coverage is a restricting factor.

The comparative experimental study, in which both structurally close to cysteine and largely different amino acids (12 acids altogether) were used as additives to the suspension, had first shown that cysteine leads to the largest nanotube luminescence intensity increase among amino acids. It was shown that not only structural but also chemical properties of amino acids govern the increase value of nanotube luminescence intensity. In case of cysteine, it is the possibility of redox reaction which leads to formation of disulfide-bound dimers and to release of protons and electrons. According to literature, the defective surface of carbon materials serves as a sort of catalyst for such reaction.

The discovered selectivity in the luminescence increase at addition of different amino acids is also of practical importance. It was shown that it is possible in principle to determine the cysteine concentration in aqueous solution using the changes of nanotube luminescence. The concentration dependence of luminescence intensity plotted in semilogarithmic scale was practically linear in

the range of physiological concentrations (40-180 $\mu\text{mol/L}$ in urine), which can facilitate the evaluation of concentration.

It was also important to determine the factors that can have an influence on those physical properties of nanotube:DNA hybrids, which govern the luminescence increase effect (namely, polymer coverage and defects). The following factors were approbated: nanotube to biopolymer mass ratio, different methods of suspension sonication; ultraviolet (UV) irradiation of the suspension, pH variation.

The analysis of spectra registered for nanotube suspensions with different initial nanotube:biopolymer ratio (1:1 and 1:0.5) revealed, that in the suspension with greater ratio 1:0.5 nanotubes have less complete biopolymer coverage. For this suspension the cysteine addition led to larger increase of nanotube luminescence intensity, as was shown by comparison of obtained concentration dependencies for two suspensions.

It was shown that usage of different sonication methods for preparation of suspensions leads to largely different content of individual nanotubes, but no difference of their biopolymer coverage was found. Nevertheless, the more intense "tip" sonication method caused the shift of obtained luminescence intensity concentration dependence towards lower cysteine concentrations with respect to dependence for the "bath"-sonicated suspension (by about an order of magnitude). Such results were attributed to direct influence of ultrasound on nanotubes resulting in different defectiveness.

UV irradiation is a factor that can induce breaking of DNA structure and also facilitate the oxidation of nanotubes leading to creation of luminescence quenching defects. The analysis of spectral bands shift and intensity changes observed after irradiation treatment revealed, that UV irradiation leads to decrease of biopolymer coverage of nanotubes in suspension and their partial reaggregation. The essential shift towards lower cysteine concentrations of luminescence intensity-concentration dependence obtained for irradiated suspension was

therefore attributed to increased number of defects on the nanotube surface free of biopolymer.

It was revealed, that both pH increase and decrease from neutral value cause the shift of obtained luminescence intensity dependence towards higher cysteine concentrations. This observation was attributed to complex influence of pH change on the nanotube defects, on the content of different cysteine ionic forms, and also on the course of cysteine redox reaction which is needed for defect neutralization. In summary, it was shown that approbated factors can provide control over the character of nanotube luminescence intensity dependence on cysteine concentration. Namely, it is possible to shift the linear part of obtained dependence both ways on the concentration axis, which is important for potential sensor applications.

In order to reveal the change of nanotube defectiveness at UV irradiation or ultrasonication treatment, raman spectroscopy was applied. The analysis of raman spectra of corresponding suspensions had shown that both factors lead to increase of nanotube raman defect mode. The comparison of these results with the luminescence changes observed at cysteine addition into suspensions confirms that nanotube increased defectiveness leads to greater sensitivity of nanotube luminescence intensity to low cysteine concentrations.

The process of increase of luminescence intensity from nanotubes with adsorbed biopolymer at addition of molecules containing –SH group can also serve as a method of molecular probing of nanotube biopolymer coverage (chapter 4). In order to prove the possibility of such approach, it was important to study thoroughly the correlation between coverage-dependent parameters of bands in luminescence and NIR absorption spectra and luminescence changes observed at addition of thiol-containing molecules. This was performed using nanotube suspensions prepared with different ultrasonication time. It was proved that less complete biopolymer coverage of the nanotube surface leads to red-shift of corresponding luminescence band and smaller initial relative intensity, but to larger increase of intensity at addition of reducers. Apart from cysteine, the thiol

compound dithiothreitol (DTT) was also used in the experiments, its addition led to larger luminescence increase. It was attributed to strong reducing properties of this thiol compound.

The proposed probing method was also exploited for suspensions of nanotubes with structurally different adsorbed biopolymers (double-stranded DNA, single-stranded DNA, polyC) or surfactant (sodium cholate). The different values of nanotube luminescence intensity increase were revealed at DTT addition into these suspensions and it was confirmed that the effect of increase shows inverse correlation with the degree of surface coverage with utilized biopolymers/surfactant. The AFM experiment was additionally performed to study the adsorption of biopolymers onto nanotubes. The obtained data confirmed qualitatively the suggestions made from the spectroscopic experiment results concerning coverage of nanotube surface with biopolymers.

The similar luminescent probing also allowed to reveal the effect of gradual change of nanotube biopolymer coverage during rather long time period (7 months). It was shown that initial conformation of single- and double-stranded DNA on the nanotubes in suspensions can be disordered, but both biopolymers eventually form more ordered and complete resultant surface coverage.

The luminescence from nanotube films was also studied. Films were prepared by deposition of nanotube aqueous suspensions with single- or double-stranded DNA (initial ones and those with 10^{-3} mol/L DTT concentration) onto quartz substrates. The analysis of spectra of films had shown that the effect of nanotube luminescence increase due to DTT remains, but the value of increase is smaller as compared to corresponding suspensions. This can be caused by close location of neighbouring nanotubes in films, by transformation of their polymer coverage and also by absence of “dynamic” defect neutralization because of DTT and water evaporation at film preparation.

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

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	20
ВСТУП	21
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	28
1.1. Структура одностінних вуглецевих нанотрубок.....	28
1.2. Електронна структура та властивості одностінних вуглецевих нанотрубок.....	30
1.3. Дефекти ОВНТ та їх вплив на електронну структуру.....	32
1.3.1. Типи дефектів ОВНТ.....	32
1.3.2. Зміни електронної структури ОВНТ за наявності дефектів.....	33
1.4. Спектроскопія люмінесценції та ІЧ поглинання нанотрубок.....	35
1.4.1. Електронні переходи в ОВНТ	35
1.4.2. Екситони в нанотрубках	38
1.4.3. Фактори, що впливають на квантовий вихід люмінесценції ОВНТ. Гасіння люмінесценції	40
1.5. Раманівська спектроскопія ОВНТ як метод характеристики дефектності	43
1.5.1. Резонансні умови для раманівського розсіяння ОВНТ	43
1.5.2. Радіальна дихальна мода ОВНТ	44
1.5.3. Тангенціальна (G) та дефектна (D) моди в раманівському спектрі ОВНТ, співвідношення D/G	45
1.6. Взаємодія нанотрубок з ДНК у водному середовищі	48
1.7. Взаємодія ОВНТ та амінокислот.....	50
1.8. Властивості та методи детекції амінокислоти цистеїн.....	51
1.9. Висновки з літературного огляду та постановка задачі дослідження	53
РОЗДІЛ 2. СТВОРЕННЯ ГІБРИДІВ НАНОТРУБКА-БІОПОЛІМЕР ТА СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОТРУБОК	54
2.1. Характеристика нанотрубок як наноматеріала для дослідження.....	54
2.1.1. Синтез ОВНТ методом CoMoCAT.....	54

2.1.2. Ультразвукова обробка джгутів ОВНТ як метод їх диспергування	56
2.1.3. Водні суспензії ОВНТ з різними біополімерами та ПАР.....	58
2.1.4. Отримання плівок ОВНТ з водних суспензій.....	59
2.2. Спектральні методи дослідження нанотрубок	59
2.2.1. Експериментальна установка для реєстрації люмінесценції ОВНТ.	59
2.2.2. Реєстрація спектрів ІЧ поглинання ОВНТ	63
2.2.3. Реєстрація спектрів раманівського розсіяння ОВНТ.....	66
РОЗДІЛ 3. СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ОДНОСТІННИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК З АДСОРБОВАНИМ БІОПОЛІМЕРОМ У ВОДНІЙ СУСПЕНЗІЇ: ВПЛИВ АМІНОКИСЛОТИ ЦИСТЕЇН.....	69
3.1. Люмінесценція та ІЧ поглинання ОВНТ з адсорбованим біополімером в водній суспензії при титруванні цистеїном	70
3.1.1. Спектри люмінесценції та ІЧ поглинання суспензії ОВНТ при різних концентраціях цистеїну.....	70
3.1.2. Вплив цистеїну на люмінесценцію ОВНТ різних хіральностей.....	72
3.2. Селективність впливу цистеїну на люмінесценцію ОВНТ: титрування суспензій ОВНТ:онДНК різними амінокислотами.....	78
3.3. Використання люмінесценції ОВНТ для детекції цистеїну та визначення його концентрації.....	85
3.4. Люмінесценція ОВНТ при різних умовах приготування суспензій та УФ опроміненні	88
3.4.1. Вплив цистеїну на люмінесценцію ОВНТ у водних суспензіях, що різняться ваговим співвідношенням ОВНТ:ДНК.....	89
3.4.2. Титрування цистеїном суспензій ОВНТ приготованих з використанням різної ультразвукової обробки (“tip” та “bath” методи).....	96

3.4.3. УФ опромінення та зміна рН суспензій ОВНТ як фактори, що дозволяють керувати зростанням люмінесценції ОВНТ у водних суспензіях.....	99
3.5. Оцінка дефектності ОВНТ у водних суспензіях при ультразвуковій обробці або УФ опроміненні за допомогою раманівської спектроскопії.....	112
3.6. Висновки до розділу 3.....	117
РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ПОЛІМЕРНОГО ОТОЧЕННЯ НА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОТРУБОК: ДОСЛІДЖЕННЯ ЗА ДОПОМОГОЮ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЗОНДУВАННЯ.....	119
4.1. Порівняння впливу цистеїну та дитіотреїтолу на люмінесценцію ОВНТ.....	120
4.2 4.2. Вплив полімерів різної структурної організації на люмінесценцію ОВНТ.....	131
4.3. Адсорбція полімерів різної структурної організації на поверхню ОВНТ: використання атомно-силової мікроскопії.....	138
4.4 Зміна біополімерного покриття ОВНТ у водних суспензіях з часом.....	141
4.5 Люмінесцентні властивості плівок ОВНТ з адсорбованою онДНК або днДНК.....	147
4.6. Висновки до розділу 4.....	151
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	153
ПОДЯКИ.....	154
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	155
ДОДАТКИ.....	173

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ОВНТ	Одностінні вуглецеві нанотрубки
ІЧ	Інфрачервона спектроскопія поглинання
УФ	Ультрафіолет
ДНК	Дезоксирибонуклеїнова кислота
поліЦ	Поліцитидилова кислота
ПАР	Поверхнево-активна речовина
ДТТ	Дитіотреїтол
ПЗЗ	Пристрій з зарядовим зв'язком
АСМ	Атомно-силова мікроскопія

ВСТУП

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 105 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 Ван'є-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 тільки одну $-SH$ 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 одониткові або двониткові 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 одностінних 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 робіт 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 одностінних 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:

- Виявлено, що амінокислоти викликають зростання інтенсивності люмінесценції ОВНТ з адсорбованою ДНК у водній суспензії, при цьому найбільший ефект спостерігається для цистеїну.
- Показано, що важливу роль у зростанні люмінесценції нанотрубок при додаванні цистеїну відіграє окисно-відновна реакція, яка супроводжується нейтралізацією дефектів що гасять люмінесценцію.

- Показано, що приріст інтенсивності люмінесценції викликаний біоорганічними молекулами цистеїн та дитіотреїтол залежить від полімерного оточення ОВНТ та їх дефектності, а також від хіральності нанотрубок.
- 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.
- 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, 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:

1. IV International Conference for Young Scientists “Low temperature physics” (Kharkiv, Ukraine, 2013).
2. VI українська наукова конференція з фізики напівпровідників (Чернівці, Україна, 2013).
3. 3rd International Conference “Nanobiophysics: fundamental and applied aspects” (Kharkiv, Ukraine, 2013).
4. V International Conference for Young Scientists “Low temperature physics” (Kharkiv, Ukraine, 2014).
5. VI International Conference for Young Scientists “Low temperature physics” (Kharkiv, Ukraine, 2015).
6. IV International Conference “Nanobiophysics: fundamental and applied aspects” (Kyiv, Ukraine, 2015).
7. VII International Conference for Young Scientists “Low temperature physics” (Kharkiv, Ukraine, 2016).
8. 4a міжнародна науково-практична конференція “НАНО-2016” (Львів, Україна, 2016).
9. 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 і 9 тезах доповідей національних та міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації

Повний обсяг дисертації – 174 стор., включаючи анотації та додатки. Основна частина дисертації складається з вступу, 4 розділів та списку використаних джерел (159 найменувань). Дисертація містить 60 рисунків та 7 таблиць.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУНИЙ ОГЛЯД

1.1. Структура одностінних вуглецевих нанотрубок.

Вуглецеві нанотрубки – це нанорозмірні структури, що мають низку унікальних механічних, електронних і оптичних властивостей [1, 2, 3]. Одностінні вуглецеві нанотрубки (далі ОВНТ) були вперше синтезовані в 1995 році японським вченим С. Ііджима [15]. ОВНТ являють собою порожні циліндричні структури складені виключно з атомів вуглецю. Вони є квазіодновимірними, тому що діаметр ОВНТ в середньому складає одиниці нанометрів, а довжина звичайно близько мікрометру (може сягати міліметрів [12] та більше).

ОВНТ можна уявити як згорнуту у безшовний циліндр ділянку площини графену. Для опису структури ОВНТ використовується вектор хіральності [1]

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.1)$$

де \vec{a}_1 , \vec{a}_2 – примітивні вектори трансляції ґратки графену (див. рис. 1.1).

Цілі числа n та m , що називаються індексами хіральності, є головною структурною характеристикою конкретної ОВНТ та записуються парою (n,m) . Вектор хіральності та індекси хіральності визначають напрямок згортання листа графену відносно його базисних векторів. Окрім вектору хіральності для визначення структури ОВНТ вводиться вектор \vec{T} , що має спільний з \vec{C}_h початок, повинен закінчуватись на одному з атомів вуглецю та бути при цьому мінімальним за модулем перпендикулярним \vec{C}_h вектором [1]. Прямокутник $OBV'A$ побудований на цих двох векторах (див. рис. 1.1), згорнутий у циліндр так, щоб сторони AB' та OB сумістилися буде являти елементарну комірку ОВНТ. Ідеальна нескінченно довга пряма ОВНТ утворюється згортанням частини площини графену, обмеженої паралельними прямими, що включають відрізки AB' та OB .

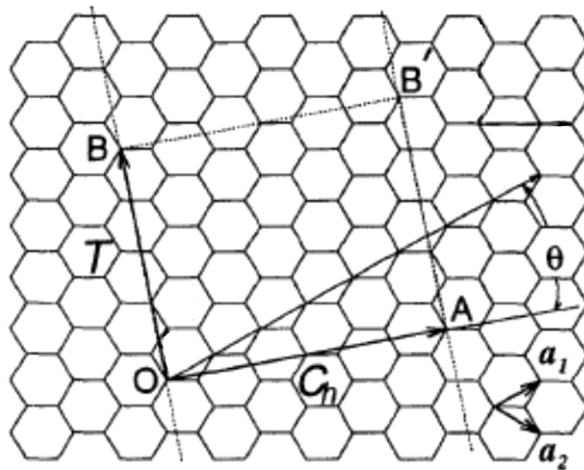


Рис. 1.1. Формування нанотрубки (хіральність (4,2)) з плоского листа графена [1]. Зазначені величини розкриті в тексті.

Модуль вектора хіральності дорівнює довжині кола поперечного розрізу нанотрубки. Діаметр нанотрубки можна виразити через індекси хіральності [1] як

$$d_t = \frac{C_h}{\pi} = \sqrt{3}a_{c-c} \frac{\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (1.2)$$

де $a_{c-c} = a_1 / \sqrt{3}$ – відстань між сусідніми атомами вуглецю (0.142 нм для графена), a_1 та C_h – модулі відповідних векторів.

Вектор \vec{T} є вектором трансляції (базисним вектором) вздовж осі нанотрубки, його довжина дорівнює $\sqrt{3}C_h / D_R$ де величина D_R – найбільший спільний дільник чисел $2m+n$ та $2n+m$. Вектор \vec{T} буде мати найменшу довжину у випадках, коли $m=n$ ($T = \sqrt{3}a_{c-c}$) або $m=0$ ($T = 3a_{c-c}$). ОВНТ з такими індексами хіральності називаються нанотрубками типу “armchair” ($m=n$) та “zigzag” ($m=0$) відповідно. Окрім індексів хіральності просторову структуру нанотубки можна описувати хіральним кутом θ , це кут між вектором хіральності \vec{C}_h та базисним вектором графена \vec{a}_1 . Хіральний кут θ визначається з співвідношення

$$\cos\theta = \frac{\left(\vec{C}_h, \vec{a}_1\right)}{C \cdot a_1} = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2 + nm + n^2}} \quad (1.3)$$

Величина хірального кута лежить у інтервалі від 0° до 30° . Нанотрубки типу “zigzag” мають нульовий хіральний кут, а інше граничне значення хірального кута $\theta = 30^\circ$ відповідає ОВНТ типу “armchair”. Нанотрубки з проміжними значеннями цього кута називаються хіральними (тип “chiral”), що передбачає наявність енантіомерів (право- та лівозакручених структур) [17]. Загальний вид ОВНТ з майже однаковим діаметром (~ 0.8 нм), але різними хіральними кутами зображений на рис. 1.2.

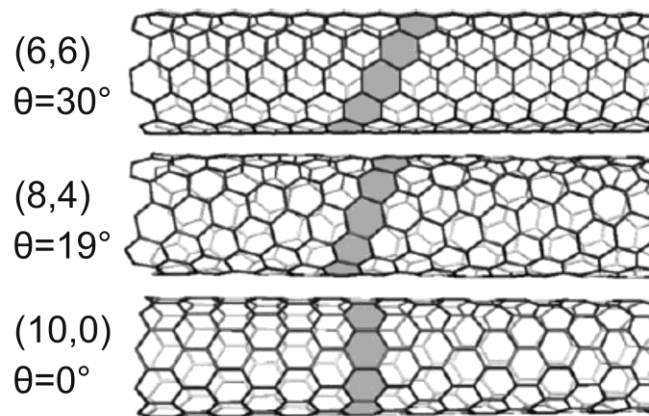


Рис. 1.2. ОВНТ (6,6), (8,4) та (10,0) з різним хіральним кутом [18]. Для більш наочної демонстрації відмінностей на ОВНТ зазначені “zigzag” смуги.

1.2. Електронна структура та властивості одностінних вуглецевих нанотрубок.

Кожен атом вуглецю в ідеальній ОВНТ зв'язаний трьома валентними σ -зв'язками з сусідніми атомами, а π -електрони (по одному від кожного атома) утворюють спряжену систему. Здебільшого саме з π -електронами пов'язані спектральні властивості ОВНТ, що розглядаються далі. Важлива особливість ОВНТ – суттєва залежність їх електронних властивостей від просторової структури. Індеси хіральності (n,m) тут також є найважливішим параметром. Саме через них можна визначити тип провідності ОВНТ (металічний або напівпровідниковий). Усі ОВНТ типу “armchair” ($m=n$) і ті, для котрих $n-m$ кратно 3, будуть металічними, інші – напівпровідниковими [1, 18]. Ця умова пов'язана з дискретністю хвильових векторів електронів вздовж напрямку вектору хіральності \vec{C}_n (див. підрозділ 1.1).

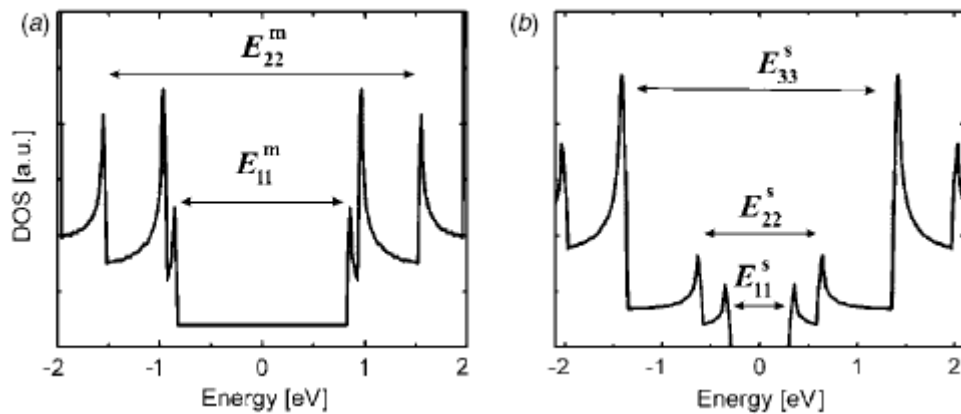


Рис. 1.3. Розрахована в наближенні методу сильного зв'язку залежність одночасткової густини станів від енергії для металічної (хіральність(15,0)) і напівпровідниковою (хіральність(14,0)) ОВНТ [19].

Як показано на рис. 1.3, тип провідності ОВНТ обумовлює залежність густини електронних станів від енергії. В металічних нанотрубках (рис. 1.3а) густина станів не звертається в нуль поблизу рівня Фермі, який розділяє зайняті і вільні стани, і від якого відлікована енергія. У напівпровідникових нанотрубках існує заборонена зона, ширина якої $E_g^s \approx E_{11}^s$ (див. рис. 1.3б). Зазначимо, що в цілому ширина забороненої зони обернено пропорційна до діаметру напівпровідникової ОВНТ, що дозволяє побудувати т.з. діаграму Катаури [20]. Гострі піки в залежності густини станів від енергії називаються особливостями (або сингулярностями) Ван Хова.

Як показано у фізиці твердого тіла, особливості Ван Хова відповідають горизонтальним ділянкам гілок дисперсії електронів. Для нанотрубок як квазіодновимірних структур, ці особливості мають вигляд пилоподібних максимумів із зворотною кореневою залежністю крил [18]. Така структура густини електронних станів визначає багато спектральних властивостей ОВНТ, наприклад, ширину і спектральне положення електронних смуг поглинання, наявність люмінесценції напівпровідникових ОВНТ, резонансний характер комбінаційного розсіяння світла для зразків, що зазвичай є сукупністю нанотрубок різної структури.

1.3 Дефекти ОВНТ та їх вплив на електронну структуру.

1.3.1. Типи дефектів ОВНТ.

Просторова структура ОВНТ, що описана в підрозділі 1.1, є ідеалізацією, тому що, аналогічно кристалам, у нанотрубках спостерігаються дефекти регулярної структури [21, 22]. Їх можна умовно поділити на внутрішні (структурні) та набуті.

До структурних дефектів можна віднести вакансії, атоми впровадження; топологічні дефекти, викликані поворотом або перерозподілом міжвуглецевих зв'язків (5-7 дефекти, 5-7-7-5 дефекти Стоуна-Вейлса). Витрата енергії для утворення топологічних дефектів 5-7 і 5-7-7-5 менше, і тому їх концентрація приблизно на 10 порядків більша, ніж вакансій і впроваджень [21]. В основному структурні дефекти з'являються при синтезі нанотрубок. Крім того, кінці нанотрубок також є дефектами. Вакансія і дефект Стоуна-Вейлса для ОВНТ показані на рис. 1.4.

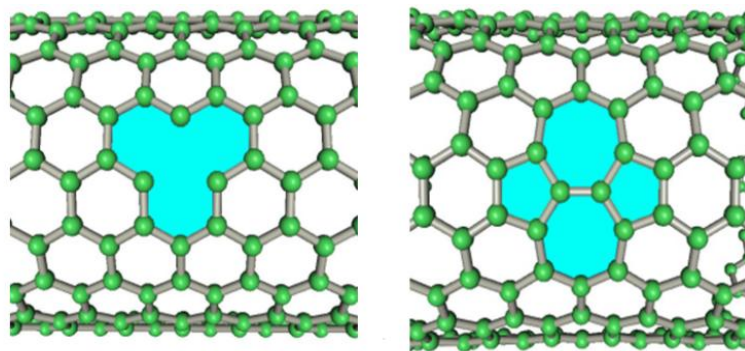


Рис. 1.4. Схематичне зображення вакансії (зліва) та 5-7-7-5 дефекта Стоуна-Вейлса (справа) в структурі одностінної вуглецевої нанотрубки [23].

До появи набутих дефектів призводить взаємодія між нанотрубками і навколишніми молекулами (оточенням). Це тематично пов'язано з поняттям функціоналізації ОВНТ [24], яка передбачає приєднання до ОВНТ певних хімічних груп чи цілих молекул та полімерів за рахунок ковалентної або нековалентної взаємодії. Ковалентне приєднання до вуглецевих нанотрубок різних хімічних груп детально описане в [25]. Воно виконується цілеспрямовано, зокрема, з метою отримання індивідуальних ОВНТ. В даній

роботі не використовувалась ковалентна функціоналізація, і в якості набутих дефектів розглядаються ті ковалентно приєдані групи, що спонтанно з'являються на поверхні ОВНТ, наприклад, у водному середовищі.

У місцях структурних дефектів спостерігається більш сильна взаємодія між сторонніми атомами [26] чи молекулами [27] і нанотрубкою. Це зокрема справедливо для кисню і озону. Наприклад, розрахунковими методами показано, що енергія взаємодії молекулярного кисню з топологічним дефектом 5-7-7-5 значно вище, ніж з бездефектною поверхнею (у ~ 4 рази, 0.32 і 0.08 еВ відповідно) [28]. Фактично, структурні дефекти можна вважати „концентраторами” адсорбатів.

Далі, в місцях структурних дефектів хімічна реакційна здатність нанотрубок підвищена через наявність розірваних міжвуглецевих зв'язків і більшої кривизни поверхні. Це використовується у тому числі для ковалентної функціоналізації ОВНТ в місцях дефектів, т.з. дефектної функціоналізації [24]. У роботах [27, 28, 29] було зазначено, що у разі взаємодії молекул O_2 , O_3 і NH_2 з дефектом більш вірогідна хемосорбція, тобто утворення хімічного ковалентного зв'язку між адсорбатом і атомом нанотрубки. Тому структурні і набуті дефекти пов'язані між собою.

1.3.2. Зміни електронної структури ОВНТ за наявності дефектів.

Наявність певних структурних дефектів (вакансій) і ковалентне приєднання до нанотрубок різних груп, наприклад, $-H$, $-NH_3$, $-COOH$ істотним чином впливає на електронну/зонну структуру нанотрубок [27]. Було показано, що в зонній структурі напівпровідникових ОВНТ з'являються додаткові локальні рівні всередині забороненої зони, це пов'язано зі зміною sp^2 гібридизації атомів вуглецю як при утворенні додаткових ковалентних зв'язків, так і при їх розриві. Схожі зміни в зонній структурі відбуваються і при взаємодії з молекулярним киснем [30], навіть без утворення ковалентних зв'язків з ОВНТ.

Окрім локальних рівнів, при окисненні ОВНТ можуть утворюватися інші дефекти електронної структури, а саме, делокалізовані дірки в валентній зоні. [31, 32]. Схематичне зображення двох видів дефектів електронної структури наведено на рис. 1.5.

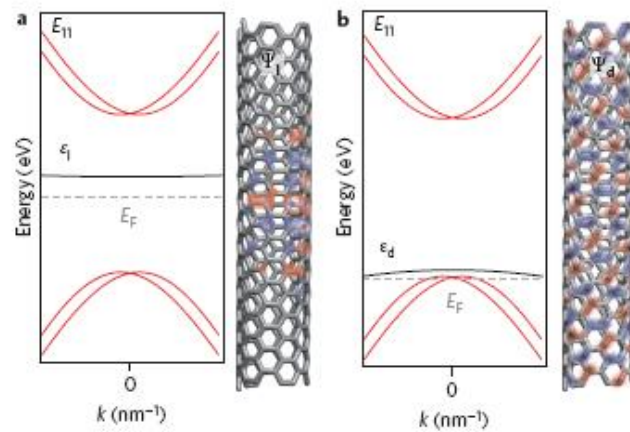


Рис. 1.5. Близький до центру зони локальний рівень ϵ_l , що утворюється при взаємодії ОВНТ з AuCl_3 (а), та мілкий домішковий делокалізований рівень ϵ_d при взаємодії ОВНТ з H_2O_2 (б) [32].

У більшості випадків, дефекти (як структурні, так і зонні) розглядаються як небажане явище. Але в той же час було показано, що кероване створення дефектів дозволяє впливати на властивості нанотрубок та адсорбцію на нанотрубки сторонніх молекул. В роботі [33] було проведено комп'ютерне моделювання взаємодії молекул газу (ацетон) з кисневмісним дефектом ОВНТ (приєднана $-\text{COOH}$ група). Також виконувалось окислення нанотрубок під дією УФ опромінення, що призводить до створення таких дефектів. Було експериментально підтверджено, що кількість набутих дефектів впливає на чутливість сенсора заснованого на зміні провідності нанотрубок при адсорбції з газової фази ацетону, метанолу, та інших молекул. Вплив дефектів на властивості нанотрубок як квазіодновимірних структур дуже суттєвий за рахунок того, що всі дефекти знаходяться на поверхні.

1.4. Спектроскопія люмінесценції та ІЧ поглинання нанотрубок.

Люмінесценція ОВНТ була вперше експериментально зареєстрована в 2002 році [6]. Для спостереження люмінесценції критично важливою умовою є ізоляція ОВНТ одна від одної. Це необхідно, тому що контакт між металічними та напівпровідниковими нанотрубками буде призводити до гасіння люмінесценції останніх за рахунок переносу енергії електронного збудження між контактуючими ОВНТ. В роботі [6] була використана ультразвукова обробка джгутів нанотрубок в присутності поверхнево-активної речовини (додецилсульфат натрію SDS), що може адсорбуватися на поверхню ОВНТ, з подальшим ультрацентрифугуванням. Ця методика до сих пір є однією з основних для одержання індивідуальних нанотрубок. В якості диспергуючих агентів можуть використовуватись не тільки міцелоутворюючі ПАР, але й полімери, в тому числі біологічні (ДНК, РНК [5]).

1.4.1. Електронні переходи в ОВНТ.

Люмінесценція і оптичне поглинання ОВНТ у видимій і ближній ІЧ області (до 2000 нм) пов'язані з електронними переходами в нанотрубках. Фотолюмінесценція напівпровідникових ОВНТ – це випромінювальна рекомбінація електрон-дірочних пар які виникли внаслідок поглинання нанотрубками випромінювання, що збуджує люмінесценцію. При цьому, випромінюванню люмінесценції відповідає ближній ІЧ діапазон (довжини хвиль ~800–2000 нм), а збудження зазвичай робиться світлом у видимому або ближньому УФ діапазоні (довжини хвиль приблизно в два рази менші, ніж для випромінювання). Це наслідок того, що випромінюванню і поглинанню відповідають переходи між різними парами сингулярностей Ван Хова в густині електронних станів нанотрубок (див. підрозділ 1.2). Згідно з правилом Каші [34], перехід з випромінюванням відбуватиметься з найнижчого за енергією збудженого стану, у разі напівпровідникових нанотрубок це відповідає переходу між двома найближчими до рівня Ферми сингулярностями, енергія такого переходу E_{11} . Поглинанню ж (у видимій і

ближній ультрафіолетовій області) відповідають переходи між другою або третьою парою сингулярностей, енергії E_{22} і E_{33} . Таким чином, як показано на рис. 1.6, фотолюмінесценції відповідає послідовність електронних переходів $v_2 \rightarrow c_2$ (резонансне поглинання фотона), $c_2 \rightarrow c_1$ і $v_2 \rightarrow v_1$ (безвипромінювальна релаксація електрона і дірки на нижній рівень зони провідності і верхній рівень валентної зони), $c_1 \rightarrow v_1$ (перехід з випромінюванням фотона і рекомбінацією). Внаслідок великої анізотропії нанотрубок (відношення довжина:діаметр більше 1000) переходи $v_2 \rightarrow c_2$ і $c_1 \rightarrow v_1$ відбуваються з поглинанням і випромінюванням світла, що поляризоване паралельно осі ОВНТ [35, 36]. Переходи з поглинанням та випромінюванням фотонів оптично дозволені, час релаксації електронів та дірок на рівні c_1 та v_1 відповідно дуже малий і складає 0.1 пс [37], що значно менше часу життя збудженого стану (десятки пс).

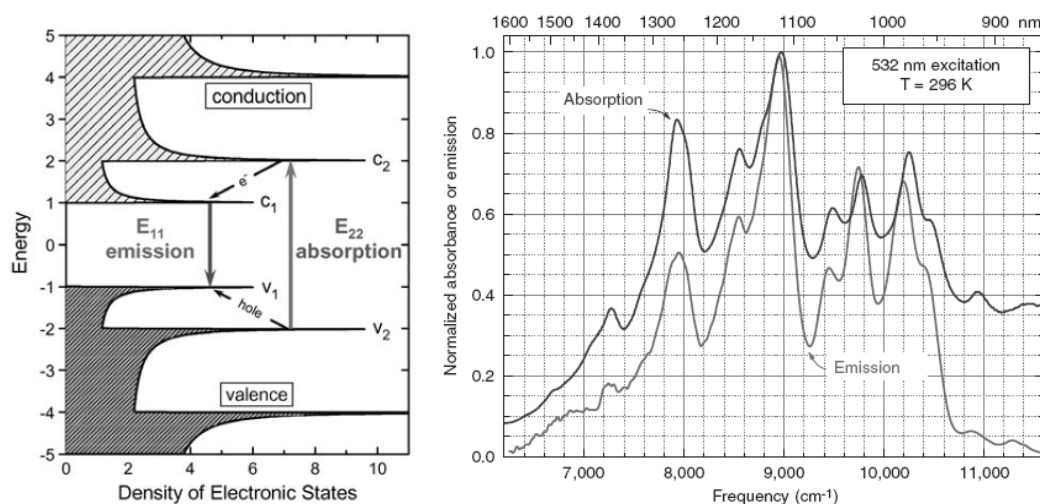


Рис. 1.6. Схематичне зображення густини електронних станів напівпровідникової нанотрубки, переходів, що відповідають фотолюмінесценції, а також спектри люмінесценції та поглинання нанотрубок диспергованих в ПАР [36].

Смуги люмінесценції характеризуються такими параметрами як спектральне положення максимуму, інтенсивність, напівширина (повна спектральна ширина смуги на половині її інтенсивності). Для ізольованих індивідуальних ОВНТ в повітрі форма смуг добре описується функціями Лоренца [38]. Положення максимуму смуги люмінесценції ОВНТ істотно залежить від індексів хіральності (n,m) . Важливою проблемою було

співвіднесення спектрального положення смуг люмінесценції з хіральністю ОВНТ. Наприклад, в роботі [38] співвіднесення для ОВНТ (7,5), (6,5), (8,3), (9,1), (6,4) (перелік за зростанням енергії максимуму смуги люмінесценції) було виконано за рахунок одночасного спостереження люмінесценції та раманівського розсіяння ОВНТ. Такий підхід вмотивований тим, що на основі діаграми Катаури [20] можна передбачити, для яких ОВНТ будуть виконуватись резонансні умови раманівського розсіяння, що полегшує інтерпретацію люмінесцентних спектрів. Також було проведене детальне емпіричне співвіднесення по хіральності смуг люмінесценції для більш ніж 100 напівпровідникових ОВНТ індивідуалізованих у міцелах ПАР [39]. Крім того, було показано, що при реєстрації люмінесценції від різних індивідуальних ОВНТ однієї хіральності отримані смуги описуються функціями Лоренца з різним положенням максимуму, що призводить до неоднорідного розширення. Наявність однорідного та неоднорідного розширення призводить до того, що смуги люмінесценції зразків ОВНТ, в тому числі водних суспензій, найкраще описуються симетричними контурами Фохта, тобто згортками функцій Гауса та Лоренца (з порівняними напівширинами) [40].

В цілому, люмінесценція нанотрубок відрізняється малою спектральною напівшириною смуг (~9 меВ для ОВНТ в повітрі [35], десятки меВ у водному оточенні), високою фотостабільністю, відсутністю "блмання" [38] і істотного фону [6]. Ці чинники, а також розташування смуг у ближньому ІЧ діапазоні і чутливість їх параметрів до оточення ОВНТ роблять можливим застосування люмінесценції ОВНТ в таких прикладних областях як сенсори [41-44] і біоімеджинг (англ. *bioimaging*) [45].

Як і в люмінесценції, в оптичному поглинанні нанотрубок спостерігаються переходи між симетрично розташованими сингулярностями в густині електронних станів. Важлива відмінність – поява в спектрах поглинання смуг металічних нанотрубок, а також наявність експоненціально спадаючого до довгохвильової області фону, пов'язаного з плазмонними

збудженнями в УФ області [20, 46]. У спектрах поглинання сукупностей нанотрубок в діапазоні $\sim 300\text{--}2000$ нм спостерігаються групи смуг, що відповідають переходам з енергіями $E_{11}(v_1 \rightarrow c_1)$, $E_{22}(v_2 \rightarrow c_2)$, $E_{33}(v_3 \rightarrow c_3)$ напівпровідникових нанотрубок, а також можуть спостерігатися E_{11} переходи металічних нанотрубок. Стоксове зміщення між відповідними смугами люмінесценції і поглинання ОБНТ (перехід $c_1 \rightarrow v_1$ в люмінесценції та $v_1 \rightarrow c_1$ в поглинанні) зазвичай не перевищує 5-10 нм (див. рис. 1.6б). Люмінесценція і оптичне поглинання індивідуальних ОБНТ у ближній ІЧ області є взаємодоповнюючими методиками, оскільки в спектрах спостерігаються одні і ті ж самі електронні переходи. Однак, люмінесценція нанотрубок більш чутлива до агрегації нанотрубок та їх зв'язування з іншими молекулами [36].

1.4.2. Екситони в нанотрубках.

Деякі особливості люмінесценції та поглинання світла нанотрубками не знаходили пояснення в межах моделі незалежних частинок. Наприклад, дана модель передбачає співвідношення енергій переходів $E_{22}/E_{11} = 2$ в границі напівпровідникових нанотрубок великого діаметру, у той же час екстраполяція експериментальних даних дає величину близько 1.75 [47, 48] (так звана "*ratio problem*"). Була запропонована модель, в якій враховувались кулонівські електрон-електронні (енергія E_{ee}) та електрон-дірочні (енергія E_{eh}) взаємодії, перші збільшували енергію переходу, а другі зменшували. Таким чином, енергія оптичного переходу дорівнювала $E_{Opt.} \approx E_g + E_{ee} - E_{eh}$ (E_g – ширина забороненої зони для напівпровідникових ОБНТ в моделі незалежних частинок) [3], причому це справедливо для E_{11} та E_{22} переходів. Енергії E_{ee} та E_{eh} різним чином залежать від статичної діелектричної проникності середовища, в яке поміщена ОБНТ: $E_{ee} \sim \frac{1}{\epsilon_{env}}$, $E_{eh} \sim \frac{1}{\epsilon_{env}^{1.4}}$ [3, 50]. Експерименти в роботі [51] довели, що $|E_{ee}| > |E_{eh}|$ та спостережувані енергії

максимумів смуг в спектрах люмінесценції переважають E_g . При збільшенні ϵ_{env} . різниця $|E_{ee}| - |E_{eh}|$ зменшується.

Врахування взаємодії електронів і дірок призводить до розгляду екситонів. Існування екситонів в ОВНТ було теоретично передбачене [50, 52] і експериментально підтверджено в роботах [53, 54] за допомогою двофотонного поглинання з подальшою реєстрацією люмінесценції. Було показано, що люмінесценція і поглинання ОВНТ практично повністю обумовлені створенням або рекомбінацією екситонів, а не вільних електронів і дірок. Саме за рахунок переважаючого внеску екситонів спостерігаються симетричні смуги у відповідних оптичних спектрах [55]. Екситони в нанотрубках належать до типу Ваньє-Мотта. Наприклад, для нанотрубок (6,5) радіус екситона складає близько 2 нм [56]. Іншою особливістю екситонів в нанотрубках є енергія зв'язку $E_{bind} = E_{eh}$, яка складає 0.3-0.4 еВ для нанотрубок діаметром менше 1 нм [53, 54] і залежить від індексів хіральності. Така велика енергія зв'язку обумовлює існування екситонів при кімнатній температурі.

Довжина вільного пробігу екситона – близько 100 нм [57], за час життя екситон "відвідає" безліч елементарних комірок ОВНТ (близько 10^4 атомів вуглецю). Це забезпечує чутливість екситонів до дефектів і локального оточення ОВНТ. Під оточенням можна розуміти газ або рідину, що оточують ОВНТ, а також адсорбовані молекули. Тут варто відмітити вплив локальної діелектричної проникності (статичною) на спостережувану енергію люмінесцентного переходу. Було показано [58-61], що зміна локальної діелектричної проникності середовища поблизу ОВНТ зсуває положення максимуму смуг люмінесценції, оскільки змінюється енергія зв'язку екситонів. Ефективна локальна діелектрична проникність залежить від того, яка доля поверхні ОВНТ ізольована від розчинника [58]. Це особливо сильно проявляється для води, оскільки її статична діелектрична проникність $\epsilon_{H_2O} \approx 81$ набагато більше власної діелектричної проникності молекул або полімерів, за допомогою яких функціоналізовані ОВНТ. Важливо також те,

що в одному і тому ж розчиннику будуть спостерігатися зсуви смуг люмінесценції ОВНТ при зміні конформації адсорбованих молекул, якщо при цьому змінюється відношення відкритої/закритої поверхні ОВНТ [58,59].

Аналогічно до інших квазічастинок, екситони задовільняють симетрії ОВНТ. Показано, що для ОВНТ виникає багато екситонних станів [3, 54]. Вони можуть бути оптично (дипольно) дозволеними або забороненими в залежності від парності хвильової функції екситона відносно елементів симетрії нанотрубок (зазвичай в цьому контексті розглядається ось C_2 перпендикулярна осі нанотрубки) та сумарного спіну екситона. Деякі дипольно заборонені за парністю екситонні стани розташовані нижче за енергією, ніж дозволени [3, 62, 63]. Різниця енергій найнижчих дозволених та заборонених станів невелика та складає декілька меВ [64].

1.4.3. Фактори, що впливають на квантовий вихід люмінесценції ОВНТ. Гасіння люмінесценції.

Квантовий вихід люмінесценції η (співвідношення числа випромінених фотонів до числа поглинутих) в загальному випадку визначається формулою [34]

$$\eta = \frac{w_{rad.}}{w_{rad.} + w_{nonrad.}} = \frac{w_{rad.}}{w_{tot.}} \quad (1.4)$$

Величини $w_{rad.}$ та $w_{nonrad.}$ мають розмірність $1/c$ та зазначають швидкість зменшення заповненості збудженого стану з випромінюванням або без випромінювання фотонів. У випадку люмінесценції ОВНТ вони визначають швидкість випромінювальної або безвипромінювальної рекомбінації екситонів. Крім величин $w_{rad.}$ та $w_{nonrad.}$ часто використовують обернені величини $\tau_{rad.}=1/w_{rad.}$ та $\tau_{nonrad.}=1/w_{nonrad.}$, тобто випромінювальний та безвипромінювальний час життя, тому що вони можуть бути визначені експериментально [63, 65].

Найперші виміри для ОВНТ у воді, інкапсульованих у міцели з різних ПАР, таких як SC (холат натрію), SDS (додецилсульфат натрію), ПАА

(поліакрилова кислота) давали величини квантового виходу в межах 10^{-4} – 10^{-2} [6, 65, 66]. Було показано [66], що квантовий вихід може сильно відрізнятись для окремих ОВНТ в одному зразку. В той же час для ізольованих ОВНТ в повітрі [67] квантовий вихід досягав 0.1, і навіть для ОВНТ в органічних розчинниках можливо отримати схожий квантовий вихід (0.2) за рахунок ретельної ізоляції їх поверхні [68]. Для ОВНТ з адсорбованою ДНК у водному оточенні квантовий вихід не перевищує 0.01.

Мала величина квантового виходу ОВНТ свідчить про те, що переважає безвипромінювальна рекомбінація екситонів, тобто $W_{\text{nonrad.}} \gg W_{\text{rad.}}$. Це викликано наявністю оптично заборонених екситонів, екситон-екситонною анігіляцією, багатофононим розпадом екситонів [3, 55]. Окремо слід відмітити вплив дефектів. Як було описано в підрозділі 1.3, структурні і набуті дефекти призводять до змін електронної структури ОВНТ. Тоді може відбуватися захоплення рухливих екситонів на локальних рівнях-пастках з подальшим розпадом локалізованих екситонів на фонони [3, 69] і рекомбінація Оже за рахунок наявності вільних делокалізованих дірок [31,32]. Реєстрація люмінесценції від окремих ОВНТ дозволила візуалізувати процес виникнення і гасіння люмінесценції за наявності дефектів [32] (див. рис. 1.7).

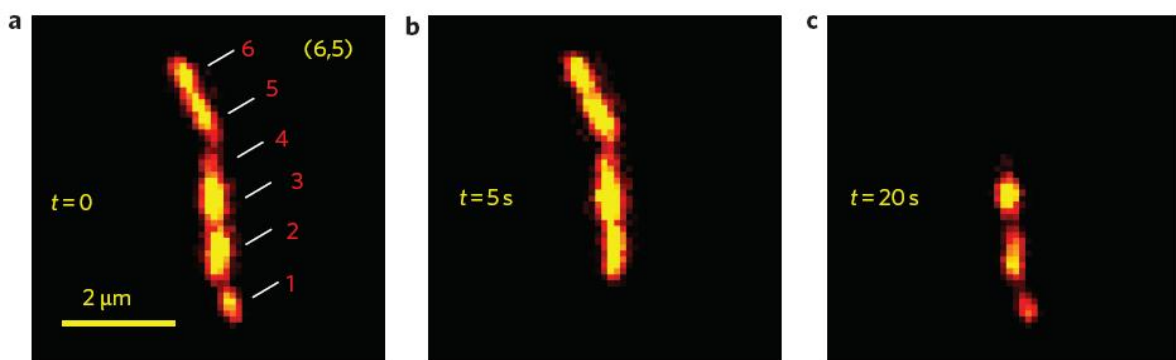


Рис. 1.7. Зображення люмінесцентної ОВНТ (6,5) при відсутності ($t=0$) окисника H_2O_2 , що створює делокалізовані дірки, та в різні моменти часу після додавання окисника ($t=5$ с, $t=20$ с) [32].

Незважаючи на малий квантовий вихід люмінесценції вуглецеві нанотрубки можуть бути використані в якості чутливого елемента оптичних біосенсорів

[41, 42] саме за рахунок вже згадуваної високої чутливості до зовнішнього впливу.

Нарешті, потрібно розглянути способи збільшення квантового виходу люмінесценції ОВНТ. Найбільш очевидний підхід – це ізоляція ОВНТ від зовнішнього впливу [68], щоб понизити вірогідність виникнення дефектів, що гасять люмінесценцію. Інший спосіб це навпаки, створення спеціальних дефектів, за рахунок чого з'являється оптично дозволений перехід з дефектного рівня, що лежить нижче за енергією, ніж заборонений стан екситона ідеальних ОВНТ [70, 71]. Третій (і найбільш важливий для цієї роботи) спосіб – нейтралізація дії дефектів ОВНТ, що гасять люмінесценцію, вірогідно, в основному делокалізованих дірок, які з'являються за наявності кисню [31] чи іншого окисника [32]. Цей підхід був вперше показаний в роботі Краусса [7]. Основна ідея полягала в тому, що речовини, які мають відновні властивості, можуть віддавати електрони і ліквідувати вільні дірки, при цьому істотно зростає інтенсивність і квантовий вихід люмінесценції ОВНТ (див. рис. 1.8).

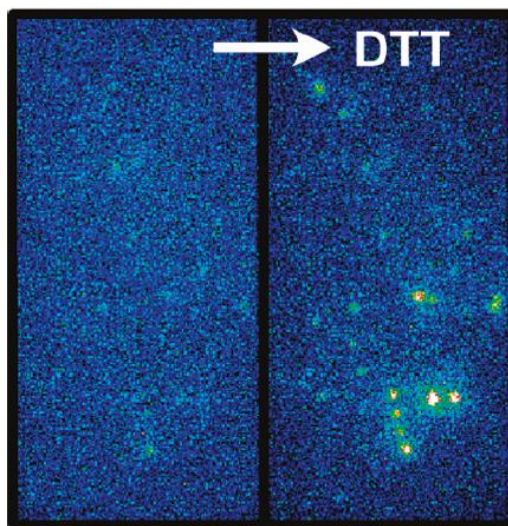


Рис. 1.8. Отримане за допомогою люмінесцентного мікроскопу зображення індивідуальних ОВНТ до та після додавання відновника (DTT) [7].

1.5. Раманівська спектроскопія ОВНТ як метод характеристики дефектності.

Раманівська спектроскопія (інакше спектроскопія комбінаційного розсіяння) нанотрубок, як і люмінесцентна спектроскопія та спектроскопія ІЧ поглинання, є однією з найбільш розповсюджених методик для вивчення властивостей нанотрубок та споріднених вуглецевих матеріалів [72]. Вона дозволяє вивчати як власні властивості нанотрубок так і взаємодію нанотрубок з іншими молекулами.

1.5.1. Резонансні умови для раманівського розсіяння ОВНТ.

Раманівське розсіяння спостерігається для нанотрубок в джгутах [73], але можлива реєстрація рамановського спектру і від однієї ОВНТ [74] за рахунок резонансу. Резонансне раманівське розсіяння спостерігається у тому випадку, якщо фотони, що збуджують розсіяння (чи розсіяні фотони), мають енергію, близьку до енергії електронного переходу ОВНТ. Цим пояснюється спостереження залежності інтенсивності смуг в раманівському спектрі I_{sc} від довжини хвилі збудження [72, 75]:

$$I_{sc}(E_L) \sim \left| \frac{1}{(E_L - E_{ii} - i\gamma)(E_L - (E_{ii} \pm E_{ph.}) - i\gamma)} \right|^2 \quad (1.5)$$

Перший та другий множники в знаменнику зазначають можливість резонансу для збуджуючих розсіяння та розсіяних фотонів відповідно. E_L – енергія фотонів лазера (збуджуюче випромінювання), E_{ii} – енергія електронного переходу між i -ю парою сингулярностей Ван Хофа (див. підрозділ 1.2), $E_{ph.}$ – енергія оптичного фонона. Величина γ називається шириною резонансного вікна, складає для індивідуальних нанотрубок близько 50 меВ та приблизно вдвічі більше для нанотрубок у джгутах [75]. Зміною енергії збудження E_L можна втілювати виконання резонансних умов для ОВНТ конкретної хіральності.

Основними характеристичними смугами в раманівському спектрі виступають низькочастотна (100–400 cm^{-1}) смуга, що пов'язана з радіальною

дихальною модою коливань; високочастотні смуги ($1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) пов'язані з різними тангенціальними коливаннями атомів вуглецю (G моди); смуга з частотою в межах $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, поява якої обумовлена наявністю дефектів (D мода) [18] (див. рис. 1.9). Крім того, в раманівських спектрах присутні інтенсивні смуги двохфононних мод (наприклад, G' з частотою $\sim 2600\text{ см}^{-1}$), та інші достатньо слабкі смуги.

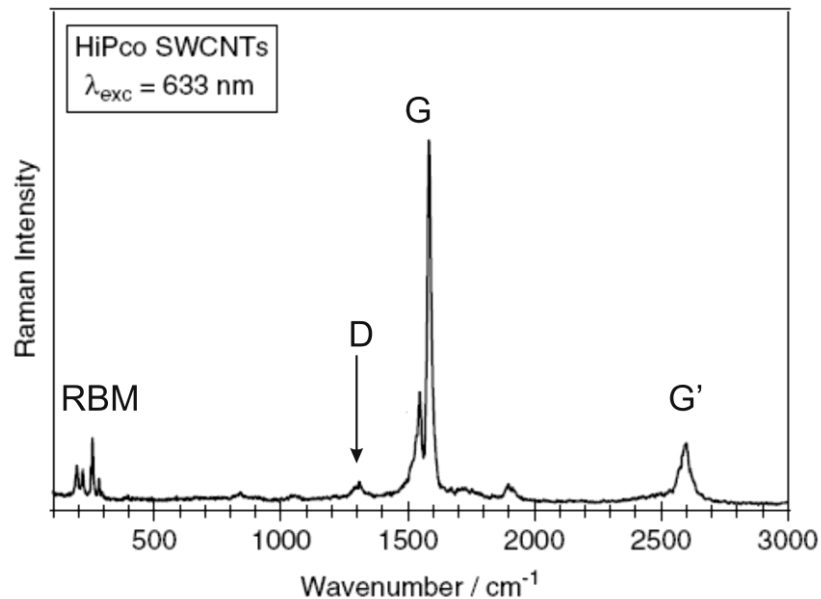


Рис. 1.9. Спектр раманівського розсіяння ОВНТ синтезованих методом HiPCO в діапазоні $100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (адаптовано з [76]). Позначені найбільш інтенсивні смуги.

1.5.2. Радіальна дихальна мода ОВНТ.

Радіальна дихальна мода є примітною особливістю одностінних вуглецевих нанотрубок і не проявляється в раманівських спектрах інших вуглецевих матеріалів (графіть, графен, оксид графена). Ця коливальна мода є повносиметричною, зрушення атомів спрямовані паралельно радіусам кола поперечного перерізу нанотрубки. Частота РДМ обернено пропорційна до діаметру нанотрубок і приблизно визначається емпіричною формулою [18]:

$$\omega_{RBM} = \frac{C_1}{d_t} + C_2 \quad (1.6)$$

Параметр C_1 визначає залежність частоти РДМ від діаметру для ізольованих одностінних нанотрубок та за даними в огляді [77] складає $210\text{--}230\text{ см}^{-1}$. Параметр C_2 складає $6\text{--}21\text{ см}^{-1}$ і враховує взаємодію між ОВНТ у джгутах. За

спектральним положенням смуг РДМ в раманівських спектрах можна визначати діаметри і індекси хіральності нанотрубок (у комплексі з методиками люмінесценції і поглинання). Відносні інтенсивності смуг РДМ індивідуальних ОВНТ будуть залежати від вмісту нанотрубок певної хіральності в зразку і від довжини хвилі збудження, що визначає резонансні умови.

1.5.3. Тангенціальна (G) та дефектна (D) моди в раманівському спектрі ОВНТ, співвідношення D/G.

На відміну від радіальної моди, тангенціальна мода (G мода) проявляється для багатьох вуглецевих матеріалів: графіть, графен, оксид графена, багатостінні і одностінні вуглецеві нанотрубки. Ця мода в раманівському спектрі показує наявність атомів вуглецю в стані sp^2 гібридизації і пов'язаних з утворенням π -спряженої системи. Для ОВНТ, які можна представити як згорнутий лист графена, моди що зобов'язані тангенціальним коливанням в спектрі раманівського розсіяння спостерігаються як група смуг в діапазоні $1500-1600\text{ см}^{-1}$. Це відбувається тому, що тангенціальні коливання атомів уздовж осі нанотрубки і упоперек (уздовж дотичних до кола поперечного перерізу нанотрубки) мають різні частоти. Найбільш відмінні за частотою тангенціальні моди мають назву G^+ та G^- . В напівпровідникових ОВНТ G^+ мода відповідає тангенціальним коливанням атомів уздовж осі нанотрубки, G^- мода – тангенціальним коливанням упоперек. Різниця частот G^+ та G^- смуг зменшується зі збільшенням діаметру нанотрубки, причому змінюється фактично тільки частота смуги G^- [78]. Крім того, форма даної смуги симетрична у разі напівпровідникових нанотрубок (описується функцією Лоренца) і асиметрична у разі металічних (описується функцією Брейта-Вігнера-Фано) [79].

Таким чином, при реєстрації в експерименті спектру раманівського розсіяння сукупності ОВНТ, буде спостерігатися досить вузька смуга з

максимумом $\sim 1590 \text{ см}^{-1}$ (G^+) та декілька більш низькочастотних смуг (G^-). У тому випадку, якщо в резонанс потрапляють металічні ОВНТ, G^- смуга буде сильно розширена в низькочастотній області спектру.

Радіальна дихальна мода (РДМ) і тангенціальні моди (G^-) в раманівському спектрі пов'язані з фонами нанотрубок з нульовими хвильовими векторами ($q \approx 0$). Як відомо, саме такі фонони згідно із законом збереження імпульсу можуть проявлятися в однофоновому раманівському розсіянні. Дефектна мода (D мода) має таку назву тому, що її спостереження в раманівському спектрі пов'язане з пружним розсіянням на дефектах. Як і G^- мода, дефектна мода походить з площинних (тангенціальних) коливань атомів вуглецю [77]. Ця мода є диспергуючою, її частота збільшується зі зменшенням довжини хвилі фотонів збуджуючого випромінювання. Для графена ця мода зазвичай є слабкою, на відміну від одностінних вуглецевих нанотрубок, де для неї можуть виконуватися умови подвійного резонансу [80] (див. рис. 1.10).

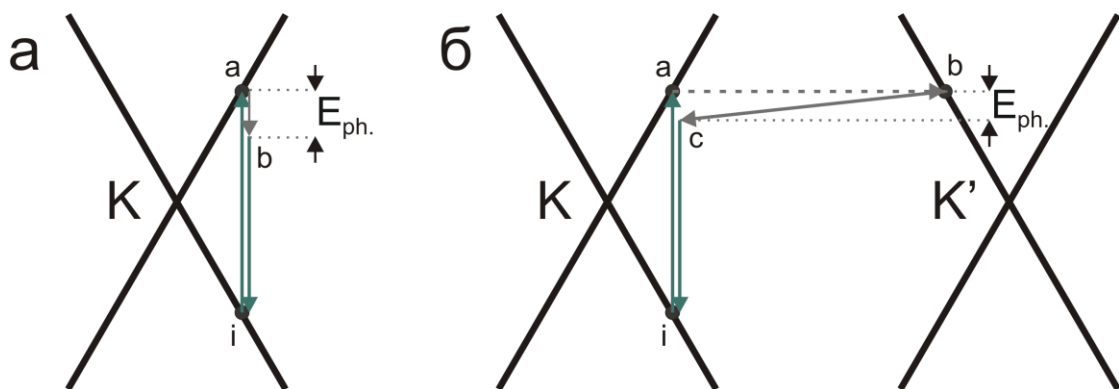


Рис. 1.10. Схематичне зображення резонансного раманівського розсіяння з одинарним (а) та подвійним (б) резонансом.

На рис. 1.10 перехрещені прямі лінії зображують переріз „конусів Дірака” електронної дисперсії графену поблизу точок К і К' в просторі хвильового вектора. Точки на лініях – це реальні електронні стани ОВНТ. Показані випадки, що відповідають резонансному однофоновому розсіянню без участі дефектів (а) та при наявності пружного розсіяння на дефектах (б). Перехід $i \rightarrow a$ відбувається під впливом збуджуючого випромінювання, він є резонансним в обох випадках. Далі у випадку (а) стається перехід в

віртуальний стан \mathbf{b} з випромінюванням оптичного фонона з $q=0$ ($\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b}$) та перехід в початковий електронний стан з випромінюванням фотона з меншою частотою/енергією ($\mathbf{b} \rightarrow \mathbf{i}$). У випадку (б) переходи $\mathbf{i} \rightarrow \mathbf{a}$ та $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b}$ (пружне розсіяння на дефекті) відбуваються між реальними електронними станами. Далі відбувається перехід у віртуальний стан \mathbf{c} , при якому випромінюється фонон з $q \neq 0$ (задовольняє умові $q + q_{el} = 0$ де q_{el} хвильовий вектор пружного розсіяння), після чого також відбувається випромінювання фотона меншої частоти при переході $\mathbf{c} \rightarrow \mathbf{i}$. Можливий варіант, де спочатку відбувається випромінювання фонона з $q \neq 0$, а потім пружне розсіяння. Можна сказати, що РДМ і G моди відповідає рис. 1.10а, а D моди – рис. 1.10б.

Інтенсивність D моди в раманівському спектрі ОВНТ і споріднених вуглецевих матеріалів залежить від концентрації дефектів, а інтенсивність G моди – від коливань регулярно розташованих атомів з sp^2 гібридизацією. Тому співвідношення D/G може служити мірою дефектності. Було показано, що це співвідношення зростає при створенні структурних дефектів поверхні [81, 82], при ковалентному приєднанні сторонніх груп [83], а також при зменшенні довжини ОВНТ [84].

Окремо зазначимо, що такий вплив на ОВНТ, як ультразвук або опромінення видимим чи УФ світлом, також призводять до збільшення дефектності і можуть бути характеризовані за допомогою раманівської спектроскопії. Тут також є корисним співвідношення D/G, зростання якого спостерігався при УФ опроміненні [23, 85] та ультразвуковій обробці ОВНТ [86-88]. В обох випадках можливо опосередковане збільшення дефектності за рахунок окислення [85, 88]. Цікаво, що при одночасному спостереженні раманівського спектру ОВНТ та створенні дефектів паралельно відбувається зростання інтенсивності D смуги та зменшення інтенсивності G смуги [89]. При сильному впливі опромінення можуть відбуватися також інші зміни раманівського спектру, серед яких зменшення інтенсивності РДМ [89] або трансформації G^- смуг [23].

1.6. Взаємодія нанотрубок з ДНК у водному середовищі.

У 2003 році вперше було показано, що нуклеїнові кислоти можуть бути застосовані для індивідуалізації нанотрубок в водному середовищі [5]. Були отримані нанотрубки синтезовані методом HiPCO з адсорбованою одонитковою ДНК, короткими фрагментами двониткової ДНК, та РНК. Індивідуалізація ОВНТ за рахунок адсорбції ДНК була виявлена за допомогою оптичної спектроскопії та атомно-силової мікроскопії (АСМ). Крім того, було проведене моделювання методом молекулярної динаміки, яке показало можливість накручування полінуклеотидів (синтетичні лінійні полімери, що складаються з сахарофосфатного остову та азотистих основ) на нанотрубки або лінійного розташування на них. У усіх випадках більш гідрофобні азотисті основи сильніше взаємодіяли з поверхнею нанотрубки (за рахунок π - π стекінга), ніж обернений назовні гідрофільний сахарофосфатний остов (див. рис. 1.11), негативний заряд на якому сприяв електростатичному відштовхуванню між ОВНТ після адсорбції на них ДНК.

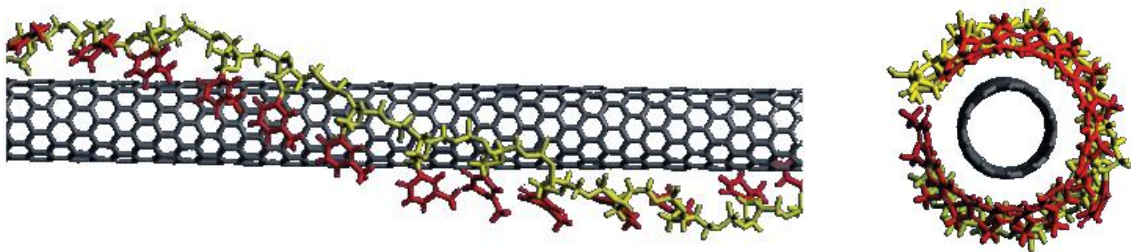


Рис. 1.11. Один з варіантів структури гібрида полінуклеотида поліТ з ОВНТ (розрахунок за допомогою методу молекулярної динаміки) [5].

Саме за рахунок поєднання в структурі ДНК частин з різною гідрофобністю цей біополімер може успішно застосовуватися для нековалентної функціоналізації ОВНТ у водному середовищі. Як було показано в роботі [90], одониткова ДНК (принаймні, короткі олігонуклеотиди до 30 основ) забезпечує концентрацію індивідуальних ОВНТ у суспензії порівняну з тією, що спостерігається при використанні деяких ПАР, полісахаридів. Також, було показано, що гібриди ОВНТ:ДНК

можуть бути застосовані для створення стабільних плівок ОВНТ [91], причому біополімер грає роль „прошарку” між осадженими на підкладку ОВНТ, і завдяки цьому спостерігається люмінесценція таких плівок [92].

Ретельно вивчалася взаємодія з ОВНТ як окремих азотистих основ [93] так і різних полінуклеотидів [94-97]. Модуль енергії взаємодії знижувався в ряду $G > A > C \geq T$ (G – гуанін, A – аденін, C – цитозин, T – тимін) та складав 50-80 кДж/моль, основний внесок – π - π стекінг [93]. Менша за модулем енергія взаємодії для піримідинових основ (цитозин, тимін) пояснювалася здебільшого через їх меншу площину порівняно з пуриновими основами. Для гомоолігонуклеотидів (полінуклеотиди, що вміщують основи одного типу) ситуація більш складна, тому що необхідно враховувати як взаємодію ОВНТ-полімер, так і взаємодію між структурними елементами самого полімеру (англ. *self-stacking*). В роботі [96] було показано, що π - π стекінг та водневі зв'язки між основами гомоолігонуклеотида перешкоджають його ефективній адсорбції на ОВНТ. Це більшою мірою проявилось для пуринових гомоолігонуклеотидів (особливо поліА) в той час як піримідинові (поліТ, поліЦ) навпаки, достатньо швидко та стабільно адсорбувались на поверхню ОВНТ, що підтверджувало результати експерименту [98]. Дослідження взаємодії полінуклеотидів з ОВНТ важливі з практичної точки зору – знайдення найбільш ефективних послідовностей для отримання суспензій ОВНТ [90, 98], та для сортування ОВНТ за хіральністю [94, 95]. Така можливість обумовлена тим, що енергія взаємодії ОВНТ-полінуклеотид та створювана конформація залежить як від параметрів синтетичного полімера (число та послідовність нуклеотидів) так і від структури ОВНТ [94, 95, 99]. Показово, що довгі геномні ДНК також демонструють деяку селективність при адсорбції на ОВНТ та утворюють різні конформації на ОВНТ різної хіральності [100, 101], причому конформація ДНК може змінюватись з часом [102].

1.7. Взаємодія ОВНТ та амінокислот.

Аналогічно до нуклеїнових кислот, амінокислоти є одними з найбільш важливих біомолекул. В організмі вони складають білки, олігопептиди, а також можуть виконувати різні функції у вигляді окремих молекул. Теоретичні та експериментальні дослідження показали наявність взаємодії амінокислот та ОВНТ. Для трьох ароматичних амінокислот (фенілаланін, тирозин, триптофан) були виконані *ab initio* розрахунки і визначені структури комплексів с різними ОВНТ та енергії взаємодії в газовій фазі [103, 104], які за даними [104] склали 13-20 ккал/моль, що порівняно за величиною з енергією для азотистих основ (див. підрозділ 1.6). Пізніше за допомогою молекулярної динаміки було змодельовано взаємодію 20 стандартних амінокислот з ОВНТ у водному середовищі [105, 106]. Енергія взаємодії усіх стандартних амінокислот з ОВНТ негативна, тому відбувається їх адсорбція на бічну поверхню. Це експериментально спостерігалось для фенілаланіну, гліцину, лізину [107], причому при достатньо високій концентрації амінокислоти можуть бути використані для нековалентної функціоналізації ОВНТ та отримання суспензії. У роботі [106] моделювання також проводилося при високій концентрації кожної амінокислоти (0.17 моль/л), що дозволило виявити міжмолекулярні взаємодії і долю адсорбованих з розчину на ОВНТ молекул. Крім того, були визначені енергії взаємодії для поодиноких амінокислот в цвіттеріонній формі (15-50 кДж/моль).

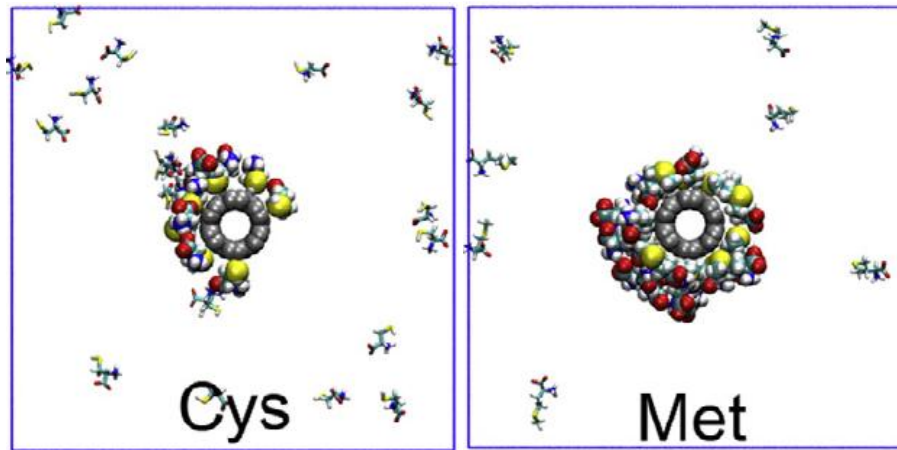


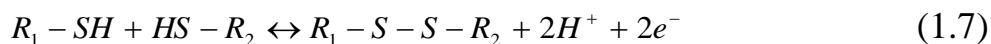
Рис. 1.12. Адсорбція амінокислот цистеїн (Cys) та метіонін (Met) на поверхню ОВНТ (6,6) у водному середовищі (розрахунок методом молекулярної динаміки) [106]. Амінокислоти на поверхні зображені крупніше. Атоми сірки зображені сферами найбільшого радіуса.

Частка адсорбованих з розчину молекул не завжди строго корелювала з енергією взаємодії ОВНТ-амінокислота. Окрім трьох ароматичних, досить ефективно адсорбувались такі амінокислоти як ізолейцин, глутамін, лізин, аргінін, гістидин, метіонін, цистеїн. У структурі двох останніх амінокислот присутній атом сірки, і здебільшого саме через сірковмісну групу відбувалась адсорбція (див. рис. 1.12).

1.8. Властивості та методи детекції амінокислоти цистеїн.

В попередньому підрозділі показано, що амінокислота цистеїн ефективно адсорбується на поверхню ОВНТ. Це пов'язано з структурними властивостями, які також визначають виконувані амінокислотами функції. Слід нагадати, що в α -амінокислотах до одного α -атому вуглецю приєднані: аміногрупа, карбоксильна група, а також бічна група, специфічна для кожної амінокислоти (зазвичай позначається R). У склад бічної групи цистеїну входить тиольна $-SH$ група. Це найбільш реакційноздатна амінокислота, входить до активних центрів ферментів протеаз та є прекурсором глутатіону (один з головних антиоксидантів в організмі [108]). Остання функція пов'язана з тим, що сполуки з тиольною групою легко окислюються, чим запобігають окисленню інших молекул у клітинах.

Типова окисно-відновна реакція тіолів може бути записана як:



Пряма реакція супроводжується створенням дисульфідного зв'язку (внутрішньо- чи міжмолекулярного) та виділенням протонів та електронів. Подібні реакції між залишками цистеїну у білках утворюють дисульфідні „містки”, які стабілізують третичну структуру. Для молекулярного цистеїну окисно-відновна реакція призводить до окислення до цистину. Структури цистеїну, цистину, а також глутатіону наведені на рис. 1.13.

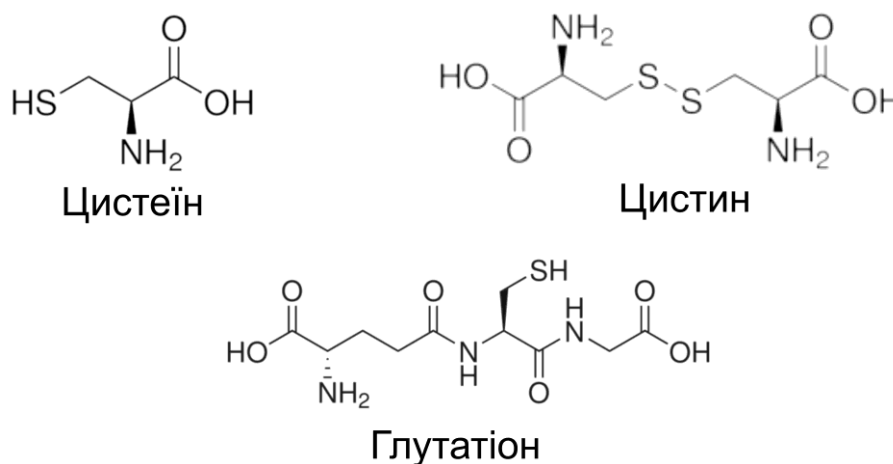


Рис. 1.13. Структурні формули нейтральних форм цистеїну, цистину, глутатіона.

Присутність активної тіольної групи в структурі цистеїну використовується для його виявлення (детекції). Розроблені сенсори для цистеїну та інших біологічно важливих тіольних сполук (ацетилцистеїн, гомоцистеїн, глутатіон), засновані на методах аналітичної хімії (хроматографія, електрохімія) та оптичної спектроскопії і колориметрії. У розроблених оптичних сенсорах в основному задіяні барвники або нанокластери металів (срібло, золото, ртуть). Причиною спектральних змін барвників служить перетворення їх структури за рахунок хімічних реакцій з тіолами, що додавалися [109, 110, 111]. У разі нанокластерів металів спектральні зміни в основному викликані їх агрегацією при зв'язуванні з тіолами через –SH групу [112]. Оптичні методики детекції (виявлення) і визначення концентрації тіолвмісних сполук, у тому числі цистеїну, успішно застосовувалися *in vitro* в експериментах з живими клітинами [109-111] (мінімальні реєстровані концентрації 1-10 мкмоль/л).

1.9. Висновки з літературного огляду та постановка задачі дослідження.

Основні положення, що витікають з огляду літератури, зазначені нижче:

1. Одностінні вуглецеві нанотрубки є унікальним наноматеріалом з істотною залежністю електронних, а як наслідок і спектральних властивостей від структури. Дефекти ОВНТ, що формуються (а) при синтезі, (б) за рахунок взаємодії між ОВНТ та оточуючими молекулами (включаючи кисень та кисневмісні сполуки), призводять до змін електронної структури ОВНТ.
2. Показано, що поглинання світла та люмінесценція (тільки для індивідуальних напівпровідникових ОВНТ) обумовлені створенням або рекомбінацією екситонів Ваньє-Мотта. Екситони характеризуються значною енергією зв'язку та довжиною вільного пробігу, що робить люмінесцентні властивості ОВНТ чутливими до локального оточення та дефектів. Вплив дефектів також проявляється в резонансному раманівському розсіянні – існує мода, інтенсивність якої залежить від концентрації дефектів (D мода).
4. Квантовий вихід люмінесценції ОВНТ незначний, особливо в водному середовищі (близько 1 %). Це обумовлено в тому числі гасінням люмінесценції через наявність дефектів. Разом з тим, показано, що вплив певних дефектів може бути нейтралізований за рахунок взаємодії ОВНТ з відновниками, включаючи сполуки з –SH групою у структурі (тіолвмісні).
5. Взаємодія ОВНТ з ДНК з утворенням нековалентних комплексів (гібридів) ОВНТ:ДНК є ефективним способом отримання індивідуальних нанотрубок в водному середовищі. Також має місце нековалентна взаємодія та адсорбція на ОВНТ амінокислот, серед яких цистеїн – єдина тіолвмісна сполука, з чим пов'язані виконувані важливі біологічні функції

Відповідно до цих висновків з літературних даних було обґрунтовано актуальність теми, визначено мету дослідження та окремі задачі. Вплив цистеїну на спектральні (в першу чергу люмінесцентні) властивості ОВНТ, особливо в комплексах з довгими нативними ДНК, не вивчався раніше. Також, актуально було дослідити вплив біополімерного оточення ОВНТ на спостережувані ефекти при додаванні тіолвмісних сполук.

РОЗДІЛ 2. СТВОРЕННЯ ГІБРИДІВ НАНОТРУБКА-БІОПОЛІМЕР ТА СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОТРУБОК

2.1. Характеристика нанотрубок як наноматеріала для дослідження.

2.1.1. Синтез ОВНТ методом СоМоСАТ.

Для отримання вуглецевих нанотрубок були розроблені суттєво різні технологічні процеси. Найчастіше у літературі зустрічаються фізичні методи синтезу, такі як синтез у лазерній дузі (англ. *arc discharge*), лазерна абляція (англ. *laser ablation*), а також група фізхімічних методів із загальною назвою хімічне осадження з газової фази (англ. *chemical vapour deposition*, скор. *CVD*) [113, 114]. Всі вони передбачають формування нанотрубок з інших вуглецевих матеріалів. Хімічні методи мають певні технологічні переваги перед фізичними, найбільш важливі – доступність початкового матеріалу (вуглецевовмісні гази), менші питомі затрати енергії, та необхідна температура не більше 1000 °С [113].

Всі нанотрубки, що використовувались в експериментах в даній роботі, були синтезовані каталітичним методом СоМоСАТ, що вперше описаний у роботі [115]. Аналогічно розробленому раніше методу НіРСО [116], при синтезі методом СоМоСАТ атоми вуглецю, що складають нанотрубки, утворюються під час каталітичної реакції Будуара за схемою



Ця реакція екзотермічна, температура що використовується при синтезі складає 750-900 °С, також встановлюється тиск близько 10 атм. Газ СО є дуже стабільним відносно термічної дисоціації, це значить що його використання у якості „джерела” вуглецю обумовлює переважаючу роль каталітичної дисоціації, при цьому буде залишатись мала кількість аморфного вуглецю. Каталізаторами для наведеної реакції служать Со та Мо, як впливає з назви методу синтезу. Більш детально, спочатку на підкладці з

SiO_2 знаходяться MoO_2 та CoMoO_4 . Під час запуску процесу синтезу, коли поступає газ CO , формуються відокремлені металічні кластери Co малих розмірів, за оцінками, до кількох атомів [115], стабілізовані у Mo_2C (продукт реакції MoO_2 та CO). Саме на малих частинках Co в результаті реакції (2.1) з вуглецю формуються ОВНТ, як схематично показано на рис. 2.1.

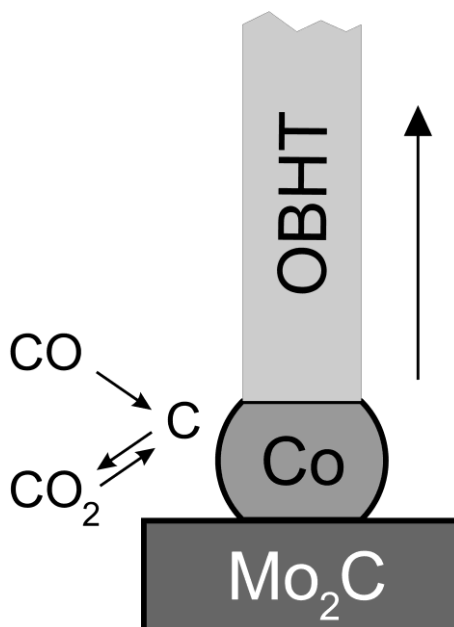


Рис. 2.1. Схема росту ОВНТ на металічних частинках Co в результаті каталітичної реакції (згідно з [117]).

Розмір металічних кластерів Co залежить від співвідношення $\text{Co}:\text{Mo}$, для утворення малих кластерів Co і переважання ОВНТ при синтезі це співвідношення має бути менше 1:1. При більшому співвідношенні, окрім ОВНТ, формуватимуться і багатостінні нанотрубки. Слід відмітити, що після синтезу проводиться відділення металічних часток-каталізаторів від ОВНТ хімічними методами.

Розподіл синтезованих ОВНТ за діаметрами істотно залежить від температури і інших параметрів синтезу, таких як тиск і швидкість циркуляції CO [118]. Для характеристики ОВНТ синтезованих методом CoMoCAT успішно застосовувалася оптична спектроскопія ІЧ поглинання і раманівського розсіяння [118]. Було показано, що при температурах синтезу 725 і 750 °C утворюються, по-перше, здебільшого напівпровідникові ОВНТ (понад 90 %) з вузьким діапазоном діаметрів 0.7-0.9 нм, по-друге, біля 40 % з

них це ОВНТ хіральності (6,5). Саме такі нанотрубки, отримані методом CoMoCAT, вироблені фірмою SouthWest Nanotechnologies (США) і закуплені в Sigma Aldrich (маркування SG65), використовувалися для приготування суспензій і плівок ОВНТ в проведених дослідженнях.

2.1.2. Ультразвукова обробка джгутів ОВНТ як метод їх диспергування.

Усі методи об'ємного синтезу (у тому числі CoMoCAT) призводять до утворення нанотрубок різних хіральностей, які формують джгути. У них ОВНТ з різною структурою і властивостями пов'язані за рахунок Ван-дер-Ваальсової взаємодії (енергія зв'язку близько 500 еВ на мкм [4]). Для більш повного використання властивостей ОВНТ, зокрема, спостереження люмінесценції [6], потрібне розділення джгутів на окремі ОВНТ. Один з поширених способів проведення такого диспергування – використання ультразвуку [6, 119, 120].

Зазвичай ультразвукова обробка джгутів проводиться в рідині. Згідно [119], механічні коливання рідини і кавітація порушують структуру джгутів, особливо на кінцях, що відкриває доступ допоміжних функціоналізуючих молекул (див. Розділ 2.1.3) до бічної поверхні окремих ОВНТ. Для приготування досліджуваних зразків ОВНТ були задіяні два різні методи ультразвукової обробки з умовними назвами "tip" і "bath", вони були реалізовані за допомогою приладів УЗДН-А і УЗДН- 1 відповідно. Схеми для цих методів показані на рис. 2.2.а, б.

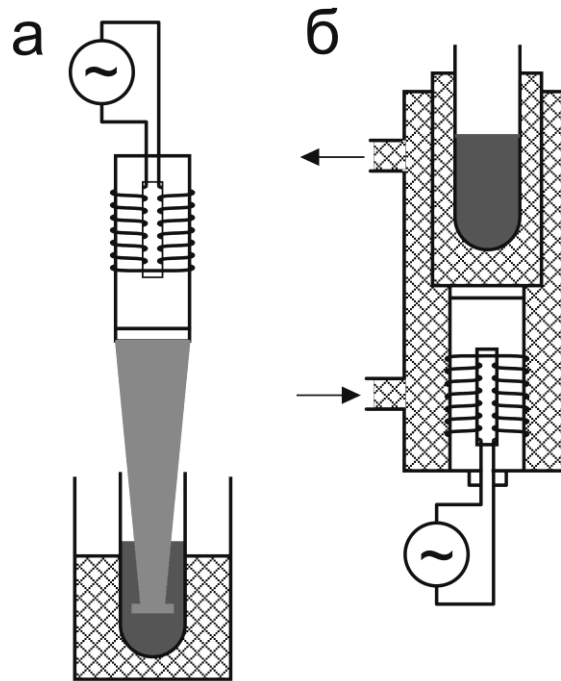


Рис. 2.2 Схематичне зображення приладів для проведення ультразвукової обробки ОВНТ в рідині методом "tip" (а) та "bath" (б).

У методі "tip" до магнітострикційного випромінювача (струм ~ 0.5 А) приєднаний накінецьник, що занурюється безпосередньо в пробірку із зразком і створює у ній звукові хвилі високої частоти. Пробірка при цьому знаходиться в ємності з водою для відведення тепла. Метод "bath" конструктивно більш складний, випромінювач приєднаний до металевого порожнього циліндра з водою ("ванна"), в який у свою чергу поміщається пробірка із зразком. Тому для цього методу дія ультразвуку непряма – механічні коливання випромінювача створюють у водяній "ванні" звукову хвилю, яка у результаті передається і на зразок. Випромінювач і "ванна" додатково охолоджуються зовні проточною водою.

В обох методах частота механічних коливань випромінювача становила 22 кГц. За зміною температури відомого об'єму води була визначена потужність, що поглиналася в пробірці із зразком, вона склала 8 і 0.7 Вт для "tip" і "bath" методів. Подібний калориметричний метод оцінки потужності ультразвукової обробки ОВНТ використовувався в роботах [86, 119]. Обробка обома методами здійснювалася відрізками по 15 мін з перервами, сумарний час не перевищував 90 хв.

2.1.3. Водні суспензії ОВНТ з різними біополімерами та ПАР.

Для отримання індивідуальних ОВНТ у водному середовищі, окрім розщеплення джгутів (наприклад, за допомогою ультразвукової обробки), потрібна присутність молекул, які будуть адсорбуватись на вільну поверхню відокремлених ОВНТ і перешкоджатимуть їх ре агрегації. Тобто, потрібна функціоналізація ОВНТ під час диспергування джгутів. В якості функціоналізуючих молекул виступали розчинні у воді біополімери: одониткова ДНК (онДНК), двониткова ДНК (днДНК), поліцитидилова кислота (поліЦ) і ПАР холат натрію. Двониткова ДНК була екстрагована з еритроцитів курчат (Reanal, Угорщина). Одониткова ДНК була отримана з двониткової ДНК за допомогою плавлення при 90 °С з подальшим швидким охолодженням. Синтетичний полімер поліЦ був придбаний в Sigma Aldrich. У буферний розчин (водний розчин какодилату натрію і хлориду натрію, концентрація кожної солі 0.005 моль/л, рН7, Serva, Німеччина) поміщалися джгути ОВНТ, синтезованих методом СоМоСАТ, і один з біополімерів з певним ваговим співвідношенням ОВНТ:біополімер – 1:1 або 1:0.5. У разі використання ПАР його концентрація у розчині була близько 1 %. ОВНТ не проходили додаткове очищення, навіска становила 400 мкг на 1 мл буферного розчину.

Буферний розчин з внесеними ОВНТ та біополімером або ПАР піддавався ультразвуковій обробці одним з двох методів, описаних в пункті 2.1.2. Для методу "bath" час обробки складав 30 мін, для методу "tip" – від 30 до 90 хв. Було показано, що за рахунок ультразвукової обробки довгі біополімери фрагментувалися, довжина фрагментів складала 100-300 основ [121]. Остаточним етапом приготування суспензій було ультрацентрофугування (70000 g, 60 мін) для розділення розчинів на фракції. Залишкові недисперговані джгути випадали в нерозчинний осад і відділялися, а надосадкова рідина і була суспензією індивідуальних функціоналізованих ОВНТ (або малих джгутів). Об'єм суспензій складав до 5

мл, вони демонстрували досить хорошу стабільність у часі (для деяких зразків – більш ніж 8 місяців).

2.1.4. Отримання плівок ОВНТ з водних суспензій.

Для отримання достатньо однорідних плівок ОВНТ був використаний метод "спрей". Водні суспензії розпилювалися повітрям під тиском 1–2 атм з сопла діаметром <0.5 мм на кварцову підкладку, розташовану на відстані 10–15 см. Підкладка була притиснута до латунної пластини, температура якої підтримувалася постійною, близько 80 °С, це забезпечувало швидке висихання кожної розпиленої порції суспензії. Всього для нанесення однієї плівки було потрібно близько 1 мл суспензії.

Процес нанесення плівок контролювався за допомогою мікровагів. В якості мікровагів використовувався кварцовий резонатор, який розташовувався поряд з підкладкою і реєстрував зміну маси (товщини) при кожному попаданні суспензії на робочу поверхню. За рахунок великої відстані до сопла суспензія розпилювалася рівномірно на підкладку і на поверхню резонатора. Градування мікровагів було виконане раніше, зміна на 1 Гц, що реєструвалась частотоміром, відповідала нанесенню плівки з поверхневою щільністю 20 нг/см². Це дозволило оцінити поверхневу щільність, а також товщину отриманих плівок ОВНТ:біополимер ($36-45$ мкг/см², ~ 300 нм).

2.2. Спектральні методи дослідження нанотрубок.

2.2.1. Експериментальна установка для реєстрації люмінесценції ОВНТ.

Установку для реєстрації спектрів люмінесценції суспензій і плівок ОВНТ було побудовано на базі призмового монохроматора ЗМР-3, схему установки наведено на рис. 2.3.

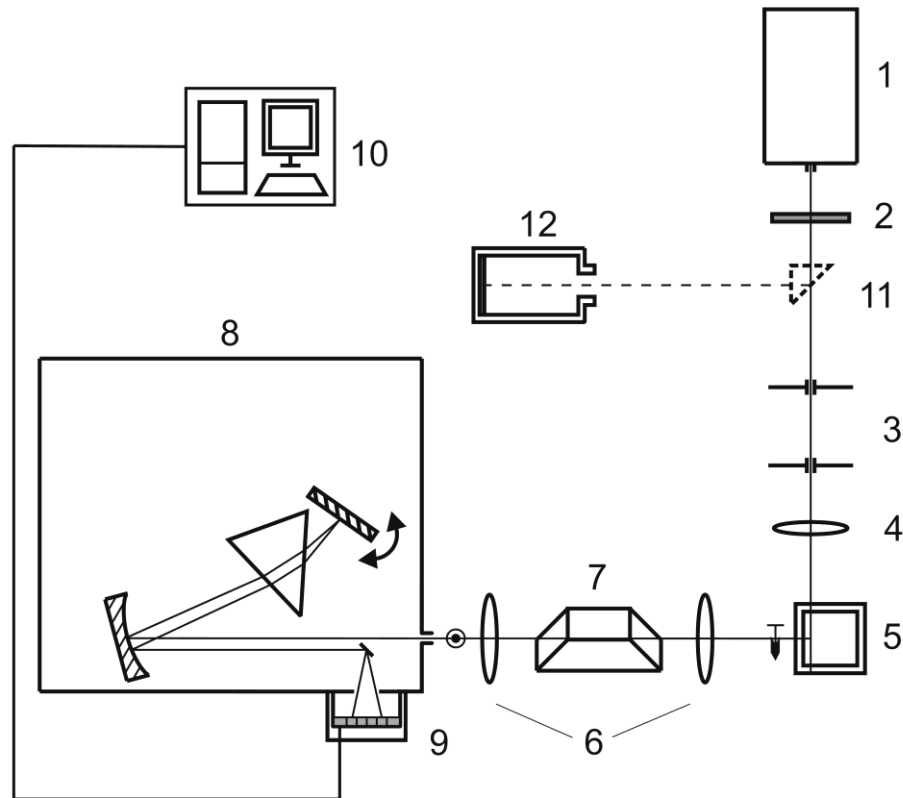


Рис. 2.3. Схема експериментальної установки для реєстрації люмінесценції ОБНТ. На схемі цифрами зазначені: 1 – твердотілий лазер з діодною накачкою (англ. *DPSS*); 2 – нейтральний світлофільтр НС-9; 3 – діафрагми; 4 – кварцева фокусувальна лінза; 5 – кювета зі зразком; 6 – лінзи; 7 – призма Дове; 8 – монохроматор ЗМР-3; 9 – ПЗЗ-матриця; 10 – персональний комп’ютер. Додаткові елементи: 11 – поворотна призма; 12 – вимірювач потужності випромінювання ИМО-2Н.

У якості джерела світла для збудження люмінесценції використовувалася твердотілий лазер з діодною накачкою 1, довжина хвилі 532 нм. За рахунок використання світлофільтра 2 потужність знижувалася до 5 мВт для мінімізації нагріву зразків. Здебільшого досліджувалася люмінесценція ОБНТ у суспензіях, для фокусування випромінювання застосовувалася сферична лінза 4, розташована на фокальній відстані від кювети зі зразком 5. При цьому у кюветі формувалася вузький горизонтальний трек (діаметр перетяжки поблизу фокусу ~ 20 мкм). У даній установці реалізована 90° схема – люмінесценція спостерігається під напрямом, перпендикулярним лазерному променю. Оскільки вхідна щілина монохроматора вертикальна, для фокусування на неї люмінесцентного

випромінювання застосовувалася система з двох лінз 6, а також призма Дове 7. Ця оптична система формувала на вхідній шпарі монохроматора 8 зображення лазерного трека в кюветі, повернене на 90° у вертикальній площині (показано на рис. 2.3 стрілками) зі збільшенням 1.5^x . За рахунок цього вдавалося досить рівномірно заповнити світлом центральну частину вхідної щілини завдовжки близько 1 см. Додаткові з'ємні елементи 10 і 11 встановлювалися перед реєстрацією кожного спектру для контролю потужності лазера. У разі реєстрації спектрів плівок в оптичну схему вносилися зміни – сферична лінза 4 замінювалася циліндричною, яка фокусувала лазерне випромінювання у вертикальний трек на поверхні плівки (довжина трека ~ 5 мм). В цьому випадку відпадала необхідність повороту зображення призмою 7.

Для аналізу спектрів люмінесценції використовувався модифікований монохроматор ЗМР-3, на місці вихідної щілини якого була встановлена ПЗЗ-матриця 9. Об'єктивом виступає сферичне дзеркало з відносним отвором 1:4. Диспергуючим елементом є трикутна кварцева призма. У монохроматорі реалізована автоколімаційна схема, в якій світло двічі проходить крізь диспергуючий елемент за рахунок відбиття від плоского дзеркала. В такій схемі подвоюється кутова та лінійна дисперсія. Це дозволяє достатньо ефективно використовувати призмий монохроматор для довжин хвиль до ~ 1200 нм. Сканування по спектру виконується поворотом плоского дзеркала, призма при цьому нерухома.

Світлочутливим реєструючим пристроєм в даній установці виступає ПЗЗ-матриця 9 (модель TC237H виробництва Santa Barbara Instrument Group, США). Матриця складається із окремих світлочутливих пікселів, реєстрація світла базується на явищі внутрішнього фотоефекту. Для зменшення температурного шуму (теплової генерації носіїв заряду), матриця споруджена системою охолодження і температурної стабілізації на базі елемента Пельтьє. Розмір одного пікселя в матриці TC237H 7.4 мкм, для реєстрації світла використовується область 495x658 пікселів, а всього матриця містить 500

рядків і 680 стовпців. Додаткові пікселі потрібні для обліку "темного" сигналу і передачі інформації. Рядки матриці горизонтальні і паралельні напрямку дисперсії. На матриці формується безліч зображень вхідної щілини, просторово рознесених залежно від довжини хвилі. Таким чином, ПЗЗ-матриця дозволяє одночасно реєструвати світло з різними довжинами хвиль в межах досить широкого спектрального діапазону (фрейма), що є головною перевагою цього реєструючого пристрою. Наприклад, для даної установки в один фрейм поміщається увесь спектральний діапазон 750-1150 нм, в якому спостерігається люмінесценція ОВНТ синтезованих методом СоМоСАТ. При геометричній ширині вхідної щілини 0.15 мм достатній для реєстрації повного спектру люмінесценції суспензії або плівки час зазвичай складає 2 хв. (половина часу – реєстрація "темного" сигналу).

Після експозиції, генеровані заряди з кожного пікселя послідовно поступають на електронну схему, що проводить посилення і аналогово-цифрове перетворення, в результаті кожному пікселю ставиться у відповідність певне число, пропорційне заряду. Для даної матриці це число може складати від 0 до 2^{16} , проте при використуваному режимі збудження спектрів і реєстрації числове значення для кожного пікселя не перевищувало ~ 20000 . Управління роботою ПЗЗ-матриці здійснюється за допомогою комп'ютера 10. Програма управління дозволяє задавати необхідну температуру матриці (зазвичай $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$), час накопичення для кожного фрейма, число повторень реєстрації (сканів). В результаті реєстрації кожного фрейма формується матриця чисел розмірами $N \times M$ ($N=495$, $M=657$), яка відображається в програмі у вигляді двовимірної картини розподілу інтенсивностей, як показано на рис. 2.4.

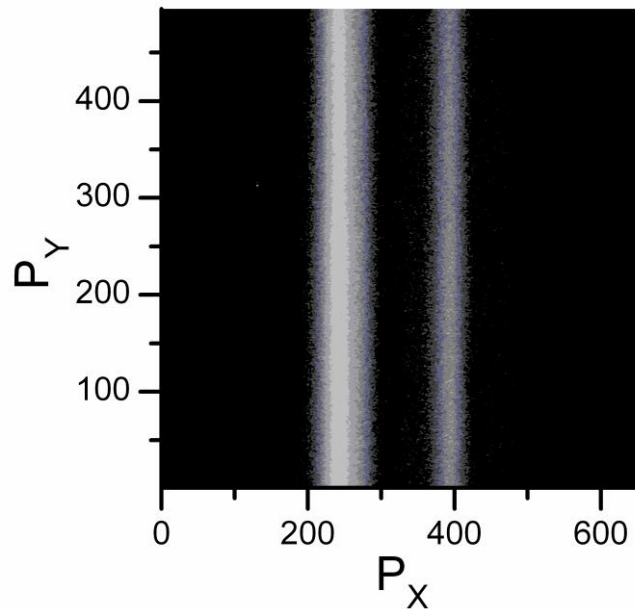


Рис. 2.4. Первинний результат реєстрації люмінесценції водної суспензії ОВНТ за допомогою ПЗЗ-матриці. P_X та P_Y нумерують пікселі у рядку та стовпці відповідно.

Отримана числова матриця зберігається у вигляді текстового файлу і піддається подальшій обробці. Підсумовування чисел по стовпцях матриці із завданням довжини хвилі для кожного стовпця дає спектр люмінесценції. Для прив'язки по довжині хвилі в робочому спектральному діапазоні реєструвався спектр калібрувальної неонові лампи, за рахунок чого можна було зареєструвати спектральний зсув для різних зразків з точністю до 1-2 нм. Після прив'язки по довжині хвилі робилося нормування спектрів на спектральну чутливість ПЗЗ-матриці, яка обмежувала робочий діапазон до ~ 1100 нм в довгохвильовій області.

2.2.2. Реєстрація спектрів ІЧ поглинання ОВНТ.

Для реєстрації спектрів поглинання у ближній ІЧ області (900-1600 нм) застосовувалась автоматизована установка на базі двохпроменевого спектрометра ИКС-31. Схему установки наведено на рис. 2.5.

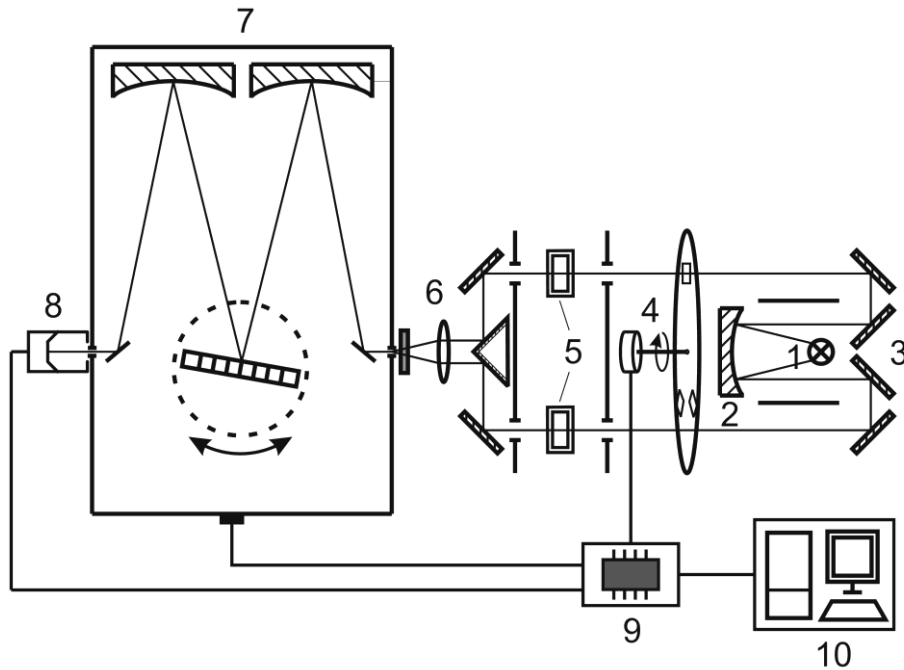


Рис. 2.5. Схема експериментальної установки для реєстрації спектрів поглинання ОВНТ. На схемі позначені: 1 – галогенна лампа розжарювання; 2 – сферичне дзеркало; 3 – система плоских дзеркал; 4 – атенюатор; 5 – кювети з досліджуваними зразками; 6 – освітлювач вхідної щілини; 7 – монохроматор; 8 – фотодіод; 9 – контролер; 10 – персональний комп'ютер.

В якості джерела світла з неперервним спектром застосовувалася галогенна лампа розжарювання 1. За допомогою сферичного дзеркала 2 і системи плоских дзеркал 3 формувалися два однакові паралельні світлові потоки. Вони модулювалися за допомогою оберտального атенюатора 4 (диск з діафрагмами). У кювети 5 поміщалися досліджуваний зразок (суспензія ОВНТ) і реперний зразок (буферний розчин, див. пункт 2.1.3). При реєстрації спектрів плівок вони встановлювалися на місці кювет в утримувачах з однаковими діафрагмами. Як репер в цьому випадку використовувалася чиста підкладка тієї ж товщини, що для зразка. За допомогою освітлювальної системи 6, в яку входять: два плоскі дзеркала, 90° призма з дзеркальним напиленням і лінза, світлові пучки знову зводилися разом і фокусувалися на вхідну щілину монохроматора. Перед щілиною знаходився ІЧ світлофільтр і нейтральний послаблювач.

Монохроматор 7 виконаний по симетричній схемі, ширина вхідної та вихідної щілин змінюються одночасно. Об'єктивами виступають два

однакових параболічних дзеркала з фокусною відстанню 60 см. Диспергуючий елемент – дифракційна ґратка 300 штрихів/мм, що працює у другому порядку. Обернена лінійна дисперсія монохроматора $\sim 25 \text{ \AA}/\text{мм}$, обертання ґратки для встановлення необхідної довжини хвилі здійснюється кроковим двигуном. При ширині щілин 0.15 мм спектральна напівширина апаратної функції приблизно 5 нм. У якості світлочутливого реєструючого пристрою використовувався InGaAs фотодіод 8 (Hamamatsu, Японія).

Синхронізація роботи фотодіода 8 і атенюатора 4, а також управління кроковим двигуном монохроматора 7 при реєстрації спектру здійснювалося за допомогою електронної схеми-контролера 9. Загальне управління установкою здійснювалося персональним комп'ютером 10. У спеціальній програмі задавалися необхідні параметри, такі як спектральний інтервал, число контрольних точок у ньому, час реєстрації світлового сигналу в кожній точці. У цій установці реалізована різницева двопроменева схема – на кожній довжині хвилі визначалася величина $k(\lambda)[I_1(\lambda) - I_2(\lambda)]$, де I_1 – інтенсивність світлового потоку, що пройшов крізь кювету з буферним розчином (репер), I_2 – крізь кювету з суспензією ОВНТ, k – коефіцієнт, що залежить від чутливості фотодіода та відносної інтенсивності випромінювання лампи. Після цього замість кювети з суспензією встановлювалася непрозора заслінка та при ідентичних параметрах проводилася реєстрація спектру, що давало $k(\lambda)I_1(\lambda)$. В результаті можна було обчислити пропускання суспензії $T = I_2 / I_1$. Слід зазначити, що в усіх без винятку спектрах поглинання в даній роботі по осі ординат відкладалася величина $-\ln(T)$.

Окрім описаної вище установки, для реєстрації спектрів поглинання суспензій ОВНТ використовувався автоматизований двопроменевий спектрофотометр Hitachi 356, робочий спектральний діапазон якого 200-1200 нм (за рахунок використання різних ламп та фотоприймачів), напівширина апаратної функції 2 нм.

2.2.3. Реєстрація спектрів раманівського розсіяння ОВНТ.

Для реєстрації спектрів раманівського розсіяння ОВНТ був застосований модифікований спектрометр ДФС-52. Схему установки наведено на рис. 2.6.

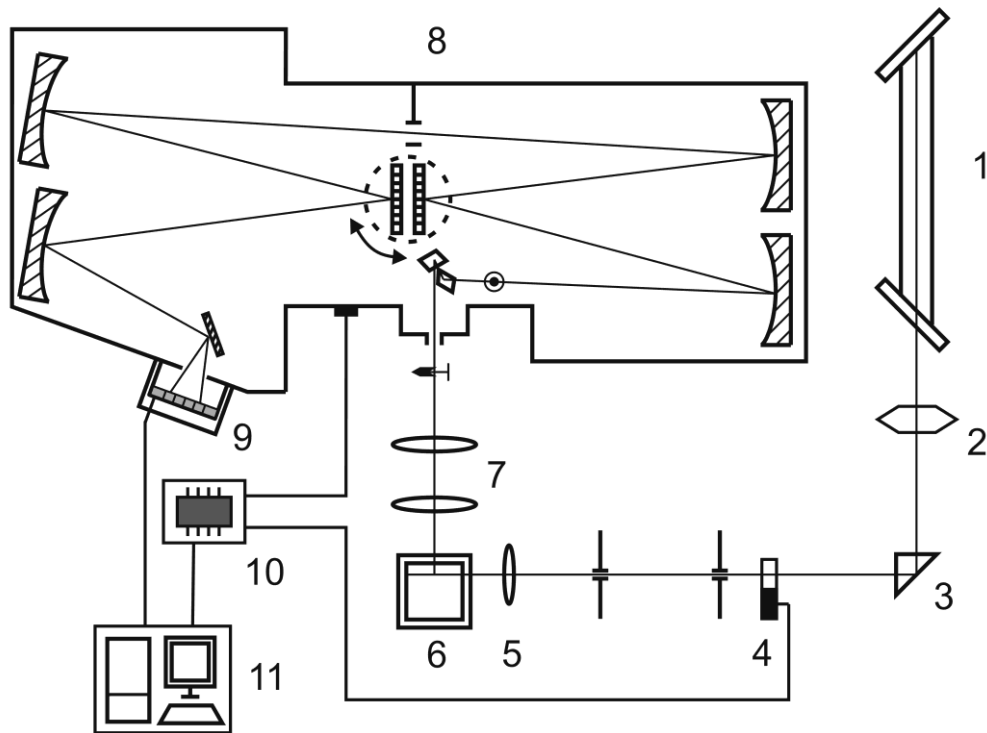


Рис. 2.6. Схема експериментальної установки для реєстрації спектрів рамановського розсіяння ОВНТ. На схемі позначені: 1 – He-Ne лазер; 2 – обертач поляризації; 3 – поворотна призма; 4 – оптичний затвор; 5 – фокусуюча лінза; 6 – кювета із зразком; 7 – лінзи; 8 – подвійний монохроматор; 9 – ПЗЗ-матриця; 10 – блок контролерів; 11 – персональний комп'ютер.

Джерело монохроматичного випромінювання 1 – He-Ne лазер з довжиною хвилі 632.8 нм (ЛГН-222, робоча потужність близько 30 мВт). За допомогою подвійного ромба Френеля 2 можна використовувати для збудження розсіяння вертикальну або горизонтальну поляризацію. Побудова освітлювальної схеми в цілому аналогічна описаному в пункті 2.2.1. Лазерний пучок проходить через відкритий затвор 4 і фокусується за допомогою сферичної лінзи 5 на зразок 6. У цій установці використовується 90° схема спостереження розсіяння. Лінзова система 7 фокусує розсіяне випромінювання на горизонтальну вхідну щілину монохроматора зі

збільшенням 2^x . Для пригнічення релєївського розсіяння на вхідній щілині встановлювався інтерференційний так званий *notch*-фільтр з вузькою смугою відбиття ($\sim 200 \text{ см}^{-1}$ поблизу лазерної лінії).

Для аналізу розсіяного світла використовувався подвійний монохроматор 8 із складанням дисперсії. Для таких систем подвоюється кутова і лінійна дисперсія, що збільшує роздільну здатність, крім того, перший монохроматор фактично виконує функцію світлофільтру, це істотно очищує спектр від паразитного випромінювання, відбитого від стінок корпусу і т.п. У монохроматорі ДФС- 52 використовується дзеркальна оптика – об'єктивами служать 4 однакових параболічних дзеркала з фокусною відстанню 600 мм і відносним отвором 1:6. Диспергуючий елемент – дві однакові дифракційні ґратки (1800 або 1200 штрихів/мм), що встановлені на обертальний столик, що приводиться до руху кроковим двигуном. Враховуючи, що штрихи ґраток вертикальні, а вхідна щілина горизонтальна, безпосередньо за нею розташована обертальна система з двох плоских дзеркал. Здебільшого застосовувались ґратки 1800 штрихів/мм, обернена лінійна дисперсія при цьому $4 \text{ \AA}/\text{мм}$. Спектральна напівширина апаратної функції пристрою в діапазоні 675-720 нм не більше 2 см^{-1} .

Для реєстрації світла на виході монохроматору була встановлена охолоджувана за допомогою елемента Пельтье ПЗЗ-матриця 9 (модель STL-1301E, США). Принцип роботи цієї матриці схожий з викладеним раніше в пункті 2.2.1. Відмінності полягають в числі і розмірі пікселів – 1024 рядки і 1280 стовпця, в кожному рядку для реєстрації світла використовується 1268 пікселів розміром $16 \times 16 \text{ мкм}$. У один фрейм потрапляє спектральний інтервал шириною близько 150 см^{-1} .

Автоматизована робота експериментальної установки здійснювалася за допомогою персонального комп'ютера 11. Окрім обслуговування ПЗЗ-матриці, спеціалізована програма через блок контролерів 10 здійснює управління кроковим двигуном монохроматора. Програма дозволяє задавати необхідні спектральні діапазони реєстрації спектру, час накопичення сигналу

в кожному з них і загальне число ітерацій (сканов). Перед цим також визначається застосована робоча область матриці. Перехід між спектральними діапазонами робиться за рахунок точного позиціонування ґраток за допомогою крокового двигуна. Під час повороту ґраток, а також при реєстрації "темного" сигналу оптичний затвор 4 закривається для мінімізації опромінення зразка (у ПЗЗ-матриці також є власний затвор). Для кожного фрейма автоматично виконується віднімання "темного" сигналу і прив'язка по частоті, результати зберігаються у вигляді окремих файлів. При реєстрації відображаються важливі параметри стану матриці: температура матриці і потужність охолодження, поточний номер скана, "світловий" або "темновий" фрейм, напрям обертання крокового двигуна і поточне спектральне положення.

РОЗДІЛ 3. СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ОДНОСТІННИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК З АДСОРБОВАНИМ БІОПОЛІМЕРОМ У ВОДНІЙ СУСПЕНЗІЇ: ВПЛИВ АМІНОКИСЛОТИ ЦИСТЕЇН.

В даному розділі надані результати досліджень спектральних властивостей ОВНТ в водних суспензіях з адсорбованим біополімером однонитковою ДНК (онДНК) при взаємодії з різними амінокислотами, в першу чергу цистеїном. Гібриди ОВНТ з ДНК, в котрих компоненти зв'язані за рахунок нековалентної взаємодії, розчинні у воді та демонструють люмінесценцію в ближньому ІЧ діапазоні (900-2000 нм), при цьому квантовий вихід менше 1 %. Важливим обумовлюючим фактором цього виступають дефекти, що гасять люмінесценцію. Було показано, що молекули, які містять тіольні –SH групи, підвищують квантовий вихід люмінесценції ОВНТ [7]. В структурі цистеїну присутня тіольна група, що обумовлює виконувани цією амінокислотою важливі біологічні функції (див. підрозділ 1.8). Цим пояснюється інтерес до детального вивчення взаємодії цистеїну з ОВНТ спектральними методами. Також було проведене порівняння цистеїна та інших стандартних амінокислот стосовно впливу на люмінесцентні властивості ОВНТ. Було показано, що принципово можливо за рахунок спостереження змін люмінесцентних властивостей ОВНТ проводити детекцію присутності цистеїну та визначати його концентрацію у водному розчині. Крім того, важливим напрямком роботи було дослідження впливу на спостережуваний ефект від додавання цистеїну двох груп факторів, що можуть бути задіяні а) під час приготування суспензій індивідуальних ОВНТ, та б) після приготування (тобто зміна властивостей готової суспензії). До першої групи факторів відносяться ультразвукова обробка та використовуване вагове відношення нанотрубки:біополімер. До другої групи відносяться УФ опромінення суспензії, зміна рН та іонної сили. Всі фактори впливають на ОВНТ, адсорбований біополімер, а також на цистеїн, що додається у суспензію. Зміна цих факторів дозволила керувати залежністю

люмінесценції ОВНТ від концентрації истеїну. Основні результати, що представлені в даному розділі опубліковані в роботах [10-12, 14].

3.1. Люмінесценція та ІЧ поглинання ОВНТ з адсорбованим біополімером в водній суспензії при титруванні цистеїном.

3.1.1. Спектри люмінесценції та ІЧ поглинання суспензії ОВНТ при різних концентраціях цистеїну.

В роботі [10] вперше було показано, що додавання цистеїну до водної суспензії ОВНТ з адсорбованою одонитковою ДНК (онДНК) призводить до зростання інтенсивності люмінесценції ОВНТ. Спектри люмінесценції та ІЧ поглинання суспензії при різних молярних концентраціях цистеїну показані на рис. 3.1. Методику отримання гібридів ОВНТ:ДНК у водній суспензії описано в пункті 2.1.3.

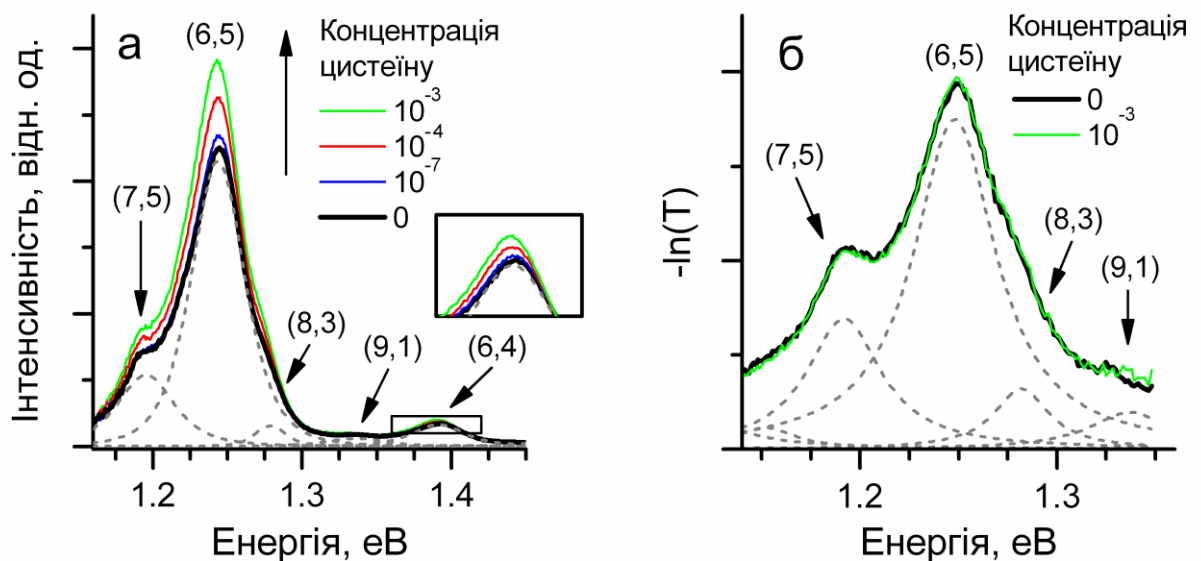


Рис. 3.1. Спектри люмінесценції (а) та ІЧ поглинання (б) ОВНТ при різних концентраціях цистеїну в суспензії. Пунктиром зазначені смуги, що відповідають ОВНТ різних хіральностей [10]. На вставці крупніше показані зміни з концентрацією для смуги ОВНТ (6,4).

Для отримання різних концентрацій цистеїну у водній суспензії ОВНТ виконувалось титрування. У малий об'єм суспензії (400 мкл) окремими порціями додавався водний розчин цистеїну. Вважалося, що цистеїн

накопичується в суспензії, результуюча концентрація цистеїну після i -ої добавки розраховувалася згідно з формулою

$$C_i = \frac{\sum_{j=1}^i c_j v_j}{V_{susp.} + \sum_{j=1}^i v_j} \quad (3.1)$$

де c_j , v_j – відповідно молярна концентрація та об'єм доданих порцій водного розчину цистеїну, $V_{susp.}$ – початковий об'єм суспензії ОВНТ. При такому розрахунку враховувалось збільшення об'єму зразка. Для того, щоб кожного разу забезпечувати необхідну концентрацію цистеїну в суспензії мінімальними за об'ємом добавками v_j (2-5 мкл), був приготований набір водних розчинів цистеїну з різними c_j (від 10^{-6} до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Кінцева концентрація цистеїну в суспензії по порядку величини визначалася максимальною концентрацією вихідного водного розчину цистеїну, сума всіх v_j не перевищувала 7 % від початкового об'єму суспензії.

При титруванні концентрація цистеїну змінювалась у межах 10^{-8} – 10^{-3} моль/л. Після кожної добавки суспензія перемішувалась і через деякий час (до 10 хв.) реєструвався спектр люмінесценції. Установка та процес реєстрації детально описані в пункті 2.2.1. Слід відмітити, що час реєстрації одного спектру складав 2 хв., всі довжини хвиль реєструвались одночасно за рахунок використання ПЗЗ-матриці.

Спектри люмінесценції суспензії ОВНТ:онДНК при різних концентраціях цистеїну показані на рис. 3.1а. Для нанотрубок, синтезованих методом СоМоСАТ [115], (див. пункт 2.1.1) у наведеному спектральному діапазоні спостерігається декілька смуг люмінесценції, які відповідають напівпровідниковим ОВНТ різної хіральності. Найбільшу інтенсивність має смуга, віднесена до ОВНТ (6,5), що відповідає як розподілу ОВНТ за хіральностями при синтезі, так і резонансним умовам збудження. Смуга (7,5) спостерігається в спектрі початкової суспензії як „плече” на більш інтенсивній смузі (6,5) вже у початковому спектрі. Також добре розділена смуга ОВНТ (6,4). Присутні також інші, більш слабкі смуги, відповідні до

ОВНТ (8,3), (9,1) і (5,4). На рис. 3.1б показані спектри поглинання суспензії ОВНТ при нульовій і максимальній (10^{-3} моль/л) концентрації цистеїну в спектральному діапазоні 1.15-1.35 eV, де спостерігаються смуги, відповідні до ОВНТ хіральностей (7,5) та (6,5), а також слабкі смуги ОВНТ (8,3) та (9,1). З спектрів поглинання був віднятий експоненціальний фон пов'язаний з плазмонними збудженнями в металічних ОВНТ [20, 46] (див. пункт 1.4.1).

Хоча основною метою було виявлення змін люмінесценції ОВНТ, також важливо було порівняти спектри поглинання ОВНТ при умові додавання цистеїну, в тому числі з методичної точки зору, оскільки перепоглинання опосередковано впливає на спостережувану люмінесценцію. З даних на рис. 3.1б випливає, що додавання цистеїна не вплинуло на спектральне положення смуг поглинання ОВНТ, їх спектральну напівширину та інтенсивність. Крім того, не було зареєстровано змін поглинання на довжині хвилі 532 нм, що використовувалась для збудження люмінесценції. При цьому з спектрів на рис. 3.1а видно, що поступове додавання цистеїну викликає збільшення інтенсивності смуг люмінесценції ОВНТ. Ці спостереження вказують на те, що по-перше, цистеїн впливає безпосередньо на люмінесценцію ОВНТ (не опосередковано через зміну поглинання), по-друге, що вплив цистеїну подібний до опублікованого раніше [7] для інших тіольних сполук – за його додавання квантовий вихід люмінесценції ОВНТ збільшується. Чисельні оцінки дали відносне зростання інтенсивності максимуму спектру люмінесценції та квантового виходу на 28 % (обчислено як $(I(10^{-3})/I(0) - 1) * 100\%$, де $I(C_i)$ – інтенсивність максимуму люмінесценції при концентрації цистеїну C_i).

3.1.2. Вплив цистеїну на люмінесценцію ОВНТ різних хіральностей.

Було також проведено більш детальний аналіз люмінесценції та впливу на неї цистеїну, а саме, для спектрів при різних концентраціях цистеїну було виконано розкладання на смуги, що відповідають ОВНТ певної хіральності. Дані смуги показані для спектру без додавань цистеїну на рис. 3.1а (з

зазначенням індексів хіральності у дужках). При апроксимації спектрів сумою тільки функцій Лоренца або тільки функцій Гаусса виявилось, що така апроксимація не дає розрахунковий спектр, що був би близьким до експериментального. Всі смуги мають форму, що є перехідною між функцією Гаусса та Лоренца. Це пов'язано як із проявом у люмінесценції ОБНТ однорідного та неоднорідного розширення, так і з кінцевою напівшириною апаратної функції спектрометра. При геометричній ширині вхідної щілини 0.15 спектральна напівширина апаратної функції складала 8-9 меВ, що приблизно у 3-5 разів менше за отриману спектральну напівширину смуг люмінесценції (30-50 меВ). Достатньо широка вхідна щілина була застосована для прискорення процесу реєстрації спектрів.

У розрахунках для опису смуг люмінесценції використовувались функції Log^N (тобто функція Лоренца у раціональному степені N), загальна формула:

$$I = I_{\max} \left(\frac{\Delta^2 / 4(\sqrt[N]{2} - 1)}{(\omega - \omega_{\max})^2 + \Delta^2 / 4(\sqrt[N]{2} - 1)} \right)^N \quad (3.2)$$

Тут I_{\max} – інтенсивність (відносні одиниці), ω_{\max} – енергія максимуму (еВ), Δ – напівширина (еВ). Саме параметр N визначає форму смуги. Взагалі, у спектроскопії широко використовуються функції Фохта, у тому числі при обробці експериментальних спектрів люмінесценції ОБНТ [40], але в ході даної роботи емпірично було доведено, що використання функцій Log^N замість функцій Фохта (для обчислення яких необхідне інтегрування) дає задовільні результати та фактично однаковий розрахунковий спектр. Це справедливо тому що функція Log^N (функція Стюдента) має певні властивості, що роблять її подібною до функції Фохта – при зміні параметру N плавно змінюється співвідношення внесків функцій Гауса та Лоренца. При $N=1$ функція Log^N еквівалентна функції Лоренца, а при $N \rightarrow \infty$ (а фактично при $N > 100$) – функції Гауса. Інші значення дають функцію, по-перше, проміжну між двома крайніми випадками, по-друге, ця функція дуже близька до

функції Фохта з певними параметрами. Параметр N складав 2–6 для різних смуг (більші величини з цього інтервалу для більш вузьких або слабких смуг). На рис. 3.2. точками показана функція Lor^N при $N=2.5$, котра застосовувалась для опису найбільш інтенсивної смуги люмінесценції у спектрах (ОВНТ (6,5)), а лінією показана апроксимація функцією Фохта.

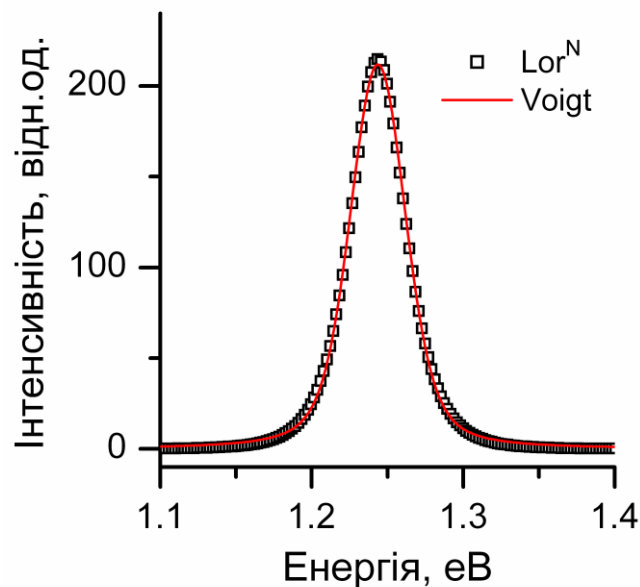


Рис. 3.2. Порівняння функції Lor^N при $N=2.5$ та функції Фохта. За апроксимації функцією Фохта $R^2=0.9993$ (отримано методом найменших квадратів). Розбіжність по інтенсивності не перевищувала 2 %.

Слід зазначити, що обробка сумою функцій Lor^N застосовувалась виключно для більш точного опису експериментальних спектрів, а не для аналізу форми спектральних смуг ОВНТ. При обробці наборів спектрів, отриманих при титруванні, форма смуг визначалась для спектру вихідної суспензії. Визначені оптимальні параметри N далі були фіксованими при обробці спектрів для інших концентрацій добавок.

Аналізу підпадали перш за все відносні зміни параметрів смуг (окрім форми), викликані додаванням у суспензію цистеїну. Було виявлено, що спектральне положення та напівширина усіх смуг, сума яких описує спектр люмінесценції, практично не залежить від концентрації цистеїну (з точністю 2-3 %), а змінюється лише інтенсивність. За рахунок цього проста оцінка впливу цистеїну на люмінесценцію ОВНТ по зростанню інтенсивності

максимуму спектра дала фактично такі ж результати (при концентрації 10^{-3} моль/л), як і більш детальна побудова концентраційної залежності інтегральної інтенсивності смуги (6,5), котру наведено на рис. 3.3.

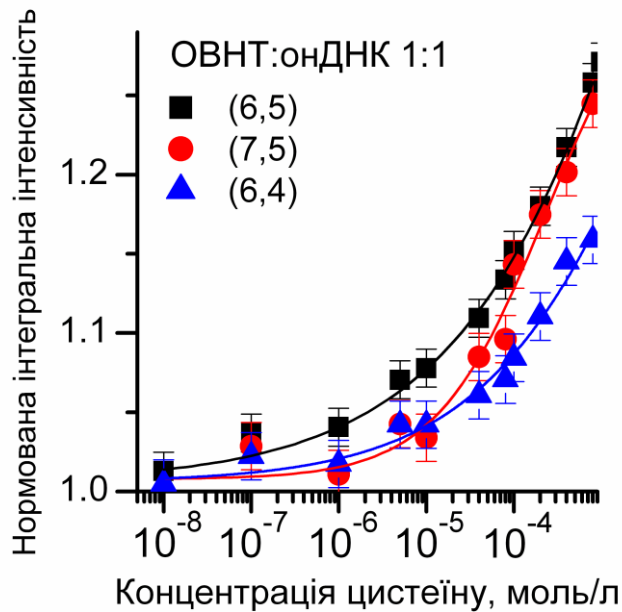


Рис. 3.3. Залежності нормованої інтегральної інтенсивності смуг ОВНТ (6,5), (7,5) та (6,4) від концентрації цистеїну у суспензії ОВНТ:онДНК [10].

На рис. 3.3. показані також залежності для двох інших смуг, (7,5) та (6,4). При побудові кожної залежності нормування робилося на інтегральну інтенсивність відповідної смуги в спектрі люмінесценції суспензії ОВНТ без добавок цистеїну. Похибки визначення нормованої інтегральної інтенсивності для смуг (6,5) та (6,4) приблизно однакові, незважаючи на істотно різну абсолютну інтенсивність цих смуг (див. рис. 3.1а). Це пов'язано з тим, що квантова ефективність приймача (ПЗЗ-матриця) в 4 рази вище на довжині хвилі ~ 900 нм (смуга (6,4)) в порівнянні з ~ 1000 нм (смуга (6,5)). Для усіх концентраційних залежностей використана логарифмічна шкала по осі абсцис і лінійна – по осі ординат (напівлогарифмічний масштаб). Це обумовлено тим, що тільки концентрації змінюються істотно (на 5 порядків).

Через побудовані таким чином експериментальні значення нормованої інтенсивності проводилися апроксимуючі функції виду

$$I(C)/I(0) = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + (C/x_0)^p} \quad (3.3)$$

Тут I – інтенсивність (або інтегральна інтенсивність), C – концентрація (незалежна величина), A_1 , A_2 , x_0 та p – параметри. Це 4-параметрична логістична функція, один з видів сигмоїдальних (S-образних) функцій, які використовуються при аналізі відгуку певної системи від концентрації добавок (криві титрування, англ. *dose-response curves* [122]). Ці функції можуть бути задіяні і в тому випадку, якщо відгук системи на добавки – це зміна інтенсивності люмінесценції [123].

Зміст параметрів використаних сигмоїдальних функцій проілюстровано на рис. 3.4.

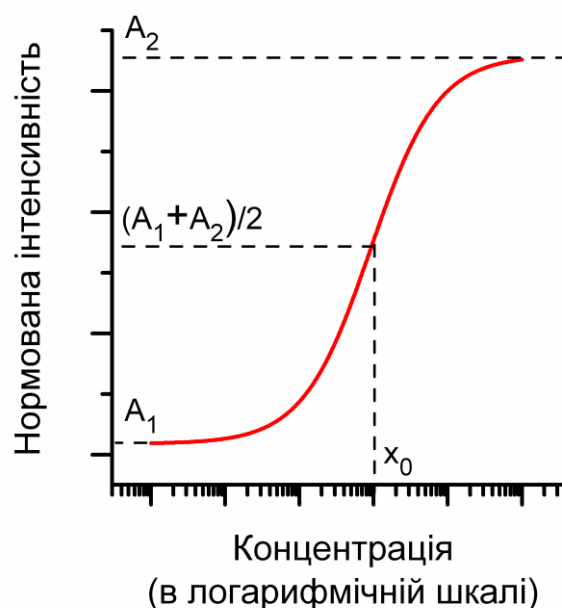


Рис. 3.4. Сигмоїдальна функція з параметрами $A_1=1$, $A_2=1.33$, $p=0.95$, $x_0=10^{-5}$.

Загальною властивістю сигмоїдальних функцій є наявність двох горизонтальних асимптот (плато), ординати яких визначаються параметрами A_1 та A_2 . Якщо $A_2 > A_1$, як у наведеному випадку, має місце зростання відгуку зі збільшенням концентрації. Також, для побудованої у напівлогарифмічному масштабі функції присутня лінійна ділянка. Положення її середини по осі концентрацій та нахил до цієї осі визначаються параметрами x_0 і p [122]. Отримані параметри апроксимуючих функцій, що були застосовані для опису титрування, більш детально обговорюються в інших пунктах.

Спостерігалися відмінності між концентраційними залежностями для трьох аналізованих смуг. Для ОВНТ хіральності (6,4) спостерігався менший

приріст інтенсивності люмінесценції для кожної концентрації цистеїну в порівнянні з ОВНТ (6,5). Так, при концентрації 10^{-3} моль/л приріст інтегральної інтенсивності смуги (6,5) 27 %, а (6,4) – тільки 17 %. Для смуги (7,5) ситуація складніша, при початкових концентраціях спостерігався досить великий розкид точок, а в діапазоні 10^{-4} – 10^{-3} моль/л залежність інтегральної інтенсивності від концентрації близька до тієї, що отримана для смуги (6,5).

Відмінності між концентраційними залежностями (здебільшого для смуг (6,5) та (6,4)) пов'язувались в першу чергу з різним покриттям біополімером (однониткова ДНК) поверхні відповідних нанотрубок в водній суспензії. онДНК виступає функціоналізуючим біополімером, у процесі ультразвукової обробки вона адсорбується на ОВНТ, ізолює певну частину її поверхні, та утримує ОВНТ від агрегації у жгути – саме це дозволяє отримати водну суспензію ОВНТ [5, 90]. Суттєво, що ДНК з однією й тією ж самою структурою (послідовністю нуклеотидів) при ультразвуковій обробці може по-різному адсорбуватись на поверхню ОВНТ різних хіральностей [99]. При цьому саме ОВНТ з малими діаметрами були функціоналізовані ДНК першими, а вже потім це ставалось для ОВНТ з більшими діаметрами. Селективність до хіральності проявлялась також для геномної ДНК з „випадковою” послідовністю нуклеотидів [101].

Скоріш за все, отримане біополімерне покриття ОВНТ перешкоджає доступу молекул цистеїну до дефектів, що гасять люмінесценцію ОВНТ. При додаванні у суспензію цистеїну його молекули можуть або адсорбуватись на відкриту поверхню та наближатись до дефектів, або не досягати поверхні та потрапляти на адсорбовану ДНК. В проведених експериментах не спостерігалось змін спектрального положення та напівширини смуг люмінесценції при титруванні цистеїном. Це свідчить про те, що у даному випадку цистеїн сам по собі не впливає істотно на адсорбовану на ОВНТ онДНК, не змінює її конформацію (що призводило б до змін ефективної локальної діелектричної проникності та спектральних зсувів, див. пункт 1.4.2). Через це в даній роботі вплив цистеїну на люмінесценцію пов'язується

безпосередньо з його взаємодією з ОВНТ та дефектами. Також передбачається, що для спостереження спектральних змін необхідна можливість наближення молекул цистеїну до дефектів. З спостережених відмінностей між залежностями, показаними на рис. 3.3, можна зробити припущення, що додавання цистеїну буде слабкіше впливати на люмінесценцію тих ОВНТ, на яких менше вільної поверхні та „відкритих” для зовнішнього впливу дефектів.

Таким чином, за допомогою титрування з реєстрацією люмінесценції показано, що амінокислота цистеїн, яка має тільки бокову групу, збільшує інтенсивність та квантовий вихід люмінесценції ОВНТ у водній суспензії. Описані в даному підрозділі методики (титрування, отримання та обробка спектрів люмінесценції, побудова та апроксимація концентраційних залежностей) застосовувались також і надалі.

3.2. Селективність впливу цистеїну на люмінесценцію ОВНТ: титрування суспензій ОВНТ:онДНК різними амінокислотами.

Наступною очевидною задачею було визначення впливу на люмінесценцію ОВНТ інших стандартних амінокислот для порівняння з цистеїном. У рамках цієї задачі проводилися подібні вже описаним для цистеїну експерименти по титруванню суспензій ОВНТ:онДНК різними амінокислотами з реєстрацією люмінесценції (аналогічно до підрозділу 3.1).

Відносне зростання інтенсивності люмінесценції ОВНТ при титруванні різними амінокислотами наведено на рис. 3.5.

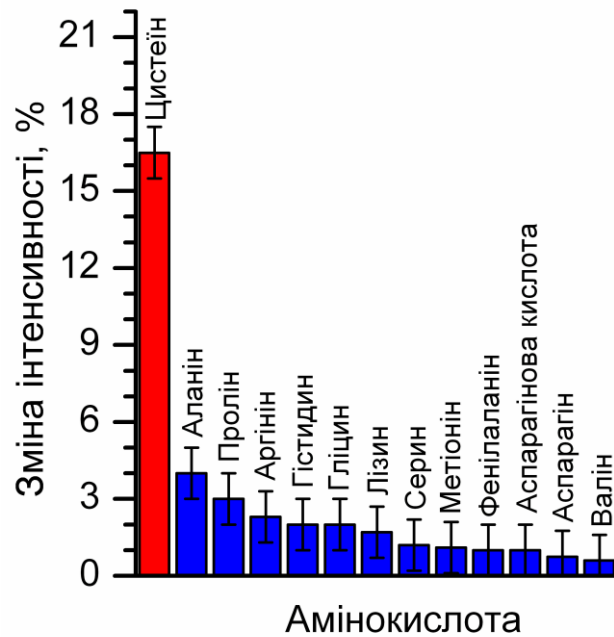


Рис. 3.5. Відносна зміна інтенсивності люмінесценції ОБНТ (6,5) у суспензії ОБНТ:оnДНК при концентрації наведених амінокислот 10^{-4} моль/л [12].

Слід зазначити, що зростання інтенсивності наведене при концентрації вказаних амінокислот 10^{-4} моль/л. Ця концентрація (а не максимальна при титруванні цистеїном 10^{-3} моль/л) була встановлена з двох причин: по-перше, обмежена розчинність деяких амінокислот у воді не давала можливості перевищити таку результуючу концентрацію в суспензії малими добавками (фенілаланін), по-друге, фізіологічна концентрація цистеїну близька до 10^{-4} моль/л [124], що мотивує порівняння при цій концентрації.

Спочатку необхідно було встановити, чи можуть впливати люмінесценцію ОБНТ аміно- та карбоксильні групи, які присутні у структурі всіх амінокислот. Наприклад, розрахунки показували два варіанта взаємодії аміногрупи з поверхнею ОБНТ (через нерозділену електронну пару або через атом водню) [125]. Запропонована в роботі [107] модель також передбачала адсорбцію лізину та гліцину на ОБНТ через взаємодію з аміногрупами. Тому для виконання порівняння передусім були випробувані такі амінокислоти як лізин і аспарагінова кислота, що містять в структурі по дві аміногрупи і карбоксильні групи відповідно (одна група приєднана до α -атому вуглецю, інша входить до складу радикала/бічної групи). Якщо припустити, що

цистеїн впливає на люмінесценцію ОВНТ через аміно- або карбоксильну групу, то лізин і аспарагінова кислота, в яких фактично присутні тільки такі групи, також повинні були б істотно збільшити інтенсивність люмінесценції. Проте цього не спостерігалось – величина зростання для цих двох амінокислот склала 1-2 % (див. рис. 3.5). Тому був зроблений висновок, що саме бічна група, унікальна для кожної амінокислоти, впливає на люмінесценцію ОВНТ.

Далі було виконано порівняння з іншими амінокислотами, які можуть бути класифіковані саме за властивостями бічної групи. Обрані для порівняння амінокислоти представляють різні підгрупи: ароматичні (фенілаланін), полярні (цистеїн, гліцин, пролін, аспарагін, серин), заряджені при рН7 (аспарагінова кислота, лізин, аргінін, гістидин), аліфатичні (валін, аланін, метіонін). Структури даних амінокислот в цвіттеріонній формі показані на рис. 3.6.

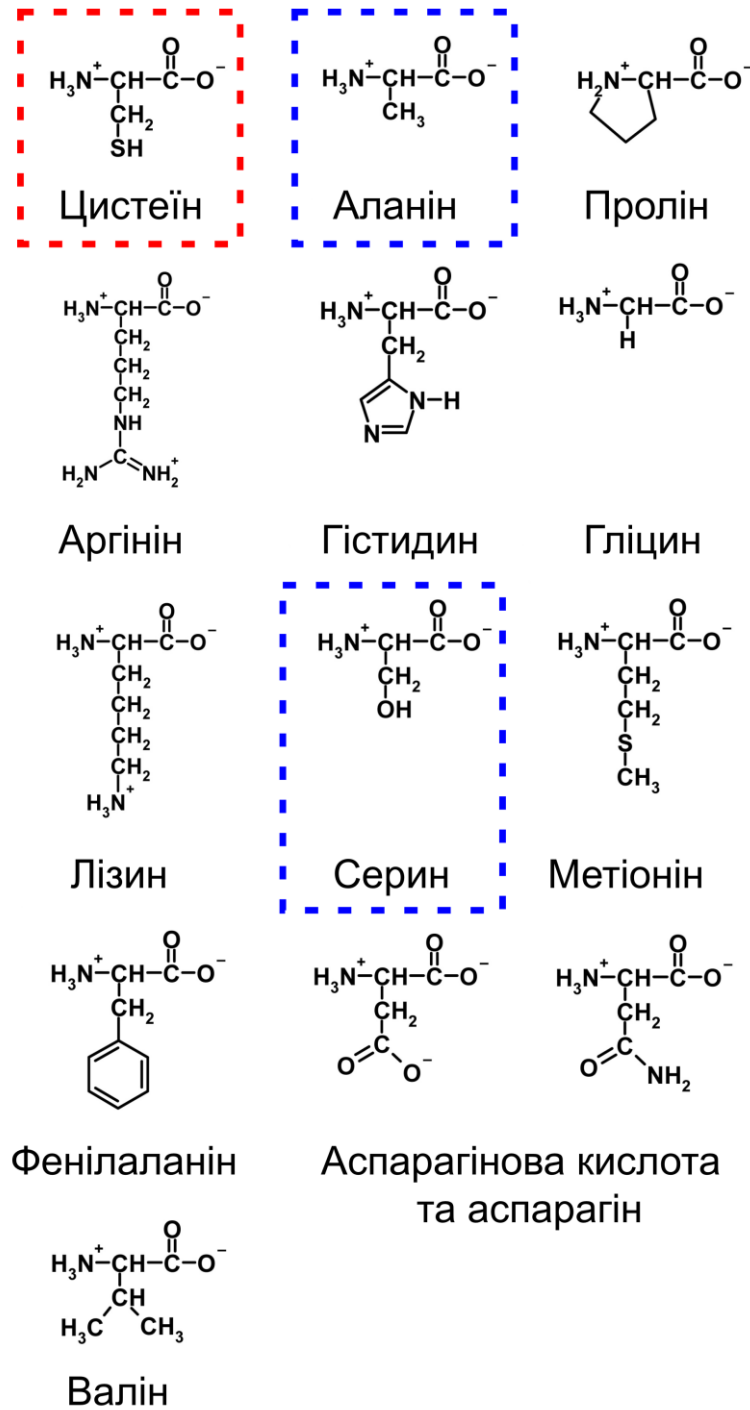


Рис. 3.6. Структури амінокислот у цвіттерійній формі, якими виконувалось титрування для порівняльного аналізу зростання інтенсивності люмінесценції ОВНТ у водній суспензії. Пунктиром відокремлено цистеїн, а також дві амінокислоти, що структурно відрізняються від нього на 1 атом.

Деякі з апробованих амінокислот структурно близькі до цистеїну (аланін, серин, метіонін), інші мають у структурі заряджені групи та можуть, аналогічно до цистеїну, брати участь у окисно-відновних реакціях (аргінін,

гістидин, серин) або реакціях з переносом протону (аспарагінова кислота, лізин).

З діаграми на рис. 3.5 витікає, що додавання усіх амінокислот за винятком цистеїну призводить до невеликого за величиною зростання інтенсивності люмінесценції ОВНТ (не більш, ніж на 4 % від початкової інтенсивності). Для більш детального аналізу були побудовані концентраційні залежності нормованої інтегральної інтенсивності смуги ОВНТ (6,5), отримані з експериментів з амінокислотами гліцин, аланін, пролін, лізин, котрі показані на рис. 3.7.

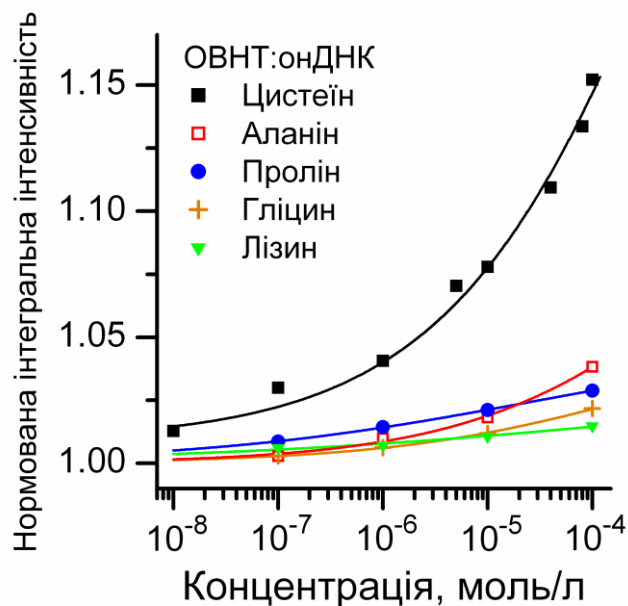


Рис. 3.7. Залежності нормованої інтегральної інтенсивності смуги ОВНТ (6,5) отримані при титруванні суспензії ОВНТ:онДНК амінокислотами аланін, пролін, лізин, гліцин. Залежність для цистеїну показана для порівняння [12].

З цих концентраційних залежностей виходить, що хоча загальне зростання при 10^{-4} моль/л для вказаних амінокислот невелике, інтенсивність послідовно (без „стрибків”) збільшується при підвищенні концентрації кожної з цих амінокислот в суспензії (від 10^{-8} до 10^{-4} моль/л). Таким чином, спостережуване для амінокислот зростання інтенсивності люмінесценції ОВНТ швидше за все не пов'язане з істотними експериментальними помилками (які б призводили до випадкових змін в обидві сторони).

Передбачається, що принципово зростання люмінесценції викликане безпосередньо взаємодією ОВНТ з амінокислотами. Згідно з розрахунками [106] (див. підрозділ 1.7) найбільша енергія взаємодії між ОВНТ хіральності (6,6) і однією молекулою амінокислоти була для заряджених (гістидин, аргінін, лізин) або ароматичних (фенілаланін) амінокислот, $-30 - -45$ кДж/моль. Для цистеїну енергія взаємодії -20 кДж/моль. Також з цієї роботи виходить, що частка адсорбованих з води на ОВНТ молекул не корелює строго з обчисленою енергією взаємодії ОВНТ-амінокислота через істотний вплив взаємодії між самими молекулами амінокислот. Проте, швидше за все, в нашому випадку можна нехтувати такими міжмолекулярними взаємодіями, тому що концентрація амінокислот набагато менше – концентрація 10^{-4} при якій порівнювався приріст інтенсивності люмінесценції ОВНТ в суспензії в ~ 1700 разів менше, ніж використана в розрахунках в статті [106].

Було детально розглянуто вплив на люмінесценцію ОВНТ структурно близьких до цистеїну амінокислот: аланін, серин, метіонін. Величина енергії взаємодії для них близька до обчисленої для цистеїну, а частка адсорбованих молекул найбільша для метіоніну [106]. З наших експериментів витікає проте, що вплив цих трьох амінокислот на люмінесценцію істотно відрізняється від цистеїну (див. рис. 3.5.): інтенсивність люмінесценції ОВНТ зростає на 16 % випадку додавання цистеїну, на 4% для аланіну, і на 2 % для серину та метіоніну. З цього можна зробити висновок, що сама по собі адсорбція не є вичерпною причиною/механізмом спостережуваного зростання люмінесценції у випадку цистеїну. Структура та полярність бічної групи, або присутність у ній атому сірки (двохвалентного, з двома нерозділеними електронними парами) також не пояснюють спостережуване зростання люмінесценції. Наприклад, в структурі метіоніну присутній атом сірки, до якого приєднана метильна група, а єдина відмінність цистеїну та серину – у структурі серину присутня гідроксильна $-OH$ група, а в структурі цистеїну тіольна $-SH$.

Таким чином, окрім важливого методичного і прикладного аспекту, порівняння дії різних амінокислот на люмінесценцію може допомогти визначити деякі деталі механізму дії цистеїну. З явно більшого приросту люмінесценції для цистеїну в порівнянні з серином, найбільш структурно близькою амінокислотою, витікає, що для дії на люмінесценцію важливими виявляються не лише структурні, але й хімічні властивості амінокислот. У разі цистеїну як тіольної сполуки це окисно-відновна активність і можливість утворення димерів за рахунок міжмолекулярного S–S зв'язку. Схема такої реакції $R-SH + HS-R \rightarrow R-S-S-R + 2H^+ + 2e^-$ (див. підрозділ 1.8). Відновник цистеїн (зазначений як R–SH) окислюється до цистину (R–S–S–R), а окисник (кисень у воді або кисневмісні групи приєднані до ОВНТ) відновлюється за рахунок приєднання виділених протонів та електронів. У роботі [126] було показано, що вуглецева поверхня фактично виступає каталізатором цієї реакції, і без ОВНТ з дефектами (кисневмісними групами) зниження вмісту відновленої форми тіолів R–SH за рахунок окисно-відновної реакції сильно сповільнюється. Авторами у [126] був зроблений висновок про те, що первинна реакція відбувається саме між приєднаною до ОВНТ кисневою групою –O–O–H [31] і тіолвмісною речовиною, причому кисень, що відокремився, може також вступати в реакцію. Видалення приєднаних до вуглецевого остову кисневмісних груп було показане також в роботі [127]. Слід уточнити, що з проведених експериментів по люмінесценції ще не можна зробити висновок про те, чи обов'язково потрібен розрив ковалентного зв'язку з приєднаними кисневмісними групами [31] для нейтралізації їх „негативного” впливу на люмінесценцію ОВНТ.

Слід відмітити, що окрім цистеїну, деякі з задіяних у описуваних експериментах амінокислот також мають відновні властивості. Це перш за все аргінін та гістидин. Їх енергії взаємодії з ОВНТ, згідно з [106], складають -45 та -30 кДж/моль відповідно, що навіть більше за абсолютною величиною, ніж для цистеїну (як і розрахункова частка адсорбованих молекул). Тим не

менше, вони не дають подібного до цистеїну зростання інтенсивності люмінесценції ОВНТ. Як показано на рис. 3.5., для аргініну та гітидину величина зростання невелика та складає ~2 %. Такий же самий або менший ефект давали для амінокислот гліцин, пролін, фенілаланін.

Загалом, з проведеного порівняння витікає, що механізм впливу інших амінокислот (всіх крім цистеїну) не пов'язаний з прямим впливом на дефекти, що гасять люмінесценцію [12]. Невелике зростання люмінесценції ОВНТ при додаванні цих амінокислот можна пояснити їх адсорбцією на поверхню ОВНТ, що зменшую частку вільної поверхні ОВНТ та покращує ізоляцію поверхні від води та розчиненого кисню. Доведено, що при великих концентраціях амінокислоти самі по собі можуть бути використані для ізоляції ОВНТ та отримання суспензії [107].

Важливо, що вплив цистеїну у всякому разі на якісному рівні подібний до впливу інших тіолвмісних сполук [7] та скоріше обумовлений хімічними властивостями цієї амінокислоти. З рис. 3.7 витікає, що зростання при додаванні у суспензію ОВНТ цистеїну більше, ніж для інших амінокислот, причому починаючи з найменших концентрацій (10^{-7} моль/л). При даній концентрації цистеїну у суспензії, згідно з грубими оцінками, на ОВНТ довжиною 500 мкм прийдеться 10-100 молекул амінокислоти – цього занадто мало для збільшення ізоляції поверхні ОВНТ. Це також опосередковано підтверджує, що вплив цистеїну „точковий”, пов'язаний з його взаємодією з дефектами нанотрубок. Навіть малої кількості дефектів, що гасять люмінесценцію (близько 10 на 400 нм довжини нанотрубки [7, 31]), достатньо для суттєвого зменшення її інтенсивності, відповідно, нейтралізація їх дії може викликати спостережуване зростання.

3.3. Використання люмінесценції ОВНТ для детекції цистеїну та визначення його концентрації.

Визначення вмісту цистеїну є досить важливою проблемою в області біохімії та фармакології. Основні функції цієї амінокислоти наведені в

підрозділі 1.8, вони пов'язані з наявністю тіольної групи в структурі. Існують і інші важливі споріднені цистеїну сполуки : гомоцистеїн (небілкова амінокислота, існує у вільному виді), ацетилцистеїн (використовується як ліки). Аномальний (низький) вміст цистеїну може бути супутнім чинником важких захворювань [128].

Результати, викладені в підрозділі 3.2, показують селективність дії цистеїну на люмінесценцію ОВНТ серед амінокислот, завдяки тому що це єдина амінокислота, що містить тіольну $-SH$ групу. Передбачається, що механізм посилення інтенсивності люмінесценції ОВНТ у присутності цистеїну пов'язаний з його окисно-відновною реакцією. У даному підрозділі показано, що зміну інтенсивності люмінесценції ОВНТ при додаванні цистеїну принципово може бути використано для детекції і визначення концентрації цієї амінокислоти у водному розчині [11].



Рис. 3.8. Залежність нормованої інтенсивності смуги люмінесценції ОВНТ (6,5) від концентрації цистеїну в діапазоні, що відповідає фізіологічним концентраціям для чоловіків та жінок [11].

На рис. 3.8 показана концентраційна залежність інтенсивності смуги ОВНТ (6,5) для суспензії ОВНТ:онДНК (див. пункт 3.1.1). Слід зазначити, що на цьому малюнку діапазон концентрацій більш вузький, але логарифмічний масштаб збережений. Крім того, штрихуванням показані

діапазони нормальних фізіологічних концентрацій цистеїну для чоловіків і жінок. Конкретні цифри і діапазони узяті із статті [124]. Також показана лінійна апроксимація експериментальних значень нормованої інтенсивності смуги ОВНТ (6,5), що були отримані після обробки спектрів люмінесценції суспензії з різною концентрацією цистеїну. Апроксимація проводилася по точках, що потрапляють в діапазон від $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л до фінальної концентрації 10^{-3} моль/л. З рис. 3.8 видно, що в наведеному вузькому діапазоні концентрацій лінійна апроксимація досить точно описує експериментальні значення, відхилення не перевищує ± 1.5 % та лінійна ділянка залежності повністю перекриває діапазони фізіологічних концентрацій. Крім того, зміни інтенсивності люмінесценції, що перевищують можливі експериментальні похибки, починаються при набагато меншій концентрації (близько 10^{-6} моль/л).

Лінійність зміни інтенсивності люмінесценції ОВНТ від логарифму концентрації цистеїну саме у діапазоні фізіологічних концентрацій полегшує його детекцію та визначення концентрації у водному розчині. В цьому аспекті отримана залежність навіть більш зручна, ніж деякі описані в літературі для сенсорів цистеїну на основі барвників. Наприклад, в роботі [110] метод детекції забезпечував велику чутливість (1 мкмоль/л) але лінійність залежності виконувалась тільки до концентрації 50 мкмоль/л, що свідчить про обмежений робочий діапазон. Трансформація спектрів ОВНТ більш проста в порівнянні з барвниками – збільшується тільки інтенсивність смуг люмінесценції, усі інші параметри (напівширина, спектральне положення) не змінюються, як і спектр поглинання (див. пункт 3.1.1). Також спостерігалася досить швидка „реакція” люмінесценції ОВНТ при титруванні – показано, що спектр стабілізувався вже через ~5 хв. після кожного додавання цистеїну (для барвників цей час встановлення рівноваги міг досягати десятків хвилин [110, 111]). Інші переваги люмінесценції ОВНТ перераховувалися в пункті 1.4.1 – вузькі смуги (напівширина десятки меВ), які спостерігаються далеко від лінії збудження, відсутність фонового

світіння. За певних умов, в якості реєстрованої величини можна використати не лише інтенсивність однієї смуги люмінесценції ОВНТ (наприклад, смуги ОВНТ з найбільшим вмістом в зразку), але і відношення інтенсивності різних смуг (див. далі підрозділ 4.1). Недоліки методу – це передусім складність водної суспензії ОВНТ:ДНК як чутливого елемента сенсора. В цю систему входять взаємодіючі компоненти ОВНТ, ДНК, вода, розчинений кисень, цистеїн. Крім того, застосована методика приготування суспензії нанотрубок з довгою нативною ДНК (включає використання ультразвукової обробки, ультрацентрифугування) не може забезпечити повної відтворюваності отримуваних зразків та відповідно реєстрованих змін люмінесценції. З іншого боку, наявність багатьох компонентів у складі суспензії передбачає високу варіативність властивостей гібридів ОВНТ:ДНК, з чого можна мати певні практичні переваги, як показано далі.

3.4. Люмінесценція ОВНТ при різних умовах приготування суспензій та УФ опроміненні.

Як було показано в підрозділі 3.3, зміна люмінесцентних властивостей ОВНТ може бути застосована для детекції присутності цистеїну у водному розчині. В даному підрозділі проаналізовані фактори, що дозволяють керувати залежністю люмінесценції ОВНТ від концентрації цистеїну. Усі дані фактори можна умовно розбити на дві підгрупи: фактори приготування гібридів ОВНТ з ДНК у водній суспензії, і фактори, які можуть бути задіяні вже після її приготування. До перших відноситься використовуване вагове співвідношення ОВНТ та ДНК, метод ультразвукової обробки (див. пункти 2.1.2 та 2.1.3). До других – УФ опромінення і зміна рН суспензії. Перераховані фактори можуть впливати безпосередньо на ОВНТ, на процес адсорбції ДНК на ОВНТ, на вже адсорбовану ДНК, а також на властивості цистеїну. Слід зазначити, що усі результати в цьому підрозділі наведені для водних суспензій ОВНТ з одонитковою ДНК (отриманою з нативною двонитковою ДНК).

3.4.1. Вплив цистеїну на люмінесценцію ОВНТ у водних суспензіях, що різняться ваговим співвідношенням ОВНТ:ДНК.

В даному пункті розглядаються результати для випадку, коли єдиним змінним параметром при приготуванні суспензій ОВНТ було задіяне вагове співвідношення ОВНТ:ДНК. Воно складало 1:1 та 1:0.5 та надалі використовувалось для позначення приготованих суспензій. Слід підкреслити, що це вагове співвідношення ОВНТ:ДНК перед процесом ультразвукової обробки та ультрацентрифугування, тобто перед приготуванням суспензії (див. пункт 2.1.3). В даному випадку використовувалась ультразвукова обробка методом „bath” за якої адсорбція ДНК на ОВНТ у всякому разі ближче до спонтанної ніж за більш інтенсивної обробки методом „tip”.

В першу чергу було проаналізовано, як позначається різниця у співвідношенні ОВНТ та ДНК на спектрах суспензій без добавок цистеїну. На рис. 3.9 показані спектри люмінесценції та поглинання у ближньому ІЧ діапазоні суспензій ОВНТ:ДНК 1:1 та ОВНТ:ДНК 1:0.5.

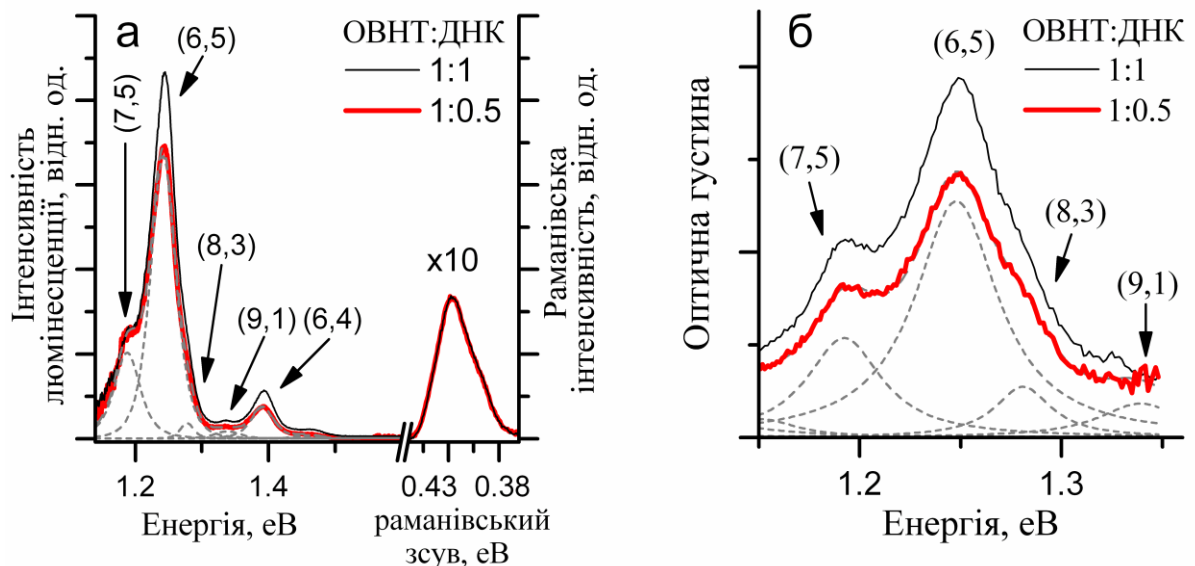


Рис. 3.9. Спектри люмінесценції (а) та поглинання у ближньому ІЧ діапазоні (б) суспензій з різним співвідношенням ОВНТ:ДНК, 1:1 та 1:0.5 (для останньої суспензії наведені смуги окремих ОВНТ). Для нормування спектрів люмінесценції використаний зареєстрований одночасно з люмінесценцією спектр раманівського розсіяння води у діапазоні, що відповідає валентним О–Н коливанням (раманівський зсув $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$) [11].

Як впливає з даних на рис. 3.9, спектри поглинання суспензій ОВНТ:ДНК 1:1 та ОВНТ:ДНК 1:0.5 мають різні інтенсивності. Це свідчить про те, що в цих двох суспензіях було отримано різний вміст індивідуальних нанотрубок. Аналіз спектрів поглинання для визначення вмісту індивідуальних ОВНТ після дисперсії джгутів є досить поширеним методом [90, 129]. В даному випадку природно припустити, що більша кількість біополімера забезпечує функціоналізацію і розчинність більшої кількості ОВНТ. Також важливо відмітити, що інтенсивності в отриманих спектрах поглинання відрізняються на ~30–40 % (для найбільш інтенсивних смуг (7,5) та (6,5)), у той час як маси ДНК відрізнялися в 2 рази, і всі інші параметри приготування співпадали. Це може бути ознакою того, що в суспензії ОВНТ:ДНК 1:0.5 на отриманих індивідуальних ОВНТ менше адсорбованого біополімера, ніж на відповідних ОВНТ в другій суспензії [11]. Опосередковано це також підтверджується тим фактом, що дві суспензії демонстрували різну стабільність при зберіганні. Так, через 4 місяці зберігання суспензії ОВНТ:ДНК 1:0.5 в ній з'явився видимий незброєним оком осад (реагредовані в джгути ОВНТ), на відміну від суспензії ОВНТ:ДНК 1:1.

Спектри люмінесценції на рис. 3.9 також демонструють різну інтенсивність. Саме для порівняння (на рівні оцінок) інтенсивностей двох спектрів робилося нормування. В даному випадку використовувалося нормування на найбільш інтенсивну смугу в спектрі раманівського розсіяння води, яка відповідає валентним О–Н коливанням (цей спектр реєструвався паралельно і в однакових умовах з люмінесценцією). Таке нормування виправдане тим, що оптичне поглинання, пов'язане з нанотрубками, в цій області спектру (близько 1.9 еВ в абсолютній шкалі) слабо відрізняється для двох суспензій ОВНТ, а значить інтенсивність нормувальної раманівської смуги залежала виключно від умов збудження і реєстрації. Було виконано розкладання спектрів люмінесценції та поглинання на смуги окремих ОВНТ, параметри отриманих смуг наведені у табл. 3.1 та 3.2.

Таблиця 3.1.

Параметри смуг, отримані при розкладанні спектрів люмінесценції суспензій ОВНТ:ДНК 1:1 та ОВНТ:ДНК 1:0.5.

Хіральність	Енергія максимуму, еВ		Напівширина, еВ		Площа, відн. од.	
	1:1	1:0.5	1:1	1:0.5	1:1	1:0.5
(7,5)	1.187	1.187	0.048	0.046	2.92	2.85
(6,5)	1.243	1.242	0.044	0.044	10.7	8.71
(8,3)	1.28	1.278	0.024	0.024	0.35	0.25
(9,1)	1.339	1.338	0.045	0.045	0.32	0.21
(6,4)	1.3925	1.391	0.0395	0.0405	1.28	0.91

Таблиця 3.2.

Параметри смуг, отримані при розкладанні спектрів поглинання суспензій ОВНТ:ДНК 1:1 та ОВНТ:ДНК 1:0.5.

Хіральність	Енергія максимуму, еВ		Напівширина, еВ		Площа, відн. од.	
	1:1	1:0.5	1:1	1:0.5	1:1	1:0.5
(7,5)	1.192	1.192	0.046	0.045	0.005	0.0038
(6,5)	1.248	1.248	0.051	0.05	0.014	0.01
(8,3)	1.282	1.281	0.034	0.034	0.0017	0.0015
(9,1)	1.339	1.339	0.049	0.049	0.0015	0.0014

Різні інтенсивності нормованих спектрів люмінесценції можуть бути пов'язані по-перше, з більшим вмістом індивідуальних ОВНТ, по-друге, з більшою кількістю ДНК на них. У зв'язку з другим чинником (полімерним покриттям) можна звернути увагу на те, що відносні інтенсивності різних смуг відрізняються для двох спектрів люмінесценції. Далі аналізуватимуться смуги, відповідні ОВНТ хіральностей (7,5), (6,5) та (6,4). Це три найбільш інтенсивні смуги в спектрі люмінесценції в діапазоні 1.15–1.6 еВ. Співвідношення їх інтенсивностей інформативно також і тому, що воно не залежать від способу нормування двох спектрів відносно один одного.

Отже, співвідношення даних смуг в спектрі люмінесценції суспензії ОВНТ:ДНК 1:1 складають 1:3.7:0.44, а в спектрі ОВНТ:ДНК 1:0.5 – 1:3:0.32. Порівняння абсолютних інтенсивностей смуг у спектрах показало, що для ОВНТ:ДНК 1:1 інтенсивність смуги (7,5) більше на ~3 %, а смуг (6,5) і (6,4) – на 23 і 40 % (обчислено як $(I^{1:1}/I^{1:0.5} - 1) * 100\%$). Аналіз положення максимуму смуг при порівнянні спектрів виявив, що для смуги (7,5) не спостерігалось

різниці цього параметру, а смуги (6,5) та (6,4) зсунуті в низькоенергетичний бік в спектрі ОВНТ:ДНК 1:0.5 відносно спектру другої суспензії на 1–1.5 меВ. Таким чином, є кореляція між зростанням інтенсивності смуги (при переході від одного спектру до іншого) і спектральним зсувом. Відомо, що більша ізоляція ОВНТ від зовнішнього оточення призводить до зсуву смуги люмінесценції в високоенергетичний бік спектру [58]. Також, така ізоляція може призводити до зростання інтенсивності люмінесценції [102]. Тому спостережувані відмінності в спектрах були пояснені різною адсорбцією ДНК на ОВНТ. На індивідуальних ОВНТ в суспензії із співвідношенням ОВНТ:ДНК 1:0.5 менше ДНК, ніж на відповідних нанотрубках в другій суспензії. Крім того, „додатковий” біополімер в суспензії ОВНТ:ДНК 1:1 розподілений по ОВНТ різних хіральностей неоднаково. Саме з цим були зв'язані різні відносні інтенсивності смуг і їх зсуви, виявлені при порівнянні спектрів люмінесценції двох суспензій [11].

Після порівняння параметрів люмінесценції і поглинання вихідних суспензій, було виконано їх титрування цистеїном з реєстрацією люмінесценції. Процедура титрування і побудови концентраційних залежностей аналогічні описаному в підрозділі 3.1. В даному випадку основною метою було виявити, як різне покриття біополімером поверхні ОВНТ буде проявлятися в залежності інтенсивності люмінесценції від концентрації цистеїну. Отримані залежності для ОВНТ хіральностей (7,5), (6,5) та (6,4) в суспензіях ОВНТ:ДНК 1:1 та 1:0.5 показані на рис. 3.10.

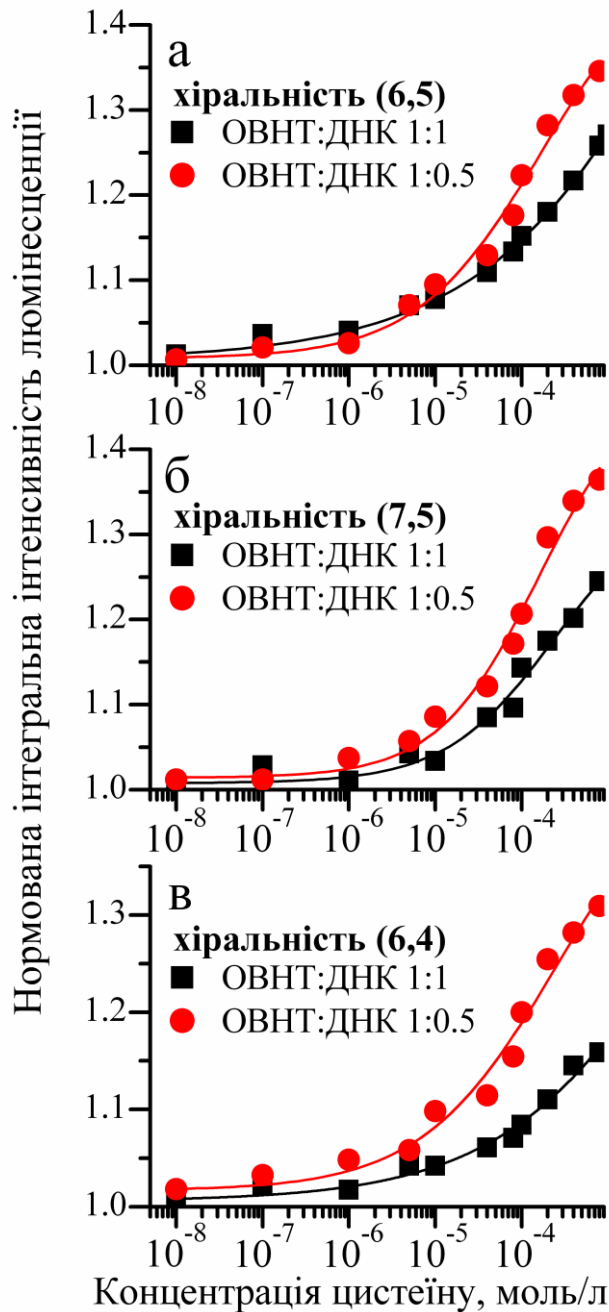


Рис. 3.10. Порівняння концентраційних залежностей нормованої інтегральної інтенсивності люмінесценції для смуг ОВНТ (6,5), (7,5), (6,4) в суспензіях з різним співвідношенням ОВНТ:ДНК [11].

З наведених залежностей виходить, що для усіх ОВНТ в суспензії ОВНТ:ДНК 1:0.5 спостерігається більш значне зростання інтенсивності в діапазоні концентрації цистеїну 10^{-5} – 10^{-3} моль/л. Також була виконана апроксимація усіх експериментальних значень нормованої інтенсивності сигмоїдальними функціями (3.3) з параметрами A_1 , A_2 , x_0 , p (див. пункт 3.1.2). Враховуючи, що в даному випадку не має місця вихід залежностей на

насичення при використаних концентраціях цистеїну, параметр A_2 не аналізувався, в той час як A_1 для всіх функцій близький до 1. Найбільш суттєвою відмінністю між залежностями в даному випадку є нахил лінійної ділянки, що визначається параметром p . Він складає 0.6, 0.74, 0.6 для хіральностей (6,5), (7,5) і (6,4) в суспензії ОВНТ:ДНК 1:0.5 та 0.4, 0.7, 0.4 для тих же нанотрубок в суспензії ОВНТ:ДНК 1:1. Взагалі, найбільші відмінності при порівнянні концентраційних залежностей різних суспензій спостерігаються для ОВНТ (6,4), це стосується в першу чергу величини зростання інтенсивності люмінесценції при концентрації $\sim 10^{-3}$ моль/л, яка складає 16 % та 31 %.

Також було виконано порівняння концентраційних залежностей різних ОВНТ між собою для кожної з суспензій. Було показано, що у разі ОВНТ:ДНК 1:0.5 залежності для хіральностей (7,5), (6,5) та (6,4) практично співпадають між собою в широкому діапазоні концентрацій [11], але для суспензії ОВНТ:ДНК 1:1 повного збігу немає (див. рис. 3.3.).

Як і у разі порівняння спектрів до титрування, можна зв'язати відмінності отриманих залежностей інтенсивності люмінесценції різних ОВНТ (як між собою, так і між суспензіями) з їх покриттям біополімером. Спершу можна припустити, що для індивідуалізації однієї ОВНТ необхідно адсорбувати на її поверхню деяку граничну кількість ДНК. Відсутність великих відмінностей між концентраційними залежностями в суспензії ОВНТ:ДНК 1:0.5 швидше за все свідчить про те, що на усіх індивідуальних ОВНТ в ній приблизно однакова мала кількість ДНК. Якщо біополімера стає більше, то можлива його адсорбція як на інші, ще не функціоналізовані нанотрубки, так і на вже розчинні гібриди ОВНТ:ДНК. Саме така адсорбція „додаткового” біополімера на індивідуальні ОВНТ може служити причиною відмінностей, які з'являються між концентраційними залежностями інтенсивності смуг різних ОВНТ в суспензії ОВНТ:ДНК 1:1. Таким чином, за рахунок використання різного вагового співвідношення нанотрубок та ДНК

можна отримати водні суспензії індивідуальних нанотрубок з різним біополімерним покриттям поверхні, як схематично зображено на рис. 3.11.

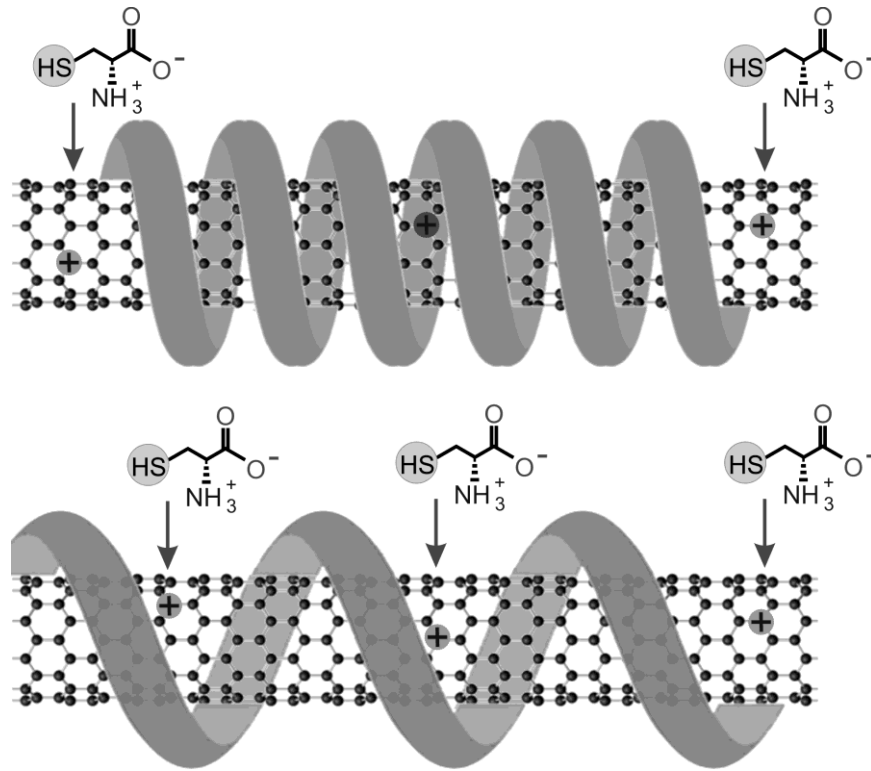


Рис. 3.11. Схематичне зображення різного покриття поверхні ОВНТ адсорбованою ДНК, від чого залежить доступ до дефектів.

Покриття ДНК більшою чи меншою мірою ізолює ОВНТ від оточення та зовнішнього впливу, що проявляється як в спектральних властивостях ОВНТ до титрування, так і в їх зміні при титруванні цистеїном. У разі великої кількості адсорбованої ДНК на нанотрубках ситуація двояка – з одного боку, велика ізоляція поверхні від оточення зменшує вірогідність створення дефектів, але якщо дефекти присутні, то до деяких з них не буде можливості доступу цистеїну. Чим менше адсорбованої ДНК на певних нанотрубках тим більше відповідна смуга люмінесценції зсунута в низькоенергетичний бік і менше її „початкова” інтенсивність. Відносні зміни люмінесценції при титруванні цистеїном будуть більше саме для ОВНТ, поверхня яких менш ізольована. У підрозділі 4.1 буде показано, що це загальна тенденція, і вона справедлива для різних біоорганічних молекул, що викликають підвищення інтенсивності люмінесценції нанотрубок в суспензії.

3.4.2. Титрування цистеїном суспензій ОВНТ приготованих з використанням різної ультразвукової обробки ("tip" та "bath" методи).

У цьому підрозділі наведені результати для суспензій ОВНТ з одностійковою ДНК, приготованих з використанням істотно різних методів ультразвукової обробки. Така обробка – один з найпоширеніших методів розділення джгутів ОВНТ для забезпечення їх функціоналізації та розчинності у воді. В даному випадку розглянуто два методи: озвучування накінецьником (метод "tip") та озвучування через "ванну" з водою (метод "bath"). Детально відмінності цих методів описані в пункті 2.1.2.

Оскільки ультразвукова обробка викликає появу дефектів ОВНТ і впливає на адсорбцію ДНК, актуально було порівняти, як проходить взаємодія цистеїну з гібридами ОВНТ:ДНК в суспензіях, приготованих різними методами ("tip" і "bath"). Слід зазначити, що усі результати в цьому підрозділі відносяться до суспензій, для приготування яких використовувалося початкове вагове співвідношення нанотрубок і ДНК 1:1. Час t ультразвукової обробки методами "tip" і "bath" 45 і 30 хвилин відповідно. Потужність P , що поглинається суспензією при ультразвуковій обробці, була окремо визначена за допомогою калориметрії (див. пункт 2.1.2) і склала 8 Вт і 0.7 Вт. Таким чином, експозиція $P*t$ відрізнялася в 17 разів. Проводилося титрування відповідних суспензій цистеїном в однакових діапазонах концентрації, 10^{-8} – 10^{-3} моль/л з реєстрацією люмінесценції ОВНТ. Були визначені інтегральні інтенсивності різних смуг люмінесценції і побудовані концентраційні залежності аналогічно попередньому.

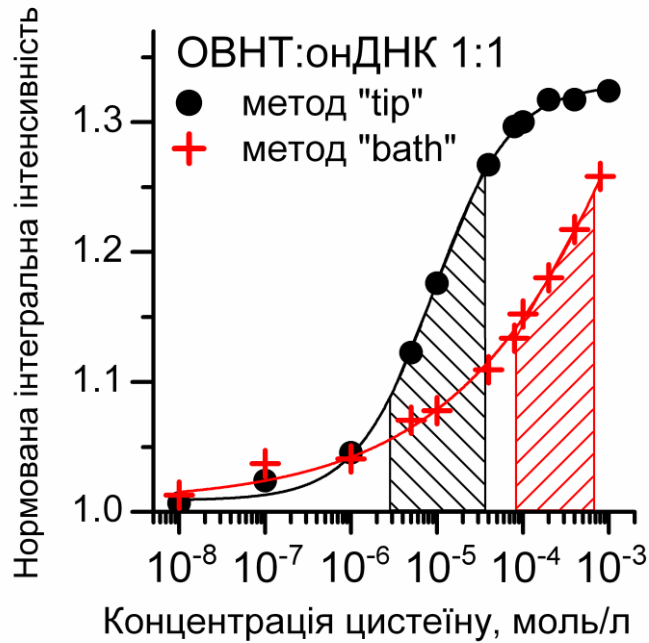


Рис. 3.12. Залежності нормованої інтегральної інтенсивності смуги ОВНТ (6,5) від концентрації цистеїну для суспензій, отриманих з використанням різної ультразвукової обробки ("tip" та "bath" методи) [12]. Штрихуванням позначені лінійні діпазони.

На рис. 3.12 залежність для суспензії, отриманої з використанням методу "bath" узята з пункту 3.4.1. Що стосується суспензії з обробкою методом "tip", то подібні експерименти по титруванню були проведені для великого числа суспензій, на рис. 3.12. наведена залежність для однієї з них, а інші приведені в наступних підрозділах. Для усіх таких суспензій спостерігалось насичення при концентраціях близьких до 10^{-3} моль/л, але кінцева величина зростання (тобто ордината A_2 асимптоти функції (3.3), див. рис. 3.4.) могла бути різною, від 1.2 до 1.4. Тому в якості найбільш важливої відмінності для суспензій, приготованих методом "tip", слід виділити зміщення залежності інтенсивності у бік менших концентрацій (систематично спостерігалось для 3 різних суспензій). На рис. 3.12 показані діпазони концентрацій, в яких побудовані залежності інтенсивності приблизно лінійні, середина лінійної ділянки для суспензії з методом обробки "tip" відповідає концентрації 10^{-5} моль/л, а зміщення по концентрації між залежностями більше ніж на порядок.

Було також проведено порівняння ІЧ поглинання і люмінесценції недопованих цистеїном суспензій, відповідні спектри приведені на рис. 3.13а, б.

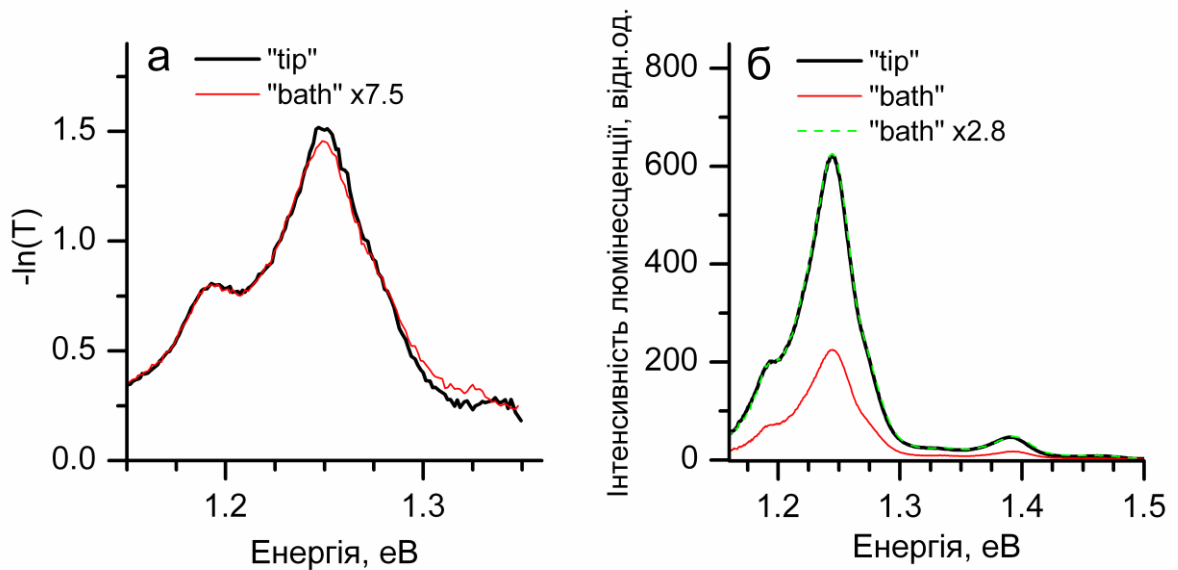


Рис. 3.13. Спектри ІЧ поглинання (а) і люмінесценції (б) суспензій ОВНТ:онДНК 1:1, для приготування яких використовувалася різна ультразвукова обробка ("tip" або "bath" методи). На рис. а спектр ІЧ поглинання суспензії, для якої використовувалася обробка методом "bath", був помножений на 7.5, на рис. б наведені спектри люмінесценції цієї суспензії з множенням на 2.8 і без нього.

Усі виміри поглинання суспензій були виконані в однакових 2 мм кюветах. Тому із спектрів ІЧ поглинання можна оцінити різницю в концентрації індивідуальних ОВНТ в двох суспензіях. Як впливає з рис. 3.13а, для суспензії, приготованої з використанням методу ультразвукової обробки "tip" концентрація була вища приблизно в 7.5 разів (враховуючи, що експозиція ультразвуку відрізнялася в 17 разів, метод "bath" при цьому має більший ККД по індивідуалізації ОВНТ). Така відмінність в концентраціях ОВНТ означає, що при проведенні титрування для кожної концентрації цистеїну відношення цистеїн:нанотрубки в суспензії приготованої методом "tip" менше, ніж для суспензії, приготованої методом "bath". Інакше кажучи, якщо залежності на рис. 3.12 привести до однакової концентрації ОВНТ (відкладати по осі абсцис відношення Cys:ОВНТ), то зміщення між ними навіть зросте за величиною.

Порівняння спектрів люмінесценції наведено на рис. 3.13б. Через те, що в даному пункті розглядаються водні суспензії ОВНТ:онДНК з істотно різним вмістом індивідуальних ОВНТ та відповідно оптичним поглинанням на всіх довжинах хвиль, використання раманівської смуги води для нормування спектрів люмінесценції некоректне (див. детальніше у пункті 3.4.1). На рис. 3.13б тонкою суцільною лінією показаний спектр люмінесценції суспензії, приготованої методом "bath", а тонким пунктиром – той же спектр нормований на інтенсивність максимуму спектру суспензії "tip". З рис. 3.13а і б видно, що нормувальні множники, які дають практично повний збіг спектрів люмінесценції та ІЧ поглинання двох суспензій, нерівні (2.8 і 7.5 відповідно). Важливо, що при цьому спектри ІЧ поглинання і люмінесценції відрізняються тільки за абсолютною інтенсивністю, але немає інших відмінностей, наприклад, зсуву смуг або їх різної відносної інтенсивності. Тому скоріш за все зміщення концентраційної залежності для суспензії з методом обробки "tip" відносно залежності для суспензії "bath" не пов'язане з істотно різним біополімерним оточенням ОВНТ у даних двох суспензіях. Залишається припустити, що спостережуване зміщення між залежностями обумовлене тим впливом, який ультразвук може задіяти безпосередньо на нанотрубки. А саме, інтенсивний метод обробки "tip" в більшій мірі сприяє появі різноманітних дефектів ОВНТ. Це детально розглянуто у підрозділі 3.5. Суттєвим результатом є те, що метод ультразвукової обробки задіяний для приготування суспензії дозволяє певною мірою задавати характер отримуваної залежності люмінесценції ОВНТ від концентрації цистеїну.

3.4.3. УФ опромінення та зміна рН суспензій ОВНТ як фактори, що дозволяють керувати зростанням люмінесценції ОВНТ у водних суспензіях.

У цьому підрозділі розглянуті фактори, які дозволяють впливати на гібриди ОВНТ:ДНК в суспензіях вже після їх приготування. Першим з даних

факторів є опромінення гібридів ОВНТ:онДНК у водній суспензії світлом УФ діапазону. УФ опромінення, разом з ультразвуком (див. пункт 3.4.2) є потужним впливом, який може змінювати кількість різних дефектів ОВНТ. Фактично, опромінення може знижувати хімічну стійкість ОВНТ і сприяти ковалентному приєднанню до ОВНТ сторонніх груп [89]. Так, було показано, що УФ опромінення в повітрі призводить до фотоокислення бічної поверхні ОВНТ за рахунок перетворення кисню на озон, а потім в синглетний кисень [85]. У воді при опроміненні також з'являються різноманітні реактивні форми кисню (РФК): синглетний кисень, гідроксильний радикал (OH^\cdot), супероксидний аніон (O_2^-) [130, 131]. Вони характеризуються малим часом життя (від наносекунд до мілісекунд) і більшою, ніж у молекулярного кисню, хімічною активністю. Контакт поверхні нанотрубок з ними може призводити до окислення існуючих дефектів нанотрубок (приєднання кисневмісних груп в дефектних місцях) і до створення нових дефектів.

Враховуючи, що у склад використовуваних суспензій нанотрубок обов'язково входить ДНК, необхідно було також враховувати вплив УФ опромінення на цей біополімер. У водному середовищі є можливість як прямої дії на ДНК за рахунок поглинання УФ світла, так і опосередкованої, за рахунок генерації РФК [132, 133]. При УФ опроміненні ДНК може відбуватися розрив нитки (для однострункової і двострункової ДНК), окислення основ, фотохімічні реакції між сусідніми основами в нитці. Ці результати відносяться до ДНК в організмі. Для описуваних далі досліджень більш важливим є той факт, що УФ опромінення призводить до різноманітних ушкоджень і для ДНК, адсорбованої на ОВНТ. У роботі [134] досліджувалися нанотрубки з адсорбованими олігонуклеотидами $d(\text{GT})_{15}$ та $d(\text{T})_{30}$ при УФ опроміненні з довжиною хвилі 254 нм. Для ОВНТ з $d(\text{T})_{30}$ спостерігалася агрегація ОВНТ в джгути після опромінення, це зв'язувалося саме з фотохімічними перетвореннями ДНК, що призводили до зменшення енергії взаємодії між поверхнею ОВНТ та олігонуклеотидом та його дестабілізацією.

У проведеному експерименті для отримання УФ випромінювання використовувалась ртутна лампа високого тиску, електрична потужність 1000 Вт. Її випромінювання було сфокусоване на кварцову кювету з водною суспензією ОВНТ (товщина шару 3 мм) за допомогою освітлювача з двох кварцових лінз. Крім того, для зменшення нагріву зразка за рахунок поглинання світла ІЧ діапазону, також присутнього в спектрі ртутної лампи, безпосередньо перед кюветою із зразком була встановлена 10 мм кварцова кювета, в яку був поміщений водний розчин $\text{CuSO}_4/\text{CoSO}_4$. Отриманий світлофільтр пропускав довжини хвиль 280-420 нм [135] і поглинав ІЧ діапазон. Результуюча потужність світлового випромінювання, що потрапляло на зразок, складала ~ 3 Вт і була розподілена по площі 12x8 мм. Опромінення тривало 5ч, для зменшення нагріву кювети з суспензією ОВНТ використовувався вентилятор, температура не перевищувала 50 °С.

Результати дії УФ опромінення досліджувались спектральними методами. Для того, щоб визначити, як УФ опромінення вплинуло на гібриди ОВНТ:онДНК, були зареєстровані спектри люмінесценції і поглинання суспензії до і після опромінення, які наведені на рис. 3.14. Для порівняння люмінесцентних властивостей ОВНТ до та після опромінення спектри люмінесценції на рис. 3.14а нормовані на інтенсивність смуги з зсувом $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ в раманівському спектрі води, що реєструвався одночасно з люмінесценцією (аналогічно до пункту 3.4.1). Мотивацію для такого нормування також наведено раніше.

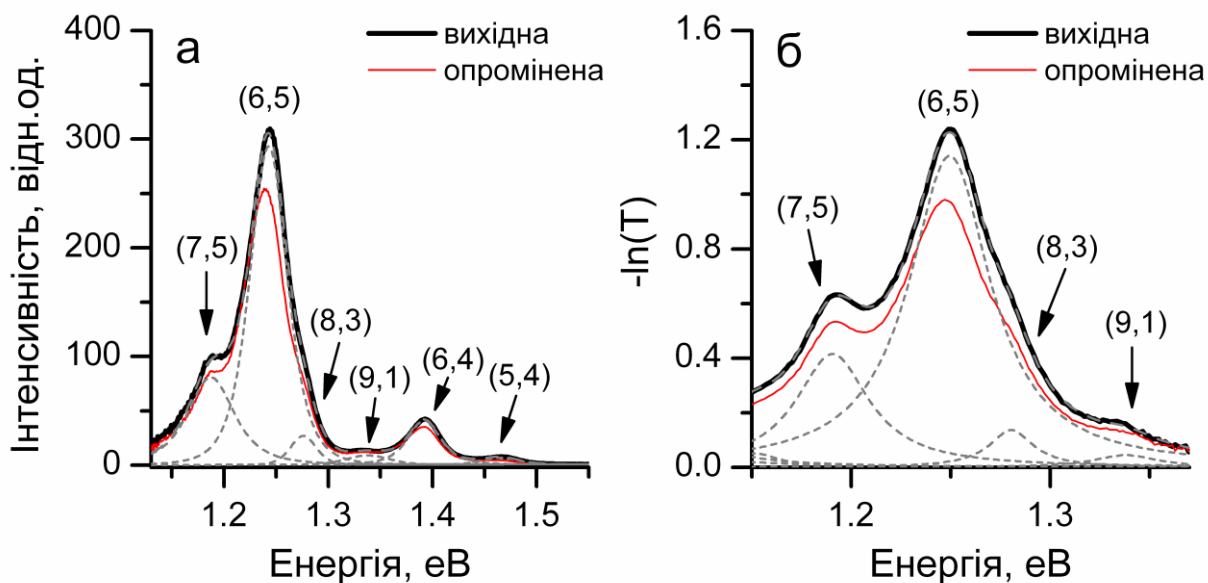


Рис. 3.14. Спектри люмінесценції (а) та поглинання у ближньому ІЧ діапазоні (б) вихідної суспензії ОВНТ:онДНК та тієї ж суспензії після УФ опромінення [14]. Пунктиром показані смуги окремих ОВНТ в спектрах вихідної суспензії.

Зіставлення спектрів люмінесценції і поглинання в ближньому ІЧ діапазоні дозволяє виділити схожі зміни після УФ опромінення – відбувається зменшення інтенсивності смуг і їх зсув в низькоенергетичний бік [14]. Слід відмітити, що спостережувані нами трансформації для спектрів поглинання набагато менш значні ніж ті, що наведені в роботі [134], незважаючи на схожу світлову потужність. Це швидше за все пов'язано з більшою концентрацією ОВНТ в суспензії порівняно з [134] – приблизно в 5 разів, виходячи із спектрів поглинання. Крім того, довжини хвиль опромінення, використані в нашому експерименті не потрапляють безпосередньо в максимум поглинання ДНК близько 260 нм.

Зміни спектрів люмінесценції та поглинання суспензії, що пов'язані з опроміненням, було розглянуто більш детально. Для цього було виконано розкладання усіх спектрів на смуги окремих ОВНТ. Вони показані для спектрів неопроміненої суспензії на рис. 3.14 пунктирними лініями, з зазначенням хіральності ОВНТ в дужках. Спектральний зсув і відносні зміни інтенсивності смуг ОВНТ різних хіральностей після УФ опромінення наведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3.

Зміни параметрів смуг ОБНТ різних хіральностей в спектрах люмінесценції та ІЧ поглинання після УФ опромінення.

Хіральність	Спектральний зсув, меВ		Зміна інтегральної інтенсивності, %	
	Люмінесценція	ІЧ поглинання	Люмінесценція	ІЧ поглинання
(7,5)	-3	-2	-28	-28
(6,5)	-4	-3	-12	-15
(8,3)	-1	-1	-10.5	-12
(9,1)	0	0	-9	-11
(6,4)	-2		-12	

Таким чином, УФ опромінення водної суспензії ОБНТ:онДНК призводить до корелюючих трансформацій в спектрах люмінесценції і ІЧ поглинання. Зниження інтегральної інтенсивності смуг говорить про те, що відбувається зменшення концентрації індивідуальних ОБНТ в суспензії. Після закінчення опромінення навіть візуально спостерігалася невелика кількість агрегатів, які врешті випали в осад на дні кювети. Слід зазначити, що ці реагровані в джугти ОБНТ були видалені з суспензії до того, як проводилось вимірювання її спектрів. Далі, вже підкреслювалось, що положення максимуму смуг ОБНТ в спектрах люмінесценції і поглинання залежить від ізоляції їх поверхні (див. пункт 1.4.2). Спостереження зсувів в низькоенергетичний бік, що з'явилися після опромінення (2-4 меВ для різних смуг) однозначно говорить про те, що у зв'язку зі зміною полімерного покриття збільшилася доля поверхні індивідуальних ОБНТ, що контактує з водою. Швидше за все, такі зміни в суспензії в основному пов'язані зі зміною покриття ДНК на ОБНТ. Пошкодження ДНК світлом УФ діапазону можуть призводити до зменшення зв'язку полімеру з поверхнею ОБНТ, в результаті частина ДНК „зісковзує”, і це супроводжується у тому числі реакцією частини нанотрубок. Побічно зміна стану ДНК на ОБНТ могла також бути викликана нагрівом суспензії.

Як впливає з даних в табл. 3.3, найбільш суттєве пониження інтегральної інтенсивності після УФ опромінення спостерігається для смуги віднесеної до ОБНТ (7,5). Це можна зіставити з тим, що саме для цієї смуги в

обох спектрах спостерігалось зменшення спектральної напівширини на 4 меВ (тобто приблизно на 10 % початкової напівширини). Такі зміни можуть свідчити про те, що індивідуальні ОВНТ цієї хіральності, що залишилися в суспензії, мають більш рівномірне полімерне покриття поверхні.

Після визначення змін, пов'язаних з УФ опроміненням, в спектрах вихідних суспензій без будь-яких добавок, було проведено титрування порцій неопроміненої і опроміненої суспензій ОВНТ:онДНК 1:1 цистеїном, концентрація змінювалася в межах 10^{-8} – 10^{-3} міль/л. Були побудовані концентраційні залежності нормованої інтегральної інтенсивності для смуг ОВНТ (6,5), (7,5) і (6,4), які показані на рис. 3.15 окремо для неопроміненої (а) і опроміненої (б) суспензії. Аналогічно описаному в попередніх підрозділах, була також виконана апроксимація усіх залежностей сигмоїдальними функціями.

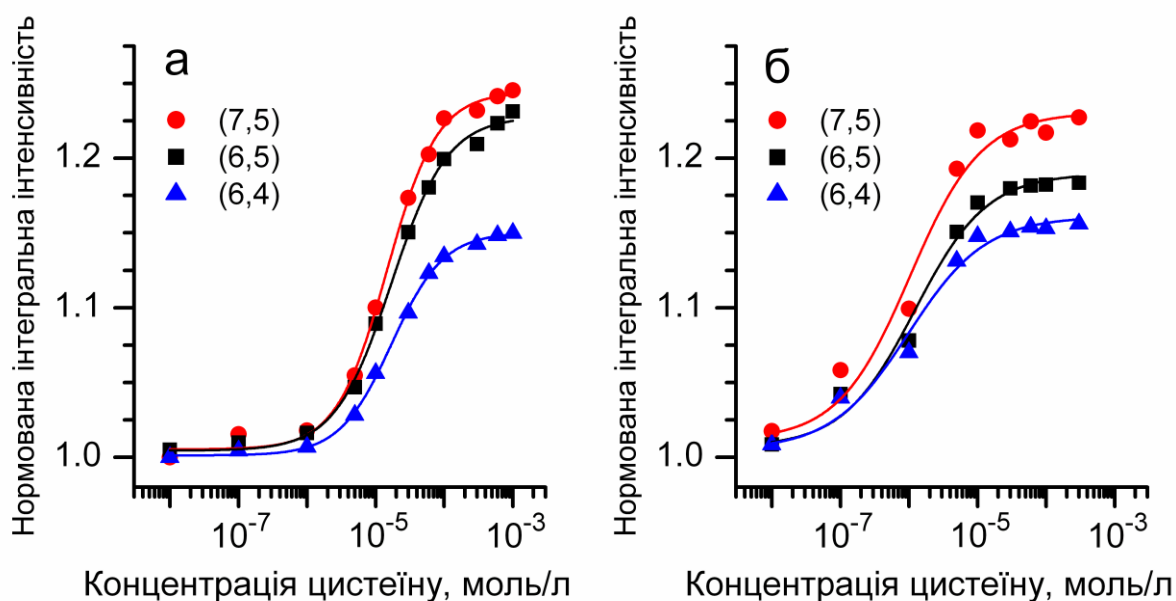


Рис. 3.15. Залежності нормованої інтегральної інтенсивності смуг (7,5), (6,5) та (6,4) від концентрації цистеїну, що отримані в результаті титрування неопроміненої (вихідної) (а) та опроміненої (б) суспензій ОВНТ:онДНК 1:1 [14].

Враховуючи, що досліджувана суспензія була приготована з використанням “tip” методу ультразвукової обробки, спостерігався вихід залежностей на насичення для випадку неопроміненої суспензії (при концентраціях цистеїну близько 10^{-3} моль/л). Для опроміненої ж суспензії

насичення наступало при ще менших концентраціях, близько 10^{-4} моль/л. Аналогічно результатам в попередніх пунктах, спостерігались невеликі відмінності поміж залежностями – відносно зростання інтенсивності залежало від хіральності ОВНТ (за порядком убутання (7,5)>(6,5)>(6,4)).

В даному підрозділі в основному розглядаються спектральні зміни, пов'язані з трансформацією ДНК на індивідуальних ОВНТ. Але, як вже зазначалось, УФ опромінення може призводити до створення дефектів на поверхні ОВНТ. Разом ці два чинники призводять до того, що міняється кількість доступних для дії цистеїну дефектів. Швидше за все, саме це є причиною найбільш явної відмінності концентраційних залежностей, отриманих для опроміненої суспензії, порівняно з вихідними залежностями – в результаті УФ опромінення стається їх зміщення в область менших концентрацій цистеїну. Можна провести деяку аналогію з тим, що викладено в пункті 3.4.1, а саме, при зменшенні полімерного покриття в результаті опромінення залежності для ОВНТ різних хіральностей стають більш схожими між собою. Параметри x_0 , що визначають середини лінійних ділянок залежностей, дорівнюють близько 1 мкмоль/л і 10-20 мкмоль/л для опроміненої і неопроміненої суспензій відповідно. При цьому нахил кривих (параметр p) приблизно однаковий для трьох хіральностей ОВНТ як до опромінення, так і після. Зміщення за рахунок УФ опромінення наочно показано на рис. 3.16а [14], на якому наведені залежності тільки для найбільш інтенсивної смуги (6,5). Оскільки наявність дефектної вуглецевої поверхні фактично є каталізатором окисно-відновної реакції для молекул, що містять –SH групи [126], спостережуване зміщення у бік менших концентрацій можна пояснити саме збільшенням частки вільної поверхні ОВНТ та кількості дефектів на ній.

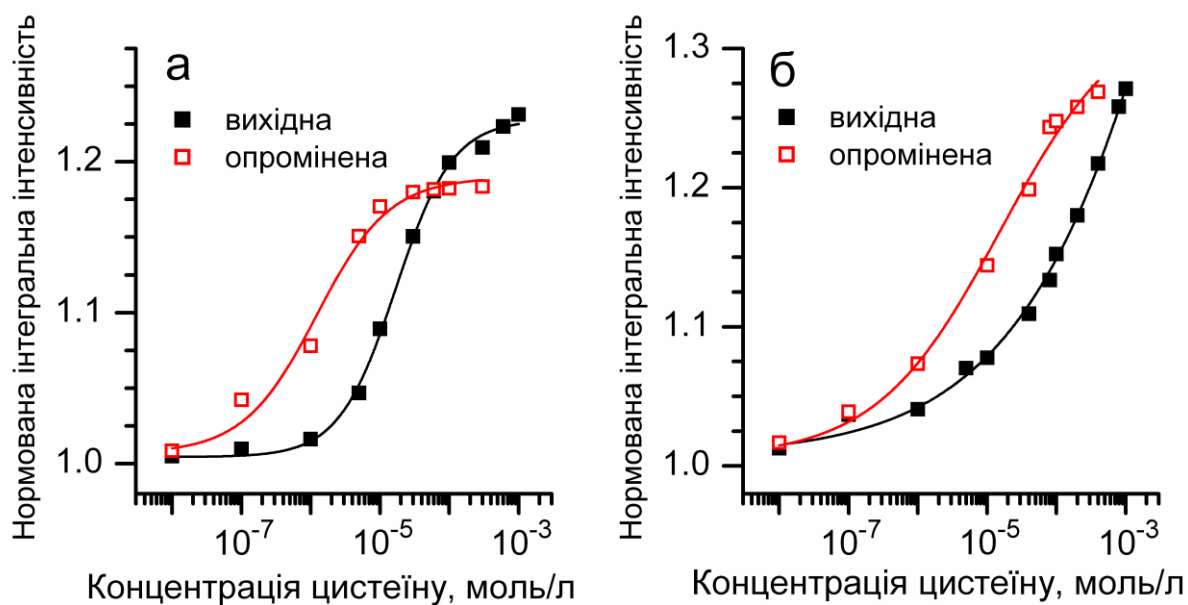


Рис. 3.16. Зміна залежності інтегральної інтенсивності люмінесценції ОВНТ (6,5) від концентрації цистеїну за рахунок УФ опромінення суспензії ОВНТ:онДНК (а – для суспензії з методом ультразвукової обробки “tip”, б – “bath”).

Хоча в даному підрозділі наведені в основному результати для суспензії, яка піддавалася ультразвуковій обробці методом “tip”, схоже зміщення після УФ опромінення спостерігалось і для суспензій, приготованих методом “bath” (рис. 3.16б). Зміщення можна інтерпретувати як більшу чутливість люмінесценції ОВНТ до малих добавок цистеїну, так, після УФ опромінення інтенсивність зростає вже при концентрації 10^{-7} моль/л. Також, слід відмітити, що інтенсивність при великих концентраціях зростає на трохи меншу величину, в даному випадку відмінність складає 1–3 % для різних хіральностей. Це також може бути пов’язано із створенням різних додаткових дефектів за рахунок УФ опромінення. Зміна дефектності ОВНТ детально обговорюється далі в підрозділі 3.5.

Іншим важливим параметром, який може бути змінений для приготованої суспензії нанотрубок з ДНК, виступає величина рН. В даному випадку суттєво, що зміна рН може впливати на люмінесценцію ОВНТ з адсорбованою ДНК в водному оточенні [136]. Це здебільшого пов’язується з протонуванням або депротонуванням поверхні ОВНТ. Було показано [31], що надлишок H^+ (низька величина рН) може сприяти перетворенням

кисневмісних груп на поверхні ОВНТ. Більш детально, ендопероксиди ($-O-O-$ групи ковалентно приєднані до різних атомів вуглецю ОВНТ) перетворюються на $-O-O-H$ групи, які, на відміну від ендопероксидів, призводять до появи делокалізованих дірок у валентній зоні. Це у свою чергу сприяє гасінню люмінесценції (див. пункт 1.4.3), тому від величини рН фактично залежить кількість дефектів, що гасять люмінесценцію ОВНТ. Таким чином, актуально було визначити вплив цистеїну на люмінесценцію гібридів ОВНТ:онДНК в суспензіях, що відрізняються початковою величиною рН. У разі вихідної суспензії воно було 6.9 (та ж суспензія, для якої проводилися експерименти по УФ опроміненню). Для зміни рН в окремі порції суспензії були додані NaOH або HCl з контролем стандартним рН-метром. Після цього було виконано титрування порцій суспензії цистеїном. Отримані концентраційні залежності інтенсивності смуги ОВНТ (6,5) показані на рис. 3.17 (за рахунок того, що напівширина смуг не змінюється від концентрації добавок, немає істотної відмінності залежностей інтенсивності і інтегральної інтенсивності).

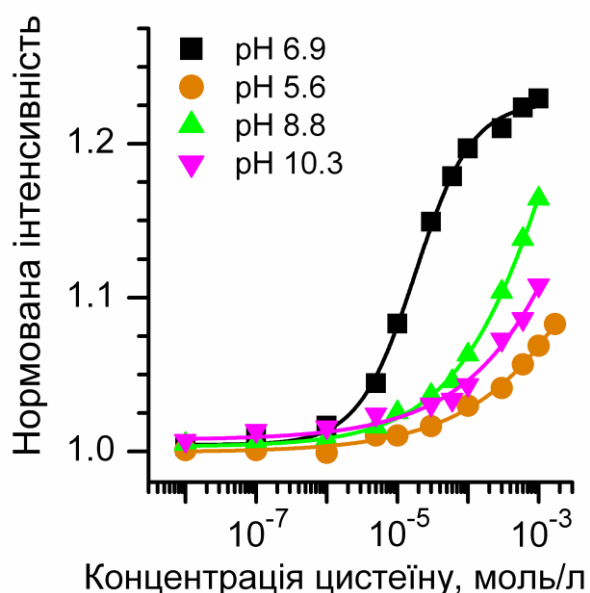


Рис. 3.17. Залежності нормованої інтенсивності смуги ОВНТ (6,5) від концентрації цистеїну при додаванні цієї амінокислоти у суспензії ОВНТ:онДНК з різною величиною рН [14].

З залежностей на рис. 3.17 витікає достатньо несподіваний факт: як зростання, так і зниження рН призвело до зміщення залежностей у бік більших концентрацій. Параметри x_0 апроксимуючих сигмоїдальних функцій, що фактично визначають положення по осі концентрацій становили $2 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-2}$, $3.8 \cdot 10^{-3}$, $7 \cdot 10^{-2}$ моль/л для рН 6.9, 5.6, 8.8, 10.3 відповідно. Для пояснення цього окрім впливу рН на нанотрубки, необхідно також розглянути деякі хімічні властивості цистеїну. У підрозділі 3.2, де проводилося порівняння цистеїну з різними амінокислотами по дії на люмінесценцію ОВНТ, було висловлено припущення, що для нейтралізації дефектів, що гасять люмінесценцію, потрібна окисно-відновна реакція. У разі цистеїну, це окислення до цистину за схемою $R-SH + HS-R \rightarrow R-S-S-R + 2H^+ + 2e^-$, де R-SH позначає цистеїн (відновлена і протонувана форма), а R-S-S-R цистин (окислена форма). Як вже обговорювалося в підрозділі 3.2, протікання такої реакції сприяє нейтралізації дії дефектів і зростанню люмінесценції ОВНТ. Але окисно-відновні реакції тіолів в розчинах сповільнюються з пониженням рН [137, 138]. Тобто при низьких рН на ОВНТ існує більше дефектів, що гасять люмінесценцію (дірок у валентній зоні), але вони не можуть бути нейтралізовані цистеїном. Саме з цим може бути пов'язано зміщення залежності для суспензій з рН 5.6 у бік більших концентрацій.

З іншого боку, при високих рН необхідно розглядати не лише депротонування ОВНТ, точніше, кисневмісних груп (за рахунок чого делокалізованих дірок стає менше [31] і інтенсивність люмінесценції зростає), але і самого цистеїну. На рис. 3.18 показані залежності відносного вмісту двох форм цистеїну (з протонуваною і депротонуваною SH групою), розраховані за допомогою наведених в літературі значень констант дисоціації K_a для бічної групи виходячи з рівнянь рівноваги виду

$$K_a = \frac{[H^+][c_{deprot.}]}{[c_{prot.}]}$$

де $[c_{deprot.}]$ та $[c_{prot.}]$ концентрації депротонованого та

протонованого за бічною групою цистеїну (розрахунок по аналогії з наведеним в роботі [139]).

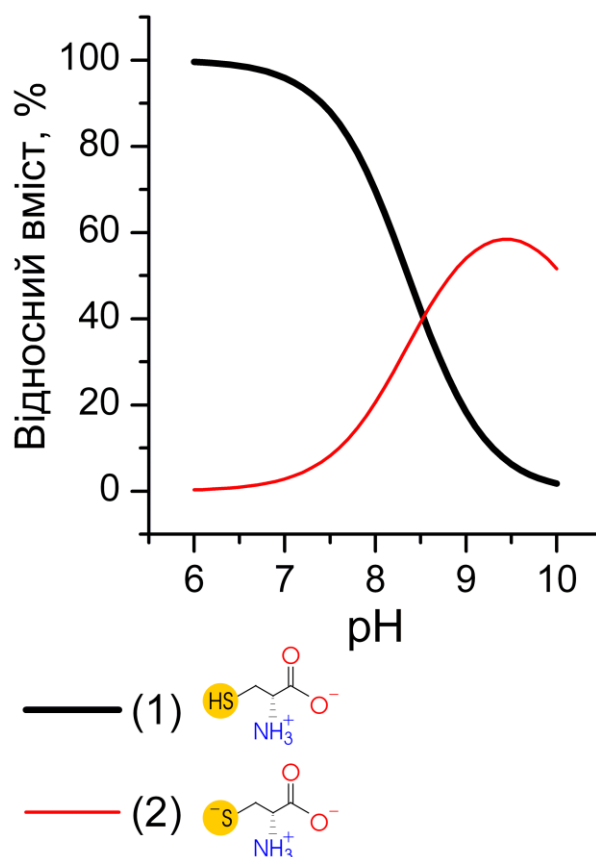


Рис. 3.18. Залежність відносного вмісту протонованої (1) та депротонованої (2) форми цистеїну в розчині від величини рН.

З даних на рис. 3.18 витікає, що з підвищенням рН зменшується вміст протонованої форми цистеїну, наприклад, вже при рН 8.8 її доля близько 20 %. Причиною цього є поява в суспензії зайвих OH^- груп, які приєднують до себе протони цистеїну. Слід зазначити, що при великих рН (близько 10) значна також доля цистеїну, у якого депротонирована не лише бічна SH група, але і аміногрупа (не показано на рис. 3.18). Сполуки з тіолятом (з S^- групою) більш хімічно активні і нестабільні, ніж тіоли. Для депротонованого цистеїну окисно-відновна реакція протікає за схемою $R-S^- + S^- - R \rightarrow R-S-S-R + 2e^-$, так що при прямій реакції виділяються тільки електрони. Наявність зростання люмінесценції при титруванні цистеїном суспензії з рН 10.3, коли доля протонованого цистеїну близька до нуля, свідчить про те, що нейтралізація дефектів що гасять люмінесценцію все

одно відбувається. Зміщення концентраційних залежностей для випадків рН 8.8 і рН 10.3 у бік великих концентрацій цистеїну (фактично менша чутливість люмінесценції суспензії ОВНТ до його додавання у використовуваному нами концентраційному діапазоні) може бути пов'язане з тим, що депротонований цистеїн утворює S–S зв'язані димери ще в розчині, і не вимагає ОВНТ з дефектами як своєрідного каталізатора [126].

Спостережувані результати можна підсумувати таким чином, що підвищення рН зменшує ефективну концентрацію цистеїну в суспензії (як і стабільність відновленої форми), а пониження рН перешкоджає окисно-відновній реакції. Необхідно враховувати, що для зміни рН в суспензію вводилися реагенти, які самі по собі є окисниками (HCl) або відновниками (NaOH) і вони можуть взаємодіяти з цистеїном до його дії на ОВНТ.

Для того, щоб визначити вплив додаткових іонів Na^+ і Cl^- , які з'являються в суспензії, проводилися експерименти по титруванню цистеїном суспензії з нейтральним рН, але зі зміненою іонною силою за рахунок добавки NaCl. Отримані концентраційні залежності при додаванні цистеїну в цю суспензію показані на рис. 3.19.

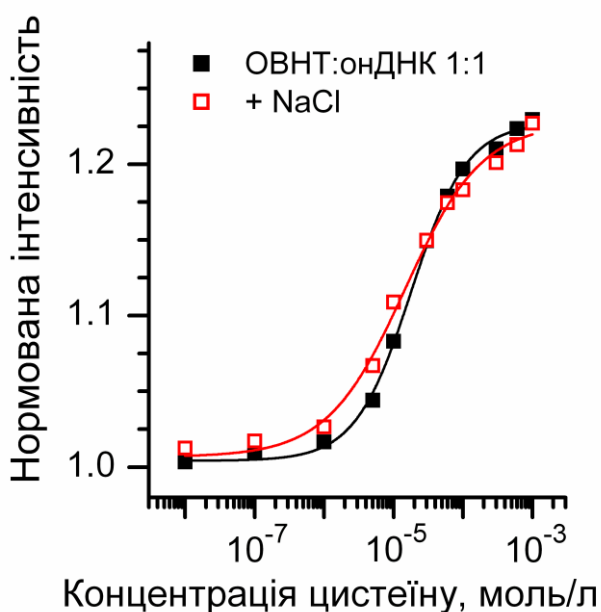


Рис. 3.19. Залежності нормованої інтенсивності смуги люмінесценції ОВНТ (6,5) від концентрації цистеїну при початковій (0.01 моль/л іонів натрію) та підвищеній (0.05 моль/л) іонній силі.

При збільшенні іонної сили в 5 разів зміщення отримуваної залежності не відбувається, і в цілому залежності практично співпадають. Можна зробити висновок, що така зміна іонної сили не впливає на адсорбовану ДНК, дефекти ОВНТ і на ефект від подальшого додавання цистеїну.

В результаті, попри те, що механізм дії УФ опромінення і зміни рН на суспензію ОВНТ з адсорбованою ДНК комплексний, оскільки ці два чинники впливають на усі компоненти (ОВНТ, ДНК і цистеїн, що вноситься при титруванні), існує досить важливий і простий прикладний аспект. У цьому підрозділі показано, що за рахунок використання УФ опромінення або зміни рН будь-якої приготованої водної суспензії ОВНТ з ДНК можна істотно вплинути на отримувану залежність інтенсивності люмінесценції ОВНТ від концентрації цистеїну. Це дуже важливо для потенційних сенсорних застосувань, оскільки у результаті можна отримати лінійну так звану *dose-response* залежність в потрібному діапазоні концентрацій за рахунок можливості зміщення вихідної залежності в обидва боки. Це схематично зображено на рис. 3.20.

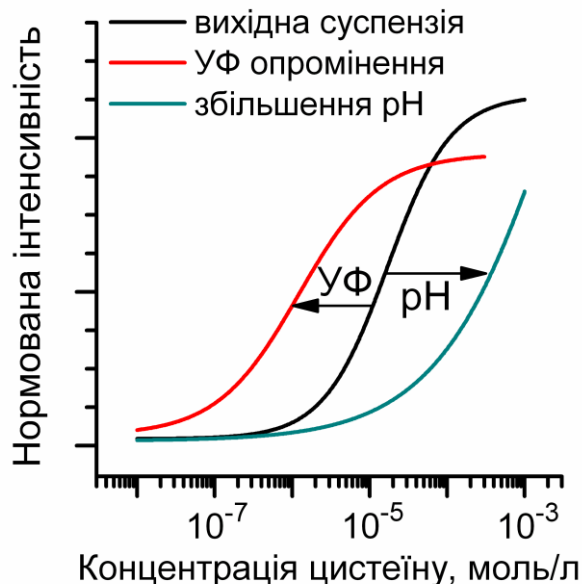


Рис. 3.20. Схема видозміни залежності інтенсивності люмінесценції ОВНТ від концентрації цистеїну за рахунок зміни рН водної суспензії ОВНТ:ДНК або застосування до неї УФ опромінення.

3.5. Оцінка дефектності ОВНТ у водних суспензіях при ультразвуковій обробці або УФ опроміненні за допомогою раманівської спектроскопії.

У пунктах 3.4.2. і 3.4.3. наведено результати, з яких виходить, що ультразвукова обробка і УФ опромінення впливають на отримувану залежність інтенсивності люмінесценції ОВНТ при титруванні цистеїном. За зробленим припущенням, для цього є дві головні причини: зміна стану покриваючого ОВНТ біополімера (однонитова ДНК) і дія вказаних чинників безпосередньо на ОВНТ, зокрема, створення дефектів, що гасять люмінесценцію.

У даному підрозділі для дослідження такої прямої дії на ОВНТ була застосована раманівська спектроскопія. Як було показано раніше, вона дозволяє оцінити зміни, що відбуваються з ОВНТ при опроміненні [85, 89] і при обробці ультразвуком [86, 87]. В даному випадку передбачається, що ультразвукова обробка, необхідна для приготування водних суспензій ОВНТ з ДНК, а також УФ опромінення вже приготованих суспензій збільшує кількість різноманітних дефектів ОВНТ. Для оцінки дефектності найбільш поширеним параметром, який визначається з раманівських спектрів, є відношення інтенсивностей дефектної і тангенціальної моди (співвідношення D/G, див. пункт 1.5.3). Так, в роботі [85] спостерігалось збільшення цього співвідношення при зростанні експозиції УФ опромінення ОВНТ в повітрі. Був зроблений висновок про те, що збільшення D/G зобов'язане появі на ОВНТ епоксидних та карбонільних –C–O–H груп і порушенню початкової π-спряженої електронної структури. При ультразвуковій обробці можливою є як поява структурних дефектів бічної поверхні, так і роздріблення ОВНТ [86]. Також, окрім механічного впливу на ОВНТ та рахунок кавітації, ультразвукова обробка може сприяти окисленню нанотрубок [88].

На рис. 3.21 показаний спектр раманівського розсіяння водної суспензії ОВНТ з одонитковою ДНК(метод ультразвукової обробки "bath", 30 хв.).

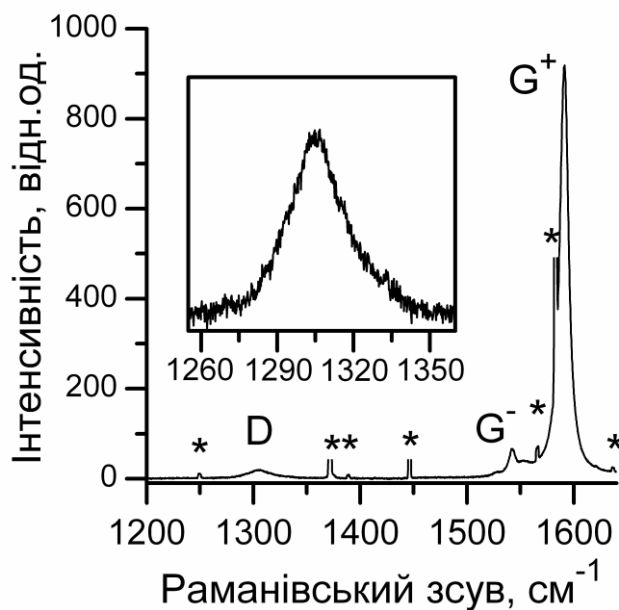


Рис. 3.21. Спектр раманівського розсіяння суспензії ОБНТ:онДНК у діапазоні частот, що відповідає дефектній D моді (крупніше показана на вставці) та тангенціальним (G^+ , G^-) модам. Збудження довжиною хвилі 632.8 нм. Символами * позначені лінії плазми, які присутні у випромінюванні лазера та з'являються у спектрах за рахунок релєївського розсіяння.

У діапазоні частот $1200\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ спостерігаються наступні спектральні смуги: окрема смуга з максимумом близько 1305 см^{-1} , яка відповідає дефектній моді (D), вузька смуга з максимумом при 1590 см^{-1} (тангенціальні моди G^+), а також група більше низькочастотних смуг (G^-). Слід підкреслити, що при збудженні довжиною хвилі 632.8 нм резонансні умови в основному виконуються для напівпровідникових ОБНТ (це опосередковано витікає з форми і ширини G^- смуг, див. пункт 1.5.3). Основним завданням було визначити з цього спектру нормовану інтенсивність дефектної моди. Для нормування використовувалася вузька і найбільш інтенсивна в цьому діапазоні смуга G^+ . Спочатку було виконано просте порівняння інтенсивностей максимуму смуг D і G^+ , обчислене співвідношення $(D/G^+)_I$ становило 0.02, що дуже близько до паспортних даних використовуваних ОБНТ CoMoCAT SG65 (1/45). Це означає, що досить коротка ультразвукова обробка методом "bath" не збільшила істотно дефектність початкових ОБНТ. Для детальнішого подальшого аналізу спектр

був апроксимований набором функцій Лоренца, співвідношення інтегральних інтенсивностей тих же смуг $(D/G^+)_S$ склало ~ 0.06 .

Далі було проведено порівняння із спектром суспензії, для приготування якої був використаний метод "tip". На рис. 3.22 показані розрахункові спектри (сума апроксимуючих лоренціанів) в діапазоні дефектної моди, нормовані на інтегральну інтенсивність G^+ смуги.

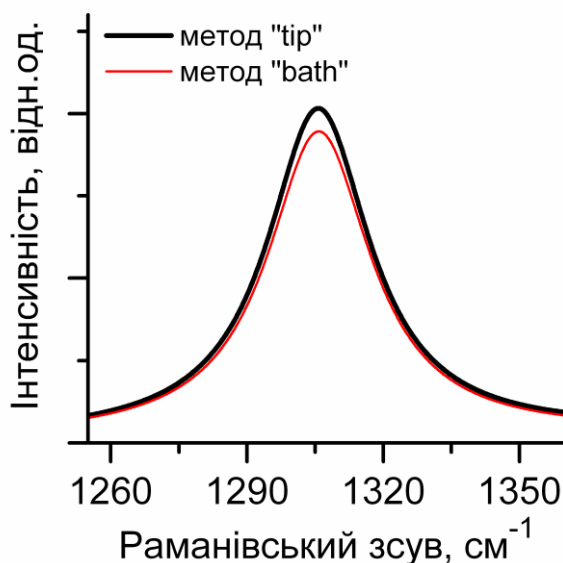


Рис. 3.22. Спектри раманівського розсіяння водних суспензій ОВНТ:онДНК 1:1 отриманих з використанням різних методів ультразвукової обробки ("bath" і "tip") в діапазоні, що відповідає дефектній (D) моді ОВНТ.

Для суспензії, що отримана методом ультразвукової обробки "tip" співвідношення $(D/G^+)_S$ більше на 12 %. При цьому частота і напівширина смуг практично співпадають (1305 см^{-1} , $\sim 27 \text{ см}^{-1}$). Аналогічно було проведено порівняння дефектних мод у випадку УФ опромінення водної суспензії ОВНТ:онДНК (метод ультразвукової обробки "tip"), відповідні спектри представлені на рис. 3.23.

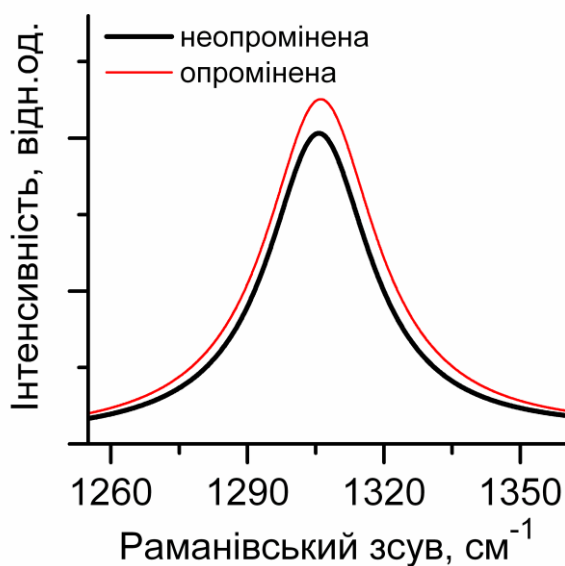


Рис. 3.23. Спектри раманівського розсіяння вихідної водної суспензії ОВНТ:онДНК 1:1 і суспензії після УФ опромінення в діапазоні, що відповідає дефектній (D) моді ОВНТ.

За рахунок УФ опромінення співвідношення $(D/G^+)_S$ зростає на 20 %, напівширина дефектної моди також незначно зростає на 2-3 см^{-1} . Таким чином, потужніша ультразвукова обробка і УФ опромінення призводять до якісно схожих змін дефектної моди ОВНТ – спостерігалось невелике зростання співвідношення інтегральних інтенсивностей $(D/G^+)_S$. При цьому відсутні істотні зміни параметрів смуг G^+ та G^- в раманівському спектрі.

Можна відмітити певну кореляцію між трансформацією раманівських спектрів D моди ОВНТ під впливом УФ опромінення або ультразвуку і змінами, які спостерігалися при титруванні відповідних суспензій цистеїном з реєстрацією люмінесценції (див. пункти 3.4.2 та 3.4.3). Зіставлення цих результатів показує, що збільшення дефектності ОВНТ призводить до більшої чутливості інтенсивності їх люмінесценції до малих концентрацій цистеїну. Слід відмітити істотно різні величини цих ефектів – збільшення інтенсивності D моди за рахунок ультразвукової обробки або опромінення становить 12–20 %, а зміщення між залежностями інтенсивності люмінесценції для відповідних суспензій були на порядок по концентрації цистеїну.

Також були зареєстровані раманівські спектри суспензій ОВНТ:ДНК, концентрація цистеїну в яких складала 10^{-3} моль/л. Аналіз спектральних

параметрів смуг та порівняння з раманівськими спектрами „чистих” суспензій показали, що додавання цистеїну в суспензії не призводило до зниження інтегральної інтенсивності D моди.

Швидше за все, ультразвукова обробка ОВНТ і УФ опромінення призводять до створення різноманітних дефектів, структурних та набутих, які можуть бути взаємозв'язаними (див. пункт 1.3.1). Важко припустити, що цистеїн може „виправити” саме структурні дефекти ОВНТ (наприклад, вакансії або 5–7–7–5 дефекти), але вони також є каталізаторами [126] окисно-відновної реакції, з якою пов'язуються спостережувані зміни люмінесценції. Що стосується набутих дефектів, в роботі [83] було показано, що інтенсивність D моди ОВНТ посилюється при ковалентному приєднанні до ОВНТ інших груп або молекул, і порушення sp^2 гібридизації атомів ОВНТ, які з'являються в результаті, є дефектами, що гасять люмінесценцію.

Наведені результати свідчать про більшу чутливість люмінесценції ОВНТ до дефектів (і їх нейтралізації цистеїном) в порівнянні з дефектною модою в раманівському спектрі ОВНТ. Як показано в роботах [7, 31] для гасіння люмінесценції досить навіть малої кількості дефектів (близько 10 на 400 нм довжини ОВНТ), відповідно, нейтралізація такої кількості дефектів може проявлятися в спектрах люмінесценції ОВНТ, але не проявлятися в раманівських спектрах. Можна припустити, що існують такі дефекти, які не проявляються в інтенсивності D моди, але призводять до гасіння люмінесценції. Наприклад, було показано [140, 141], що протонування ОВНТ явно супроводжується гасінням люмінесценції, але при цьому трансформуються інші смуги в раманівському спектрі, в основному G'. Нарешті, судячи з відсутності зміни інтенсивності D моди за великої концентрації цистеїну, розрив ковалентного зв'язку між атомом ОВНТ та приєднаною групою (наприклад, –O–O–H, яка створює делокалізовану дірку та гасить люмінесценцію [31]) не є обов'язковим для нейтралізації дії такого дефекту на люмінесценцію. Скоріш за все, необхідною умовою для цього є відновлення саме електронної, а не просторової структури ОВНТ.

3.6. Висновки до розділу 3.

1. Вперше показано, що титрування амінокислотою цистеїн водної суспензії ОВНТ:ДНК призводить до збільшення інтенсивності люмінесценції напівпровідникових нанотрубок (на ~30 % при максимальній концентрації 10^{-3} моль/л) при незмінному спектрі їх поглинання, що свідчить про зростання квантового виходу. Цей ефект було пояснено нейтралізацією цистеїном дії дефектів, що гасять люмінесценцію.

2. Виявлено, що величина зростання інтенсивності люмінесценції залежить від хіральності ОВНТ (порядок зростання $(7,5) \geq (6,5) > (6,4)$), що було приписано різній ізоляції біополімером поверхні ОВНТ у суспензії. Передбачається, що для нейтралізації дефектів необхідний доступ до поверхні ОВНТ молекул цистеїну, а біополімерне покриття є обмежуючим фактором.

3. Виявлено значно більше зростання інтенсивності люмінесценції ОВНТ при додаванні цистеїну порівняно до інших амінокислот. Це пов'язано з наявністю тіольної $-SH$ групи у структурі цистеїну та можливістю окисно-відновної реакції зі створенням $S-S$ зв'язаних димерів, протікання якої супроводжується нейтралізацією дії дефектів, що гасять люмінесценцію.

4. Вперше показано, що зростання інтенсивності люмінесценції напівпровідникових ОВНТ може бути застосовано для детекції присутності цистеїну та визначення його концентрації у водному розчині в тому числі в діапазоні нормальних фізіологічних рівнів (~40–180 мкмоль/л у сечі).

5. Виявлено, що метод ультразвукової обробки, зміна співвідношення нанотрубки:ДНК, УФ опромінення, зміна рН суспензії впливають на біополімерне покриття ОВНТ та кількість гасячих люмінесценцію дефектів. Показана можливість за допомогою цих факторів корегувати отримувану залежність інтенсивності люмінесценції ОВНТ від концентрації цистеїну.

6. Зареєстровано збільшення співвідношення дефектної моди до тангенціальної у раманівському спектрі ОВНТ при застосуванні більш інтенсивного методу ультразвукової обробки при приготуванні суспензії

ОВНТ:ДНК або її УФ опроміненні. Показано, що збільшення дефектності нанотрубок супроводжується більшою чутливістю люмінесценції ОВНТ до добавок цистеїну та зсувом отримуваної залежності інтенсивності люмінесценції ОВНТ у бік менших концентрацій амінокислоти.

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ПОЛІМЕРНОГО ОТОЧЕННЯ НА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОТРУБОК: ДОСЛІДЖЕННЯ ЗА ДОПОМОГОЮ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЗОНДУВАННЯ

Для більш повної реалізації унікальних властивостей нанотрубок, потрібна їх індивідуалізація за рахунок розділення джгутів, які утворюються при синтезі, і функціоналізації поверхні. Адсорбція різних полімерів або поверхнево-активних речовин (ПАР) на ОВНТ є поширеним методом їх нековалентної функціоналізації [90]. При цьому, вплив полімерного оточення ОВНТ проявляється в спектральних, в тому числі люмінесцентних властивостях отриманих наногібридів [58, 59], тому оптична спектроскопія може застосовуватися для вивчення процесу і результату адсорбції. Дія молекул з тіольною –SH групою на люмінесценцію гібридів ОВНТ з біополімерами (різні структури ДНК) та ПАР в цьому розділі розглядається трохи з іншої точки зору, в порівнянні з розділом 3. А саме, процес підвищення інтенсивності люмінесценції ОВНТ при додаванні цистеїну і іншої тіолвмісної сполуки, дитіотреїтолу (ДТТ), використовувався не для їх детекції, а для зондування полімерного оточення ОВНТ. Це виявилось можливим завдяки залежності змін, спостережуваних при додаванні цих хімічно активних сполук, від початкових параметрів люмінесценції ОВНТ, які у свою чергу багато в чому визначаються їх полімерним покриттям. Для вивчення впорядкування полімерів на ОВНТ також була використана атомно-силова мікроскопія. За допомогою зондування ДТТ був продемонстрований ефект поступової зміни полімерного оточення ОВНТ з часом. Окремими завданнями було вивчення впливу відновника ДТТ на люмінесценцію плівок ОВНТ з біополімерами, порівняння ефектів від додавання цистеїну і ДТТ, і визначення умов значного зростання інтенсивності люмінесценції ОВНТ. Основні результати даного розділу опубліковані в роботах [8, 9, 13].

4.1. Порівняння впливу цистеїну та дитіотреїтолу на люмінесценцію ОВНТ.

У цьому підрозділі представлені результати дослідження взаємодії двох біоорганічних сполук (цистеїн і дитіотреїтол) з ОВНТ у водній суспензії [13]. Дитіотреїтол є сильним відновником, саме ця речовина використовувалася в роботі [7], де було відкрито явище підвищення квантового виходу люмінесценції ОВНТ. У структурі дитіотреїтолу (ДТТ) присутні дві тиольні –SH групи. Це важлива обставина, оскільки при окисненні дитіотреїтолу утворюється внутрішньомолекулярний S–S зв'язок (для цистеїну зв'язок міжмолекулярний, див. підрозділ 3.2), що збільшує стабільність окисленої форми і визначає виражені відновні властивості цієї сполуки [142].

Окрім використання іншого відновника для порівняння з цистеїном, також ставилося завдання отримати більше зростання інтенсивності люмінесценції при титруванні суспензій ОВНТ. Для досягнення такого ефекту використовувалася тривала обробка ультразвуком методом "tip" при приготуванні суспензій ОВНТ з одонитковою ДНК. Передбачалося, що така інтенсивна обробка може сприяти створенню дефектів ОВНТ, а також певною мірою визначати адсорбцію ДНК на нанотрубки. Були отримані дві суспензії, час ультразвукової обробки яких 30 і 90 мін відповідно (далі позначаються як ОВНТ:онДНК 30' і 90'). Спектри люмінесценції ОВНТ при наборі концентрацій цистеїну в суспензіях показані на рис. 4.1.

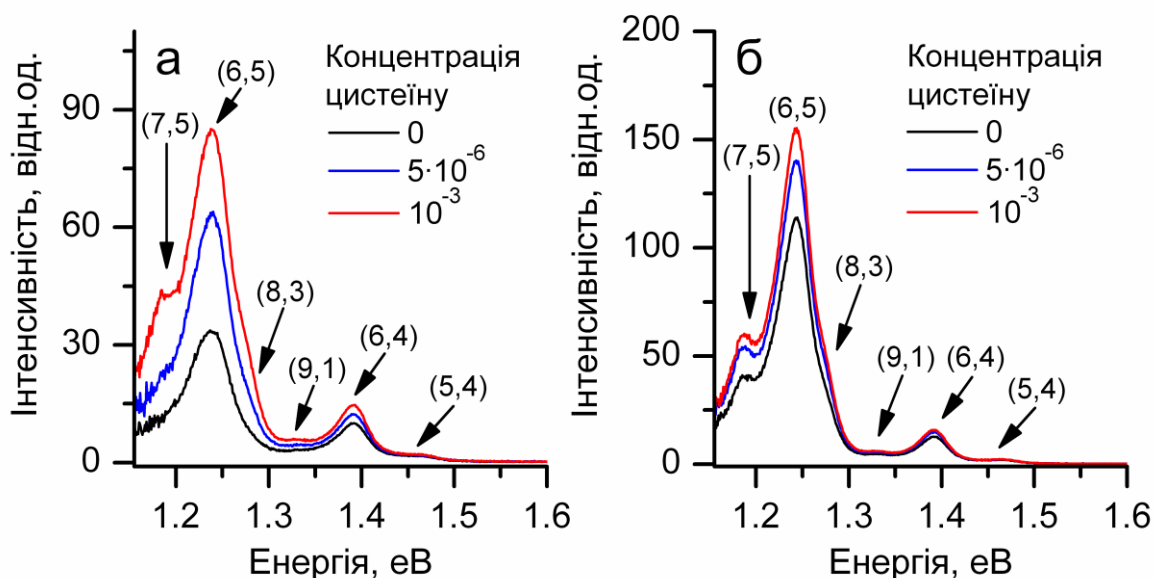


Рис. 4.1. Спектри люмінесценції суспензій ОВНТ:онДНК з часом ультразвукової обробки 90 хв. (а) та 30 хв. (б) при різних концентраціях цистеїну [13].

У спектрах люмінесценції спостерігаються смуги різних ОВНТ (див. рис. 4.1б), найбільш інтенсивні відповідають хіральностям (7,5), (6,5) та (6,4), енергії максимуму смуг 1.186, 1.243 і 1.391 eV відповідно. Із спектрів на рис. 4.1а витікає, що приріст інтенсивності смуги (6,5) (найбільш інтенсивна смуга) у разі тривалої ультразвукової обробки набагато більший, ніж спостерігається для другої суспензії (рис. 4.1б). Для оцінки ефекту від добавки цистеїну, як і в пункті 3.1.1, спочатку було визначено співвідношення інтенсивностей максимуму цієї смуги до і після титрування цистеїном, яке склало 2.5 і 1.37 для двох суспензій (визначалося як $I(10^{-3})/I(0)$). Спостерігаються і інші відмінності між спектрами, наприклад, пов'язані із смугою ОВНТ (7,5), які обговорюються далі. В цілому аналогічна ситуація з люмінесценцією ОВНТ в двох суспензіях спостерігалася при титруванні ДТТ (у тому ж концентраційному діапазоні 0 – 10^{-3} моль/л), включаючи більший приріст інтенсивності для ОВНТ:онДНК 90'. Слід зазначити, що добавки цистеїну і ДТТ в обидві суспензії не призвели до помітних змін їх спектрів ІЧ поглинання. Було виконано розкладання спектрів люмінесценції при різних концентраціях цистеїну або ДТТ на окремі смуги, після чого були побудовані концентраційні залежності їх

інтегральних інтенсивностей. Залежності для найбільш інтенсивної смуги (6,5) при титруванні цистеїном і ДТТ показані на рис. 4.2.

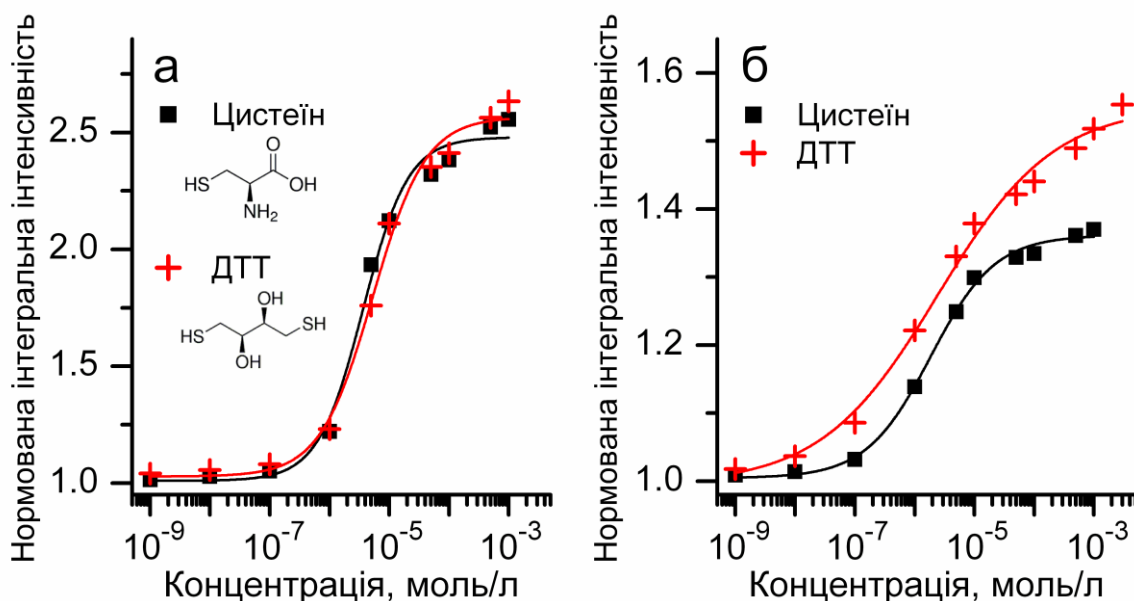


Рис. 4.2. Залежності інтегральної інтенсивності смуги (6,5) при титруванні цистеїном і ДТТ суспензій ОВНТ:онДНК 90' (а) та ОВНТ:онДНК 30' (б) [13].

Для суспензії ОВНТ:онДНК 90' різниця між залежностями мінімальна – тільки при концентрації $\sim 10^{-3}$ моль/л ДТТ призводить до трохи більшого зростання люмінесценції порівняно з цистеїном. У той же час у випадку ОВНТ:онДНК 30' ця різниця більш істотна, і вона проявляється вже починаючи з концентрації добавок 10^{-7} моль/л. Порівняння відносного зростання інтегральної інтенсивності було виконано для смуг ОВНТ різних хіральностей. Для добре розділених у спектрах смуг (6,5) та (6,4) дані наведені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1.

Зміна інтегральних інтенсивностей смуг (6,5) та (6,4) в спектрах суспензій з різним часом ультразвукової обробки при концентрації цистеїну або ДТТ 10^{-3} моль/л [13].

хіральність	Час ультразвукової обробки	Зміна інтегральної інтенсивності	
		Цистеїн	ДТТ
(6,5)	30 хв.	+36 %	+55 %
(6,5)	90 хв.	+148 %	+156 %
(6,4)	30 хв.	+22 %	+30 %
(6,4)	90 хв.	+39 %	+42 %

Більш істотне зростання люмінесценції при титруванні ДТТ може бути пояснено через більш виражені відновні властивості цієї сполуки, які кількісно виражаються величиною, що називається окисно-відновним потенціалом. Для ДТТ він складає -0.33 В, а для цистеїну -0.22 В (при рН7) [143, 144]. Мала відносна відмінність між цистеїном та ДТТ для суспензії з довгою ультразвуковою обробкою може бути пов'язана з особливостями полімерного покриття ОВНТ, про що йде мова далі. Для титрування також були використані інші молекули, що містять одну або дві $-SH$ групи, такі як дитіоерітритол (ДТЕ), меркаптоетанол і глутатіон. Експерименти з ними підтвердили вказану тенденцію: речовина з меншим окисно-відновним потенціалом викликала більший приріст інтенсивності люмінесценції. Тут особливо важливо відмітити ДТЕ, оскільки це стереоізомер ДТТ і має фактично ту ж структуру "початкової" (відновленої) форми, але більший окисно-відновний потенціал, близько -0.3 В, за рахунок структурних відмінностей при утворенні $S-S$ зв'язку. При порівнянні результатів титрування ДТТ і ДТЕ, ДТТ давав більшу інтенсивність люмінесценції при кожній концентрації. Це також говорить про те, що збільшення інтенсивності люмінесценції відбувається за рахунок окисно-відновної реакції, а не виключно адсорбції цих молекул на ОВНТ.

З даних наведених в табл. 4.1 витікає, по-перше, що для кожного відновника більше зростання люмінесценції спостерігалось для суспензії ОВНТ:онДНК 90', по-друге, що відмінність зростання між хіральностями (6,5) та (6,4) також більше для цієї суспензії (на 148 та 39 % при титруванні цистеїном). Для того, щоб визначити причину таких відмінностей між суспензіями, був проведений окремий експеримент, в якому реєструвалися спектри люмінесценції і ІЧ поглинання двох суспензій без будь-яких добавок. Передбачалося, що зростання люмінесценції ОВНТ залежить від її початкових параметрів, які у свою чергу багато в чому визначаються полімерним оточенням ОВНТ, це стосується спектрального положення смуг і їх інтенсивності. Зсув спектрального положення в даному випадку зв'язаний з

тим, що при змінах конформації полімеру може збільшуватися або зменшуватися доля ізольованої поверхні ОВНТ, що модулює ефективну діелектричну проникність середовища поблизу ОВНТ [58, 145] (*solvatochromic shift*). Що стосується інтенсивності люмінесценції, то було показано, що вона зростає при формуванні впорядкованої структури ДНК на ОВНТ та покращенні їх ізоляції від води [102]. В експериментах, що описані в даному підрозділі, різна ультразвукова обробка застосовувалася саме з метою зміни адсорбції ДНК на нанотрубки і отримання різного полімерного оточення.

Спектри люмінесценції в проведеному порівняльному експерименті реєструвалися при двох відстанях d між лазерним треком і стінкою кювети, 0.5 і 1 мм. Така процедура дозволяє врахувати перепоглинання люмінесценції і привести спектр до $d=0$, як це схематично показано на рис. 4.3 ($I_1(\lambda)$ та $I_2(\lambda)$ – це спектри люмінесценції, отримані при $d=0.5$ мм і $d=1$ мм).

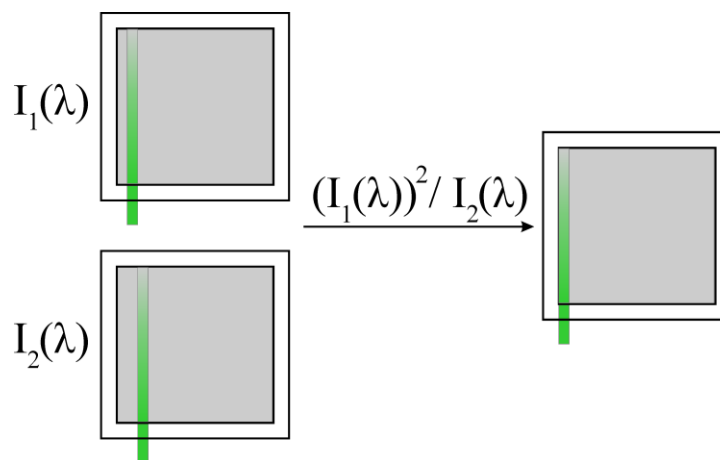


Рис. 4.3. Схема реєстрації спектрів люмінесценції при різних відстанях d та нормування на перепоглинання.

В даному випадку це було виправдано, оскільки необхідно було аналізувати люмінесценцію двох суспензій з великою та істотно відмінною оптичною густиною. Скоректовані таким чином спектри люмінесценції та спектри ІЧ поглинання недопованих суспензій наведені на рис. 4.4а, б відповідно.

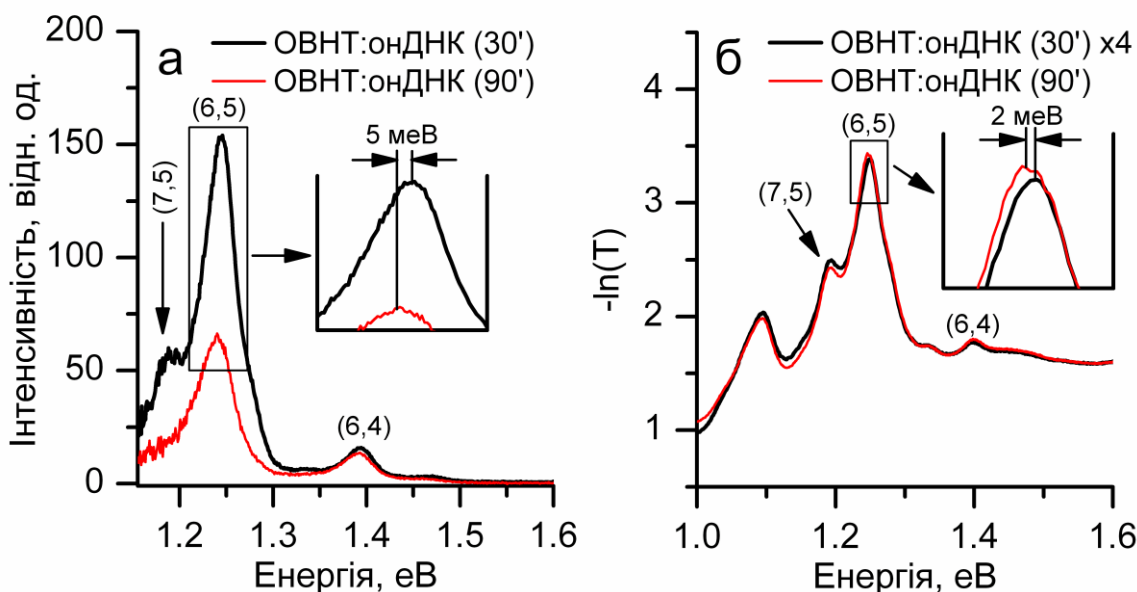


Рис. 4.4. Спектри люмінесценції (а) і ІЧ поглинання (б) вихідних (недопованих відновниками) суспензій ОВНТ:онДНК, приготованих з часом ультразвукової обробки 30 хв. та 90 хв. [13].

Спектр ІЧ поглинання із початково меншою інтенсивністю (суспензія ОВНТ:онДНК 30') був помножений на 4 для порівняння, крім того, в даному випадку не проводилося попереднє віднімання експоненціального фону із спектрів поглинання. На вставках до рис. 4.4а, б показані зсуви найбільш інтенсивних смуг (6,5). Параметри смуг, які були отримані при розкладанні спектрів, наведені в табл. 4.2 та 4.3.

Таблиця 4.2.

Параметри смуг в спектрах ІЧ поглинання суспензій ОВНТ:онДНК 30' та ОВНТ:онДНК 90' (зазначені у дужках)

хіральність	Енергія максимуму, еВ	Напівширина, еВ	Інтегральна інтенсивність, відн. од.
(7,5)	1.1904 (1.189)	0.0465 (0.044)	0.064 (0.0557)
(6,5)	1.249 (1.2473)	0.059 (0.057)	0.1855 (0.1846)
(8,3)	1.2825 (1.2823)	0.023 (0.025)	0.006 (0.009)
(9,1)	1.3364 (1.3362)	0.052 (0.0485)	0.0127 (0.0113)
(6,4)	1.396 (1.396)	0.0446 (0.043)	0.012 (0.013)

Таблиця 4.3.

Параметри смуг в спектрах люмінесценції суспензій ОВНТ:онДНК 30' та ОВНТ:онДНК 90' (зазначені у дужках)

Хіральність	Енергія максимуму, еВ	Напівширина, еВ	Інтегральна інтенсивність, відн. од.
(7,5)	1.1866 (1.1805)	0.047 (0.052)	2.75 (0.78)
(6,5)	1.243 (1.238)	0.043 (0.0485)	7.43 (3.56)
(8,3)	1.2804 (-)	0.02 (-)	0.21 (-)
(9,1)	1.339 (1.335)	0.05 (0.055)	0.223 (0.182)
(6,4)	1.392 (1.39)	0.038 (0.041)	0.687 (0.62)

(параметри смуги (8,3) не представлені в таблиці для спектру ОВНТ:онДНК 90' оскільки її інтегральна інтенсивність була практично нульовою при апроксимації)

Далі аналізу піддавались тільки найбільш інтенсивні смуги (7,5), (6,5) та (6,4). При порівнянні спектрів люмінесценції двох суспензій зсуви цих смуг склали 6, 5 та 2 меВ, в спектрах поглинання зсуви не перевищували 2 меВ. Врахування перепоглинання дозволило точно визначити відносні інтенсивності цих смуг в спектрах люмінесценції. Смуга (6,4) використовувалася для нормування двох інших, оскільки її спектральне положення і інтенсивність менше всього відрізняються для двох суспензій. З'ясувалося, що відносні інтенсивності смуг люмінесценції склали: 1.3:5.75:1 та 4:10.9:1 для ОВНТ:онДНК 90' і 30' відповідно. В той же час відносні інтенсивності в спектрах ІЧ поглинання практично співпадали, 4.3:14.2:1 та 5.3:15.4:1. Це означає, що відносний квантовий вихід люмінесценції зменшений для ОВНТ (6,5) і особливо (7,5) в суспензії з 90-хвилинною ультразвуковою обробкою. Враховуючи, що саме для цих смуг люмінесценції спостерігалися більш виражені зсуви в низькоенергетичний бік при порівнянні двох спектрів, можна зв'язати ці два спостереження (зменшення інтенсивності і спектральний зсув) з істотною трансформацією біополімерного покриття ОВНТ (6,5) та (7,5) за рахунок тривалої ультразвукової обробки, як схематично показано на рис. 4.5.

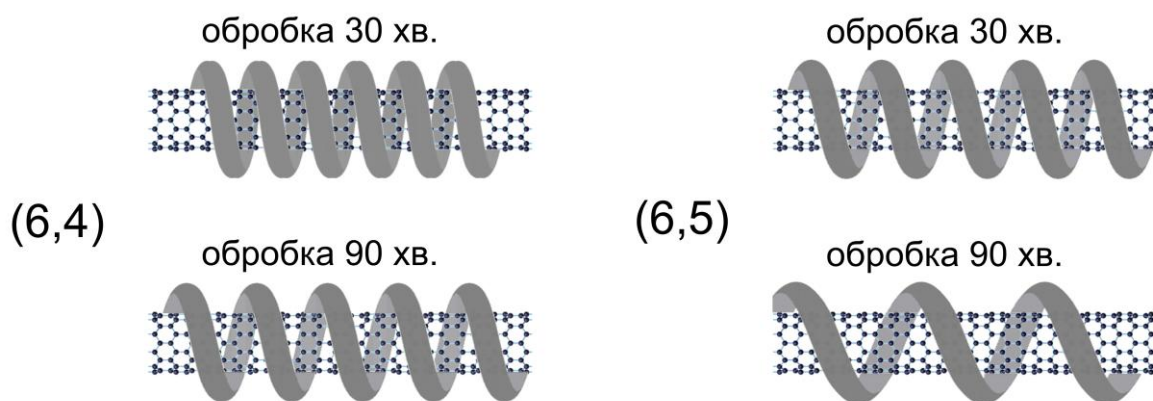


Рис. 4.5. Схематичне зображення онДНК накрученої на ОВНТ (6,4) з малим кроком, який трохи збільшується за рахунок тривалої ультразвукової обробки, для ОВНТ (6,5) зміни полімерного покриття більш значні [13].

На рис. 4.5 однопіткова ДНК накручена на ОВНТ, утворюючи гвинтову лінію, що є однією з найбільш поширених моделей зовнішньої адсорбції ДНК на ОВНТ [5, 94, 146] і підтверджувалося експериментально [100, 147]. У роботі [100] за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ) було продемонстровано, що довга онДНК з числом основ більше 100 і випадковою послідовністю може утворювати гвинтову лінію з різним кроком на різних ОВНТ (це також показано на рис. 4.5 для ОВНТ (6,5) і (6,4)).

У даному випадку більший крок гвинтової лінії на рис. 4.5. показує менш щільне і впорядковане розташування ДНК, оскільки при великому кроці неможливе утворення водневих зв'язків між адсорбованими основами [148]. Це робить структуру адсорбованої ДНК більш "рихлою" і рухливою. Припускається, що впорядкування ДНК на ОВНТ може зменшуватися за рахунок тривалої ультразвукової обробки. Тут необхідно підкреслити два моменти стосовно наведеної моделі. По-перше, зазвичай в теоретичних дослідженнях взаємодії ДНК з ОВНТ чинник ультразвукової обробки відсутній і при такій потужній дії (кавітація) важко очікувати результуючу строго регулярну гвинтову структуру ДНК на ОВНТ. По-друге, показано, що спочатку така обробка, навпаки, допомагає адсорбції ДНК на ОВНТ, навіть якщо вони вже розчинні у воді [149]. Тому отримані результати швидше за все пояснюються тривалою дією ультразвуку, яка може дестабілізувати конформацію вже адсорбованої на нанотрубки ДНК. Фактично, довге

озвучування дозволило отримати більше ОВНТ але з менш щільним покриттям ДНК. Виходячи із спектрів поглинання на Мал. 4.4б можна зробити висновок про те, що більш тривала ультразвукова обробка не призводила до суттєвого порушення суспензії, наприклад, реакрації ОВНТ в джугти, оскільки чутлива до цього спектральна напівширина всіх смуг в двох спектрах подібна.

У роботах [94, 95] досліджувалася селективність взаємодії різних послідовностей ДНК (досить короткі олігонуклеотиди, до 30 основ) з ОВНТ різних хіральностей. Авторами було показано, що певна послідовність ДНК може мати різне впорядкування на поверхні ОВНТ залежно від хіральності. У експериментах, що розглянуті в даному підрозділі, використовувалась довга (100-300 основ [121]) ДНК, але результати свідчать про те, що стійкість біополімерного покриття також залежить від хіральності ОВНТ. Мала відмінність інтенсивності і спектрального положення смуги (6,4) в спектрі люмінесценції при збільшенні часу ультразвукової обробки в 3 рази швидше за все підтверджує більшу стійкість гібриду онДНК з відповідною ОВНТ, порівняно з деякими іншими хіральностями, наприклад, ОВНТ (7,5) і (6,5).

Таким чином, проведений експеримент показав, що біополімерне покриття може впливати як на спектральне положення смуги люмінесценції ОВНТ так і на її інтенсивність. Далі було більш детально проаналізовано, як впливає титрування цистеїном і ДТТ на спектральні властивості ОВНТ різних хіральностей. Концентраційні залежності інтегральної інтенсивності смуг ОВНТ (7,5), (6,5) і (6,4) у разі титрування цистеїном суспензій ОВНТ:онДНК 90' і 30' показані на рис. 4.6.

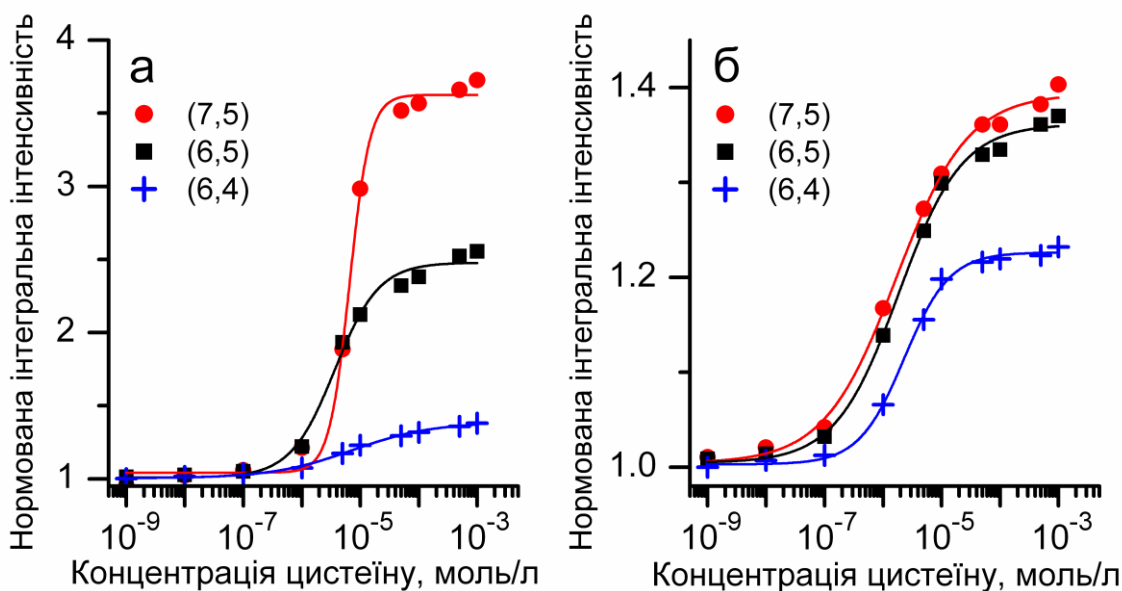


Рис. 4.6. Залежності нормованої інтегральної інтенсивності смуг (7,5), (6,5) і (6,4), отримані при титруванні цистеїном суспензій ОВНТ:онДНК 90' (а) та ОВНТ:онДНК 30' (б) [13].

Очевидно, що в суспензії ОВНТ:онДНК 90' смуги ОВНТ (7,5) і (6,5) демонструють набагато більше зростання інтенсивності в порівнянні з ОВНТ (6,4), що призводить до істотної відмінності для трьох залежностей на рис. 4.6а. Інтегральна інтенсивність смуг росте на $\sim 260\%$, 148% та 39% відносно початкових величин. Окремо варто обговорити зміни люмінесценції ОВНТ (7,5). Для неї при титруванні спостерігалось зменшення спектральної напівширини, ~ 50 меВ при нульовій концентрації добавок і ~ 40 меВ при концентрації 10^{-3} моль/л (саме за рахунок цього вона проявляється як "плече" на смузі (6,5)). Незважаючи на зменшення напівширини, саме для цієї смуги серед усіх спостережуваних відбувалося максимальне збільшення інтегральної інтенсивності. Можна припустити, що спочатку існує деякий розподіл по щільності біополімерного покриття серед сукупності ОВНТ (7,5). При додаванні цистеїну його молекули в різній мірі посилюватимуть люмінесценцію різних ОВНТ цієї хіральності (залежно від міри дефектності і ізоляції поверхні), що призведе до зменшення ширини спостережуваної смуги в спектрі. Слід зазначити, що відмінності між приростом інтенсивності для хіральностей (7,5), (6,5) і (6,4) в суспензії ОВНТ:онДНК 30' набагато менші (як і зміна ширини смуги (7,5) на рис. 4.1б), але порядок

(7,5)>(6,5)>(6,4) зберігається: +40 %, +36 %, +22 %. При титруванні ДТТ спостерігалася якісно аналогічна ситуація для двох суспензій стосовно зростання люмінесценції ОВНТ різних хіральностей.

Наявність значних змін інтенсивності смуг люмінесценції також має практичне значення. Якщо вдалося „загасити” початкову люмінесценцію певних ОВНТ і при зростанні концентрації добавки (наприклад, цистеїн) спостерігається істотно різне збільшення люмінесценції від ОВНТ різних хіральностей (див. рис. 4.6а), то можна узяти за спостережувану величину відношення інтенсивності двох смуг (фактично, використати як репер смугу, що слабкіше змінюється). В цьому випадку не обов’язково в ході титрування контролювати абсолютну інтенсивність спектру люмінесценції, яка визначається потужністю збудження, оскільки відношення інтенсивності смуг буде залежати тільки від концентрації речовини, що додається. Побудована таким чином залежність співвідношення інтегральних інтенсивностей смуг (6,5) та (6,4) у разі титрування цистеїном показана на рис. 4.7.

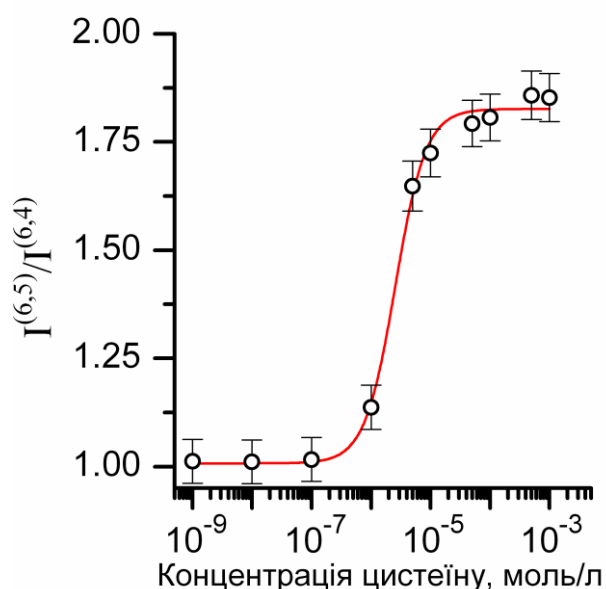


Рис. 4.7. Залежність нормованого співвідношення інтегральних інтенсивностей смуг (6,5) і (6,4) від концентрації цистеїну для суспензії ОВНТ:онДНК 90'.

Обчислені відносні похибки склали $\pm 3-5$ % через подвійне нормування (для кожної концентрації величину $\Gamma^{(6,5)}/\Gamma^{(6,4)}$ на рис. 4.7 нормовано на співвідношення смуг при нульовій концентрації). Важливо, що

побудована залежність демонструє менше зростання, ніж залежність для найбільш інтенсивної смуги (6,5), але фактично співпадає з нею по положенню на осі концентрацій.

Підсумовуючи результати даного підрозділу, проведені експерименти показали, що існує певна кореляція між спостережуваним збільшенням інтенсивності люмінесценції при титруванні суспензій ОВНТ біоорганічними молекулами цистеїн і ДТТ та початковими параметрами смуг люмінесценції ОВНТ. На якісному рівні, менш щільне/впорядковане покриття поверхні певних ОВНТ біополімером (в даному випадку досягалося за рахунок тривалої ультразвукової обробки) призводить до спектрального зсуву відповідної смуги люмінесценції в низькоенергетичний бік та/або меншої початкової інтенсивності. При титруванні відновником саме для таких смуг будуть спостерігатись значні зміни люмінесценції (в основному стосується інтенсивності). Тому титрування з реєстрацією люмінесценції також може розглядатися як один з методів молекулярного зондування, оскільки результати такого титрування залежать від біополімерного оточення ОВНТ. Це положення використовується і в наступних підрозділах.

4.2. Вплив полімерів різної структурної організації на люмінесценцію ОВНТ.

В даному підрозділі розглядаються результати експерименту, коли для функціоналізації ОВНТ і отримання водної суспензії індивідуальних ОВНТ використовувалися структурно різні полімери і молекули [8]. Це три біополімери (двониткова ДНК, одноститкова ДНК, поліцитидилова кислота) і ПАР холат натрію. При цьому інші параметри приготування суспензій ОВНТ практично співпадали. Використовувалася ультразвукова обробка методом "tip" (однакова потужність і час), з подальшим центрифугуванням. Вагове співвідношення ОВНТ і кожного біополімера до початку ультразвукової обробки було 1:1. У разі приготування зразка ОВНТ з холатом натрію,

використовувалися ті ж параметри ультразвукової обробки і центрифугування, концентрація ПАР в суспензії складала 1 %.

Слід відмітити, що здебільшого для створення гібридів ОВНТ:ДНК і різноманітних досліджень їх властивостей використовуються спеціально синтезовані олігонуклеотиди (до 50 основ) [5, 90, 147, 150]. Це дає табульований склад біополімера з точно відомою довжиною і структурою (гомодисперсність), і розрахунки взаємодії з нанотрубками також виконувалися в основному саме для таких біополімерів. Проте, для функціоналізації ОВНТ та забезпечення умов створення водної суспензії можуть бути задіяні і дешевші (у ~25 разів) довгі нативні біополімери, одно- і двониткові [100, 121]. В експериментах, результати яких тут наводяться, використовувалися біополімери онДНК, днДНК і поліЦ (див. пункт 2.1.3). За рахунок ультразвукової обробки вони фрагментувалися, в результаті довжина фрагментів становила 100-300 основ [121]. Така полідисперсність призводить до того, що в суспензіях присутні гібриди ОВНТ:біополімер, в яких адсорбований біополімер має різну довжину і конформацію.

Спектри люмінесценції водних суспензій ОВНТ:днДНК, ОВНТ:онДНК, ОВНТ:поліЦ, ОВНТ:холат показані на рис. 4.8. В даному випадку спектри нормовані по інтенсивності максимуму, який більш крупно показаний на вставці, також позначено різницю спектрального положення смуги (6,5) для двох крайніх спектрів з біополімерами днДНК і поліЦ.

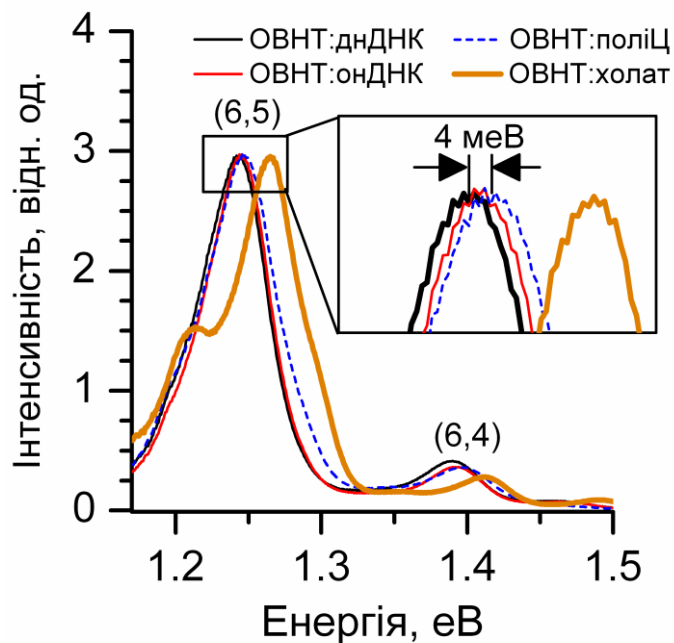


Рис. 4.8. Спектри люмінесценції суспензій ОВНТ з біополімерами днДНК, онДНК, поліЦ, а також з ПАР холатом натрію.

Очевидно, що спектр суспензії ОВНТ з холатом натрію істотно відрізняється від трьох інших по спектральному положенню усіх смуг. Найбільш добре розділені смуги (6,5) і (6,4) зсунуті у високоенергетичний бік на 18 і 14 меВ відповідно відносно спектру ОВНТ:поліЦ. Слід відмітити, що зсув для смуги ОВНТ (6,5) більше, і зсуви такого ж порядку були опубліковані раніше [58]. Крім того, на відміну від трьох інших, в спектрі ОВНТ з холатом добре виражена смуга (7,5) (енергія близько 1.21 еВ). Відносні інтенсивності (7,5):(6,5):(6,4) для цього спектру 5.2: 12: 1. Слід припустити, що використана ПАР утворює однорідніше і більш повне покриття поверхні усіх ОВНТ в порівнянні з біополімерами.

Розглянемо спектри суспензій ОВНТ з біополімерами детальніше. Для спектрального положення максимуму найбільш інтенсивної смуги (6,5) виконується порядок поліЦ>онДНК>днДНК. Одна з причин такої різниці між суспензіями вже обговорювалася, це різна ізоляція поверхні ОВНТ адсорбованим біополімером від води, що призводить до змін ефективної діелектричної проникності поблизу ОВНТ. Чим більше поверхні покрито полімером і ізольовано від води, тим менше ефективна діелектрична

константа поблизу ОВНТ $\epsilon_{env.}$ і тим більше енергія максимуму смуги люмінесценції (див. пункт 1.4.2). Слід підкреслити, що $\epsilon_{env.}$ грає вирішальну роль через одновимірність ОВНТ. Проте, було показано, що на енергію люмінесцентного переходу впливає також $\epsilon_{tube.}$ (діелектрична проникність ОВНТ) [61]. Було зроблено припущення, що велика енергія взаємодії з азотистою основою (або цілим олігонуклеотидом) викликає збільшення $\epsilon_{tube.}$, що повинне, навпаки, зменшувати енергію переходу і призводити до зсуву смуги люмінесценції у низькоенергетичний бік спектру [151].

Досить малі зареєстровані в експерименті зсуви можуть бути наслідком цих двох протилежних впливів адсорбції біополімерів на ОВНТ. Спостережуваний по отриманих спектрах зсув між ОВНТ:поліЦ і ОВНТ:днДНК менше, ніж наведений в роботі [151] – 7 меВ між спектрами ОВНТ з олігонуклеотидом поліТ (30 основ) і нативною двонитковою ДНК. Це може бути пов'язано з більшою довжиною обох біополімерів і їх неоднорідним складом в нашому випадку. Ця обставина суттєва через те, що окрім взаємодії ОВНТ-основи, необхідно враховувати взаємодію між основами самого полінуклеотиду [96] (*self-stacking*), як зазначено у підрозділі 1.6.

Як впливає з даних на рис. 4.8., відмінність спектрального положення максимуму люмінесценції між суспензіями ОВНТ з довгими одонитковими біополімерами онДНК і поліЦ складає 2 меВ. Для онДНК як гетерополімера швидше за все більш істотний вплив взаємодії між різними частинами досить довгого полімерного ланцюга. Не виключена наявність комлементарних ділянок [100], які можуть утворювати ватсон-криковські пари. Можна припустити, що це призводить до менш впорядкованої конформації на ОВНТ в порівнянні з гомополімером поліЦ (для піримідинових олігонуклеотидів мало виражений *self-stacking*). Результиуючий малий спектральний зсув в низькоенергетичний бік швидше за все є слідством того, що фактор ізоляції поверхні адсорбованим полімером більш важливий, ніж наведена поляризація ОВНТ через взаємодію з основами.

Далі було виконано порівняння між спектрами суспензій з днДНК та онДНК. У нативній днДНК два полімерні ланцюги комплементарні, утворюються ватсон-кріковські пари А-Т і Г-Ц за рахунок водневих зв'язків між основами різних ланцюгів. Крім того, існує і π - π стекинг між основами в кожному ланцюзі. Це призводить до утворення подвійної спіралі, усередині знаходяться пари азотистих основ, зовні сахарофосфатний остов. Оскільки ДНК взаємодіє з ОВНТ в основному через азотисті основи, для днДНК адсорбція ускладнена. Згідно однієї з моделей [121], подвійна спіраль порушується на кінцях, і саме за рахунок взаємодії з утвореними одонитковими ділянками відбувається адсорбція всього біополімера. Крім того, в даному випадку застосовувалася ультразвукова обробка, яка не лише фрагментує одониткові біополімери (онДНК, поліЦ), але і сприяє розплітання днДНК за рахунок порушення зв'язків між комплементарними ланцюгами [152]. По аналогії з попереднім, можна припустити, що малий зсув між спектрами люмінесценції ОВНТ:онДНК та ОВНТ:днДНК пов'язаний з тим, що двонитковий біополімер одразу приймає менш впорядковану конформацію на ОВНТ в порівнянні з одонитковим. Також не можна виключити того, що при ультразвуковій обробці частина днДНК перейшла в одониткову форму, що зменшує відмінності між двома суспензіями.

Таким чином, порівняння онДНК-днДНК і онДНК-поліЦ можна інтерпретувати так, що в кожному випадку структурно більш простий біополімер утворював регулярнішу/більш впорядковану конформацію на ОВНТ в суспензії. Для додаткового дослідження відмінностей полімерного оточення ОВНТ в суспензіях також було виконано титрування суспензій ОВНТ з днДНК, онДНК, поліЦ і холатом натрію дитіотрейтолом (ДТТ). Ця речовина була вибрана як найбільш сильний відновник з раніше використаних для титрування суспензій ОВНТ тіолвмісних молекул (див. підрозділ 4.1).

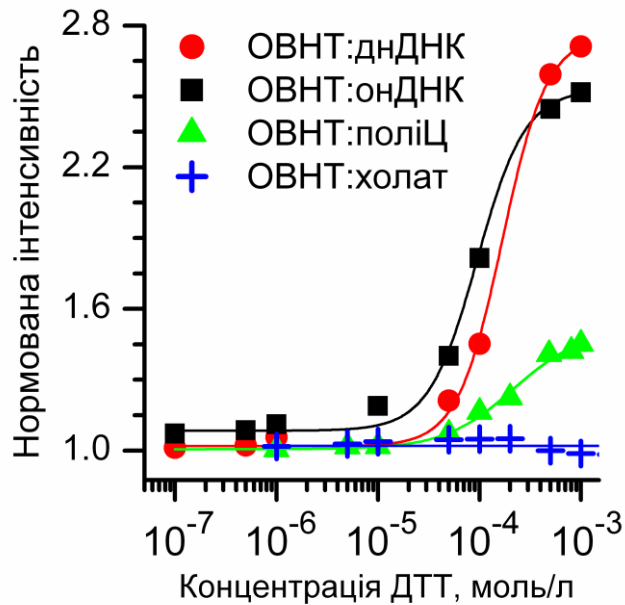


Рис. 4.9. Залежності нормованої інтенсивності смуги (6,5) від молярної концентрації ДТТ для суспензій ОВНТ з днДНК, онДНК, поліЦ, та хол татом натрію [8].

На рис. 4.9 показані концентраційні залежності інтегральної інтенсивності смуги (6,5), що були отримані в результаті титрування. Для суспензії ОВНТ з холатом натрію зміни інтенсивності не перебільшують 3-5 % початкової величини у всьому діапазоні концентрацій ДТТ (10^{-7} – 10^{-3} моль/л). У разі суспензій ОВНТ:днДНК, ОВНТ:онДНК, ОВНТ:поліЦ інтенсивність зростає починаючи з концентрацій 10^{-6} – $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л та при фінальній концентрації ДТТ залежності близькі до насичення, зростання інтенсивності при цьому складає 170 %, 150 %, 48 % відповідно [8] (обчислено як $(I(10^{-3})/I(0)-1) \cdot 100\%$). Послідовність за величиною зростання днДНК>онДНК>поліЦ>>холат виконувалась також для смуги (6,4), тільки з меншими відносними відмінностями (32 %, 30 %, 21 % для трьох біополімерів та практично нульові зміни для холата). Таким чином, зростання інтенсивності демонструє обернену кореляцію зі спектральним положенням смуги люмінесценції: для суспензії ОВНТ:днДНК з енергією максимуму смуги (6,5) 1.243 еВ величина зростання найбільша, для суспензії ОВНТ з холатом натрію де енергія максимуму тієї ж смуги 1.265 еВ зростання інтенсивності відсутнє. Тобто можна простежити аналогію з викладеним в підрозділі 4.1, з тією відмінністю, що в даному випадку для

зміни полімерного оточення ОВНТ з самого початку використовувались різні функціоналізуючі полімери або молекули ПАР.

Використання для функціоналізації ОВНТ структурно різних молекул призводить до певного ускладнення, на що було звернуто увагу в роботі [153]. Було показано, що зміна люмінесценції нанотрубок при додаванні різних відновників залежить не лише від того, наскільки повно полімер ізолює поверхню ОВНТ. Інші важливі фактори: хімічна структура полімеру, його аніонний або катіонний тип (тільки в разі негативно заряджених адсорбованих полімерів спостерігалось зростання інтенсивності ОВНТ). Також розглядалась можливість перенесення заряду в результаті окисно-відновної реакції на ОВНТ опосередковано через полімер. У цьому сенсі порівняння, результати якого наведені в даному підрозділі, досить „вузьке”, оскільки було розглянуто 3 види довгих полінуклеотидів і абсолютно відмінну від них по структурі аніонну ПАР. Тим не менше, результати в цьому та попередньому підрозділах показують, по-перше, що для ОВНТ з адсорбованими довгими біополімерами спостерігається зростання інтенсивності люмінесценції при додаванні тіолвмісних молекул, по-друге, що суттєву роль відіграє ізоляція біополімерами поверхні ОВНТ, що впливає на початкові спектральні властивості ОВНТ у суспензіях, а також на результати їх титрування відновниками. Тут слід зазначити, що, як видно з даних на рис. 4.9, при додаванні ДТТ до суспензій ОВНТ з різними біополімерами спостерігаються досить значні відмінності у величині зростання інтенсивності люмінесценції, зареєструвати які легше, ніж різницю у спектральному положенні смуги у $\sim 4\%$ її напівширини (рис. 4.8). Це ще одне підтвердження того, що відновник, який додається до гібридів ОВНТ:полімер, можна розглядати як чутливий молекулярний зонд полімерного оточення [8].

4.3. Адсорбція полімерів різної структурної організації на поверхню ОВНТ: використання атомно-силової мікроскопії.

Однією з найбільш поширених експериментальних методик для дослідження структури гібридів ОВНТ з біополімерами є атомно-силова мікроскопія (АСМ). Відмінна особливість даної методики полягає в тому, що гібриди ОВНТ:ДНК обов'язково повинні бути поміщені на підкладку, відносно якої визначаються відстані по вертикалі. Фактично, дана методика дає „карту” висот гібридів ОВНТ:ДНК, що дозволяє детально досліджувати лінійне розташування ДНК на ОВНТ за рахунок визначення товщини гібрида в кожній точці [100, 154].

В даній роботі також була використана атомно-силова мікроскопія для визначення адсорбції на ОВНТ біополімерів днднк, онднк і поліц. Представлені в даному підрозділі зображення були отримані О.С. Литвин, співробітником Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова, м. Київ, за допомогою атомно-силового мікроскопа Nanoscope III D3000 (Digital instruments). Мікроскоп працював в безконтактному режимі, т.з. *tapping mode*, при цьому кантилевер безпосередньо не торкається поверхні зразка, а виконує коливання. Гібриди ОВНТ з біополімерами були осаджені з невеликих порцій відповідних суспензій (7 мкл) на підкладки зі слюди і висушені теплим повітрям. Отримані і оброблені АСМ-зображення представлені на рис. 4.10–4.12 [8]. Стрілки показують місця визначення висоти над підкладкою (вказана в нм). Числа менше 1 нм означають діаметри ОВНТ, інші – сумарну товщину ОВНТ:ДНК.

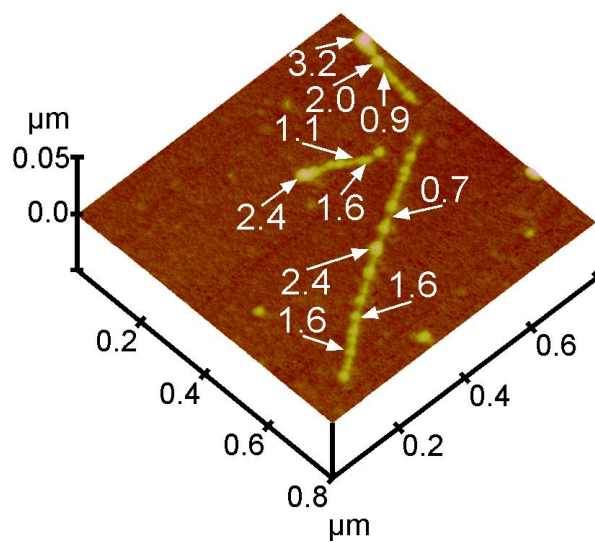


Рис. 4.10. АСМ-зображення гібридів ОВНТ:днДНК.

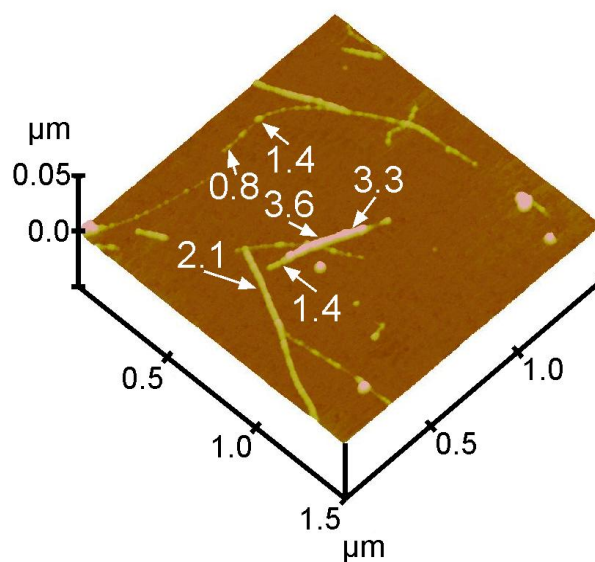


Рис. 4.11. АСМ-зображення гібридів ОВНТ:онДНК.

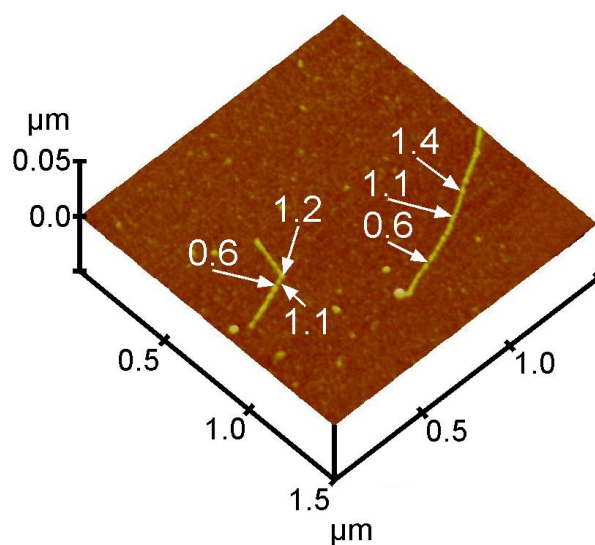


Рис. 4.12. АСМ-зображення гібридів ОВНТ:поліЦ.

На кожному з рис. 4.10–4.12 видно досить довгі ОВНТ (до 1 мкм) з адсорбованою ДНК, яка утворює на них потовщення. Виходячи з представлених даних, найбільш рівномірне покриття ОВНТ по довжині утворює поліЦ. У правій частині рис. 4.12. видно, що ОВНТ з довжиною близько 0.8 мкм практично повністю і регулярно покрита моношаром цього біополімеру (товщина відносно ОВНТ 0.5-0.8 нм [154]), так що залишається дуже мало вільних від полімеру ділянок. Для онДНК ситуація складніша, тому що можливе накручування в кілька шарів за типом веретена [154], що видно в центрі рис. 4.11 (про це свідчать висоти більше за 3 нм ближче до середини ОВНТ). Разом з тим, присутні ОВНТ як з набагато більш розрідженим покриттям, ніж для поліЦ, так і з повністю закритою поверхнею (дві ОВНТ поруч у верхній частині рис. 4.11). Для гібридів ОВНТ:днДНК на рис. 4.10 видно, що може відбуватися часткове розплітання двониткового біополімеру на кінцях, про що говорить розташування потовщень на найбільш довгій ОВНТ – менші потовщення поблизу кінців ОВНТ і кілька більших в середині. У той же час, на інших ОВНТ присутні досить асиметричні потовщення з висотою відносно підкладки 3.2 і 2.4 нм, які швидше за все пов'язані з адсорбцією нерозплетеної двониткової ДНК.

Слід зазначити, що дані, отримані за допомогою АСМ, в даному випадку важко безпосередньо співвідносити з тими, що дають „об'ємні” методики (спектральні вимірювання для водних суспензій). Основних причин дві – різний рівень усереднення і можливість зміни розташування ДНК при перенесенні гібридів ОВНТ:ДНК з водного середовища на підкладку. Тому АСМ в даному випадку застосовувалася як додаткова, істотно відмінна методика для візуалізації та аналізу структури окремих гібридів ОВНТ:ДНК. Представлені дані підтверджують, що одониткові біополімери онДНК і поліЦ мають більш упорядковану конформацію на ОВНТ в порівнянні з днДНК [8]. Також, показано, що один і той же біополімер може бути адсорбованим на ОВНТ з різною конформацією.

4.4. Зміна біополімерного покриття ОВНТ у водних суспензіях з часом.

Адсорбція ДНК на поверхню ОВНТ відбувається за рахунок досить слабкої нековалентної взаємодії (в основному π - π стекінг між азотистими основами і ОВНТ). Тому конформація ДНК на ОВНТ в принципі є лабільною, і може відбуватися її повільна зміна в часі. Це питання вперше вивчалось в роботі [102]. Було показано, що двониткова ДНК спонтанно, без зовнішнього впливу (наприклад, ультразвуку) з плином часу розпліталася і приймала впорядковане розташування на ОВНТ. При цьому спостерігалось значне збільшення інтенсивності люмінесценції ОВНТ, імовірно, за рахунок того, що поступове покриття поверхні ОВНТ шаром ДНК призводило до часткового депротонування присутніх кисневих груп, це рівнозначно зменшенню кількості дефектів, що гасять люмінесценцію [31].

Як було зазначено раніше, ефект збільшення інтенсивності люмінесценції ОВНТ при додаванні відновників також залежить від біополімерного покриття ОВНТ і присутності гасячих дефектів. Якщо з гібридами ОВНТ:ДНК відбуваються зміни у часі, які модулюють ці дві властивості, то цікаво було проаналізувати, як вплине додавання ДТТ в суспензію після досить тривалого її зберігання [8]. Титрування суспензій ДТТ зі спостереженням люмінесценції в даному випадку також розглядалось перш за все як зондування біополімерного покриття ОВНТ. Наведені в даному підрозділі результати відносяться до водних суспензій ОВНТ:днДНК, ОВНТ:онДНК (див. підрозділ 4.2). Для аналізу змін у часі ці суспензії зберігалися при температурі $\sim 10^\circ \text{C}$ в цілому близько 8 місяців.

Перш за все було виконано порівняння спектрів ІЧ поглинання свіжих суспензій та суспензій, що зберігалися 4 місяці (наведені на рис. 4.13 в діапазоні 1.15-1.37 eV).

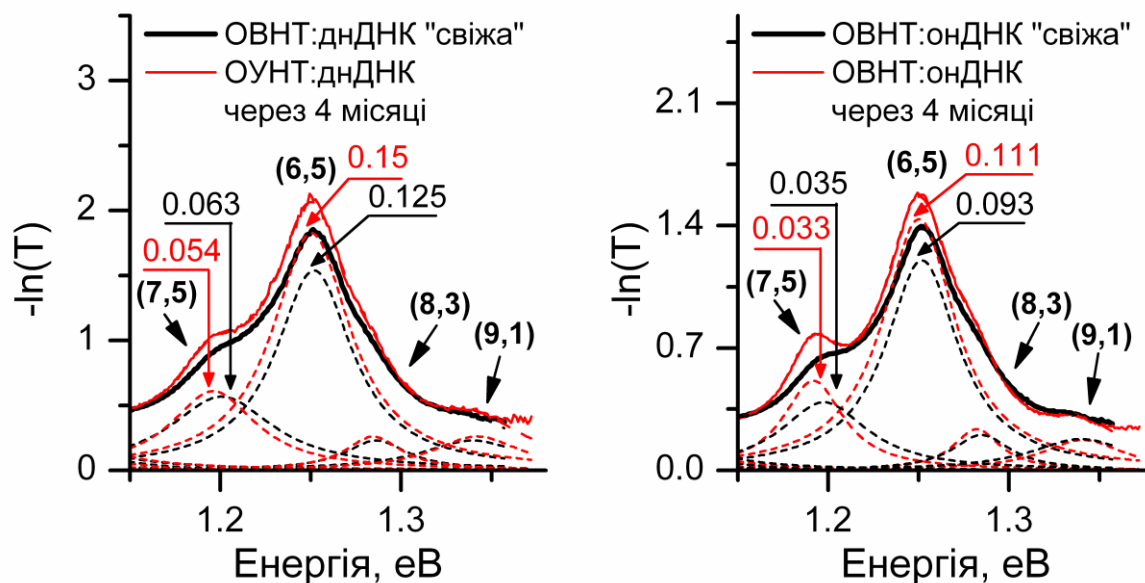


Рис. 4.13. Спектри ІЧ поглинання водних суспензій ОВНТ: днДНК, ОВНТ:онДНК безпосередньо після приготування та через 4 місяці зберігання. Пунктиром показані смуги ОВНТ певної хіральності, яка позначена цифрами в дужках. Для смуг (6,5) і (7,5) наведені значення інтегральної інтенсивності (відносні одиниці).

Було виявлено незначне збільшення сумарної інтегральної інтенсивності, на 8 % і 11 % для ОВНТ:днДНК та ОВНТ:онДНК відповідно, хоча зміна інтегральної інтенсивності була різною для різних смуг. А саме, інтегральна інтенсивність смуги (6,5) зросла на ~ 20 % в обох випадках, але для другої за інтенсивністю смуги (7,5) спостерігалися відмінності. В спектрі суспензії ОВНТ:онДНК інтегральна інтенсивність цієї смуги незначно зменшилася (на 6 %), в першу чергу за рахунок суттєвого зменшення напівширини (на ~ 17 меВ). Для ОВНТ:днДНК зменшення інтегральної інтенсивності смуги (7,5) було більш виразним, на 14 %. Ці спостереження, за аналогією з [102], можна пов'язати зі зміною конформації ДНК на ОВНТ. Скоріш за все, найбільші зміни з часом відбулися з ОВНТ (7,5). Судячи зі спектрів поглинання, в обох суспензіях частина цих ОВНТ зазнала реакції. На інших біополімер утворив більш впорядковане покриття (у випадку ОВНТ:онДНК).

Основною метою було вивчення змін гібридів ОВНТ:ДНК в часі за допомогою люмінесцентної спектроскопії та титрування. Далі були

zareєстровані спектри люмінесценції суспензій, що зберігалися протягом різного часу. Розглянемо окремо суспензію з онДНК через 4 місяці, спектр якої разом зі спектром “свіжої” суспензії показаний на рис. 4.14а; на рис. 4.14б показані спектри „свіжої” суспензії при нульовій та максимальній в ході титрування концентрації ДТТ, 10^{-3} моль/л (шкала інтенсивності на двох рисунках однакова).

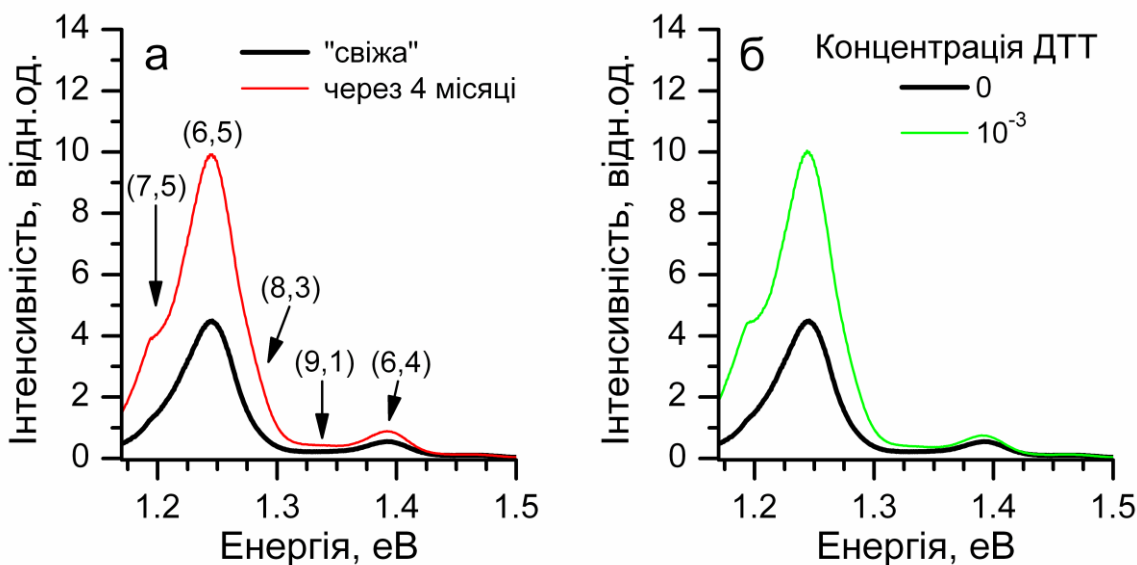


Рис. 4.14. Спектри люмінесценції суспензії ОВНТ:онДНК в різні моменти часу (а) і при різних концентраціях ДТТ в “свіжої” суспензії (б). Позначено хіральності ОВНТ, смуги люмінесценції яких спостерігаються в спектрах.

Спостерігалось значне збільшення інтегральної інтенсивності всіх смуг в спектрі суспензії після 4 місяців зберігання (на $\sim 150\%$ для смуги (6,5)). Порівняння абсолютної інтенсивності люмінесценції досить коректно через слабкі зміни поглинання, і для нормування двох спектрів на рис. 4.14а використовувалася найбільш інтенсивна раманівська лінія води (раманівський зсув відносно лазерної лінії $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$), аналогічно до пункту 3.4.1. Найбільш цікаве спостереження тут – спектральні зміни, які відбулися через 4 місяці, дуже подібні до тих, що спостерігалися для “свіжої” суспензії при великій концентрації ДТТ. Це підтверджує висловлене в роботі [102] припущення, що поступове покриття поверхні нанотрубок впорядкованою ДНК фактично призводить до зменшення числа дефектів, що гасять люмінесценцію, за рахунок чого зростає її інтенсивність. Слід відзначити, що

для суспензії ОВНТ:онДНК після 4 місяців зберігання також спостерігався приріст інтенсивності при додаванні ДТТ, але на відміну від “свіжої” суспензії, він мало відрізнявся для різних хіральностей і становив всього 15-21 % (див. табл. 4.4 далі) . Менший ефект від присутності в суспензії відновника при більшій вихідній інтенсивності люмінесценції дозволяє провести якісну аналогію з викладеним раніше в підрозділі 4.1. Це спостереження також говорить про те, що зміни люмінесценції з часом пов'язані з трансформацією полімерного покриття ОВНТ.

Для суспензії ОВНТ:днДНК через 4 місяці зберігання ситуація була кардинально іншою. Не сталося збільшення інтенсивності люмінесценції, навпаки, інтенсивність смуги (6,5) стала менше на 10 %. Але найбільш суттєві відмінності від ОВНТ:онДНК (і від “свіжої” суспензії ОВНТ:днДНК) спостерігалися при титруванні ДТТ. Залежності інтенсивності основної смуги (6,5) для досліджуваних суспензій, “свіжих” та після зберігання протягом різного часу, показані окремо для ОВНТ:онДНК і ОВНТ:днДНК на рис. 4.15а і б, відповідно (залежності для суспензій після 7 місяців зберігання більш детально обговорюються далі).

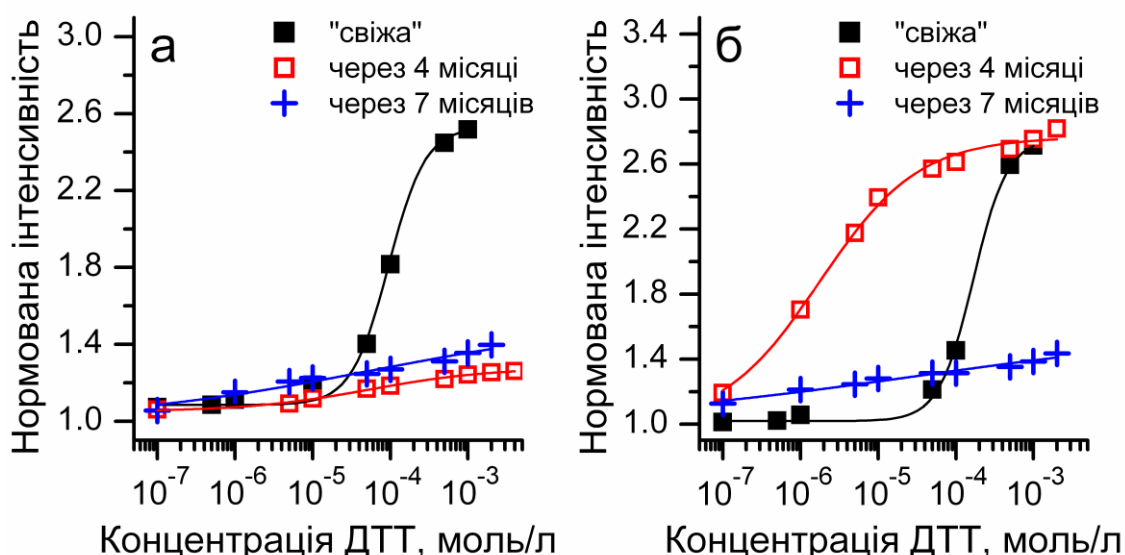


Рис. 4.15. Залежності нормованої інтегральної інтенсивності смуги (6,5) від концентрації ДТТ для ОВНТ:онДНК (а) і ОВНТ:днДНК (б) при різних строках зберігання.

У випадку ОВНТ:днДНК через 4 місяці зберігання, приріст інтегральної інтенсивності смуги (6,5) при великих концентраціях ДТТ

практично збігався з тим, що спостерігався для “свіжої” суспензії. Але зміни інтенсивності починалися при набагато менших концентраціях (10^{-6} моль/л) [8], і при 10^{-4} моль/л залежність вже була близька до насичення. Для хіральності (7,5) збільшення інтенсивності при насиченні перевищувало отримане для “свіжої” суспензії (дані в табл. 4.4). У той же час для ОВНТ:онДНК приріст інтенсивності при титруванні значно знизився.

Таблиця 4.4.

Приріст інтегральних інтенсивностей смуг люмінесценції ОВНТ різних хіральностей відносно початкових значень (при концентрації ДТТ 10^{-3} моль/л) для “свіжих” суспензій ОВНТ:онДНК, ОВНТ:днДНК і через 4 місяці зберігання.

хіральність	ОВНТ:онДНК “свіжа”	ОВНТ:онДНК 4 місяці	ОВНТ:днДНК “свіжа”	ОВНТ:днДНК 4 місяці
(7,5)	+165 %	+19 %	+185 %	+260 %
(6,5)	+150 %	+21 %	+170 %	+175 %
(9,1)	+46 %	+15 %	+39 %	+63 %
(6,4)	+34 %	+15 %	+33 %	+53 %

Було зроблене припущення, що така висока чутливість люмінесценції гібридів ОВНТ:днДНК до малих добавок ДТТ в суспензію в цей момент часу (4 місяці після приготування) пов'язана з тим, що днДНК, на відміну від онДНК, ще не збільшила своє впорядкування. Згідно з моделлю в роботі [102], проміжні конформації днДНК на ОВНТ можуть бути розупорядкованими, що збільшує доступ молекул ДТТ до поверхні та дефектів. Для визначення того, чи дійсно це є проміжний стан для днДНК, аналогічні експерименти (реєстрація люмінесценції та титрування ДТТ) були проведені ще через 3 місяці зберігання цієї суспензії. Отримані концентраційні залежності для суспензій з сумарним часом зберігання 7 місяців також наведені на рис. 4.15а, б. Одразу помітно, що для ОВНТ:днДНК приріст інтенсивності люмінесценції значно знизився, що швидше за все пов'язано зі здобуттям днДНК упорядкованої конформації.

Крім того, концентраційна залежність стала по всіх параметрах практично ідентичною до тієї, що спостерігалася в цей же момент часу для ОВНТ:онДНК. Більш докладне порівняння спектрів недопованих суспензій ОВНТ:днДНК і ОВНТ:онДНК з максимальним часом зберігання і відповідних концентраційних залежностей наведено на рис. 4.16а, б, нормування спектрів проводилось аналогічно попередньому.

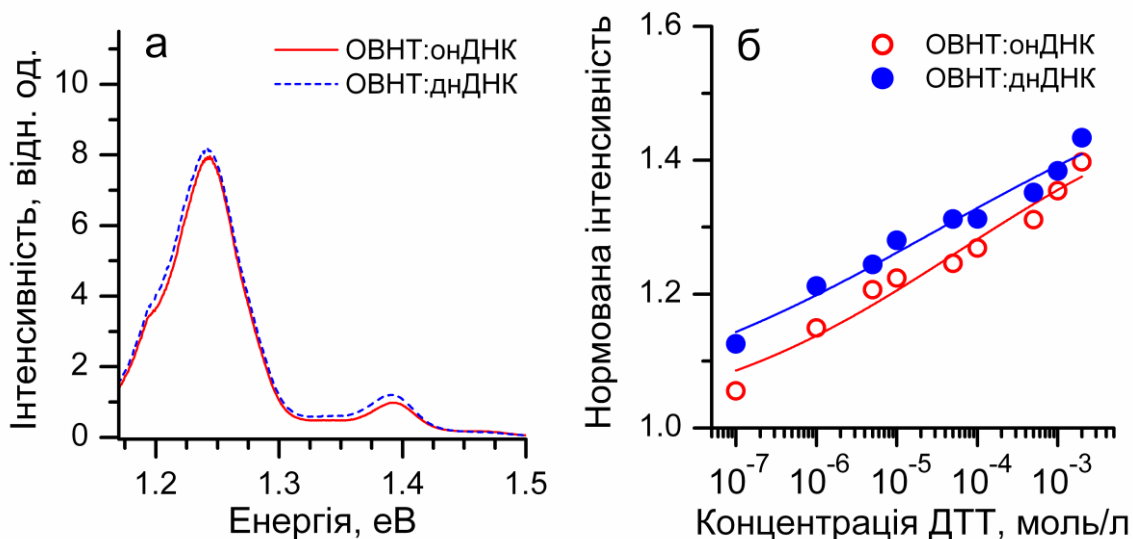


Рис. 4.16. Спектри люмінесценції (а) і концентраційні залежності нормованої інтенсивності смуги (6,5) (б) для суспензій ОВНТ:онДНК, ОВНТ:днДНК зі строком зберігання 7 місяців.

З рис. 4.16а і б витікає, що після такого тривалого зберігання спостерігається практично повний збіг інтенсивностей спектрів люмінесценції суспензій без добавок ДТТ, а також залежностей інтенсивності смуги (6,5) від концентрації ДТТ, що підтверджує виявлену раніше залежність між інтенсивністю люмінесценції „чистої” суспензії та зростанням інтенсивності при титруванні. За інтенсивністю основної смуги (6,5) спектри люмінесценції відрізняються не більше ніж на 3 %, ця інтенсивність в обох випадках більше, ніж для “свіжих” суспензій. Порівняння концентраційних залежностей двох суспензій показало, що відмінності за будь-якої концентрації ДТТ не перевищували 0.05–0.07. Спостерігалось полого (без явного насичення) збільшення інтенсивності

люмінесценції ОВНТ з ростом концентрації ДТТ, так що приріст при 10^{-3} моль/л становив 35-38 %.

Ці результати можна пояснити тим, що після тривалого зберігання водних суспензій, онДНК і днДНК утворили приблизно однакове (і в обох випадках більш упорядковане, ніж в “свіжих” суспензіях) покриття поверхні ОВНТ. За схемою, запропонованою в роботі [102], з плином часу може відбуватися повне розплітання двониткової ДНК на ОВНТ, що в підсумку призводить до утворення впорядкованого одношарового покриття. Виходячи з наших експериментів, можна зробити висновок, що це більш тривалий процес, ніж упорядкування початково одониткової ДНК, так як спектри люмінесценції та криві титрування для суспензії ОВНТ:онДНК мало змінилися за період 4–7 місяців після приготування, на відміну від ОВНТ:днДНК. Досить потужна ультразвукова обробка даних суспензій при приготуванні (“tip” метод, 60 хвилин) може бути причиною того, що ДНК в обох суспензіях не прийняла відразу найбільш упорядковану конформацію на ОВНТ, про що говорять зокрема великі (150–170 %) зміни люмінесценції при титруванні ДТТ “свіжих” суспензій.

Таким чином, проведені в даній роботі експерименти показали, по-перше, наявність плавних змін полімерного покриття в гібридах ОВНТ:ДНК у часі, по-друге, що для реєстрації цих змін у часі можна використовувати не тільки абсолютні спектральні параметри, такі як інтенсивність люмінесценції, але й запропонований метод люмінесцентного зондування за рахунок додавання відновника.

4.5. Люмінесцентні властивості плівок ОВНТ з адсорбованою онДНК або днДНК.

Представлені до сих пір результати розділів 3 та 4 стосуються виключно водних суспензій індивідуальних нанотрубок. Але з точки зору таких нанотехнологічних застосувань ОВНТ, як нанофотоніка,

наноелектроніка, часто потрібне отримання різного роду плівок ОВНТ [3, 155-158]. Такі плівки можуть використовуватися як чутливий елемент електрохімічного сенсора [159], для цього також успішно застосовувалися плівки ОВНТ:ДНК [91]. Окремою темою досліджень є люмінесценція ОВНТ в плівках [92], оскільки при створенні плівок часто порушується індивідуалізація ОВНТ.

Для даної роботи основними завданнями було створення плівок ОВНТ з адсорбованою ДНК з водних суспензій, реєстрація їх люмінесценції, а також визначення ефекту від наявності відновника (ДТТ) при переході суспензія → плівка. Важливо, що адсорбована ДНК перешкоджає повній агрегації ОВНТ при осадженні гібридів з водного середовища на підкладку [92], і за рахунок цього може спостерігатися люмінесценція таких плівок. Процедура нанесення плівок на підкладки методом „спрей” описано в пункті 2.1.4. Були отримані плівки з недопованих (вихідних) ДТТ суспензій ОВНТ:онДНК, ОВНТ:днДНК, а також з тих же суспензій з концентрацією ДТТ 10^{-3} моль/л. За оцінками, товщина плівок ~300 нм.

У випадку реєстрації люмінесценції плівок ускладнюється методика нормування спектрів для виявлення відносних змін. У експериментах з суспензіями виконувався контроль потужності збудження, реєстрація спектрів суспензій з різною концентрацією добавок проводилась в однакових умовах, а також враховувалось, як змінюється концентрація ОВНТ при титруванні (добавки мінімізувалися, див. пункт 3.1.1). За рахунок цього можна було досить коректно розглядати відносні зміни люмінесценції. Тут же необхідно було спочатку визначити відмінності у вмісті ОВНТ в плівках з допованих ДТТ і недопованих суспензій. Для цього в першу чергу були зареєстровані спектри поглинання плівок у ближньому ІЧ діапазоні. Слід нагадати, що, по-перше, додавання ДТТ не впливає на інтенсивності смуг в спектрах ІЧ поглинання суспензій ОВНТ, по-друге, ці інтенсивності пропорційні вмісту ОВНТ. Передбачалося, що і те і інше справедливо також для плівок ОВНТ. На рис. 4.17 показані зареєстровані спектри люмінесценції

та ІЧ поглинання плівок з ОВНТ:онДНК, на рис. 4.18 – плівок з ОВНТ:днДНК.

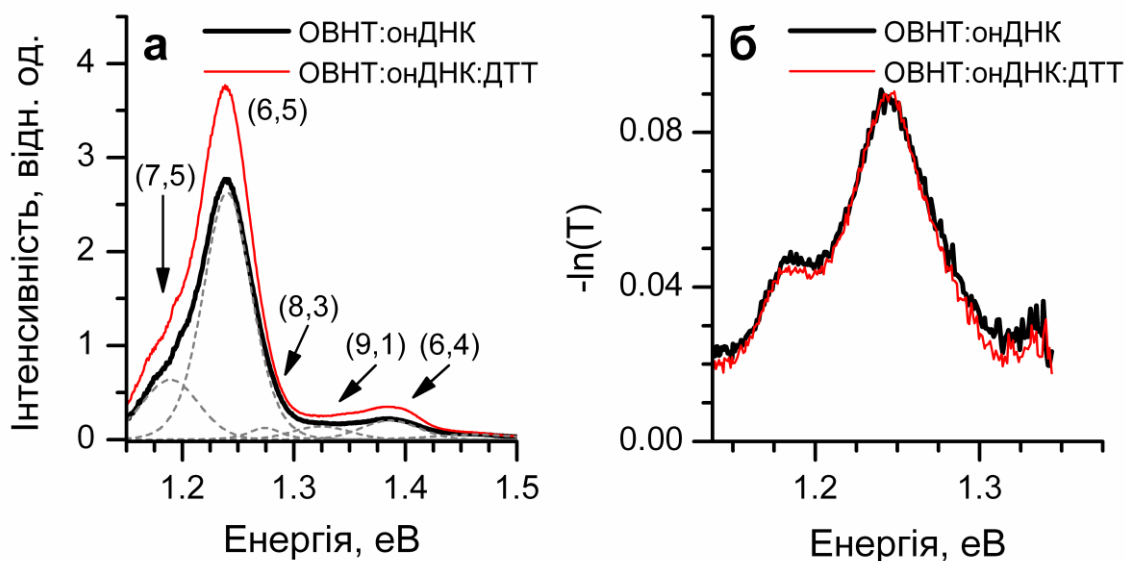


Рис. 4.17. Спектри люмінесценції (а) та ІЧ поглинання (б) плівок, отриманих з водної суспензії ОВНТ:онДНК (вихідної та з концентрацією ДТТ 10^{-3} моль/л) [9].

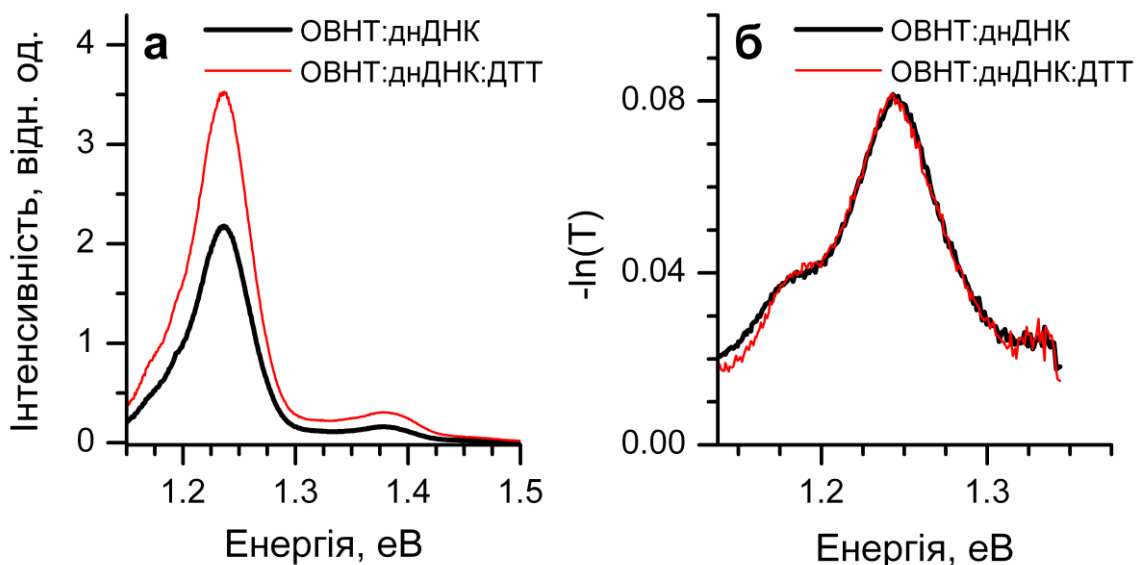


Рис. 4.18. Спектри люмінесценції (а) та ІЧ поглинання (б) плівок, отриманих з водної суспензії ОВНТ:днДНК (вихідної та з концентрацією ДТТ 10^{-3} моль/л) [8].

Окремо було виміряне оптичне пропускання T плівок на довжині хвилі 532 нм (лазерна лінія), величина якого для найбільш щільної плівки склала близько 0.8. Це означає, що збудження люмінесценції цією довжиною хвилі в експерименті відбувалося по усій товщині плівок (за оцінками ~ 300 нм), а не тільки на поверхні. Тому нормування спектрів, що наведені на рис. 4.17 і

4.18, робилося таким чином: було визначено відношення інтенсивностей спектрів ІЧ поглинання двох плівок (по основній смузі (6,5)), а потім спектри люмінесценції і ІЧ поглинання разом були помножені на отриманий коефіцієнт, так, щоб привести їх до вмісту ОВНТ в плівці з недопованої (вихідної) суспензії.

Було виконано розкладання всіх спектрів люмінесценції на смуги, відповідні до ОВНТ (7,5), (6,5), (8,3), (9,1), (6,4), показані на рис. 4.17а для ОВНТ:онДНК, і проведено порівняння із спектрами суспензій. Для кожної плівки спостерігалось збільшення напівширини усіх смуг в порівнянні з суспензією, а також їх спектральний зсув в низькоенергетичний бік [9]. Для ОВНТ:онДНК при переході суспензія→плівка зсув найбільш розділених смуг (6,5) і (6,4) склав 5-6 меВ, напівширина цих смуг в спектрі плівки $\Delta_{пл.}$ 51 і 62 меВ, що на 10 і 30 % більше, ніж було в спектрі суспензії [9]. Зсув і зміну напівширини можна зв'язати зі збільшенням взаємодії ОВНТ-ОВНТ, а також ОВНТ-ДНК при утворенні плівки [92]. Слід підкреслити, що саме по собі спостереження люмінесценції говорить про те, що немає безпосереднього контакту між ОВНТ в плівці.

З порівняння спектрів люмінесценції плівок виходить, що при осадженні ОВНТ на підкладку і утворенні плівок деякий ефект, пов'язаний з ДТТ, зберігається. Для плівок з суспензій з доданим ДТТ спостерігалась більша інтенсивність в порівнянні з плівками з „чистих” суспензій, на ~70 та 40 % для плівок з ОВНТ:днДНК і ОВНТ:онДНК відповідно. Ці величини зростання менші, ніж приріст при титруванні водних суспензій (170 та 150 % для найбільш інтенсивної смуги), крім того, відмінності по інтенсивності між спектрами плівок були практично однаковими для усіх смуг люмінесценції. Можлива причина для цього – зближення ОВНТ між собою, що може призводити до перенесення енергії екситонів, і таким чином усереднювати приріст інтенсивності. Менша величина ефекту від ДТТ для плівок може бути пов'язана з тим, що в суспензії нейтралізація (і створення) дефектів ОВНТ, що гасять люмінесценцію, у присутності ДТТ може відбуватися

динамічно, за рахунок конкуренції окислення і відновлення ОВНТ. При створенні плівок, суспензії фактично висушувалися на підкладках (при 80 °С), так що велика частина води і розчиненого ДТТ випаровувалася. Таким чином, динамічна дія ДТТ припинялася, а різниця в інтенсивності, скоріш за все, пов'язана з "безповоротною" нейтралізацією деякої частини дефектів. Також змінювалось і полімерне оточення кожної ОВНТ, воно ущільнювалося за рахунок тіснішого розташування сусідніх ОВНТ з адсорбованим біополімером.

Таким чином, було показано, що можливо формування тонких (близько 300 нм) люмінесцентних плівок гібридів ОВНТ:ДНК при їх осадженні з водної суспензії. Ефект від наявності відновника змінювався при переході від суспензії до плівки, тим не менше, плівки отримані з допованих ДТТ суспензій демонстрували більшу інтенсивність люмінесценції та квантовий вихід.

4.6. Висновки до розділу 4.

1. Виявлено, що при додаванні цистеїну або дитіотреїтолу до водних суспензій ОВНТ:ДНК з різним часом ультразвукової обробки (30 та 90 хв.) ДТТ забезпечує більше за величиною зростання інтенсивності смуг люмінесценції всіх хіральностей при кінцевій концентрації 10^{-3} моль/л (різниця більша для суспензії з малим часом обробки). Це пояснюється меншим окисно-відновним потенціалом ДТТ.

2. Показано, що біополімерне покриття окремих нанотрубок має різну ступінь стабільності відносно довгої ультразвукової обробки. Для ОВНТ (7,5) та (6,5) збільшення часу ультразвукової обробки призвело зсуву відповідних смуг люмінесценції на 5–6 меВ у низькоенергетичний бік, а також знизило їх інтенсивність відносно менш чутливої смуги ОВНТ (6,4).

3. Виявлено залежність між спектральними параметрами люмінесценції нанотрубок, що обумовлені їх біополімерним покриттям, та індукованими відновниками змінами люмінесценції. Розрідження покриття поверхні ОВНТ

призводить до послаблення та/або зсуву смуги у низькоенергетичний бік, але також спостерігається більше за величиною послідує зростання її інтенсивності. Тому процес додавання відновників з реєстрацією люмінесценції ОВНТ може бути використаний для зондування їх біополімерного покриття.

4. Для суспензій з структурно різними адсорбованими біополімерами (днДНК, онДНК, поліЦ) виявлено зростання інтенсивності люмінесценції нанотрубок на різну величину при додаванні ДТТ та разом з даними АСМ підтверджена обернена кореляція цього ефекту з повнотою покриття поверхні (днДНК та поліЦ формують найменш та найбільш регулярне покриття відповідно).

5. За допомогою апробованого методу люмінесцентного зондування продемонстровано, що стан біополімерів днДНК та онДНК на нанотрубках змінюється у часі. Поступове впорядкування в обох випадках призвело до зниження ефекту від додавання ДТТ у суспензію – зростання на 170 та 150 % для „свіжих” суспензій та тільки на 40 % після 7 місяців зберігання.

6. Зареєстровано пов'язаний з ДТТ ефект збільшення інтенсивності люмінесценції ОВНТ у плівках, отриманих з попередньо допованих ДТТ суспензій ОВНТ:днДНК, ОВНТ:онДНК. Менша ніж для суспензій величина зростання інтенсивності (70 та 40 %) може бути викликана взаємним наближенням нанотрубок у плівках, трансформацією їх полімерного покриття, а також відсутністю „динамічної” нейтралізації дефектів в плівках через випаровування ДТТ та води в процесі їх отримання.

ЗАГАЛЬНІ 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.

Достовірність результатів обумовлена використанням апробованих експериментальних методів, обробкою результатів експериментів в рамках відомих теоретичних підходів, врахуванням похибок вимірювань, а також узгодженням отриманих результатів з результатами робіт інших авторів.

Основні результати роботи, що отримані вперше, впливають з узагальнення проміжних висновків, та відповідають темі дослідження, 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.

ПОДЯКИ

Вважаю своїм приємним обов'язком висловити подяку керівнику дисертаційної роботи доктору фіз.-мат. наук, завідуючому відділом молекулярної біофізики ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України Карачевцеву В.О. за постійну увагу та поміч при виконанні дисертаційної роботи. Я дуже вдячний співробітникам відділу Леонт'єву В.С. за поміч при отриманні досліджуваних зразків та Ліннику О.С., який приймав безпосередню участь в експериментальних дослідженнях, модернізації та необхідному ремонті експериментальних установок. Також хочу подякувати кандидатам фіз.-мат. наук Гламазді О.Ю. та Плохотніченко О.М. за цінні поради та всебічну допомогу, яку вони надавали при проведенні експериментів та обговоренні результатів. Нарешті, я хочу подякувати всьому колективу відділу молекулярної біофізики за плідні дискусії та рекомендації щодо покращення даної роботи, а також поміч і підтримку протягом її виконання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1 Saito R. Physical properties of carbon nanotubes / R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. – London: Imperial college press, 1998. – 259 p.
2. Popov, V.N. Carbon Nanotubes: Properties and Application / V.N. Popov // Materials Science and Engineering R. – 2004. – Vol. 43. – P. 61–102.
3. Avouris, P. Carbon-nanotube photonics and optoelectronics / P. Avouris, M. Freitag, V. Perebeinos // Nature photonics. – 2008. – Vol. 2. – P. 341-350.
4. Thess, A. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes / A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tománek, J.E. Fischer, R.E. Smalley // Science. – 1996. – Vol. 273. – P. 483–487.
5. Zheng, M. DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes / M. Zheng, A. Jagota, E.D. Semke, B.A. Diner, R.S. McLean, S.R. Lustig, R.E. Richardson, N.G. Tassi // Nature. – 2003. – Vol. 2. – P. 338-342.
6. O’Connell, M.J. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes / M.J. O’Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul, W.H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R.H. Hauge, R.B. Weisman, R.E. Smalley / Science. – 2002. – Vol. 297. – P. 593-596.
7. Lee, A.J. Bright Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes / A.J. Lee, X. Wang, L.J. Carlson, J.A. Smyder, B. Loesch, X. Tu, M. Zheng, T.D. Krauss // Nano Lett. – 2011. – Vol. 11. – P. 1636–1640.
8. 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.
9. Kurnosov N.V. Enhancement of Single-walled Nanotubes Luminescence Intensity Upon Dithiothreitol Doping / N.V. Kurnosov, A.S. Linnik, V.S. Leontiev, V.A. Karachevtsev // Opt. Spectr. – 2014. – Vol. 117. – P. 428-433.
10. 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.

11. 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.

12. 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 // *Journal of Fluorescence* – 2016. – Vol. 26. – P. 1951-1958.

13. 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 Research Letters* – 2016. –Vol. 11. – P. 490-497.

14. 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.

15. Iijima, S Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter / S. Iijima, T. Ichihashi // *Nature.* – 1993. – Vol. 363. – P. 603-605

16. Perea-Lopez, N. Millimeter-Long Carbon Nanotubes: Outstanding Electron-Emitting Sources / N. Perea-Lopez, B. Rebollo-Plata, J.A. Briones-Leon, A. Morelos-Gomez, D. Hernández-Cruz, G.A. Hirata, V. Meunier, A.R. Botello-Mendez, J.-C. Charlier, B. Maruyama, E. Munoz-Sandoval, F. Lopez-Urias, M. Terrones, H. Terrones / *ACS Nano.* – 2011. – Vol. 5(6). – P. 5072–5077.

17. Peng, X. Optically active single-walled carbon nanotubes / X. Peng, N. Komatsu, S. Bhattacharya, T. Shimawaki, S. Aonuma, T. Kimura, A. Osuka // *Nature Nanotechnology.* – 2007. – Vol. 2. – P. 361-365

18. Thomsen C., Reich S. Raman Scattering in Carbon Nanotubes / M. Cardona, R. Merlin (eds.) *Light scattering in solid IX, Topics Appl. Physics Vol. 108.* – Berlin, Heidelberg, Springer Verlag, 2007. – P. 115-232.

19. Balasubramanian, K. Charge transport through carbon nanotubes interacting with light / K. Balasubramanian, M. Burghard // *Semicond. Sci. Technol.* – 2006. – Vol. 21. – 22-32.
20. Kataura H. Optical properties of single-wall carbon nanotubes / H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba // *Synthetic Metals.* – 1999. – Vol.103. – P. 2555-2558.
21. Collins P.G. Defects and disorder in carbon nanotubes / A.V. Narlikar and Y.Y. Fu (eds.) *Oxford Handbook of Nanoscience and Technology: Frontiers and Advances.* – Oxford University Press, 2009.
22. Fan, Y. Identifying and counting point defects in carbon nanotubes / Y. Fan, R. Goldsmith, P.G. Collins // *Nature Materials.* – 2005. – Vol. 4. – P. 906-911.
23. Tachibana M. Characterization of Laser-Induced Defects and Modification in Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy / S. Suzuki (ed.) *Physical and Chemical Properties of Carbon Nanotubes.* – InTech, 2013. (DOI: 10.5772/52091)
24. Hirsch, A. Functionalization of single-walled carbon nanotubes / A. Hirsh // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2002. – Vol. 41. – P. 1853-1859.
25. Banerjee, S. Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes / S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S.S. Wong // *Adv. Mater.* – 2005. – Vol. 17. – P. 17-29.
26. Zhou, G. Adsorption of foreign atoms on Stone–Wales defects in carbon nanotube / L.G. Zhou, S.Q. Shi // *Carbon.* – 2003. – Vol. 41. – P. 613-615
27. Zhao, M. Electronic Properties of Carbon Nanotubes with Covalent Sidewall Functionalization / M. Zhao, Y. Xia, J.P. Lewis, L. Mei // *J. Phys. Chem. B* – 2004. – Vol. 208. – P. 9599-9603.
28. Grujicic, M. The effect of topological defects and oxygen adsorption on the electronic transport properties of single-walled carbon-nanotubes / M. Grujicic, G. Gao, R. Singh // *Appl. Surf. Science.* – 2003. – Vol. 211. – P. 166-183.
29. Picozzi, S. Ozone adsorption on carbon nanotubes: The role of Stone–Wales defects / S. Picozzi, S. Santucci, L. Lozzi, L. Valentini, D. Delley // *J. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 120. – P. 7147-7152.

30. Jhi, S.-H. Electronic Properties of Oxidized Carbon Nanotubes / S.-H. Jhi, S.G. Louie, M.L. Cohen // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – Vol. 85. – P. 1710-1713.
31. Dukovic, G. Reversible Surface Oxidation and Efficient Luminescence Quenching in Semiconductor Single-Wall Carbon Nanotubes / G. Dukovic, B.E. White, Z. Zhou, F. Wang, S. Jockusch, M.L. Steigerwald, T.F. Heinz, R.A. Friesner, N.J. Turro, Louis E. Brus // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126. – P. 15269-15276.
32. Crochet, J.J. Photoluminescence imaging of electronic impurity-induced exciton quenching in single-walled carbon nanotubes / J.J. Crochet, J.G. Duque, J.H. Werner, S.K. Doorn // *Nature Nanotechnology.* – 2012. – Vol. 7. – P. 126-132.
33. Robinson, J.A. Role of Defects in Single-Walled Carbon Nanotube Chemical Sensors / J.A. Robinson, E.S. Snow, S.C. Badescu, T.L. Reinecke, F.K. Perkins // *Nano Lett.* – 2006. – Vol. 6(8). – P. 1747-1751.
34. Lakowicz J.R. Principles of fluorescence spectroscopy (3rd edition) / J.R. Lakowicz. – New York: Springer, 2006. – 954 p.
35. Lefebvre J. Photoluminescence from an individual single-walled carbon nanotube / J. Lefebvre, J.M. Fraser, P. Finnie, Y. Homma // *Phys. Rev. B* – 2004. – Vol. 69. – P. 075403.
36. Weisman R.B. Chapter 5 Optical Spectroscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes / S. Saito, A. Zettl (eds.) *Carbon Nanotubes: Quantum Cylinders of Graphene.* – Amsterdam, Elsevier, 2008. – P. 109-133.
37. Ma, Y.-Z. Ultrafast carrier dynamics in single-walled carbon nanotubes probed by femtosecond spectroscopy / Y.-Z. Ma, J. Stenger, J. Zimmermann, S.M. Bachilo, R.E. Smalley, R.B. Weisman, G.R. Fleming // *J. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 120. – P. 3368-3373.
38. Hartschuh, A. Simultaneous fluorescence and Raman scattering from single carbon nanotubes / A. Hartschuh, H.N. Pedrosa, L. Novotny, T.D. Krauss // *Science.* – 2003. – Vol. 301. – P. 1354-1356.

39. Weisman, R.B. Dependence of Optical Transition Energies on Structure for Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Suspension: An Empirical Kataura Plot / R.B. Weisman, S.M. Bachilo // *Nano Lett.* – 2003. – Vol. 3. – P. 1235-1238.
40. Rocha, J.-D. R. Efficient Spectrofluorimetric Analysis of Single-Walled Carbon Nanotube Samples / J.-D. R. Rocha, S.M. Bachilo, S. Ghosh, S. Arepalli, R.B. Weisman // *Anal. Chem.* – 2011. – Vol. 83. – P. 7431-7437.
41. Barone, P.W. Near-infrared optical sensors based on single-walled carbon nanotubes / P.W. Barone, S. Baik, D.A. Heller, M.S. Strano // *Nature Mat.* – 2005. – Vol. 4. – P. 86-92.
42. Kruss, S. Carbon nanotubes as optical biomedical sensors / S. Kruss, A.J. Hilmer, J. Zhang, N.F. Reuel, B. Mu, M.S. Strano // *Adv. Drug Deliv. Rev.* – 2013. – Vol. 65. – P. 1933-1950.
43. Boghossian, A.A. Near-Infrared Fluorescent Sensors based on Single-Walled Carbon Nanotubes for Life Sciences Applications / A.A. Boghossian, J. Zhang, P.W. Barone, N.F. Reuel, J.-Ho Kim, D.A. Heller, J.-Ho Ahn, A.J. Hilmer, A. Rwei, J.R. Arkalgud, C.T. Zhang, M.S. Strano // *ChemSusChem.* – 2011. – Vol. 4. – P. 848–863.
44. Jain, A. Single-walled carbon nanotubes as near-infrared optical biosensors for life sciences and biomedicine / A. Jain, A. Homayoun, C.W. Bannister, K. Yum // *Biotechnol. J.* – 2015. – Vol. 10. – P. 447-459.
45. Gong, H. Carbon nanotubes for biomedical imaging: The recent advances / H. Gong, R. Peng, Z. Liu // *Adv. Drug Deliv. Rev.* – 2013. – Vol. 65. – P. 1951-1963.
46. Naumov, A.V. Analyzing Absorption Backgrounds in Single-Walled Carbon Nanotube Spectra / A.V. Naumov, S. Ghosh, D.A. Tsyboulski, S.M. Bachilo, R.B. Weisman // *ACS Nano* – 2011. – Vol. 5. – P. 1639-1648.
47. Bachilo, S.M. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes / S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley, R.B. Weisman // *Science*, 2002, Vol. 298. – P. 2361-2366.

48. Kane, C.L. Ratio Problem in Single Carbon Nanotube Fluorescence Spectroscopy / C.L. Kane, E.J. Mele // *Phys Rev Lett.* – 2003. – Vol. 90. – P. 207401.
49. Mele, E.J. Many body effects in carbon nanotube fluorescence spectroscopy / E.J. Mele, C.L. Kane // *Solid State Communications.* – 2005. – Vol. 135. – P. 527-531.
50. Perebeinos, V. Scaling of Excitons in Carbon Nanotubes / V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris // *Phys Rev Lett.* – 2004. – Vol. 92. – P. – 257402.
51. Ohno, Y. Chirality-dependent environmental effects in photoluminescence of single-walled carbon nanotubes / Y. Ohno, S. Iwasaki, Y. Murakami, S. Kishimoto, S. Maruyama, T. Mizutani // *Phys Rev B.* – 2006. – Vol. 73. – P. – 235427.
52. Spataru, C.D. Excitonic effects and optical spectra of single-walled carbon nanotubes C.D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L.X. Benedict, S.G. Louie // *Phys Rev Lett* – 2004. – Vol. 92. – P. 077402.
53. Wang, F. The Optical Resonances in Carbon Nanotubes Arise from Excitons / F. Wang, G. Dukovic, L.E. Brus, T.F. Heinz // *Science* – 2005. – Vol. 308. – P. 838-841.
54. Maultzsch, J. Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence / J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M.S. Strano, C. Thomsen, C. Lienau // *Phys Rev B* – 2005. – Vol. 72. – P. – 241402(R).
55. Avouris, P. Carbon nanotube optoelectronics / P. Avouris, J. Chen, M. Freitag, V. Perebeinos, J.C. Tsang // *Phys. Stat. Sol.* – 2006. – Vol. 243. – P. 3197-3203.
56. Luer, L. Size and mobility of excitons in (6, 5) carbon nanotubes / L. Luer, S. Hoseinkhani, D. Polli, J. Crochet, T. Hertel, G. Lanzani / *Nature Physics* – 2009. – Vol. 5. – P. 54-58.
57. Cognet, L. Stepwise Quenching of Exciton Fluorescence in Carbon Nanotubes by Single Molecule Reactions / L. Cognet, D.A. Tsyboulski, J.-D. R. Rocha, C.D. Doyle, J.M. Tour, R.B. Weisman // *Science.* – 2007. – Vol. 316. – P. 1465-1468.

58. Jeng, E.S. Detection of DNA hybridization using the near-infrared band-gap fluorescence of single-walled carbon nanotubes / E.S. Jeng, A.E. Moll, A.C. Roy, J.B. Gastala, M.S. Strano // *Nano Lett* – 2006. – Vol. 6. – P. 371-375.
59. Heller, D.A. Optical Detection of DNA Conformational Polymorphism on Single-Walled Carbon Nanotubes / D.A. Heller, E.S. Jeng, T.-K. Yeung, B.M. Martinez, A.E. Moll, J.B. Gastala, M.S. Strano // *Science*. – 2006. – Vol. 311. – P. 508-511.
60. Ohno, Y. Excitonic transition energies in single-walled carbon nanotubes: Dependence on environmental dielectric constant / Y. Ohno, S. Iwasaki, Y. Murakami, S. Kishimoto, S. Maruyama, T. Mizutani // *Phys. Stat. Sol. B* – 2007. – Vol. 244. – P. 4002-4005.
61. Miyauchi, Y. Dependence of exciton transition energy of single-walled carbon nanotubes on surrounding dielectric materials / Y. Miyauchi, R. Saito, K. Sato, Y. Ohno, S. Iwasaki, T. Mizutani, J. Jiang, S. Maruyama // *Chem. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 442. – P. 394-399.
62. Pomraenke, R. Optical spectroscopy of single-walled carbon nanotubes: From excitonic effects towards control of the radiative lifetime / R. Pomraenke, P. Vasa, C. Lienau // *Phys. Stat. Sol.* – 2008. – Vol. 245. – P. 1033– 1040.
63. Perebeinos, V. Radiative Lifetime of Excitons in Carbon Nanotubes / V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris // *Nano Lett.* – 2005. Vol. 5. – P. 2495-2499.
64. Mortimer, I.B. Role of Bright and Dark Excitons in the Temperature-Dependent Photoluminescence of Carbon Nanotubes / I.B. Mortimer, R.J. Nicholas // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – Vol. 98. – P. 027404.
65. Wang, F. Time-Resolved Fluorescence of Carbon Nanotubes and Its Implication for Radiative Lifetimes / F.Wang, G. Dukovic, L.E. Brus, T.F. Heinz // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 92. – P. 177401.
66. Crochet, J. Quantum Yield Heterogeneities of Aqueous Single-Wall Carbon Nanotube Suspensions / J. Crochet, M. Clemens, T. Hertel // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129. – P. 8058-8059.

67. Lefebvre, J. Photoluminescence Imaging of Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes / J. Lefebvre, D.G. Austing, J. Bond, P. Finnie // *Nano Lett.* – 2006. – Vol. 6. – P. 1603–1608.
68. Ju, S.Y. Brightly Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotubes via an Oxygen-Excluding Surfactant Organization / S.-Y. Ju, W.P. Kopcha, F. Papadimitrakopoulos // *Science.* – 2009. – Vol. 323. – P. 1319-1323.
69. Perebeinos, V. Phonon and electronic nonradiative decay mechanisms of excitons in carbon nanotubes / V. Perebeinos, P. Avouris // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – Vol. 101. – P. 057401.
70. Piao, Y. Brightening of carbon nanotube photoluminescence through the incorporation of sp³ defects / Y. Piao, B. Meany, L.R. Powell, N. Valley, H. Kwon, G.C. Schatz, Yu. Wang // *Nat. Chem.* – 2013. – Vol. 5. – P. 840-845.
71. Hartmann, N.F. Photoluminescence Dynamics of Aryl sp³ Defect States in Single-Walled Carbon Nanotubes / N.F. Hartmann, K.A. Velizhanin, E.H. Haroz, M. Kim, X. Ma, Y. Wang, H. Htoon, S.K. Doorn // *ACS Nano* – 2016. – Vol. 10. – P. 8355–8365.
72. Saito, R. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes / R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M.S. Dresselhaus // *Adv. in Phys.* – 2011. – Vol. 60. – P. 413-550.
73. Rao, A.M. Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes / A.M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P.C. Eklund, K.A. Williams, S. Fang, K.R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R.E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus // *Science* – 1997. – Vol. 275. – P. 187-191.
74. Dresselhaus, M.S. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio , A.G. Souza Filho, R. Saito // *Carbon* – 2002. – Vol. 40. – P. 2043-2061.
75. Park, J.S. Raman resonance window of single-wall carbon nanotubes / J.S. Park, Y. Oyama, R. Saito, W. Izumida, J. Jiang, K. Sato, C. Fantini, A. Jorio, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus // *Phys. Rev. B* – 2006. – Vol. 74. – P. 165414.

76. Graupner, R. Raman spectroscopy of covalently functionalized single-wall carbon nanotubes / R. Graupner // *J. Raman Spectrosc.* – 2007. – Vol. 38. – P. 673–683.
77. Dresselhaus, M.S. Phonons in carbon nanotubes / M.S. Dresselhaus, P.C. Eklund // *Adv. in Phys.* – 2000. – Vol. 49. – P. 705-814.
78. Jorio, A. G-band resonant Raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes / A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Unlu, B. B. Goldberg, M. A. Pimenta, J. H. Hafner, C. M. Lieber, R. Saito // *Phys. Rev. B* – 2002. Vol. 65. – P. 155412.
79. Brown, S.D.M. Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G-band feature of metallic carbon nanotubes / S.D.M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, K. Kneipp // *Phys. Rev. B* – 2001. – Vol. 63. – P. 155414.
80. Saito, R. Double resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes / R. Saito, A. Gruneis, Ge.G. Samsonidze, V.W. Brar, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, A. Jorio, L.G. Cancado, C. Fantini, M.A. Pimenta A. G. Souza Filho // *New Journal of Physics* – 2003. – Vol. 5. – P. 157.
81. Hulman, M. Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes and graphite irradiated by γ -rays / M. Hulman, V. Skákalová, S. Roth, H. Kuzmany // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 98. – P. 024311.
82. Lucchese, M.M. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene / M.M. Lucchese, F. Stavale, E.H. Martins Ferreira, C. Vilani, M.V.O. Moutinho, Rodrigo B. Capaz, C.A. Achete, A. Jorio // *Carbon* – 2010. – Vol. 48. – P. 1592-1597.
83. Usrey, M.L. Evidence for a Two-Step Mechanism in Electronically Selective Single-Walled Carbon Nanotube Reactions / M.L. Usrey, E.S. Lippmann, M.S. Strano // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – P. 16129-16135.
84. Chou, S.G. Length characterization of DNA-wrapped carbon nanotubes using Raman spectroscopy / S.G. Chou, H. Son, J. Kong, A. Jorio, R. Saito, M. Zheng,

- G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 90. – P. 131109.
85. Simmons, J.M. Effect of Ozone Oxidation on Single-Walled Carbon Nanotubes / J.M. Simmons, B.M. Nichols, S.E. Baker, M.S. Marcus, O.M. Castellini, C.-S. Lee, R.J. Hamers, M.A. Eriksson // *J Phys. Chem. B* – 2006. – Vol. 110. – P. 7113-7118.
86. Lu, K.L. Mechanical Damage of Carbon Nanotubes by Ultrasound / K.L. Lu, R.M. Lago, Y.K. Chen, M.L.H. Green, P.J.F. Harris, S.C. Tsang // *Carbon* – 1996. – Vol. 34. – P. 814-816.
87. Cheng, Q. Ultrasound-Assisted SWNTs Dispersion: Effects of Sonication Parameters and Solvent Properties / Q. Cheng, S. Debnath, E. Gregan, H.J. Byrne // *J. Phys. Chem. C* – 2010. – Vol. 114. – P. 8821–8827.
88. Li, M. Oxidation of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous solutions by ozone as affected by ultrasound / M. Li, M. Boggs, T.P. Beebe, C.P. Huang // *Carbon* – 2008. – Vol. 46. – P. 466 – 475.
89. Suzuki S. Low-Energy Irradiation Damage in Single-Walled Carbon Nanotubes / J.M. Marulanda (ed.) *Electronic Properties of Carbon Nanotubes.* – InTech, 2011. (DOI: 10.5772/18140)
90. Haggemueller, R. Comparison of the Quality of Aqueous Dispersions of Single Wall Carbon Nanotubes Using Surfactants and Biomolecules / R. Haggemueller, S.S. Rahatekar, J.A. Fagan, J. Chun, M.L. Becker, R.R. Naik, T. Krauss, L. Carlson, J.F. Kadla, P.C. Trulove, D.F. Fox, H.C. DeLong, Z. Fang, S.O. Kelley, J.W. Gilman / *Langmuir*, 2008, Vol. 24, 5070-5078.
91. Hu, C. DNA Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes for Electrochemical Detection / C. Hu, Y. Zhang, G. Bao, Y. Zhang, M. Liu, Z. Lin Wang // *J. Phys. Chem. B* – 2005. – Vol. 109. – P. 20072-20076.
92. Glamazda, A.Yu. Luminescence investigations of hybrids of carbon nanotubes with DNA in a water suspension and film at 5–290 K / A.Yu. Glamazda, V.S. Leont'ev, A.S. Linnik, V.A. Karachevtsev // *Low Temp. Phys.* – 2008. – Vol. 34. – P. 1033-1037.

93. Stepanian, S.G. Raman Spectroscopy Study and First-Principles Calculations of the Interaction between Nucleic Acid Bases and Carbon Nanotubes / S.G. Stepanian, M.V. Karachevtsev, A.Yu. Glamazda, V.A. Karachevtsev, L. Adamowicz // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. - Vol. 113. - P. 3621-3629
94. Tu, X. DNA sequence motifs for structure-specific recognition and separation of carbon nanotubes / X. Tu, S. Manohar, A. Jagota, M. Zheng // *Nature.* – 2009. - Vol. 460. - P. 250-253.
95. Roxbury, D. Molecular-Basis of Single-Walled Carbon Nanotube Recognition by Single-Stranded DNA / D. Roxbury, J. Mittal, A. Jagota // *Nano Lett.* – 2012. – Vol. 12. – P. 1464–1469.
96. Karachevtsev, M. Peculiarities of Homooligonucleotides Wrapping around Carbon Nanotubes: Molecular Dynamics Modeling / M. Karachevtsev, V. Karachevtsev // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – Vol. 115. – P. 9271-9279.
97. Johnson, R.R. Probing the Structure of DNA–Carbon Nanotube Hybrids with Molecular Dynamics / R.R. Johnson, A.T.C. Johnson, M.L. Klein // *Nano Lett.* – 2008. – Vol. 8. – P. 69–75.
98. Hughes, J.M. Dispersion and Exfoliation of Nanotubes with Synthetic Oligonucleotides: Variation of Dispersion Efficiency and Oligo-Nanotube Interaction with Base Type / J.M. Hughes, H. Cathcart, J.N. Coleman // *J. Phys. Chem. C* – 2010. – Vol. 114. – P. 11741–11747
99. Yang, Q.-H. A Raman probe for selective wrapping of single-walled carbon nanotubes by DNA / Q.-H. Yang, N. Gale, C.J Oton, F. Li, A. Vaughan, R. Saito, I.S Nandhakumar, Z.-Y. Tang, H.-M. Cheng, T. Brown, W.H. Loh // *Nanotechnology* – 2007. – Vol. 18. – P. 405706.
100. Gigliotti, B. Sequence-Independent Helical Wrapping of Single-Walled Carbon Nanotubes by Long Genomic DNA / B. Gigliotti, B. Sakizzie, D.S. Bethune, R.M. Shelby, J.N. Cha // *Nano Lett.* – 2006. – Vol. 6. – P. 159-164.
101. Kim, S.N. Enrichment of (6,5) single wall carbon nanotubes using genomic DNA / S.N. Kim, Z. Kuang, J.G. Grote, B.L. Farmer, R.R. Naik // *Nano Lett.* – 2008. – Vol. 8. – P. 4415-4420.

102. Cathcart, H. Ordered DNA Wrapping Switches on Luminescence in Single-Walled Nanotube Dispersions / H. Cathcart, V. Nicolosi, J.M. Hughes, W.J. Blau, J.M. Kelly, S.J. Quinn, J.N. Coleman // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130 – P. 12734-12744.
103. Rajesh, C. A theoretical study on the interaction of aromatic amino acids with graphene and single walled carbon nanotube / C. Rajesh, C. Majumder, H. Mizuseki, Y. Kawazoe // *J. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 130. – P. 124911.
104. Wang, C. Adsorption and properties of aromatic amino acids on single-walled carbon nanotubes / C. Wang, S. Li, R. Zhang, Z. Lin // *Nanoscale.* – 2012. – Vol. 4. – P. 1146-1153.
105. Az'hari, S. Effect of chirality, length and diameter of carbon nanotubes on the adsorption of 20 amino acids: a molecular dynamics simulation study / S. Az'hari, Y. Ghayeb // *Mol. Simul.* – 2014. – Vol. 40. – P. 392-398.
106. He, Z. Probing carbon nanotube–amino acid interactions in aqueous solution with molecular dynamics simulations / Z. He, J. Zhou // *Carbon* – 2014. – Vol. 78. – P. 500 – 509
107. Piao, L. Interaction of Amino Acids and Single-Wall Carbon Nanotubes / L. Piao, Q. Liu, Y. Li // *J. Phys. Chem. C* – 2012. – Vol. 116. – P. 1724–1731.
108. Griffith, O.W. Biologic and Pharmacologic Regulation of Mammalian Glutathione Synthesis / O.W. Griffith // *Free Rad. Biol. Med.* – 1999. – Vol. 27. – P. 922-935.
109. Niu, L.-Y. BODIPY-Based Ratiometric Fluorescent Sensor for Highly Selective Detection of Glutathione over Cysteine and Homocysteine / L.-Y. Niu, Y.-S. Guan, Yu-Zhe Chen, Li-Zhu Wu, C.-Ho Tung, Q.-Z. Yang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 134. – P. 18928–18931.
110. Guo, Z. A highly selective ratiometric near-infrared fluorescent cyanine sensor for cysteine with remarkable shift and its application in bioimaging / Z. Guo, S.W. Nam, S. Park, J. Yoon // *Chem. Sci.* – 2012. – Vol. 3 – P. 2760.

111. Lee, M.H. Hepatocyte-Targeting Single Galactose-Appended Naphthalimide: A Tool for Intracellular Thiol Imaging in Vivo / M.H. Lee, Ji H. Han, P.-S. Kwon, S. Bhuniya, J.Y. Kim, J.L. Sessler, C. Kang, J.S. Kim // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 134. – P. 1316-1322.
112. Lu, C. Specific detection of cysteine and homocysteine: recognizing one methylene difference using fluorosurfactant-capped gold nanoparticles / C. Lu, Y. Zu // *Chem. Commun.* – 2007. – Vol. 37. – P. 3871–3873.
113. Rafique, M.M.A. Production of Carbon Nanotubes by Different Routes – A Review / M.M.A. Rafique, J. Iqbal // *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences* – 2011. – Vol. 1. – P. 29-34.
114. Prasek, J. Methods for carbon nanotubes synthesis – review / J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adam, R. Kizek // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21. – P. 15872-15884.
115. Resasco, D.E. A scalable process for production of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by catalytic disproportionation of CO on a solid catalyst / D.E. Resasco, W.E. Alvarez, F. Pompeo, L. Balzano, J.E. Herrera, B. Kitiyanan, A. Borgna // *J. Nanoparticle Res.* – 2002. – Vol. 4. – P. 131–136.
116. Nikolaev, P. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide / P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 313 – P. 91-97.
117. Monzon, A. Kinetic Modeling of the SWNT Growth by CO Disproportionation on CoMo Catalysts / A. Monzon, G. Lolli, S. Cosma, S.B. Mohamed, D. E. Resasco // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2008. – Vol. 8. – P. 6141–6152.
118. Lolli, G. Tailoring (n,m) Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes by Modifying Reaction Conditions and the Nature of the Support of CoMo Catalysts / G. Lolli, L. Zhang, L. Balzano, N. Sakulchaichoen, Y. Tan, D.E. Resasco // *J. Phys. Chem. B* – 2006. – Vol. 110. – P. 2108-2115.

119. Strano, M.S. The Role of Surfactant Adsorption during Ultrasonication in the Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes / M.S. Strano, V.C. Moore, M.K. Miller, M.J. Allen, E.H. Haroz, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2003. – Vol. 3. – P. 81-86.
120. Ma, P.C. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review / P.-C. Ma, N.A. Siddiqui, G. Marom, J.-K. Kim // *Composites: Part A* – 2010. – Vol. 41. – P. 1345-1367.
121. Gladchenko, G.O. Interaction of fragmented double-stranded DNA with carbon nanotubes in aqueous solution / G.O. Gladchenko, M.V. Karachevtsev, V.S. Leontiev, V.A. Valeev, A.Yu. Glamazda, A.M. Plokhotnichenko, S.G. Stepanian // *Mol. Phys.* – 2006. – Vol. 104. – P. 3193-3201.
122. Di Veroli, G.Y. An automated fitting procedure and software for dose-response curves with multiphasic features. / G.Y. Di Veroli, C. Fornari, I. Goldlust, G. Mills, S.B. Koh, J.L. Bramhall, F.M. Richards, D.I. Jodrell // *Scientific Reports* – 2015. – Vol. 5. – P. 14701.
123. Pihlasalo, S. Quantitative and discriminative analysis of nucleic acid samples using luminometric nonspecific nanoparticle methods / S. Pihlasalo, L. Mariani, H. Harma // *Nanoscale* – 2016. – Vol. 8 – P. 5902-5911.
124. Kaniowska, E. Urinary excretion measurement of cysteine and homocysteine in the form of their S-pyridinium derivatives by highperformance liquid chromatography with ultraviolet detection / E. Kaniowska, G. Chwatko, R. Glowacki, P. Kubalczyk, E. Bald // *J Chromatogr. A* – 1998. – Vol. 798. – P. 27-35
125. Friddle, R.W. Single functional group interactions with individual carbon nanotubes / R.W. Friddle, M.C. Lemieux, G. Cicero, A.B. Artyukhin, V.V. Tsukruk, J.C. Grossman, G. Galli, A. Noy // *Nature Nanotechnology* – 2007. – Vol. 2. – P. 692-697.
126. Liu, X. Antioxidant Deactivation on Graphenic Nanocarbon Surfaces / X. Liu, S. Sen, J. Liu, I. Kulaots, D. Geohegan, A. Kane, A.A. Puretzky, C.M. Rouleau,

- K.L. More, G. Tayhas, R. Palmore, R.H. Hurt // *Small* – 2011. – Vol. 7. – P. 2775-2785.
127. Pham, T.A. One-step reduction of graphene oxide with L-glutathione / T.A. Pham, J. Sik Kim, J. Su Kim, Y.T. Jeong // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* – 2011. – Vol. 384. – P. 543-548
128. Goodman, M.T. Case-control study of plasma folate, homocysteine, vitamin B12, and cysteine as markers of cervical dysplasia / M.T. Goodman, K. McDuffie, M.S. Brenda Hernandez, L.R. Wilkens, J. Selhub // *Cancer* – 2000. – Vol. 89. – P. 376–382.
129. Tan, Y. Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes of Narrow Diameter Distribution / Y. Tan, D.E. Resasco // *J. Phys. Chem. B* – 2005. – Vol. 109. – P. 14454–14460
130. Sies, H. Strategies of antioxidant defense / H. Sies // *Eur. J. Biochem.* – 1993. – Vol. 215. – P. 213-219.
131. Augusto O., Miyamoto S. Oxygen radicals and related species / K. Pantopoulos, H. Schipper (eds.) *Principles of Free Radical Biomedicine Vol. 1.* – New York, Nova Science Publishers, 2012. – 23 p.
132. Rastogi, R.P. Molecular Mechanisms of Ultraviolet Radiation-Induced DNA Damage and Repair / R.P. Rastogi, A.R. Kumar, M.B. Tyagi, R.P. Sinha // *J. Nucleic Acids.* – 2010. – P. 592980.
133. Ravanat, J.-L. Direct and indirect effects of UV radiation on DNA and its components / J.-L. Ravanat, T. Douki, J. Cadet // *J Photochem Photobiol B: Biology* – 2001. – Vol. 63. – P. 88-102.
134. Yoon, D. Optical Characterization of DNA-Wrapped Single Walled Carbon Nanotubes Irradiated with Ultraviolet Light / D. Yoon, C. Cao, J.-B. Choi, Y.-J. Kim, S. Baik // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2008. – Vol. 8. – P. 5135-5138.
135. Karachevtsev, V.A. Effective photopolymerization of C60 films under simultaneously deposition and UV light irradiation: spectroscopy and morphology study / V.A. Karachevtsev, P.V. Mateichenko, N.Yu. Nedbailo, A.V. Peschanskii,

- A.M. Plokhotnichenko, O.M. Vovk, E.N. Zubarev, A.M. Rao // Carbon – 2004. – Vol. 42. – P. 2091-2098.
136. Karachevtsev V.A. Comparative Study on Protection Properties of SDS, SDBS and DNA Covering of Single-Walled Carbon Nanotubes against pH Influence: Luminescence and Absorption Spectroscopy Study / V. A. Karachevtsev, A. Yu. Glamazda, A. M. Plokhotnichenko, V. S. Leontiev, A. S. Linnik // Materialwiss. Werkstofftech. – 2011. - Vol. 42. - P. 41–46.
137. Dewey, D.L. Interconversion of Cystine and Cysteine induced by X-rays / D.L. Dewey, J. Beecher // Nature – 1965. – Vol. 206. – P. 1369.
138. Stevens, R. The Stabilities of Various Thiol Compounds used in Protein Purifications / R. Stevens, L. Stevens, N.C. Price // Biochem. Education – 1983. – Vol. 11. P. 70.
139. Bannai, S. Transport of cystine and cysteine in mammalian cells / S. Bannai // Biochimica Biophysica Acta. – 1984. – Vol. 779. – P. 289.
140. Blackburn, J.L. Protonation Effects on the Branching Ratio in Photoexcited Single-Walled Carbon Nanotube Dispersions / J.L. Blackburn, T.J. McDonald, W.K. Metzger, C. Engtrakul, G. Rumbles, M.J. Heben // Nano Lett. – 2008 – Vol. 8 – P. 1047-1054.
141. Engtrakul, C. Protonation of Carbon Single-Walled Nanotubes Studied Using ^{13}C and ^1H - ^{13}C Cross Polarization Nuclear Magnetic Resonance and Raman Spectroscopies / C. Engtrakul, M.F. Davis, T. Gennett, A.C. Dillon, K.M. Jones, M.J. Heben // J. Am. Chem. Soc. – 2005 – Vol. 127 – P. 17548-17555.
142. Cleland, W.W. Dithiothreitol, a New Protective Reagent for SH Groups / W.W. Cleland // Biochemistry – 1964. – Vol. 3. – P. 480-482.
143. Aitken, C.E. An Oxygen Scavenging System for Improvement of Dye Stability in Single-Molecule Fluorescence Experiments / C.E. Aitken, R.A. Marshall, J.D. Puglisi // Biophys. J. – 2008. – Vol. 94 – P. 1826-1835.

144. Jocelyn P.C. The Standard Redox Potential of Cysteine-Cystine from the Thiol-Disulphide Exchange Reaction with Glutathione and Lipoic Acid / P.C. Jocelyn // *Eur. J. Biochem.* – 1967. – Vol. 2 – P. 327–331.
145. Strano, M.S. Solvatochromism in single-walled carbon nanotubes / J.H. Choi, M.S. Strano // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 90. – P. 223114.
146. Manohar, S. Structure of Homopolymer DNA–CNT Hybrids / S. Manohar, T. Tang, A. Jagota // *J. Phys. Chem. C* – 2007. – Vol. 111. – P. 17835–17845.
147. Dukovic, G. Racemic Single-Walled Carbon Nanotubes Exhibit Circular Dichroism When Wrapped with DNA / G. Dukovic, M. Balaz, P. Doak, N.D. Berova, M. Zheng, R.S. Mclean, L.E. Brus // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – P. 9004-9005
148. Khripin, C.Y. Measurement of Electrostatic Properties of DNA-Carbon Nanotube Hybrids by Capillary Electrophoresis / C.Y. Khripin, S. Manohar, M. Zheng, A. Jagota A // *J. Phys. Chem. C* – 2009 – Vol. 113 – P. 13616–13621.
149. Umemura, K. Physisorption of DNA molecules on chemically modified single-walled carbon nanotubes with and without sonication / K. Umemura, Yu Ishibashi, S. Oura / *Eur. Biophys. J.* – 2016 – Vol. 45 – P. 483-489.
150. Albertonio, F. Base Dependent DNA-carbon Nanotube Interactions: Activation Enthalpies and Assembly-disassembly Control / F. Albertonio, M.E. Hughes, J.A. Golovchenko, D. Branton // *Nanotechnology* – 2009 – Vol. 20 – P. 395101.
151. Ito, M. The Effect of DNA Adsorption on Optical Transitions in Single Walled Carbon Nanotubes / M. Ito, Y. Ito, D. Nii, H. Kato, K. Umemura, Y. Homma // *J. Phys. Chem. C* – 2015 – Vol. 119 – P. 21141–21145.
152. Mann, T.L. The application of ultrasound as a rapid method to provide DNA fragments suitable for detection by DNA biosensors / T.L. Mann, U.J. Krull // *Biosensors and Bioelectronics* – 2004 – Vol. 20 – P. 945-955.

153. Polo, E. Impact of Redox-Active Molecules on the Fluorescence of Polymer-Wrapped Carbon Nanotubes / E. Polo, S. Kruss // *J. Phys. Chem. C* – 2016 – Vol. 120 – P. 3061–3070.
154. Karachevtsev, M.V. SWNT-DNA and SWNT-polyC Hybrids: AFM Study and Computer Modeling / M.V. Karachevtsev, O.S. Lytvyn, S.G. Stepanian, V.S. Leontiev, L. Adamowicz, V.A. Karachevtsev // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2008 – Vol. 8 – P. 1473-80.
155. Hu, L. DNA Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes for Electrochemical Detection / L. Hu, D.S. Hecht, G. Gruner // *Chem. Rev.* – 2010 – Vol. 110 – P. 5790-5844.
156. Wu, Z. Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films / Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J.M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J.R. Reynolds, D.B. Tanner, A.F. Hebard, A.G. Rinzler // *Science* – 2004 – Vol. 305 – P. 1273-1276.
157. Wu, C.C. One-Step Direct Transfer of Pristine Single-Walled Carbon Nanotubes for Functional Nanoelectronics / C.C. Wu, C.H. Liu, Z. Zhong // *Nano Lett.* – 2010 – Vol. 10 – P. 1032-1036.
158. Garoz-Ruiz, J. Development of a Novel Bidimensional Spectroelectrochemistry Cell Using Transfer Single-Walled Carbon Nanotubes Films as Optically Transparent Electrodes / J. Garoz-Ruiz, A. Heras, S. Palmero, A. Colina // *Anal. Chem.* – 2015 – Vol. 87 – P. 6233–6239.
159. Valentini, L. Sensors for sub-ppm NO₂ gas detection based on carbon nanotube thin films / L. Valentini, I. Armentano, J.M. Kenny // *Appl. Phys. Lett.* – 2003 – Vol. 82 – P. 961-963.

ДОДАТКИ

Додаток 1

Список публікацій здобувача

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. Курносков Н.В. Усиление интенсивности свечения полупроводниковых углеродных нанотрубок при допировании дитиотреитолом / Н.В. Курносков, 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.

Основні результати дисертації були представлені автором особисто у вигляді усних доповідей на конференціях, зазначених в пунктах [8-14, 16] даного Додатку, які проводились у установах: Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України (м. Харків), Інститут фізики НАН України (м. Київ). Також результати обговорювались на семінарах відділу молекулярної біофізики Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна в 2013-2017 рр.