

ЧЕКМАН

Іван Сергійович –
член-кореспондент НАН України,
член-кореспондент НАМН
України, доктор медичних наук,
професор, завідувач кафедри
фармакології та клінічної
фармакології Національного
медичного університету
ім. О.О. Богомольця,
Chekman_Ivan@yahoo.co.uk

ПОКРОВСЬКИЙ

Валерій Олександрович –
доктор фізико-математичних
наук, професор, завідувач відділу
мас-спектрометрії нанорозмірних
систем Інституту хімії поверхні
ім. О.О. Чуйка НАН України,
ucslnua@gmail.com

САВЧЕНКО

Дмитро Сергійович –
асистент кафедри фармакології
та клінічної фармакології
Національного медичного
університету ім. О.О. Богомольця,
Savchenko_DS@ukr.net

УДК 530.15

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОМАТЕРІАЛІВ

У статті узагальнено дані літератури та результати власних досліджень авторів щодо оптичних властивостей наноматеріалів. Розглянуто квантові розмірні ефекти наночастинок у роботі таких приладів, як резонансні тунельні діоди, лазери на квантових структурах та надчутливі фотодетектори. Описано можливість використання наночастинок металів як нового класу міток у дослідженнях біологічних процесів у різних тканинах, що зумовлено істотно вищою інтенсивністю розсіювання світла наноматеріалами порівняно з інтенсивністю випромінювання найяскравіших флуоресціюючих молекул. Додатково розглянуто оптичні властивості фулеренів C_{60} і їх можливе застосування в медичній практиці.

Ключові слова: оптичні властивості, квантові розмірні ефекти, оптичні мітки, наночастинок металів, нановуглець, нанокompозити.

Вступ

У кінці ХХ ст. у свідомість людей досить швидко і природно ввійшло коротке слово «нано». Згодом цей префікс означив початок нової ери в розвитку науки і технологій, виокремилися такі напрями, як нанofізика, нанoeлектроніка, нанохімія, нанобіологія, наномедицина, нанofармакологія, нанотехнології тощо. Враховуючи нинішній рівень нанонаук і постійно зростаюче практичне впровадження їх досягнень у діяльність людства, можна стверджувати, що нанотехнології визначають обрис ХХІ ст., подібно до того, як відкриття структури атому й гена, створення комп'ютерних технологій стали ознаками минулого століття [1, 2].

В останні десятиліття стрімко розвиваються дослідження в галузі фізики нанорозмірних структур, зокрема оптика нанокompозитних матеріалів. Інтерес науковців до цього напрямку пояснюється, з одного боку, потребою у створенні нових матеріалів, які мають унікальні лінійні та нелінійно-оптичні властивості, а з іншого боку, можливістю отримати відповідь на одне з фундаментальних питань сучасного природознавства: як змінюються властивості речовини при переході від окремих атомів і молекул до організованих кластерних структур, і далі — до твердого тіла [3].

Слід зазначити, що оптичні методи відіграли вирішальну роль у проривних дослідженнях наночастинок і нанокompatитних матеріалів, оскільки розвиток лазерної оптики і спектроскопії дав змогу створити прилади, що забезпечують вивчення наноб'єктів з раніше недосяжною часовою і просторовою роздільною здатністю [4]. Нині зазначені методи аналізу широко використовують для опису і підтвердження ефективності синтезованих наноматеріалів [5].

Нанорозмірні матеріали часто мають незвичайні властивості, і цілком природно постають запитання: чим зумовлені такі унікальні характеристики; які фізичні, хімічні, фізико-хімічні чи біологічні фактори впливають на них? Саме тому наноструктуровані матеріали є цікавим об'єктом досліджень для фундаментальних і прикладних наук [6]. Зі зменшенням до нанорівня розмірів досліджуваних об'єктів та їх структурних одиниць вони нерідко набувають нових властивостей, спричинених квантово-розмірними ефектами, зростаючою роллю поверхневих атомів і взаємодій, а також переважанням хвильових властивостей над корпускулярними. Квантово-розмірний ефект виявляється в тому, що зі зменшенням розміру фізичного об'єкта енергія переходів носіїв заряду на інші енергетичні рівні збільшується, підвищується також і енергія квантів, що при цьому випромінюються. Інтерес фізиків, хіміків, матеріалознавців до нанорозмірних матеріалів пов'язаний як із постановкою принципово нових фундаментальних наукових проблем [7], так і з перспективами розроблення на основі вже відкритих фізичних явищ абсолютно нових квантових пристроїв і систем з широкими функціональними можливостями для опто- та наноелектроніки, вимірювальної техніки, інформаційних технологій нового покоління і засобів зв'язку [1, 2, 4].

Квантові розмірні ефекти в наноматеріалах

Завдяки прогресу мікроелектронної техніки в останні десятиліття відбулося помітне змен-

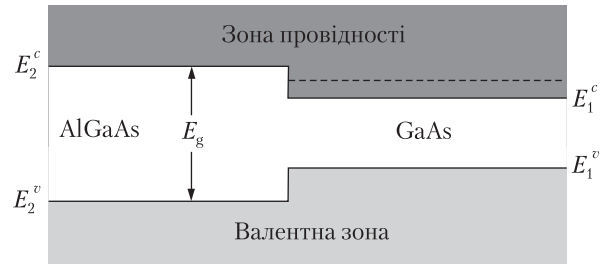


Рис. 1. Енергетичні зони на межі двох напівпровідників — широкозонного AlGaAs і вузькозонного GaAs. E^c — нижня межа зони провідності, E^v — верхня межа валентної зони. Електрон у зоні провідності, що має енергію, меншу ніж E_2^c (рівень виділено пунктиром), може знаходитися тільки праворуч від межі — в кристалі GaAs

шення характерних розмірів напівпровідникових елементів, діодів, транзисторів та інших компонент електронних пристроїв [8].

Зменшення розмірів наночастинок зумовлює принципові зміни їх фізико-хімічних властивостей і, зокрема, радикальні змінення форми й амплітуди оптичних резонансів, як у лінійній, так і в нелінійній оптиці. Насамперед, згідно з фундаментальними принципами квантової механіки, зменшення ділянки локалізації електрона приводить до зростання енергетичного зазору між дозволеними станами, що спричинює збільшення забороненої зони в напівпровідниках при зменшенні розмірів частинок.

Як же формуються квантові структури в напівпровідникових матеріалах? Відомо, що ширина забороненої зони, що відокремлює валентну зону від зони провідності в напівпровіднику, залежить від його складу і будови. Якщо привести в контакт два напівпровідники — вузькозонний і широкозонний, то на межі виникне гетероперехід (рис. 1) [3].

Подібні структури зазвичай синтезують методом молекулярно-променевої епітаксії, який забезпечує вирощування шарів різних напівпровідників з дуже різкою межею (з точністю до моношару), причому поверхня виходить гладкою на атомному рівні і шари не містять дефектів, що дуже важливо для квантових наноструктур [4].

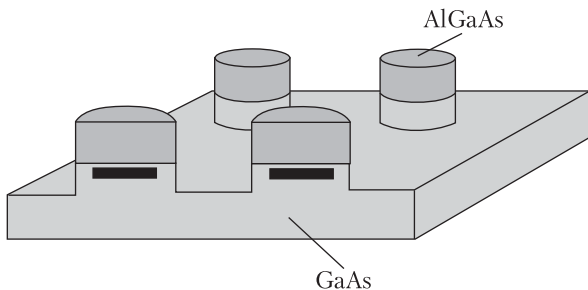


Рис. 2. Квантові точки, сформовані травленням на межі двох напівпровідників. Ділянки, де перебувають замкнені електрони, позначено чорним кольором

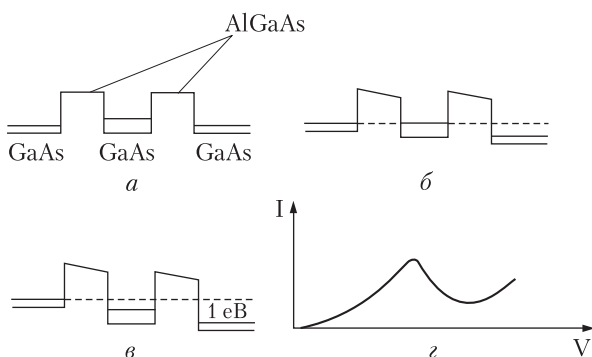


Рис. 3. Схема роботи резонансного тунельного діода: *a* – різниця потенціалів дорівнює нулю; *б* – на прилад подано резонансну напругу, за якої струм максимальний; *в* – напруга, більша за резонансну; *г* – вольт-амперна характеристика

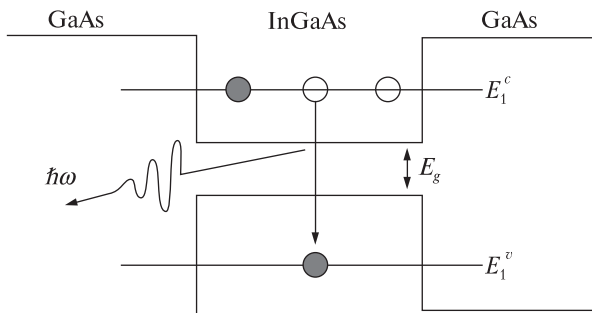


Рис. 4. Енергетична структура лазера на квантовій ямі

Такі квантові наноструктури можна вирощувати з різних матеріалів, однак найчастіше використовують поєднання арсеніду галію (GaAs) і твердого розчину $Al_xGa_{1-x}As$, в якому частину атомів галію заміщено атомами алю-

мінію. Показник x зазвичай змінюється в межах від 0,15 до 0,35. Ширина забороненої зони в арсеніді галію становить 1,5 eV, а в твердому розчині $Al_xGa_{1-x}As$ вона зростає зі збільшенням показника x . Так, у AlAs ($x = 1$) ширина забороненої зони дорівнює 2,2 eV, тобто вона на 0,7 eV більша, ніж у GaAs. Щоб виростити квантову яму, необхідно під час росту структури змінювати хімічний склад атомів, які напильють на вирощуваний шар. Спочатку потрібно виростити шар широкозонного напівпровідника $Al_xGa_{1-x}As$, потім шар вузькозонного GaAs, і нарешті, знову шар $Al_xGa_{1-x}As$ [9].

У процесі вирощування квантових точок (рис. 2), які утворюються на межі поділу напівпровідників GaAs і AlGaAs, у шар AlGaAs додають домішкові атоми – донори електронів. Електрони цих атомів переміщуються в напівпровідник GaAs, у ділянку з меншою енергією, однак вони не можуть відійти дуже далеко, оскільки притягуються до позитивно заряджених іонів домішки. Електрони зосереджуються біля самої межі гетеропереходу з боку арсеніду галію і утворюють двовимірний електронний газ [4]. Процес формування квантових точок починається з нанесення на поверхню AlGaAs серії масок, кожна з яких має форму кола і є діелектриком. Після цього здійснюють глибоке травлення, щоб видалити весь шар AlGaAs і частково шар GaAs. У результаті електрони виявляються замкненими в утворених циліндрах, діаметри яких становлять ~ 500 нм [9].

У квантових точках рух електронів обмежено в трьох вимірах і енергетичний спектр повністю дискретний, як і в атомі. Тому квантові точки можна розглядати як штучні атоми, хоча кожна з них містить десятки і сотні тисяч атомів. Квантова точка може містити один або кілька вільних електронів, їх кількість визначається концентрацією донорних атомів.

Розглянемо принципи дії двох основних приладів сучасної квантової електроніки, заснованих на квантових ефектах взаємодії електронів зі штучно створеними бар'єрами у нанометровому діапазоні.

Резонансний тунельний діод складається з двох бар'єрів, розділених ділянкою з малою

потенційною енергією — квантовою ямою (рис. 3). У цій ямі є один або кілька дозволених дискретних рівнів енергії електрона. Характерна ширина бар'єрів і ями між ними становить кілька нанометрів. Ділянки навколо бар'єрів відіграють роль резервуарів електронів провідності, до яких примикають контакти [10]. Струм, що протікає через подвійний бар'єр, залежить від величини прикладеної напруги. Зауважимо, що потенціал у такому приладі різко знижується переважно на ділянці подвійного бар'єру, оскільки ділянки ліворуч і праворуч від нього мають високу провідність. Якщо прикладена напруга є малою і енергія електронів, що прямують на бар'єр зліва, менша за енергію дискретного рівня в ямі, то прозорість бар'єру, а отже, і струм, який протікає в ньому, будуть малими. Струм досягає максимального значення, коли енергія електронів, що прямують на бар'єр, дорівнює енергії дискретного рівня. За вищих напруг енергія електронів стає більшою, ніж енергія дискретного рівня, і тунельна прозорість зменшується [3].

Отже, вольт-амперна характеристика резонансного тунельного діода має максимум (якщо в ямі поміщається не один, а кілька дискретних рівнів, то і максимумів буде декілька). На графіку праворуч від максимуму є спадна ділянка, де струм зменшується зі зростанням напруги, — ділянка негативного диференціального опору, завдяки чому резонансний тунельний діод можна використовувати для генерації електромагнітних коливань [10].

Іншим приладом квантової електроніки, що використовує розмірні квантові ефекти в напівпровідникових структурах, є *напівпровідниковий лазер на квантових ямах* (рис. 4). Двовимірну квантову яму утворено двома шарами широкозонного напівпровідника, до яких приєднані контакти, а між ними знаходиться шар вузькозонного напівпровідника [3]. З подаванням електронів через один контакт на зв'язаний рівень у зоні провідності створюється інверсія заселеності, й електрони в процесі вимушеної емісії випромінюють кванти світла, переходячи на дискретний рівень у валентній зоні, звідки вони потрапляють на інший контакт. Енер-

гія кванта при цьому визначається шириною забороненої зони і розміщенням двох дискретних рівнів у квантовій ямі [11].

Такі лазери мають істотні переваги перед звичайними напівпровідниковими лазерами. Так, при зменшенні розмірів квантової ями змінюються енергії дискретних рівнів у зоні провідності, і у валентній зоні частота, що генерується лазером, зростає. Крім того, у двовимірному електронному газі легше створити інверсню населеність, тому лазери на квантових структурах дуже економічні, потребують меншої густини струму для досягнення порогу генерації і вирізняються високою ефективністю — до 60% електричної потужності перетворюється на когерентне лазерне випромінювання [11].

Також можливе застосування фотодетекторів, що працюють за принципом квантових ям. Розроблено спосіб отримання подібних датчиків на основі нанокристалів графену, які мають надвисоку фоточутливість [12].

Нанокompозитні структури на основі вуглецю

Уперше фулерен C_{60} було виявлено в 1985 р., у 1990 р. став можливим синтез чистих фулеренів у грамових кількостях, а за дослідження структурних та фізико-хімічних властивостей C_{60} у 1996 р. Г. Крото, Р. Керла і Р. Смоллі удостоєно Нобелівської премії з хімії. Нині відомо вже багато різновидів фулеренів та фулереноподібних систем, однак серед них C_{60} вивчено якнайкраще [13].

Фулерени можна розглядати як нелінійні оптичні матеріали другого порядку, які зумовлюють різке зниження прозорості та мають високий ступень здатності до вторинної поляризації. Ці властивості уможливають використання фулеренів як основи для оптичних затворів-обмежувачів інтенсивності лазерного випромінювання [14]. Зокрема, підвищенню інтересу до самоорганізації фулеренів при формуванні різних функціональних вузлів сонячних батарей і польових транзисторів сприяла можливість забезпечення ними високих

оптоелектронних характеристик при перетворенні світлової енергії, а також наявність фотопровідності у спектральному діапазоні [15]. Спектр фотопоглинання фулеритових плівок знаходиться в діапазоні 280–680 нм, а квантовий вихід, тобто ймовірність утворення електронної пари при поглинанні одного фотона, становить 0,9.

При ультрафіолетовому лазерному опроміненні фулереновмісних наноструктурованих матеріалів спостерігаються різні ефекти, які можна використати в нанотехнологічних, біологічних, медичних та фармацевтичних розробках, а поглиблене їх вивчення дозволить розширити сферу застосування наноматеріалів [16].

Метод мас-спектрометрії з лазерною десорбцією/іонізацією (ЛДІ МС), особливо матрично-активованою (МАЛДІ МС), використовують для аналізу на молекулярному рівні як індивідуальних речовин, так і їх складних сумішей, адсорбованих на поверхні наноструктурованих носіїв. Цей метод дослідження є ефективним у вивченні складних наносистем на основі вуглецю, таких як нанотрубки, терморозширений графіт, наноалмази, які можна використовувати як підкладки для ЛДІ. Особливо продуктивним цей метод виявився у дослідженнях механізмів хімічних реакцій на поверхні наноструктурованих систем, а також особливостей іонізації, фрагментації та агрегації молекул фулеренів, передусім C_{60} , у поверхневому шарі підкладки під дією лазерного опромінення [17].

Утворення іонів та хімічні реакції молекул фулерену залежать переважно від природи та властивостей поверхні, на яку вони нанесені, від умов нанесення та механізму іонно-молекулярних реакцій, які відбуваються в іонному джерелі мас-спектрометра. Показано, що плазмонний резонанс, як наслідок багатофотонного збудження молекули фулерену в конденсованому стані, є початковою стадією та основним механізмом постачання енергії для лазерно-індукованої іонізації, фрагментації, агрегації та хімічних реакцій, що відбуваються як в адсорбованому стані, так і в іонному джерелі мас-спектрометра в процесі експерименту [18].

Метод ЛДІ МС дозволяє також синтезувати нові фулереноподібні форми, яких не було у вихідному зразку. Є принципова відмінність між мас-спектрами, одержаними при вивченні різних алотропних форм вуглецю. Зокрема, виключно для іонів фулерену C_{60} спостерігається інтенсивна втрата нейтральних фрагментів C_2 під дією лазерного опромінення. У роботі [13] показано, що існує мінімальне значення потужності лазерного опромінення для C_{60} , нанесеного з розчину на поверхню кремнію, починаючи з якого в мас-спектрі спостерігається іон $[C_{58}]^+$ – найінтенсивніший фрагмент фулерену. Зростання потужності лазерного опромінення супроводжується монотонним зростанням відносної інтенсивності іонів-фрагментів, які можна описати загальною формулою $[C_{60-2n}]^+$, де n змінюється від 1 до 4.

Аналіз мас-спектрів фулеренів наочно демонструє, що фрагментація відбувається під час лазерної десорбції/іонізації і супроводжується утворенням своєрідних структур, таких як C_{60-2n} (де n дорівнює 1, 2 або 4), енергія та геометрична структура яких відрізняється від вихідної молекули [17].

У процесі МАЛДІ МС-фрагментації та агрегації C_{60} на поверхні зразки наносили на стандартну сталеву підкладку та на поверхню монокристалу кремнію з розчинів у CCl_4 , CH_3I і C_5H_5N . У всіх мас-спектрах спостерігали агрегацію молекул фулерену, а також фрагментацію цих агрегатів, зумовлену вилученням фрагментів C_2 , C_4 , C_6 тощо. Як агрегація, так і фрагментація спостерігається переважно для фулеренів, адсорбованих на поверхні кремнію, порівняно зі спектрами, одержаними при іонізації з поверхні сталеві підкладки. Це явище можна пояснити ефективним поглинанням лазерного променя поверхневим шаром кремнію. Слід зазначити, що для тієї самої підкладки ефект агрегації/фрагментації значно менший при осадженні плівки з розчину C_{60}/C_5H_5N ($\epsilon = 12,3$) порівняно з C_{60}/CH_3I ($\epsilon = 7,0$). Агрегація/фрагментація молекул фулерену в процесі лазерної десорбції найбільш виражена для насичених розчинів для обох типів підкладок (сталь і кремній) [18].

Додатково встановлено: молекулярний іон дає найбільшу інтенсивність у мас-спектрі; іони-фрагменти $[C_{60-2k}]^+$ наявні для $k = 0-5$; іони-агрегати $2[C_{60-2k}]^+$ спостерігаються в мас-спектрі для $k = 1-11$; для високих мас характерні групи агрегатів, що відповідають 3, 4, 5 і навіть більшій кількості молекул фулерену, причому максимум інтенсивності розподілу їх максимумів зміщується в бік менших мас порівняно з відповідним агрегатом [17].

З аналізу результатів квантово-хімічних досліджень випливає, що порівняно з молекулярною формою, термодинамічно найвигіднішим є механізм фрагментації катіон-радикала фулерену C_{60}^{+} . Одержані дані свідчать на користь того, що саме дефекти фулерену 5-7-5 внаслідок особливостей симетрії відіграють важливу роль у фрагментації іонів C_{60}^+ під дією лазерного опромінення [18].

З літературних джерел отримано інформацію про можливість застосування фулеренів у інноваційному методі лікування онкологічних захворювань — фотодинамічній терапії, яка забезпечує цільову доставку протипухлинних лікарських засобів. На культурі клітин фібросаркоми людини HT1080 було продемонстровано можливість фотоіндуктивного лікування злоякісних новоутворень водорозчинним комплексом фулерену C_{60} з поліетиленгліколем (ПЕГ). Результати дослідження свідчать про збільшення в 6,5 раза протипухлинної активності фотоіндуктивної терапії при застосуванні фулеренів, а також про те, що C_{60} має в 2,4 раза більшу спорідненість до онкологічних клітин, ніж до здорових. Отже, наноккомпозит C_{60} -ПЕГ можна застосовувати як фотосенсибілізатор для фотодинамічної терапії з обмеженими побічними ефектами в здорових клітинах та переважним синтезом реактивних форм кисню в ракових клітинах [19].

В іншому дослідженні вивчали наноккомпозит, що містив фулерени, на поверхні яких були закріплені наночастинки оксиду заліза (НЧОЗ), ПЕГ та гематопорфірин монометилового ефіру (ГПМЕ). З метою забезпечення цільової доставки композиту до його складу було включено НЧОЗ, тоді як ГПМЕ вико-

ристовували для підсилення фотодинамічної протипухлинної терапії фулеренів. Протипухлинна активність спостерігалася як *in vitro* на культурах клітин, так і *in vivo* — у дослідях на мишах [20].

Наноккомпозитні структури на основі наночастинок металів

Методи синтезу наноккомпозитних матеріалів, що містять металічні наночастинки певної форми і розміру, поділяються на хімічні, термодинамічні, радіологічні, електролітичні, а також методики вакуумного випаровування. Серед наночастинок простих речовин особливе місце посідають металеві наночастинки, а також їх ансамблі — острівкові металеві плівки, розміщені на діелектричних підкладках [16].

Оптичні властивості наночастинок золота та інших благородних металів зумовлені квантово-розмірними ефектами і відіграють помітну роль лише у разі розмірів частинок, менших за 10 нм. Разом з тим, змінення оптичних властивостей спостерігаються вже за розмірів наночастинок металів, менших, ніж довжина хвилі видимого світла (500 нм) [21]. Класичні розмірні ефекти в оптиці наночастинок спричинені локальним посиленням електричного поля на поверхні і збудженням поверхневих плазмонів, тобто когерентним збудженням усіх вільних електронів провідності. Цей розмірний ефект визначається граничними умовами на поверхні наночастинки, оскільки об'ємний плазмон, що збуджується в макроскопічному металевому зразку, має резонансну частоту при набагато вищих рівнях енергії [4].

У сучасних технологіях металеві наночастинки відіграють дедалі більшу роль. Навіть якщо обмежитися лише застосуваннями, основаними на оптичних властивостях металевих наночастинок, то й вони виявляються досить різноманітними і численними. У наночастинок золота, срібла, лужних металів оптичні властивості визначаються переважно плазмонами, тобто колективними коливаннями вільних електронів відносно іонного базису [22].

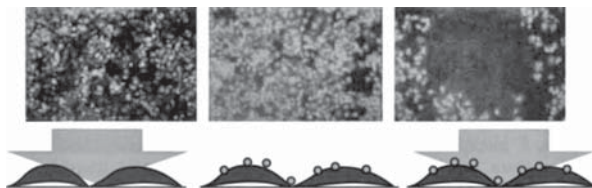


Рис. 5. Зображення ракових клітин, контрастованих за допомогою кальцеїну (світлий колір вказує на живі клітини): ліворуч — клітини, опромінені тільки лазером (без наночастинок); у середині — оброблені наночастинками, але не опромінені лазером; праворуч — оброблені наночастинками і опромінені лазером (чорна пляма відповідає мертвим клітинам, що загинули внаслідок нагрівання наночастинок випромінюванням)

Оптичні характеристики наночастинок металів у воді

Метал	Довжина хвилі максимуму поглинання $\lambda_{\text{макс}}$, нм	Концентрація досліджуваних зразків, л · моль ⁻¹ · см ⁻¹
Кадмій	260	$2,0 \cdot 10^4$
Нікель	215, плече ~350	$4,7 \cdot 10^3$
Кобальт	<200	$1,3 \cdot 10^4$
Палладій	230	$6,1 \cdot 10^3$
Палладій-Н ₂	265	$4,5 \cdot 10^3$
Платина	215	$5,8 \cdot 10^3$
Срібло	380–410	$(1–3) \cdot 10^4$
Золото	510–540, зростання в УФ-ділянці	$(1,5–3,0) \cdot 10^3$
Мідь	565, зростання в УФ-ділянці	$2,5 \cdot 10^3$
Олово	200	$5,0 \cdot 10^3$
Ртуть	300	$1,8 \cdot 10^4$
Талій	220	$1,3 \cdot 10^4$
Свинець	210	$3,0 \cdot 10^4$
Вісмут	253	$4,2 \cdot 10^3$

Збудження плазмонів можна стимулювати оптичним випромінюванням з виникненням резонансів у спектрах поглинання і розсіювання (що не характерно для масивних металів) у разі збігу частоти стимулювального випромінювання з власною частотою плазмона. Параметри плазмонного резонансу — величина, положення в спектрі і півширина смуги — залежать від матеріалу частинки, її форми, розміру, структури, складу та стану навколишньо-

го середовища. При цьому інтенсивності як поглинання, так і розсіювання в максимумі смуги надзвичайно великі. Тому смуги плазмонного резонансу можуть бути ефективними показниками в дослідженнях наночастинок та середовища навколо них [23].

Специфічна властивість нанорозмірних металевих частинок виявляється в багаторазовому посиленні оптичного поля поблизу їх поверхні. Особливо привабливою є та обставина, що посилення відбувається тільки в безпосередній близькості від частинки, забезпечуючи високу селективність і локалізацію впливу, знижуючи водночас вимоги як до джерела випромінювання, так і до середовищ, через які проходить промінь [24].

Спектр поглинання водного розчину наночастинок срібла розміром 2–4 нм має максимум смуги плазмонного резонансу у фіолетовій частині видимого спектра (390–450 нм). Розчини наночастинок золота мають максимум поглинання також у видимій ділянці — від 510 до 540 нм, наночастинок міді — 550 нм (зелена частина видимого спектра). Оскільки максимум смуги плазмонного резонансу перебуває у видимій ділянці спектра, розчини таких наночастинок мають інтенсивне забарвлення, при цьому розміри частинок можна підібрати так, щоб цей максимум припадав на різні частини видимого спектра [7]. Нині ми вже маємо можливість отримувати кольорові фотографії окремих наночастинок. У таблиці підсумовано відомі на сьогодні дані про оптичні властивості індивідуальних металевих наночастинок, які мають сферичну форму і діаметр 3–10 нм [25].

Інтенсивність розсіювання світла наночастинками металів набагато вища за інтенсивність випромінювання флуоресціюючих молекул, що дає змогу застосовувати їх у дослідженнях біологічних процесів у тканинах як новий клас міток. Використання наночастинок срібла як міток, попередньо зв'язаних з антитілами, дозволяє ідентифікувати хромосомні аномалії. Золоті та срібні наночастинки можуть бути використані як мітки в хімічних і біологічних сенсорах. Наночастинок золота

застосовують також у фототермальній терапії для діагностики злоякісних новоутворень і знищення ракових клітин (рис. 5) [26–28].

Напівпровідникові фотоприймачі можна зробити тоншими без зменшення їх ефективності, якщо на поверхні розмістити металеві наночастинки. Це дасть змогу не лише зекономити дорогий матеріал, а й збільшити швидкодію приладу [29]. Посилення і локалізація зовнішніх електромагнітних полів поблизу металеві наночастинки дозволить окреслити реальні підходи до одержання сигналів комбінаційного розсіяння від надмалих кількостей речовини [30]. Органічні речовини утворюють тонку плівку на поверхні наночастинок; при обробленні лазером навколо цих «систем» формуються поверхневі плазмони, які взаємодіють з випромінюванням і посилюють розсіяння. Спектри, отримані в такий спосіб, характеризують органічну речовину — лінії на спектрі досить інтенсивні і їх можна ідентифікувати, на відміну від спектрів, одержаних у традиційних методах [29, 30].

Застосування нанокомпозитних матеріалів

Практичне застосування різноманітних нанокомпозитних структур є найбільш перспективним для електронної техніки нових поколінь. Слід ураховувати, що при переході до нанометрових структур чітко виявляється квантовомеханічна природа квазічастинок у твердому тілі. У таких випадках квантові ефекти наноматеріалів (розмірне квантування, конфайнмент, тунелювання, інтерференція електронних станів тощо) відіграватимуть основну роль у перебігу фізичних та фізико-хімічних процесів у таких об'єктах, у функціонуванні приладів на їх основі [31].

Застосування наноматеріалів зумовлено їх новими, порівняно з однорідними матеріалами, оптичними і каталітичними властивостями. Так, оптоелектроніка, оптичний зв'язок, створення логічних елементів оптичних обчислювальних машин і елементів комутації для оптоелектроніки, запису і зберігання інфор-

мації потребують створення нових наноструктур з високими нелінійно-оптичними характеристиками [8]. Наприклад, нанокомпозити на основі монокристалів $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{CuCl}_4$, $(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$ і $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ можна використовувати як нелінійно-оптичні елементи, п'єзоперетворювачі, чутливі матеріали для сенсорів [32].

Збільшення питомої ваги електронних і оптоелектронних компонентів в оптичних, фізичних, біологічних, хімічних, медичних, машинобудівних та інших технологіях має важливе технічне, економічне й екологічне значення [16]. Завдяки можливості створювати наноматеріали з наперед заданими оптичними спектрами можна так «налаштувати» джерела випромінювання, щоб селективно впливати на біологічні і хімічні процеси, контролюючи їх за допомогою сигналів у певних спектральних діапазонах [8].

Учені з Великої Британії розробили новий тип оптичного пінцета, здатного захоплювати і переміщувати об'єкти з точністю до 1 нм, що дозволить краще маніпулювати окремими живими клітинами і, без сумніву, відкриє шлях до нових знань про динаміку внутрішньоклітинних процесів. Традиційний оптичний пінцет, створений десятиліття тому, — один з найважливіших сьогодні інструментів мікробіології, фізики, хімії, особливо корисний він у цитології. Оптичний пінцет ближнього поля використовує так звані «віртуальні фотони» для істотного зменшення обсягу зони захоплення частинок. Ідея нового методу дуже близька до ідеї мікроскопа ближнього поля, але вона дає можливість захопити наночастинку в зоні з розмірами, істотно меншими за довжину хвилі використовуюваного лазера [8].

Оптичні мітки для дослідження біомолекул

Наночастинки кремнію кристалічної структури, сферичної форми, діаметром близько 10–50 нм після окиснення та зменшення кристалічного ядра добре люмінесціюють, що можна використати для діагностики і терапії онколо-

гічних захворювань. У роботі [33] описано метод отримання таких наночастинок кремнію зі стабільною люмінесценцією.

Встановлено можливість отримання яскраво люмінесціюючих міток у разі введення в комплекси лантанідів та ітрію кумарину як ліганду. При цьому поглинання спостерігається не лише в діапазоні 360–370 нм, а й на ділянці 440–450 нм, а спектр флуоресценції є вузьким з максимумом при 520 нм [34].

Для визначення структури біологічних об'єктів широко застосовують спектроскопічні методи вимірювання оптичної активності. За допомогою резонансного комбінаційного розсіювання зондують структуру клітин і визначають конформацію молекул протеїнів і ДНК, вивчають і класифікують третинні структури біологічних молекул [35]. Барвники, які флуоресціюють при лазерному збудженні, використовують для визначення водневого показника та іонних сил у клітинах, а також для дослідження специфічних ділянок у протеїнах. Результати інноваційних досліджень свідчать, що замість специфічних барвників з цією метою можна використовувати наночастинки золота [36] і срібла [37].

Застосування оптичних методів дослідження процесів поділу клітин з роздільною здатністю 1 нм також можливе за допомогою наночастинок металів [38, 39]. На окремих протеїнових молекулах спеціальними способами закріплюють флуоресцентні наночастинки. Підсвічені лазерним променем, такі наноструктури стають видимими в оптичний мікроскоп з чутливою цифровою камерою, що дозволить ученим відстежувати розташування і рух протеїнів усередині будь-якої клітини [38].

Посилення ефекту поглинання світла органічними і неорганічними молекулами в разі приєднання до них наночастинок золота є широко затребуваним методом у фармакології, цитології та біомедичній діагностиці [28].

Наявні методи дослідження біохімічних внутрішньоклітинних процесів (мікрокалориметрія, ЯМР та ЕПР) дозволяють оперувати лише макроскопічними зразками, які містять велику кількість клітин, або спричинюють

руйнування клітинної мембрани, що призводить до загибелі клітин і не дає можливості вивчати біохімічні реакції *in situ* в реальному часі. В останні роки динаміку перебігу внутрішньоклітинних процесів досліджують методами класичної абсорбційної спектроскопії, оскільки більшість біологічних молекул поглинають випромінювання видимої частини спектра. Посилити світіння біомолекул можна прикріпленням до них наночастинок золота (20–30 нм). Так, молекула цитохрому С, що регулює метаболізм у клітині, поглинає світло з довжиною хвилі близько 550 нм. Наночастинки Au посилюють ефект поглинання світла молекулами цитохрому, оскільки частота плазмонного резонансу в них близька до частоти поглинання самих молекул, внаслідок чого уможливорюється процес резонансного перенесення енергії, який характеризується появою певних особливостей — так званих «провалів» у спектрі поглинання частинок золота. Подібні експерименти проведено також з молекулами гемоглобіну, що містять прикріплені наночастинки срібла [4, 40].

Тривають дослідження з вивчення хімічних, фізико-хімічних, біологічних, фармакологічних властивостей фулеренів, зокрема C_{60} , які мають великі перспективи застосування в нанотехнологіях [13].

Висновки

Перехід до розмірів об'єктів порядку десятків або одиниць нанометрів зумовлює якісно нову ситуацію, за якої квантові ефекти (тунелювання, розмірне квантування, інтерференційні ефекти) починають помітно впливати на фізичні (в тому числі й оптичні) процеси в наноструктурах.

Квантові розмірні ефекти наночастинок використовують у роботі таких приладів, як резонансні тунельні діоди для генерації електромагнітних коливань; економічні лазери на квантових ямах; надчутливі фотодетектори; більш тонкі та швидкодійні напівпровідникові фотоприймачі, на поверхні яких розміщено металеві наночастинки. Нанокompозитні ма-

теріали можна застосовувати як нелінійно-оптичні елементи, п'єзоперетворювачі, чутливі матеріали для сенсорів.

У дослідженнях *in vivo* та *in vitro* підтверджено ефективність наночастинок при лікуванні онкологічних захворювань. Отримано інформацію про можливість застосування фулеренів у фотодинамічній терапії, яка забезпечує цільову доставку протипухлинного препарату. Наночастинки золота використовують також у фототермальній терапії для діагностики злоякісних новоутворень і знищення ракових клітин. Крім того, наночастинки металів добре

люмінесціюють, що може бути корисним у діагностиці і терапії онкологічних захворювань.

Інтенсивність розсіювання світла наночастинками металів перевищує інтенсивність випромінювання найяскравіших флуоресціюючих молекул, що дозволяє розглядати їх як новий клас міток у дослідженнях біологічних процесів у різних тканинах. Наночастинки золота і срібла вже використовують як мітки в хімічних і біологічних сенсорах. Їх властивості дають також можливість одержувати детальну інформацію про структуру і поведінку досліджуваних біомолекул.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Патон Б.Є., Москаленко В.Ф., Чекман І.С. та ін. Нанонаука і нанотехнології: технічний, медичний і соціальний аспекти // Вісн. НАН України. — 2009. — № 6. — С. 76–80.
2. Абрамов Н.В., Багацкая А.Н., Белякова Л.А. и др. Наноматериалы и нанокompозиты в медицине, биологии, экологии. — К.: Наук. думка, 2011. — 444 с.
3. Мазуренко В.В., Руденко А.Н., Мазуренко В.Г. и др. Наночастицы, наноматериалы, нанотехнологии: уч. пособ. — Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. — 83 с.
4. Учебно-методический комплекс дисциплины «Оптические свойства нанокompозитов» для подготовки бакалавров по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Композитные наноматериалы». — СПб.: СПбГУ, 2011. — 132 с.
5. Носач Л.В., Савченко Д.С., Власенко О.М. Одержання і характеристика кластерів срібла на поверхні нанодисперсного кремнезему // Укр. наук.-мед. журн. — 2011. — № 4. — С. 78.
6. Kreibitz U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. — Berlin: Springer, 1995. — 529 p.
7. Серов И.Н., Марголин В.И., Жабров В.А. и др. Резонансные явления в наноразмерных структурах // Инженерная физика. — 2004. — № 1. — С. 18–32.
8. Вейко В.П. Опорный конспект лекций «Лазерные микро- и нанотехнологии в микроэлектронике». — СПб.: НИУ ИТМО, 2011. — 141 с.
9. Shen M., Cao W. Electronic band-structure engineering of GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum well superlattices with substructures // Mater. Eng. B. — 2003. — V. 103. — P. 122–127.
10. Romeira B., Javaloyes J., Ironside C. et al. Excitability and optical pulse generation in semiconductor lasers driven by resonant tunneling diode photo-detectors // Opt. Express. — 2013. — V. 21, N 18. — P. 20931–20940.
11. Cheng H.C., Lee C.P. Investigation of quantum dot passively mode-locked lasers with excited-state transition // Opt. Express. — 2013. — V. 21, N 22. — P. 26113–26122. — doi: 10.1364/OE.21.026113.
12. Cheng S.H., Weng T.M., Lu M.L. et al. All carbon-based photodetectors: an eminent integration of graphite quantum dots and two dimensional graphene // Sci. Rep. — 2013. — V. 3, N 2694. — doi: 10.1038/srep02694.
13. Ōsawa E. Looking back the most beautiful molecule C₆₀: after quarter century of discovery // Вісн. НАН України. — 2012. — № 9. — С. 30–38.
14. Yang G., Si Y., Su Z. Theoretical study on the chiroptical optical properties of chiral fullerene C₆₀ derivative // J. Phys. Chem. A. — 2011. — V. 115, N 46. — P. 13356–13363. — doi: 10.1021/jp204860x.
15. Shen Y., Nakanishi T. Fullerene assemblies toward photo-energy conversions // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2014. — V. 16, N 16. — P. 7199–7204. — doi: 10.1039/c4cp00221k.
16. Чекман І.С., Ульберг З.Р., Маланчук В.О. та ін. Нанонаука, нанобіологія, нанофармація. — К.: Поліграф плюс, 2012. — 328 с.
17. Pokrovskiy V.O., Grebenyuk A.G., Demianenko E.M. et al. Laser desorption/ionization of fullerenes: experimental and theoretical study // Chem. Phys. Technol. Surf. — 2013. — V. 4, N 1. — P. 78–91.

18. *Snegir S.V., Gromovyi T.Y., Pokrovskiy V.O.* Laser desorption/ionization mass spectrometry of fullerene C₆₀ deposited onto the polished steel and silicon targets // *Phys. Met. Adv. Technol.* — 2006. — V. 28. — P. 255–261.
19. *Asada R., Liao F., Saitoh Y. et al.* Photodynamic anti-cancer effects of fullerene [C₆₀]-PEG complex on fibrosarcomas preferentially over normal fibroblasts in terms of fullerene uptake and cytotoxicity // *Mol. Cell. Biochem.* — 2014. — V. 390, N 1–2. — P. 175–184. — doi: 10.1007/s11010-014-1968-8.
20. *Shi J., Yu X., Wang L. et al.* PEGylated fullerene/iron oxide nanocomposites for photodynamic therapy, targeted drug delivery and MR imaging // *Biomater.* — 2013. — V. 34, N 37. — P. 9666–9677. — doi: 10.1016/j.biomaterials.2013.08.049.
21. *Остроухов Н., Слепцов В., Тягинский А. и др.* Оптические свойства золы серебра при их агрегации // *Фотоника.* — 2011. — Т. 29, № 5. — С. 38–41.
22. *Иванова В.С.* Введение в междисциплинарное наноматериаловедение. — М.: Саинс-Пресс, 2005. — 208 с.
23. *Dhawan A., Muth J.* Plasmon resonances of gold nanoparticles incorporated inside an optical fibre matrix // *Nanotechnol.* — 2006. — V. 17. — P. 2504–2511.
24. *Chien-Ying T., Tien-Li C., Ramesh U. et al.* Electrical detection of protein using gold nanoparticles and nanogap electrodes // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 2005. — V. 44. — P. 5711–5716.
25. *Ершов Б.Г.* Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // *Рос. хим. журн.* — 2001. — Т. 45, № 3. — С. 20–30.
26. *Krasteva N., Guse B., Besnard I. et al.* Gold nanoparticle/PPI-dendrimer based chemiresistors. Vapor-sensing properties as a function of the dendrimer size // *Sens. Actuat. B.* — 2003. — V. 92, N 1–2. — P. 137–143.
27. *Haes A.J., Hall W.P., Chang L. et al.* A localized surface plasmon resonance biosensor: first steps toward an assay for Alzheimer's disease // *Nano Lett.* — 2004. — V. 4, N 6. — P. 1029–1034.
28. *Савичева И.С.* Резонансное рассеяние излучения наночастицами различной формы. — Самарский гос. ун-т, 2013. — 71 с.
29. *Lim S., Mar W., Matheu P. et al.* Photocurrent spectroscopy of optical absorption enhancement in silicon photodiodes via scattering from surface plasmon polaritons in gold nanoparticles // *J. Appl. Phys.* — 2007. — V. 101. — doi: 10.1063/1.2733649.
30. *Seok-Soon K., Seok-In N., Jang J. et al.* Plasmon enhanced performance of organic solar cells using electrodeposited Ag nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* — 2008. — V. 93. — doi: 10.1063/1.2967471.
31. *Прошкин В.А.* Оптические свойства микросужений и квантовых точек с примесными центрами атомного и молекулярного типа во внешних электрическом и магнитном полях: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.05. — 2008. — 153 с.
32. *Капустяник В.* Нанофероїки — нові ефекти, властивості, можливості // *Журн. фіз. досліджень.* — 2013. — Т. 17, № 1. — С. 1702–1722.
33. *Владимиров А.Г., Коровин С.Б., Пустовой В.И.* Люминесценция кремниевых наночастиц // *Rusnanotech-08: матер. I Междунар. форума по нанотехнологиям (3–5 дек. 2008, Москва).* — С. 767–769.
34. *Дударь С.С., Свешикова Е.Б., Ермолаев В.Л.* Сенсбилизация флуоресценции молекул красителей в наночастицах из комплексов металлов // *Опт. и спектр.* — 2010. — Т. 109, № 4. — С. 605–617.
35. *Чекман І.С., Радзівєвська С.О.* Словник-довідник з нанонауки: англо-укр. — К.: Задруга, 2013. — 296 с.
36. *Liao X., Chen Y., Qin M. et al.* Au-Ag-Au double shell nanoparticles-based localized surface plasmon resonance and surface-enhanced Raman scattering biosensor for sensitive detection of 2-mercapto-1-methylimidazole // *Talanta.* — 2013. — V. 117. — P. 203–208.
37. *Qu L.L., Song Q.X., Li Y.T. et al.* Fabrication of bimetallic microfluidic surface-enhanced Raman scattering sensors on paper by screen printing // *Anal. Chim. Acta.* — 2013. — V. 792. — P. 86–92.
38. *Liu C., Sahoo S., Tsao M.* Acridine orange coated magnetic nanoparticles for nucleus labeling and DNA adsorption // *Colloids Surf. B.* — 2013. — V. 115. — P. 150–156. — doi: 10.1016/j.colsurfb.2013.11.003.
39. *Rogers N., Claire S., Harris R. et al.* High coating of Ru(II) complexes on gold nanoparticles for single particle luminescence imaging in cells // *Chem. Commun. (Camb).* — 2014. — V. 50, N 5. — P. 617–619.
40. *Liu G., Long Y., Choi Y. et al.* Quantized plasmon quenching dips nanospectroscopy via plasmon resonance energy transfer // *Nature Methods.* — 2007. — V. 4. — P. 1015–1017.

Стаття надійшла 07.07.2014

И.С. Чекман¹, В.А. Покровский², Д.С. Савченко¹

¹ Национальный медицинский университет им. А.А. Богомольца
бульвар Т. Шевченко, 13, Киев, 01601, Украина

² Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ

В статье обобщены данные литературы и результаты собственных исследований авторов, касающиеся оптических свойств наноматериалов. Рассмотрены квантовые размерные эффекты наночастиц в работе таких приборов, как резонансные туннельные диоды, лазеры на квантовых структурах и сверхчувствительные фотодетекторы. Описана возможность использования наночастиц металлов как нового класса меток в исследованиях биологических процессов в различных тканях, что обусловлено интенсивностью рассеяния света нанометаллами, которая заметно превосходит интенсивность излучения наиболее ярких флуоресцирующих молекул. Дополнительно рассмотрены оптические свойства фуллеренов C_{60} вместе с возможным их использованием в медицинской практике.

Ключевые слова: оптические свойства, квантовые размерные эффекты, оптические метки, наночастицы металлов, наноуглерод, нанокompозиты.

I.S. Chekman¹, V.A. Pokrovskiy², D.S. Savchenko¹

¹ Bogomoletz National Medical University
13 T. Shevchenko Blvd., Kyiv, 01601, Ukraine

² Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov St., Kyiv, 03164, Ukraine

OPTICAL PROPERTIES OF NANOMATERIALS

Literature data and the results of authors' researches concerning the optical properties of nanomaterials are summarized in the review. We consider quantum size effects of nanoparticles in resonant-tunneling diodes, quantum-dot lasers and hypersensitive photodetectors. It was given an account of possible metal nanoparticles use as a new class labels in the study of biological processes in various tissues, due to the intensity of light scattering by nanometals that significantly exceed the brightest emission intensity of fluorescent molecules. In addition, the optical properties of fullerene C_{60} were considered, with their possible applications in medical practice.

Keywords: optical properties, quantum size effects, optical tags, metal nanoparticles, carbon nanomaterials, nanocomposites.