

УДК 542.98

О.М. Галайченко

Харківський національний університет радіоелектроніки, Харків

СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНОЇ СИСТЕМИ НАНОКРИСТАЛУ CdTe ТА ОРГАНІЧНОГО МАРКЕРУ ТУБЕРКУЛЬОЗНОГО ПРОЦЕСУ*

В даній роботі проведено квантово-хімічні дослідження структурних, електронних та енергетичних параметрів елементів системи квантова точка (КТ) + стабілізуюче покриття + маркер туберкульозного процесу. Проведено аналіз безпосередньо таких елементів розглядаємої системи як маркер, на прикладі амінокислоти триптофану, та стабілізуючих покриттів КТ – тіогліколевої кислоти (TGA) та триоктилфосфін оксиду (TOPO). Окрім того, завдяки математичному моделюванню визначено взаємне просторове розташування таких систем як: КТ + стабілізуюче покриття; стабілізуюче покриття + триптофан. Оптимізація геометрії КТ проводилася методом самоузгодженого поля розширеного Хартрі-Фока використовуючи емпіричні та напівемпіричні методи.

Ключові слова: квантова точка, маркер, тіогліколева кислота, триоктилфосфін оксид, триптофан, розширений хартрі-фок, емпіричний метод, напівемпіричний метод.

Вступ

Туберкульоз, на сьогоднішній день, це вже не хвороба «бідних», а захворювання, котре вражає всі верстви населення не розподіляючи їх за соціальним та національним класом. Володіючи в своєму арсеналі значною кількістю діагностичних методів та методик, клінічна медицина, на жаль, не може провести ранню діагностику цього захворювання. Як було повідомлено раніше [1] нами запропоновано принципово новий метод ранньої діагностики туберкульозу, що поєднує в собі найвдаліші досягнення в галузі електрогенерованої хемілюмінесценції та біонанофотоники для створення сенсорного пристрою на маркери туберкульозного процесу [2, 3].

Метою даної роботи є математичний розрахунок структурних, електронних та енергетичних параметрів складових запропонованого сенсорного пристрою, тобто системи КТ + стабілізуюче покриття + маркер туберкульозного процесу з використанням методів квантової хімії. В рамках роботи в якості задач було поставлено: а) розрахунок маркера туберкульозного процесу, на прикладі молекули амінокислоти триптофану; б) розрахунок двох типів стабілізуючих покриттів КТ (триоктилфосфін оксид, тіогліколева кислота); в) розрахунок просторового розташування реакційних центрів стабілізуючих покриттів відносно КТ; г) розрахунок просторового розташування реакційного центру триптофану відносно стабілізуючих покриттів.

Теоретичний підхід

Візуалізація просторової структури молекули та розрахунок її геометричної будови дозволяє здійснити прогнозування фізико-хімічних властивостей з'єднань. Для цієї задачі виконується оптимізація геометрії, котра здійснює пошук молекулярної структури – коорди-

нат атомів, при яких система володіє найменшим значенням енергії. Ціллю оптимізації геометрії є знаходження найбільш стійкого стану структури [4]. Для вирішення задач таких розрахунків використовують методи комп'ютерної хімії, зокрема програми для проведення квантово-хімічних розрахунків молекулярних систем. Наприклад, HyperChem, Морас, Gamess, Gaussian, ChemDraw тощо [5].

Характерною рисою розрахункових методів комп'ютерної хімії є те, що для вирішення одних і тих самих задач можуть використовуватися методи, що суттєвим чином відрізняються по рівню свого теоретичного обґрунтування. В практиці комп'ютерної хімії є широко використовуваними різні типи програм, котрі використовують свої методи розрахунків. Загалом це неемпіричні та напівемпіричні методи комп'ютерної хімії. Неемпіричні та напівемпіричні квантово-хімічні методи є наближеними. Кожний з цих методів має як свої переваги, так і недоліки. Неемпіричні методи при їх коректному використанні дають більшу надійність оцінювання властивостей невідомих хімічних з'єднань, але потребують великих ресурсів ЕОМ. Напівемпіричні методи дозволяють проводити розрахунки з значно більшою швидкістю, але в процесі визначення параметрів використовують експериментально визначені дані.

1. Квантово-хімічне моделювання стабілізуючого покриття квантової точки

При проведенні процедури синтезу напівпровідникових КТ, а в подальшому й у результаті їх успішної працездатності, ключову роль відіграє стабілізуюча поверхня, завдяки якій також відбувається контролювання росту КТ. Стабілізуючі молекули володіють хімічною групою, що близька до любого катіона чи аніона. Темп росту, а таким чином і розмір КТ визначається природою, концентрацією стабілізуючих молекул та температурою росту. За допомогою стабілізуючого покриття відбувається запобігання агрегації КТ (рис. 1).

* Робота виконана при підтримці міжнародних проектів УНТЦ 4180 та 4495. Керівник проекту д.ф.-м.н., проф. М.М. Рожицький

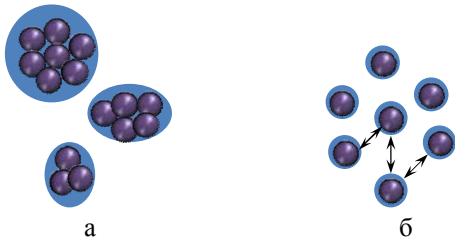


Рис. 1. Схематичне зображення (а) агрегації напівпровідникових КТ у випадку недостатньої (або загалі відсутньої стабілізуючої речовини та (б) добре стабілізовані КТ

Окрім того, завдяки стабілізуючому покриттю відбувається пасивування вільних зв'язків на поверхні КТ. Тобто, в результаті синтезу КТ на поверхні нанокристалу ламаються кристалічні ґрати, що призводить до появи станів всередині забороненої зони – пасток (рис. 2), котрі знешкоджуються стабілізуючою речовиною.

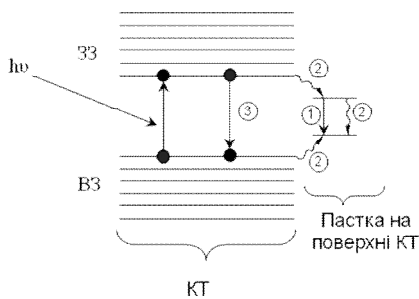


Рис. 2. Схематичне зображення процесу фотолюмінесценції наночастинок: 1 – випромінювання поверхнею пастки; 2 – безвипромінювальна рекомбінація; 3 – екситонне випромінювання; ● – електрон; ○ – дірка

При відсутності стабілізуючого покриття носії заряду можуть зміщуватися до пасток, викликаючи люмінесценцію на більшій довжині хвилі або працювати як безвипромінювальні рекомбінаційні центри, що знижує ефективність люмінесценції та є недозволенним явищем для запропонованого сенсорного пристрою. До основних типів органічних покриттів КТ можна віднести: алкілфосфін оксиди, алкілфосфорні кислоти, алкілфосфіни, жирні кислоти, аміни та деякі азотовмісні ароматичні з'єднання [6]. В даній роботі для проведення математичних розрахунків, в якості стабілізуючих покриттів, було обрано триоктилфосфін оксид та тіогліколеву кислоту, котрі роблять КТ нерозчинними у воді та розчинними відповідно.

1.1. Триоктилфосфін оксид + квантова точка.

Триоктилфосфін оксид (ТОРО) $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{PO}$ (рис. 3) стабілізує КТ, роблячи їх водонерозчинними.

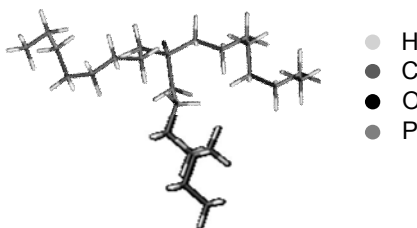


Рис. 3. Структурна схема триоктилфосфин оксида

Розрахунки були проведені використовуючи програмний пакет Gamess 6.0 та емпіричний метод STO-6G, отримані результати свідчать про максимальну електронну густину (1902,426182 а.о.) навколо атома фосфору, що говорить про його найбільшу реакційну спроможність по відношенню до останніх молекул речовини. Окрім того, в програмному пакеті HyperChem 7.0 (demo version) було промодельоване розміщення реакційного центру ТОРО відносно атомів кристалічних ґрат поверхні КТ. В якості напівемпіричного метода розрахунку був обраний метод PM3, розширений Хартрі–Фок, проведена геометрична оптимізація системи КТ CdTe + ТОРО та отримано графік залежності повної енергії системи КТ CdTe + ТОРО –в залежності від розміщення реакційного центру ТОРО (рис. 4) [5].

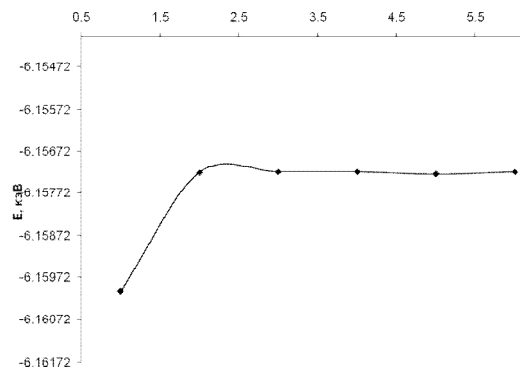


Рис. 4. Графік залежності енергії системи КТ CdTe + ТОРО від розміщення реакційного центру ТОРО

Як видно з рис. 4 мінімальною енергією системи володіє перший варіант розміщення ТОРО відносно КТ CdTe, що відповідає випадку, коли реакційний центр ТОРО безпосередньо зближується з атомом Cd поверхні КТ (рис. 5).

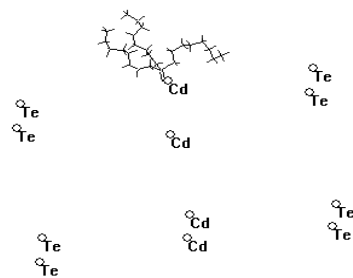


Рис. 5. Схематичне зображення вірогідного розташування ТОРО в до КТ CdTe результаті синтезу

1.2. Тіогліколева кислота + квантова точка.

Тіогліколева кислота (TGA) є ще одним представником стабілізуючих синтез КТ речовин, надаючим їм властивості розчинності у воді. Виконавши розрахунок TGA (рис. 6) в програмному пакеті Gamess 6.0, використовуючи метод розширеного Хартрі-Фока з базисним набором STO-6G, було отримано розподілення електронної густини на атомах молекули TGA. Найбільша електронна густина спостерігалася на атомі сірки – 2330,132202 а.о., що свідчить про те, що даний атом є реакційним центром молекули.

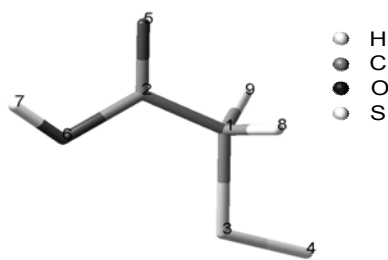


Рис. 6. Структурна схема тіогліколевої кислоти

Для визначення місця прикріплення TGA до CdTe проведено квантово-хімічне моделювання даної системи, проводячи попередній пошук екстремуму методом молекулярної механіки (ММ+), а потім розрахунок напівемпіричним методом РМЗ. На рис. 7 зображено графік залежності повної енергії системи від взаємного розміщення активного центру молекули TGA.

В результаті проведених розрахунків отримані повні енергії систем, мінімальне значення енергії з яких описує найбільш вірогідний випадок взаємного просторового розташування TGA та КТ CdTe (рис.8). В даному випадку атом сірки молекули TGA просторово наближається до атому Cd кристалічної ґрати КТ, і як результат в даному місці відбувається прикріплення TGA до КТ CdTe.

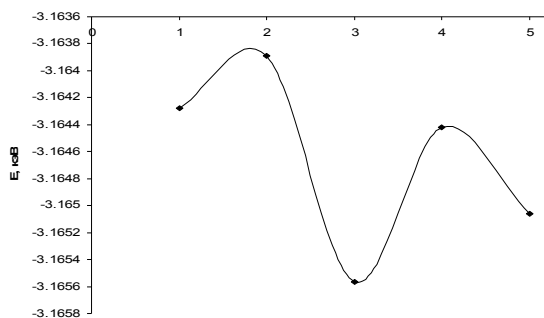


Рис. 7. Графік залежності енергії системи КТ CdTe + TGA від розміщення реакційного центру TGA

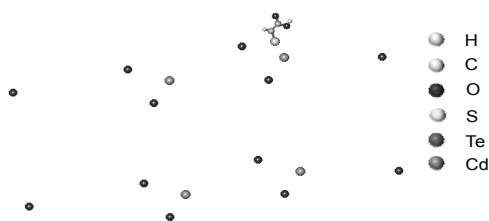


Рис. 8. Схематичне зображення вірогідного розташування TGA до КТ CdTe в результаті синтезу

2. Квантово-хімічне моделювання системи маркер туберкульозу + стабілізуюче покриття

Для визначення реакційних координат системи маркер + стабілізуюче покриття проведено математичний розрахунок молекули амінокислоти триптофану, котра являється безпосередньо одним із маркерів туберкульозного процесу, а також системи триптофан + стабілізуюче покриття.

2.1. Триптофан. Проведено розрахунок малієнівських зарядів, а також заповнення молекулярних

орбіталей молекули триптофану (рис. 9) з ціллю визначення вищої заповненої та нижчої незаповненої молекулярних орбіталей (НОМО та LUMO відповідно).

Розрахунки були проведені в програмному пакеті Gamess 6.0, розширеним Хартрі-Фоком, неемпіричним методом з базисним набором STO-6G з урахуванням параметрів середовища розчинника диметилформаміду (ДМФА). В результаті розрахунків головного та збудженого станів триптофану отримано дані НОМО та LUMO, котрі занесено до табл. 1.

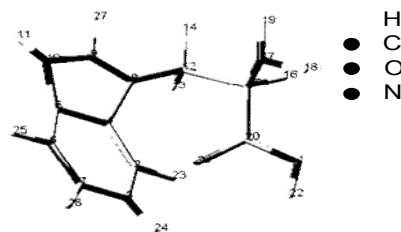


Рис. 9. Структурна схема маркера туберкульозного процесу – триптофану

Таблиця 1
Енергетичні стани триптофану

Стан молекули	НОМО, eV	LUMO, eV
Головний стан	- 5,58	7,12
Збуджений стан (заряд +1)	- 10,2	- 3,4
Збуджений стан (заряд -1)	4,9	11,6

Виходячи з розрахунків головного стану молекули триптофану, наведеного в табл. 1 видно, що він є нуклеофілом, тобто аніоном – LUMO володіє позитивним знаком. Окрім того, з даної таблиці випливає, що для того, щоб привести триптофан в збуджений стан необхідно прикласти енергію, що дорівнює 2,18 eV ($\Delta = LUMO^* - НОМО = - 3,4 + 5,58 = 2,18$ eV).

2.2. Квантово-хімічні розрахунки взаємного розташування молекули триптофану та ТОРО. Для визначення взаємного розташування триптофану та ТОРО, проведено оптимізацію геометрії молекулярної системи з метою знаходження найбільш стабільної молекулярної структури. Оптимізація геометрії системи триптофан–ТОРО була виконана в програмному пакеті HyperChem 7.0 (demo version) методом розширеного Хартрі-Фока, використовуючи РМЗ. В результаті розрахунків отримано 9 варіантів розташування цих двох молекул (рис. 10), а також повні енергії системи, з метою визначення її мінімального значення для знаходження найбільш вірогідного розташування одне відносно іншого в умовах експериментальних досліджень. З рис. 10 видно, що найменшою енергією володіє система в положенні 3, де карбоксильна група триптофану розміщується в центрі між трьома довгими ланцюгами – $CH_3(CH_2)_7$ ТОРО (рис. 11).

2.3. Квантово-хімічні розрахунки взаємного розташування молекули триптофану та TGA. Аналогічні п/п 2.2.2 розрахунки були проведені для системи триптофан + TGA. Графік залежності енергії триптофан + TGA від розміщення реакційного центру триптофану зображено на рис. 12.

Висновки

В роботі проведено квантово-хімічне моделювання складових сенсорного пристрою: КТ + стабілізуюче покриття; маркер: маркер + стабілізуюче покриття.

Спираючись на проведене моделювання, а також визначені енергетичні рівні, просторове розташування молекулярних систем одне відносно іншого можна здійснювати цілеспрямований процес експериментальних досліджень використовуючи дані проведених математичних розрахунків. Знаючи просторове розташування певних молекул можна спрогнозувати вірогідність тієї чи іншої реакції переносу електрона в системі сенсорного пристрою і як результат наявність чи відсутність реєструемого сигналу.

Список літератури

1. Галайченко Е.Н., Рожницький Н.Н. Электрохемилуминесцентный сенсор с полупроводниковыми квантово-размерными структурами для детектирования маркеров туберкулеза // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2007. – С. 35-38.
2. Галайченко О.М., Потейко П.І., Рожницький М.М. Роль сучасних напівпровідникових квантово-розмірних структур та середньомолекулярних речовин у діагностиці туберкульозу легень // Медицина и ... – 2007. – С. 41-43.
3. Galaichenko O.M., Rozhitskii M.M. Investigation of the Interaction of Amino Acids with Nanoparticles in Electrochemiluminescence Sensor // 3rd ECGEMS Meeting Electrochemistry in "Nanosystems and Molecules at Work". 2007. – P. 40.
4. Серов А.В., Садовой В.В., Шлыков С.Н. Моделирование пространственных структур молекул лактозы и ее производных // Сборник научных трудов СевКавГТУ. Серия «Продовольствие». – 2006. – № 2. – С. 24-27.
5. Becker O., MacKerell A.D., Roux B et al. Computational Biochemistry and biophysics. – New York: Marcel Dekker, Inc., 2001. – P. 512.
6. Murray, C. B., Norris, D. J. & Bawendi, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. J. Am. Chem. Soc. 115, 8706-8715 (1993).

Надійшла до редколегії 10.07.2008

Рецензент: д-р техн. наук, проф. О.С.Стрельницький, ННЦ "Харківський фізико-технічний інститут", Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій НАН України, Харків.

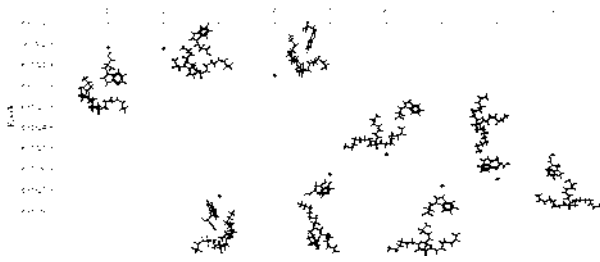


Рис. 10. Графік залежності енергії триптофан + ТОРО від розміщення реакційного центру триптофану

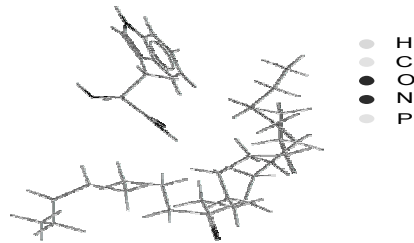


Рис. 11. Схематичне зображення вірогідного розташування триптофану відносно ТОРО

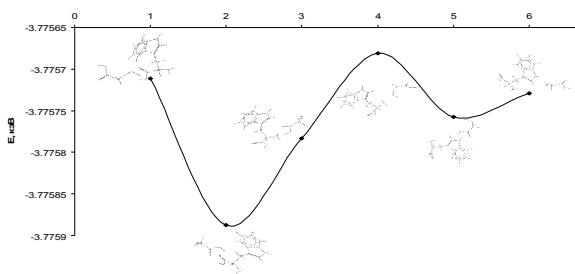


Рис. 12. Графік залежності енергії триптофан + TGA від розміщення реакційного центру триптофану

З рис. 12 видно, що найменшою енергією володіє система в положенні 2 (рис. 13).

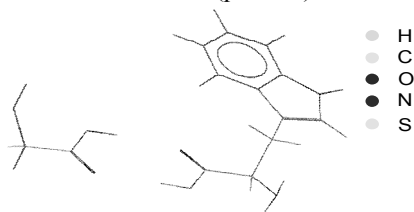


Рис. 13. Схематичне зображення вірогідного розташування триптофану відносно TGA

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХЕМИЛУМИНЕСЦЕНТНОЙ СИСТЕМЫ НАНОКРИСТАЛЛА CDTE И ОРГАНИЧЕСКОГО МАРКЕРА ТУБЕРКУЛЕЗНОГО ПРОЦЕССА

Е.Н. Галайченко

В данной работе проведено квантово-химическое исследование структурных, электрических и энергетических параметров системы квантовая точка (КТ) + стабилизирующее покрытие + маркер туберкулезного процесса. Проведено анализ непосредственно таких элементов рассматриваемой системы как маркер, на примере аминокислоты триптофана, и стабилизирующих покрытий КТ – тиогликолевой кислоты (TGA) и триоктилфосфин оксида (ТОРО). Кроме того, используя математическое моделирование, определено взаимное пространственное расположение таких систем как: КТ + стабилизирующее покрытие; стабилизирующее покрытие + триптофан. Оптимизация геометрии проводилась методом самосогласованного поля, используя эмпирические и полуэмпирические методы.

Ключевые слова: квантовая точка, маркер, тиогликолевая кислота, триоктилфосфин оксид, триптофан, расширенный хартри-фок, эмпирический метод, полуэмпирический метод.

SENSOR PROPERTIES OF ELECTROCHEMILUMINESCENCE SYSTEMS OF NANOCRYSTALL CDTE AND ORGANIC TUBERCULOSIS MARKER

O.M. Galaichenko

In the present work was quantum-dimensional research of structural, electric and energy parameters of quantum dot (QD) + tuberculosis marker are carried out. It is carried out the analysis of immediately such system elements as a marker, on an example of amino acid of tryptophan, and stabilizing coats QD – thioglycolic acid (TGA) and trioctylphosphine oxide (TOPO). Besides, using mathematical modeling was determined the spatial location of such systems as: QD + stabilizing coat, stabilizing coat + tryptophan. Geometry optimization was made by a method of the self-consistent field, using empirical and semiempirical methods.

Keywords: quantum dot, marker, thioglycolic acid, trioctylphosphine oxide, tryptophan, extended hartree-foresail, empirical method, semiempirical method.