

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ АГРЕГАЦІЇ  
НАНОЧАСТИНОК ЗОЛОТА НА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
НАПІВПРОВІДНИКОВИХ НАНОКРИСТАЛІВ  $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ ,  
МОДИФІКОВАНИХ ОЛІГОНУКЛЕОТИДАМИ**

**Нестеренко Є.О.<sup>1</sup>, Стара Т.Р.<sup>2</sup>, Рачков О.Е.<sup>1</sup>, Борковська Л.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Інститут молекулярної біології і генетики НАН України

<sup>2</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

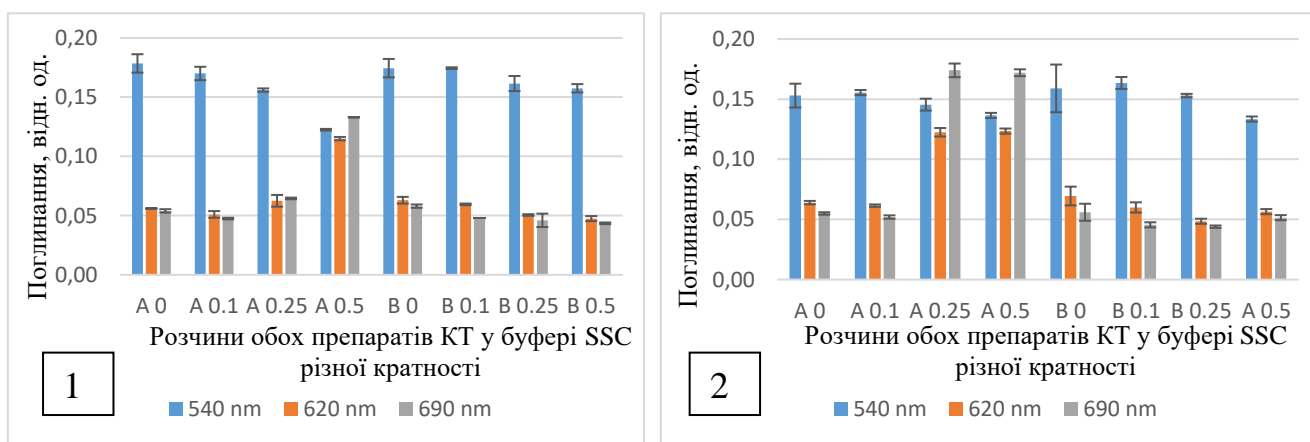
Напівпровідникові нанокристали, так звані квантові точки (КТ), активно використовуються для створення оптичних біосенсорів завдяки своїй здатності демонструвати інтенсивний відгук на оптичне збудження і змінювати цей відгук при взаємодії з аналітом або при зміні відстані до іншої наночастинки (НЧ). Зокрема, взаємодія екситону КТ і плазмону НЧ благородного металу може призводити як до підсилення інтенсивності фотолюмінесценції (ФЛ) квантової точки, так і до її згасання. Підсилення ФЛ відбувається за рахунок збільшення поглинання світла та/або збільшення швидкості спонтанної випромінювальної рекомбінації екситону. Згасання ФЛ відбувається внаслідок безвипромінювальної передачі енергії від КТ до НЧ металу. Реєстрація зміни інтенсивності ФЛ при утворенні або руйнуванні кон'югату з КТ і НЧ металу використовується для виявлення біологічних або хімічних сполук у розчинах.

В даній роботі вивчався вплив електролітичної агрегації наночастинок золота (Au-НЧ) у буферних розчинах на оптичні характеристики квантових точок  $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ , призначених для виявлення специфічних послідовностей нуклеїнових кислот у розчинах. В роботі було використано 2 типи водних розчинів КТ: (А) QD-88 – фракція КТ діаметром  $\approx 3$  нм, стабілізованих меркаптооцтовою кислотою, (В) QD-92 – нефракціонований препарат з КТ діаметром 2-3 нм, стабілізованих глутатіоном, а також Au-НЧ діаметром 13 нм, стабілізовані цитратом. Для підвищення стабільності у буферних розчинах Au-НЧ були оброблені ліпоєвою кислотою і меркаптогексанолом, які витіснили цитрат з поверхні НЧ. Досліджувані КТ та Au-НЧ були модифіковані, відповідно, 19-основним (MP-SH) та 26-основним (SH-DP) тіольованими олігонуклеотидами. Нанооб'єкти вмішувались у буферний розчин SSC різної кратності ( $0,1\times$ ,  $0,25\times$  і  $0,5\times$  SSC). Вивчались оптичне поглинання та спектри ФЛ розчинів. Оптичне поглинання розчинів вимірювалось на довжині хвилі 540 нм, 620 нм і 690 нм фотометричним зчитувачем оптичного поглинання для мікропланшетів Titertek Multiskan MCC/340. Спектри ФЛ збуджувались лінією 411 нм неперервного лазера та реєструвались спектрометром BLACK-Comet C-SR-50.

Спектри ФЛ буферних розчинів КТ обох типів демонстрували широку смугу ФЛ у жовто-червоній області спектру, зумовлену випромінюванням дефектів у КТ. Спектри поглинання КТ співпадали зі спектрами збудження їх ФЛ і представляли собою широку смугу в синьо-зеленій області спектру. Виявилось, що додавання Au-НЧ модифікованих олігонуклеотидом (Au-DP) до зразків з модифікованими олігонуклеотидами КТ (MP-88, MP-92) призводить до

зменшення інтенсивності ФЛ КТ. Ступінь гасіння інтенсивності ФЛ залежала від типу розчинів КТ та зростала з ростом часу їх зберігання.

Було встановлено, що гасіння інтенсивності ФЛ супроводжується змінами в оптичному поглинанні. Зокрема, спостерігалось зростання інтенсивності поглинання, виміряного при 620 нм і 690 нм (Рис.1). Цей ефект збільшувався з ростом кратності буферного розчину і залежав від часу його зберігання. Було запропоновано, що зміни в оптичному поглинанні і гасіння інтенсивності ФЛ зумовлені утворенням агрегатів Au-НЧ і КТ. Дійсно, водний розчин досліджуваних Au-НЧ демонструє широку смугу поглинання у видимій області спектру з максимумом поблизу 510-520 нм, який зумовлений поверхневим плазмонним резонансом (ППР). Агрегація Au-НЧ спричиняє зміну частоти ППР, що проявляється у появі «плеча» з піком поглинання при 620 нм.



**Рис. 1. Середні показники оптичного поглинання у розчинах КТ, де А – це зразки, що містять МР-88 і Au-DP, а В – МР-92 і Au-DP у буферному розчині SSC різної кратності (0; 0,1; 0,25; 0,5), через 1 год (1) і через 24 год (2) після приготування зразків.**

Виявилося, що утворення агрегатів залежить від типу розчинів КТ. Зокрема, у зразках з МР-88 і Au-DP збільшення поглинання при 620 нм і 690 нм, зумовлене появою агрегатів Au-НЧ, спостерігалось через годину після приготування розчинів і продовжувало зростати протягом першої доби їх зберігання (Рис.1). В розчинах з МР-92 і Au-DP агрегація починалась лише через добу, але відбувалась значно інтенсивніше. Вона проявлялась у випаданні осаду на дно пробірки і супроводжувалась повним гасінням інтенсивності ФЛ квантових точок.

Виявлений ефект необхідно враховувати при розробці сенсорних систем, призначених для виявлення специфічних послідовностей нуклеїнових кислот у розчинах.