

УДК 539.3

<https://doi.org/10.17721/1812-5409.2023/2.33>

Ящук В. М.¹, д. ф.-м. н., проф.,
Гребіник А.Г.², к.б.н., с.н.с.,
Лебедева І.В.¹, к. ф.-м. н., доц.,
Ващіліна О. В.¹, к. ф.-м. н., доц.,
Лосицький М.Ю.¹, к. ф.-м. н., с.н.с.,
Навозенко О.М.¹, к. ф.-м. н., м.н.с.

V. M. Yashchuk¹, Dr.Sci (Phys.-Math.), Prof.,
A.G. Grebinyk, Ph.D. (Biology), S. Researcher,
I. V. Lebedyeva¹, Ph.D. (Phys.-Math.), As.Prof.,
O. V. Vashchilina¹, Ph.D. (Phys.-Math.), As.Prof.,
M. Yu. Losytskyi¹, (Phys.-Math.), S. Researcher,
O. M. Navozenko¹, (Phys.-Math.), Y. Researcher

Сенсорні системи з оптичним відгуком

Sensor Systems with Optical Reponse

¹ Київський національний університет імені
Тараса Шевченка, 01033, м. Київ, вул. Воло-
димирська, 60,

e-mail: yashchukvaleriy@gmail.com

² Німецький Електронний-Синхротрон DESY,
Платаналле 6, 15738 Цойтен, Німеччина,
e-mail: anna.grebinyk@desy.de

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv,
04116, Kyiv, 60 Volodymyrska Street, Kyiv,
Ukraine, 01033

e-mail: yashchukvaleriy@gmail.com

² Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY,
Platanenallee 6, 15738 Zeuthen, Germany:
e-mail: anna.grebinyk@desy.de

У даній роботі, що має реферативний характер, розглянуто основні принципи дії сенсорних систем з оптичним відгуком двох типів. Зокрема, розглянуто дві спектроскопічні технології для зондування деяких об'єктів або подій у неживих (синтетичних) або біологічних середовищах. У першій частині роботи розглянуто сенсорні технології, пов'язані з використанням спеціально введених у сенсорну систему зондів з оптичним відгуком. Як правило, ці зонди є спеціально створеними системами, спектральні властивості яких істотно змінюються при взаємодії з об'єктом зондування. Друга частина роботи присвячена застосуванню механізмів аутосенсорики (випадку, коли застосовуються власні оптичні центри середовища для детекції процесів, що відбуваються в біологічних чи синтетичних системах).

Ключові слова: сенсорні системи, оптичний відгук, аутосенсорика.

This paper is a review of the scientific works of the co-authors. In the paper, the basic principles of action of sensor systems with optical response of two types are considered. In particular, two spectroscopic technologies for probing some objects or events in non-living (synthetic) or biological environments are considered. In the first part of the work, sensor technologies related to the use of probes with optical response specially introduced into the sensor system are analyzed. As a rule, these probes are specially developed systems, the spectral properties of which change significantly under interaction with the object of probing. In the first part of the work, sensors of the first type are considered. In particular, the main ideas used in this type of sensors are given and specific examples of the use of such sensors are analyzed: specially created molecules that have a low fluorescence quantum yield due to a significant number of mechanical intramolecular degrees of freedom. The intercalation of such probes to large biomolecules leads to a change in the spectral characteristics of these probes, in particular, to a significant increase in fluorescence (up to 1000 times). The case of two-photon absorption of molecular probes in the transparency window of biological tissues is examined. Semiconductor and metal nanoparticles whose absorption and fluorescence spectra depend on their sizes were also proposed as probes of the first type (as sensors of elastic vibrations of the environment). The second part of the paper is devoted to the mechanisms of autosensing (the case when the medium's own optical centers are used to detect processes occurring in biological or synthetic systems). The main ideas that underlie the operation of sensors with optical response of this type were analyzed, and examples of such use were also given. In particular, the use of the own spectral properties of biomacromolecules and some coenzymes for changes in the external environment is considered. The use of the optical response of synthetic macromolecules on the value of their molecular weight was also analyzed.

Key Words: sensor systems, optical response, autosensory.

Статтю представив член-кореспондент НАН України Жук Я.О.

1. Вступ

Сенсори (плівки, кристали, молекули тощо), які змінюють свої оптичні властивості в результаті взаємодії з тими чи іншими зовнішніми чинниками, називаються *сенсорами з оптичним відгуком*. Як правило, це первинні датчики у пристроях контролю цих змін. Як виявилось, сенсорні системи з оптичним відгуком є найбільш чутливими та експресними. Їх застосування є надзвичайно актуальним і в умовах війни для детекції малих кількостей вибухових речовин [1].

У даній роботі розглянуто сенсорні системи з оптичним відгуком на основі органічних та неорганічних матеріалів.

Існують дві спектроскопічні технології для зондування деяких об'єктів або подій у неживих (синтетичних) або біологічних середовищах. Ці чутливі технології пов'язані, по-перше, з використанням спеціальних молекулярних або наночастинкових зондів з оптичним відгуком. Як правило, ці зонди є спеціально сконструйованими та синтезованими системами, спектральні властивості яких істотно змінюються при взаємодії з різними об'єктами. По-друге, – з оптичними властивостями та їх реакцією на деякі зміни у навколишніх середовищах, які є компонентами чутливих об'єктів. Основною перевагою цієї технології зондування є відсутність збурень у навколишньому середовищі. Розглянуто основні принципи дії сенсорних систем двох зазначених вище типів. Зокрема, проаналізовано основні фізичні причини, що призводять до зростання інтенсивності флюоресценції зондів-сенсорів при їх зв'язуванні з різними об'єктами. Розглянуто застосування молекулярних флюоресцентних зондів у вікні прозорості біологічних тканин за рахунок їх двофотонного збудження.

Друга частина роботи присвячена механізмам аутосенсорики (випадку, коли застосовуються власні оптичні центри систем для детекції процесів, що відбуваються в різного типу середовищах, у тому числі, живих біологічних клітинах чи організмах. Зокрема, розглянуто можливості детекції біополімерів з функціонуванням деяких ферментів у клітинах. Також розглянуто оптичний відгук об'єктів, які спеціально інкорпоровані в середовище.

2. Сенсорні системи з оптичним відгуком першого типу

Даного типу сенсори можуть бути спеціально розробленими та синтезованими системами, спектральні властивості яких (спектри оптичного поглинання, флюоресценції та фосфоресценції, їх інтенсивності, поляризація, час згасання тощо)

істотно змінюються в результаті взаємодії з об'єктом зондування.

Розглянемо взаємодії, які призводять до суттєвого зростання інтенсивності флюоресценції. Основні ідеї, що використовуються в даному випадку, полягають у застосуванні спеціально створених молекул, що мають низький квантовий вихід флюоресценції завдяки значному числу механічних внутрішньо-молекулярних ступенів вільності, притаманних даним молекулярній системі (відносна рухливість окремих груп атомів складної молекули) при електронному збудженні, що виникає в результаті поглинання фотону, ймовірність деактивації такого збудження внаслідок випромінювання може бути значно меншою за одиницю. Зв'язування такої молекули з масивною макромолекулою, наприклад, ДНК, призводить до заморожування механічних ступенів вільності, через які збудження може бути «скинуто», коли молекула перебуває в розчині. У результаті такого зв'язування найбільш ймовірним процесом деактивації збудження є випромінювання.

Наведемо деякі приклади.

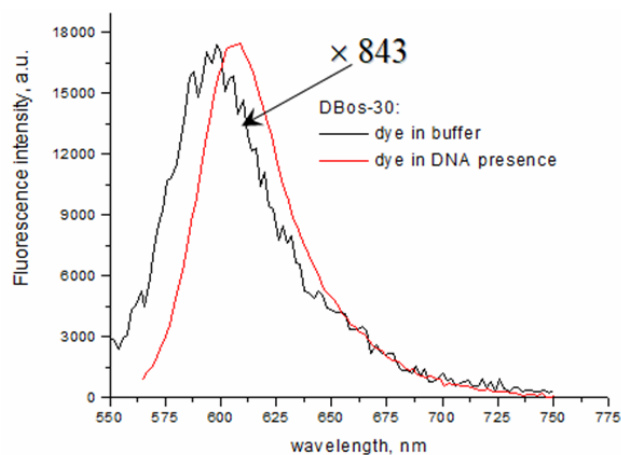


Рис. 1. Спектри флюоресценції стирілових барвників (5×10^6 М пар основ) у водному розчині та в присутності ДНК (6×10^5 М молекул барвника на кількість пар основ) [2].

Як видно з рис. 1, зв'язування молекули зонда з ДНК призводить до зростання інтенсивності його флюоресценції майже у 1000 (843) разів (фактично мала молекула зв'язується з масивним тілом-макромолекулою. Крім зростання флюоресценції можуть бути використані інші спектральні характеристики).

Флюоресцентні зонди можуть бути підібрані таким чином, що вони є селективними до певних молекул, які містяться у клітинах, у конкретних

клітинних утвореннях (наприклад, у ядерцях). Прикладом такого зонду є зонд Суан-40 [3].

На рис.2 наведено флюоресцентне зображення клітини, в якій молекула-зонд проникла в ядерця та зв'язалася там з транспортною РНК. Результатом є інтенсивне свічення даних утворень в клітині.

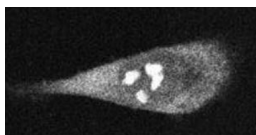


Рис. 2. Клітина карциноми, у якій флюоресцентний зонд Суан-40 підсвічує ядерця.

У випадку необхідності проникнення зонда глибоко в біологічну тканину використовують двофотонне збудження у спектральній області прозорості біологічних тканин (800-1000 нм)

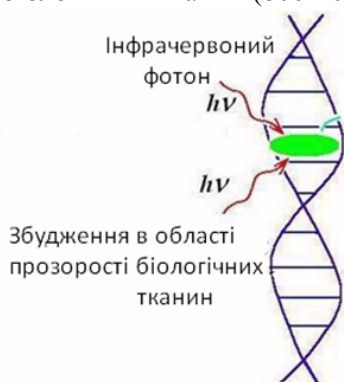


Рис. 3. Основний принцип двофотонної детекції ДНК.

До першого типу сенсорів з оптичним відгуком можуть бути віднесені напівпровідникові або металеві наночастинки, інкорпоровані в певні суцільні середовища. Основна ідея їх застосування пов'язана з тим фактом, що за певних розмірів наночастинок проявляється ефект просторового обмеження руху електронів у них, що, в свою чергу, призводить до появи дискретної енергетичної структури та залежності довжини хвилі поглинання від розміру наночастинок. Коливання такої наночастинок призводять до зміни її кольору (спектра поглинання), а також випромінювання. У роботі [4] показано, що закон осциляції кольору наночастинок визначається формулою

$$\lambda_{\max} [R(t)] = \frac{hcm^* (R_0 + C_1 j_1(\kappa R_0) e^{i\omega t})^2}{2\pi^2 h^2 (2n + l + 2)^2}$$

Використовуючи такого типу наночастинок, що інкорпоровані у пружне середовище, можна реєструвати пружні хвилі, які виникають у такому середовищі, реєструючи зміну поглинання або флюоресценції даних наночастинок.

Сенсорними середовищами з оптичним відгуком, на наш погляд, можуть бути пружні п'єзоелектричні середовища зі спеціально включеними туди порожнинами. Зміна форми такої порожнини, спричинена механічними коливаннями середовища, куди вона введена, має супроводжуватися електромагнітним випромінюванням, що може бути зареєстровано зовнішніми пристроями. Такі порожнини можуть трансформуватися в тріщини, розвиток яких призведе до виникнення електромагнітного випромінювання, але вже на інших частотах.

3. Сенсорні системи з оптичним відгуком другого типу. Аутосенсори з оптичним відгуком

Основна ідея аутосенсорики полягає у використанні оптичного відгуку власних компонент синтетичних або біологічних систем на зміни у навколишньому середовищі. До таких сенсорів можна віднести біологічні молекули, які первинно присутні в клітинах, і реагують на зміни, що відбуваються навколо них. Прикладами таких молекул можуть бути ДНК, РНК, білки, ферменти, а також малі біологічні молекули. Зміна їхніх спектральних властивостей при взаємодії (наприклад, утворення комплексів між ними) з іншими молекулами клітинного середовища використовуються для детекції різноманітних процесів [5,6]. Яскравим прикладом такого процесу може бути конвертація кофермента NADH (що характеризується яскравою зелено-блакитною флюоресценцією) в NAD⁺ (де відповідна смуга поглинання і флюоресценція зовсім відсутні через відповідні хімічні перетворення). У випадку загибелі клітини цей процес зупиняється, і ця клітина вже не флюоресцює. Такий природний зонд може бути індикатором відносної кількості мертвих та живих клітин або організмів у біологічній системі. Іншим прикладом є використання власних спектральних характеристик вірусів для експресного визначення їх складу.

Наведемо ще один приклад використання оптичного відгуку синтетичних макромолекул на величину їхньої молекулярної маси. Виявляється, що перенесення триплетних збуджень у макромолекулах призводить до локалізації цих збуджень у кінцевих ланках макромолекули, що, в свою чергу, проявляється у спектрах фосфоресценції. Для опису цього процесу застосовано кінетичне рівняння з дифузійним та анігіляційним членами. Враховуючи основний вклад анігіляційного члена, отримано залежність інтенсивнос-

ті фосфоресценції від молекулярної маси макро-молекули (сенсор на молекулярну масу) [7]:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = I_0 + D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} - Pn(x,t) - \gamma n^2(x,t).$$

4. Основні результати та висновки

У роботі здійснено огляд та аналіз двох типів сенсорних систем з оптичним відгуком. Розглянуто основні ідеї, що лежать в основі реалізації

сенсорики зі спеціально введеними сенсорними системами як біологічного, так і синтетичного походження, а також аутосенсорики, де застосовуються власні оптичні властивості органічних та неорганічних середовищ. Розглянуто конкретні приклади застосування сенсорів з оптичним відгуком, в тому числі ті, що висвітлені в роботах авторів. Показано, що доцільність застосування кожного з вказаних вище сенсорів з оптичним відгуком залежить від конкретної ситуації.

Список використаних джерел

1. Li D. A Highly Efficient Fluorescent Sensor Based on AIEgen for Detection of Nitrophenolic Explosives / Li, D. Lv, P. Han, X.-W. Jia, Z. et al // *Molecules*. – 2023. – 28(1). – С.181.
2. Tokar V.P. Peculiarities of the DNA-Styryl-cyanine dye system luminescence / Tokar V.P., Losytskyy M.Yu., Yashchuk V.M. // *Ukrainian Journal of Physics*. – 2008. – V.53, No.12. – P.1149-1154.
3. Ohulchanskyi T.Y. A monomethine cyanine dye Cyan 40 for two-photon excited fluorescence detection of nucleic acids and their visualization in live cells / Ohulchanskyi T.Y., Pudavar H.E., Yarmoluk S.M., et al // *Photochem. Photobiol.* – 2003. – Vol.77(2). – P.138-145.
4. Lebedyeva I. Elastic vibrations of silicon and germanium nanoparticles and the influence on their optical properties / Lebedyeva I., Boryseiko O., Yashchuk V. // *J. Functional Materials*. – 2020. – 27 (3). – P. 463–467.
5. Yashchuk V.M. Optical biomedical diagnostics: sensors with optical response based on two-photon excited luminescent dyes for biomolecules detection / Yashchuk V.M., Yarmoluk S.M., Kudrya V.Yu. et al // *Advances in Optical Technologies*. – 2008. – V.2008, ID 908246.
6. Yashchuk V.M. Optical Response of the Polynucleotides-Proteins Interaction / Yashchuk V.M., Kudrya V.Yu., Levchenko et al // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2011. – V.535. – P.93-110
7. Yashchuk V.M. Some peculiarities of triplet excitations dynamics in organic macromolecules and crystals / Yashchuk V.M., Galunov M. Z., Lebedyeva I.V. et al // *J. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2022. – 747(1). –P. 3-13.

References

1. LI, D. LV, P. HAN, X.-W. JIA, Z. et al (2023) Highly Efficient Fluorescent Sensor Based on AIEgen for Detection of Nitrophenolic Explosives. *Molecules* V.28(1), p.181.
2. TOKAR, V.P., LOSYTSKYI, M.YU., YASHCHUK, V.M. (2008) Peculiarities of the DNA-Styryl-cyanine dye system luminescence. *Ukrainian Journal of Physics*. V.53, No.12. P.1149-1154.
3. OHULCHANSKYI, T.Y., PUDAVAR, H.E., YARMOLUK, S.M., YASHCHUK, V.M., et al (2003) Cyan 40 for two-photon excited fluorescence detection of nucleic acids and their visualization in live cells. *Photochem. Photobiol.* 77(2). p.138–145.
4. LEBEDYEVA, I.V., BORYSEIKO, O.V., YASHCHUK, V.M. (2020) Elastic vibrations of silicon and germanium nanoparticles and the influence on their optical properties. *J. Functional Materials*. 27 (3). p. 463–467.
5. YASHCHUK, V.M., YARMOLUK, S.M., KUDRYA, V.YU., et al (2008) *Advances in Optical Technologies*. – No.2008, ID 908246.
6. YASHCHUK, V.M., KUDRYA, V.YU., LEVCHENKO, S.M., et al (2011) Optical Response of the Polynucleotides-Proteins Interaction. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 535. p.93-110
7. YASHCHUK, V.M., GALUNOV M.Z., LEBEDYEVA I.V., et al (2022) Some peculiarities of triplet excitations dynamics in organic macromolecules and crystals. *J. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 747(1), p. 3-13.

Надійшла до редколегії 08.08.23