

# سنتر و مشخصه یابی نانوکریستال های سولفید روی دوپ شده با منگنز (ZnS:Mn) جهت شناسایی آویدین به عنوان جزء بیولوژیکی

الهام محقق پور<sup>۱</sup>، فتح الله مضطرزاده<sup>۲</sup>، محمد ربیعی<sup>۳</sup>، سید حبیب علوی<sup>۴</sup>، مازیار عاشوری<sup>۵</sup>، مجید راز<sup>۶</sup>،  
محمد رضا تحریری<sup>\*</sup>

۱- کارشناس ارشد، دانشکده‌ی مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲- استاد، دانشکده‌ی مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳- دانشیار، دانشکده‌ی مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۴- کارشناس ارشد، دانشکده‌ی مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۵- دانشجوی دکتری، دانشکده‌ی مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۶- استادیار، مرکز تحقیقات و بانک فرآورده های پیوندی ایران، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

\* m-tahriri@aut.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۹۲/۰۵/۱۰، تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۹/۱۹)

## چکیده

در این مقاله، نانوذرات ZnS:Mn با کیفیت بالا از طریق سیستم چهار جزئی میکروامولسیون W/O با مقادیر متفاوت منیزیم برای تعیین بهترین غلظت، سنتر شدند. سیکلو هگزان<sup>۱</sup> به عنوان روغن، تریتن-ایکس<sup>۲</sup> به عنوان پایدارکننده، آن-هگزانول<sup>۳</sup> به عنوان کمک پایدارکننده و مرکاپتواتانول<sup>۴</sup> و تیوگلیکولیک اسید<sup>۵</sup> به عنوان عوامل اتصال استفاده شدند. این ترکیب‌ها با ایجاد پیوند با سطح نانو کریستال، از ایجاد پیوند بین آنها و ذرات دیگر جلوگیری می‌کنند. برای آنالیزهای کیفی و کمی ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد. نتایج نشان داد که با کاهش اندازه ذرات، گسیل به سمت طول موج‌های کمتر جابجا می‌شود. به علاوه، با اتصال آویدین و بیوتین با مرکاپتواتانول در محیط بیولوژیکی، طیف گسیل کاهش می‌یابد.

## واژه‌های کلیدی:

نانوکریستال، فسفر سنت، میکروامولسیون، آویدین، بیوتین، پایدارکننده.

## ۱- مقدمه

می‌شود و مدل‌سازی مناسب به وسیله‌ی روش‌های نوری، لومینسانس، الکتروشیمیایی، بیوشیمی و... در شرایط ویژه بهتر انجام می‌شود [۱]. امروزه از روش‌های زیادی با استفاده از ایجاد پیوندهای مولکولی برای اندازه‌گیری پارامترهای بیولوژیکی مانند نشانه‌گذاری مواد رادیواکتیو و استفاده از مواد رنگزای آلی

تشخیص بیولوژیکی<sup>۶</sup> زمینه‌ای است برای آشکارسازی بیولوژیکی مولکول‌ها به وسیله روش‌های الکتروشیمیایی، بیوشیمیایی، نوری و لومینومتریکی. با کمک این صنعت علمی، تشخیص‌های علامت‌گذاری بیولوژیکی و ژنتیک سریعتر انجام می‌شود، شناسایی محل اشکال آسانتر و با راندمان بالاتر انجام

سیستم میکروامولسیون آب در روغن، فاز آب بیشتر وجود دارد و مولکول‌های پایدارکننده در فاز روغنی هستند، این سیستم در واقع یک سیستم میسل معکوس می‌باشد [۸]. حال با تغییر درصد آب در مخلوط، اندازه قطره‌های آب در روغن تغییر می‌کند و هر کدام از این ذرات به عنوان یک راکتور کوچک برای واکنش در مقیاس نانو عمل می‌کنند [۹]. اضافه کردن نمک فلزات به قطره‌های آب می‌تواند هسته‌گذاری و رشد ذرات کریستالی کلونیدی را سبب گردد. پارامترهای مؤثر در این روش عبارتند از: غلظت نمک در فاز آبی، درصد وزنی فاز آبی در میکروامولسیون و نوع روغن و گروه‌های فعال سطحی [۹].

## ۲- مواد و روش انجام آزمایش

در این مقاله نانوبلور ZnS با استفاده از روش میسل معکوس (ایجاد محلول آب در روغن) ساخته شده است. سیکلوهاگزان (از شرکت Merck جهت سنتز) با نسبت‌های متغیر البته کمتر از نصف مقدار آبی که وارد سیستم می‌شود، Triton X-100 (از شرکت Merck جهت آنالیز) و ان-هگزانول (از شرکت Merck جهت آنالیز) با مقادیر مساوی و به اندازه ۴ برابر مول ZnS:Mn تولید شده در سیستم به هم اضافه شده، محلول حاصل دو قسمت شده، به یک قسمت  $Zn(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$  (از شرکت Merck جهت سنتز CAS 7446-20-0) و  $Mn(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$  (از شرکت Merck) به عنوان دوپنت و به قسمت دیگر  $Na_2S$  (از شرکت Merck جهت سنتز CAS 27610-45-3) اضافه شده، هر قسمت در مدت زمان‌های مختلف ۱۲۰-۱۵ دقیقه هم خوردند و سپس محلول  $Na_2S$  به محلول محتوی  $Zn(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$  و  $Mn(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$  اضافه شد. pH نمونه‌ها روی عدد ۱۰ تنظیم گردیده و نمونه‌های حاصل به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد و مخلوط حاصل به مدت ۲ روز در دمای اتاق نگهداری شد.

استفاده می‌شود [۱]. اگرچه هر کدام از این تکنیک‌ها یک سری امتیازات دارند اما به دلیل مزایایی که نانو کریستال‌های فسفرسنت در مقایسه با آنها دارند یعنی: (۱) عرض کم باند گسیل (۳۰ nm - ۲۵) وابسته به اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات، (۲) قابلیت تغییر در طول موج گسیل، (۳) عدم تخریب نوری مثل مواد رنگزای آلی، (۴) توانایی اتصال نانو کریستال‌ها پس از عملیات تکمیلی با جزء بیولوژیکی، تمایل به استفاده از این مواد در انجام تشخیص‌های بیولوژیکی افزایش یافت [۲]. نانو کریستال‌های فسفرسنت ذرات بسیار کوچک و تقریباً کروی هستند که حاوی صدها تا هزاران اتم می‌باشند، خصوصیات آنها وابسته به اندازه آنها است که در محدوده‌ی ۱۰ تا ۱۰۰ آنگستروم می‌باشد [۳-۴]. در واقع نانو کریستال‌های فسفرسنت ویژگی‌های معمول مواد فسفرسنت را از خود نشان نمی‌دهند [۵]، به این صورت که با کاهش اندازه ذرات و افزایش نسبت سطح به حجم، خصوصیات سطحی بسیار مؤثرتر از خصوصیات بالک می‌شود و در نتیجه یک افزایش در سطوح انرژی به وجود می‌آید که منجر به کاهش طول موج گسیل می‌شود [۶]. روش‌های متعدد و در دسترس برای سنتز نانو کریستال‌های فسفرسنت وجود دارد که به سه دسته‌ی کلی رسوب‌گیری شیمیایی، استفاده از میسل (سیستم میکروامولسیون) و استفاده از ترکیبات اورگانومتالیک تقسیم می‌شود [۳]. استفاده از سیستم‌های میکروامولسیون البته به صورت میسل معکوس که در این تحقیق از آن استفاده شده است، یکی از پرکاربردترین روش‌های تشخیصی است که دارای چندین امتیاز می‌باشد از جمله: عملکرد در دمای اتاق، شیمی ساده، عدم نیاز به ایجاد فشار بالا و یا کنترل دما، سادگی تحویل و جابجا کردن، عدم نیاز به ابزار ویژه و یا گران و ایزوله شدن نانو کریستال‌ها بعد از سنتز می‌باشد [۷]. به طور کلی میکروامولسیون یک ایزوتروپ است که فازهای روغن، آب، پایدارکننده و کمک پایدارکننده که معمولاً یک نوع الکل است، از نظر ترمودینامیکی به صورت پایدار در مجاورت هم قرار گرفته‌اند. سیستم‌های میکروامولسیون به دو صورت روغن در آب (O/W) و آب در روغن (W/O) تقسیم می‌شوند که در

شیمیایی از آنالیز انتقال فوریه فرسرخ (FTIR) در محدوده ۴۰۰ تا  $1500 \text{ cm}^{-1}$  با سرعت اسکن  $23 \text{ scan/min}$  و تفکیک پذیری  $4 \text{ cm}^{-1}$  استفاده شد. آنالیز عنصری نمونه های حاصل توسط دستگاه ICP (ARL 3410 Minitorch)، اندازه گیری اندازه ذرات توسط دستگاه SEM (Sterio Scan S360 Cambridge) و دستگاه TEM (Hitachi H-800 electron Microscope)، آنالیز کیفی و کمی پرتو X حاصل از دستگاه SEM توسط طیف سنج EDS (LED 14550)، جهت بررسی طیف فوتولومینسانس، نمونه ها در محدوده  $200-400 \text{ nm}$  توسط پرتو فرابنفش تهییج شدند و طیف گسیل نمونه ها به وسیله دستگاه لومینسانس Perkin Elmer Model LS5 و در محدوده  $250-600 \text{ nm}$  بررسی شد. پس از اطمینان از ایجاد نانو کریستال ها در ابعاد نانو توسط آنالیز ریزساختاری، بررسی طیف گسیلی تحت تاثیر تغییر غلظت بیوتین در محیط به عنوان جزء بیولوژیکی مکمل برای شناسایی آویدین به این صورت انجام شد که یک محلول آبی از بیوتین با توجه به میزان حلالیتش در آب ساخته شد و سپس هر ۱۵ دقیقه ۲ میکرولیتر از این محلول به محلول کلئیدی ZnS:Mn اضافه شده و طیف گسیلی آن با استفاده از دستگاه لومینسانس بررسی گردید.

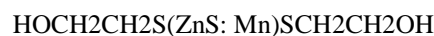
### ۳- نتایج و بحث

با توجه به نسبت سطح به حجم بسیار بالای نانو کریستال ها و در نتیجه سطح انرژی بالا، آنها تمایل بسیار زیادی به تجمع و کاهش سطح انرژی خود دارند، بنابراین تنها در دقایق اول بعد از سنتز، نانو کریستال ها در ابعاد بسیار کم باقی می ماند و با گذشت زمان پایداری خود را از دست می دهند. برای رفع این مشکل، در این مقاله از روش میسل معکوس استفاده شده است. به این صورت که قطره های آب محتوی نانو کریستال در زمینه روغنی نگهداری شدند و مولکول های پایدارکننده و کمک پایدارکننده در فصل مشترک این دو فاز قرار گرفته و باعث پایدار نگه داشته شدن قطره های آب در زمینه روغنی می شوند. در روش میسل معکوس علاوه بر نسبت آب به روغن، عوامل

جدول (۱): درصد مولی ترکیبات در نمونه های مختلف

ماده شیمیایی	Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> S	
مقادیر افزوده شده بر حسب منگنز متفاوت	0.01 % Mn	0.04	$4 \times 10^{-6}$	$3.92 \times 10^{-2}$
	0.7% Mn	0.04	$2.8 \times 10^{-4}$	$3.92 \times 10^{-2}$
	2% Mn	0.04	$8 \times 10^{-4}$	$3.92 \times 10^{-2}$
	3% Mn	0.04	$1.2 \times 10^{-3}$	$3.92 \times 10^{-2}$
	5.5% Mn	0.04	$2.2 \times 10^{-3}$	$3.92 \times 10^{-2}$
	9% Mn	0.04	$3.6 \times 10^{-3}$	$3.92 \times 10^{-2}$
	13% Mn	0.04	$5.2 \times 10^{-3}$	$3.92 \times 10^{-2}$

جزء بیولوژیکی نمی تواند بدون واسطه به نانو کریستال متصل شود، از آنجا که مرکاپتواتانول توانایی اتصال به نانو کریستال ZnS:Mn از طریق گروه SH از یک طرف و از طریق گروه OH به بیوتین (جزء بیولوژیکی) از طرف دیگر دارد، به عنوان گروه فعال سطحی جهت اصلاح سطح نانو کریستال به کار می رود. در ذیل به طور شماتیک این اتصال نشان داده شده است.

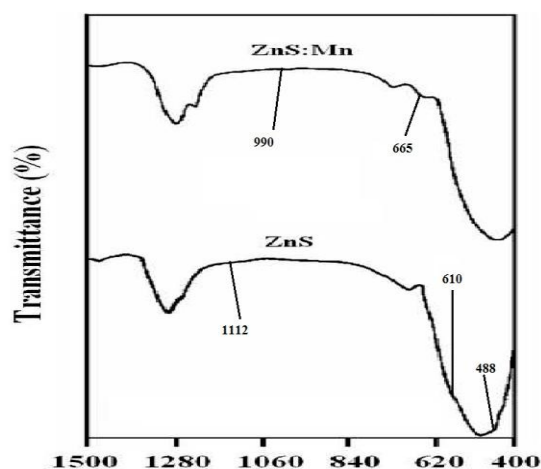


برای ایجاد اتصال نانو کریستال ها با جزء بیولوژیکی و بررسی تغییرات طیف گسیلی با تغییر غلظت آویدین به عنوان جزء بیولوژیکی، ابتدا نمونه ها با انجام عملیات سطحی به وسیله گروه فعال سطحی<sup>۷</sup> مرکاپتواتانول به اندازه ۴ برابر نانو کریستال های موجود در محیط اصلاح شدند و توانایی اتصال به بیوتین و بعد آویدین از طریق گروه های OH انتهایی مرکاپتواتانول ایجاد شد.

### ۲-۱ مشخصه یابی پودر

شناسایی نمونه ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) و توسط دستگاه پراش سنج مدل Rigaku-Dmax 2500 با استفاده از پرتو Cu-K $\alpha$  با طول موج  $0.15406 \text{ nm}$  در  $40 \text{ kV}$  و  $200 \text{ mA}$  بررسی شدند. محدوده زوایای مورد مطالعه  $2\theta = 20-60^\circ$  درجه و سرعت اسکن  $2^\circ/\text{min}$  بود. برای شناسایی ترکیب های

برای انجام آنالیز IR، ابتدا نمونه‌ها در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ ساعت حرارت داده شدند تا ترکیبات آلی از نمونه‌ها حذف شوند. شکل (۲) طیف IR نانوذرات را نشان می‌دهد که باند نانوذرات ZnS در  $1112$ ،  $610$  و  $488$   $\text{cm}^{-1}$  وجود دارد که آنها نتیجه باند ارتعاشی Zn-S هستند. در مورد نانوذرات  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$  دو باند در  $990$  و  $665$   $\text{cm}^{-1}$  ممکن است به مد ارتعاشی Mn-S مربوط باشند که نشان می‌دهد که یون‌های  $\text{Mn}^{2+}$  بجای بعضی یون‌های  $\text{Zn}^{2+}$  در مکان‌های کاتیونی ذرات ZnS جایگزین شده است [۱۰].



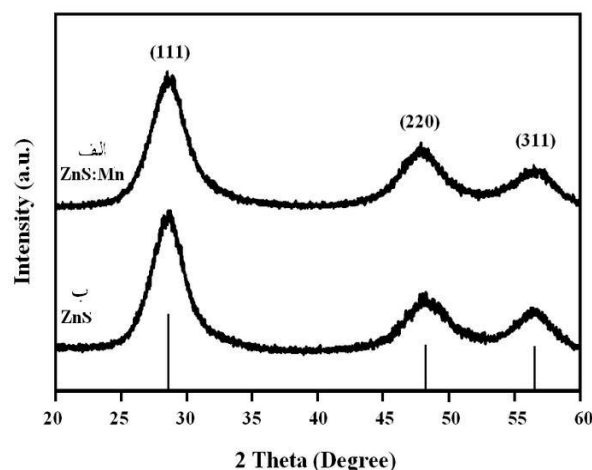
شکل (۲): طیف IR نانوذرات ZnS و ZnS:Mn

همان طور که در شکل (۳) ملاحظه می‌شود، نتایج حاصل از آنالیز ریزساختاری ذرات با استفاده از دستگاه SEM حاکی از ایجاد نانوکریستال‌هایی با ابعاد کمتر از  $100$  nm می‌باشد. البته هر ذره، خود حاوی چندین نانوکریستال تجمع یافته است که در حین فرآیند خشک کردن تراکم یافته‌اند.

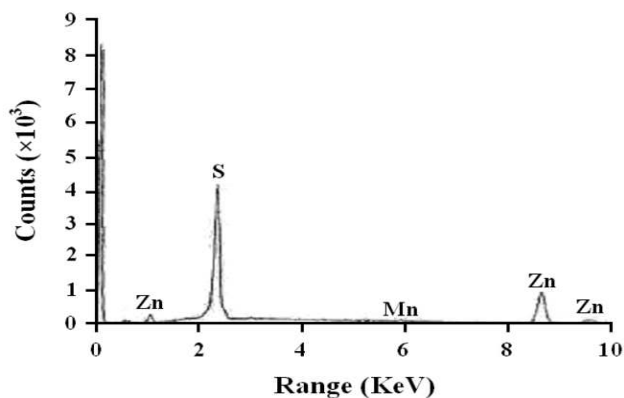
علاوه بر آن که در این تحقیق از دستگاه SEM به عنوان روشی برای اندازه‌گیری اندازه ذرات استفاده شد، از پرتو X بازتابی از سطح و با استفاده از آشکارساز EDS برای بررسی عناصر موجود در پودر سنتز شده و تعیین مقدار تقریبی آنها استفاده شد. همان طور که در شکل (۴) ملاحظه می‌شود، در نمونه پودری حاصل،

دیگری نیز مانند نوع و میزان پایدارکننده و کمک پایدارکننده، نوع جزء بیولوژیکی، سرعت هم خوردن محلول، شرایط گرمایی حاکم بر محیط سنتز، pH محیط سنتز و ... هم به صورت منفرد و همچنین باهم می‌توانند بر اندازه نانو کریستال‌های حاصل اثر بگذارند.

شکل (۱) الگوهای XRD (الف) ZnS سنتز شده و (ب)  $\text{ZnS:Mn}^{2+}$  را نشان می‌دهد. میله‌های عمودی موقعیت پیک ZnS مکعبی استاندارد را با JCPDS No.77-2100 نشان می‌دهد. بدیهی است که همه پیک‌های XRD نانوذرات می‌توانند به عنوان ساختار بلاند روی مکعبی نشان داده شوند. همچنین الگوهای XRD مربوط به صفحه‌های (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) پهن شده بودند. قابل ذکر است که هیچ پیکی از ناخالصی Mn کشف نشد، که ممکن است یون‌های  $\text{Mn}^{2+}$  در داخل ماتریس ZnS پراکنده شده باشند. به علاوه، پهن‌شدگی پیک‌های  $\text{ZnS:Mn}^{2+}$  نیز مشهود است که ویژگی نانوذرات است. میانگین اندازه ذرات مطابق معادله شرر برای  $\text{ZnS:Mn}^{2+}$ ،  $3/2$  nm به دست آمد. قابل ذکر است که ثابت شبکه نانوذرات خالص ZnS،  $0/5414$  nm به دست آمد که با مقدار استاندارد  $0/5415$  nm یکسان بود. اگر چه، برای نانوذرات  $\text{ZnS:Mn}^{2+}$  یک افزایش کمی در ثابت شبکه مشاهده شد. این افزایش ممکن است به دلیل جایگزینی  $\text{Zn}^{2+}$  توسط  $\text{Mn}^{2+}$  باشد که دارای ابعادی بزرگتر نسبت به یون روی است.

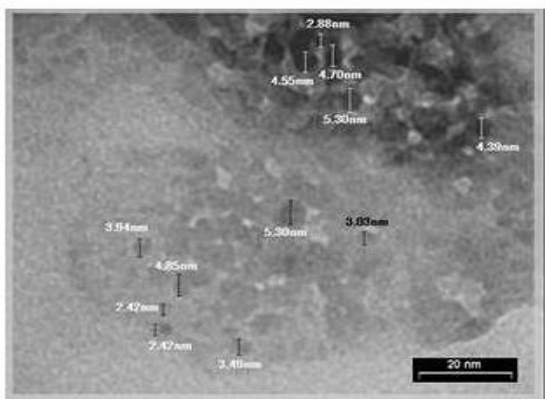


شکل (۱): الگوهای XRD نانوذرات ZnS و ZnS:Mn

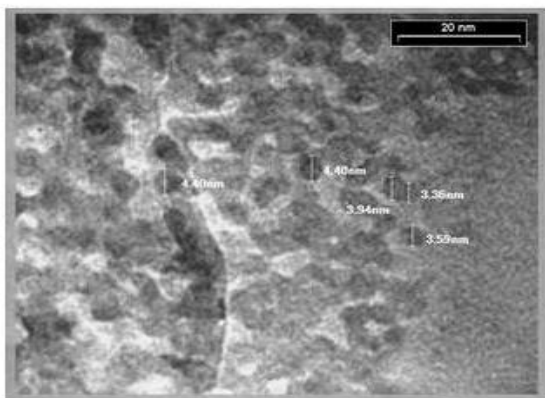


شکل (۴): آنالیز کیفی و کمی پرتو X حاصل از دستگاه SEM توسط آشکارساز EDS

نتایج حاصل از بررسی دقیق تر اندازه ذرات و با قدرت تفکیک بالاتر با استفاده دستگاه TEM همان طور که در شکل (۵) مشاهده می شود نشان می دهد که قطر نانو کریستال های ZnS:Mn حاصل کمتر از ۵ nm می باشد.

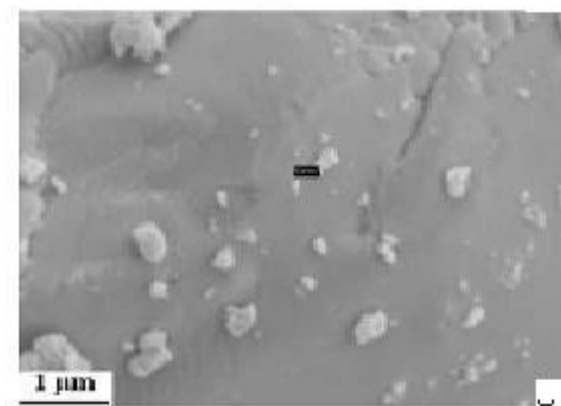
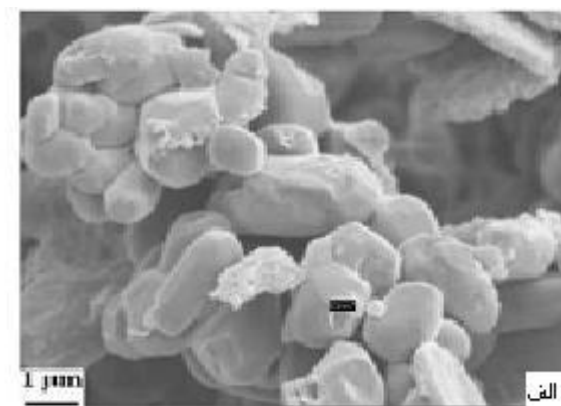


الف



شکل (۵): تصویر TEM نانوذرات ZnS:Mn با استفاده از روش میکرومولسیون در بزرگنمایی های متفاوت

S, Zn و به مقدار بسیار کم Mn وجود دارد که نسبت این مقادیر تا حد زیادی با مقادیر مورد استفاده برای سنتز نانو کریستال ZnS:Mn منطبق می باشد.



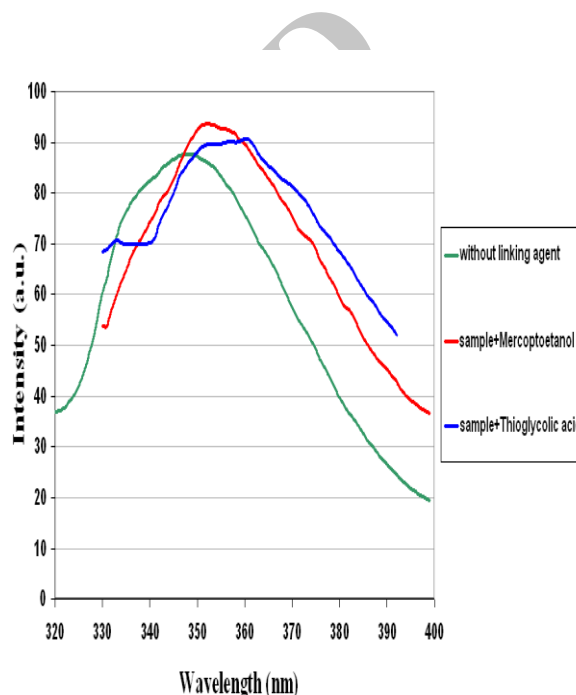
شکل (۳): ریزساختار نانو کریستال های ZnS:Mn با استفاده از دستگاه SEM که ایجاد نانو کریستال هایی با ابعاد کمتر از ۱۰۰ nm مشخص می باشد.

مقادیر پیک ها با مقادیر گزارش شده حاصل از تحقیقات Charinpanitkul [۸] در سال ۲۰۰۳ مطابقت می کند، با این تفاوت که اولاً غلظت Zn در محدوده ۱ keV از مقدار گزارش شده کمتر است و ثانیاً در این ساختار Mn وجود دارد در حالی که در نمونه گزارش شده وجود ندارد. در واقع یکی از دلایل عدم انطباق پیک اول با مقدار گزارش شده را می توان به جایگزین شدن تعدادی از یون های  $Zn^{2+}$  توسط  $Mn^{2+}$  نسبت داد.

مکانیزم فرآیند فوتولومینسانس در بلورهای ZnS هنوز به طور کامل فهمیده نشده است، نحوه عملکرد Mn هنگامی که وارد ساختار می‌شود یون‌های  $Mn^{2+}$  مکان‌های  $Zn^{2+}$  را در شبکه ZnS اشغال می‌کنند. در فرآیند فوتولومینسانس یک الکترون از باند ظرفیتی ZnS تهییج می‌شود و از باند ممنوعه عبور می‌کند، سپس الکترون تهییج شده به جایگاه خود برمی‌گردد، حال هنگامی که Mn در ساختار دپ شده باشد، جایگاه کاتیونیک تتراهدرال با تقارن  $T_d$  اشغال می‌شود و الکترون ممکن است به وسیله یون  $Mn^{2+}$  در سطح  ${}^4T_1$  به تله بیفتد و بعد انرژی را به صورت تابشی آزاد کرده و به سطح  ${}^4A_1$  برود. بنابراین Mn دوپ شده باعث ایجاد یک بازترکیب غیرتابشی تا سطح  ${}^4T_1$  و یک بازترکیب تابشی بین سطوح  ${}^4T_1$  و  ${}^4A_1$  می‌شود که این امر طول موج گسیل را افزایش داده و شدت آن را کم می‌کند [۱۱-۱۴]. با افزایش Mn در محیط ممکن است سطح یا مکان‌های بین‌شبکه-ای در تقارن اکتاهدرال قرار بگیرد که اینها انتقال تابشی را همراهی نمی‌کنند. بنابراین افزایش Mn به ساختار تا یک حد می‌تواند باعث افزایش شدت گسیل در محدوده‌ی مرئی نور باشد و در مقادیر بیشتر از آن حد بهینه به علت جایگزینی در سطح و بین شبکه و از طرف دیگر تهییج فاز Zinc blende (سولفید روی یا ساختار مکعبی) بیشتر از wurtzite (سولفید روی یا ساختار هگزاگونال) باعث کاهش شدت گسیل می‌شود زیرا خواص فوتولومینسانس ZnS با ساختار مکعبی کمتر از ZnS با ساختار هگزاگونال می‌باشد [۱۱].

بر اساس مدلی که Tanaka و همکارانش [۱۵] و Chen و همکاران [۱۶] برای انتقال انرژی در شبکه میزبان ZnS برای یون‌های سطح انرژی d،  $Mn^{2+}$  گزارش کردند شدت گسیل نور آبی مربوط به ZnS و نور نارنجی مربوط به Mn به احتمال انتقال الکترون‌های تهییج شده از نقص‌های سطحی و یا جایگاه d،  $Mn^{2+}$  بستگی دارد که این هم به غلظت Mn بر می‌گردد. از یک طرف با افزایش غلظت Mn و در نتیجه ایجاد لایه‌های d مربوط به Mn بیشتر، احتمال انتقال الکترون از این طرف دیگر با افزایش غلظت Mn، کوپلینگ Mn-Mn زیادتر شده که

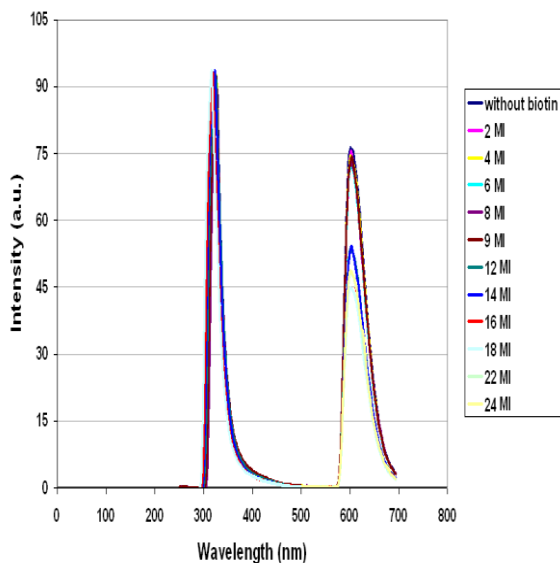
همان طور که می‌دانید نانوذرات بدون یک واسطه نمی‌توانند به جزء بیولوژیکی متصل شوند. بنابراین یک عامل اتصال مانند مرکاپتواتانول و تیوگلیکولیک اسید نیاز است. بنابراین، نانوذرات ZnS:Mn توسط عامل اتصال احاطه می‌شوند و در نتیجه این ذرات به جزء بیولوژیکی متصل می‌شوند. مشاهده شد که شدت گسیل نانوذرات با عامل مرکاپتواتانول نسبت به تیوگلیکولیک اسید بیشتر است (شکل ۶).



شکل (۶): طیف شدت گسیل نانوذرات ZnS:Mn بدون عامل اتصال و با مرکاپتواتانول و تیوگلیکولیک اسید

در همه‌ی اندازه‌گیری‌های لومینسانس، طول موج تحریک ۳۲۱ nm بود. طیف گسیل یک پیک پهن کوچک در ۶۰۲ nm نشان داد که در مقایسه با گروه دیگر در طول موج نسبتاً بیشتر ظاهر شد. فوتولومینسانس در این منطقه به دلیل وجود جای-خالی‌های گوگرد در شبکه است. پیک در ۶۰۲ nm حتی با وجود غلظت‌های بیشتر Mn نیز جابجا نشد. همان طور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود، شدت‌های لومینسانس به تدریج با افزایش Mn تا حدود ۵/۵ درصد افزایش می‌یابد و در مقادیر بالاتر از ۵/۵ درصد در محلول میکرومولسیون، کاهش دارد.

و با داشتن شدت گسیل حاصل از حضورش در محیط بیولوژیک به دست آورد.



شکل (۸): نمایش تأثیر افزایش غلظت بیوتین بر طیف گسیلی نانوکریستال های ZnS:Mn

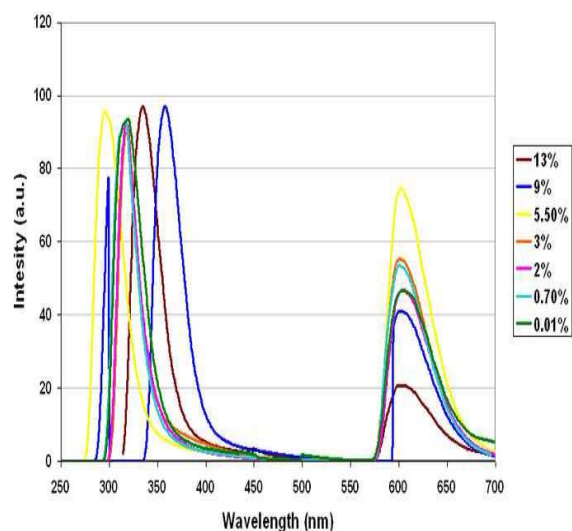
#### ۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از این تحقیق را می توان در موارد ذیل دسته بندی نمود:

۱- جهت ایجاد شرایط بهتر برای انجام واکنش بین یون های  $Zn^{2+}$  و  $S^{2-}$  بهتر است آنها را هم به صورت جداگانه و هم بعد از مخلوط شدن به خوبی هم زد تا یونها در مجاور هم قرار گیرند و واکنش کامل تر انجام شود. افزون بر آن با افزایش مقدار یکی از یونها نسبت به یون دیگر، می توان واکنش را در جهت کامل شدن هرچه بیشتر پیش برد.

۲- برای ایجاد سیستم (W/O) آب در روغن، مقدار روغن باید حداکثر به اندازه نصف میزان آب مصرفی در سیستم باشد. البته کاهش مقدار روغن نسبت به نصف مقدار آب یک اندازهی بهینه دارد زیرا اگر مقدار روغن نسبت به آب خیلی کم شود توانایی به دام انداختن نانوکریستال محبوس شده در قطرات آب را ندارد و نقش خود را در سیستم از دست می دهد.

شدت گسیل مکان های Mn را کم می کند، بنابراین یک حد بهینه برای درصد استفاده از Mn در محیط وجود دارد که حداکثر گسیل را ایجاد می کند.



شکل (۹): طیف فلورسانس برای غلظت های مختلف Mn

همان طور که در نمودار شکل (۸) ملاحظه می شود، نتایج حاصل از بررسی طیف های گسیلی حاصل از اتصال بیوتین به نانوکریستال های ZnS:Mn در ۶۰۲ nm و در شرایطی که محلول کلوئیدی شامل بیوتین نیست، بیشترین شدت گسیل را دارد و به تدریج با افزایش غلظت بیوتین در محیط به علت تداخل این جزء با فضاهای الکتریکی نانوکریستال، شدت گسیل در همان طول موج کاهش می یابد. با اضافه کردن محلول بیوتین در مقادیر بیشتر از ۱۸ میکرولیتر شدت گسیل ثابت می شود. بدین ترتیب سنسور بیولوژیکی نوری جهت شناسایی و تعیین غلظت آویدین ساخته شده است به این صورت که هر چه غلظت آویدین در محیط بیولوژیکی بیشتر باشد به علت آن که ذرات بیشتری با آویدین تشکیل کمپلکس می دهند، شدت گسیل ZnS:Mn بیشتر کاهش می یابد تا آن که دیگر گسیلی مشاهده نمی گردد. با توجه به این روند و به دست آوردن رابطه ای بین غلظت آویدین و شدت گسیل در شرایطی که غلظت آویدین در محیط معلوم است، می توان غلظت آویدین را در شرایط مجهول

- [6] A. Fojtik, H. Weller, U. Koch & A. Henglein, "Photo-chemistry of colloidal metal sulfides 8. Photo-physics of extremely small CdS particles: Q-state CdS and magic agglomeration numbers", *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, Vol. 88, pp. 969-977, 1984.
- [7] F.S. Ligler, C.A. Rowe Taitt, "Optical Biosensors", Elsevier Science, 2002.
- [8] T. Charinpanitkul, A. Chanagul; J. Dutta, U. Rungardthong & W. Tanthapanichakoon, "Effects of cosurfactant on ZnS nanoparticle synthesis in microemulsion", *Sci. Tech. Adv. Matter*, Vol. 6, pp. 266-271, 2005.
- [9] J. J. Ramsden, M. Gratzel, "Photoluminescence of small cadmium sulphide particles", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, vol. 80, p.p. 919-924, 1984.
- [10] R. M. Krsmanović Whiffen, D. J. Jovanović, Ž. Antić, B. Bártoová, D. Milivojević & M. D. Dramićanin, "Structural, optical and crystal field analyses of undoped and Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS nanoparticles synthesized via reverse micelle route", *J. Luminescence*, Vol. 146, pp. 133-140, 2014.
- [11] R. Maity, K. K. Chattopadhyay, "Synthesis and optical characterization of ZnS and ZnS:Mn nanocrystalline thin films by chemical route", *Nanotech*, Vol. 15, pp. 812-816, 2004.
- [12] M. Hossu, R.O. Schaeffer, L. Ma, W. Chen, Y. Zhu & R. Samynaiken, "On the luminescence enhancement of Mn<sup>2+</sup> by co-doping of Eu<sup>2+</sup> in ZnS:Mn,Eu" *Optical Materials*, Vol. 35, pp. 1513-1519, 2013.
- [13] D. Jiang, L. Cao, G. Su, H. Qu & D. Sun, "Luminescence enhancement of Mn doped ZnS nanocrystals passivated with zinc hydroxide", *Applied Surface Science*, Vol. 253, pp. 9330-9335, 2007.
- [14] S. Ummartyotin, N. Bunnak, J. Juntaro, M. Sain & H. Manuspiya, "Synthesis and luminescence properties of ZnS and metal (Mn, Cu)-doped-ZnS ceramic powder" *Solid State Sciences*, Vol. 14, pp. 299-304, 2012.
- [15] M. Tanaka, Y. Masumoto, "Very weak temperature quenching in orange luminescence of ZnS: Mn<sup>2+</sup> nanocrystals in polymer", *Chem. Phys. Lett*, Vol. 324, pp. 249-254, 2000.
- ۳- طیف فلورسانس برای غلظت‌های مختلف Mn نشان داد که در طول تغییر غلظت یون‌های Mn<sup>2+</sup>، یک ماکزیمم گسیل در مقدار بهینه Mn (حدوداً ۵/۵ درصد) وجود دارد. طیف فلورسانس بلورهای دپ‌شده شامل محدوده‌ی گسیل‌های قرمز هستند.
- ۴- بررسی طیف‌های گسیلی در حضور بیوتین نشان دهنده حساسیت لومینسانس بالای نانوکریستال‌های ZnS:Mn (در حد میکرولیتر) می‌باشد به این صورت که افزایش بیوتین سبب کاهش منظم گسیل نانوکریستال‌ها می‌شود.
- ۵- تداخل فضا‌های الکترونی از اتصال نانوکریستال‌های ZnS:Mn با جزء بیولوژیکی باعث کاهش شدت گسیل می‌شود.
- ۶- از این سیستم می‌توان به شکل انتخابی برای شناسایی و تعیین غلظت اجزای بیولوژیکی مختلف با تغییر در ساختار گروه‌های فعال سطحی استفاده کرد.

#### ۵- مراجع

- [1] G. Raschke, S. Kowarik, "Biomolecular recognition based on single gold nanoparticle light scattering", *Nano Letters*, Vol. 3, pp. 935-939, 2003.
- [2] J. Rodriguez-Viejo, H. Mattoussi, J. R. Heine, M. K. Kuno, J. Michel, M. G. Bawendi & K. F. Jensen, "Evidence of photo- and electrodarkening of (CdSe)ZnS quantum dot composites", *J. Appl. Phys*, Vol. 87, pp. 8526-8534, 2000.
- [3] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, "Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-Capped CdSe nanocrystals", *J. Phys.Chem*, Vol. 100, pp. 468-471, 1996.
- [4] B. O. Dabbousi, J. Rodrigez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen & M. G. Bawendi, "(CdSe)ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 101, pp. 9463-9475, 1997.
- [5] H. M. Schmidt, H. Weller, "Quantum size affects in semiconductor crystallites: Calculation of the energy spectrum for the confined exciton", *Chem. Phys. Lett*, Vol. 129, pp. 615-618. 1986.



Phys, Vol. 92, pp. 1950-1955, 2002.

[16] W. Chen, F. Su, G. Li, A. G. Joly, J. O. Malm & J. O. Bovin, "Temperature and pressure dependences of the  $Mn^{2+}$  and donor-acceptor emissions in  $ZnS:Mn^{2+}$  nanoparticles", J. Appl.

#### ۶- پی نوشت

---

- [1] Cyclohexane
- [2] Triten-X-100
- [3] n-Hexanol
- [4] Mercaptoethanol
- [5] Thioglycolic Acid
- [6] Biological Diagnostics
- [7] Linking Agent

Archive of SID