

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ЗАКЛАД «ПІВДЕННОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ К.Д.УШИНСЬКОГО»

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ДОНЧЕВ ІВАН ІВАНОВИЧ

УДК: 53:537.5+620.3(043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ

ПРОХОДЖЕННЯ ІОННИХ ПОТОКІВ ЧЕРЕЗ НАНОСТРУКТУРИ

105 – Прикладна фізика та наноматеріали

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень

Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



І. І. ДОНЧЕВ

Науковий керівник: Ків Арік Юхимович,
доктор фізико-математичних наук, професор

Одеса – 2024

АНОТАЦІЯ

Дончев І. І. Проходження іонних потоків через наноструктури.

Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали». Державний заклад «Південноукраїнський національний педагогічний університет імені

К. Д. Ушинського». Одеса, 2024.

В останній час розроблено нові тривимірні структури на основі іонного опромінення тонких плівок для створення біосенсорів та інших біотехнологічних застосувань. З одного боку, це досягається шляхом подальшого розвитку технології імплантації важких іонів і, з іншого боку, поєднання цієї технології з методами мікроструктурування поверхні. Дуже важливо виробляти відносно дешевий матеріал мікро - та нанометрового розміру з тривимірними наноструктурами та багатофункціональними властивостями для аналізу біоматеріалів і зокрема клітин.

У минулому столітті машинобудування вийшло на шлях мікро та нанорозмірів і робототехніки. Це мало вплив на різні галузі біології та медицини. Відмітимо також появу в цьому контексті ядерних і радіаційних технологій. Ядерні та радіаційні технології наразі широко застосовуються в біології та медицині. Нещодавно з'явилися додаткові нові можливості, такі як клітинна хірургія з іонними нанопроміннями, біосенсори на основі ядерних треків тощо.

Швидкі потоки важких іонів використовуються, зокрема, для виробництва фольги з ядерними треками. Це може бути тонка полімерна фольга полікарбонату товщиною ~ 10 мкм, опромінена важкими іонами (з атомними масами в діапазоні від Ar до U та з енергіями приблизно від 100 MeV до кількох GeV). Сліди радіаційного пошкодження, так звані «приховані іонні треки», можуть бути легко витравлені для утворення паралельних нанопір різної довщини та форми [1]. У

разі нанометричних діаметрів такі нанопори дозволяють навіть «ультрафільтрацію» вірусів із рідин [2-4], що неможливо зі звичайними фільтрами. Окрім цього, ці витравлені ядерні треки можна використовувати в біосимуляції та біоміметичних експериментах, а також як субстрати для нових біосенсорів.

У задачах, пов'язаних зі створенням треккових біосенсорів, використовуються мікро- або наноканали. З одного боку, велика внутрішня поверхня пористих матеріалів дозволяє осадити туди велику кількість реагуючих агентів (наприклад, ферментів), що значно підвищує величину відгуку сенсора. З іншого боку, невеликий об'єм окремих каналів дозволяє працювати з найменшими кількостями біорідин (менше фемтолітра на трек), що робить можливим дешевий і чутливий аналіз. Крім того, зникає ризик змішування рідин із сусідніх каналів, і навіть змішування двох рідин в одному наноканалі створює великі труднощі, оскільки при розмірах наноканалів (що відповідають числам Рейнольдса нижче 2000) домінує ламінарний потік, тоді як для змішування необхідний турбулентний потік.

Зараз наноканали також створюються у вигляді вузьких лінійних поглиблень на плоских поверхнях полімерів або керамічних матеріалів, в які біологічні рідини внесені капілярними силами. Таким чином можна реалізувати складні двовимірні мікро- або нанофлюїдні схеми, які нагадують звичайні електронні схеми. Прикладами цієї концепції є так звані лабораторії на чіпі, які зараз розробляються і які повинні забезпечити у майбутньому складні, але швидкі та дешеві методи аналізу багатьох біологічних параметрів.

Сучасна електроніка дозволяє розробляти схеми для запису, посилення та обробки даних, наприклад, у біосенсорах, а також для включення нових біосенсорів у добре встановлену схему сучасної напівпровідникової електроніки.

Нанопори, які отримують шляхом іонного опромінення матеріалів, мають складну внутрішню структуру, яка залежить від взаємодії швидких іонів з

речовиною. Отримання необхідних характеристик цих структур важливо, зокрема, при виготовленні на їх основі біосенсорних приладів.

Найбільш ефективними методами їх дослідження є комп'ютерне моделювання. Але створення ефективних комп'ютерних моделей трекових структур, необхідних для розробки та вдосконалення сучасних біосенсорів, зараз здійснюється не досить активно. Результати таких досліджень визначатимуть прогрес у важливих напрямках біотехнологій, медицини, екології.

Запропонований у дисертації підхід передбачає, використовуючи комп'ютерне моделювання, детальне вивчення взаємодії іонних потоків з внутрішньою поверхнею нанотреку. В цьому підході враховуються структурні особливості внутрішньої поверхні треку, роль центрів адсорбції та розсіювання, а також інших локальних центрів. У відомих дослідженнях, в основному, використовується феноменологічний опис цих процесів [5], який не вказує шляхи модифікації характеристик матеріалу, необхідної для вдосконалення, наприклад, сенсорного приладу.

В дисертації розроблені комп'ютерні програми, які можуть конкурувати із зарубіжними програмами, призначеними для моделювання та дослідження у галузі нанотехнологій. Для створення і реалізації моделі ми використали код C#.Net [6], а також можливості потужного графічного двигуна Unity3d [7]. Програми мають графічний інтерфейс, який містить зображення руху частинок всередині наноциліндра, їх поступальний рух під дією зовнішньої сили, два вікна з параметрами програми та інформацією про виділені частинки.

Для того, щоб створити трековий біосенсор з високою чутливістю і високою надійністю, необхідно забезпечити оптимальні структурні параметри пристрою. Разом з тим якість біосенсора залежить від правильної інтерпретації зміни густини потоку іонної рідини в треку внаслідок присутності різних забруднень.

Процеси дифузії в пористих матеріалах мають особливості у порівнянні із класичними законами дифузії. В дисертації встановлено, що проходження заряджених наночастинок через наноциліндр істотно залежить від наявності центрів адсорбції (ЦА) на внутрішній поверхні треку. Розглянуто конкретні моделі ЦА. Відмітимо, що в умовах бомбардування плівки швидкими іонами, які утворюють треки, виникають різноманітні дефектні утворення. Їх структура і властивості визначаються механізмами формування радіаційних дефектів та особливостями плівкового матеріалу. В процесі іонного бомбардування, на внутрішніх поверхнях треків з'являються різні структурні дефекти. В результаті характеристики трекового біосенсора визначаються широким спектром дефектів на внутрішніх поверхнях треків.

Оскільки ЦА на внутрішній поверхні треку мають визначальний вплив на проходження іонної рідини через трек, в роботі досліджені моделі ЦА, які відповідають різним умовам утворення нанотреків. Було введено поняття «параметр шорсткості поверхні», який імітує вплив широкого спектра структурних дефектів на проходження рідини через трек.

Трекові біосенсори з задовільними характеристиками вже створені [8]. Завдання полягає в тому, щоб шляхом подальшого вивчення всіх структурних характеристик треку значно покращити параметри біосенсорів. Передбачається, що нові біосенсорні прилади, створені на основі удосконалених трекових структур, будуть фіксувати появу вкрай малих кількостей хімічних чи біологічних забруднень.

У дисертації досліджено структурні особливості трекових матеріалів, що істотно впливають на параметри виготовлених на їх основі біосенсорів. У роботі встановлено специфіку проходження іонної рідини через нанотрек. Спостерігається значна залежність густини струму від діаметра наноциліндра.

В роботі розглядано варіант інтерпретація ефекта пульсації іонного струму у циліндричній нанопорі. Показано відповідність запропонованої моделі

експериментальним результатам. В моделі, в якій на внутрішній поверхні треку знаходяться центри адсорбції, виявляються флуктуації щільності потоку. При великих перерізах захоплення в ЦА одночасно накопичується кілька модельних наночастинок, які потім відриваються, викликаючи флуктуації струму.

Розроблено комп'ютерні моделі ЦА і розглянуто характеристики центрів адсорбції, які можуть суттєво впливати на проходження рідин і газів через нанопору. При дослідженні ЦА показано, що необхідно враховувати не тільки глибину потенційної ями, від якої залежить «час затримки» мігруючої частинки, але й ймовірність «захоплення» частинки центром адсорбції.

Виявилось, що щільність струму модельних частинок через наноциліндр немонотонно залежить від їх заряду, і ця залежність змінюється при зміні прикладеної напруги. Було досліджено, як щільність струму наночастинок через нанотрек залежить від складу потоку. Цей факт саме і використовується для створення трекового біосенсора, який виявляє певні шкідливі домішки.

За допомогою розробленої комп'ютерної моделі досліджували закономірності проходження потоку іонів (модельних частинок) з забрудненнями крізь циліндричну нанопору.

Спеціальний комп'ютерний експеримент проводився для виявлення певних забруднень в іонному потоці [9,10]. Середня густина модельних частинок в об'ємі наноциліндра підтримувалась постійною. При умові стаціонарного потоку в наноциліндрі було до 1000 модельних частинок. Всі частинки мали заряд +1. Для деяких з них заряд змінювався (+2, +3, +4), і такі частинки розглядались як сторонні домішки. Виявилось, що при внесенні сторонніх домішок відбувається специфічна зміна густини струму, що дозволяє виявляти наявність шкідливих домішок у іонному потоці.

Для того, щоб створити трековий біосенсор з високою чутливістю і високою надійністю, необхідно забезпечити оптимальні структурні параметри треку. Оскільки проходження заряджених наночастинок через наноциліндр, створений

шляхом іонного бомбардування, істотно залежить від наявності різних дефектів на внутрішній поверхні треку, розглянуто конкретні моделі цих дефектів. Вже відмічалось, що в умовах іонного бомбардування виникають центри адсорбції як певні дефектні утворення. Їх структура і властивості визначаються механізмами виникнення радіаційних дефектів та особливостями плівкового матеріалу. Крім того, в процесі іонного бомбардування, на внутрішніх поверхнях треків з'являються різноманітні структурні дефекти, як наприклад, центри розсіювання. В результаті характеристики біосенсора можуть маскуватися впливом дефектів, які не враховано.

В процесі дослідження виявилось, що внесення сторонніх домішок в іонний потік, що протікає через трек, по-різному змінює кінетику проходження "несучого" потоку в залежності від різних факторів. Дослідження показали, що два основних фактори визначають цю кінетику: характер взаємодії несучого потоку з внутрішніми поверхнями треку і взаємодія сторонніх домішок з основною речовиною потоку. Результати комп'ютерного експерименту показали, що у разі коли сторонні домішки істотно відрізняються від іонів "несучого" потоку величиною заряду в кінетиці потоку через трек виникають своєрідні негативні піки, частота яких залежить від концентрації сторонніх домішок в потоці. У разі інших відмінностей у характеристиках домішкових частинок та частинок основного потоку виникають характерні ефекти, які можуть бути виявлені залежно від конкретного призначення трекового сенсора.

Об'єкт, намічений для дослідження у дисертації - це штучні пористі матеріали.

Предмет дослідження – трекові структури, що лежать в основі створення трекових біосенсорів.

Таким чином, при створенні трекового біосенсора необхідно відштовхуватися від конкретних завдань, для вирішення яких

використовуватиметься прилад, який враховує, якого характеру забруднення належить виявляти і в якому середовищі.

У дисертації було поставлено такі завдання:

1. Створити комп'ютерну модель треку у плівці, яка відображає особливості реального іонно-індукованого треку під час створення трекового біосенсора.
2. Створити алгоритми та комп'ютерні програми для моделювання структурних елементів треку.
3. Застосувати модифікований метод молекулярної динаміки для вивчення дифузії іонних потоків через трек.
4. Дослідити вплив геометрії треку на кінетику проходження іонного потоку через трек.
5. Створити модель безперервного проходження іонного потоку через трек.
6. Створити модель центру адсорбції на внутрішній поверхні треку.
7. Дослідити вплив дефектної структури внутрішньої поверхні треку на кінетику проходження іонного потоку через трек.
8. Створити модель шорсткості внутрішньої поверхні треку для імітації спектра структурних порушень.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Розроблені комп'ютерні програми можуть бути використані для вирішення широкого кола задач у галузі нанотехнологій.
2. Застосований модифікований метод молекулярної динаміки може бути використаний для вирішення задач дифузії та міграції наночастинок у пористих структурах.
3. Модель трекового біосенсора дозволяє під час створення реального трекового біосенсора оптимізувати параметри трека.
4. Розроблена модель треку дозволяє оптимізувати також інші штучні пористі структури, що застосовуються у медицині, біології та екології.

5. Запропоновані моделі адсорбційних центрів можуть бути застосовані для вдосконалення інших приладів, у яких є суттєвими процеси адсорбції.
6. Пояснення причин відхилення від Арреніусівської дифузії у пористих середовищах може бути використане для інтерпретації дифузійних процесів у пористих середовищах різного типу.
7. Дослідження дефектної структури внутрішньої поверхні треків дозволяють використовувати результати при інтерпретації ефектів іонної імплантації.
8. Результати дослідження проходження іонних потоків через треки дозволяють пропонувати вдосконалені варіанти треківих біосенсорів.

Ключові слова: пори, треки, сенсори, біосенсори, центри адсорбції, структурні дефекти, іонні потоки, наночастинки, кластери вакансій, кластери міжвузельних атомів, комп'ютерне моделювання, модельні частинки, омічні залежності, дифузія, модуль Юнга (пружності).

ABSTRACT

I. I. Donchev. Passage of ion currents through nanostructures. Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining the scientific degree Doctor of Philosophy, in specialty 105 "Applied Physics and Nanomaterials".

State institution "Southern Ukrainian National University named after K. D. Ushinsky", Odessa, 2024.

Recently, new three-dimensional structures based on ion irradiation have been developed for the creation of biosensors and other biotechnological applications. On the one hand, this is achieved through the further development of heavy ion implantation technology and, on the other hand, the combination of this technology with surface microstructuring methods. It is very important to produce a relatively cheap micro- and nanometer-sized material with three-dimensional nanostructures and multifunctional properties for the analysis of biomaterials and cells.

In the last century, mechanical engineering entered the path of micro- and nano-scale and robotics. These fields of science and technology had an impact on the rapidly changing fields of biology and medicine. It should be noted about the simultaneous appearance in this context of nuclear and radiation sciences and technologies. Nuclear and radiation technologies are currently widely used in biology and medicine. Additional new possibilities have recently emerged, such as cell surgery with ion nanobeams, nuclear track-based biosensors, etc.

Fast streams of heavy ions are used, in particular, to produce foils for nuclear tracks. It is a thin polymer foil (PET), polycarbonate (PC), or polyimide (PI) $\sim 10 \mu\text{m}$ thick, irradiated with heavy ions (with atomic masses ranging from Ar to U) at energies from about 100 MeV to several GeV). Traces of radiation damage, so-called "hidden ion tracks", can be easily etched to form parallel nanopores of different lengths and shapes [1]. In the case of nanometric diameters, such nanopores allow even

"ultrafiltration" of viruses from liquids [2 - 4], which is impossible with conventional filters. In addition, these etched nuclear tracks can be used in biosimulation and biomimetic experiments, as well as substrates for new biosensors.

Micro- or nanochannels are used in tasks related to the creation of biosensors. On the one hand, the large inner surface of porous materials allows a large amount of reactive agents (for example, enzymes) to be deposited there, which significantly increases the intensity of the sensor's response. On the other hand, the small volume of individual channels allows working with the smallest amounts of biofluids (less than a femtoliter per track), which makes cheap and sensitive analysis possible. In addition, the risk of mixing liquids from adjacent channels disappears, and even mixing two liquids in one nanochannel creates great difficulties, since at nanochannel sizes (corresponding to Reynolds numbers below 2000) laminar flow dominates, while turbulent flow is necessary for mixing.

Currently, nanochannels would also be created in the form of narrow linear depressions on the flat surfaces of polymers or ceramic materials, into which biological fluids are introduced by capillary forces. In this way, it is possible to realize complex two-dimensional micro- or nanofluidic circuits that resemble conventional electronic circuits. Impressive examples of this concept are the so-called labs-on-a-chip, which are currently being developed all over the world, and which should provide in the future complex, but fast and cheap methods for the analysis of many biological parameters.

Modern electronics allow the development of circuits for data recording, amplification and processing, for example in biosensors, as well as for the incorporation of new biosensors into the well-established circuit of modern semiconductor electronics. Nanopores, which are obtained by ion irradiation of materials, have a complex internal structure that depends on the interaction of fast ions with the substance. Obtaining the characteristics of these structures is important, in particular, when manufacturing biosensor devices based on them. The most effective methods of their research are computer simulations. But the creation of effective computer models of track structures,

necessary for the development and improvement of modern biosensors, is not carried out actively enough. The results of such research will determine progress in important areas of biotechnology, medicine, ecology.

The approach proposed in the dissertation involves a detailed study of the interaction of ion flows with the inner surface of the nanotrack. This approach takes into account the structural features of the inner surface of the track, the role of adsorption and scattering centers, and other local centers. In the existing approaches, the phenomenological description of these processes is mainly used, which does not indicate the ways of modifying the characteristics of the material, necessary for the improvement of the device [5].

The dissertation developed computer programs that can compete with foreign programs designed for modeling and research in the field of nanotechnology.

To implement the created model, we used the C#.Net code [6], as well as the capabilities of the powerful graphics engine Unity3d [7]. The programs have a graphical interface that contains an image of the movement of particles inside a nanocylinder, their translational movement under the influence of an external force, two windows with program parameters and information about the selected particles.

To create a biosensor with high sensitivity and high reliability, it is necessary to ensure optimal structural parameters of the device. The quality of the biosensor depends mainly on the correct interpretation of the change in the current density of the ionic liquid flow in the track. Diffusion processes in porous materials have peculiarities in comparison with the laws of ordinary diffusion. It was found that the passage of charged nanoparticles through the nanocylinder depends significantly on the presence of adsorption centers (AC) on the inner surface of the track.

The work considers specific models of AC. It should also be taken into account that in conditions of bombardment of the film with fast ions that form tracks, in addition to adsorption centers, various defective formations appear. Their structure and properties are determined by the mechanisms of the occurrence of radiation defects and

the features of the film material. In the process of ion bombardment, various structural defects, scattering centers, etc. appear on the inner surfaces of the tracks. As a result, the characteristics of the biosensor are determined by a wide range of defects on the inner surfaces of the tracks.

When performing the dissertation work, the main attention was paid to the fact that the developed models reflect as fully as possible the structural features of the inner surface of the track, which are determined by the passage of a fast ion through the substance. Since AC on the inner surface of the track have a decisive influence on the passage of liquid through the track, various models of AC have been developed. In addition, a surface roughness parameter was introduced, which should simulate the effect of a wide spectrum of defects on the passage of liquid through the track.

Track biosensors with satisfactory characteristics have already been created [8]. The task is to significantly improve their parameters by further studying all the structural characteristics of the track.

It is assumed that new biosensor devices, created on the basis of improved track structures, will record the appearance of extremely small amounts of chemical or biological pollution.

The dissertation comprehensively researches the structural features of track materials, which significantly affect the parameters of biosensors made on their basis. The work established that the passage of ionic liquid through the nanotrack has a certain specificity. A significant dependence of the current density on the diameter of the nanocylinder is observed. The paper gives an interpretation of the effect of ion current pulsation in a cylindrical nanopore. Correspondence of the studied model to the experimental results is shown. Fluctuations in flux density are revealed in the model in which there are AC on the inner surface of the track. With large capture cross-sections, several model nanoparticles are simultaneously accumulated in the adsorption centers, which then break off, causing current fluctuations. Computer models of AC were developed and detailed characteristics of adsorption centers, which can significantly

affect the passage of liquids and gases through the nanopore, were considered. When studying AC, it is shown that it is necessary to take into account not only the depth of the potential pit, which depends on the "delay time" of the migrating particle, but also the probability of the particle being "captured" by the adsorption center.

It turned out that the current density of model particles through the nanocylinder depends non-monotonically on their charge, and this dependence changes when the applied voltage changes. It was established that the current density of nanoparticles through the nanotrack depends on the composition of the flow. This fact is used to create a biosensor that detects certain harmful impurities.

The flow of ions through a cylindrical nanopore was studied using a developed computer model. The effect of alternating current on the inner surface of the nanotrack on the current density was taken into account. A special experiment was conducted to detect impurities in the ion flow [9, 10]. The average density of model particles in the volume of the nanocylinder was kept constant. At a stationary flow, there were 10,000 model particles in the nanocylinder. The particles in the stream had a charge of +1. Some of them had a different charge (+2) and were considered foreign impurities. It turned out that when foreign particles (impurities) are introduced, the current density changes, which allows detecting the presence of harmful impurities in the liquid medium.

In order to create a track biosensor with high sensitivity and high reliability, it is necessary to ensure optimal structural parameters of the device. The quality of the biosensor depends mainly on the correct interpretation of the change in the current density of the ionic liquid flow in the track. It has long been established that diffusion processes in porous materials have peculiarities in comparison with the laws of ordinary diffusion. It was established that the passage of charged nanoparticles through the nanocylinder depends significantly on the presence of AC on the inner surface of track. Specific models of AC are considered. It should be taken into account that under bombardment, adsorption centers appear as certain defective formations. Therefore,

their structure and properties are determined by mechanisms of formation of radiation defects and features of the film material. In addition, in the process of ion bombardment, other structural defects appear on the inner surfaces of the tracks, for example, scattering centers. As a result, the characteristics of the biosensor can be masked by the influence of various defects. Nevertheless, track biosensors with satisfactory characteristics have already been created [8]. The task is to significantly improve the parameters of biosensors by further studying the structural characteristics of the tracks.

The inclusion of foreign impurities into the ion stream flowing through the track changes the kinetics of the passage of the "carrier" stream in different ways, depending on many factors. Studies have shown that two main factors determine this kinetics: the nature of the interaction of the carrier flow with the internal surfaces of the track and the interaction of extraneous impurities with the main substance of the flow.

The results of the experiment showed that in the case when extraneous impurities differ from the ions of the "carrier" flow by the amount of charge in the kinetics of the flow through the track, negative peaks occur, the frequency of which depends on the concentration of impurities in the flow. In the case of other differences in the characteristics of impurity particles and ions of the main stream, characteristic effects arise that must be detected depending on the specific purpose of the sensor.

Thus, when creating a track biosensor, it is necessary to start from the specific tasks, for the solution of which the device will be used, which type of pollution should be detected and in which environment.

The object intended for research in the dissertation is artificial porous materials.

The subject of research is track structures, which are the basis for the creation of track biosensors.

The following tasks were set in the dissertation:

1. Create a computer model of the track in the film, which reflects the features of the real track during the creation of the track biosensor.
2. Create algorithms and computer programs for modeling individual structural elements of the track.
3. Investigate the effect of track geometry on the kinetics of ion flow through the track.
4. Create a model of the adsorption center (CA) on the inner surface of the track.
5. To study the influence of the defective structure of the inner surface of the track on the kinetics of the passage of the ion flow through the track.
6. Create a model of the roughness of the inner surface of the track to simulate the spectrum of structural violations.
7. Apply the modified method of molecular dynamics to study the diffusion of ion flows through the track.
8. Create a model of the continuous passage of the ion flow through the track.
9. To study the passage of ion streams with foreign impurities through the nanotrack

Practical significance of the obtained results:

1. The developed computer programs can be used to solve a wide range of problems in the field of nanotechnology.
2. The applied modified method of molecular dynamics can be used to solve a wide range of problems on the diffusion and migration of nanoparticles in porous structures.
3. The track biosensor model allows you to optimize track parameters during the creation of a real track biosensor.
4. The developed track model allows optimizing also other artificial porous structures used in medicine, biology and ecology.
5. The proposed models of adsorption centers can be applied to improve other devices in which adsorption processes are essential.
6. Explanation of the reasons for the deviation from Arrhenius diffusion in porous media can be used to interpret diffusion processes in porous media of various types.

7. Studies of the defective structure of the inner surface of the tracks allow us to use the results in the interpretation of the effects of ion implantation.
8. The results of the study of the passage of ion flows through the tracks make it possible to propose new variants of track biosensors.

Keywords of the thesis: pores, tracks, sensors, biosensors, adsorption centers, structural defects, ion flows, nanoparticles, clusters of vacancies, clusters of interstitial atoms, computer simulation, model particles, ohmic dependences, diffusion, Young's modulus (elasticity).

LIST OF PUBLICATIONS ON THE TOPIC OF DISSERTATION

1. Ion-induced n-p inversion of conductivity in TiNiSn compound for thermoelectric applications / I. I. Donchev et al. *Journal of Applied Physics*. 2019. Vol. 126. № 15. P. 155106. URL : <https://pubs.aip.org/aip/jap/article-abstract/126/15/155106/1062243/>(date of access : 08.08.2024).
2. Simulation of the Passage of Ion Flows Through Nanotracks / I. I. Donchev et al. *International Journal of Advanced Computer Technology*. 2020. Vol. 9. № 2. P. 1–4. URL : <https://ijact.org/index.php/ijact/issue/view/46> (date of access : 08.08.2024).
3. Computer model of track biosensor / I. I. Donchev et al. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2022. Vol. 25. № 4. P. 441–445. URL : <https://doi.org/10.15407/spqeo25.04.441> (date of access : 08.08.2024).
4. Optimization of ion track characteristics in a track biosensor / I. I. Donchev et al. *Acta Carpathica*. 2022. Vol. 2 (38). P. 31–37. URL: <http://journals.dspu.in.ua/index.php/actacarpathica/article/view/448> (date of access: 08.08.2024).
5. Computer modeling of biological contaminants in a track biosensor / I. I. Donchev et al. *Acta Carpathica*. 2022. Vol. 1. № 37. P. 5–13. URL: <http://journals.dspu.in.ua/index.php/actacarpathica/article/view/311> (date of access : 08.08.2024).
6. Simulation of track structures as the basis of biosensors / I. I. Donchev et al. *Acta Carpathica*. 2023. Vol. 1. № 39. P. 66–72. URL: <http://journals.dspu.in.ua/index.php/actacarpathica/article/view/482> (date of access: 08.08.2024).
7. Features of chemical etching of track structures / I. I. Donchev et al. *Acta Carpathica*. 2023. Vol. 2. № 40. P. 107–113.

URL: <http://journals.dspu.in.ua/index.php/actacarpathica/article/view/524> (date of access: 08.08.2024).

8. Ion Track Etching Revisited: Influence of Aging on Parameters of Irradiated Polymers as Required for Advanced Device / I. I. Donchev et al. *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Advanced Nanomaterials for Detection of CBRN*. (Odessa. 2–6 October). 2019. P. 149–170.

URL: <https://dokumen.pub/advanced-nanomaterials-for-detection-of-cbrn-1sted-9789402420296-9789402420302.html> (date of access : 08.08.2024).

9. Improvement of ABO₃ perovskites through the correlation selection / I. I. Donchev et al. *8-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників : матеріали конф.* (м. Ужгород 2–4 жовт. 2018 р.).

Ужгород : ТОВ «Рік-У». 2018. С. 487-489.

URL : https://drive.google.com/file/d/1bZF1zMDAhA_DtIofFq_6CyPmWx7TiCJe/view (date of access : 08.08.2024).

10. Network properties of polymer matrixes for controlling a functionality of amperometric biosensors: recent advances and perspectives / I. I. Donchev et al. *Interm 2024. 9th international congress on biomaterials & biosensors: Conference*. (Mugla. Turkey, 18-24 April). 2024. Id – 516

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	22
ВСТУП	23
РОЗДІЛ 1. ХАРАКТЕРИСТИКИ МАЛОРОЗМІРНИХ І ПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ	33
1.1. Класифікація нанооб'єктів	33
1.2. Отримання багатофункціональних пористих матеріалів	41
1.3. Міграція наночастинок у пористих структурах	44
Висновки до розділу 1	46
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА СТВОРЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ НАНОТРЕКІВ	48
2.1. Радіаційно-стимульовані процеси створення треків	48
2.2. Комп'ютерне моделювання треківих структур	50
2.3. Модифіковані алгоритми МД	55
Висновки до розділу 2	56
РОЗДІЛ 3. ОПИС МОДЕЛІ ТРЕКОВОГО БІОСЕНСОРА	58
3.1. Трекові структури як основа біосенсора	58
3.2. Дослідження комп'ютерної моделі треківого біосенсора	60
3.3. Вплив діаметру треку на щільність несучого потоку	64
Висновки до розділу 3	66
РОЗДІЛ 4. МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ ІОННО-ІНДУКОВАНИХ ТРЕКІВ	68
4.1. Використання змінного потенціалу у методі ММД	68
4.2. Мікроструктура стінки треку	69
Висновки до розділу 4	72
РОЗДІЛ 5. СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОТРЕКІВ	73
5.1. Вплив шкідливих «домішків» на щільність несучого потоку	73

5.2. Механізм виявлення забруднень трековим сенсором	78
Висновки до розділу 5	80
ВИСНОВКИ	82
ЗАКЛЮЧЕННЯ	85
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	89

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ЦА – Центр адсорбції

НП – Несучий потік

МЧ – Модельні частинки

ШФ – Шокова функція

МД – Молекулярна динаміка

ММД – Модифікована молекулярна динаміка

ВФ – Випадкова функція

ЛКГ – Лінійний конгруентний генератор

ШВІ – Швидкі важкі іони

Σ – Переріз адсорбції-десорбції

τ – Час релаксації потоку

РЗП – Роздільна здатність приладу

ВСТУП

Актуальність теми. Пористі матеріали останнім часом набули широкого поширення для вирішення багатьох завдань у галузі нанотехнологій, біології та медицини. Серед цих матеріалів важливе місце займають штучні, зокрема, трекові пористі матеріали. Ці останні матеріали стали основою для створення трекових біосенсорів.

Біосенсори – це аналітичні пристрої, які використовуються для виявлення присутності певного аналізу у зразку. Це пристрої, які надають якісні та кількісні аналітичні дані за допомогою використання елемента біологічного розпізнавання, який з'єднаний з елементом трансдукції [11-13].

У загальному випадку біосенсори складеться з трьох основних компонентів, До них належать біологічний чутливий елемент, фізико-хімічний детектор або перетворювач і система обробки сигналів [14-16]. Біологічні сенсорні елементи здійснюють взаємодію з досліджуваною речовиною для генерування сигналу. Сигнал, що генерується в результаті взаємодії чутливого елемента і досліджуваної речовини, потім перетворюється на вимірюваний електричний сигнал через перетворювач [17 - 20].

Основним компонентом у конструкції біосенсора є датчик. Датчик виявляє та вимірює зміну, що відбувається під час взаємодії біологічного рецептора з аналітом. Прикладом датчика є рН-датчик у біосенсорі глюкози [8, 21]. Фермент, відомий як глюкозо-оксидаза, використовується як біологічний рецептор, який зв'язує глюкозу і перетворює її на глюконову кислоту в присутності кисню. Датчик рН (перетворювач) потім виявляє зміну рН (через вироблення глюконової кислоти) і перетворює її на зміну напруги. Перетворювач повинен бути високоспецифічним до аналіту, давати можливість вимірювання при найменшій концентрації аналіту за найкоротший час [22 - 24].

Винахідники біосенсорів продовжують пропонувати рішення для контролювання різноманітних процесів у різних сферах застосування. Розробка біосенсорів ґрунтується на вимогах їх чутливості, специфічності, економічності та здатності виявляти невеликі кількості речовини.

Останнім часом набули застосування так звані трекові біосенсиори. Тонкі полімерні фольги з іонними треками використовуються як основа для побудови трекових біосенсорів високої якості. Але існує необхідність високоточної підготовки пор для реєстрації дуже низьких струмів, які потрібно аналізувати.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дисертація є частиною експериментальних і теоретичних досліджень фізичних процесів у штучних пористих матеріалів, які ведуться на кафедрі інноваційних технологій та методики навчання природничих дисциплін Державної установи «Південноукраїнський національний педагогічний університет імені К. Д. Ушинського». Дисертація виконувалась в рамках теми «Штучні пористі матеріали як основа створення новітніх біосенсорів» (Державний реєстраційний № 0122U000850) та теми "Нові комп'ютерні моделі у нанотехнологіях". Термін виконання: 01.01.2022-31.12.2026. (Державний реєстраційний номер: 0122U000072)

Метою роботи є виявлення особливостей проходження іонних потоків через нанотреки та вдосконалення трекової структури біосенсора.

Об'єкт, намічений для дослідження у дисертації - це штучні пористі матеріали.

Предмет дослідження – це трекові структури, що лежать в основі створення трекових біосенсорів.

Методи дослідження. Для здійснення комп'ютерного моделювання використовувався метод молекулярної динаміки (МД). Але для вирішення завдань дисертації була розроблена модифікація МД (ММД) для вивчення процесів хімічного травлення. Здійсненні зміни в алгоритмі Верле [25, 26], які враховують

зміну потенціала міжатомної взаємодії в процесі структурних перетворень матеріала. Також використовувалась розроблена раніше МД, що дозволяє передбачувати природу дефектів на стінках треку в процесі іонної імплантації плівки.

У дисертації було поставлено такі завдання:

1. Створити комп'ютерну модель треку у плівці, яка відображає особливості реального іонно-індукованого треку під час створення трекового біосенсора.
2. Створити алгоритми та комп'ютерні програми для моделювання структурних елементів треку.
3. Застосувати модифікований метод молекулярної динаміки для вивчення дифузії іонних потоків через трек.
4. Дослідити вплив геометрії треку на кінетику проходження іонного потоку через трек.
5. Створити модель безперервного проходження іонного потоку через трек.
6. Створити модель центру адсорбції на внутрішній поверхні треку.
7. Дослідити вплив дефектної структури внутрішньої поверхні треку на кінетику проходження іонного потоку через трек.
8. Створити модель шорсткості внутрішньої поверхні треку для імітації спектра структурних порушень.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Розроблена нова комп'ютерна модель нанотреку, яка дозволяє досліджувати його окремі елементи та механізми проходження іонних потоків через трек. Для цього були розроблені нові алгоритми і комп'ютерні програми.
2. Виявлені закономірності дифузійних процесів у пористих матеріалах і дано пояснення відповідним механізмам.
3. Проведені комп'ютерні експерименти, які дозволили знайти спектр дефектів на внутрішніх поверхнях треків. Розроблені моделі реальної структури треків.

4. Досліджені механізми взаємодії іонів, що проходять через трек, з локальними центрами на внутрішній поверхні треку.
5. Показано можливість ідентифікувати різноманітні забруднення середовища за допомогою трєкових біосенсорів, використовуючи спрощені характеристики об'єкта (заряд, розмір тощо).
6. Передбачені структурні особливості трєків можуть бути використані в різних галузях біології і медицини.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Розроблені комп'ютерні програми можуть бути використані для вирішення широкого кола задач у галузі нанотехнологій.
2. Застосований модифікований метод молекулярної динаміки може бути використаний для вирішення задач дифузії та міграції наночастинок у пористих структурах.
3. Модель трєкового біосенсора дозволяє під час створення реального трєкового біосенсора оптимізувати параметри трека.
4. Розроблена модель треку дозволяє оптимізувати також інші штучні пористі структури, що застосовуються у медицині, біології та екології.
5. Запропоновані моделі адсорбційних центрів можуть бути застосовані для вдосконалення інших приладів, у яких є суттєвими процеси адсорбції.
6. Пояснення причин відхилення від Арреніусівської дифузії у пористих середовищах може бути використане для інтерпретації дифузійних процесів у пористих середовищах різного типу.
7. Дослідження дефектної структури внутрішньої поверхні трєків дозволяють використовувати результати при інтерпретації ефектів іонної імплантації.
8. Результати дослідження проходження іонних потоків через трєки дозволяють пропонувати вдосконалені варіанти трєкових біосенсорів.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі наукових публікацій за темою дисертації, участі у створенні комп'ютерних програм та моделей,

проведенні комп'ютерних експериментів, участі в аналізі результатів. Здобувач брав активну участь в обговоренні отриманих результатів, їх обробці, підготовці наукових праць до публікацій, приймав участь у семінарах і міжнародних конференціях.

Усі основні результати, що складають основний зміст дисертації, отримано особисто автором, а саме дисертант:

1. Брав активну участь у розробці підходів та алгоритмів для створення комп'ютерних моделей нанотреків та їх окремих елементів.
2. Приймав участь у створенні комп'ютерних програм для моделювання нанотреків та процесів проходження через них іонних потоків.
3. Проводив комп'ютерні експерименти для виявлення основних факторів, які впливають на проходження через нанотреки іонних потоків.
4. Розробив моделі реальної структури внутрішніх поверхонь нанотреків.
5. Дослідив механізми взаємодії іонів, що проходять через трек, з локальними центрами на внутрішній поверхні треку.
6. Зробив певні удосконалення для спрощення комп'ютерних розрахунків під час опису багат шарової стінки треку.
7. Підтвердив можливість ідентифікувати різноманітні забруднення середовища, використовуючи спрощені характеристики об'єкта (заряд, розмір тощо).

Ми використовуємо підхід, який дозволяє оптимізувати характеристики треків, що забезпечує необхідні параметри біосенсору. Експерименти, проведені в експериментальних лабораторіях [27, 28], свідчать про те, що концентрації забруднень, які можна виявляти за допомогою треккових біосенсорів (C_{\min}), нижчі від медичних вимог (C_{med}) (наприклад, для глюкози, що визначається датчиками [8], $C_{\min} \sim 10^{-5}$, тоді як $C_{\text{med}} \sim 5 \times 10^{-4}$). При виготовленні такого біосенсора зазвичай використовується полімерна плівка, яка містить $10^{6 \dots 9} \text{см}^{-2}$ паралельних іонно-індукованих витравлених треків (кожен з них покритий відповідним біоагентом, наприклад, ферментом у випадку біосенсора для виявлення глюкози) [29 - 32].

Було встановлено, що параметри біосенсора корелюють із віком полімеру. Полімерне старіння супроводжується різними дифузійними процесами сегрегації та дезінтеграції [33, 34].

Отримання оптимальної трекової структури і удосконаленого біосенсора вимагає проведення великого обсягу експериментальних досліджень і великих витрат. Звідси впливає актуальність та доцільність використання методів комп'ютерного моделювання для отримання оптимальних параметрів трекової структури. Застосовуючи ці методи, ми маємо можливість одночасно покращувати різні характеристики треку і значно прискорювати отримання інформації про оптимальні комбінації цих характеристик.

У дисертації розроблено комп'ютерну модель для проходження іонних потоків через циліндричні нанопори, які моделюють витравлені іонні треки в сучасних біосенсорах. Модель побудована за допомогою методу класичної молекулярної динаміки (МД) [35 - 37].

Дослідження розробленої моделі показало, що спостережувані експериментальні особливості можна пояснити використовуючи комп'ютерне моделювання. Циліндр певного діаметра і висоти обмежує простір, в якому можуть рухатись модельні частинки (МЧ). Поступальний рух МЧ, який моделює дію зовнішнього поля, накладається на хаотичний рух МЧ всередині циліндра, який визначається температурой. Модель передбачає збереження щільності МЧ і безперервний процес протікання частинок через наноциліндр.

На внутрішній поверхні наноциліндра розташовані заряди, що імітують її реальні особливості (іонізовані атоми, розірвані зв'язки тощо). Крім того, на внутрішній поверхні моделюються центри адсорбції та задається певна «шорсткість» ЦА в одному з варіантів створюються як «дірки», через які (модельні частинки) МЧ можуть проходити межу стінки наноциліндра. Однак у момент перетину поверхні МЧ модель передбачає включення сили Гука ($F = -kx$), яка прагне виштовхнути МЧ назад у наноциліндр. Глибина потенційної ями

ЦА визначається значенням коефіцієнта Гука k . Дослідження показали, що центри адсорбції на стінках нанотреків відіграють вирішальну роль у забезпеченні оптимальних параметрів біосенсора [38 - 40].

Комп'ютерна програма складається з двох основних частин. Перша – це реалізація MD, яка виконує всі обчислення з модельними частинками в середині циліндричної поверхні, а друга – це згаданий вище движок Graphics, який відповідає за відтворення результатів у реальному часі. Як вихідні дані, програма MD видає розрахункові сили, швидкості та координати МЧ. Шляхом масштабування даних ми перейшли до значень вищого порядку обчислених величин. Використовувалися безрозмірні рівняння з параметрами відповідного порядку. Алгоритм оптимізації для зменшення кількості операторів у програмі був фактором, який зменшив накопичення обчислювальних помилок.

Існує два шляхи впливу на дефектну структуру нанотреків. Перший метод вимагає врахування механізмів взаємодії швидких іонів з матеріалом плівки під час формування треків. Другий спосіб вимагає розробки спеціальних методів хімічного травлення для остаточного формування треку після іонного бомбардування. В обох випадках потрібні спеціальні дослідження.

Згідно з нашими результатами, на проходження іонних потоків через циліндричні нанопори впливає кілька суттєвих факторів. Перший з них пов'язаний із взаємодією модельних частинок з внутрішньою поверхнею нанопір. Залежно від діаметра циліндричної пори, різна частина мігруючих частинок взаємодіє з поверхнею нанопори. При досить великому діаметрі трека значна частина іонів може проходити крізь наноциліндр, зовсім не взаємодіючи з поверхнею. Згідно результатів моделювання частинки проводять різний час в адсорбованому стані, що впливає на швидкість їх проходження через наноканали. При дослідженні за допомогою нашої моделі отримано експоненціальну залежність середнього часу життя іонів у потенційній ямі ЦА від глибини ями.

Моделювання показало зменшення щільності потоку іонів пропорційне поверхневій щільності ЦА на внутрішній поверхні наноциліндра.

Ті частинки, які взаємодіють з поверхнею під час проходження циліндричної пори, піддаються пружному розсіюванню на поверхні та захоплюються центрами адсорбції. Залежно від енергії адсорбції (глибини потенційної ями ЦА) мігруючі частинки проводять різний час в адсорбованому стані, що впливає на швидкість проходження потоку частинок через наноканали.

Значну роль у покращенні трекових структур відіграють процеси їх травлення. Ці процеси в значній мірі визначають якість остаточної трекової структури. Ці особливості треба враховувати в технології виготовлення біосенсора. Наприклад, експериментаторами знайдена бічна залежність травлення як самого полімеру, так і треків, вбудованих у нього. Параметри травлення демонструють асиметрію сторін фольги, яка посилюється, чим старіші зразки [41 – 44].

У роботі значну увагу приділено аналізу радіаційних ефектів, які необхідно враховувати під час створення трекових структур, починаючи від процесу виготовлення трекової структури до процесу проходження іонної рідини через трек. Радіаційне ураження вздовж треків проявляється утворенням радіаційних продуктів реакції. Тоді як менші легко вириваються із зони опромінення, таким чином залишаючи наноскопічні порожнечі, більші мають тенденцію агрегувати до міжвузлових кластерів із атомів вуглецю [45]. Виникаюча таким чином структура уздовж треків змінює їх електронну поведінку. Створений вільний об'єм дозволяє електролітам проникати всередину полімеру вздовж треку, таким чином утворюючи паралельні провідні нанопроводи між передньою та задньою сторонами фольги. Після належного дизайну опромінена полімерна фольга може проявляти електронні властивості, які імітують біоелектронно-функціональні властивості, оскільки вони нагадують біологічні мембрани, які також містять паралельні нанопори, заповнені

електролітом [46-49]. Вуглисті скупчення вздовж прихованих треків можуть вести себе як перешкоди для проходження іонного струму вздовж них при додатку напруги постійного або змінного струму низької частоти. В результаті заряди можуть накопичуватися, так що їх електричне поле перевищує напруженість проривного поля. Тоді виникають, стрибки струму [50], які пов'язані з негативними диференціальними опорами [51, 52].

Відомо, що полімерні плівки, такі як поліетилентерефталат або полікарбонат негативно заряджаються при контакті з електролітом. У випадку циліндричних треків це не матиме впливу на рух іонів, оскільки градієнт електричного поля всередині треку дорівнює нулю, тобто треки діють як чашки Фарадея.

Макроскопічно такі треки, якщо вони розміщені в електролітах, демонструють випрямлення струму [53], отже, можуть бути використані для визначення знака заряду чужорідних молекул.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на Всеукраїнських та Міжнародних конференціях (дивись: Список публікацій), а також на семінарах Інституту фізики Словацької академії наук та Дрогобицького державного педагогічного інституту ім. Івана Франка.

Обґрунтованість та достовірність одержаних результатів обумовлені детальним аналізом сучасних досліджень у напрямку дисертаційної роботи, використанням оригінальних алгоритмів і комп'ютерних програм, за допомогою яких одержані важливі результати при вирішенні поставлених задач, а також відповідністю результатів відомим експериментальним даним.

Публікації. Основні положення дисертаційної роботи опубліковано в 10 наукових працях, у тому числі в реферованих наукових опубліковано 7 статей, 3 з яких у виданнях, які індексуються базою даних Scopus та Web of Science, 4 у

фахових видання, Результати дисертації висвітлено в 3 тезах і матеріалах міжнародних наукових конференціях НАТО та семінарів.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, заключення, списку використаних джерел зі 128 найменувань. Робота викладена на 105 сторінках і включає 29 рисунків і 2 таблиці.

РОЗДІЛ 1

ХАРАКТЕРИСТИКИ МАЛОРОЗМІРНИХ І ПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ

1. 1. Класифікація нанооб'єктів

Оскільки у нанооб'єктів відносна кількість поверхневих атомів різко збільшується, то їх внесок у властивості цих об'єктів стає визначальним, зростаючи з подальшим зменшенням розмірів об'єкта. Саме це і є однією з причин прояви нових властивостей на нанорівні.

Іншою причиною зміни властивостей є те, що на цьому розмірному рівні починають вже виявлятися закони квантової механіки. Тобто найістотнішою і найважливішою властивістю наночастинок, основною відмінністю їх від мікро- і макрочастинок є поява у них принципово нових властивостей, які не виявляються при більших розмірах [54 - 56].

Існує багато різних способів класифікації нанооб'єктів. Згідно найпростішої з них всі нанооб'єкти поділяють на два великі класи – суцільні («зовнішні») і пористі («внутрішні») (Рис. 1). [56]

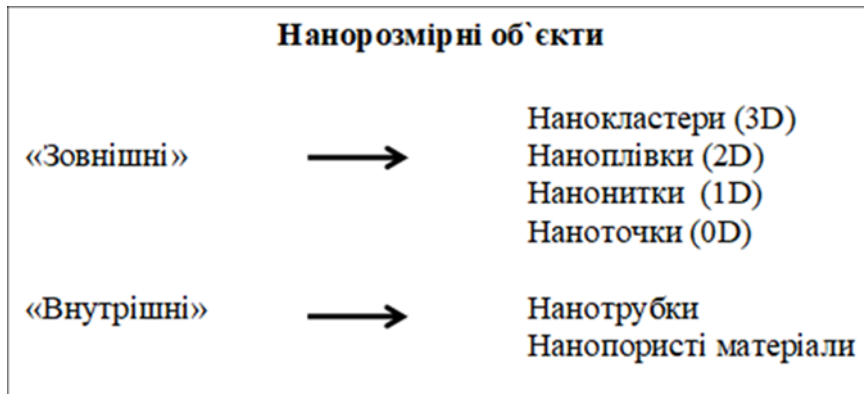


Рис. 1. Нанооб'єкти різної розмірності [56]

Зазвичай розглядаються два основних нанооб'єкти – наночастинка і нанопластинка, а також – нанодріт, нанотрубка, нанострижень, які об'єднуються загальним терміном «нановолокно» [56].

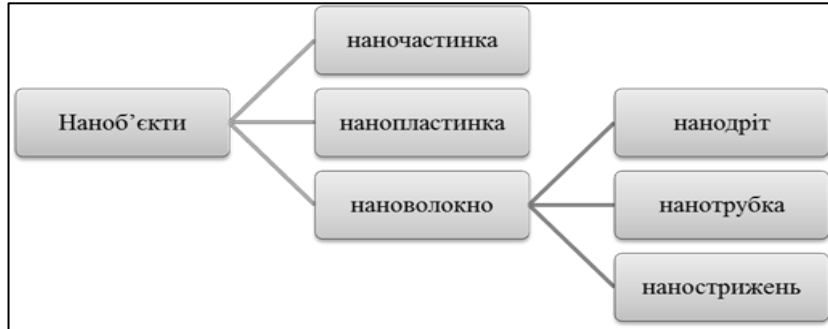


Рис. 2. Зв'язок між різними нанооб'єктами [56]

Одні з найбільш активно досліджуваних структур нанокластери складаються з атомів або відносно простих молекул. Оскільки властивості кластерів сильно залежать від їх розмірів, для них розроблена класифікація за розмірами (наприклад, Таблиця 1. [57])

Таблиця 1

Класифікація нанокластерів за розмірами

Число атомів у нанокластері	Діаметр, нм	Доля атомів на поверхні, (%)	Число внутрішніх шарів	Тип кластера
1	0,24-0,34	100	0	-
2	0,45-0,60	100	0	-
3-12	0,55-0,80	100	0	малий
13-100	0,8-2,0	92-63	1-3	середній
$10^2 - 10^4$	2-10	63-15	4-18	великий
$10^4 - 10^5$	10-30	15-2	>18	гігантський
$>10^6$	>30	<2	багато	голоїдна частинка

Виявилося, що форма нанокластерів істотно залежить від їх розмірів, особливо при невеликому числі атомів [57]. Результати експериментальних досліджень в поєднанні з теоретичними розрахунками показали наприклад, що нанокластери золота, що містять 13 і 14 атомів, мають плоску будову, у випадку 16 атомів – тривимірну структуру, а у випадку 20 – утворюють гранецентровану кубічну комірку, що нагадує структуру звичайного золота. Здавалося б, при подальшому збільшенні числа атомів ця структура повинна зберігатися. Однак частинка, що складається з 24 атомів золота, в газовій фазі має незвичайну форму (Наприклад, Рис. 3d). [57]

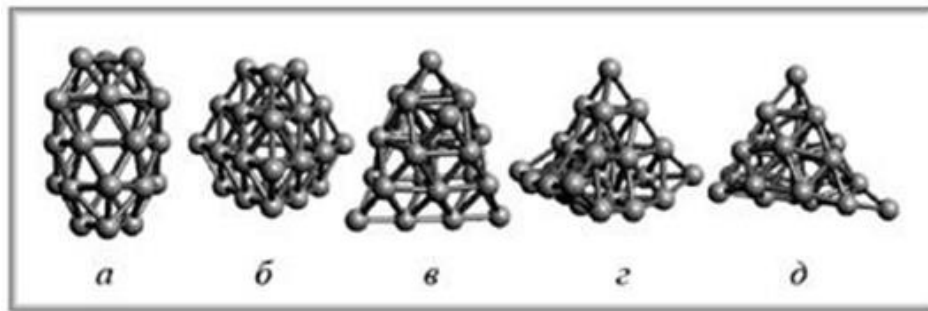


Рис. 3. Можливі структури нанокластера Au₂₄ [57]

Встановлено що в нанопроволоці електрони в поперечних напрямках локалізовані, а в поздовжньому – делокалізовані. Наразі створені нанопроволоки різних матеріалів (нікелю, золота, міді), напівпровідників (кремнію), діелектриків (оксиду кремнію). При повільній взаємодії парів кремнію з киснем в особливих умовах вдається отримати нанопроволоки оксиду кремнію, на яких висять утворення у форму кулі з кремнезему. Розмір такої кулі становить 20 нм. Дещо окремо стоять молекулярні нанопроволоки, прикладом яких є молекула ДНК (57). Невелика кількість неорганічних молекулярних нанопроволок становлять сульфідні або селенідні молибдену. Фрагмент структури одного з цих з'єднань наведено на рис.4. Завдяки наявності d-електронів в атомах молибдену і

перекривання частково заповнених d-орбіталей ця речовина проводить електричний струм [57].

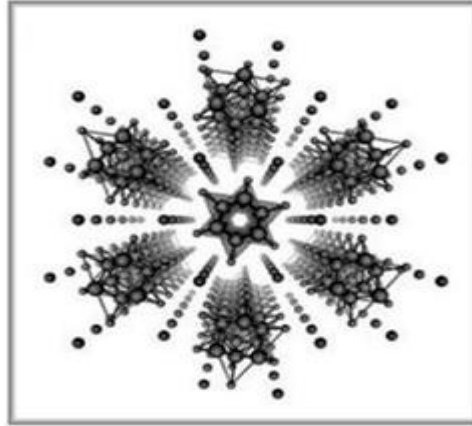


Рис. 4. Структура нанопроволоки селеніду молібдену, що складається з семи слабо взаємодіючих молекулярних кіл [57]

Напівпровідникові нанопроволоки подібно до звичайних напівпровідників можна отримати р- або n-типу. Вже зараз на основі нанодротів створені р-n-переходи унікально малого розміру. Висока міцність нановолокон робить можливим армування ними різних матеріалів, в тому числі полімерів, з метою збільшення їх жорсткості. А заміна традиційного вугільного анода в літій-іонних батареях сталевим анодом, покритим нанонитками кремнію, дозволила на порядок збільшити його ємність.

Прикладом двовимірних нанооб'єктів є наноплівки. Завдяки дуже малій товщині вони пропускають світло і непомітні для ока. Полімерні нанопокриття із полістиролу та інших полімерів захищають багато предметів, що використовуються в побуті, – екрани комп'ютерів, віконця стільникових телефонів, тощо.

Поодинокі нанокристали напівпровідників (наприклад, сульфід цинку ZnS або селеніду кадмію CdSe) розміром до 10-50 нм розглядають як квантові точки. Їх вважають нульвимірними нанооб'єктами. Такі нанооб'єкти містять від ста до ста тисяч атомів. При опроміненні квантового напівпровідника виникає пара

«електрон-дірка» (екситон), рух якої в квантовій точці є обмеженим в усіх напрямках. Завдяки цьому енергетичні рівні такого екситона дискретні. Переходячи із збудженого стану в основний, квантова точка випромінює світло, причому довжина хвилі залежить від розміру точки. Цю здатність використовують для розробки лазерів і дисплеїв нового покоління.

Існує два підходи до отримання наносистем з окремих атомів:

- перший: «знизу вгору» за розміром (маніпуляція окремих атомів або використання їх природного прагнення групуватися в кластерах, що є важливим при створенні наноматеріалів); такий метод характерний для хімічних методів синтезу наночастинок;
- другий: «згори вниз» за розміром (в основному це застосування і вдосконалення методів, розроблених у виробництві субмікронних електронних елементів і систем, в основі якого є дроблення частинок); такий метод характерний для отримання наночастинок фізичними методами [57]

Важлива роль у науці належить вуглецевим нанооб'єктам – фулеренам та вуглецевим нанотрубкам. Завдяки унікальним електронним, електромагнітним, тепловим, оптичним та механічним властивостям вони є перспективними матеріалами для багатьох галузей промисловості.

Вуглецеві нанотрубки [58 - 60] – своєрідні циліндричні молекули діаметром приблизно від половини нанометра і завдовжки до декількох мікрометрів. Одностінна вуглецева нанотрубка, що не містить дефектів, є згорнутою у вигляді циліндра стрічкою з упаковкою атомів по типу графіту.

У загальному випадку нанотрубки мають гвинтову вісь симетрії. Тоді говорять, що вони хіральні. Нехіральними виявляються нанотрубки, в яких вуглецеві шестикутники орієнтовані паралельно і перпендикулярно вісі циліндра відповідно.

При розгляданні нанотрубок впливають важливі властивості. По-перше, нанотрубки можуть бути одношарові і багатошарові, прямі і спіральні. По-друге,

нанотрубки виявилися дуже міцним матеріалом при розтягуванні і на згинанні. Під дією механічної напруги, що перевищує критичну, нанотрубки перебудовуються.

Нанотрубки мають широкий спектр електричних, магнітних, оптичних властивостей. Як показують результати експериментів і комп'ютерного моделювання, модуль Юнга одношарової нанотрубки досягає на порядок більше, ніж у сталі. Нанотрубки можуть виступати як інструмент дослідження. Незвичайні електричні властивості нанотрубок роблять їх одним із важливих матеріалів наноелектроніки. Розроблено вже декілька застосувань нанотрубок у комп'ютерній індустрії. Наприклад, створені прототипи тонких плоских дисплеїв, що працюють на матриці з нанотрубок.

Призначенням нанотрубок є створення композитів і макроволокон на полімерній основі: електродів і мембран паливних елементів, газопідводячих електродів літій-іонних хімічних джерел струму.

Із-за великої питомої поверхні і наявності незаповнених об'ємів вуглецеві нанотрубки мають підвищені сорбційні властивості. Вони здатні сорбувати значну кількість як газоподібної, так і рідкої речовини. Ця здатність приваблива для створення надмініатюрних сенсорів, здатних детектувати щонайменші домішки у навколишньому середовищі. Принцип їх дії заснований на зміні електронних характеристик нанотрубок при сорбції молекул певного сорту.

Багатошарові нанотрубки відрізняються від одношарових значно більш широкою різноманітністю форм і конфігурацій як у повздовжньому, так і в поперечному напрямку [61 - 63]. Ідеалізована поперечна структура нанотрубок, у якій відстань між сусідніми шарами близька до значення 0,34нм і не залежить від аксіальної координати, на практиці викривляється внаслідок дії сусідніх нанотрубок. Наявність дефектів призводить до викривлення прямолінійної форми нанотрубки.

Деякі нанотрубки є полімерами, які відрізняються будовою, мають різні електричні властивості. Залежність електричних властивостей нанотрубок від геометричних параметрів має бути передбачена на основі квантово-хімічних розрахунків. Було встановлено, що, нанотрубки це зв'язані ароматичні системи, в яких три з чотирьох валентних електронів кожного вуглецю утворюють локалізовані зв'язки, а четвертий бере участь в утворенні делокалізованої π -системи (як, наприклад, у бензолі). Ці π -електрони слабо пов'язані зі своїми атомами, тому саме вони можуть брати участь у перенесенні заряду. Висока (металева) провідність повинна з'явитися, якщо зайняті π -стани не відокремлені від вакантних π -станів. В іншому випадку нанотрубка це напівпровідник.

Вуглецеві нанотрубки проводять електрику при кімнатній температурі значно краще, ніж будь-який інший відомий матеріал. Вдалося отримати транзистор на базі напівпровідних нанотрубок із рухливістю носіїв майже на 25% вище, ніж у будь-якого з раніше відомих напівпровідникових матеріалів, і майже у 70 разів вище, ніж у кремнію.

Можливість отримання надпровідних кристалів, капсульованих у нанотрубки, дозволяє ізолювати їх від шкідливої дії оточуючого середовища, наприклад, від окислення, відкриваючи тим самим шлях до більш ефективного розвитку відповідних технологій.

Нанотрубка, яка знаходиться при температурах близько 1 К у контакті з двома надпровідними електродами, сама стає надпровідником. Цей ефект пов'язаний із тим, що куперівські електронні пари, що утворюються у надпровідних електродах, не розпадаються при проходженні через нанотрубку.

Такі властивості нанотрубки, як її малі розміри, які змінюються у значних межах в залежності від умов синтезу, електропровідність, механічна міцність, хімічна стабільність, дозволяють розглядати нанотрубки як основу майбутньої електроніки. Обчислювальним шляхом доведено, що введення в ідеальну структуру нанотрубки пари п'ятикутник–семикутник радикально змінює її

електронні властивості. Нанотрубка із введеним у неї таким дефектом може функціювати як гетероперехід метал-напівпровідник, який може бути основою напівпровідникового елемента унікально малих розмірів.

Корисні застосування можуть отримати нанотрубки при заповненні їх різними матеріалами [64 - 68]. При цьому нанотрубка може використовуватися як носій, заповнений матеріалом, так і в якості ізолюючої оболонки, яка обмежує даний матеріал від електричного контакту.

Вуглецеві каркасні структури це великі молекули, що складаються виключно з атомів вуглецю. Можна вважати, що вуглецеві структури це нова алотропна форма вуглецю [69,70]. Найвідомішою з таких структур є фулерен C_{60} . На початку 90-х років була розроблена методика отримання фулеренів у макроскопічних кількостях та були досліджені їх властивості [71 - 73].

У даний час відома четверта алотропна форма вуглецю, це фулерен (багатоатомна молекула вуглецю C_{60}) [74,75].

К числу малорозмірних структур відноситься також графен [76-80], який набуває все більшого практичного значення. Графен [76] це двовимірна модифікація вуглецю, утворена шаром атомів вуглецю товщиною в один атом, які знаходяться в sp^2 -гібридизації і з'єднані за допомогою σ - і π -зв'язків в гексагональну двовимірну кристалічну ґратку. Його можна представити як одну площину графіту, відокремлену від об'ємного кристала.

Основний з існуючих способів отримання графена в умовах лабораторії заснований на механічному роз'єднанні шарів графіту від високоорієнтованого графіту. Такий метод дозволяє отримувати найбільш якісні зразки з високою рухливістю носіїв заряду. Якість графена для електротранспортних вимірювань характеризується таким параметром, як рухливість носіїв заряду, який характеризує силу відклику носіїв струму на прикладене електричне поле. Двовимірний електронний газ в напівпровідникових гетероструктурах має рекордну рухливість при температурах нижче 1 К. Ця рухливість являє собою

один з основних параметрів, необхідних для створення швидкодіючих високочастотних транзисторів.

Завдяки сильним вуглецевим нековалентним зв'язкам графен інертний по відношенню до кислот і лугів при кімнатній температурі. Проте присутність певних хімічних сполук в атмосфері може призводити до легування графена, що знайшло застосування в рекордно чутливих сенсорах – детекторах окремих молекул. Кристалічна ґратка графена являє собою площину, що складається з шестикутних осередків, тобто є двовимірною гексагональною кристалічною решіткою. Якщо взяти сильно леговану підкладку кремнію з діелектриком, то її можна використовувати як зворотній затвор, за допомогою якого можна управляти концентрацією носіїв заряду в графені і змінювати його тип провідності.

1.2. Отримання багатофункціональних пористих матеріалів

Сучасні наукові дослідження та прикладні розробки вимагають все більшої кількості нанопористих структур для багатьох застосувань. Нині відомі такі застосування нанопористих матеріалів, серед іншого: фільтруючі плівки, цеоліти, нанопористі фольги з оксиду алюмінію [81], пористі полімерні/неорганічні композити [82], вуглецеві нанотрубки/полімерні композити [83] та створені швидкими важкими іонами полімерні фольги [84].

Вплив іонного випромінювання на полімери головним чином призводить до відриву багатьох електронів від їхніх атомів уздовж траєкторії енергетичного іона та в безпосередній близькості від нього («ядро треку іонів»). При цьому зруйновані хімічні зв'язки призводять до утворення дрібних фрагментів вихідних полімерних ланцюгів («розрив ланцюга»). Вивільнені електрони мішені летять майже перпендикулярно до траєкторії іона і віддають свою кінетичну енергію в безпосередній близькості від ядра треку, так званої «півтіні» (penumbra). Ці «δ-

електрони», що досягають півтіні, можуть або руйнувати полімер, або збуджувати атомні електрони, таким чином утворюючи полімерні радикальні фрагменти, які можуть далі йти на утворення полімерних поперечно-зшитих мереж (можливо, навіть комп'югованих вуглецевих систем з високою хімічною стабільністю). У багатьох випадках переважає деградація, яка впливає також з УФ-випромінювання [85 - 87]. Можна припустити, що ця зона має багато полімерних фрагментів, знаходиться під високим внутрішнім напруженням через геометричну невідповідність зв'язків, які утворилися спонтанно відразу після надзвичайно швидкої передачі енергії в цю зону. Щільність енергії, що виділяється δ -електронами, швидко зменшується з радіальною відстанню від центру треку, що означає радіальне зменшення щільності пошкодження. При перевищенні діапазону зазвичай ~ 100 нм або близько того, коли інтенсивність δ -променів стає незначною, півтінь, яка завжди виникає при формуванні іонного треку, поступово зливається з неопроміненим сусіднім масивним матеріалом. [88 - 90].

Промені швидких важких іонів (ШВІ), які діють на полімери, створюють лінійні сліди радіаційного пошкодження, так звані «приховані іонні треки» [41]. Під час опромінення ШВІ багато іонів потрапляє в матеріали з типовим потоком від $\sim 10^5$ см⁻² до $\sim 10^{10}$ см⁻². Нижня межа визначається технічними обмеженнями, а верхня межа впливає з практичних завдань. Надмірна щільність треків призводить, з одного боку, до карбонізації полімеру, а з іншого боку, до швидкого розпаду зразка в разі хімічного травлення.

Ушкоджені зони, що виробляються внаслідок іонного опромінювання, є областями з великим вільним об'ємом і з радіохімічними продуктами. Останні можуть бути видалені агресивними хімічними речовинами, залишаючи в твердому тілі прямі нанопори з високим співвідношенням сторін. Діаметр цих "протравлених іонних треків" можна збільшити за допомогою тривалого травлення. Покриті ферментами, ці нанопори можуть служити біосенсорами [91 - 95]. Завдання порівняти відгук треківих біосенсорів, виготовлених з різних

опромінених полімерних плівок (або багатьох трекових біосенсорів, вироблених в ідентичних умовах), призвело до питання про те, як оптимізувати весь набір таких сенсорів.

Іонно-індуковані трекові структури набувають необхідних властивостей шляхом використання відповідних методів хімічного травлення. Використовуючи різні травники та процедури травлення можна отримувати треки потрібної форми та необхідну дефектну структуру внутрішніх поверхонь треку.

Зі збільшенням радіуса швидкість травлення півтіні поступово наближається до швидкості об'ємного травлення. Оскільки немає різкого переходу між напівтінною та об'ємним режимом, цю перехідну зону іноді позначають як режим «гало», щоб відрізнити її від чистого об'ємного матеріалу. Диференціація структури іонних треків виявляє 3 зони – core, penumbra та bulk і була підтверджена в роботі [96], в якій було досліджено профілі витравлених треків у нанометровому діапазоні. Важливо, однак, зазначити, що вищезазначені посилання стосуються лише свіжопідготовлених та опромінених полімерних плівок (вік яких не перевищує кількох років).

Проходження іонних струмів через через трекову плівку дуже чутливе до структурних особливостей треків. Є багато шляхів для струму через нанопори в полімерній фользі, вибір яких регулюється принципом мінімуму енергії. Останній включає також взаємодію між сусідніми струмовими шляхами.

Виникають різні ефекти в процесі травлення полімерів [97]. Взагалі ефект травлення неопромінених полімерів та треків швидких важких іонів в багатьох випадках досить схожий один до одного. Відомі різні підходи, які дозволяють відрізнити ефект травлення первісної фольги від опроміненої:

- 1) У випадку першого записаного сигналу струму під час травлення: для старого матеріалу, провідність зразка встановлюється досить швидко, лише від часток секунди до кількох хвилин. Для свіжих зразків провідність зразка встановлюється приблизно через 1000 хвилин або більше.

2) Травлення опромінених полімерів дає у певних умовах конічні або воронкоподібні іонні треки. Завдяки різним витравленим трекам внутрішньої поверхні з обох сторін фольги, їхні поверхневі заряди відрізняються з обох боків, і ці треки демонструють випрямлення току. Напрямок цієї асиметрії струму однозначний: якщо травлення відбувається з більш щільної сторони, негативні струми, що проходять, завжди є більшими, ніж позитивні. Насправді, величину випрямлення струму можна розглядати як датчик, який характеризує будь-яку полімерну фольгу.

Важливе питання, чи можна розрізнити ефекти випрямлення первинної та опроміненої полімерної фольги під час або після травлення. Тоді як у першому випадку первинного травлення полімеру випрямлення виникає лише на останній фазі травлення, виправлення у випадку опроміненого полімеру проявляється значно раніше. Важливо звертати увагу на тип і особливості полімерної плівки, оскільки існує велика різноманітність таких плівок. Деякі з них обробляються коронним розрядом, деякі хімічними речовинами для додання нових властивостей одній або обом поверхням.

1. 3. Міграція наночастинок у пористих структурах

Багато твердих речовин у біології, медицині та техніці являють собою пористі матеріали, в які здатні проникати розчини домішок. Стосовно популяції пор, слід розрізняти, з одного боку, відкриті та закриті пори, а з іншого боку макроскопічні та наноскопічні пори. Відкриті пори доступні з поверхні за допомогою недифузійних процесів капілярної перколяції або мікрокапілярної дифузії [82], закриті пори, які не мають прямого зв'язку із зовнішнім світом, доступні лише за допомогою дифузії. Перехід від макроскопічних (де зберігається динаміка рідини та капілярність) до наноскопічних (де має місце нанофлюїдика) пор відбувається, коли радіус пори має величину близьку до довжини Дебая.

Крім загальних методів вимірювання пористості, існують також менш популярні підходи, які використовують адекватні розчини маркерів, які проникають у пори, і, таким чином, дають інформацію про середню доступну глибину пор і середній об'єм відкритих пор на глибині. Крім того, ці методи дозволяють визначити швидкість проникнення маркера (витягнуту з розподілу глибини маркера як функцію часу проникнення), що може дати підказку для залежних від глибини середніх площ поперечного перерізу пор і можливих центрів захоплення вздовж пор стінки (див., наприклад, більш ранні дослідження проникнення водних розчинів солі літію в полімери при температурі навколишнього середовища та при різних значеннях рН [98], а також проникнення гарячого рідкого літію від 770 до 1270 К у склополімерний вуглець [99]).

Вбудовані пенетранти можуть: а) просто залишатися без зв'язку в загальному вільному об'ємі пор (якщо стінки пор не заряджені та хімічно інертні), б) слабо зв'язуватися зі стінками пор (через кулонівське або ван-дер-ваальсове притягання, якщо вони достатньо близько до стінок пор (заряджених або нейтральних, відповідно), або с) міцно зв'язуються з поверхнею пор (шляхом утворення нових сполук за допомогою хімічних реакцій, якщо поверхня пор є хімічно реактивною). Залежно від спорідненості пенетранта можна виявити різну кінетику десорбції, коли заповнена пенетрантом матриця-господар згодом піддається впливу відповідного розчинника для повторного вимивання пенетранта. У випадку а) (відсутня взаємодія пенетрант-хазяїн) швидкість десорбції пропорційна кількості пенетранту, доступного в матриці, так що концентрація пенетранту в порах зменшується експоненціально з часом.

Порівняння перерізів десорбції Σ з різних пористих матеріалів показує, що десорбція маркерів Li або В із треків відбувається досить повільно порівняно з початковою десорбцією з інших досліджуваних матеріалів. Однак значення Σ десорбції з латентних треків приблизно співставні за величиною із значеннями Σ

других поперечних перерізів десорбції. Це може вказувати на те, що маркери зв'язані набагато міцніше з полімерними треками, ніж з порами C_{60} , можливо, через велику кількість радіаційно-індукованих центрів захоплення (радикали, висячі зв'язки тощо), до яких маркери мають значну спорідненість.

Основні труднощі у вдосконаленні параметрів трекового біосенсора пов'язані з тим, що процеси міграції та дифузії в нанопорах суттєво відрізняються від цих процесів у макрооб'ємах. Спроби дослідити особливості дифузії в нанопорах робилися ще в середині 20 століття. Нещодавно було встановлено, що ці особливості значною мірою зумовлені тим, що в нанопорах значна частина дифундуючих частинок взаємодіє з внутрішніми поверхнями нанопор. Саме ці взаємодії визначають особливості проходження потоків іонів у нанопорах, що може покращити параметри трекового біосенсора.

Висновки до розділу 1

1. У цьому Розділі описано типові особливості наноматеріалів. Трекові структури, які є предметом досліджень у дисертації, відносяться до нано-матеріалів. Тому важливо враховувати загальні властивості нано-матеріалів при дослідженні трекових структур.
2. В дисертації досліджуються також радіаційно-стимульовані процеси, які дозволяють передбачити структурні особливості треків, дефектні конфігурації на внутрішніх поверхнях треків в залежності від характеристик швидких іонів, які створюють треки. Показано, що за допомогою комп'ютерного експеримента можна досягти результатів, які набагато складніше одержати у звичайному лабораторному експерименті.
3. Формування нанотреку з необхідними структурними параметрами залежить не тільки від іонно-стимульованих процесів, а також від інших засобів обробки плівки, зокрема хімічного травлення.

4. Комп'ютерне моделювання проходження іонних потоків через нанотреки дозволяє отримати результати, які необхідно враховувати для покращення якості сучасних біосенсорів. Для вирішення цих завдань необхідна розробка нових алгоритмів та комп'ютерних програм відповідного рівня.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА СТВОРЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ НАНОТРЕКІВ

2.1. Радіаційно-стимульовані процеси створення треків

Отримання оптимальної трекової структури це найважливіший етап на шляху створення сучасного трекового біосенсора та вирішення інших задач з використанням треккових структур. В основному такі матеріали отримують шляхом бомбардування полімерних або різних неметалевих плівок швидкими іонами. Параметри треків, що виникають, залежать від характеру радіаційної взаємодії бомбардуючих іонів з мішенню. Якщо йдеться про полімерні плівки, внутрішні поверхні треків, що виникають, містять широкий спектр структурних дефектів, які визначають особливості проходження іонних потоків в треккових структурах і відповідно параметри майбутнього біосенсора.

Особливості структури треккових біосенсорів варіюються в залежності від поставлених для них практичних задач. Для кожного окремого випадку використання потрібні особливі структурні параметри. Використання стандартних методів одержання необхідних параметрів для таких приладів не завжди дає задовільні результати. Тому важливо розробити універсальну модель, яка б давала можливість проаналізувати різні параметри, а також співвідношення між ними та знайти оптимальніший варіант.

Відомо, що звичайні лабораторні експерименти мають високу вартість і займають багато часу. Крім того, не всі теорії можуть бути перевірені за допомогою реального експерименту. Існує потреба в альтернативних методах досліджень у галузі нанотехнологій. Таким методом є комп'ютерне моделювання та розробка відповідних комп'ютерних програм.

Ми застосували методи комп'ютерного моделювання для того, щоб визначити оптимальні умови іонного бомбардування для одержання необхідної

трекової структури і вивчення механізмів протікання іонних потоків у нанопорах для покращення експлуатаційних параметрів трєкових біосенсорів. Була створена комп'ютерна програма, яка дозволяла вирішувати поставлені задачі.

Ця програма реалізує два види молекулярної динаміки (класичний [36] і модифікований [37] варіанти). Програма забезпечує спостереження за щільністю потоку в циліндрі.

Характеристика програми.

Початкові параметри можна корегувати в процесі комп'ютерного експеримента:

Nat - кількість атомів в системі.

d - діаметр наноциліндру, що моделює трек.

m - маса іона (модельної частинки).

Rat - радіус сферичних модельних частинок (МЧ).

T - температура системи, яку вводимо згідно МД схеми [100 -102].

Використовуємо рівняння МД та умови, за якими рухаються МЧ. Задаємо умови первісного знаходження МЧ, їх руху, та зіткнень, у відповідності з законами збереження енергії та імпульсу.

Створюємо 3D-вікно для здійснення анімації.

Ініціалізація атомів:

Наноциліндр створюється з використанням МЧ.

Для несучого потоку визначаються випадкові початкові позиції МЧ.

Встановлюється відношення радіусів сторонніх домішок і МЧ несучого потоку.

В нашому випадку для рішення рівнянь руху використовуються алгоритм Верле [102]

Утворення радіаційних дефектів на внутрішній поверхні трека залежить від типу падаючих іонів та їх енергії. Стаціонарний розподіл енергії падаючих частинок може встановитися при довгострокових незмінних умовах

опромінювання. У кожному інтервалі енергетичного спектру цих частинок реалізуються відповідні механізми утворення дефектів. Остаточний вплив випромінювання визначається суперпозицією радіаційних ефектів, викликаних частинками в різних інтервалах їх енергетичного спектру. Для того, щоб виявити механізми радіаційного дефектоформування, необхідно з'ясувати механізми радіаційно-стимульованих процесів в різних інтервалах енергетичного спектру інцидентних частинок.

Були знайдені умови, які дозволяють отримувати іонно-індуковані треки із внутрішньою структурою, що забезпечує відповідне проходження несучого потоку через трек. З цією метою була використана програма, яка заснована на класичній МД схемі, для вивчення радіаційно-індукованих процесів в обраному діапазоні енергетичного спектру інцидентних частинок [103].

Наша програма, як інші програми. у молекулярній динаміці, має пляшкову шийку у своїй продуктивності. Тому було використано багатопоточність. Хоча це суттєво підвищує продуктивність, це не повністю вирішує проблему продуктивності обчислень. Особливо серйозні проблеми виникають при моделюванні багатосарової стінки треку, що дозволило вивчати вплив дефектної структури стінки («пенумбри») на проходження частинок через реальний трек [10].

2.2. Комп'ютерне моделювання треківих структур

Для вирішення задач, які виникають в процесі створення треківих структур, була використана модифікована молекулярна динаміка (ММД) [103]. Результати комп'ютерного експеримента дозволили виробити рекомендації для реального лабораторного експеримента і знайти шляхи впливу на формування дефектної структури внутрішніх поверхней треку. Відповідні результати передано експериментальним лабораторіям [104,105].

Щоб моделювати ефект атомних зіткнень в обраному інтервалі енергетичного спектру, в підході ММД використовується так звана «шокова функція» (ШФ) [106]. Ця функція визначає величину сили, яка діє на атоми мішені. Для моделювання імпульсів, що передаються атомам мішені при опроміненні, використовується також випадкова функція (ВФ) [106]. ВФ визначає, який атом обирається для удару із опроміненої множини, величину енергії удару із обраного енергетичного інтервалу та напрямок удару. У зв'язку із накладанням радіаційних ефектів, викликаних частинками з різних інтервалів енергетичного спектру, результат дії частинок обраного енергетичного діапазону, як правило, спотворюється. Саме тому, щоб оцінити роль різних механізмів радіаційного руйнування матеріалу, необхідно використання розробленого способу моделювання в різних інтервалах енергетичного спектру.

Таким чином, у реальному експерименті за допомогою моноенергетичного іонного пучка можна цілеспрямовано створювати певні дефектні структури. Ці результати можуть бути використані для вирішення різних задач в трековій електроніці [107-109]. Як було вже відмічено, властивості трекових пристроїв залежать від форми треків та дефектної і електронної структури їх внутрішніх поверхонь. В роботі показано, що необхідні властивості треків можна отримати за допомогою ММД підходу.

Застосований підхід полягає у тому, що можна визначити вплив випромінювання падаючих частинок в окремому діапазоні енергій (E_1, E_2) від загального енергетичного спектра. У цьому випадку, у разі опромінення іонами з масою m_{ion} передана енергія атомам мішені дорівнюватиме:

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{4m_{ion}M}{(m_{ion} + M)^2} \cdot E_{1,2} \quad , \quad (1)$$

де m_{ion} - маса іона, M – маса атома мішені, $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – передана енергія, яка відповідає енергії інцидентних частинок E_1 та E_2 .

Для моделювання впливу бомбардуючих частинок на атоми мішені використовується згадана вище випадкова функція (ВФ),

(Див. Розділ 2.1) яка у модифікованій програмі виконує три завдання:

1. визначає атом мішені, на який діє ШФ,
2. визначає значення енергії з інтервалу $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$,
3. визначає напрямок удару на обраний іон.

ВФ використовується в рамках алгоритма лінійного конгруентного генератора (ЛКГ), який видає послідовність псевдовипадкових чисел. Цей генератор є одним з найвідоміших алгоритмів генерації псевдовипадкових чисел, він легко реалізується і є швидким, тому що виконує арифметичні операції за двійковим модулем. Генератор визначається таким чином [110, 111]:

$$X_{(n+1)} = (aX_n + c) \pmod{m}, \quad (2)$$

де X_0 – початкове значення, $m = 232$, $a = 214013$, $c = 2531011$ (типові дані при генерації випадкових чисел у мові програмування C#).

У цій моделі передбачається, що число атомів, які одночасно піддаються ударам, пропорційно потужності дози, а число кроків пропорційно дозі опромінювання. Для визначення кінетичної енергії, яка передана атому мішені, було реалізовано масштабування сили ШФ. При моделюванні виходили з того, що існує мінімальна енергія, яка необхідна для переміщення атома мішені у міжвузля при пружному зіткненні (E_d). В цьому разі можна використати співвідношення:

$$\frac{(F_{SH}t)^2}{2M} = E_d \quad (3)$$

де t – тривалість дії ШФ, M – маса атома мішені, E_d - енергія зміщення.

Для визначення E_d у комп'ютерному експерименті поступово збільшуємо значення сили ШФ, доти атоми починають необоротно покидати свої вузли. Таке значення ШФ відповідає енергії зміщення $E_d \approx 25 - 30$ eV. Таким чином, можна

визначити інтервал дії ШФ, який відповідає енергетичному інтервалу (ϵ_1, ϵ_2) , та, відповідно (E_1, E_2) , як це визначено рівнянням (1). В методі МД рух атомів описується рівняннями руху класичної механіки із заданим потенціалом взаємодії [100 - 102]. Якщо система складається з N частинок, сила, що діє на i -ий атом, обчислюється як векторна сума сил, що діють з боку інших $N-1$ атомів. Тоді для i -того атома рівняння руху:

$$M \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = \sum_{i \neq j}^{N-1} \vec{F}(r_{ij}) , \quad (4)$$

$$\vec{F}(r_{ij}) = - \sum \frac{\partial U(\vec{r}_{ij})}{\partial x_i} , \quad (5)$$

де $\vec{r}_i(t)$ радіус-вектор i -ої частинки $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ - відстань між i та j частинками $\vec{F}(r_{ij})$ - сила, що діє на i атом з боку інших j атомів.

При використанні метода МД необхідно визначити оптимальний розмір мішені, встановити величину кроку інтегрування Δt , масштабування величин та обрати потенціал міжатомної взаємодії $U(r_{ij})$. Ключовим питанням при МД-моделюванні є вибір потенціала взаємодії між модельними частинками [101].

У випадку моделі, коли нас не цікавить кількісний результат, вибір потенціала не впливає істотно на результат комп'ютерного експеримента. Найпростіша взаємодія частинок забезпечується за допомогою введення парних сил. У цьому випадку, повну потенціальну енергію можна записати як суму всіх енергій U_{ij} між i та j атомами:

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j>i}^N U_{ij}(r_{ij}) , \quad (6)$$

Популярним парним потенціалом, що використовується при МД-моделюванні, є потенціал Ленарда-Джонса [101].

$$U(r_{ij}) = \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B}{r_{ij}^6}, \quad (7)$$

де А і В – константи.

Таблиця 2.1

Початкові значення параметрів потенціала

№	A ₁	B ₁	A ₂	B ₂
1	3,7*10 ⁻¹²	0,16*10 ⁻⁶	2,9*10 ⁻¹²	0,17*10 ⁻⁶
2	3,5*10 ⁻¹²	0,12*10 ⁻⁶	2,5*10 ⁻¹²	0,15*10 ⁻⁶
3	3,1*10 ⁻¹²	0,09*10 ⁻⁶	2,3*10 ⁻¹²	0,12*10 ⁻⁶

№	A ₄	B ₄	A ₅	B ₅
1	3.3*10 ⁻¹²	0.17*10 ⁻⁶	3,2*10 ⁻¹²	0,09*10 ⁻⁶
2	3.0*10 ⁻¹²	0.13*10 ⁻⁶	3,0*10 ⁻¹²	0,066*10 ⁻⁶
3	2.7*10 ⁻¹²	0.11*10 ⁻⁶	2,6*10 ⁻¹²	0,05*10 ⁻⁶

У Таблиці 2.1 введені позначення: A_i, B_j, A_iB_j – параметри потенціалів взаємодії атомів Н-Н, С-С, Н-С.

При виборі кроку інтегрування, зазвичай, прагнуть зробити його якомога більшим, але таким, щоб уникнути накопичення занадто великої похибки при інтегруванні. У той же час, крок повинен бути відповідним до шкали, за якою відбуваються зміни у модельній системі. Найчастіше крок інтегрування в аналогічних модельних розрахунках дорівнює 10⁻¹⁴ – 10⁻¹⁵ с. Далі проводиться серія експериментів, за результатами яких вибирається найбільш оптимальне значення з урахуванням фізичного сенсу досліджуваних явищ. У нас був крок інтегрування рівним 10⁻¹⁴ с.

2. 3. Модифіковані алгоритми МД

Для одержання рішень рівнянь руху розроблена велика кількість алгоритмів, наприклад, Ейлера, Верле, Рунге-Кутта [100]. У випадку МД-модельовання, як відмічалось вище, популярним є алгоритм Верле. Алгоритм передбачає подвійне інтегрування по швидкості і координаті на кожному кроці. Відповідно до алгоритму Верле, положення частинки і її швидкість на часовому кроці n визначаються рівняннями:

$$\vec{r}_i^n = \vec{r}_i^{n-1} + \Delta t \vec{v}_i^{n-1} + \frac{(\Delta t)^2}{2m} \vec{F}_i^{n-1} , \quad (8)$$

$$\vec{v}_i^n = \vec{v}_i^{n-1} + \frac{\Delta t}{2M} (\vec{F}_i^n + \vec{F}_i^{n-1}) , \quad (9)$$

де v - швидкість і атома, Δt - величина кроку інтегрування, n – номер кроку інтегрування.

У випадку модифікованої МД повна сила, що діє на і атом представлена у вигляді:

$$\vec{F}_i^n = - \sum \frac{\partial U(\vec{r}_{ij})}{\partial x_i} + \vec{F}_{SH} , \quad (10)$$

Виходячи з основних принципів об'єктно-орієнтованого програмування [102], модифікована програма МД, як звичайна класична МД, має декілька класів. Один з них обчислює положення і характеристики кожного атома за методом МД-модельовання з використанням алгоритму Верле. Розрахунки системи рівнянь руху, а також отримання випадкових значень введеної випадкової функції (ВФ) забезпечуються за допомогою класів та методів середовища .Net, а саме Math, Random та ін. Інший клас відповідає за рендеринг графічних результатів у режимі реального часу. Для простеження положення частинок та їх відображення на

екрані монітору використовуються методи графічного двигуна UnityEngine. Також за допомогою подібних методів встановлюються нові координати та напрямок руху атомів. Для масштабування параметрів у програмі введені відповідні коефіцієнти.

Для створення та редагування програми використовувалося середовище розробки Visual Studio. Код програми написано мовою C#.

Процес роботи програми візуалізували за допомогою графічного середовища Unity. Це дозволяє в кожний момент часу стежити за положенням частинок, що моделюються. Програма змінюється під час роботи залежно від поставлених завдань у комп'ютерних експериментах. Траєкторії руху частинок і всі фізичні характеристики розраховуються за допомогою створеного алгоритму, а не середовища Unity [6,7].

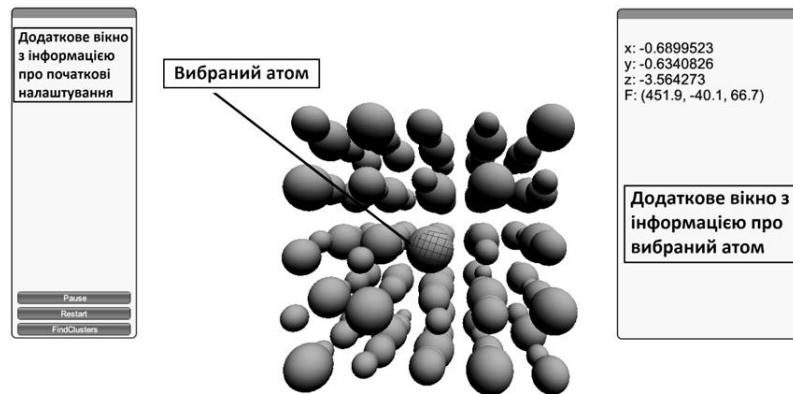


Рис. 5. Інтерфейс програми з фрагментом частинок

Великі за розміром атоми умовно відповідають чужородним частинкам [102]

Висновки до розділу 2.

1. Оскільки дефектна структура стінок треку визначає характер протікання речовини через трек, важливо передбачити вплив характеристик іонів, що імплантуються, на утворення структурних дефектів уздовж траєкторії швидкого

іона. Процеси взаємодії швидкого іона з речовиною успішно описуються методами молекулярної динаміки (МД). Однак для створення конкретних дефектів виявилися ефективними модифіковані методи молекулярної динаміки (ММД), у тому числі розроблені у цій дисертації.

2. Використані в дисертації модифікації МД зводяться до деякого перетворення застосованих алгоритмів, в одному випадку, виділення з енергетичного спектра інцидентних частинок конкретного інтервалу, і в іншому, до врахування можливості зміни потенціалів міжатомної взаємодії в процесі структурних перетворень. У цій роботі вперше запропонований другий варіант ММД.

3. Завдяки застосуванню другого варіанта ММД виявляється можливим здійснити комп'ютерне моделювання будь-яких структурних перетворень у матеріалах.

4. Зокрема, виникає можливість вдосконалення комп'ютерного моделювання радіаційно-стимульованих процесів та дослідження хімічного травлення матеріалів.

РОЗДІЛ 3. ОПИС МОДЕЛІ ТРЕКОВОГО БІОСЕНСОРА

3. 1. Трекові структури як основа біосенсора

У біосенсорах біологічні сенсорні елементи взаємодіють з речовиною, що досліджується. Сигнал, що утворюється в результаті взаємодії чутливого елемента з досліджуваною речовиною, потім перетворюється на сигнал, який можна виміряти та кількісно визначати через перетворювач. Система обробки сигналу посилює електричний сигнал і передає його в процесор даних. Розробка ефективних біосенсорів з високою функціональністю привела до значних досягнень у різних наукових галузях. Однак експериментальна конструкція біосенсорів стикається з труднощами, які в деяких випадках можна експериментально подолати за допомогою обчислювальних методів. Комп'ютерне моделювання може доповнювати або замінювати класичні експериментальні методи розробки біосенсорів. Наше дослідження спрямовано на розробку та вдосконалення треккових структур, які є основою комп'ютерної моделі треккового біосенсора.

Основою будь-якого треккового біосенсора є треккова структура, якою, в конкретному випадку, є полімерна плівка, опромінена швидкими важкими іонами. У результаті виникають приховані треки, про які вже говорилось. Змінюється структурний розлад уздовж треків, а також уся електронна поведінка матеріалу. Створена таким чином треккова структура допускає електроліти проникати скрізь полімер уздовж прихованого треку, утворюючи таким чином паралельні провідні нанопроводи між передньою та задньою сторонами фольга. Таким чином опромінені полімерні плівки можуть демонструвати електронні властивості, які імітують біоелектронні функціональні особливості, оскільки вони нагадують біологічні мембрани, які також містять паралельні нанопори, заповнені

електролітом. Вуглисті накопичення вздовж прихованих треків виступають перешкодою для плавного проходження іонного струму при низькочастотному, прямому або змінному струму. В результаті заряди можуть накопичуватися так, що їх електричне поле перевищує інтенсивність поля пробою. Таким чином спостерігаємо скачки струму.

Модельні частинки несучого потоку характеризуються зарядами, взаємодія яких описується в роботі екранованим кулонівським потенціалом. Циліндр певного діаметра і висоти обмежує простір, в якому можуть переміщатися МЧ (Рис. 6) [10]. Поступальний рух, який моделює дію зовнішнього поля, накладається на хаотичний рух МЧ у циліндрі. Модель передбачає збереження щільності МЧ і безперервний процес протікання частинок по треку [10].

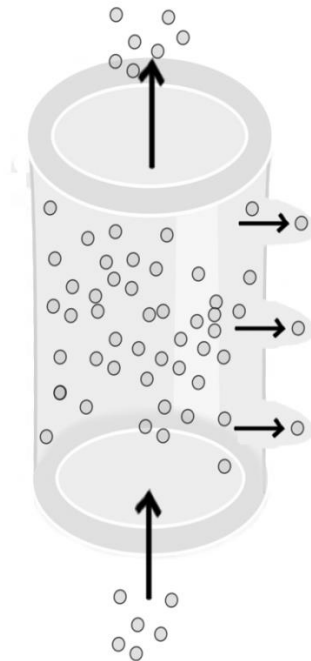


Рис. 6. Схематичне зображення моделі. Горизонтальними стрілками вказано напрямок проникнення іонів у потенціальні ями ЦА

Модель містить два види взаємодії: між самими МЧ, а також між МЧ і внутрішньою поверхнею наноциліндра. На внутрішній поверхні треку моделюються заряди, що імітують реальну структуру треку (іонізовані атоми,

розірвані зв'язки тощо). Крім того, на внутрішніх поверхнях моделюються центри адсорбції (ЦА). Вони діють як «дірки», через які МЧ може перетинати межу поверхні наноциліндра. У момент перетину поверхні треку модельною частинкою передбачається включення сили Гука ($F = -kx$), яка прагне виштовхнути іон назад у наноциліндр. Глибина потенційної ями ЦА визначається значенням коефіцієнта Гука.

Ті частинки, які взаємодіють з поверхнею під час проходження циліндричної пори, піддаються пружному розсіюванню на поверхні та захоплюються центрами адсорбції. Залежно від енергії адсорбції (глибини потенційних ям ЦА) мігруючі частинки проводять різний час в адсорбованому стані, що впливає на швидкість проходження іонів (потік частинок) через наноканали. За допомогою моделі отримано експоненціальну залежність середнього часу життя іонів у потенційній ямі ЦА (τ) від глибини ями (рис. 7) [10].

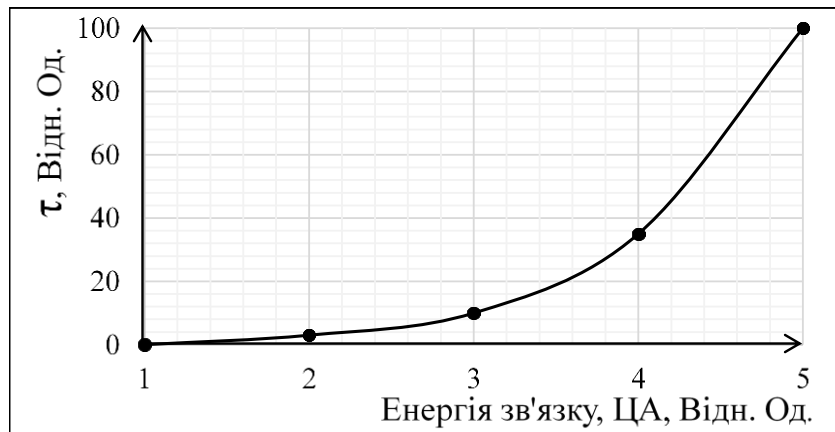


Рис. 7. Залежність часу знаходження МЧ в ЦА від глибини ЦА

3. 2. Дослідження комп'ютерної моделі трекового біосенсора

Як вже відмічалось, параметри трекового біосенсора залежать від форми треків, їх розмірів, атомної та електронної структури внутрішніх поверхонь [9-11].

Характер проходження іонних потоків у треках визначає якість функціонування трекового біосенсора. Як зазначається в [11], ця кінетика істотно залежить від центрів адсорбції на внутрішніх поверхнях треків. При їх рівномірному розподілі на поверхні потік іонів має омичний характер (Рис. 8). Цей варіант, є оптимальним для функціонування біосенсора.

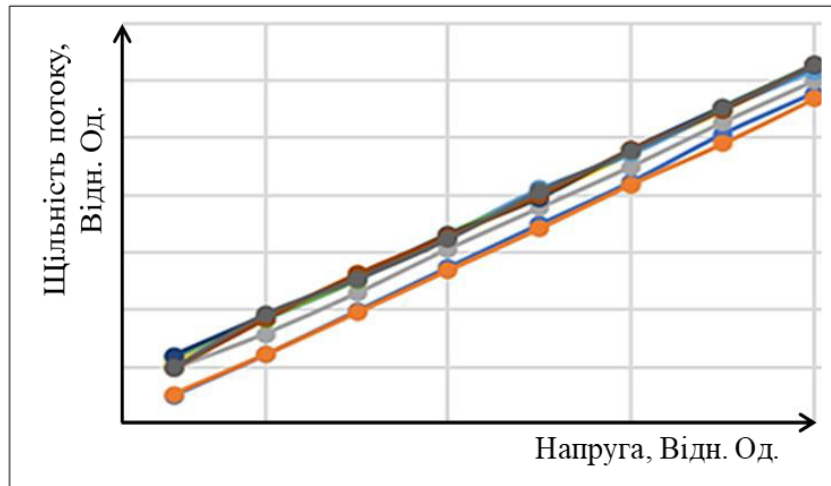


Рис. 8. Залежність густини струму модельних частинок від зовнішньої напруги. Різні криві відповідають різним значенням початкової зовнішньої напруги. Підвищення напруги протягом усіх комп'ютерних експериментів і «вимірювання» кінетики струму в усіх випадках проводили однаково

Практично неможливо забезпечити рівномірний розподіл центрів адсорбції на внутрішній поверхні треку під час створення треків шляхом бомбардування плівки швидкими іонами. Зазвичай, умови омичного струму не виконуються. Тоді маємо зовсім іншу кінетику несучого струму (Рис. 9,10).

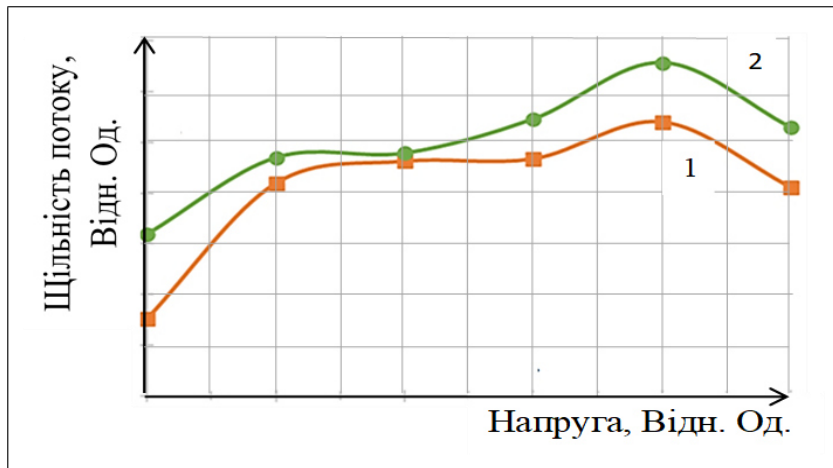


Рис. 9. Залежність густини струму модельних частинок від зовнішньої напруги. Лінійне зменшення щільності ЦА вздовж внутрішньої стінки треку. Криві відповідають різним значенням початкової зовнішньої напруги і різному розподілу ЦА на стінках треку. Підвищення напруги протягом усіх комп'ютерних експериментів і «вимірювання» кінетики струму в усіх випадках проводили однаково.

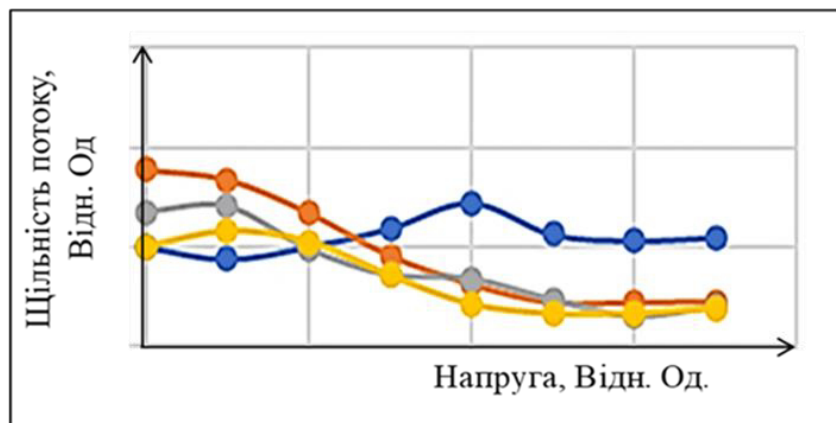


Рис. 10. Залежність густини струму модельних частинок від зовнішньої напруги. Випадкова зміна щільності ЦА вздовж внутрішньої стінки треку. Різні криві відповідають різним значенням початкової зовнішньої напруги і різному розподілу ЦА на стінках треку. Підвищення напруги протягом усіх комп'ютерних експериментів і «вимірювання» кінетики струму в усіх випадках проводили однаково

Комп'ютерне моделювання [88] дозволило отримати залежність глибини потенційної ями адсорбційного центру від його заряду. Виявилось, що навіть при умові рівномірного розподілу центрів адсорбції по внутрішній поверхні треку, залежність густини струму несучого потоку від величини заряду ЦА немонотонна (рис.11). Однак при їх нерівномірному розподілі ці залежності більш складні та непередбачувані (рис.12), що вкрай важливо враховувати при створенні біосенсора [112]. Важливим результатом є залежність впливу щільності струму модельних частинок на їх гальмування центрами адсорбції.

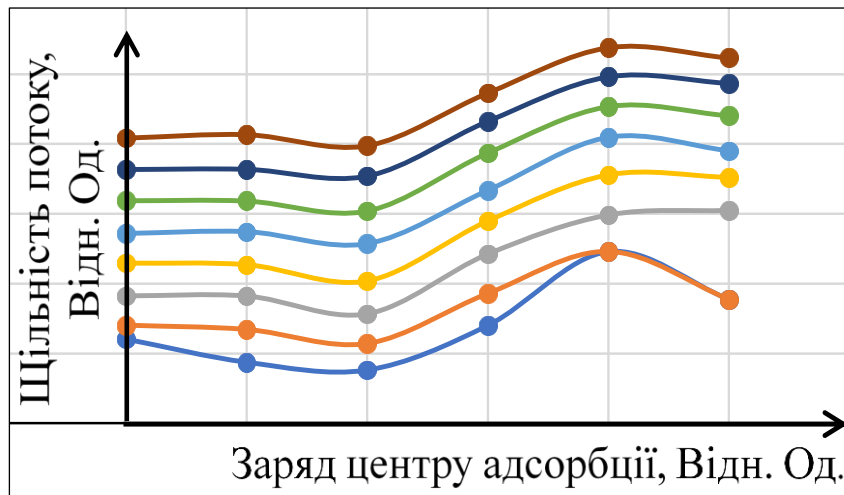


Рис.11. Залежність густини несучого потоку від величини заряду ЦА при умові рівномірного розподілу центрів адсорбції по внутрішній поверхні треку

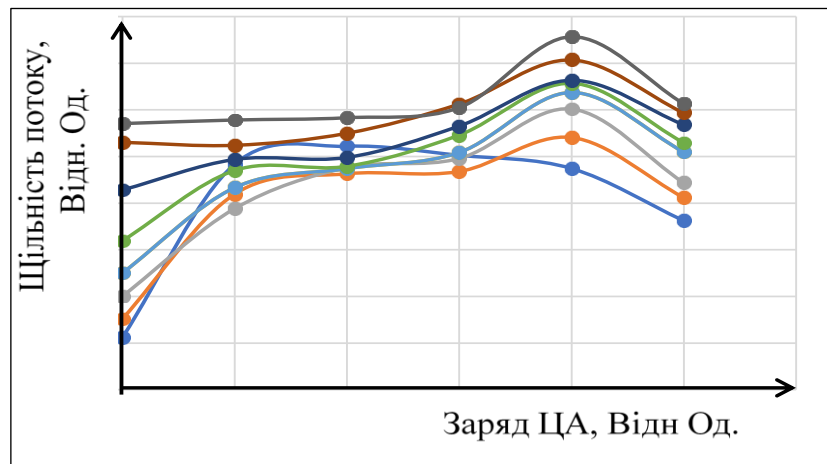


Рис. 12. Залежність густини струму несучого потоку від величини заряду ЦА при умові нерівномірного розподілу центрів адсорбції по поверхні треку

3. 3. Вплив діаметру треку на щільність несучого потоку

Важлива особливість міграції частинок в нанопорах полягає у взаємодії значної частини частинок, що дифундують, з внутрішньою поверхнею нанопор. Тому необхідно було з'ясувати в моделі, як доля частинок, що взаємодіють з поверхню, залежить від діаметра наноциліндра. Програма могла відстежувати проходження всіх частинок через наноциліндр і обчислювати долю частинок від загального потоку, що взаємодіє з поверхнею нанопори (N/N_0). На Рис. 13 показано долю іонів, які взаємодіють з поверхнею, відносно загальної кількості іонів у певний момент часу в залежності від діаметра наноциліндра. Видно, що зі збільшенням діаметра наноциліндра відношення N/N_0 зменшується, а зі зменшенням діаметра N/N_0 прагне до одиниці, тобто майже всі іони в останньому випадку взаємодіють з поверхню нанопори.[10]

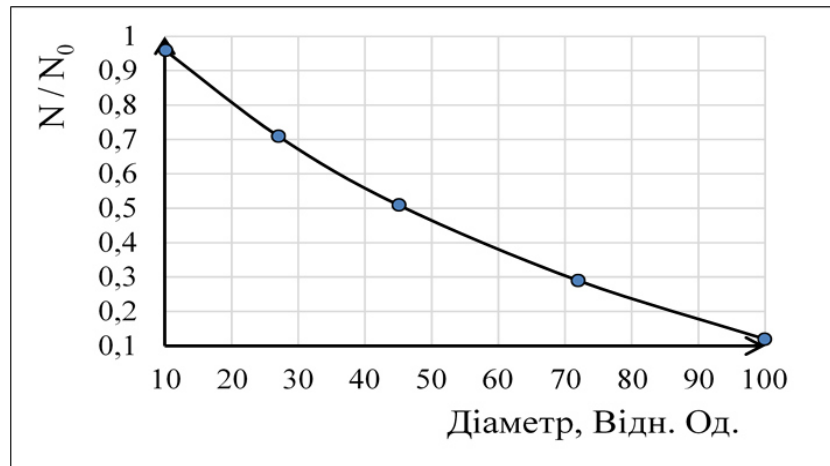


Рис. 13. Залежність долі МЧ, що взаємодіють з поверхнею треку від діаметра наночиліндра

На основі Рис.13 можна інтерпретувати Рис.14. При зменшенні діаметра наночиліндра спочатку спостерігається горизонтальна частина кривої, коли $N/N_0 \ll 1$. Нижня горизонтальна ділянка кривої відповідає умові $N/N_0 \approx 1$. Зменшення потоку між горизонтальними ділянками кривої відповідає поступовому зростанню відношення N/N_0 . Рис.13 і Рис.14 узгоджуються з експериментальною роботою [113]. Розроблена модель підтверджує наведене в Рис.13 пояснення залежності струму прилада від радіуса у треках біосенсора. Відношення N/N_0 значною мірою визначає характер залежності на Рис.14, хоча інші відіграють також свою роль залежно від реальних умов створення нанотреку та конкретного плівкового матеріалу.

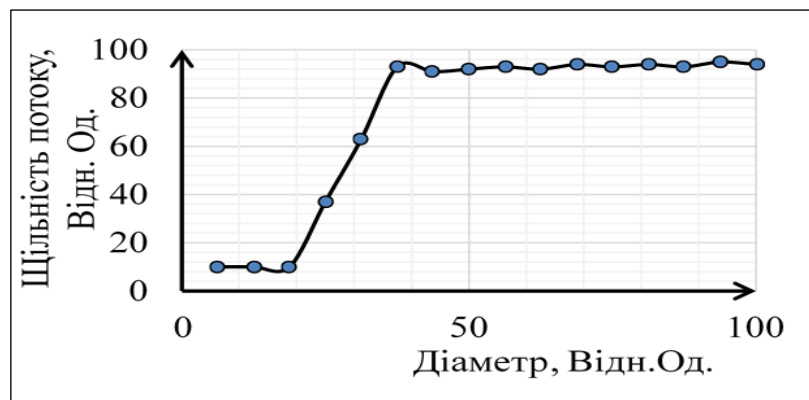


Рис. 14. Залежність іонного струму в наночиліндрі від його діаметра

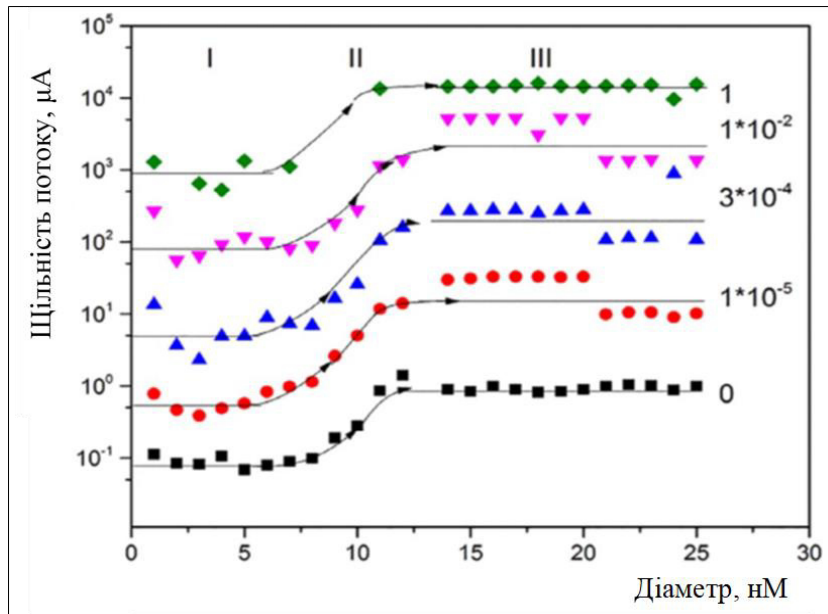


Рис. 15. Записаний струм датчика як функція радіуса датчика, біосенсор для різних концентрацій глюкози [10]

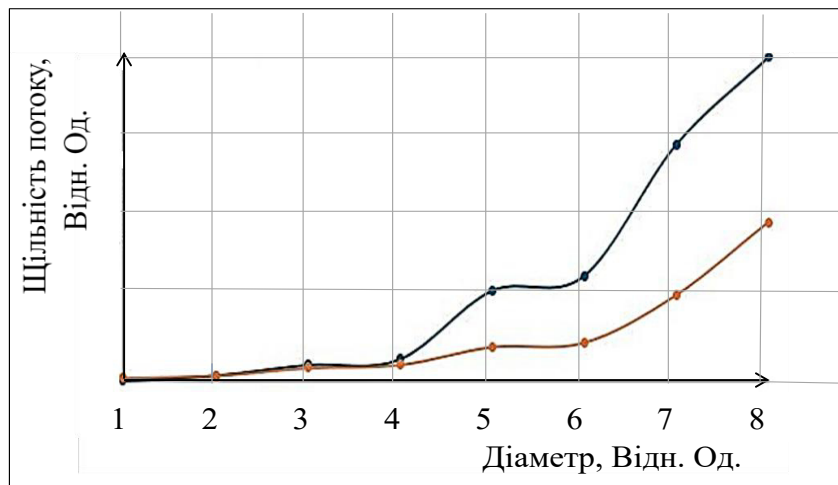


Рис. 16. Вплив заряду модельних частинок несучого потоку на залежність щільності потоку від діаметра трека. Нижня крива (червона) відповідає меншому значенню заряду.

Висновки до розділу 3

1. Проходження іонних потоків через треки визначає ефективність функціонування

трекового біосенсора. Особливості дифузії та міграції речовини в трековій структурі важливо враховувати при вирішенні багатьох практичних завдань не тільки в сенсорному приладобудуванні, а й у різних розділах медицини, біології та екології.

2. У цій роботі метод комп'ютерного моделювання використовувався для з'ясування особливостей проходження іонних рідин через циліндричні нанопори, які отримують шляхом імплантації швидких іонів тонкі діелектричні плівки.

3. Застосований метод дозволив одночасно простежити різні характеристики нанотреків, що утворюються у процесі іонного бомбардування. Звичайний лабораторний експеримент потребує тривалих та складних досліджень.

4. Встановлено, що особливості дифузії в нанопорах визначаються в основному взаємодією речовини, що проходить через трек, з дефектами внутрішніх поверхонь треків, зокрема з центрами адсорбції.

5. Встановлено характерну залежність щільності потоку, що проходить через трек, від діаметра треку. Отриманий результат добре узгоджується з експериментальними даними, отриманими в експериментальній роботі [10].

РОЗДІЛ 4

МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІЧНОГО ТРАВЛЕННЯ ІОННО-ІНДУКОВАНИХ ТРЕКІВ

4.1. Використання змінного потенціалу у методі ММД

У дисертації створена комп'ютерна модель для дослідження проходження іонних потоків через циліндричні нанопори, які імітують витравлені іонні треки в сучасних біосенсорах. Такі циліндричні нанопори створюються шляхом іонної імплантації тонких плівок. Але подальше хімічне травлення є необхідним етапом створення біосенсорного приладу.

Існує два шляхи впливу на дефектну структуру нанотреків. Перший підхід заснований на врахуванні механізмів взаємодії швидких іонів з матеріалом плівки під час формування треків. Другий підхід вимагає відповідного хімічного травлення зразків

Хімічне травлення відіграє важливу роль у створенні та дослідженні трекового біосенсора. Формування первинного треку вимагає дії певного травника, щоб запобігти загоєнню індукованого іонами разупорядкованого простору плівки. Травлення можна використовувати також для дослідження дефектної структури області, прилеглої до треку.

Для моделювання процесу хімічної обробки трекової області матеріалу використовувався модифікований метод молекулярної динаміки (ММД). В алгоритмі Верле (Див. рівняння (8), (9), (10) у Розділі 2. 3) була введена залежність параметрів потенціалу (Таблиця 2) від часу.

$$\vec{F}_i^n = - \sum \frac{\partial U(\vec{r}_{ij}, t)}{\partial x_i}, \quad (11)$$

$$U(r_{ij}) = \frac{A(t)}{r_{ij}^{12}} - \frac{B(t)}{r_{ij}^6}, \quad (12)$$

Відповідні часові зміни коефіцієнтів A і B відповідають збільшенню міжатомних відстаней та зменшенню пружності зв'язків, («розм'якшенню») решітки, що моделює процес травлення.

4.2. Мікроструктура стінки треку

Експериментально встановлено, що стінки нанотреку мають багат шарову структуру [114]. Однак докладна інформація про структуру стінок треку була відсутня. Тому спеціально було проведено комп'ютерні експерименти для з'ясування структури стін треку.

Таке дослідження було проведено шляхом комп'ютерного моделювання треку, заповненого речовиною, що проходить через трек. На даному етапі встановлено, що трекова стінка має приблизно тришарову структуру [96]. Перший шар, найближчий до осі треку, є найбільш упорядкованим, другий шар більше упорядкований (Penumbra) і, нарешті, зовнішній шар, який за структурою мало відрізняється від об'єму (рис. 17).

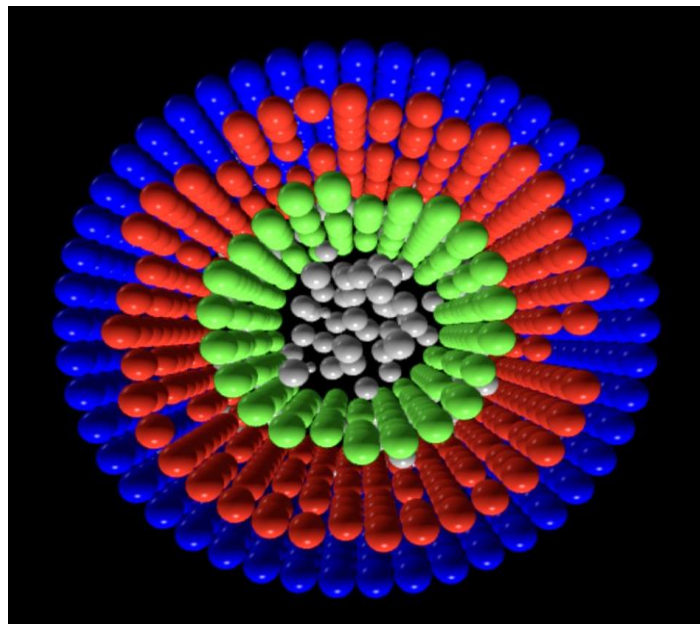


Рис. 17. Комп'ютерна модель тришарової стінки треку. Вид на трек зверху

Комп'ютерний експеримент показав, що енергетично найбільш вигідною структурою треку є наноциліндр з розпорядкованими декількома атомними шарами навколо порожнього ядра. Причому має місце певне співвідношення розпорядкованостей від шару до шару.

Хімічне травлення відіграє важливу роль у створенні та дослідженні трекового біосенсора [115 - 117]. Травлення можна використовувати також для дослідження дефектної структури області, прилеглої до треку. Таке дослідження було проведено за допомогою комп'ютерного моделювання треку, заповненого речовиною, що проходить через трек. Перший шар, найближчий до осі треку, який є найбільш разупорядкованим, в найбільшій мірі визначає характеристики біосенсора. Але і другий шар, більше упорядкований, (Penumbra) істотно впливає на проходження іонного потоку через трек, але не безпосередньо, а через параметри потенціалу взаємодії з іонами першого шару. Важливо підкреслити, що і зовнішній шар, який за структурою мало відрізняється від об'єму (рис. 17), відіграє важливу роль, коли мова йде про виявлення у біосенсорі дуже малих концентрацій забруднень.

У процесі хімічного травлення відбувається розрив хімічних зв'язків і переміщення атомів шляхом дифузії. Перемішування атомів характеризує процес травлення і водночас стабільність атомної конфігурації.

У процесі моделювання травлення було здійснено додаткове вдосконалення класичного метода МД, що полягає у «пом'якшенні» міжатомних потенціалів, що описують хімічні зв'язки. Таким чином частина атомів решітки поступово вивільняється зі своїх вузлів. На рис.18, 19 видно, як в результаті травлення модельні частинки переходять з одного у другий шар. Подальше травлення призводить до додаткового переміщення модельних частинок від ядра до зовнішніх шарів, а також до розупорядкування всіх шарів стінки треку. Таким чином, аналізуючи модель травлення, ми отримуємо інформацію про стійкість стінки треку і механізми травлення [84, 114].

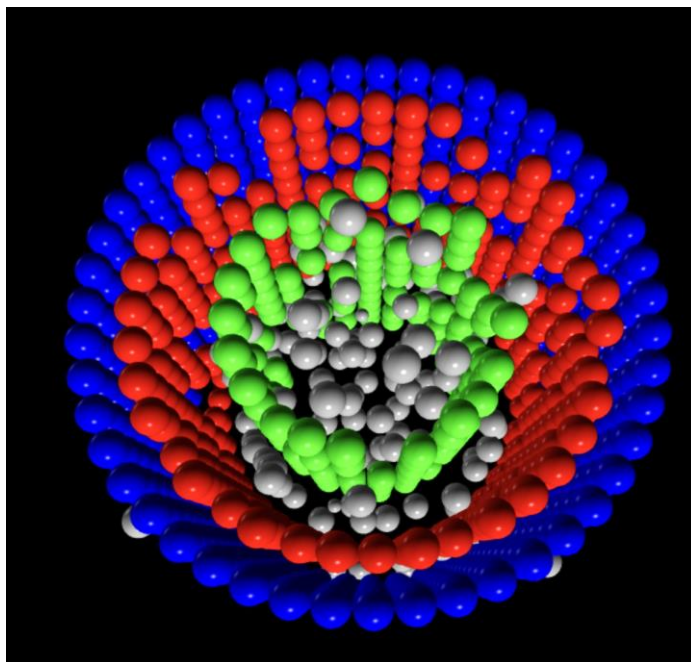


Рис. 18. Поступове переміщення модельних частинок у зовнішні шари у процесі травлення

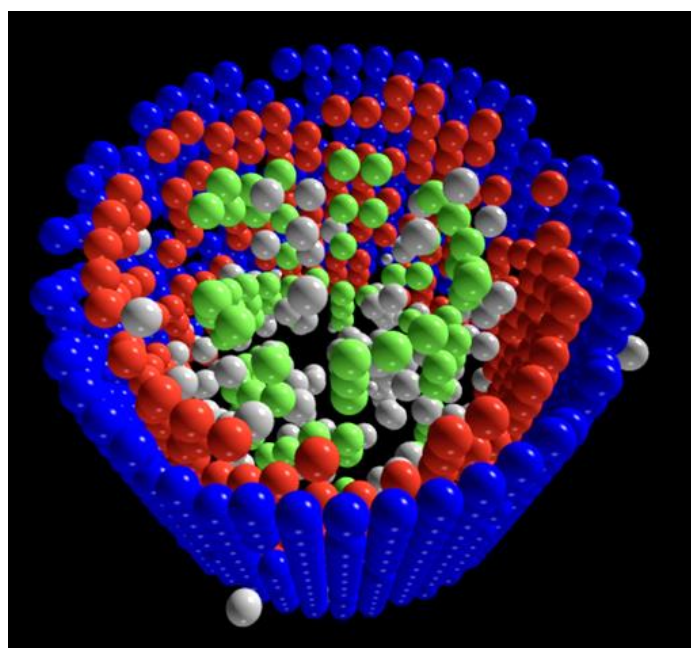


Рис. 19. Подальше переміщення модельних частинок у зовнішні шари у процесі травлення

Результати, які показано на Рис. 18,19, одержано шляхом поступової зміни

параметрів у Таблиці 2. Це стосується глибини потенційної ями та коефіцієнта пружності хімічного зв'язку. Програма змінювала з часом значення цих параметрів, і таким чином ініціювалася поступове разупорядкування (розм'якшення) решітки, що відповідає процесу травлення.

Висновки до розділу 4

1. Хімічне травлення це один з ефективних методів дослідження внутрішніх поверхонь нанотреків. Цей процес також можна вивчати за допомогою комп'ютерного моделювання, застосовуючи схему молекулярної динаміки. З цією метою була розроблена нова модифікація методу молекулярної динаміки.
2. Нова (друга) модифікація МД полягає в тому, що в ході обчислень в алгоритмі Верле потенціал взаємодії між атомами не вважається постійним. При будь-яких структурних перетвореннях атоми змінюють свої рівновісні позиції. Має місце те, що називають "розм'якшенням" матеріалу. Такі процеси відбуваються зокрема при хімічному травленні.
3. Ці дослідження привели до висновку, що найбільш ймовірною є трьохшарова структура стінок нанотрека. Виявилось, що важливу роль у проходженні речовини через нанотрек відіграє проміжний шар, т. з. «півтінь». Був зафіксований істотний вплив "півтіні" на кінетику протекаючої речовини, який передається через перший шар.

РОЗДІЛ 5. СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОТРЕКІВ

5.1. Вплив шкідливих «домішків» на щільність несучого потоку

В роботі продемонстрована можливість дослідження сенсорних характеристик треккових структур на основі розробленої комп'ютерної моделі. До складу потоку МЧ вводили певну фракцію «домішків». Це досягалося тим, що для деякої частини МЧ у потенціалі взаємодії між «домішками» та між «домішками» і МЧ несучого потоку змінювалась постійна екранування в екранованому кулонівському потенціалі. Потім знаходилась залежність потоку МЧ від концентрації «домішків».

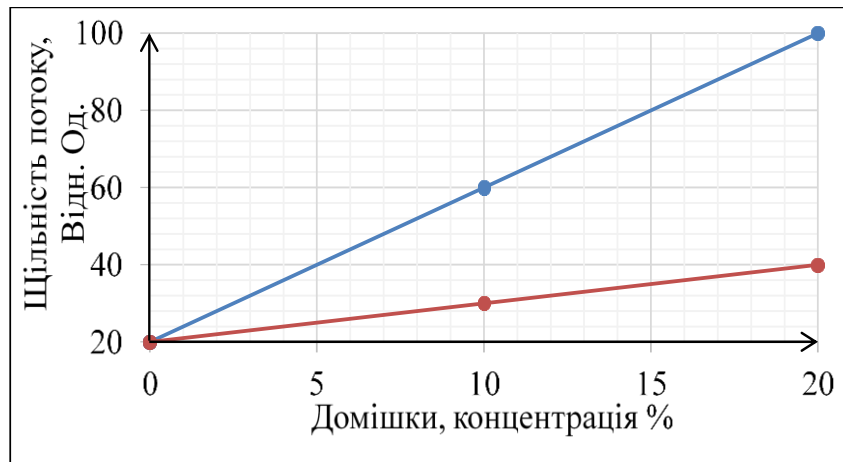


Рис. 20. Відносна зміна струму МЧ в наноциліндрі в залежності від концентрації «домішок». Червона лінія відповідає вищій початковій щільності несучого потоку

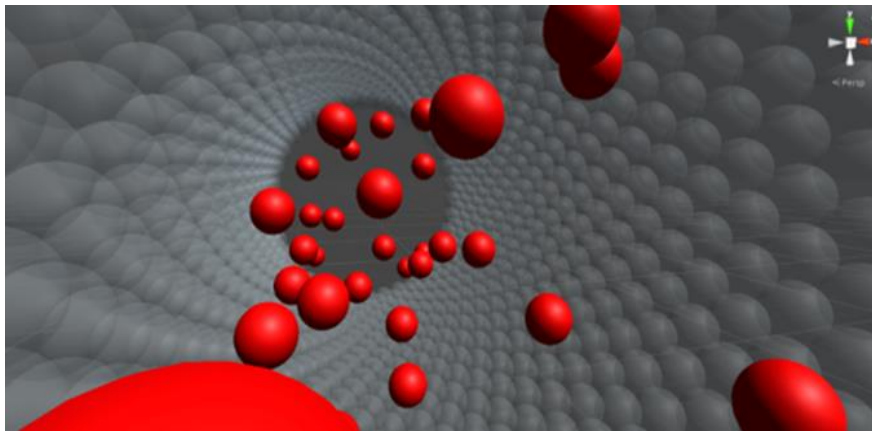


Рис. 21. Модельні частинки більшого розміру, які розглядаються як біозабруднювачі, додаються до несучого потоку частинок. На рисунку видно частинки з верхньої частини треку вздовж його осі

На Рис. 21 показаний випадок, коли забруднюючі частинки відрізняються від частинок несучого потоку розміром. Досліджується кінетика потоку через наноциліндр для різної кількості забруднюючих частинок.

У роботі [84] встановлено, що у випадку включення в потік модельних частинок однієї частинки, яка відрізняється від основного потоку тільки розмірами (назвемо її умовно «бактерією», Рис. 22), кінетика струму має різкий негативний пік. Часову залежність щільності іонного струму в нанотреку показано на Рис. 22.

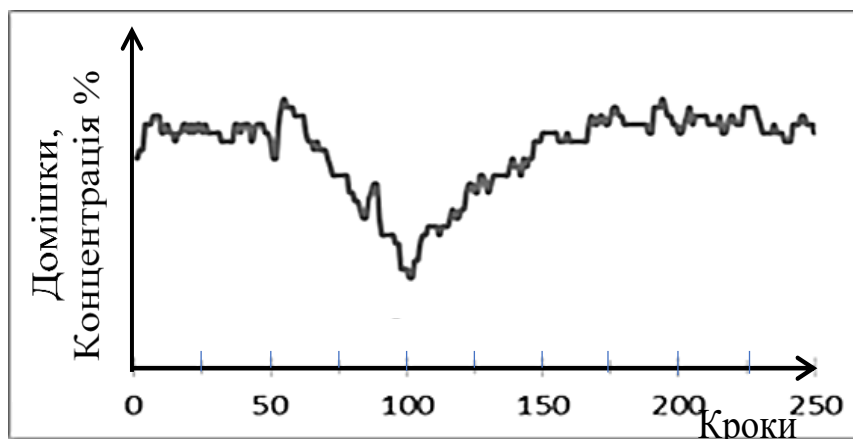


Рис. 22. Кінетика потоку модельних частинок за наявності однієї чужорідної частинки

Далі був проведений комп'ютерний експеримент із введенням «бактерій» у потік МЧ через певні проміжки часу (кількість кроків інтегрування). Був змінений час між моментами введення чергової «бактерії» в несучий потік частинок. Виявилось, що існує критичний інтервал часу (кількість кроків інтеграції), менший за який не всі «бактерії», що вже опинилися в потоці, фіксуються. Таким чином, стає можливим ввести поняття роздільної здатності сенсора. Важливо в процесі створення сенсора домогтися виявлення «бактерій» на початковій стадії їх появи. щоб прийняти необхідні дії перед накопиченням кількості бактерій, що відповідає «сенсорному кворуму» [118].

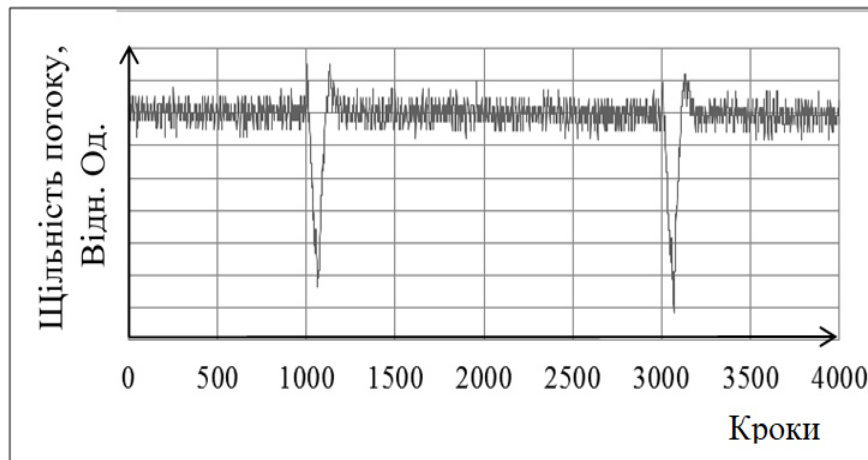


Рис. 23. Фіксація двох «бактерій», які увійшли у несучий потік з інтервалом понад 100 кроків

У разі інтервалу часу між послідовним внесенням двох «бактерій» менш ніж 100 кроків друга «бактерія» не завжди фіксувалася Рис 23. Зі зменшенням інтервалу часу ймовірність фіксації обох бактерій зменшується.

Далі був проведений комп'ютерний експеримент з введенням різної кількості «бактерій» в іонний потік з різними інтервалами між введенням наступних «бактерій» На Рис.24 бачимо, що всі 4 «бактерії» проявилися при

інтервалі між їх введенням більше 500 кроків, а на Рис. 25 всі 17 «бактерій» з'явилися при інтервалі 150 кроків або більше.

Як впливає з наведених комп'ютерних експериментів, механізм проходження іонних потоків через трекові структури залежить від взаємодії іонів несучого потоку з чужорідними домішками. Отримання оптимальних співвідношень у таких структурах важливо, зокрема, при виготовленні біосенсорних пристроїв на їх основі.

Наразі комп'ютерні моделі трекових структур, необхідні для вдосконалення сучасних біосенсорів, мало використовуються. Підхід, запропонований у дисертації, передбачає детальне урахування взаємодії іонних потоків і внутрішньої поверхні нанотреку. Цей підхід враховує вплив конструктивних особливостей внутрішньої поверхні треку на проходження іонних потоків через трек. В відомих підходах переважно використовують феноменологічне описання, яке не вказує на шляхи модифікації характеристик матеріалу, необхідного для вдосконалення пристрою.

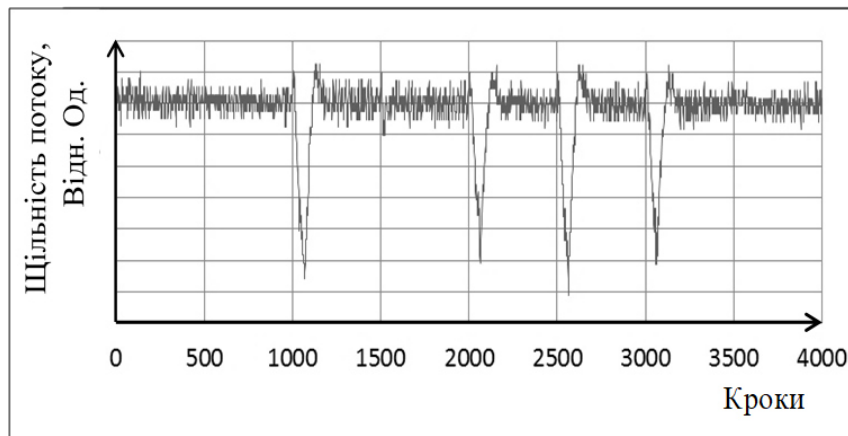


Рис. 24. Фіксація чотирьох «бактерій», які потрапили в несучий потік з інтервалом понад 500 кроків

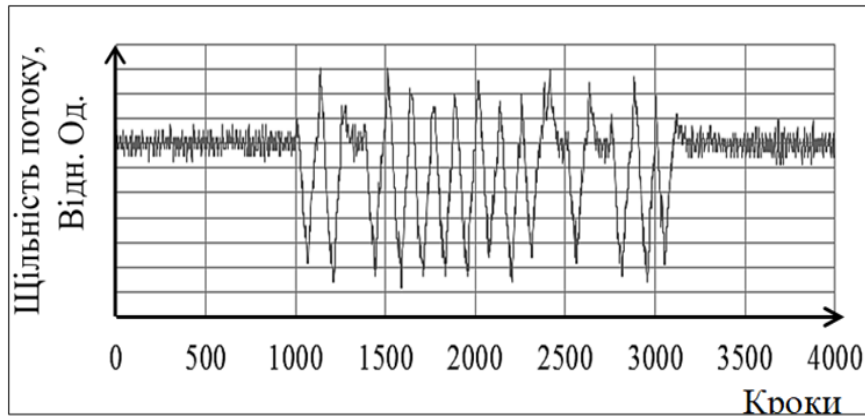


Рис. 25. Фіксація сімнадцяти «бактерій», які увійшли в несучий потік з інтервалом більше 100 кроків

Таким чином бачимо, що у разі реалізації механізму виявлення забруднень згідно описаній моделі, з'являється можливість введення характеристики роздільної здатності приладу. Це важливо у разі виявлення дуже малих концентрацій біозабруднень.

Таким чином встановлено, що взагалі міграція та дифузія в пористих матеріалах характеризуються специфічними закономірностями, які відрізняються від особливостей відповідних процесів у твердих тілах. Останні дослідження, зокрема одержані в дисертації, показали, що взаємодія мігруючих частинок зі стінками пор відіграє вирішальну роль у механізмах проходження наночастинок у таких матеріалах.

Особливі умови виникають під час міграції та дифузії заряджених частинок у штучних пористих матеріалах, а саме треккових матеріалах, які створюються під час іонної імплантації тонких плівок. Як вище показано, при створенні треків методом іонної імплантації внутрішні поверхні треків мають складну дефектну структуру та набір локальних центрів, які суттєво впливають на механізм руху частинок усередині треків. Важливу роль у цих процесах відіграють зарядові стани мігруючих частинок і локальні центри на стінках треку.

При створенні трекового біосенсора необхідно знати закономірності проходження іонних потоків через треки. Порушення цих закономірностей може привести до висновку про наявність певних домішок, які насправді відсутні. Оптимальні параметри трекової структури, на основі якої створено біосенсор, дають омічну залежність іонного струму через трек.

5.2. Механізм виявлення забруднень трековим сенсором

У дисертації досліджується можливий механізм виявлення різних типів забруднень у трекових датчиках. Комп'ютерний експеримент показав, що в найпростішому випадку трековий датчик дозволяє виявляти сторонні частинки, якщо хоча б один параметр (в цьому випадку розглядаємо заряд) сторонньої частки відрізняється від відповідного параметра модельної частинки в потоці носія [84]. Спостерігається відповідна зміна кінетики потоку носія. Ми провели детальне комп'ютерне моделювання механізму виявлення сторонньої частинки в потоці іонної рідини, що проходить через трековий датчик.

Було встановлено, що має місце збурюючий вплив сторонньої частинки на несучий потік. Використана методика, яка описана в [84]. Модельні частинки в потоці іонів мали заряд +1. Поетапно вводилася стороння частинка із зарядом +2, +3 і +4. У всіх випадках зміна звичайної кінетики струму (рис. 22) була однотипною, подібною до спостережуваної в [84] (рис.26). Проте діаметр ями (Δt) зростав пропорційно заряду сторонньої частинки (рис.27) і зменшувався зі збільшенням діаметра (рис.28).

На основі отриманих результатів комп'ютерного експерименту можна ввести поняття роздільної здатності сенсора (РЗС). Ця характеристика пристрою визначається часом життя відповідного негативного піку Δt . Оскільки $\Delta t \sim Z^*$, то зрозуміло, що РЗС датчика зменшується зі збільшенням заряду сторонньої частинки. На Рис. 14 - 16 видно характерну залежність щільності потоку від

діаметра для фіксованих зарядів модельних частинок. При зменшенні діаметра треку виникає область різкого зниження густини струму. На Рис. 28, 29 показані результати дослідження цієї області і виявлено, що нахил кривої в цій області визначається зарядами модельних частинок.

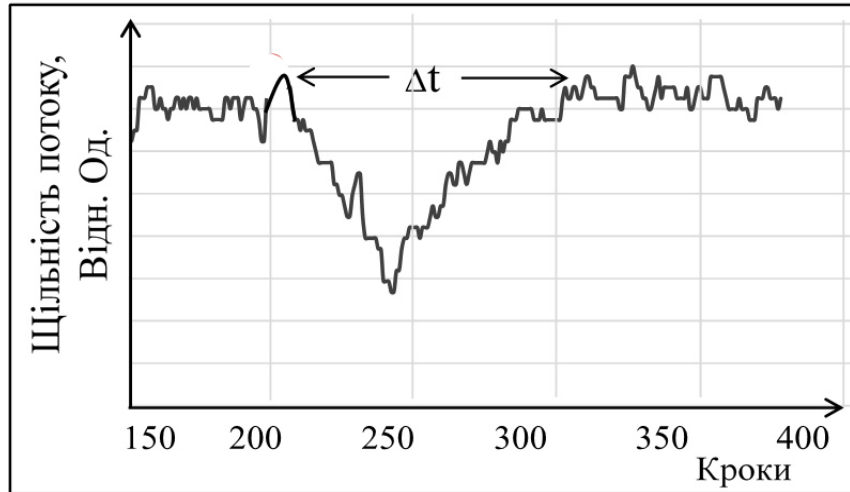


Рис. 26. Зображення на якому вказано час життя збуреного потоку Δt

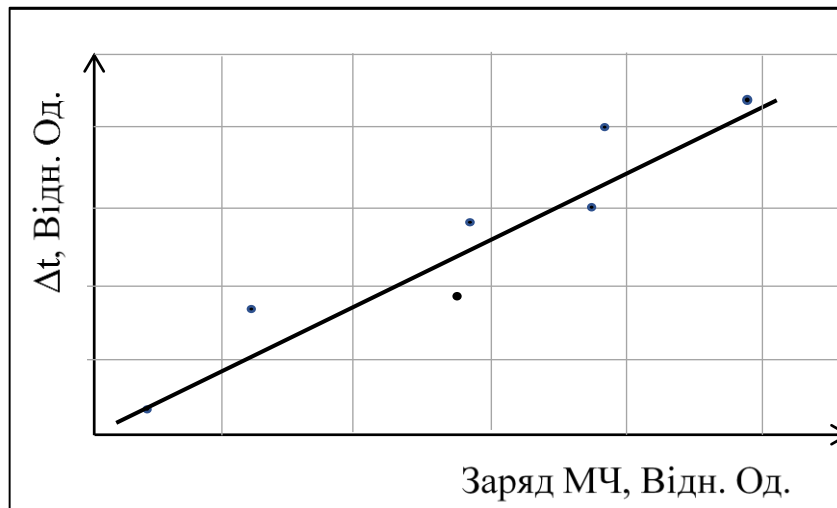


Рис. 27. Залежність часу життя збуреного потоку від заряду модельних частинок

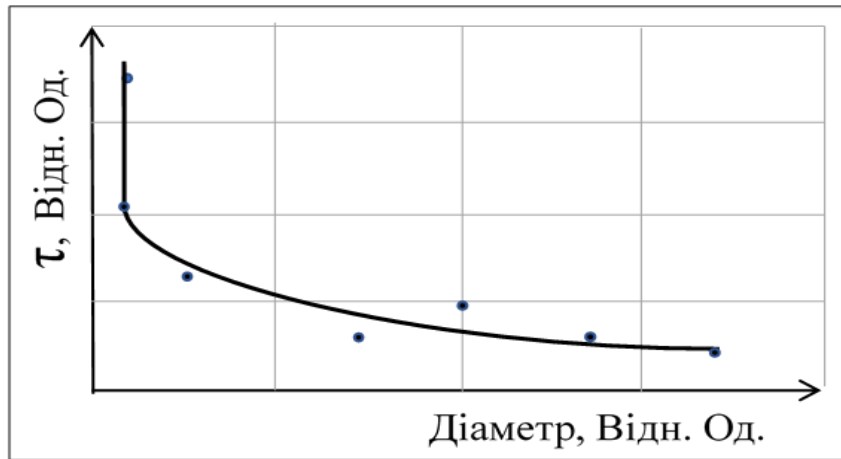


Рис. 28. Залежність часу життя збуреного потоку від діаметру треку

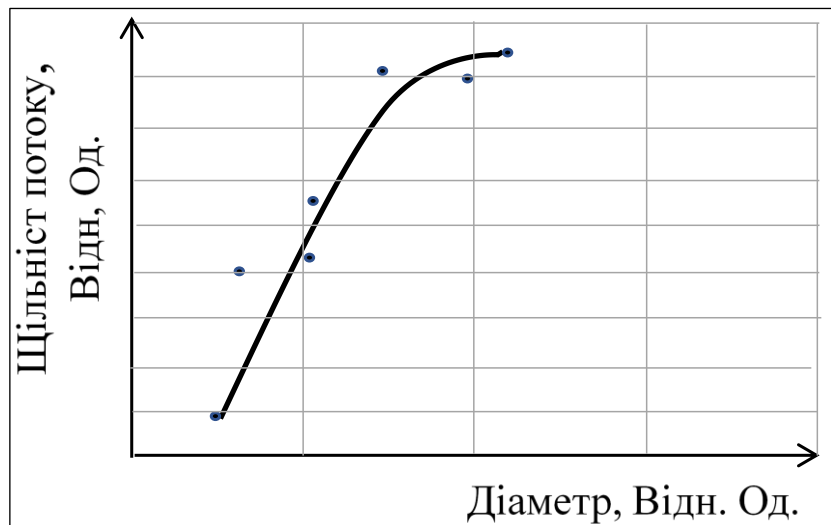


Рис. 29. Перевірка кінетики потоку в області спаду його щільності (див. Рис. 15)

Висновки до розділу 5

1. Встановлено можливість виявлення забруднень у рідких середовищах під час протікання чистих іонних рідин через нанопори. Ці результати є основою створення найпростішого сенсора.
2. Трекові матеріали дозволяють створювати сенсорні системи для виявлення

конкретного типу забруднюючих частинок, що відрізняються від частинок основного потоку однією характеристикою (розміром, зарядом, масою тощо). Проведено відповідні комп'ютерні експерименти.

3. Встановлено, що механізм виявлення чужорідної частинки зумовлений виникненням збудженої області в об'ємі іонного потоку, розміри якої залежать у разі від заряду (чи іншої характеристики) чужорідної частинки.

4. Можливість виявлення певного забруднення залежить від розмірів збудженої області та часу її життя. В свою чергу ці характеристики визначаються взаємодією чужеродних частинок з модельними частинками потоку. Ця модель дозволяє ввести поняття роздільної здатності приладу сенсора (РЗС), що важливо для детектування вкрай малих концентрацій біозабруднень

5. Встановлено, що вплив РЗС визначається різницею фізичних характеристик чужорідних частинок та модельних частинок основного потоку. В роботі досліджено варіанти відмінності розміру і заряду частинок.

ВИСНОВКИ

Результати, отримані в цій та суміжних роботах, показують, що навіть у найпростіших трекових датчиках (включаючи біосенсиори) якість пристрою залежить від великої кількості параметрів трекової структури. Крім того, між ними існують кореляційні зв'язки, що ускладнює вивчення ролі кожного параметра окремо. Тому проведення експериментальних досліджень у лабораторії викликає серйозні труднощі, які виявляється можливим подолати шляхом комп'ютерного моделювання. Але в цьому випадку виникають інші проблеми, які потребують вирішення. Використання класичної молекулярної динаміки у різних модифікаціях дає змогу отримати важливу інформацію про властивості трекових структур, зокрема про механізми міграції та дифузії в таких матеріалах.

В дисертаційній роботі розроблено новий підхід для дослідження та покращення трекових структур, що становлять основу для створення вдосконалених трекових біосенсорів. Для вирішення задач, поставлених у дисертації, використано метод комп'ютерного моделювання.

1. Комп'ютерне моделювання дозволяє оптимізувати характеристики трекової структури завдяки незалежній варіації параметрів.
2. Для вирішення завдань, поставлених у дисертації, розроблено нові алгоритми МД та відповідні комп'ютерні програми. Це комп'ютерне забезпечення може бути використане для вирішення ширшого кола завдань (в галузі радіаційної фізики та різних структурних перетворень у матеріалах).
3. З метою проведення запланованої роботи була використана модифікація класичного методу молекулярної динаміки. Схема розрахунків була вдосконалена таким чином, що виявилась можливість окремо розглядати дію кожного інтервалу енергетичного спектру інцидентних часток в процесі іонної імплантації плівок. Результати для одержання відповідних трекових структур передано експериментальній лабораторії Інституту фізики (Братіслава).

4. Одержані результати привели до виявлення радіаційно-індукованих «важких» кластерів, що пояснює карбонізацію у випадку іонного опромінення полімерів. Ці процеси необхідно враховувати при виготовленні трекових структур, які є основою для різних застосувань. Одержані результати дозволяють контролювати дефектну структуру треків, яка зокрема впливає на якість біосенсорів.
5. Для вирішення завдань, поставлених у дисертації, розроблено нові алгоритми МД та відповідні комп'ютерні програми. Це комп'ютерне забезпечення може бути використане для вирішення ширшого кола завдань (в галузі радіаційної фізики та різних структурних перетворень у матеріалах).
6. Створено комп'ютерну модель треку. Модель містить на стінках треку локальні центри, включаючи центри розсіяння, адсорбційні центри, і дозволяє зокрема досліджувати якість біосенсору в залежності від його геометричних параметрів.
7. На основі досліджень дифузії в треках встановлено, що специфіка міграційних процесів у пористих матеріалах обумовлена взаємодією мігруючих частинок з локальними центрами на внутрішніх стінках пор. Досліджено вплив дефектної структури на внутрішніх поверхнях треків на переміщення іонних потоків у треках.
8. Встановлено, що визначальний вплив на кінетику іонного потоку в треку мають центри адсорбції. Запропоновано модель центру адсорбції, згідно з якою частка потоку, що потрапила в потенційну яму центру адсорбції, виштовхується в об'єм треку силою Гука. Також проходження іонного потоку через трек залежить від просторового розташування центрів адсорбції на внутрішніх поверхнях треку.
9. Опис дефектної структури внутрішніх поверхонь треку здійснювалося також шляхом введення поняття "шорсткості" поверхні. В роботі досліджувався вплив цієї усередненої характеристики на кінетику потоку через трек.
10. Комп'ютерний експеримент показав, що при зменшенні діаметра треку при певному значенні діаметра призводить до різкого зниження щільності потоку.

З'ясувалося, що це відбувається тоді, коли відносна кількість частинок потоку, які взаємодіють із внутрішньою поверхнею треку, різко зростає.

11. В роботі досліджено проходження через трек іонних потоків, які містять чужорідні частинки. Запропоновано механізм зміни кінетики потоку через трек, коли у потік потрапляють забруднення. Встановлено, що відбувається своєрідна зміна кінетики потоку, залежно від відмінності фізичних характеристик частинок основного потоку та чужорідних частинок. Досліджено варіанти відмінності розмірів та зарядів частинок. Ці результати можуть бути основою простішого біосенсора.

12. Запропонований механізм виявлення забруднюючих елементів в іонному потоці, що проходить через трек, дозволяє ввести характеристику роздільної здатності приладу (в даному випадку сенсора). Ця характеристика є особливо важливою, якщо сенсор використовується для виявлення гранично малих біозабруднень.

13. Комп'ютерний експеримент показав, що кінетика іонного потоку через трек залежить від зарядового стану як частинок в іонному потоці, так і чужорідних частинок, а також локальних центрів на стінках треку.

14. Детальне вивчення комп'ютерної моделі треку дозволяє визначити відповідні технологічні умови виготовлення біосенсорів підвищеної якості, а також прогнозувати їх надійність і експлуатаційний ресурс.

15. Одержані результати можуть бути використано для вирішення практичних задач в галузях медицини, біології, екології та в інших напрямках.

ЗАКЛЮЧЕННЯ

Протягом довгого часу сфера біосенсорів швидко розширюється. Для вимірювання біологічних сигналів вони перетворюються майже на всі можливі фізичні чи хімічні параметри відносно складними способами. Біоіндуковані зміни ваги були визначені ультрачутливими приладами. Були використані біоіндуковані зміни оптичних параметрів, таких як частота, оптичне поглинання, розсіювання або поляризація. Використовуються зміни значень рН, а визначення змін електричних параметрів, таких як провідність і ємність, є звичним явищем. Також широко поширені електрохімічні підходи, такі як реалізовані, наприклад, так звані клітини Кларка, де визначення споживання кисню за характерним падінням потенціалу на робочому електроді використовується для вказівки, наприклад, на існування певної біомолекули [119]

У задачах, пов'язаних зі створенням біосенсорів, корисними виявились наноканали, які досліджувались у цій дисертації. Як вже підкреслювалось, велика внутрішня поверхня пористих матеріалів у порівнянні з їх зовнішньою поверхнею дозволяє осадити туди велику кількість реагуючих агентів (наприклад, ферментів), що підвищує інтенсивність відгуку сенсора. Невеликий об'єм окремих каналів дозволяє працювати з найменшими кількостями біорідин, що робить можливим дешевий і чутливий аналіз. Крім того, не існує ризику змішування рідин із сусідніх каналів, і навіть змішування двох рідин в одному наноканалі.

Зараз канали найчастіше закладаються у вигляді вузьких лінійних поглиблень у плоских поверхнях Це, наприклад, полімери або керамічні матеріали, в які біологічні рідини вбудовані капілярними силами. Так реалізуються складні двовимірні мікро- або нанофлюїдні схеми з приводами, які нагадують звичайні електронні схеми. Найбільш цікавими прикладами є так звані лабораторії на чипі, які зараз розробляються у світі. Хоча зараз капілярні канали

часто виробляються за допомогою неядерних методів, відіграють важливу роль ядерні методи, такі як розпилення іонним пучком через маски або мікропромінь. В дисертації розглядалися найпростіші канали (іонно – індуковані треки), які мають важливі структурні особливості, що були детально вивчені в роботі.

Враховуючи переваги пористих підкладок, перші сенсори (типу Clark) зараз почали комбінувати з нанопористими фольгами [120]. Тут великі (порівняно з геометричною поверхнею фольги) загальні поверхні паралельних витравлених доріжок у полімерних фольгах, опромінених швидкими важкими іонами, були покриті тонкими шарами золота. Таким чином вміст кисню, наприклад, в акваріумах або басейнах можна визначати шляхом зчитування потенціалу Au. Крім цього потенціометричного підходу (який можна перенести на амперметричний підхід, змусивши потенціал бути постійним за допомогою додавання чутливого струму), також були розроблені інші концепції використання таких нанопористих плівок для біосенсору.

На відміну від біосенсорів на основі іонних треків, використання іонних мікро- або нанопромінів для виробництва біосенсорів все ще знаходиться на початковій стадії. Перші дослідження були присвячені виведенню змін електронних властивостей полімерної фольги за допомогою високодозового опромінення мікропроменем протонів [121], і були розроблені концепції дизайну клітинних датчиків шляхом поєднання великих глибоких западин, створених мікропроменем, із вигравованими іонними треками в тонкій полімерній фользі [122]. Очікується, що глибокі западини будуть сприятливими для розміщення в них клітин, а також вони сприятимуть зменшенню потенціальної енергії клітини, так що біомолекули, що виділяються з них (тобто продукти метаболізму, сигнальні молекули для клітинної комунікації тощо) було зручніше дослідити. Таким чином, чекає ще велика робота зі створення різноманітних структурних конфігурацій для вирішення задач нанобіології.

Використання пористих (в тому числі трекових) матеріалів має широкі перспективи в напрямку біоімітації. Прикладом біоімітації є імітація випромінювання стрибків електричного струму від нейронів за допомогою стрибків струму, випромінюваних із латентних іонних треків після застосування досить високої напруги [123], а потім дозволу багатьом із цих стрибків взаємодіяти один з одним, таким чином створюючи прості штучні планарні мережі нейронного типу [124]. Подібним чином, біологічна інформація, отримана від певного трекового біосенсора, також може передаватися в імпульсній формі, як це зазвичай відбувається в живих організмах [125].

Подивимося на логіку прийняття рішень, яка є звичайною для всіх істот, що володіють нейронними мережами. У [127] було показано, що функціональні можливості, такі як логічне І - АБО рішення, також можуть бути легко реалізовані в трекових структурах [126,127,64], які можна розуміти як планарні штучні нейронні мережі, де іонні треки мають роль нейронів. Перетворення будь-якого біологічного сигналу в електричні потенціали є короткий додатковий етап.

Імітуючи нанопористу структуру яєчної шкаралупи, яка дозволяє дихати, але запобігає проникненню мікробів, мікропориста фольга з витравленими іонними треками була покрита наночастинками TiO_2 і згодом також показала стерилізуючий ефект [128]. У той час як помідори, які зберігалися в скляних посудинах, покритих комерційною PET (поліетилентерефталат, майлар) плівкою при температурі навколишнього середовища ($\sim 20^\circ\text{C}$), були помітно зіпсовані лише через два дні, їх можна було зберігати відносно свіжими приблизно через 10 днів у герметично закритих посудинах. вкриті PET-фольгою, Можна не тільки випередити біологічні стратегії для ядерних трекових технологій, але й навпаки. Також здається можливим перейти до стратегій, розроблених для ядерної науки (як, наприклад, у ядерній електроніці) до біотехнології, зокрема до біосенсору. Особливо це може стосуватися методів випадковості (та/або запобігання випадковості), які сьогодні є звичним явищем у всіх видах ядерної діяльності, і які

можуть призвести до вдосконалення біотехнології. У цьому випадку два сигнали, виміряні незалежно один від одного, але описують той самий біологічний ефект, повинні бути порівняні один з одним (наприклад, заряди, виділені з ферментів, що реагують з їхніми аналітами, і концентрації відповідних продуктів ферментативної реакції цього аналіту). Сигнали, які з'являються одночасно з обома методами, будуть прийняті, тоді як інші будуть відхилені. Так можливо підвищити ефективність біосенсорів на кілька порядків.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Fink D. Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers. *Springer Series in Materials Science*. Berlin: Heidelberg. 2004. P. 406. URL: <https://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-07326-1> (date of access: 08.08.2024).
2. Ennis J., Anderson J. L. Boundary Effects on Electrophoretic Motion of Spherical Particles for Thick Double Layers and Low Zeta Potential. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1997. Vol. 185. № 2. P. 497-514. URL: <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4596> (date of access: 08.08.2024).
3. Hui Liu, Shizhi Qian, Haim H. Bau. The Effect of Translocation Cylindrical Particles on the Ionic Current through a Nanopore. *Biophysical Journal*. 2007. Vol. 92. P. 1164-1177. URL: <https://doi.org/10.1529/biophysj.106.089268> (date of access: 08.08.2024).
4. Jyh-Ping Hsu, I-Fan Ko, Shiojenn Tseng. Importance of Boundary Effect on the Diffusiophoretic Behavior of a Charged Particle in an Electrolyte Medium. *The Journal Phys. Chem*. 2012. Vol. 116 (7). P. 4455-4464. URL: <https://doi.org/10.1021/jp210927k> (date of access: 08.08.2024).
5. Yooprasertchuti K., Dechadilok P. Relaxation Effect on Intra-pore Diffusivities of Highly Charged Colloidal Particles Confined in Porous Membranes. *Transport in Porous Media*. 2018. Vol. 123 (2) P. 341-366. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11242-018-1046-x> (date of access: 08.08.2024).
6. C# Guide - .NET managed language. *Microsoft Learn: Build skills that open doors in your career*. URL: <https://learn.microsoft.com/en-us/dotnet/csharp/> (date of access: 08.08.2024).
7. Visual Studio: IDE and Code Editor for Software Developers and Teams. Visual Studio. URL: <https://visualstudio.microsoft.com> (date of access: 08.08.2024).
8. Glucose determination using a re-usable enzyme-modified ion track membrane

/ D. Fink et al. *Biosens Bioelectronics*. 2009. Vol. 24. P. 2702–2706.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2008.12.001> (date of access: 08.08.2024).

9. Effects of UV irradiation and thermal annealing on LiCl derivatives encapsulation in porous PET membranes coated with a thin Au film / J. Vacik et al. *Radiation Effects and Defects in Solids. Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*. 2022. Vol. 177. P. 112-123. URL: <https://doi.org/10.1080/10420150.2022.2049786> (date of access: 08.08.2024).

10. Simulation of the Passage of Ion Flows Through Nanotracks / I. I. Donchev et al. *International Journal of Advanced Computer Technology*. 2020. Vol. 9. № 2. P. 1–4. URL: <https://ijact.org/index.php/ijact/issue/view/46> (date of access: 08.08.2024).

11. Monosik R., Stredansky M., Sturdik E. Biosensors – classification, characterization and new trends. *Acta Chimica Slovakia*. 2012. Vol. 5(1). P. 109–120 URL: <https://doi.org/10.2478/v10188-012-0017-z> (date of access: 08.08.2024).

12. Hughes W. S. The potential difference between glass and electrolytes in contact with the glass. *Journal of American Chemical Society*. 1922. Vol. 44. P. 2860–2867. URL: <https://doi.org/10.1021/ja01433a021> (date of access: 08.08.2024).

13. Yi-Chen Ethan Li, I-Chi Lee. The current trends of biosensors in tissue engineering. *Biosensors*. 2020. Vol. 10 (88). P. 1–22. URL: <https://doi.org/10.3390/bios10080088> (date of access: 08.08.2024).

14. Fink D., Muñoz H. G., Alfonta L. Ion track-based urea sensing *Sensors and Actuators B*. 2011. Vol. 156. P. 467–470. URL: <http://dx.doi.org/10.016/j.snb.2011.04.054> (date of access: 08.08.2024).

15. Multiparametric electronic devices based on nuclear tracks / D. Fink et al. *Radiation Measurements*. 2008. Vol. 43. P. 546-551. URL: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2008.03.034> (date of access: 08.08.2024).

16. Allen M. P. Introduction to molecular dynamics simulation. *Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins: Lecture Notes. John von Neumann Institute for Computing, Julich, NIC Series*. 2004. Vol. 23. P. 1–28.

URL: <https://dasher.wustl.edu/chem430/readings/md-intro-2.pdf> (date of access: 08.08.2024).

17. Ion track etching revisited: II. Electronic properties of aged tracks in polymers / D. Fink et al. *Radiation Effects and Defects in Solids. Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*. 2018. Vol. 173. № 1–2. P. 148–164.

URL: <https://doi.org/10.1080/10420150.2018.1442454> (date of access: 08.08.2024).

18. Simulation of track structures as the basis of biosensors / I. Donchev et al. *Acta Carpathica*. 2023. Vol. 1. № 39. P. 66–72. URL: <https://doi.org/10.32782/2450-8640.2023.1.8> (date of access: 08.08.2024).

19. In-vitro suppression of two different stop codons/ Eden Ozer et al. *Biotechnol. Bioengineer.* 2017. Vol. 114, P. 1065-1073. Highlighted as an Editor's Choice and features as a cover page of issue 114(5).

URL: <https://doi.org/10.1002/bit.2626>

20. Thevenot D. R., Toth K., Durst R. A., Wilson G. S. Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. *Pure Appl. Chem.* 1999. Vol. 71. P. 2333–2348. URL: <http://dx.doi.org/10.1351/pac199971122333> (date of access: 08.08.2024).

21. Pearson J. E., Gill A., Vadgama P. Analytical aspects of biosensors. *Ann. Clin. Biochem.* 2000. Vol. 37. P. 119–145. URL: <https://doi.org/10.1258/0004563001899131> (date of access: 08.08.2024).

22. Mehrotra P. Biosensors and their applications – A review. *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research*. 2016. Vol. 6. P. 153–159. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jobcr.2015.12.002> (date of access: 08.08.2024).

23. Thevenot D. R., Toth K., Durst R. A., Wilson G. S. Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. *Pure Appl. Chem.* 2001. Vol. 16 (1-2). P. 121-131. URL [https://doi.org/10.1016/s0956-5663\(01\)00115-4](https://doi.org/10.1016/s0956-5663(01)00115-4) (date of access: 08.08.2024).

24. Sabr A. Kh. Biosensors. *American Journal of Biomedical Engineering*. 2016.

Vol. 6 (6). P. 170–179.

RL: <http://article.sapub.org/10.5923.j.ajbe.20160606.03.html> (date of access: 08.08.2024).

25. Improvement of new electronic materials using computer modeling / Y. V. Bondaruk et al. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 2023. V. 26. № 4. P. 470-474. URL: <https://doi.org/10.15407/spqeo26.04.470> (date of access: 08.08.2024).

26. Turner A. P. F. Biosensors: sense and sensibility. *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. P. 3184–3196. URL: <https://doi.org/10.1039/C3CS35528D> (date of access: 08.08.2024).

27. Muñoz G. H., Klinkovich I., Alfonta L., Fink D. Glucose Sensing With Complex Polymer-Electrolyte Systems. *IEEE Sensors J.* 2010. Vol. 10. P. 1849-1854. URL: [10.1109/JSEN.2010.2047256](https://doi.org/10.1109/JSEN.2010.2047256) (date of access: 08.08.2024).

28. Wang J. Electrochemical glucose biosensors. *Chem. Rev.* 2008. Vol. 108. P. 814–825. URL: <https://doi.org/10.1021/cr068123a>. (date of access: 08.08.2024).

29. Protein biosensors based on biofunctionalized conical gold nanotubes / Z. Siwy et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127 (14). P. 5000–5001. URL : <https://doi.org/10.1021/ja043910f> (date of access : 08.08.2024).

30. Ion Track Etching Revisited: I. Correlations between track parameters in aged polymers / D. Fink et al. *Nucl. Instrum. Meth. B.* 2018. Vol. 420. P. 57–68. URL: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.02.009> (date of access: 08.08.2024).

31. Theory and Modelling of real-time physical and bio-nanosensor systems / Yu. Shunin et al. *Computer Modelling & New Technologies*. 2016. Vol. 20. P. 7–17. URL: https://www.researchgate.net/publication/314713510_Theory_and_modelling_of_real-time_physical_and_bio-nanosensor_systems (date of access: 08.08.2024).

32. Cell adhesion on artificial materials for tissue engineering / L. Bacáková et al. *Physiol Res.* 2004. Vol. 53. P. 35–45.

URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15119934/> (date of access: 08.08.2024).

33. Design and pharmaceutical applications of porous particles / M. Zhou et al. *RSC Adv.* 2017. Vol. 63. P. 39490–39501.

URL: <https://doi.org/10.1039/C7RA06829H> (date of access: 08.08.2024).

34. Chemical, biological, radiological, and nuclear decontamination: Recent trends and future perspective / V. Kumar et al. *J. Pharm. Bioallied Sci.* 2010. Vol. 2. P. 220–238. URL: <https://doi.org/10.4103/0975-7406.68505>. (date of access: 08.08.2024).

35. Optimization of transport processes in etched track-based biosensors / D. Fink et al. *Rad. Eff. Def. Solids.* 2012. Vol. 167. P. 548-568.

URL: <https://doi.org/10.1080/10420150.2011.647914> (date of access: 08.08.2024).

36. Schlick T. *Molecular Modeling and Simulation*. NY: Springer New York. 2002. 723 p. URL: <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6351-2> (date of access: 08.08.2024).

37. Molecular Dynamics probing of the energy spectrum of particles in radiation stimulated processes / A. Kiv et al. *International J. Advanced Comp. Techn.* 2016. Vol. 4 (6). P. 81-86. URL: <https://doi.org/10.55056/nocote.v15i0.662> (date of access: 08.08.2024).

38. Nano-sensor devices for CBRN-agents detection: Theory and design / Yu. Shunin et al. *NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology*. 2018. P. 169–184. URL: https://doi.org/10.1007/978-94-024-1304-5_13 (date of access: 08.08.2024).

39. EPR study of self-organized magnetic nanoparticles in biomaterials / T. S. Kavetsky et al. *Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectronics*. 2022. Vol. 25. № 2. P. 146-156. URL: <https://doi.org/10.15407/spqeo25.02.146> (date of access: 08.08.2024).

40. Improving the design of ion track-based biosensor / D. Fink et al. *NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology*. 2018. P. 185–197.

URL: https://doi.org/10.1007/978-94-024-1304-5_14 (date of access: 08.08.2024).

41. Comparison of PMMA shrinkage in ion beam lithography: PMMA on glass substrate vs free-standing PMMA film / O. Romanenko et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2023. Vol. 538. P. 123-130. URL: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2023.02.001> (date of access: 08.08.2024).

42. Nanoparticles produced by laser ablation in organic solvent for polylactic acid-based polymer / M. Cutroneo et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2023. Vol. 542. P. 61–65. URL: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2023.06.003> (date of access: 08.08.2024).

43. Relevance of Rabi splitting effect for tunable enhancement of Raman scattering in self-assembled silver – Fullerene nanocomposite films / V. Lavrentiev et al. *Carbon*. 2022. Vol. 196. P. 988–1000. URL: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.06.002> (date of access: 08.08.2024).

44. Simple technique for characterization of ion-modified polymeric foils / J Vacik et al. *Surf Coat Technol*. 2000. Vol. 123 (2-3) P. 97-100. URL: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00515-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00515-0) (date of access: 08.08.2024).

45. Gokhman O. R., Zagorulko L. V., Sovkova T. S. Study of the annealing effect on the defect structure of neutron irradiated pure iron by the cluster dynamics method. *Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки»*. 2021. Вип. 1. С. 44-54. URL: <https://doi.org/10.31651/2076-5851-2021-44-54> (date of access: 08.08.2024).

46. Vacik J., Hnatowicz V., Kiv A., Fink D. Ion Track Etching Revisited: IV. Thermal Annealing of Fresh Swift Heavy Ion-Irradiated PET in Different Environments. *Radiation Effects and Defects in Solids*. 2021. Vol. 176 (1-2). P. 17-37. URL: <https://doi.org/10.1080/10420150.2021.1891056> (date of access: 08.08.2024).

47. Coupled Chemical Reactions in dynamic nanometric confinement: IX. Etched

tracks with membranes made of calcium carbonate / J. Vacik et al. *Radiation Effects and Defects in Solids*. 2020. Vol. 175. № 1-2. P. 7-25. URL: <https://doi.org/10.1080/10420150.2020.1718128> (date of access: 08.08.2024).

48. Electric spike emergence and synchronization during wet etching of overlapping low energy light ion microbeam-irradiated polymers / J. Vacik et al. *Radiation Effects and Defects in Solids. Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*. 2024. Vol. 179. P. 175-198. URL: <https://doi.org/10.1080/10420150.2024.2318728> (date of access: 08.08.2024).

49. Ion sputtering for preparation of thin MAX and MXene phases / J. Vacik et al. *Radiation Effects and Defects in Solids*. 2020. Vol. 175 (1-2). P. 177-189. URL: <https://doi.org/10.1080/10420150.2020.1718142> (date of access: 08.08.2024).

50. Electrical current pulsations of funnel-type tracks in electrolytes / D. Fink et al. *Radiation Effects and Defects in Solids. Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*. 2010. Vol. 165. № 11. P. 818–833. URL: <https://doi.org/10.1080/10420151003758143> (date of access: 08.08.2024).

51. Conducting swift heavy ion track networks / D. Fink et al. *Radiation Effects and Defects in Solids. Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*. 2010. Vol. 165. № 3. P. 227–244. URL: <https://doi.org/10.1080/10420150903491359> (date of access: 08.08.2024).

52. Fink D., Muñoz G., Cruz S. A., Gopejenko V. Neural network-type behavior of some nonbiological systems. *Proceedings of the III Congreso Español de Informática (CEDI)*. (Valencia, Spain 7–10 Sept.). 2010. P. -. URL: <http://www.morelab.deusto.es/iwaal/> (date of access: 08.08.2024).

53. Funnel-type etched ion tracks in polymers / D. Fink et al. *Radiat Eff Defects Solids*. 2010. Vol. 165. P. 343–361. URL: <https://doi.org/10.1080/10420151003743020> (date of access: 08.08.2024).

54. Ratner M., Ratner R. Nanotechnology: a gentle introduction to the next big idea. Publishing as Prentice Hall. Professional Technical Reference Upper Saddle.

River, New Jersey. 2002. 198 p.
 URL: https://www.researchgate.net/publication/234767925_Nanotechnology_A_Gentle_Introductionto_the_Next_Big_Idea (date of access: 08.08.2024).

55. Torchilin V. P. Multifunctional nanocarriers. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2006. Vol. 58. P. 1532-1555.
 URL: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2006.09.009> (date of access: 08.08.2024).

56. Завражна О. М., Пасько О. О., Салтикова І. Основи нанотехнологій: навч.-метод. посіб. для вчителів та студентів педагогічних університетів. Суми: Вид-во Сум ДПУ імені А. С. Макаренка. 2016. 184 с.
 URL: <https://repository.sspu.edu.ua/handle/123456789/1659> (date of access: 08.08.2024).

57. Проценко І. Ю., Чорноус А. М., Проценко С. І. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів: навч. посіб. Суми: Вид-во СумДУ. 2007. 264 с.
 URL: <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/1632> (date of access: 08.08.2024).

58. Ajayan P. M. Nanotechnology: how does a nanofibre grow? *Nature*. London. 2004. Vol. 427. P. 402-407. URL: <https://doi.org/10.1038/427402a> (date of access: 08.08.2024).

59. Single-walled carbon nanotubes produced by cw CO₂-laser ablation: study of parameters important for their formation / E. Munoz et al. *Appl. Phys. A*. 2000. Vol. 70. P. 145–151. URL: <https://doi.org/10.1007/s003390050026> (date of access: 08.08.2024).

60. Launois P., Poulin P. Macroscopically Aligned Carbon Nanotubes. *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. Amer. Sci. Publ.* 2004. Vol. 4. P. 763-774. URL: <http://www.aspbs.com/enna-z.html> (date of access: 08.08.2024).

61. Smallest carbon nanotube is 3 Å in diameter / X. Zhao et al. *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 92. № 12. P. 125502.
 URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.125502> (date of access: 08.08.2024).

62. Liang W. Z., Chena G. H., Li Z., Tang Z.-K. Absorption spectra and chirality of single-walled 4 Å carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 80. № 18. P. 3414-

3427. URL <https://doi.org/10.1063/1.1478155> (date of access: 08.08.2024).

63. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes / W. G. Jeroen et al. Wilder. *Nature*. 1998. Vol. 391. P. 59-62. URL: <https://doi.org/10.1038/34139> (date of access: 08.08.2024).

64. Ahlskog M., Laurent C., Baxendale M., Huhtala M. Electronic properties and application of carbon nanotubes. *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. Amer. Sci. Publ.* 2004. Vol. 2. P. 139-161. URL: <https://research.aalto.fi/publications/electronic-properties-and-applications-of-carbon-nanotubes> (date of access: 08.08.2024).

65. Gonzalez J. Electronic properties of carbon nanotubes. *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. Amer. Sci. Publ.* 2004. Vol. 3. P. 163-180. URL: https://espace.library.uq.edu.au/view/uq:320902/encyclp_of_nanoscience. (date of access: 08.08.2024).

66. Menon M., Srivastava D. S. Carbon nanotube based molecular electronic devices. *J. Mater. Res.* 2001. Vol. 13. № 9. P. 2357-2361. URL: <https://doi.org/10.1557/JMR.1998.0328> (date of access: 08.08.2024).

67. Rochefort A., Avouris P. Quantum size effects in carbon nanotube intramolecular junction. *Nano Lett.* 2002. Vol. 2. № 3. P. 253–256. URL: <https://doi.org/10.1021/nl015705t> (date of access: 08.08.2024).

68. Yi J., Cuniberti G., Porto M. Modeling of carbon-based nanojunctions. *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. Amer. Sci. Publ.* 2004. Vol. 5. P. 607-617.

URL: https://espace.library.uq.edu.au/view/uq:320902/encyclp_of_nanoscience. (date of access: 08.08.2024).

69. Joachim C., Gimzewski J., Aviram A. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. *Nature*. London. 2000. Vol. 408. P. 541–548. URL: <https://doi.org/10.1038/35046000> (date of access: 08.08.2024).

70. Jarillo-Herrero P., Dam van J. A., Kouwenhoven L. P. Quantum supercurrent

transistors in carbon nanotubes. *Nature*. 2006. Vol. 439. P. 953–956. URL: <https://doi.org/10.1038/nature04550> (date of access: 08.08.2024).

71. Carbon nanostructures for cold electron sources / P. Groning et al. *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. Armer. Sci. Puble. 2004. Vol. 1. P. 547-579. URL: <https://doi.org/10.1002/adem.200310098> (date of access: 08.08.2024).

72. Cheng Y., Zhou O. Electron field emission from carbon nanotubes. *C. R. Physique*. 2003. Vol. 4. P. 1021. URL: [https://doi.org/10.1016/S1631-0705\(03\)00103-8](https://doi.org/10.1016/S1631-0705(03)00103-8) (date of access: 08.08.2024).

73. Chun-Yu Li, Tsu-Wei Chou. Strain and pressure sensing using single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*. 2004. Vol. 15. № 11. P. 1493-1496. URL: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/11/021> (date of access: 08.08.2024).

74. Kroto H. W. Symmetry, space, stars, and C60. *Rev. Mod. Phys.* 1997. Vol. 69. № 3. P. 703-722. URL: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.69.703> (date of access: 08.08.2024).

75. Smalley R. Discovering the fullerenes. *Mod. Phys.* 1997. Vol. 69. № 3. P. 723-730. URL: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.69.723> (date of access: 08.08.2024).

76. A Comprehensive Review on Graphene Nanoparticles: Preparation / Talal Yusaf et al. *Properties, and Applications Sustainability*. 2022. Vol. 14 (19). P. 1-32. URL: <https://doi.org/10.3390/su141912336> (date of access: 08.08.2024).

77. Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene / C. Berger et al. *Science*. 2006. Vol. 312. P. 1191. URL: <https://doi.org/10.1126/science.1125925> (date of access: 08.08.2024).

78. Why Multilayer Graphene on 4H-SiC (000-1) Behaves Like a Single Sheet of Graphene / J. Hass et al. *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 100. P. 125504. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.125504> (date of access: 08.08.2024).

79. Avouris P., Chen Z. H., Perebeinos V. Carbon-based electronics. *Nat.*

Nanotechnol. 2007. Vol 2. P. 605–615.
 URL: <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.300> (date of access: 08.08.2024).

80. Havryliuk N. A., Shevchuk E. N., Prihod'ko G. P., Kartel M. T. Оксид графену: одержання, властивості, застосування (огляд). *Хімія, фізика та технологія поверхні.* 2015. Вип. 6 (4). С. 413-448.
 URL: <https://doi.org/10.15407/hftp06.04.413> (date of access: 08.08.2024).

81. Nanobiosensors: concepts and variations / P. Malik et al. *ISRN Nanomaterials.* 2013. Vol. 2013. № 1. 9 p.
 URL: <https://doi.org/10.1155/2013/327435> (date of access : 08.08.2024).

82. Заячук Д. М. Нанотехнології і наноструктури: навч. посіб. Львів: Львів. Політехніка. 2009. 580 с.
https://pdf.lib.vntu.edu.ua/books/2021/Zayachuk_2009_581 (date of access: 08.08.2024).

83. Довгій Я. Фулерени. *Світ фізики.* 2000. № 3. С. 10–17.
 URL: https://physics.lnu.edu.ua/wp-content/uploads/svit_fizyky_2000_03 (date of access: 08.08.2024).

84. Computer modeling of biological contaminants in a track biosensor / I. Donchev et al. *Acta Carpathica.* 2022. Vol. 1 (37). P. 5-13.
 URL: <https://doi.org/10.32782/2450-8640.2022.1.1> (date of access: 08.08.2024).

85. Слада С. С. Виробництво ПВХ плівки стійкої до дії УФ – опромінення: магістерська дис ... *Хімічні технології та інженерія.* Київ. 2022. 77 с.
 UR: <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/58206> (date of access: 08.08.2024).

86. Optimization of ion track characteristics in a track biosensor / I. Donchev et al. *Acta Carpathica.* 2022. Vol. 2 (38). P. 31-37. URL: <https://doi.org/10.32782/2450-8640.2022.2.4> (date of access: 08.08.2024).

87. Podeszwa R., Buch V. Structure and Dynamics of Orientational Defects in Ice. *Phys. Rev. Lett.* 1999. Vol. 83. P. 4570.
 URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.4570> (date of access: 08.08.2024).

88. Computer model of track biosensor / I. I. Donchev et al. *Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron.* 2022. Vol. 25. № 4. P. 441-445. URL: <https://doi.org/10.15407/spqeo25.04.441> (date of access: 08.08.2024).

89. Доманцевич Н. І., Аксіментьєва О. І., Яцишин Б. П. Вплив УФ-випромінювання та атмосферних факторів на паропроникність тонкоплівкових модифікованих поліетиленових матеріалів. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2022. Т. 23. № 2. С. 216–221. URL: <http://hdl.handle.net/123456789/12759> (date of access: 08.08.2024).

90. Ion beam promoted lithium absorption in glassy polymeric carbon / R. Zimmermann et al. *L. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 1995. Vol. 106. P. 550–554. URL: [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)00768-7](https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)00768-7) (date of access: 08.08.2024).

91. Lithium encapsulation in etched nuclear pores in polyethylene terephthalate / G. Ceccio et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms.* 2020. Vol. 469. P. 19-23. URL: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2020.02.029> (date of access: 08.08.2024).

92. Distribution of lithium in doped nuclear pores of polyethylene terephthalate by neutron depth profiling / G. Ceccio et al. *Radiation Effects and Defects in Solids. Incorporating Plasma Science and Plasma Technology.* 2020. Vol. 175. № 3–4. P. 325-331. URL: <https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1701464> (date of access: 08.08.2024).

93. Ion transmission spectroscopy of pores filled with Au nanoparticles / G. Ceccio et al. *Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 2021. Vol. 491. P. 29-33. URL: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2021.01.016> (date of access: 08.08.2024).

94. Study of wettability of polyethylene membranes for food packaging / S. Vasi et al. *Sustainability.* 2022. Vol. 14. № 10. P. 5863. URL: <https://doi.org/10.3390/su14105863> (date of access: 08.08.2024).

95. Etching and Doping of Pores in Polyethylene Terephthalate Analyzed by Ion

Transmission Spectroscopy and Nuclear Depth Profiling / G. Ceccio et al. *Membranes*. 2022. Vol. 12. № 11. P. 1061. URL: <https://doi.org/10.3390/membranes12111061> (date of access: 08.08.2024).

96. Ion Track Etching Revisited: Influence of Aging on Parameters of Irradiated Polymers as Required for Advanced Device / I. I. Donchev et al. *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Advanced Nanomaterials for Detection of CBRN*. (Odessa. 2–6 October). 2019. P. 149–170. URL: <https://dokumen.pub/advanced-nanomaterials-for-detection-of-cbrn-1st-ed-9789402420296-9789402420302.html> (date of access: 08.08.2024).

97. Status and Perspectives of Ion Track Electronics for Advanced Biosensing / D. Fink et al. *Nanodevices and Nanomaterials for Ecological Security. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*. Springer, Dordrecht. 2012. Vol. 2. P. 269–279. URL: https://doi.org/10.1007/978-94-007-4119-5_24 (date of access: 08.08.2024).

98. Orientational disorder in solvent-free solid C70 / G. B. Vaughan et al. *Science*. 1991. Vol. 254. № 5036. P. 1350–1353. URL: <https://doi.org/10.1126/science.254.5036.1350> (date of access: 08.08.2024).

99. Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures / L. Britnell et al. *Science*. 2012. Vol. 335. №. 6071. P. 947-950. URL: <https://doi.org/10.1126/science.1218461> (date of access: 08.08.2024).

100. Mykytenko N., Fink D., Kiv A. Computer modeling of ion current pulsations in track-containing foils. *Journal of Computational Science*. 2015. Vol. 6. P. 34–39. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jocs.2014.10.005> (date of access: 08.08.2024).

101. Mykytenko N. O. Radiation-induced formation of "heavy" clusters in binary crystals. *Ukrainian Journal of Physics*. 2016. Vol. 61 (3). P. 223-228. URL: <http://jnas.nbuv.gov.ua/article/UJRN-0000732183> (date of access: 08.08.2024).

102. Микитенко Н. О. Новий підхід у використанні молекулярної динаміки для дослідження радіаційних процесів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16.

№ 3. 453 c. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.16.3.453-457> (date of access: 08.08.2024).

103. Radiation Resistance of the U(Al, Si)₃ Alloy : Ion-Induced Disorder / L. Meshi et al. *Materials*. 2018. Vol. 11. P. 228. URL: <https://doi.org/10.3390/ma11020228> (date of access: 08.08.2024).

104. Apel P.Y., Fink D. Ion-track etching. *Transport processes in ion-irradiated polymers: Springer series in materials science*. Springer, Berlin, Heidelberg. 2004. Vol. 65. P. 147–202. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-10608-2> (date of access: 08.08.2024).

105. Smutok O., Kavetsky T., Serkiz R., Gonchar M. A novel mediatorless biosensor for non-invasive L-lactate analysis of human liquids based on flavocytochrome b₂ from *Ogataea polymorpha* immobilized on gold nanolayers. *International Conference “Non-conventional Yeasts: From Basic Research to Application”*. Book of Abstracts. (Rzeszow, Poland, 15-18 May, 2018). Rzeszow. 2018. P. 162. URL: <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2017.04.192> (date of access: 08.08.2024).

06. Mykytenko N., Sedov Ye. Some particular cases of multi-layer feed-forward networks modelling. *Computer Modelling and New Technologies*. 2011. Vol. 15. № 4. P. 28–34. URL: http://www.cmnt.lv/upload-files/ns_3915_4_cmnt2011.pdf (date of access: 08.08.2024).

107. Fink D. Ion-beam radiochemistry. *Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers*. Springer Berlin: Heidelberg. 2004. Vol. 63. P. 251–307. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-07326-1> (date of access : 08.08.2024).

108. Transport through track etched polymeric blend membrane / K. Awasthi et al. *Bull Mater Sci*. 2006. Vol. 29. P. 261–264. URL: <https://doi.org/10.1007/BF02706494> (date of access: 08.08.2024).

109. Spohr R. Ion track and microtechnology; principles and application / ed. by K. Bethge. Vieweg+Teubner Verlag Wiesbaden. 1990. 274 p. URL: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-322-83103-3> (date of access:

08.08.2024).

110. Mykytenko N., Fink D., Kiv A. Generalized model of pulsating track device. *Computer Modelling & New Technologies*. 2014. Vol. 18 (1). P. 7-12. URL: http://www.cmnt.lv/upload-files/ns_31art01_1801_02_KIV_ET_Nat.pdf (date of access: 08.08.2024).

111. Mykytenko N., Kiv A., Fuks D. Correlation Selection of Perovskites with Optimal Parameters. *Adv. Mater. Lett.* 2016. Vol. 7 (4). P. 307-311. URL: <https://doi.org/10.5185/amlett.2016.5918> (date of access: 08.08.2024).

112. Hydrogen Peroxide Sensing with Horseradish Peroxidase Modified Polymer Single Conical Nanochannels / M. Ali et al. *Anal. Chem.* 2011. Vol. 83. P. 1673-1680. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac102795a> (date of access: 08.08.2024).

113. Dependence of Yield of Nuclear Track-Biosensors on Track Radius and Analyte Concentration / Humberto Garcia Arellano et al. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*. 2018. Vol. 42. P. 69-75. URL: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.02.010> (date of access 08.08.2024).

114. Features of chemical etching of track structures / A. Vinkovskaya et al. *Acta Carpathica*. 2023. Vol. 2. № 40. P. 107-113. URL: <https://doi.org/10.32782/2450-8640.2023.2.12> (date of access: 08.08.2024).

115. Ion track etching in polyethylene-terephthalate studied by charge particle transmission technique / J. Vacik et al. *Radiation Effects and Defects in Solids*. 2019. Vol. 174 (1-2). P. 148-157. URL: <https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1579214> (date of access: 08.08.2024).

116. Fink D., Müller M., Wang L. Reconstruction of three dimensional range and damage distributions by a modified tomographic technique. *J. Appl. Phys.* 1990. Vol. 68. P. 958-964. URL: <https://doi.org/10.1063/1.346660> (date of access: 08.08.2024).

117. Fink D. Collective interactions in ion track electronics. *Computer Modelling and New Technologies*. 2011. Vol. 15. P. 7-18.

URL: https://www.researchgate.net/publication/255591013_Collective_Interaction_in_Ion_TrackElectronics (date of access: 08.08.2024).

118. Two GacA-dependent small RNAs modulate the quorum-sensing response in *Pseudomonas aeruginosa* / E. Kay et al. *J. Bacteriol.* 2006. Vol. 188. P. 6026–6033. URL: <https://doi.org/10.1128/JB.00409-06> (date of access: 08.08.2024).

119. Venkatesan B. M., Shah A. B., Zuo J. M., Bashir R. Al₂O₃ Nanopore Sensors for Single Molecule DNA Detection. *Microscopy and Microanalysis.* 2010. Vol. 16. № 2. P. 1662–1663. URL: <https://doi.org/10.1017/S1431927610054206> (date of access: 08.08.2024).

120. Ion-Track Applications / D. Fink et al. *Transport Processes in Ion-Irradiated Polymers.* Springer Berlin, Heidelberg. 2004. Vol. 65. P. 280-282. URL: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-662-10608-2> (date of access: 08.08.2024).

121. Electronic behavior of micro-structured polymer foils immersed in electrolyte / C. T. Souza et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms.* 2013. Vol. 306. P. 222-226. URL: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.12.031> (date of access: 08.08.2024).

122. Rachel A. Lucas and Zuzanna S. Siwy. Tunable Nanopore Arrays as the Basis for Ionic Circuits. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2020. Vol. 12. № 50. P. 56622-56631.

<https://doi.org/10.1021/acsami.0c18574>

123. Fink D., Cruz S. A., Hernandez G. M., Kiv A. Current spikes in polymeric latent and funnel-type ion tracks. *Radiation Effects and Defects in Solids.* 2011. Vol. 166. № 5. P. 373–388. URL: [10.1080/10420150.2011.556116](https://doi.org/10.1080/10420150.2011.556116) (date of access: 08.08.2024).

124. Comparative study on low energy ion beam modification of thermoplastic polymers / P. M. Raveesha et al. *Radiation Effects and Defects in Solids.* 2019. Vol. 174. № 5-6. P. 406-418.

URL: <https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1596108> (date of access : 08.08.2024).

125. Pulsed Biosensing / D. Fink et al. *IEEE Sensors Journal*. April 2011. Vol. 11. № 4. P. 1084-1087. URL: <https://doi.org/10.1109/JSEN.2010.2073461> (date of access: 08.08.2024).

126. Strategies towards advanced ion track-based biosensors / L. Alfonta et al. *Radiation Effects & Defects in Solids*. 2009. Vol. 164. № 7-8. P. 431–437. URL: <https://doi.org/10.1080/10420150902949522> (date of access: 08.08.2024).

127. Uberuaga B. P., Montalenti F., Germann T. C., Voter A. F. Accelerated Molecular Dynamics Methods. *Handbook of Materials Modeling, Part A: Methods*. Springer – Verlag. 2005. P. 629–648. URL: https://doi.org/10.1007/978-1-4020-3286-8_32 (date of access: 08.08.2024).

128. The “artificial ostrich eggshell” project: Sterilizing polymer foils for food industry and medicine / D. Fink et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2006. Vol. 90. № 10. P. 1458–1470. URL: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.10.022> (date of access: 08.08.2024).