

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТА ГИДРОКСИАПАТИТ/НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В СПЕКТРОСКОПИИ ГКР

А.Ю. Панарин,¹ П. Мойзес,² С.Н. Терехов¹

¹*Институт физики имени Б.И. Степанова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь, a.panarin@ifanbel.bas-net.by*

²*Карлов Университет в Праге, Прага, Чехия,
Peter.Mojzes@mff.cuni.cz*

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) рассматривается в качестве одной из перспективных областей нанофотоники, способной осуществлять неинвазивную медицинскую диагностику, выполнять неразрушающий контроль состояния окружающей среды, проводить анализ состава сложных смесей и т.д. Несмотря на свои многочисленные достоинства, спектроскопия ГКР до сих пор не стала рутинным аналитическим методом. Главной проблемой, которая препятствует широкому практическому применению ГКР, является отсутствие недорогих технологий получения однородных и стабильных субстратов с высоким уровнем усиления сигнала КР.

Основные эффекты, приводящие к ухудшению стабильности оптического сигнала связаны с локальным разогревом поверхности ГКР-активного субстрата при лазерном воздействии. Это приводит не только к ухудшению воспроизводимости спектров, но и к необратимым потерям интенсивности сигнала ГКР. Такие эффекты снижают чувствительность метода, а зачастую

изменяют и спектральные характеристики вещества, что приводит к ошибочной интерпретации данных.

Недавно для композита, состоящего из частиц гидроксиапатита (ГА), покрытых наночастицами (НЧ) серебра ((ГА)Ag), при измерении спектров ГКР водорастворимого катионного порфирина нами был обнаружен необычный эффект, заключающийся в росте интенсивности линий во времени [1]. В литературе сообщения об увеличении уровня усиления ГКР в процессе регистрации спектров ранее не встречались. Наоборот, как указывалось выше, для большинства ГКР-активных субстратов характерны флуктуации сигнала, которые в большинстве случаев проявляются в уменьшении его интенсивности. Было предположено, что наблюдаемый эффект роста интенсивности ГКР может быть связан с изменением структурных свойств серебряного покрытия на ГА из-за локального разогрева наночастиц серебра под действием лазерного излучения и, следовательно, смещения полосы ППР. Таким образом, данный композитный материал представляет особый интерес для формирования на его основе ГКР-активных субстратов с повышенной стабильностью сигнала гигантского комбинационного рассеяния.

Наряду с развитием методов формирования высокоэффективных наноструктур для ГКР в последнее время особое внимание уделяется проблеме обнаружения заряженных молекул-аналитов, которые не адсорбируются на плазмонной поверхности, что особенно характерно для многих биологических макромолекул. Эта проблема серьезно препятствует широкому использованию ГКР в биомедицинских приложениях. Даже сформированные оптимальным способом ГКР-активные субстраты теряют свою эффективность, если молекулы аналита не будут

иметь доступа к областям максимального усиления оптического сигнала (так называемым «горячим пятнам»).

Для проверки возможности обнаружения заряженных молекул-аналитов с помощью субстратов на основе нанокompозита гидроксиапатит-серебро был осуществлен синтез двух типов структур (ГА)Ag:

(I) При синтезе нанокompозита (ГА)Ag первым способом последовательно смешивали аликвоты глюкозы (5,0 мМ), ГА (0,5 мг/мл), цитрата натрия (1 мМ) и водного раствора 10 мМ NaHCO_3 , выступающего в качестве pH-регулятора. Суспензию обрабатывали ультразвуком (УЗ) 1 мин, затем добавляли 1 мМ AgNO_3 и воздействовали УЗ (ванна Elmasonic S 30 Н, Германия) в течение 3 ч.

(II) При синтезе нанокompозита (ГА)Ag вторым способом последовательно смешивали аликвоты дистиллированной воды, гидразина солянокислого (67,5 мМ), аммиака (1,5 М), ГА (0,5 мг/мл). Суспензию обрабатывали УЗ 1 мин, затем добавляли в нее AgNO_3 в концентрации 1 мМ и воздействовали УЗ в течение 3 ч.

Для сравнения нанокompозита (ГА)Ag был использован гидрозоль НЧ серебра, сформированный методом УЗ синтеза в водном растворе, содержащем 10 мМ NaHCO_3 , 0,3 мМ AgNO_3 , 1,0 мМ цитрата натрия и 50 мМ глюкозы. Полученная реакционная смесь подвергалась УЗ обработке в течение 3 ч.

Все полученные наноструктуры были выделены из среды синтеза путем центрифугирования (12000 об/мин., 10 мин.) и переведены в раствор цитрата натрия.

Для анализа структурных свойств серебряных наночастиц на поверхности ГА был использован метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рисунке 1 приведены микрофотографии полученных наноструктур. Анализ изображений показывает, что в

случае композита (ГА)Ag (I) (рисунок 1А) каждая наночастица серебра имеет квазисферическую форму с размерами 15-25 нм и связана с одной частицей гидроксиапатита овальной формы с длиной частиц порядка 40-60 нм. Тогда как, для композита (ГА)Ag (II) восстановление серебра происходит по всей поверхности ГА (рисунок 1Б), что приводит к образованию на ней сплошной пленки металла. Это может быть связано с тем, что, используемый в качестве восстанавливающего агента, гидразин эффективно модифицирует поверхность ГА и облегчает связывание с ней ионов Ag^+ .

На рисунке 1В представлены ПЭМ-изображения образцов НЧ серебра, приготовленных путём ультразвукового синтеза. Анализ микрофотографий показывает, что для данного типа плазменных структур характерна некоторая дисперсия наночастиц серебра по размеру и форме. Вместе с тем доминирующее количество Ag-НЧ имеет квазисферическую форму и размеры в диапазоне 25 ± 10 нм.

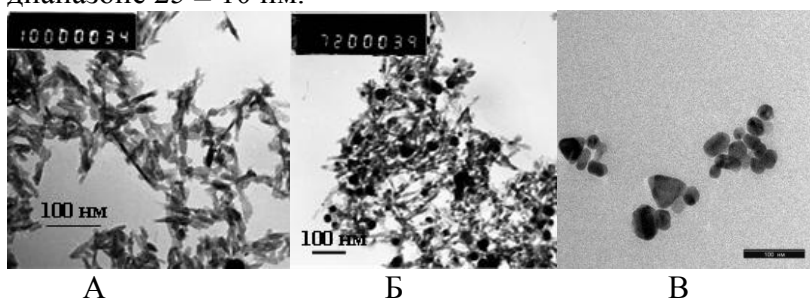


Рисунок 1. ПЭМ изображения композита ГА(Ag), полученного в среде с использованием в качестве восстановителя глюкозы (А) и гидразина (Б), а также НЧ Ag (В)

Формирование плазменных покрытий на поверхности стекла осуществлялось методом капельного осаждения. Стекланные подложки были предварительно

очищены в растворе «пираньи» ($\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$ 7:4), после чего тщательно промыты в дистиллированной воде и прокалены при температуре 110 – 130 °С в течение 3 ч. На подложку площадью около 1 см² наносилось 150 мкл коллоидного раствора и образец выдерживался несколько часов на воздухе до полного высыхания. В результате на поверхности стеклянной подложки формировалась тонкая и достаточно однородная пленка из частиц (ГА)Ag.

Для изучения полученных ГКР-активных субстратов были взяты два противоположно заряженных порфирина: катионный CuTMPyP4 и анионный CuTSPP4. Они имеют одинаковую величину заряда и аналогичную структуру. На плазмонные пленки методом капельного осаждения наносился катионный/анионный порфирин с концентрацией 10⁻⁶ М. Регистрация спектров гигантского комбинационного рассеяния производилась с помощью модульного КР-спектрометра оснащенного спектрографом Spex 270M (Jobin Yvon) и ПЗС детектором, охлаждаемым жидким азотом (Princeton Instruments). Источником возбуждения служил He-Cd лазер ($\lambda_{\text{возб.}}$ = 441.6 нм) с мощностью порядка 2 мВт.

Приготовленные ГКР-активные субстраты на основе (ГА)Ag демонстрируют высокую чувствительность при регистрации CuTMPyP4. Скорее всего, это связано с тем, что плазмонные пленки имеют слабый отрицательный заряд и катионный порфирин достаточно хорошо сорбируется на их поверхность. При этом, эффективность усиления сигнала ГКР композитными плазмонными структурами (ГА)Ag примерно на порядок выше по сравнению с плазмонными покрытиями из НЧ серебра.

Эффективность усиления сигнала ГКР анионного порфирина CuTSPP4 достаточно низка, как для плазмонных структур на основе (ГА)Ag (I), так и для

плёнок из Ag-НЧ и находится на пределе чувствительности экспериментального оборудования. Следует отметить, что композитные структуры (ГА)Ag (II) демонстрируют на 1,5-2 порядка более высокий уровень оптического сигнала для CuTSPp4. В то же время, для этой структуры ГКР-активность для анионного аналита остается примерно на порядок ниже по сравнению с наблюдаемой для катионного порфирина (см. рис. 2).

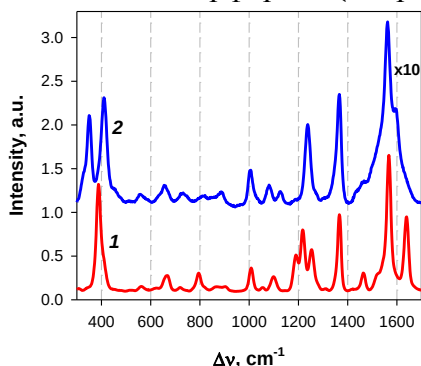


Рисунок 2. Спектры ГКР CuTSPp4 (1) и CuTSPp4 (2) на плазмонной пленке из нанокompозита (ГА)Ag синтезированного по методике

Таким образом, нанокompозит (ГА)Ag (II) является перспективным для регистрации как катионных, так и анионных аналитов. Вместе с тем, необходима разработка методов химической модификации данной наноструктуры для увеличения эффективности усиления сигнала ГКР для отрицательно-заряженных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке

БРФФИ (проект Ф20-021).

Литература

1. Exposure-robust SERS-active substrates based on silvered hydroxyapatite templates / S.N. Terkhov *et al.* // Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures. Reviews and Short Notes to Nanomeeting-2015. (V.I. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin, C.H. Kam, Eds.), World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore. 2015.– P. 488-491.