

ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА МИГРАЦИИ ЭНЕРГИИ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА В СПЕКТРАХ РЕЗОНАНСНОГО РАССЕЯНИЯ КОМПЛЕКСОВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С ВОДОРАСТВОРИМЫМ ПОРФИРИНОМ

А.Ю. Панарин, С.Н. Терехов

*Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси,
Минск, Беларусь, terekhov@imaph.bas-net.by*

Развитие высокочувствительных методов детектирования биомолекул, а также клеточной и молекулярной визуализации живых систем с помощью плазмонных наночастиц (НЧ) представляет значительный интерес для многих областей биомедицины. Эффективным для этих целей может быть применение абсорбционной наноспектроскопии, которая основана на явлении миграции энергии плазмонного резонанса (МЭПР). Данная методика впервые была предложена в 2007 году [1]. Она заключается в том, что молекулы, адсорбированные на наночастицах благородных металлов, способны поглощать часть энергии плазмонного резонанса. В результате в спектре резонансного светорассеяния регистрируется «провалы» на длинах волн, совпадающими с максимумами оптического поглощения исследуемого соединения, что даёт информацию об изучаемых объектах. Поскольку резонансная миграция энергии является прямым переносом, провалы могут быть зарегистрированы обыкновенной оптической системой, что свидетельствует о высокой чувствительности метода МЭПР.

То, что механизмом, ответственным за образование спектральных провалов, является именно резонансный перенос энергии, было подтверждено в ряде экспериментов: на неметаллических частицах — в их спектре рассеяния не наблюдалось провалов; уменьшением интенсивности провалов при смещении спектра рассеяния; отсутствием провалов при модификации НЧ золота синтетическими пептидами, не поглощающими свет в видимой области.

Следует заметить, однако, что наличие провалов в спектрах резонансного светорассеяния плазмонных НЧ в присутствии красителей может быть обусловлено не только эффектом МЭПР, но и поглощением рассеянного излучения молекулами красителя. Так, недавно в спектрах рассеяния комплексов порфиринов с НЧ серебра нами наблюдались характерные провалы на частотах поглощения порфирина, происхождение которых до конца не было понятным [2].

Настоящая работа посвящена выяснению роли эффекта перепоглощения в образовании провалов в спектрах резонансного светорассеяния плазмонных наночастиц модифицированных молекулами красителей. С этой целью нами проведено исследование спектров рассеяния коллоидных растворов НЧ серебра и их комплексов с водорастворимым катионным Cu(II) - 5,10,15,20-тетракис (4-N-метил пиридиний) порфирином (CuTMPyP4). Регистрация спектров резонансного светорассеяния осуществлялась при разной длине оптического пути рассеянного излучения. Предполагалось, что в соответствии с законом Бугера глубина провалов в спектрах рассеяния должна зависеть от длины оптического пути. В то же время она будет постоянной в случае реализации эффекта МЭПР.

Синтез НЧ серебра проводили в водной среде, содержащей 10 мМ NaHCO_3 , 0,5 мМ AgNO_3 , 5,0 мМ цитрат натрия и 50 мМ глюкозу, в условиях ультразвуковой обработки (Elmasonik S 30 Н, Германия) в течение 20 минут. Полученные НЧ серебра очищали от компонентов среды синтеза путём центрифугирования (20000 об/мин, 30 мин), осадок промывали водным раствором 0,5 мМ цитрата натрия.

Спектры рассеяния регистрировали с помощью экспериментальной установки, приведенной на рис. 1. Порядок проведения измерений, а также методика корректировки полученных спектров описаны в работе [3].

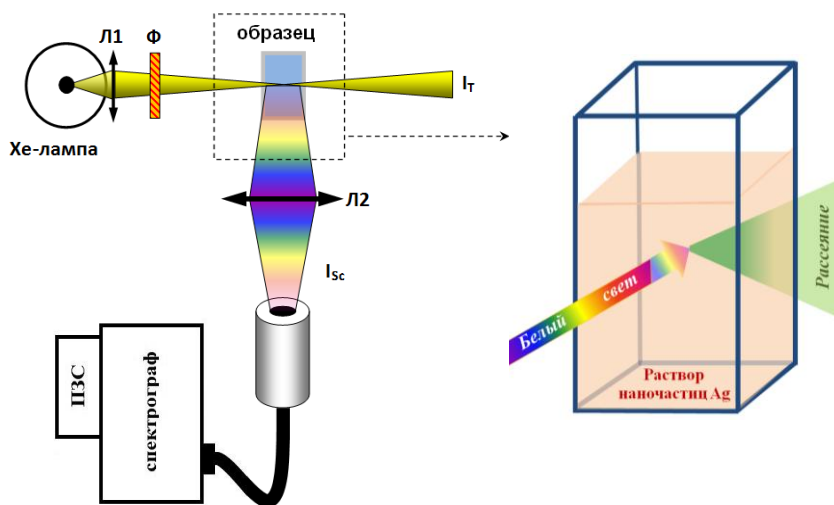


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки для регистрации спектров резонансного светорассеяния образцов в растворе. L1, L2 – линзовые объективы; Ф – светофильтр, ПЗС – детектор. На вставке показан ход лучей в кювете для возбуждающего и рассеянного излучения

На рисунке 2 приведены спектры резонансного рассеяния коллоидных растворов НЧ серебра в отсутствие порфирина. Спектры регистрировались для трёх вариантов падающего излучения относительно стенок 10 мм спектрофотометрической кюветы. Соответственно, самый короткий оптический путь для рассеянного излучения был в случае 1, длина пути в случаях 2 и 3 увеличивалась примерно в 5 и 10 раз. Нумерация спектров соответствует нумерации трёх различных вариантов положения падающего луча.

Из рисунка 2 видно, что все спектры имеют один максимум около 420 нм, что согласно литературным данным соответствует среднему размеру НЧ серебра ~50 нм. При этом интенсивность спектров несколько снижается при переходе от 1 к 3, что может быть связано с ухудшением фокусировки для регистрации рассеянного света. Однако форма всех трёх спектров остаётся одинаковой, никаких новых максимумов, или провалов не наблюдается.

На рисунке 3 показаны спектры резонансного рассеяния раствора НЧ серебра в присутствии водорастворимого катионного порфирина CuTMpyP4, полученные при трёх вариантах геометрии падающего света. Видно, что спектр комплекса наночастиц с CuTMpyP4 кардинально отличается от коллоидного спектра раствора НЧ серебра в отсутствие порфирина. Это связано с индуцированной молекулами катионного порфирина агрегацией НЧ серебра [2], которая проявляется в уширении полосы поверхностного плазмонного резонанса и смещении её максимума в длинноволновую сторону.

Обращает на себя внимание присутствие двух провалов в спектрах рассеяния смеси НЧ серебра с

CuTMpyP4 положение которых совпадает с максимумами поглощения порфирина (спектр поглощения водного раствора CuTMpyP4 показан на рис. 3 серым цветом). Для того чтобы провести анализ вкладов в интенсивность провалов эффектов МЭПР и перепоглощения спектры, изображённые были нормированы на интенсивность сигнала рассеяния в интервале 490-510 нм. Именно в этом интервале спектр поглощения порфирина имеет низкую интенсивность, следовательно, возможное влияние поглощения рассеянного излучения будет минимальным.

Сравнительный анализ нормированных спектров рассеяния НЧ серебра в комплексе с CuTMpyP4 (рис. 3, спектры 1-3), показал, что интенсивность провала в области Q-полосы поглощения (максимум при 548 нм) не зависит от геометрии эксперимента. Это означает, что в данном случае наличие провалов обусловлено эффектом МЭПР, в то время как перепоглощение не влияет заметным образом на их интенсивность.

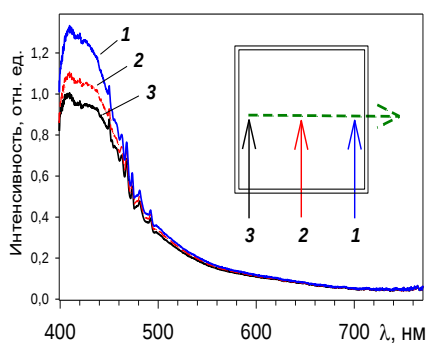


Рисунок 2. Спектры рассеяния коллоидного раствора НЧ серебра при разной геометрии падающего и рассеянного излучения. Ход лучей в 10 мм кювете показан на вкладке

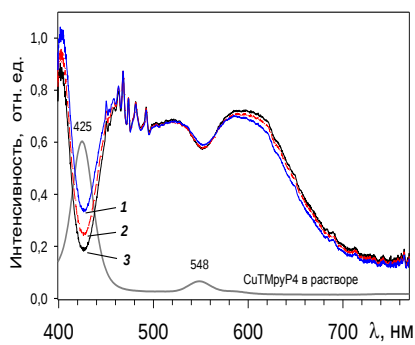


Рисунок 3. Спектры рассеяния раствора НЧ серебра в присутствии CuTMpyP4 при разной геометрии. Нумерация спектров соответствует рис. 2

Глубина провала в области полосы поглощения Core (максимум 425 нм), напротив, постепенно увеличивается при смещении падающего луча с положения **1** к **3**. Известно, что коэффициент экстинкции полосы Core имеет существенно большую величину по сравнению с его значением для Q-полосы. Это приводит к заметному вкладу в увеличение глубины провалов, наряду с МЭПР, поглощения рассеянного света.

Таким образом, анализ полученных данных показал, что провалы в спектрах в области Q-полос поглощения CuTMpyP4 связаны с явлением МЭПР, в то время как падение интенсивности на максимуме полосы Core, для которой характерен высокий коэффициент экстинкции, обусловлено как эффектом МЭПР, так и перепоглощением рассеянного излучения молекулами порфирина.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГКПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника 1.4.01».

Литература

1. Quantized plasmon quenching dips nanospectroscopy via plasmon resonance energy transfer. / G.L. Liu, Y.-T. Long, Y. Choi, T. Kang, L.P. Lee. // .Nat. Methods – 2007. – V. 4. - P. 1015-1017.
2. Спектральное проявление поверхностного плазмонного резонанса наночастиц серебра при взаимодействии с водорастворимыми металлопорфиринами. / А.Ю. Панарин, А.В. Абакшонов, А.Н. Еремин, С.Н. Терехов. // Оптика и спектр. – 2017. – Т. 122. – С. 933-938.
3. Спектральная настройка плазмонного резонанса нанокompозита (Au)Ag со структурой ядро/оболочка. / А.Ю. Панарин, А.В. Абакшонов, В.Е. Агабеков, А.Н. Еремин, С. Н. Терехов. // Журн. прикл. спектр. – 2014. – Т. 81. - С. 940-946.