

ЭФФЕКТИВНОСТЬ УСИЛЕНИЯ СИГНАЛА ГКР ДЛЯ РАЗНОЗАРЯЖЕННЫХ АНАЛИТОВ, АДсорбированных НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ ГИДРОПАТИТ-СЕРЕБРО

А.Ю. Панарин¹⁾, И.И. Ащеулов²⁾, С.Н. Терехов²⁾

¹⁾ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,
пр. Независимости 68-1, Минск 220072, Беларусь, panarin@oelt.basnet.by

²⁾Институт физики НАН Беларуси, пр. Независимости 68-2, Минск 220072, Беларусь,
s.terekhov@ifanbel.bas-net.by, ioann.ascheulov@gmail.com

Синтезирован композит на основе гидроапатита (НА), модифицированного наночастицами серебра НА/Ag. Методом капельного осаждения на поверхности стеклянных подложек сформированы разнозаряженные плазмонные наноструктуры НА/Ag-I и НА/Ag-II и исследованы их структурные и спектральные свойства. Установлено, что отрицательно заряженные наноструктуры НА/Ag-I обеспечивают наибольшее усиление сигнала ГКР для катионного порфирина CuTMpyP4, в то время как на плазмонных плёнках из положительно заряженного композита НА/Ag-II наблюдается высокая интенсивность ГКР для анионного порфирина CuTPPS4.

Ключевые слова: плазмонные плёнки; наночастицы; гидроксипапатит; серебро.

SERS EFFICIENCY FOR DIFFERENTLY CHARGED ANALYTES ADSORBED ON THE SURFACE OF HYDROXYAPATITE-SILVER NANOCOMPOSITES

A.Yu. Panarin¹⁾, I.I. Ascheulov²⁾, S.N. Terekhov²⁾

¹⁾SSPA "Optics, Optoelectronics and Laser Technology",
68-1 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus, panarin@oelt.basnet.by

²⁾B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,
68-2 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus,
s.terekhov@ifanbel.bas-net.by, ioann.ascheulov@gmail.com

Using glucose or hydrazine hydrochloride as a reducing agent, a hydroxyapatite-silver HA/Ag nanocomposite of different surface charge were synthesized. A study of the structural and optical properties of the nanocomposite has been carried out. Plasmon coatings on the surface of glass substrates were formed by the drop casting method. Samples of SERS-active substrates based on composite nanomaterials of silver and hydroxyapatite (HA), as well as silver nanoparticles, were prepared. SERS spectra of CuTMpyP4 and CuTPPS4 molecules adsorbed on the surface of negatively charged HA/Ag-I and positively charged HA/Ag-II plasmonic films were measured, and a comparative analysis of the intensity of the SERS spectra was performed. It has been found that HA/Ag-I nanostructures provide the highest enhancement of the SERS signal for the cationic porphyrin CuTMpyP4, while plasmonic films of HA/Ag-II show a high SERS intensity for the anionic porphyrin CuTPPS4.

Keywords: plasmonic films; nanoparticles; hydroxyapatite; silver.

Введение

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) привлекает большое внимание исследователей как чрезвычайно чувствительный метод для применения в химии, физике, мониторинге окружающей среды, биологии и медицине [1]. В этой связи, разработка новых плазмонных материалов для ГКР с улуч-

шенными свойствами в настоящее время представляет интерес для экспериментаторов.

Одним из направлений улучшения эффективности ГКР является повышение «яркости» меток за счет их закрепления на плазмонной поверхности с помощью кулоновского взаимодействия. В этом случае повышение эффективности усиле-

ния оптического сигнала связано с обеспечением практически непосредственного контакта между молекулами аналита и плазмонной поверхностью, вследствие короткодействующей природы эффекта ГКР. Таким образом, сродство молекул меток к плазмонной поверхности можно повысить за счёт использования нанокompозитных частиц с избыточным отрицательным и/или положительным зарядом.

В данной работе представлены результаты синтеза коллоидных растворов двух типов наноструктур на основе частиц гидроксиапатит/серебро, формирования плазмонных плёнок на поверхности стеклянных подложек, исследования их структурных и оптических свойств, изучения эффективности усиления сигнала ГКР для разнозаряженных молекул аналитов.

Материалы и методы исследования

Наноразмерный гидроксиапатит овальной формы с длиной частиц <75 нм и удельным объемом (29.7-33.5 мл/г) был синтезирован ранее по методике, описанной в [2]. Для синтеза нанокompозитов НА/Ag и НЧ серебра использовались коммерческие реагенты: NaHCO_3 , цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, глюкоза, гидразин гидрохлорид, нитрат серебра AgNO_3 , без дополнительной очистки. Растворы готовились с использованием дистиллированной воды. Обработка растворов УЗ проводилась в ванне Elmasonic S 30 H (Германия).

Размер и форму нанокompозитов и НЧ серебра оценивали по данным просвечивающей электронной микроскопии («JEM-100SX», Япония).

Электронные спектры поглощения растворов измеряли на спектрофотометре МС 122М (СООО «Проскан Специальные Инструменты», Республика Беларусь) в диапазоне 350 – 800 нм.

Регистрация спектров гигантского комбинационного рассеяния производилась с помощью 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). Спектральное разрешение составляло 1 см^{-1} .

Результаты и их обсуждение

Были синтезированы два типа нанокompозита гидроксиапатит/серебро с различным зарядом плазмонной поверхности (отрицательно и положительно заряженный НА/Ag-I и НА/Ag-II, соответственно). Отрицательно заряженный нанокompозит НА/Ag-I был получен с использованием в качестве восстанавливающего агента глюкозы. В спектре экстинкции коллоидного раствора НА/Ag-I наблюдается достаточно узкая полоса с максимумом в области 407 нм, обусловленная локализованным поверхностным плазмонным резонансом, что свидетельствует о наличии в растворе сферических частиц серебра с диаметром $\sim 20\text{-}30$ нм. Этот результат подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Анализ микрофотографий показывает, что на поверхности каждой частицы гидроксиапатита овальной формы с длиной порядка 50-60 нм располагается квазисферическая НЧ серебра с размерами 15-25 нм.

Для синтеза положительно заряженного нанокompозита НА/Ag-II был использован в качестве восстановителя гидразин солянокислый. Анализ данных, полученных с использованием абсорбционной спектроскопии и электронной микроскопии, свидетельствует о том, что при этом на поверхности НА образуются кластеры и НЧ серебра, не различимые на ПЭМ-изображениях.

Коллоидные растворы двух типов наноструктур на основе частиц гидроксиапатит/серебро были использованы при приготовлении ГКР-активных субстратов. Активные поверхности формировались методом капельного осаждения раствора нанокompозита НА/Ag на поверхности стеклянных подложек, предварительно очищенных в растворе пираньи ($\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$ 7:4), промытых и прокаленных при

температуре $\sim 130^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Кроме того, для устранения известного эффекта «кофейных колец», который существенно влияет на однородность формируемой пленки, поверхность стекла дополнительно подвергалась специальной модификации. Нами ранее было установлено, что наиболее эффективным способом модификации является обработка образцов водным раствором полиэтиленimina с молекулярной массой 2 КД (ПЭИ-2000). Такая методика позволяет получать достаточно однородные плазмонные покрытия (рис. 1) и использовалась их для приготовления образцов при проведении экспериментов, связанных с исследованием спектров гигантского комбинационного рассеяния для нанокомпозитов НА/Ag-I и НА/Ag-II, а также НЧ серебра.

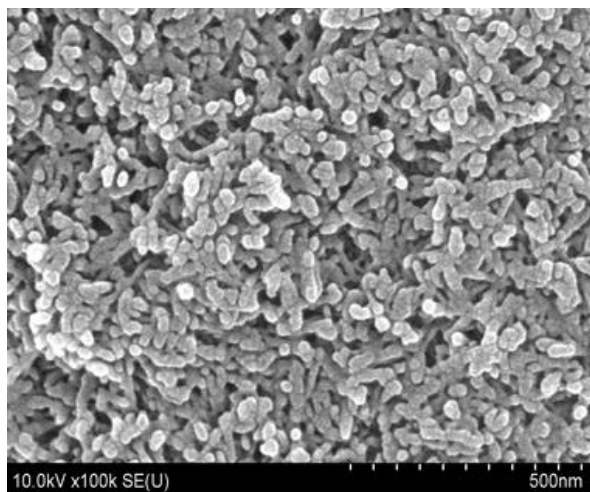


Рис. 1. СЭМ изображение плазмонного покрытия из НА/Ag-I на поверхности стеклянной подложки

Затем на каждый тип плазмонного покрытия наносили одинаковое количество раствора аналита ($150\ \mu\text{l}$) при одной и той же концентрации ($10^{-6}\ \text{M}$). В качестве аналитов были взяты катионный порфирина CuTMpyP4, анионный порфирина

CuTPPS4, имеющие заряд +4, -4, соответственно. Измерены спектры гигантского комбинационного рассеяния катионных и анионных молекул, адсорбированных на поверхности плазмонных плёнок НА/Ag-I, НА/Ag-II, и проведен сравнительный анализ интенсивности спектров ГКР. Установлено, что наноструктуры НА/Ag-I обеспечивают наибольшее усиление сигнала ГКР для катионного порфирина CuTMpyP4, в то время как на плазмонных плёнках из НА/Ag-II наблюдается высокая интенсивность ГКР для анионного порфирина CuTPPS4.

Заключение

В работе исследованы структурные и спектральные свойства коллоидных растворов и плазмонных пленок из нанокомпозита НА/Ag, сформированных методом капельного осаждения на поверхности стеклянных подложек. Установлено, что заряд плазмонной пленки оказывает существенное влияние на интенсивность сигнала ГКР для катионных и анионных аналитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф22УЗБ-012).

Библиографические ссылки

1. Moskovits M. Surface-enhanced spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.* 1985; 57: 783-826.
2. Eryomin A.N., Abakshonok A.V., Agabekov V.E., Gracheva E.A., Zhavnerko G.K., Terekhov S.N., Panarin A.Yu. Formation of plasmonic structures on a base of the hydroxyapatite-gold nanocomposites. *Doklady of the national academy of sciences of Belarus* 2012; 56(6): 62-68.