

Влияние композитного покрытия на эффект гигантского комбинационного рассеяния плазмонных наночастиц.

Введение.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) позволяет детектировать химический состав, что дает множество применений в химии (определение концентрации примесей), биохимии (мониторинг протекания биохимических реакций, определение химических веществ в анализах) и т.д.

Однако минус КР для исследования живой клетки состоит в том, что получается сигнал со слишком низкой интенсивностью. Сейчас есть несколько методов для значительного усиления сигнала, что открыло широкие возможности для применения КР в исследованиях живых клеток и тканей.

Гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) позволяет получать наибольшее усиление сигнала и обладает множеством практических применений. Метод ГКР основан на эффекте плазмонного резонанса. [1] Плазмонный резонанс приводит к многократному усилению электрического поля вблизи наночастиц металла.

Цель работы.

Исследовать с помощью эффекта ГКР как покрытие плазмонных частиц полиэлектролитными слоями снижает эффект ГКР, и как это можно использовать для изучения структуры и пористости композитного слоя на основе полиэлектролитов.

Актуальность.

Функционализация поверхности наночастиц и клеточное поглощение тесно связаны с задачей направленной доставки лекарств. Золотые наночастицы рассматриваются в качестве многообещающего претендента на роль носителя маленьких лекарственных молекул или больших биомолекул при адресной доставке.

Метод послойного нанесения (LBL, слой за слоем) позволяет изготавливать инкапсулированные платформы ГКР с высоким

коэффициентом усиления и увеличенным отношением сигнал / шум спектров комбинационного рассеяния.

Полиэлектролитные покрытия сейчас широко применяются для модификации поверхностей, создания контейнеров адресной доставки лекарств, и т.д. [2]

Теоретическая часть.

Металлические (в основном золотые) наночастицы представляют значительный интерес в качестве перспективных структур для нанобиотехнологии и биомедицины вследствие хорошей поверхностной биоконъюгации молекулярных зондов и выдающихся оптических свойств, связанных с локализованным поверхностным резонансом. [3]

Функционализация поверхности наночастиц биоспецифическими молекулами является важнейшим шагом для биомедицинских применений, так как позволяет оценить свойства получаемых конъюгатов и правильность применения технологий.

Геометрические и структурные параметры наночастиц определяют индивидуальные линейные оптические свойства, которые в настоящее время можно определить в масштабе одиночной частицы. Сегодня основные усилия должны быть направлены на улучшение методов визуализации отдельных частиц и соотношения сигнал-шум. Текущий уровень развития инструментов электромагнитной симуляции позволяет моделировать различные сложные ансамбли чистых или функционализированных металлических наночастиц.

Практическая часть.

Для проведения исследований создали нанокompозитное покрытие на ядрах из оксида кремния. Затем к образцу добавили сильно агрегированное коллоидное золото в виде наноклеток (nanocages). Для набора статистики сделали три образца при разных количествах восстановленного золота на подложке. Качество выполненного восстановления оценивается большей интенсивностью сигнала ГКР. (рис. 1)

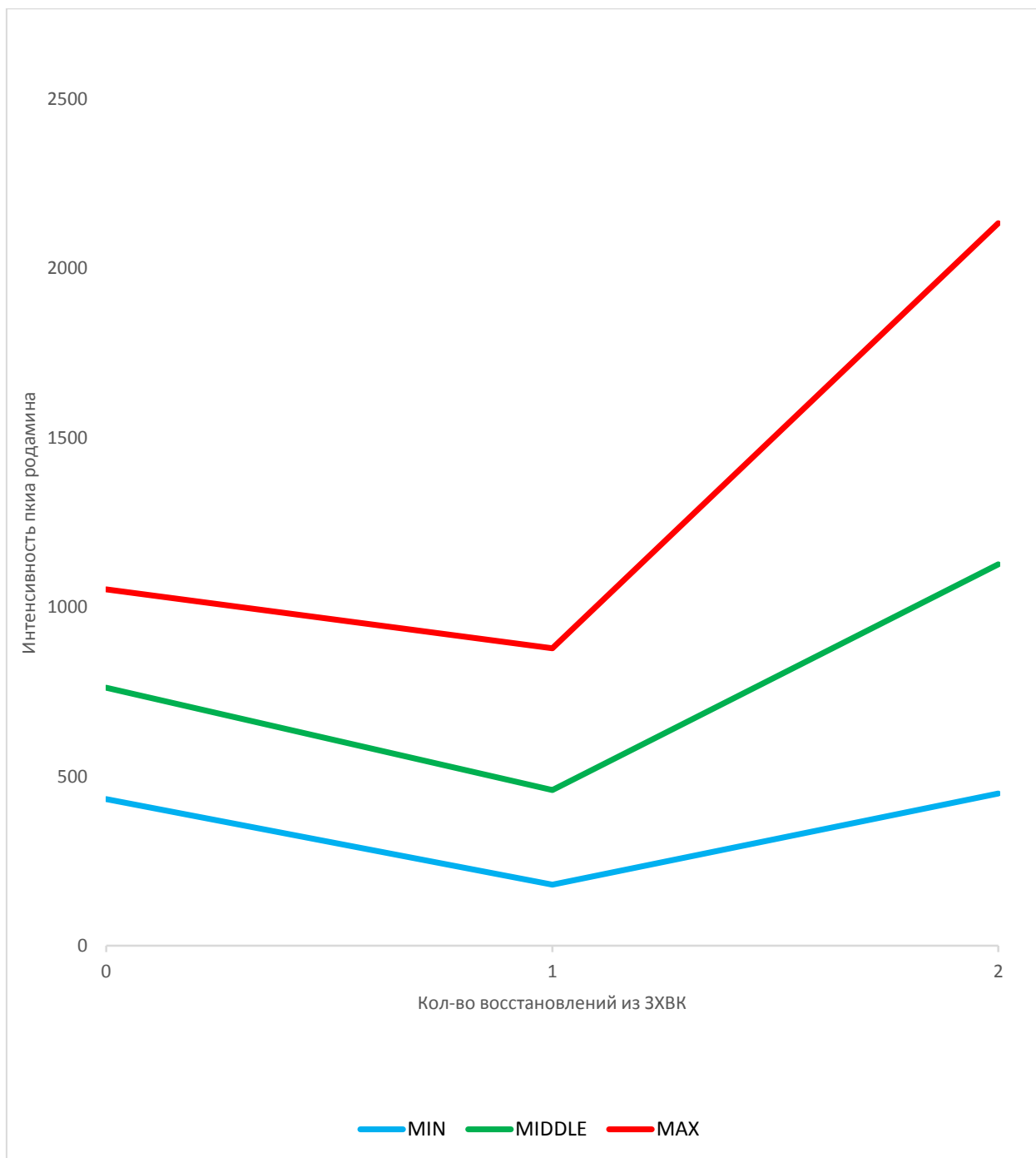


Рис.1. Интенсивность пика ГКР родамина-Б при разных количествах восстановленного золота на подложке.

С помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Tecnai Mira II получили изображения платформ ГКР. Образец платформ ГКР наносился на подложку из кремния, высушивался и помещался на столик микроскопа без дополнительного напыления. Яркими точками на них видны частицы металла. (рис. 2,3,4)

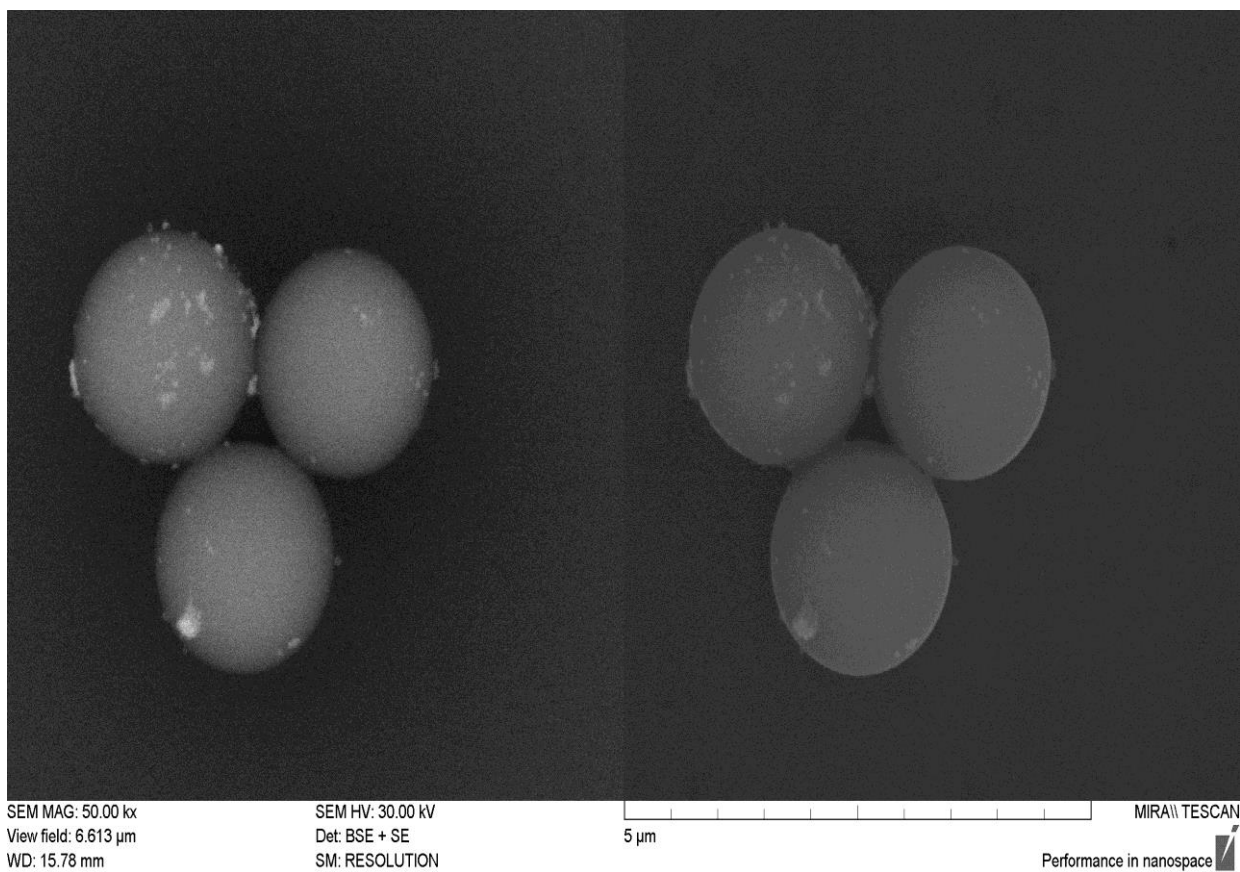


Рис.2. Изображения платформ ГКР образца с0.

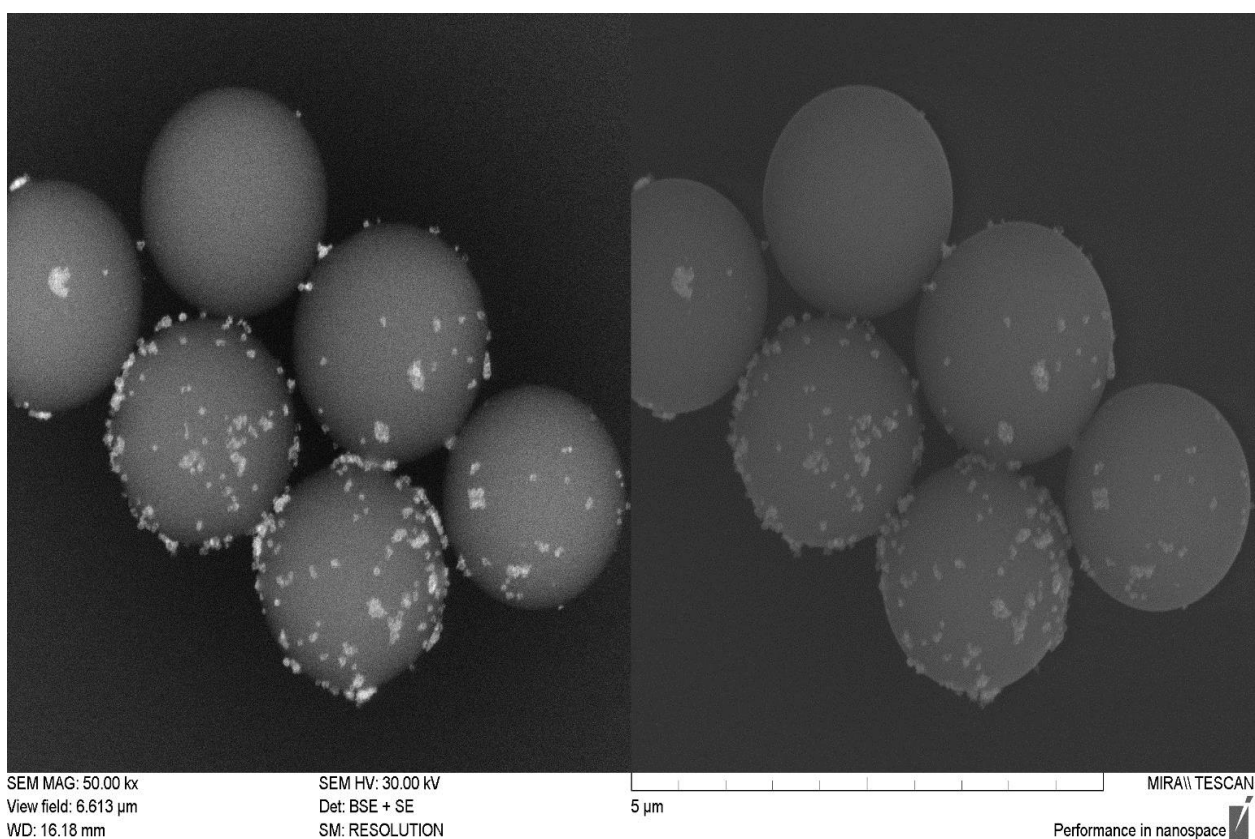


Рис.3. Изображения платформ ГКР образца с1.

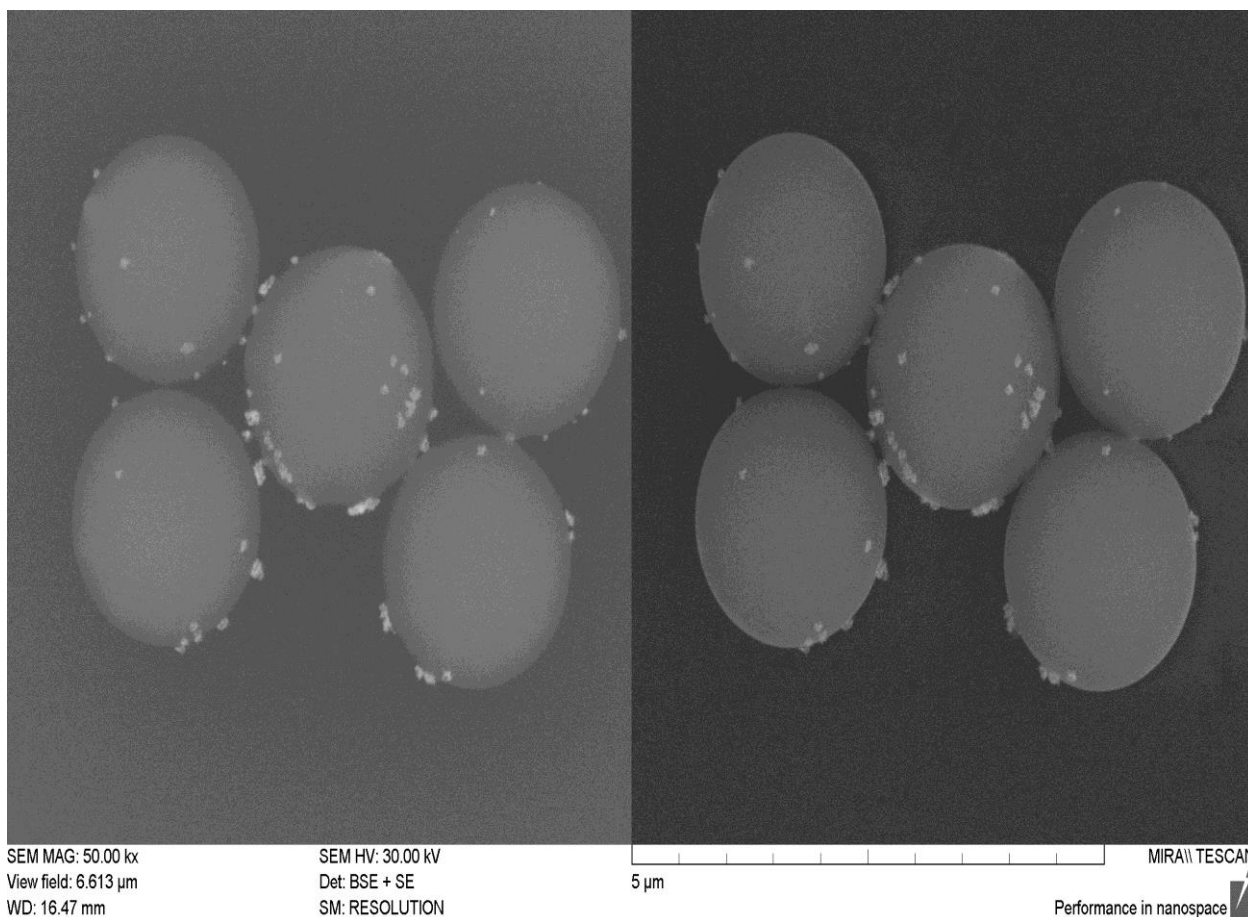


Рис.4. Изображения платформ ГКР образца с2.

Спектры родамина-Б в концентрации $0,5 \cdot 10^{-3}$ мМ были получены на установке Renishaw inVia при возбуждении лазером с длиной волны 785 нм и мощностью на образце 30 мкW, время экспозиции (засветки ПЗС-матрицы) составляло 60 секунд. Без применения ГКР – платформы спектр родамина при таких настройках имеет практически нулевую интенсивность и теряется в шумах измерения. Экспериментальные спектры снимались со скоплений ГКР – платформ в нескольких точках образца. Для этого на стеклянную подложку наносилась капля в несколько микролитров суспензии ГКР – платформ и такой же объём красителя, выступающего в роли тестового анализата. Спектры снимались с выдержкой в несколько минут для обеспечения равномерного перемешивания платформ и анализата внутри капли и осаждения анализата на платформу. (рис. 5)

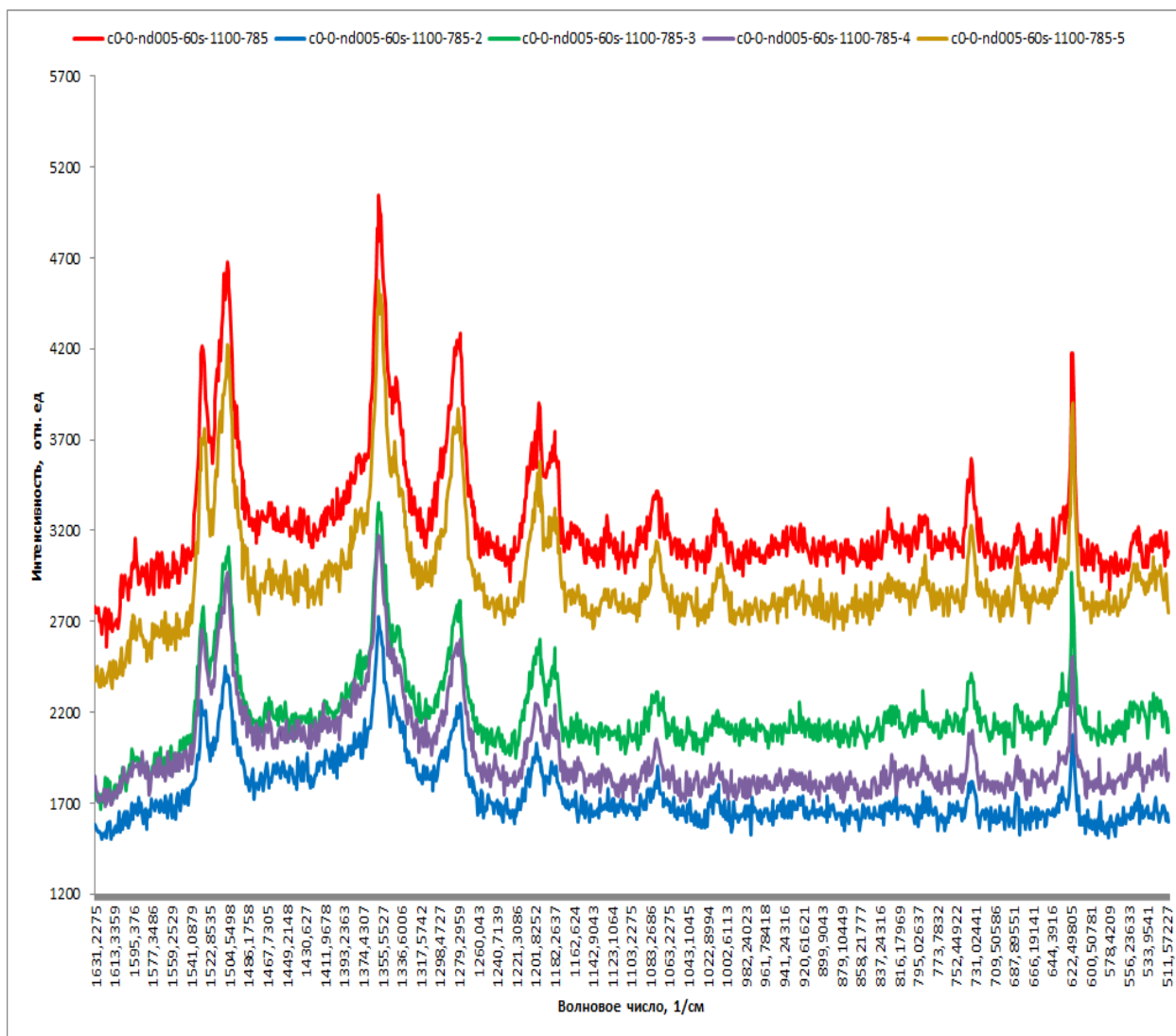


Рис.5. Спектры комбинационного рассеяния образца с0.

Затем нарастили бислои из двух типов полиэлектролитов полиаллиламин гидрохлорид (РАН) и полистиролсульфонат натрия (PSS).

При нанесении слоев у нас меняется интенсивность, после первого слоя она стала примерно в 4 раза меньше, после второго и третьего сильно не меняется, но продолжает падать. После третьего восстановления у нас в образце осталось слишком мало платформ, и нанести четвертый слой не получилось. Сигнал ГКР после третьего слоя очень слабый и начинает теряться в шумах. Теоретически, усиление поля при эффекте ГКР происходит в очень тонкой области, ближнее поле распространяется на несколько нанометров, и имеет высокую интенсивность на длине порядка нанометра, спадая экспоненциально. Бислои из РАН-PSS имеет толщину

порядка 2 нм, причём она распределена неравномерно, примерно полнанометра к толщине добавляет нанесения слоя PAH, полтора PSS.

На графике (рис. 6) представлена интенсивность пика ГКР родамина-Б в зависимости от количества нанесенных слоёв. Каждый следующий слой полиэлектролита как бы отодвигает низкомолекулярный краситель от поверхности золотой частицы, тогда по этому спектру зная теоретическое убывание интенсивности сигнала ГКР от расстояния мы можем определять насколько глубоко краситель проникает в полиэлектролитные слои, и тем самым структуру и размер пор в полиэлектролитном покрытие.

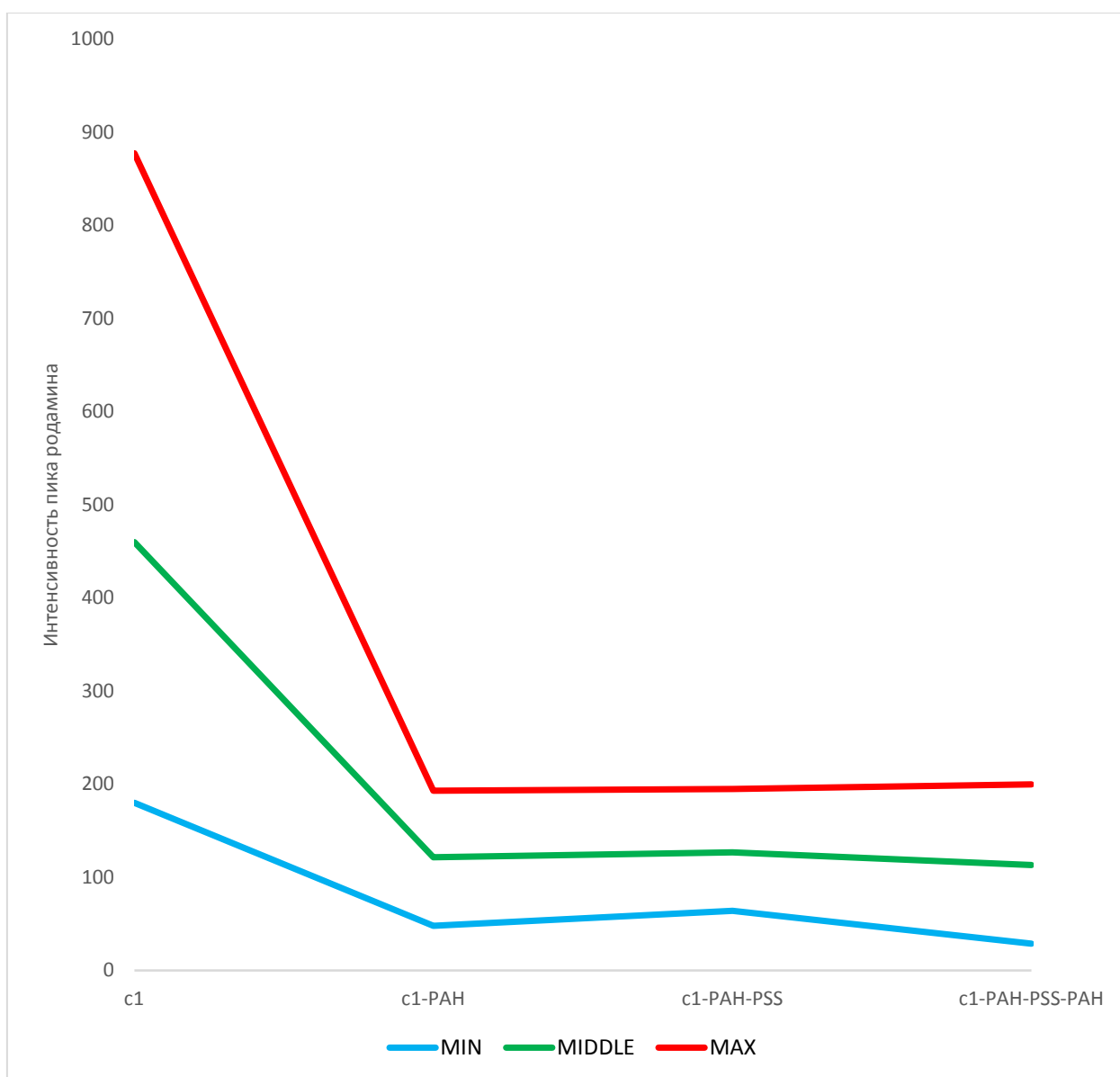


Рис.6. Зависимость интенсивности пика ГКР родамина-Б от количества нанесенных слоёв.

Выводы.

В ходе исследовательской работы получили платформы ГКР с коллоидным золотом в виде наноклеток (nanocages). С помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Tecnai Mira II получили изображения платформ ГКР. Яркими точками на них видны частицы металла.

Измерили интенсивность сигнала ГКР на образце. Выявлено, что интенсивность пиков зависит от количества восстановленного золота. Чем больше наночастиц золота, тем больше интенсивность пиков.

На образец нанесли полиэлектролитное покрытие из трех слоев, состоящее из чередующихся полиаллиламина гидрохлорида (ПАН) и полистиролсульфоната натрия (PSS).

Исследовали, что толщина покрытия уменьшает интенсивность сигнала, тогда опираясь на теоретическое экспоненциальное убывание интенсивности сигнала ГКР от расстояния и по этим данным мы можем определить насколько глубоко краситель родамин проникает в слой, и тем самым определять структуру и размер пор в полиэлектролитном покрытие.

Список литературы.

1. Вересов А.Г. и Стрелецкий А.В. (2011). Спектроскопия комбинационного рассеяния. *Словарь нанотехнологических терминов*.
2. Бартенев, Г. М. Полимерные соединения и их применение / Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. - улан-Удэ, 2005. - 178 с.
3. Khlebtsov NG, Dykman LA. Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 111 (2010) 1-35.