

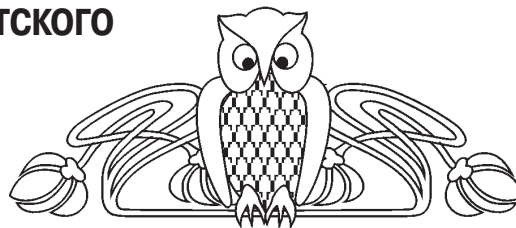


УДК 544.7

РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ПЛАТФОРМ ДЛЯ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

И. Ю. Стецюра, Д. А. Горин

Саратовский государственный университет
E-mail: inna_st@mail.ru



В данной работе рассматривается высокочувствительная аналитическая методика – гигантское комбинационное рассеяние света. С помощью этой методики становится возможным обнаружение одной молекулы вещества в растворе. Стоит отметить, что гигантское комбинационное рассеяние является неинвазивной техникой исследования и для исследования биобъектов может быть скомбинировано с другими методиками, такими как микрофлюидика или лазерный пинцет.

Ключевые слова: гигантское комбинационное рассеяние, наночастицы, коллоид, платформы, углеродные структуры.

Different Types of Surface Enhancement Raman Scattering Platforms and their Applications

I. Y. Stetciura, D. A. Gorin

In this work high sensitive analytical technique surface enhancement Raman scattering (SERS) is considered. The detection of one molecule of substance in solution is possible by this technique. And SERS is noninvasive analytical equipment and for research of bioobjects can be combined with other techniques such as microfluidics or laser tweezers.

Key words: surface enhancement Raman scattering, nanoparticles, colloids, platforms, carbon structures.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) света представляют наряду с ИК-спектрами поглощения очень важную и богатейшую информацию о строении вещества [1–3]. Поэтому спектроскопия КР – один из важнейших методов молекулярной спектроскопии. Однако в процессе облучения вещества рассеивается лишь малая доля падающего света. А комбинационное рассеяние, в свою очередь, составляет небольшую часть рассеянного света. Использование специальных меток сопровождается большими потерями на поглощение, а также флюоресценцией, которые маскируют спектр рассеяния. Данный факт подтолкнул к развитию теории КР света и модификации методики спектроскопии КР, повышающей чувствительность метода и открывающей новые возможности для исследования веществ. Так, для молекул, адсорбированных на шероховатых металлических поверхностях, доля рамановских фотонов в рассеянном свете

увеличивается в $10^6 - 10^7$ раз [4], и может быть достигнут уровень обнаружения одной молекулы при сохранении всей информации КР [5]. Это явление известно как гигантское комбинационное рассеяние света (ГКР) [6, 7]. На данный момент большое внимание уделяется исследованию веществ именно методом ГКР, так как можно извлечь значительное количество информации непосредственно из сложных сред, например, биологической жидкости, живой ткани, клетки, без необходимости предварительной подготовки образца [8].

Для получения эффекта ГКР используются материалы, в которых наблюдается поверхностный плазмонный резонанс, так как при возбуждении образца с поверхностью, покрытой серебром [9], золотом [10] или медью, лазером с соответствующей длиной волны излучения интенсивность сигнала значительно возрастает [11, 12]. Немаловажным фактором для эффекта ГКР является форма используемых металлических структур и морфология микрочастиц в наноразмерном масштабе. Так как использование анизотропных наночастиц приводит к неомогенному распределению локальных поверхностей плазмонного резонанса по всей поверхности частицы, что вызывает увеличение плотности электромагнитных полей в определенных областях. Такое увеличение электромагнитного поля наблюдалось в вершинах треугольных пластинок [13], концах наностержней [14, 15], гранях и углах нанобалок и нанокубов [16], на острых вершинах золотых «нанозвезд» [17]. Очевидно, что прогресс в области применения ГКР в медицине и биологии связан с развитием синтеза и оптической характеристикой новых наноструктурированных материалов в качестве платформ для ГКР (ГКР-платформ).

Различные ГКР-платформы готовят либо путем огрубления поверхности металла (например, электроды в электрохимической ячейке после проведения окислительно-восстановительного



цикла (ОВЦ), металлические пленки [18], разрыхленные механически, химически, а также с помощью ионной бомбардировки или облучения жестким ультрафиолетом), либо посредством создания специальных типов поверхности, таких как сферы в коллоидных суспензиях [19], металлические островковые пленки, дифракционные решетки, аксиально-симметричные выступы на металлическом покрытии, упорядоченные двумерные поверхности из металлических частиц, приготовленные с помощью микролитографии [20]. Так, например, если сравнивать коллоидные растворы и твердые пленки, то первые более универсальны в применении. К тому же коллоиды могут использоваться для получения тонких пленок. С другой стороны, коллоидная и оптическая стабильность растворов, как правило, утрачивается в течение долгого времени, что приводит к нестабильности получаемого ГКР-сигнала. Их размер также ограничивает применимость коллоидов, например, в клетках, для исследования которых необходимы микрочастицы [21], наличие их в клетке визуализируется методом оптической микроскопии. Для формирования наноструктурированных композитных ультратонких пленок на основе полиэлектролитов и металлических наночастиц, используемых в качестве ГКР-платформ, может быть применена технология послойной самосборки [22], а также технология Ленгмюр–Блоджетт (ЛБ) [23]. Так, с помощью ЛБ-технологии были получены функционализированные наночастицы металлов в высокоупорядоченных наноструктурах [24–26]. Эффект ГКР был также получен на монослоях из серебряных нанонитей [27], серебряных наносфер [28] и несферических наночастиц серебра [29], серебряных наностержнях [30], золотых упорядоченных частицах [10].

Преимуществом послойной технологии создания композитных структур ядро–оболочка является создание многофункциональных объектов посредством использования различных веществ в качестве слоев оболочки или компонентов ядра. Эта методика основана на комбинации контролируемого осаждения из раствора и послойной адсорбции противоположно заряженных макромолекул на коллоидных ядрах размером от 50 нм до десятков микрометров. Различные материалы, такие как синтетические полиэлектролиты (ПЭ), натуральные полимеры – полисахариды, полипептиды и полинуклеотиды, липиды и многовалентные красители, могут использоваться в качестве элементов слоя для

создания оболочки. Таким образом, достигаются необходимые стабильность, биологическая совместимость, морфология и функционализация получаемых структур. Многофункциональные структуры ядро–оболочка уже использовались в качестве ГКР-платформ [31], причем одним из компонентов выступал астрален, одна из фулереноподобных структур. Астрален, благодаря характерному пику КР $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, применяли в качестве метки для идентификации платформы в исследуемой среде. К тому же из-за содержания в составе ГКР-платформы углеродной структуры, обладающей высокой теплопроводностью становится возможным применение их для гипертермии. А благодаря используемым компонентам в ГКР-платформе возможно применение оптического пинцета — прибора, который позволяет манипулировать микроскопическими объектами с помощью лазерного света. Такая модификация, как рамановская спектроскопия с оптическим пинцетом [32], применяется для изучения индивидуальных частиц, а также биохимических процессов в клетках, улавливаемых оптическим пинцетом.

Также стоит отметить работы, в которых спектроскопия ГКР совмещается с микрофлюидикой, методикой исследования биообъектов в динамике [33]. Когда лазер попадает в раствор аналита, содержащий металлические наночастицы в устройстве для микрофлюидики, и прикладывается электрическое поле, металлические наночастицы спонтанно собираются и выстраиваются в пределах лазерного пятна, формируя так называемые «горячие точки», в которых наблюдается значительное усиление КР сигнала. Для этой простой ГКР-платформы, в которой прибор для микрофлюидики интегрирован в обычную оптическую схему спектрометра комбинационного рассеяния, и выстраивание металлических наночастиц и детектирование сигнала ГКР возможно с помощью только одного лазера. Эта спектроскопия ГКР, совмещенная с микрофлюидикой, позволяет генерировать «горячие точки» в определенных областях исследуемого образца и проводить высокочувствительные исследования аналита в крошечном объеме (<500 нл) [34].

В последние годы интенсивно изучается эффект ГКР на волокнах. Первое подобное волокно было продемонстрировано в 1991 г. [35]. Впоследствии были созданы модификации волокон с эффектом ГКР. Для увеличения площади контакта металлических наночастиц с центром волокна, а значит, увеличения чувствительности



волокон были созданы волокна, полированные с одной стороны [36, 37], фотонные кристаллические волокна [38, 39] и волокна с вытравленными отверстиями к центру или отполированные в форме линзы. На их базе создаются новые молекулярные сенсоры, основанные на эффекте ГКР и являющиеся надежными устройствами, способными к дистанционному зондированию и детектированию молекул с высокой чувствительностью. Причем данная технология является достаточно дешевой и легкой, что крайне важно для исследования химических и биологических образцов.

Из изложенного можно сделать вывод, что существуют различные модификации спектроскопии КР. Методика ГКР является быстро развивающейся технологией детектирования молекул, применимой, в частности, для биологии и медицины. Причем данная методика является высокочувствительной, неинвазивной и может быть скомбинирована с другими аналитическими методами, например, для исследования динамики биохимических процессов, которые происходят в биообъектах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-33088 мол_а_вед).

Список литературы

1. Пентин Ю. А., Кураמיшина Г. М. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир; Бинум. Лаборатория знаний, 2008. 398 с.
2. Mayerhufner T., Krafft C., Popp J. Modern Raman spectroscopy for biomedical applications // *Optik & Photonik*. 2011. Vol. 4. P. 24–28.
3. Dochow S., Krafft C., Neugebauer U., Bocklitz T., Henkel T., Albert J., Popp J. Tumour cell identification by means of Raman spectroscopy in combination with optical traps and microfluidic environments // *Lab Chip*. 2011. Vol. 11, № 8. P. 1484–1490.
4. Гешев П. Гигантское комбинационное рассеяние света // *Наука в Сибири*. 2007. № 8. С. 11–12.
5. Набиев И. Р., Ефремов Р. Г., Чуманов Г. Д. Гигантское комбинационное рассеяние и его применение к изучению биологических молекул // *УФН*. 1988. № 3. С. 459–492.
6. Moskovits M. Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective // *J. of Raman Spectroscopy*. 2005. Vol. 36. P. 485–496.
7. Brus L. Noble Metal Nanocrystals: Plasmon Electron Transfer Photochemistry and Single-Molecule Raman Spectroscopy // *Accounts of the Chemical Research*. 2008. Vol. 41. P. 1742–1749.
8. Abalde-Cela S., Aldeanueva-Potel P., Mateo-Mateo C., Rodriguez-Lorenzo L., Alvarez-Puebla R. A., Liz-Marzán L. M. Surface-enhanced Raman scattering biomedical applications of plasmonic colloidal particles // *J. Royal Society Interface*. 2010. Vol. 7. P. 435–450.
9. Seney C. S., Gutzman B. M., Goddard R. H. Correlation of Size and Surface-Enhanced Raman Scattering Activity of Optical and Spectroscopic Properties for Silver Nanoparticles // *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113. P. 74–80.
10. Pazos-Perez N., Ni W., Schweikart A., Alvarez-Puebla R. A., Fery A., Liz-Marzán L. M. Highly uniform SERS substrates formed by wrinkle-confined drying of gold colloids // *Chemical Science*. 2010. Vol. 1. P. 174–178.
11. Kneipp J., Kneipp H., Kneipp K. SERS—a single molecule and nanoscale tool for bioanalytics // *Chem. Soc. Rev.* 2008. Vol. 37. P. 1052–1060.
12. Pieczonka N. P., Aroca R. F. Single molecule analysis by surface-enhanced Raman scattering // *Chem. Soc. Rev.* 2008. Vol. 37. P. 946–954.
13. Nelayah J., Kociak M., Stéphan O., García de Abajo F. J., Tencé M., Henrard L., Taverna D., Pastoriza-Santos I., Liz-Marzán L. M., Colliex C. Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle // *Nature Physics*. 2007. Vol. 5. P. 348–353.
14. Bryant G. W., García de Abajo F. J., Aizpurua J. Mapping the Plasmon Resonances of Metallic Nanoantennas // *Nano Letters*. 2008. Vol. 8. P. 631–636.
15. Chen X., Li S., Can X., Banholzer M. J., Schatz G. C., Mirkin C. A. Plasmonic Focusing in Rod-Sheath Heterostructures // *ACS Nano*. 2009. Vol. 3. P. 87–92.
16. Cogley C. M., Skrabalak S. E., Campbell D. J., Xia Y. Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles for Plasmonic and Sensing Applications // *Plasmonics*. 2009. Vol. 4. P. 171–179.
17. Rodriguez-Lorenzo L., Alvarez-Puebla R. A., Pastoriza-Santos I., Mazzucco S., Stephan O., Kociak M., Liz-Marzán L. M., de Abajo F. J. G. Zeptomol detection through controlled ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering // *J. Amer. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131. P. 4616–4618.
18. Ko H., Singamaneni S., Tsukruk V. V. Nanostructured Surfaces and Assemblies as SERS Media // *Small*. 2008. Vol. 4. P. 1576–1599.
19. Tripp R. A., Dluhy R. A., Zhao Y. Novel nanostructures for SERS biosensing // *Nano Today*. 2008. Vol. 3. P. 31–37.
20. Green M., Liu F. M., Cohen L., Köllensperger P., Cass T. SERS platforms for high density DNA arrays // *Faraday Discuss.* 2006. Vol. 132. P. 269–280.
21. Piao L., Park S., Lee H. B., Kim K., Kim J., Chung T. D. Single Gold Microshell Tailored to Sensitive Surface Enhanced Raman Scattering Probe // *Anal. Chem.* 2010. Vol. 82. P. 447–451.
22. Iler R. K. Multilayers of colloidal particles // *J. Colloid Interface Sci.* 1966. Vol. 21. P. 569–594.
23. Singhal R., Chaubey A., Kaneto K., Takashima W., Malhotra B. D. Poly-3-Hexyl Thiopene Langmuir–Blodgett Films for Application to Glucose Biosensor // *Biotechnology and Bioengineering*. 2004. Vol. 85, № 3. P. 277–282.
24. Collier C. P., Saykally R. J., Shiang J. J., Henrichs S. E., Heath J. R. Reversible Tuning of Silver Quantum Dot



- Monolayers Through the Metal-Insulator Transition // Science. 1998. Vol. 277. P. 1978–1980.
25. Paul S., Pearson C., Molloy A., Cousins M.A., Green M., Kolliopoulou S., Dimitrakis P., Normand P., Tsoukalas D., Petty M. C. Langmuir–Blodgett Film Deposition of Metallic Nanoparticles and Their Application to Electronic Memory Structures // Nano Lett. 2003. Vol. 3. P. 533–536.
26. Genson K. L., Holzmuller J., Villacencio O. F., McGrath D. V., Vaknin D., Tsukruk V. V. Monolayers of Photochromic Amphiphilic Monodendrons : Molecular Aspects of Light Switching at Liquid and Solid Surfaces // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 20393–20402.
27. Tao A., Kim F., Hess C., Goldberger J., He R., Sun Y., Xia Y., Yang P. Langmuir–Blodgett silver nanowire monolayers for molecular sensing using surface-enhanced Raman spectroscopy // Nano Lett. 2003. Vol. 3. P. 1229–1233.
28. Lu Y., Liu G. L., Lee L. P. High-density silver nanoparticle film with temperature-controllable interparticle spacing for a tunable surface enhanced Raman scattering substrate // Nano Lett. 2005. Vol. 5. P. 5–9.
29. Tao A., Sinsermsuksakul P., Yang P. Tunable plasmonic lattices of silver nanocrystals // Nat. Nanotechnol. 2007. Vol. 2. P. 435–440.
30. Pazos-Perez N., Borke T., Andreeva D. V., Alvarez-Puebla R. A. Silver coated aluminium microrods as highly colloidal stable SERS platforms // Nanoscale. 2011. Vol. 3. P. 3265.
31. Stetciura I. Y., Markin A. V., Ponomarev A. N., Yakimansky A. V., Demina T. S., Grandfils C., Volodkin D. V., Gorin D. A. New Surface-Enhanced Raman Scattering Platforms : Composite Calcium Carbonate Microspheres Coated with Astralen and Silver Nanoparticles // Langmuir. 2013. Vol. 29. P. 4140–4147.
32. Creely C. M., Singh G. P., Petrov D. Dual wavelength optical tweezers for confocal Raman spectroscopy // Optics Communications. 2005. Vol. 245. P. 465–470.
33. Fan X., White I.M. Optofluidic microsystems for chemical and biological analysis // Nature Photonics. 2011. Vol. 5. P. 591–597.
34. Hwang H., Han D., Oh Y.-J., Cho Y.-K., Jeonga K.-H., Park J.-K. In situ dynamic measurements of the enhanced SERS signal using an optoelectrofluidic SERS platform // Lab Chip. 2011. Vol. 11. P. 2518–2525.
35. Mullen K. I., Carron K. T. Surface-Enhanced Raman-Spectroscopy with Abrasively Modified Fiber Optic Probes // Anal. Chem. 1991. Vol. 63, № 19. P. 2196.
36. Zhang Y., Gu C., Schwartzberg A. M., Zhang J. Z. Surface-enhanced Raman scattering sensor based on Dshaped fiber // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 87. P. 123105.
37. Gu C., Zhang Y., Schwartzberg A. M., Zhang J. Z. Ultra-sensitive Compact Fiber Sensor Based on Nanoparticle Surface Enhanced Raman Scattering // SPIE Proc. 2005. Vol. 5911. P. 591108.
38. Zhang Y., Shi C., Gu C., Seballos L., Zhang J. Z. Liquid core photonic crystal fiber sensor based on surface enhanced Raman scattering // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 193504.
39. Yan H., Gu C., Yang C., Liu J., Jin G., Zhang J., Hou L., Yao Y. Hollow core photonic crystal fiber surface-enhanced Raman probe // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 89. P. 204101.