

ФИЗИКА

УДК 538.9:544.023

Л. Л. ТРОЦЮК¹, О. С. КУЛАКОВИЧ¹, Е. В. ШАБУНЯ-КЛЯЧКОВСКАЯ¹,
С. В. ВАЩЕНКО², академик С. В. ГАПОНЕНКО¹

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ ЗОЛОТА И ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СПЕКТРОСКОПИИ
ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА**

¹Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь
l.trotsiuk@ifanbel.bas-net.by; olga_kul@imaph.bas-net.by; e.sh-k@ifanbel.bas-net.by; s.gaponenko@ifanbel.bas-net.by

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
vash_sv@mail.ru

Исследовано формирование наностержней золота и тонких пленок на их основе, приготовленных методом электростатического осаждения. Впервые на наностержнях золота получены спектры гигантского комбинационного рассеяния неорганических микрокристаллов малахита, а также органических несеросодержащих молекул митоксантрона и малахитового зеленого. Дополнительная процедура модификации данных пленок L-цистеином позволяет существенно расширить возможности использования наностержней золота для гигантского комбинационного рассеяния широкого ряда соединений.

Ключевые слова: наностержни золота, гигантское комбинационное рассеяние, тонкие пленки.

L. L. TROTSIUK¹, O. S. KULAKOVICH¹, E. V. SHABUNYA-KLYACHKOVSKAYA¹,
S. V. VASCHENKO², S. V. GAPONENKO¹

**FORMATION OF GOLD NANORODS AND GOLD NANOROD FILMS
FOR SURFACE-ENHANCED RAMAN SCATTERING SPECTROSCOPY**

¹B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
l.trotsiuk@ifanbel.bas-net.by; olga_kul@imaph.bas-net.by; e.sh-k@ifanbel.bas-net.by; s.gaponenko@ifanbel.bas-net.by

²Belarusian State University, Minsk, Belarus
vash_sv@mail.ru

The formation of gold nanorods as well as thin films prepared via electrostatic deposition of gold nanorods has been investigated. The obtained gold nanorods films have been used as substrates for the surface-enhanced Raman scattering analysis of sulfur-free organic molecules mitoxantrone and malachite green as well as inorganic malachite microcrystals for the first time. The additional modification of films with L-cysteine allows one to significantly extend the use of gold nanorods for the surface-enhanced Raman scattering analysis.

Keywords: gold nanorods, surface-enhanced Raman scattering, thin films.

Введение. Теория предсказывает возможность 10^{14} -кратного усиления комбинационного рассеяния (ГКР) молекулами с помощью металлических наночастиц эллипсоидальной формы [1]. Для многих практических случаев ограничением для применения наночастиц золота сложной геометрии в ГКР-спектроскопии является наличие адсорбированного на их поверхности стабилизатора цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ) [2], используемого при синтезе. В большинстве работ, рассматривающих наностержни золота как ГКР-активные структуры, в качестве анализируемых тестовых веществ применялись меркапто-соединения (аминотиофенолы, меркаптобензойная кислота и др.) [3–5]. Меркапто-группы, вытесняя с поверхности наностержней молекулы стабилизатора ЦТАБ способны ковалентно связываться с поверхностью наночастиц. Таким образом, обеспечивается непо-

средственный контакт анализируемых молекул с поверхностью металла, что является важным условием для эффективного гигантского комбинационного рассеяния, поскольку, согласно теории, интенсивность ГКР резко падает с увеличением расстояния «металл–аналит» [6].

Несмотря на значительный интерес к синтезу металлических наностержней, точный механизм образования золотых наностержней еще не установлен. В связи с этим изучение условий и закономерностей формирования наностержней золота является актуальной задачей. Цель данной работы заключалась в изучении формирования и возможностей регулирования морфологии и оптических свойств наностержней, получение на их основе пленок, а также проверка ГКР-активности пленок для органических и неорганических веществ, не содержащих меркапто-групп.

Материалы и методы исследования. Золи наностержней золота получали в результате двухстадийного синтеза [7]. Размер наностержней, а также соотношение длина/диаметр (L/d) варьировали путем изменения объема раствора зародышей ($n(\text{Au}^{3+}) : n(\text{Au}^{3+})_{\text{роста}} = 1 : 2000; 1 : 1700; 1 : 200$ в золях I, II, III соответственно), добавляемого к раствору роста, и концентрации восстановителя – аскорбиновой кислоты ($[\text{Au}^{3+}] : [\text{АК}] = 1 : 1; 1 : 1,5$ и $1 : 2$).

После окончания синтеза каждый золь промывали от избытка ЦТАБ с помощью трех циклов центрифугирования/редиспергирования. Морфологию наностержней золота изучали на электронном микроскопе S-806TEM/SEM (Hitachi, Japan). Спектры оптической плотности измеряли с помощью спектрофотометра Cary-500 (Varian, США).

Комбинационное рассеяние измеряли в конфигурации обратного рассеяния при комнатной температуре с использованием Nd:LSB-лазера (531 нм), спектрографа с дифракционной решеткой 1200 линий/мм (Solar ТП S3801, Беларусь) и высокочувствительной ПЗС-матрицы (Princeton Instruments, США), охлаждаемой жидким азотом.

Результаты и их обсуждение. *Исследование взаимосвязи условий синтеза и морфологии наностержней золота.* По данным работы [8] увеличение содержания аскорбиновой кислоты ведет к образованию более коротких наностержней. В то же время в работе [9] выявлено, что увеличение концентрации зародышей приводит к уменьшению соотношения длины стержня к его диаметру. В рамках данной работы исследовалось совместное влияние обоих факторов на морфологию наностержней золота.

Как видно из рис. 1, а–в, золи I, II и III различаются по размеру и форме частиц. Среднее отношение длины наностержней к диаметру (L/d) уменьшается от золя I к золю III и составляет 4,3; 3,6 и 3,3 соответственно. Средняя длина стержней в золе I (рис. 1, а) составляет 60 нм, средний диаметр – 14 нм, выход наностержней – 80 %. В качестве примесных частиц образуются крупные агрегаты и небольшое количество наносфер золота. Выход стержнеобразных частиц в золе II (рис. 1, б) составляет 84 %. Из-за небольшого избытка аскорбиновой кислоты в золе II изменяется форма частиц: больше атомов золота осаждается на концах, чем на боках наностержней, образуется так называемая форма «собачьей кости». Средняя длина полученных частиц составляет 43 нм, диаметр – 12 нм. Золь III имеет высокое содержание сферических частиц (рис. 1, в). Выход наностержней составляет 56 %, выход сферических частиц ~40 %, оставшаяся часть приходится на агрегированные частицы. Средние размеры полученных наностержней составляют: длина – 30 нм, диаметр – 9 нм.

Оптические спектры поглощения золь наностержней имеют две характерные полосы (рис. 1). Более коротковолновой пик (в области 526–532 нм) соответствует поперечным колебаниям плазмонов, а длинноволновой (780–880 нм) – продольным [8].

Получение оптически активных подложек. Получение равномерных пленок на основе наностержней золота с высокой адгезией к подложке является актуальной задачей нанохимии.

Поскольку наностержни золота имеют положительный заряд, в настоящей работе для нанесения их на подложку был использован метод электростатического осаждения, основанный на физической сорбции наностержней на подготовленную и обладающую зарядом поверхность. Поверхность стекла обрабатывали в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ (4 : 1), после чего стекла приобретали слабый отрицательный заряд вследствие активации на их поверхности ОН-групп. Затем на сте-

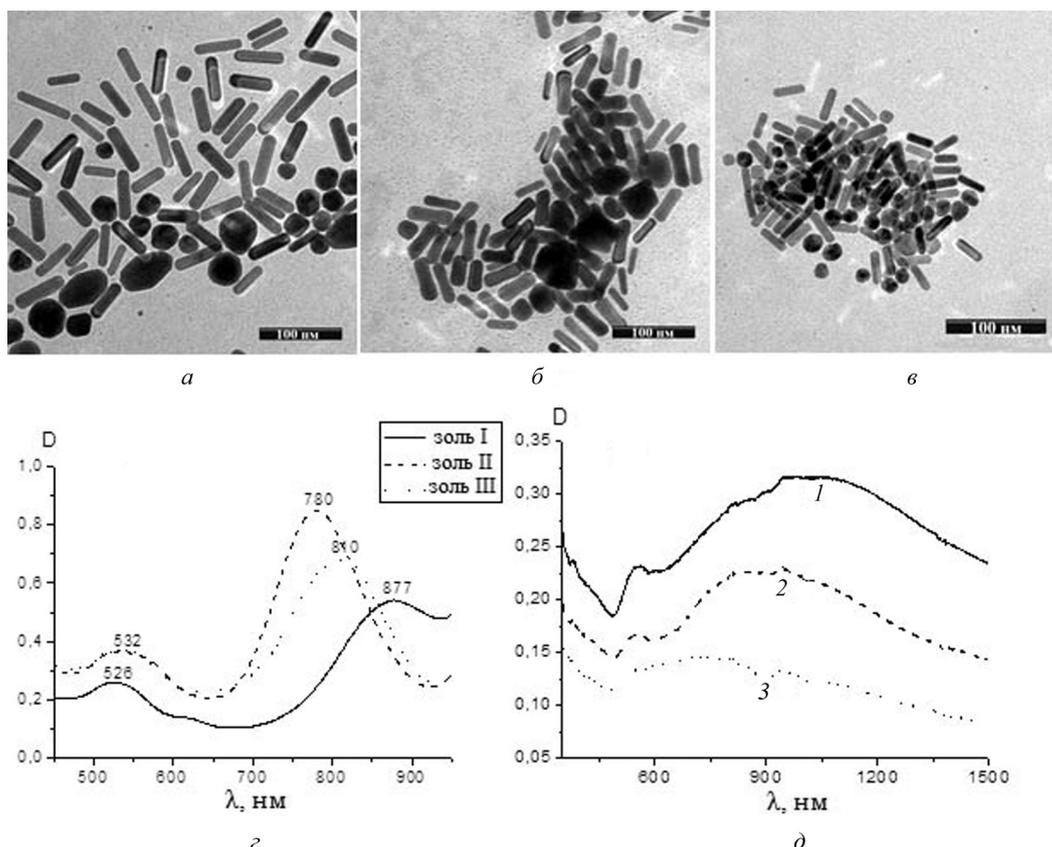


Рис. 1. Исследование золей и пленок наностержней золота: *a* – снимки просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) золя I; *б* – ПЭМ-снимки золя II; *в* – ПЭМ-снимки золя III; *г* – оптические спектры золей наностержней золота; *д* – оптические спектры пленок на основе наностержней золота

клянные подложки осаждали подслои из полиэлектролитов, чтобы увеличить плотность заряда и добиться более эффективного осаждения наностержней. В качестве поликатиона использовали полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ, $M_w = 200000$ г/моль, Aldrich), а в качестве полианиона – полистиролсульфонат натрия (ПСС, $M_w = 70000$ г/моль, Aldrich). Аналогичная по сути методика [10] позволяла ранее получать равномерные пленки сферических наночастиц золота и серебра с хорошей адгезией и устойчивые при хранении. Таким образом, наностержни золота осаждали в течение 24 ч на предварительно покрытую четырьмя слоями полиэлектролитов стеклянную поверхность. Попытка осадить наностержни непосредственно на отрицательно заряженную поверхность стекла не принесла результата, так же как и процесс осаждения наностержней на полиэлектролитную пленку, состоящую из двух слоев. С ростом толщины полиэлектролитной пленки увеличивается шероховатость ее поверхности, благодаря чему цепи полиэлектролитов могут взаимно проникать в соседние слои [11]. Это приводит к увеличению заряда пленки и благоприятно влияет на процесс осаждения наностержней.

В оптическом спектре полученных пленок I, II, III, (рис. 1, *д*), так же как и в спектре золей, наблюдаются два пика. В отличие от золей, эти полосы значительно уширены и сдвинуты в ИК-область. Это указывает на то, что в процессе образования пленок происходит агрегация частиц. Оптическая плотность пленок II и III оказалась значительно ниже, чем у пленки I, что, по-видимому, связано с содержанием в этих золях избыточного количества аскорбиновой кислоты, которая в растворе ЦТАБ диссоциирует в большей степени, чем в водном растворе. Образующиеся в результате диссоциации анионы могут частично экранировать положительный заряд наночастиц, что препятствует их электростатическому осаждению на подложках. Величина оптической плотности пленок 0,15–0,2 оказалась сравнима с величиной для многослойных пленок наностержней золота, полученной ранее чередованием слоев ПСС и золота [12].

Для медицинских и спектроскопических применений целесообразно модифицировать поверхность наностержней золота путем замены бислоя ЦТАБ молекулами меньших размеров [3; 4]. Для этого в данной работе подложки оставляли на сутки в 1 мМ раствора L-цистеина в вертикальном положении и промывали в воде. После модификации расстояние «металл–аналит» не превышало 1 нм.

ГКР-спектроскопия на подложках из наностержней золота. Для апробации ГКР-активных свойств подложек в качестве аналитов органической природы были использованы $0,8 \cdot 10^{-5}$ М малахитовый зеленый, $1,3 \cdot 10^{-5}$ М митоксантрон (интеркалятор ДНК, противоопухолевый препарат), а в качестве неорганических аналитов – микрокристаллы минерала малахита ($1,5 \cdot 10^{-3}$ М). Следует отметить, что идентификация неорганических микрокристаллов методом гигантского комбинационного рассеяния на данный момент является нетривиальной задачей [13], в основном, из-за относительно большого размера микрочастиц (2–2,5 мкм) по сравнению с наноразмерными частицами металла.

Установлено, что все 3 типа подложек наностержней оказались эффективны при регистрации ГКР-спектров, однако максимальная интенсивность наблюдалась для подложки I, характеризующейся наиболее высоким значением оптической плотности, а также максимальным соотношением «длина/диаметр» наностержней. Следует отметить, что спектры комбинационного рассеяния для аналитов тех же концентраций в отсутствие пленок наностержней золота зарегистрировать не удалось из-за низкой интенсивности полос. Полученные результаты представлены на рис. 2, а. Для органических красителей (малахитовый зеленый, митоксантрон) наночастицы, стабилизированные ЦТАБ, проявляют большую ГКР-активность по сравнению с модифицированными L-цистеином. По-видимому, при нанесении аналита на подложку наностержней золота возможно частичное замещение молекул ЦТАБ на поверхности наностержней молекулами органических аналитов, что обеспечивает их непосредственный контакт с металлом, кроме того, может иметь место также химический механизм гигантского комбинационного рассеяния [14] в дополнение к электромагнитному.

Поскольку L-цистеин прочно связан с наностержнями за счет высокого сродства серы к золоту, в случае модифицированной L-цистеином подложки замещения его на молекулы аналита не происходит и интенсивность сигнала в этом случае меньше. В отличие от аналитов органической природы, оказалось, что в ГКР-спектре неорганического соединения малахита максимальную эффективность

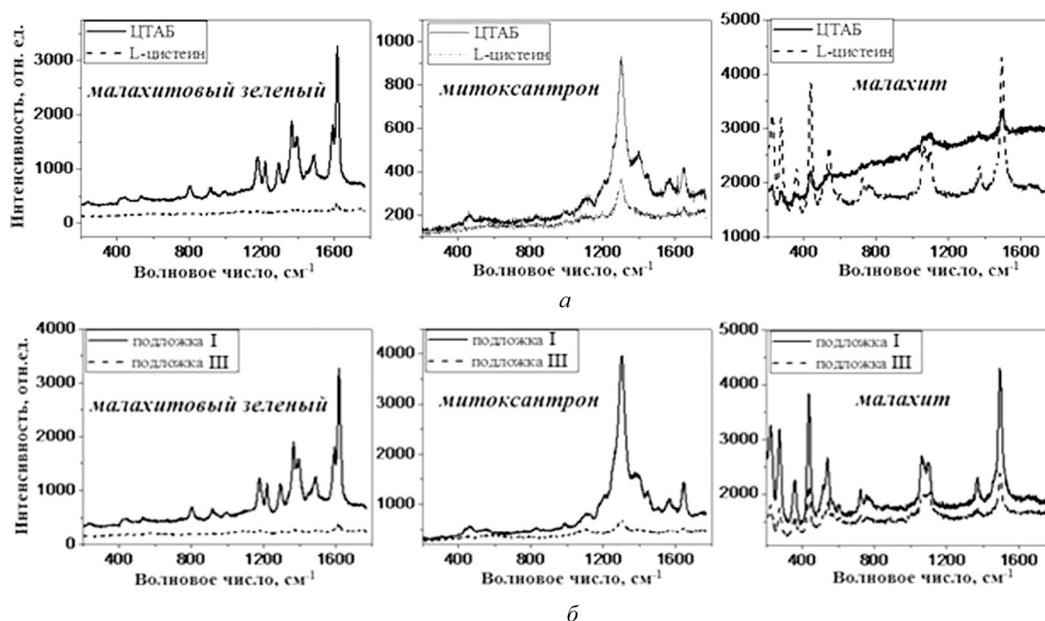


Рис. 2. ГКР-спектры аналитов: а – на подложках I, содержащих исходные наностержни (стабилизированные ЦТАБ), и на подложках, модифицированных L-цистеином; б – ГКР-спектры аналитов на подложках I и III, длина волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}} = 531$ нм

проявляют подложки, модифицированные L-цистеином: линии хорошо разрешились и значительно усилилась их интенсивность (рис. 2, а). Поскольку микрокристаллы малахита не могут замещать молекулы ЦТАБ на поверхности наностержней золота, они проявляют максимальную интенсивность на подложках, имеющих наименьшее расстояние до поверхности металла.

Для сравнения ГКР-активности подложек в зависимости от размера наностержней были получены ГКР-спектры на подложках I, содержащих наностержни с самым крупным размером, и III, с самым малым размером наностержней. При этом для малахитового зеленого и митоксантрона использовали пленки с наночастицами, стабилизированными ЦТАБ, а для малахита – модифицированные L-цистеином (рис. 2, б). Из рис. 2, б видно, что подложка I проявляет большую ГКР-активность, чем подложка III. Интенсивность полос в спектрах органических аналитов на подложке I приблизительно в 19–20 раз выше, чем на подложке III. Это может быть связано с тем, что, во-первых, пленки I типа характеризуются наибольшим значением оптической плотности (рис. 1, д), а следовательно, большей толщиной, а, во-вторых, они содержат наностержни наибольшего размера. Поскольку в длинных наностержнях доминирует эффективное рассеяние света, сигнал ГКР значительно усиливается. В спектрах неорганических аналитов подложка I также более эффективна для регистрации ГКР-спектров, однако разница между ней и подложкой III уже не столь существенна. Интенсивность ГКР-сигнала малахита на подложке I всего в 3–5 раз больше, чем на подложке III.

Заключение. Предложены методы получения пленок наностержней золота различной формы для плазмонного усиления комбинационного рассеяния света в молекулярной аналитической спектроскопии. Показано, что одновременное увеличение концентрации аскорбиновой кислоты и количества зародышей в ходе синтеза приводит к уменьшению размера наностержней и изменению их формы. Максимальные интенсивности ГКР-сигналов наблюдали при использовании подложек, характеризующихся наибольшим значением оптической плотности на длине волны возбуждения, а также самыми большими размерами наностержней. Установлено, что модифицированные L-цистеином наностержни обеспечивают большее усиление комбинационного рассеяния для неорганических микрокристаллов (за счет уменьшения расстояния «Au–аналит»), а ЦТАБ-стабилизированные наностержни более эффективны в ГКР-спектроскопии органических молекул, предположительно благодаря вкладу химического механизма усиления вследствие более тесного контакта «металл–аналит».

Разработанные методы приготовления золь и пленок позволяют варьировать положение плазмонной полосы в широком спектральном диапазоне (500–1200 нм), что важно для резонансного усиления комбинационного рассеяния, а также для плазмонного усиления фотолюминесценции, что будет предметом дальнейших исследований.

Работа была выполнена при поддержке БРФФИ (проект Ф15СО-034).

Список использованной литературы

1. *Gaponenko, S. V.* Possible rationale for ultimate enhancement factor in single molecule Raman spectroscopy / S. V. Gaponenko, D. V. Guzatov // *Chemical Physics Letters*. – 2009. – Vol. 477. – P. 411–414.
2. *Gole, A.* Seed-mediated synthesis of gold nanorods: role of the size and nature of the seed / A. Gole, C. J. Murphy // *Chemistry of Materials*. – 2004. – Vol. 16. – P. 3633–3640.
3. *Nikoobakht, B.* Surface-enhanced Raman scattering studies on aggregated gold nanorods / B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2003. – Vol. 107. – P. 3372–3378.
4. Gold nanorods with finely tunable longitudinal surface plasmon resonance as SERS substrates / S. L. Smitha [et al.] // *Nanotechnology*. – 2011. – Vol. 22, N 26. – P. 265705.
5. Correlating the shape, surface plasmon resonance, and surface-enhanced Raman scattering of gold nanorods / H. Guo [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113, N 24. – P. 10459–10464.
6. Enhancement of Raman scattering of light by ultramarine microcrystals in presence of silver nanoparticles / E. V. Klyachkovskaya [et al.] // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2012. – Vol. 43, N 6. – P. 741–744.
7. *Huang, X.* Gold nanorods: from synthesis and properties to biological and biomedical applications / X. Huang, S. N. Retina, M. A. El-Sayed // *Advanced Materials*. – 2009. – Vol. 21, N 48. – P. 4880–4910.
8. *Vigderman, L.* Functional gold nanorods: synthesis, self-assembly, and sensing applications / L. Vigderman, B. P. Khanal, E. R. Zubarev // *Advanced Materials*. – 2012. – Vol. 24, N 36. – P. 4811–4841.

9. *Sau, T. K.* Seeded high yield synthesis of short Au nanorods in aqueous solution / T. K. Sau, C. J. Murphy // *Langmuir*. – 2004. – Vol. 20, N 15. – P. 6414–6420.
10. *Кулакович, О. С.* Формирование наноструктур на основе коллоидных частиц золота и полиэлектролитов / О. С. Кулакович // *Вестн. ГрГУ, сер. 2*. – 2005. – Т. 1, № 31. – С. 148–153.
11. Investigation of electrostatic interactions in polyelectrolyte multilayer films: binding of anionic fluorescent probes to layers assembled onto colloids / F. Caruso [et al.] // *Macromolecules*. – 1999. – Vol. 32, N 7. – P. 2317–2328.
12. Fabrication, characterization, and application in SERS of self-assembled polyelectrolyte-gold nanorod multilayered films / X. Hu [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – Vol. 109, N 41. – P. 19385–19389.
13. Enhanced Raman scattering of ultramarine on Au-coated Ge/Si-nanostructures / E. Klyachkovskaya [et al.] // *Plasmonics*. – 2011. – Vol. 6, N 2. – P. 413–418.
14. *Акципетров, О. А.* Гигантские нелинейно-оптические явления на поверхности металлов / О. А. Акципетров // *Соросовский образовательный журн.* – 2001. – № 7. – С. 109–116.

Поступило в редакцию 15.02.2016