

УДК 544.77.023.5+53.06+543.421/.424

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТРЕУГОЛЬНЫХ НАНОПЛАСТИН СЕРЕБРА И ЭНАНТИОМЕРОВ ХИРАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ

Кабарухин В.К. (ИТМО)

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор Орлова А.О.
(ИТМО)

Введение. В настоящее время в различных биомедицинских приложениях существует задача идентификации энантиомеров хиральных молекул при помощи спектральных методов. Данная задача может быть решена при помощи спектроскопии кругового дихроизма (КД). Сигнал КД может быть усилен в присутствии наночастиц (НЧ) плазмонных металлов [1]. В качестве материала НЧ часто применяются серебро и золото, при этом применение наночастиц серебра (НЧС) приводит к наибольшему усилению сигнала [2].

Существует два механизма усиления сигнала КД в присутствии НЧ плазмонных металлов: плазмон-индуцированное изменение электромагнитного поля внутри молекулы, а также усиление оптического поглощения комплекса НЧ-молекула за счет хиральных токов внутри металлического НЧ, индуцированных диполем хиральной молекулы [3].

Основными характеристиками НЧ металлов, которые влияют на усиление сигнала, являются материал, размер и оболочка-стабилизатор, также значительный вклад вносит форма НЧ. При переходе от сферических наночастиц серебра (СНЧС) к различным несферическим, заряд поверхностных атомов локализуется на углах и неровностях, что ведёт к увеличению плотности электрического поля между наночастицами более чем на порядок [4]. Поэтому получение и исследование НЧС несферической формы вызывает наибольший интерес.

Основная часть. В работе использовались следующие химические вещества: AgNO_3 ХЧ (Ленреактив); H_2O_2 ХЧ (Ленреактив); $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 99% (Sigma Aldrich); NaBH_4 99% (Sigma Aldrich); Поливинилпирролидон ИМП (Mw 40000 Sisko); L-цистеин 97% (Sigma Aldrich). Треугольные наночастицы серебра (ТНЧС) были синтезированы по двум различным методикам. За основу была взята методика из работы [5], после чего была проведена оптимизация параметров синтеза. Наилучший результат показала следующая методика: в 5,1 мл деионизованной воды было внесено 0,5 мл 0,01 М раствора AgNO_3 ; 6,9 мл 1% $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$; 2,4 мл H_2O_2 и 0,5 мл 0,020 М NaBH_4 . Синтез проходил при температуре 55 °С. Полученные растворы наночастиц очищали при помощи центрифугирования в течение 5 минут при 15294 g в трёхкратной повторности. Спектры оптической плотности получали на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 при ширине щели 5 нм. Микрофотографии наночастиц получали на электронном микроскопе Merlin Carl Zeiss в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии при напряжении на катоде 30 кВ. Наночастицы наносили на медные сеточки с углеродным покрытием путём погружения последних в раствор наночастиц. Спектры КД, магнитного кругового дихроизма (МКД) и оптической плотности образцов регистрировались на спектрометре кругового дихроизма J-1500 (Jasco, Япония) с использованием магнитной приставки “MCD-581” при изменении индукции внешнего магнитного поля от 0 до $\pm 1,5$ Тл. Для изучения взаимодействия треугольных нанопластинок серебра с L-цистеином в 2,2 мл раствора наночастиц последовательно вносилось 0,2 мл водного раствора L-цистеина концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ М.

В ходе синтеза образуются как ТНЧС, так и СНЧС, а также НЧС промежуточной и других форм. Поэтому была проведена оптимизация параметров синтеза. В результате анализа микрофотографий ТНЧС, полученных по исходной и оптимизированной методике, было установлено, что содержание ТНЧС в конечном коллоидном растворе увеличилось с 30% до 72%. Длина ребра треугольных нанопластинок, полученных по исходной методике составила 34 ± 6 нм, по оптимизированной - 41 ± 9 нм. При высыхании на подложке образуются агрегаты, имеющие форму “стопок”, ориентированных перпендикулярно подложке, позволяет

оценить толщину полученных ТНЧС. Толщина ТНЧС, полученных по исходной методике составила 4 ± 1 нм, по оптимизированной – 8 ± 1 нм.

На спектрах оптической плотности НЧС наблюдаются максимумы при 335 нм; 430 нм и 605 нм; а также 625 нм и 750 нм, связанные с квадрупольным внеплоскостным; квадрупольным внутриплоскостным и дипольным внутриплоскостным ППР ТНЧС, соответственно [6]. Положение максимумов 625 нм и 750 нм связано с изменением соотношения длины ребра и толщины треугольных нанопластинок при оптимизации условий синтеза.

ТНЧС обладают собственной оптической анизотропией в области 220–400 нм, однако при индуцировании хиральности внешним магнитным полем ТНЧС демонстрируют более интенсивную оптическую анизотропию. На спектрах МКД наблюдаются интенсивные полосы с максимумами при 335 нм, 540 нм и 782 нм, аналогично связанные с квадрупольным внеплоскостным; квадрупольным внутриплоскостным и дипольным внутриплоскостным ППР ТНЧС, соответственно [6].

На спектрах КД при взаимодействии треугольных нанопластинок серебра с L-цистеином наблюдается увеличение g-фактора ТНЧС в области 275 нм, а также появляются новые максимумы при 468 нм и 782 нм, из чего сделан вывод о наличии явления индуцированной хиральности.

Выводы. Проведены исследования оптических и магнитооптических свойств плазмонных ТНЧС различных размеров, а также исследовано индуцирование оптической анизотропии на электронные переходы ТНЧС при образовании комплекса ТНЧС/L-цистеин.

Показано, что в ходе оптимизации условий синтеза выход треугольных нанопластинок повысился с 30% до 72%. После оптимизации условий синтеза на спектрах поглощения не наблюдаются максимумы, соответствующие ионам серебра, а также дипольному плазмонному резонансу СНЧС.

Анализ спектров КД смешанных растворов НЧ и L-цистеина выявил наличие новых полос с максимумами при 468 и 817 нм, из чего сделан вывод о наличии эффекта индуцированной хиральности на изотропные электронные переходы НЧ в результате формирования композитов НЧС/L-цистеин. Полученные результаты свидетельствуют о возможной эффективности ТНЧС в качестве материала для гибридных биосенсоров.

Список использованных источников:

1. Kant K., Beeram R., Cao Yi, Santos P., Gonzalez-Cabaleiro L., Garcia D., Guo H., Joung Yo., Kothadiya S., Lafuente M., Leong Yo., Liu Yi., Liu Yu., Bharathi M., Sanje M., Maniappan S., Quesada D., Raj D., Weerathunge P., Santos I. Plasmonic nanoparticle sensors: current progress, challenges, and future prospects. // *Nanoscale horizons*. – 2024. – №9. – С. 2085–2166.
2. Govorov A.O., Fan Zh., Martinez P.L., Slocik J.M., Naik R.R. Theory of Circular Dichroism of Nanomaterials Comprising Chiral Molecules and Nanocrystals: Plasmon Enhancement, Dipole Interactions, and Dielectric Effects // *Nano Letters*. – 2010. – №10(4). – С. 1374–1382.
3. Hoang L.T., Pham H.V., Nguyen M. Investigation of the Factors Influencing the Surface-Enhanced Raman Scattering Activity of Silver Nanoparticles // *Journal of Electronic Materials*. – 2020. – №49(12). С. – 1864–1871.
4. Hoang L.T., Pham H.V., Nguyen M. Investigation of the Factors Influencing the Surface-Enhanced Raman Scattering Activity of Silver Nanoparticles // *Journal of Electronic Materials*. – 2020. – №49(12). С. – 1864–1871.
5. Furlotov A.A., Apyari V.V., Garshev A.V., Volkov P.A. Sorption of Triangular Silver Nanoplates on Polyurethane Foam // *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2018. – №92. – С. 357–360.
6. Hedge H.R., Chidangil S., Sinha R.K. Refractive index sensitivity of triangular Ag nanoplates in solution and on glass substrate // *Sensors Actuators A Physical*. – 2020. – №305. С. – 111958.