

06;09

Люминесцентные плазмонные структуры из наночастиц золота и углеродных наноточек в мезопористых частицах кремнезема

© Д.А. Курдюков, Д.А. Еуров[¶], А.В. Медведев, В.Г. Голубев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

[¶] E-mail: edan@mail.ru

Поступило в Редакцию 29 мая 2020 г.

В окончательной редакции 29 мая 2020 г.

Принято к публикации 18 июня 2020 г.

Синтезированы композитные плазмонные структуры, состоящие из наночастиц золота и углеродных наноточек в монодисперсных сферических мезопористых частицах кремнезема. Продемонстрировано трехкратное усиление интенсивности видимой фотолюминесценции углеродных наноточек в данных структурах по сравнению с таковой для структур, не содержащих золотых наночастиц.

Ключевые слова: плазмонные структуры, наночастицы золота, углеродные наноточки, мезопористый кремнезем, люминесценция.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.18.50002.18402

Углеродные наноточки (C-dots, CD) благодаря технологичным и недорогим методам синтеза, уникальным физическим и химическим свойствам, а также перспективам применения активно изучаются в последнее десятилетие [1–3]. По сравнению с полупроводниковыми квантовыми точками CD обладают рядом преимуществ, а именно биосовместимостью, низкой токсичностью, растворимостью в воде, химической инертностью, фотостабильностью [1–3]. Наибольший интерес проявляется к исследованиям люминесцентных свойств, так как они являются основой для целого ряда приложений CD в биологии и медицине [1–3], например в качестве маркеров и биосенсоров.

Увеличение интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) углеродных наноточек, необходимое для оптических и биомедицинских приложений, может быть достигнуто благодаря взаимодействию с располагаемыми на определенном расстоянии от них металлическими плазмонными наноструктурами [4]. В частности, авторы работы [5] показали, что раствор CD, нанесенный на подложку с наночастицами серебра (AgNP), демонстрирует увеличение от 1.5 до 10 раз интенсивности ФЛ (в зависимости от условий возбуждения) и большую фотостабильность по сравнению с таким же раствором на стеклянной подложке без металлических наночастиц. Еще один подход к получению пространственно разделенных CD и AgNP был реализован посредством добавления их в реакционную смесь при синтезе сферических частиц мезопористого кремнезема ($m\text{SiO}_2$). Интенсивность ФЛ CD в составе композитных частиц увеличилась приблизительно в 3 раза по сравнению с интенсивностью ФЛ CD в растворе [6].

Отметим, что частицы $m\text{SiO}_2$ вследствие высокой адсорбционной емкости, возможности модификации, биосовместимости и благодаря другим функциональным свойствам являются перспективной платформой

для биомедицинских приложений [7,8]. Так, например, на их основе созданы многофункциональные гибридные частицы со структурой типа композитное ядро ($m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$)—оболочка мезопористого кремнезема, способные выполнять одновременно терапевтические (нейтрон-захватная терапия и адресная доставка лекарств) и диагностические (контрастное средство для магнитно-резонансной томографии и люминесцентный маркер) функции [9]. Металлические наночастицы и углеродные наноточки в составе многофункциональных частиц на основе $m\text{SiO}_2$ зачастую играют определяющую роль для применения в биомедицине [10,11]. Так, частицы $m\text{SiO}_2$, содержащие в порах наночастицы золота (AuNP), были недавно успешно применены для комбинированной иммунотерапии и фототермической терапии рака [10]. С помощью люминесцентных гибридных частиц, состоящих из ядра $m\text{SiO}_2$, покрытого АТФ-аптамером, сопряженным посредством π -связей с графеновыми CD, был реализован мониторинг контролируемого аптамером выхода из пор $m\text{SiO}_2$ противоракового химиопрепарата (доксорубинина) внутри клеток HeLa [11].

В настоящей работе темплатным методом получены композитные структуры, состоящие из монодисперсных частиц $m\text{SiO}_2$, содержащих наночастицы золота и углеродные наноточки, обладающие яркой фотолюминесценцией в видимой области спектра, которая усилена благодаря взаимодействию с наночастицами золота.

Используемые в качестве темплата для синтеза композитных структур частицы $m\text{SiO}_2$ получены гидролизом тетраэтоксисилана в спирто-водно-аммиачной среде, содержащей поверхностно-активный структурообразующий агент [12]. Внутри частиц имелась система плотноупакованных монодисперсных цилиндрических пор диаметром 3.1 ± 0.2 nm. Объемная доля пор составила

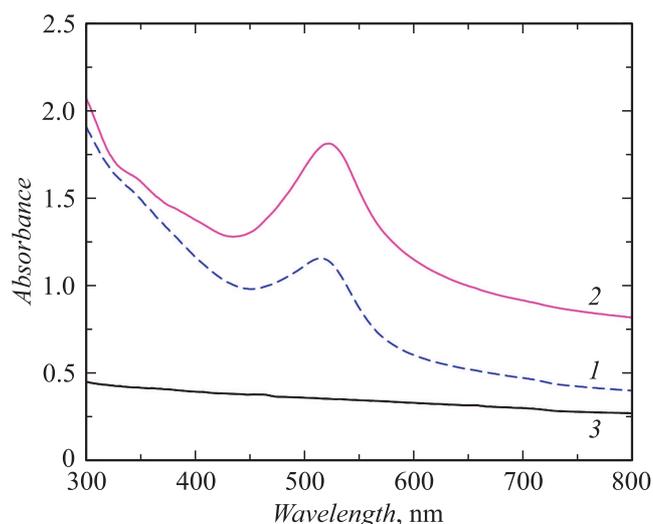


Рис. 1. Спектры поглощения частиц $m\text{SiO}_2/\text{CD}$ (1), $m\text{SiO}_2/\text{Au}/\text{CD}$ (2), $m\text{SiO}_2$ (3).

50 vol.% от объема частиц. Диаметр частиц $m\text{SiO}_2$ был равен 450 ± 20 nm.

Получение наночастиц золота в $m\text{SiO}_2$ осуществлялось в два этапа. На первом этапе проводилось введение водного раствора HAuCl_4 в поры темплата под действием капиллярных сил с последующей сушкой при обычных условиях. На втором этапе частицы $m\text{SiO}_2$, содержащие в порах прекурсор, отжигались в потоке водорода при 200°C до полного перехода хлоридов золота в Au. Объемная доля элементарного золота в композитных частицах $m\text{SiO}_2/\text{Au}$ составила ~ 2 vol.%.

Синтез углеродных наноточек в порах частиц $m\text{SiO}_2$ и $m\text{SiO}_2/\text{Au}$ проводился посредством термического разложения углеродсодержащего прекурсора [13,14]. Частицы пропитывались спиртовым раствором Родамина 6Ж (R6G) с последующей термообработкой на воздухе при температуре 280°C . Содержание углеродных наноточек в композитных частицах $m\text{SiO}_2/\text{CD}$ и $m\text{SiO}_2/\text{Au}/\text{CD}$ было одинаковым и составило ~ 2 vol.%. По данным адсорбционного структурного анализа рассчитаны удельная поверхность и объем пор в частицах $m\text{SiO}_2/\text{Au}/\text{CD}$, которые составили $420 \text{ m}^2/\text{g}$ и $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ соответственно.

Спектры поглощения полученных композитных структур в диапазоне 300–800 nm (рис. 1) измерялись на спектрофотометре с интегрирующей сферой Shimadzu UV 3600 Plus. Суспензии с одинаковой объемной концентрацией частиц 0.05 vol.% помещались в кварцевые кюветы. Спектры ФЛ (рис. 2) данных суспензий измерялись при возбуждении He–Cd- и Nd–YAG-лазерами с длинами волн 325 и 532 nm соответственно при комнатной температуре и регистрировались с помощью управляемого компьютером монохроматора МДР-23, оснащенного фотоумножителем ФЭУ-79, работающим в режиме счета фотонов.

В спектре поглощения композитных частиц $m\text{SiO}_2/\text{CD}$ (рис. 1, кривая 1) наблюдается полоса с максимумом на длине волны 519 nm с шириной на полувысоте (FWHM) ~ 69 nm, обусловленная поглощением излучения фрагментами полиароматических ксантеновых групп прекурсора R6G, встроенных в графеновые слои, формирующие наноточки [14]. В спектре композитных частиц $m\text{SiO}_2/\text{Au}/\text{CD}$ (рис. 1, кривая 2) полоса в данной спектральной области шире (FWHM ~ 77 nm), имеет большую интенсивность (в 1.7 раза) и ее максимум смещен в длинноволновую область ($\lambda_{\text{max}} \sim 524$ nm), что обусловлено поглощением ксантеновых фрагментов CD и плазмонной полосой поглощения AuNP [15]. Присутствующее в спектрах обоих типов композитных частиц поглощение в области 300–450 nm, по-видимому, обусловлено поглощением CD [13,14] и AuNP [15]. Для сравнения на рисунке приведен спектр незаполненных частиц $m\text{SiO}_2$ диаметром 450 nm (кривая 3), в котором наблюдаемое бесструктурное поглощение света мало.

В спектрах ФЛ (рис. 2) суспензий с одинаковой объемной концентрацией (0.05 vol.%) композитных ча-

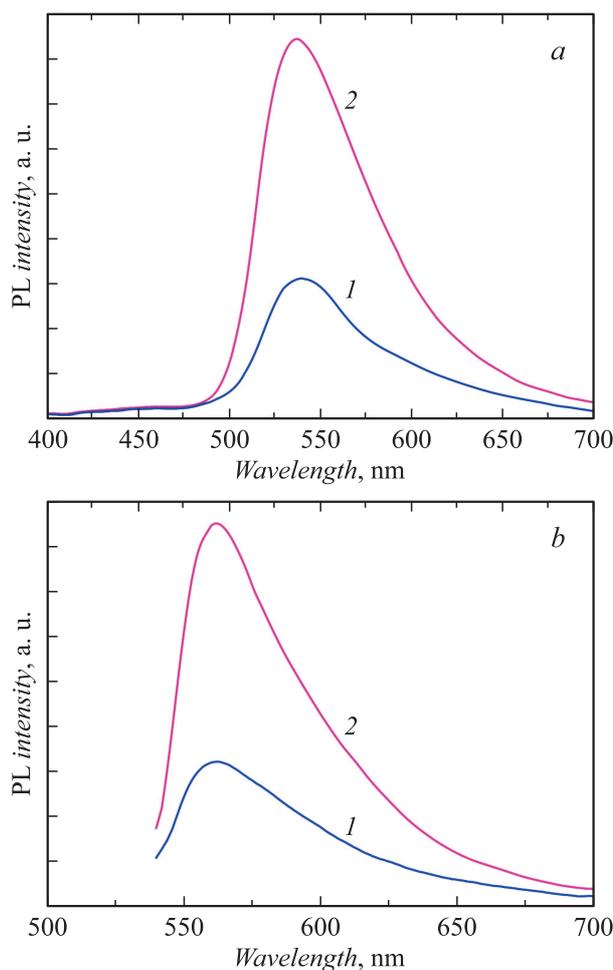


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции (λ_{ex} , nm: a — 325, b — 532) композитных частиц $m\text{SiO}_2/\text{CD}$ (1) и $m\text{SiO}_2/\text{Au}/\text{CD}$ (2).

стиц $m\text{SiO}_2/\text{CD}$ и $m\text{SiO}_2/\text{Au}/\text{CD}$, содержащих одинаковое (2 vol.%) количество углеродных наноточек, наблюдаются полосы, обусловленные излучением CD, синтезированных из R6G [15]. Положения максимумов и формы полос ФЛ композитных частиц, имеющих и не имеющих в своем составе AuNP, близки при одинаковом возбуждении. В то же время при возбуждении излучением с разной длиной волны (325 и 532 nm) положения максимумов полос ФЛ CD различаются и составляют 538 и 562 nm соответственно. Наблюдаемый сдвиг максимума полосы ФЛ в длинноволновую сторону при увеличении длины волны возбуждающего излучения является характерным для углеродных наноточек [16]. При обеих длинах волн возбуждения интенсивность ФЛ частиц, содержащих плазмонные наноструктуры AuNP/CD, приблизительно в 2.8 раза выше, чем интенсивность излучения композитных частиц без золота.

Таким образом, в работе темплатным методом синтезированы обладающие яркой фотолюминесценцией в видимой спектральной области плазмонные структуры, состоящие из углеродных наноточек и наночастиц золота. В качестве темплата использованы монодисперсные сферические мезопористые частицы кремнезема. В качестве прекурсора для синтеза CD выбран Родамин БЖ, поскольку при его термодеструкции полиароматические фрагменты, которые люминесцируют в области плазмонной полосы поглощения AuNP, встраиваются в графеновые слои углеродных наноточек с сохранением своих свойств. Композитные частицы $m\text{SiO}_2/\text{Au}/\text{CD}$ легко растворяются в воде и образуют агрегативно стабильную суспензию. Частицы $m\text{SiO}_2/\text{Au}/\text{CD}$ обладают большими значениями удельной поверхности и объема пор ($420 \text{ m}^2/\text{g}$ и $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ соответственно). Продемонстрировано трехкратное усиление интенсивности флуоресценции частиц $m\text{SiO}_2/\text{Au}/\text{CD}$ по сравнению с таковой для частиц, не содержащих золота.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Л.В. Шароновой за измерение спектров поглощения синтезированных частиц.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-19122 мк).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Baker S.N., Baker G.A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. P. 6726–6744.
- [2] Kargbo O., Jin Y., Ding S.-Y. // *Current Anal. Chem.* 2015. V. 11. P. 4–21.
- [3] Yan F., Sun Z., Zhang H., Sun X., Jiang Y., Bai Z. // *Microchim. Acta.* 2019. V. 186. P. 583.
- [4] Kochuveedu S.T., Kim D.H. // *Nanoscale.* 2014. V. 6. P. 4966–4984.
- [5] Zhang Y., Goncalves H., da Silva J.C.G.E., Geddes C.D. // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 5313–5315.
- [6] Liu Y., Liu C., Zhang Z., Yang W., Nie S. // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. P. 2881–2885.
- [7] He Q., Shi J. // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. P. 391–411.
- [8] Shi Y., Miller M.L., Di Pasqua A.J. // *Comments Inorg. Chem.* 2016. V. 36. P. 61–80.
- [9] Eurov D.A., Kurdyukov D.A., Kirilenko D.A., Kukushkina J.A., Nashchekin A.V., Smirnov A.N., Golubev V.G. // *J. Nanopart. Res.* 2015. V. 17. P. 82.
- [10] Ong C., Cha B.G., Kim J. // *ACS Appl. Bio Mater.* 2019. V. 2. P. 3630–3638.
- [11] Zheng F., Zhang P., Xi Y., Chen J., Li L., Zhu J.-J. // *Anal. Chem.* 2015. V. 87. P. 11739–11745.
- [12] Kurdyukov D.A., Eurov D.A., Kirilenko D.A., Kukushkina J.A., Sokolov V.V., Yagovkina M.A., Golubev V.G. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. V. 223. P. 225–229.
- [13] Курдюков Д.А., Еуров Д.А., Стовпяга Е.Ю., Кириленко Д.А., Коныхин С.В., Швидченко А.В., Голубев В.Г. // *ФТТ.* 2016. Т. 58. В. 12. С. 2454–2458.
- [14] Еуров Д.А., Курдюков Д.А., Медведев А.В., Голубев В.Г. // *Письма в ЖТФ.* 2019. Т. 45. В. 18. С. 37–39.
- [15] Amendola V., Pilot R., Fracconi M., Maragò O.M., Iati M.A. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2017. V. 29. P. 203002.
- [16] Nelson D.K., Razbirin B.S., Starukhin A.N., Eurov D.A., Kurdyukov D.A., Stovpiaga E.Y., Golubev V.G. // *Opt. Mater.* 2016. V. 59. P. 28–33.