

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии

наименование кафедры

**Гигантское комбинационное рассеяние на золотых
наноструктурах в микроструктурных оптических волноводах**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Бондаренко Сергея Дмитриевича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

профессор, д.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

14.06.18
дата, подпись

Н.А.Бурмистрова

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

14.06.18
дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2018 г.

Введение

Актуальность работы. Микроструктурные оптические волноводы с полой сердцевиной (МОВ ПС) являются перспективными чувствительными элементами при конструировании оптических сенсоров. Интерес к использованию МОВ ПС в этой области обусловлен рядом их уникальных оптических свойств, связанных с особенностями распространения света не только за счёт градиента коэффициентов пропускания материалов волновода, но и нелинейных фотонно-кристаллических явлений [1, 2]. Особенности МОВ ПС позволяют использовать их одновременно как микроконтейнер, трансдьюсер аналитического сигнала и инструмент низкоинвазивного пробоотбора биообъектов. Внедрение МОВ ПС в спектроскопию комбинационного рассеяния (КР) и гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) позволяет достигать низких пределов обнаружения и может быть адаптировано к анализу и детектированию широкого круга биологических и химических объектов. Важным преимуществом применения ГКР в МОВ ПС является возможность исследования сложных образцов - таких как сырая кровь или легколетучие жидкости, с длительным временем интеграции без деградации образца.

Золотые наночастицы (Au НЧ) являются одним из наиболее перспективных материалов используемых для усиления сигнала КР, однако, они подвержены агрегации и созреванию Оствальда. Эти проблемы могут быть решены включением Au НЧ в слои полиэлектролитов.

Методы исследования. Поперечное сечение структуры МОВ ПС изучали на микроскопе Carl Zeiss AxioStar Plus с фотоаппаратом Canon PowerShotA640.

Спектры пропускания образцов МОВ ПС регистрировали на оптической схеме на основе анализатора AvaSpec-HS2048XL и лампы Torlabs sl5600 в качестве источника излучения (рисунок 1).

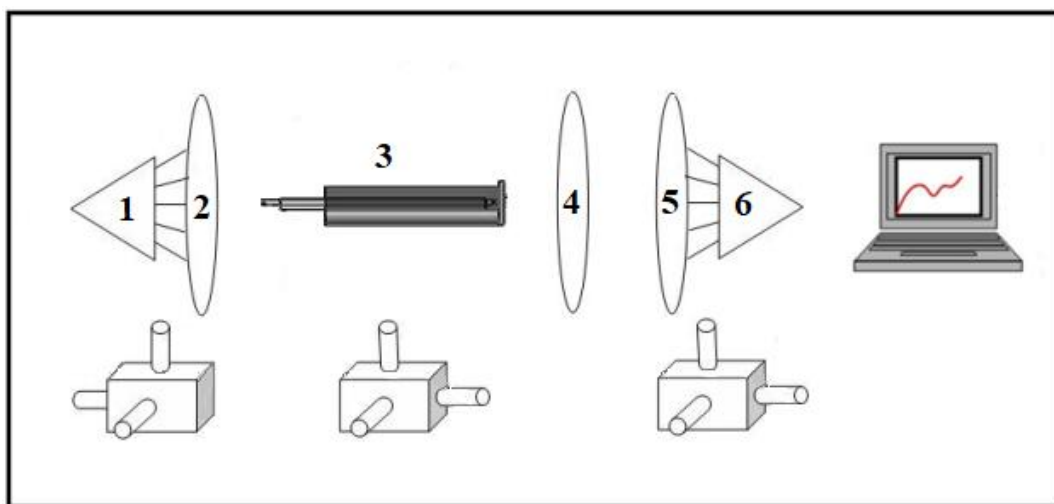


Рисунок 1 - Схема экспериментальной установки: 1 - источник белого света, 2,4,5 - линзы, 3 - образец, 6 - спектрометр

Спектры КР и ГКР получали на установке Renishaw inVia (длина волны используемого лазера 785 нм с максимальной мощностью лазера 30 мВт).

Морфологию поверхности МОВ ПС исследовали на сканирующем электронным микроскопом TESCAN MIRA II LMU (Tescan, Czech Republic). Фрагменты МОВ ПС были расколоты перпендикулярно рубиновым резакom и закреплены токопроводящей лентой. Перед визуализацией образцы были покрыты золотой пленкой толщиной около 5 нм с использованием распылителя Emitech K350 sputter-coater (Quorum Technologies Ltd, Ashford, UK). Снимки сделаны при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Практическая значимость. Практическая значимость исследования заключается в возможности использования его результатов для создания КР-сенсоров на основе МОВ ПС.

Цели и задачи исследования. Целью работы была оценка возможности применения МОВ ПС с модифицированной внутренней поверхностью композитным слоем полимер/золотые НЧ для обнаружения меркаптобензойной кислоты и родамина 6G в качестве модельных соединений при помощи КР-спектроскопии.

Для достижения поставленной цели в работе было необходимо решить следующие **задачи**:

- разработать методику модифицирования внутренней поверхности микроструктурных оптических волноводов с поллой сердцевиной композитами полимер/ Au НЗ;
- изучить влияние полимерного покрытия на оптические характеристики МОВ ПС;
- изучить влияние архитектуры и фонового сигнала стеклянных обкладок МОВ ПС на интенсивность сигнала КР.

Научная новизна. Состоит в:

1. оптимизации методики модифицирования внутренней поверхности МОВ ПС композитами полимер/ Au НЗ;
2. исследование возможности снижения фонового сигнала КР стеклянных обкладок микроструктурных оптических волноводов при нанесении полимерных слоев полиэтиленимин/ (полиалиламин/полистиролсульфонат)₄.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, обзора литературы, описания материалов и методов исследования, изложения результатов и их обсуждения (2 главы), заключения, списка литературы, содержащего 51 ссылку. Работа изложена на 47 страницах, содержит 22 рисунка и 4 таблицы.

Основное содержание работы.

Во **введении** обоснована актуальность проведенных исследований, сформулирована их основная цель, описаны научная новизна и практическая значимость.

В **главе 1** представлен обзор литературы, в котором изучены перспективы применения МОВ ПС в качестве платформы для КР- и ГКР-спектроскопии.

Так же обсуждается классификация МОВ, проблемы и подходы к химическому модифицированию при разработке сенсоров.

Глава 2 содержит описание используемых в работе МОВ ПС, используемого оборудования и реагентов, методики синтеза золотых наночастиц и модифицирования внутренней поверхности МОВ ПС. Представлены методы изучения поперечных сечений МОВ ПС (оптическая и электронная микроскопия). Приведена схема экспериментальной установки для детектирования спектров пропускания МОВ ПС.

Во второй половине главы представлены результаты работы.

Синтез золотых нанозвезд

Выбор в качестве платформы ГКР Au НЗ обусловлен положением максимума поглощения вблизи длины волны используемого лазера возбуждения (785 нм). Спектр поглощения раствора синтезированных Au НЗ характеризуется широкой полосой поглощения в спектральном диапазоне 500-950 нм и максимумом около 840 нм (рисунок 2). Размер полученных Au НЗ составлял ~ 10нм.

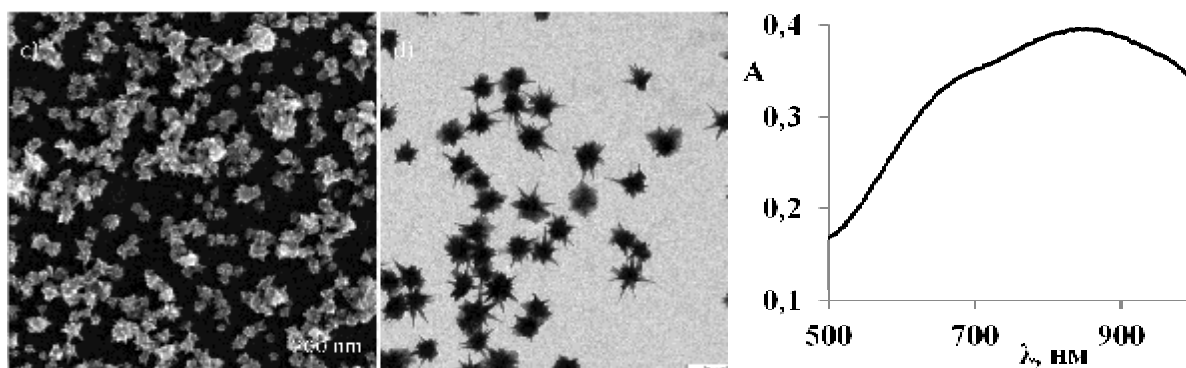


Рисунок 2 - Изображения СЭМ (слева) и ПЭМ (справа) золотого покрытия нанозвезд и спектр поглощения

В связи с низкой устойчивостью вследствие агрегации и созревания Оствальда [3,4] в данной работе Au НЗ наносили на внутреннюю поверхность МОВ ПС, предварительно модифицированную полимерными слоями.

Оптические свойства МОВ ПС

Классический спектр ФКВ ПС представляет собой гребенку чередующихся максимумов и минимумов пропускания, положения которых можно контролировать нанесением полиэлектролитного слоя [5].

В рамках работы были получены образцы МОВ, сечение которых покрывалось 2 видами полимерных матриц, включающих поливинилпиридин (ПВПир) или полиэтиленэимин / (полиалиламин/полистиролсульфатан)₄ (ПЭИ/(ПАА/ПСС)_n), позволяющих стабилизировать Au НЗ и использовать их в течение продолжительного времени [6].

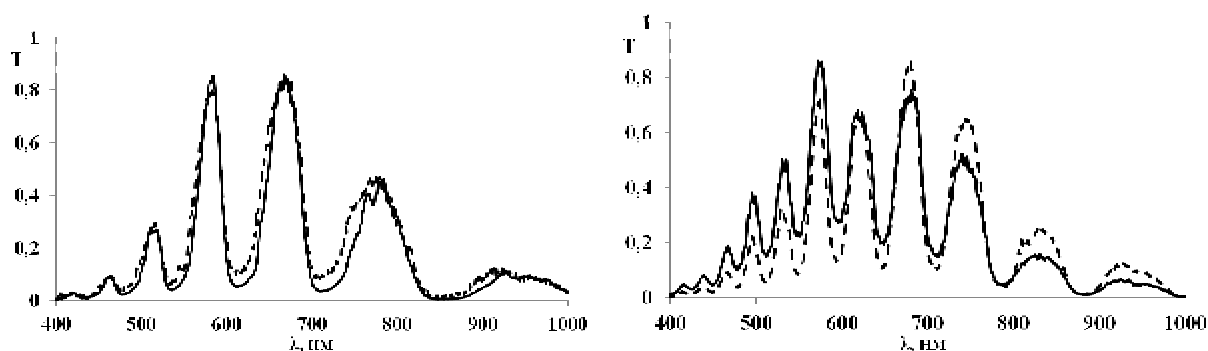


Рисунок 3 - Спектры пропускания тип I (сверху) и тип II (снизу) образцов ФКВ до (-- -- --) и после (-----) модифицирования композитным слоем ПВПир/Au НЗ

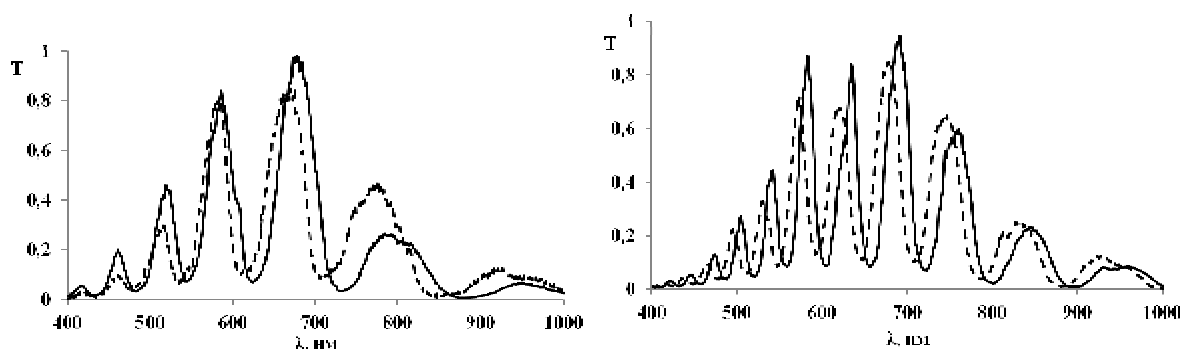


Рисунок 4 - Спектры пропускания тип I (сверху) и тип II (снизу) образцов МОВ до (-- -- --) и после (-----) нанесения композитного слоя ПЭИ/(ПАА/ПСС)₄/Au НЗ

Показано, что модифицирование внутренней поверхности волокна не

приводит к существенным изменениям вида спектра МОВ (рисунок 3), однако в случае многослойного нанесения положение полос смещается в длинноволновую область на ~15-35 нм (рисунок 4).

Спектры пропускания МОВ ПС заполненных растворами

Установлено, что заполнение МОВ ПС водой приводит к сохранению пропускной способности в области 785 нм для волокна I типа, а в волокне II типа наблюдается изменение ФЗЗ на разрешенную зону (рисунок 5). Данный эффект обусловлен изменением показателя преломления среды, заполняющей сердцевину и обкладки волокна при переходе от пустых образцов к заполненным водными растворами.

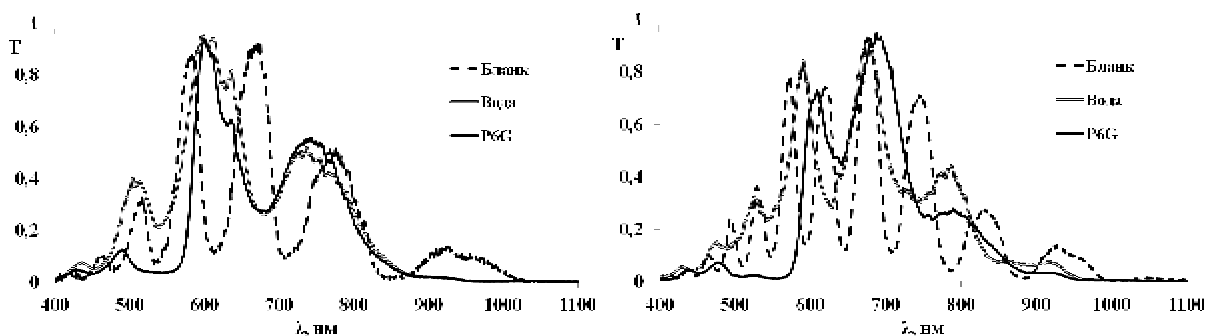


Рисунок 5 - Спектры пропускания тип I (сверху) и тип II (снизу) исходных образцов МОВ, заполненных водой и родамином 6G

При использовании растворов родамина 6G наблюдается полное отсутствие пропускания в области 500-550 нм, что соответствует поглощению аналита.

Влияние толщины полимерного слоя на спектры МОВ ПС

Для создания полимерной матрицы использовали полиэлектролитное покрытие, состоящее из слоя ПЭИ и пар слоёв ПАА и ПСС (рисунок 6).

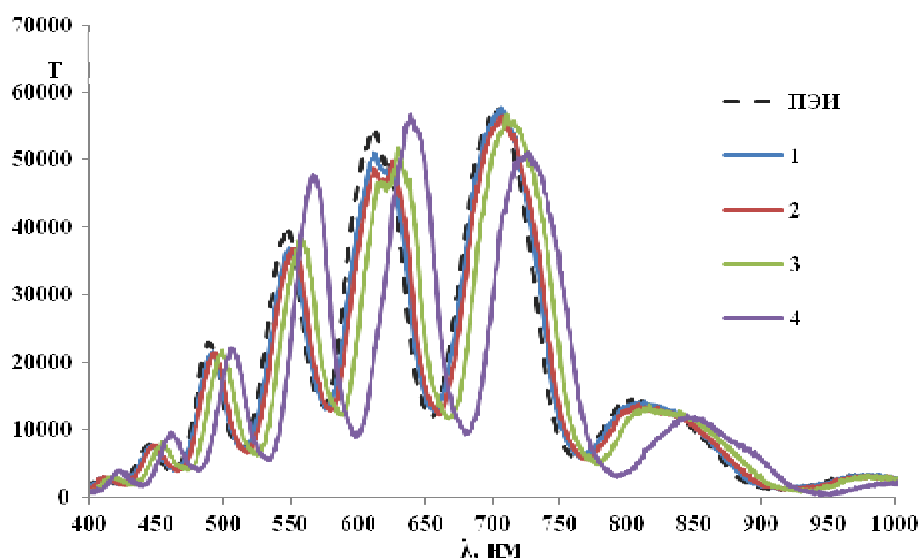


Рисунок 6 - Спектры пропускания МОВ ПС с различным количеством полимерных двойных слоев

Таблица 1 - Сдвиги положений ФРЗ МОВ ПС

Слой/максимум	λ , нм					Сдвиг в красную область $\Delta\lambda$, нм					Средний сдвиг	$\Delta\lambda$, нм
	1	2	3	4	5	1 $\Delta\lambda$	2 $\Delta\lambda$	3 $\Delta\lambda$	4 $\Delta\lambda$	5 $\Delta\lambda$		
PEI	488,6	545,4	614,6	702,5	818,5	-1,1	-1,1	6,3	6,6	18,4	5,8	5,5
1	490,6	548,3	614,6	705,3	820,4	0,9	1,7	6,3	9,4	20,4	7,7	5,7
2	491,7	550,3	616,9	707,8	823,4	2,1	3,7	8,5	11,9	23,4	9,9	6,2
3	497,8	556,0	624,3	714,5	833,3	8,1	9,5	15,9	18,6	33,2	17,1	7,1
4	505,8	564,9	637,9	726,5	854,6	16,2	18,3	29,5	30,6	54,6	29,8	10,2

Положение максимума пропускания закономерно сдвигается в длинноволновую область при увеличении толщины полимерного слоя. Помимо прочего, интересным фактом является то, что для ФРЗ в длинноволновой области сдвиг происходит сильнее, чем для ФРЗ, находящихся в коротковолновой области (таблица 1).

В ходе работы изучили морфологию и толщину полимерных покрытий (рисунок 7). Установлено, что необходимая полимерная пленка формируется в течение 2 мин после начала пропускания соответствующих растворов. Увеличение времени больше 5 мин приводит к образованию на сформированной поверхности пленки хаотической пространственной структуры.

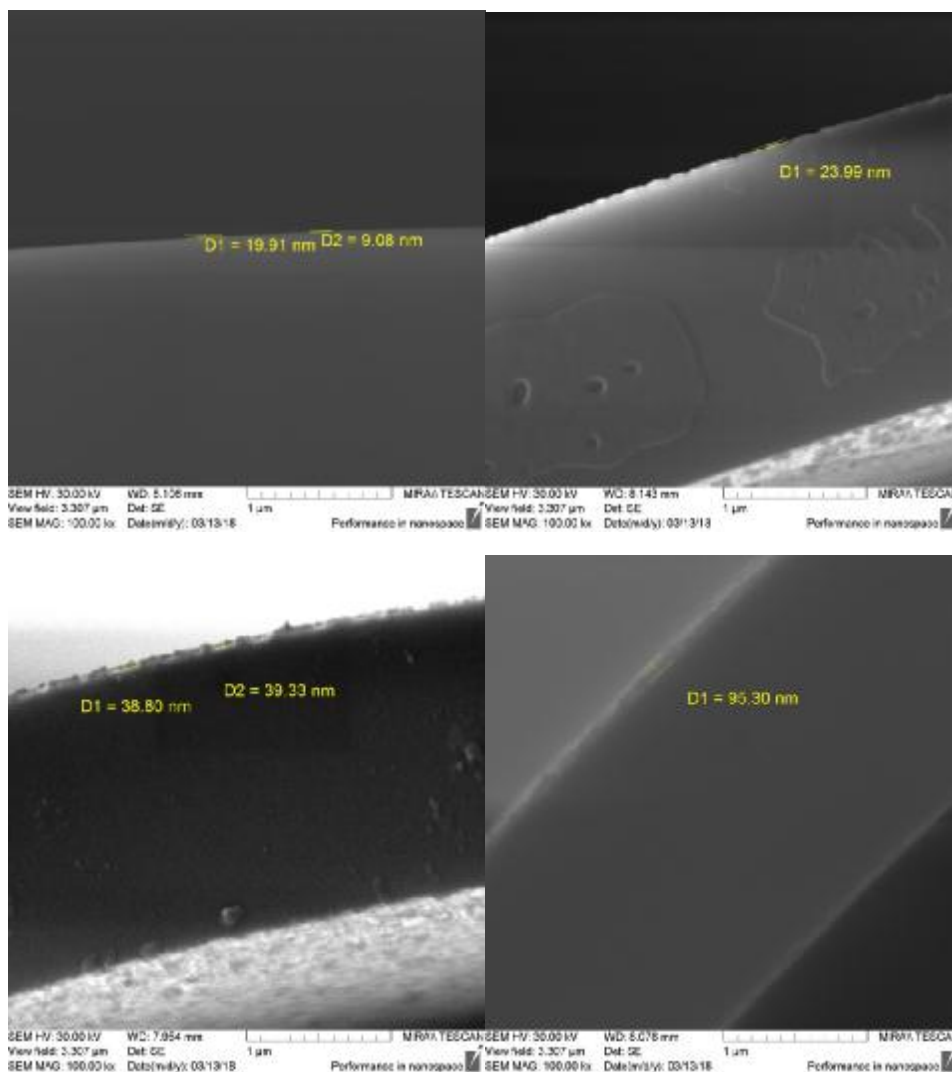


Рисунок 7 - Изображения СЭМ полимерных покрытий (1, 2, 3 и 4 бислюя)

Эта структура приводит к полному заполнению каналов волокна полимерами и, как следствие, к неспособности проводить сигнал. Полученная структура не разрушается во время обработки образцов этиловым спиртом или водой.

При помощи полученных данных изучили зависимость сдвига положения максимумов ФРЗ в спектре пропускания волновода от толщины модифицирующего слоя (рисунок 8). Установлено, что зависимость описывается линейной регрессией ($y = 0,2728x + 4,3446$), что может быть использовано для предсказания толщины полимерного слоя по сдвигу положения полос в спектрах пропускания волнопроводов.

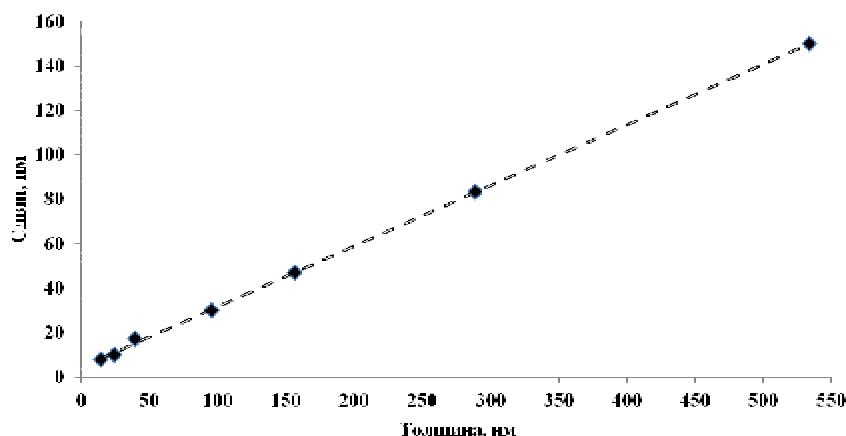


Рисунок 8 - Зависимость сдвига спектра от толщины полимерного слоя

Таким образом, мы продемонстрировали, что варьируя толщину полимерной пленки, появляется возможность контролировать положение фотонных зон волноводов, сохраняя общую архитектуру спектров. Однако, полученные зависимости можно использовать только для определенных волноводов с одинаковыми параметрами, такими как: число капиллярных слоев, диаметр сердцевины и форма волновода, а так же материал, из которого они изготовлены и другие параметры.

ГКР модельных соединений в МОВ ПС

ГКР в образцах МОВ ПС модифицированных композитами полимер/Au НЗ тестировались на двух модельных аналитах: родамине 6G и меркаптобензойной кислоте.

В работе использовали два типа геометрии МОВ ПС. Образец типа II, в отличие от образца типа I, характеризуется наличием фотонной запрещенной зоны в районе длины волны используемого лазера - 785нм, что является отрицательным фактором при детектировании ГКР (рисунок 9).

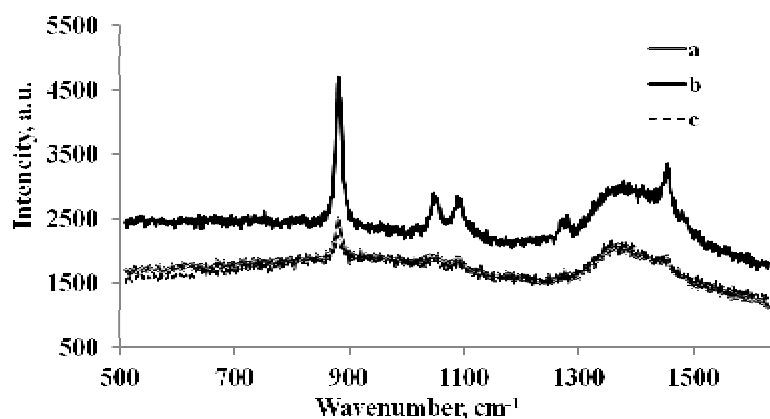


Рисунок 9 - ГКР МБК в МОВ типа II с покрытием ПВПир/Au НЗ; $C_{\text{МБК}} = 10^{-3}$ М (а) и типа I $C_{\text{МБК}} = 10^{-3}$ М (b) и $C_{\text{МБК}} = 10^{-5}$ М (c); мощность 3 мВт, время съемки 10 сек

Приведенные данные показывают, что образец МОВ ПС типа I позволяет детектировать концентрацию аналита в 100 раз меньшую чем образец типа II. Это связано с тем, что длина волны 785 нм попадает в область близкую к фотонно-запрещенной зоне волноводов и интенсивный сигнал ГКР наблюдается исключительно при фокусировке высокоапертурной оптикой вблизи периферии центрального сечения МОВ, и, по-видимому, выходит только с малой глубины волновода. Это основано на том, что использование МОВ ПС с фотонно-запрещенной зоной близкой к длине волны используемого лазера показывает меньшее усиление сигнала КР в сравнение с МОВ адаптированной структуры. При этом использование МОВ ПС, в том числе, неадаптированной структуры при тех же параметрах съемки дает возможность большего усиления сигнала по сравнению с покровным стеклом.

Оптимизация полиэлектролитного слоя для снижения фонового сигнала стеклянных обкладок

Еще одна проблема использования МОВ в качестве ГКР-сенсора связана с тем, что золотые частицы, нанесенные на стеклянную стенку МОВ усиливают не только сигнал комбинационного рассеяния аналитов, но и

значительно усиливают все нелинейные оптические эффекты внутри самого стекла, что создаёт значительный фон, ограничивающий минимальный предел обнаружения аналита. Для решения этой проблемы на внутреннее сечение МОВ наносили многослойное полиэлектролитное покрытие ПЭИ/(ПАА/ПСС)_n (рисунок 10).

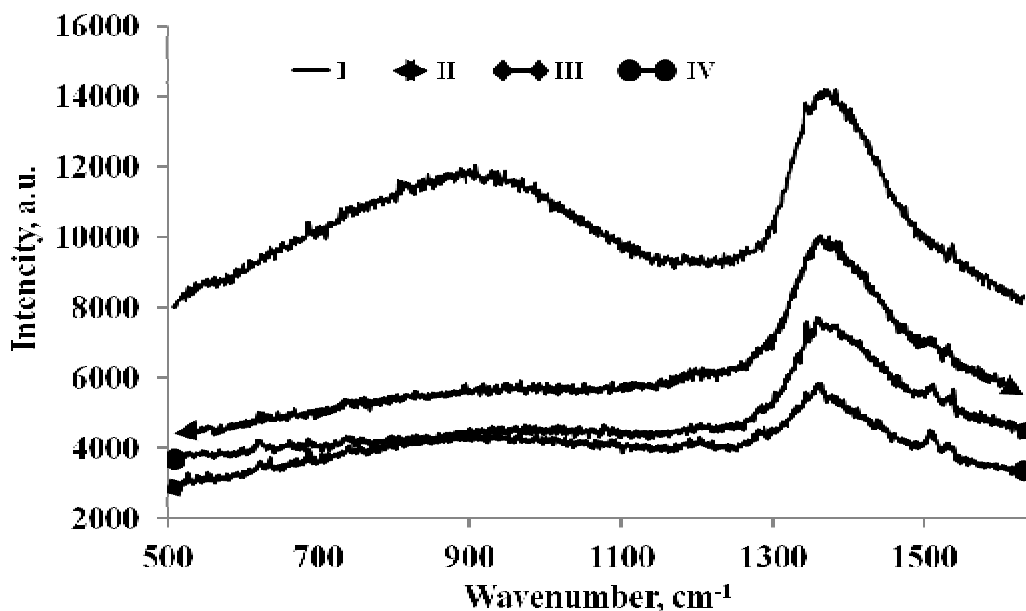


Рисунок 10 - Спектр ГКР родамина 6G с Au НЗ в МОВ ПС модифицированных ПЭИ/(ПАА/ПСС)_x (P=3 мВт, τ= 60с)

x - 1, 2, 3 или 4 бислоя

Установлено, что нанесение трёх/четырёх бислоёв ПАА/ПСС позволяет отодвинуть золотые плазмонно-резонансные частицы от стеклянных обкладок и уменьшить фон до достаточно низких значений, а выбор толщины слоя позволяет подстраивать положения фотонных разрешенных зон под длину волны используемого лазера. В то же время полиэлектролитное покрытие обладает более слабым сигналом КР по сравнению с аналитами вследствие крайне малого сечения рассеяния сильно полярных молекул полиэлектролитов.

Таким образом, применение полимерного покрытия в качестве тонкого слоя для модифицирования внутренней поверхность МОВ ПС позволяет не только сгладить дефекты волокна и контролировать положение фотонных

запрещенных зон, а так же быть матрицей для стабилизации наночастиц с возможностью контроля толщины. Данное явление полезно при создании оптических элементов сенсоров на основе МОВ ПС, созданных из более дешевого стекла, обладающих узким спектральным сигналом и сильным фоновым шумом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана методика модифицирования внутренней поверхности микроструктурных оптических волноводов с поллой сердцевинной композитами полимер/ Au НЗ с применением поливинилпиридина и многослойных слоев полиэтиленимин/ (полиалиламин/полистиролсульфонат)_n.
2. Изучено влияние толщины полимерного покрытия на оптические характеристики микроструктурных оптических волноводов с поллой сердцевинной
3. Показано влияние архитектуры микроструктурных оптических волноводов на интенсивность сигнала комбинационного рассеяния.
4. Изучена возможность снижения фонового сигнала комбинационного рассеяния стеклянных обкладок микроструктурных оптических волноводов при нанесении полимерных слоев полиэтиленимин/ (полиалиламин/полистиролсульфонат)₄.
5. Показана перспективность использования микроструктурных оптических волноводов с поллой сердцевинной для детектирования сигнала гигантского комбинационного рассеяния меркаптобензойной кислоты и родамина 6G.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skibina J. S., Malinin A. V., Zanishevskaya A. A., Tuchin V. V. "Photonic Crystal Waveguide Sensing" in Portable Biosensing of Food Toxicants and Environmental Pollutants, Series in Sensors, D.P. Nikoilelis, T. Varzakas, A. Erdem, G.-P. Nikoleli, Eds. CRC Press, 2013. P. 1-32
2. Malinin A. V., Skibina Y. S., Tuchin V. V., Chainikov M. V., Beloglazov V. I., Silokhin I. Y., Dolmashkin A. A. The Use of Hollow-Core Photonic Crystal Fibres as Biological Sensors, Quantum Electronics. 2011. Vol. 41, P. 302-307
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с
4. Тальрозе Р.В., Шандрюк Г.А., Мерекалов А.С., Шаталова А.М., Отмахова О.А. Организация наночастиц в полимерных матрицах, Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 11. С. 1930–1939
5. Pidenko S.A., Pidenko P.S., Bondarenko S.D., Shuvalov A.A., Burmistrova N.A., Goryacheva I.Y. Modification of inner surface of photonic crystal fibers with self-assembled polyaniline films, Proc. of SPIE 2016. Vol. 9917, 99171F
6. Malynych S., Luzinov I., Chumanov G., Poly(vinyl pyridine) as a universal surface modifier for immobilization of nanoparticles, J. Phys. Chem. B 2002. Vol. 106, P. 1280-1285

14.06.18 