

УДК 535.343.9

Лопатинська О. Г.¹, асист.,
Лопатинський А. М.², к.ф.-м.н., н.с.,
Чегель В. І.³, к.ф.-м.н., с.н.с.,
Поперенко Л. В.⁴, д.ф.-м.н., проф.

Локалізований поверхневий плазмонний резонанс в наночастинках срібла в полімерній матриці

^{1,4}Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13,
e-mail: olga_lopatynska@ukr.net,
^{2,3}Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, 03028, м. Київ, просп. Науки, 41.

O. G. Lopatynska¹, assist.,
A. M. Lopatynskyi², PhD, Res.,
V. I. Chegel³, PhD, Sen. Sci. Res.,
L. V. Poperenko⁴, Dr. Sci., Prof.

Localized surface plasmon resonance in the silver nanoparticles embedded in the polymer matrix

^{1,4}Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01601, Kyiv, Volodymyrska st., 64/13,
e-mail: olga_lopatynska@ukr.net,
^{2,3}V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, 03028, Kyiv, Nauki ave., 41.

Взаємодія електромагнітних хвиль з біомолекулами та наноструктурованими матеріалами є цікавим об'єктом для досліджень сучасної біофізики, яка використовує різні фізичні явища для дослідження біологічних об'єктів. Серед цих явищ широко застосовуються поверхневий плазмонний резонанс (ППР) та локалізований поверхневий плазмонний резонанс (ЛППР). Дана робота пов'язана з дослідженням оптичних властивостей композитної полімерної плівки полівінілового спирту зі срібними наночастинками всередині та змін її оптичних властивостей при взаємодії з біомолекулами. Спектри оптичної густини досліджуваних зразків вимірювались за допомогою новітнього оптоелектронного сенсора "Наноплазмон-003", розробленого в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ. Теоретичне моделювання спектрів пропускання проводилось за допомогою теорії ефективного середовища Максвелл-Гарнетта. Показано, що результати теоретичного моделювання дають гарне узгодження з експериментом, як якісно, так і кількісно.

Ключові слова: локалізований поверхневий плазмонний резонанс, наночастинка, полімер.

Interaction of electromagnetic waves with biomolecules and nanostructured materials is of interest in biophysics and optoelectronics methods, which exploit different physical phenomena for the biological objects investigation. Among these phenomena, surface plasmon resonance (SPR) and localized SPR (LSPR) are most widely utilized. Present work deals with studying the optical properties of the gel-like polymer matrix with embedded silver nanoparticles as the LSPR biosensor sensitive element upon its interaction with biomolecules. The absorbance spectra of the samples were measured using the novel optoelectronic sensor NanoPlasmon-003 developed in the V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine. Changes of the absorbance spectra were registered upon the penetration of biomolecules into the polymer matrix and attributed to the influence of interaction between silver nanoparticles and biomolecules on the LSPR spectrum. Theoretical simulations based on the Maxwell-Garnett effective medium theory for the multicomponent polymer matrix were carried out and resulted in a good agreement with experimental data. The studied polymer matrix with embedded silver nanoparticles was shown to be a promising sensitive element for LSPR biosensors.

Key words: localized surface plasmon resonance, nanoparticle, polymer.

Статтю представив д.ф.-м.н., проф. Макарець М. В.

Вступ

Композитні полімерні плівки із металевими плазмонними наночастинками є актуальними

об'єктами для біофізичних досліджень, оскільки вони можуть використовуватись для біосенсорики, а саме в якості чутливого елемента сенсора на явищі ЛППР. Враховуючи зв'язок між

сигналом ЛППР та факторами впливу на нього, багато вчених були зацікавлені в розробці високочутливих хімічних та біологічних сенсорів на основі плазмонних наноструктур [1].

Існує багато переваг сенсорів на основі ЛППР в порівнянні з сенсорами, що використовують інші явища. Сильне розсіяння світла, спричинене виникненням ЛППР в наночастинках шляхетних металів, дало можливість оптичного спостереження окремих наночастинок дуже малих розмірів, а саме 20 нм для срібних та 30 нм для золотих наночастинок за допомогою мікроскопії темного поля [2]. Цікавий результат отримали також С. Шульц та ін. у роботі [3]. Вони показали, що потік розсіяння окремою срібною наносферою розміром 80 нм при освітленні білим світлом еквівалентний потоку розсіяння молекул флуоресцеїну у кількості 5×10^6 або потоку розсіяння типових квантових точок у кількості 10^5 . Володіючи такими цікавими оптичними властивостями, металеві наноструктури, особливо золоті та срібні, почали широко використовуватись в якості яскравих кольорових просторових міток при побудові біологічних зображень [4], та заміняти попередні методи флуоресцентного, хемілюмінесцентного та радіоактивного мічення біологічних об'єктів. На додачу до використання в якості міток, плазмонні металеві наночастинки застосовуються для перетворення інформації про зв'язування молекул у зміни спектрів екстинкції або розсіяння світла для реєстрації біомолекул. Оскільки показники заломлення органічних молекул вищі за показники заломлення типових буферних розчинів, зв'язування органічних молекул з наночастинками спричиняє підвищення локального показника заломлення, що призводить до червоного зсуву довжини хвилі піка спектрів екстинкції та розсіяння [5]. На противагу поверхневому плазмон-поляритону, що виникає на межі поділу тонка металева плівка – діелектрик, і має досить велику глибину локалізації (сотні нанометрів) [6], відповідний параметр для локалізованого поверхневого плазмону в наносенсорах є значно меншим (десятки нанометрів) [7]. Відповідно, спектральний відгук ЛППР чутливий лише до змін в області нанорозмірного оточення металевої наночастинки. Ця обставина дає можливість застосовувати ЛППР-сенсори для відслідковування в режимі реального часу локальних змін показника заломлення, спричинених подіями біомолекулярного зв'язування поблизу поверхні наночастинки [8].

Одним з підходів до моделювання оптичних властивостей чутливих елементів ЛППР-сенсорів, зокрема композитних наносистем на основі плазмонних наночастинок, є використання теорій ефективного середовища. Метою даної роботи було дослідити оптичний відгук композитної полімерної плівки зі срібними наночастинками теоретично та порівняти отримані результати з експериментальними.

Теоретичне моделювання ЛППР-спектрів

Розглянемо багат шарову систему, яка складається з товстої скляної підкладки, на яку нанесена плівка полімеру з наночастинками срібла, та зовнішнього середовища, розташованого у кюветі – буферного розчину, що також може містити біомолекули (рис. 1).

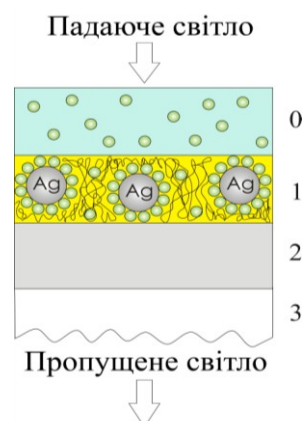


Рис. 1. Схематичне зображення досліджуваної багатшарової структури: 0 – шар буферного розчину з біомолекулами; 1 – шар, що складається з полімеру, буферного розчину, біомолекул та наночастинок срібла, покритих біомолекулами; 2 – скляна підкладка; 3 – повітря.

На систему падає лінійно поляризоване світло перпендикулярно до поверхні кювети (нормальне падіння). Пропускання такої системи може бути розраховане за допомогою формули [9]:

$$T_{total} = \frac{n_2 \left(\left| \frac{t_{01} \cdot t_{12} \cdot e^{-i\beta_1}}{1 + r_{01} \cdot r_{12} \cdot e^{-2i\beta_1}} \right| \right)^2 \cdot (1 - r_{23}^2)}{n_0 \left[1 - (|r_{12} \cdot r_{23}|)^2 \right]}, \quad (1)$$

де n_m – комплексний показник заломлення m -го шару, m – номер відповідного шару (рис. 1);

$t_{m(m+1)} = \frac{2n_m}{n_{m+1} + n_m}$ – френелівський коефіцієнт пропускання для межі поділу $m - m+1$ [10];

$r_{m(m+1)} = \frac{n_{m+1} - n_m}{n_{m+1} + n_m}$ – френелівський коефіцієнт відбивання для межі поділу $m - m+1$ [10];

$\beta_m = \frac{2\pi d_m n_m}{\lambda}$ – фазовий зсув, який дає m -й шар;

d_m – товщина m -го шару;

λ – довжина хвилі падаючого світла.

Так як шари 0 і 1 складаються з декількох компонент, одна з яких може бути вибрана як матриця, то ефективні показники заломлення цих шарів можуть бути розраховані за допомогою моделі ефективного середовища Максвелл-Гарнетта [11]. Тому для 0-го шару, який складається з буферного розчину та біомолекул, ефективна діелектрична проникність обчислюється з рівняння [11]:

$$\frac{\varepsilon_{eff}^0 - \varepsilon_{buffer}}{\varepsilon_{eff}^0 + 2\varepsilon_{buffer}} - f_{bio}^0 \frac{\varepsilon_{bio} - \varepsilon_{buffer}}{\varepsilon_{bio} + 2\varepsilon_{buffer}} = 0, \quad (2)$$

де ε_{eff}^0 – ефективна діелектрична проникність 0-го шару; ε_{buffer} – діелектрична проникність буферного розчину; ε_{bio} – діелектрична проникність біомолекул; $f_{bio}^0 = \frac{C_{bio}}{\rho_{bio} \cdot 1000}$ – фактор заповнення біомолекул у буферному розчині 0-го шару; C_{bio} – концентрація розчину біомолекул, мг/мл; ρ_{bio} – густина біомолекул, г/см³.

Розглянемо процес проникнення біомолекул із буферного розчину у полімерну плівку, що містить наночастинок срібла. Відомо, що при взаємодії з водними розчинами полімерні плівки можуть набухати. Це призводить до зростання товщини плівки та появи у ній буферного розчину та біомолекул у вигляді включень, а також до утворення на поверхні наночастинок срібла біомолекулярного шару. Тому для 1-го шару, який складається з плівки полімеру з наночастинками срібла, що після набухання може також містити буферний розчин та біомолекули, ефективна діелектрична проникність

$$\frac{\varepsilon_{eff}^1 - \varepsilon_{polymer}}{\varepsilon_{eff}^1 + 2\varepsilon_{polymer}} - f_{shell} \frac{(\varepsilon_{bio} - \varepsilon_{polymer})(\varepsilon_{silver} + 2\varepsilon_{bio}) + f_{silver}(2\varepsilon_{bio} + \varepsilon_{polymer})(\varepsilon_{silver} - \varepsilon_{bio})}{(\varepsilon_{bio} + 2\varepsilon_{polymer})(\varepsilon_{silver} + 2\varepsilon_{bio}) + f_{silver}(2\varepsilon_{bio} - 2\varepsilon_{polymer})(\varepsilon_{silver} - \varepsilon_{bio})} - f_{bio}^1 \frac{\varepsilon_{bio} - \varepsilon_{polymer}}{\varepsilon_{bio} + 2\varepsilon_{polymer}} - f_{buffer} \frac{\varepsilon_{buffer} - \varepsilon_{polymer}}{\varepsilon_{buffer} + 2\varepsilon_{polymer}} = 0, \quad (4)$$

визначається за допомогою співвідношення Максвелл-Гарнетта для чотирьохкомпонентної системи [11]:

$$\frac{\varepsilon_{eff}^1 - \varepsilon_{polymer}}{\varepsilon_{eff}^1 + 2\varepsilon_{polymer}} - f_{shell} \frac{\varepsilon_{shell} - \varepsilon_{polymer}}{\varepsilon_{shell} + 2\varepsilon_{polymer}} - f_{bio}^1 \frac{\varepsilon_{bio} - \varepsilon_{polymer}}{\varepsilon_{bio} + 2\varepsilon_{polymer}} - f_{buffer} \frac{\varepsilon_{buffer} - \varepsilon_{polymer}}{\varepsilon_{buffer} + 2\varepsilon_{polymer}} = 0, \quad (3)$$

де ε_{eff}^1 – комплексна ефективна діелектрична проникність 1-го шару;

$\varepsilon_{polymer}$ – діелектрична проникність полімеру;

$f_{shell} = f_{shell_bare} \frac{d_1^i}{d_1} \frac{1}{f_{silver}}$ – фактор заповнення

наночастинок срібла, покритих біомолекулярним шаром, у полімерній плівці;

f_{shell_bare} – фактор заповнення непокритих наночастинок срібла у полімері;

d_1 – товщина композитної плівки з врахуванням набухання;

d_1^i – початкова товщина композитної плівки;

$f_{silver} = \left(\frac{1}{1 + d_{bio}} \right)^3$ – фактор заповнення

срібної наночастинок у системі наночастинок - біомолекулярна оболонка;

d_{bio} – товщина біомолекулярного шару на наночастиці, в одиницях радіусу наночастинок срібла;

ε_{shell} – комплексна діелектрична проникність наночастинок, покритих біомолекулами;

$f_{bio}^1 = f_{buffer} \cdot f_{bio}^0$ – фактор заповнення біомолекул у полімерній плівці;

f_{buffer} – фактор заповнення буферного розчину у полімерній плівці.

Для визначення вкладу наночастинок срібла з біомолекулярною оболонкою у ефективну діелектричну проникність полімерної плівки, у вищевказаній формулі поляризованість сфери варто замінити на поляризованість сфери з оболонкою [11], і формула набуде вигляду:

де ε_{silver} – комплексна діелектрична проникність срібної наночастинки.

Результати та обговорення

Експериментально отримані спектральні залежності оптичної густини композитних плівок полівінілового спирту (ПВС) зі срібними наночастинками при додаванні різних концентрацій розчину білку бичачого сироваткового альбуміну (БСА) у фосфатному буфері сольовому (ФБС) наведено на рис. 2.

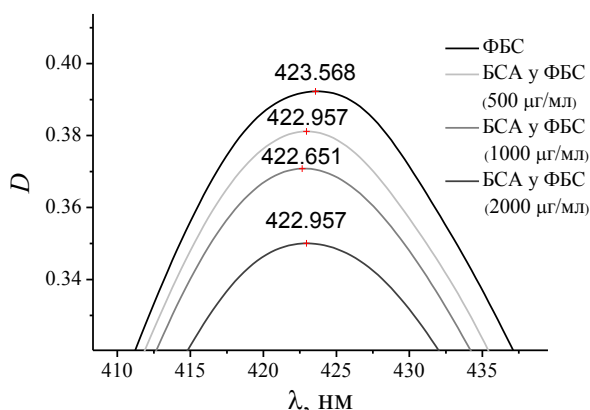


Рис. 2. Експериментально отримані спектральні залежності оптичної густини D композитної полімерної плівки з наночастинками при додаванні ФБС та різних концентрацій БСА.

Відповідна кінетична залежність оптичної густини на довжині хвилі 455 нм для композитних полімерних ПВС-плівок зі срібними наночастинками при додаванні різних концентрацій розчину білку БСА у ФБС наведено на рис. 3.

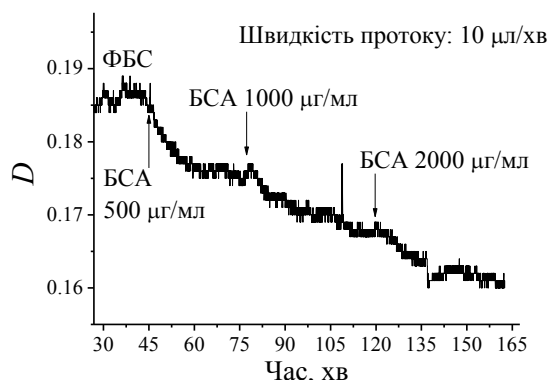


Рис. 3. Кінетична залежність оптичної густини D композитної полімерної плівки зі срібними наночастинками для $\lambda = 455,16$ нм при проходженні ФБС та різних концентрацій БСА.

Зсуви піку оптичної густини (рис. 2) та зміна оптичної густини на фіксованій довжині хвилі (рис. 3), що спостерігалися у цьому експерименті, є наслідком впливу на умови збудження ЛППР взаємодії між срібною наночастинкою та біомолекулами, що її покривають. Як бачимо, пік спектру оптичної густини при збільшенні концентрації розчину БСА все більше зміщується в сторону менших довжин хвиль, що є достатньо неочікуваним і може пояснюватись тим, що до гетеросистеми додається фракція з меншим показником заломлення (показник заломлення полімеру складає 1,5, а показник заломлення білку є рівним 1,46). Тому для більш детального пояснення цього факту спектри досліджуваних композитних плівок були змодельовані теоретично. В межах обраної моделі розглядаємо біомолекулярне покриття як однорідну оболонку срібної сферичної наночастинки.

За допомогою описаного у теоретичній частині підходу були змодельовані спектри оптичної густини досліджуваної системи в залежності від довжини хвилі для різних початкових товщин полімерного шару (50 нм, 100 нм, 150 нм, 200 нм) та різних товщин біомолекулярного шару на наночастинці (в одиницях радіусу наночастинки від 0 до 2). Результат моделювання для початкової товщини полімеру 50 нм наведено на рис. 4.

За результатами отриманих спектрів була побудована залежність положення піку оптичної густини від товщини біомолекулярного шару на наночастинці для різних початкових товщин полімеру, що зображена на рис. 5.

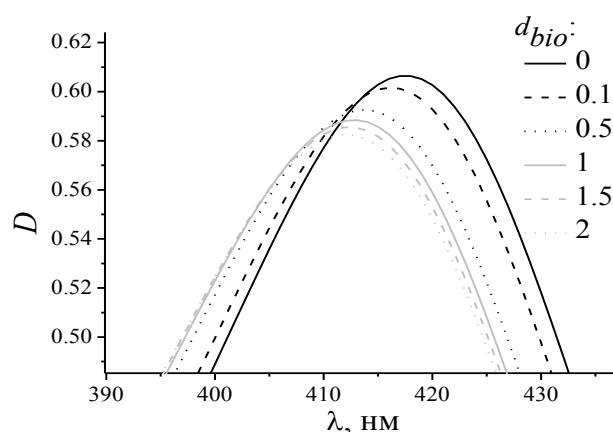


Рис. 4. Спектри оптичної густини D для початкової товщини полімеру 50 нм при різних значеннях товщин біомолекулярного шару на наночастинці срібла d_{bio} .

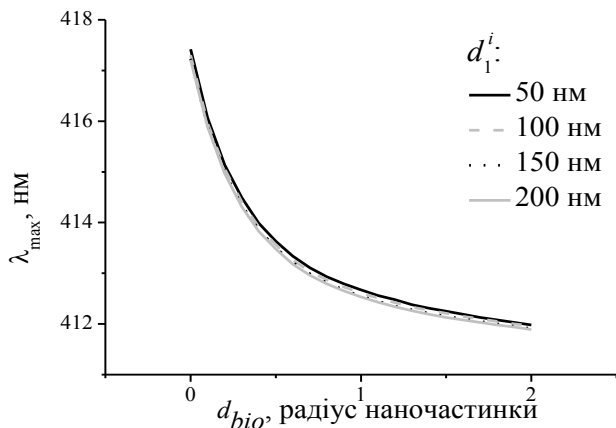


Рис. 5. Залежність положення піку оптичної густини λ_{\max} від товщини біомолекулярного шару d_{bio} на наночастинці срібла для різних значень початкової товщини полімеру d_1^i .

З даних залежностей видно, що початкова товщина полімеру практично не впливає на зсув положення піку оптичної густини, а впливає лише на його абсолютне положення, тому більш детально було розглянуто залежність зсуву положення піку оптичної густини від товщини біомолекулярного шару на наночастинці для початкової товщини полімеру 50 нм, а також проведено її порівняння з експериментальними даними.

На рис. 6 наведено теоретично змодельовану залежність зсуву положення піку оптичної густини від товщини біомолекулярного шару на поверхні наночастинок та нанесені експериментальні значення зсуву положення піку оптичної густини для різних концентрацій біомолекул.

Необхідно зазначити, що теоретична залежність зсуву положення піку оптичної густини побудована в залежності від товщини біомолекулярного шару на наночастинці, а експериментальні отримані величини зсувів від концентрації, але так як між концентрацією та товщиною біомолекулярного шару на наночастинці існує певний пропорційний зв'язок (нами не визначений), то їх можна порівнювати і співвідносити ці величини. Також з отриманих результатів видно, що напрямки зсуву положення піку оптичної густини, які розраховані теоретично та отримані експериментально,

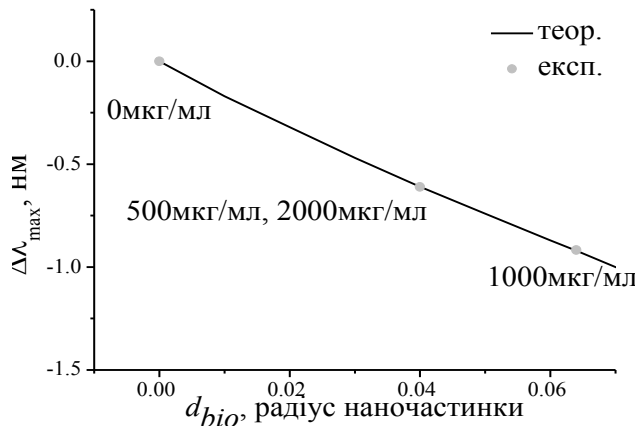


Рис. 6. Теоретично змодельована залежність зсуву положення піку оптичної густини $\Delta\lambda_{\max}$ від товщини біомолекулярного шару d_{bio} на наночастинці срібла для початкової товщини полімеру 50 нм та експериментальні значення зсуву положення піку оптичної густини для різних концентрацій.

співпадають, а самі величини зсувів добре співвідносяться, що говорить про те, що представлена теоретична модель добре узгоджується з експериментом (як якісно, так і кількісно).

Висновки

На основі порівняння експериментальних спектрів оптичної густини композитних полімерних ПВС-плівок зі срібними наночастинками при додаванні різних концентрацій розчину білку БСА у ФБС з теоретично змодельованими із застосуванням теорії ефективного середовища Максвелл-Гарнетта з'ясовано, що обрана теоретична модель добре узгоджується з експериментальними даними. Також за допомогою розрахованих спектрів оптичної густини для різних значень початкової товщини полімеру показано, що початкова товщина полімеру практично не впливає на зсув положення піку оптичної густини, а впливає лише на його абсолютне положення.

Список використаних джерел

References

1. Mayer K.M. Localized surface plasmon resonance sensors / Mayer K.M., Hafner J.H. // *Chemical Reviews*. – 2011. – Vol. 111. – P. 3828-3857.
2. Anker J.N. Biosensing with plasmonic nanosensors / Anker J.N., Hall W.P., Lyandres O., Shah N.C., Zhao J., Van Duyne R.P. // *Nature Materials*. – 2008. – Vol. 7. – P. 442-453.
3. Schultz S. Single-target molecule detection with nonbleaching multicolor optical immunolabels / Schultz S., Smith D.R., Mock J.J., Schultz D.A. // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2000. – Vol. 97. – P. 996-1001.
4. Sau T.K. Properties and applications of colloidal nonspherical noble metal nanoparticles / Sau T.K., Rogach A.L., Jäckel F., Klar T.A., Feldmann J. // *Advanced Materials*. – 2010. – Vol. 22. – P. 1805-1825.
5. Lodewijks K. Boosting the figure-of-merit of LSPR-based refractive index sensing by phase-sensitive measurements / Lodewijks K., Van Roy W., Borghs G., Lagae L., Van Dorpe P. // *Nano Letters*. – 2012. – Vol. 12. – P. 1655-1659.
6. Haes A.J. Preliminary studies and potential applications of localized surface plasmon resonance spectroscopy in medical diagnostics / Haes A.J., Van Duyne R.P. // *Expert Review of Molecular Diagnostics*. – 2004. – Vol. 4. – P. 527-537.
7. Hsu S.-W. Tunable and directional plasmonic coupling within semiconductor nanodisk assemblies / Hsu S.-W., Ngo C., Tao A.R. // *Nano Letters*. – 2014. – Vol. 14. – P. 2372-2380.
8. Hendry E. Ultrasensitive detection and characterization of biomolecules using superchiral fields / Hendry E., Carpy T., Johnston J., Popland M., Mikhaylovskiy R.V., Laphorn A.J., Kelly S.M., Barron L.D., Gadegaard N., Kadodwala M. // *Nature Nanotechnology*. – 2010. – Vol. 5. – P. 783-787.
9. Joo H.-Y. Spectrophotometric analysis of aluminum nitride thin films / Joo H.-Y., Kim H.J., Kim S.J., Kim S.Y. // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1999. – Vol. 17. – P. 862-870.
10. Born M. Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction / Born M., Wolf E., Bhatia A.B. – Cambridge: University Press, 2000. – 986 p.
11. Венгер Є.Ф. Оптика малих частинок і диперсних середовищ / Венгер Є.Ф., Гончаренко А.В., Дмитрук М.Л. – Київ: Наукова думка, 1999. – 347 с.
1. MAYER, K., HAFNER, J. (2011) Localized surface plasmon resonance sensors. *Chemical Reviews*. 111. p. 3828-3857.
2. ANKER, J., HALL, W., LYANDRES, O., SHAH, N., ZHAO, J., VAN DUYNNE, R. (2008) Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nature Materials*. 7. p. 442-453.
3. SCHULTZ, S., SMITH, D., MOCK, J., SCHULTZ, D. (2000) Single-target molecule detection with nonbleaching multicolor optical immunolabels. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 97. p. 996-1001.
4. SAU, T., ROGACH, A., JACKEL, F., KLAR, T., FELDMANN, J. (2010) Properties and applications of colloidal nonspherical noble metal nanoparticles. *Advanced Materials*. 22. p. 1805-1825.
5. LODEWIJKS, K., VAN ROY, W., BORGHS, G., LAGAE, L., VAN DORPE, P. (2012) Boosting the figure-of-merit of LSPR-based refractive index sensing by phase-sensitive measurements. *Nano Letters*. 12. p. 1655-1659.
6. HAES, A., VAN DUYNNE, R. (2004) Preliminary studies and potential applications of localized surface plasmon resonance spectroscopy in medical diagnostics. *Expert Review of Molecular Diagnostics*. 4. p. 527-537.
7. HSU, S.-W., NGO, C., TAO, A. (2014) Tunable and directional plasmonic coupling within semiconductor nanodisk assemblies. *Nano Letters*. 14. p. 2372-2380.
8. HENDRY, E., CARPY, T., JOHNSTON, J., POPLAND, M., MIKHAYLOVSKIY, R., LAPHORN, A., KELLY, S., BARRON, L., GADEGAARD, N., KADODWALA, M. (2010) Ultrasensitive detection and characterization of biomolecules using superchiral fields. *Nature Nanotechnology*. 5. p. 783-787.
9. JOO, H.-Y., KIM, H., KIM, S., KIM, S. (1999) Spectrophotometric analysis of aluminium nitride thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 17. p. 862-870.
10. BORN, M., WOLF, E., BHATIA, A. (2000) *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction*. Cambridge: University Press.
11. VENGER, E., GONCHARENKO, A., DMITRYK, M. (1999) *Optics of small particles and disperse media*. Kyiv: Vydavnytstvo "Naukova dumka".

Надійшла до редколегії 4.09.15