

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

*На правах рукописи*

Поволоцкая Анастасия Валерьевна

**Лазерно-индуцированное формирование гибридных С-Аu-Аg  
наночастиц и исследование эффекта гигантского  
комбинационного рассеяния света на полученных структурах**

Специальность: 01.04.21 – лазерная физика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург  
2014

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном университете.

Научный руководитель: доктор физ.-мат. наук, профессор  
Машек Игорь Чеславович

Официальные оппоненты: доктор физ.-мат. наук, профессор  
Немов Сергей Александрович

доктор физ.-мат. наук, профессор  
Никоноров Николай Валентинович

Ведущая организация: Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится «   » \_\_\_\_\_ 2014 г. в \_\_\_\_ час. на заседании диссертационного совета Д 212.232.45 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу 199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9. С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. М. Горького СПбГУ.

Автореферат разослан «   » \_\_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь Совета Д 212.232.45,  
доктор физико-математических наук

Сухомлинов В.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Одной из современных задач лазерной физики является развитие и повышение чувствительности лазерных методов анализа вещества. Так, например, в последнее время значительно вырос интерес к спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) как эффективному методу анализа следовых количеств веществ, что востребовано в различных областях, таких как биология, медицина, криминалистика, экология и т.п. Главной особенностью ГКР для биомедицинских применений является то, что он, позволяет получать детальную информацию о структуре и ориентации молекул (белков, антител, ДНК) в том числе *in vivo* в составе живых систем, без их разрушения. К основным преимуществам метода также относят простоту пробоподготовки, усиление сигнала комбинационного рассеяния света (КРС) до  $10^{14}$  раз, что обеспечивает возможность детектирования ультранизких концентраций исследуемых веществ вплоть до единичных молекул.

В основе метода ГКР лежит эффект плазмонного резонанса, которым обладают наночастицы (НЧ) металлов (например, Ag, Au, Pt). Принято считать, что существует два основных механизма увеличения сечения комбинационного рассеяния адсорбированных молекул: первый - электромагнитный механизм, который состоит в том, что коллективные осцилляции электронов на поверхности металлических НЧ возбуждают сильное ближнее поле в исследуемых молекулах. Второй - химический механизм, который основан на переносе заряда между исследуемой молекулой и металлической наночастицей. Общий коэффициент усиления складывается из химического и электромагнитного усиления.

Классическими материалами для реализации ГКР являются металлические наноструктуры с размером от 1 до 100 нм. При этом, как правило, такие ГКР-активные наноструктуры деградируют со временем, поскольку поверхность металла не защищена вследствие чего может происходить окисление металла, а так же агломерация наночастиц. В связи с этим на протяжении последних лет проводятся разработки гибридных материалов для ГКР, в которых наночастицы стабилизированы матрицей – это может быть оксид кремния, полистирол, углерод или другие диэлектрические либо полупроводниковые материалы. Весьма интересным и перспективным в качестве матрицы представляется углерод, который не только предотвращает деградацию наночастиц в окружающей среде, но и обеспечивает хорошую биосовместимость вследствие химической инертности.

При разработке и создании ГКР-активных подложек большое внимание исследователей уделялось монометаллическим наночастицам. Однако впоследствии было обнаружено, что сплавы благородных металлов имеют ряд преимуществ. Так, например, золото больше подходит для биомедицинских применений из-за его высокой биосовместимости и химической стойкости, при этом серебро обладает самым высоким коэффициентом экстинкции в максимуме полосы поверхностного плазмонного резонанса не только среди

металлов, но и среди всех известных материалов, поглощающих в той же области спектра. Таким образом, биметаллическая система Au-Ag представляет особый интерес в связи с возможностью обеспечения как высоких коэффициентов усиления, так и хорошей биосовместимости и химической стойкости. Кроме того для биметаллических Au-Ag наночастиц возможна перестройка полосы плазмонного резонанса в пределах от ~ 410 нм (Ag НЧ) до ~ 520 нм (Au НЧ) в зависимости от соотношения металлов, что позволяет создавать требуемые наночастицы для различных длин волн возбуждения ГКР.

Таким образом, задача создания гибридных материалов для ГКР, в которых матрицей является углерод, а внедренные наночастицы являются сплавами, например, Au-Ag, представляется чрезвычайно актуальной. В настоящее время в литературе, однако, существует небольшое количество работ, посвященных созданию и исследованию подобных структур, что определяется сложностью их синтеза. Методы создания гибридных материалов, содержащих моно- либо биметаллические наночастицы в углеродной матрице, как правило, многостадийны: сначала производится синтез всех составных компонентов по отдельности, а на последующих этапах процедуры синтеза происходит их взаимное внедрение или объединение. Получаемые гибридные наноструктуры, как правило, сильно неоднородны по составу и морфологии, а также достаточно нестабильны и разрушаются со временем.

На данный момент разработано большое количество различных методов создания наноматериалов. Их можно условно разделить на химические и физические методы. Химические методы, как правило, многостадийны, длительны по времени, используют токсичные вещества. Физические методы более эффективны, они могут быть основаны на разных видах напыления, кристаллизации, деформации или измельчении. В отдельный класс физических методов можно выделить лазерные методы, поскольку значительный прогресс в науке о наночастицах и нанотехнологии достигнут благодаря применению лазеров. К таким методам относятся, в первую очередь, различные варианты лазерной абляции (в вакууме, газовой фазе и жидкости), а также прямой лазерный синтез наночастиц в жидкой фазе, оптическая лазерная нанолитография. Лазерные методы весьма эффективны и благодаря возможности точного контроля параметров лазерного излучения позволяют получать наночастицы требуемого состава и морфологии. Однако разработанные к настоящему времени лазерные методы синтеза позволяют формировать моно- либо биметаллические наночастицы или наночастицы соединений металлов. При этом получение с использованием лазерного излучения гибридных наноструктур, состоящих из металлических наночастиц и матрицы заданного состава и морфологии, мало обсуждается в современной литературе. Несколько исследований посвящено получению таких гибридных наноструктур в результате облучения смеси заранее приготовленных водных растворов отдельных компонент (металлической и углеродной) наносекундными лазерными импульсами. Следствием облучения является термическое спекание углеродных структур и металлических наночастиц.

Одной из задач современной лазерной физики является разработка новых управляемых лазерных методов создания наноструктур и материалов, что с учетом вышесказанного определяет актуальность работы, которая направлена на разработку нового лазерного метода формирования ГКР-активных наноматериалов и изучение физических принципов влияния структуры и состава таких систем на плазмонный резонанс и коэффициент усиления ГКР.

**Целью** диссертационной работы являлась разработка лазерного метода формирования ГКР-активных наноструктур, в состав которых входят наночастицы благородных металлов и углеродная матрица. Исследование физико-химических свойств полученной системы, а так же изучение ее функциональных свойств, таких как гигантское комбинационное рассеяние света и сорбция. Исследование влияния физико-химических характеристик (размер, морфология, состав) полученных систем на ее оптические свойства. Сопоставление экспериментальных данных и модельных расчетов оптических свойств системы, обладающей плазмонным резонансом. Исследование функциональных свойств полученной системы на следующих объектах: стандартные красители, суперэкоксиканты, биологические материалы.

В соответствии с целью исследования были поставлены следующие **задачи**:

- [I] Разработка физических основ лазерного метода формирования ГКР-активных наноструктур;
- [II] Создание гибридных наноструктур системы С-Au-Ag на основе полученного метода;
- [III] Исследование физико-химических характеристик (размер, морфология, состав) полученных гибридных наноструктур методами сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии энергетической дисперсии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, ИК-Фурье спектроскопии и спектроскопии поглощения;
- [IV] Исследование влияния дозы лазерного воздействия и температуры отжига на состав, морфологию и размер гибридных С-Au-Ag наноструктур;
- [V] Исследование оптических свойств полученной системы и сопоставление с модельным экспериментом;
- [VI] Исследование ГКР-активности полученных гибридных наноструктур на стандартных красителях (Родамин 6Ж и Бриллиант зеленый) в зависимости от их физико-химических свойств (состав, морфология);
- [VII] Получение сигнала ГКР низких концентраций суперэкоксикантов (антрацен) и биологических объектов (препарат крови, альбумин).

**Научная новизна:**

- [I] Разработан новый лазерный метод формирования ГКР-активных наноструктур.
- [II] Впервые при помощи разработанного метода получены гибридные наноструктуры системы углерод-золото-серебро.

[III] Показано, что полученные гибридные C-Au-Ag наноструктуры представляют собой сферы (диаметр от 20 до 300 нм) из гидрогенизированного углерода со стохастически распределенными в объеме биметаллическими Au-Ag нанокластерами (диаметр от 2 до 5 нм).

[IV] Показано, что полученные гибридные C-Au-Ag наноструктуры обладают плазмонным резонансом и их оптические свойства описываются моделью Максвелла-Гарнетта.

[V] Показано, что полученные гибридные C-Au-Ag наноструктуры являются ГКР-активными и обладают сорбционными свойствами.

[VI] Продемонстрирована возможность использования гибридных C-Au-Ag наноструктур для детектирования и идентификации суперэкоксикантов и биологических объектов методом ГКР.

**Научная и практическая ценность.** Разработаны физические принципы лазерного метода формирования ГКР-активных наноструктур. Выполненные исследования позволили предложить эффективный одностадийный способ получения гибридных наноструктурированных материалов, основанный на воздействии низкоинтенсивного лазерного излучения на раствор металлоорганического комплекса. Результатом лазерного воздействия является формирование углеродно-металлических наноструктур. Предложен новый гибридный C-Au-Ag материал для сорбции и усиления сигнала КРС исследуемых веществ с малой концентрацией.

**Положения, выносимые на защиту:**

[I] Разработанный лазерный метод позволяет получать гибридные C-Au-Ag наноструктуры, на которых наблюдается эффект гигантского комбинационного рассеяния света. Показано, что наноструктуры формируются в результате резонансного возбуждения физической системы (металлоорганического комплекса) низкоинтенсивным непрерывным лазерным излучением с энергией квантов в диапазоне от 3 до 4.5 эВ.

[II] Установлено методами сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, ИК-Фурье и спектроскопии поглощения, что полученные наноструктуры представляют собой гибридный материал: сферы из аморфного гидрогенизированного углерода (20-300 нм) со стохастически распределенными в объеме биметаллическими Au-Ag нанокластерами (2-5 нм).

[III] Показано, что размер, морфология и состав гибридных C-Au-Ag наноструктур могут быть получены с наперед заданными параметрами на этапе лазерного синтеза при дозах лазерного облучения от 6 до 90 Вт\*с/см<sup>2</sup> и последующего отжига при нормальных условиях с температурой отжига от ~100 до 300 °С. Спектры поглощения гибридных наноструктур определяются составом, средним размером металлических наночастиц и расстоянием между металлическими наночастицами.

[IV] Показано, что наблюдается эффект гигантского комбинационного рассеяния света для низкоконцентрированных растворов органических и биологических веществ (растворы Р6Ж ( $10^{-6}$  г/л), антрацена ( $10^{-6}$  г/л), крови (2 г/л), альбумина ( $10^{-2}$  г/л)) на гибридных С-Au-Ag наноструктурах. Коэффициент усиления комбинационного рассеяния света составляет более  $5 \cdot 10^5$ .

Достоверность результатов и выводов работы обеспечивается воспроизводимостью полученных данных и теоретическими расчетами.

#### **Апробация работы:**

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях:

Международная конференция «Приоритетные направления научных исследований нанообъектов искусственного и природного происхождения» STRANN, St. Petersburg, Russia, 2014; VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев 2014»; International student conference “Science and Progress” St. Petersburg, Russia, 2013; X Всероссийская межвузовская конференция молодых ученых, СПбГУ ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, 2013; ICONO/LAT 2013 Moscow, Russia; Международная практическая научно-конференция «Роль лауреатов Нобелевских премий в развитии мировой цивилизации и научно-технического прогресса», Санкт-Петербург, Россия, 2013; Laser Optics, St. Petersburg, Russia, 2012; Humboldt Colloquium "The Role of Fundamental Sciences in Society" 2012; I Всероссийский конкурс молодых ученых, Санкт-Петербург, Россия, 2012; Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» 2012; Международная конференция «Приоритетные направления научных исследований нанообъектов искусственного и природного происхождения» STRANN, St. Petersburg, Russia, 2011; International student conference “Science and Progress” St. Petersburg, Russia, 2011.

#### **Публикации и личный вклад автора:**

По теме диссертации опубликованы 6 статей в журналах ВАК, 1 патент, 1 монография и 12 тезисов докладов. Личный вклад автора заключается в том, что диссертантка принимала участие в постановке и решении задач, обработке и обсуждении полученных результатов; выбор общего направления исследований и оптимальных методик измерения и расчетов осуществлялись в соавторстве с сотрудниками СПбГУ, в первую очередь – с И.Ч. Машеком, А.А. Маньшиной, А.В. Поволоцким и с Д.А. Ивановым. Подавляющее большинство представленных в диссертации экспериментальных результатов получены автором лично.

#### **Объем и структура работы:**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, и списка литературы из 160 наименований. Общий объем диссертации 129 страниц машинописного текста, включая 68 рисунков и 4 таблицы.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цели и задачи, показана научная новизна и практическая ценность полученных результатов, приводятся положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации отражена актуальность использования метода гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР) для обнаружения и детектирования следовых количеств веществ. Описаны наиболее широко применяемые современные лазерные методы создания ГКР-активных материалов. Цель обзора - систематизирование знаний о методах формирования, функциональных свойствах и возможных моделях описания сложных физических систем - гибридных материалов, состоящих из наночастиц благородных металлов, помещенных в диэлектрическую матрицу. Рассматриваются возможные применения гибридных материалов в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света для решения задач биофизики, физики поверхности, аналитической химии и т.д.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальной установки и лазерной методики создания ГКР-активных наноструктур, а так же методам исследования состава, структуры и оптических свойств полученных наноструктур. Представлен созданный экспериментальный комплекс по лазерному осаждению из жидкой фазы для формирования ГКР-активных наноструктур. Блок-схема оптической части комплекса представлена на рисунке 1. Основная идея разрабатываемого метода состоит в воздействии лазерного излучения на физическую систему (металлоорганический комплекс), задающую состав и свойства получаемых наноструктур. Оптическое возбуждение металлоорганического комплекса приводит к нарушению его стабильности и дальнейшей трансформации, приводящей к формированию наночастиц. Широкие возможности управления параметрами осаждения, позволяют осуществлять контролируемый рост наноструктур с требуемыми физико-химическими параметрами (морфология, химический состав, оптические свойства).

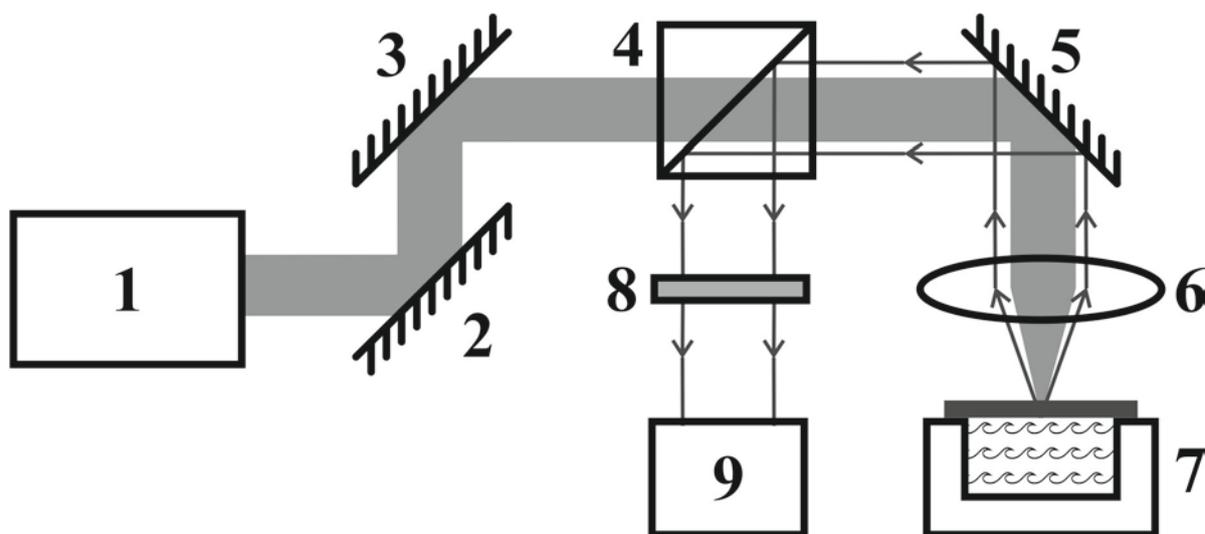


Рисунок 1 - Блок-схема оптической части установки по созданию ГКР-активных наноструктур. 1 – He-Cd лазер, 2,3,5 – поворотные зеркала, 4 – светоделительный куб, 6 – микрообъектив, 7 – кювета, 8 – светофильтр, 9 – CCD камера.

Для исследования физико-химических свойств гибридных C-Au-Ag наноматериалов использовались: спектроскопия комбинационного рассеяния света (Bruker Senterra), спектроскопия поглощения в видимой (Perkin Elmer Lambda 1050) и ИК (Thermo Scientific Nicolet 8700) областях, оптическая микроскопия (Olympus BX-51), сканирующая электронная микроскопия (Zeiss Merlin), просвечивающая электронная микроскопия (Zeiss Libra 200FE), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (Oxford Instruments INCAx-act). Исследования проводились на базе Научного парка СПбГУ в Междисциплинарном ресурсном центре по направлению «Нанотехнологии», в ресурсном центре «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

В третьей главе представлены физические основы лазерного метода формирования ГКР-активных наноструктур, а так же экспериментальные результаты по созданию гибридных C-Au-Ag наноструктур. Результаты исследований полученных наноструктур показали, что C-Au-Ag наноструктуры - это сферические гибридные структуры, которые представляют собой углеродную матрицу со стохастически распределенными в объеме гетерометаллическими Au-Ag нанокластерами. Углеродная матрица представляет собой аморфный гидрогенизированный углерод, с графитоподобными кластерами размером  $\sim 12\text{\AA}$ , а так же с содержанием  $sp^3$  гибридного углерода  $\sim 12\%$ . Микрофотография и модель гибридной гетерометаллической наноструктуры представлены на рисунке 2. Кристаллические биметаллические нанокластеры размером 1-5 нм стохастически распределены в сферической углеродной матрице, размер которой может варьироваться в широких пределах (от 20 до 300 нм) за счет изменения дозы лазерного облучения.

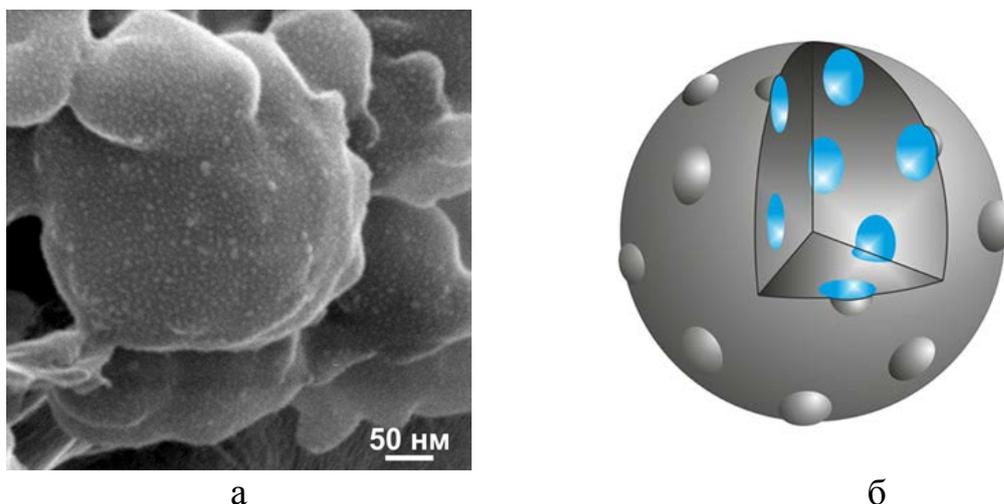


Рисунок 2 – а) микрофотография гибридной C-Au-Ag наноструктуры, б) модель гибридной C-Au-Ag наноструктуры (металлические нанокластеры стохастически распределены в углеродной матрице).

В четвертой главе обсуждаются оптические и функциональные свойства гибридных C-Au-Ag наноструктур, полученных лазерным методом формирования ГКР-активных наноструктур. Обнаружено, что при увеличении дозы лазерного воздействия увеличивается количество формируемых наноструктур и степень их агломерации. Микрофотографии наноструктур, полученных при различной дозе облучения ( $6-90 \text{ Вт}\cdot\text{с}/\text{м}^2$ ) представлены на рисунке 3.

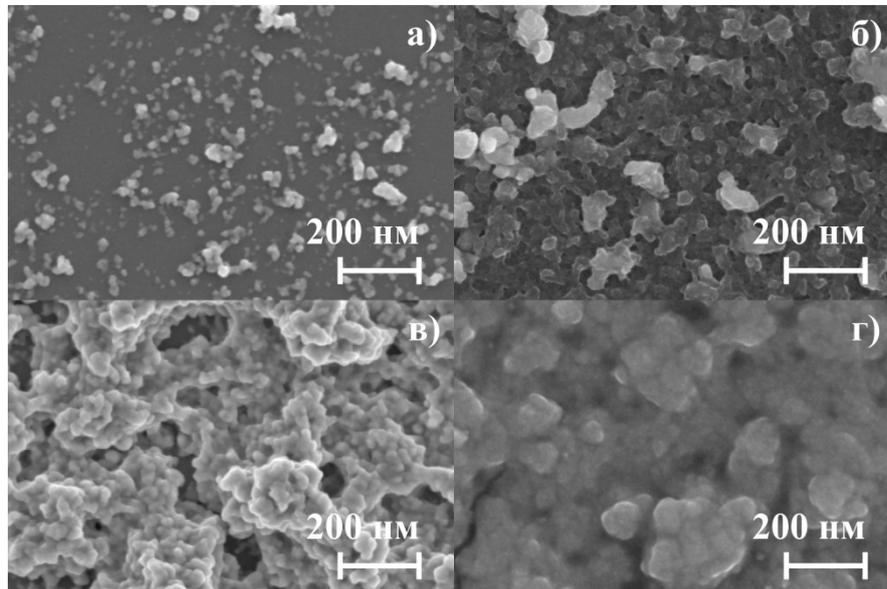


Рисунок 3 – микрофотографии наноструктур, полученных при дозах облучения: а)  $6 \text{ Вт}\cdot\text{с}/\text{м}^2$ , б)  $30 \text{ Вт}\cdot\text{с}/\text{м}^2$ , в)  $60 \text{ Вт}\cdot\text{с}/\text{м}^2$ , г)  $90 \text{ Вт}\cdot\text{с}/\text{м}^2$ .

Обнаружено, что отжиг при нормальных условиях осажденных наноструктур оказывает влияние на их состав, размер и морфологию. На рисунке 4 представлены микрофотографии осажденных наноструктур (4а), а также отожженных при температурах от  $100$  до  $300^\circ\text{C}$  (4 б-е). Соотношение золото/серебро при данных температурах отжига не меняется и составляет  $1/3$ .

Содержание углерода уменьшается с увеличением температуры отжига. При температуре отжига 300<sup>0</sup>С содержание углерода практически равно нулю.

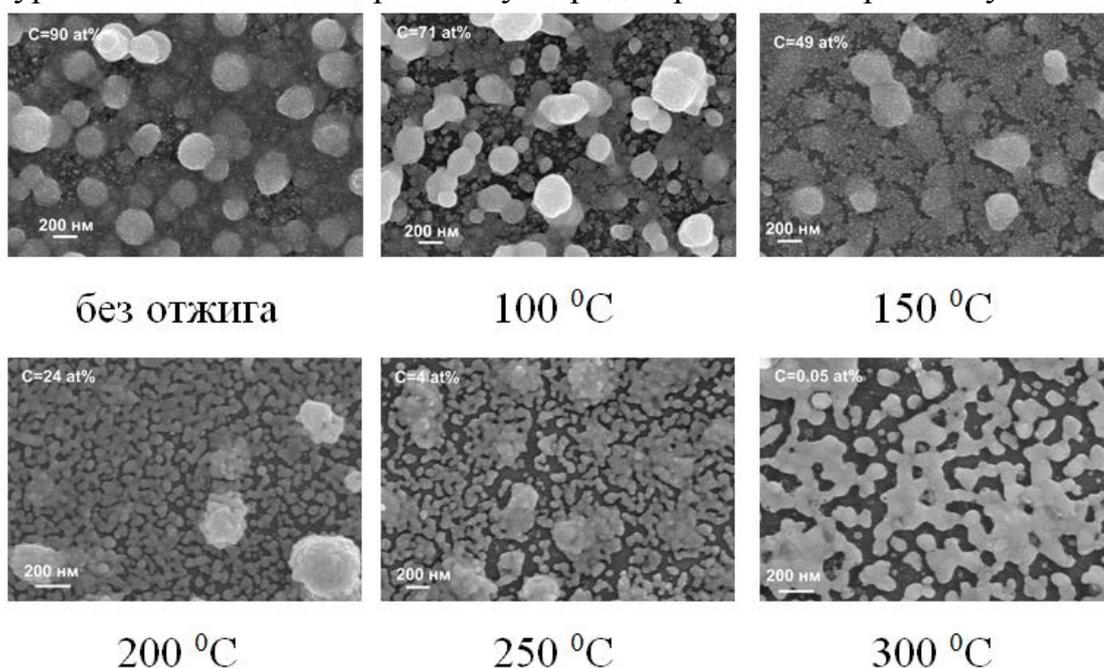
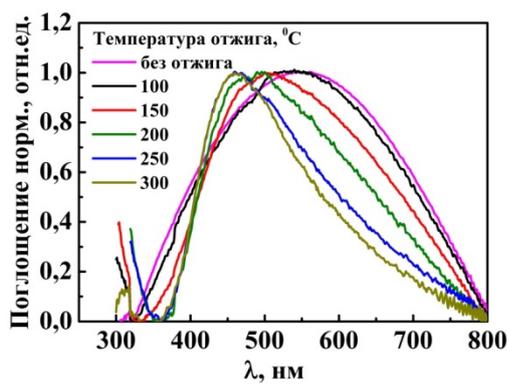


Рисунок 4 – микрофотографии наноструктур, отожженных при различных температурах.

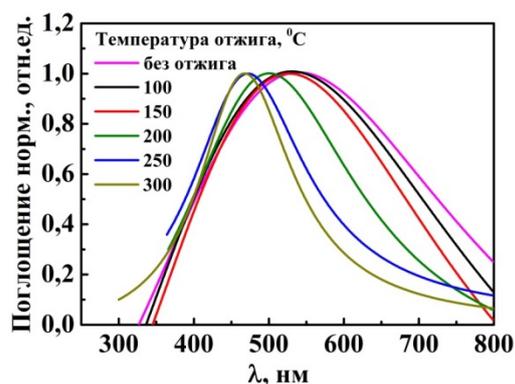
Как видно из микрофотографий в результате отжига происходит изменение морфологии наноструктур. При температурах 200 - 300<sup>0</sup>С наноструктуры начинают сплавляться, образуя кластеры большего размера.

Проведено сопоставление экспериментальных данных с модельными расчетами. В качестве модели, описывающей зависимость оптических свойств от формы и состава наноструктур, использовалась модель эффективной среды, которая описывается формулой Максвелла-Гарнетта. Суть этой модели состоит в предположении, что ансамбль нанокластеров можно рассматривать как некую новую среду с эффективной диэлектрической проницаемостью. Принято считать, что модель Максвелла-Гарнетта справедлива, когда один материал представляет собой матрицу, а другой образует в ней изолированные включения, причем объемная доля последних невелика (обычно не более нескольких процентов).

На рисунке 5а представлены спектры поглощения осажденных наноструктур и спектры поглощения наноструктур отожженных при различных температурах от 100 до 300<sup>0</sup>С. С увеличением температуры отжига происходит сужение пика и его смещение в синюю область. На рисунке 5б представлены спектры поглощения полученные в результате моделирования с использованием формулы Максвелла-Гарнетта.



а)



б)

Рисунок 5 – а) спектры поглощения наноструктур, осажденных и отожженных при различных температурах от 100 до 300<sup>0</sup>С, б) результаты модельного эксперимента по описанию оптических свойств системы.

В таблице 1 представлены параметры модельного эксперимента. Радиус металлических нанокластеров фиксирован и взят из данных СЭМ и ПЭМ.

Таблица 1 – параметры модельного эксперимента.

	Расстояние между металлическими нанокластерами, нм	$\epsilon_{eff}$	Радиус металлических нанокластеров, нм
без отжига	1,6	8	1
100	1,4	8	1
150	2,0	8	1,5
200	-	6	15
250	-	5,3	18
300	-	5,3	30

Как видно из таблицы, эффективная диэлектрическая проницаемость среды уменьшается с увеличением температуры отжига, что согласуется с уменьшением содержания углерода и объясняет смещение положения максимума поглощения в синюю область спектра. Уменьшение ширины пика поглощения связано с уменьшением константы затухания плазмонных колебаний, которая обратно пропорциональна радиусу металлических нанокластеров.

Функциональные свойства полученных гибридных С-Au-Ag наноструктур исследованы при помощи следующих методов:

- спектроскопия комбинационного рассеяния света для изучения явления поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния света;
- спектроскопия комбинационного рассеяния света и люминесцентная спектроскопия для изучения сорбирующих свойств.

Для изучения ГКР-активности полученных структур в настоящей работе использовался краситель Родамин 6Ж (Р6Ж). На рисунке 6а представлены спектры ГКР при различных концентрациях исследуемого красителя.

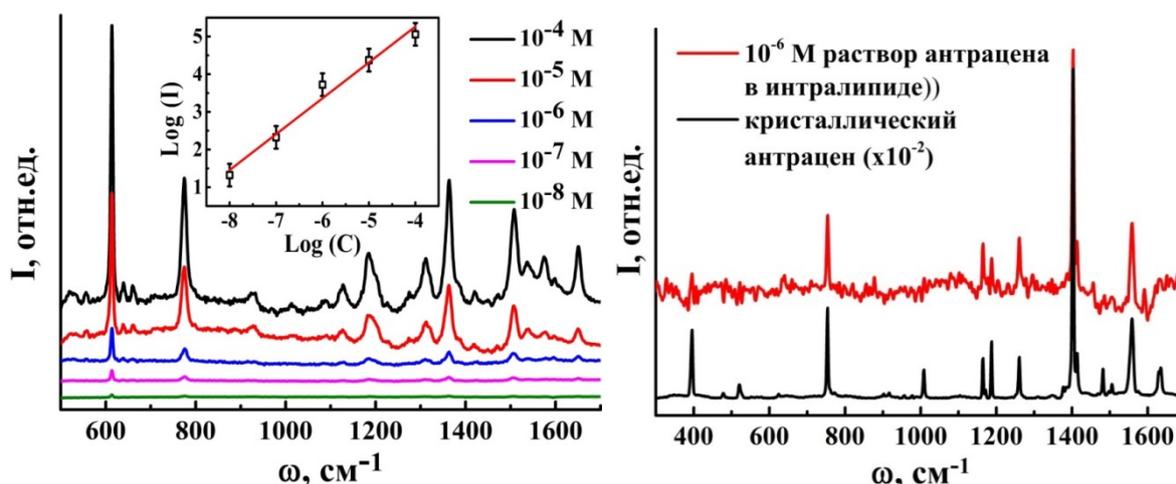


Рисунок 6 – а) спектры ГКР при концентрациях РБЖ от  $10^{-4}$  до  $10^{-8}$  М, б) спектры КРС кристаллического антрацена и ГКР антрацена с концентрацией  $10^{-6}$  М в 2% растворе интралипида.

Как видно из рисунка с уменьшением концентрации РБЖ уменьшается интенсивность полос комбинационного рассеяния света и предел обнаружения составляет  $10^{-8}$  М, что соответствует данным по пределу обнаружения для наиболее широко изученных ГКР-активных подложек, известных в литературе. Пределом обнаружения называется минимальное содержание определяемого вещества в пробе, сигнал от которого можно достоверно отличить от фона (соотношение сигнал/шум не хуже 3/1).

Расчитанный согласно формуле 1 коэффициент усиления сигнала ГКР составляет  $5 \cdot 10^5$ .

$$EF = \frac{I_{SERS}/N_{surf}}{I_{Raman}/N_{vol}} \quad (1),$$

где  $EF$  – коэффициент усиления,  $I_{SERS}$  – интенсивность ГКР,  $N_{surf}$  – количество молекул, участвующих в ГКР,  $I_{Raman}$  – интенсивность КРС,  $N_{vol}$  – количество молекул, участвующих в КРС.

Проведен эксперимент по детектированию следов антрацена в модельной биологической среде – 2% растворе интралипида. На рисунке 6б представлены спектры КРС кристаллического антрацена и ГКР антрацена с концентрацией  $10^{-6}$  моль на литр в интралипиде. Как видно из графика, антрацен может быть с уверенностью обнаружен и идентифицирован в сложной биоорганической среде, что демонстрирует возможность использования полученных гибридных С-Аu-Аg наноструктур для решения биомедицинских задач.

Известно, что углеродные материалы являются прекрасными сорбентами. В нашем случае гибридный материал на 90% состоит из углеродной фазы. Для изучения сорбционных свойств использовались спектроскопия люминесценции и спектроскопия комбинационного рассеяния света. Сорбционные свойства гибридных материалов были проверены на таких веществах, как водный раствор крови (2 г/л) и раствор антрацена в спирте ( $10^{-2}$  г/л). Обнаружено, что с увеличением времени погружения подложки с гибридными наноструктурами в вышеуказанные растворы, растет интегральная интенсивность полос

комбинационного рассеяния света и полос люминесценции исследуемых веществ, что свидетельствует об их сорбировании.

С помощью воздействия лазерным излучением на растворы супрамолекулярных металлоорганических комплексов при использовании микрообъектива возможно создание микрочипов, востребованных для проведения экспресс анализов в лабораториях экологического, медицинского и фармакологического мониторинга. Диаметр элементов созданного микрочипа составляет 25 мкм, расстояние между элементами 100 мкм, количество элементов 100 штук (рисунок 7).

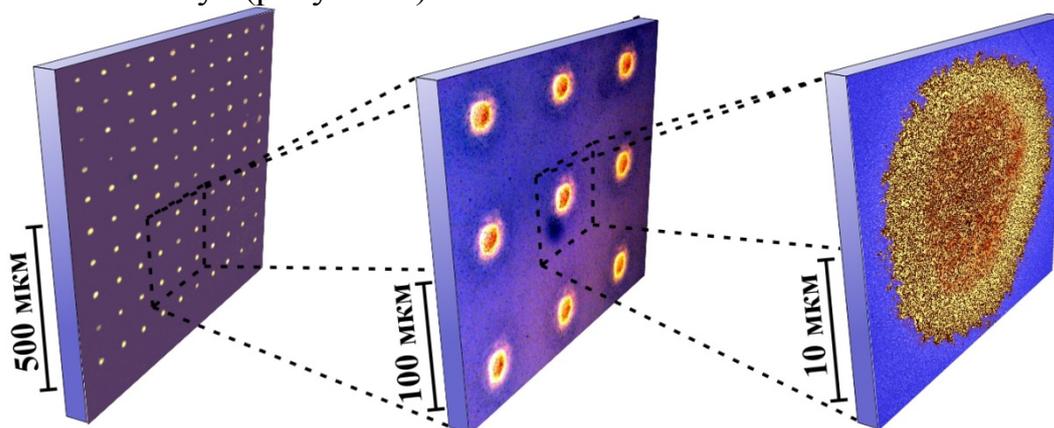


Рисунок 7 – микрофотографии созданного микрочипа с различным увеличением.

Идея конструкции микрочипа состоит в том, что на отдельных элементах возможно изучение различных веществ. Для исследования требуются малые количества вещества (микролитры), дозирование вещества возможно при помощи микропипеток под контролем оптического микроскопа. На рисунке 8 представлены спектры ГКР исследуемых веществ, полученных с 3-х различных элементов (на первом раствор цельной человеческой крови, на втором раствор антрацена и на третьем смесь растворов крови и антрацена).

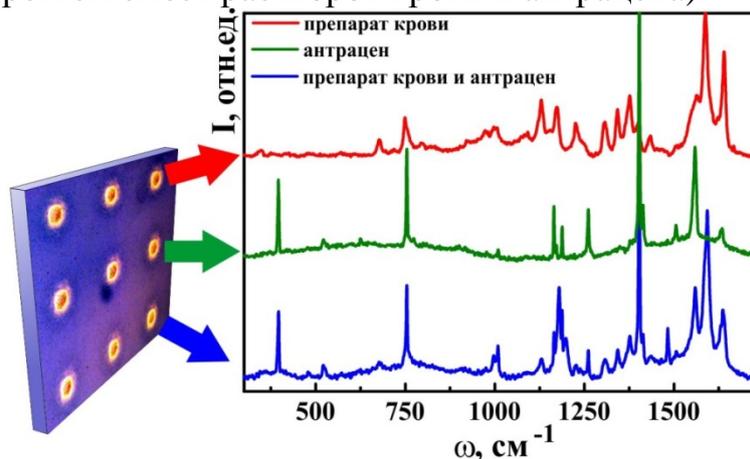


Рисунок 8 - спектры ГКР: раствор цельной человеческой крови (2 г/л), раствор антрацена ( $2 \cdot 10^{-2}$  г/л), смесь растворов крови и антрацена.

Как видно из спектров микрочип может использоваться как для детектирования веществ с малой концентрацией, так и их идентификации в многокомпонентных смесях. Также получен сигнал ГКР низких концентраций

суперэкоотоксикантов (антрацен  $10^{-6}$  г/л) и биологических объектов (препарат крови (2 г/л), альбумин ( $10^{-2}$  г/л)).

В заключении обобщены результаты исследований, изложены его основные выводы, научно практические рекомендации, перспективные вопросы дальнейших исследований.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- Разработан метод лазерного формирования ГКР-активных наноструктур;
- Методами СЭМ, ПЭМ, КРС, ИК-Фурье и спектроскопии поглощения исследованы физико-химические свойства (морфология, состав структур).
- Показано, что полученные наноструктуры представляют собой гибридный материал: сферы из аморфного гидрогенизированного углерода (20-300 нм) со стохастически распределенными в объеме биметаллическими Au-Ag нанокластерами (1-5 нм);
- Разработаны способы управления параметрами (размер, морфология, состав) гибридных C-Au-Ag наноструктур;
- Проведено построение теоретических спектров поглощения полученных наноструктур на основе модели эффективной среды и формулы Максвелла-Гарнетта.
- Исследованы процессы гигантского комбинационного рассеяния света на гибридных C-Au-Ag наноструктурах для случая стандартных красителей, суперэкоотоксикантов и биологических объектов, определены пределы детектирования этих веществ и коэффициенты усиления;
- Показана возможность сорбирования веществ гибридными C-Au-Ag наноструктурами;
- Показана возможность детектирования низкоконцентрированных примесей в органических и биоорганических средах; показано, что предел детектирования веществ в малых концентрациях ( $\sim 10^{-6}$  г/л) сравним с мировыми аналогами наноструктурированных ГКР-адаптивных подложек;
- Продемонстрирована возможность адаптации метода лазерного формирования гибридных C-Au-Ag наноструктур для создания микрочипов и проведения экспресс анализа ультра-малых объемов веществ для решения задач фармацевтики, экологии и биомедицины.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

1. Поволоцкая А.В., Поволоцкий А.В. «Лазерный метод осаждения меди из раствора электролита на поверхность диэлектрика» Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. Выпуск 37. Современная физика. Труды молодых ученых. Стр. 123-127. (личный вклад – 90%)
2. Поволоцкий А.В., Поволоцкая А.В., Лесик М.А., Маньшина А.А. «Лазерно-индуцированное осаждение меди из водных растворов  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ » Вестник СПбГУ Сер. 4, вып. 4. С. 35-43. 2010. (личный вклад – 30%)
3. Ю.С. Тверьянович, В.А. Кочемировский, А.А. Маньшина, А.В. Поволоцкий, Поволоцкая А.В., С.В. Сафонов, И.И. Тумкин, **Монография** «Лазерно-индуцированное осаждение золота и меди из растворов» СПб.: ЛГУ им. А.С. Пушкина, – 132 с. 2010. (личный вклад – 12%)
4. Manshina A.A., Povolotskiy A.V., Povolotskaya A.V., Ivanova T.Yu., Koshevoy I.O., Tunik S.P., Suvanto M., Pakkanen T.A. Laser-induced heterometallic phase deposition from solutions of supramolecular complexes / Surface & Coatings Technology 206 (2012) 3454–3458. (личный вклад – 20%)
5. A. Povolotskiy, A. Povolotckaia, Y. Petrov, A. Manshina, S. Tunik Laser-induced synthesis of metallic silver-gold nanoparticles encapsulated in carbon nanospheres for surface-enhanced Raman spectroscopy and toxins detection/ Appl. Phys. Lett. 103, 113102 (2013). (личный вклад – 40%)
6. Киреев А.А., Ольшин П.К., Колесников И.Е., Михайлов М.Д., Поволоцкий А.В., Поволоцкая А.В., Маньшина А.А. Определение наногаммовых количеств суперэкоксикантов с помощью поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния света на гибридных С-Au-Ag наночастицах, Современные проблемы науки и образования 2013, №5 (личный вклад – 30%)
7. Киреев А.А., Ольшин П.К., Колесников И.Е., Михайлов М.Д., Поволоцкий А.В., Поволоцкая А.В., Маньшина А.А., Синтез и исследование гибридных С-Au-Ag наночастиц, Современные проблемы науки и образования 2013, №4 (личный вклад – 40%)
8. Патент РФ № 2444161 от 27.02.2012. «Способ лазерного нанесения металлических покрытий и проводников на диэлектрики». Авторы: Маньшина А.А., Поволоцкий А.В., Поволоцкая А.В., Туник С.П., Кошевой И.О., Грунский О.С., Курочкин А.В., Тверьянович Ю.С. Патентообладатель: Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Санкт-Петербургский государственный университет (личный вклад – 30%).