

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего
профессионального образования
«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
Факультет наук о материалах

На правах рукописи

СИДОРОВ АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ

**ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА
ОСНОВЕ СЕРЕБРА ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ ГИГАНТСКОГО
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ МАРКЕРОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ**

Специальность

02.00.21 – Химия твёрдого тела

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., чл.-корр. РАН Гудилин Е.А.

Москва – 2016

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

4,6-ДМДБТ – 4,6-диметилдибензотиофен

SERS – Surface-Enhanced Raman Scattering

SERRS – Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

ВЭЖХ-МС – высокоэффективная жидкостная хроматография с тандемной масс-спектрометрией

ГКР – гигантское комбинационное рассеяние

ДБТ – дибензотиофен

ДБТО – дибензотиофен-сульфоксид

ДБТО₂ – дибензотиофен-сульфон

ДДХ – 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон

ДМСО – диметилсульфоксид

ДРС – динамическое рассеяние света

ДТА – дифференциальный термический анализ

КМЦ – карбоксиметилцеллюлоза

КПЗ – комплекс с переносом заряда

КР – комбинационное рассеяние

КУ – коэффициент усиления

НЧ – наночастица

НЗМО – низшая занятая молекулярная орбиталь

ОВЦ – окислительно-восстановительное циклирование

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПАГСУ – полиароматический гетероциклический серосодержащий углеводород

ПАК – полиакриловая кислота

ПАУ – полиароматический углеводород

ПВА – поливинилацетат

ПВП – поливинилпирролидон

ПВС – поливиниловый спирт

ПДАДМАХ – полидиаллилдиметиламмоний хлорид

ПДДА – полидиаллилдиметиламмоний

ППР – полоса плазмонного резонанса
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
РФА – рентгенофазовый анализ
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
РЭМ – растровая электронная микроскопия
ТГА – термогравиметрический анализ
ТЦНХ – 7,7,8,8-тетрацианохинондиметан
УФ – ультрафиолетовый
ИК – инфракрасный

СОДЕРЖАНИЕ

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1. Возникновение спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния.....	14
1.2. Основные физические принципы спектроскопии комбинационного рассеяния	15
1.3. Химический и электромагнитный механизм усиления комбинационного рассеяния.	18
1.4. Плазмонные свойства наноразмерных металлических систем для спектроскопии ГКР.....	23
1.5. Наноструктуры с локальным поверхностным плазмонным резонансом	26
1.6. Создание планарных структур на основе наночастиц благородных металлов	32
1.6.1. Методы литографии.....	33
1.6.2. Метод Ленгмюра-Блоджетт	37
1.6.3. Метод микропечати	42
1.6.4. Метод трафаретной печати.....	45
1.6.5. Электрохимический метод	46
1.6.6. Метод магнетронного напыления.....	48
1.6.7. Метод термического разложения капель аэрозоля.....	49
1.7. Получение полимерных композитных материалов, содержащих наночастицы благородных металлов, для спектроскопии ГКР	55
1.8. Экологический мониторинг окружающей среды с помощью спектроскопии ГКР..	69
1.9. Комплексы с переносом заряда и их применение в спектроскопии ГКР.....	84
1.10. Коммерческие оптические индикаторные системы на основе спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния и поверхностного плазмонного резонанса	86
2. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	91
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	93
3.1. Исходные вещества и материалы.....	93
3.2. Основные методы получения материалов	94
3.2.1. Получение коллоидных растворов наночастиц серебра путем восстановления раствора нитрата серебра боргидридом натрия	95
3.2.2. Получение наночастиц серебра с помощью пиролиза аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I).....	95
3.2.3. Получение консолидированных порошков наночастиц серебра с использованием традиционных восстанавливающих агентов.....	96
3.2.4. Оптимизация процедур получения шероховатых стеклянных подложек.....	97
3.2.5. Получение планарных наноструктурированных серебряных покрытий методом термического разложения капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I).....	97
3.2.6. Получение наноструктурированных серебряных покрытий методом магнетронного напыления	98
3.2.7. Приготовление растворов полимеров.....	98
3.2.8. Получение многослойных структур для планарных оптических индикаторных систем	98
3.3. Методы исследования материалов.....	100
3.3.1. Аналитические методы и используемое оборудование.....	100
3.3.2. Изучение процесса фотодеградациии комплекса с переносом заряда при ГКР-анализе	102
3.3.3. Изучение метрологических характеристик оптической индикаторной системы	103

3.3.4. <i>Определение ДБТ и производных в топливе с помощью метода ГХ-МС</i>	105
3.3.5. <i>Количественная оценка усиления сигнала комбинационного рассеяния</i>	106
3.3.6. <i>Оценка сорбционной способности нанесенного слоя хитозана с помощью термогравиметрического анализа</i>	106
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	107
4.1. Гидрозоли и консолидированные порошки наночастиц серебра для спектроскопии ГКР.....	110
4.2. Получение планарных наноструктурированных серебряных покрытий методом магнетронного напыления и термическим разложением капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I)	120
4.3. Активные элементы новых оптических индикаторных систем	140
4.4. Применение комплексов с переносом заряда для определения полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений с помощью спектроскопии ГКР	152
4.5. Разработка способа получения активного элемента оптической индикаторной системы с полимерным слоем на основе хитозана и методик измерений	161
5. ВЫВОДЫ	177
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	179
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. КОММЕРЧЕСКИ ДОСТУПНЫЕ АНАЛОГИ РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ ОПТИЧЕСКИХ ИНДИКАТОРНЫХ СИСТЕМ	209
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. ТИПИЧНЫЕ СПЕКТРЫ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННЫХ БОРГИДРИДНЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ	213
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. ОПТИЧЕСКИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ ОБРАЗЦОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КАПЕЛЬ АЭРОЗОЛЯ АММИАЧНОГО КОМПЛЕКСА СЕРЕБРА	214
ПРИЛОЖЕНИЕ 4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КАПЕЛЬ АЭРОЗОЛЯ АММИАЧНОГО КОМПЛЕКСА СЕРЕБРА	215
ПРИЛОЖЕНИЕ 5. МУЛЬТИПЛЕКСНОСТЬ ПОДХОДА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ МАРКЕРОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ	216
ПРИЛОЖЕНИЕ 6. ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО РЕГЛАМЕНТА ТАМОЖЕННОГО СОЮЗА К АВТОМОБИЛЬНОМУ ТОПЛИВУ	217
ПРИЛОЖЕНИЕ 7. ОЦЕНКА ПРЕДЛОЖЕННОЙ МЕТОДИКИ ГКР ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАГСУ В СРАВНЕНИИ СО СТАНДАРТНЫМ АНАЛИЗОМ ГХ-МС	218
ПРИЛОЖЕНИЕ 8. КОНСТАНТЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИМЕРОВ	219
БЛАГОДАРНОСТИ	220

Введение

В настоящее время спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) представляет большой интерес для создания принципиально новых аналитических инструментов в биомедицинской диагностике и экологическом мониторинге окружающей среды для идентификации и определения молекул и структур с надмолекулярным уровнем организации с ультранизкими пределами обнаружения 10^{-14} - 10^{-15} М, в том числе в условиях сложных смесей аналитов (мешающего влияния матрицы). В случае экологического мониторинга, определения различных технологических продуктов, а также в быстро развивающейся биомедицинской диагностике спектроскопия ГКР становится фактически незаменимой и практически безальтернативной, так как она дает уникальную возможность анализа сложных многокомпонентных смесей, а также определение в них веществ в предельно низких концентрациях, близких по строению и свойствам. Все эти возможности напрямую определяются успехом в разработке новых наноструктурированных материалов на основе благородных металлов с контролируемым положением полосы плазмонного резонанса (ППР).

Спектроскопия ГКР является локальным методом анализа, поскольку усиление сигнала комбинационного рассеяния происходит на расстояниях не более 10 – 15 нм от наноструктурированной поверхности. В силу этого конечные функциональные свойства разрабатываемого материала определяются широким набором его морфологических и микроструктурных характеристик, а также физико-химических свойств, которые не всегда однозначно могут быть количественно разделены на отдельные факторные группы. Более того, лишь совокупность данных характеристик предопределяет эффективность ГКР. Несмотря на наличие множества различных перспективных аналитических приложений для спектроскопии ГКР, определение большинства загрязняющих веществ этим методом сопряжено с рядом проблем: многие важные аналиты интенсивно поглощают лишь в УФ-области спектра (230 – 350 нм), что намного выше по энергии по сравнению с плазмонной полосой поглощения серебра и золота, а также имеют низкое сродство к металлической поверхности, препятствующее хемосорбции, что снижает эффективность усиления сигнала ГКР. В результате эти ограничения не позволяют эффективно использовать существующие ГКР – активные материалы для

селективного высокочувствительного анализа ряда аналитов, в том числе многих маркеров нефтепродуктов – полиароматических, полициклических гетероароматических соединений и др. В связи с этим, разработка новых перспективных твердофазных материалов и нанокompозитов на их основе для спектроскопии ГКР с улучшенной селективностью и чувствительностью является важной фундаментальной и практически **актуальной задачей** современного материаловедения и химии твёрдого тела.

Перспективы перехода на современные технологии lab – on – chip (лаборатории на чипе) требуют создания планарных оптических материалов – нанокompозитных структур на основе благородных металлов, для определения целевых анализируемых аналитов в области оптических частот 400 – 800 нм. С химической точки зрения, такой подход требует создания ГКР – активных поверхностей, объединяющих несколько важных возможностей для оптического анализа. Прежде всего, наличие металлических наноструктур на основе благородных металлов, в основном серебра и золота, которые активно используются для разработки подобных покрытий, усиливающих сигнал комбинационного рассеяния в $10^4 - 10^{10}$ раз. Наибольшее усиление сигнала комбинационного рассеяния происходит, когда полоса поверхностного плазмонного резонанса металлических наноструктур близка к длине волны возбуждающего лазерного излучения, а длина волны лазерного возбуждения, в свою очередь, находится в том же диапазоне, в котором поглощают исследуемые молекулы. В этом случае может наблюдаться так называемый эффект резонансно-усиленного комбинационного рассеяния, если частота лазерного возбуждения близка к частоте электронных переходов в молекуле, которые отвечают возбужденным электронным состояниям, и резонирует с ними (резонансный ГКР, SERRS). Управляя иерархической структурой металлических наноструктурированных покрытий на основе благородных металлов можно варьировать полосы плазмонного резонанса в широких пределах от видимой до ближней инфракрасной области. Полимерный слой в таких нанокompозитных материалах может выступать в роли защитного оптически прозрачного покрытия и адсорбента целевого аналита. При этом введение в состав таких структур дополнительных реагентов или изменение химического состава слоев, то есть химическое модифицирование, призвано усилить

чувствительность и селективность подобных активных элементов планарных оптических индикаторных систем.

С учетом вышесказанного, **целью** настоящей работы являлась разработка методов получения химически модифицированных нанокompозитных материалов на основе серебра с эффектом селективного химического связывания аналитов для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния.

Для достижения поставленной цели в работе решали следующие **задачи**:

1. Разработка эффективных методов получения планарных наноструктурированных материалов на основе серебра при термическом разложении капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I) и магнетронном напылении;
2. Определение физико-химических и функциональных характеристик, полученных наноструктурированных материалов, методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, оптической микроскопии, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии диффузного и зеркального отражения, спектроскопии комбинационного рассеяния;
3. Получение полимерных покрытий на основе хитозана, гидроксипропилцеллюлозы, поливинилового спирта, поливинилпирролидона, и изучение их физико-химических свойств методами люминесцентной спектроскопии, оптической и электронной микроскопии, спектроскопии диффузного и зеркального отражения, спектроскопии комбинационного рассеяния света;
4. Химическая модификация полимерных покрытий π -акцепторными соединениями, формирующими комплексы с переносом заряда (КПЗ) с полиароматическими гетероциклическими серосодержащими соединениями, полиароматическими углеводородами, фенолами; определение с помощью термического анализа оценочных величин абсорбционной емкости полимеров в отношении аналитов;
5. Создание многослойных структур для планарных оптических индикаторных систем на основе полимеров и серебросодержащих наноструктурированных материалов с эффектом химического связывания полиароматических

соединений и фенолов в комплексы с переносом заряда и резонансного ГКР; анализ корреляций между составом полимерного слоя, морфологией наноструктурированного материала и функциональными характеристиками системы, в том числе эффективности усиления сигнала ГКР и метрологическими характеристиками методик количественного определения вышеуказанных аналитов.

Для решения поставленных задач в качестве **объектов исследования** в работе выступали гидрозоли наночастиц серебра (НЧС) различной морфологии, полученные химическими методами; НЧС, полученные методом пиролиза аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I); планарные наноструктурированные серебряные покрытия, полученные методом магнетронного напыления на подложки различной природы при варьировании толщины серебряного покрытия; планарные наноструктурированные серебряные покрытия, полученные методом термического разложения капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I).

Научная новизна работы сформулирована в следующих положениях, которые выносятся на защиту:

1. Проведен анализ особенностей формирования наноструктурированных серебряных покрытий, полученных методом магнетронного напыления и методом термического разложения капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I). Показано, что морфология получаемых наноструктурированных покрытий оказывает существенное влияние на интенсивность и ширину полосы плазмонного резонанса (ППР), что сказывается на эффективности их использования в спектроскопии ГКР.
2. Впервые предложен подход к созданию новых оптических индикаторных систем, состоящих из последовательно нанесенных на подложку наноструктурированного серебряного покрытия и оптически прозрачного полимерного слоя на основе природных полисахаридов и их аналогов.
3. Впервые предложен метод химической модификации нанокомпозитных материалов для определения спектроскопией ГКР полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений – маркеров нефтепродуктов, основанный на образовании ими комплексов с переносом

заряда с π -акцепторными соединениями, в том числе 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохиноном (ДДХ) и 7,7,8,8-тетрацианохинондиметаном (ТЦНХ).

4. Изучено влияние полимерных слоев, выступающих в роли защитного оптически прозрачного покрытия, а также абсорбента π -акцепторных соединений и целевых аналитов, на оптические характеристики многослойных структур, включающих в себя наноструктурированное серебряное покрытие. Показано, что гидроксипропилцеллюлоза и хитозан демонстрируют эффективные результаты для реализации подхода химической модификации полученных наноконструктов за счет иммобилизации КПЗ в своей структуре.
5. Систематически изучено влияние природы образующихся КПЗ на чувствительность и селективность определения полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений при мультиплексном анализе методом ГКР с использованием многослойных структур полимер – наноструктурированное серебро. Изучен процесс фотодеградации КПЗ на активном элементе оптической индикаторной системы, установлены факторы мешающего влияния в условиях определения сложных смесей аналитов при сохранении высокой скорости анализа и малых (10 – 30 микролитров) объемах отбираемой пробы, а также минимальной мощности возбуждающего лазерного излучения.
6. Впервые предложены воспроизводимые методики количественного определения полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений с пределом обнаружения до 5×10^{-7} М с помощью спектроскопии ГКР.

Соответствие проведенных исследований предметной области современной химии твёрдого тела основано на

- (1) разработке методов получения наноконструктов на основе серебра, включая состав и структуру полимерного слоя, его химического модифицирования π -акцепторными соединениями и обеспечения доступа

молекулярных аналитов к границе раздела полимер – металл, на которой реализуется эффект ГКР,

- (2) обобщенных характеристиках морфологии и микроструктуры наноструктурированного серебряного покрытия в виде положения и интенсивности реализующихся мод плазмонного резонанса и
- (3) корреляции данного оптического отклика и основных функциональных характеристик нанокompозита, к которым относятся чувствительность, специфичность и воспроизводимость определения молекулярных аналитов с использованием данного типа нанокompозитов в спектроскопии ГКР.

Структура работы отражает проведенный многопараметрический поиск, содержание которого соответствует основным публикациям, а конечная конструкция и физико-химические принципы работы нанокompозита в качестве высокочувствительной оптической индикаторной системы впервые запатентованы автором диссертации в составе коллектива разработчиков. Предложенная оптическая индикаторная система позволяет впервые в мировой практике количественно определять концентрации важнейших маркеров нефтепродуктов, что до выполнения настоящей диссертации не было достижимо ни для одного из известных типов наноструктурированных материалов.

Практическая значимость работы. Впервые предложен практически значимый подход к определению методом ГКР полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений – маркеров нефтепродуктов, основанный на образовании ими комплексов с переносом заряда. Для определения полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений создан планарный оптический индикаторный элемент для регистрации аналитического сигнала, состоящего из наноструктурированного слоя металлического серебра и химически модифицированного полимерного слоя на основе полисахарида и их аналогов. Разработаны методики определения дибензотиофена и его оксо - производных в следующих диапазонах концентраций: $1 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-4}$ М ($s_r = 0,02$) и $5 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-4}$ М ($s_r = 0,04$), соответственно. Данный метод может быть рекомендован как перспективный способ экспресс-анализа качества

автомобильного топлива и объектов окружающей среды по содержанию вышеуказанных маркеров.

В основу диссертации положены результаты научных исследований, проведенных лично автором в период 2012 – 2016 г. или при непосредственном его участии. Работа выполнена в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова на кафедре наноматериалов факультета наук о материалах при поддержке Фонда поддержки научно-проектной деятельности студентов, аспирантов и молодых ученых «Национальное интеллектуальное развитие». Личный вклад автора состоит в критическом анализе литературных данных, синтезе всех исследованных образцов; исследовании образцов методами спектроскопии диффузного и зеркального отражения, спектроскопии комбинационного рассеяния света, оптической электронной микроскопии, люминесцентной спектроскопии; в анализе и обработке экспериментальных данных, обобщении и систематизации результатов. Анализ и обсуждение аналитических результатов проводились совместно с к.х.н. И.А. Веселовой и асп. О.Е. Ереминой (Химический факультет МГУ). При разработке оригинальных методик получения ГКР-активных элементов учитывались первичные результаты кандидатской диссертации А.А. Семеновой (Факультет наук о материалах, МГУ). Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии проведено при участии С.С. Абрамчука (Химический факультет, МГУ), методом растровой электронной микроскопии – А.Е. Гольдт, А.Е. Баранчикова (Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова); методом рентгенофазового анализа – Т.В. Филлиповой, А.В. Гаршева, А.В. Кнотько, В.А. Лебедева (Факультет наук о материалах, МГУ), методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии – С.В. Савилова (Химический факультет, МГУ), методом термического анализа – Н.А. Воробьевой, Т.Б. Шаталовой (Химический факультет, МГУ), методом газовой хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией – Д.Б. Еремина (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН). Отдельные части работы были поддержаны РФФИ (гранты № 13-03-12190, 16-33-01016, 16-33-80146).

Материалы диссертации опубликованы в 12 работах, в том числе в 5 статьях в российских и зарубежных научных журналах и в 6 тезисах докладов на

всероссийских и международных научных конференциях, получен 1 патент Российской Федерации на охраняемые результаты интеллектуальной деятельности.

Результаты работы представлены на Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014», «Ломоносов-2016» (Москва), Международной научной конференции «Наноразмерные системы: Строение, Свойства, Технологии» (Киев, Украина, 2013), European Materials Research Society Spring Meeting (Лилль, Франция, 2014), 18th European Conference in Analytical Chemistry Euroanalysis-2015 (Бордо, Франция, 2015)

Диссертация изложена на 220 странице машинописного текста, иллюстрирована 97 рисунками и 6 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 345 ссылок. Работа состоит из введения, трех основных глав (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов, списка цитируемой литературы, приложений и благодарностей.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Возникновение спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния

Эффект комбинационного рассеяния (КР) света связан с неупругим рассеянием оптического излучения на молекулах вещества (в твёрдом, жидком или газообразном состоянии), которое сопровождается заметным изменением частоты излучения [1]. Неупругое рассеяние света с облученных молекул было теоретически предсказано в 1923 году А.Смекалем [2]. Спустя 5 лет, в 1928 году были представлены экспериментальные доказательства этого явления и его объяснение на жидкостях Ч. Раманом и его учеником К. Кришнаном в своем докладе "Новый тип вторичного излучения" [3]. В то же время, независимые исследования были приоритетно проведены Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом [4]. В 1930 году Нобелевская премия по физике дана за открытие нового типа светового эффекта – комбинационного рассеяния света. КР положило начало целому направлению в спектроскопии молекул и кристаллов как эффективному методу исследования структуры.

Явление поверхностно усиленной спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, SERS или ГКР) было обнаружено в 1974 году М.Флейшманом и его сотрудниками, когда было замечено резкое увеличение интенсивности сигнала комбинационного рассеяния от пиридина при контакте с шероховатой поверхностью серебряного электрода [5]. Как показали дальнейшие эксперименты с уменьшением степени шероховатости металлической поверхности интенсивность сигнала ГКР монотонно убывает [6]. В 1977 году две группы ученых, Жанмари – Ван Дайн [7] и Альбрехт – Крейтон [8], независимо друг от друга показали, что наблюдаемое усиление интенсивности КР не может быть объяснено просто увеличением удельной площади поверхности и предположили, что увеличение интенсивности комбинационного рассеяния света происходит из-за молекулярного взаимодействия между адсорбированными молекулами пиридина и поверхностью металла, а также ранее не наблюдавшихся особых свойств самой шероховатой поверхности. Их открытие проложило путь к созданию новых приложений на основе КР-спектроскопии и открыло новые условия для развития спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР).

Важно отметить, что спектроскопией комбинационного рассеяния можно проводить исследования в широком спектральном диапазоне, обычно от УФ до ближней ИК области, что подчеркивает её высокую экспериментальную гибкость, в отличие от других аналитических методов, например, флуоресцентной спектроскопии, где выбор частоты возбуждающего излучения строго ограничен оптическими свойствами конкретного флуоресцентного аналита. Данный факт делает спектроскопию гигантского комбинационного рассеяния одним из ключевых инструментов в биомедицинской диагностике и экологического мониторинга окружающей среды для идентификации и определения молекул и структур с надмолекулярным уровнем организации с ультранизкими пределами обнаружения 10^{-14} - 10^{-15} М в матрицах сложного и, в ряде случаев, неизвестного состава [9-15]. В случае экологического мониторинга объектов окружающей среды, например, в анализе грунтовых и поверхностных вод спектроскопия ГКР незаменима, так как она дает возможность анализа сложных многокомпонентных смесей, а также определение в них веществ, близких по строению и свойствам.

1.2. Основные физические принципы спектроскопии комбинационного рассеяния

Рассеяние света можно рассматривать как быстрый процесс поглощения и испускания фотона. При поглощении фотона молекула переходит в нестабильное возбужденное (виртуальное) состояние, из которого она излучает фотон через очень короткое время. В случае упругого рассеивания (релеевское рассеяние), молекула поглощает фотон из невозбужденного (нулевого) колебательного уровня, и на него же переходит после излучения, не изменяя своей энергии (рис. 1).

В отличие от релеевского рассеяния, в случае комбинационного рассеяния света в спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых нет в спектре первичного (возбуждающего) света. Так при обычно наблюдаемом стоксовом рассеянии молекула поглощает фотон, и в результате такого процесса происходит переход с уровня с меньшим значением энергии на уровень с более высоким значением энергии, а энергия рассеянного фотона уменьшается за счет потери на безызлучательные процессы (рис. 1). Противоположная и крайне редкая ситуация наблюдается при антистоксовом рассеянии, когда в процессе

взаимодействия с молекулой энергия фотона увеличивается, а молекула переходит в состояние с меньшим значением энергии за счет внешней безызлучательной накачки энергии (рис. 1) [17-19].

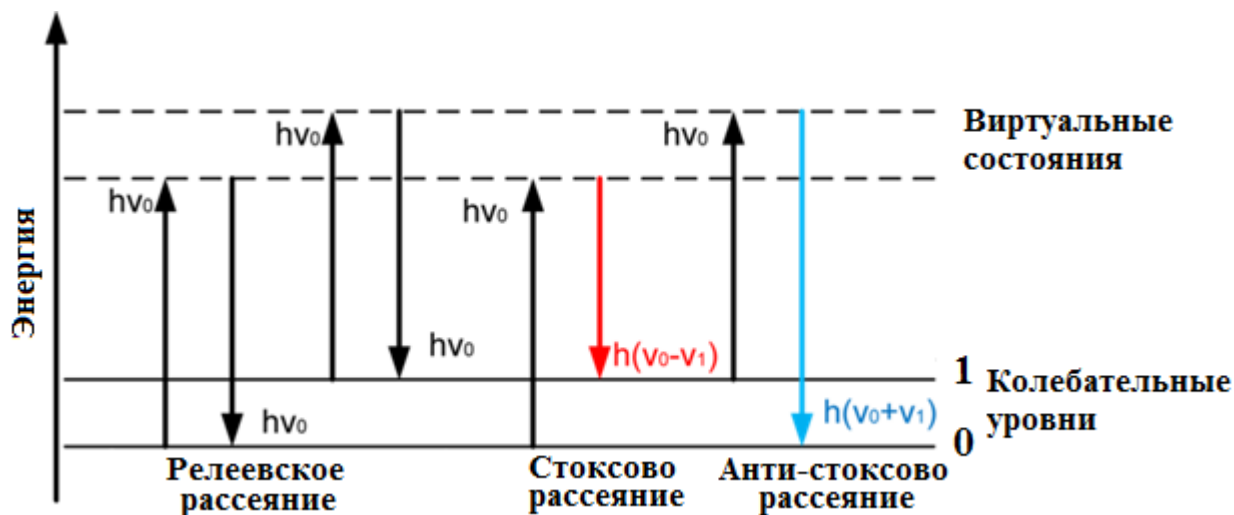


Рис. 1. Схематическое изображение принципа спектроскопии КР в рамках квантовой теории излучения. [16]

Интенсивность антистоксовых линий в спектре комбинационного рассеяния гораздо меньше по сравнению с интенсивностью стоксовых линий [20, 21]. Данный факт объясняется тем, что в условиях термодинамического равновесия заселенность колебательных уровней подчиняется распределению Больцмана, то есть заселенность уровней уменьшается с увеличением энергии. Как правило, под спектром КР понимают именно его более интенсивную, стоксовскую часть. За «ноль» принимают частоту релеевского рассеяния (то есть частоту возбуждающего излучения), а частоту линии в спектре вычисляют вычитанием частоты стоксовой линии из частоты релеевского излучения [22]. Число и расположение появившихся спектральных линий определяется молекулярным строением вещества, как уникальный «отпечаток пальцев» исследуемой молекулы.

В отличие от ИК спектра, в котором проявляются линии, отвечающие колебаниям связи с изменением дипольного момента молекулы, в спектре КР проявляются линии, отвечающие колебаниям связи, при которых происходит изменение поляризуемости молекулы под действием возбуждающего излучения

(раздел 1.3, рис. 4) [19, 21, 23]. Таким образом, ИК и КР являются взаимно дополняющими спектрометрическими методами.

Следует отметить, что процесс рассеяния света, как правило, конкурирует с процессом его поглощения в многомолекулярной системе (рис. 2).

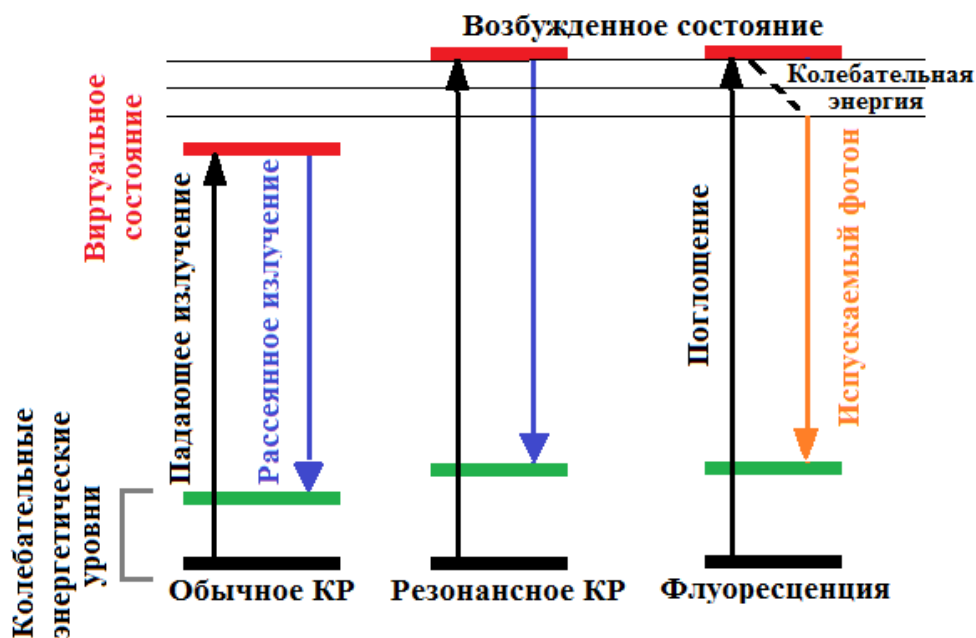


Рис. 2. Схематическое изображение эффектов комбинационного рассеяния, резонансного КР, флуоресценции и их взаимосвязь.

При воздействии возбуждающего излучения молекула переводится в возбужденное электронное состояние. Обратный переход в основное состояние может быть либо полностью безызлучательным, либо сопровождаться переизлучением, поэтому спектр флуоресценции может накладываться на спектр КР как фон, что является нежелательным эффектом [22].

Резонансное комбинационное рассеяние света реализуется, когда частота возбуждающего излучения приближается или совпадает с одной из частот электронных переходов в молекуле, отвечающих возбужденным электронным состояниям. Впервые такой термин был применен для описания большого увеличения интенсивности некоторых линий в спектрах КР ароматических нитросоединений при возбуждении вблизи длинноволновой полосы поглощения [24].

Данный подход позволяет получить существенно более высокие коэффициенты усиления, в $10^3 - 10^9$ раза превышающих интенсивности обычного КР при отсутствии нежелательных флуоресцентных помех, частота которых ниже частоты возбуждающего излучения [25, 26].

Интенсивность сигнала зависит от частоты падающего света, так вдали от области электронного поглощения она пропорциональна частоте возбуждающего излучения, а при приближении к полосе поглощения наблюдается наиболее быстрый рост интенсивности КР [21, 26, 27].

Использование спектроскопии поверхностно-усиленного резонансного комбинационного рассеяния (SERRS) для определения молекул и структур с надмолекулярным уровнем организации с ультранизкими пределами обнаружения наиболее эффективно в том случае, когда полоса поверхностного плазмонного резонанса металлической поверхности и длина волны возбуждающего излучения совпадают с полосой поглощения анализируемых молекул [28].

Плазмонный резонанс – это возбуждение поверхностного плазмона на его резонансной частоте внешней электромагнитной волной [29]. В случае наноразмерных металлических систем плазмонный резонанс называется локализованным поверхностным плазмонным резонансом (ЛППР). При совпадении частоты внешнего поля с частотой локализованного поверхностного плазмона возникает резонанс, приводящий к резкому усилению поля на поверхности частицы и увеличению сечения поглощения [30].

Применяя данный подход с использованием резонансных эффектов в спектроскопии ГКР авторами [28] впервые удалось определить полиароматические гетероциклические серосодержащие соединения – маркеров нефтепродуктов, основанный на образовании ими стабильных комплексов с переносом заряда (раздел 1.9).

1.3. Химический и электромагнитный механизм усиления комбинационного рассеяния.

Механизм усиления сигнала комбинационного рассеяния обычно интерпретируют как результат двух мультипликативных эффектов: химического взаимодействия молекулы с поверхностью металла (химический механизм) и

электрического усиления поля за счет плазмонов металлической поверхности (электромагнитный механизм) [6]. С момента своего открытия механизмы усиления комбинационного рассеяния, лежащие в основе эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) остаются предметом непрерывного обсуждения [16, 23, 31, 32].

Химический механизм рассматривает возможность образования новых возбужденных состояний «адсорбированная молекула – металл» в силу переноса заряда (электронов или дырок) от металлической поверхности к молекуле [33-36]. Отдельные электроны и дырки, возникающие в результате возбуждения поверхностных плазмонов, переходят на высшую занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО) или низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО) адсорбированной молекулы. Взаимодействие между металлом и молекулой наиболее эффективно в случае, если энергетический зазор между ВЗМО и НСМО находится в резонансе с длиной волны лазерного излучения и орбитали ВЗМО и НСМО расположены симметрично относительно уровня Ферми металла [37].

Предложено несколько теоретических моделей, объясняющих химический механизм усиления комбинационного рассеяния [38-43] и выявлено несколько основных вариантов усиления комбинационного рассеяния [34], которые могут происходить по отдельности и независимо друг от друга. Во-первых, усиление может быть обусловлено состоянием химических взаимодействий между адсорбированной молекулой и металлической поверхностью, которые не подвержены какому-либо возбуждению в системе «металл-адсорбированная молекула», так называемое нерезонансное усиление комбинационного рассеяния. Во-вторых, когда длина волны лазерного возбуждения находится в резонансе с электронными переходами в молекуле или кристалле, которые отвечают возбужденным электронным состояниям, то такой подход позволяет получать более высокую интенсивность комбинационного рассеяния. В-третьих, длина волны лазерного возбуждения может находиться в резонансе с системой «металл-адсорбированная молекула» в виде комплекса с переносом зарядов, который называется переносом заряда резонансного усиления комбинационного рассеяния на молекулу. На (рис. 3) приведена схема основных вариантов химического механизма усиления комбинационного рассеяния.

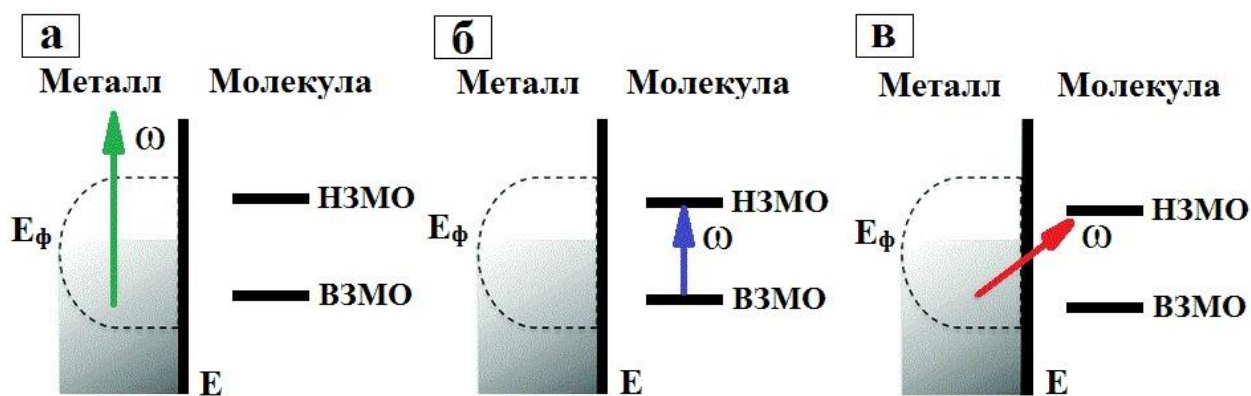


Рис. 3. Схематическое изображение основных вариантов химического механизма усиления комбинационного рассеяния: а) нерезонансное комбинационное рассеяние, б) резонансное комбинационное рассеяние, в) перенос заряда резонансного комбинационного рассеяния. E_f - локальное электромагнитное поле, НЗМО – низшая занятая молекулярная орбиталь, ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь. [34]

Химический механизм усиления комбинационного рассеяния вносит относительно небольшой вклад в общий коэффициент усиления сигнала КР и составляет порядка 10^2 [44].

Электромагнитный механизм усиления комбинационного рассеяния вносит наибольший вклад к увеличению интенсивности сигнала в спектроскопии ГКР и составляет порядка 10^{12} , причем он не зависит от образования химической связи между поверхностью металла и молекулой [32, 45, 46]. Существование электромагнитного механизма усиления является важным условием для проявления эффекта ГКР. Простейшее описание данного процесса можно представить на основе модели, демонстрирующей образование ППР на металлической частице сферической формы в переменном электромагнитном поле (рис. 4). В результате лазерного возбуждающего излучения металлической поверхности образуется ППР, который увеличивает напряженность электромагнитного поля вокруг поверхности металлических частиц. Другими словами, падающее с определенной частотой электромагнитное излучение создает ППР и индуцирует осциллирующие диполи на поверхности металла [16, 23].

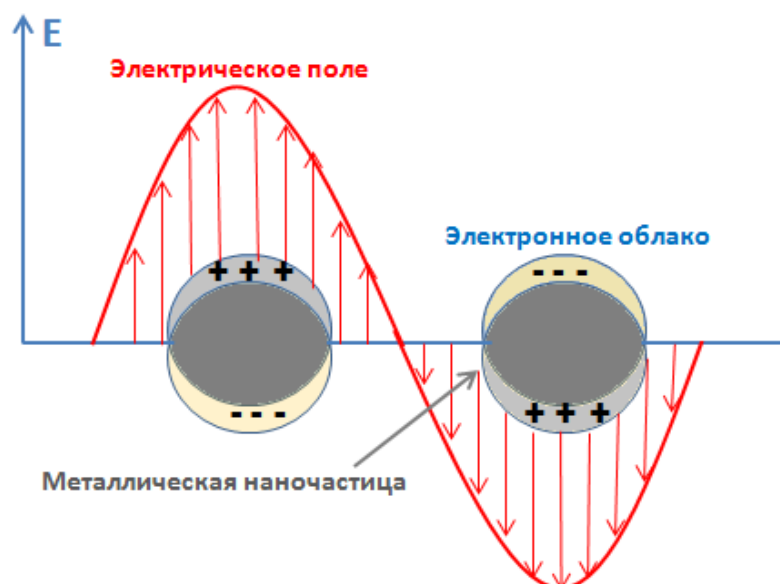


Рис. 4. Образование локализованного плазмонного резонанса на металлической частице сферической формы в переменном электромагнитном поле. [47]

Поляризация порождает большие локальные поля $E_{i,s}$ на поверхности металла (рис. 5) [48]. Возбуждение локальных поверхностных плазмонов приводит к значительному увеличению локального электромагнитного поля, которое оказывает влияние на молекулу, адсорбированную на поверхности металла. Молекула, попадая в это свободно перемещающееся электронное облако, взаимодействует с ним, что приводит к возрастанию поляризуемости связи.

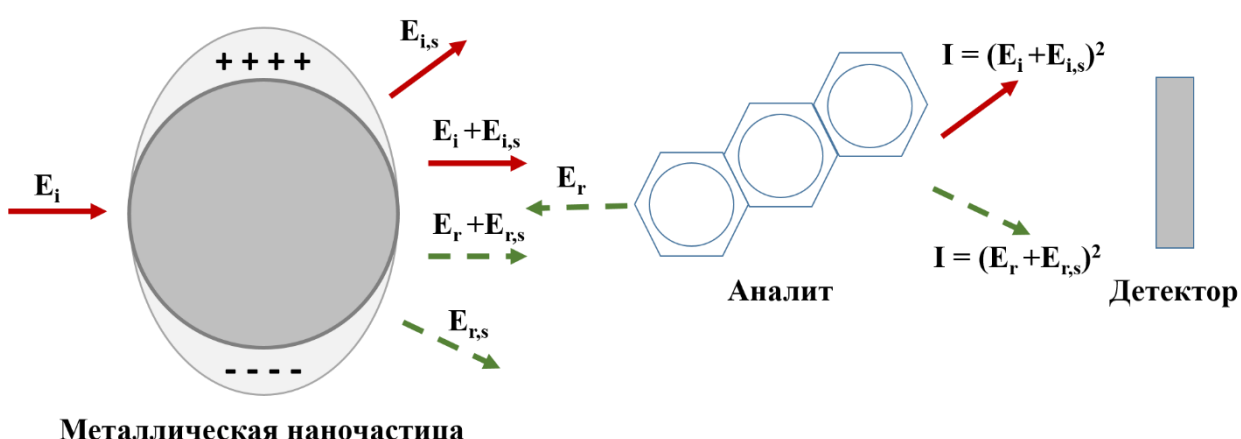


Рис. 5. Схематическое изображение электромагнитного механизма усиления комбинационного рассеяния в спектроскопии ГКР, где I – интенсивность комбинационного рассеяния; E_i – падающее на металлическую частицу электромагнитное поле, $E_{i,s}$ – усиленное электромагнитное поле вокруг поверхности

металлической наночастицы, $(E_i + E_{i,s})$ – падающее на молекулу усиленное электромагнитное поле, E_r – рассеивающее электромагнитное поле, которое также усиливается при взаимодействии с металлической поверхностью $(E_{r,s})$, $(E_r + E_{r,s})$ – усиленное рассеивающее электромагнитное поле. [49]

Сигнал комбинационного рассеяния, возникающий в результате колебательных переходов в молекуле, взаимодействующей с электромагнитным полем, будет значительно возрастать, и будет усиливаться его интенсивность согласно выражению: $(E_i + E_{i,s})^2$. Тем не менее, металлические наночастицы могут также поляризоваться под действием рассеивающегося поля (E_r) , которое способствует усилению $(E_{r,s})$. В этом случае, усиление комбинационного рассеяния возрастает согласно выражению: $(E_i + E_{i,s})^2$ [49].

По всей поверхности металлической сферы общее электрическое поле усредняется и может быть описано двумя компонентами - перпендикулярной и параллельной к поверхности, которые зависят от диэлектрической проницаемости металла и среды, а также от частоты лазерного излучения. Поскольку диэлектрическая проницаемость большинства металлов, как правило, составляет порядка 1, то величина напряженности электрического поля больше в направлении перпендикулярном к поверхности, чем в параллельном. Таким образом, наибольшее усиление наблюдается для молекул, адсорбированных на поверхности и поляризованных перпендикулярно к ней. Кроме того, поскольку напряженность электромагнитного поля обратно пропорциональна расстоянию, то величина усиления ГКР резко падает с увеличением расстояния от металлической поверхности [6, 48].

Если на поверхности существуют отдельные частицы металла характерного размера 5 – 50 нм, то ее оптические свойства нельзя описывать моделью гладкой поверхности с малыми возмущениями. Оптические свойства сильно шероховатых металлических пленок, островковых пленок и коллоидных суспензий определяются резонансами оптической проводимости или коллективными возбуждениями электронов в отдельных выступах металла – локальными резонансами [14].

Для количественной оценки усиления сигнала комбинационного рассеяния был принят коэффициент усиления (КУ, EF – enhancement factor). Для расчета КУ

существует несколько подходов [45]. В простейшем случае коэффициент усиления определяется по формуле:

$$КУ = \frac{I_{ГКР}}{I_{КР}} \cdot \frac{C_{КР}}{C_{ГКР}},$$

где $I_{ГКР}$, $I_{КР}$ – интенсивности полос в спектрах ГКР и КР, $C_{ГКР}$, $C_{КР}$ – концентрация вещества при измерении ГКР и КР, соответственно [45]. КУ, рассчитанный по данной формуле, называют аналитическим КУ. Аналитические КУ полезны при проведении оценочных расчетов.

Следует отметить, что явление усиления в спектроскопии ГКР - это не только усиление сигнала комбинационного рассеяния, но и множества факторов, которые вносят свой весомый вклад в каждом конкретном случае [22]. Важными факторами, оказывающими значительное влияние на усиление КР, являются природа металла, выбранная частота, размер и форма металлических частиц, способ организации частиц в кластеры. Управляя иерархической (реальной) структурой металлических наноструктурированных покрытий можно варьировать полосы плазмонного резонанса в широких пределах от видимой до ближней инфракрасной области. Контролируемое изменение параметров позволяет «настраивать» металлические наноструктуры для конкретных задач практического применения [21, 23, 32].

1.4. Плазмонные свойства наноразмерных металлических систем для спектроскопии ГКР

Для получения наноразмерных металлических систем с плазмонными свойствами используют, как правило, благородные металлы – серебро или золото, которые из-за наличия d-d переходов в энергетических уровнях обладают локальным поверхностным плазмонным резонансом в видимой области спектра [51, 52]. Несмотря на то, что серебро проявляет наиболее четкие и интенсивные полосы ППР среди всех металлов, золото может являться более предпочтительным для некоторых биологических применений из-за своей лучшей биосовместимости [53].

Наночастицы различной формы, а также наноструктурированные покрытия на основе этих частиц используются для получения материалов с широкой полосой ППР от видимой до ближней инфракрасной области. Увеличение числа граней или острых вершин на наночастицах приводят к красному смещению спектров

поглощения из-за роста разделения зарядов и поляризации поверхности, а увеличение симметрии приводит к росту локального поверхностного плазмонного резонанса [53, 54]. Количество пиков резонансного поглощения металлических наночастиц определяется количеством электромагнитных мод возбуждения [52, 53, 55]. Таким образом, наночастицы несферической формы имеют тенденцию к красному смещению пиков резонансного поглощения по сравнению с наночастицами сферической формы (рис. 6).

Размер наночастиц оказывает влияние на относительную величину поглощения и рассеяния в поперечном сечении. Для наночастиц размером менее 20 нм преобладающее значение имеет процесс поглощения. Увеличение размеров наночастиц приводит к росту рассеяния в поперечном сечении [56]. Спектральные сдвиги, связанные с локальным поверхностным плазмонным резонансом, для наночастиц зависят в большей степени от отклонения в сферической геометрии, чем от увеличения их физического размера. Например, изменение размера с 10 до 100 нм для сферических наночастиц приводит к красному сдвигу на 40-50 нм. В тоже время, гомотетичное изменение соотношения геометрических размеров (длины и толщины) для наночастиц эллиптической формы с 2,5 до 3,5 приводит к красному сдвигу на 90 нм [52].

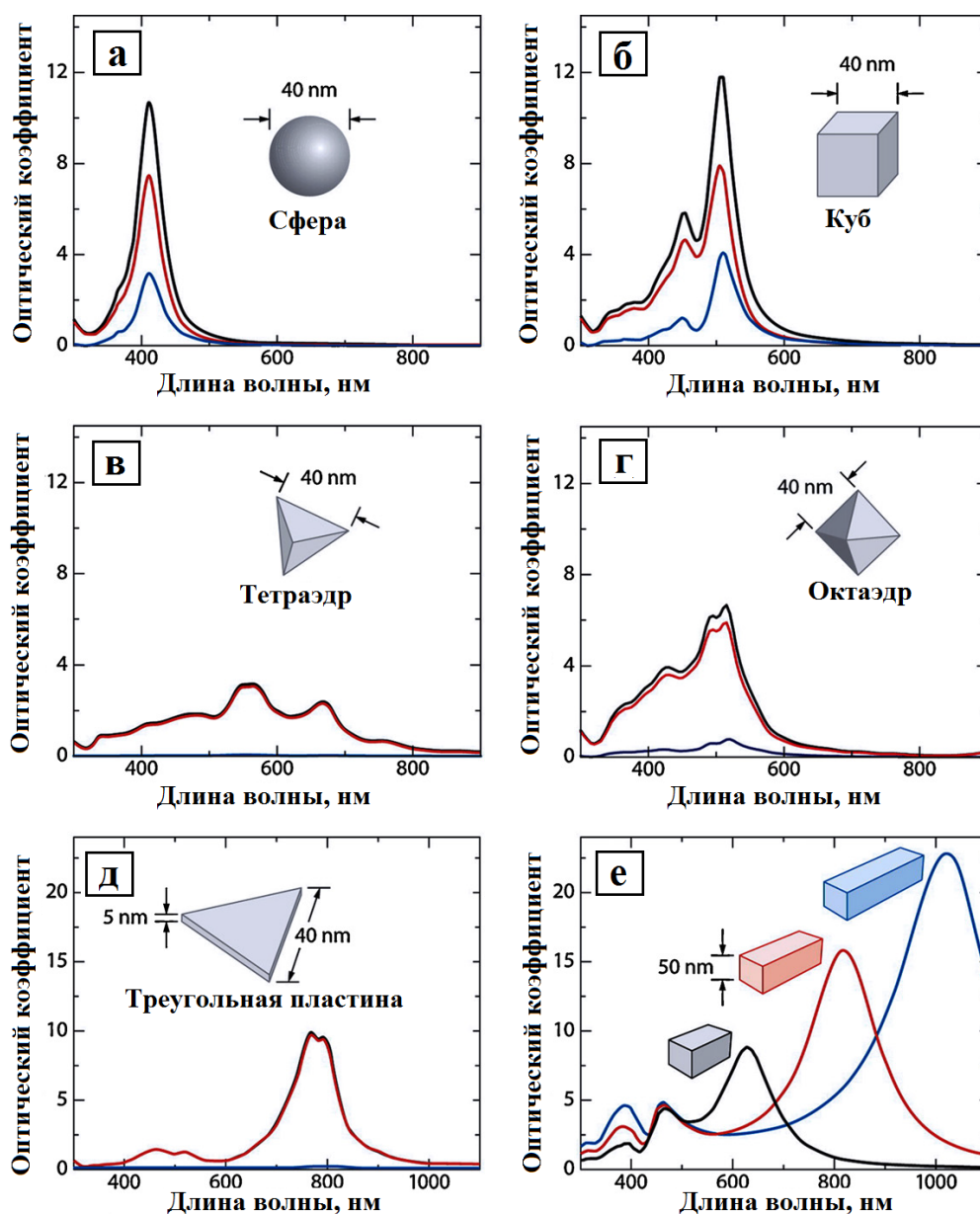


Рис. 6. Рассчитанные спектры экстинкции (черная линия), поглощения (красная) и рассеяния (синяя) для наночастиц Ag в форме сферы (а), куба (б), тетраэдра (в), октаэдра (г), треугольной пластинки (д). Изменение спектров экстинкции для прямоугольных наностержней при изменении геометрических размеров (е). [53]

В то же время, наибольшее усиление локального электромагнитного поля наблюдается не вокруг одиночной наночастицы, а в точках соприкосновения частиц или кластеров – так называемых «горячих точках» [57, 58]. Тем самым будет наблюдаться более эффективное усиление комбинационного рассеяния, чем в случае одиночной наночастицы (рис. 7).

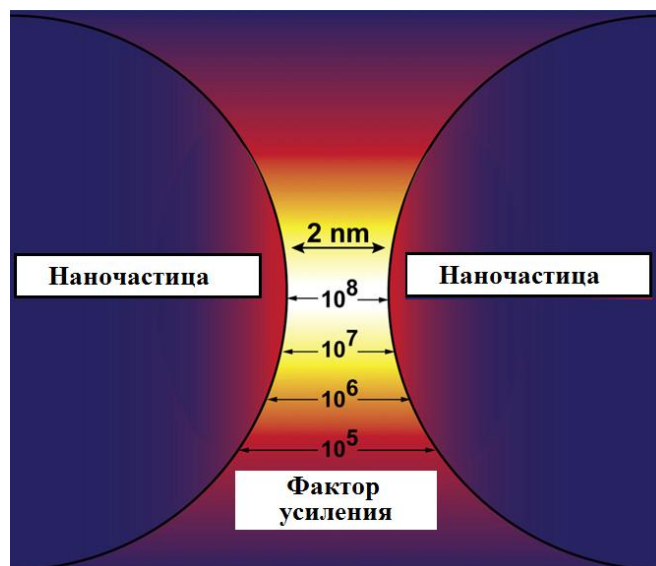


Рис. 7. Схематическое изображение образования «горячей точки» между двумя наночастицами. Показано изменение фактора усиления комбинационного рассеяния от расстояния между наночастицами. [59]

Полоса плазмонного резонанса от таких структур, как правило, смещена в красную область спектра, открывая возможность использования таких агрегатов для исследования молекулярных метаболитов в биосенсорах, где они имеют минимальное поглощение [60, 61].

1.5. Наноструктуры с локальным поверхностным плазмонным резонансом

В настоящее время для применения в аналитических целях в спектроскопии ГКР, в основном, используются два типа коллоидных металлических наночастиц на основе серебра или золота (раздел 1.4). В тоже время, хорошо известны и доступны различные синтетические методы получения металлических наночастиц обладающих различными функциональными свойствами [32, 53, 62, 63].

Основными существующими методами получения металлических наночастиц являются растворные методы, основанные на реакции различных восстанавливающих агентов в водных растворах с водорастворимыми солями серебра или золота в присутствии различных стабилизирующих агентов (поверхностно активных веществ), препятствующих агрегации и придающих высокую стабильность коллоидному раствору [64-70]. Широко распространены также и другие методы получения коллоидных наночастиц, такие как лазерная

абляция [71-73], фотохимическое восстановление [74-78], электрохимические методы [79-82].

Наночастицы серебра сферической формы, в основном, получают различными модификациями боргидридного и цитратного методов. Боргидридным методом или методом Крайтона [64] синтезируют наночастицы серебра в гомогенных и гетерогенных системах [51, 65] за счет восстановления охлажденного до 0 °С раствора AgNO_3 шестикратным мольным избытком раствора NaBH_4 при интенсивном перемешивании. Полученные наночастицы характеризуются достаточно узким распределением по размерам порядка 1 – 10 нм и имеют полосу ППР в области 390 – 420 нм. За счет высокой реакционной способности боргидрида натрия, ионы серебра восстанавливаются в первые секунды процесса, что делает невозможным их дальнейший рост за счет восстановления ионов серебра на поверхности наночастиц. Цитратным методом или методом Туркевича получают гидрофильные сферические наночастицы золота с достаточно узким распределением по размерам $20 \pm 1,5$ нм путем восстановления золотохлороводородной кислоты цитратом натрия при кипячении в водном растворе [83]. В дальнейшем цитратный метод был применен и для получения наночастиц серебра (метод Ли и Майсела), но в отличие от метода Туркевича, полученные наночастицы серебра имеют достаточно широкое распределение по размерам от 60 – 200 нм [65]. Отличительная особенность цитратного метода состоит в том, что цитрат-анион выступает одновременно в качестве восстановителя и стабилизирующего агента, что осложняет подбор его оптимальной концентрации, так как её изменение влияет одновременно на скорость восстановления, а также на процессы зародышеобразования и роста наночастиц [84, 85].

Известен еще один одностадийный метод получения наночастиц серебра с контролируемым размером 20 – 200 нм и морфологией с помощью реактива Толленса, основанный на восстановлении аммиачного комплекса серебра альдегидом или сахарами – реакция «серебряного зеркала» [86-88]. В работе [89] показана зависимость размера наночастиц серебра от концентрации аммиака и pH среды в процессе реакции восстановления. Установлено, что оптимальными условиями для синтеза относительно небольших по размеру наночастиц ~ 25 – 85 нм

с умеренной полидисперсностью является невысокая концентрация раствора аммиака порядка 0,005 М и применение в качестве восстановителя мальтозы.

Еще одним эффективным и простым способом получения наночастиц серебра является метод Леопольда и Лендла [90]. Метод основан на восстановлении раствора нитрата серебра гидрохлоридом гидроксилamina в щелочной среде при комнатной температуре. Получаемые наночастицы серебра характеризуются средним размером наночастиц от 5 – 50 нм и полосой ППП в области 400 – 420 нм.

Все описанные выше простые одностадийные химические методы получения наночастиц в растворах чувствительны к ряду экспериментальных факторов, а именно, температуры, наличие примесей, скорости добавления восстанавливающего агента и необходимости использования ПАВ и стабилизаторов для контроля морфологии и размера наночастиц. В целях повышения стабильности коллоидного раствора могут быть использованы следующие стабилизаторы: цетилтриметиламмоний бромид [68], полиэтиленгликоль [91], додецилсульфат натрия [92], поливинилпирролидон [93], поли-(L-лизин) [94], лимонная кислота [83] и др. Однако, необходимость использования ПАВ и стабилизаторов в процессе синтеза наночастиц имеет существенный недостаток – это невозможность полной очистки поверхности наночастиц от ПАВ и стабилизирующих агентов, и они могут оказывать мешающее влияние непосредственно при ГКР-анализе.

Наночастицы серебра, полученные методом фотохимического восстановления ионов серебра имеют достаточно узкую полосу ЛППР 390 – 420 нм [95]. Следует отметить, что оптические свойства наночастиц достаточно сильно зависят от pH среды в которой проводится реакция фотохимического восстановления. Однако, преимущество данного синтетического подхода перед растворными методами заключается в отсутствии восстанавливающих и стабилизирующих агентов при проведении синтеза наночастиц, тем самым исключаются побочные реакции во время синтеза и снижается мешающее влияние примесей при ГКР-анализе.

Форма коллоидных металлических наночастиц оказывает существенное влияние на эффективность анализа с помощью ГКР-спектроскопии. Как правило, наночастицы сферической формы демонстрируют наименьшую интенсивность сигнала ГКР по сравнению с наночастицами анизотропной формы аналогичного размера, имеющих форму эллипса, остроконечных звезд [96, 97], куба [98-101],

пластин [102-104], стержней [105-108]. Наибольшее усиление сигнала в случае анизотропных наночастиц обусловлено взаимодействием локальных электромагнитных полей, образующихся на различных гранях и остриях поверхности наночастиц, которые будут создавать высокую напряженность электромагнитного поля [109]. Поэтому получение анизотропных наночастиц является достаточно важной задачей, так как они находят широкое применение в различных приложениях ГКР, таких как, биомедицинская диагностика [110, 111], биосенсоры [112-114], доставка лекарственных средств [115], фототермическая терапия [116]. Из-за анизотропной формы наночастицы имеют две полосы ППР в видимой и ближней инфракрасной области спектра, соответствующие колебаниям электронного облака в продольном и поперечном направлении моды (раздел 1.4).

Наиболее термодинамически устойчивой при отсутствии селективной сорбции поверхностно – активных веществ является сферическая форма наночастиц, которая обладает минимумом поверхности при данном объеме. Если реакция восстановления ионов серебра происходит в условиях термодинамического контроля, то именно наночастицы сферической формы являются основным продуктом реакции. Однако, в ходе синтеза удастся реализовывать условия для протекания кинетически контролируемых превращений, которые приводят к получению анизотропных наночастиц [117].

Синтез анизотропных наночастиц обычно проводят в две стадии: во-первых, получение сферических наночастиц (затравок или зародышей) размером 1 – 10 нм [64, 83, 118, 119], во-вторых, рост наночастиц при контролируемых условиях добавлением различных металлических ионов и восстановителей.

Факторы, обуславливающие анизотропный рост, условно можно разделить на две группы – пространственно-диффузионные и сорбционные. В первом случае, область роста частиц пространственно-ограничена элементами внешней среды, а во втором случае, происходит блокировка некоторых кристаллографических граней, изменяющая динамику роста граней в определенных направлениях [120].

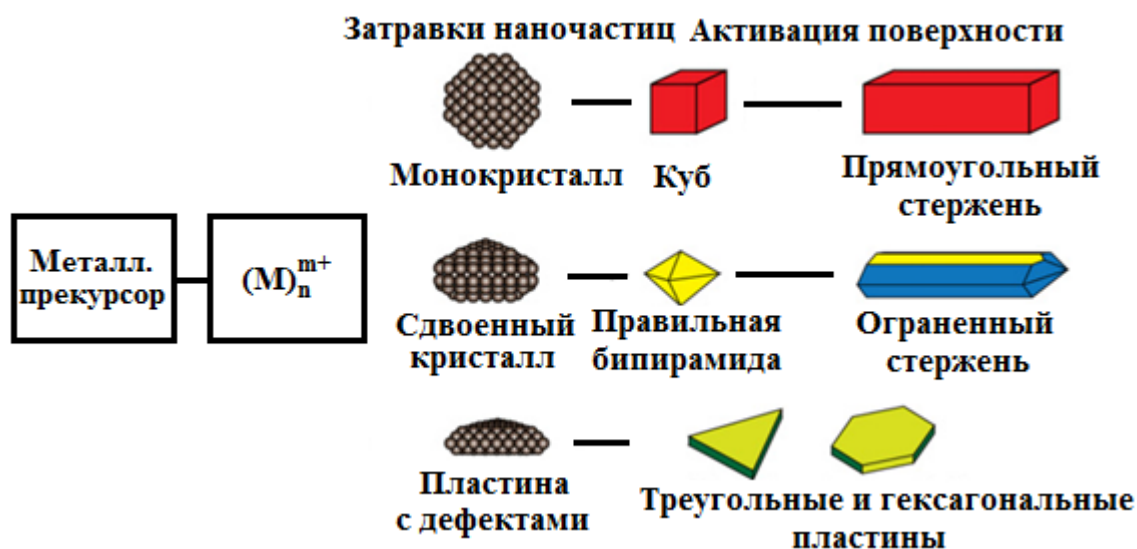


Рис. 8. Схематическое изображение синтеза анизотропных наночастиц. а) получение сферических наночастиц (затравок или зародышей), б) рост наночастиц при контролируемых условиях. [120]

Известно, что благородные металлы имеют структуру гранцентрированной кубической решетки и монокристаллические наночастицы на их основе образуют кубооктаэдрическую структуру [53]. Применение ПАВ и стабилизаторов в реакционной смеси позволяет получать наночастицы различной формы (рис. 8). Существует большое количество разнообразных методов получения наночастиц в форме нанопластинок различной морфологии, где этиленгликоль и его аналоги могут быть использован в качестве растворителей и, одновременно, восстановителей – полиольный синтез [121-123]. Также при добавлении стабилизирующего агента, избирательно блокирующего рост грани $(\bar{1}00)$ (например, поливинилпирролидон), или цитрат-ионов, которые избирательно блокируют грани $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ можно контролируемо получать наночастицы в форме нанопластин и наностержней, соответственно, часто содержащих двойниковые дефекты [124]. Катионный ПАВ, такой как цетилтриметиламмоний бромид, нашел применение в синтезе наночастиц серебра и золота различной геометрии из-за его избирательной адсорбции на грани $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ наночастиц [125], что играет ключевую роль в синтезе наностержней [107, 108].

Известен способ получения серебряных нанопластин различной морфологии в гидротермальных условиях при 160°C. В работе [70] при восстановлении раствора нитрата серебра с помощью поливинилпирролидона показано образование

нанопластин серебра различного размера и морфологии в ходе гидротермального синтеза при варьировании времени синтеза от 1,5 до 6 ч.

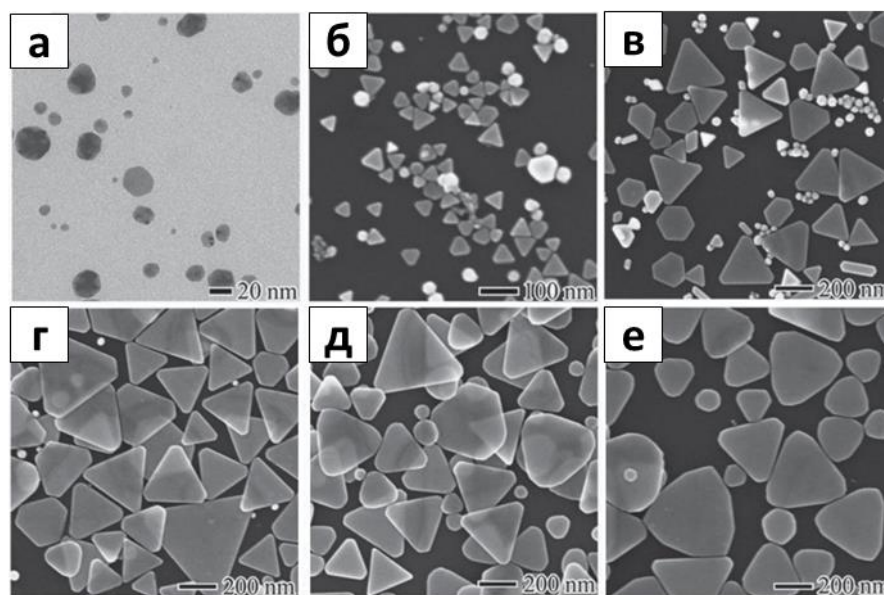


Рис. 9. Изображение ПЭМ-микроскопии (а) и РЭМ-микроскопии серебряных нанопластин (б – е), полученных гидротермальным методом синтеза, варьируя время синтеза: (а) 1,5 ч., (б) 2,5 ч., (в) 3,5 ч., (г) 4 ч., (д) 5 ч., (е) 6 ч. [70]

На (рис. 9) видно, что увеличение времени синтеза играет существенную роль в процессе роста треугольных нанопластин с множеством закругленных граней за счет механизма Оствальдовского созревания [126]. Серебряные нанопластины с множеством граней демонстрируют наибольший коэффициент усиления ГКР сигнала по сравнению с простыми треугольными нанопластинами [70].

Синтез наночастиц с использованием минимального количества реагентов, а иногда и в чистых растворителях, может быть осуществлен с помощью лазерной обработки массивных образцов пластин металлического серебра в жидких средах [127, 128] за счет покластерного испарения вещества с поверхности металлической пластины при подачи лазерного импульса. В работе [128] представлен синтез немодифицированных наночастиц серебра сферической формы без использования восстанавливающих и стабилизирующих агентов со средним распределением частиц по размерам от 1 – 5 нм в чистом ацетонитриле, N,N-диметилформамиде, тетрагидрофуране, диметилсульфоксиде. Полученные наночастицы устойчивы и легко подвергаются функционализации в органическом растворителе н-додекантиолом и α -липоевой кислотой.

Известен синтез наночастиц серебра размером 5 – 35 нм методом лазерной обработки (мощность 90 мДж/импульс) металлической серебряной пластины в водном растворе додецилсульфата натрия [129]. Полученные наночастицы серебра характеризуются полосой ППР в области 380 – 450 нм, а средний размер частиц уменьшается с ростом концентрации додецилсульфата и увеличением мощности лазерного импульса.

Использование коллоидных растворов наночастиц в ГКР-анализе сопряжено с рядом недостатков. Так, при исследовании клеточных структур или других сложных биологических объектов наночастицы могут оказывать токсическое воздействие на клетки. Кроме того, в случае отсутствия эффективных прямых контактов наночастиц с клетками или биомолекулами получение сигнала ГКР не наблюдается [130-132]. Также немаловажным фактом является низкая агрегативная устойчивость наночастиц в отсутствие стабилизаторов, что приводит к агрегации наночастиц. Использование стабилизирующих агентов и ПАВ, а также присутствие в растворе побочных продуктов реакции, которые хорошо адсорбируются на металлической поверхности наночастиц, могут приводить к появлению ложных фоновых спектральных данных и маскировать сигнал ГКР от аналита.

Поэтому, в настоящее время, в связи с переходом на современные технологии lab – on – chip (лаборатории на чипе) однозначно требуется создание планарных наноструктурированных покрытий на основе наночастиц благородных металлов с достаточно чистой поверхностью, которое будет иметь минимальное количество фоновых сигналов. Наличие высокоразвитой поверхности, которая будет предотвращать агрегацию наночастиц и их рекристаллизацию, а пористая шероховатая структура будет увеличивать площадь контакта и однородность пространственного распределения аналита на планарной поверхности.

1.6. Создание планарных структур на основе наночастиц благородных металлов

Существует ряд основных методов получения планарных наноструктур на основе наночастиц благородных металлов, среди которых следует отметить метод литографии, метод микропечати, метод Ленгмюра-Блоджетт, электрохимический метод, метод магнетронного напыления, метод пиролиза аэрозоля.

1.6.1. Методы литографии

Метод литографии часто используется для получения упорядоченных наноразмерных структур на твердых поверхностях большой площади. Упорядоченные наноразмерные структуры получают с помощью [133, 134], электромиграции [135], электрохимического роста металлических слоев [136] и наносферной литографии [137-139] с последующим нанесением металлических слоев на основе наночастиц благородных металлов. Тонкие металлические слои толщиной от 1 – 30 нм могут наноситься на твердую поверхность, содержащую периодические наноразмерные структуры, с помощью осаждения металла из паровой фазы, методом вакуумного испарения, испарением электронным пучком, магнетронным напылением [133, 140, 141]. Экспериментальные параметры, такие как скорость осаждения, температура роста наноструктур, отжиг после осаждения в значительной степени оказывают влияние на размер и морфологию металлических наноструктурированных покрытий [142].

Электронно-лучевой литографией получают упорядоченные наноструктурированные покрытия на твердой поверхности путем избирательного травления поверхности с помощью электронного луча (рис. 10). Полученные упорядоченные реплики нанометрового размера покрывают тонким металлическим наноструктурированным слоем на основе наночастиц благородных металлов с помощью физических подходов (магнетронное напыление, термическое испарение в вакууме) [133, 141]. Данный подход обеспечивает получение планарных наноструктур с высоким разрешением, воспроизводимостью и контролируемой морфологией. В работе [143] представлены два подхода получения золотых упорядоченных наноструктур для ГКР-спектроскопии, основанные на методе электронно-лучевой литографии. Один процесс предполагает использование акрилатной полимерной реплики с последующей микропечатной литографией, а другой происходит с использованием плазменного травления.

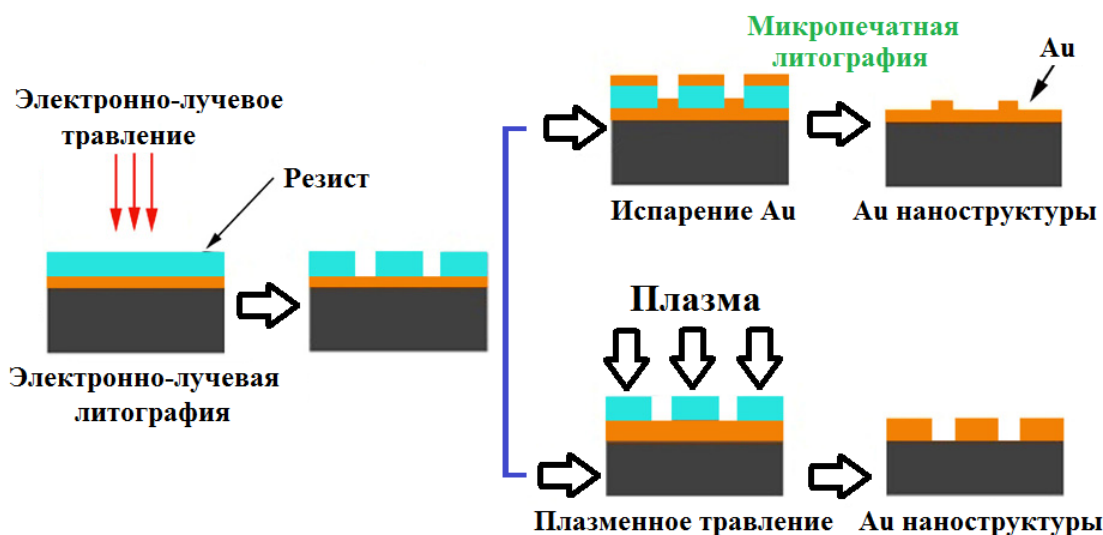


Рис. 10. Схематическое изображение получения ГКР-активных структур с помощью микрочечатной литографии и плазменного травления. [143]

На изображениях РЭМ (рис. 11) видно, что с помощью данного подхода можно получать планарные наноструктуры на основе наночастиц золота с различной морфологией и периодичностью в виде нанопроводов шириной 60 нм и расстоянием между ними 105 нм, нанодисков (рис. 11, б) размером 110 нм и периодичностью 250 нм, нанотреугольников (рис. 11, в) с длиной грани 100 нм и периодичностью 500 нм, круговых наноотверстий (рис. 11, г) глубиной 50 нм, с длиной грани ромба 100 нм и диаметром круга 200 нм.

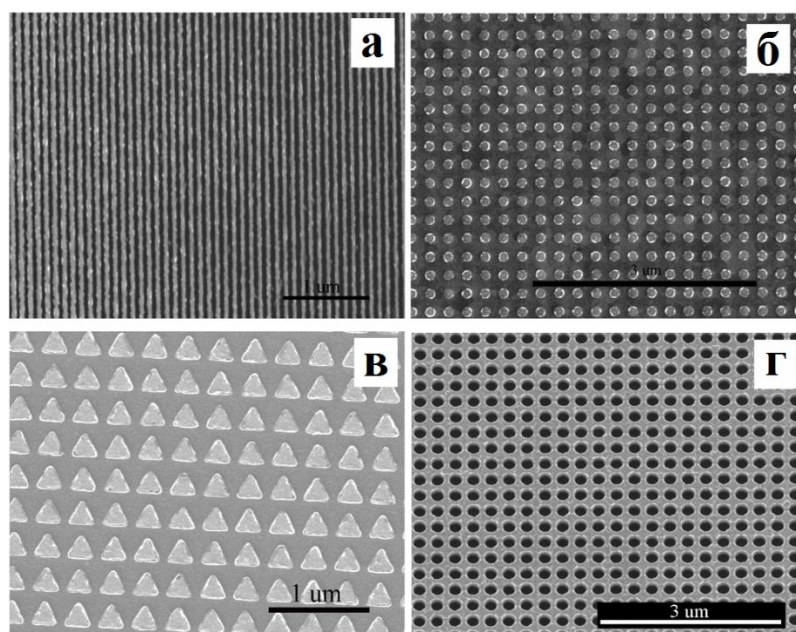


Рис. 11. Изображения РЭМ золотых наноструктур, полученных с помощью электронно-лучевой литографии в сочетании с процессом микрочечатной

литографии: (а) нанопровода, (б) нанодиски, (в) нанотреугольники, (г) круговые наноотверстия. [143]

С помощью наносферной литографии получают планарную матрицу, состоящую из упорядоченных микросфер (микросферы диоксида кремния, полистирольные), на твердой поверхности с последующим осаждением на них металлического слоя с помощью физических (магнетронное напыление, термическое испарение в вакууме) [144] и химических (растворные методы с использованием восстанавливающих агентов) [145] подходов. Особенностью создания планарных наноструктур на основе наночастиц благородных металлов с помощью наносферной литографии является получение шероховатых металлических покрытий, обладающих наиболее эффективным усилением сигнала ГКР [146]. В работе [145] продемонстрирован химический подход к получению коллоидных пленок диоксида кремния с наночастицами серебра и золота.

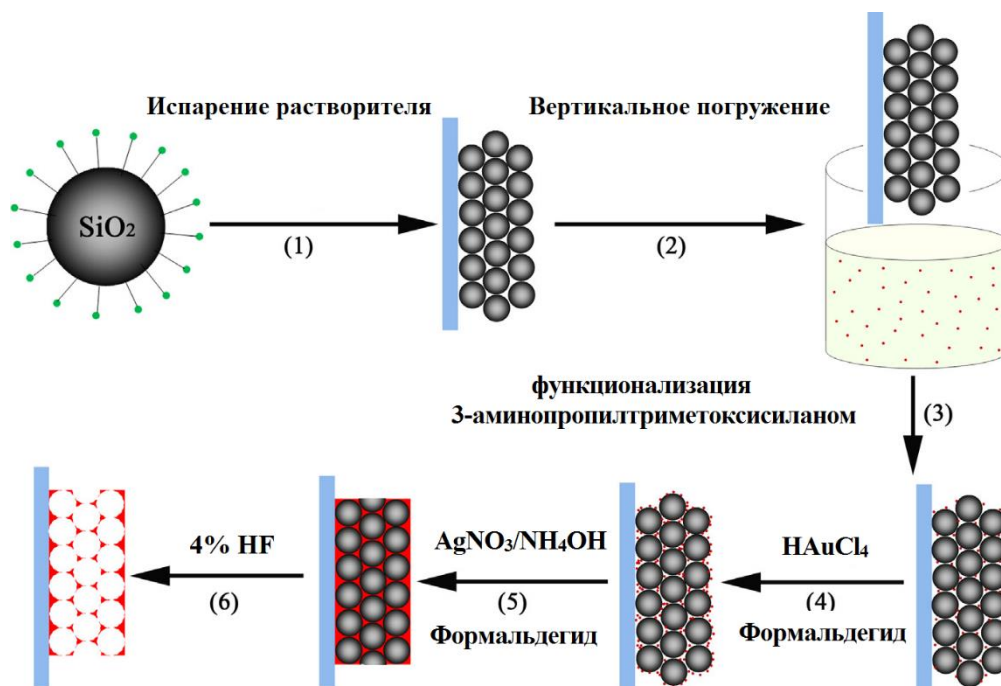


Рис. 12. Получение пористых гибридных наноструктур на основе НЧ серебра и золота с помощью наносферной литографии. [145]

Особенность синтетического подхода заключается в том, что используемые в качестве матрицы микросферы могут не удаляться в дальнейшем с твердых подложек, образуя тем самым шероховатые коллоидные пленки с металлическим покрытием [147], а также могут быть получены двухслойные и многослойные

биметаллические ГКР-активные субстраты на основе серебра и золота, которые имеют КУ на два порядка выше по сравнению с обычными однослойными серебряными подложками [148].

Применение физического подхода для нанесения металлического ГКР-активного слоя на планарные матрицы, полученные методом литографии, позволяет создавать высокоактивные ГКР-интерфейсы со специфической морфологией. Таким образом, в работе [149] разработана газовая оптическая индикаторная система, состоящая из кремниевых колонн шириной 50 – 80 нм и высотой 600 – 1600 нм, полученных с помощью плазменного травления кремниевой пластины, с последующим нанесением серебряного слоя в результате испарения электронным пучком и магнетронным напылением.

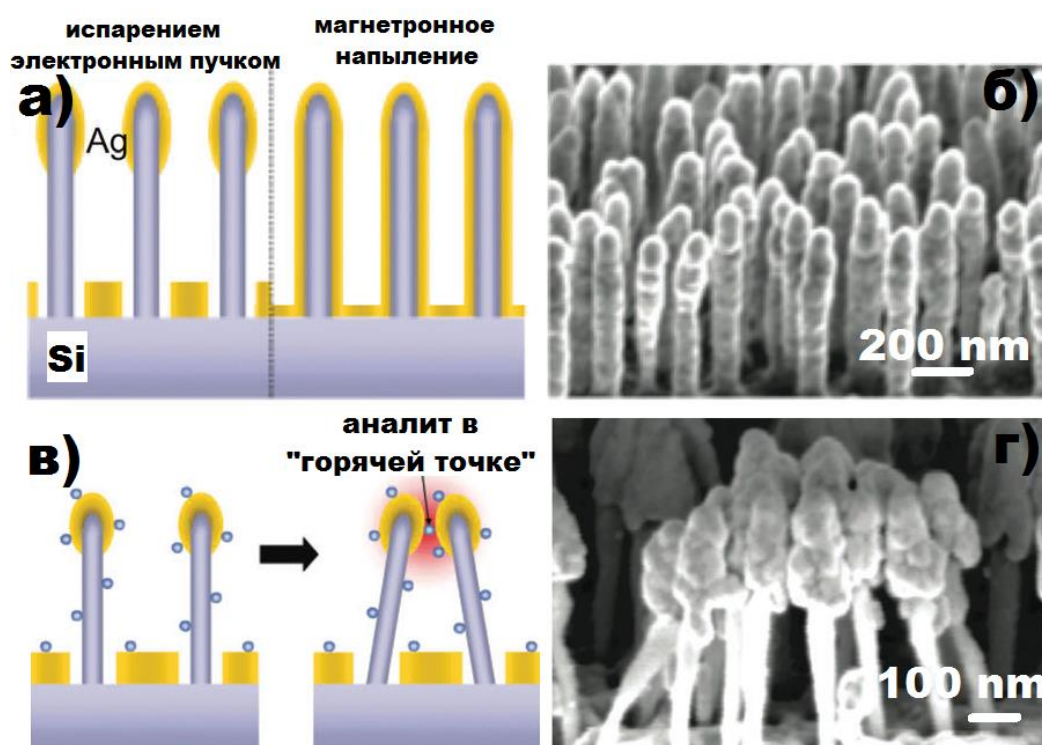


Рис. 13. Применение физического подхода для нанесения металлического ГКР-активного слоя на планарные матрицы, полученные методом литографии: а) нанесение НЧ серебра на поверхность кремниевых колонн с помощью испарения металла электронным пучком и магнетронным напылением; б) изображения РЭМ кремниевых колонн с НЧ серебра; в) схематическое изображение улавливание аналита с образованием «горячих точек»; г) Изображения РЭМ образованных «горячих точек» в результате взаимодействия кремниевых колонн с НЧ серебра друг с другом. [149]

При нанесении аналита на данную индикаторную систему за счет поверхностного натяжения будет происходить образование «горячих точек» в результате взаимодействия кремниевых колонн друг с другом (рис. 13). Данные структуры проявляют свою стабильность и ГКР-активность при обнаружении тиофенола в газовой фазе и 1,2-би-(4-пиридил)-этилена в растворе этанола, а также при анализе биомолекул в буферных растворах [150].

1.6.2. Метод Ленгмюра-Блоджетт

Распространенным методом создания планарных наноструктурированных покрытий является метод Ленгмюра-Блоджетт, с помощью которой можно создавать упорядоченные мономолекулярные слои большой площади путем формирования тонких пленок функциональных наночастиц на поверхностях различной сложности [151, 152]. В качестве функциональных наночастиц могут применяться довольно широкий спектр металлических, оксидных частиц и других полупроводниковых материалов [153-156]. В основе метода Ленгмюра-Блоджетт лежит природная способность ПАВ адсорбироваться на границах раздела фаз, образуя самоорганизующиеся слои. В отличие от границы раздела «жидкость-газ», граница «твердое тело – газ» весьма редко бывает атомно-гладкой в силу термодинамической обусловленности формирования дефектов на поверхности. Таким образом, поверхность жидкости является наиболее удобной межфазной границей для формирования идеально ровного мономолекулярного слоя ПАВ.

Методом Ленгмюра-Блоджетт были получены мономолекулярные слои (площадью более 20 см²), состоящие из плотноупакованных и расположенных параллельно друг другу серебряных наностержней диаметром 50 нм и длиной 2-3 мкм [157]. Использование анизотропных и ограненных наночастиц при получении мономолекулярного слоя методом Ленгмюра-Блоджетт обеспечивает наиболее эффективное усиление сигнала ГКР при определении аналитов [158].

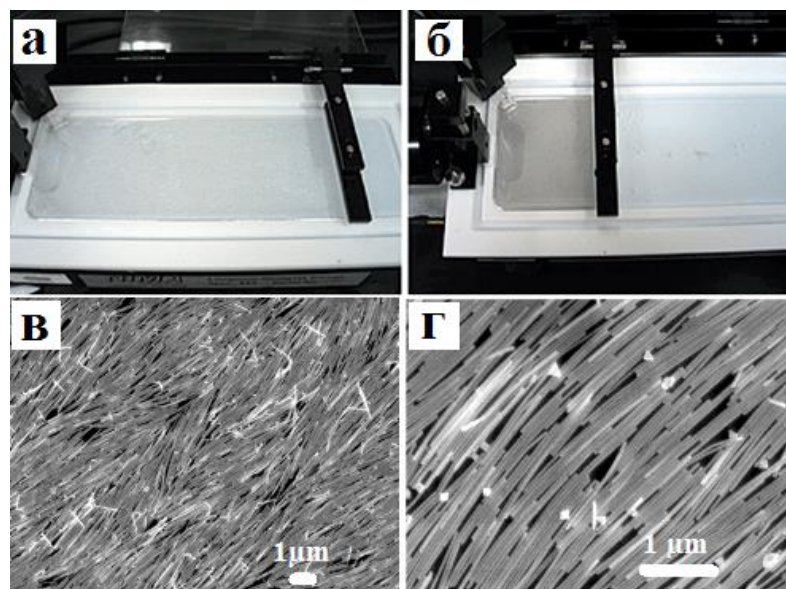


Рис. 14. Процесс формирования мономолекулярного слоя серебряных наностержней методом Ленгмюра-Блоджетт на разных этапах сжатия (а, б). Изображения РЭМ мономолекулярного слоя на кремниевой пластине (в, г). [157]

Перед нанесением наночастиц на водную поверхность субфазы проводят функционализацию наночастиц гидрофобным агентом, а затем диспергируют в легколетучем растворителе. Гидрофобизация поверхности (например, тиольными лигандами), а также стабилизация наночастиц играет решающее значение в придании гидрофобных свойств, а также предотвращает агрегацию наночастиц. Процесс формирования мономолекулярного слоя проходит в несколько этапов. На первом этапе формирования монослоя наночастицы ориентированы случайным образом, водная поверхность фактически прозрачна (рис. 14, а). При сжатии барьером мономолекулярного слоя поверхностное давление повышается, и выше определенного критического давления поверхности появляется характерный металлический блеск упорядоченного монослоя, состоящего из наночастиц (рис. 14, б). Полученные методом Ленгмюра-Блоджетт монослои на основе наночастиц благородных металлов обладают достаточно высоким коэффициентом усиления сигнала комбинационного рассеяния ($KУ \cdot 2 \times 10^5$ для тиола и 2,4-динитротолуола, 2×10^9 на родамине 6Ж) и могут быть использованы в диагностике молекулярных соединений.

Дальнейшее развитие технологии получения планарных наноструктурированных покрытий методом Ленгмюра-Блоджетт открывает

возможность к получению двумерных [159] и трехмерных [160] систем на основе наночастиц благородных металлов. Так, в работе [159] представлен метод получения двумерных систем на основе молибдофосфорной кислоты $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ со структурой Кеггина. Монослой диоктадециламина, формируемый на поверхности раствора молибдофосфорной кислоты с $pH = 4.0$, адсорбирует из раствора октаэдрические частицы $H_3[PMo_{12}O_{40}]$. В течение 15 минут система релаксирует при сведенных подвижных барьерах, после чего методом вертикального погружения монослой ПАВ вместе с гетерополианионом переносится на подложку из монокристалла слюды. Таким образом, авторами были получены бислои Y-типа и многослойные структуры. Гетерополиструктуры могут выступать в качестве сорбентов и, одновременно, восстановителей в отношении ионов металлов, в частности ионов Ag^+ и Au^{3+} , что было в дальнейшем применено в синтезе монодисперсных наночастиц благородных металлов непосредственно на поверхности пластины слюды (рис. 15).

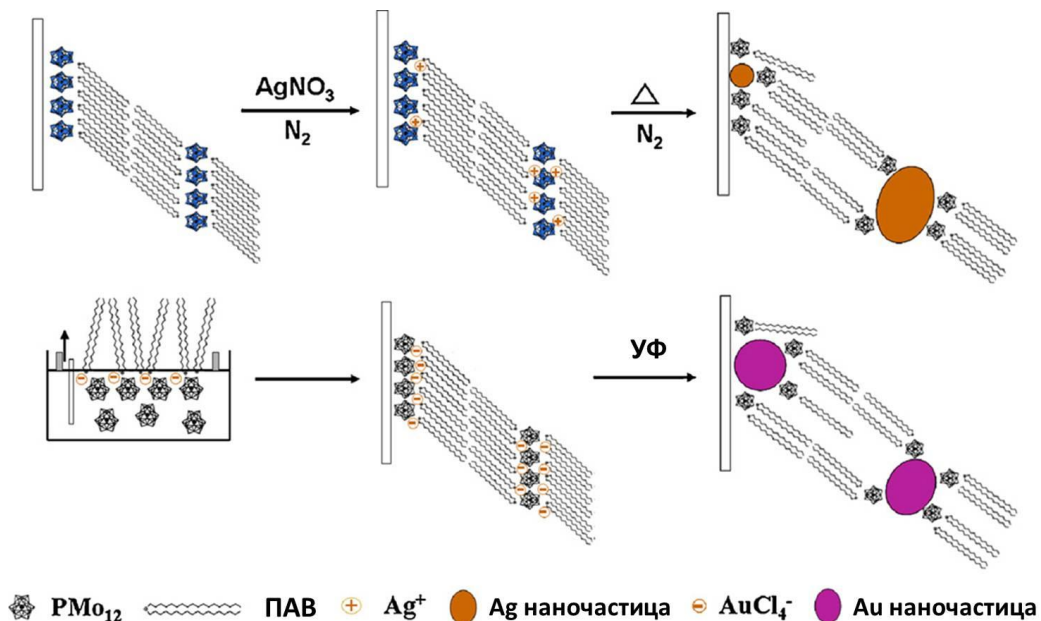


Рис. 15. Схема внедрения катионов и формирования наночастиц в монослой диоктадециламин/ $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$. [159]

Известен способ [160] получения пленок Ленгмюра-Блоджетт, состоящих из нескольких бислоев хлорида полидиаллилдиметиламмония (ПДДА) и полиакриловой кислоты (ПАК) с наночастицами серебра, внедренных в полимерную матрицу, для создания трехмерных структур с высокой интенсивностью сигнала

ГКР по всей поверхности пленки в широком спектральном диапазоне от видимой до ближней инфракрасной области (рис. 15, б). На первом этапе пленки Ленгмюра-Блоджетт получают путем последовательного нанесения на стеклянную подложку бислоев ПДДА-ПАК (~ 30 слоев). Затем до погружения в раствор с наночастицами серебра (~ 5 нм), полученных цитратным методом, полученные пленки погружают в водный раствор цитрата натрия (1%) и выдерживают в течение 12 ч. Внешним слоем пленки является слой отрицательно заряженной ПАК, который образует барьер между отрицательно заряженными наночастицами серебра и положительно заряженным ПДДА. Предварительная обработка пленок цитратом натрия имеет важное значение для последующего правильного распределения наночастиц серебра вдоль цепочек ПДДА в пленке, так как без обработки цитратом натрия ПДДА может легко диффундировать из тонкой пленки ПДДА-ПАК в раствор с наночастицами серебра и вызвать их осаждение прежде чем произойдет инфильтрация в матрицу пленки. После модифицирования пленки Ленгмюра-Блоджетт погружают в водный коллоидный раствор с наночастицами серебра и выдерживают необходимое время.

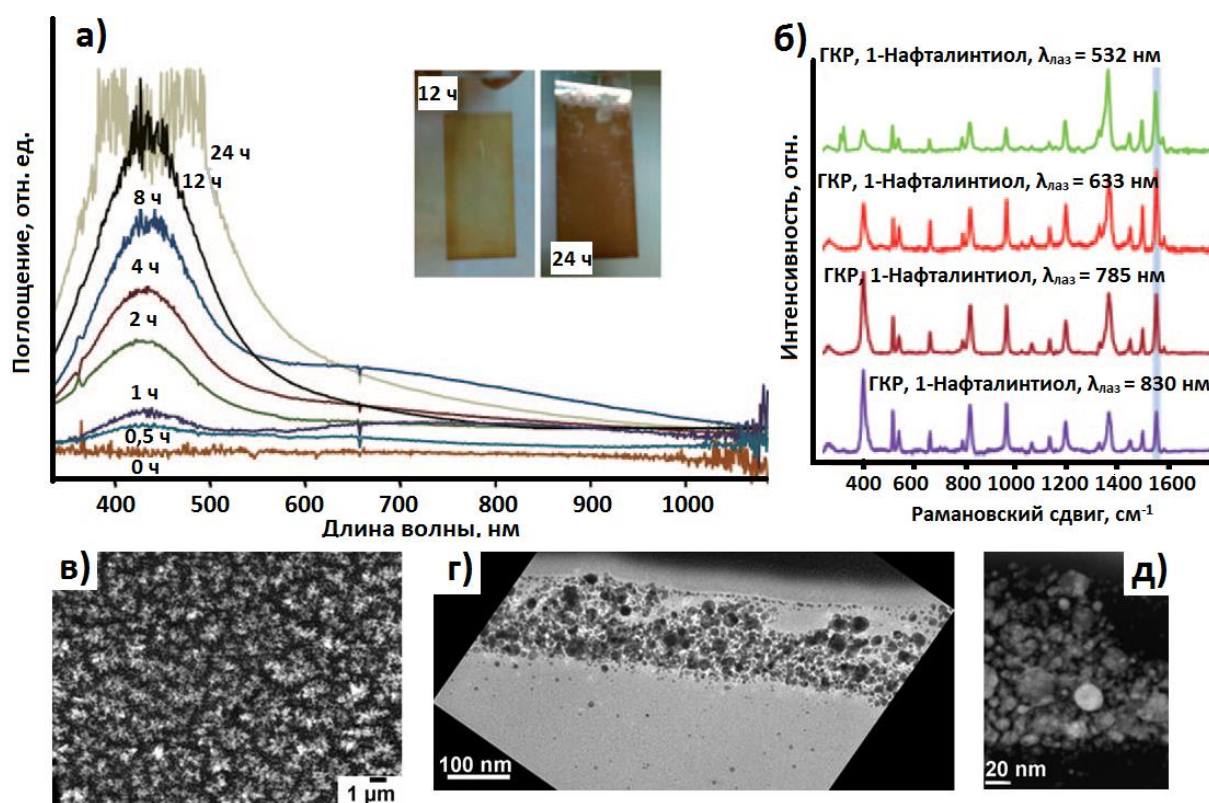


Рис. 15. а) Зависимость спектров оптического поглощения, полученных пленок Ленгмюра-Блоджетт, от времени выдержки в растворе с наночастицами серебра. (На вставке: фотографии пленок после их выдержки 12 и 24 ч); б) Спектры ГКР 1-

нафталинтиола (1×10^{-5} М) при различных возбуждающих излучениях; в) Изображения РЭМ общего вида пленки; г) Изображение ПЭМ поперечного среза пленки. [160]

На изображении РЭМ (рис. 15, в) показано наличие дендритных структур, образованных наночастицами серебра на поверхности пленки. Распределение наночастиц в полимерной матрице пленки наглядно представлены с помощью изображения ПЭМ (рис. 15, г, д) тонкого поперечного среза пленки, где видна достаточно высокая плотность распределения наночастиц в полимерной матрице. Размер частиц составляет от 5 до 30 нм, что отличается от исходного размера (~ 5 нм) первоначальных наночастиц и объясняется Оствальдовским созреванием.

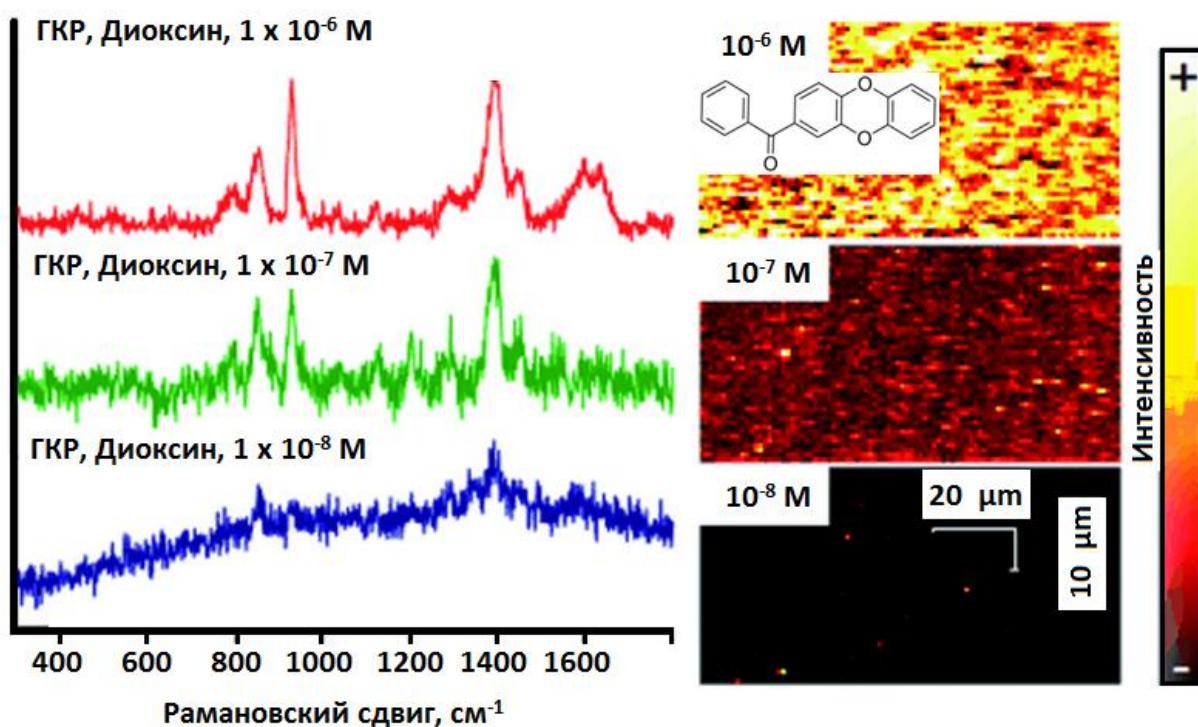


Рис. 16. ГКР спектры 2-бензоил-дibenзо-п-диоксина различной концентрации (возбуждающее излучение 633 нм), снятые на пленке Ленгмюра-Блоджетт с наночастицами серебра (слева). ГКР-картирование пленки (100×50 мкм, шаг 1 мкм^2 , 5000 спектров). [160]

Аналитическое применение полученных трехмерных структур Ленгмюра-Блоджетт с наночастицами серебра продемонстрирована на примере 2-бензоил-дibenзо-п-диоксина различной концентрации (рис. 16), который представляет огромный интерес для сверхчувствительной диагностики в современных

иммунологических исследованиях и до сих пор являлся невидимым для спектроскопии ГКР в виду отсутствия эффективного средства к металлической поверхности наночастиц золота и серебра. Полученные трехмерные структуры Ленгмюра-Блоджетт играют роль молекулярной ловушки и концентратора молекул диоксина в полимерной матрице с наночастицами серебра, что представляется достаточно перспективным направлением.

1.6.3. Метод микропечати

В последнее время появилось большое количество работ по созданию планарных наноструктур с эффектом плазмонного резонанса методом микропечати [161-164]. Создание планарных ГКР-активных наноструктур происходит за счет нанесения массива коллоидных наночастиц в целлюлозную матрицу (например, хроматографическая и фильтровальная бумага) с помощью пьезоэлементов печатающей головки недорогих струйных принтеров (рис. 17). Такие нанесенные массивы наночастиц могут выступать в роли «горячих точек» при получении ГКР-активной поверхности [161-164].

Коэффициент усиления данных ГКР-активных наноструктур сопоставим с наноструктурами полученными более сложными методами такими как электронно-лучевая и наносферная литография [143]. Применение хроматографической и фильтровальной бумаги в качестве матрицы обусловлено тем, что они не содержат посторонних примесей и веществ, кроме целлюлозы, которые могут оказывать мешающее влияние при ГКР-анализе. Естественная гидрофильность целлюлозы может быть использована для сбора, разделения и преконцентрирования аналитов [165]. Однако, в некоторых случаях гидрофильность целлюлозы может сопровождаться рядом проблем [166] при проведении ГКР-анализа ввиду того, что лазерное возбуждение от КР-спектрометра передается в точке размером 1 – 2 мм. Поэтому поверхность бумаги предварительно может обрабатываться гидрофобным агентом, чтобы аналит концентрировался в данной области лазерного возбуждения при проведении ГКР-анализа [167]. Немаловажным фактором является то, что бумага широко доступна, имеет относительно невысокую цену и является возобновляемым ресурсом. А за счет хорошей биосовместимости волокон

целлюлозы с биомолекулами её можно использовать в биосенсорных приложениях [168-170].

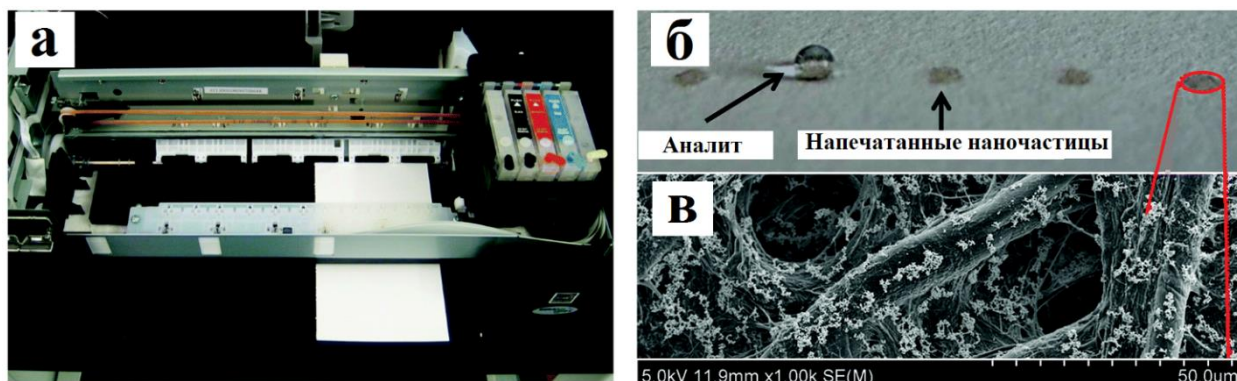


Рис. 17. Планарные наноструктуры, полученные методом микропечати: а – микропечать с использованием коммерческого струйного принтера, б – полученные планарные наноструктуры с нанесенным аналитом, в – изображения РЭМ наночастиц серебра в матрице целлюлозы, образование «горячих точек». [167]

Как правило, создание планарных наноструктур методом микропечати происходит в несколько этапов. На первом этапе, применяя растворные методы синтеза, непосредственно получают коллоидный раствор на основе наночастиц благородных металлов (раздел 1.5.). Так в работе [167] используя цитратный метод [65] получены наночастицы серебра размером 5 – 100 нм. Затем на втором этапе с помощью центрифугирования производят концентрирование наночастиц, к которым затем добавляют жидкую дисперсионную среду (глицерин, этиленгликоль, этанол) для оптимизации поверхностного натяжения и вязкости полученного коллоидного раствора «чернил» и обеспечения оптимальных параметров микропечати. Из литературных источников в качестве оптимальных параметров микропечати выявлено, что вязкость коллоидного раствора «чернил» должна составлять 2,4 – 4,5 сП, а размер наночастиц от 20 до 100 нм [161-164, 167]. На третьем этапе производится сам процесс микропечати коллоидного раствора «чернил» на целлюлозный носитель. Следует отметить, что важным преимуществом использования целлюлозного носителя является тот факт, что его поверхность может применяться для сбора аналита, где под действием капиллярных сил и

использования легколетучего растворителя аналит концентрируется в область, содержащую наночастицы с плазмонными свойствами (рис. 18).

Для ГКР-анализа используется возбуждающее излучение с длиной волны 785 нм при очень малой мощности возбуждающего излучения (17 мВт) с портативным КР-спектрометром.

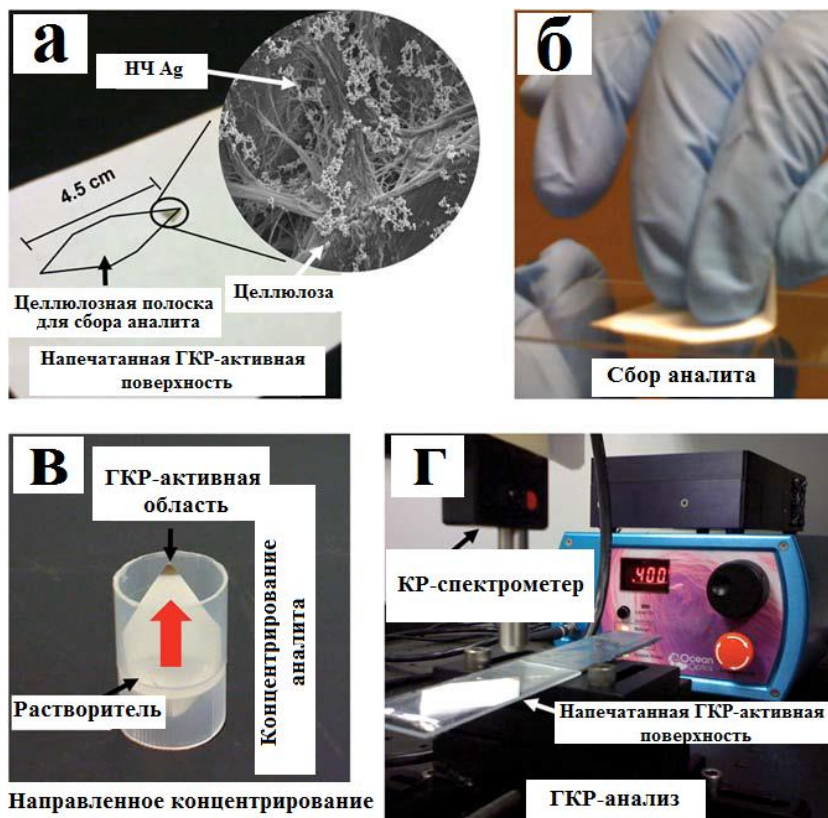


Рис. 18. а – планарные наноструктуры с НЧ серебра, полученные методом микропечати на хроматографической бумаге, б – процесс сбора аналита на ГКР-активную поверхность, в – процесс направленного преконцентрирования аналита в ГКР-активную область с использованием метанола, г – ГКР-анализ с использованием портативного КР-спектрометра и возбуждающего излучения длиной волны 785 нм. [171]

Полученные методом микропечати планарные наноструктуры с наночастицами серебра демонстрируют достаточно хорошую ГКР-активность на примере различных аналитических объектов с достаточно низкими пределами обнаружения – родамин 6Ж ($9,5 \times 10^{-16}$ г), карбофос ($4,2 \times 10^{-14}$ г), героин (9×10^{-9} г), кокаин (15×10^{-9} г). Предел обнаружения на данных планарных наноструктурах с наночастицами благородных металлов можно повысить за счет варьирования

полосы ППР, где, используя различные синтетические подходы к синтезу наночастиц можно изменять оптические свойства, приводя их в резонанс с длиной волны возбуждающего излучения и полосой поглощения исследуемых аналитических объектов.

1.6.4. Метод трафаретной печати

Одним из наиболее простых в технологическом исполнении, универсальным и относительно дешевым методом получения планарных структур на основе наночастиц благородных металлов на подложках различной природы является трафаретная печать [166, 172-174]. Наночастицы благородных металлов получают с использованием различных растворных методов синтеза аналогично методу микропечати с последующей стадией концентрирования (раздел 1.6.3.). Для этого наночастицы размером от 20 до 150 нм центрифугируют, получая тем самым 99% супернатант к которому добавляют водорастворимый связующий агент, например, карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) или гидроксипропилцеллюлозу (ГЭЦ), в различных соотношениях для достижения необходимой вязкости коллоидных «чернил» [175]. Также возможен вариант, когда полученный супернатант наночастиц просто разбавляют раствором этанола до оптимальных параметров печати [176]. Далее полученный раствор «чернил» с наночастицами серебра наносят на трафаретную плату с отверстиями (диаметр отверстий 2 мм), которую предварительно плотно закрепляют к на планарной поверхности подложки, а затем с помощью плотноприлегающего ракеля «чернила» равномерно распределяют по поверхности платы и высушивают в вакуумном сушильном шкафу (рис. 19, а). Таким образом, применяя технику трафаретной печати можно получать в большом количестве, достаточно быстро, а главное с хорошей воспроизводимостью планарные наноструктурированные поверхности [177, 178] с шероховатой и пористой структурой (рис. 19, б).

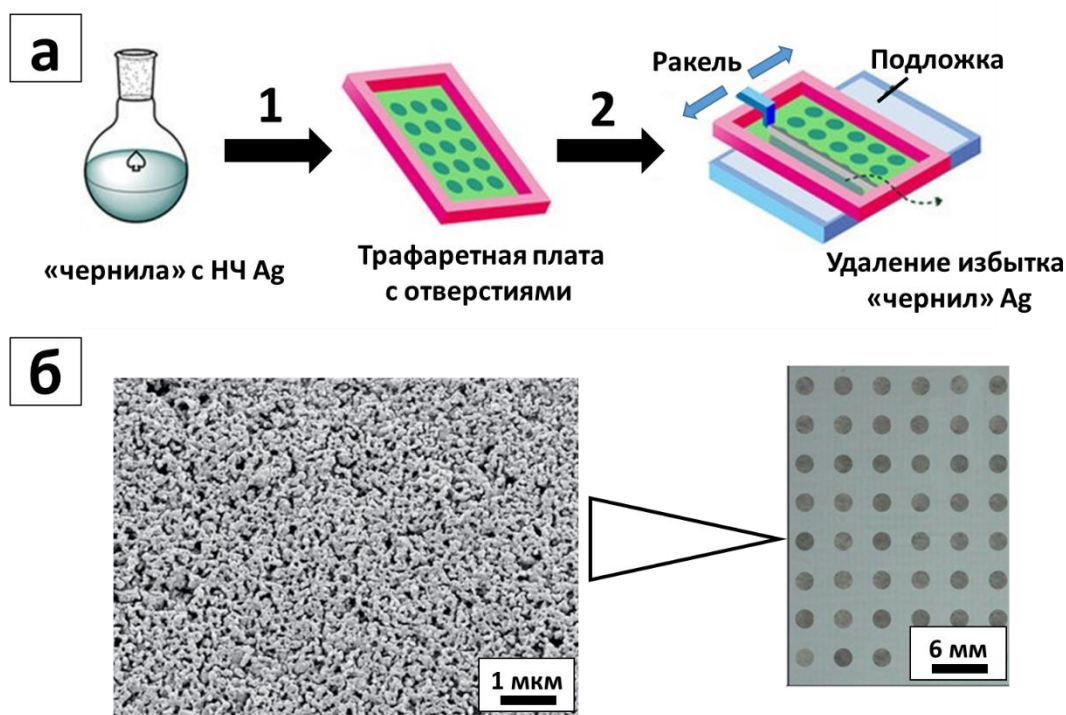


Рис. 19. а - Схематическое изображение процесса изготовления планарных наноструктур с НЧ серебра методом трафаретной печати [174], б – оптическое изображение полученных методом трафаретной печати планарных наноструктур с НЧ серебра на стеклянной подложке и изображение РЭМ одной из точек серебряного массива [166].

Данные планарные наноструктурированные материалы демонстрируют достаточно хорошую чувствительность и воспроизводимость при ГКР-анализе для широкого спектра молекулярных соединений (родамин 6Ж, малахитовый зеленый, метиленовый синий, 4-аминотиофенол) с пределом обнаружения порядка 1×10^{-10} М, меламина в свежем жидком молоке без дополнительной предварительной обработки [174], а также для биологически-активных молекул (L-триптофана, L-фенилаланина, аденозина, флавиномононуклеотида и др.) [166, 177, 178].

1.6.5. Электрохимический метод

Электрохимическим методом в результате окислительно-восстановительного циклирования (ОВЦ) получают планарные шероховатые серебряные электроды, которые являются наиболее изученными и стабильными ГКР-активными наноструктурами, показывающие воспроизводимый КУ для молекул пиридина на

уровне 10^6 [5]. Эти планарные наноструктуры широко применяются в *in situ* исследованиях, связанных с ГКР-мониторингом каталитических реакций и других электрохимически-активных систем [179-181].

В результате электрохимической реакции при ОВЦ на поверхности электрода могут образовываться наночастицы серебра с достаточно широким распределением по размерам 25 – 500 нм. Морфология наноструктурированного покрытия зависит от силы тока, скорости циклирования, облучения УФ-светом при ОВЦ [181, 182].

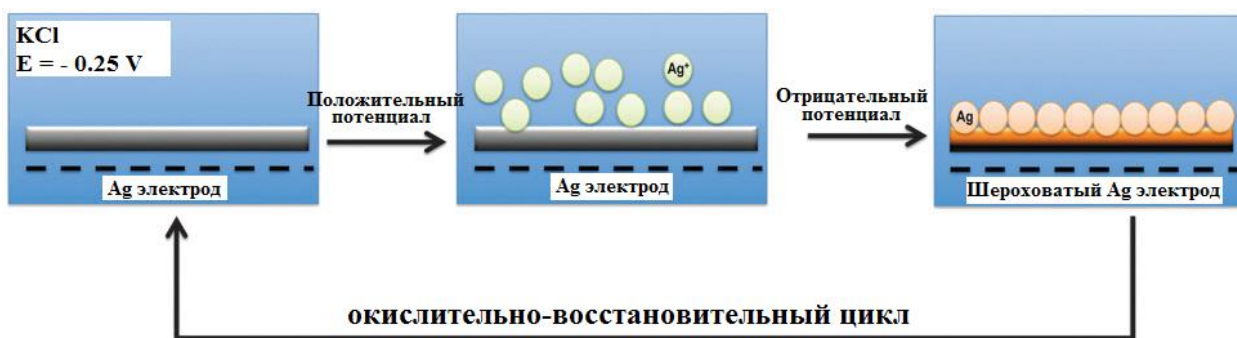


Рис. 20. Схематическое изображение процессов, протекающих при окислительно-восстановительном цикле на серебряном электроде в растворе KCl. [183]

На (рис. 20) представлено схематическое изображение процессов, протекающих при окислительно-восстановительном цикле на серебряном электроде в растворе KCl. На первом этапе, при положительном электродном потенциале металлическое серебро на поверхности электрода окисляется ($Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$) с образованием ионов серебра. На втором этапе, при смене электродного потенциала происходит восстановление металлического серебра ($Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$) и появление шероховатой поверхности электрода за счет образования наночастиц серебра размером 25 - 500 нм. Появление шероховатой структуры на поверхности серебряного электрода будет способствовать усилению сигнала комбинационного рассеяния за счет увеличения удельной площади поверхности, а также в результате появления множества коллективных электромагнитных колебаний электронов на шероховатой металлической поверхности при возбуждающем лазерном излучении [7, 8, 182].

Известны работы по нанесению шероховатых металлических покрытий на неорганические субстраты, таких как оксид индия-олова (ИТО) или анодный оксид алюминия, методом электрохимического осаждения. Стратегия синтеза включает в себя гальваностатические подходы [184, 185], подходы циклической вольтамерометрии [186], электроосаждение металлов в мембранах с помощью восстанавливающих агентов (например, боргидрида натрия и лимонной кислоты) [187, 188]. Применение таких металлических электродов может представлять огромный интерес для спектроскопии ГКР путем создания биосенсорных приложений для обнаружения различных маркеров нейромедиаторного обмена (адреналин, норадреналин, допамин), связанных с заболеваниями головного мозга [186].

1.6.6. Метод магнетронного напыления

Метод магнетронного напыления металлов является одним из наиболее традиционных физических методов создания планарных ГКР-активных наноструктур на поверхностях различной природы, простоты исполнения, технологической доступности. Данная технология представляет широкий интерес для спектроскопии ГКР и открывает возможность к простому получению воспроизводимых материалов с однородным распределением наночастиц по поверхности и хорошим КУ сигналов комбинационного рассеяния [189-193].

Метод основан на нанесении тонких металлических покрытий с помощью катодного распыления мишени в плазме магнетронного разряда в скрещенных полях [194] и используется для формирования биметаллических покрытий, так как он является недеструктивным в отношении первично-нанесенных на подложки металлических наночастиц [195, 196].

Метод магнетронного напыления в основном ориентирован на создание простых планарных наноструктур, нанесенных на стеклянные и кремниевые подложки [197, 198].

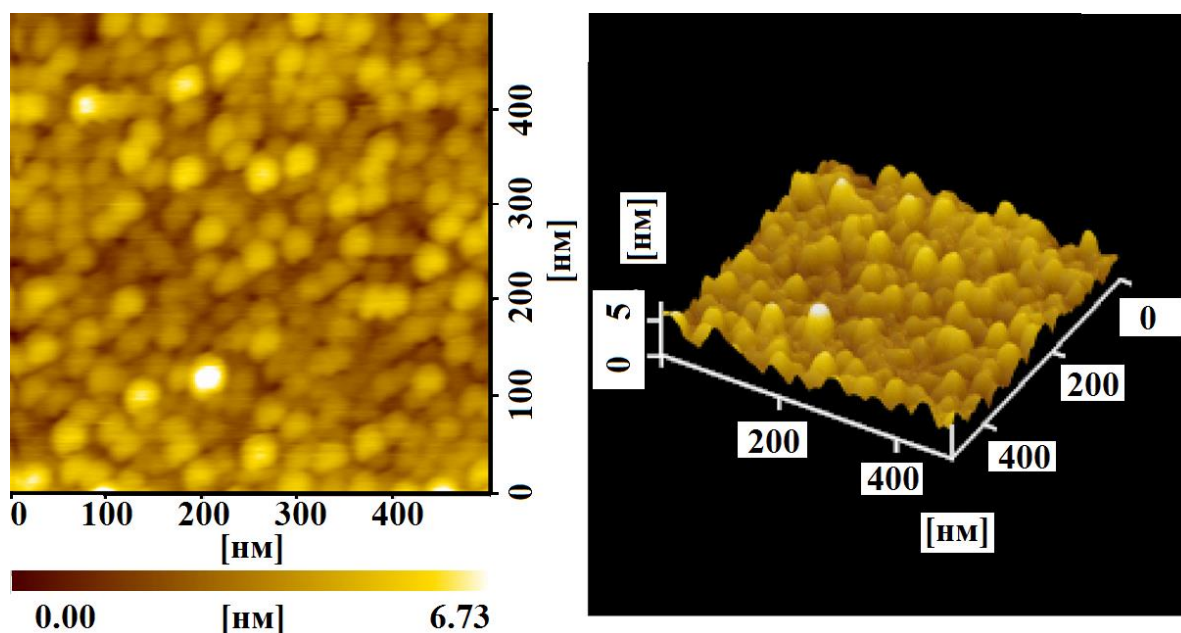


Рис. 21. Изображение АСМ модифицированного серебряного электрода НЧ серебра, нанесенных методом магнетронного напыления. [197]

На (рис. 21) показано изображение АСМ модифицированного серебряного электрода с наночастицами серебра, нанесенных методом магнетронного напыления. Полученная планарная наноструктурированная поверхность характеризуется однородным распределением наночастиц серебра по поверхности с небольшим размером шероховатости ~ 40 нм. Шероховатость поверхности можно варьировать в пределах от 5 до 100 нм меняя величину силы тока, время распыления и природу подложки [199]. Однако, коэффициент усиления таких планарных наноструктур со слабо развитой поверхностью составляет порядка 10^4 [197]. Поэтому для получения планарных наноструктур с наиболее высоким значением КУ метод магнетронного напыления комбинируют с методом литографии (раздел 1.6.1.) путем нанесения металлических наноструктур на специальные матрицы из неорганических и полимерных материалов с достаточно высокоразвитой поверхностью и микроструктурой [149, 190-192].

1.6.7. Метод термического разложения капель аэрозоля

Планарные наноструктурированные поверхности можно получать эффективным, потоковым и масштабируемым методом, основанным на аэрозольном осаждении капель микронного размера раствора прекурсора, раствора с

наночастицами благородных металлов, а также суспензии различных нанокompозитных материалов. В результате быстрого неравновесного процесса за счет термического разложения капель аэрозоля (до 300 °С) происходит образование на разогретой подложке планарных наноструктур, содержащих твердую фазу [12, 200-203]. Капли микронного размера играют роль микрореакторов благодаря которым на поверхности подложки образуются наноструктуры со сложной морфологией [12].

В работе [12] методом термического аэрозольного осаждения на разогретые подложки (270 – 300°С) с помощью ультразвукового небулайзера получают кольцевые наноструктуры на основе наночастиц серебра с использованием диаммиаката оксида серебра (I). Образование сложной кольцевой морфологии наноструктурированных серебряных покрытий может быть вызвана эффектом «кофейных колец». Суть эффекта заключается в том, что при высыхании капли наночастицы располагаются не равномерно по поверхности подложки, а концентрируются у границ. В процессе высыхания капиллярный поток, направленный от центра капли к ее границам, переносит взвешенные наночастицы к краю капли. В ходе испарения концентрация наночастиц вдоль исходной границы капли растет. Как только образовавшиеся наночастицы перемещаются к границе капли, они формируют неплотно упакованные наноструктуры вблизи границы кольца. Такие структуры не позволяют взвешенным наночастицам достигнуть границы капли и способствуют более равномерному осаждению. При этом ободки серебряных колец состоят из сообщающихся друг с другом пористых агрегатов серебра микронного размера, на поверхности которых расположены и внедрены в матрицу округлые наночастицы серебра размером 2 – 100 нм (рис. 22).

Применение данных наноструктурированных покрытий в виде кольцевых наноструктур серебра с иерархической структурой позволяет осуществлять методом ГКР спектроскопии неинвазивную диагностику мембраносвязанного гемоглобина в интактных эритроцитах, а также анализ цитохрома С в интактных функционирующих митохондриях, что делает их довольно перспективным материалом для создания биосенсорных приложений [204, 205].

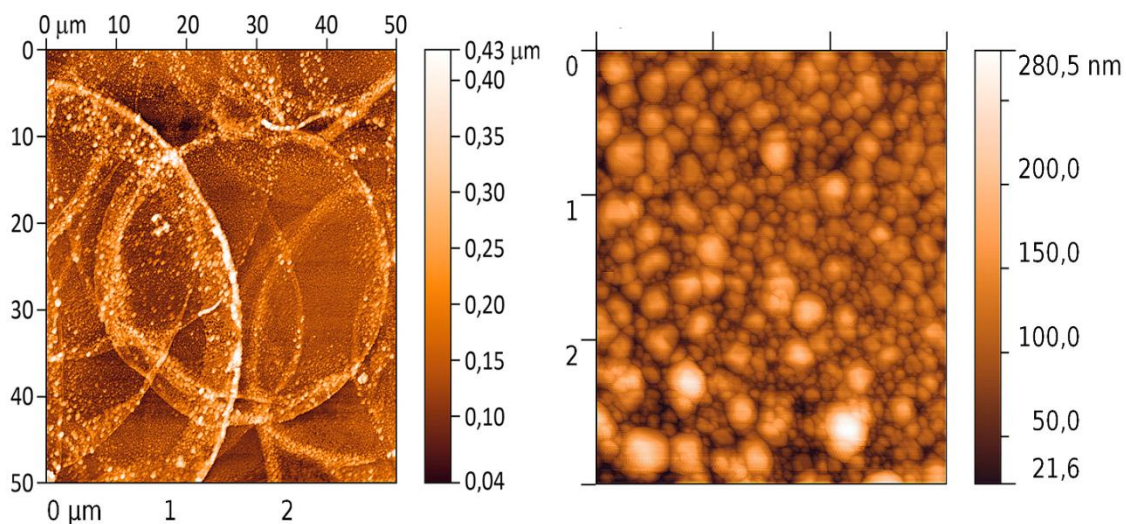


Рис. 22. Типичное изображение атомно-силовой микроскопии планарного наноструктурированного серебряного покрытия, полученного методом термического разложения капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра в мягких условиях. [12]

Авторами [203] продемонстрирован подход к получению планарных наноструктурированных покрытий аэрозольным осаждением раствора коллоидных наночастиц серебра (получены полиольным методом) размером 10 нм в системе растворителей этанол/этиленгликоль (объемное соотношение 1:5). Аэрозоль непрерывно осаждают на разогретые до 250 °С чистые стеклянные пластинки используя устройство, представленное на (рис. 23, а). На изображении РЭМ (рис. 23, б) наблюдается образование шероховатой пленки серебра в результате агрегации первичных наночастиц с изменением их размера и формы. Данное явление вызвано быстрым испарением смеси растворителей этанол/этиленгликоль при температуре 250 °С. Полученные однородные серебряные поверхности (рис. 23, в) демонстрируют интенсивные и воспроизводимые спектры ГКР акридина концентрацией 1×10^{-6} М ($K_U \sim 10^5$) при варьировании рН среды для определения кажущейся константы диссоциации (pK_a) молекул.

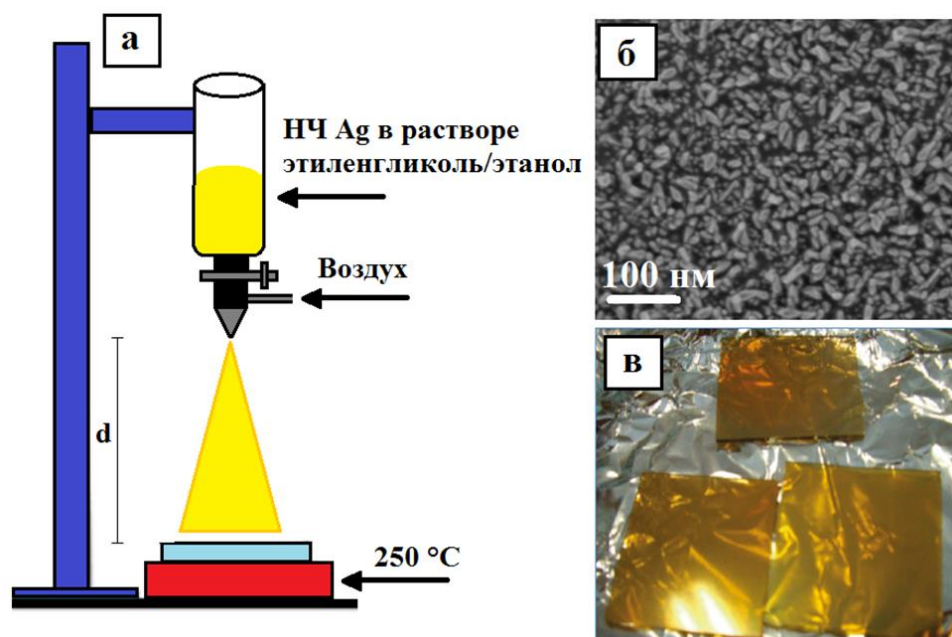


Рис. 23. Схематическое изображение процесса получения планарных наноструктур с НЧ серебра методом аэрозольного осаждения (а); изображение РЭМ полученных наноструктур (б); Оптическое изображение наноструктур (в). В качестве газа-носителя используется сжатый воздух при давлении 0,12 МПа, а расстояние d между распылителем и разогретой подложкой составляет около 35 см. [203]

Известен комбинированный подход [206, 207] для получения планарных ГКР-активных поверхностей с помощью аэрозольного осаждения наночастиц серебра за счет пламенного горения и распылительной насадки, применяемой в микропечати (раздел 1.6.3). Сочетание таких методов позволяет экономично получать ГКР-активные поверхности достаточно большой площади за счет использования движущейся подложки (рис. 24). Следует отметить, что формирование наночастиц происходит непосредственно во время аэрозольного осаждения в потоке пламени. Для этого нитрат серебра растворяют в воде или спирте и подают в поток пламени при достаточно высокой температуре 120 – 200 °С. При этом происходит испарение растворителя и формирование наночастиц серебра.

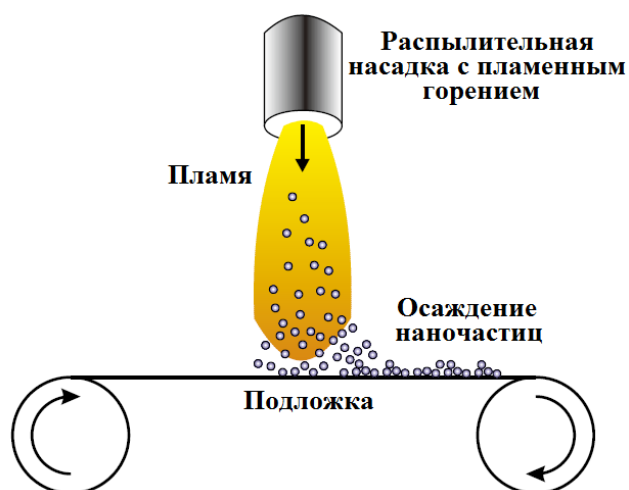


Рис. 24. Схематическое изображение получения планарных ГКР-активных подложек с помощью устройства струйной печати и аэрозольного осаждения наночастиц в потоке пламени на движущуюся подложку. [206]

Размер получаемых наночастиц составляет от 30 – 90 нм, который можно контролировать за счет изменения параметров синтетического процесса: расход газа кислородно-водородной смеси, подачу раствора нитрата серебра и его концентрации. На изображениях РЭМ (рис. 25) видно, что на подложке образуется шероховатый слой из наночастиц серебра преимущественно сферической формы. Однако микроструктуру отличает значительно большая агрегация наночастиц с образованием конгломератов неправильных форм (рис. 25, б). Линейный размер отдельных агрегатов составляет 100 – 300 нм.

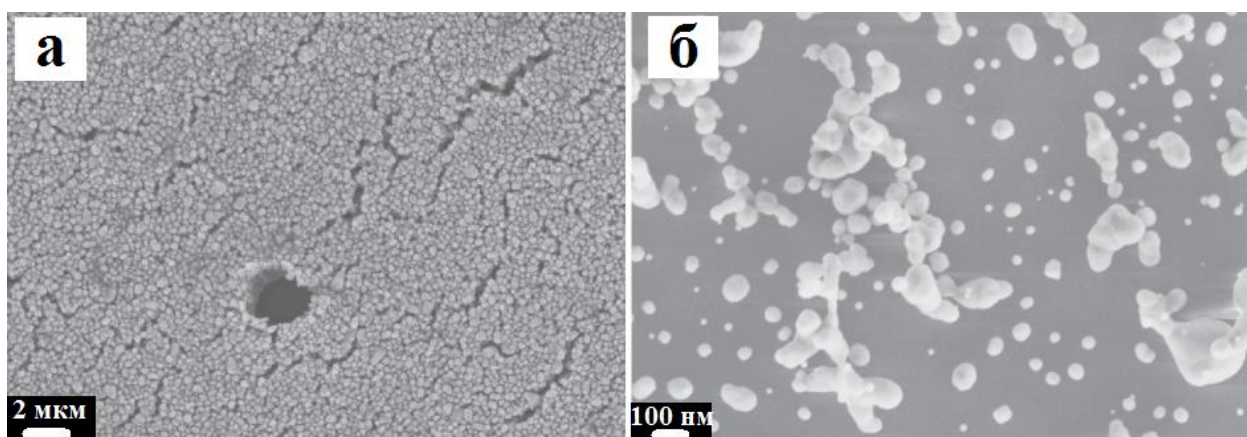


Рис. 25. Изображения РЭМ при разных увеличениях: (а) 25х кратное, (б) 100х, планарных наноструктур полученных с помощью аэрозольного осаждения наночастиц серебра в потоке пламени на движущуюся подложку. [206]

Данные планарные наноструктуры продемонстрировали свою ГКР-активность с пределом обнаружения молекул красителя кристаллического фиолетового порядка 10^{-8} М. Следует отметить, что наноструктуры являются неустойчивыми на воздухе и окисляются молекулярным кислородом фактически сразу в момент получения наночастиц, что приводит к существенному снижению усиливающей способности сигнала ГКР в течении 7 дней.

Впервые методом аэрозольного осаждения продемонстрирован одностадийный синтез планарного нанокompозитного материала на основе оксида графена декорированного наночастицами серебра [200]. Синтез основан на аэрозольном осаждении с помощью ультразвукового небулайзера суспензии, содержащей оксид графена и прекурсор – диаммиакат оксида серебра (I) необходимого для формирования наночастиц серебра без использования дополнительных восстанавливающих и стабилизирующих агентов, на разогретые до 280 – 300°C подложки. В результате происходит формирование планарных наноструктур в виде пересекающихся колец диаметром 5 – 10 мкм [12], образующих группы и длинные цепочки пока вся поверхность подложки равномерно не покроется стохастически пересекающимися кольцами, состоящими из оксида графена, декорированного наночастицами серебра (рис. 26, а). Установлено, что средний размер наночастиц составляет около 50 нм (рис. 26, б).

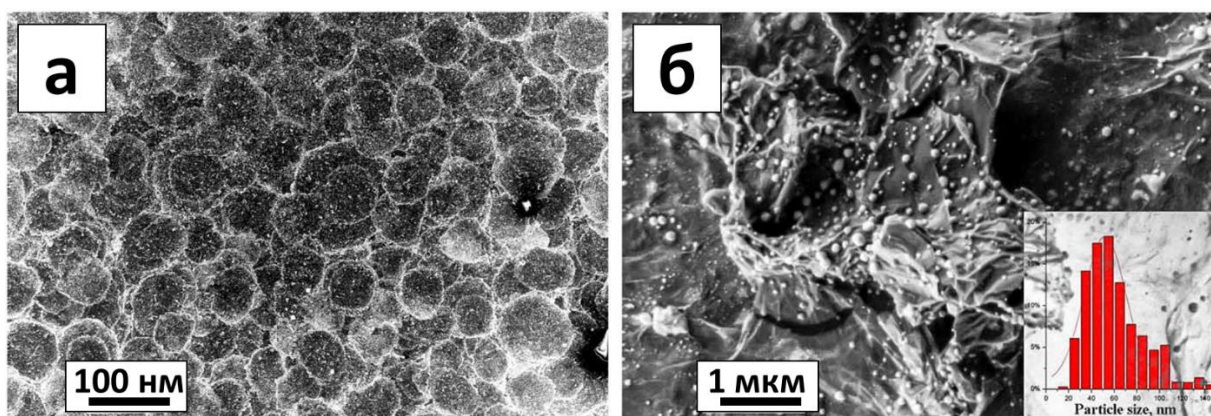


Рис. 26. Изображения РЭМ нанокompозитного материала на основе оксида графена декорированного наночастицами серебра, полученного методом аэрозольного осаждения: а – общая микроструктура нанокompозитного материала в

виде пересекающихся колец, б – наночастицы серебра сферической формы и их распределение по размерам (во вставке). [200]

Нанокompозитные материалы на основе оксида графена с наночастицами серебра обладают уникальными свойствами, которые делают их подходящими для создания многофункциональных материалов. Эти свойства включают переменную гидрофобность [208], большую площадь удельной поверхности, хорошее сродство к поверхности нанокompозита за счет наличия комплиментарных функциональных групп, привитых с помощью химической модификации поверхности [209]. Наличие шероховатой микроструктуры позволяет равномерно распределять аналиты по поверхности материала, что позволяет получать воспроизводимые результаты при проведении ГКР-анализа [210].

1.7. Получение полимерных композитных материалов, содержащих наночастицы благородных металлов, для спектроскопии ГКР

В последнее время растет интерес к созданию полимерных нанокompозитных материалов, содержащих наночастицы благородных металлов, для применения в спектроскопии ГКР. Успешное получение таких композиционных материалов существенно зависит от природы полимерной матрицы. В основном в качестве матриц применяются синтетические и природные полимеры [211], фосфолипиды и белки [212], полисахариды [213]. Полимерная матрица может изменять расстояние между диспергированными металлическими наночастицами и менять их ближайшее окружение, способствуя образованию ГКР-активных центров, в которых происходит иммобилизация молекул за счет диффузии через полимерную матрицу. Кроме того, полимерная матрица может подвергаться модификации за счет присоединения различных функциональных молекул для создания активных центров селективного молекулярного распознавания [212, 214, 215]. Как правило, к полимерным нанокompозитным материалам для ГКР-спектроскопии предъявляются следующие требования: оптическая прозрачность от видимой до ближней инфракрасной области спектра, отсутствие сильной люминесценции и собственных интенсивных сигналов в спектре ГКР, устойчивость к фотодegradации и различным агрессивным

средам при непосредственном ГКР-анализе, способность сорбировать (преконцентрировать) определяемый аналитический объект [209, 216].

Таким образом, использование полимерных нанокомпозитов для спектроскопии ГКР вызывает огромный интерес из-за своей многофункциональности, простоты получения, большим потенциалом для масштабирования, а также достаточно низкой себестоимости [217, 218].

Существует несколько подходов для получения полимерных нанокомпозитных материалов, содержащих металлические наночастицы: во-первых, проведение синтеза наночастиц непосредственно в полимерной матрице; во-вторых, предварительный синтез наночастиц с последующим их диспергированием в полимерной матрице. Синтез наночастиц непосредственно в полимерной матрице осуществляется, как правило, за счет восстановления ионов металла различными восстанавливающими агентами [219, 220]. Полимерная матрица в данном случае может служить в качестве стабилизирующего агента коллоидных наночастиц [220]. В некоторых случаях за счет наличия в полимерной матрице функциональных групп, обладающих восстанавливающими свойствами, можно осуществлять синтез металлических наночастиц без добавления дополнительных восстанавливающих агентов [221, 222]. Методика синтеза наночастиц непосредственно в полимерной матрице используется для приготовления нанокомпозитов на основе различных биополимеров, например, хитозана [223], целлюлозы [224], агарозы [220] и гиалуроновой кислоты [225].

В работе [223] получены наночастицы золота анизотропной формы в результате восстановления HAuCl_4 аскорбиновой кислотой в присутствии хитозана. Следует отметить, что хитозан и аскорбиновая кислота в реакции восстановления HAuCl_4 могут играть роль восстанавливающих агентов. Поэтому было проведено варьирование количества добавляемой аскорбиновой кислоты в присутствии хитозана в реакционной смеси.

При увеличении объема аскорбиновой кислоты от 30 до 150 мкл на спектрах оптического поглощения нанокомпозита с наночастицами золота наблюдается красное смещение от 520 нм до 710 нм (рис. 27, Б) в результате увеличения размера наночастиц с 10 до 100 нм и образования наночастиц сложной анизотропной формы (рис. 27, А).

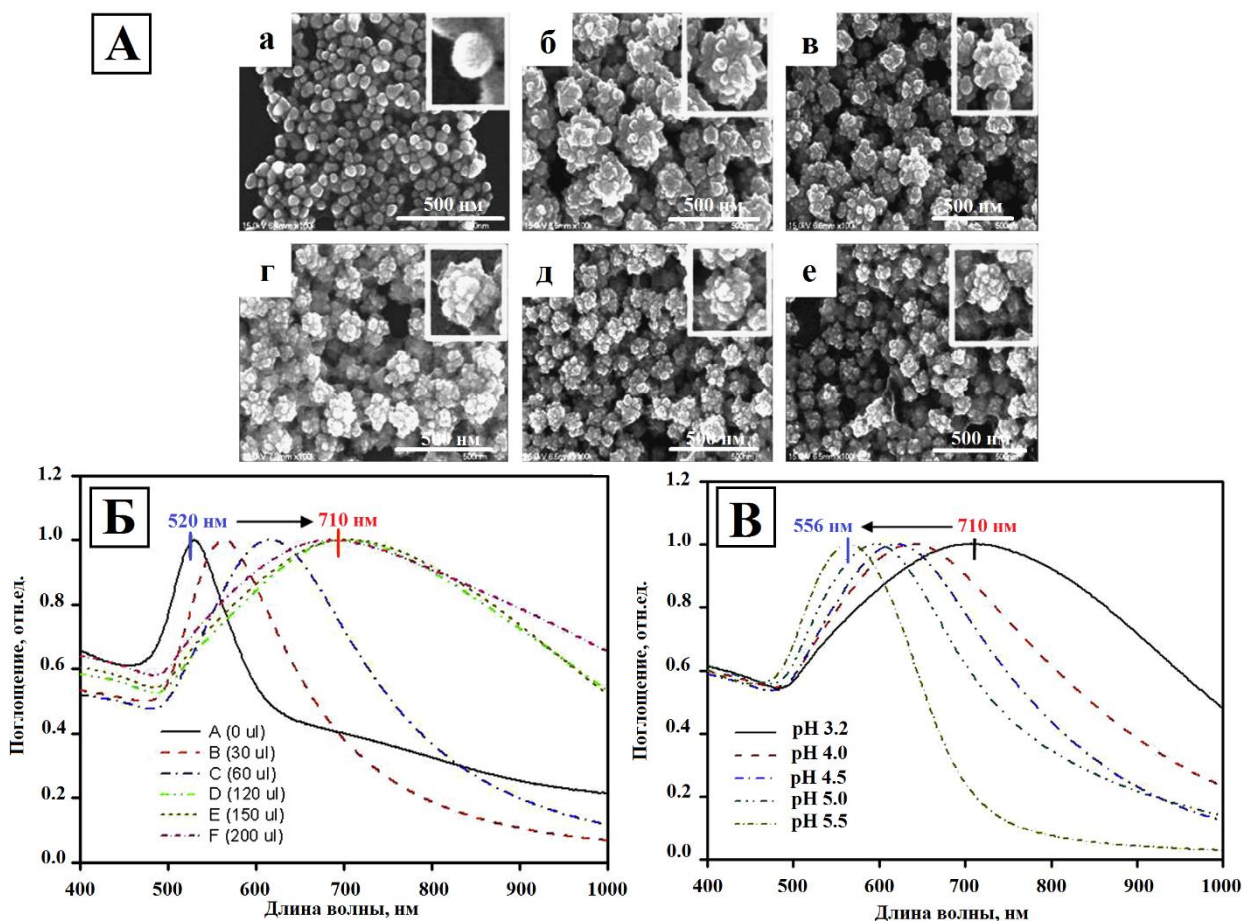


Рис. 27. Изображения РЭМ полимерных наноконкомпозитов на основе НЧ золота, полученных путем изменения добавляемого количества аскорбиновой кислоты при pH 3.2 в присутствии хитозана во время синтеза (А): 0 мкл (а), 30 мкл (б), 60 мкл (в), 120 мкл (г), 150 мкл (д), 200 мкл (е) и их спектры оптического поглощения соответственно (Б). Изменение спектров оптического поглощения наноконкомпозита, полученного при добавлении в систему 150 мкл аскорбиновой кислоты, путем изменения значения pH среды (В). [223]

Хитозан является гидрофильным полимером хорошо растворимым в кислых средах. Поэтому значение pH раствора во время синтеза полимерного наноконкомпозитного материала является важным параметром для образования и дальнейшего роста наночастиц золота. Таким образом, изменяя значение pH раствора хитозана при получении наноконкомпозитного материала на спектрах оптического поглощения наблюдается синий сдвиг с 710 нм до 556 нм при увеличении раствора pH с 3.2 до 5.5 за счет изменения средства хитозана с наночастицами золота происходит уменьшение размеров образующихся кластеров

наночастиц золота (рис. 27, В). Полученные полимерные нанокомпозитные материалы с наночастицами золота демонстрируют хорошую ГКР-активность на примере 2-хлортиофенола. Следует отметить, что наличие полимерной матрицы не препятствует доступу аналита к поверхности наночастиц золота в результате диффузии 2-хлортиофенола через слой полимера, а за счет уникальной способности хитозана к образованию большого количества водородных связей, в результате чего он может успешно сорбировать на своей поверхности большое количество органических водорастворимых веществ [223].

Аналогичный подход используется для создания нанокомпозита с наночастицами серебра треугольной формы в полимерной матрице на основе хитозана [226]. Наночастицы серебра получают непосредственно в полимерной матрице в результате анизотропного роста затравок серебра размером 5 нм, полученных предварительно боргидридным методом, в присутствии цитрата натрия и аскорбиновой кислоты.

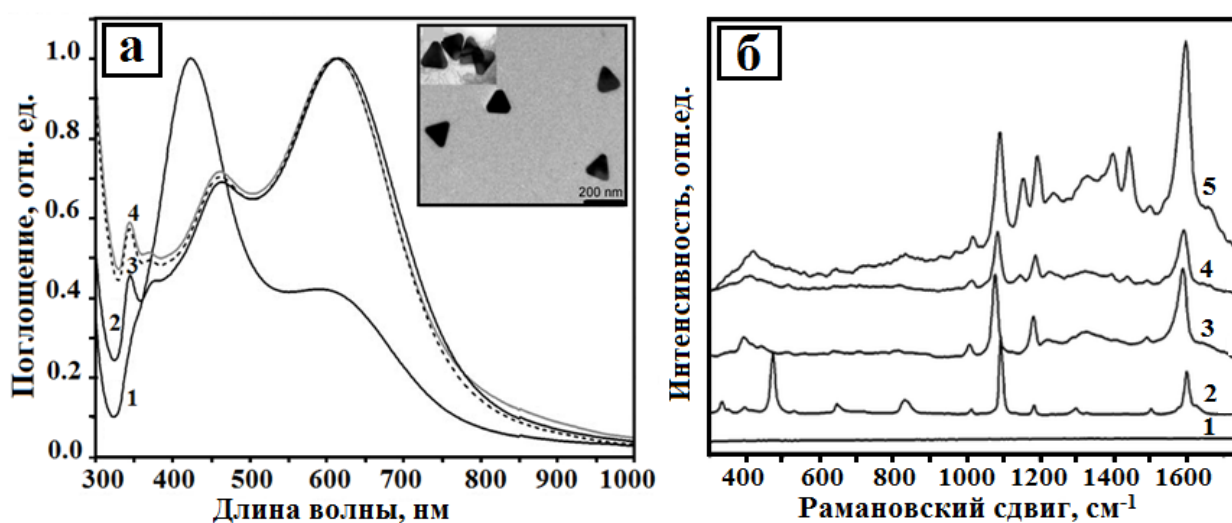


Рис. 28. Спектры оптического поглощения образцов (а): 1 – без хитозана, 2 – с хитозаном (2 мг/мл), 3 – образец (2) после 4 недель хранения, 4 – образец (2) после добавления 1М NaCl. КР-спектр (б): 1 - полимерный нанокомпозита с НЧ серебра, 2 - кристаллический п-аминотиофенол (п-АТФ). Спектры ГКР п-АТФ концентрацией $9,9 \times 10^{-6}$ М, полученные на полимерном нанокомпозите с НЧ серебра (б) с помощью возбуждающего излучения длиной волны: 3 – 785 нм, 4 – 633 нм, 5 – 532 нм. [226]

На (рис. 28, а) показаны спектры оптического поглощения образцов с наночастицами серебра, полученных без хитозана (спектр 1) и в присутствии хитозана (спектр 2). В отсутствие хитозана (рис. 28, а, спектр 1) наблюдаются полосы ППР – интенсивная при 420 нм и менее выраженная при 620 нм, что говорит о наличии наночастиц преимущественно сферической формы в присутствии наночастиц в форме пластинок треугольной морфологии. Во втором случае (рис. 28, а, спектр 2) присутствуют две полосы ППР при 340 и 620 нм что говорит о наличие наночастиц в форме треугольных пластинок [227, 228]. Полученные наночастицы серебра в растворе хитозана являются стабильными после 4 недель хранения и не меняют своих оптических свойств (рис. 28, а, спектр 3). Важно отметить, что наночастицы в полимерной матрице оставались стабильными при добавлении раствора NaCl, как сильного агрегирующего агента коллоидного раствора серебра (рис. 28, а, спектр 4). Таким образом, полимерная матрица на основе хитозана играет ключевую роль не только в синтезе анизотропных металлических наночастиц, но и для защиты поверхности наночастиц серебра от различных химически агрессивных сред при непосредственном проведении ГКР-анализа [51, 229]. Данные спектроскопии ГКР показывают, что полученные полимерные наноконпозиты с анизотропными наночастицами серебра эффективно усиливают сигнал от целевого аналита п-аминотиофенола концентрацией $9,9 \times 10^{-6}$ М при различном возбуждающем излучении (рис. 28, б). Следует отметить, что на спектре КР полимерного наноконпозита с анизотропными наночастицами серебра никаких собственных фоновых сигналов КР не было выявлено (рис. 28, б, спектр 1).

Некоторые природные полисахариды способны образовывать гидрогели, которые могут быть подвергнуты лиофилизации и восстанавливать в дальнейшем свою гелеобразную структуру в результате процесса регидратации, демонстрируя при этом способность к молекулярному захвату молекул аналита в структуру гидрогеля [220]. Так в работе [224] получены наночастицы серебра по методу Ли и Майсела [65] в присутствии природных волокон целлюлозы. Затем волокна целлюлозы, декорированные наночастицами серебра, выдерживают в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течении 8 часов, и подвергаются лиофильной сушке для придания материалу пористой структуры. Полученные наноконпозитные материалы с наночастицами серебра действуют как природные губки, которые при

погружении в водные или спиртовые растворы аналита осуществляют захват растворенных молекул аналита в результате процесса набухания.

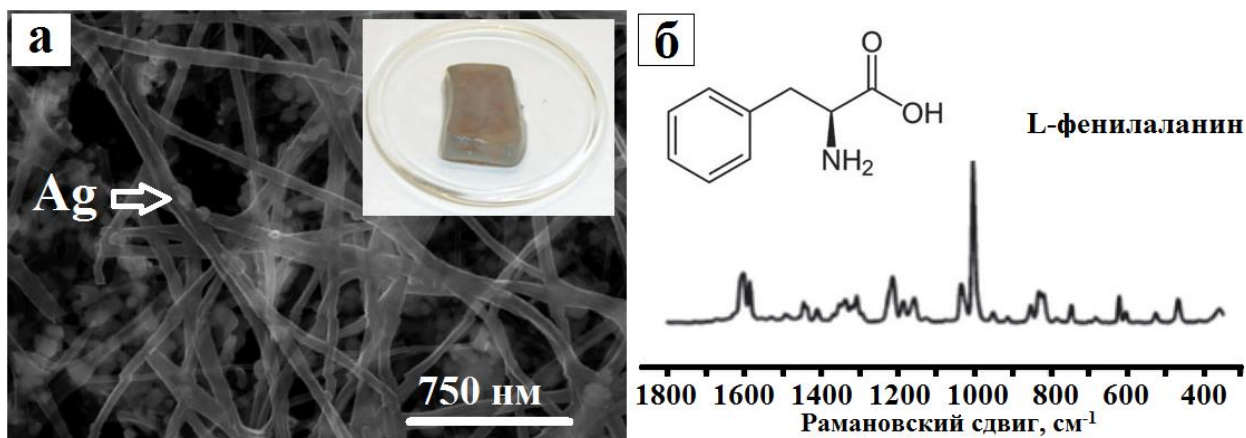


Рис. 29. Изображение РЭМ нанокompозита на основе волокон целлюлозы, содержащих наночастицы серебра (а), во вставке показана оптическое изображение нанокompозита в виде гидрогеля; спектр ГРП L-фенилаланина концентрацией 10^{-4} М, полученного на нанокompозитном материале (б). [224]

Полученный нанокompозитный материал демонстрирует ГРП-активность по отношению к некоторым аминокислотам (L-фенилаланин, L-глутамин, L-гистидин) в водном растворе с пределом обнаружения 10^{-4} М (рис. 29, б), что превышает ранее полученные значения на обычных коллоидных наночастицах серебра [230]. Подобные нанокompозитные материалы в виде гидрогелей, содержащие металлические наночастицы, могут также применяться для определения красителей [231], белков [232], п-аминотиофенола [226], 1-нафталинтиола [233], 4-меркаптобензойной кислоты [225], нуклеотидных оснований [234].

Альтернативным подходом к получению полимерных нанокompозитных материалов, содержащих металлические наночастицы, является метод смешения предварительно синтезируемых наночастиц с полимерной матрицей путем образования однородной смеси [211, 212]. Кроме простоты получения, этот подход является относительно дешевым и легко масштабируемым.

Различные синтетические полимеры, такие как полиметилметакрилат, поли-трет-бутилакрилат, полистирол-блок-полиакриловая кислота, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон могут быть использованы в качестве оптически прозрачных материалов в видимой области спектра, что делает их пригодными для спектроскопии ГРП [235, 236]. Таким образом, используя поливиниловый спирт и

технологии электроформования полимерного волокна получен нанокompозитный материал, состоящий из золотых наностержней (средний размер в диаметре 19 ± 1 нм, в длину 77 ± 7 нм) собранных на поверхности серебряной нанопроволоки (средний размер в диаметре 30 - 40 нм и 10 - 20 мкм в длину) за счет электростатического взаимодействия (рис. 30) [237]. Золотые наностержни и серебряные нанопроволоки получают с помощью модифицированного полиольного синтеза [235].

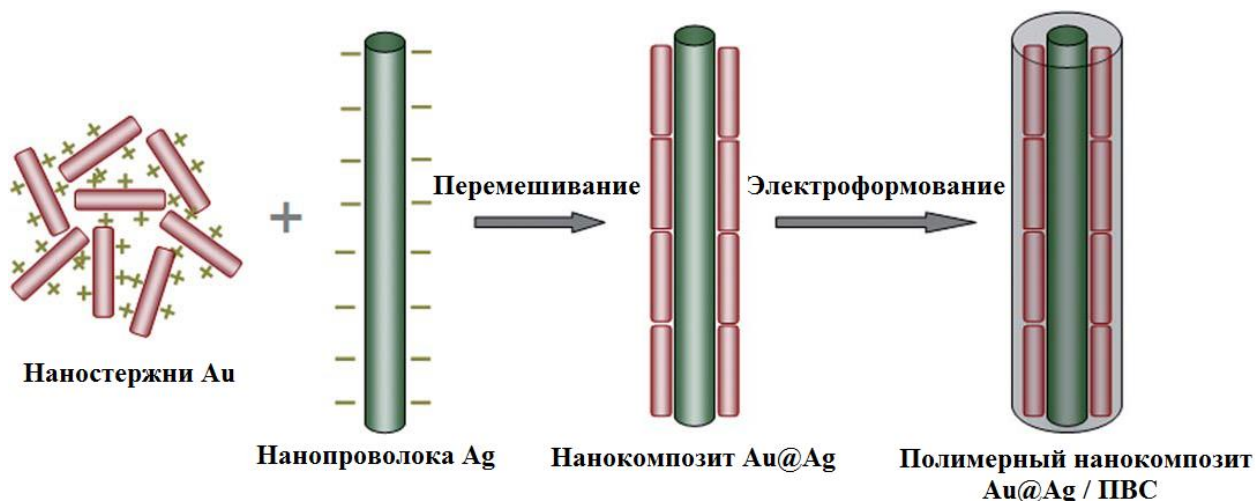


Рис. 30. Схематическое изображение получения полимерного нанокompозита Au@Ag/ПВС с помощью технологии электроформования полимерного волокна. [237]

Затем полученные нанокompозиты Au@Ag смешивают с поливиниловым спиртом (ПВС) и с помощью технологии электроформования волокон на медной сетке с тканой структурой получают полимерный нанокompозит Au@Ag. На (рис. 31, а) показано оптическое изображение нетканого полотна площадью более 20 см² нанокompозита Au@Ag/ПВС, полученного из суспензии Au@Ag/ПВС объемом 0,1 мл в течении 1 часа, что говорит о достаточно высоком выходе продукта с возможностью получения ГКР-активных материалов достаточно большой площади. На изображении РЭМ (рис. 31, б) полимерного нанокompозитного полотна видно, что волокна располагаются ровно и ориентированы в одном направлении. При анализе изображений ПЭМ (рис. 31, в – е) видно, что наностержни золота и серебра расположены вдоль оси по длине полимерного нанокompозитного материала.

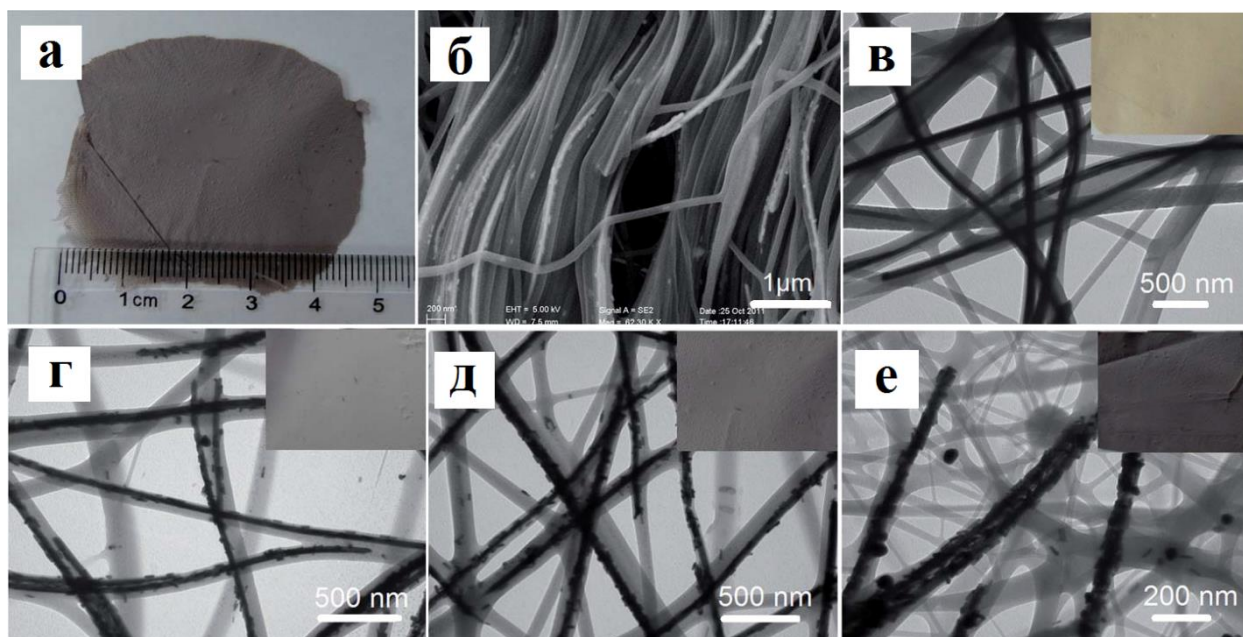


Рис. 31. Оптическое изображение полимерного нанокompозита Au@Ag/ПВС (концентрация наностержней Au 20 нМ), полученного с помощью технологии электроформования полимерного волокна в течении 1 ч (а), и его изображение РЭМ (б). Изображения ПЭМ полимерного нанокompозита Au@Ag/ПВС с различными концентрациями наностержней Au: (в) 0 нМ, (г) 10 нМ, (д) 20 нМ, (е) 40 нМ. Во вставках показаны оптические изображения соответствующих полимерных нанокompозитов Au@Ag/ПВС. [237]

ГКР-активность полученного полимерного нанокompозитного материала Au@Ag/ПВС продемонстрирована на примере модельного красителя 3,3'-диэтилтрикарбоцианин йодида ($\lambda_{\text{погл}} = 765 \text{ нм}$) с пределом обнаружения 10^{-7} М , который за счет наличия в структуре четвертичных аммонийных функциональных групп обладает хорошим сродством к поверхности золота и достаточно близок по резонансной частоте к возбуждающему излучению (785 нм), реализуя тем самым подход резонансного ГКР. Оптически прозрачный слой из поливинилового спирта, покрывающий металлические наноструктуры, играет роль концентратора органических молекул аналита, которые затем взаимодействуют с поверхностью наноструктур.

Был получен ряд образцов полимерных нанокompозитных материалов в виде гидрогелей путем смешения отдельно полученных наночастиц серебра (средний размер 30 нм) по методу Ли и Майсела [65] и линейного сульфатного полисахарида

каррагенана, получаемого из красных морских водорослей, обладающего способностью к гелеобразованию за счет наличия эфирных сульфатных групп, которые в присутствии катионов щелочных металлов могут сшиваться в структуры в виде двойных спиралей (рис. 32, а) [213]. На спектрах оптического поглощения нанокompозитных материалов виден характерный пик ППР 420 нм характерный для наночастиц серебра сферической формы. По сравнению со спектрами чистого коллоидного раствора наночастиц серебра (рис. 32, б), на спектрах поглощения нанокompозитов на основе каррагенана с внедренными наночастицами серебра наблюдается уширение пика ППР и небольшое смещение в красную область спектра (рис. 32, в-е). Кроме того, при увеличении концентрации каррагенана в нанокompозите на спектрах оптического поглощения (рис. 32, д-е) наблюдается слабовыраженная полоса поглощения от 500 до 700 нм. Эти оптические свойства вероятно связаны с комбинацией двух эффектов: во-первых, из-за рассеяния света вследствие образования сшитой полимерной сетки в гидрогеле, во-вторых, из-за наличия множества агрегатов наночастиц серебра, внедренных в полимерную сетку гидрогеля.

Полимерный нанокompозит на основе каррагенана с наночастицами серебра были применены для определения 2,2-дитиодипиридина с помощью спектроскопии ГКР. Установлено, что предел обнаружения 2,2-дитиодипиридина для данных ГКР-активных платформ составляет порядка 2×10^{-7} М (рис. 32, г). Показано, что с увеличением концентрации каррагенана в нанокompозите происходит увеличение интенсивности сигналов ГКР (рис. 32, в), что связано в первую очередь с увеличением жесткости полимерной цепи и образованию большего числа агрегатов наночастиц серебра в его сшитой структуре. Такая особенность реологических и химических свойств полимерного нанокompозитного материала открывает возможность к разработке термочувствительных ГКР-активных платформ при условии, что есть возможность образования динамических «горячих точек» наночастиц серебра путем изменения условий гелеобразования полимерного материала.

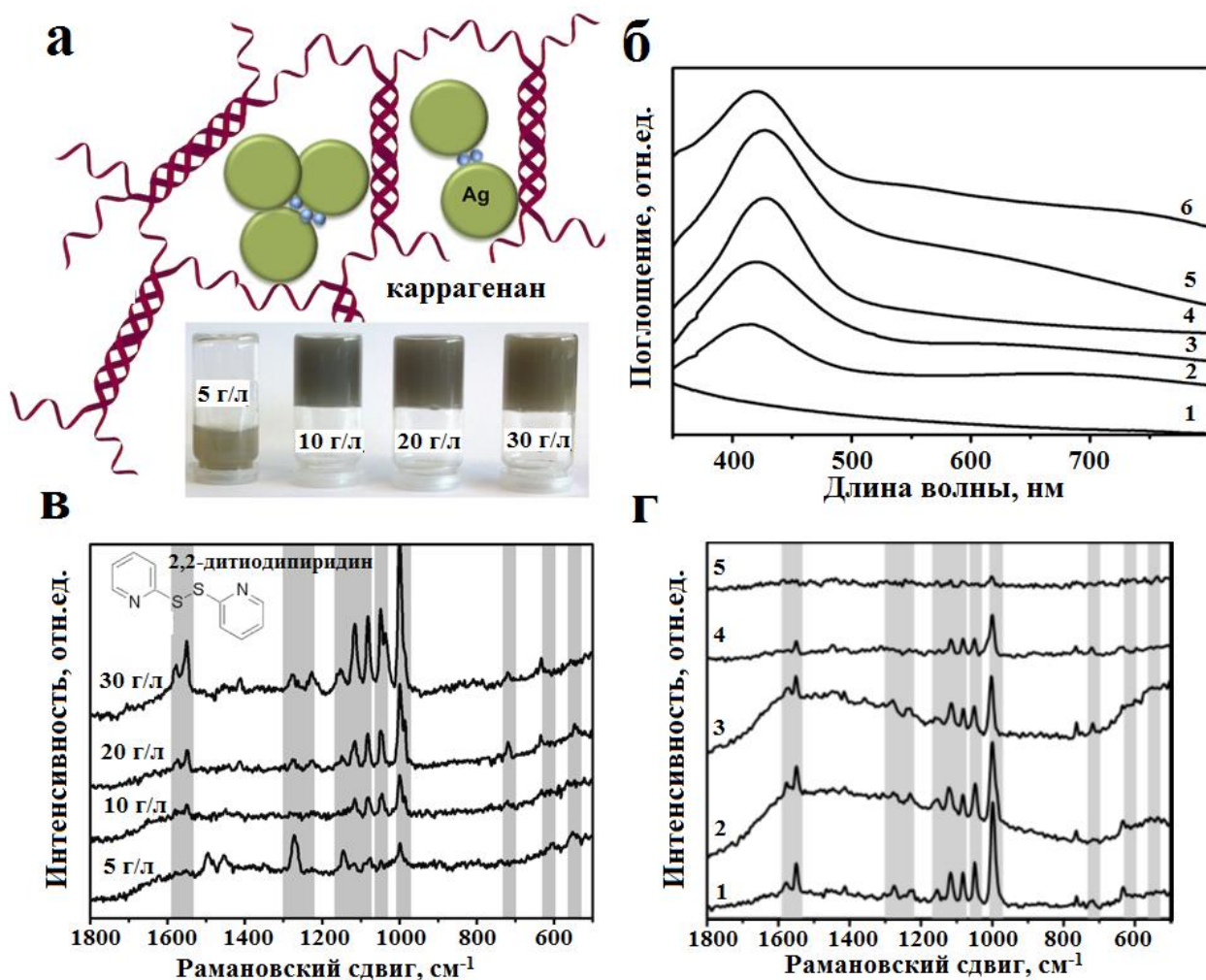


Рис. 32. (а) Структура гидрогеля каррагенана с наночастицами серебра и оптическое изображение полученных образцов (во вставке). (б) Спектры оптического поглощения гидрогелей: 1 – чистый каррагенан 20 г/л, 2 – чистый коллоидный раствор наночастиц серебра, 3 – каррагенан 5 г/л с НЧ Ag, 4 – каррагенан 10 г/л с НЧ Ag, 5 – каррагенан 20 г/л с НЧ Ag, 6 – каррагенан 30 г/л с НЧ Ag. (в) ГКР-спектры 2,2-дитиодипиридина концентрацией 2×10^{-3} М на полимерном нанокompозите с НЧ Ag при варьировании концентрации каррагенана. (г) Спектры ГКР, полученные на гидрогеле каррагенана 20 г/л, при варьировании концентрации 2,2-дитиодипиридина: 1 – 2×10^{-3} М, 2 – 2×10^{-4} М, 3 – 2×10^{-5} М, 4 – 2×10^{-6} М, 5 – 2×10^{-7} М. [213]

В литературе известен метод получения нанокompозитных материалов, основанный на химической модификации поверхности полимерной матрицы путем привития металлических наночастиц для создания ГКР-активных платформ [238-240]. Простота этого подхода объясняется наличием большого количества

воспроизводимых методов синтеза металлических наночастиц (раздел 1.5), а также достаточно широким выбором полимерных матриц, применимых для последующей химической модификации.

Авторами [241] предложен подход к получению полистирольных микросфер со средним диаметром 1,5 мкм, содержащих сульфогруппы. Далее с помощью химической модификации прививаются затравки наночастиц серебра на которых затем осуществляется рост плотной, шероховатой оболочки из наночастиц золота (рис. 33).

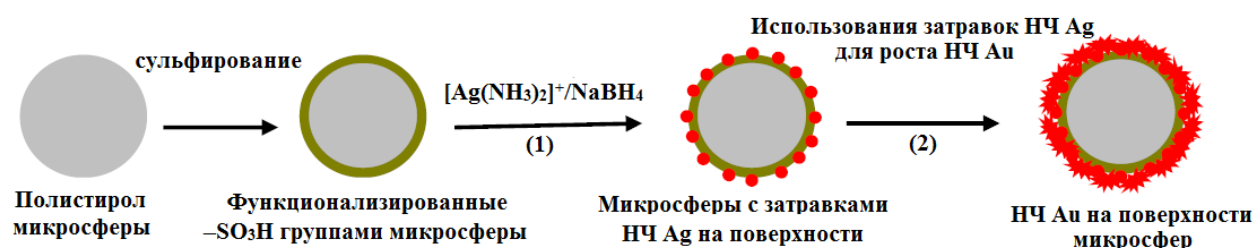


Рис. 33. Схематическое изображение получения нанокompозитных материалов, с помощью химической модификации поверхности полимерной матрицы путем привития затравок наночастиц серебра с последующим ростом плотной, шероховатой оболочки из наночастиц золота. [241]

Плотность распределения и шероховатость оболочки из наночастиц золота можно контролировать посредством варьирования времени роста, концентрации раствора $HAuCl_4$ и восстанавливающих агентов для обеспечения равномерного распределения «горячих точек» по поверхности нанокompозитного материала. На изображениях РЭМ (рис. 34) полученных образцов видно, что наночастицы золота образуют конгломераты неправильной формы, которые покрывают довольно плотной оболочкой химически модифицированные полистирольные микросферы. С увеличением времени роста наночастиц шероховатость оболочки увеличивается.

Приведенные на (рис. 34) нанокompозитные материалы демонстрируют ГКР-активность с коэффициентом усиления порядка $2,9 \times 10^5$ М от молекул 4-аминотиофенола и могут быть использованы в виде активных элементов планарных оптических ГКР-индикаторных систем при иммобилизации наноструктур на планарные подложки.

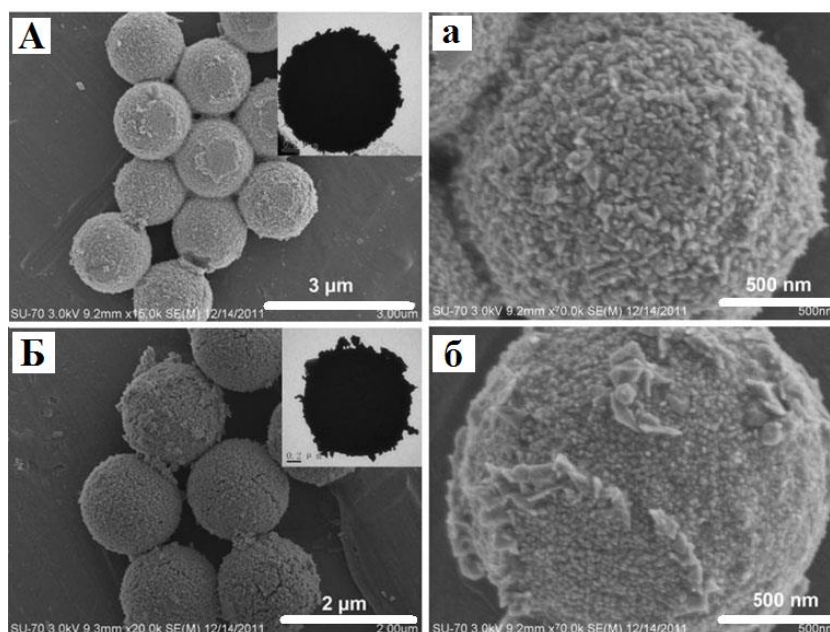


Рис. 34. Изображения РЭМ полистирольных микросфер, покрытых слоем наночастиц золота, полученных при варьировании времени роста наночастиц: (А, а) 30 мин; (Б, б) 1ч. [241]

Известно, что сопряженные полимеры, такие как полипиррол, полиацетилен, полифенилен, политиофен, полианилин, широко используются в различных областях за счет их электропроводимости и хороших оптических свойств [242]. Поэтому в качестве альтернативного подхода к традиционным растворным методам получения полимерных нанокомпозитных материалов, содержащих металлические наночастицы, может быть применен синтез с использованием окислительно-восстановительной реакции непосредственно на сопряженных полимерах. Синтез полимерных нанокомпозитных материалов может протекать с помощью двух подходов. Первый из них связан прямым восстановлением ионов металла на поверхности полимерной пленки или мембраны (рис. 35, а), а другой подход включает полимеризацию мономеров сопряженных полимеров с использованием ионов металла (рис. 35, б). Ионы металла, имеющие более высокий восстановительный потенциал (E°) по сравнению с сопряженным полимером могут самопроизвольно восстанавливаться на его поверхности с образованием металлических наночастиц в результате переноса заряда от сопряженного полимера к иону металла (рис. 35, а).

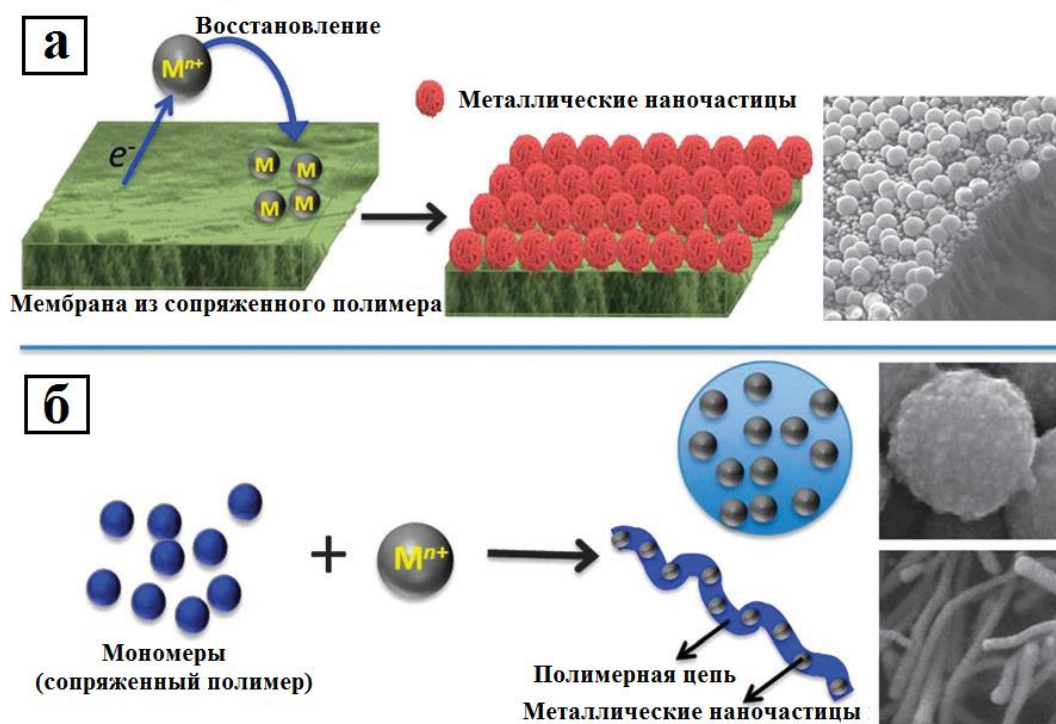


Рис. 35. Схематическое изображение двух подходов окислительно-восстановительной реакции для получения полимерных нанокомпозитных материалов с металлическими наночастицами: (а) прямое восстановление ионов металла на поверхности полимерной мембраны сопряженного полимера, (б) полимеризация мономеров сопряженных полимеров ионами металла с образованием наночастиц. [243]

Таким образом, сопряженные полимеры могут применяться не только как полимерная матрица, но и как восстанавливающий агент для получения металлических наночастиц без дополнительного использования восстанавливающих и стабилизирующих агентов, которые могут загрязнять поверхность металлических наночастиц и тем самым маскировать сигналы ГКР от целевого аналита при анализе. Поэтому данный подход открывает широкие возможности к получению высокочувствительных платформ ГКР-активных нанокомпозитных материалов с контролируемым размером металлических наночастиц на поверхности сопряженных полимеров [244]. Например, полианилин является одним из наиболее перспективных сопряженных полимеров из-за своей довольно низкой стоимости и устойчивости под действием окружающей среды для создания на его основе нанокомпозитных материалов с наночастицами благородных металлов применимых в ГКР-анализе [245, 246]. Так в работе [245] получены нанокомпозитные материалы

на основе полианилиновой мембраны. На изображениях РЭМ (рис. 36, а-г) видно, что они состоят из трехмерных наноструктур состоящих из ансамблей наночастиц серебра и золота размером не более 20 нм.

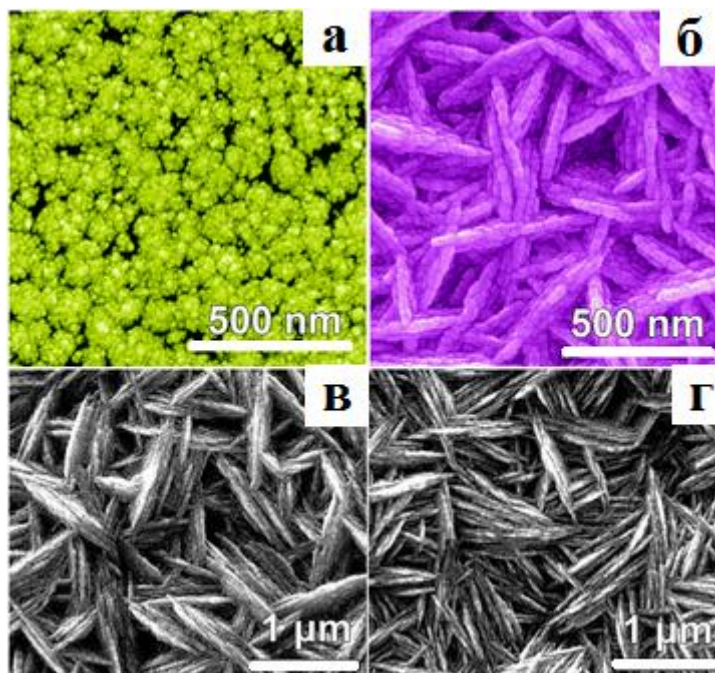


Рис. 36. Изображения РЭМ: (а) НЧ Au, полученные на полианилиновой мембране путем погружения в водный раствор 10 мМ AuCl_3 в течение 10 сек.; (б) НЧ Ag, полученных на полианилиновой мембране путем погружения в водный раствор 50 мМ AgNO_3 в течение 60 мин; (в) НЧ Ag, полученные на полианилиновой мембране (с добавлением 5 мас% графита) погружением в водный раствор 50 мМ AgNO_3 в течение 30 мин; (г) НЧ Ag, полученные на полианилиновой мембране (с добавлением 5 мас% графита) погружением в водный раствор 100 мМ AgNO_3 в течение 30 мин. [245]

Данные полимерные нанокомпозитные материалы на основе наночастиц серебра и золота демонстрируют хорошую ГКР-активность и воспроизводимые результаты с КУ $10^6 - 10^7$ раз. Предел обнаружения для 4-меркаптобензойной кислоты и меламина составляет 1×10^{-12} М и 5×10^{-6} М соответственно. Довольно высокая эффективность усиления обусловлена получением чистых металлических наноструктур без примесных фаз, а также однородным распределением трехмерных ансамблей наночастиц благородных металлов по всей активной площади полимерной поверхности с наличием многочисленных «горячих точек».

Вторым подходом к синтезу полимерных нанокомпозитных материалов является полимеризация мономеров сопряженных полимеров ионами металла с образованием наночастиц (рис. 35, б) [243, 246-248]. Например, при использовании HAuCl_4 в процессе полимеризации мономеров полипиррола происходит одновременное образование затравок наночастиц золота (~ 2 нм) и металл-полимерных нанокомпозитов типа ядро@оболочка [249]. Преимуществом данного подхода является отсутствие необходимости использования дополнительных органических растворителей, восстанавливающих и стабилизирующих агентов для получения металлических наночастиц.

Таким образом, рассмотренные примеры показывают, что химическая природа полимера в нанокомпозитном материале играет важную роль, которая определяет, как абсорбцию молекул аналита, так и диффузионные пути доступа к наноструктурам на основе благородных металлов, обеспечивая высокочувствительное определение аналитов с помощью спектроскопии ГКР.

1.8. Экологический мониторинг окружающей среды с помощью спектроскопии ГКР

В настоящее время спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния становится одним из ключевых инструментов в биомедицинской диагностике и экологического мониторинга окружающей среды для идентификации и определения молекул и структур с надмолекулярным уровнем организации с ультранизкими пределами обнаружения 10^{-14} - 10^{-5} М в матрицах сложного состава [11, 12, 15]. В случае экологического мониторинга объектов окружающей среды спектроскопия ГКР незаменима, так как она дает возможность анализа сложных многокомпонентных смесей, а также определение в них веществ, близких по строению и свойствам. Примерами таких соединений являются полиароматические гетероциклические серосодержащие углеводороды (ПАГСУ), полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), фенольные соединения, пестициды, нитросоединения и ионы тяжелых металлов, определение которых в объектах окружающей среды с полярной и неполярной матрицей является важной задачей химического анализа. Растущий интерес к данным соединениям обусловлен тем, что

они относятся к серьезному классу загрязнений окружающей среды, которые обладают потенциальными мутагенными и канцерогенными свойствами.

Анализ литературных данных свидетельствуют о том, что существующие современные инструментальные методы анализа (атомно-флуоресцентная спектроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия, масс-спектрометрия, вольтамперометрия и др.) не решают полностью проблему обнаружения данных соединений одновременно [15, 250-257]. Высокая чувствительность и селективность одного из самых информативных аналитических методов - ВЭЖХ-МС - не обеспечивает нужной экспрессности и требует сложной пробоподготовки.

Следует отметить, что как в Российской Федерации, так и за рубежом до сих пор не проводились систематические исследования по созданию оптических мультиплексных индикаторных систем для экологического мониторинга окружающей среды в полярных и неполярных средах. Анализ некоторых публикаций в зарубежных и отечественных в том числе – высокорейтинговых - периодических научных изданиях показывает, что в настоящее время существует лишь небольшое количество работ по регистрации спектров ГКР некоторых ПАУ, например, антрацена ($C_{14}H_{10}$), пирена ($C_{16}H_{10}$), хризена ($C_{18}H_{12}$), трифенилена ($C_{18}H_{12}$), коронена ($C_{24}H_{12}$), бензо[с]фенантрена ($C_{18}H_{12}$) дибензоантрацена ($C_{22}H_{14}$) и рубицена ($C_{26}H_{14}$) на уровне 10^{-6} - 10^{-3} М, которые обладают ярко выраженными канцерогенными, мутагенными, тератогенными свойствами [258-270].

В литературе имеется пример использования гуминовых кислот функционализированных наночастицами серебра, полученных с использованием в качестве восстанавливающего агента гидроксилмин гидрохлорида для определения методом спектроскопии ГКР пирена и хризена в воде на уровне 10^{-6} М [265]. Гуминовые кислоты за счет наличия в молекулярной структуре гидрофобных пустот демонстрируют высокую склонность к взаимодействию с различными органическими загрязняющими агентами и способны играть роль молекулярных ловушек для улавливания в «горячие точки» загрязнителей окружающей среды.

Также предложен способ определения ПАУ (антрацена, пирена, кризена, трифенилена, коронена, бензо[с]фенантрена, дибензоантрацена и рубицена методом спектроскопии ГКР с пределом обнаружения порядка 10^{-6} М, основанный на

образовании комплекса по типу «гость-хозяин» на поверхности наночастиц серебра, где ПАУ выступают в качестве «гостя» и 25,27-дициано-26,28-дигидрокси-п-третбутилкаликс[4]арена в роли хозяина [260, 262, 263]. Молекула «хозяина» своими полярными CN-группами иммобилизуется на поверхности металла, а в ее полость, образованную неполярными объемными остатками, попадает молекула «гостя» (рис. 37). Механизм связывания по типу «гость-хозяин» осуществляется за счет невалентных межмолекулярных взаимодействий, таких как ван-дер-вальсовы силы и водородные связи [271]. Тем самым происходит взаимодействие между межмолекулярным комплексом и металлической поверхностью наночастиц в виде молекулярных ловушек для улавливания в «горячие точки» (рис. 37). Длина волны возбуждающего излучения выбиралась авторами работы [263], исходя из оптических спектров поглощения раствора коллоидных наночастиц серебра с молекулами «хозяина».

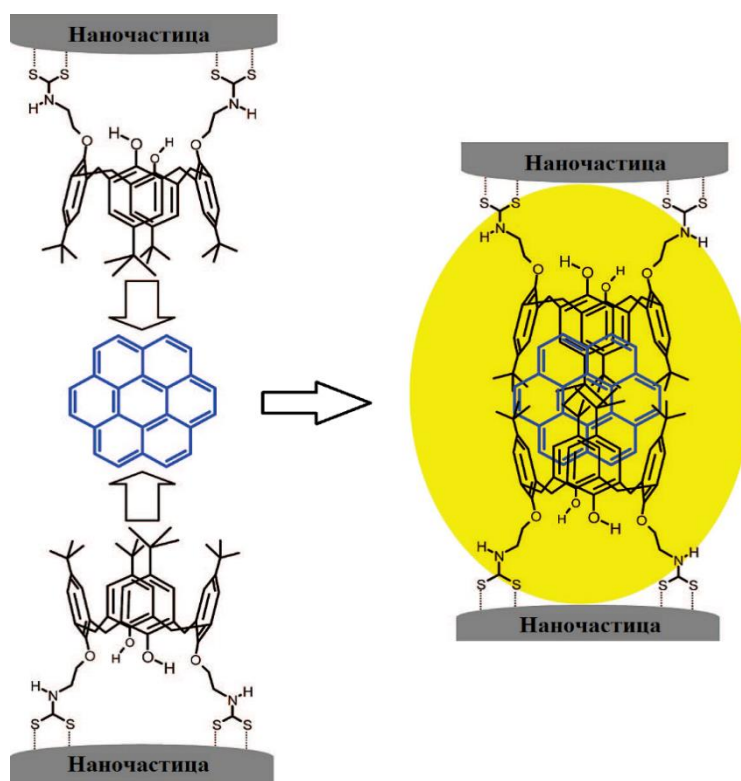


Рис. 37. Схема, иллюстрирующая механизм комплексообразования коронена с 25,27-дициано-26,28-дигидрокси-п-третбутилкаликс[4]арена, в виде молекулярных ловушек для улавливания в «горячие точки» загрязнителей окружающей среды. [263]

Модифицирование поверхности металла является важным фактором для определения ПАУ, которые обычно не взаимодействуют с поверхностью металла и не могут быть надежно определены с помощью спектроскопии ГКР. Так в работе [11] представлен способ модификации поверхности наночастиц золота макроциклическим рецептором кукурбит[8]урилом, который используется в качестве молекулы «хозяина» для внедрения в свою уникальную бочкообразную структуру гидрофобных и небольших катионных молекул. В результате происходит формирование комплекса на основе макроциклической молекулы кукурбит[8]урила путем комплексообразования с электронно-дефицитной молекулой метилвиологена и электронно-насыщенными молекулами ряда анализируемых соединений, таких как антрацена, 2-нафтола и флороглюцина (рис. 38, а).

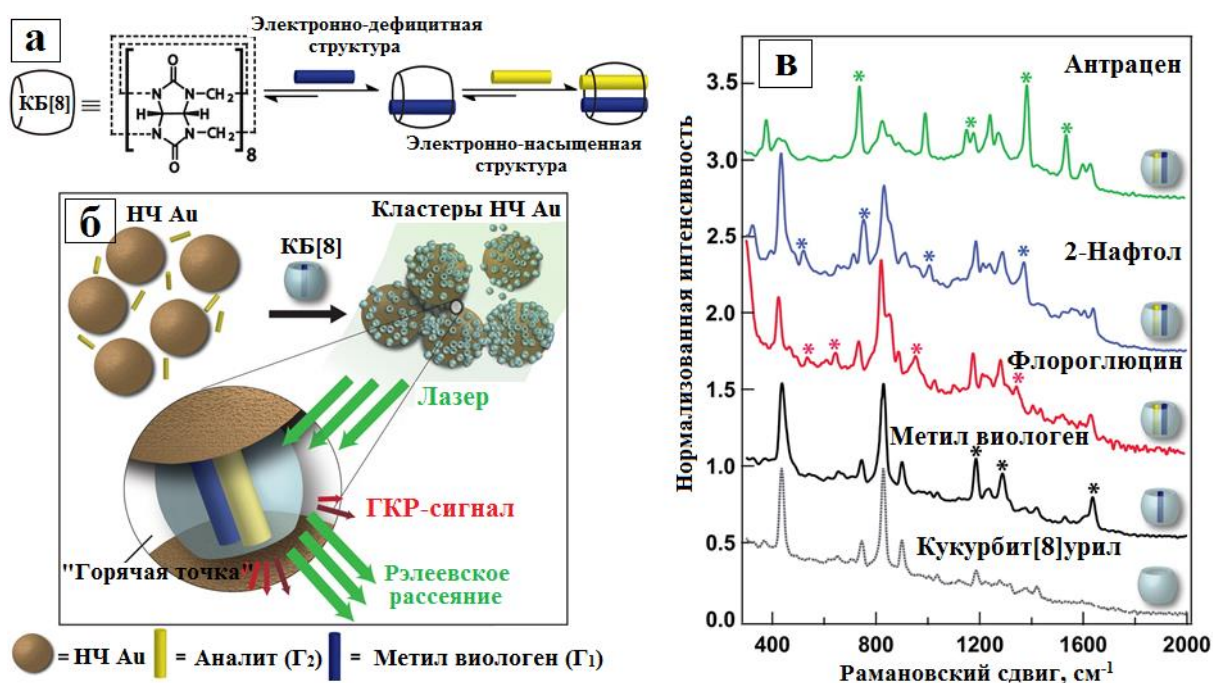


Рис. 38. (а) Формирование комплекса на основе макроциклической молекулы кукурбит[8]урила путем комплексообразования с электронно-дефицитной молекулой метилвиологена (Γ_1) и электронно-насыщенными молекулами ряда анализируемых соединений (Γ_2): антрацена, 2-нафтола, флороглюцина. (б) Схематическое изображение по типу «гость-хозяин» и последующего ГКР-анализа тройного комплекса кукурбит[8]урила иммобилизованного на кластерах НЧ Au. (в) ГКР-спектры кукурбит[8]урила (5 μM) и его комплексов с метилвиологеном, флороглюцином, 2-нафтолом, антраценом, полученных на кластерах НЧ Au. [11]

Методом спектроскопии ГКР проведено исследование полученных комплексов на основе кукурбит[8]урилы с рядом аналитов за счет их локализации в «горячих точках» кластеров наночастиц золота. Показано, что кукурбит[8]урил может быть использован в качестве внутреннего стандарта при количественном определении аналитов, так как он имеет стабильные строго определенные характеристические полосы в спектре комбинационного рассеяния (рис. 38, в). На спектрах ГКР образованных комплексов на основе макроциклической молекулы кукурбит[8]урилы, полученных при добавлении метилвиологена в качестве электроноакцепторного соединения по отношению к различным аналитам (электронодонорным соединениям), появляются дополнительные сигналы ГКР отличные от характеристических сигналов кукурбит[8]урилы и метилвиологена, что может быть связано с формированием новых межмолекулярных взаимодействий в возбужденных электронных состояниях между молекулой метилвиологена и молекулой аналита при образовании комплекса. Дополнительные полосы в спектрах ГКР полученных комплексов (рис. 38, в), согласно литературным данным [272], можно соотнести к характеристическим колебаниям индивидуальных анализируемых соединений, таких как антрацен, 2-нафтол, флороглюцин.

Таким образом, эти самоорганизующиеся агрегаты наночастиц золота с макроциклическими молекулами кукурбит[8]урилы обеспечивают удобную аналитическую платформу для обнаружения загрязняющих агентов окружающей среды путем формирования межмолекулярных комплексов и их последующей локализации в «горячих точках» для проведения высокочувствительного и селективного ГКР-анализа.

Особый интерес представляет обнаружение и определение методами спектроскопии ГКР токсичных промышленных и сельскохозяйственных отходов, в том числе пестицидов, выделенных в группу стойких органических загрязнителей [273]. Пестицидные препараты, относящиеся к этой группе, представлены в основном хлорорганическими и ртутьсодержащими веществами. Авторами [274] продемонстрирован способ анализа хлорорганических пестицидов на примере альдрина, дильдрина, линдана и α -эндосульфана с помощью спектроскопии ГКР. Данные соединения устойчивы к разрушению в естественных условиях, обладают высокой токсичностью, медленным метаболизмом в природных объектах и

свойством биоаккумуляции. Однако их определение методом спектроскопии ГКР сопряжено рядом проблем, самой важной из которых является низкое сродство данных соединений к металлической поверхности наночастиц. Для того чтобы решить данную проблему была проведена функционализация металлической поверхности алкильными дитиолами, которые в свою очередь также способствуют образованию кластеров из металлических наночастиц в результате химического взаимодействия тиольных групп. Авторами была проведена оптимизация условий получения металлических наноструктур путем варьирования природы молекулярных линкеров за счет сравнения ароматических и алифатических дитиолов для различных длин цепочек промежуточной цепи, а также при различных условиях проведения ГКР-анализа в результате изменения длины волны лазерного возбуждения. На основе полученных экспериментальных данных, применяя модель Ленгмюра, построены изотермы адсорбции (рис. 39) [275], показывающие концентрационную зависимость интенсивности характеристических полос в спектрах ГКР для каждого типа хлорорганических пестицидов, по которым можно определить соответствующую константу адсорбции и предел обнаружения анализируемых соединений.

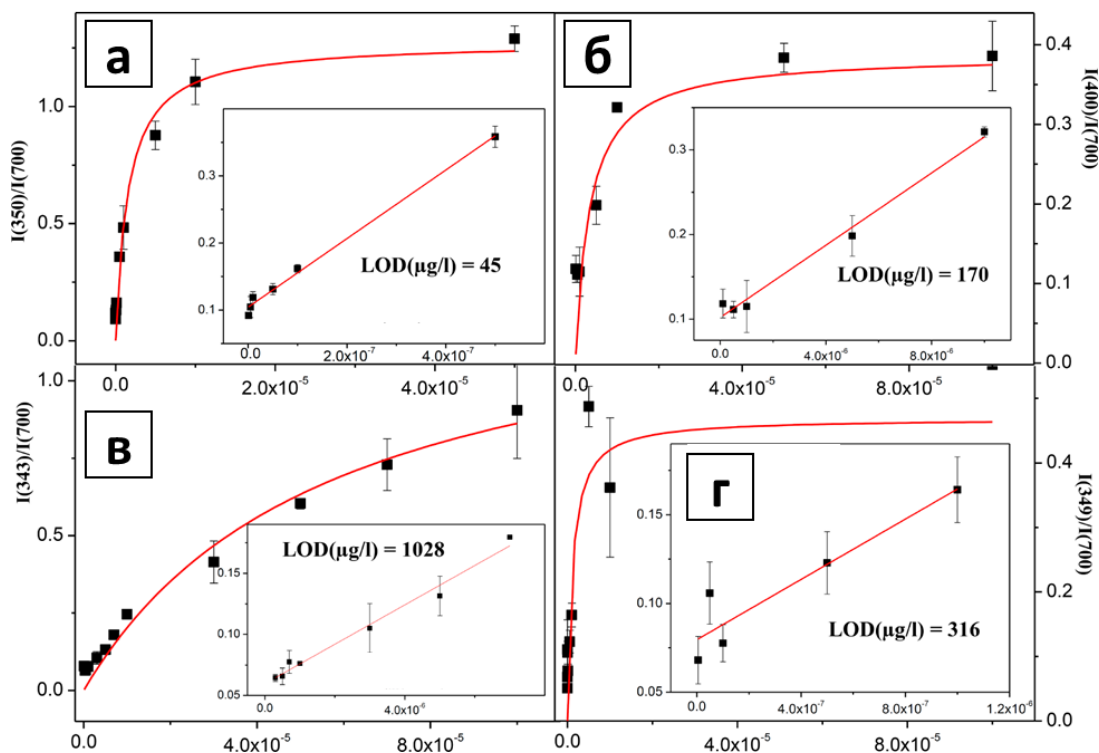


Рис. 39. Изотермы адсорбции, демонстрирующие концентрационную зависимость интенсивности характеристических полос ($\nu(\text{C-Cl})/\nu(\text{C-S})$) в области

линейной зависимости для (а) альдрина, (б) эндосульфана, (в) линдана, (г) дильдрина. Во вставке показаны соответствующие им константы адсорбции и нижние пределы обнаружения. [274]

Представленные результаты подтверждают высокую чувствительность ГКР-анализа для определения хлорорганических пестицидов с нижним пределом обнаружения порядка 10^{-8} М, обеспечивая тем самым прочную основу для создания оптических индикаторных материалов для идентификации и количественного анализа данных соединений. Однако, использование в качестве ГКР-активного материала коллоидных наночастиц серебра или золота, полученных с использованием различных восстанавливающих агентов и в присутствии ПАВ могут оказывать мешающее влияние непосредственно при ГКР-анализе и показывать нестабильный коэффициент усиления сигналов комбинационного рассеяния (Раздел 1.5).

Производные нитротолуолов, применяемые в органическом синтезе пластических взрывчатых веществ, были проанализированы с помощью ГКР-активных систем на основе пористых мембран оксида алюминия с диаметром пор 240 нм, модифицированных полидиаллилдиметиламмоний хлоридом (ПДАДМАХ), с иммобилизованными на внутренних стенках пор наночастицами золота со средним размером 32 нм [276]. Этот класс нитросоединений, как правило, невозможно определять с помощью обычных подходов спектроскопии комбинационного рассеяния ввиду их плохого сродства к металлической поверхности [277]. Поэтому применение композитных материалов на основе пористых мембран оксида алюминия химически модифицированных ПДАДМАХ для определения данного класса соединений с помощью спектроскопии ГКР особенно перспективно, учитывая также эффективное взаимодействие возбуждающего излучения с внутренними стенками цилиндрических пор мембран, а также их оптической прозрачности за счет минимального поглощения и рассеяния света в видимой области спектра [278]. Полиэлектролит ПДАДМАХ в композитном материале играет роль селективного сорбционного покрытия для увеличения адсорбции нитротолуола на поверхности наночастиц золота в результате взаимодействия электронодонорных аминогрупп в ПДАДМАХ и электронодефицитных NO_2 групп

в 2,4-ДНТ [279]. Данный ГКР-активный материал позволяет определять достаточно малые количества 2,4-ДНТ (Рис. 40, с) с минимальным пределом обнаружения 10^{-9} М. Данный предел обнаружения на два порядка лучше, чем при аналогичных исследованиях 2,4-ДНТ, проведенных на высокоориентированных пленках Ленгмюра-Блоджетт на основе серебряных наностержней [157]. Неравномерность распределения ПДАДМАХ на стенках пор мембраны оксида алюминия и неоднородность распределения наночастиц золота является достаточно серьезной проблемой при использовании данных ГКР-активных систем для воспроизводимого и точного анализа.

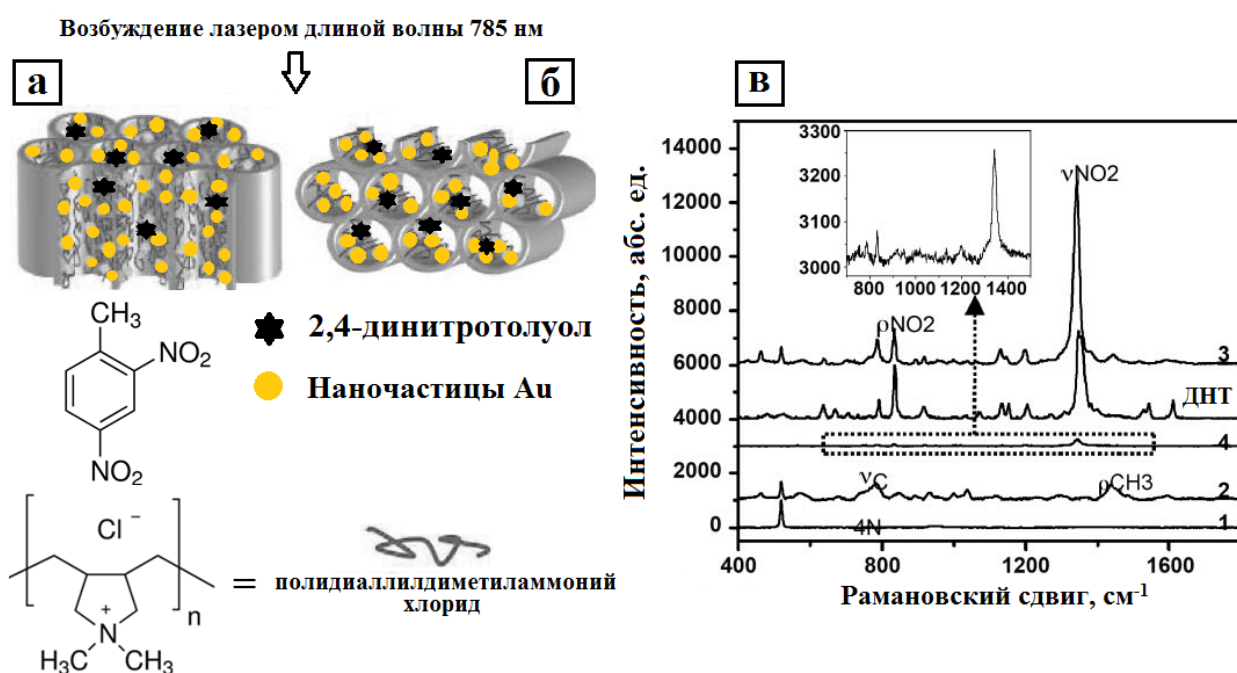


Рис. 40. Схематический процесс определения с помощью спектроскопии ГКР 2,4-динитротолуола (2,4-ДНТ) возбуждающим излучением длиной волны 785 нм направленного параллельно (а, 1, 2, 3 - в) и перпендикулярно (б, 4 - в) осям пор мембраны. Спектры ГКР 2,4-ДНТ концентрацией 10^{-7} М (10 мкл: 1 – на мембране Al_2O_3 модифицированной ПДАДМАХ без НЧ Au; 3 – на мембране Al_2O_3 модифицированной ПДАДМАХ с НЧ Au; 4 – на мембране Al_2O_3 модифицированной ПДАДМАХ с НЧ Au расположенной перпендикулярно возбуждающему излучению; 2 – базовый спектр мембраны Al_2O_3 модифицированной ПДАДМАХ с НЧ Au без нанесенного 2,4-ДНТ. Для сравнения представлен спектр КР 2,4-ДНТ (10^{-3} М), где отчетливо видны интенсивные характеристические полосы в области 834, 1342, 1444 см^{-1} . [276]

Ионы тяжелых металлов относятся к одним из самых распространенных опасных загрязняющих веществ. В настоящее время имеется большое количество аналитических методик для прямого определения ионов металлов, включая вольтамперометрию, масс-спектрометрию, хроматографию, флуоресцентную спектроскопию, атомно-абсорбционную и атомно-эмиссионную спектроскопию [280]. Хотя данные методики являются достаточно чувствительными и точными, но большинство из них требуют длительной пробоподготовки и достаточно дорогостоящего оборудования. В силу этого использование метода спектроскопии ГКР для определения различных ионов тяжелых металлов является весьма перспективной задачей, как самого высокочувствительного, недорогого, мультиплексного и экспрессного метода анализа различных соединений в небольшом объеме образца.

Прямое определение одноатомных ионов металлов, не содержащих кислород, с помощью спектроскопии ГКР является достаточно сложной задачей, так как, как правило, они не имеют ярко выраженных колебательных спектров из-за небольшого рассеивающего поперечного сечения [281].

Одноатомные ионы ртути (Hg^{2+}) считаются одними из наиболее опасных и токсичных источников загрязнения окружающей среды. Поэтому высокочувствительное обнаружение данных металлических ионов с помощью спектроскопии ГКР представляет собой важную задачу. В настоящее время ввиду сложности прямого определения ионов ртути с помощью спектроскопии ГКР разрабатываются косвенные методы анализа с использованием подхода ионного зондирования поверхности наночастиц благородных металлов различными лигандами (рис. 40), играющих роль репортеров характеристических сигналов комбинационного рассеяния и внутренних стандартов при количественном определении [282-285].

В работе [282] показано определение ионов Hg^{2+} в водной среде с помощью микрофлюидного устройства в сочетании с подходом спектроскопии ГКР. В частности, определение ионов ртути осуществляется за счет сильного сродства между наночастицами золота и ионами Hg^{2+} . Это взаимодействие вызывает изменение интенсивности и интегральной площади пика характеристической

полосы молекулы-репортера красителя родамина Б в области 1647 см^{-1} в спектре ГКР (рис. 40).

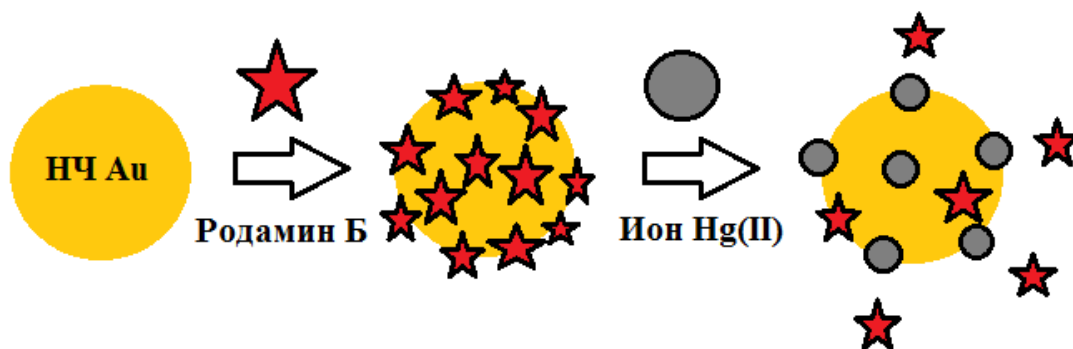


Рис. 40. Схематическое изображение механизма ионного зондирования поверхности НЧ Au, основанного на замене молекул красителя Родамина Б на ионы Hg (II) в результате восстановления ионов на поверхности золота. [282]

Для проведения воспроизводимого и количественного анализа водные образцы подаются в устройство в виде капель нанолитрового размера, что позволяет осуществлять быстрое и эффективное смешивание анализируемых соединений в капельном микрофлюидном устройстве. Используя данный подход, рассчитанный предел обнаружения составил 100 до 500 трлн $^{-1}$, что по сравнению с флуоресцентными методами определения ионов ртути на один порядок лучше. Аналогичным образом можно проводить определение ионов Hg^{2+} на ГКР-активных системах различной природы, например, наночастицах серебра с привитым к поверхности 4-меркаптопиридином [283], наночастицах золота функционализированных п-аминотиофенолом [286], наночастиц Au@Ag с адсорбированным на поверхности красителем родамином бЖ и аминированным этилендиамином [285].

Применяя подход ионного зондирования поверхности наночастиц благородных металлов специфическими лигандами, включая ДНКзимы, 2-меркаптобензимидазол, 3-меркаптотриазин, цитрат и др., можно также определять различные одноатомные ионы металлов, такие как, Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} и другие [287-290].

Ряд кислородсодержащих анионов могут быть обнаружены посредством прямого определения с помощью спектроскопии ГКР путем выявления их характерных спектральных «отпечатков пальцев» ввиду хорошего сродства к

металлической поверхности. Типичным представителем кислородсодержащих анионов является мышьяк, который, как правило, присутствует в объектах окружающей среды в виде As^{5+} и As^{3+} . Мышьяк является одним из наиболее токсичных загрязняющих агентов, содержащихся в окружающей среде, который связан с повышением рисков образования раковых заболеваний, репродуктивных проблем и сердечно-сосудистых заболеваний [291]. Существующие лабораторные методы, такие как, атомно-флуоресцентная спектроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия, масс-спектрометрия могут обнаруживать ионы мышьяка при достаточно низких концентрациях. Тем не менее эти методы анализа достаточно дороги и громоздки и обычно включают в себя сложные и трудоемкие процессы пробоподготовки, и их использование невозможно для экспресс-анализа в полевых условиях. Кроме того, большинство вышеуказанных методов не дают возможность селективно определять мышьяк в различной степени окисления, а дают лишь общую концентрацию мышьяка в образце. Данная проблема может быть успешно разрешена путем использования подхода ГКР спектроскопии.

Так, As^{5+} имеет две характерные полосы в спектре ГКР – это интенсивный пик в области $780 - 812 \text{ см}^{-1}$ (A_1 симметрия валентных колебаний связи As-O) и широкий пик небольшой интенсивности в области $420 \pm 10 \text{ см}^{-1}$. Характеристический в области $780 - 812 \text{ см}^{-1}$, как правило, используется для количественной оценки содержания As^{5+} [292-294]. Так, в работе [292] получен полимерный нанокомпозит с наночастицами серебра, применяя технику Ленгмюра-Блоджетт, для прямого детектирования As^{3+} и As^{5+} с помощью спектроскопии ГКР. Полимерный слой на основе ПВП играет роль молекулярной ловушки и концентратора аналита вблизи поверхности металлических наночастиц, что обеспечивает чувствительность таких ГКР-активных материалов на уровне одной миллиардной доли. Следует отметить, что As^{3+} имеет также две характерные полосы в своем спектре ГКР из-за наличия тех же валентных колебаний связи As-O, как и в случае с As^{5+} , но в другой области - $721 - 750 \text{ см}^{-1}$ и 439 см^{-1} . Данный факт позволяет успешно детектировать и количественно определять различные типы ионов мышьяка As^{3+} и As^{5+} с помощью спектроскопии ГКР. Например, в работе [295] показано определение As^{3+} и As^{5+} в концентрациях от 10 до 1000 мг/л^{-1} , где имеется линейная зависимость концентрации аналитов от площади характеристических полос в спектрах ГКР (рис. 41).

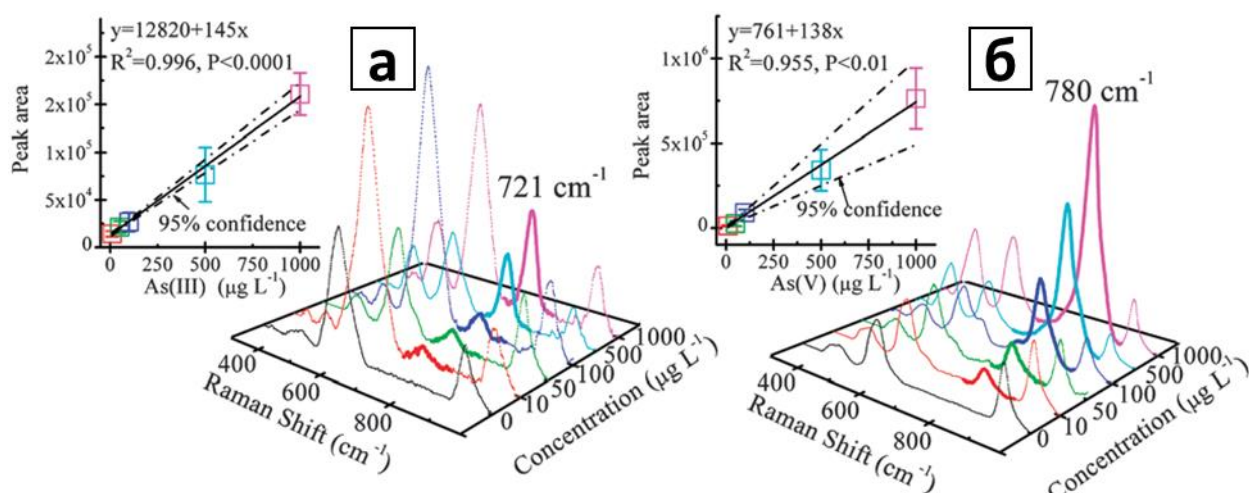


Рис. 41. Спектры ГКР: (а) As(III) и (б) As(V) при различных концентрациях 10, 50, 100, 500 и 1000 мг/л⁻¹. На вставках представлены калибровочные графики для As(III) и As(V), соответственно. Точки на графиках показаны со средними значениями стандартных отклонений спектров (количество спектров для каждой точки 25), снятых в произвольно выбранных точках на поверхности. [295]

Уран является представителем класса токсичных металлических ионов, обладающим радиоактивностью, который в основном присутствует в объектах окружающей среды в виде UO_2^{2+} . Данный металлический ион ввиду наличия связи $O=U=O$ можно определять спектроскопией ГКР, где из-за наличия симметричных валентных колебаний на спектрах присутствуют характерные полосы в районе 700 и 800 cm^{-1} [296-298]. Однако, получение хорошо воспроизводимых и интенсивных спектров ГКР при прямом определении радионуклидов урана (UO_2^{2+}) с высокой чувствительностью на коллоидных наночастицах благородных металлов не представляется возможным. Поэтому в целях дальнейшего повышения чувствительности и воспроизводимости ГКР-анализа производят модификацию металлической поверхности наночастиц различными функциональными группами и молекулами способными эффективно адсорбировать и селективно связывать целевые аналиты в непосредственной близости от металлической поверхности. Такие модифицированные ГКР-активные поверхности демонстрируют предел обнаружения ионов урана порядка $10^{-8} \sim 10^{-9}$ М. В качестве примеров можно привести модификацию коллоидных наночастиц серебра с 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом [297] или наночастиц золота с аминотетрафосфоновой

кислотой [298], которые способны образовывать стабильные межмолекулярные комплексы с ионами урана, что позволяет осуществлять их определение при достаточно низких концентрациях с хорошей воспроизводимостью.

В случае анализа сточных и поверхностных вод требуется возможность мультиплексного определения ионов металлов в одном образце. Для достижения этой цели требуется проводить функционализацию ГКР-активного субстрата путем пришивки достаточно сильного лиганда, который может одновременно связываться с различными металлическими ионами и являться эффективным молекулярным репортером способным генерировать различные характеристические спектральные сдвиги в спектрах ГКР. Так, в работе [299] показана перспективность использования комплексонометрических индикаторов 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола и эриохрома черного в мультиплексном определении ионов металлов, таких как Al^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} с помощью спектроскопии ГКР в сочетании с квантово-химическими расчетами характеризуемых колебательных спектров их хелатных комплексов.

Известен способ мультиплексного определения смеси металлических ионов Hg^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} на наностержнях золота, модифицированных ион-специфичными молекулами ДНК [300]. В основе механизма детектирования лежит способность определенного металлического иона селективно связываться с соответствующим аптамером, что приводит к изменению спектральных сигналов комбинационного рассеяния ион-специфичной молекулы ДНК в результате изменения конформации аптамера. С помощью данного оптического сенсора предел обнаружения смеси металлических ионов в образце составляет порядка 50 нМ. Несмотря на прогресс, достигнутый в данной области, существует ряд существенных проблем – это получение воспроизводимых и устойчивых ГКР-активных субстратов, ограниченное количество ионов металлов способных на специфическое связывание с биомолекулами ДНК, а также возможная денатурация биомолекул, что может привести к ложным результатам при анализе образцов.

Высококчувствительное определение фенольных соединений является важной задачей, так как они относятся к серьезному классу загрязнений окружающей среды - ксенобиотикам. Кроме того, фенольные соединения различного строения являются маркерами серьезных социально значимых заболеваний и расстройств – рака,

сердечно-сосудистых заболеваний, ряда когнитивных расстройств, болезней Альцгеймера и Паркинсона и т.д. [301, 302]. Современные инструментальные методы анализа не решают проблему определения данных соединений комплексно [303]. В то же время, следует отметить, что в литературных источниках имеется лишь небольшое количество работ по определению фенольных соединений методом спектроскопии ГКР, большая часть которых относится к определению нитропроизводных и аминопроизводных фенола. Это объясняется, в основном, отсутствием у фенольных соединений необходимых функциональных групп (тиольные, аминогруппы, карбоксильные группы, нитрогруппы), способных эффективно адсорбироваться на металлической поверхности наночастиц и обеспечивая тем самым реализацию механизма спектроскопии ГКР. Поэтому для большинства фенольных соединений необходимо использовать косвенные методы определения за счет использования приёма направленной функционализации металлической поверхности. В качестве примера можно привести работу [304], где наночастицы серебра, функционализированные гидрохлоридом цистеина, использовались для обнаружения пентахлорфенола с помощью портативного рамановского спектрометра.

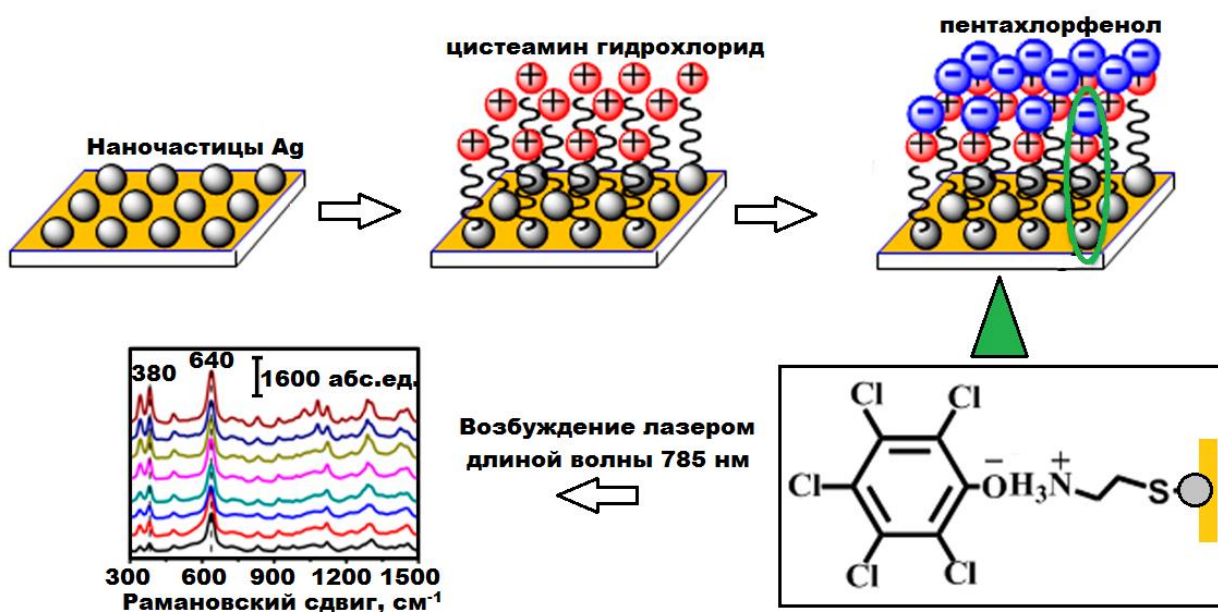


Рис. 42. Схематическое изображение механизма молекулярного зондирования пентахлорфенола на поверхности индикаторной системы с наночастицами серебра, модифицированных цистеамин гидрохлоридом. [304]

Механизм молекулярного зондирования на поверхности наночастиц серебра достаточно прост – гидрохлорид цистеамина, выбранный в качестве модификатора ГКР-активной подложки, имеет положительно заряженные NH_3^+ - группы, которые при нанесении раствора пентахлорфенола электростатически взаимодействуют с его ОН-группами (рис. 42). В индикаторной системе гидрохлорид цистеамина играет не только роль «концентратора» пентахлорфенола вблизи поверхности наночастиц серебра, но и выступает в качестве внутреннего стандарта для количественного определения с помощью спектроскопии ГКР. Данный подход к анализу позволяет количественно определять пентахлорфенол в интервале от 0,5 до 100 мкМ с пределом обнаружения 0,2 мкМ.

В то же время, несмотря на наличие уже достаточно большого количества различных перспективных аналитических приложений для спектроскопии ГКР, определение большинства загрязняющих веществ для экологического мониторинга окружающей среды методом спектроскопии ГКР сопряжено с рядом проблем: многие важные аналиты поглощают в УФ-области спектра (230 – 350 нм), что намного выше по энергии по сравнению с плазмонной полосой поглощения серебра и золота, а также имеют низкое сродство к металлической поверхности благородных металлов, что снижает эффективность усиления сигнала ГКР от аналитов. В результате в настоящее время эти ограничения не позволяют использовать существующие ГКР-активные материалы для селективного высокочувствительного анализа большинства загрязняющих веществ, таких как полиароматические гетероциклические серосодержащие углеводороды, большинство полиароматических углеводородов, а также фенольных соединений различного строения.

В связи с этим, разработка новых подходов к определению указанных классов аналитов и создание перспективных материалов с улучшенной селективностью, чувствительностью и точностью определения в спектроскопии ГКР является актуальной задачей современного материаловедения и химического анализа.

1.9. Комплексы с переносом заряда и их применение в спектроскопии ГКР

Сырая и фракционированная нефть содержит значительные количества низкомолекулярных сераорганических соединений и полиароматические гетероциклы на основе тиофена (дибензотиофен и его производные). Сера, входящая в тиофеновый фрагмент, обычно составляет 50 – 95 % от общего содержания серы в сырой нефти. До 70% серы в дизельном топливе приходится на долю дибензотиофена и его производных [251, 254]. Поэтому данные соединения являются маркерами продуктов нефтеперерабатывающей промышленности. Согласно требованиям технического регламента Таможенного союза к автомобильному топливу (Приложение 6), для снижения вредного воздействия на окружающую среду и здоровье человека содержание серы в нефтепродуктах с каждым годом все более жестко регламентируется. Введение строгих нормативов способствуют развитию наиболее эффективных методов переработки нефти [250]. Так, наибольший практический интерес представляет процесс окислительного обессеривания углеводородного сырья (рис. 43) [305].

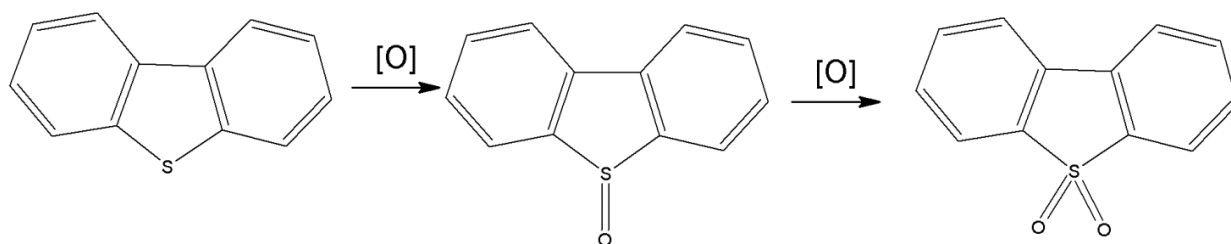


Рис. 43. Схема процесса окислительного обессеривания углеводородного сырья. [305]

Несмотря на глубокую переработку остаточное содержание ДБТ и его производных в топливе составляет порядка 10 – 50 мкг/г ($6,93 \cdot 10^{-5}$ – $2,31 \cdot 10^{-4}$ М), что требует пересмотра существующих и разработке новых более чувствительных и селективных способов определения ПАГСУ в углеводородном сырье и топливе (раздел 1.8).

Известно, что 4,6-диметилдибензотиофен способен выступать в роли π -донора в связи с его электрононасыщенной структурой [306, 307]. Данная способность позволяет ему образовывать стабильный межмолекулярный комплекс с переносом заряда (КПЗ) с подходящим π -акцептором. Отличительной чертой КПЗ

является появление новой полосы поглощения в видимой и ближней ИК-области, так называемой полосы Бенеша-Хильдебранда [308], связанной с переносом электрона с донора на акцептор. Образование подобных КПЗ можно также наблюдать при дисульфидном обмене в биологических системах [309].

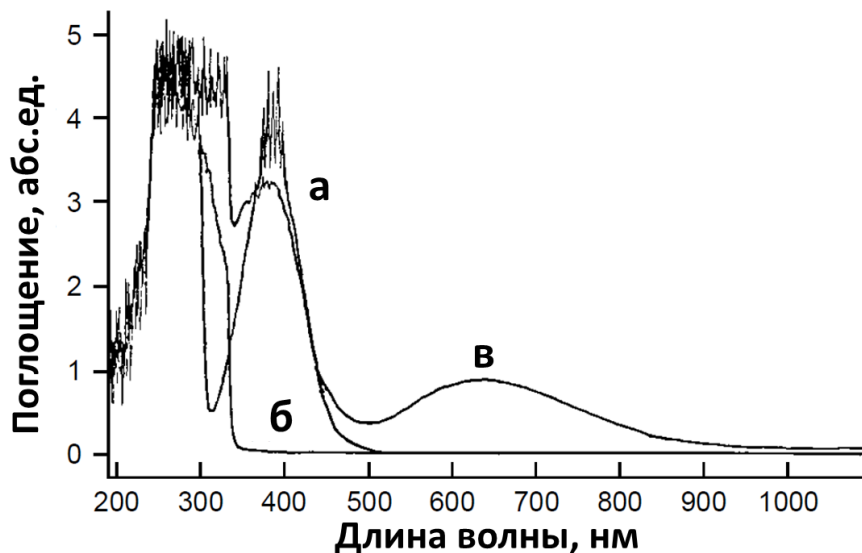


Рис. 44. Спектры поглощения: а – ДДХ, б – 4,6-ДМДБТ, в - донорно-акцепторный комплекс ДДХ с 4,6-ДМДБТ в хлороформе. [306]

Так в нашей работе [28] описано образование комплекса с переносом заряда дибензотиофена и 2,3-дихлоро-5,6-дицианобензохинона (рис. 44) в хлороформе с максимумом новой полосы поглощения в области 630 нм.

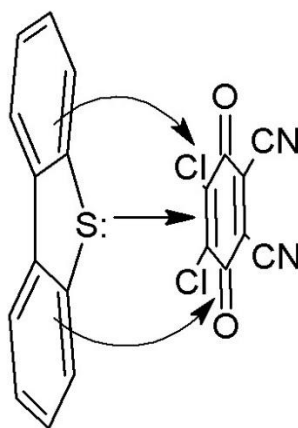


Рис. 45. Схема образования КПЗ (ДБТ+ДДХ) за счет наличия в структуре ДБТ неподеленной электронной пары атома серы и делокализованных электронов ароматических колец. [28]

Механизм образования КПЗ объясняется тем, что ДБТ за счет наличия в своей структуре неподеленной электронной пары атома серы и делокализованных электронов ароматических колец ведет себя как эффективный донор электронов по отношению к π -акцепторной системе (рис. 45). В результате такого переноса заряда от донора к акцептору формируется окрашенный КПЗ. В таких комплексах происходит перекрывание высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) донора и низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) акцептора [307]. Появление новой полосы поглощения в видимой области спектра решает, по крайней мере, частично, проблему низкой эффективности анализа таких аналитов в спектроскопии ГКР (раздел 1.8). Это означает, что появляется новая возможность перспективного внедрения данной методики для идентификации и определения загрязняющих веществ в виде комплексов с переносом заряда с помощью резонансных эффектов в спектроскопии ГКР, в результате возбуждения электронной системы КПЗ с помощью образующихся плазмонов на поверхности наноструктурированных материалов с наночастицами серебра или золота при использовании резонансного возбуждающего лазерного излучении [28].

1.10. Коммерческие оптические индикаторные системы на основе спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния и поверхностного плазмонного резонанса

В настоящее время оптические индикаторные системы достаточно часто используются в фармацевтической, пищевой, химической и других смежных отраслях промышленности в качестве специальной методики при изучении характеристик различных соединений, а также для контроля производственных процессов на предприятиях в химико-аналитических лабораториях. В частности, переход на современные технологии *lab – on – chip* (лаборатории на чипе) дал мощный толчок к развитию индикаторных технологий. Основным преимуществом индикаторных технологий перед традиционными подходами инструментального анализа (масс-спектрометрия, атомно-эмиссионная спектроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия, флуоресцентная спектроскопия, спектрофотометрия, хроматографические методы) является возможность проводить качественный и

количественный анализ в реальном времени с минимальной дополнительной пробоподготовкой анализируемого материала, высокой специфичностью и чувствительностью, экспрессностью, безопасностью в использовании и возможностью массового производства. Данные особенности позволяют использовать индикаторные технологии в областях, где требуется быстрое получение предварительной информации о химическом составе анализируемого объекта, в медицине, для оценки качества продуктов питания, в системах безопасности, в производстве, для экологического мониторинга окружающей среды. Эти возможности могут быть реализованы на практике с помощью спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) и спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса.

В оптических индикаторных системах, основанных на спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса, в качестве индикаторного элемента используется призма, основание которой покрыто металлической пленкой на основе наночастиц благородного металла. В наиболее часто используемой схеме (рис. 46) пучок монохроматического света проходит через призму и падает на тонкую металлическую пленку, находящуюся на ее основании, под углом, соответствующим наиболее эффективному возбуждению поверхностных плазмонов [310, 311].

Интенсивность отраженного света зависит от эффективности возбуждения поверхностных плазмонов и поэтому коррелирует с пространственным распределением показателя преломления вблизи поверхности металлической пленки. Метод анализа с помощью спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса основан на сравнении спектров рассеяния металлической пленки и металлической пленки с иммобилизованным аналитом на его поверхности. Взаимодействия с молекулами - аналитами приводят к изменению характеристик поверхностного плазмона, которые выражаются в изменении резонансного угла и показателя преломления в поверхностном слое (рис. 46) [312]. Этот метод дает возможность проводить непосредственное определение в реальном времени специфических биомолекулярных реакций типа рецептор-субстрат или проводить распознавание биомолекул [310, 313]. Данная металлическая пленка на основе наночастиц благородных металлов может быть определенным образом структурирована для повышения чувствительности за счет увеличения

электрического поля в результате когерентного взаимодействия электромагнитных полей при возбуждающем излучении [311, 314].

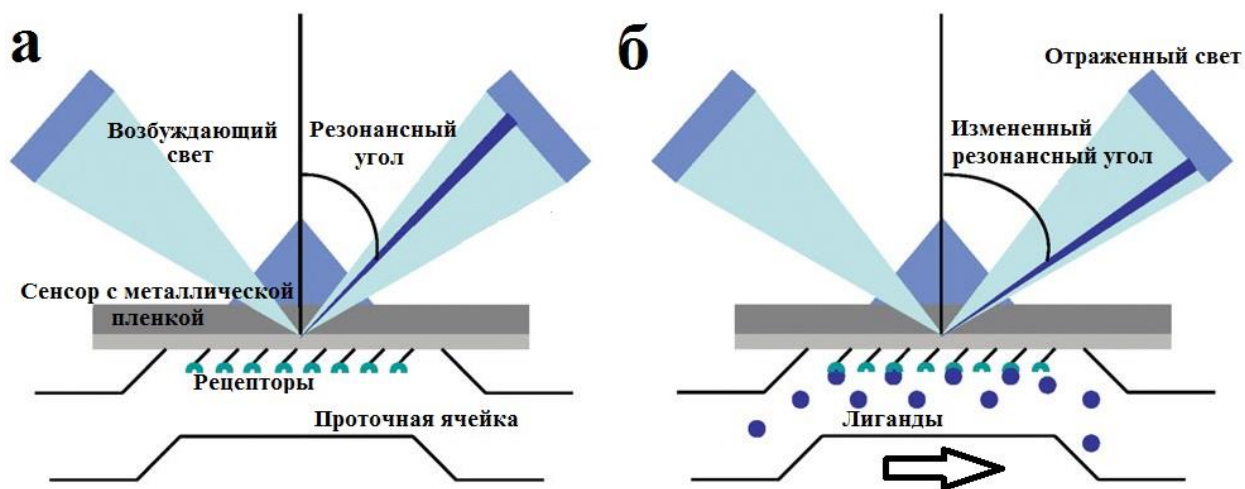


Рис. 46. Принципиальная призмная схема оптической индикаторной системы на основе спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса с проточной ячейкой для определения в реальном времени специфических биомолекулярных реакций типа рецептор-субстрат. [310]

На сегодняшний день методика проведения анализа с помощью ППР-чипов широко используется в коммерческих индикаторных системах торговых марок XanTec, Sofchip, Reichert, Sierra, Biacore, GWC Technologies Inc., GE Healthcare Life Sciences, Lumera, IBIS Technologies, SPRi-Array с чувствительностью от 1 до 100 нМ.

В то же время, всё активнее применяется спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния, которая становится одним из ключевых инструментов в биомедицинской диагностике и экологическом мониторинге окружающей среды. Широкое применение данной методики стало возможным благодаря появлению на коммерческом рынке современных лабораторных и портативных КР-спектрометров высокого разрешения (Bruker Optics, Renishaw, EnSpectr, Metrohm, JASCO и др.) для различных аналитических задач. В некоторых случаях спектроскопия ГКР незаменима, так как она дает возможность анализа сложных многокомпонентных смесей, а также определение в них веществ, близких по строению и свойствам, что делает её более привлекательной методикой по сравнению с ППР-диагностикой. Также важным преимуществом ГКР-диагностики является её высокая специфичность, так как колебательный спектр каждой молекулы индивидуален как «отпечатки пальцев» и с её помощью можно определять единичные молекулы без

дополнительной функционализации металлической поверхности оптической индикаторной системы.

В настоящее время существует достаточно большое количество коммерчески доступных оптических индикаторных систем на основе наночастиц благородных металлов для спектроскопии ГКР: Klarite, EnSpectr, HORIBA Scientific, Ocean Optics, Silmeco, AFBI и др. (Приложение 1)

В большинстве коммерчески доступных оптических индикаторных системах металлические наноструктурированные покрытия на основе наночастиц благородных металлов наносятся с помощью физических методов: магнетронным напылением металлов (оптические индикаторные системы ATOID «RANDA» и «MATO», Ocean Optics, AFBI sensor, EnSpectr, Q-SERS), испарением металлов в вакууме с последующей конденсацией паров на поверхности различной сложности и природы (HORIBA Scientific, Klarite, Silmeco), электронно-лучевой литографией путем травления металлической поверхности с помощью электронного луча, а также комбинацией данных методов. Нанесение металлического ГКР-активного слоя на поверхности с высокоразвитой микроструктурой (например, стеклянные и кремниевые подложки) позволяет создавать высокоактивные ГКР-интерфейсы со специфической морфологией для более эффективного усиления сигнала ГКР (Klarite, HORIBA Scientific, Silmeco) с коэффициентом усиления 10^4 - 10^8 . В результате изменения иерархической структуры поверхности происходит контролируемое изменение величины поверхностного плазмонного резонанса, например, для металлических наноструктур на основе серебра ППП находится в интервале 390 – 650 нм, для золотых наноструктур 510 – 800 нм. Недостатками существующих оптических индикаторных систем является их низкая устойчивость на воздухе (до 1 месяца для серебрянных наноструктур и до 3 месяцев на основе золота), что приводит к существенному снижению усиливающей способности сигнала ГКР со временем, а также достаточно высокая стоимость (от 65 – 100 USD за 3 шт. на основе серебра и 70 – 400 USD за 3 шт. на основе золота). Важно отметить, что существующие оптические индикаторные системы не способны осуществлять высокочувствительное определение большинства загрязняющих веществ, таких как полиароматические гетероциклические серосодержащие углеводороды, большинство полиароматических углеводородов, фенольных соединений

различного строения, ионов тяжелых металлов. Поэтому разработка новых перспективных функциональных материалов для создания индикаторных систем на основе спектроскопии ГКР является актуальной задачей современного материаловедения. Таким образом, несмотря на наличие достаточно большого числа коммерческих прототипов, направление, связанное с дальнейшей разработкой физико – химических принципов создания новых типов материалов для ГКР-анализа следовых количеств маркеров нефтепродуктов и других техногенных примесей, остается важным и востребованным с практической и фундаментальных точек зрения.

2. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературных данных однозначно свидетельствует о том, что спектроскопия ГКР представляет большой интерес для создания принципиально новых аналитических инструментов в экологическом мониторинге окружающей среды, так как она дает возможность анализа сложных многокомпонентных смесей, а также определение в них веществ, близких по строению и свойствам, в предельно низких концентрациях. Все эти возможности, в первую очередь, определяются разработкой новых нанокompозитных наноструктурированных материалов на основе благородных металлов с контролируемым положением полосы плазмонного резонанса, а также эффектами химического связывания и распознавания аналитов за счет химической модификации поверхности наночастиц и наноструктур.

В то же время, несмотря на наличие уже достаточно большого количества различных перспективных аналитических приложений для спектроскопии ГКР, определение большинства загрязняющих веществ методом ГКР сопряжено с рядом проблем: многие важные аналиты поглощают в УФ-области спектра, что намного выше по энергии по сравнению с плазмонной полосой поглощения серебра и золота, а также достаточно низкое сродство к металлической поверхности, что снижает эффективность усиления сигнала ГКР. В результате, в настоящее время эти ограничения не позволяют использовать существующие ГКР-активные материалы для селективного и высокочувствительного анализа. Перспективы перехода на современные технологии lab-on-chip (лаборатории на чипе) однозначно требуют создания доступных и масштабируемых планарных наноструктурированных материалов – нанокompозитных структур на основе благородных металлов, способных модулировать сигнал (усиливать интенсивность сигнала ГКР, изменять частоту ППР и т.д.), связанный с присутствием целевых анализируемых веществ.

С химической точки зрения, такой подход требует создание ГКР-активных поверхностей, объединяющие несколько важных возможностей для оптического анализа. Прежде всего – наличие металлических планарных наноструктурированных поверхностей на основе благородных металлов. Управляя их иерархической структурой и анизотропией формы можно будет варьировать полосы плазмонного резонанса в широких пределах от видимой до ближней инфракрасной области. При этом химическое модифицирование таких

нанокompозитных материалов призвано усилить чувствительность и селективность подобных активных элементов планарных оптических индикаторных систем за счет эффектов химического связывания, преконцентрирования и распознавания аналитов с помощью спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния.

Таким образом, для обеспечения практического использования планарных нанокompозитных материалов на основе благородных металлов целесообразно провести поиск эффективных методов их получения, в том числе разработку и сопоставление методик получения планарных наноструктурированных покрытий на подложках различной природы, а также исследование их физико-химических и функциональных характеристик. Также важным аспектом является, по всей видимости, создание многослойных структур для планарных оптических индикаторных систем – полимерных нанокompозитных материалов на основе благородных металлов с оценкой функциональных характеристик индикаторной системы и возможности использования комплексов с переносом заряда для химического связывания и распознавания аналитов с помощью спектроскопии ГКР.

В связи с этим, разработка новых перспективных функциональных материалов для создания индикаторных систем на основе спектроскопии ГКР является актуальной задачей современного материаловедения и химии твёрдого тела. В том числе, представляет большой интерес определение корреляции между составом, морфологией, структурой разработанных систем и их функциональными характеристиками. Решение данных задач позволит разработать новые подходы для экологического мониторинга и определения полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений, полиароматических углеводов, фенолов с использованием новых нанокompозитных материалов на основе благородных металлов с эффектами химического связывания и распознавания с помощью спектроскопии ГКР.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Исходные вещества и материалы

В настоящей работе для получения наноструктурированных материалов на основе НЧС использовали: нитрат серебра (AgNO_3 , $\geq 99\%$, Carl Roth, Германия), боргидрид натрия (NaBH_4 , $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), цитрат натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), поливинилпирролидон ($(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$, $M=40000$, Sigma-Aldrich), аскорбиновая кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), гидроксиламин гидрохлорид ($(\text{NH}_2\text{OH})\text{Cl}$, ХЧ, Химмед, Россия), перекись водорода (H_2O_2 , 10%, ХЧ, Россия) гидроксид натрия (NaOH , 0,1М, Merck, Германия), бифторид калия (KHF_2 , $\geq 97\%$, Sigma-Aldrich), водный раствор аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 10%, ОСЧ, Химмед, Россия), металлическая серебряная пластина (99.99%, Stanford Materials Corp., США), шприцевой фильтр Millex-LCR (размер пор 0.45 мкм, Millipore). Для приготовления водных растворов использовали деионизированную воду высокой чистоты Milli-Q (Millipore).

В качестве подложек из диэлектрического химически инертного материала использовались покровные стекла (24x24мм, 0.15мм, Deltalab, Испания), монокристаллические кремниевые пластины, листовая слюда, алюминиевая фольга.

Для получения и оценки возможностей использования комплексов с переносом заряда (КПЗ) для определения полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений, полиароматических углеводородов, фенолов в качестве π -акцепторных соединений использовали: 1,4-бензохинон ($\text{C}_6\text{H}_4(=\text{O})_2$, $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich); 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон ($\text{C}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$, 98%, Sigma-Aldrich); 7,7,8,8-тетрацианохинондиметан ($\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_4$, 98%, Sigma-Aldrich); 9,10-антрацендион ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$, 97%, Sigma-Aldrich); 2,7-динитро-9-флуоренон ($\text{C}_{13}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5$, 97%, Sigma-Aldrich). Растворы готовили путем растворения точных навесок в хлороформе, изооктане в зависимости от эксперимента.

Для исследования эффективности усиления ГКР-сигнала и метрологических характеристик при использовании полученной индикаторной системы для количественного определения объектов анализа в качестве аналитов использовали: краситель родамин 6Ж ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$, 99%, %, Sigma-Aldrich), краситель метиленовый синий ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$, 98%, Carl Roth, Германия), билирубин ($\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_6$, $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), фенол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), 2-нафтол

(C₁₀H₇OH, 98%, Sigma-Aldrich), 4-аминотиофенол (H₂NC₆H₄SH, 97%, Sigma-Aldrich), дибензотиофен (C₁₂H₈S, 98%, Sigma-Aldrich), 4,6-диметил-дибензотиофен (C₁₄H₁₂S, 97%, Sigma-Aldrich), дибензотиофен-сульфон (C₁₂H₈O₂S, 97%, Sigma-Aldrich), дибензотиофен-сульфоксид (C₁₂H₈OS, 97%, Santa Cruz Biotechnology, США). Растворы готовили с использованием деионизированной воды высокой чистоты Milli-Q (Millipore), изооктана (хч, Химмед, Россия), этанола (95% медицинский антисептический раствор, «Ферейн», Россия), толуола (хч, Химмед, Россия) в зависимости от эксперимента.

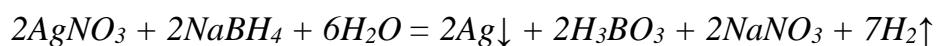
Для получения полимерных покрытий использовали: низкомолекулярный хитозан с молекулярной массой 150 кДа и степенью дезацетилирования 85 % (Sigma-Aldrich), уксусную кислоту (CH₃COOH, 1%, Химмед, Россия), поливинилпирролидон ((C₆H₉NO)_n, M=40000, Sigma-Aldrich), гидроксиэтилцеллюлозу (C₆H₁₀O₅, Natrosol, Германия), поливиниловый спирт (M=25000, степень гидролиза 88%, Sigma-Aldrich). Для приготовления водных растворов полимеров на основе поливинилпирролидона, поливинилового спирта, гидроксиэтилцеллюлозы использовали деионизированную воду высокой чистоты Milli-Q (Millipore).

3.2. Основные методы получения материалов

В настоящей работе проводили разработку новых подходов по получению материалов, с эффектами химического связывания, прекоцентрирования и распознавания аналитов с помощью спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния. Для этого был проведен поиск эффективных методов получения наноструктурированных материалов на основе НЧС, в том числе разработка и сопоставление методик получения планарных наноструктурированных покрытий на основе НЧС методом термического разложения капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I) и методом магнетронного напыления на подложки различной природы, а также создание многослойных структур для активных элементов планарных оптических индикаторных систем – полимерных нанокомпозитных материалов на основе серебра.

3.2.1. Получение коллоидных растворов наночастиц серебра путем восстановления раствора нитрата серебра боргидридом натрия

Проводили восстановление нитрата серебра боргидридом натрия в присутствии цитрата натрия с образованием коллоидных НЧС по реакции:



Для этого к 220 мл водного раствора, содержащего 0.11 мМ нитрата серебра ($AgNO_3$) и 2.05 мМ цитрата натрия ($Na_3C_5H_5O_7$), добавляли 6 мл 5 мМ водного раствора боргидрида натрия ($NaBH_4$) при перемешивании. Перемешивание останавливали через 30 мин. Полученный золь выдерживали в течение 5 ч при комнатной температуре. При синтезе варьировали температуру в пределах 4 – 90 °С и изменяли порядок смешения реагентов. [64] Оценку воспроизводимости метода синтеза НЧС осуществляли по величине среднего размера частиц с помощью измерения динамического рассеяния света (ДРС), ПЭМ микроскопии и по спектрам оптического поглощения после варьирования порядка смешения и способа добавления реагентов, а также температуры реакции.

3.2.2. Получение наночастиц серебра с помощью пиролиза аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I)

При получении НЧС пиролизом аэрозоля на первой стадии получали аммиачный комплекс серебра (I) с использованием 0,1М водного раствора гидроксида натрия, который добавляли по каплям в свежеприготовленный 0,01М водный раствор нитрата серебра до полного осаждения коричневого осадка – оксида серебра (I). Полученный осадок тщательно промывали деионизированной водой высокой чистоты и растворяли в двукратном молярном избытке 10% водным раствором аммиака. Затем прозрачный раствор аммиачного комплекса серебра (I) фильтровали через сменный шприцевой фильтр Millex-LCR (Millipore, размер пор 0,45 мкм). Далее с помощью ультразвукового небулайзера распыляли полученный раствор аммиачного комплекса серебра (I) (размер капель 1-5 микрон) в разогретую трубчатую печь до 600 – 800 °С. [200, 315]

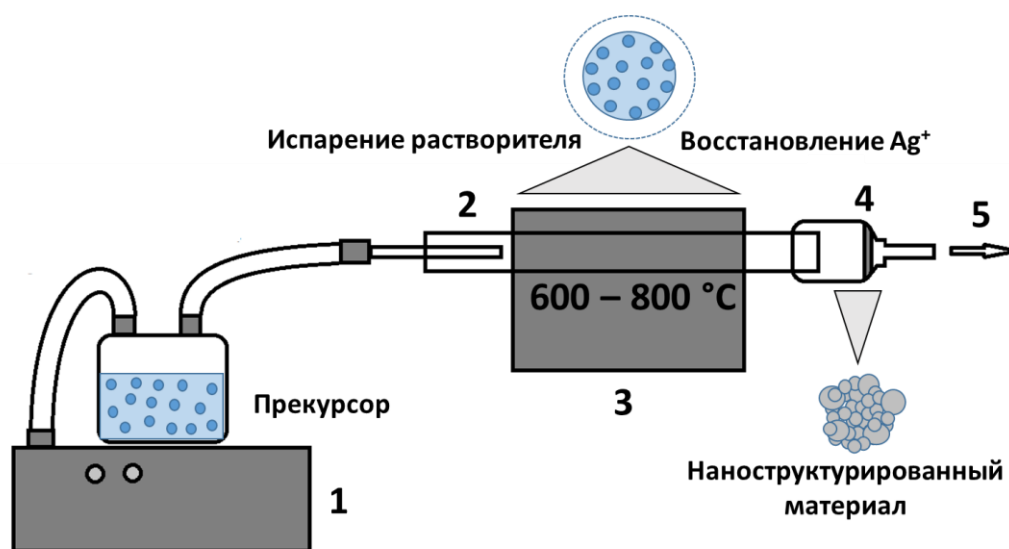


Рис. 47. Схематическое изображение синтеза НЧС с помощью метода пиролиза аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I) при температуре 600 – 800 °С: 1 – ультразвуковой небулайзер, 2 – кварцевая трубка, 3 – печь, 4 – фильтрационная вакуумная ловушка, 5 – водоструйный нанос.

Химический процесс получения НЧС с помощью пиролиза аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I) можно представить с помощью химических реакций [315]:



Полученные НЧС собирали на обратной стороне реактора с помощью фильтрационной вакуумной ловушки (рис. 47).

3.2.3. Получение консолидированных порошков наночастиц серебра с использованием традиционных восстанавливающих агентов

Для получения порошков НЧС в качестве источников ионов серебра использовали различные прекурсоры: нитрат серебра (I), оксид серебра (I), хлорид серебра (I), диаммиакат гидроксида серебра (I). В качестве восстанавливающих агентов использовали растворы пероксида водорода, аскорбиновой кислоты, боргидрида натрия, производных гидросиламина [64, 90, 102]. Полученные

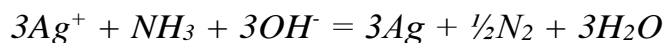
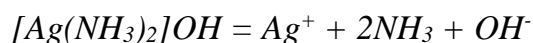
концентрированные коллоидные растворы НЧС центрифугировали и осадок тщательно промывали деионизированной водой высокой чистоты.

3.2.4. Оптимизация процедур получения шероховатых стеклянных подложек

Поверхности тонких стеклянных пластинок очищали с помощью водного раствора бикарбоната натрия, промывали деионизированной водой высокой чистоты (Milli-Q), затем стеклянные пластины погружали в 0,5М водный раствор гидроксида натрия и снова промывали деионизированной водой. Чистые и сухие стеклянные пластинки помещали в водный раствор 0,25М KHF_2 и выдерживали в течение 60 - 120 мин при температуре 80 °С с последующей тщательной промывкой деионизированной водой (Milli-Q) и сушкой при комнатной температуре. Обработанная поверхность имеет шероховатость порядка 1 – 10 микрон. [28]

3.2.5. Получение планарных наноструктурированных серебряных покрытий методом термического разложения капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I)

В соответствии с ранее разработанными подходами [317] получали аммиачный комплекс серебра (I), при этом использовали 0,1М водный раствор гидроксида натрия (Aldrich NaOH, деионизированная вода высокой чистоты, Milli-Q, Millipore) который добавляли по каплям в свежеприготовленный 0,01М водный раствор нитрата серебра до полного осаждения коричневого осадка – оксида серебра (I). Полученный осадок тщательно промывали деионизированной водой высокой чистоты и растворяли в двукратном молярном избытке 10% водным раствором аммиака (полученного из 25% водного раствора гидроксида аммония, ОСЧ). Затем прозрачный раствор аммиачного комплекса серебра фильтровали через сменный шприцевой фильтр Millex-LCR (Millipore, размер пор 0,45 мкм). Далее с помощью ультразвукового небулайзера распыляли полученный раствор аммиачного комплекса серебра (I) (размер капель 1-5 мкр) на разогретые до 280 – 300 °С чистые стеклянные пластинки варьируя время напыления от 30 секунд до 25 минут, таким образом, увеличивая толщину наноструктурированного серебряного покрытия, согласно реакции [12]:



3.2.6. Получение наноструктурированных серебряных покрытий методом магнетронного напыления

Наноструктурированные серебряные покрытия наносились на подложки из диэлектрического химически инертного материала (силикатное стекло, слюда, металлический кремний, алюминиевая фольга) путем магнетронного напыления металлического серебра (99.99%, Stanford Materials Corp., United States) при плотности тока 50 мА/см² до достижения различных значений (5 – 30 нм) толщины серебряного покрытия (Quorum Technologies Q150T Turbo-Pumped Sputter Coater, UK).

3.2.7. Приготовление растворов полимеров

Для приготовления раствора 0,5 мас.% низкомолекулярного хитозана (Sigma-Aldrich) с молекулярной массой 150 кДа и степенью дезацетилирования 85 % навеску 0,8 г хитозана растворяли в 40 мл 1 %-ой уксусной кислоте (ХЧ, Химмед, Россия) и полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение 5 – 6 ч до полного растворения полимера, величина рН полученного раствора составляла 3,0 – 3,5.

Для приготовления растворов 0,5 мас.% гидроксиэтилцеллюлозы (С₆Н₁₀О₅, Natrosol, Германия), поливинилпирролидона ((С₆Н₉НО)_п, М=40000, Sigma-Aldrich), поливинилового спирта (М=25000, степень гидролиза 88%, Sigma-Aldrich) навески полимеров 0,025 г растворяли в 5 мл деионизированной воды высокой чистоты Milli-Q (Millipore). Полученные растворы перемешивали на магнитной мешалке в течение 2 ч. до полного растворения полимера.

3.2.8. Получение многослойных структур для планарных оптических индикаторных систем

В качестве ГКР-активных материалов нами были выбраны наноструктурированные серебряные покрытия, полученные методом термического разложения капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I) на разогретые

стеклянные пластинки (280 – 300 °С) при химическом осаждении в течение 15 минут (раздел 3.2.5). Затем наносили 0,5 мас.% раствор полимера (раздел 3.2.7) объемом 10 мкл на полученные наноструктурированные серебряные покрытия площадью 5x5 мм². Полученные подложки помещали в сушильный шкаф и выдерживали при температуре 40 °С в течение 3 ч. Толщина полимерного слоя после высушивания составила порядка 2,5 – 3 мкм. На полученные ГКР-активные материалы наносили по 10 мкл раствора 5x10⁻³ М 2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохинона (ДДХ, 98% Sigma-Aldrich) в хлороформе (для определения ДБТ или алкилпроизводных ДБТ), либо 10 мкл раствора 5x10⁻⁴ М 7,7,8,8-тетрацианохинондиметана (ТЦНХ, 98% Sigma Aldrich) в хлороформе.

Дибензотиофен, диметилдибензотиофен, дибензотиофенсульфоксид, дибензотиофенсульфон растворяли в 5,0 мл изооктана с получением растворов с концентрациями 1x10⁻⁴ – 1x10⁻⁶ М, а затем наносили на поверхность полимерного нанокompозитного материала на основе НЧС (5x5 мм) непосредственно перед измерениями в количестве 10 мкл [216].

Последовательность нанесения слоев активных элементов оптических индикаторных систем: (1) наноструктурированное серебряное покрытие на подложке, (2) полимерное покрытие, (3) π-акцепторное соединение (ДДХ, ТЦНХ), (4) аналит-маркеры нефтепродуктов (ДБТ, 4,6-ДМДБТ, ДБТО, ДБТО₂).

Для оптимизации способа приготовления образца активного элемента оптической индикаторной системы нами были рассмотрены различные варианты получения КПЗ на наноструктурированном серебряном покрытии, полученного химическим способом (табл. 1).

Таблица 1. Способы нанесения КПЗ (ДБТ+ДДХ) на наноструктурированное серебряное покрытие.

Последовательность нанесения КПЗ (ДБТ+ДДХ) на планарное наноструктурированное серебряное покрытие, полученное термическим разложением аммиачного комплекса серебра при температуре 280 – 300 °С	
1	1. Серебряную подложку модифицировали 0,5 %-ым хитозаном
	2. На поверхность подложки наносили КПЗ, предварительно полученный в растворе
2	1. На серебряную подложку наносили раствор ДДХ и высушивали
	2. На ту же поверхность наносили раствор ДБТ
3	1. Серебряную подложку модифицировали 0,5 %-ым хитозаном
	2. На поверхность подложки наносили раствор ДДХ и высушивали
	3. На ту же поверхность наносили раствор ДБТ

3.3. Методы исследования материалов

3.3.1. Аналитические методы и используемое оборудование

Изображения образцов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) получали на микроскопе Carl Zeiss NVision 40 (Carl Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 0.5 – 10 кВ.

Анализ электронной дифракции и детальное исследование микроструктуры проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO 912 AB Omega с катодом LaB₆ с ускоряющим напряжением 100 кВ (Carl Zeiss, Германия). При съемке электронной дифракции длина камеры составляла 265 мм. Гистограммы распределения частиц по размерам получали путем измерения среднего диаметра частиц по ПЭМ-изображениям, где объем статистической выборки в каждом случае составлял $n > 200$ частиц.

Исследования планарных наноструктурированных покрытий проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме при помощи сканирующего зондового микроскопа NTEGRA Aura (НТ-МДТ, Россия) с использованием зондов NSC-15 (Mikromasch, Эстония) с резонансной частотой 265 – 470 кГц, жесткостью – 40 Н/м и радиусом кривизны наконечника 20 нм. Размеры области с которой получали изображение составляли 50 x 50 мкм (разрешение 256 x 256 точек) со скоростью сканирования 25 мкм/с. Повторное сканирование осуществляли с области размером 3 x 3 мкм (разрешение 256 x 256

точек) со скоростью 3 мкм/с. Обработка изображений была проведена с помощью программ Image Analysis 3.5 (НТ-МДТ, Россия).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku, Япония) с геометрией Брегга-Брентано с вращающимся анодом (излучение CuK_α , $\lambda_{\text{cp}} = 1,5406 \text{ \AA}$) и графитовым монохроматором. Регистрация велась в режиме непрерывного сканирования $\theta - 2\theta$ в интервале углов $2\theta = (2 - 80)^\circ$ при скорости движения детектора $2^\circ/\text{мин}$ и параметром усреднения 0.02° по шкале 2θ . Обработку полученных данных проводили с использованием стандартных пакетов программы WinXrow.

Исследования образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили с помощью спектрометра Kratos AXIS Ultra DLD (Великобритания). В качестве источника рентгеновского излучения использовалось монохроматическое излучение AlK_α ($h\nu = 1486,6 \text{ эВ}$). Энергии связи были откалиброваны относительно $\text{Ag}3d_{5/2}$ сигнала металлического серебра при энергии связи $368,2 \text{ эВ}$.

Термогравиметрический (ТГА) и дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили с использованием термоаналитической установки Netzsch STA 409 PC/PG (Netzsch, Германия) на воздухе в тиглях из оксида алюминия в температурном диапазоне $30 - 500^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Для получения спектров поглощения коллоидных растворов НЧС проводили исследования методом УФ-видимой спектроскопии с использованием спектрофотометров Lambda 35 и Lambda 950 (PerkinElmer, Англия). Измерения проводили в спектральном диапазоне $200 - 800 \text{ нм}$ с шагом сканирования 1 нм . Образцы помещали в кварцевые кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см . В качестве образца сравнения использовали деионизированную воду высокой чистоты Milli-Q (Millipore, Франция). Спектры планарных наноструктурированных покрытий регистрировали с помощью приставки зеркального отражения на спектрофотометре Lambda 950 (PerkinElmer, Англия) в спектральном диапазоне $200 - 800 \text{ нм}$ с шагом сканирования 1 нм .

Методом динамического светорассеяния (ДРС) с помощью анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Англия) получали кривые распределения частиц по размерам в коллоидных растворах. Измерения проводили при 25°C , в

качестве источника света использовали гелий-неоновый лазер длиной волны 632.8 нм, мощностью лазера – 4 мВт и диаметром пучка – 0.63 мм.

Полимерные покрытия и полимерные композитные материалы были исследованы методами люминесцентной спектроскопии с использованием люминесцентного спектрометра Perkin-Elmer LS-55 путем регистрации спектров в виде 3D-эмиссионной развертки при интервале длин волн возбуждения 500 – 650 нм и интервале длин волн люминесценции 500 – 750 нм.

Исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) проводили при помощи микроскопа InVia Reflex (Renishaw, Англия) в конфокальном режиме с использованием красного лазера (He / Ne, длина волны – 633 нм, 20 мВт) и зеленого лазера (Ar, длина волны – 514 нм, 20 мВт). Мощность фильтра нейтральной плотности 100% для спектров КР и 1-10% для спектров ГКР. Время накопления сигнала – 10-60 с. Юстировку прибора проводили с использованием монокристаллических пластин кремния в качестве стандарта.

3.3.2. Изучение процесса фотодегradации комплекса с переносом заряда при ГКР-анализе

Для изучения процесса фотодегradации полученных комплексов с переносом заряда, при определении дибензотиофена, его гомологов и окисленных форм, при возбуждающем лазерном излучении длиной волны 633 нм (20 мВт, 100%) с различной мощностью фильтра нейтральной плотности от 1 до 50 % и различным времени облучения от 1 до 60 секунд в спектроскопии ГКР. Для этого на наноструктурированное серебряное покрытие, модифицированное 0,5 мас.% раствором хитозана, площадью 5x5 мм² наносили π -акцепторное соединение объемом 10 мкл и высушивали его. Затем добавляли на полученный химически модифицированный нанокompозитный материал аликвоту целевого аналита объемом 10 мкл (раздел 3.2.8). ГКР-анализ проводили в одной точке поверхности нанокompозитного материала. С помощью программного пакета «OriginLab v.8.5» проводили вычитание базовой линии спектров ГКР, а также измеряли интенсивность характеристического фрагмента целевых аналитов в составе КПЗ с расчетом средне арифметических диапазонов отклонений (раздел 3.3.3).

3.3.3. Изучение метрологических характеристик оптической индикаторной системы

Для изучения воспроизводимости, чувствительности полученных результатов и установления факторов мешающего влияния матрицы на оптических индикаторных системах при определении ДБТ, его гомологов и окисленных форм в пределах регламентированных норм содержания этих соединений нами было предложено «правило аналитической серии». За аналитическую серию принимается совокупность измерений лабораторного показателя, выполненных в одних и тех же условиях без перенастройки прибора (КР-спектрометра) и калибровки индикаторной системы и, при которых характеристики индикаторной системы остаются стабильными, т.е. все измерения проводятся на одной партии полученных оптических индикаторных систем на основе спектроскопии ГКР (около 100 шт), где площадь элемента оптической индикаторной системы составляет $5 \times 5 \text{ мм}^2$, имеющих постоянные физико-химические и функциональные параметры. Таким образом вводится внешний калибровочный эталон, который нивелирует приборные особенности и особенности предыстории получения материала.

Приведенные ниже измерения аналитических сигналов и, соответственно, тестирование параметров оптических индикаторных систем проводили с использованием химически модифицированных полимерных нанокомпозитных материалов на основе серебра, подробное получение которых представлено в разделе 3.2.8. Для этого на полученные полимерные нанокомпозитные материалы наносили по 10 мкл раствора π -акцепторного соединения $5 \times 10^{-3} \text{ М}$ 2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохинона (ДДХ, 98% Sigma-Aldrich) в хлороформе (для определения ДБТ или алкилпроизводных ДБТ), либо 10 мкл раствора $5 \times 10^{-4} \text{ М}$ 7,7,8,8-тетрацианохинондиметана (ТЦНХ, 98% Sigma Aldrich) в хлороформе в зависимости от определяемых целевых аналитов. Аналиты (маркеры нефтехимических продуктов) из ряда соединений – дибензотиофен, 4,6-диметилдибензотиофен, дибензотиофен-сульфоксид, дибензотиофен-сульфон растворяли в 5,0 мл изооктана с получением растворов с концентрациями 10^{-4} - 10^{-6} М , а затем наносили на поверхность оптической индикаторной системы непосредственно перед измерениями в количестве 10 мкл (одна капля). Для изучения воспроизводимости

результатов для каждой концентрации целевого аналита (ДБТ, ДМДБТ, ДБТО) измеряли в различных точках поверхности оптической индикаторной системы не менее 10 спектров ГКР (рис. 48, а), которые затем обрабатывались с вычитанием базовой линии спектров с помощью программного пакета «OriginLab v.8.5». Затем была проведена оценка характеристических пиков целевых аналитов в составе КПЗ (рис. 48, б) в спектре ГКР путем аппроксимации пиков функцией Гаусса (рис. 48, в) и измерения интенсивности характеристических пиков с помощью математических модулей программного пакета, а также расчет средне арифметических диапазонов отклонений, полученных спектров ГКР (рис. 48, г).

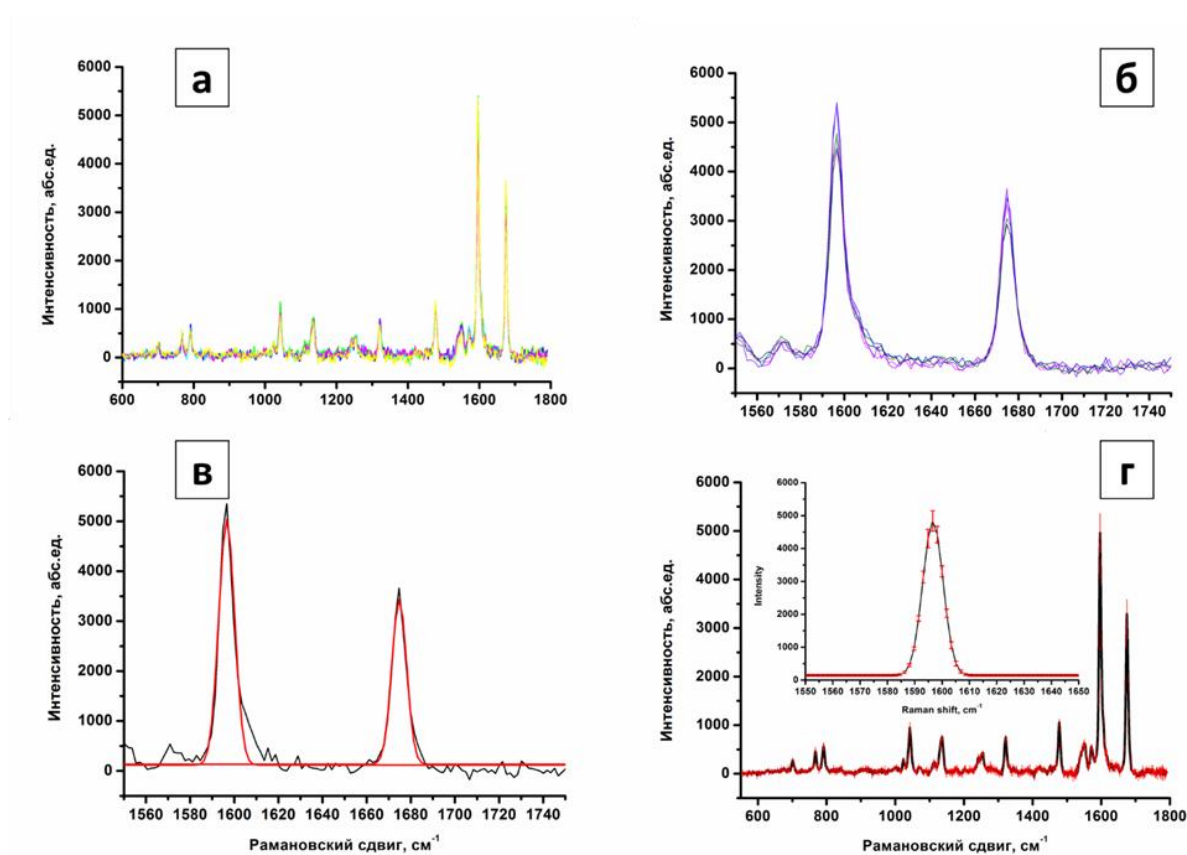


Рис. 48. Схематичное изображение последовательности обработки, полученных экспериментальных данных от оптической индикаторной системы для количественного определения объектов анализа.

Нами была проведена оценка мешающего влияния матрицы (определение ДБТ в сложных смесях анализируемой пробы) на интенсивность сигнала ГКР характеристического фрагмента молекулы ДБТ в составе КПЗ [ДДХ ($5 \times 10^{-3} \text{M}$) + ДБТ ($1 \times 10^{-4} \text{M}$)]. Для этого в качестве мешающей матрицы добавляли двукратный избыток по концентрации дибензотиофен-5-сульфоксида (ДБТО) или

дибензотиофен-5-сульфона (ДБТО₂) в жидкую анализируемую пробу, содержащую ДБТ в качестве целевого аналита. Спектры ГКР от анализируемой пробы были сняты в 10 различных точках поверхности оптической индикаторной системы, которые затем обрабатывались с вычитанием базовой линии спектров с помощью специального программного модуля. Затем была проведена оценка характеристических пиков целевых аналитов в спектре ГКР путем аппроксимации пиков функцией Гаусса, расчетом средне арифметических диапазонов отклонений, высоты и площади пиков с помощью математических модулей программного пакета «OriginLab v.8.5» (рис. 48).

3.3.4. Определение ДБТ и производных в топливе с помощью метода ГХ-МС

В целях демонстрации возможности использования методики определения ДБТ, его гомологов и окисленных форм в топливе с помощью спектроскопии ГКР, в пределах регламентированных норм содержания, сравнивали со стандартным анализом ГХ-МС по выбранным шести критериям (Приложение 7):

1. Диапазон определяемых концентраций (ДОК);
2. Предел обнаружения (ПО);
3. Чувствительность (k_s);
4. Воспроизводимость (Q);
5. Валидация, правильность или степень извлечения (R)
6. Время анализа (t).

Исследования методом ГХ-МС выполняли на газовом хроматографе с масс-селективным детектором модели «7890B GC System» – «5977A Mass Selective Detector» («Agilent Technologies», США). Условия проведения анализа: капиллярная колонка HP5-MS (5% Phenyl Methyl Silox, 30 м × 0.25 мм, толщина пленки фазы – 0.25 мкм), начальная температура термостата колонки – 50 °С (выдержка 1.26 мин), скорость увеличения температуры – 7.93 °С/мин, конечная температура термостата колонки – 320 °С (выдержка 10.09 мин); температура инжектора – 300 °С, автоматический режим ввода пробы, объем вводимой пробы – 1 мкл. Газ-носитель – гелий (ос.ч.), поток газа-носителя через колонку – 1.0 мл/мин. Масс-селективный детектор работал в режиме ионизации электронами (70 эВ), сканирование выполнялось в интервале от 40 до 300 Да, частота сканирования 50 Гц, обработка

масс-спектров проводилась на базе программного обеспечения MassHunter Workstation Version B.06.00 Build 6.0.633.10 SP 1.

3.3.5. Количественная оценка усиления сигнала комбинационного рассеяния

Для количественной оценки усиления сигнала комбинационного рассеяния был принят коэффициент усиления (КУ). Для расчета была использована формула:

$$КУ = \frac{I_{ГКР}}{I_{КР}} \cdot \frac{C_{КР}}{C_{ГКР}},$$

где $I_{ГКР}$, $I_{КР}$ – интенсивности полос в спектрах ГКР и КР, $C_{ГКР}$, $C_{КР}$ – концентрация вещества при измерении ГКР и КР, соответственно [45].

3.3.6. Оценка сорбционной способности нанесенного слоя хитозана с помощью термогравиметрического анализа

Для оценки сорбционной способности на планарные наноструктурированные серебряные покрытия, полученные термическим разложением капель аммиачного комплекса серебра (I) (раздел 3.2.5), площадью 5x5 мм² и одинаковой массой, наносили 0,5 мас.% раствор хитозана объемом 10 мкл. Полученные подложки помещали в сушильный шкаф и выдерживали при температуре 40 °С в течении 3 ч. Толщина полимерного слоя после высушивания составила 2,5 – 3 мкм. Затем для исследования сорбционных свойств полученного полимерного слоя одну подложку с пленкой хитозана помещали в раствор ДБТ в изооктане и выдерживали в течении 90 мин, а затем окунали данную подложку в чистый раствор изооктана чтобы удалить с поверхности полимерного слоя абсорбированный ДБТ, а на другую подложку с хитозановым слоем дозатором наносили аналогичный раствор ДБТ объемом 10 мкл и высушивали. Термический анализ полученных образцов осуществляли в интервале от 40 до 500 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин в атмосфере воздуха. В качестве стандартного (контрольного) образца, исследованного при аналогичных условиях термического анализа, был взят аналогичный образец с наноструктурированным серебряным покрытием и нанесенной при стандартных условиях пленкой хитозана.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Функциональные свойства разрабатываемых ГКР - активных материалов, как правило, определяются широким набором его морфологических и микроструктурных характеристик, которые не всегда однозначно могут быть количественно разделены на отдельные факторные группы, более того, лишь совокупность данных характеристик, зависящих от химической предыстории получения материала, предопределяет эффективность ГКР. Соответственно, выполнение работы и обсуждение результатов в данном разделе проводили в рамках подходов химии твёрдого тела, а именно, на основе (1) разработки методов получения нанокомпозитов на основе серебра, включая состав и структуру полимерного слоя, его химического модифицирования π -акцепторными соединениями и обеспечения доступа молекулярных аналитов к границе раздела полимер – металл, на которой реализуется эффект ГКР, (2) обобщенных характеристик морфологии и микроструктуры наноструктурированного металлического слоя в виде положения и интенсивности реализующихся мод плазмонного резонанса и (3) корреляции данного оптического отклика и основных функциональных характеристик нанокомпозита, к которым относятся чувствительность, специфичность и воспроизводимость определения молекулярных аналитов с использованием данного типа нанокомпозитов в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния.

Данная классическая корреляция «состав – структура – свойства» в условиях создания наноструктурированных материалов, реально рассчитанных на практическое использование для спектроскопии ГКР, которая невозможна по сути без комплексных материаловедческих изысканий, к сожалению, сталкивается с серьезной проблемой сложного, нелинейного, многопараметрического влияния особенностей морфологии и микроструктуры материала на конечные свойства. Лишь для очень простых, модельных систем, типа монодисперсных наночастиц с заданными размерами, формой и пространственным периодическим расположением можно с использованием *ab initio* принципов провести с достаточно высокой степенью точности расчет распределения локализованных плазмонов и оценить количественно влияние отдельных параметров структуры на коэффициенты

усиления сигнала комбинационного рассеяния. Как правило, такие корреляции не имеют глубокого фундаментального значения на практике и теряют всякий практический смысл, когда рассматриваются даже незначительно усложненные системы, например, обычно получаемые в эксперименте полидисперсные ансамбли наночастиц с хаотическим расположением в пространстве, что приводит к резкому повышению сложности описания плазмонных свойств системы. В случае формирования наиболее практически значимых иерархически структурированных плазмонных систем, иммобилизованных на границе раздела с анализируемой средой, в которых реализуются не только локализованные плазмоны, но и распространяющиеся по всей границе раздела контактирующих наночастиц плазмон – поляритоны, аппарат современной физики оказывается неспособным точно описать взаимосвязь микроструктуры и свойств с использованием лишь небольшого числа ключевых параметров.

Следует учесть, что явление ГКР носит локализованный характер, связанный как с резким (на 2 - 4 порядка величины) увеличением величины локального электромагнитного поля в небольших (1 – 10 нм) зазорах между наночастицами («горячие точки»), а также, напротив, с резким (экспоненциальным) падением интенсивности локального электромагнитного поля на расстояниях больше 10 – 15 нм от поверхности наночастицы. Кроме того, ориентация наночастиц по отношению к падающему плоско- или циркулярно – поляризованному возбуждающему лазерному излучению, форма наночастиц, включая анизотропию, определяющую дипольные и квадрупольные моды плазмонного резонанса и наличие острых углов в силу существования эффекта «громоотвода», являются дополнительными комплексными параметрами микроструктуры. Данные параметры, как известно, существенно влияют на конечные практически – значимые функциональные характеристики, однако они не могут быть определены строго количественно. В данных условиях выглядит достаточно бессмысленным поиск «главных» или «единственных» параметров микроструктуры материала, которые могли бы дать сколь либо значимые и физически осмысленные «количественные» корреляции микроструктуры и свойств. В то же время, является общепринятым, что такие сложные структуры могут иметь промежуточную измеряемую оптическую характеристику – спектры поглощения наноматериала в видимой области,

интегрально характеризующие возбуждение плазмонов в структуре. В силу высказанных соображений именно эта характеристика использовалась в работе в качестве основной «микроструктурной» характеристики, дополненной обычными микроструктурными исследованиями с помощью электронной микроскопии.

Следует также отметить, что кроме получения и исследования основного твердофазного материала – наноструктурированного металлического серебра в форме наночастиц и покрытий, определяющего, собственно, возникновение эффекта ГКР, в работе проводилась разработка дополнительного полимерного слоя с заданным составом, который являлся неотъемлемой частью активного элемента оптической индикаторной системы. Необходимость реализации данной важной части работы была связана с тем, что определяемыми аналитами, обуславливающими высокую практическую значимость и актуальность проведенных исследований, являлись гидрофобные соединения, определение которых в водных гидрозольных наночастицах не представляется возможным с использованием спектроскопии ГКР. В соответствии с этим, в работе был реализован поиск систем, которые можно было бы иммобилизовать на ГКР – активных элементах, обладающих практически значимыми коэффициентами усиления спектрального сигнала, высокой специфичностью и воспроизводимостью. Соответственно, для реализации данного поиска и выбора наиболее эффективных систем в работе последовательно рассмотрена эволюция оптических и функциональных характеристик наноматериалов в ряду гидрозольных – консолидированные порошки наночастиц – наноструктурированные покрытия на подложках – нанокомпозитные полимерсодержащие материалы на основе иерархически структурированных серебряных покрытий на подложке, а также последний тип материалов после модифицирования π -акцепторными соединениями. Указанное логически и физико – химически обоснованное усложнение системы привело к выбору именно последних указанных типов материалов в качестве наиболее перспективных ГКР – активных оптических индикаторных систем, обладающих наибольшей чувствительностью, специфичностью и воспроизводимостью определения целевых аналитов, в силу четко заданных функций как отдельных компонентов нанокомпозита, так и их нераздельной совокупности.

Таким образом, для получения оптических индикаторных систем в работе проведен сравнительный анализ существующих стандартных и разработана новых методик получения наноструктурированных материалов на основе серебра в соответствии со следующими практическими значимыми критериями отбора:

- методика должна обеспечивать усиление спектрального сигнала в $10^4 - 10^6$ раз, то есть способствовать высокой чувствительности активного элемента оптической индикаторной системы по отношению к заданным анализам, а также гарантировать большое соотношение сигнал/шум для усиленного спектра за счет минимизации процессов хемосорбции на развитой поверхности наноструктурированного материала побочных примесей, в том числе продуктов, интермедиатов и реагентов, используемых при получении наноматериала,
- методика должна обеспечивать высокую воспроизводимость получения сигнала ГКР без возникновения существенных изменений в структуре материала при проведении анализа (отсутствие агрегации, рекристаллизации частиц, химического взаимодействия с окружением и т.д.),
- полученный материал должен иметь высокую стабильность при контакте с воздушной атмосферой в процессе длительного хранения,
- должна существовать возможность химического модифицирования (п-акцепторными и другими соединениями) и химического связывания аналитов за счет перераспределения аналитов из анализируемой жидкой среды в слой полимерного материала и транспорта к границе раздела с наноструктурированным слоем серебра.

4.1. Гидрозоли и консолидированные порошки наночастиц серебра для спектроскопии ГКР

При рассмотрении традиционных методов получения НЧС проводили критическую оценку воспроизводимости, физико-химических свойств и функциональных характеристик, полученных наноматериалов. Методы получения НЧС включали восстановление раствора нитрата серебра боргидридом натрия и другими широко распространенными восстановителями (раздел 3.2.1, 3.2.3), а также ранее разработанный метод синтеза НЧС с помощью пиролиза аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I) при температуре $600 - 800$ °C (раздел 3.2.2). [315]

При варьировании условий синтеза НЧС показано, что боргидридный метод получения крайне чувствителен ко всем выбранным экспериментальным факторам, включая температуру, скорость добавления восстанавливающего агента и присутствие стабилизатора для контроля морфологии и размера наночастиц (табл. 2, Приложение 2).

Таблица 2. Данные динамического рассеяния света (ДРС) наночастиц серебра, полученных боргидридным восстановлением.

№	Условия получения наночастиц серебра	Средний размер наночастиц, нм
1	Комнатная температура, добавление NaBH_4 в раствор AgNO_3 с $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	27 ± 3
2	Нагревание раствора AgNO_3 (60°C), далее приливали раствор NaBH_4 и $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	72 ± 7
3	Нагревание раствора AgNO_3 (90°C), далее приливали раствор NaBH_4 и $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	109 ± 11
4	Комнатная температура, добавление раствора AgNO_3 с $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ в раствор NaBH_4	20 ± 2
5	Комнатная температура, добавляли по каплям раствор NaBH_4 в раствор AgNO_3	85 ± 9
6	Нагревание (60°C), добавляли по каплям NaBH_4 в раствор AgNO_3	236 ± 24
7	Резкое сливание раствора NaBH_4 и холодного раствора AgNO_3	64 ± 6
8	Резкое сливание раствора AgNO_3 и холодного раствора NaBH_4	24 ± 2

Из (табл. 2) видно, что при комнатной температуре и при охлаждении до 0°C цитрат натрия проявляет только стабилизирующие свойства и цитрат-анион не восстанавливает ионы металла. Стабилизирующее действие обусловлено тем, что в момент образования кластеры серебра взаимодействуют с цитрат-анионом и за счет появления слоя цитрат – ионов на поверхности кластеров происходит их объединение в более крупные агрегаты серебра по известному в литературе механизму конденсации [318] до достижения критического размера порядка 1 - 1,5 нм. Из литературных данных известно, что при достаточной концентрации цитрат-аниона ($\sim 1,5$ мМ) происходит наиболее эффективная стабилизация кластеров и их коагуляция практически невозможна [319]. При добавлении боргидрида натрия в

этот стабилизированный раствор с кластерами серебра за счет высокой реакционной способности боргидрида натрия происходит быстрое восстановление ионов серебра на поверхности кластеров, что делает невозможным их дальнейший рост. Средний размер частиц, полученных при резком сливании раствора NaBH_4 в раствор AgNO_3 стабилизированного $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ при комнатной температуре, составляет 27 ± 3 нм и 20 ± 2 нм при обратном порядке добавления реагентов, что подтверждает механизм о мгновенном восстановлении ионов серебра на поверхности кластеров, поверхностно стабилизированных цитрат - ионами. Уменьшение размера частиц при обратном порядке добавления реагентов, очевидно, связано наибольшим градиентом концентрации боргидрида натрия при ограниченном количестве центров роста наночастиц. Следует отметить, что при резком сливании раствора нитрата серебра в отсутствие стабилизирующего агента в холодный раствор боргидрида натрия полученные наночастицы серебра имеют средний размер 24 ± 2 нм, но с течением времени они оказываются неустойчивыми из-за дальнейшей агрегации и выпадения осадка вследствие разложения боргидрида натрия [320]. При нагревании раствора нитрата серебра до температуры 60 и 90 °С, в который добавляли цитрат натрия и боргидрид натрия, получались НЧС со средним размером частиц 72 ± 7 и 109 ± 11 нм, соответственно, которые с течением времени коагулировали и выпадали в осадок. Это объясняется несколькими факторами: во-первых, цитрат натрия при температуре реакции выше 45 °С играет роль восстанавливающего агента, а не стабилизатора [318], а во-вторых, при высоких температурах происходит достаточно быстрое разложение боргидрида натрия и за счет более быстрой диффузии происходит восстановление ионов серебра на поверхности с коалесцирующих кластеров серебра, что приводит в конечном итоге к росту частиц [319]. При добавлении по каплям раствора боргидрида натрия при комнатной температуре и нагревании 60 °С в отсутствие цитрата натрия в реакционной смеси средний размер наночастиц составил 85 ± 9 и 236 ± 24 нм, соответственно, что в 1,5 - 3 раза превышает средние размеры частиц, полученных при быстром сливании растворов в тех же условиях. Это обусловлено тем, что согласно механизма роста коллоидных наночастиц, описанного известной моделью ЛаМера-Дайнегера, число центров роста наночастиц в растворе задается в короткое время исходной стадии зародышеобразования при добавлении восстанавливающего агента, а затем остается

неизменным [321]. Таким образом, добавление по каплям – это образование ограниченного количества центров роста наночастиц со снятием небольшого пересыщения, остальные капли дают возможность срелаксировать пересыщению на уже образовавшихся затравках и их превращению в крупные частицы в силу того, что новые зародышевые центры не образуются, поскольку это требует большего пересыщения, которое снимается гетерогенно на существующих затравках [321].

Наночастицы серебра, стабилизированные цитратом натрия и полученные боргидридным восстановлением при охлаждении и при комнатной температуре, по данным ДРС (Приложение 2) характеризуются достаточно узким распределением по размерам 27 ± 3 нм и имеют полосу плазмонного резонанса (ППР) в области 390 – 420 нм (рис. 49).

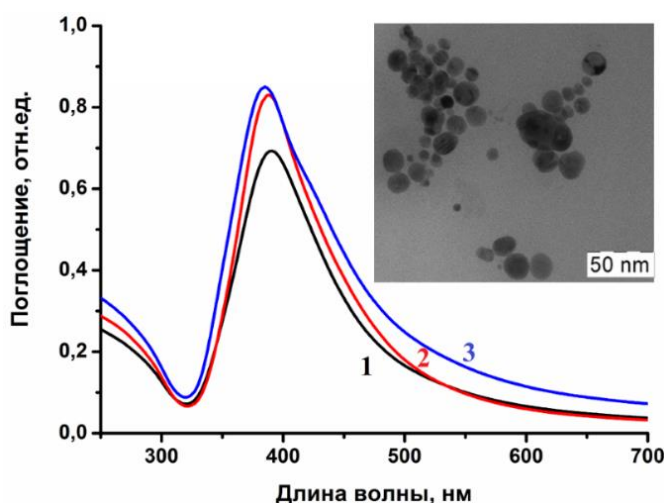


Рис. 49. Спектры поглощения коллоидных НЧС, полученных боргидридным восстановлением: 1 - в обычных условиях при добавлении NaBH_4 в раствор AgNO_3 с $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 2 - в обычных условиях, при добавлении раствора AgNO_3 с $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ в раствор NaBH_4 , 3 - при резком сливании раствора AgNO_3 в холодный раствор NaBH_4 без $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$.

На дифрактограмме (рис. 50) высушенного осадка коллоидных НЧС, полученных боргидридным восстановлением при комнатной температуре путем добавления NaBH_4 в раствор AgNO_3 с $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ содержатся рефлексы, подтверждающие наличие гранецентрированной кубической фазы серебра $Fm\bar{3}m$ [210].

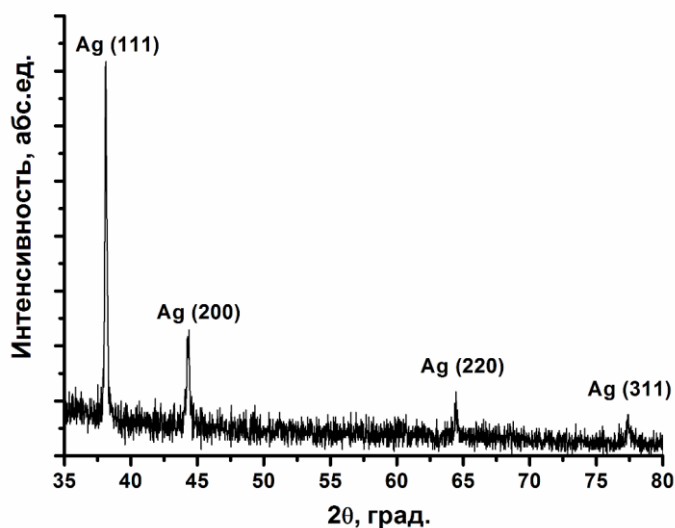


Рис. 50. Дифрактограмма высушенного осадка коллоидных НЧС, полученных боргидридным восстановлением при комнатной температуре, добавлением NaBH_4 в раствор AgNO_3 с $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$.

Для изучения ГКР-активности коллоидных НЧС, полученных боргидридным восстановлением, частицы наносили путем накапывания и высушивания на гладкую стеклянную поверхность (шероховатость $< 1\text{ мкм}$) и на шероховатую стеклянную поверхность (шероховатость $1 - 10\text{ мкм}$). В качестве модельного анализита использовали водный раствор красителя родамина 6Ж концентрацией $1 \times 10^{-8}\text{ М}$.

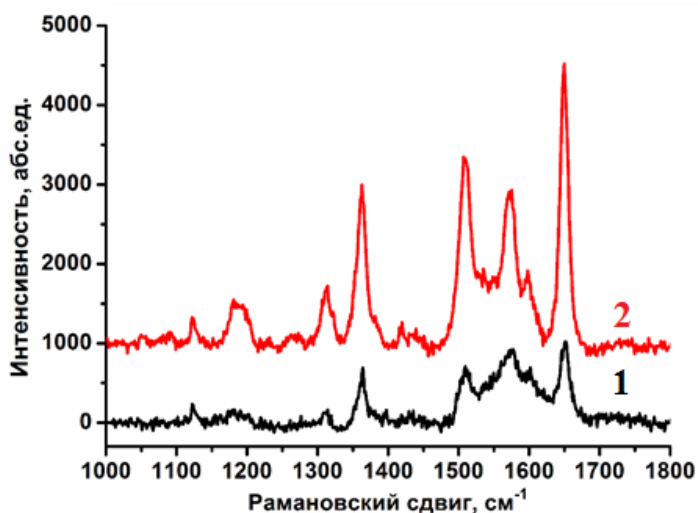


Рис. 51. Спектры ГКР родамина 6Ж (конц. $1 \times 10^{-8}\text{ М}$) на НЧС, полученных боргидридным восстановлением: 1 – на гладкой стеклянной подложке ($\text{КУ} = 10^4$ раз), 2 – на шероховатой стеклянной подложке ($\text{КУ} = 10^6$ раз). Возбуждающее излучение длиной волны 514 нм, мощность фильтра нейтральной плотности 10 %, время набора спектра 10 с, объектив 20х.

На планарной гладкой стеклянной подложке НЧС, полученные при комнатной температуре путем добавления NaBH_4 в раствор AgNO_3 стабилизированного цитратом натрия (средний размер наночастиц 27 нм), на примере модельного аналита родамина 6Ж показали свою ГКР-активность с КУ равным 10^4 раз (рис. 51, спектр 1). Наиболее значимое усиление было продемонстрировано при нанесении данных НЧС на шероховатую стеклянную подложку (рис. 51, спектр 2). Подложки с шероховатой микроструктурой (1 – 10 мкм) и высокоразвитой поверхностью подобной пористой структуре оказались наиболее эффективны при ГКР-анализе с КУ равным 10^6 раз. Данный факт можно объяснить тем, что шероховатая структура увеличивает площадь контакта и однородность пространственного распределения раствора аналита [322].

Полученные результаты не дают возможности рекомендовать использование данного метода для получения наноматериалов с воспроизводимыми свойствами из-за широкого варьирования функциональных характеристик наночастиц при незначительном изменении условий получения наночастиц.

Наноструктурированный материал в процессе пиролиза аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I) (раздел 3.2.2) формируется за счет испарения растворителя (воды) в восстановительной атмосфере, создающейся из-за высокой концентрации аммиака в аммиачном комплексе серебра, в результате чего реакция смещается в сторону восстановления ионов серебра с образованием НЧС и самосборкой агрегатов на их основе. По данным микроскопии РЭМ, полученные НЧС характеризуются широким распределением частиц по размерам в виде микросфер с образованием агрегатов неправильной формы (рис. 52).

Широкое распределение по размерам, возможно, обусловлено столкновением капель аэрозоля в горячей зоне трубчатой печи или консолидации полупродуктов разложения остаточными каплями раствора в этой же горячей зоне, в результате чего происходит образование агрегатов из микросфер, соединенных перемычками и перешейками (рис. 52), размером более 200 нм.

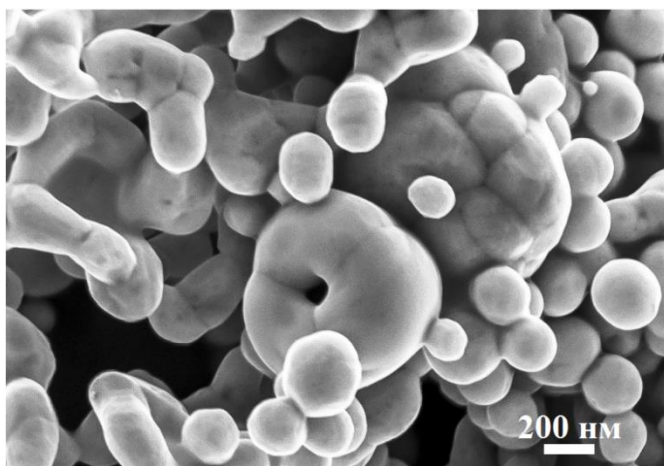


Рис. 52. Типичное изображение РЭМ НЧС, полученных пиролизом аэрозоля аммиачного комплекса серебра при температуре 600 – 800 °С.

Так, по данным динамического рассеяния света (рис. 53) агрегаты НЧС, полученные пиролизом аэрозоля аммиачного комплекса серебра, имеют достаточно широкое распределение частиц по размерам от 150 нм до 1,2 мкм со средним размером частиц ($d_{\text{ср}}$) равным 992 нм.

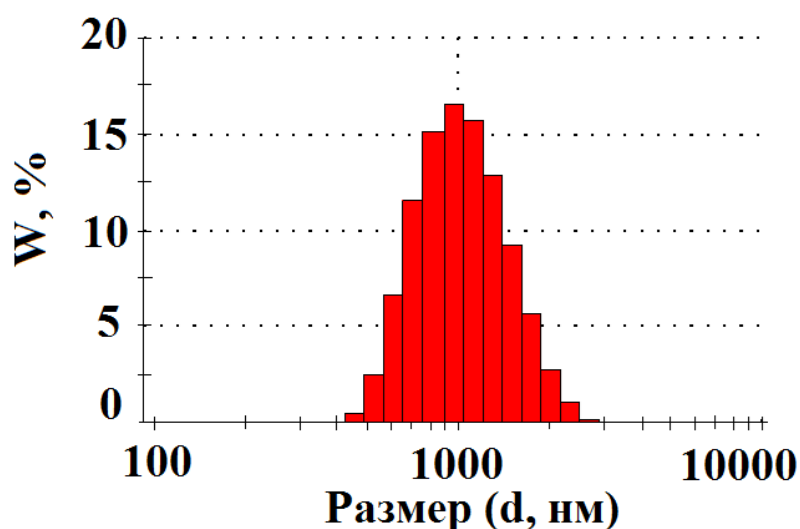


Рис. 53. Данные ДРС агрегатов НЧС, полученных пиролизом аэрозоля аммиачного комплекса серебра при температуре 600 – 800 °С, в растворе этанола.

На спектре диффузного отражения от НЧС (рис. 54), полученных пиролизом аэрозоля аммиачного комплекса серебра при температуре 600 – 800 °С, в растворе этанола наблюдается интенсивная и широкая полоса, смещенная в длинноволновую область, с максимумом поглощения 470 нм. Это обусловлено широким

распределением наночастиц по размерам (рис. 53) и довольно сложной морфологией (рис. 52).

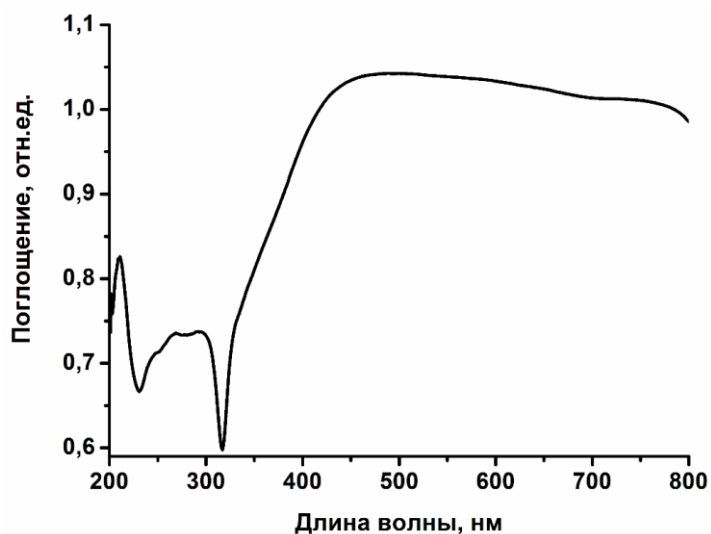


Рис. 54. Спектр диффузного отражения от НЧС, полученных пиролизом аэрозоля аммиачного комплекса серебра при температуре 600 – 800 °С.

Данные частицы из-за своих крупных размеров оказались менее ГКР-активны по сравнению НЧС, полученными боргидридным восстановлением (рис. 55). Коэффициент усиления составил 10^2 .

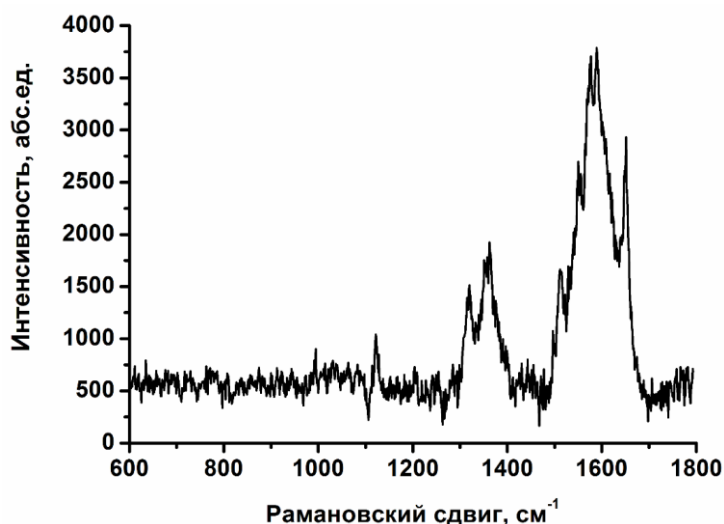


Рис. 55. Спектры ГКР родамина 6Ж (1×10^{-7} М) на НЧС, полученных пиролизом аэрозоля аммиачного комплекса при температуре 600 – 800 °С. Возбуждающее лазерное излучение длиной волны 514 нм (20 мВт – 100%), мощность фильтра нейтральной плотности 10 %, время набора спектра 10 с, объектив 20х.

При исследовании консолидированных порошков НЧС, как одного из примеров иммобилизированных на твердофазной подложке промежуточных материалов для спектроскопии ГКР, была выявлена серьезная проблема, которая существенно ограничила применение ряда реактивов для разработки лабораторной методики получения композитных наноматериалов на основе НЧС для спектроскопии ГКР. Данная проблема связана с высокой чувствительностью полученных ГКР – активных наноструктур к примесям, которые присутствовали в составе реагентов, образовались при хранении реагентов или в процессе самого синтеза. Высокая аффинность ансамбля НЧС с большой площадью поверхности и ненасыщенной координацией атомов / ионов серебра на поверхности таких НЧС, существование двойного электрического слоя, обуславливающего, в том числе, ненулевой зетта – потенциал НЧС в растворах электролитов (в том числе, при проведении химической реакции), приводят к эффективной хемосорбции примесей непосредственно при синтезе, к тому же, формирование агрегатной структуры (ансамблей) НЧС в концентрированных коллоидных растворах или при нанесении покрытий приводят, как известно, к возникновению «горячих точек» и, соответственно, к дальнейшему усилению собственных пиков примесей. Хемосорбция примесей в процессе синтеза блокирует в той или иной степени подвод молекул аналитов к поверхности НЧС и существенно уменьшает не только чувствительность, но и воспроизводимость анализа.

Как следует из (рис. 56), наиболее распространенные восстановители – аскорбиновая кислота, боргидрид натрия, пероксид водорода – создают высокий риск получения наноматериалов на основе серебра с неудовлетворительным фоном (холостым сигналом). В случае применения пероксида водорода в качестве восстановителя основной причиной возникновения фоновых пиков может служить использование стабилизаторов пероксида водорода, в качестве которых применяют не только комплексообразователи тяжелых металлов (полифосфаты), но и производные некоторых карбоновых кислот (в том числе салициловой кислоты), характерные колебания которых вносят вклад в наблюдаемый фоновый спектр (рис. 56, б).

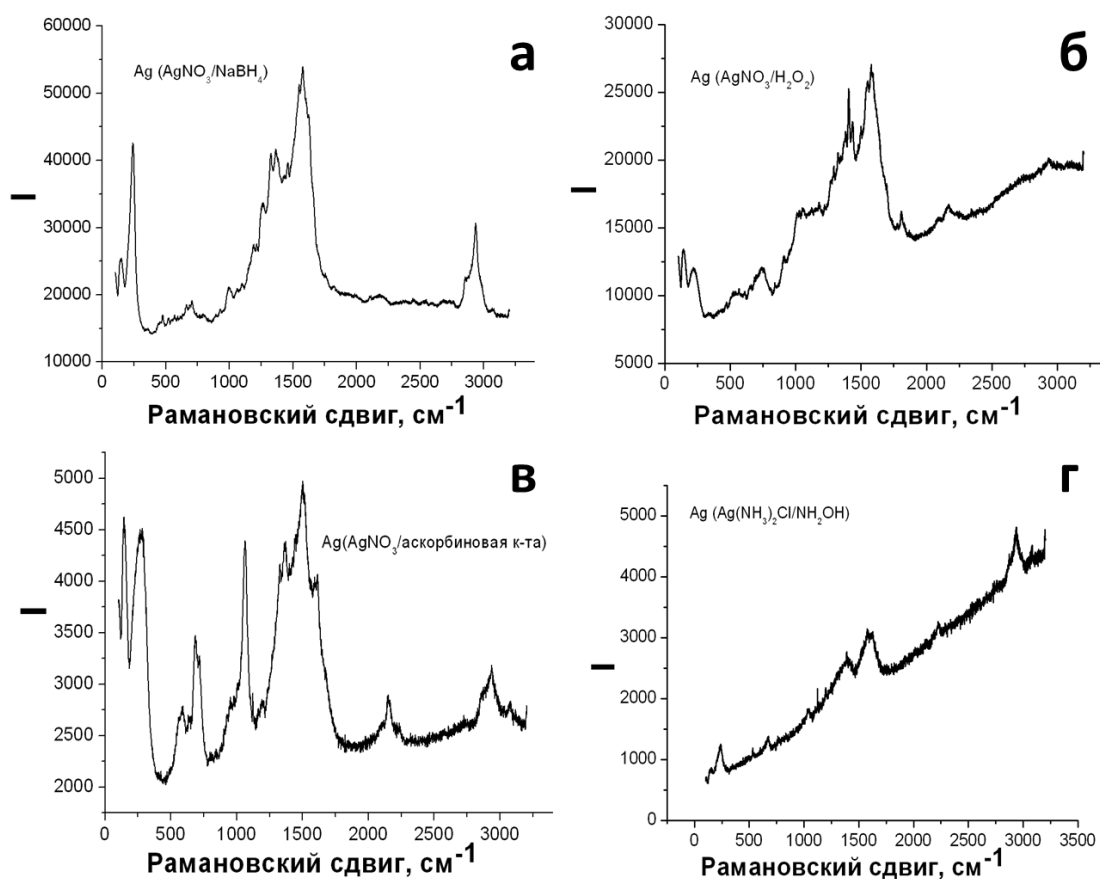


Рис. 56. Фоновые сигналы от консолидированных порошков НЧС с различной предысторией получения. (а) – восстановление нитрата серебра боргидридом натрия, (б) – реакция суспензии наночастиц оксида серебра (I) 10 % раствором пероксида водорода, (в) восстановление водного раствора нитрата серебра аскорбиновой кислотой (миллимолярные концентрации водных растворов), (г) – восстановление гидрохлористым гидроксиламином водного раствора диаммиаката хлорида серебра, полученного осаждением и отделением осадка хлорида серебра после реакции нитрата серебра с соляной кислотой. Все осадки консолидированных НЧС были многократно очищены путем центрифугирования и промывания деионизированной водой высокой степени очистки (MilliQ). Съемка поведилась при 5 % мощности возбуждающего лазерного излучения с длиной волны 514 нм (20 мВт – 100 %), время набора спектров 10 с.

Интенсивные фоновые пики в близкой области дает и восстановление аскорбиновой кислотой, которая сама по себе и продукты ее окисления могут достаточно прочно сорбироваться на поверхности серебра за счет гидроксильных групп. Использование боргидрида натрия, который подвергается достаточно

быстрой деградации на воздухе в присутствии влаги и диоксида углерода, дает подобный же эффект, а также приводит к возникновению интенсивного пика в районе 3000 см^{-1} , который может быть обусловлен возникновением в качестве продукта реакции ортоборной кислоты, для структуры которой характерно наличие водородных связей. Пики в области 1000 см^{-1} могут относиться к остаточным нитратным группам. Восстановление гидросиламином является наиболее эффективным с точки зрения получения консолидированных порошков наночастиц серебра, обеспечивая лишь незначительный фон. Пик в районе 1000 см^{-1} идентифицируется как остаточные нитратные группы, однако и их вклад невелик. Область в районе 3000 см^{-1} не содержит ярко выраженных пиков, в то же время, наиболее сильный пик в районе 240 см^{-1} свидетельствует о наличии наночастиц серебра. Типичный размер НЧС при использовании данного подхода $30 - 50\text{ нм}$. Фоновый сигнал на (рис. 56, г) менее интенсивный по сравнению с другими восстанавливающими агентами (рис. 56, а – в) в силу того, что в процессе синтеза не использовали производных аммиака и аминов, которые способны образовать на поверхности НЧС amino- и амидо – производные.

Таким образом, одной из основных проблем при разработке методик получения ГКР-активных материалов в виде консолидированных порошков НЧС является минимизация фоновых сигналов в широком спектральном диапазоне от самого материала при использовании возбуждающего излучения различных длин волн и при сохранении высоких коэффициентов усиления.

4.2. Получение планарных наноструктурированных серебряных покрытий методом магнетронного напыления и термическим разложением капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I)

В настоящее время является перспективным переход на современные технологии *lab – on – chip* (лаборатории на чипе), которые требуют создания планарных оптических материалов – нанокомпозитных структур на основе благородных металлов, способных модулировать сигнал (усиливать интенсивность сигнала комбинационного рассеяния, изменять частоту и т.д.) целевых анализируемых веществ, в области оптических частот $400 - 800\text{ нм}$.

В работе для получения планарных наноструктурированных серебряных покрытий использованы две основные стратегии синтеза, которые, в основном, включают в себя физические (магнетронное напыление) и химические (термического разложения капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I)) подходы; был также проведен сравнительный анализ полученных металлических покрытий.

Наноструктурированные серебряные покрытия наносились на подложки из диэлектрического химически инертного материала (стекло, слюда, кремний) путем магнетронного напыления металлического серебра до достижения толщины серебряного покрытия от 5 до 30 нм (раздел 3.2.6.). Тем самым получались металлические покрытия с отдельными кластерами серебра, агрегатами и сплошной серебряной поверхностью, которые обладают специфическими морфологическими и микроструктурными особенностями, а также различием в оптических свойствах и ГКР-активности (рис. 57, рис. 60).

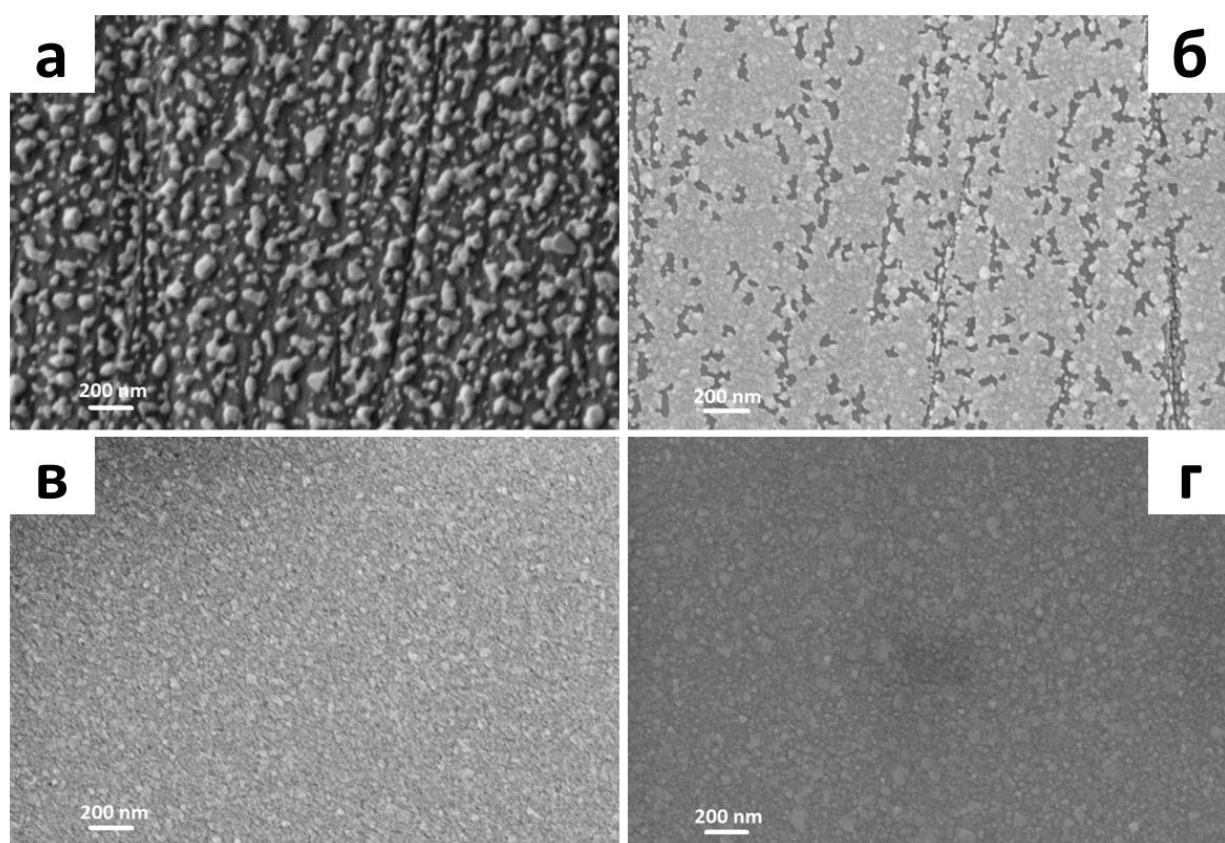


Рис. 57. Изображения РЭМ наноструктурированных серебряных покрытий, полученных методом магнетронного напыления серебра на подложках различной природы: а и б – кремний, толщина слоя серебра 5 и 10 нм, соответственно; в и г – слюда, толщина слоя серебра 5 и 10 нм, соответственно.

На (рис. 57) представлены примеры влияния природы подложки на морфологию получаемых планарных наноструктурированных серебряных покрытий при магнетронном напылении серебра. Выявлено, что при малых толщинах нанесения (5 – 10 нм) серебра, на подложке металлического кремния (рис. 57, а б) видны одиночные кластеры серебра размером менее 20 нм, которые объединяются в растущие цепи.

При нанесении металлического серебра толщиной слоя 5 – 10 нм на поверхность слюды наблюдается более плотный слой из кластеров серебра с небольшим количеством свободных положений на поверхности подложки (рис. 57 - в, г). Аналогичные особенности в формировании микроструктуры наблюдаются и при магнетронном напылении серебра на стеклянную подложку (рис. 58).

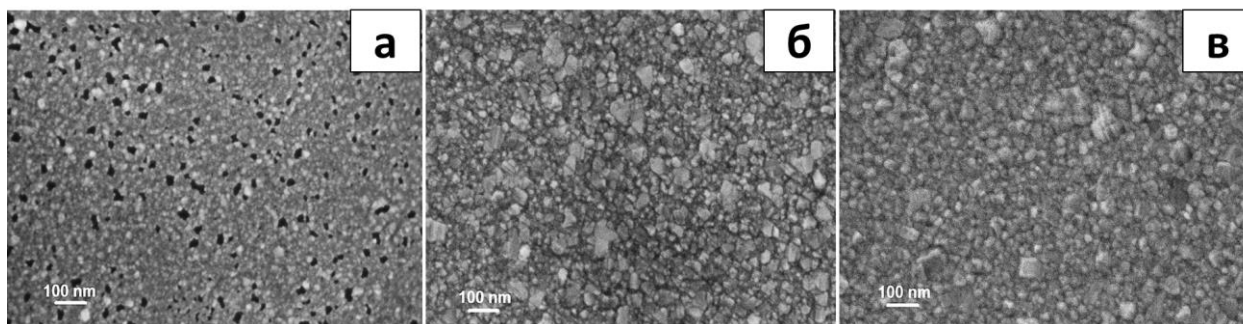


Рис. 58. Изображения РЭМ образцов (а, б, в), полученных магнетронным напылением серебра на стеклянную подложку с толщиной слоя: 5, 10, 30 нм, соответственно.

Данный факт может быть связан с высокими адгезионными свойствами кислородсодержащих поверхностей (стекло, слюда) к металлическому серебру из-за взаимодействия O^{2-} и Ag^+ , ввиду того, что поверхность кремния была предварительно очищена с помощью плавиковой кислоты, что привело к более слабому средству металлического серебра с поверхностью кремния [326, 327]. Следует отметить, что при магнетронном напылении серебра толщиной слоя более 20 нм происходит формирование сплошного покрытия в виде металлического серебряного зеркала и нивелирование влияния природы подложки (рис. 59).

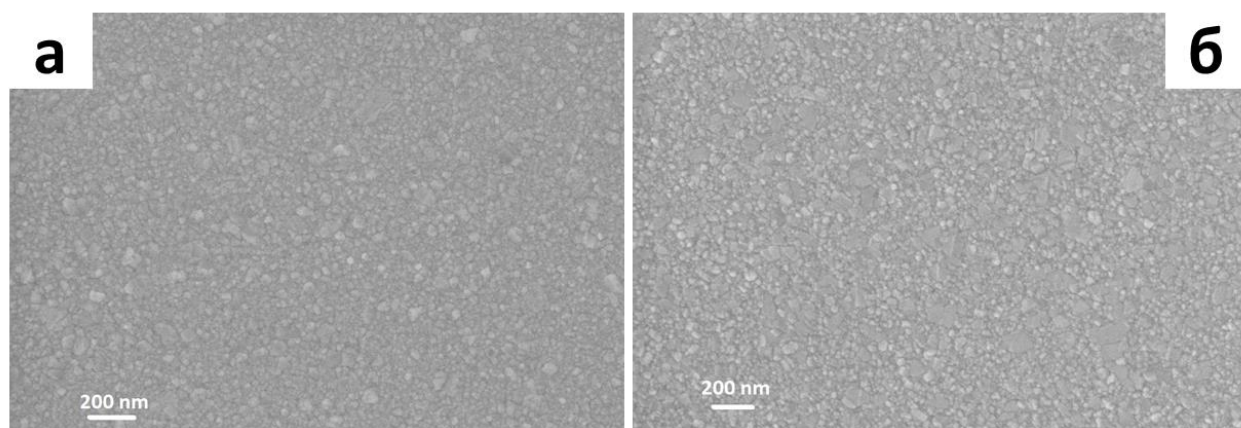


Рис. 59. Изображения РЭМ наноструктурированных серебряных покрытий, полученных методом магнетронного напыления серебра на подложках различной природы: а – кремниевая пластина, толщина слоя серебра 30 нм; б – пластина слюды, толщина слоя серебра 30 нм.

Изучено влияние варьирования толщины наноструктурированного серебра, полученного методом магнетронного напыления, на оптические свойства и ГКР-активность получаемых материалов (рис. 60). Так, на спектрах зеркального отражения серебряных покрытий на кремнии имеются два минимума полосы ППР – при 390 – 430 нм и 470 – 490 нм. С увеличением толщины слоя серебра на поверхности подложки наблюдается bathochromic сдвиг двух минимумов полос ППР и дополнительно можно говорить о высокой отражающей способности серебряного слоя. Данный факт можно объяснить увеличением физических размеров агрегатов серебра с образованием сплошного серебряного покрытия из-за высокой поверхностной плотности распределения агрегатов серебра по подложке [52]. Аналогичным образом происходит изменение оптических свойств в случае использования в качестве подложки слюды.

Исследование ГКР-активности полученных планарных наноструктурированных серебряных покрытий показывает, что кластеры и агрегаты серебра проявляют большую эффективность усиления сигнала ГКР, чем сплошное серебряное покрытие.

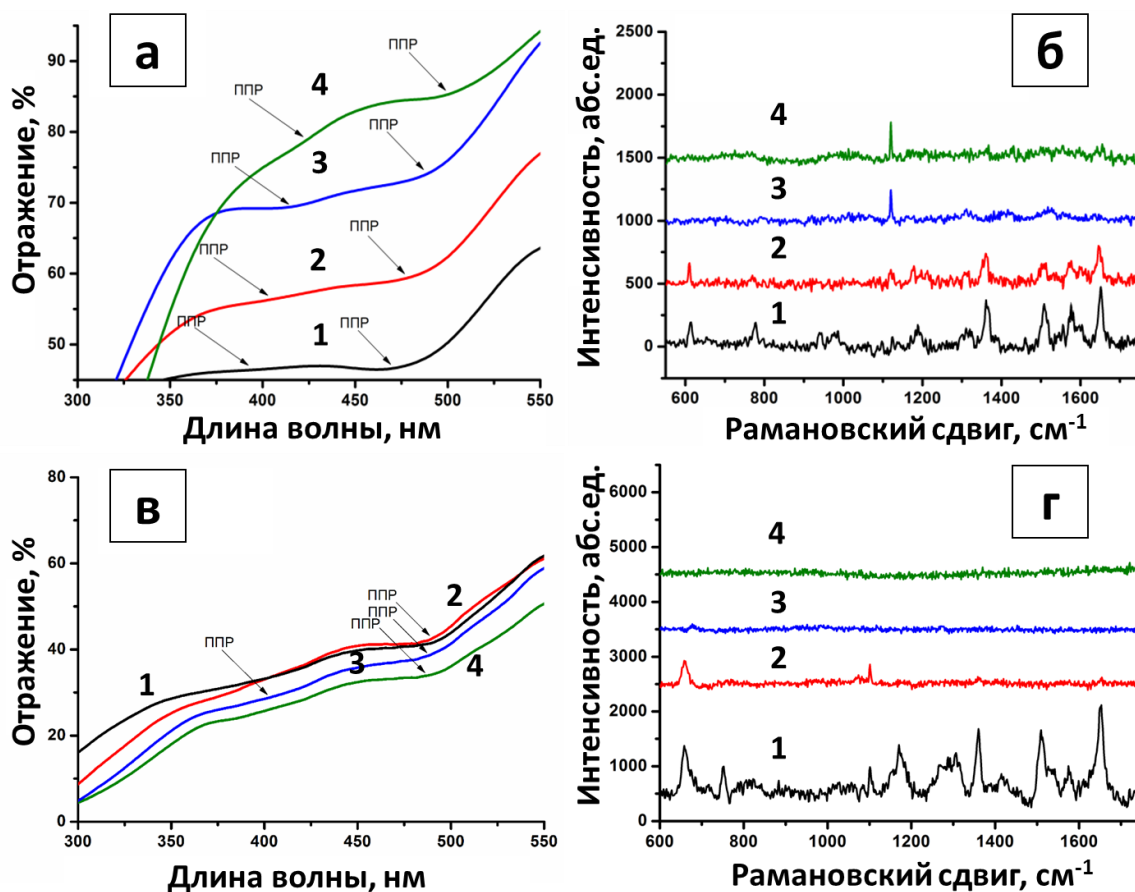


Рис. 60. а) Спектры зеркального отражения (ЗО) серебряных покрытий на кремнии: 1, 2, 3, 4 – толщина слоя серебра 5, 10, 20, 30 нм, соответственно. б) Спектры ГКР модельного анализата родамина 6Ж концентрацией 1×10^{-8} М на серебряном покрытии нанесенным на кремний: 1, 2, 3, 4 – толщина слоя серебра 5, 10, 20, 30 нм, соответственно. в) Спектры ЗО серебряных покрытий на слюде: 1, 2, 3, 4 – толщина слоя серебра 5, 10, 20, 30 нм, соответственно. г) Спектры ГКР модельного анализата родамина 6Ж концентрацией 1×10^{-8} М на серебряном покрытии нанесенным на слюду: 1, 2, 3, 4 – толщина слоя серебра 5, 10, 20, 30 нм, соответственно. Съемка спектров ГКР проводилась при 10% мощности возбуждающего лазерного излучения с длиной волны 514 нм (20мВт – 100 %), время набора спектров 30 с.

Из (рис. 60) видно, что с увеличением толщины серебряного покрытия свыше 10 нм происходит нивелирование ГКР-активности покрытий из-за формирования сплошного серебряного зеркального слоя. Коэффициент усиления таких планарных наноструктурированных серебряных покрытий на примере модельного анализата

водного раствора красителя родамина 6Ж концентрацией 1×10^{-8} М составил около 10^4 раз.

Для образцов, полученных с помощью химического подхода, термическое разложение капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I) происходит при 280 – 300 °С (раздел 3.2.5). Микроструктура химически осажденных образцов показывает, что все они состоят из перекрывающихся серебряных колец сложной морфологии (рис. 61), возникающей в результате разложения капель микронного размера в виде ультразвукового «тумана» аммиачного комплекса серебра (I), образованного с помощью ультразвукового небулайзера. Таким образом, в результате образуется покрытие из пересекающихся серебряных колец различного диаметра от 30 – 100 мкм. Исходные диаметры серебряных колец в несколько раз больше ожидаемого размера 1 – 10 мкм падающих капелек ультразвукового тумана раствора аммиачного комплекса серебра (I). Данный факт говорит о боковом распространении капиллярного потока при высыхании капли от центра капли к её границам. Испарение растворителя увеличивает концентрацию аммиачного комплекса серебра (I), а затем происходит образование металлического серебра на границах колец, которые состоят из пористых кластеров наночастиц серебра. Толщина стенок колец обычно находится в пределах 1 – 3 мкм, а остальное пространство внутри колец состоит из отдельно находящихся друг от друга кластеров серебра, постепенно увеличивающихся в размерах от 10 – 20 нм в центре колец и около 100 нм в окрестностях стенок колец (рис. 61, г, д, е – вставки). Большинство серебряных колец образуют группы или длинные цепочки, равномерно покрывая поверхность подложки пересекающимися серебряными кольцами (рис. 61, б, д). В конечном итоге, при достаточно долгом времени химического осаждения происходит формирование значительного количества пересекающихся серебряных колец (рис. 61, е), что приводит к образованию пористых слоев кластеров серебра (рис. 61, в, е) толщиной около 280 – 370 нм. Более подробные изображения оптической электронной микроскопии при формировании микроструктуры в различный момент времени от 30 сек. до 25 мин наноструктурированных серебряных покрытий, полученных химическим осаждением, представлены в Приложении 3.

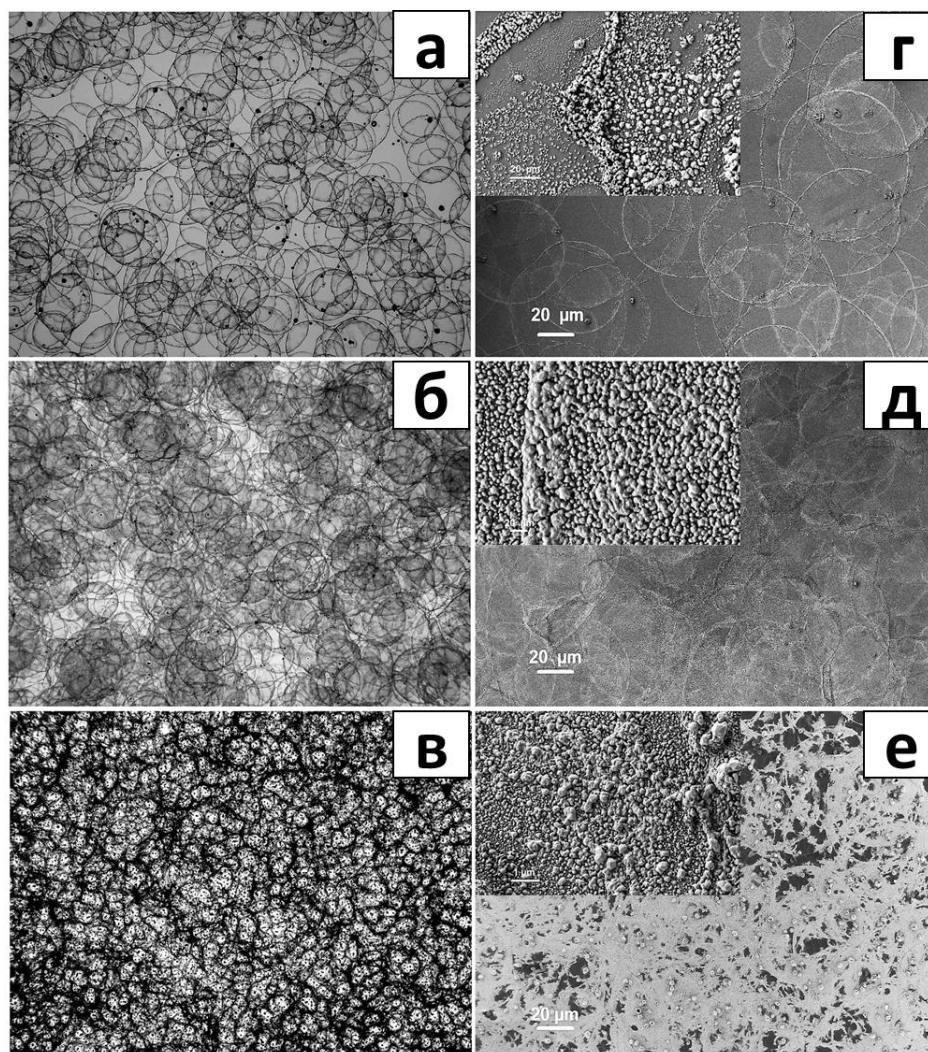


Рис. 61. Оптические изображения образцов (а, б, в), полученных методом термического разложения капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I) при 280 – 300 °С, в различный момент времени: 1,5, 5 и 20 мин, соответственно. Изображения РЭМ образцов (г, д, е), полученных методом термического разложения капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I), в различный момент времени: 1,5, 5 и 20 мин, соответственно.

Для получения планарных наноструктурированных серебряных покрытий с наиболее развитой поверхностью, используя два различных подхода к синтезу наноструктур, нами были получены серебряные покрытия, нанесенные на шероховатые (1 – 10 мкм) стеклянные подложки (рис. 62). Такая высокоразвитая поверхность предотвращает агрегацию наночастиц и их рекристаллизацию, а

пористая шероховатая структура увеличивает площадь контакта и однородность пространственного распределения раствора аналита [322].

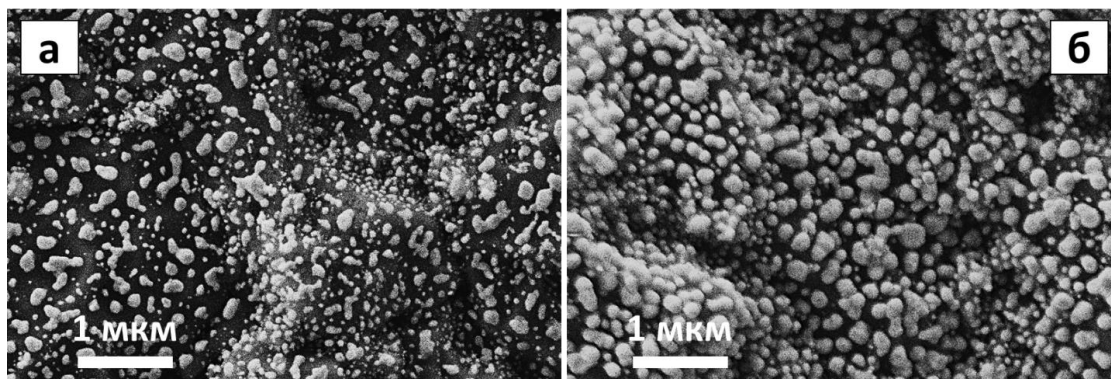


Рис. 62. Изображение РЭМ наноструктурированных серебряных покрытий на травленной стеклянной поверхности, полученных: а – магнетронным напылением, слой 10 нм; б – методом термического разложения капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I), время химического осаждения 10 мин.

Планарные наноструктурированные серебряные покрытия, полученные двумя различными подходами, содержат чистое металлическое серебро с гранецентрированной кубической решеткой ($Fm\bar{3}m$) без примесных фаз (рис. 63).

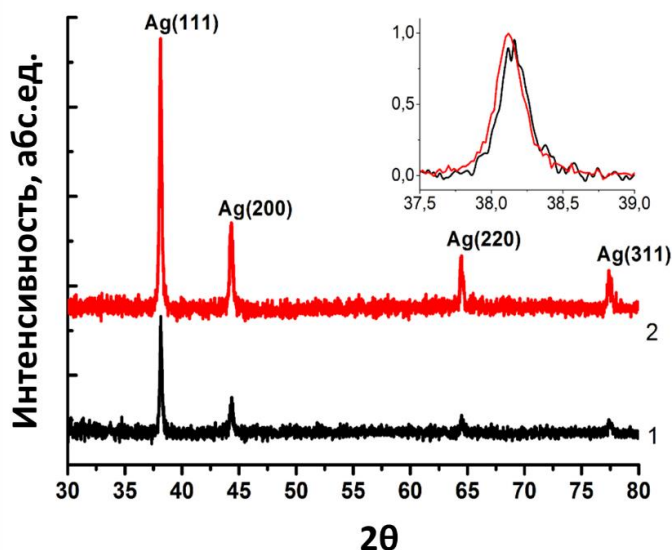


Рис. 63. Дифрактограммы планарных наноструктурированных серебряных покрытий (толщина слоя 10 нм), полученных: 1 – магнетронным напылением, 2 – термического разложения капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I). Во вставке показан увеличенный пик Ag (111).

На данных ПЭМ-микроскопии образца, полученного химическим способом, видно достаточно широкое распределение наночастиц по размерам от 5 до 80 нм (рис. 64).

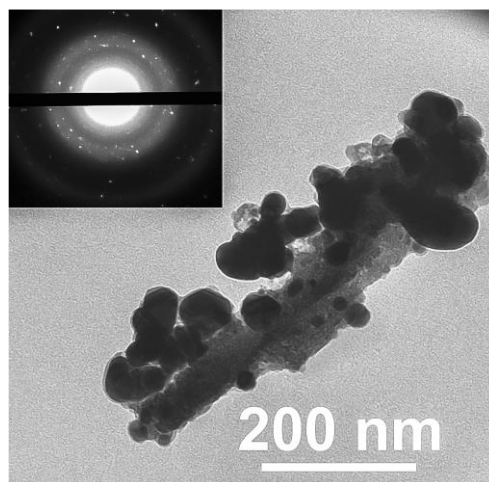


Рис. 64. Типичное изображение ПЭМ – микроскопии и дифракции электронов фрагментов планарных наноструктурированных серебряных покрытий, полученных химическим способом.

При изучении оптических характеристик – зеркального отражения (ЗО) планарных наноструктурированных серебряных покрытий в УФ-видимой области, интегрально характеризующих возбуждение плазмонов в структуре, отчетливо наблюдаются изменения микроструктуры образцов (рис. 65, а). Так, чистые стеклянные пластинки демонстрируют только 5 – 10 % поглощения света во всем спектральном диапазоне (рис. 65, 1). На образцах, полученных химическим способом, уже после 1,5 мин осаждения каплей аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I) на разогретые стеклянные пластинки отчетливо наблюдается полоса ППР серебра в области 380 – 410 нм (рис. 65, 2-а). При дальнейшем увеличении времени осаждения до 5 мин на спектрах ЗО (рис. 65, 3-а) наблюдается высокая отражающая способность серебряного слоя из-за достаточно плотного распределения по поверхности перекрывающихся серебряных колец (рис. 61, б, д). Образец с длительным временем осаждения 20 мин (рис. 65, 4-а; рис. 61, в, е) поглощает большую часть падающего света из-за своей пористой структуры. В то же время, сложная иерархическая структура приводит к уширению полосы ППР от 380 до 650 нм.

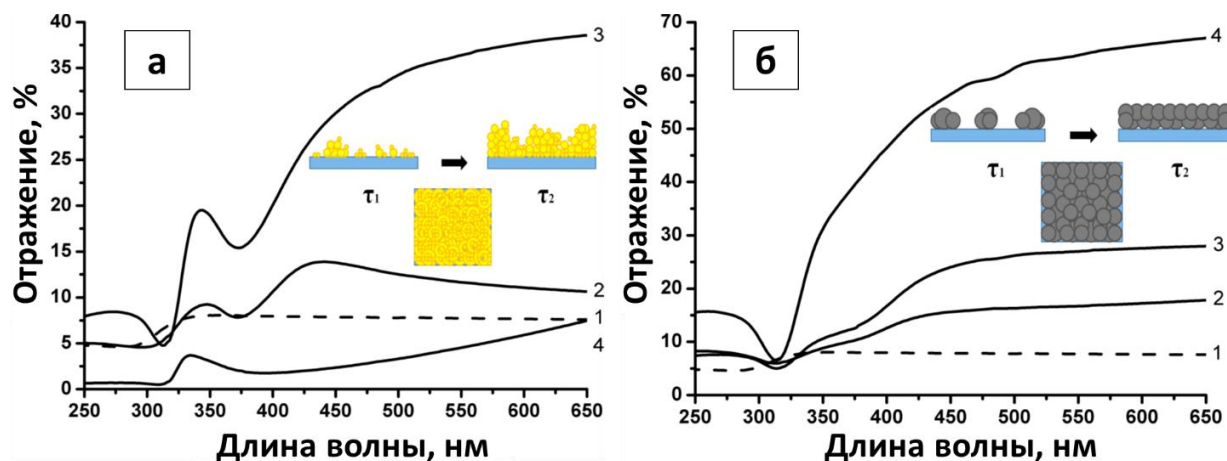


Рис. 65. Спектры зеркального отражения (угол падения 8°) образцов, полученных (а) химическим способом: 1 – чистая стеклянная подложка, 2 – время осаждения 1,5 мин, 3 – 5 мин, 4 – 20 мин; (б) методом магнетронного напыления: 1 – чистая стеклянная подложка, 2 – толщина слоя 5 нм, 3 – 10 нм, 4 – 30 нм. На вставках показаны схематическое изображение роста наноструктурированных серебряных покрытий.

При сопоставлении оптических свойств образцов, полученных методом магнетронного напыления на стеклянные подложки, спектры ЗО демонстрируют достаточно слабые полосы ППР (рис. 65, б). Несмотря на то, что микроструктура данных образцов состоит из кластеров серебра достаточно малого размера (рис. 58, а - в), образцы становятся гладкими с увеличением времени осаждения, что приводит к высокой отражательной способности света порядка 70 %, как от серебряного зеркала (рис. 65, 4-б). Данный факт, демонстрирует существенное различие между способами получения наноструктурированных серебряных покрытий (рис. 65, 4-а; рис. 65, 4-б), что в силу наблюдаемых особенностей микроструктуры и оптических свойств образцов достаточно сильно влияет на ГКР-активность полученных материалов (рис. 66).

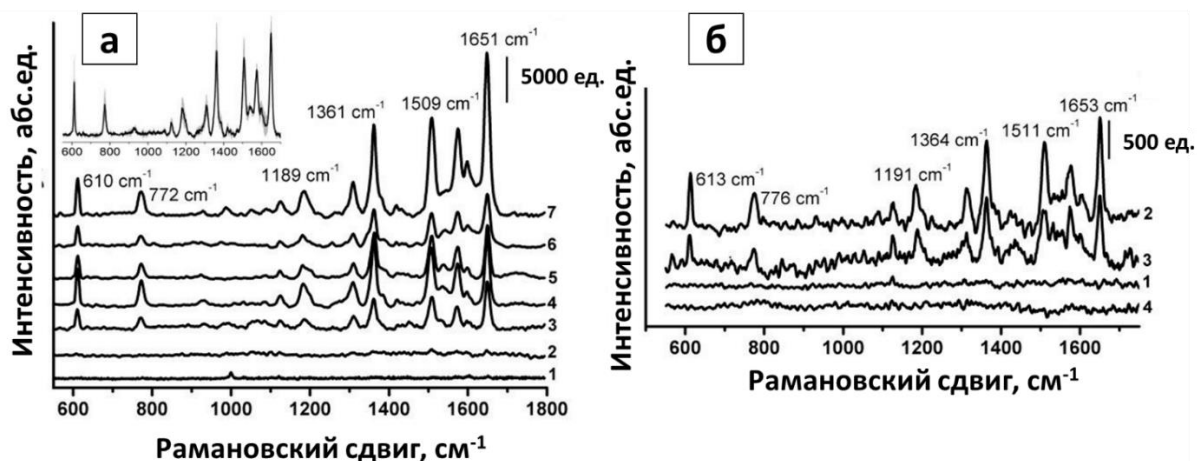


Рис. 66. Спектры ГКР модельного анализата родамина 6Ж концентрацией $1 \times 10^{-8} \text{M}$ на наноструктурированных серебряных покрытиях, полученных: (а) химическим способом: 1 – время осаждения 30 сек, 2 – 1,5 мин, 3 – 5 мин, 4 – 10 мин (толщина слоя 281 нм), 5 – 20 мин (толщина слоя 348 нм), 6 – 25 мин (толщина слоя 369 нм), 7 – 15 мин (толщина слоя 316 нм). Спектры являются типичными для свежеприготовленных ГКР-активных подложек и для подложек, полученных 12 мес. назад. Во вставке представлен усредненный спектр ГКР, полученный при измерении в 5 – 10 различных точек на поверхности подложки; область, обозначенная серым цветом на спектре, соответствует стандартным отклонениям спектральных интенсивностей. (б) магнетронным напылением: 1 – толщина слоя 5 нм, 2 – 10 нм, 3 – 20 нм, 4 – 30 нм. Масштаб оси спектральной интенсивности на спектрах ГКР составляет 5000 и 500 абс.ед. на подложках, полученных химическим способом и магнетронным напылением, соответственно. Спектры сняты возбуждающим лазерным излучением длиной волны 514 нм (20 мВт – 100%), мощность фильтра нейтральной плотности 10 %, время набора спектра 10 с.

Так, одиночные серебряные кольца (рис. 66, 1-а, 2-а) или тонкие слои кластеров серебра, нанесенные магнетронным напылением (рис. 66, 1-б) достаточно слабо усиливают сигнал комбинационного рассеяния от модельного анализата родамина 6Ж концентрацией $1 \times 10^{-8} \text{M}$. По полученным данным ГКР-активности образцов, полученных химическим способом, построены зависимости интенсивности сигналов ГКР характеристических фрагментов молекулы родамина 6Ж (1361 и 1651 cm^{-1} – валентные колебания С – С ароматического кольца) от толщины пористых слоев кластеров серебра при времени химического осаждения

10, 15, 20 и 25 мин, что соответствует, по данным АСМ-микроскопии, толщине серебряного слоя 281, 316, 348, 369 нм, соответственно. (рис. 67)

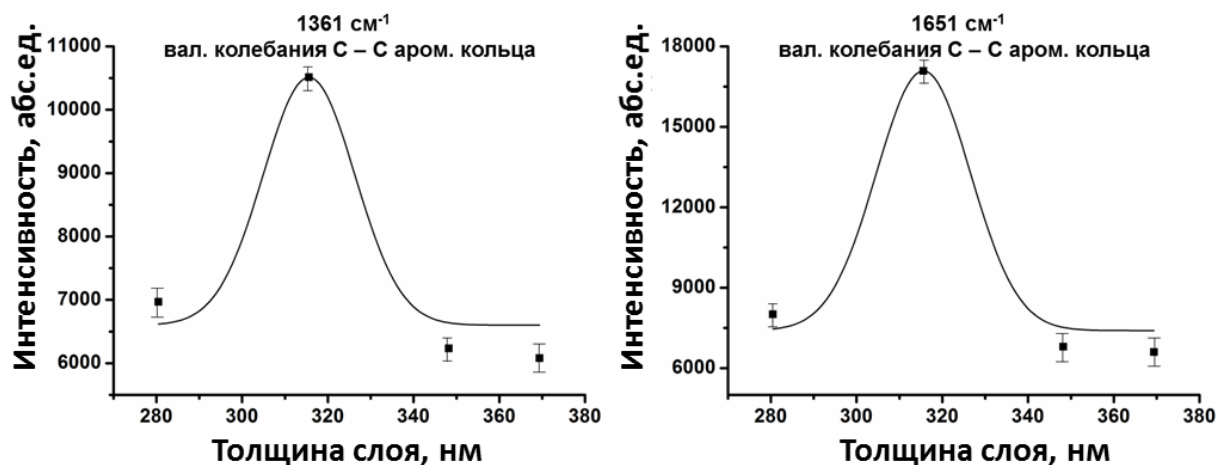


Рис. 67. Зависимости интенсивности сигналов ГКР характеристических фрагментов молекулы родамина 6Ж (1361 и 1651 см^{-1} – валентные колебания С – С ароматического кольца) от толщины пористых слоев кластеров серебра при времени химического осаждения 10, 15, 20 и 25 ми, что соответствует, по данным АСМ-микроскопии, толщине серебряного слоя 281, 316, 348, 369 нм, соответственно.

Наибольшее усиление сигналов ГКР наблюдается для образца, полученного путем химического осаждения в течении 15 мин с образованием пористых слоев кластеров серебра толщиной 316 нм (рис. 67), что можно объяснить наиболее эффективным увеличением величины локального электромагнитного поля в результате образования множества «горячих точек» (небольших зазоров 1 – 10 нм между кластерами НЧС) на наноструктурированной серебряной поверхности. Спектральная интенсивность данного образца в 30 раз больше, чем для образцов, полученных методом магнетронного напыления с оптимальной толщиной 10 и 20 нм (рис. 66, 2,3-б). Важно отметить, что при увеличении толщины серебряного слоя больше 20 нм магнетронным напылением происходит снижение ГКР-активности серебряных покрытий (рис. 66, 4-б), так как данные образцы имеют гладкую структуру подобной серебряному зеркалу с высокой отражательной способностью порядка 70 % (рис. 65, 4-б). В то же время, пористые наноструктурированные серебряные покрытия, полученные химическим способом, достаточно большой толщины остаются ГКР-активными (рис. 66, 6-а). Этот факт объясняется тем, что данные наноструктурированные покрытия обладают пористой и сложной

иерархической структурой (рис. 61, г, д, е; рис. 65, 4-а). Таким образом, образцы, полученные химическим способом, демонстрируют наиболее эффективное усиление ГКР-сигналов по отношению к модельному аналиту родамину 6Ж (1×10^{-8} М), с КУ равным порядка 10^6 раз. Они менее чувствительны к варьированию условий получения и обладают уникальной пористой микроструктурой (толщина слоя 280 – 370 нм), но в то же время содержание серебра в таких образцах составляет около 2 – 3 мг на 1 см^2 . Кроме того, увеличение времени химического осаждения серебра приводит к уширению полосы ППР данного наноструктурированного материала (380 – 650 нм).

Важной функциональной характеристикой ГКР-активных материалов для их практического применения является стабильность при контакте с воздушной атмосферой во времени, а также в процессе длительного хранения. Из литературных данных известно (раздел 1.10), что серьезным недостатком существующих коммерческих оптических индикаторных систем на основе серебрянных наноструктур является их довольно низкая устойчивость на воздухе от нескольких часов до 1 месяца из-за способности металлического серебра окисляться на воздухе при комнатной температуре, поэтому даже свежеполученное серебряное покрытие имеет оксидный слой около 8 – 12 Å [328-330].

Нами проведена оценка устойчивости наноструктурированных серебрянных покрытий, полученных химическим и физическим методами, с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС), в том числе проведены исследования свежеприготовленных в течение дня или недели и хранящихся в течение 11 – 12 мес. на воздухе образцов (рис. 68). Полученные спектры РФЭС с образцов демонстрируют наличие серебра, кислорода, углерода, азота, натрия, хлора, а также кремния (рис. 68). Показано, что свежеприготовленные образцы магнетронного напыления с толщиной серебряного слоя 10 нм (рис. 68, 1) окисляются молекулярным кислородом фактически сразу после получения таких наноструктурированных покрытий. При увеличении размера кластеров наночастиц серебра (слой 20 – 30 нм) происходит образование оксидной пленки Ag_2O на металлическом серебре, что хорошо согласуется с литературными данными [333].

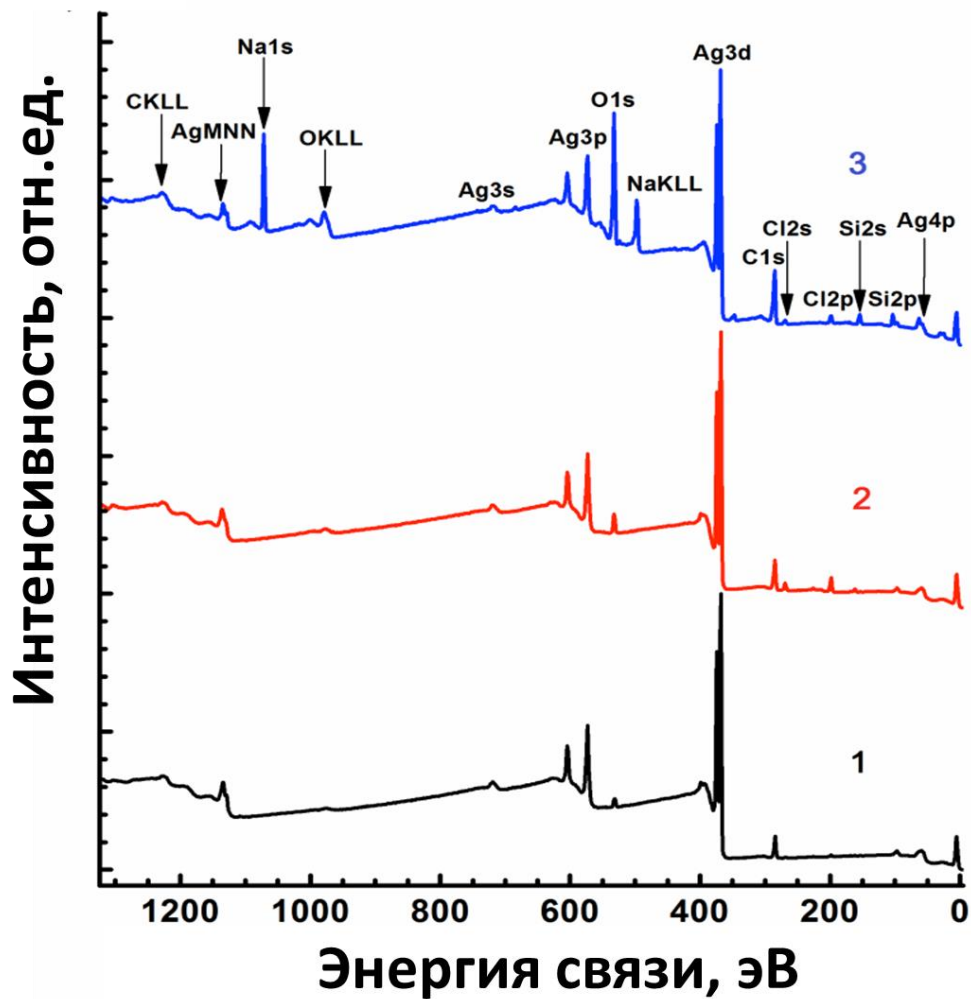


Рис. 68. Спектры РФЭС: 1 – свежеприготовленного образца магнетронного напыления серебра с толщиной слоя 10 нм, 2 – магнетронного слоя серебра толщиной 10 нм после хранения на воздухе в течении года, 3 – образец, полученный химическим способом после хранения на воздухе в течении года.

В соответствии с данными спектроскопии РФЭС и спектроскопии ГКР (рис. 66), образцы, полученные химическим способом, сохранили высокую ГКР-активность до одного года хранения на воздухе, а образцы, полученные магнетронным напылением серебра, продемонстрировали снижение ГКР-активности уже после месяца хранения на воздухе.

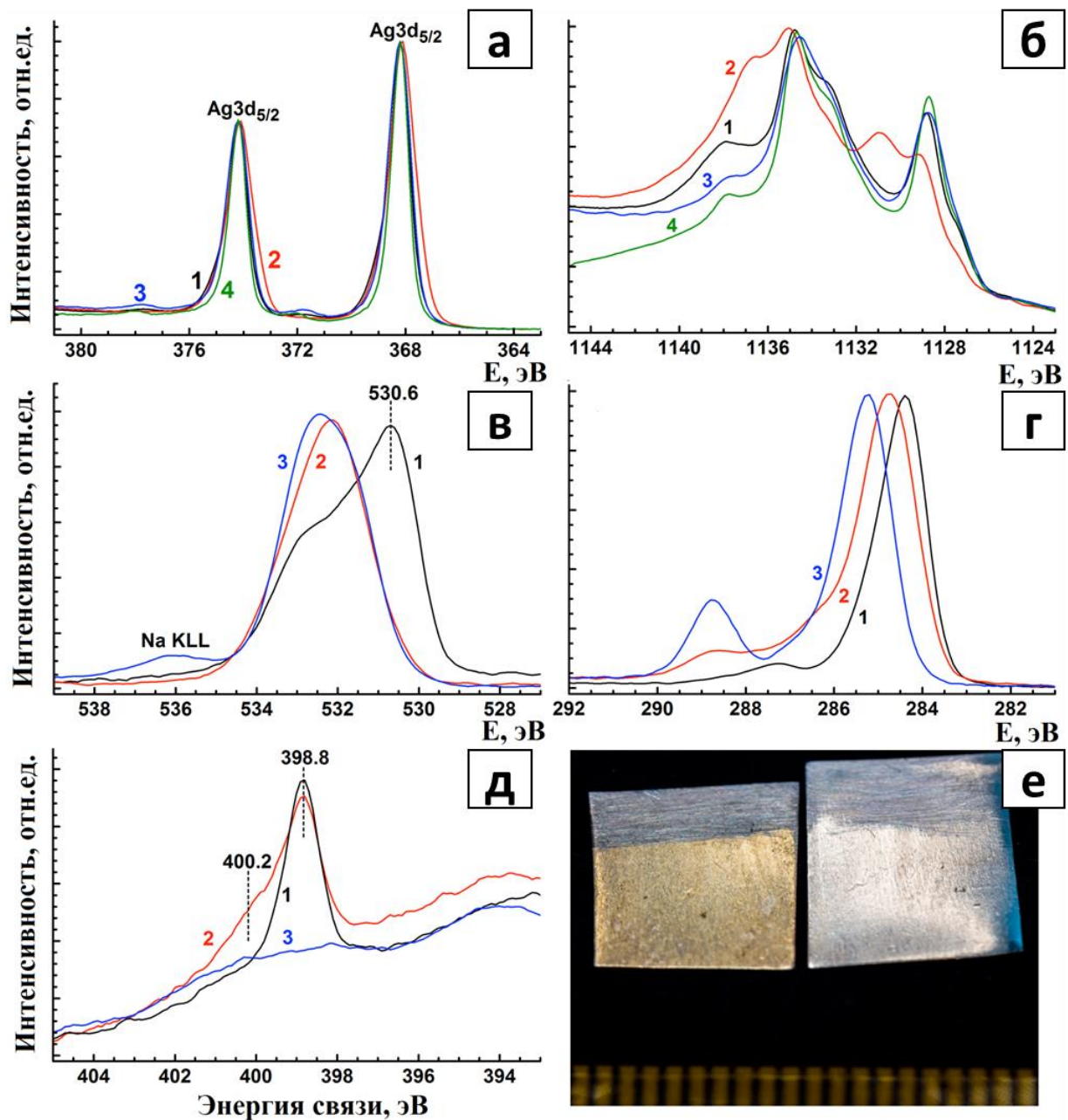


Рис. 69. Устойчивость во времени наноструктурированных серебряных покрытий, полученных физическим и химическим способами, с помощью РФЭС-спектроскопии (а - Ag3d линии, б – Ag NMM Оже-спектр, в – O1s, г – C1s, д – N1s, I – нормализованная интенсивность в отн.ед.): 1 – свежеприготовленный образец магнетронного напыления серебра с толщиной слоя 10 нм, 2 – магнетронный слой серебра толщиной 10 нм после хранения на воздухе в течении года, 3 – химически полученный образец после хранения на воздухе в течении года, 4 – стандартная металлическая пластина серебра (контрольный образец). е – оптическое изображение свежеприготовленного образца магнетронного напыления серебра с

толщиной слоя 10 нм (справа) и магнетронный слой серебра толщиной 10 нм после хранения на воздухе в течении года.

На (рис. 69, а) продемонстрированы РФЭС и Оже-спектры высокого разрешения для наноструктурированных серебряных покрытий различной предыстории. Спектры показывают, что химически осажденные образцы наиболее близки с контрольным образцом стандартной металлической серебряной пластины, в то время как положение и ширина пиков связаны с присутствием наночастиц серебра в этих образцах (рис. 69, а). Чуть большая ширина пика и сдвиг максимума $Ag3d$ на спектре РФЭС (рис. 69, а), а также плечо при 1138 эВ в Оже-спектре образца (рис. 69, б), полученного магнетронным напылением, говорит о вкладе окисленных форм серебра. $O1s$ линия данного образца имеет пик при 530,6 эВ (рис. 69, в), который сдвигается при хранении образца на воздухе в течении года к более высоким значениям энергии связи. Данные значения энергии связи можно объяснить ковалентным связыванием кислорода на поверхности металлического серебра [334]. Магнетронный слой серебра толщиной 10 нм после хранения на воздухе в течении года имеет уширенные линии $Ag3d$ в спектре РФЭС и в Оже-спектре, которые отличаются от контрольного образца стандартной металлической пластины серебра. На (рис. 69, г) видно, что поверхность магнетронных образцов загрязнена производными углерода, содержащих кислород. Следует отметить, что образец, полученный химическим способом в атмосфере водных паров и аммиака, не содержит азота, но в то же время магнетронные образцы демонстрируют наличие азота в валентных состояниях при энергиях связи 398,8 эВ, а также при 400,2 эВ (рис. 69, д), которые вероятнее всего соответствуют нитридам или оксонитридам, которые образуются на металлической поверхности в результате адсорбции азота при контакте с воздушной атмосферой во времени, а также в процессе длительного хранения образцов [335, 336].

Важно отметить, что наноструктурированные серебряные покрытия, полученные методом термического разложения капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I), достаточно устойчивы к окислению на воздухе под действием высокой температуры до 500 °C (рис. 70).

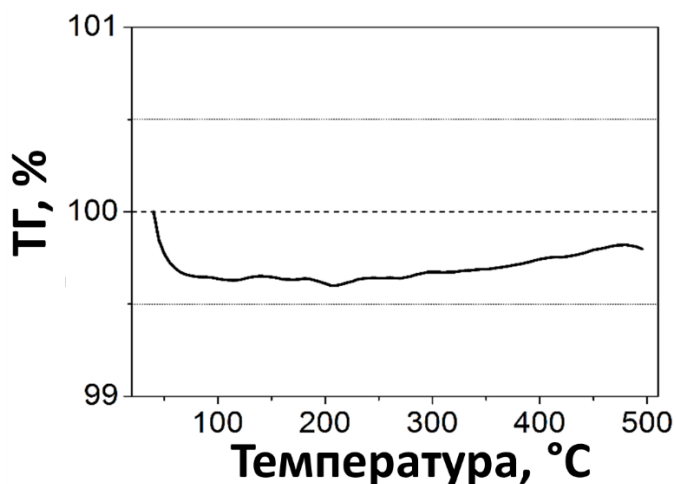


Рис. 70. Термический анализ наноструктурированных серебряных покрытий, полученных химическим способом, нагревании от 25 до 500 °С со скоростью 5 °С/мин в атмосфере воздуха.

Термический анализ свидетельствует, что потеря массы образца при его нагревании от 25 до 500 °С со скоростью 5 °С/мин в атмосфере воздуха составляет 0,4 мас.%. Снижение массы образца в интервале температур до 100 °С могут быть отнесены к физически адсорбированным различным соединениям, которые могли образоваться на подложке при получении химическим способом наноструктурированного серебряного покрытия при разложении Ag_2O при температуре от 280 до 340 °С на воздухе [337]. Отсутствие дальнейшей потери массы образца в интервале от 100 до 240 °С подтверждает данные о том, что наноструктурированное покрытие состоит из чистого металлического серебра без присутствия примесей оксида серебра, что хорошо подтверждается данными РФА (рис. 63). Незначительное постепенное увеличение массы образца в интервале от 250 до 300 °С примерно на 0,1 – 0,2 мас.% может быть вызвано сдвигом базовой линии по температуре. В любом случае, данные значения увеличения массы образца лежат в пределах растворимости кислорода в твердой фазе металлического серебра, что экспериментально выявлено при высоких температурах [337] и не наблюдалось никогда при комнатных температурах. Кривая ТГА (рис. 70) наглядно подтверждает, что наноструктурированное серебряное покрытие, полученное термическим разложением аммиачного комплекса серебра при 280 – 300 °С, позволяет минимизировать содержание кислорода в образце, сохраняя при этом основные

функциональные свойства металлического серебра. Кроме того, химическое осаждение серебряных покрытий происходит в восстановительной (аммиачной) атмосфере, что предотвращает растворимость кислорода в металлическом серебре. Стоит также отметить, что полученный образец наноструктурированного серебра при нагревании выше 100 °С не выделяет существенных количеств различных газообразных веществ, что является косвенным доказательством того, что в нем отсутствуют различные азотсодержащие соединения на основе серебра и образец содержит только металлическое серебро, что особенно важно при применении данных ГКР-активных материалов в спектроскопии ГКР.

Для подтверждения данных о получении химическим способом достаточно чистых наноструктурированных серебряных покрытий при варьировании времени осаждения от 30 секунд до 25 минут (Приложение 3) нами была проведена оценка параметров фонового сигнала покрытий в отсутствии целевых аналитов с помощью спектроскопии ГКР в спектральной области 500 до 2500 см^{-1} (рис. 71).

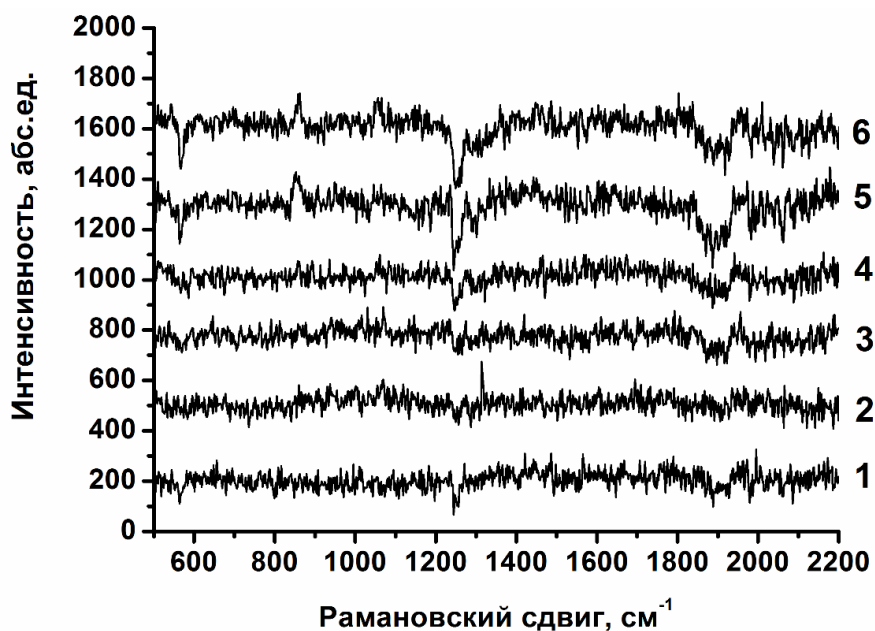


Рис. 71. Спектры ГКР от планарных наноструктурированных серебряных покрытий, полученных химическим способом: 1 – время осаждения 1,5 мин, 2 – 5 мин, 3 – 10 мин, 4 – 15 мин, 5 – 20 мин, 6 – 25 мин. Спектры сняты возбуждающим лазерным излучением длиной волны 514 нм (20 мВт – 100 %), мощность фильтра нейтральной плотности 10 % (2 мВт), время набора спектра 10 с.

На рис. 71 видно, что несмотря на увеличение толщины и пористости наноструктурированных серебряных покрытий, обладающих высоким

коэффициентом усиления (рис. 66, а), на спектрах ГКР фоновый сигнал от поверхности минимален и не наблюдается появление мешающих спектральных линий, которые могли бы маскировать сигналы ГКР от целевых аналитов, что наблюдается в случае получения консолидированных порошков НЧС (раздел 4.1).

Таким образом, для обеспечения практического использования полученных наноструктурированных материалов на основе НЧС, нами проведено сопоставление методик получения материалов различной предысторией с оценкой физико-химических и функциональных характеристик (табл. 3).

Таблица 3. Сопоставление функциональных характеристик наноструктурированных материалов с различной предысторией получения.

Наноструктурированный материал / предыстория, состав	Особенности фона	Спектральные свойства (ППР)	КУ	Особенности структуры, процессы агрегации и старения / стабильность
Гидрозоли НЧ Ag / восстановление раствора нитрата серебра боргидридом натрия	В виде консолидированных порошков НЧ – значительный фон	390 – 460 нм, могут изменяться в процессе агрегации	10^4	Подвержены агрегации и рекристаллизац; на воздухе не устойчивы
Гидрозоли НЧ Ag / восстановление раствора нитрата серебра пероксидом водорода	В виде консолидированных порошков НЧ – значительный фон	390 – 480 нм, могут изменяться в процессе агрегации	10^4	Подвержены агрегации и рекристаллизац; на воздухе не устойчивы
Гидрозоли НЧ Ag / восстановление раствора нитрата серебра аскорбиновой кислотой	В виде консолидированных порошков НЧ – значительный фон	390 – 470 нм, могут изменяться в процессе агрегации	10^4	Подвержены агрегации и рекристаллизац; на воздухе не устойчивы
Гидрозоли НЧ Ag / восстановление гидрохлористым гидроксиламином водного раствора диаммиаката хлорида серебра	В виде консолидированных порошков НЧ – менее интенсивный фон, чем в случае с NaBH_4 , H_2O_2 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	390 – 480 нм, могут изменяться в процессе агрегации	10^4	Подвержены агрегации и рекристаллизац; на воздухе не устойчивы
Гидрозоли НЧ Ag / восстановление хлорида серебра водородом в момент выделения	В виде консолидированных порошков НЧ – менее интенсивный фон, чем в случае с NaBH_4 , H_2O_2 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	390 – 460 нм, могут изменяться в процессе агрегации	10^3	Подвержены агрегации и рекристаллизац; на воздухе не устойчивы

НЧ серебра / пиролиз аэрозоля аммиачного комплекса серебра при температуре 600 –800 °С	В виде консолидированных порошков НЧ – незначительный фон	390 – 550 нм	10 ²	Довольно устойчивы на воздухе
Планарные наноструктурированные серебряные покрытия / магнетронное напыление	Фон отсутствует	390 – 500 нм	10 ⁴	Агрегации не подвержены / на воздухе не устойчивы
Планарные наноструктурированные серебряные покрытия / метод термического разложения капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I)	Фон отсутствует	390 – 650 нм	10 ⁴ – 10 ⁶	Агрегации не подвержены / на воздухе устойчивы

Из табл. 3 видно, что наиболее оптимальным наноструктурированным материалом на основе НЧС для практического использования в широком круге ГКР-приложений [15] в качестве активного элемента оптической индикаторной системы являются планарные наноструктурированные серебряные покрытия, полученные химическим способом (раздел 3.2.5), ввиду:

- отсутствия неконтролируемой агрегации наночастиц, приводящей к изменению оптических свойств,
- отсутствия загрязняющих примесей на поверхности наноструктур за счет использования повышенных температур при формировании наноструктурированного слоя,
- возможности гибкой подстройки микроструктуры (варьируя время химического осаждения) и управления оптическими свойствами материала за счет варьирования условий синтеза,
- повышения воспроизводимости получения спектральных характеристик за счет возможности повышения равномерности покрытия при варьировании скорости осаждения серебряного наноструктурированного покрытия,
- возможности создания многослойных многослойных структур с контролируемой толщиной дополнительных слоев в силу планарной геометрии наноструктуры.

Таким образом, для дальнейших исследований нами были использованы планарные наноструктурированные серебряные покрытия, полученные методом термического разложения аммиачного комплекса серебра (раздел 3.2.5).

4.3. Активные элементы новых оптических индикаторных систем

Известно, что определение полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений (ПАГСУ) методом спектроскопии ГКР сопряжено с рядом проблем, из-за того, что ПАГСУ, содержащиеся в нефтепродуктах, поглощают в УФ-области спектра, что намного выше по энергии по сравнению с плазмонной полосой поглощения серебра и золота, а также демонстрируют достаточно низкое сродство к металлической поверхности, препятствующее хемосорбции, что снижает эффективность усиления сигнала ГКР (раздел 1.8). В результате, в настоящее время эти ограничения не позволяют эффективно использовать существующие ГКР-активные материалы для селективного высокочувствительного определения данных аналитов.

Принимая во внимание литературные данные (раздел 1.9) о способности ПАГСУ образовывать межмолекулярные комплексы с переносом заряда с появлением новых широких полос поглощения в видимой и ближней ИК-области, в работе предложена идея определения ПАГСУ в виде КПЗ в результате возбуждения электронной системы комплекса на поверхности наноструктурированных материалов на основе серебра при использовании резонансного возбуждающего лазерного излучения [28].

Таким образом, в настоящей работе нами реализован новый подход по увеличению чувствительности, специфичности и точности ГКР – анализа, основанный на целенаправленном формировании комплексов с переносом заряда между молекулами – акцепторами и целевыми молекулами – аналитами. Определение ПАГСУ наиболее эффективно в том случае, когда полоса поверхностного плазмонного резонанса металлических наноструктур и длина волны возбуждающего лазерного излучения совпадают с полосой поглощения образованного КПЗ, что позволяет дополнительно повысить коэффициент усиления на 1 – 3 порядка за счет резонансных эффектов и, в результате, на спектрах ГКР появляются новые электронно-колебательные структуры (рис. 72).

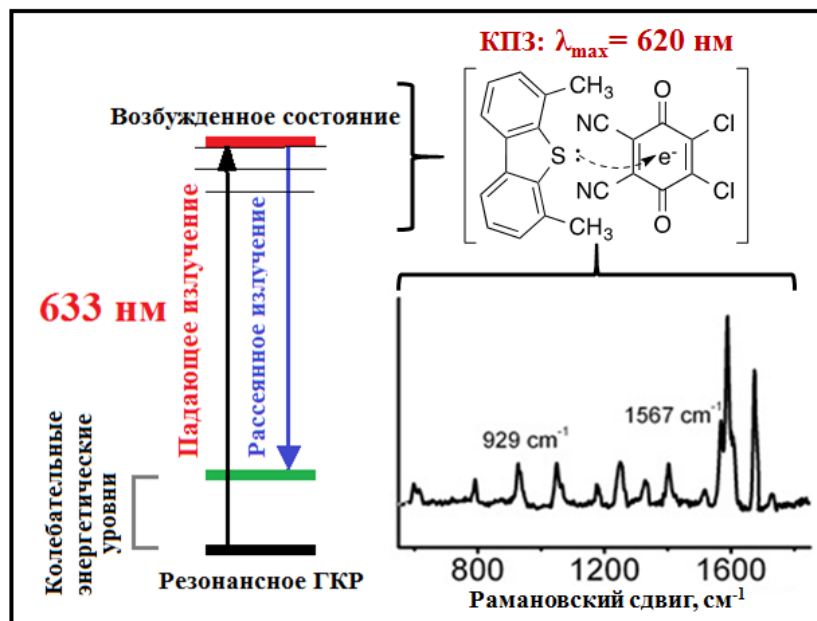


Рис. 72. Схема определения ПАГСУ в виде КПЗ с помощью резонансного гигантского комбинационного рассеяния на наноструктурированных серебряных покрытиях.

Данный новаторский подход может быть реализован за счет создания нанокompозитных материалов путем нанесения на планарное наноструктурированное серебряное покрытие (толщиной не более 370 нм) специального полимерного слоя прозрачного в области длин волн 500 – 700 нм и химически модифицированного π -акцепторным соединением, способным селективно распознавать анализируемое вещество и химически связываться с ним путем формирования комплекса с переносом заряда (рис. 73).

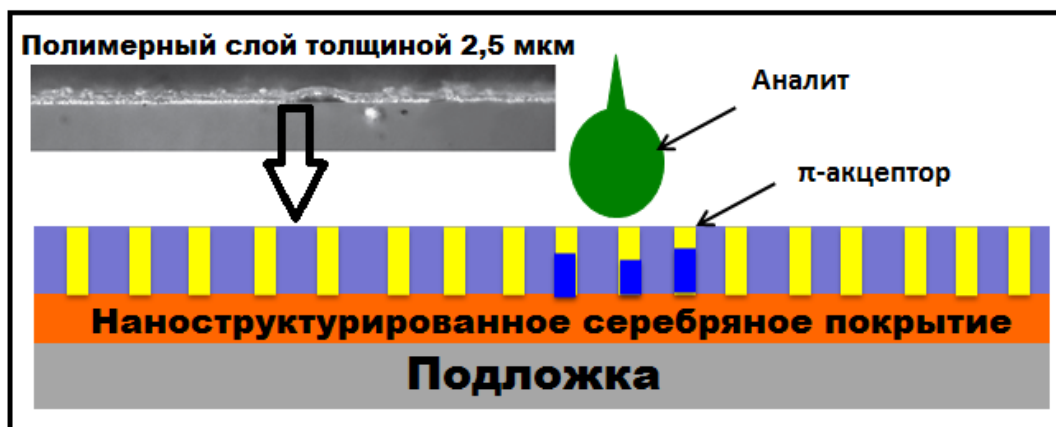


Рис. 73. Общая схема активного элемента новой оптической индикаторной системы, состоящей из подложки на основе диэлектрического химически инертного

материала, планарного наноструктурированного серебряного покрытия, прозрачного полимерного слоя, прозрачного в области длин волн 500 – 700 нм и химически модифицированным π -акцепторным соединением, способным распознавать анализируемое вещество и химически связываться с ним путем формирования КПЗ. [216]

Полимерный слой в нанокompозитном материале выступает в качестве защитного оптически прозрачного покрытия для планарных наноструктур серебра от химических и механических воздействий, и в тоже время, слой должен быть проницаемым для преконцентрирования целевого аналита и акцептора необходимых для образования комплекса с переносом заряда вблизи наноструктурированного серебряного покрытия, что является необходимым условием для получения спектральных сигналов с помощью ГКР спектроскопии от целевых аналитов (ПАГСУ). Следовательно, в таких условиях, тонкие полимерные слои будут играть большую роль в расширении возможностей применения ГКР-активных материалов для определения маркеров нефтепродуктов. К таким полимерным слоям предъявляются следующие основные требования: оптическая прозрачность, отсутствие люминесценции, отсутствие собственных интенсивных сигналов в КР спектре, устойчивость к фотодegradации, устойчивость к различным агрессивным средам и способность эффективно сорбировать (преконцентрировать) целевые аналитические объекты (раздел 1.7). Принимая во внимание рассмотренные требования к полимерам и литературные данные по практическому использованию полимерных композитных материалов в ГКР спектроскопии, нами были выбраны следующие материалы: хитозан, гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ), поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон (ПВП).

Полимерные слои наносили на планарные наноструктурированные серебряные покрытия, полученные методом термического разложения аммиачного комплекса серебра, с использованием 0,5 мас.% растворов полимеров. Подробная процедура приготовления растворов полимеров и нанесения их на наноструктурированные серебряные покрытия описана в разделе 3.2.7 и разделе 3.2.8.

Прежде всего, следует отметить, что полимерные слои, применяемые в данном исследовании, не приводят к повреждению и разрушению морфологии серебряных наноструктурированных покрытий, полученных химическим способом (рис. 74).

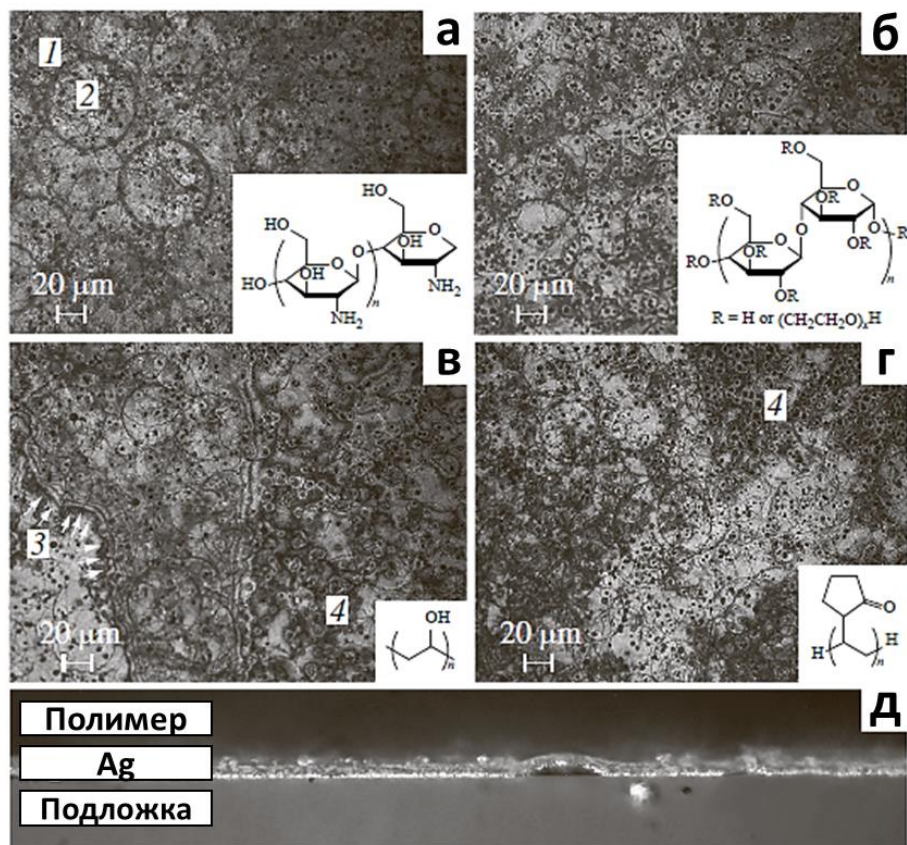


Рис. 74. Оптические изображения микроструктуры планарных наноструктурированных серебряных покрытий, полученных химическим способом, с различными типами полимерных систем. (а) покрытие на основе хитозана, (1) серебряные кольца, (2) серебряные кластеры, (б) покрытия на основе ГЭЦ, (в) покрытия на основе ПВХ, (3) нарушение полимерного слоя при высыхании, (4) перфорированный полимерный слой на шероховатых участках поверхности, (г) покрытие на основе ПВП. (д) оптическое изображение, демонстрирующее толщину слоя хитозана (2,5 – 3 мкм) на наноструктурированном серебряном покрытии.

В то же время, только хитозан и гидроксипропилцеллюлоза образуют равномерные и непрерывные полимерные слои (рис. 74, а, б), а поливиниловый спирт и поливинилпирролидон образуют полимерные слои с нарушением полимерного слоя в виде разрывов и перфорации на шероховатых участках

серебряной поверхности (рис. 74, в, г). На (рис. 74, д) представлено оптическое изображение поперечного сечения нанокompозитного материала, демонстрирующего толщину полимерного слоя хитозана на наноструктурированном серебряном покрытии при стандартном способе нанесения (раздел 3.2.8), которая составляет порядка 2,5 – 3 мкм. Толщина полимерного слоя, также, как и химическая природа полимера в нанокompозитном материале, играет важную роль, которая определяет, как адсорбцию молекул аналита и акцептора, так и диффузионные пути доступа к наноструктурам на основе благородных металлов, тем самым обеспечивая высокочувствительное определение аналитов с помощью спектроскопии ГКР. Толщину полимерного слоя можно варьировать, однако, при этом следует учитывать оценку влияния данного параметра на изменение физико-химических и функциональных характеристик активного элемента всей оптической индикаторной системы.

Таким образом, на примере хитозана, нами была проведена оптимизация толщины полимерного слоя путем варьирования концентрации раствора полимера от 0,005 до 5 %, нанесенного на планарное наноструктурированное серебряное покрытие (табл. 4).

Таблица 4. Оптимизация толщины полимерного слоя хитозана путем варьирования концентрации раствора полимера от 0,005 до 5 %.

Толщина полимерного слоя	Концентрация раствора полимера, мас.%	Эффект
до 1 мкм	0,005 – 0,1	Отсутствие сплошного покрытия, островковая пленка
1 – 3 мкм	0,25 – 0,5	Сплошное покрытие, прозрачное в области длин волн 500 – 700 нм
3 – 10 мкм	1 – 5	Сплошное покрытие, сниженной прозрачности в области длин волн 500 – 700 нм

Из табл. 4 видно, что толщина полимерного слоя порядка 1 – 3 мкм на планарном наноструктурированном серебряном покрытии имеет сплошной полимерный слой, оптически прозрачный в области длин волн 500 – 700 нм. Следует

отметить, что в разделе 4.4 будут подробно рассмотрены аспекты эффективного формирования КПЗ в структуре полимерного слоя для определения ПАГСУ с помощью спектроскопии ГКР в зависимости от толщины полимерного покрытия.

При использовании метода спектроскопии комбинационного рассеяния показано, что исследуемые полимерные слои на планарном наноструктурированном серебряном покрытии не имеют интенсивных собственных полос в спектре КР, даже если толщина полимерного слоя была существенно увеличена (до толщины 10 мкм) по сравнению со стандартной процедурой (раздел 3.2.8), используемой для нанесения данных полимерных слоев на ГКР-активные поверхности (рис. 75).

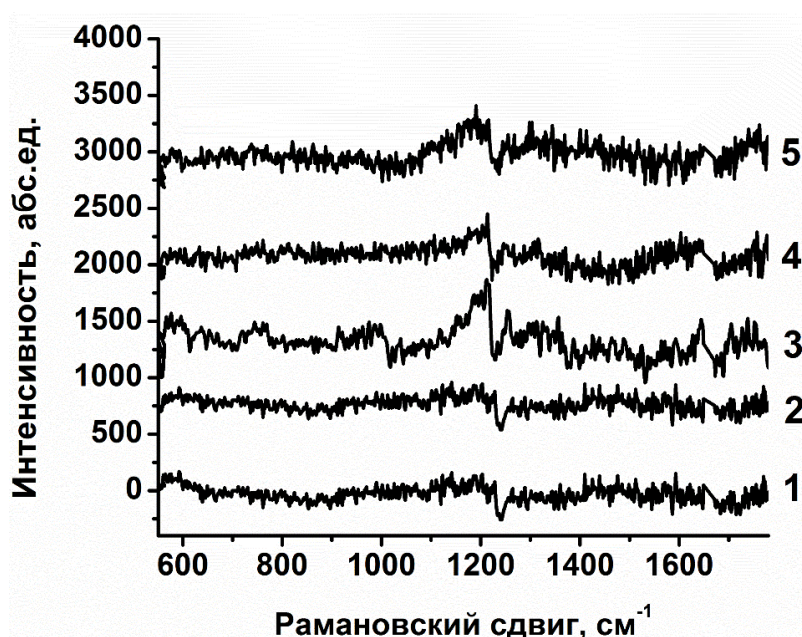


Рис. 75. Спектры КР от полимерных слоев, нанесенных на планарные наноструктурированные серебряные покрытия, полученные химическим способом: 1 – серебряное покрытие без полимерного слоя; 2 – ГЭЦ; 3 – хитозан; 4 – ПВП; 5 – ПВС. Возбуждающее лазерное излучение длиной волны 633 нм (20 мВт – 100 %), мощность фильтра нейтральной плотности 50 %, время набора спектра 10 с.

Исследование оптических свойств полимерных слоев, нанесенных на чистые стеклянные подложки, показало, что все исследуемые полимерные слои толщиной 1 – 3 мкм являются оптически прозрачными в видимой области спектра в интервале длин волн 500 – 700 нм (рис. 76, а).

Применяя метод зеркального отражения (под углом 8° относительно нормали) были исследованы оптические свойства нанокompозитных материалов, полученных

нанесением полимерных слоев (толщиной 1 – 3 мкм) на планарные наноструктурированные серебряные покрытия (раздел 3.2.8). На спектрах зеркального отражения (рис. 76, б) отчетливо наблюдается широкая полоса плазмонного резонанса (ППР), характерная для планарных наноструктурированных серебряных покрытий, полученных методом термического разложения аммиачного комплекса серебра (раздел 4.2), которая незначительно сдвигается в длинноволновую область спектра.

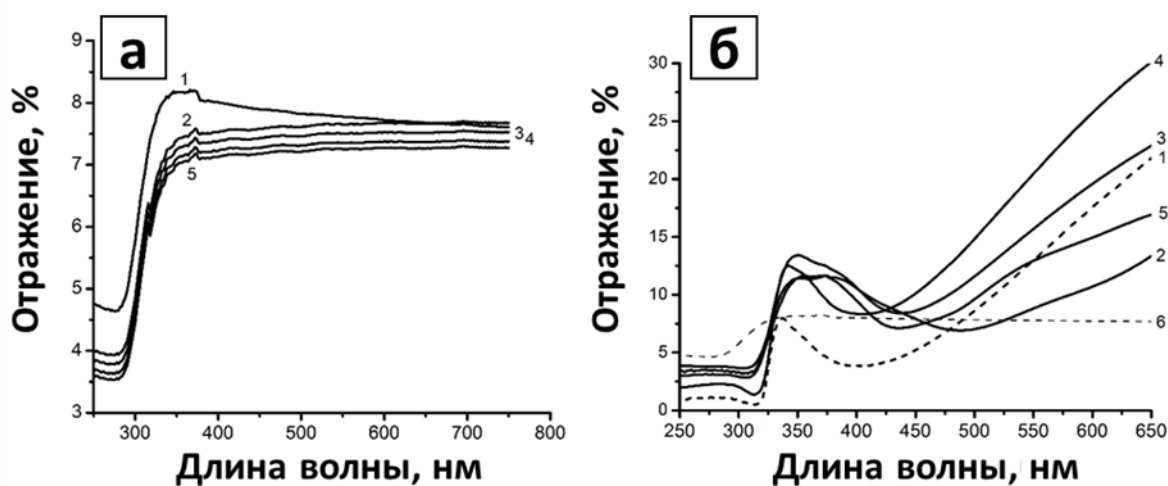


Рис. 76. Спектры зеркального отражения (снятые под углом 8° относительно нормали) полимерных слоев на чистой стеклянной подложке (а) и полимерных слоев на планарном наноструктурированном серебряном покрытии, полученным химическим способом (б). а – Показана оптическая прозрачность полимерных слоев: (1) – чистая стеклянная подложка, (2) – ПВП, (3) – хитозан, (4) –ПВС, (5) – ГЭЦ. б – поверхностный плазмонный резонанс для ГКР-активных покрытий, полученных химическим способом, с полимерными слоями: (1) – серебряное покрытие без полимерного слоя; (2) – слой ГЭЦ; (3) – слой ПВС; (4) – слой ПВП; (5) – слой хитозана; (6) – исходная стеклянная подложка.

Наблюдаемый небольшой сдвиг (~ 60 нм) полос ППР коррелирует с увеличением величины диэлектрической проницаемости полимерных слоев (Приложение 8), нанесенных на наноструктурированные серебряные покрытия (рис. 76, б) [54]. Важно отметить, что несмотря на наблюдаемый сдвиг полос ППР, наибольший вклад в оптические свойства активного элемента индикаторной системы вносит микроструктура получаемых наноструктурированных серебряных

покрытий, где за счет изменения морфологии, а также создания агрегатов из НЧС и более сложных наноструктур, положение полосы ППР можно варьировать в широких пределах от видимой до ближней ИК-области (раздел 4.2).

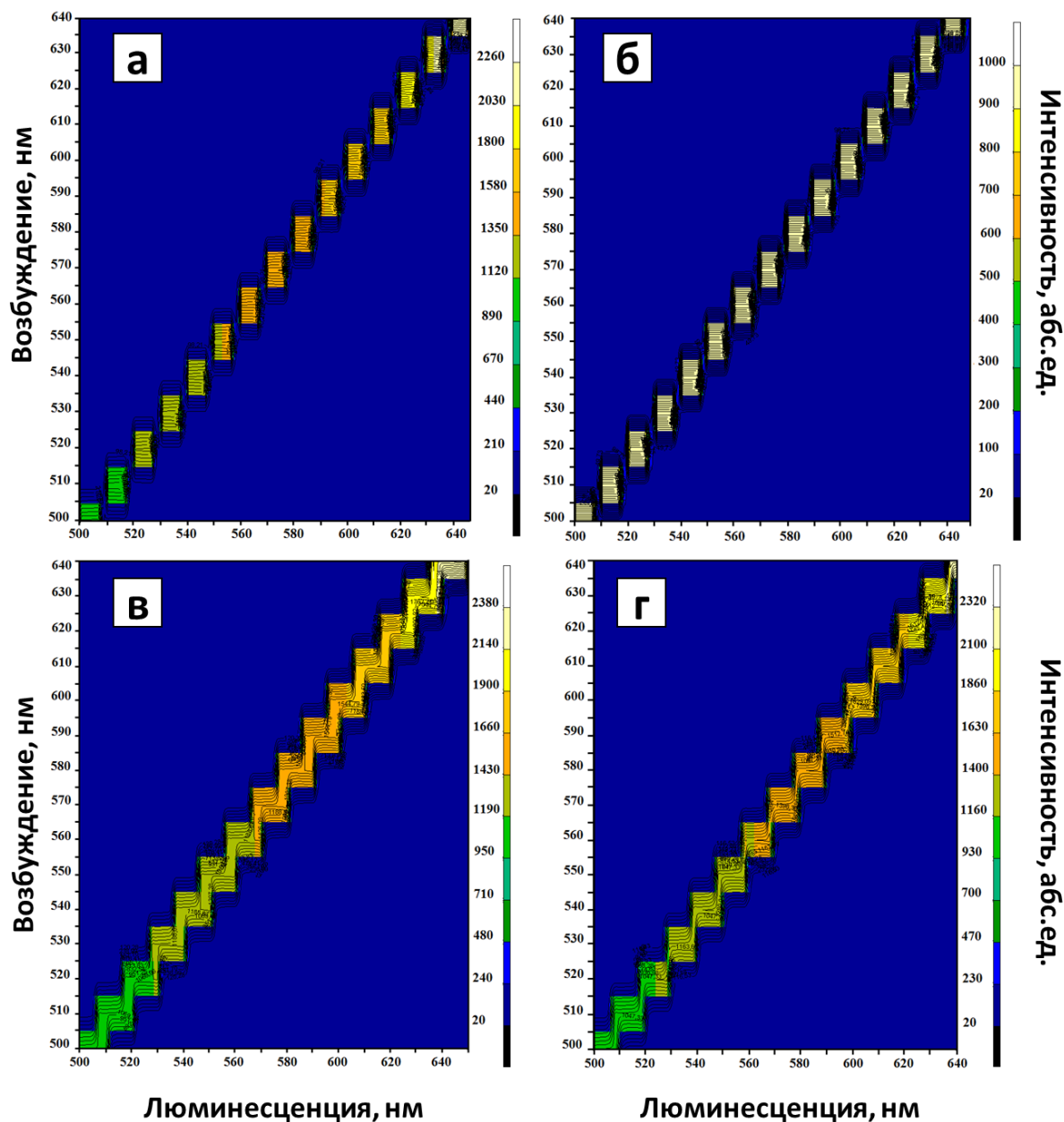


Рис. 77. Спектры люминесценции полимерных слоев на планарном наноструктурированном серебряном покрытии. Интервал длин волн возбуждения 500 – 650 нм, интервал длин волн люминесценции 500 – 750 нм: а – хитозан, б – ГЭЦ, в – ПВС, г – ПВП.

Методом люминесцентной спектроскопии показано, что исследуемые полимерные слои (толщиной 1 – 3 мкм), нанесенные на планарные наноструктурированные серебряные покрытия, не демонстрируют существенной

люминесценции в интервале от 500 до 750 нм при возбуждении в пределах 500 – 650 нм (рис. 77), то есть не могут вносить существенное мешающее влияние в формирование спектрального сигнала от целевых аналитов при ГКР-анализе.

Принимая во внимание экспериментальные данные по оптическим свойствам полученных нанокompозитных материалов, которые обладают довольно широкой полосой ППР (рис. 76, б), нами была изучена возможность использования в ГКР-анализе возбуждающего лазерного излучения с различной длиной волн – 514 и 633 нм с целью достижения оптимальных результатов за счет резонансных эффектов при взаимодействии с электронной структурой аналитов, а также с нанокompозитным материалом. На (рис. 78, а) видно, что низкомолекулярный аналит, такой как водный раствор красителя метиленового синего (область поглощения 680 нм), на наноструктурированном серебряном покрытии (со слоем хитозана и без полимера) при использовании возбуждающего лазерного излучения довольно близкой длины волны 633 нм демонстрирует фактически одинаковые результаты при ГКР-анализе. При ГКР-анализе аминотиофенола (АТФ) на наноструктурированном серебряном покрытии со слоем хитозана с использованием возбуждающего лазерного излучения длиной волны 514 нм сигналы в спектре ГКР отсутствуют (рис. 78, б, 1). Однако, при изменении длины волны лазерного излучения с 514 нм на 633 нм на спектре ГКР (рис. 78, б, 2) появились сигналы от молекулы АТФ, что говорит об эффективности резонансных эффектов при ГКР-анализе.

В то же время, важно отметить, что адсорбция аналитов в полимерный слой сильно зависит от химической природы и молекулярной массы анализируемых соединений. Так, для высокомолекулярных соединений, таких как белки (например, гемоглобин), толщина полимерного слоя в 1 – 3 мкм блокирует полностью подход таких аналитов к наноструктурированным покрытиям. В результате, на спектре ГКР сигналы от таких соединений отсутствуют (рис. 78, в, 2).

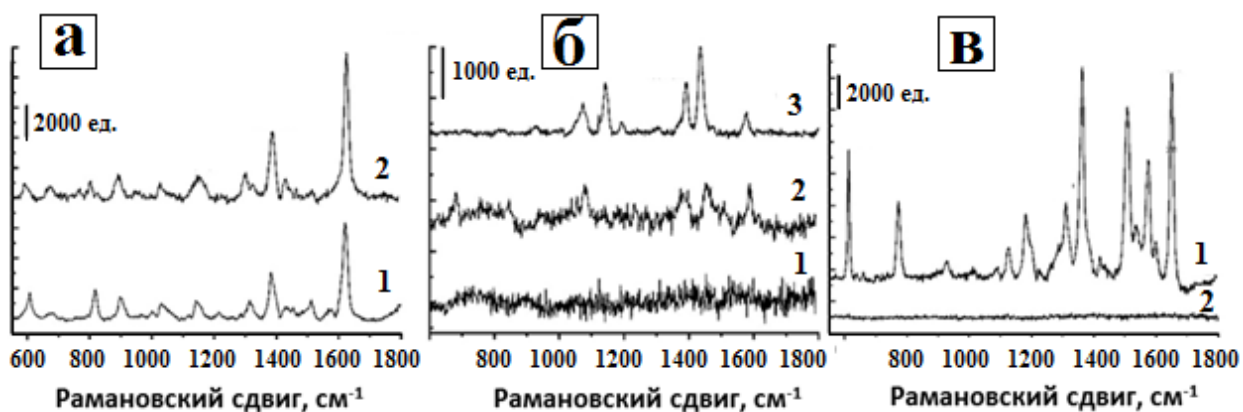


Рис. 78. **а** – спектр ГКР водного раствора метиленового синего (1×10^{-7} М) на наноструктурированном серебряном покрытии: 1 – без полимерного слоя, 2 – со слоем хитозана. Возбуждающее лазерное излучение длиной волны 633 нм, мощность фильтра нейтральной плотности 10 % (2 мВт), время набора спектра 10 с; **б** – спектр ГКР водного раствора аминотиофенола (1×10^{-7} М) на наноструктурированном серебряном покрытии: (1) – со слоем хитозана и возбуждающее лазерное излучение длиной волны 514 нм, мощность фильтра нейтральной плотности 10 % (2 мВт), время набора спектра 10 с, (2) – со слоем хитозана и возбуждающее лазерное излучение длиной волны 633 нм, мощность фильтра нейтральной плотности 10 % (2 мВт), время набора спектра 10 с; (3) – без полимерного слоя и возбуждающее лазерное излучение длиной волны 514 нм, мощность фильтра нейтральной плотности 10 % (2 мВт), время набора спектра 10 с; **в** – спектры ГКР раствора гемоглобина (Гб) на наноструктурированном серебряном покрытии: 1 – Гб (конц. 1×10^{-5} М) со слоем хитозана, 2 – Гб (конц. 1×10^{-7} М) без полимерного слоя. Возбуждающее лазерное излучение длиной волны 514 нм, мощность фильтра нейтральной плотности 10 % (2 мВт), время набора спектра 10 с.

Тем не менее, немаловажную роль также играет и химическая природа полимерных слоев, которая определяет абсорбцию аналита и диффузионные пути доступа к наноструктурам. Такая разница в свойствах полимерных материалов проявляется при определении молекул билирубина в полярном растворителе (рис. 79).

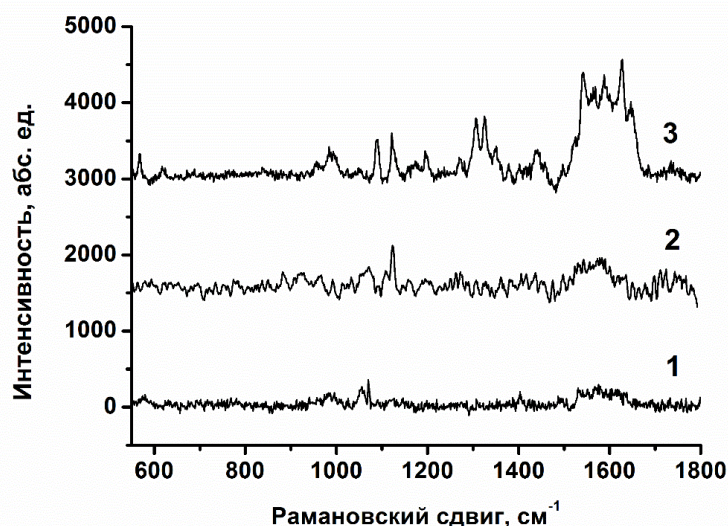


Рис. 79. Спектры ГКР раствора билирубина (конц. 1×10^{-7} М) в толуоле на наноструктурированном серебряном покрытии: 1 – без полимерного слоя, 2 – со слоем хитозана, 3 – со слоем гидроксиэтилцеллюлозы. Все спектры ГКР получены с использованием возбуждающего лазерного излучения длиной волны 514 нм с мощностью фильтра нейтральной плотности 10 % (2 мВт), 20х объектив и время набора спектра 10 с.

Вероятно, гидрофобные взаимодействия в хитозане не позволяют билирубину проникать в структуру полимерного слоя (рис. 79, спектр 2), в то же время полимерный слой на основе гидроксиэтилцеллюлозы селективно сорбирует в своей структуре молекулы билирубина и, в результате, на спектрах ГКР видны характерные сигналы от молекулы билирубина (рис. 79, спектр 3).

В связи с выдвинутой ранее идеей о эффективном преконцентрировании целевого анализита и акцептора в структуре полимерного слоя на границе раздела металл - полимер, необходимых для образования КПЗ вблизи планарного наноструктурированного серебряного покрытия, нами была проведена оценка сорбционной способности слоя хитозана, как типичного представителя полисахаридов, демонстрирующих, как будет показано нами далее в разделе 4.4, уникальные результаты при определении методом ГКР маркеров нефтепродуктов. В качестве модельного объекта нами был взят раствор дибензотиофена концентрацией 1×10^{-4} М в изооктане. Оценку сорбционной способности производили с помощью метода термогравиметрического анализа (ТГА),

совмещенного с ИК-Фурье анализатором (раздел 3.3.6). Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 5 и рис. 80.

Таблица 5. Термический анализ наноструктурированных серебряных покрытий с полимерным слоем хитозана.

Образец	Общая потеря массы, мас.%
	Нагревание от 40 до 500 °С, скорость нагрева 5 °С/мин в атмосфере воздуха
Наноструктурированное серебряное покрытие + пленка хитозана	0,80 ± 0,1
Наноструктурированное серебряное покрытие + пленка хитозана + раствор ДБТ в изооктане (10 мкл)	1,02 ± 0,1
Наноструктурированное серебряное покрытие + пленка хитозана + раствор ДБТ в изооктане (выдержка в 90 мин)	1,25 ± 0,1

Очевидно, что общая потеря массы при нагревании от 40 до 500 °С стандартного образца составляет 0,80 мас.% (рис. 80, кривая 3), тогда как для образца после простого нанесения ДБТ на поверхность (рис. 80, кривая 2) и для образца после 90 мин выдержки в растворе ДБТ (рис. 80, кривая 1) общая потеря массы составила 1,02 и 1,25 мас.%, соответственно.

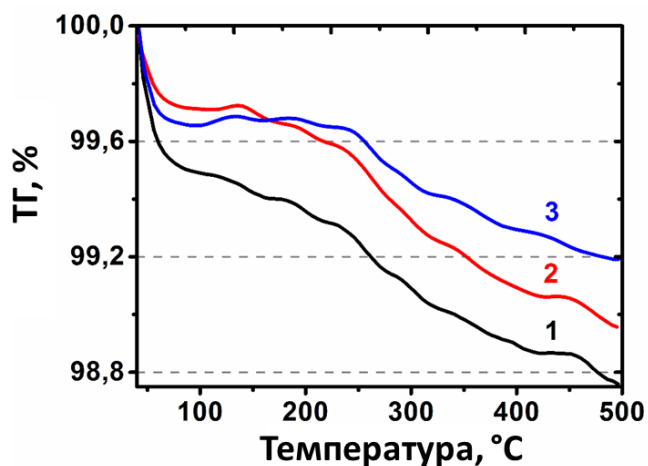


Рис. 80. Термический анализ в атмосфере воздуха наноструктурированных серебряных покрытий с нанесенным полимерным слоем хитозана: 1 – после 90 мин выдержки в растворе дибензотиофена ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) в изооктане, 2 – после нанесения 10 мкл раствора дибензотиофена ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) в изооктане, 3 – наноструктурированное серебряное покрытие с нанесенным слоем хитозана.

Следует отметить, что у образца после 90 мин выдержки в растворе ДБТ и последующей промывки в чистом растворе изооктана потеря массы на 0,45 мас.% больше, чем для стандартного образца, и на 0,23 мас.% больше в сравнении с образцом после простого нанесения ДБТ на поверхность.

Данный факт говорит о достаточно хорошей сорбционной способности полимерного слоя хитозана по отношению к целевому аналиту - дибензотиофену, который эффективно преконцентрируется в тонком слое полимера (рис. 74, д) за счет протекания диффузионных процессов при его набухании.

4.4. Применение комплексов с переносом заряда для определения полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений с помощью спектроскопии ГКР

В рамках данной работы мы исследовали КПЗ для маркеров нефтепродуктов: ДБТ, 4,6-диметилдибензотиофена (4,6-ДМДБТ), дибензотиофен-5-сульфоксид (ДБТО) или дибензотиофен-5-сульфона (ДБТО₂), варьируя природу π-акцепторов. В качестве π-акцепторов, исходя из литературных данных (раздел 1.9), рассматривали: 5,7-динитро-9-флуоренон (ДНФ), 1,4-бензохинон (БХ), хлораниловую кислоту (ХЛК), тетрацианохинодиметан (ТЦНХ) и 2,3-дихлоро-5,6-дицианобензохинон (ДДХ).

Известно, что КПЗ образуется за счет переноса π-электронной плотности донора на акцептор (раздел 1.9). Донорные и акцепторные орбитали представляют собой делокализованные молекулярные π-орбитали и область перекрывания этих двух орбиталей делокализована [307].

На рис. 81 представлено схематичное изображение образования комплекса с переносом заряда 4,6-ДМДБТ и ДДХ.

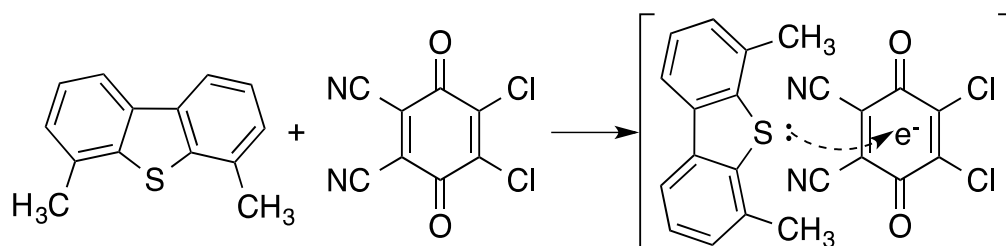


Рис. 81. Схематичное изображение образования комплекса с переносом заряда 4,6-ДМДБТ и ДДХ. (раздел 1.9)

В данном случае, две CN-группы акцептора за счет отрицательного мезомерного эффекта (-M) и два атома хлора за счет отрицательного индуктивного эффекта (-I) смещают часть электронной плотности кольца, вследствие чего его π -система становится π -дефицитной. Положительный индукционный эффект (+I) двух метильных групп наоборот делает π -систему 4,6-ДМДБТ π -избыточной. Обе эти π -системы молекул соответствуют по симметрии, где происходит перекрывание перекрывание высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) донора и низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) акцептора.

В то же время, не все вышеупомянутые π -акцепторы образовывали КПЗ с ПАГСУ. При исследовании спектроскопией оптического поглощения растворов ДБТ, 4,6-ДМДБТ, ДБТО или ДБТО₂ с 5,7-динитро-9-флуореноном было показано, что с данным π -акцептором эффективного перекрывания орбиталей, характерного для КПЗ, не происходит, несмотря на наличие двух акцепторных NO₂-групп с сильным отрицательным мезомерным (-M) и отрицательным индуктивным (-I) эффектами. Соответственно, определение полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений с помощью спектроскопии ГКР в такой системе остается невозможным [338, 339].

При рассмотрении π -акцепторов с хиноидной структурой оказалось, что БХ не обладает достаточными акцепторными свойствами для образования КПЗ с ДБТ, 4,6-ДМДБТ, ДБТО и ДБТО₂, ввиду отсутствия в структуре сильных акцепторных заместителей, что делает применение данного π -акцептора в анализе нецелесообразным [338, 339].

В структуре ХЛК присутствуют заместители, обладающие только индуктивным эффектом (-I) (два Cl- и две OH-группы). Наличие таких заместителей в структуре π -акцептора также оказывается недостаточным для образования КПЗ с ДБТ, 4,6-ДМДБТ, ДБТО или ДБТО₂ [338, 339]. Данный факт можно объяснить тем, что индуктивный эффект представляет смещение электронной плотности по цепи σ -связей, которое обусловлено различиями в электроотрицательностях атомов, не затрагивая π -связей.

При использовании ДДХ в качестве π -акцептора для образования КПЗ, появление новой полосы поглощения в видимой области спектра наблюдается

только с ДБТ и 4,6-ДМДБТ (рис. 82, а). ДДХ, по-видимому, из-за геометрических и стерических факторов, а также в результате наибольшей энергетической выгоды при образовании КПЗ с перечисленными соединениями является предпочтительным π -акцептором [307].

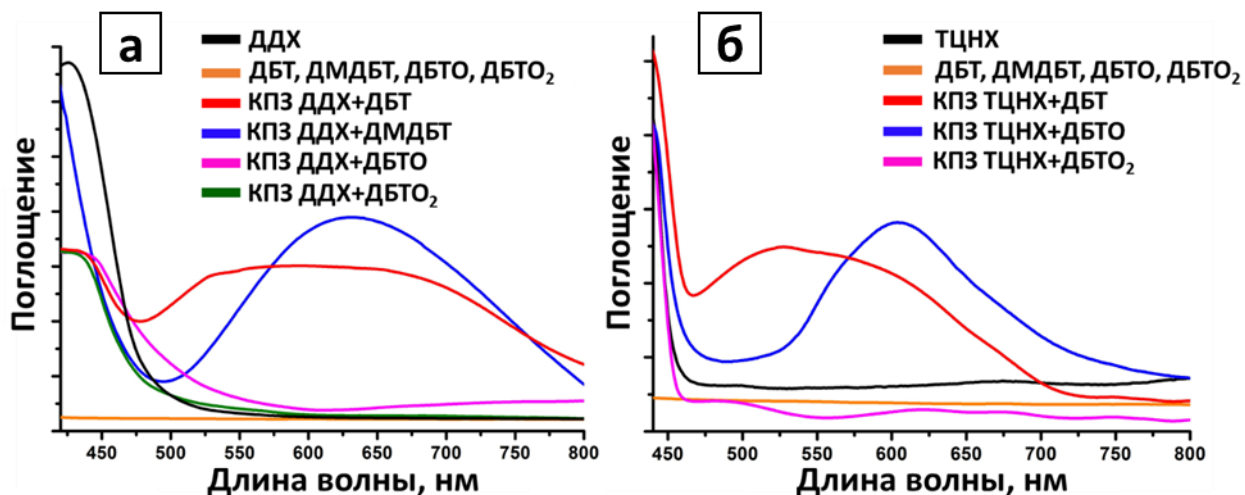


Рис. 82. Типичные спектры оптического поглощения для различных КПЗ с использованием в качестве π -акцепторов: а – ДДХ, б – ТЦНХ. Концентрация исходных растворов составляла 0,01 М. КПЗ получен в соотношении донора к акцептору по объему – 1:1.

Также избирательность при образовании комплекса с переносом заряда наблюдается при использовании ТЦНХ в качестве π -акцептора (рис. 82, б). В этом случае наблюдается появление интенсивной новой полосы поглощения в видимой области спектра с ДБТО, что объясняется наиболее эффективным перекрытием молекулярных орбиталей ТЦНХ и ДБТО в КПЗ [338]. Следует отметить, что ТЦНХ способен также образовывать КПЗ с ДБТ и 4,6-ДМДБТ. Однако, данные КПЗ оказываются довольно неустойчивыми, по сравнению с КПЗ (ТЦНХ+ДБТО), из-за слабого взаимодействия молекулярных орбиталей, связанного с геометрическим распределением электронной плотности ввиду отсутствия атома кислорода в структуре ДБТ и 4,6-ДМДБТ [338].

Таким образом, из всех рассмотренных электронно-дефицитных соединений: ДНФ, БХ, ХЛК, ДДХ и ТЦНХ на роль π -акцептора в КПЗ с ДБТ, 4,6-ДМДБТ и ДБТО подошли только ТЦНХ и ДДХ. Следует отметить, что ДБТО₂ не образовывал КПЗ ни с одним из вышеперечисленных π -акцепторов (рис. 82), что открывает

возможность к чувствительному и селективному определению самых трудноудаляемых загрязнителей топлива – ДБТ и его производных, в присутствии основного продукта конверсии (ДБТО₂) процесса окислительного обессеривания углеводородного сырья [305]. Следовательно, нами было показано что, меняя природу π-акцептора можно селективно связывать требуемый анализ в КПЗ.

Интенсивность характеристических полос в спектрах ГКР от индивидуальных соединений ДБТ и ДДХ, нанесенных на нанокompозитный материал со слоем хитозана (рис. 83, спектр 2 и 4, соответственно), не превышала, по существу, фоновый сигнал, кроме ДДХ, имеющего в спектре характеристические полосы небольшой интенсивности. В то же время, ДБТ при нанесении на планарный нанокompозитный материал с полимерным слоем хитозана, химически модифицированным π-акцепторным соединением (ДДХ), образует в слое полимера стабильный КПЗ (ДДХ+ДБТ), где в результате возбуждения электронной системы КПЗ плазмонами вблизи и на поверхности наноструктурированного серебряного покрытия, с использованием резонансного возбуждающего лазерного излучения, на спектрах ГКР появляются новые электроно-колебательные (вибронные) структуры с отчетливыми спектральными полосами (рис. 83, спектр б).

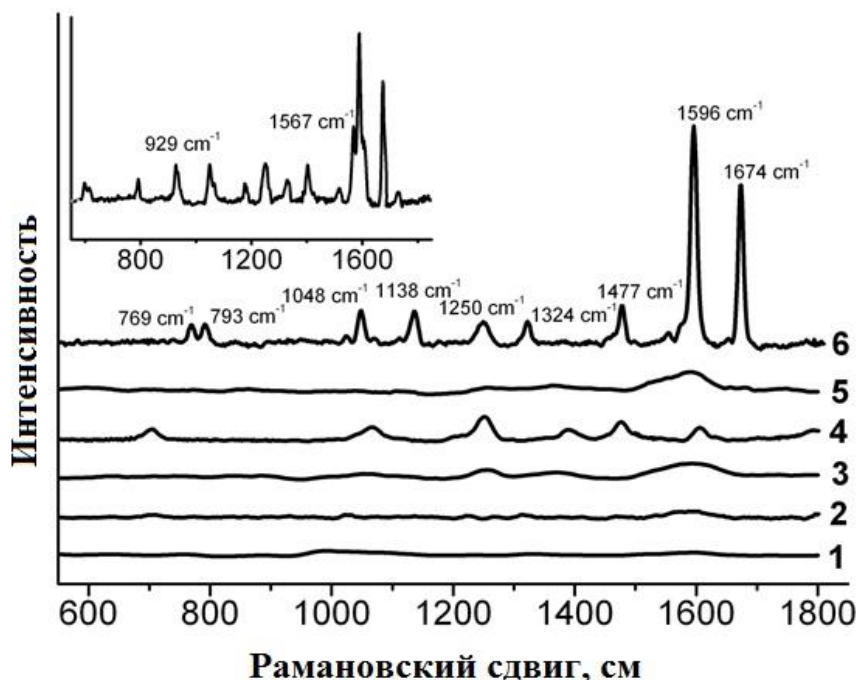


Рис. 83. Спектры КР (на стекле без слоя хитозана) и ГКР (с наноструктурированной серебряной поверхности со слоем хитозана) для различных анализитов с концентрацией 1×10^{-4} М: 1 – спектр КР ДБТ на стекле без полимерного

слоя; 2 – спектр ГКР ДБТ на наноструктурированной серебряной поверхности со слоем хитозана; 3 – спектр КР ДДХ на стекле без полимерного слоя, 4 – спектр ГКР ДДХ на наноструктурированной серебряной поверхности со слоем хитозана; 5 – спектр КР КПЗ (ДБТ+ДДХ) в соотношении (1:1) на стекле без полимерного слоя; 6 – спектр ГКР КПЗ (ДБТ+ДДХ) в соотношении компонентов (1:1) наноструктурированной серебряной поверхности со слоем хитозана. На вставке показан спектр ГКР КПЗ (4,6-ДМДБТ+ДДХ) в соотношении (1:1) на наноструктурированной серебряной поверхности со слоем хитозана. Съемку спектров осуществляли с использованием возбуждающего лазерного излучения длиной волны 633 нм, мощность фильтра нейтральной плотности 10 % (2 мВт), время набора спектра 10 с.

Очевидно, что такое увеличение спектральных интенсивностей на несколько порядков и появление новых характеристических полос в спектре ГКР связано с определением ДБТ в слое полимера нанокомпозитного материала, что является прямым следствием образования КПЗ (ДДХ+ДБТ) и его взаимодействием с наноструктурированным серебряным покрытием, поскольку без КПЗ характерные сигналы ни в спектрах КР или спектрах ГКР не наблюдаются (рис. 83).

Характеристические сигналы ДБТ обычно присутствуют в спектральных областях 770, 1027, 1072, 1137, 1236, 1321, 1480, 1558, 1601 см^{-1} (A_1 симметрия), 768, 938 см^{-1} (A_2 симметрия), 740, 770, 859, 940, 973 см^{-1} (B_1 симметрия), 704, 868, 1027, 1078, 1171, 1268, 1353, 1442, 1462, 1514, 1566, 1590 см^{-1} (B_2 симметрия). Пик при 1134 см^{-1} соответствует колебательным спектрам тиофенового кольца, 1350 см^{-1} соответствует валентным колебаниям тиофенового кольца, 1650 - 1670 см^{-1} соответствуют колебаниям С=С-связей в ароматических фрагментах молекулы [340, 341]. Большинство из этих характеристических полос отличаются от сигналов в спектре ГКР ДДХ (рис. 83, спектр 4), следовательно, можно сделать вывод, что спектр ГКР КПЗ (ДДХ+ДБТ) показывает однозначное присутствие ДБТ как целевого анализа в образце (рис. 83, спектр 6). Кроме того, предложенный подход открывает возможность различать алкилпроизводные ДБТ (4,6-ДМДБТ) (рис. 83, во вставке), что является важным при рассмотрении промышленных проектов десульфуризации (раздел 1.9). В спектре КПЗ (ДДХ+4,6-ДМДБТ) одного из

наиболее трудно удаляемого загрязнителя нефтехимических продуктов 4,6-ДМДБТ [342], наиболее заметными являются собственные моды, аналогичные КПЗ (ДБТ+ДДХ). Ряд дополнительных полос в ГКР спектрах (929 и 1567 cm^{-1}), может быть отнесен к характеристическим полосам 4,6-ДМДБТ [272].

Полученные нами нанокompозитные материалы на основе планарных наноструктурированных серебряных покрытий с различными полимерными слоями (хитозан, ГЭЦ, ПВП, ПВС) демонстрируют сильные различия при усилении сигнала ГКР от КПЗ (рис. 84), который формируется в структурном слое полимера (толщина $1 - 3$ мкм), химически модифицированным π -акцепторным соединением, при нанесении целевого раствора аналита, содержащего маркеры нефтепродуктов – ПАГСУ (ДБТ, 4,6-ДБТ, ДБТО).

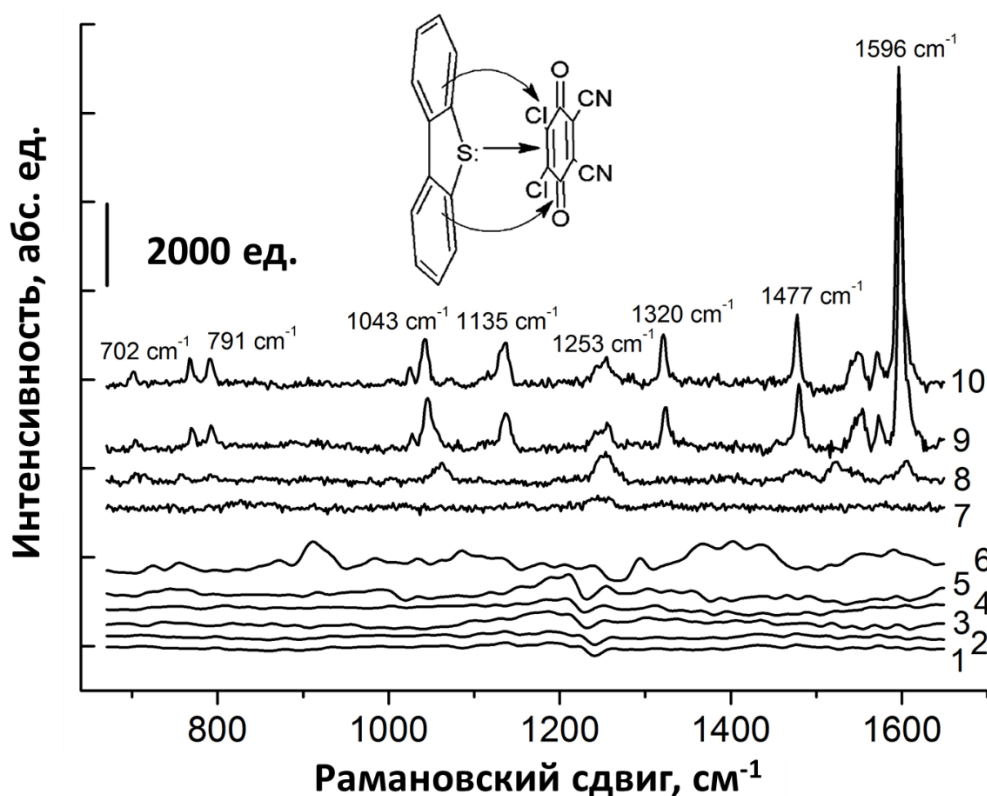


Рис. 84. Спектры КР (1 – 6) от полимерных слоев, нанесенных на планарные наноструктурированные серебряные покрытия, полученные химическим способом: 1 – серебряное покрытие без полимерного слоя; 2 – со слоем ГЭЦ; 3 – со слоем ПВП; 4 – со слоем ПВС; 5 – со слоем хитозана; 6 – с увеличенной толщиной слоя хитозана (до 10 мкм). Возбуждающее лазерное излучение длиной волны 633 нм (Ar, 20 мВт), мощность фильтра нейтральной плотности 50% (10 мВт), $20\times$ объектив и время

набора спектра 10 с. Спектры ГКР (7 – 10) КПЗ (ДДХ+ДБТ) на нанокompозитных материалах на основе планарных наноструктурированных серебряных покрытий с химически модифицированными ДДХ (конц. 5×10^{-3} М) полимерными слоями: 7 – со слоем ПВП; 8 – со слоем ПВС; 9 – со слоем хитозана; 10 – со слоем ГЭЦ. Все спектры ГКР получены при нанесении раствора ДБТ с концентрацией 1×10^{-4} М в изооктане с использованием возбуждающего лазерного излучения длиной волны 633 нм (Ar, 20 мВт) с мощностью фильтра нейтральной плотности 10 % (2 мВт), 20х объектив и время набора спектра 10 с. Во вставке показано схематическое изображение КПЗ (ДДХ+ДБТ).

Так, только полисахариды, подобные гидроксиэтилцеллюлозе или хитозану, формируют полимерные слои, которые демонстрируют уникальные результаты при иммобилизации КПЗ в своей структуре (рис. 84, спектр 9 и 10), так как в случае полимеров другого строения (поливиниловый спирт, поливинилпирролидон) характеристические полосы в спектрах ГКР от КПЗ фактически отсутствуют (рис. 84, спектр 7 и 8). В конструкции активного элемента оптической индикаторной системы данные биополимеры играют большую роль в расширении возможностей применения ГКР-активных материалов для определения маркеров нефтепродуктов, без которых получение спектральных сигналов от целевых аналитов (ПАГСУ) с помощью спектроскопии ГКР не представляется эффективным (рис. 83, спектр 5).

Известно, что даже полностью протонированный хитозан имеет тенденцию к ассоциации с неполярными молекулами в результате гидрофобных взаимодействий [343]. Такое поведение основано на наличии основных полисахаридных цепей и N-ацетильных групп в позиции C₂ [344]. Такой тип взаимодействия не свойственен остальным синтетическим полимерам таким как поливиниловый спирт, поливинилпирролидон. Соответственно, можно предположить, что сигнал благополучно формируется вследствие гидрофобных взаимодействий между биополимерными макромолекулами с КПЗ (ДБТ+ДДХ) в полимерном слое в неполярных растворителях, таких как нефтехимические компоненты. В комплексе такое взаимодействие дает значительно усиленные спектры ГКР от ПАГСУ (рис. 84, спектры 9 и 10). Также данные биополимерные макромолекулы будут иметь и другие преимущества, ввиду того, что они могут быть сшиты простыми

химическими подходами, чтобы избежать их растворение в гидрофильных средах и улучшить способность прекоцентрирования некоторых нефтехимических соединений за счет своих уникальных химических свойств и структуры [345].

Количественная оценка усиления сигнала комбинационного рассеяния от КПЗ (ДДХ+ДБТ) была определена с помощью расчета КУ (раздел 3.3.5). Так, сигнал ДБТ на КР-спектрах при $1596 - 1598 \text{ см}^{-1}$ оказался незначительным (его интенсивность превышала интенсивность фона всего в 12 – 14 раз) уже при концентрации $1 \times 10^{-3} \text{ М}$. Сигнал при $1596 - 1598 \text{ см}^{-1}$, полученный от ДБТ, нанесенного на наноструктурированную серебряную поверхность серебра, имел интенсивность, всего в 40 раз большую чем для фона, и значения КУ изменялись в пределах 3 – 4. Интенсивность сигнала при 1250 см^{-1} для той же концентрации ДДХ превышала фон в 219 – 221 раз. Однако КУ для ДДХ также не значителен и составлял всего 25 – 30. Коэффициент усиления, рассчитанный для КПЗ (ДБТ+ДДХ), составил 33 000 раз.

Стоит отметить, что приведенные выше примеры иллюстрируют, но не ограничивают возможности полимерного слоя толщиной в несколько микрометров для использования в других различных ГКР-приложениях (рис. 85). Например, фенол можно рассматривать в качестве модельного загрязнителя сточных вод нефтехимических предприятий, определение которого представляется важной задачей (раздел 1.8). Однако, фенол так же, как и ПАГСУ фактически не виден в традиционной спектроскопии ГКР даже при достаточно высоких концентрациях в растворах (рис. 85, спектр 2). Поскольку фенолы представляют собой органические соединения ароматического ряда, в молекулах которых гидроксильные группы связаны с атомами углерода ароматического кольца, то данные кислородсодержащие соединения также могут выступать донорами электронной плотности в КПЗ. Это связано с тем, что ОН-группа является заместителем, способствующей повышению электронной плотности в ароматическом кольце за счет положительного мезомерного (+M) эффекта. Одна из неподеленных пар электронов атома кислорода гидроксильной группы вступает в сопряжение с π -системой ароматического кольца с образованием КПЗ.

На рис. 85 видно, что молекула фенола фактически не имеет сигналов в спектре ГКР на чистом наноструктурированном серебряном покрытии, полученным

химическим способом. Однако, при нанесении фенола на планарный нанокompозитный материал со слоем хитозана, химически модифицированным π -акцепторным соединением (ТЦНХ), в структуре полимера формируется стабильный КПЗ (ТЦНХ+С₆Н₆О). Далее в результате возбуждения электронной системы КПЗ плазмонами вблизи и на поверхности наноструктурированного серебряного покрытия с использованием резонансного возбуждающего лазерного излучения на спектрах ГКР появляются характерные для фенола характеристические полосы (рис. 85, спектр 3), которые можно соотнести с фрагментами его молекулярной структуры: 615 см⁻¹ отвечает внеплоскостным колебаниям связи (С–О); 1387 см⁻¹ и 1414 см⁻¹ соответствуют деформационным колебаниям связи (О–Н) и комбинационные колебания связи (С–О); 1605 см⁻¹ относится к деформационным колебаниям связи (С=С) ароматического фрагмента [272].

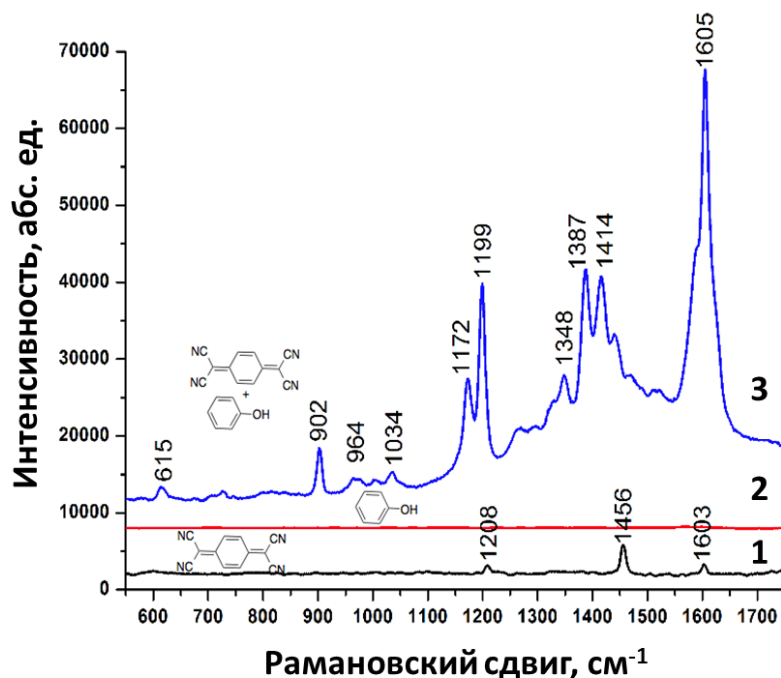


Рис. 85. Спектры ГКР на нанокompозитном материале химически модифицированном ТЦНХ (конц. 1×10^{-4} М) слоем хитозана (толщиной 1-3 мкм): 1 – ТЦНХ (конц. 1×10^{-4} М), 3 – КПЗ (ТЦНХ+С₆Н₆О), конц. фенола 1×10^{-4} М. Спектр ГКР на наноструктурированном серебряном покрытии без полимерного слоя: 2 – раствор фенола (1×10^{-4} М). Все спектры ГКР получены с использованием возбуждающего лазерного излучения длиной волны 633 нм (Ag, 20 мВт) с мощностью фильтра нейтральной плотности 10 % (2 мВт), 20х объектив и время набора 10 с.

Поскольку КУ для различных характеристических полос, приведенных на (рис. 85, спектр 3) составляет порядка 10^{10} раз при мощности фильтра нейтральной плотности 10 % (2 мВт), то это дает возможность в дальнейшем проводить определение фенола на уровне концентраций ниже, чем предельно допустимая концентрация (ПДК) данного соединения в сточных водах.

4.5. Разработка способа получения активного элемента оптической индикаторной системы с полимерным слоем на основе хитозана и методик измерений

Проведена оценка влияния толщины полимерного слоя хитозана, нанесенного на наноструктурированное серебряное покрытие и химически модифицированного ДДХ, на формирование в структуре полимера КПЗ в результате химического связывания молекул ДБТ за счет их перераспределения из анализируемой жидкой среды в слой полимерного материала и транспорта к границе раздела с наноструктурированным слоем серебра.

Оценку влияния толщины полимерного слоя контролировали по интенсивности сигнала в спектре ГКР характеристического фрагмента молекулы ДБТ ($1596 - 1598 \text{ см}^{-1}$) в составе образованного КПЗ (ДДХ+ДБТ) в структуре полимера (рис. 86). Толщина полимерного слоя варьировалась путем нанесения растворов полимеров различной концентрации от 0,005 до 5 мас.% (раздел 4.3, табл. 4).

Из рис. 86 видно, что полимерный слой на основе хитозана толщиной 2,7 мкм, полученный нанесением раствора полимера 0,5 мас.%, демонстрирует наилучший результат по эффективному формированию в структуре полимера КПЗ (ДДХ+ДБТ) вблизи границы раздела металл – полимер за счет перераспределения молекул ДБТ из раствора целевого анализита в химически модифицированный слой хитозана. Данный факт можно объяснить тем, что увеличение толщины полимерного слоя может существенно затруднить диффузию анализита к границе с наноструктурированным серебряным покрытием, а также приводит к уменьшению оптической прозрачности нанесенного полимерного слоя в области длин волн 500 – 700 нм (раздел 4.4, табл. 4).

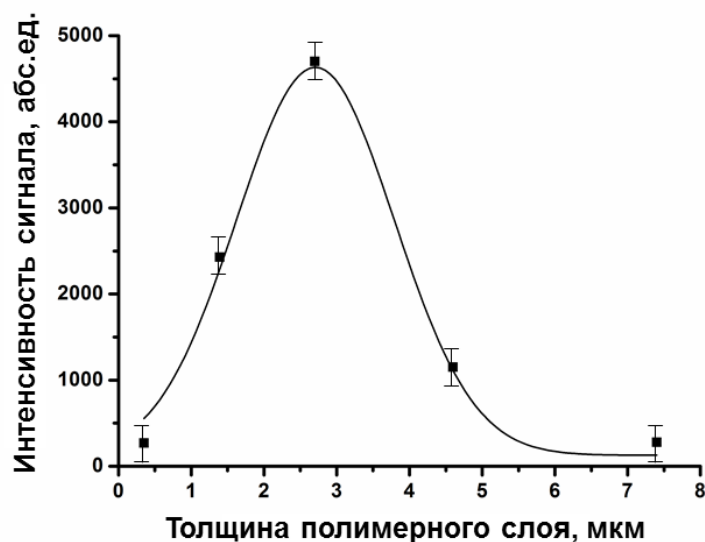


Рис. 86. Влияние толщины полимерного слоя хитозана на интенсивность сигнала характеристического фрагмента молекулы ДБТ ($1596 - 1598 \text{ см}^{-1}$) в составе образованного КПЗ (ДДХ+ДБТ) в структуре полимера. Спектры ГКР получены на нанокompозитных материалах с различной толщиной полимерного слоя на основе хитозана химически модифицированного ДДХ ($5 \times 10^{-3} \text{ М}$) при нанесении раствора ДБТ в изооктане ($1 \times 10^{-4} \text{ М}$). Возбуждающее лазерное излучение длиной волны 633 нм , мощность фильтра нейтральной плотности 10% (2 мВт), время набора спектра 10 с .

Существенное уменьшение толщины полимерного слоя также не является целесообразным, так как при этом теряется возможность иммобилизации π -акцепторного соединения, а также преконцентрирование целевых аналитов из анализируемой жидкой среды ввиду уменьшения сплошности полимерного слоя и образования островковой пленки. Поэтому во всех дальнейших экспериментах при определении маркеров нефтепродуктов использовали планарные наноструктурированные серебряные покрытия с химически модифицированным слоем хитозана, полученным из $0,5 \text{ мас.}\%$ раствора, толщиной порядка $2,7 \text{ мкм}$ (раздел 3.2.8).

Для оптимизации способа получения активного элемента оптической индикаторной системы рассмотрены различные варианты формирования КПЗ на планарном наноструктурированном серебряном покрытии, полученного

термическим разложением аммиачного комплекса серебра при температуре 280 – 300 °С (раздел 3.2.8, табл. 1). Для определения оптимальной концентрации π -акцептора, необходимого для химической модификации полимерного слоя на основе хитозана, варьировали концентрацию наносимого раствора π -акцептора (ДДХ), а концентрацию целевого аналита (ДБТ) оставляли постоянной (1×10^{-4} М). В качестве критерия оценивалась интенсивность характеристического сигнала фрагмента молекулы ДБТ ($1598 - 1596 \text{ см}^{-1}$) в образующемся КПЗ (ДДХ+ДБТ) (рис. 87).

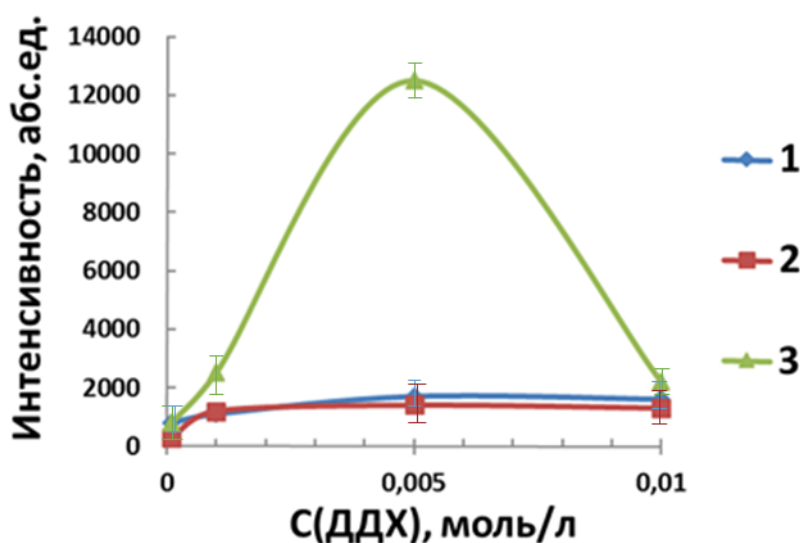


Рис. 87. Зависимости интенсивности характеристического сигнала фрагмента молекулы ДБТ ($1596 - 1598 \text{ см}^{-1}$) от концентрации ДДХ в хлороформе при образовании КПЗ (ДБТ+ДДХ) при постоянной концентрации ДБТ равной 1×10^{-4} М: 1 – КПЗ получен в растворе, а затем нанесен на наноструктурированное серебряное покрытие со слоем хитозана; 2 – КПЗ получен при последовательном нанесении ДДХ, затем ДБТ на наноструктурированное серебряное покрытие без слоя хитозана; 3 – КПЗ получен при последовательном нанесении ДДХ, затем ДБТ на наноструктурированное серебряное покрытие со слоем хитозана. Спектры ГКР получены возбуждающим лазерным излучением длиной волны 633 нм, мощностью фильтра нейтральной плотности 10 % (2 мВт), время набора спектра 10 с.

Полученные данные (рис. 87, кривая 2) подтверждают важность полимерного слоя в конструкции активного элемента оптической индикаторной системы необходимого для преконцентрирования целевого аналита и акцептора для

образования КПЗ вблизи наноструктурированного серебряного покрытия, что является необходимым условием для получения спектральных сигналов с помощью спектроскопии ГКР от целевых аналитов (ПАГСУ) ввиду того, что в его отсутствие эффективного усиления в спектре ГКР не наблюдается. При нанесении на планарное наноструктурированное серебряное покрытие с полимерным слоем на основе хитозана заранее образованного КПЗ, полученного путем добавления в раствор π -акцептора (ДДХ) раствора целевого аналита (ДБТ) в соотношении 1:1 по объему и концентрации, эффективного усиления сигналов ГКР также не наблюдается (рис. 87, кривая 1) ввиду затрудненной диффузии раствора с КПЗ через полимерный слой к границе раздела металл – полимер, что является необходимым условием для получения спектральных сигналов с помощью спектроскопии ГКР. Таким образом, наилучший результат продемонстрирован при последовательном нанесении ДДХ и ДБТ на планарное наноструктурированное серебряное покрытие со слоем хитозана (рис. 87, кривая 3), где оптимальная концентрация ДДХ составила 5×10^{-3} М. Причины существования такого оптимального значения может быть несколько, с учетом того, что при определении методом спектроскопии ГКР фактически анализируются хемосорбированные слои, а также слои находящиеся на расстоянии до 10 – 15 нм от наноструктурированной серебряной поверхности, то при избыточном количестве π -акцептора, он полностью блокирует доступ к границе раздела металл – полимер, а также диффузионные пути целевого аналита в полимерный слой, что существенным образом сказывается на чувствительности ГКР-анализа. В случае недостаточного количества π -акцептора в избыточном количестве аналита, эффективного формирования КПЗ вблизи наноструктурированного серебряного покрытия не происходит.

Аналогичным образом определена оптимальная концентрация ТЦНХ (для определения ДБТО), необходимая для эффективного формирования КПЗ (ДБТО+ТЦНХ) непосредственно в полимерном слое (толщина порядка 2,5 – 3 мкм) вблизи границы раздела планарное наноструктурированное серебряное покрытие – полимер (рис. 88). В этом случае КПЗ (ДБТО+ТЦНХ) образовали также при последовательном нанесении ТЦНХ и ДБТО на планарное наноструктурированное серебряное покрытие с полимерным слоем хитозана. На рис. 88 представлена зависимость интенсивности характеристического сигнала фрагмента молекулы

ДБТО ($1386 - 1390 \text{ см}^{-1}$) от концентрации π -акцептора (ТЦНХ). Таким образом, экспериментальные данные показывают, оптимальная концентрация ТЦНХ (для определения ДБТО), необходимая для эффективного формирования КПЗ (ДБТО+ТЦНХ) составляет $5 \times 10^{-4} \text{ М}$.

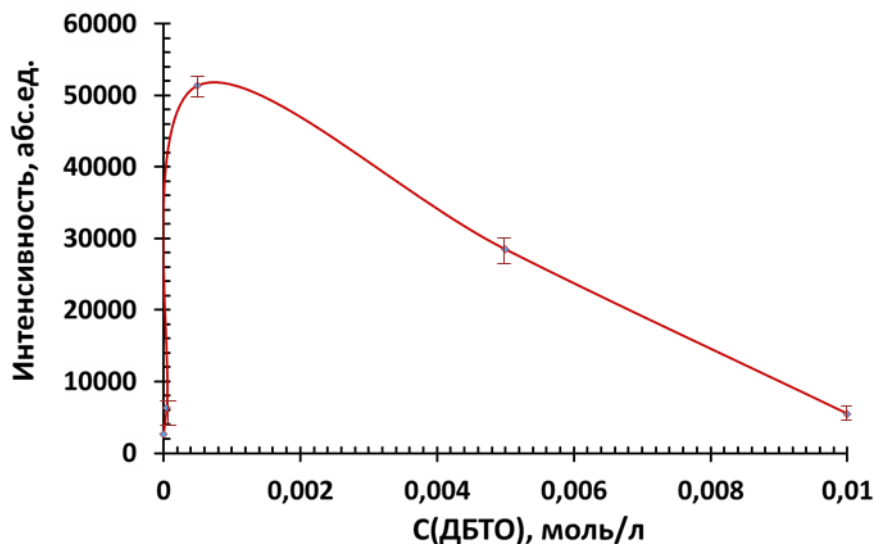


Рис. 88. Зависимость интенсивности характеристического сигнала фрагмента молекулы ДБТО ($1386 - 1390 \text{ см}^{-1}$) от концентрации π -акцептора ТЦНХ в хлороформе при образовании КПЗ (ДБТО+ТЦНХ) в условиях постоянной концентрации ДБТО ($1 \times 10^{-4} \text{ М}$). Спектры ГКР получены возбуждающим лазерным излучением длиной волны 633 нм, мощностью фильтра нейтральной плотности 10 % (2 мВт), время набора спектра 10 с.

Метод спектроскопии ГКР чувствителен не только к особенностям использованных наноструктурированных материалов, но и к методикам проводимых измерений. В некоторых случаях, полезной и весьма специфической чертой спектроскопии ГКР является возможность существенного снижения мощности возбуждающего лазерного излучения, достаточного для получения качественного спектра ГКР, что предотвращает фотодеградацию образцов, часто происходящую при использовании обычных методик спектроскопии комбинационного рассеяния.

В связи с этим, изучен процесс фотодеградации полученных КПЗ, при определении дибензотиофена, его гомологов и окисленных форм, при различных мощностях возбуждающего лазерного излучения и различном времени облучения в

спектроскопии ГКР (раздел 3.3.2). Контроль за протеканием процесса фотодеградации осуществляли по интенсивности сигнала в спектре ГКР характеристического фрагмента молекулы ДБТ ($1596 - 1598 \text{ см}^{-1}$) в составе образованного КПЗ (ДДХ+ДБТ).

На рис. 89 представлен процесс фотодеградации КПЗ [ДДХ ($5 \times 10^{-3} \text{ М}$) + ДБТ ($1 \times 10^{-4} \text{ М}$)] при ГКР-анализе в одной точке с использованием возбуждающего лазерного излучения длиной волны 633 нм (20 мВт – 100 %) при мощности фильтра нейтральной плотности от 1 до 10 %.

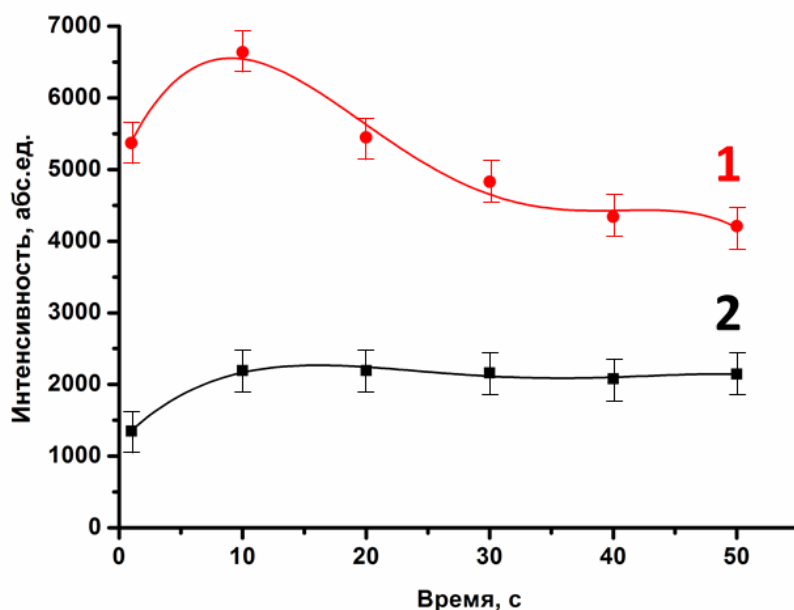


Рис. 89. Фотодеградация КПЗ [ДДХ ($5 \times 10^{-3} \text{ М}$) + ДБТ ($1 \times 10^{-4} \text{ М}$)] при ГКР-анализе в одной точке поверхности индикаторной системы. Возбуждающее лазерное излучение – длина волны 633 нм, Ar, 100 % (20 мВт), мощностью фильтра нейтральной плотности: 1 – 10 % (2 мВт), 2 – 1 % (0,2 мВт). Все спектры были сняты с использованием 20х-ного объектива.

Показано, что наименьшее фотоповреждение образца, влияющее на величину характеристического сигнала фрагмента молекулы ДБТ ($1596 - 1598 \text{ см}^{-1}$) в составе образованного КПЗ (ДДХ+ДБТ), происходит при мощности фильтра нейтральной плотности возбуждающего лазерного излучения равной 1 %, но при этом интенсивность характеристического сигнала в спектре ГКР меньше при малом времени анализа (не более 10 с) по сравнению с мощностью возбуждающего

лазерного излучения равной 10 % (рис. 89). При увеличении времени набора спектра свыше 10 секунд в одной точке поверхности оптической индикаторной системы и мощности возбуждающего лазерного излучения равной 10 % происходит уменьшение интенсивности сигнала характеристического фрагмента молекулы ДБТ в составе образованного КПЗ (ДДХ+ДБТ). Увеличение мощности возбуждающего лазерного излучения с 10 до 50 % при времени набора спектра от 10 секунд является нецелесообразным, так как приводит к существенному фотоповреждению образца и получению артефактных данных в спектре ГКР.

Ввиду того, что интенсивность сигнала ГКР характеристического фрагмента молекулы ДБТ в составе образованного КПЗ (ДДХ+ДБТ) при мощности фильтра нейтральной плотности равной 1 % и времени набора спектра 10 секунд при снятии не менее 5 спектров ГКР в одной точке оставалась постоянной (рис. 89), нами было проведено исследование зависимости интенсивности характеристического сигнала фрагмента молекулы ДБТ в составе образованного КПЗ (ДДХ+ДБТ) при мощности фильтра нейтральной плотности равной 1 % от времени набора спектра в интервале 10, 30, 60 секунд в различных точках поверхности оптической индикаторной системы, снимая спектры ГКР для каждого временного интервала (10, 30, 60 сек) в 5 различных точках поверхности оптической индикаторной системы.

На рис. 90 видно, что при увеличении времени набора спектра с 10 до 60 секунд интенсивность характеристического сигнала фрагмента молекулы ДБТ в составе образованного КПЗ (ДДХ+ДБТ) возрастает, что приводит к увеличению отношения сигнал/шум. Для обеспечения более высокой скорости анализа при большом отношении сигнал/шум и отсутствии появления ложной спектральной информации (артефактных данных в спектре ГКР), мощность возбуждающего лазерного излучения не должна превышать 10 % (2 мВт) при продолжительности набора спектра ГКР не более 10 секунд. В ряде случаев превышение данных параметров может привести к фотоповреждению образца.

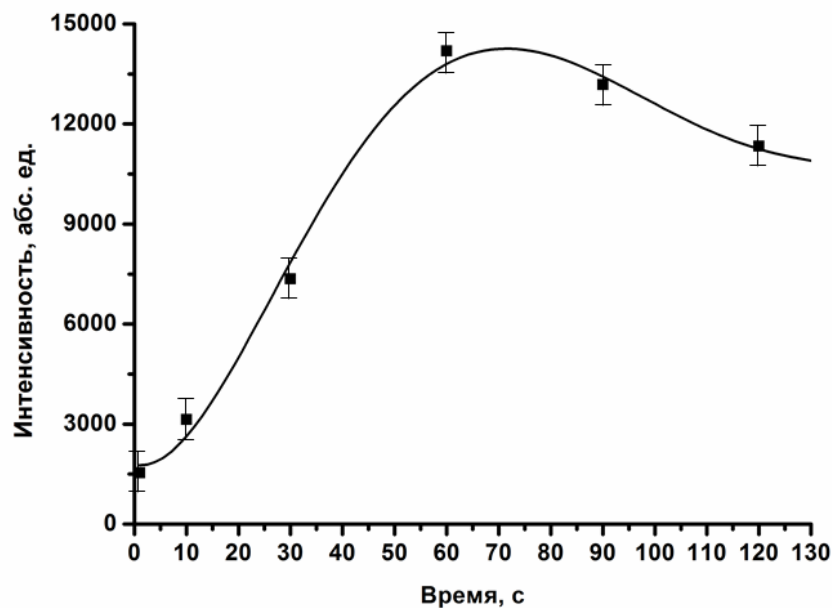


Рис. 90. Зависимость интенсивности характеристического сигнала фрагмента молекулы ДБТ в КПЗ [ДДХ ($5 \times 10^{-3} \text{M}$) + ДБТ ($1 \times 10^{-4} \text{M}$)] от времени набора спектра ГКР при постоянной мощности фильтра нейтральной плотности возбуждающего лазерного излучения равной 1 % (0,2 мВт). Минимальное время набора спектра – 1 секунда.

Оптические индикаторные системы относятся к классу структурно – чувствительных материалов, то есть имеют ярко выраженные зависимости между составом, структурой и функциональными свойствами, что непременно может сказываться на их стабильности, чувствительности при проведении аналитических исследований.

Для изучения воспроизводимости, чувствительности полученных результатов на оптических индикаторных системах при определении маркеров нефтепродуктов в пределах регламентированных норм содержания данных соединений (Приложение б) нами предложено «правило аналитических серий» (раздел 3.3.3). Так, для изучения воспроизводимости по каждой концентрации целевого аналита (ДБТ, 4,6-ДМДБТ, ДБТО) в интервале от 0,5 до 500 мкМ были сняты не менее 10 спектров ГКР в различных точках поверхности оптической индикаторной системы (раздел 3.3.3).

На рис. 91 – 92 представлены типичные примеры определения ДБТ и ДБТО. Видно, что полученные спектры ГКР достаточно воспроизводимы и отклонения не превышают фонового сигнала. Во вставках показаны характеристические сигналы фрагментов молекул целевых аналитов в составе образованных КПЗ: ДБТ (рис. 91), ДБТО (рис. 92) с коридорами средне арифметических отклонений.

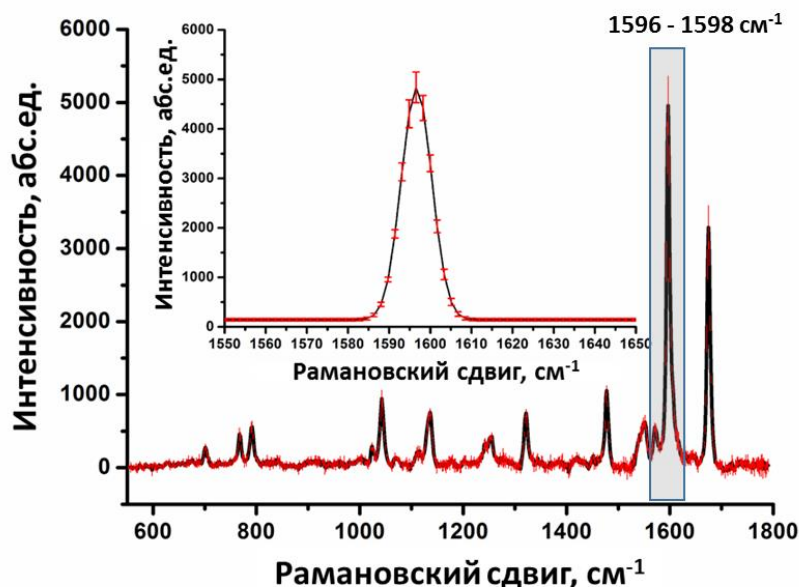


Рис. 91. Воспроизводимость спектров ГКР при определении ДБТ в составе КПЗ [ДДХ ($5 \times 10^{-3} \text{M}$) + ДБТ ($1 \times 10^{-4} \text{M}$)] с коридорами средне арифметических отклонений. Во вставке показано описание функцией Гаусса характеристического сигнала фрагмента молекулы ДБТ ($1596 - 1598 \text{ cm}^{-1}$) при образовании КПЗ [ДДХ ($5 \times 10^{-3} \text{M}$) + ДБТ ($1 \times 10^{-4} \text{M}$)] с коридорами средне арифметических отклонений.

На полученных спектрах ГКР (рис. 91) присутствуют характерные сигналы фрагмента молекулы ДБТ (раздел 4.4) [340]. Аналогичная картина наблюдается при изучении воспроизводимости спектров ГКР при определении ДБТО в составе КПЗ (ТЦНХ+ДБТО) на полученной оптической индикаторной системе, где на спектрах показано присутствие целевого аналита ДБТО в растворе жидкой анализируемой пробе (рис. 92) [272].

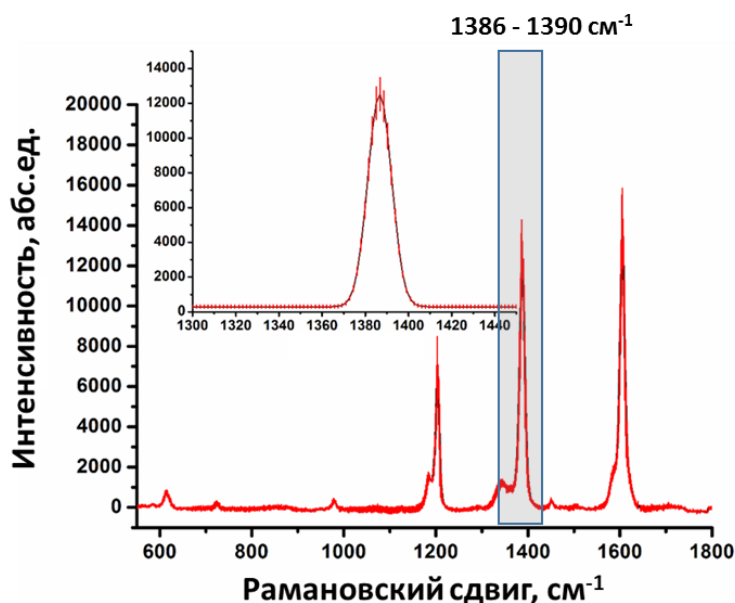


Рис. 92. Воспроизводимость спектров ГКР при определении ДБТО в составе КПЗ [ТЦНХ ($5 \times 10^{-4} \text{M}$) + ДБТО ($1 \times 10^{-4} \text{M}$)] с коридорами средне арифметических отклонений. Во вставке показано описание функцией Гаусса характеристического сигнала фрагмента молекулы ДБТО ($1386 - 1390 \text{ см}^{-1}$) при образовании КПЗ [ТЦНХ ($5 \times 10^{-4} \text{M}$) + ДБТО ($1 \times 10^{-4} \text{M}$)] с коридорами средне арифметических отклонений.

По полученным результатам воспроизводимости и точности спектров ГКР при определении маркеров нефтепродуктов (ДБТ, ДБТО) в составе образованных ими КПЗ были построены зависимости интенсивности сигналов ГКР от характеристических фрагментов молекул (ДБТ, ДБТО) при различных концентрациях целевых аналитов в составе анализируемой пробы. На рис. 93 представлена зависимость интенсивности характеристического сигнала фрагмента молекулы ДБТ в составе КПЗ [ДДХ + ДБТ] от концентрации ДБТ в изооктане при определении на полученной оптической индикаторной системе. Диапазон линейности для ДБТ составил от 5 до 500 мкМ. Аналитический сигнал от растворов ДБТ с концентрацией, превышающей 0.5 мМ, переставал линейно зависеть от концентрации ДБТ. По-видимому, этот факт можно объяснить с некоторой «насыщаемостью» поверхности полимерного слоя на основе хитозана, нанесенного на наноструктурированное серебряное покрытие.

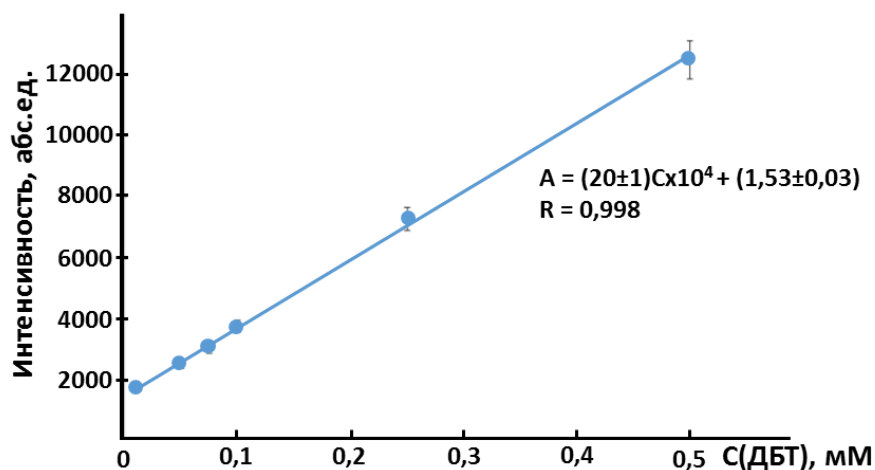


Рис. 93. Зависимость интенсивности сигнала ГКР фрагмента молекулы ДБТ ($1596 - 1598 \text{ см}^{-1}$) от концентрации ДБТ в КПЗ [ДДХ + ДБТ], полученного на наноструктурированном серебряном покрытии с полимерным слоем на основе хитозана химически модифицированным ДДХ ($5 \times 10^{-3} \text{ М}$). Возбуждающее лазерное излучение длиной волны 633 нм (20 мВт – 100 %), мощность фильтра нейтральной плотности 10 %, время набора спектров 10 с, 20х объектив.

На рис. 94, показана зависимость интенсивности характеристического сигнала фрагмента молекулы ДБТО ($1386 - 1390 \text{ см}^{-1}$) от концентрации ДБТО в изооктане в КПЗ [ТЦНХ + ДБТО] при постоянной концентрации ТЦНХ. Диапазон линейности при определении ДБТО на полученной оптической индикаторной системе составил от 0,5 – 500 мкМ.

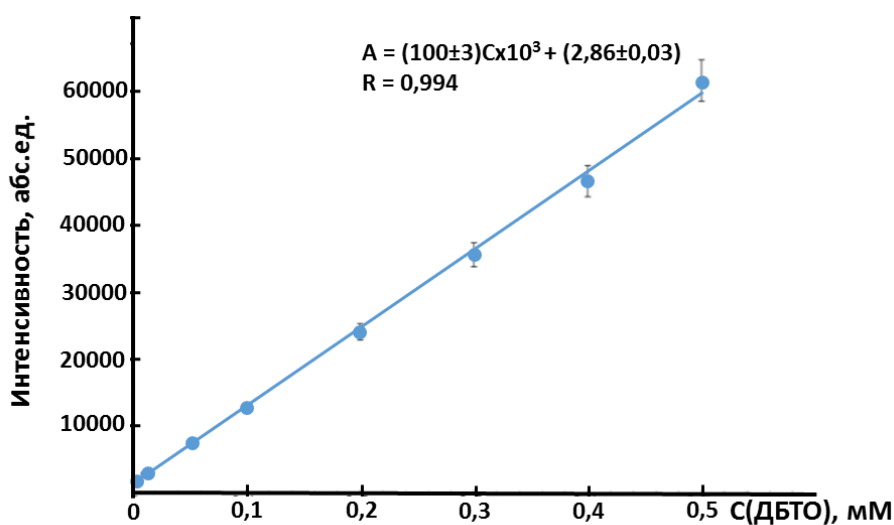


Рис. 94. Зависимость интенсивности сигнала ГКР характеристического фрагмента молекулы ДБТО ($1386 - 1390 \text{ см}^{-1}$) от концентрации ДБТО в КПЗ [ТЦНХ

+ ДБТО], полученного на наноструктурированном серебряном покрытии с полимерным слоем на основе хитозана химически модифицированным ТЦНХ (5×10^{-4} М). Возбуждающее лазерное излучение длиной волны 633 нм (20 мВт – 100 %), мощность фильтра нейтральной плотности 10 %, время набора спектров 10 с, 20х объектив.

Согласно полученным данным (рис. 93 и рис. 94), предел обнаружения для ДБТ составил 1×10^{-6} моль/л, а для ДБТО 5×10^{-7} моль/л, что соответствует нормативным требованиям технического регламента Таможенного союза (Приложение 6) к качеству автомобильного топлива качества К5 (Евро 5) ($2,3 \times 10^{-4}$ – $6,93 \times 10^{-5}$ моль/л). Таким образом, разрабатываемая нами методика определения ДБТ, его гомологов и окисленных форм в пределах регламентированных норм содержания этих соединений открывает возможность к контролю скорости и выхода процесса окислительного обессеривания углеводородного сырья с необходимой достоверностью и точностью (раздел 1.9, рис. 43).

Нами была проведена оценка мешающего влияния матрицы (определение ДБТ в сложных смесях анализируемой пробы) на интенсивность сигнала ГКР характеристического фрагмента молекулы ДБТ в составе КПЗ [ДДХ (5×10^{-3} М) + ДБТ (1×10^{-4} М)]. Для этого в качестве мешающей матрицы добавляли двукратный избыток по концентрации дибензотиофен-5-сульфоксида (рис. 95) или дибензотиофен-5-сульфона (рис. 96) в жидкую анализируемую пробу, содержащую ДБТ в качестве целевого аналита. Спектры ГКР от анализируемой пробы были сняты в 10 различных точках поверхности оптической индикаторной системы (раздел 3.3.3).

На рис. 95 видно, что при добавлении в раствор ДБТ двукратного избытка ДБТО в качестве мешающей матрицы полученные спектры ГКР, снятые в различных точках поверхности оптической индикаторной системы, воспроизводимы и средне арифметические отклонения не превышают фонового сигнала. Изменения интенсивности характеристического сигнала фрагмента молекулы ДБТ в КПЗ (ДБТ+ДДХ) в различных точках поверхности оптической индикаторной системы не превышает 20 %.

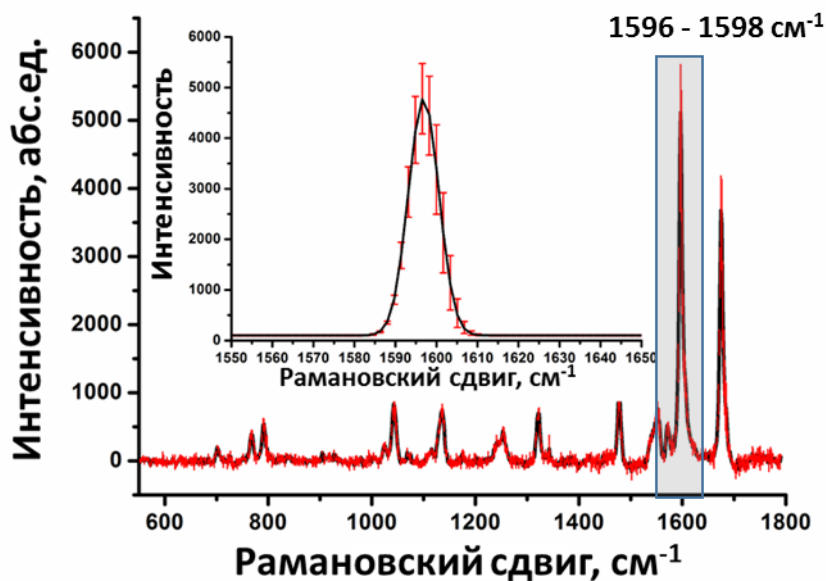


Рис. 95. Оценка мешающего влияния ДБТО ($2 \times 10^{-4} \text{M}$) при образовании КПЗ [ДДХ ($5 \times 10^{-3} \text{M}$) + ДБТ ($1 \times 10^{-4} \text{M}$)] с коридорами средне арифметических отклонений. Во вставке показано описание функцией Гаусса характеристического сигнала фрагмента молекулы ДБТ ($1596 - 1598 \text{ см}^{-1}$) при образовании КПЗ [ДДХ ($5 \times 10^{-3} \text{M}$) + ДБТ ($1 \times 10^{-4} \text{M}$)] при добавлении ДБТО ($2 \times 10^{-4} \text{M}$) с коридорами средне арифметических отклонений.

При добавлении в раствор ДБТ двукратного избытка ДБТО₂ в качестве мешающей матрицы (рис. 96), полученные спектры ГКР воспроизводимы и изменения интенсивности характеристического сигнала фрагмента молекулы ДБТ в различных точках поверхности оптической индикаторной системы не превышает 10%.

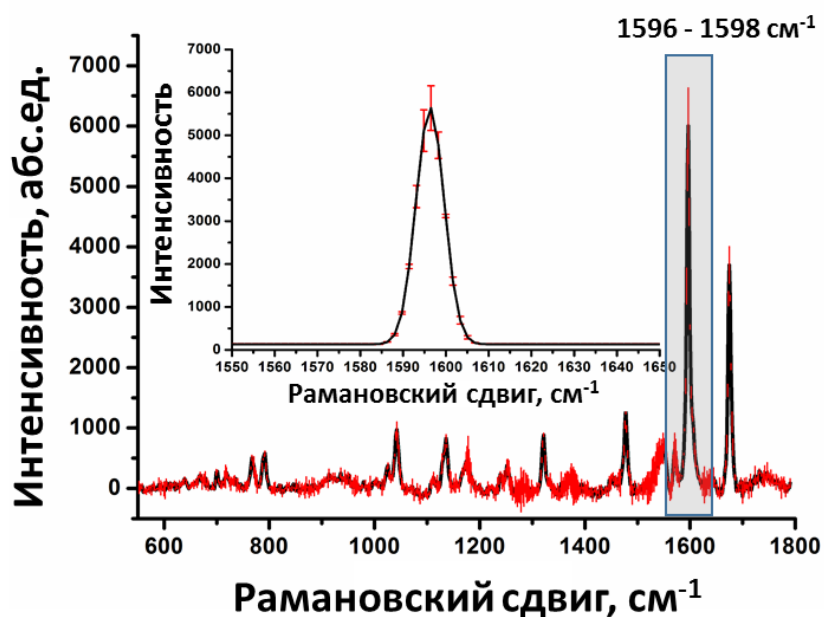


Рис. 96. Оценка мешающего влияния ДБТО₂ ($2 \times 10^{-4} \text{M}$) при образовании КПЗ [ДДХ ($5 \times 10^{-3} \text{M}$) + ДБТ ($1 \times 10^{-4} \text{M}$)] с коридорами средне арифметических отклонений. Во вставке показано описание функцией Гаусса характеристического сигнала фрагмента молекулы ДБТ ($1596 - 1598 \text{ см}^{-1}$) при образовании КПЗ [ДДХ ($5 \times 10^{-3} \text{M}$) + ДБТ ($1 \times 10^{-4} \text{M}$)] при добавлении ДБТО₂ ($2 \times 10^{-4} \text{M}$) с коридорами средне арифметических отклонений.

Новая оптическая индикаторная система впервые позволяет проводить мультиплексный анализ смеси аналитов, благодаря существенным различиям спектров комбинационного рассеяния целевых аналитов с различной молекулярной структурой (ДБТ, 4,6-ДМДБТ, ДБТО) (Приложение 5). Селективность определения маркеров нефтепродуктов обусловлена правильным выбором π -акцепторного соединения для формирования КПЗ (табл. 6).

Таблица 6. Анализ основных маркеров нефтепродуктов в присутствии основного продукта конверсии ДБТО₂ в двукратном избытке по концентрации в анализируемой смеси

π -акцептор	Определяемое соединение	Мешающая матрица	Характеристические сигналы, см^{-1}
ДДХ	ДБТ	ДБТО ₂	769, 1045, 1136, 1321, 1477, 1596, 1674
ДДХ	4,6-ДМДБТ	ДБТО ₂	792, 1050, 1176, 1250, 1344, 1569, 1589, 1674
ТЦНХ	ДБТО	ДБТО ₂	1205, 1390, 1455, 1606

В целях демонстрации возможности использования предложенной ГКР - методики определения ДБТ, его гомологов и окисленных форм в топливе в пределах регламентированных норм содержания разработанную методику сравнили по ширине диапазона определяемых концентраций, чувствительности, правильности и воспроизводимости в сравнении со стандартным анализом ГХ-МС (раздел 3.3.4, Приложение 7). Рабочий диапазон определяемых концентраций разработанной методики определения ДБТ на фоне матрицы автомобильного топлива совпал с диапазоном определяемых концентраций (5 – 500 мкМ). Однако, коэффициент чувствительности определения ДБТ в изооктане методом ГХ-МС оказался меньше в 10,0 раз, чем в образце реального продукта нефтепереработки, а для ГКР – всего в 1,66 раза ниже. Правильность определения ДБТ рассматривалась как отношение величины аналитического сигнала, полученного от раствора ДБТ (1×10^{-5} М) в автомобильном топливе АИ-95 (Евро 5) по сравнению с откликом детектора для стандартного раствора ДБТ такой же концентрации в изооктане (рис. 97).

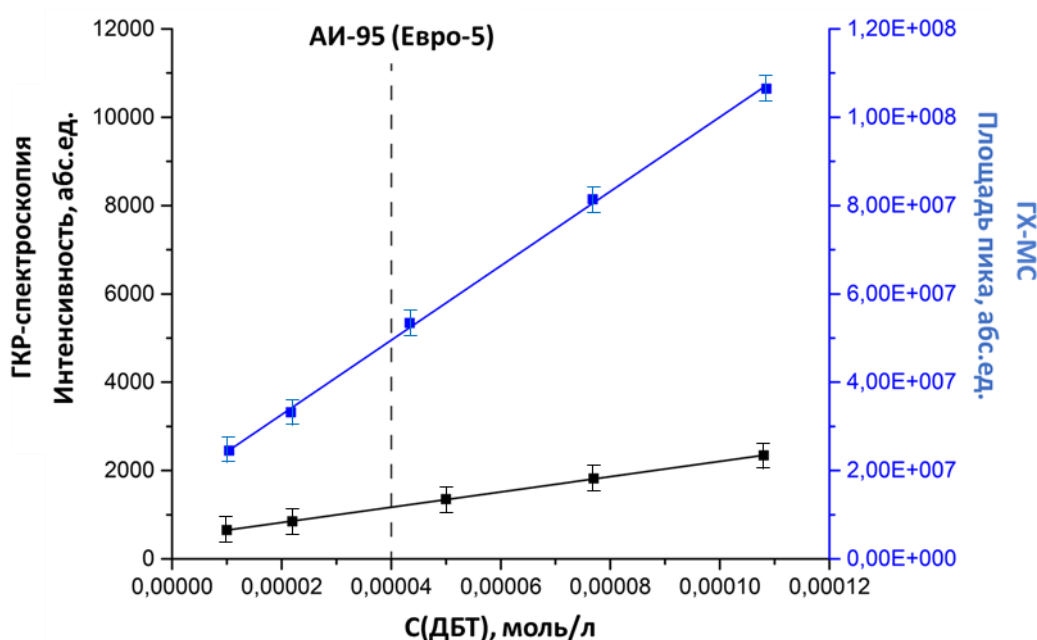


Рис. 97. Анализ образца автомобильного топлива АИ-95 (Евро-5) спектроскопией ГКР и методом ГХ совмещенного с масс-спектрометрией.

Безусловно, метод спектроскопии ГКР превосходит ГХ-МС в экспрессности и стоимости анализа. Также ввиду более высокой полярности окисленных производных ДБТ их разделение невозможно в прямом ГХ-МС-анализе топлив,

поскольку необходимо усложнение анализа процедурой длительной пробоподготовки, использование тандемной хроматографии и др.

Таким образом, основные преимущества разрабатываемого подхода по сравнению с ГХ-МС состоят в сокращении времени пробоподготовки и анализа, возможности получения структурной (спектральной) информации о присутствующих компонентах и микропримесях нефтепродуктов. Немаловажным достоинством применения спектроскопии ГКР является возможность использования портативного оборудования в полевых условиях. Более того, помимо сравнения двух методов применительно к определению ДБТ, его гомологов и окисленных форм в их смеси на фоне матрицы нефтепродуктов (автомобильного топлива марки качества Евро 5) продемонстрирована правильность определения указанных аналитов спектроскопией ГКР и сторонним методом (ГХ-МС) (Приложение 7).

5. ВЫВОДЫ

1. Разработаны эффективные методы получения планарных многослойных элементов для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) маркеров нефтепродуктов, состоящих из последовательно нанесенных на подложку серебряного покрытия и химически модифицированного полимера.
2. Установлено, что наноструктурированные покрытия из металлического серебра, полученные термическим разложением капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I) при 280 – 300 °С, имеют в 30 – 100 раз более высокие коэффициенты усиления сигнала ГКР и высокую стабильность функциональных характеристик на протяжении года, чем в случае использования магнетронного напыления, в силу формирования иерархически структурированных слоев серебра толщиной 280 – 370 нм с широкой полосой плазмонного резонанса в диапазоне 380 – 650 нм.
3. Впервые предложен способ нанесения оптически прозрачных полимерных слоев на основе хитозана, гидроксиэтилцеллюлозы, поливинилового спирта, поливинилпирролидона для последующей химической модификации серебряного покрытия, способствующей абсорбции целевых аналитов и их связывания в молекулярные комплексы с поглощением в видимой области спектра. Показано, что хитозан и гидроксиэтилцеллюлоза образуют равномерные и непрерывные полимерные слои с оптимальной толщиной 1 – 3 мкм, обладающие низкими фоновыми сигналами комбинационного рассеяния и люминесценции, а также отсутствием поглощения в области 500 – 750 нм.
4. Впервые предложен метод химической модификации полимерных слоев на поверхности планарного серебряного покрытия π -акцепторами для определения маркеров нефтепродуктов методом резонансного ГКР в виде комплексов с переносом заряда. Показано, что формирование стабильных комплексов 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинона с дибензотиофеном и 4,6-диметилдибензотиофеном и 7,7,8,8-тетрацианохинондиметана с дибензотиофен-5-сульфоксидом, открывает возможность селективного определения указанных серосодержащих примесей в нефтепродуктах

5. Предложены методики количественного определения полиароматических гетероциклических серосодержащих углеводородов методом спектроскопии ГКР с пределами обнаружения 1×10^{-6} моль/л и 5×10^{-7} моль/л для дибензотиофена и дибензотиофен-5-сульфооксида, соответственно, что отвечает нормативным требованиям к автомобильному топливу качества Евро 5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pockrand I. Surface Enhanced Raman Vibrational Studies at Solid Gas Interfaces // Springer Tracts in Modern Physics. 1984. Vol. 104. P. 6 – 18.
2. Smekal A. Zur Quantentheorie der Dispersion // Naturwissenschaften. 1923. Vol. 11, № 43. P. 873 – 875.
3. Raman C.V. and Krishnan K.S. A New Type of Secondary Radiation // Nature. 1928 Vol. 121. P. 501 – 502.
4. Ландсберг Г. С., Мандельштам Л. И. Новое явление при рассеянии света // Журнал Русского физ.-хим. об-ва. 1928. Т. 60. С. 335.
5. Fleischmann M., Hendra P.J. and McQuillan A.J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode // Chem. Phys.Lett. 1974. Vol. 26. P. 163 – 166.
6. Емельянов В.И., Коротеев Н.И. Эффект гигантского комбинационного рассеяния света молекулами, абсорбированными на металлической поверхности // Усп. Физ. Наук. 1981. Т. 135, № 2. С. 345 – 361.
7. Jeanmaire D.L. and Duynes R.P. Van. Surface Raman electrochemistry. Part 1. Heterocyclic, aromatic and aliphatic amines adsorbed on the anodised silver electrode // J. Electroanal. Chem. 1977. Vol. 84. P. 1 – 20.
8. Albrecht M.G. and Creighton J.A. Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode // J. Am. Chem. Soc. 1977. Vol. 99. P. 5215 – 5217.
9. Charles D.E., Aherne D. et al. Versatile Solution Phase Triangular Silver Nanoplates for Highly Sensitive Plasmon Resonance Sensing // ACS Nano. 2010. Vol. 4. P. 55 – 64.
10. Kneipp J., Kneipp H. et al. One- and Two-Photon Excited Optical pH Probing for Cells Using Surface-Enhanced Raman and Hyper-Raman Nanosensors // Nano Lett. 2007. Vol. 7. P. 2819 – 2823.
11. Kasera S., Biedermann F. et al. Quantitative SERS Using the Sequestration of Small Molecules Inside Precise Plasmonic Nanoconstructs // Nano Lett. 2012. Vol. 12, № 11. P. 5924 – 5928.
12. Semenova A.A., Goodilin E.A. et al. Planar SERS nanostructures with stochastic silver ring morphology for biosensor chips // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 24530 – 24544.

13. Brazhe N.A., Parshina E.Y. et al. Tuning SERS for living erythrocytes: Focus on nanoparticle size and plasmon resonance position // *J. Raman Spectr.* 2013. Vol. 44. P. 686 – 694.
14. Nabiev I.R., Efremov R.G., Chumanov G.D. Surface-enhanced Raman scattering and its application to the study of biological molecules // *Sov. Phys. Usp.* 1988. Vol. 31. P. 241 – 262.
15. Alvarez-Puebla R.A., Liz-Marzan L.M. Environmental applications of plasmon assisted Raman scattering // *Energy Environ. Sci.* 2010. Vol. 3. P. 1011 – 1017.
16. Xie W., Qiu P. and Mao C. Bio-imaging, detection and analysis by using nanostructures as SERS substrates // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. P. 5190 – 5202.
17. Kneipp K., Kneipp H. Ultrasensitive Chemical Analysis by Raman Spectroscopy // *Chem. Rev.* 1999. Vol. 99, № 10. P. 2957 – 2976.
18. Leng Y. Materials characterization. Introduction to microscopic and spectroscopic methods // John Wiley & Sons. 2008. P. 351.
19. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир. 1991. – С. 536.
20. Long D.A. Raman Spectroscopy // McGraw-Hill International Book Company. 1977. P. 292.
21. Le Ru E.C. and Etchegoin P.G. Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects // Elsevier. 2009. P. 688.
22. Aroca R. Surface-enhanced Vibrational Spectroscopy // John Wiley & Sons, Chichester. 2006. P. 260.
23. Champion A., Kambhampati P. Surface-enhanced Raman scattering // *Chem. Soc. Rev.* 1998. Vol. 27. P. 241 – 250.
24. Иванова Т.М. Резонансное комбинационное рассеяние света в исследованиях структуры и функции флавинов и флавобелков // *Усп. хим.* 1987. Т. 56, № 2. С. 322 – 352.
25. Шорыгин П.П. Резонансное комбинационное рассеяние света // *Докл. АН СССР.* 1952. Т. 87, № 2. С. 201 – 204.
26. Шорыгин П.П. Комбинационное рассеяние света вблизи и вдали от резонанса // *Усп. физич. наук.* 1973. Т. 109. Вып. 2. С. 293 – 333.

27. Stiles P.L., Dieringer J.A. et al. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy // *Annu. Rev. Anal. Chem.* 2008. Vol. 1. P. 601 – 626.
28. Sidorov A.V., Vashkinskaya O.E. et al. Entrapment into charge transfer complexes for resonant raman scattering enhancement // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50, № 49. P. 6468 – 6470.
29. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов, под ред. С.В. Калюжного – М.: Физматлит, 2010. – С. 528.
30. Pompa P.P., Martiradonna L. et al. Metal-enhanced fluorescence of colloidal nanocrystals with nanoscale control // *Nat. Nanotechnol.* 2006. Vol. 1. P. 126 – 130.
31. Qian X.M., Nie S.M. Single-molecule and single-nanoparticle SERS: from fundamental mechanisms to biomedical applications // *Chem. Soc. Rev.* 2008. Vol. 37. P. 912 – 920.
32. Moskovits M. Surface-enhanced spectroscopy // *Rev. Mod. Phys.* 1985. Vol. 57. P. 783 – 826.
33. Hering K., Cialla D. et al. SERS: a versatile tool in chemical and biochemical diagnostics // *Anal. Bioanal. Chem.* 2008. Vol. 390. P. 113 – 124.
34. Jensen L., Aikens C.M. and Schatz G.C. Electronic structure methods for studying surface-enhanced Raman scattering // *Chem. Soc. Rev.* 2008. Vol. 37. P. 1061 – 1073.
35. Kambhampati P., Child C.M. et al. On the chemical mechanism of surface enhanced Raman scattering: experiment and theory // *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 108. P. 5013 – 5027.
36. Arenas J.F., Soto J. et al. The role of charge-transfer states of the metal-adsorbate complex in surface-enhanced Raman scattering // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 116. P. 7207 – 7217.
37. Michaels A.M., Jiang J. and Brus L. Ag Nanocrystal Junctions as the Site for Surface-Enhanced Raman Scattering of Single Rhodamine 6G Molecules // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104, № 50. P. 11965 – 11971.
38. Otto A. The chemical (electronic) contribution to surface-enhanced Raman scattering // *J. Raman Spectrosc.* 2005. Vol. 36. P. 497 – 509.
39. Ji W., Kitahama Y. et al. pH-Dependent SERS by Semiconductor-Controlled Charge-Transfer Contribution // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 116. P. 2515 – 2520.

40. Moore J.E., Morton S.M. and Jensen L. Importance of Correctly Describing Charge-transfer Excitations for Understanding the Chemical Effect in SERS // *J. Phys. Chem.Lett.* 2012. Vol. 3. P. 2470 – 2475.
41. Morton S.M. and Jensen L. Understanding the Molecule – Surface Chemical Coupling in SERS // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131. P. 4090 – 4098.
42. Valley N., Jensen L. et al. Theoretical Studies of Surface Enhanced Hyper-Raman Spectroscopy: The Chemical Enhancement Mechanism // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 133. P. 054103.
43. Valley N., Greeneltch N. et al. A Look at the Origin and Magnitude of the Chemical Contribution to the Enhancement Mechanism of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS): Theory and Experiment // *J. Phys. Chem.Lett.* 2013. Vol. 4. P. 2599 – 2604.
44. Kneipp J., Wittig B. et al., Surface-enhanced Raman scattering: a new optical probe in molecular biophysics and biomedicine // *Theor. Chem. Acc.* 2009. Vol. 125, № 3. P. 319 – 327.
45. Le Ru E.C., Blackie E. et al. Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study // *J. Phys.Chem. C.* 2007. Vol. 111. P. 13794 – 13803.
46. Kumar G.V.P. Plasmonic nano-architectures for surface enhanced Raman scattering: a review // *J. Nanophotonics.* 2012. Vol. 6. P. 064501 – 064503.
47. Stewart M.E., Anderton C.R. et al. Nanostructured Plasmonic Sensors // *Chem. Rev.* 2008. Vol. 108. P. 494 – 521.
48. Smith E. and Dent G. *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach* // John Wiley and Sons. 2005. P. 210.
49. Fateixa S., Nogueira H.I.S. and Trindade T. Hybrid nanostructures for SERS: materials development and chemical detection // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17. P. 21046 – 21071.
50. Dieringer J.A., McFarland A.D. et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy: new materials, concepts, characterization tools, and applications // *Faraday Discuss.* 2006. Vol. 132. P. 9 – 26.
51. Evanoff D.D., Chumanov J.G. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays // *ChemPhysChem.* 2005. Vol. 6. P. 1221 – 1231.

52. Liz-Marzan L.M. Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles // *Langmuir*. 2006 Vol. 22, № 1. P. 32 – 41.
53. Lu X.M., Rycenga M. et al. Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2009. Vol. 60. P. 167 – 192.
54. Maier S.A., Atwater H.A. Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 98. P. 011101.
55. Perez-Juste J., Pastoriza-Santos I. et al. Gold nanorods: synthesis, characterization and applications // *Coord. Chem. Rev.* 2005. Vol. 249. P. 1870 – 1901.
56. Jain P.K., Lee K.S. et al. Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine // *J. Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110. P. 7238 – 7248.
57. Taylor R.W., Lee T.C. et al. Precise subnanometer plasmonic junctions for SERS within gold nanoparticle assemblies using cucurbit [n] uril “glue” // *ACS Nano*. 2011. Vol. 5. P. 3878 – 3887.
58. Harris N., Arnold M.D. et al. Plasmonic resonances of closely coupled gold nanosphere chains // *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113. P. 2784 – 2791.
59. Le Ru E.C., Etchegoin P.G. A perspective on single molecule SERS: current status and future challenges // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. Vol. 10. P. 6079 – 6089.
60. Kneipp J., Kneipp H. et al. In vivo molecular probing of cellular compartments with gold nanoparticles and nanoaggregates // *Nano Lett.* 2006. Vol. 6. P. 2225 – 2231.
61. Souza G.R., Levin C.S. et al. In vivo detection of gold-imidazole self-assembly complexes: NIR-SERS signal reporters // *Anal. Chem.* 2006. Vol. 78. P. 6232 – 6237.
62. Dykman L., Khlebtsov N. Gold nanoparticles in biomedical applications: recent advances and perspectives // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41. P. 2256 – 2282.
63. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А. и др. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Усп. Хим.* 2008. Т. 77, № 3. С. 242 – 269.
64. Creighton J.A., Blatchford C.G. and Albrecht M.G. Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*. 1979. Vol. 75. P. 790 – 798.

65. Lee P.C. and Meisel D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols // *J. Phys. Chem.* 1982. Vol. 86. P. 3391 – 3395.
66. Shirtcliffe N., Nickel U. and Schneider S. Reproducible Preparation of Silver Sols with Small Particle Size Using Borohydride Reduction: For Use as Nuclei for Preparation of Larger Particles // *J. Colloid Interface Sci.* 1999. Vol. 211. P. 122 – 129.
67. Bastus N.G., Comenge J. and Puntès V. Kinetically controlled seeded growth synthesis of citrate-stabilized gold nanoparticles of up to 200 nm: size focusing versus Ostwald ripening // *Langmuir.* 2011. Vol. 27. P. 11098 – 11105.
68. Rodriguez-Fernandez J., Perez-Juste J. et al. Seeded growth of submicron Au colloids with quadrupole plasmon resonance modes // *Langmuir.* 2006. Vol. 22. P. 7007 – 7010.
69. Kimling J., Maier M. et al. Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. P. 15700 – 15707.
70. Yang Y., Zhong X.-L. et al. The Role of Etching in the Formation of Ag Nanoplates with Straight, Curved and Wavy Edges and Comparison of Their SERS Properties // *Small.* 2014. Vol. 10, № 7. P. 1430 – 1437.
71. Fojtik A., Henglein A. et al. Laser Ablation of Films and Suspended Particles in Solvent-Formation of Cluster and Colloid Solutions // *Chem. Phys.* 1993. Vol. 97. P. 252 – 254.
72. Nedderson J., Chumanov G. and Cotton T.M. Laser ablation of metals: A new method for preparing SERS active colloids // *Appl. Spectrosc.* 1993. Vol. 47. P. 1959 – 1964.
73. Canamares M.V., Garcia-Ramos J.V. et al. Comparative SERS effectiveness of silver nanoparticles prepared by different methods: A study of the enhancement factor and the interfacial properties // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. Vol. 326. P. 103 – 109.
74. Jin R., Cao Y.C. et al. Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation // *Nature.* 2003. Vol. 425. P. 487 – 490.
75. Maillard M., Huang P., Brus L. Silver Nanodisk Growth by Surface Plasmon Enhanced Photoreduction of Adsorbed [Ag⁺] // *Nano Lett.* 2003. Vol. 3. P. 1611 – 1615.

76. Kneipp J., Li X. et al. Gold nanolenses generated by laser ablation-efficient enhancing structure for surface enhanced Raman scattering analytics and sensing // *Anal. Chem.* 2008. Vol. 80. P. 4247 – 4251.
77. Ahern A.M. and Garrell R.L. In situ photoreduced silver nitrate as a substrate for surface-enhanced Raman spectroscopy // *Anal. Chem.* 1987. Vol. 59. P. 2813 – 2816.
78. Sato-Berru R., Redon R. et al. Silver nanoparticles synthesized by direct photoreduction of metal salts. Application in surface-enhanced Raman spectroscopy // *J. Raman Spectrosc.* 2009. Vol. 40. P. 376 – 380.
79. Nikoobakht B., Wang J. and El-Sayed M.A. Surface-enhanced Raman scattering of molecules adsorbed on gold nanorods: off-surface plasmon resonance condition // *Chem. Phys. Lett.* 2002. Vol. 366. P. 17 – 23.
80. Lee S.J., Baik J.M. and Moskovits M. Polarization-dependent surface-enhanced Raman scattering from a silver-nanoparticle-decorated single silver nanowire // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8. P. 3244 – 3247.
81. Jeong D.H., Zhang Y.X. and Moskovits M. Polarized Surface Enhanced Raman Scattering from Aligned Silver Nanowire Rafts // *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 108. P. 12724 – 12728.
82. Fukami K., Chourou M.L. et al. Gold Nanostructures for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, Prepared by Electrodeposition in Porous Silicon // *Materials.* 2011. Vol. 4. P. 791 – 800.
83. Turkevich J., Stevenson P.C. and Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // *Discuss. Faraday Soc.* 1951. Vol. 11. P. 55 – 75.
84. Jin R., Cao Y.W. et al. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms // *Science.* 2001. Vol. 294. P. 1901 – 1903.
85. Tripathiv G.N.R., Clements M. Adsorption of 2-Mercaptopyrimidine on Silver Nanoparticles in Water // *J. Phys. Chem. B.* 2003. Vol. 107. P. 11125 – 11132.
86. Yin Y., Li Z. et al. Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process // *J. Mater. Chem.* 2002. Vol. 12. P. 522 – 527.

87. Qu L., Dai L. Novel Silver Nanostructures from Silver Mirror Reaction on Reactive Substrates // *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109. P. 13985 – 13990.
88. Panigrahi S., Kundu S. et al. General method of synthesis for metal nanoparticles // *J. Nanopart. Res.* 2004. Vol. 6. P. 411 – 414.
89. Panacek A., Kvitek L. et al. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. P. 16248 – 16253.
90. Leopold N., Lendl B. A New Method for Fast Preparation of Highly Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Active Silver Colloids at Room Temperature by Reduction of Silver Nitrate with Hydroxylamine Hydrochloride // *J. Phys. Chem. B.* 2003. Vol. 107, № 24. P. 5723 – 5727.
91. Qian X., Peng X.-H. et al. In vivo tumor targeting and spectroscopic detection with surface-enhanced Raman nanoparticle tags // *Nat. Biotechnol.* 2008. Vol. 26. P. 83 – 90.
92. Hong Y., Xiao-ling L. et al. Synthesis and size control of gold nanoparticles in regular system of amphiphilic molecules // *Wuhan Univ. J. Nat. Sci.* 2002. Vol. 7. P. 216.
93. Boopathi S., Senthilkumar S. and Phani K.L. Facile and One Pot Synthesis of Gold Nanoparticles Using Tetraphenylborate and Polyvinylpyrrolidone for Selective Colorimetric Detection of Mercury Ions in Aqueous Medium // *J. Anal. Methods Chem.* 2012. Vol. 2012. P. 348965.
94. Murthy V.S., Cha J.N. et al. Charge-driven flocculation of poly(L-lysine)-gold nanoparticle assemblies leading to hollow microspheres // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 5292 – 5299.
95. Muniz-Miranda M. SERS-active Ag/SiO₂ colloids: photoreduction mechanism of the silver ions and catalytic activity of the colloidal nanoparticles // *J. Raman Spectrosc.* 2004. Vol. 35. P. 839 – 842.
96. Khoury C.G., Vo-Dinh T. Gold Nanostars for Surface-Enhanced Raman Scattering: Synthesis, Characterization and Optimization // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112. P. 18849 – 18859.

97. Aldeanueva-Potel P., Carbo-Argibay E. et al. You have full text access to this content Spiked Gold Beads as Substrates for Single-Particle SERS // *ChemPhysChem*. 2012. Vol. 13. P. 2561 – 2565.
98. Camargo P.H.C., Rycenga M. et al. Etching and dimerization: a simple and versatile route to dimers of silver nanospheres with a range of sizes // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2009. Vol. 48. P. 2180 – 2184.
99. Rycenga M., Xia X. et al. Generation of hot spots with silver nanocubes for single-molecule detection by surface-enhanced Raman scattering // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011. Vol. 50. P. 5473 – 5477.
100. McLellan J. M., Li Z.-Y. et al. The SERS activity of a supported Ag nanocube strongly depends on its orientation relative to laser polarization // *Nano Lett.* 2007. Vol. 7. P. 1013 – 1017.
101. Ringe E., McMahon J.M. et al. Unraveling the effects of size, composition, and substrate on the localized surface plasmon resonance frequencies of gold and silver nanocubes: a systematic single-particle approach // *J. Phys. Chem. C*. 2010. Vol. 114. P. 12511 – 12516.
102. Lu L., Kobayashi A. et al. Silver Nanoplates with Special Shapes: Controlled Synthesis and Their Surface Plasmon Resonance and Surface-Enhanced Raman Scattering Properties // *Chem. Mater.* 2006. Vol. 18. P. 4894 – 4901.
103. Xiong Y., McLellan J. M. et al. Kinetically controlled synthesis of triangular and hexagonal nanoplates of palladium and their SPR/SERS properties // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 17118 – 17127.
104. Yi Z., Xu X. et al. Silver nanoplates: controlled preparation, self-assembly, and applications in surface-enhanced Raman scattering // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 2013. Vol. 110. P. 335 – 342.
105. Nikoobakht B., El-Sayed M.A. Surface-Enhanced Raman Scattering Studies on Aggregated Gold Nanorods // *J. Phys. Chem. A*. 2003. Vol. 107. P. 3372 – 3378.
106. Sivapalan S.T., DeVetter B.M. et al. Off-resonance surface-enhanced Raman spectroscopy from gold nanorod suspensions as a function of aspect ratio: not what we thought // *ACS Nano*. 2013. Vol. 7. P. 2099 – 2105.
107. Khlebtsov B.N., Khanadeev V.A. et al. Overgrowth of Gold Nanorods by Using a Binary Surfactant Mixture // *Langmuir*. 2014. Vol. 30. P. 1696 – 1703.

108. Khlebtsov B.N., Khanadeev V.A. et al. Surface-Enhanced Raman Scattering Substrates Based on Self-Assembled PEGylated Gold and Gold–Silver Core–Shell Nanorods // *J. Phys. Chem. C*. 2013. Vol. 117. P. 23162 – 23171.
109. Nelayah J., Kociak M. et al. Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle // *Nat. Phys.* 2007. Vol. 3. P. 348 – 353.
110. Murphy C.J., Gole A.M. et al. Chemical sensing and imaging with metallic nanorods // *Chem. Commun.* 2008. Vol. 5. P. 544 – 557.
111. Murphy C.J., Gole A.M. et al. Gold nanoparticles in biology: beyond toxicity to cellular imaging // *Acc. Chem. Res.* 2008. Vol. 41. P. 1721 – 1730.
112. Huang X., Neretina S. and El-Sayed M.A. Gold Nanorods: From Synthesis and Properties to Biological and Biomedical Applications // *Adv. Mater.* 2009. Vol. 21. P. 4880 – 4910.
113. Becker J., Trugler A. et al. The optimal aspect ratio of gold nanorods for plasmonic bio-sensing // *Plasmonics*. 2010. Vol. 5. P. 161 – 167.
114. Huang X., El-Sayed I.H. et al. Cancer cells assemble and align gold nanorods conjugated to antibodies to produce highly enhanced, sharp, and polarized surface Raman spectra: a potential cancer diagnostic marker // *Nano Lett.* 2007. Vol. 7. P. 1591 – 1597.
115. Ruoslahti E., Bhatia S.N. and Sailor M.J. Targeting of drugs and nanoparticles to tumors // *J. Cell Biol.* 2010. Vol. 188. P. 759 – 768.
116. Khlebtsov B.N., Panfilova E.V. et al. Plasmonic Nanopowders for Photothermal Therapy of Tumors // *Langmuir*. 2012. Vol. 28, № 24. P. 8994 – 9002.
117. Оленин А.Ю. Механизмы формирования металлических наночастиц // *Российские нанотехнологии*. 2012. Т. 7, № 5 – 6. С. 53 – 55.
118. Grzelczak M., Perez-Juste J. et al. Shape control in gold nanoparticle synthesis // *Chem. Soc. Rev.* 2008. Vol. 37. P. 1783 – 1791.
119. Низамов Т.Р., Евстафьев И.В и др. Анизотропный рост наночастиц серебра на предварительно синтезированных зародышах // *Российские нанотехнологии*. 2014. Т. 9, № 7 – 8. С. 35 – 39.
120. Wiley B., Sun Y. and Xia Y. Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties // *Acc. Chem. Res.* 2007. Vol. 40, № 10. P. 1067 – 1076.

121. Jana D., Mandal A. and De G. High Raman Enhancing Shape-Tunable Ag Nanoplates in Alumina: A Reliable and Efficient SERS Technique // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. Vol. 4, № 7. P. 3330 – 3334.
122. Shkilnyy A., Souce M. et al. Poly(ethylene glycol)-stabilized silver nanoparticles for bioanalytical applications of SERS spectroscopy // Analyst. 2009. Vol. 134. P. 1868 – 1872.
123. Stiufiuc R., Iacovita C. et al. SERS-active silver colloids prepared by reduction of silver nitrate with short-chain polyethylene glycol // Nanoscale Res. Lett. 2013. doi: 10.1186/1556-276X-8-47.
124. Zeng J., Xia X.H. et al. Successive Deposition of Silver on Silver Nanoplates: Lateral versus Vertical Growth // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. Vol. 50. P. 244 – 249.
125. Chen S.H., Carroll D.L. Synthesis and Characterization of Truncated Triangular Silver Nanoplates // Nano Lett. 2002. Vol. 2. P. 1003 – 1007.
126. Vetter T., Iggländ M. et. al. Modeling Nucleation, Growth, and Ostwald Ripening in Crystallization Processes: A Comparison between Population Balance and Kinetic Rate Equation // Cryst. Growth Des. 2013. Vol. 13, № 11. P. 4890 – 4905.
127. Simakin A.V., Voronov V.V. et al. Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment // Appl. Phys. A. 2004. Vol. 79. P. 1127 – 1132.
128. Amendola V., Polizzi S. and Meneghetti M. Free Silver Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation in Organic Solvents and Their Easy Functionalization // Langmuir. 2007. Vol. 23. P. 6766 – 6770.
129. Mafune F., Kohno J. et al. Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104, № 39. P. 9111 – 9117.
130. Brazhe N.A., Abdali S. et al. New Insight into Erythrocyte through In Vivo Surface-Enhanced Raman Spectroscopy // Biophys. J. 2009. Vol. 97, № 12. P. 3206 – 3214.
131. Casella M., Lucotti A. et al. Raman and SERS recognition of β -carotene and haemoglobin fingerprints in human whole blood // Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc. 2011. Vol. 79, № 5. P. 915 – 919.

132. Premasiri W.R., Lee J.C. and Ziegler L.D. Surface-Enhanced Raman Scattering of Whole Human Blood, Blood Plasma, and Red Blood Cells: Cellular Processes and Bioanalytical Sensing // *J. Phys. Chem. B*. 2012. Vol. 116, № 31. P. 9376 – 9386.
133. Im H., Bantz K.C. et al. Vertically Oriented Sub-10-nm Plasmonic Nanogap Arrays // *Nano Lett.* 2010. Vol. 10. P. 2231 – 2236.
134. Gunnarsson L., Bjerneld E.J. et al. Interparticle coupling effects in nanofabricated substrates for surface-enhanced Raman scattering // *Appl. Phys. Lett.* 2001. Vol. 78. P. 802 – 804.
135. Ward D.R., Grady N.K. et al. Electromigrated Nanoscale Gaps for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy // *Nano Lett.* 2007. Vol. 7, № 5. P. 1396 – 1400.
136. Gopinath A., Boriskina S.V. et al. Plasmonic nanogalaxies: multiscale aperiodic arrays for surface-enhanced Raman sensing // *Nano Lett.* 2009. Vol. 9. P. 3922 – 3929.
137. Wang H., Levin C.S. and Halas N.J. Nanosphere arrays with controlled sub-10-nm gaps as surface-enhanced Raman spectroscopy substrates // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 14992 – 14993.
138. Lu Y., Liu G.L. et al. Nanophotonic Crescent Moon Structures with Sharp Edge for Ultrasensitive Biomolecular Detection by Local Electromagnetic Field Enhancement Effect // *Nano Lett.* 2004. Vol. 5. P. 119 – 124.
139. Litorja M., Haynes C.L., Haes A.J. et al. Surface-Enhanced Raman Scattering Detected Temperature Programmed Desorption: Optical Properties, Nanostructure, and Stability of Silver Films Over SiO₂ Nanospheres // *J. Phys. Chem. B*. 2001. Vol. 105. P. 6907 – 6915.
140. Abu Hatab N.A., Oran J.M. and Sepaniak M.J. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates Created via Electron Beam Lithography and Nanotransfer Printing // *ACS Nano*. 2008. Vol. 2, № 2. P. 377 – 385.
141. Ryckman J.D., Liscidini M. et al. Direct Imprinting of Porous Substrates: A Rapid and Low-Cost Approach for Patterning Porous Nanomaterials // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11. P. 1857 – 1862.
142. Vo-Dinh T. Surface-enhanced Raman spectroscopy using metallic nanostructures // *Trends Anal. Chem.* 1998. Vol. 17. P. 557 – 582.

143. Yue W., Wang Z. et al. Electron-beam lithography of gold nanostructures for surface-enhanced Raman scattering // *J. Micromech. Microeng.* 2012. Vol. 22, P. 125007.
144. Haynes C.L., Van Duyne R.P. Plasmon Scanned Surface-Enhanced Raman Scattering Excitation Profiles // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2002. Vol. 728. S10.7.1 – S10.7.6.
145. Tang J., Yia Y. et al. Porous Ag and Au hybrid nanostructures: Synthesis, morphology, and their surface-enhanced Raman scattering properties // *Physica B.* 2014. Vol. 433. P. 138 – 143.
146. Van Duyne R.P., Hulthen J.C. and Treichel D.A. Atomic force microscopy and surface-enhanced Raman spectroscopy. I. Ag island films and Ag film over polymer nanosphere surfaces supported on glass // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 99. P. 2101 – 2115.
147. Im H., Bantz K.C. et al. Self-Assembled Plasmonic Nanoring Cavity Arrays for SERS and LSPR Biosensing // *Adv. Mater.* 2013. Vol. 25. P. 2678 – 2685.
148. Li H., Baum C.E. et al. Multilayer Enhanced Gold Film over Nanostructure Surface-Enhanced Raman Substrates // *Appl. Spectrosc.* 2006. Vol. 60. P. 1377 – 1385.
149. Schmidt M.S., Hubner J. and Boisen A. Large Area Fabrication of Leaning Silicon Nanopillars for Surface Enhanced Raman Spectroscopy // *Adv. Mater.* 2012. Vol. 24, № 10. P. OP11 – OP18.
150. Yang J., Palla M. et al. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Based Quantitative Bioassay on Aptamer-Functionalized Nanopillars Using Large-Area Raman Mapping // *ACS Nano.* 2013. Vol. 7, № 6. P. 5350 – 5359.
151. Kwan S., Kim F. et al. Synthesis and assembly of BaWO₄ nanorods // *Chem. Commun.* 2001. Vol 5. P. 447 – 448.
152. Chung S.-W., Markovich G. and Heath J.R. Fabrication and Alignment of Wires in Two Dimensions // *Journal of Physical Chemistry B.* 1998. Vol. 102, № 35. P. 6685 – 6687.
153. Heriot S.Y., Zhang H., Evans S.D. Multilayers of 4-methylbenzenethiol functionalized gold nanoparticles fabricated by Langmuir–Blodgett and Langmuir–Schaefer deposition // *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 2006. Vol. 278. P. 98 – 105.

154. Mayya K.M., Jain N. et al. Time-dependent complexation of glucose-reduced gold nanoparticles with octadecylamine Langmuir monolayers // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. Vol. 270. P. 133 – 139.
155. Ma H., Perea B. and Dai L.L. Study of two-component colloidal particles at air/water interfaces using Langmuir–Blodgett techniques // *Colloids Surf., A.* 2010. Vol. 372. P. 61 – 65.
156. Dai S., Zhang X. et al. Structural properties and Raman spectroscopy of lipid Langmuir monolayers at the air-water interface // *Colloids Surf., B.* 2005. Vol. 42. P. 21 – 28.
157. Tao A., Kim F. et al. Langmuir-Blodgett Silver Nanowire Monolayers for Molecular Sensing Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy // *Nano Letters.* 2003. Vol. 3, № 9. P. 1229 – 1233.
158. Sun Y., Gates B. et al. Crystalline Silver Nanowires by Soft Solution Processing // *Nano Letters.* 2002. Vol. 2, № 2. P. 165 – 168.
159. Xu M., Liu C. et al. Incorporation of metal nanoparticles into H₃PMo₁₂O₄₀ hybrid Langmuir-Blodgett film through in-situ reduction // *Colloids Surf., A.* 2009. Vol. 333. P. 46 – 52.
160. Abalde-Cela S., Ho S. et al. Loading of Exponentially Grown LBL Films with Silver Nanoparticles and Their Application to Generalized SERS Detection // *Angew. Chem.* 2009. Vol. 121. P. 5430 – 5433.
161. Lee H.-H., Chou K.-S. and Huang K.-C. Inkjet printing of nanosized silver colloids // *Nanotechnology.* 2005. Vol. 16. P. 2436 – 2441.
162. Li Q., Lewis J.A. Nanoparticles Inks for Directed Assembly of Three-Dimensional Periodic Structures // *Adv. Mater.* 2003. Vol. 15, № 19. P. 1639 – 1643.
163. Perelaer J., de Gans B.-J. and Schubert U.S. Ink-jet Printing and Microwave Sintering of Conductive Silver Tracks // *Adv. Mater.* 2006. Vol. 18. P. 2101 – 2104.
164. Calvert P. Inkjet Printing for Materials and Devices // *Chem. Mater.* 2001. Vol. 13. P. 3299 – 3305.
165. Osborn J.L., Lutz B. et al. Microfluidics without pumps: reinventing the T-sensor and H-filter in paper networks // *Lab Chip.* 2010. Vol. 10. P. 2659 – 2665.
166. Qu L., Li D.-W. et al. Batch fabrication of disposable screen printed SERS arrays // *Lab Chip.* 2012. Vol. 12. P. 876 – 881.

167. Yu W.W., White I.M. Inkjet Printed Surface Enhanced Raman Spectroscopy Array on Cellulose Paper // *Anal. Chem.* 2010. Vol. 82. P. 9626 – 9630.
168. Abe K., Kotera K. et al. Inkjet-printed paperfluidic immunochemical sensing device // *Anal. Bioanal. Chem.* 2010. Vol. 398. P. 885 – 893.
169. Ali M.M., Aguirre S.D. et al. Detection of DNA using bioactive paper strips // *Chem. Commun.* 2009. Vol. 43. P. 6640 – 6642.
170. Klasner S.A., Price A.K. et al. Paper-based microfluidic devices for analysis of clinically relevant analytes present in urine and saliva // *Anal. Bioanal. Chem.* 2010. Vol. 397. P. 1821 – 1829.
171. Yu W.W., White I.M. Inkjet-printed paper-based SERS dipsticks and swabs for trace chemical detection // *Analyst.* 2013. Vol. 138. P. 1020 – 1025.
172. Xu Y., Schwab M.G. et al. Screen-Printable Thin Film Supercapacitor Device Utilizing Graphene/Polyaniline Inks // *Adv. Energy Mater.* 2013. Vol. 3. P. 1035 – 1040.
173. Metters J.P., Houssein S. M. et al. Paper-based electroanalytical sensing platforms // *Anal. Methods.* 2013. Vol. 5. P. 103 – 110.
174. Wu W., Liu L. et al. Low-Cost, Disposable, Flexible and Highly Reproducible Screen Printed SERS Substrates for the Detection of Various Chemicals // *Scientific Reports.* 2015. Vol. 5. P. 10208.
175. Wang J., Pamidi P. and Park D.S. Screen-Printable Sol-Gel Enzyme-Containing Carbon Inks // *Anal. Chem.* 1996. Vol. 68, № 15. P. 2705 – 2708.
176. Wu W., Liu L. et al. Low-Cost, Disposable, Flexible and Highly Reproducible Screen Printed SERS Substrates for the Detection of Various Chemicals // *Scientific Reports.* 2015. Vol. 5. P. 10208.
177. Nagata R., Yokoyama K. et al. A glucose sensor fabricated by the screen printing technique // *Biosens Bioelectron.* 1995. Vol. 10, № 3 – 4. P. 261 – 267.
178. Tudorache M., Bala C. Biosensors based on screen-printing technology, and their applications in environmental and food analysis // *Anal Bioanal Chem.* 2007. Vol. 388, № 3. P. 565 – 578.
179. Weaver M.J. Surface-enhanced Raman spectroscopy as a versatile in situ probe of chemisorption in catalytic electrochemical and gaseous environments // *J. Raman Spectrosc.* 2002 Vol. 33. P. 309 – 317.

180. Delgado J.M., Blanco R. et al. DFT and In-Situ Spectroelectrochemical Study of the Adsorption of Fluoroacetate Anions at Gold Electrodes // *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113. P. 989 – 1000.
181. Weaver M.J., Hupp J.T. et al. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Electrochemically Characterized Interfaces // *J. Electroanal. Chem.* 1984. Vol. 160. P. 321 – 333.
182. Wu D.-Y., Li J.-F. et al. Electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy of nanostructures // *Chem. Soc. Rev.* 2008. Vol. 37. P. 1025 – 1041.
183. Tian Z.-Q., Ren B. and Wu D.-Y. Surface-enhanced Raman scattering: from noble to transition metals and from rough surfaces to ordered nanostructures // *J. Phys. Chem. B*. 2002. Vol. 106. P. 9463 – 9483.
184. Zhu C., Meng G. et al. Ag nanosheet-assembled micro-hemispheres as effective SERS substrates // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47. P. 2709 – 2711.
185. Zhu C., Meng G. et al. Large-scale well-separated Ag nanosheet-assembled micro-hemispheres modified with HS- β -CD as effective SERS substrates for trace detection of PCBs // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 2271 – 2278.
186. Siek M., Kaminska A. et al. Electrodeposition for preparation of efficient surface-enhanced Raman scattering-active silver nanoparticle substrates for neurotransmitter detection // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 89. P. 284 – 291.
187. Zheng J., Li X. et al. Comparison of the Surface Properties of the Assembled Silver Nanoparticle Electrode and Roughened Silver Electrode // *J. Phys. Chem. B*. 2002. Vol. 106. P. 1019 – 1023.
188. Bian J.-C., Li Z. et al. Electrodeposition of silver nanoparticle arrays on ITO coated glass and their application as reproducible surface-enhanced Raman scattering substrate // *Appl. Surf. Sci.* 2011. Vol. 258. P. 1831 – 1835.
189. Gao Q., Zhao A. et al. Facile fabrication and growth mechanism of 3D flower-like Fe₃O₄ nanostructures and their application as SERS substrates // *CrystEngComm*. 2012. Vol. 14. P. 4834 – 4842.
190. Wang Y., Zhao X. et al. Ordered Nanocap Array Composed of SiO₂-Isolated Ag Islands as SERS Platform // *Langmuir*. 2014. Vol. 30. P. 15285 – 15291.

191. Zhang M., Zhao A. et al. Generalized green synthesis of diverse LnF_3 -Ag hybrid architectures and their shape-dependent SERS performances // RSC Adv. 2014. Vol. 4. P. 9205 – 9212.
192. Wong-ek K., Eiamchai P. et al. Silver nanoparticles deposited on anodic aluminum oxide template using magnetron sputtering for surface-enhanced Raman scattering substrate // Thin Solid Films. 2010. Vol. 518. P. 7128 – 7132.
193. Tang J., Guo H. et al. Wrinkled Ag nanostructured gratings towards single molecule detection by ultrahigh surface Raman scattering enhancement // Sens. Actuator B-Chem. 2015. Vol. 218. P. 145 – 151.
194. Sigmund P. Mechanisms and theory of physical sputtering by particle impact // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1987. Vol. 27, № 1. P. 1 – 20.
195. Jang H.Y., Kim S.K. and Park S. Electromagnetic Field Enhancement in the Multilayer of Metallic Nanomesh Films: Synthesis and Application as Surface-Enhanced Raman Scattering Substrates // J. Phys. Chem. C. 2015. Vol. 119. P. 10585 – 10591.
196. Белич Н.А., Григорьева А.В. и др. Методы иммобилизации серебра на поверхности анодного диоксида титана для создания композитов с поверхностным плазмонным резонансом // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10, № 5 – 6. С. 8 – 13.
197. Li J., Fang Y. An investigation of the surface enhanced Raman scattering (SERS) from a new substrate of silver-modified silver electrode by magnetron sputtering // Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc. 2007. Vol. 66. P. 994 – 1000.
198. Chen Y., Fang Y. Surface enhanced Raman scattering (SERS) activity studies of Si, Fe, Ti, Al and Ag films prepared by magnetron sputtering // Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc. 2008. Vol. 69. P. 733 – 737.
199. Weibenbacher N., Gobel R. and Kellner R. Ag-layers on non-ferrous metals and alloys. A new substrate for surface enhanced Raman scattering (SERS) // Vib. Spectrosc. 1996. Vol. 12. P. 189 – 195.
200. Volodina M.O., Sidorov A.V. et al. One-pot preparation of SERS nanocomposites of silver and graphene oxide with tunable properties // Mend. Comm. 2016. Vol. 26, № 3. P. 231 – 234.

201. Janga H.D., Kim S.K. et al. Synthesis of 3D Silver-Graphene-Titanium Dioxide Composite via Aerosol Spray Pyrolysis for Sensitive Glucose Biosensor // *Aerosol Sci. Technol.* 2015. Vol. 49. P. 538 – 546.
202. Janga H.D., Kim S.K. et al. 3D label-free prostate specific antigen (PSA) immunosensor based on graphene–gold composites // *Biosensors and Bioelectronics.* 2015. Vol. 63. P. 546 – 551.
203. Brayner R., Iglesias R. et al. Surface-Enhanced Raman Scattering on Silver Nanostructured Films Prepared by Spray-Deposition // *Langmuir.* 2010. Vol. 26, № 22. P. 17465 – 17469.
204. Гудилин Е.А., Браже Н.А., Семенова А.А., Браже А.Р., Максимов Г.В., Паршина Е.Ю., Сидоров А.В., Сарычева А.С., Сосновцева О.В. Способ анализа цитохрома С в интактных митохондриях с помощью спектроскопии гигантского комбинационного рассеивания на наноструктурированных покрытиях // Патент РФ № 2585118. 2016. Бюл. № 13.
205. Гудилин Е.А., Семенова А.А., Браже Н.А., Браже А.Р., Паршина Е.Ю., Максимов Г.В. Способ анализа мембраносвязанного гемоглобина в эритроцитах с помощью спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния на наноструктурированных покрытиях // Патент РФ № 2546518. 2015. Бюл. № 10.
206. Saarinen J.J., Valtakari D. et al. Surface-Enhanced Raman Scattering Active Substrates by Liquid Flame Spray Deposited and Inkjet Printed Silver Nanoparticles // *Optical Rev.* 2014. Vol. 21, № 3. P. 339 – 344.
207. Teoh W.Y., Amal R. and Madler L. Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication // *Nanoscale.* 2010. Vol. 2. P. 1324 – 1347.
208. Yin P.T., Shah S. et al. Design, Synthesis, and Characterization of Graphene–Nanoparticle Hybrid Materials for Bioapplications // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115. P. 2483 – 2531.
209. Sidorov A.V., Eremina O.E. et al. Polymer - coated sers substrates for enhanced optical analysis // *Mendeleev Communications.* 2015. Vol. 25, № 6. P. 460 – 462.
210. Sidorov A.V., Grigorieva A.V. et al. Chime douce preparation of reproducible silver coatings for SERS applications // *Funct. Mater. Lett.* 2016. Vol. 9, № 1. P. 1650016.

211. Pinheiro P.C., Fateixa S. et al. SERS study on adenine using a Ag/poly(*t*-butylacrylate) nanocomposite // *Spectrochim. Acta. Part A*. 2013. Vol. 101. P. 36 – 39.
212. Braun G.B., Lee S.J. et al. Generalized Approach to SERS-Active Nanomaterials via Controlled Nanoparticle Linking, Polymer Encapsulation, and Small-Molecule Infusion // *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113. P. 13622 – 13629.
213. Fateixa S., Daniel-da-Silva A.L. et al. Raman signal enhancement dependence on the gel strength of Ag/hydrogels used as SERS substrates // *J. Phys. Chem. C*. 2014. Vol. 118. P. 10384 – 10392.
214. Chen H.Y., Abraham S. et al. Encapsulation of Single Small Gold Nanoparticles by Diblock Copolymers // *ChemPhysChem*. 2008. Vol. 9. P. 388 – 392.
215. Bompart M., De Wilde Y. and Haupt K. Chemical Nanosensors Based on Composite Molecularly Imprinted Polymer Particles and Surface-Enhanced Raman Scattering // *Adv. Mater*. 2010. Vol. 22. P. 2343 – 2348.
216. Сидоров А.В., Веселова И.А., Гудилин Е.А., Борзенкова Н.В. Химически модифицированный планарный оптический сенсор, способ его изготовления и способ анализа полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений с его помощью // Патент РФ. № 2572801. 2016. Бюл. № 2.
217. Cialla D., Marz A. et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): progress and trends // *Anal. Bioanal. Chem*. 2012. Vol. 403. P. 27 – 54.
218. He D., Hu B. et al. Large-Scale Synthesis of Flexible Free-Standing SERS Substrates with High Sensitivity: Electrospun PVA Nanofibers Embedded with Controlled Alignment of Silver Nanoparticles // *ACS Nano*. 2009. Vol. 3. P. 3993 – 4002.
219. Zhang D., Yang H. Gelatin-stabilized copper nanoparticles: Synthesis, morphology, and their surface-enhanced Raman scattering properties // *Physica B*. 2013. Vol. 415. P. 44 – 48.
220. Aldeanueva-Potel P., Faucher E. et al. Recyclable Molecular Trapping and SERS Detection in Silver-Loaded Agarose Gels with Dynamic Hot Spots // *Anal. Chem*. 2009. Vol. 81. P. 9233 – 9238.
221. Lee C., Zhang P. Facile synthesis of gelatin-protected silver nanoparticles for SERS applications // *J. Raman Spectrosc*. 2013. Vol. 44. P. 823 – 826.

222. Cabrera F.C., Aroca R.F. et al. Portable smart films for ultrasensitive detection and chemical analysis using SERS and SERRS // *J. Raman Spectrosc.* 2012. Vol. 43. P. 474 – 477.
223. Nhung T.T., Bu Y. and Lee S.-W. Facile synthesis of chitosan-mediated gold nanoflowers as surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates // *J. Cryst. Growth.* 2013. Vol. 373. P. 132 – 137.
224. Marques P.A., Nogueira H.I. et al. Silver-bacterial cellulosic sponges as active SERS substrates // *J. Raman Spectrosc.* 2008. Vol. 39. P. 439 – 443.
225. Gao S., Zhang H. Unique gold sponges: biopolymer-assisted hydrothermal synthesis and potential application as surface-enhanced Raman scattering substrates // *Nanotechnology.* 2005. Vol. 16. P. 2530 – 2535.
226. Potara M., Gabudean A.-M. and Astilean S.J. Solution-Phase, Dual LSPR-SERS Plasmonic Sensors of High Sensitivity and Stability Based on Chitosan-Coated Anisotropic Silver Nanoparticles // *Mater.Chem.* 2011. Vol. 21. P. 3625 – 3633.
227. Wiley B.J., Im S.H. Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostructures through Shape-Controlled Synthesis // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol 110, № 32. P. 15666 – 15675.
228. Millstone J.E., Hurst S.J. et al. Colloidal Gold and Silver Triangular Nanoprisms // *Small.* 2009. Vol. 5. P. 646 – 664.
229. Quaroni L., Chumanov G. Preparation of Polymer-Coated Functionalized Silver Nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. P. 10642 – 10643.
230. Ota F., Higuchi S. et al. Some considerations of the SERS effect of L-phenylalanine in the near-infrared region using silver colloid solution // *J. Raman Spectrosc.* 1997. Vol. 28. P. 849 – 854.
231. Mao A., Jin X. Rapid, green synthesis and surface-enhanced Raman scattering effect of single-crystal silver nanocubes // *J. Mol. Struct.* 2012. Vol. 1021. P. 158 – 161.
232. Jung G.-B., Kim J.-H. et al. Fabrication of chitosan-silver nanoparticle hybrid 3D porous structure as a SERS substrate for biomedical applications // *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 273. P. 179 – 183.

233. Abalde-Cela S., Auguie B. et al. Microdroplet fabrication of silver-agarose nanocomposite beads for SERS optical accumulation // *Soft Matter*. 2011. Vol. 7. P. 1321 – 1325.
234. Potara M., Baia M. et al. Chitosan-coated anisotropic silver nanoparticles as a SERS substrate for single-molecule detection // *Nanotechnology*. 2012. Vol. 23. P. 055501.
235. Chen T., Wang H. et al. Hotspot-Induced Transformation of Surface-Enhanced Raman Scattering Fingerprints // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4. P. 3087 – 3094.
236. Lin W. A durable plastic substrate for surface-enhanced Raman spectroscopy // *Appl. Phys. A*. 2011. Vol. 102. P. 121 – 125.
237. Zhang C.-L., Lv K.-P. et al. Co-assembly of Au nanorods with Ag nanowires within polymer nanofiber matrix for enhanced SERS property by electrospinning // *Nanoscale*. 2012. Vol. 4. P. 5348 – 5355.
238. Li P., Dong R. et al. Polystyrene/Ag nanoparticles as dynamic surface-enhanced Raman spectroscopy substrates for sensitive detection of organophosphorus pesticides // *Talanta*. 2014. Vol. 127. P. 269 – 275.
239. Lee J.-H., Mahmoud M.A. et al. Highly Scattering, Surface-Enhanced Raman Scattering-Active, Metal Nanoparticle-Coated Polymers Prepared via Combined Swelling–Heteroaggregation // *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21. P. 5654 – 5663.
240. Fateixa S., Pinheiro P.C. Composite blends of gold nanorods and poly(*t*-butylacrylate) beads as new substrates for SERS // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013. Vol. 113. P. 100 – 106.
241. Cai W., Wang W. Coating sulfonated polystyrene microspheres with highly dense gold nanoparticle shell for SERS application // *Colloid Polym. Sci.* 2013. Vol. 291. P. 2023 – 2029.
242. Pecher J. and Mecking S. Nanoparticles of Conjugated Polymers // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110. P. 6260 – 6279.
243. Xu P., Han X. et al. Multifunctional polymer-metal nanocomposites via direct chemical reduction by conjugated polymers // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. P. 1349 – 1360.

244. Ting Y.P., Neoh K.G. Recovery of gold by electroless precipitation from acid solutions using polyaniline // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1994. Vol. 59. P. 31 – 36.
245. Xu P., Mack N.H. et al. Facile Fabrication of Homogeneous 3D Silver Nanostructures on Gold-Supported Polyaniline Membranes as Promising SERS Substrates // *Langmuir*. 2010. Vol. 26. P. 8882 – 8886.
246. Kinyanjui J.M., Hanks J. et al. Chemical and Electrochemical Synthesis of Polyaniline/Gold Composites // *J. Electrochem. Soc.* 2004. Vol. 151, № 12. D 113 – D 120.
247. Mallick K., Witcomb M.J. et al. Fabrication of a Metal Nanoparticles and Polymer Nanofibers Composite Material by an in Situ Chemical Synthetic Route // *Langmuir*. 2005. Vol. 21. P. 7964 – 7967.
248. Xu P., Akhadov E. et al. Sequential chemical deposition of metal alloy jellyfish using polyaniline: redox chemistry at the metal-polymer interface // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47. P. 10764 – 10766.
249. Selvan S.T., Spatz J.P. et al. Gold-Polypyrrole Core-Shell Particles in Diblock Copolymer Micelles // *Adv. Mater.* 1998. Vol. 10. P. 132 – 134.
250. Moosavi E., Dastgheib S. and Karimzadeh R. Adsorption of Thiophenic Compounds from Model Diesel Fuel Using Copper and Nickel Impregnated Activated Carbons // *Energies*. 2012. Vol. 5. P. 4233 – 4250.
251. Mitrevski B., Amer M.W. et al. Evaluation of comprehensive two-dimensional gas chromatography with flame photometric detection: Potential application for sulfur speciation in shale oil // *Anal. Chim. Acta*. 2013. Vol. 803. P. 174 – 180.
252. Kropp K.G., Fedorak P.M. A review of the occurrence, toxicity, and biodegradation of condensed thiophenes found in petroleum // *Can. J. Microbiol.* 1998. Vol. 44. P. 605 – 622.
253. Campos-Martin J.M., Capel-Sanchez M.C. et al. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2010. Vol. 85. P. 879 – 890.
254. Babich I.V., Moulijin J.A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review // *Fuel*. 2003. Vol. 82. P. 607 – 631.

255. Li F., Liu R. et al. Desulfurization of dibenzothiophene by chemical oxidation and solvent extraction with $\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}\cdot 2\text{ZnCl}_2$ ionic liquid // *Green Chem.* 2008. Vol. 11. P. 883 – 888.
256. Seixas de Melo J., Pina J. et al. A comprehensive study of the spectral and photophysical properties of arylthiophenes // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2008. Vol. 194. P. 67 – 75.
257. Новиков Е.А. Определение серы в нефтепродуктах. Обзор аналитических методов // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний.* 2008. № 1 – 5. С. 1 – 39.
258. Xu J., Du J. et al. Facile Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by a Surface-Enhanced Raman Scattering Sensor Based on the Au Coffee Ring Effect // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. Vol. 6. P. 6891 – 6897.
259. Chen J., Huang Y. and Zhao Y. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons using Raman and surface-enhanced Raman spectroscopy // *J. Raman Spectrosc.* 2015. Vol. 46. P. 64 – 69.
260. Leyton P., Sanchez-Cortez S. et al. Selective Molecular Recognition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) on Calix[4]arene-Functionalized Ag Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering // *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 108. P. 17484 – 17490.
261. Morf P., Raimondi F. et al. Dithiocarbamates: Functional and Versatile Linkers for the Formation of Self-Assembled Monolayers // *Langmuir.* 2006. Vol. 22. P. 658 – 663.
262. Guerrini L., Garsia-Ramos J. et al. Self-assembly of a dithiocarbamate calix [4]arene on Ag nanoparticles and its application in the fabrication of surface-enhanced Raman scattering based nanosensors // *Phys. Chem. Phys.* 2009. Vol. 11. P. 1787 – 1793.
263. Guerrini L., Garsia-Ramos J., Sanchez-Cortes S. Sensing polycyclic aromatic hydrocarbons with dithiocarbamate-functionalized Ag nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering // *Anal. Chem.* 2009. Vol. 81. P. 1418 – 1425.
264. Xie Y., Wang X. et al. Selective SERS detection of each polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in a mixture of five kinds of PAHs // *J. Raman Spectrosc.* 2011. Vol. 42. P. 945 – 950.

265. Leyton P., Córdova I. et al. Humic acids as molecular assemblers in the surface-enhanced Raman scattering detection of polycyclic aromatic hydrocarbons // *Vibrat. Spectrosc.* 2008. Vol. 46, № 2. P. 77 – 81.
266. Giger W., Blumer M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment. Isolation and characterization by chromatography, visible, ultraviolet, and mass spectrometry // *Anal. Chem.* 1974. Vol. 46, № 12. P. 1663 – 1671.
267. Vo-Dinh T., Hiromoto M.Y. K. et al. Surface-enhanced Raman spectrometry for trace organic analysis // *Anal. Chem.* 1984. Vol. 56, № 9. P. 1667 – 1670.
268. Enlow P.D., Vo-Dinh T. Detection of nitro-polynuclear aromatic compounds by surface-enhanced Raman spectrometry // *Anal. Chem.* 1986. Vol. 58, № 6. P. 1119 – 1123.
269. Stewart D. and Fredericks P. Fourier transform surface-enhanced Raman scattering for the detection and identification of polyaromatic hydrocarbons // *J. Raman Spectr.* 1995. Vol. 26. P. 629 – 635.
270. Liu X., Cao L. et al. Functionalizing Metal Nanostructured Film with Graphene Oxide for Ultrasensitive Detection of Aromatic Molecules by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2011. Vol. 3. P. 2944 – 2952.
271. Караханов Э.А., Максимов А.Л. и Рунова Е.А. Создание супрамолекулярных металлокомплексных каталитических систем для органического и нефтехимического синтеза // *Усп. хим.* 2005. Т. 74, № 1. С. 104 – 119.
272. Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts // Chichester: John Wiley & Sons Ltd. 2001. P. 347.
273. Khin M.M., Nair A.S. et al. A review on nanomaterials for environmental remediation // *Energy Environ. Sci.* 2012. Vol. 5. P. 8075 – 8109.
274. Kubackova J., Fabriciova G. et al. Sensitive Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) Detection of Organochlorine Pesticides by Alkyl Dithiol-Functionalized Metal Nanoparticles-Induced Plasmonic Hot Spots // *Anal. Chem.* 2015. Vol. 87, № 1. P. 663 – 669.
275. Foo K.Y., Hameed B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems // *Chemical Engineering Journal.* 2010. Vol. 156. P. 2 – 10.
276. Ko H. and Tsukruk V.V. Nanoparticle-Decorated Nanocanals for Surface-Enhanced Raman Scattering // *Small.* 2008. Vol. 4, № 11. P. 1980 – 1984.

277. Moore D.S. Instrumentation for trace detection of high explosives // *Rev. Sci. Instrum.* 2004. Vol. 75. P. 2499.
278. Lau K.H.A., Tan L.-S. et al. Highly Sensitive Detection of Processes Occurring Inside Nanoporous Anodic Alumina Templates: A Waveguide Optical Study // *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 108, № 30. P. 10812 – 10818.
279. They-Merland F., Methivier C. et al. Adsorption of functionalised thiols on gold surfaces: How to build a sensitive and selective sensor for a nitroaromatic compound // *Sens. Actuators, B.* 2006. Vol. 114. P. 223 – 228.
280. Ensafi A., Fouladgar M. Development of a mercury optical sensor based on immobilization of 4-(2-pyridylazo)-resorcinol on a triacetylcellulose membrane // *Sens. Actuators, B.* 2006. Vol. 113. P. 88 – 93.
281. Alvarez-Puebla R.A., Liz-Marzán L.M. SERS detection of small inorganic molecules and ions // *Angew Chem Int.* 2012. Vol. 51, № 49. P. 11214 – 11223.
282. Wang G., Lim C. et al. Surface-enhanced Raman scattering in nanoliter droplets: towards high-sensitivity detection of mercury (II) ions // *Anal Bioanal Chem.* 2009. Vol. 394. P. 1827 – 1832.
283. Li K., Liang A. et al. A stable and reproducible nanosilver-aggregation-4-mercaptopyridine surface-enhanced Raman scattering probe for rapid determination of trace Hg²⁺ // *Talanta.* 2012. Vol. 99. P. 890 – 896.
284. Chen Y., Wu L. et al. Determination of mercury (II) by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy based on thiol-functionalized silver nanoparticles // *Microchim Acta.* 2012. Vol. 177. P. 341 – 348.
285. Li P., Liu H. et al. Sensitive and selective SERS probe for Hg (II) detection using aminated ring-close structure of Rhodamine 6G // *Talanta.* 2013. Vol. 106. P. 381 – 387.
286. Ma Y., Liu H. et al. A displacement principle for mercury detection by optical waveguide and surface enhanced Raman spectroscopy // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. Vol. 386. P. 451 – 455.
287. Wang Y., Irudayaraj J. A SERS DNAzyme biosensor for lead ion detection // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47. P. 4394 – 4396.

288. Sarkar S., Pradhan M. et al. Selective and Sensitive Recognition of Cu^{2+} in an Aqueous Medium: A Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)-Based Analysis with a Low-Cost Raman Reporter // *Chem. Eur. J.* 2012. Vol. 18. P. 6335 – 6342.
289. Ye Y., Liu H. et al. Sensitive and selective SERS probe for trivalent chromium detection using citrate attached gold nanoparticles // *Nanoscale.* 2012. Vol. 4. P. 6442 – 6448.
290. Yin J., Wu T. et al. SERS-Active Nanoparticles for Sensitive and Selective Detection of Cadmium Ion (Cd^{2+}) // *Chem. Mater.* 2011. Vol. 23, № 21. P. 4756 – 4764.
291. Mohana D., Pittman Jr. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review // *J. Hazard. Mater.* 2007. Vol. 142. P. 1 – 53.
292. Mulvihill M., Tao A. et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy for trace arsenic detection in contaminated water // *Angew Chem.* 2008. Vol. 120. P. 6556 – 6560.
293. Xu Z., Hao J. et al. Surface enhanced Raman spectroscopy of arsenate and arsenite using Ag nanofilm prepared by modified mirror reaction // *J Colloid Interf Sci.* 2010. Vol. 347. P. 90 – 95.
294. Han M., Hao J. et al. Surface-enhanced Raman scattering for arsenate detection on multilayer silver nanofilms // *Anal. Chim. Acta.* 2011. Vol. 692. P. 96 – 102.
295. Du J., Cui J. and Jing C. Rapid in situ identification of arsenic species using a portable $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ag$ SERS sensor // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50. P. 347 – 349.
296. Bao L., Mahurin S.M. et al. Silver-Doped Sol–Gel Film as a Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate for Detection of Uranyl and Neptunyl Ions // *Anal. Chem.* 2003. Vol. 75, № 23. P. 6614 – 6620.
297. Burneau A., Teiten B. Surface-enhanced raman spectra of both uranyl (VI) and 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol in silver colloids // *Vib. Spectrosc.* 1999. Vol. 21. P. 97 – 109.
298. Ruan C., Luo W. et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy for uranium detection and analysis in environmental samples // *Anal. Chim. Acta.* 2007. Vol. 605. P. 80 – 86.
299. Szabó L., Herman K. et al. Surface-enhanced Raman scattering and DFT investigation of Eriochrome Black T metal chelating compound // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2011. Vol. 79. P. 226 – 231.

300. Kang T., Yoo S.M. et al. Single-step multiplex detection of toxic metal ions by Au nanowires-on-chip sensor using reporter elimination // *Lab Chip*. 2012. Vol. 12. P. 3077 – 3081.
301. Venkatachalam R.N., Singh K., Marar T. Phytochemical screening in vitro antioxidant activity of psidium guajava // *Free Rad. Antiox.* 2012. Vol. 2. P. 31 – 36.
302. Preethi R., Devanathan V., Loganathan M. Antimicrobial and Antioxidant Efficacy of Some Medicinal Plants Against Food Borne Pathogens // *Adv. in Biological Res.* 2010. Vol. 4, № 2. P. 122 – 125.
303. Murray K.E., Thomas S.M., Bodour A.A. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment // *Environ. Pollut.* 2010. Vol. 158. P. 3462 – 3471.
304. Jiang X., Yang M. et al. Cysteamine-Modified Silver Nanoparticle Aggregates for Quantitative SERS Sensing of Pentachlorophenol with a Portable Raman Spectrometer // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. Vol. 5. P. 6902 – 6908.
305. Andersson J.T. Separation methods in the analysis of polycyclic aromatic sulfur heterocycles // In: Kleibohmer W. (Ed.) *Environmental analysis. Handbook of Analytical Separations*. 2001. Elsevier. Amsterdam. Vol. 3. P. 75 – 98.
306. Meille V., Schulz E. et al. A new route towards deep desulfurization: selective charge transfer complex formation // *Chem. Commun.* 1998. Vol. 3. P. 305 – 306.
307. Milenkovic A., Schulz E. et al. Selective Elimination of Alkyldibenzothiophenes from Gas Oil by Formation of Insoluble Charge-Transfer Complexes // *Energy Fuels*. 1999. Vol. 13. P. 881 – 887.
308. Benesi H.A., Hildebrand J.H. A spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons // *J. Am. Chem. Soc.* 1949. Vol. 71. P. 2703 – 2707.
309. Regeimbal J., Gleiter S. et al. Disulfide bond formation involves a quinhydrone-type charge–transfer complex // *PNAS*. 2003. Vol. 100. № 24. P. 13779 – 13784.
310. Madeira A., Öhman E. et al. Coupling surface plasmon resonance to mass spectrometry to discover novel protein–protein interactions // *Nat. Protoc.* 2009. Vol. 4. P. 1023 – 1037.

311. Homola J., Yee S.S., Gauglitz G. Surface plasmon resonance sensors: review // *Sens. Actuators, B*. 1999. Vol. 54. P. 3 – 15.
312. Homola J. Surface Plasmon Resonance Sensors for Detection of Chemical and Biological Species // *Chem. Rev.* 2008. Vol. 108, № 2. P. 462 – 489.
313. Matsui J., Akamatsu K. et al. SPR Sensor Chip for Detection of Small Molecules Using Molecularly Imprinted Polymer with Embedded Gold Nanoparticles // *Anal. Chem.* 2005. Vol. 77. P. 4282 – 4285.
314. Terao K., Shimizu K. et al. Size-exclusion SPR sensor chip: application to detection of aggregation and disaggregation of biological particles // *Analyst*. 2012. Vol. 137. P. 2192 – 2198.
315. Semenova A.A., Ivanov V.K. et al. Unusual silver nanostructures prepared by aerosol spray pyrolysis // *CrystEngComm*. 2013. Vol. 15. P. 7863 – 7871.
316. Yorov K.E., Sidorov A.V. et al. Inkjet printing of silver rainbow colloids for SERS chips with polychromatic sensitivity // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 15535 – 15540.
317. Семенова А.А. Наноструктурированные материалы на основе серебра для биомедицинской диагностики методом гигантского комбинационного рассеяния: диссертация канд. хим. наук: 02.00.21, 02.00.01 / Семенова Анна Александровна. – М., 2012. – 199 с.
318. Henglein A., Giersig M. Formation of Colloidal Silver Nanoparticles: Capping Action of Citrate // *J. Phys. Chem. B*. 1999. Vol. 103, № 44. P. 9533 – 9539.
319. Pillai Z.S., Kamat P.V. What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method // *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108, № 3. P. 945 – 951.
320. Van Hying D.L., Zukoski C.F. Formation Mechanisms and Aggregation Behavior of Borohydride Reduced Silver Particles // *Langmuir*. 1998. Vol. 14, № 24. P. 7034 – 7046.
321. LaMer V.K., Dinegar R.H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols // *J. Am. Chem. Soc.* 1950. Vol. 72, № 11. P. 4847 – 4854.
322. Lee C., Robertson C.S. et al. Thickness of a metallic film, in addition to its roughness, plays a significant role in SERS activity // *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. P. 11644.

323. Semenova A.A., Goodilin E.A. et al. Single cell biomedical diagnostics using nanostructured silver substrates // International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (ICYRAM 2012). July 1–6, 2012. Singapore. BH2-W-P15.
324. Semenova A.A., Brazhe N.A. et al. A new route of SERS analysis of intact erythrocytes using polydisperse silver nanoplatelets on biocompatible scaffolds // RSC Adv. 2016, doi: 10.1039/C6RA20372H.
325. Оленин А.Ю., Крутяков Ю.А., Лисичкин Г.В. О механизмах формирования анизотропных наноструктур серебра в условиях полиольного синтеза // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5, № 5 – 6. С. 87 – 90.
326. Kikuchi A., Baba S. and Kinbara A. Measurement of the adhesion of silver films to oxidized silicon // Thin Solid Films. 1988. Vol. 164. P. 153 – 156.
327. Arc R.A., Erdemir A. and Fenske G.R. Effect of Film Adhesion on Tribological Properties of Silver Coated Alumina // Surf. Coat. Technol. 1990. Vol. 43 – 44. P. 577 – 587.
328. Simons J.H. The Solutions of Oxygen in Silver // J. Phys. Chem. 1932. Vol. 36, № 2. P. 652 – 657.
329. Park J.-H. Measuring oxygen diffusivity and solubility in solid silver with a gas-tight electrochemical cell // Mater. Lett. 1990. Vol. 9, № 9. P. 313 – 316.
330. Beavis L.C. Oxygen Permeation through Silver // Rev. Sci. Instrum. 1972. Vol. 43. P. 122 – 127.
331. Manickam G. et al. Protection and functionalization of silver as an optical sensing platform for highly sensitive SPR based analysis // Analyst. 2012. Vol. 137. P. 5265 – 5271.
332. Wiesinger R. et al. Influence of relative humidity and ozone on atmospheric silver corrosion // Corrosion Science. 2013. Vol. 77. P. 69 – 76.
333. Kibis L.S. et al. The investigation of oxidized silver nanoparticles prepared by thermal evaporation and radio-frequency sputtering of metallic silver under oxygen // Appl. Surf. Sci. 2010. Vol. 257, № 2. P. 404 – 413.
334. Bukhtiyarov V.I., Boronin A.I. and Savchenko V.I. Stages in the Modification of a Silver Surface for Catalysis of the Partial Oxidation of Ethylene: I. Action of Oxygen // J. Catal. 1994. Vol. 150, № 2. P. 262 – 267.

335. Moulder J.F. et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy // ULVAC-PHI, Inc. Chigasaki. 1995. P. 261.
336. Rignanese G.M. et al. Nitrogen Incorporation at Si (001)-SiO₂ Interfaces: Relation between N1s Core-Level Shifts and Microscopic Structure // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 79, № 25. P. 5174.
337. Karakaya I., Thompson W.T. The Ag-O (silver-oxygen) system // J. Phase Equilibria. 1992. Vol. 13, № 2. P. 137 – 142.
338. Eremina O., Sergeeva E. et al. Trapping into charge transfer complexes as a novel approach to sample and surface pretreatment in SERS determination of aromatic fuel components // 18th The European Conference in Analytical Chemistry (EUROANALYSIS 2015), Book of Abstract. Bordeaux. 6 – 10 September. 2015. P. 531.
339. Veselova I., Eremina O. et al. SERS-based optical sensor for determination of sulfur organic markers of fuel quality // 18th The European Conference in Analytical Chemistry (EUROANALYSIS 2015), Book of Abstract. Bordeaux. 6 – 10 September. 2015. P. 538.
340. Bree A., Zwarich R. The vibrations of dibenzothiophene // Spectrochim. Acta, Part A. 1971. Vol. 27, № 4. P. 599 – 620.
341. Frank O., Jehlika J. and Edwards H.G. Raman spectroscopy as tool for the characterization of thio-polyaromatic hydrocarbons in organic minerals // Spectrochim. Acta, Part A. 2007. Vol. 68, № 4. P. 1065 – 1069.
342. Landau M.V., Berger D. and Herskowitz M. Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes – fundamental study of routes to deep desulfurization // J. Catal. 1996. Vol. 159, № 1. P. 236 – 245.
343. Veselova I.A., Malinina L.I. et al. Properties and analytical applications of the self-assembled complex {peroxidase-chitosan} // Talanta. 2012. Vol. 102. P. 101 – 109.
344. Aranas I., Harris R. and Heras A. Chitosan Amphiphilic Derivatives. Chemistry and Applications // Curr. Org. Chem. 2010. Vol. 14. P. 308 – 330.
345. Borzenkova N., Veselova I. and Shekhovtsova T. Biochemical methods of crude hydrocarbon desulfurization // Biol. Bull. Rev. 2013. Vol. 3, № 4. P. 296 – 311.

Приложение 1. Коммерчески доступные аналоги разрабатываемых оптических индикаторных систем

В настоящее время существует достаточно большое количество коммерчески доступных оптических индикаторных систем на основе наночастиц благородных металлов для спектроскопии ГКР: Klarite, EnSpectr, HORIBA Scientific, Ocean Optics, Silmeco, AFBI и др. В большинстве индикаторных систем металлические наноструктурированные покрытия на основе наночастиц благородных металлов наносятся с помощью физических методов: магнетронным напылением металлов (оптические индикаторные системы ATOID «RANDA» и «MATO», Ocean Optics, AFBI sensor, EnSpectr, Q-SERS), испарением металлов в вакууме с последующей конденсацией паров на поверхности различной сложности и природы (HORIBA Scientific, Klarite, Silmeco), электронно-лучевой литографией путем травления металлической поверхности с помощью электронного луча, а также комбинацией данных методов. Нанесение металлического ГКР-активного слоя на поверхности с высокоразвитой микроструктурой (например, стеклянные и кремниевые подложки) позволяет создавать высокоактивные ГКР-интерфейсы со специфической морфологией для более эффективного усиления сигнала ГКР (Klarite, HORIBA Scientific, Silmeco) с коэффициентом усиления 10^4 - 10^8 . В результате изменения иерархической структуры поверхности происходит контролируемое изменение величины поверхностного плазмонного резонанса, например, для металлических наноструктур на основе серебра ППП находится в интервале 390 – 650 нм, для золотых наноструктур 510 – 800 нм. Однако, недостатками существующих оптических индикаторных систем является их низкая устойчивость на воздухе (до 1 месяца для серебрянных наноструктур и до 3 месяцев на основе золота), что приводит к существенному снижению усиливающей способности сигнала ГКР со временем, а также достаточно высокая стоимость (от 65 – 100 USD за 3 шт. на основе серебра и 70 – 400 USD за 3 шт. на основе золота). Важно отметить, что существующие оптические индикаторные системы не способны осуществлять высокочувствительное определение большинства загрязняющих

веществ, таких как полиароматические гетероциклические серосодержащие углеводороды, большинство полиароматических углеводородов, фенольных соединений различного строения, ионов тяжелых металлов. (раздел 1.10)

Производитель	Материал субстрата	Длина волны, нм	Чувствительность, коэффициент усиления	Срок хранения	Цена
ATOID «RANDA»	Ag на текстурированном стекле, нанесенное магнетронным напылением	442-550	Коэффициент усиления 10^4 для нейтральных веществ, для обладающих средством к Ag 10^6	Двукратное снижение усиливающей способности при контакте с открытым воздухом более 7 дней.	75 евро/3 шт.
ATOID «MATO»	Au на текстурированном стекле, нанесенное магнетронным напылением	550-650	Коэффициент усиления 10^4 для нейтральных веществ, для обладающих средством к Au 10^6	Двукратное снижение усиливающей способности при контакте с открытым воздухом более 1 месяца.	90 евро/3 шт.
Klarite	Au на кремнии в виде упорядоченных пирамид	550-800	Коэффициент усиления 10^6 для нейтральных веществ, для обладающих средством к Au 10^8	Хранение не более 3 месяцев после контакта с воздухом	375 евро/3 шт.
AFBI sensor	Au на стекле	520-550	Коэффициент усиления 10^4	Хранение не более 1 месяца после контакта с воздухом	80 евро/3 шт.
EnSpectr	Ag на текстурированном кремнии	450-550	Коэффициент усиления 10^5 для нейтральных веществ, для обладающих средством к Ag 10^7 .	Двукратное снижение усиливающей способности при взаимодействии с	70 USD/3 шт.

				открытым воздухом после 70 часов.	
EnSpectr	Au на текстурированном кремнии	510-580	Коэффициент усиления 10^5 для нейтральных веществ, обладающих сродством к Au 10^7 .	Двукратное снижение усиливающей способности при хранении в вакуумированных пакетах более 3 месяцев	90 USD/3 шт.
P-SERS Substrate	НЧ Ag нанесенные струйной микропечатью на бумажную подложку	420-450	Коэффициент усиления 10^3-10^4	Срок хранения на открытом воздухе не более 7 дней	65 USD/3 шт.
P-SERS Substrate	НЧ Au нанесенные струйной микропечатью на бумажную подложку	520-580	Коэффициент усиления 10^3-10^4	Срок хранения на открытом воздухе не более 1 месяца	75 USD/3 шт.
HORIBA Scientific	Наностержни из кремния покрытые Au с помощью вакуумного напыления	510-800	Коэффициент усиления 10^6 для нейтральных веществ, для обладающих сродством к Au 10^8	Хранение не более 3 месяцев после контакта с воздухом	350 евро/3 шт.
Ocean Optics	НЧ Au напыленные на стекло	390-420	Коэффициент усиления 10^4-10^6	Срок хранения на открытом воздухе не более 1 месяца	350 USD/3 шт.
Silmeco	Кремниевые наноклонны с нанесенным Ag с помощью испарения металла электронным пучком и магнетронным напылением	420-650	Коэффициент усиления 10^6 для нейтральных веществ, для обладающих сродством к Ag 10^8	Хранение не более 1 месяца	270 USD/5 шт.

Silmeco	Кремниевые наноклонны с нанесенным Au с помощью испарения металла электронным пучком и магнетронным напылением	520-800	Коэффициент усиления 10^6 для нейтральных веществ, для обладающих сродством к Au 10^8	Хранение не более 3 месяцев	315 USD/5 шт.
Q-SERS	Кремниевые нанопирамиды с нанесенным Ag с помощью магнетронного напыления	420-550	Коэффициент усиления 10^4 - 10^6	Срок хранения на открытом воздухе не более 1 месяца	75 USD/3 шт.

Приложение 2. Типичные спектры динамического рассеяния света наночастиц серебра, полученных боргидридным восстановлением

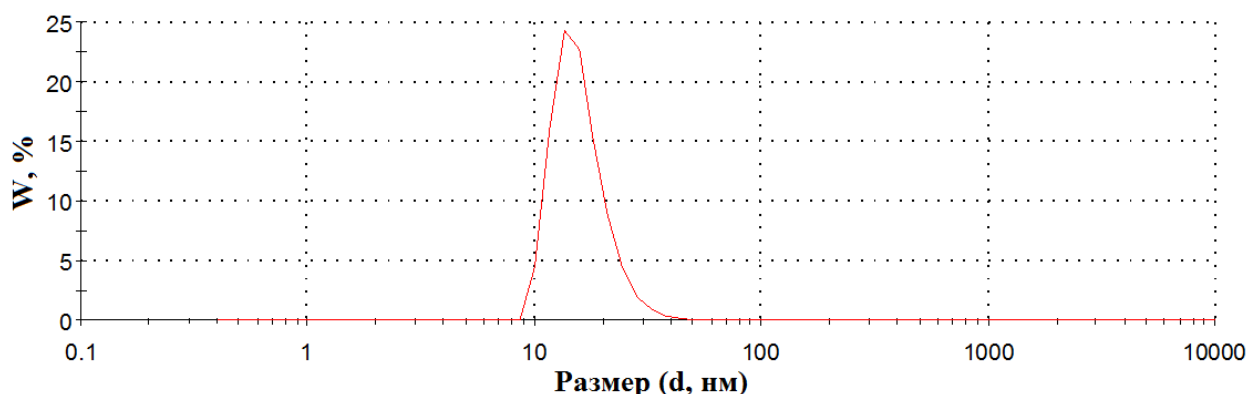


Рис. 1. Наночастицы серебра, полученные при комнатной температуре (25°C) добавлением NaBH_4 в раствор AgNO_3 с $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. ($d_{\text{cp}} = 27 \pm 3$ нм)

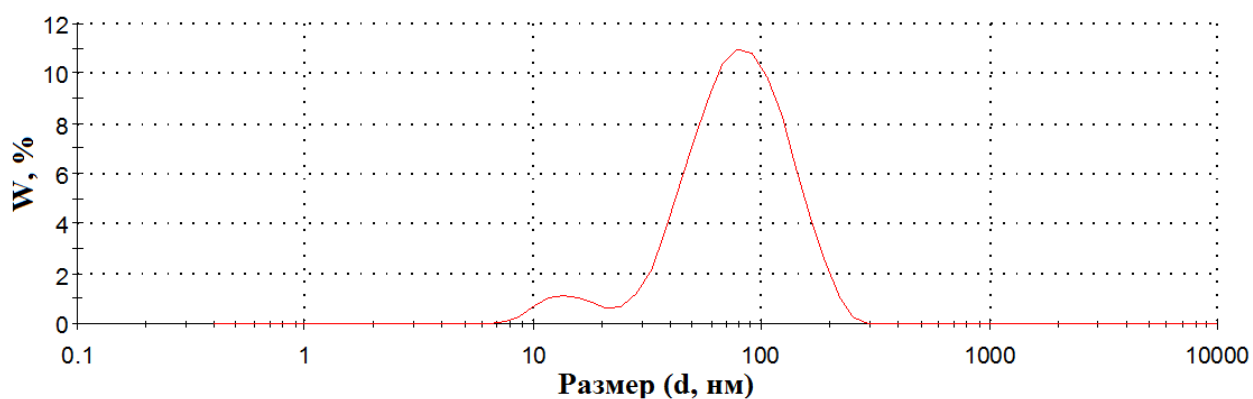


Рис. 2. Наночастицы серебра, полученные при нагревании раствора AgNO_3 до 60°C, далее приливали раствор NaBH_4 и $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. ($d_{\text{cp}} = 72 \pm 7$ нм)

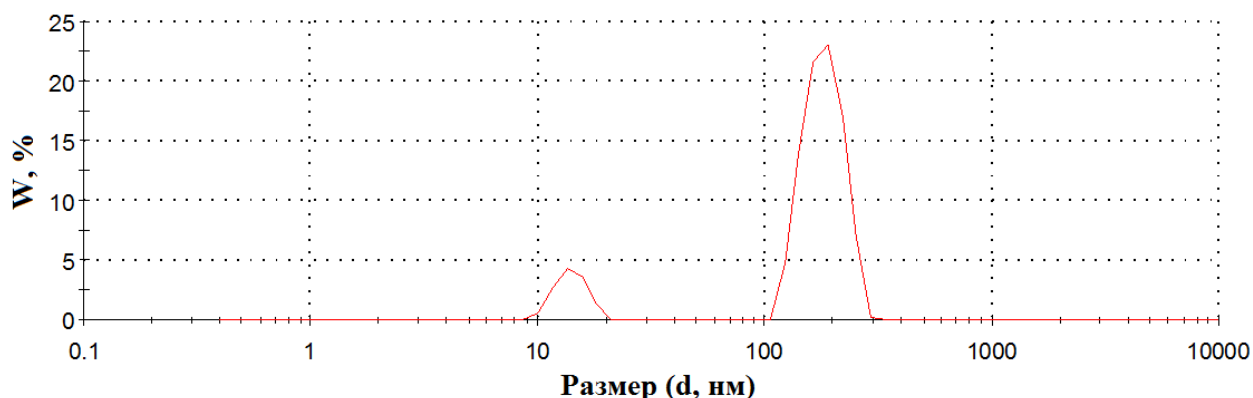
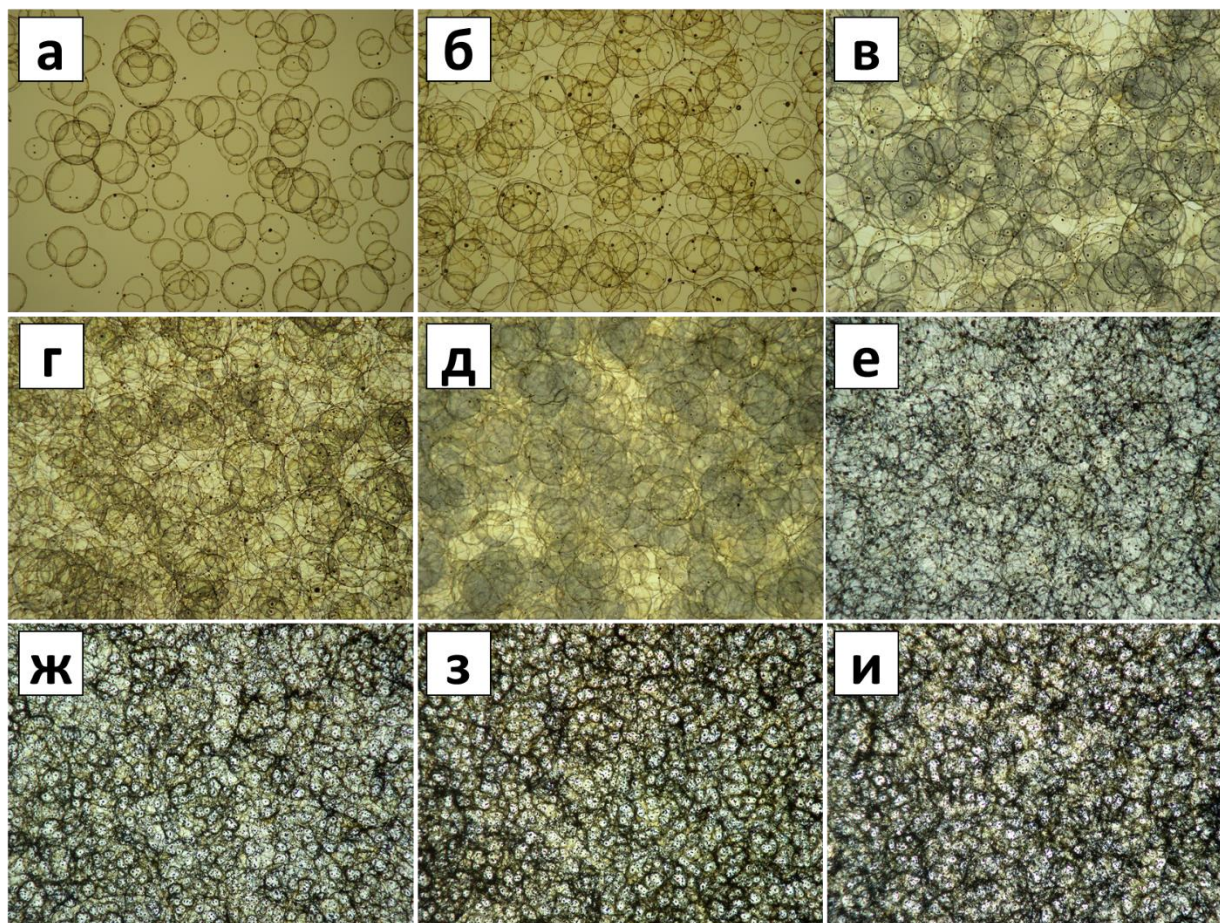


Рис. 3. Наночастицы серебра, полученные при нагревании раствора AgNO_3 до 60°C в отсутствии $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, в который по каплям добавляли NaBH_4 . ($d_{\text{cp}} = 236 \pm 24$ нм)

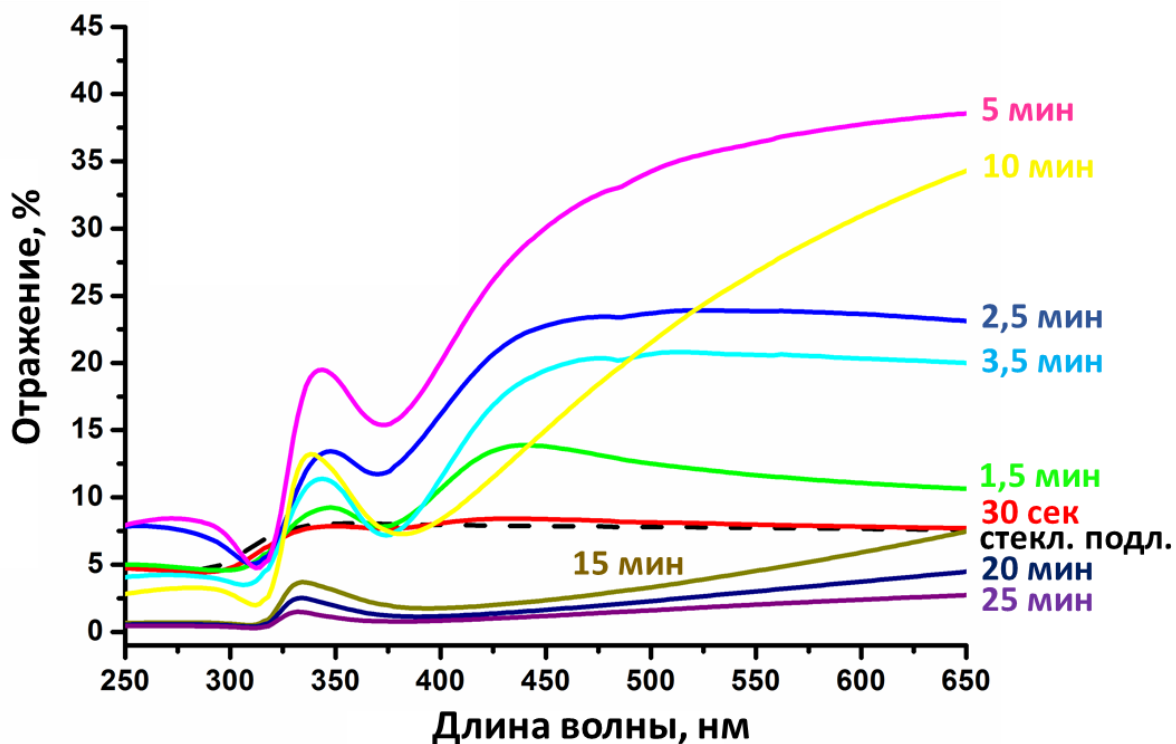
Приложение 3. Оптические изображения образцов, полученных методом термического разложения капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра



Оптические изображения образцов, полученных методом термического разложения капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра в мягких условиях, в различный момент времени: а – 30 сек, б – 1,5 мин, в – 2,5 мин, г – 3,5 мин, д – 5 мин, е – 10 мин, ж – 15 мин, з – 20 мин, и – 25 мин.

Микроструктура химически осажденных образцов показывает, что все они состоят из перекрывающихся серебряных колец сложной морфологии возникающей в результате разложения капель микронного размера в виде ультразвукового тумана аммиачного комплекса серебра, образованного с помощью ультразвукового небулайзера. В результате образуется покрытие из пересекающихся серебряных колец различного диаметра от 30 – 100 мкм, которые затем образуют единую пористую структуру из наночастиц серебра, покрывающую всю поверхность подложки. При достаточно долгом времени осаждения происходит формирование значительного количества пересекающихся серебряных колец, что приводит к образованию шероховатых пористых слоев кластеров серебра толщиной около 300 – 370 нм.

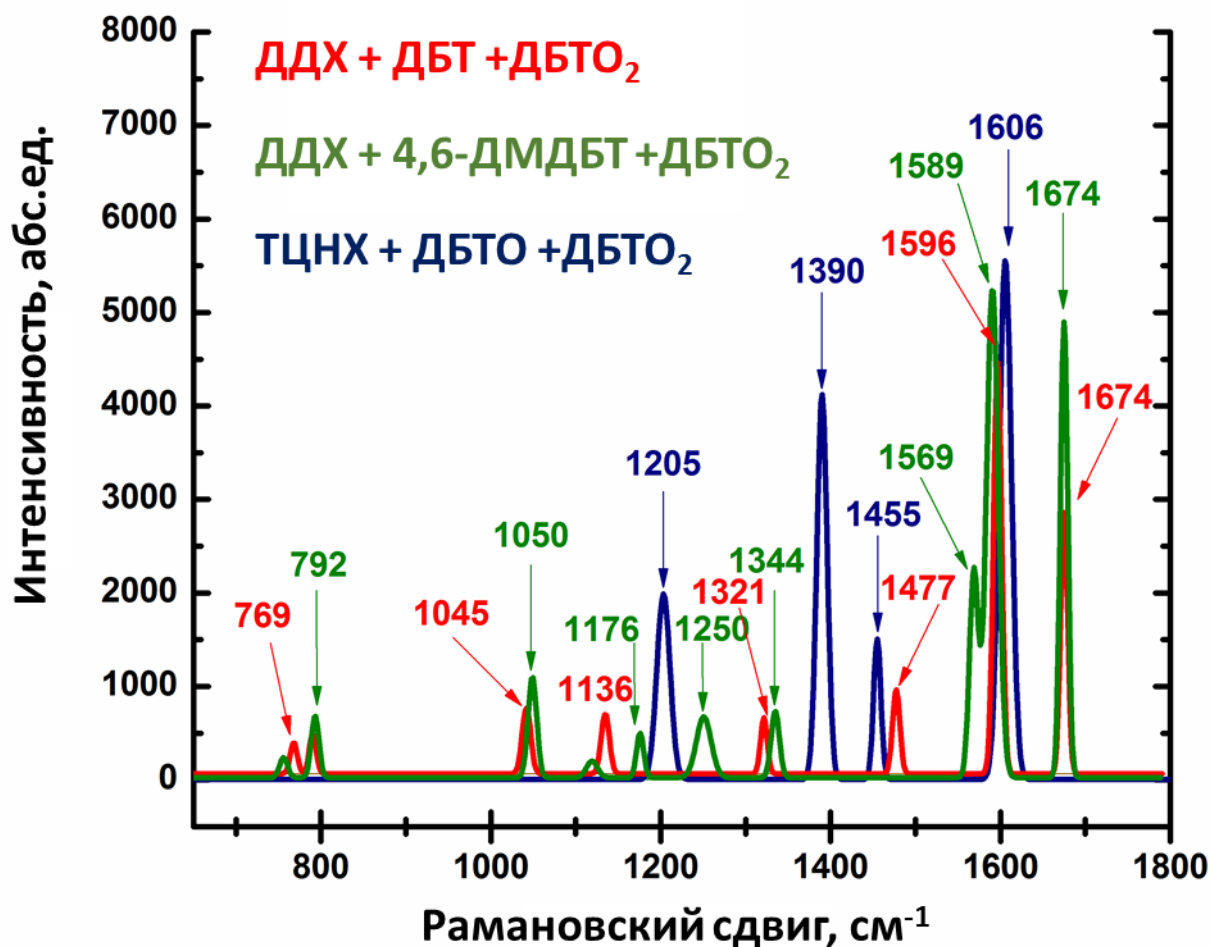
Приложение 4. Оптические свойства образцов, полученных методом термического разложения капле аэрозоля аммиачного комплекса серебра



Эволюция спектров зеркального отражения (угол падения 8°) образцов, полученных термическим разложением аммиачного комплекса в мягких условиях, в различный момент времени от 30 секунд до 25 минут.

Варьирование времени процесса химического осаждения позволяет контролировать шероховатость (толщину) слоя кластеров серебра, а также микроструктуру образующихся планарных наноструктурированных серебряных покрытий. При изучении оптических характеристик – зеркального отражения (ЗО) планарных наноструктурированных серебряных покрытий в УФ-видимой области, интегрально характеризующих возбуждение плазмонов в структуре, отчетливо наблюдаются изменения микроструктуры образцов. В результате, на спектрах ЗО наблюдаются изменения трех важных параметров: отражательной способности, батохромный сдвиг полосы ППР и её уширение за счет образования сложной иерархической структуры слоя серебра.

Приложение 5. Мультиплексность подхода к определению маркеров нефтепродуктов



Анализ основных маркеров нефтепродуктов в присутствии основного продукта конверсии ДБТО₂ (в 2-х кратном избытке по концентрации) в анализируемой смеси.

Исходя из схемы (раздел 1.9, рис. 43) процесса окислительного обессеривания углеводородного сырья, нами проведен анализ основных маркеров нефтепродуктов в присутствии основного продукта конверсии ДБТО₂ (в 2-х кратном избытке по концентрации) в анализируемой смеси. Селективность анализа была обусловлена правильным выбором π -акцепторного соединения на каждый компонент анализируемой смеси. Из проведенных спектров видно, что новая индикаторная система позволяет проводить мультиплексный анализ смеси аналитов, благодаря существенным различиям спектров ГКР аналитов с различной молекулярной структурой.

Приложение 6. Требования технического регламента Таможенного союза к автомобильному топливу

Сырая и фракционированная нефть содержит значительные количества низкомолекулярных сераорганических соединений и полиароматические гетероциклы на основе тиофена (дибензотиофен и его производные). Сера, входящая в тиофеновый фрагмент, обычно составляет 50 – 95 % от общего содержания серы в сырой нефти. До 70 % серы в дизельном топливе приходится на долю dibenzothiophene и его производных. Поэтому данные соединения являются маркерами продуктов нефтеперерабатывающей промышленности.

Согласно требованиям технического регламента Таможенного союза к автомобильному топливу, для снижения вредного воздействия на окружающую среду и здоровье человека содержание серы в нефтепродуктах с каждым годом все более жестко регламентируется:

№	Показатель качества	ТР ТС 011/2013		
		К3 (Евро 3)	К4 (Евро 4)	К5 (Евро 5)
		до 31.12.14	до 31.12.15	срок не ограничен
1	Концентрация серы, мг/кг, не более	150	50	10
2	Объемная доля бензола, %, не более	1	1	1
3	Массовая доля кислорода, %, не более	2,7	2,7	2,7

Приложение 7. Оценка предложенной методики ГКР определения ПАГСУ в сравнении со стандартным анализом ГХ-МС

В целях демонстрации возможности использования предложенной методики ГКР определения ДБТ, его гомологов и окисленных форм в топливе в пределах регламентированных норм содержания разработанный подход подвергли проверке с точки зрения правильности, линейности, чувствительности и воспроизводимости в сравнении со стандартным анализом ГХ-МС (раздел 3.3.4). Рабочий диапазон градуировочной зависимости для разработанного подхода определения ДБТ на фоне матрицы автомобильного топлива совпал с диапазоном определяемых концентраций в изооктане (5 – 500 мкМ).

Таблица. Сравнение разработанного подхода к определению ПАГС на фоне матрицы бензина АИ-95 методом ГКР на примере ДБТ со стандартным анализом ГХ-МС по предложенным критериям, описанным в разделе 3.3.4.

	1	2	3	4	5	6
	ДОК, мкМ	ПО, мкМ	k_s	Q, %	R, %	t, мин
ГКР	5 – 500	2,1	8×10^{11}	0,4	99 ± 2	5
ГХ-МС	5 – 1000	0,5	$2,3 \times 10^7$	0,05	99 ± 1	50

Из полученных данных видно, что методика ГКР превосходит ГХ-МС в экспрессности и стоимости анализа. Также ввиду более высокой полярности окисленных производных ДБТ их разделение невозможно в прямом ГХ-МС-анализе топлив, поскольку необходимо усложнение анализа процедурой длительной пробоподготовки, использование тандемной хроматографии и др. Таким образом, основные преимущества разрабатываемого подхода по сравнению с ГХ-МС состоят в сокращении времени пробоподготовки и анализа, возможности получения структурной (спектральной) информации о присутствующих компонентах и микропримесях нефтепродуктов. Немаловажным достоинством применения спектроскопии ГКР является возможность использования портативного оборудования в полевых условиях.

Приложение 8. Константы диэлектрической проницаемости полимеров

Константы диэлектрической проницаемости (ϵ) полимеров [209]

Полимер	ϵ
Гидроксиэтилцеллюлоза	3,2 – 7,5
Хитозан	3,3 – 3,7
Поливинилпирролидон	1,8 – 2,2
Поливиниловый спирт	1,9 – 2,1

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю и огромную благодарность **Ирине Анатольевне Веселовой** и **Ольге Ереминой** за совместную плодотворную работу, анализ и обсуждение аналитических результатов.

Автор выражает самые теплые слова благодарности коллективу группы функциональных материалов: **Елене Алимовне Ереминой**, **Анастасии Гольдт**, **Анастасии Григорьевой**, **Анне Семеновой**, **Александру Полякову**, **Марии Володиной** – за создание прекрасной рабочей атмосферы в лаборатории, внимание к работе, ценные советы, огромную помощь и поддержку во всех начинаниях.

Автор благодарит **А.А. Елисеева**, **Д. Петухова** (ФНМ МГУ) за помощь при проведении исследований методами спектроскопии комбинационного рассеяния, спектроскопии диффузного и зеркального отражения, люминесцентной спектроскопии; **А. Гольдт** и **А.Е. Баранчикова** (ИОНХ РАН) за проведение электронно-микроскопических исследований; **Т.В. Филлипову**, **А.В. Гаршева**, **А.В. Кнотько**, **В. Лебедева** (ФНМ МГУ) за проведение рентгенографических исследований; **С.В. Савилова** (Химический факультет, МГУ) за проведение исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии; **Н.А. Воробьеву**, **Т.Б. Шаталову** (Химический факультет, МГУ) за проведение исследований методами термического анализа; **Д.Б. Еремина** (ИОХ РАН) за проведение исследований методом газовой хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией.

Особую благодарность автор выражает родным и друзьям за бесценную помощь и моральную поддержку.