

بررسی خواص حسگر زیستی نانوذرات ترکیبی نقره- طلا در مجاورت DNA

سودابه ارسلائی^۱، طیبه قدس الهی^۲، تیام نیشابوری نژاد^۳، محمد علی وساقی^۴

۱. دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی، واحد بم، بم

۲. پژوهشکده فیزیک، پژوهشگاه دانش‌های بنیادی، تهران

۳. دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکز، تهران

۴. دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۱۲/۱۰؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۴/۲۲)

چکیده

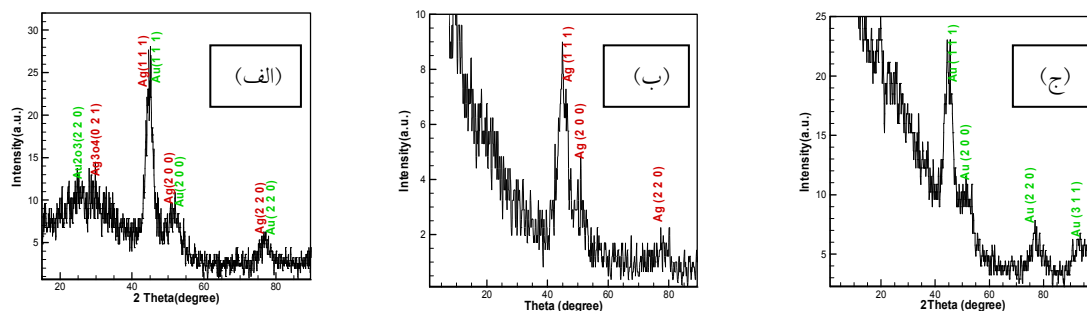
نانوذرات نقره، طلا و نانوترکیب نقره - طلا در بستر لایه نازک کربنی به روش هم‌زمان کندوپاش پلاسمای امواج رادیویی و انباشت بخار شیمیایی از هدف نقره و طلا در محیط گاز استیلن لایه‌نشانی شد. ساختار کریستالی و توپوگرافی سطح نانوذرات ساخته شده به ترتیب توسط بررسی‌های طیف پراش پرتوی ایکس و تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی بررسی شد. طیف جذبی ناحیه مرئی - فرابنفش نمونه‌ها نشان داد که تغییرات قله جذبی تشدید پلاسمون سطحی نانوذرات ترکیبی نقره - طلا با گذشت زمان بیشتر از تغییرات قله تشدید پلاسمون سطحی نانوذرات نقره و طلا روی زیرلایه شیشه است. این نتیجه بر واکنش‌پذیری بالاتر نانوترکیب نقره - طلا نسبت به هر کدام از نانوذرات نقره و طلا به تنهایی دلالت دارد. همچنین این نانوترکیب در مجاورت DNA با غلظت فتمومولار استفاده شد که پاسخ قوی‌تری نسبت به طلا نشان داد و از این ویژگی می‌توان در طراحی حسگرهای زیستی بهره برد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات ترکیبی نقره - طلا، تشدید پلاسمون سطحی، طیف پراش پرتوی ایکس، میکروسکوپ نیروی اتمی، حسگر زیستی DNA

۱. مقدمه

نانوذرات طلا و نقره به علت اینکه طیف جذبی‌شان در ناحیه مرئی قرار دارد حائز اهمیت می‌باشند و با ترکیب نانوذرات طلا و نقره می‌توان طیف جذبی آنها را برای کاربردهای مورد نظر بهینه کرد [۴]. از طرفی این ذرات به دلیل دارا بودن اندازه نانو و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی قابل تغییر و تنظیم (از جمله خواص الکتریکی، الکتروشیمیایی، نوری و مغناطیسی)

در سال‌های اخیر نانوذرات دوفلزی به خاطر خصوصیات ساختاری، اپتیکی، الکترونیکی و کاتالیستی منحصر به فردشان توجه زیادی را جلب کرده‌اند و به دلیل این خصوصیات، در فناوری به عنوان کاتالیست‌ها، حسگرها، تجهیزات نانوالکترونیکی و بیوحسگرها کاربرد دارند [۱ و ۳]. در این بین



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف). پراش پرتوی ایکس نمونه نقره با پوشش طلا، (ب) نمونه نقره، (ج) نمونه طلا روی زیرلایه شیشه.

استفاده از پمپ روتاری تا 10^{-2} میلی بار تخلیه گردید. سپس فشار محفظه با استفاده از گاز استیلن به فشار لایه‌نشانی مورد نظر رسید. محفظه شامل دو الکترود با مساحت‌های مختلف می‌باشد. الکترود کوچکتر (الکترود هدف نقره و طلا) به شعاع ۷٫۵ سانتیمتر که به منبع رادیوفرکانسی متصل بود و الکترود دیگر به شعاع ۱۳ سانتیمتر از طریق بدنه محفظه به زمین متصل شد. فرکانس منبع ۱۳٫۵۶ مگاهرتز تنظیم شد که به صورت خازنی به الکترودها اعمال شد. لایه‌نشانی روی زیرلایه شیشه و در دمای اتاق انجام شد. مشخصات لایه‌نشانی نمونه‌های نقره و طلا در جدول ۱ آمده است [۹].

۳. نتایج و بحث

با استفاده از طیف پراش پرتوی ایکس به بررسی خواص بلوری نانوذرات پرداختیم. شکل ۱ طیف پراش پرتوی ایکس نانوذرات نقره با پوشش طلا (منبع پرتوی ایکس کبالت است) را نشان می‌دهد. در این بررسی به دلیل ضخامت کم لایه‌ها از روش گریزینگ یک درجه استفاده شده است.

همان طور که در طیف ترکیبی نقره - طلا (شکل ۱-الف)) دیده می‌شود مکان قله اصلی نمونه‌های نقره و طلا خیلی به هم نزدیک هستند و تقریباً در زوایای ۴۴٫۶، ۵۲ و ۷۶٫۶ درجه دیده می‌شود. این قله‌ها وجود نانوذرات نقره، طلا و همچنین ساختار بلوری fcc این نانوذرات را نشان می‌دهد. در این طیف ترکیبی علاوه بر قله‌های نقره و طلا قله‌های اکسید نقره در زاویه ۲۹٫۳۱ و همچنین اکسید طلا در زاویه ۲۵٫۵۹ دیده می‌شود

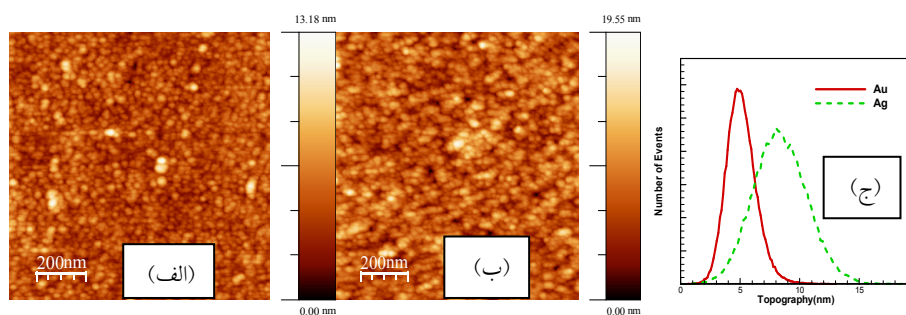
جدول ۱. مشخصات لایه‌نشانی نمونه‌های نقره و طلا.

نمونه	فشار (میلی بار)	توان (وات)	زمان لایه‌نشانی (دقیقه)
نقره	۰٫۰۴	۱۶۰	۹
طلا	۰٫۰۲	۲۰۰	۱۰

نامزد خوبی برای جایگزینی با دیگر مولکولهای رنگی رایج به عنوان نشانگر در تشخیص مولکولی هستند. نانوذرات در نقش نشانگر، حساسیت، سرعت و انعطاف‌پذیری آزمون‌های بیولوژیکی را جهت اندازه‌گیری حضور یا فعالیت مواد افزایش می‌دهند. همچنین از این نانوذرات می‌توان در ردیابی DNA [۵]، پروتئین [۶]، متابولیت‌ها و عوامل بیماری‌زا مانند ویروس [۷] و باکتری‌ها استفاده کرد. تشخیص زود هنگام و حساس‌تر سرطان [۸] یکی دیگر از کاربردهای بسیار مهم این نانوذرات است. در این تحقیق نانوذرات نقره، طلا و ترکیبی نقره - طلا به روش انباشت بخار شیمیایی امواج رادیوفرکانسی ساخته شدند. نانوذرات ترکیبی نقره - طلا نسبت به هر کدام از نانوذرات نقره و طلا به طور جداگانه واکنش‌پذیری بالاتری نشان دادند. همچنین این نانوذرات ترکیبی نقره - طلا و طلا روی زیرلایه شیشه در مجاورت DNA با غلظت پایین فتمومولار قرار داده و تغییرات آنها بررسی شد.

۲. مواد و روش‌ها

برای ساخت نانوذرات نقره، طلا و کامپوزیت نقره - طلا در بستر کربنی، از محفظه‌ای به جنس استیل استفاده شد. محفظه با



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی از (الف) نمونه طلا، (ب) نمونه نقره و (ج) توپوگرافی مربوط به تصاویر (الف) و (ب).

همان طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود شدت قله جذب پلاسمونی نمونه نقره و طلا قابل مقایسه‌اند و در طیف جذبی نانوذرات ترکیبی نقره - طلا هر دو قله نقره و طلا ظاهر می‌شوند. در واقع می‌توان با داشتن دو قله با شدت تقریباً یکسان، طیف ترکیبی نقره - طلا را به صورت دو قله‌ای مشاهده کرد. این نمونه می‌تواند به دلیل پاسخ مختلف نقره و طلا به عوامل بیولوژیکی مانند DNA یک نمونه مناسب برای کاربرد حسگر زیستی باشد و منجر به حساسیت بیشتر آن شود.

برای مشاهده واکنش‌پذیری این نانوذرات طیف جذبی آنها با گذشت زمان بررسی شد. شکل ۴ (الف)، (ب) و (ج) به ترتیب تغییرات قله تشدید پلاسمون سطحی نمونه نقره با پوشش طلا، نقره و طلا را با گذشت زمان تا ۹۰ روز نشان می‌دهد.

با توجه به شکل ۴ (الف) می‌توان گفت که موقعیت قله جذبی نقره (قله اول) در طیف ترکیبی نقره - طلا با گذشت زمان ۹۰ روز، به علت اکسیداسیون و کوچک شدن اندازه نانوذرات نقره حدود ۲۷ نانومتر جابه‌جایی آبی (از ۴۳۸ به ۴۱۱ نانومتر) و حالت میرایی دارد و موقعیت قله جذبی طلا (قله دوم) حدود ۳۹ نانومتر جابه‌جایی قرمز (از ۶۲۱ به ۶۶۰ نانومتر) دارد. در واقع این دو قله حدود ۶۶ نانومتر از هم فاصله گرفته‌اند. موقعیت قله پلاسمونی نمونه ترکیبی نقره-طلا با گذشت زمان تا ۹۰ روز در جدول ۳ آورده شده است.

میزان جابه‌جایی قله پلاسمونی در نمونه نقره (شکل ۴ (ب)) و نمونه طلا (شکل ۴ (ج)) در همین مدت زمان، به ترتیب ۶ و ۳ نانومتر می‌باشد. با مقایسه این نتایج مشاهده می‌شود که با گذشت زمان نمونه‌های ترکیبی نقره - طلا (شکل ۴ (الف))

جدول ۲. موقعیت قله پلاسمونی نمونه‌های نقره، طلا و نقره-طلا.

موقعیت قله (نانومتر)	نمونه
۴۶۷	نقره
۶۴۸	طلا
Ag = ۴۳۸	نقره - طلا
Au = ۶۲۱	

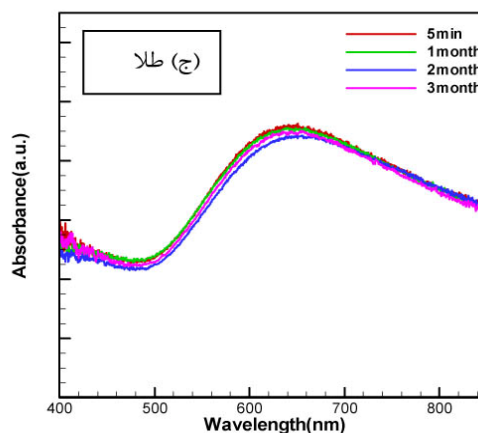
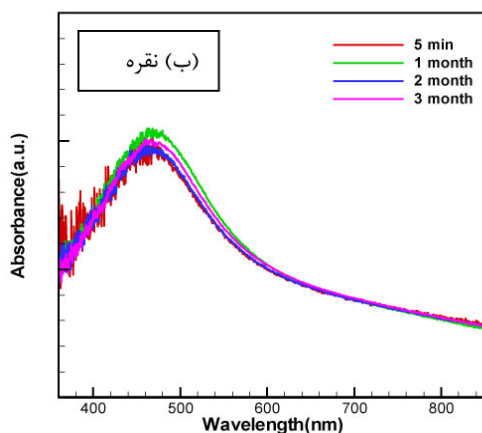
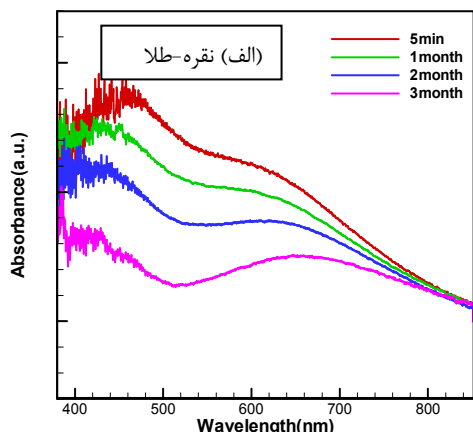
که این قله‌ها در طیف پراش نقره و طلا به طور جداگانه (شکل ۱ (ب) و (ج)) شدت قابل گزارشی نشان ندادند. این امر دلالت بر آن دارد که نانوذرات نقره و طلا در مجاورت یکدیگر زودتر اکسید می‌شوند و واکنش‌پذیری آنها در مجاورت یکدیگر بیشتر است.

تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی مربوط به نمونه‌های طلا و نقره به ترتیب در شکل ۲ (الف) و (ب) آمده است. از توپوگرافی این تصاویر برای تخمین متوسط اندازه نانوذرات نمونه‌ها استفاده شده است. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی نشان می‌دهند که نمونه‌ها، از نانوذرات با اندازه‌های تقریباً یکسان تشکیل شده است و این نانوذرات به شکل کروی هستند. نمودار توپوگرافی این دو تصویر در شکل ۲ (ج) نشان داده شده است. با توجه به موقعیت بیشینه منحنی‌های توپوگرافی، می‌توان گفت که اندازه نانوذرات در نمونه نقره حدود ۸ نانومتر و در نمونه طلا روی زیرلایه شیشه، ۵ نانومتر است.

قله تشدید پلاسمون سطحی برای نمونه‌های نقره، طلا و نقره با پوشش طلا در شکل ۳ نشان داده شده است. طول موج قله پلاسمونی این نمونه‌ها نیز در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۳. موقعیت قله پلاسمونی نمونه نقره- طلا با گذشت زمان ۹۰ روز.

نمونه	موقعیت قله نقره (نانومتر)	موقعیت قله طلا (نانومتر)
نقره-طلا		
۵ دقیقه	۴۳۸	۶۲۱
۳۰ روز	۴۳۳	۶۲۶
۶۰ روز	۴۲۹	۶۳۴
۹۰ روز	۴۱۱	۶۶۰



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تغییرات قله پلاسمون سطحی در ناحیه مرئی نمونه نقره با پوشش (الف) طلا، (ب) نمونه نقره و (ج) نمونه طلا با گذشت زمان تا ۹۰ روز.

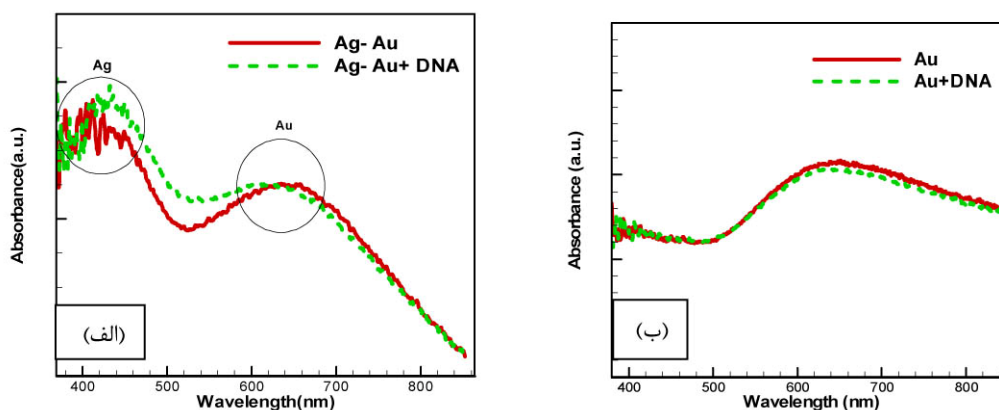
بعد از گذشت زمان ۶۰ دقیقه، ۱۶ نانومتر جابجایی قرمز (از ۴۱۲ به ۴۲۸) و قله طلا حدود ۲۱ نانومتر جابجایی آبی (از ۶۴۶ به ۶۲۵) دارد. در واقع همان طور که انتظار می‌رفت این دو قله پاسخی مختلف از خود نشان می‌دهند و منجر به حساسیت بیشتر می‌شود. در شکل ۵ (ب) هم دیده می‌شود که نانوذرات طلا در مجاورت DNA حدود ۳ نانومتر جابه‌جایی آبی (از ۶۴۴ به ۶۴۱) دارد. با مقایسه این دو شکل مشاهده می‌شود که نانوذرات ترکیبی نقره- طلا نسبت به نانوذرات طلا حساسیت بیشتری دارد.

۴. نتیجه

با لایه‌نشانی نانوذرات طلا بر روی نانوذرات نقره، موقعیت قله پلاسمونی سطحی این نانوترکیب به دو قله‌ای نقره - طلا

خیلی بیشتر از نمونه‌های نقره و طلا به طور جداگانه (شکل ۴ (ب) و (ج)) تغییر می‌کنند. به دلیل این که نانوذرات ترکیبی در مجاورت یکدیگر واکنش‌پذیری بیشتری دارند، انتظار داریم نانوترکیب‌های نقره - طلا پاسخ بهتری نسبت به نانوذرات نقره و طلا به طور جداگانه داشته و برای کاربردهای حسگری مناسب‌تر باشند.

برای نشان دادن این موضوع نانوذرات ترکیبی نقره- طلا و همچنین نانوذرات طلا (بدون تثبیت پروب) در مجاورت تکرشته‌های DNA (پرایمر) از نوع هوموالیگو نوکلئوتیدهای پلی A با غلظت فتمولار قرار داده شد و تغییرات طیف جذبی این نانوذرات بعد از گذشت زمان ۶۰ دقیقه ثبت شد. در نمونه ترکیبی نقره- طلا (شکل ۵ الف)، قله نقره در مجاورت DNA



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) طیف جذبی نمونه ترکیبی نقره- طلا، (ب) نمونه طلا در مجاورت DNA با غلظت فمتو مولار به مدت ۶۰ دقیقه.

حسگر زیستی بسیار مناسب ترند.

قدردانی

از جناب آقای دکتر حمید مباشری و آقای کاوش زند سلیمی به دلیل ساخت و تهیه DNA کمال تشکر را داریم.

هدایت شد. همچنین با استفاده از بررسی پراش پرتوی ایکس و طیف جذبی، مشاهده شد واکنش پذیری این نانوذرات در مجاورت یکدیگر افزایش می یابد. در این کار از جذب قوی نقره و سازگاری زیستی طلا بهره گرفته شد، به علاوه از DNA به عنوان نوعی ماده بیولوژیکی مطرح در طراحی حسگر زیستی استفاده شد و دیده شد نانوترکیب نقره - طلا نسبت به طلا در مجاورت DNA با غلظت فمتومولار برای استفاده در کاربردهای

مراجع

1. M Rycenga, K K Hou, C M Cobley, A G Schwartz, P H C Camargo, and Y Xia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 5903.
2. C W Yen, M L Lin, A Q Wang, S A Chen, J M Chen, and C Y Mo. *Phys. Chem. C* **113** (2009) 17831.
3. J M Wessels, H Nothofer, W E Ford, F Voneorochem, F Scholtz, T Vossmeier, A Schroedter, H Weller, and A Yasuda. *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 3349.
4. G Suyal, M Mennig, and H Schmidt, *Journal of Materials Science* **38** (2003) 1645.
5. K Tamada, F Nakamura, M Ito, X Li, and A Baba, *Plasmonics* **2** (2007) 185.
6. S Zhu and Y Fu. *Biomed Microdevices* **11** (2009) 579.
8. X Huang, P K Jain, I H El-Sayed, and M A El-Sayed, *Nanomedicine* **2** (2007) 681.
9. T Ghodselahi, M A Vesaghi, A Shafiekhani, A Baradaran, A Karimi, and Z Mobini. *Surface and Coatings Technology* **202** (2008) 2731.