

Abstrakt

Nanomateriały typu rdzeń-otoczka (ang. *core-shell*) to interesujące struktury w skali nanometrycznej, który znalazły wiele zastosowań. Ze względu na niewielkie rozmiary oraz hybrydową budowę, na którą składa się rdzeń i powłoka, zyskują przewagę nad innymi materiałami o tym rozmiarze. Rdzeń najczęściej złożony jest z nanocząstek o właściwościach determinujących zastosowanie tych materiałów. W celu obserwacji zjawisk spektroskopowych najczęściej są to nanocząstki metali np. srebra, które wykazują właściwości plazmoneczne. Jednakże liczne badania wskazują na toksyczność samych nanocząstek oraz ich tendencje do aglomeracji, która ogranicza kontrolę nad ich rozmiarem. Pokrycie nanocząstek odpowiednim materiałem prowadzi do ograniczenia tych wad, a także do zintensyfikowania interesujących właściwości. Wśród najczęściej wykorzystywanych do tego celu materiałów jest krzemionka (SiO_2), której zaletą jest chemiczna neutralność oraz zapobieganie tworzenia aglomeratów przez nanocząstki w rdzeniu. Poza tym jest ona podatna na modyfikacje, co stanowi ważną zaletę w otrzymywaniu nowych, sfunkcjonalizowanych materiałów o unikalnych właściwościach.

W ramach niniejszej pracy podjęto się syntezy nanomateriałów typu rdzeń-otoczka o dwóch różnych komponentach rdzeniowych, które stanowiły srebro oraz ditlenek tytanu, a otrzymane w ten sposób struktury oznaczono jako Ag@SiO_2 i $\text{TiO}_2\text{@SiO}_2$. Dokonano także wnikliwej charakterystyki pod kątem właściwości fizykochemicznych struktur rdzeń-otoczka na bazie srebra i ditlenku tytanu. Ponadto określono cytotoksyczność nanomateriałów na bazie srebra, wobec ludzkich linii komórkowych skóry: keranocytów (HaCaT) oraz fibroblastów (HDF).

Istotnym etapem badań była modyfikacja otrzymanych materiałów poprzez przyłączenie fluoroforów, co wykonano na sposób niekowalencyjny i kowalencyjny. Ten ostatni posłużył utworzeniu trwałych połączeń nanomateriałów rdzeń-otoczka z fluoroforami, co poprzedzało zaktywowanie powierzchni krzemionki, poprzez przyłączenie grupy propyloaminowych.

Ostatnim etapem pracy było zastosowanie nanomateriałów core-shell w badaniach fluorescencji wzmocnionej metalem (ang. *Metal-Enhanced Fluorescence, MEF*) oraz Försterowskiego transferu energii wzbudzenia (ang. *Förster Resonance Energy Transfer, FRET*). W tym zakresie zmierzono widma natężenia fluorescencji oraz zaniki natężenia fluorescencji dla otrzymanych materiałów.

Badania nad charakterystyką nanostruktur pozwoliły określić, że nanomateriały rdzeń-otoczka na bazie srebra charakteryzowały się większą jednorodnością od struktur złożonych z ditlenku tytanu. Wykazano także, że w przypadku struktur na bazie TiO_2 wraz z postępem ich modyfikacji maleje tendencja do tworzenia agregatów. Zsyntezowane nanomateriały rdzeń-otoczka typu Ag@SiO_2 charakteryzowała superhydrofilowość, co umożliwia ich zastosowanie jako nośniki w medycynie czy kosmetyce. Co ważne, nanomateriały te wykazywały niską cytotoksyczność zarówno względem ludzkich keranocytów jak i fibroblastów w odniesieniu do samych nanocząstek w rdzeniu.

W toku badań z powodzeniem opracowano metodę oznaczania grup propyloaminowych na powierzchni struktur rdzeń-otoczka. Dzięki niej możliwe było określenie liczby przyłączanych kowalencyjnie fluoroforów. Wykazano także, że procedura ta ma zastosowanie do wszystkich nanomateriałów w formie stałej i wyróżnia się niewielką ilością wykorzystywanego materiału, co w przypadku nanostruktur jest istotnym parametrem.

Przeprowadzone pomiary właściwości spektroskopowych pokazały, że nanomateriały rdzeń-otoczka bardzo dobrze wzmacniały sygnał fluorescencji badanych molekuł i mogą być wykorzystane do konstrukcji platform plazmonicznych. Ponadto, układ do badań FRET otrzymany po odpowiedniej modyfikacji powierzchni nanomateriałów rdzeń-otoczka pozwolił na weryfikację otrzymanego wcześniej modelu teoretycznego dla jednoetapowego transferu energii wzbudzenia na tego typu nanostrukturach. Otrzymana zgodność wyników doświadczalnych i teoretycznych potwierdziła przydatność modelu teoretycznego do wyznaczania promieni nanostruktur lub liczby przyłączonych do nich molekuł donora i akceptora.

Wyniki uzyskane w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej znacząco poszerzyły wiedzę na temat charakterystyki oraz toksyczności nanomateriałów rdzeń-otoczka. Poza tym opisano ich właściwości spektroskopowe, co stanowi wstęp do badań nad ich potencjalnym zastosowaniem ukierunkowanym na tworzenie nowych sensorów optycznych.