

Koloidinių Ag nanodalelių su SiO₂ apvalkalu pritaikymas modelinio 4-MBA monosluoksnio spektrinio intensyvumo pokyčio analizei SERS metodu

Application of colloidal Ag nanoparticles with SiO₂ shell to the analysis of spectral intensity change of model 4-MBA monolayer by SERS method

Marija Kalnaitytė, Tatjana Charkova, Martynas Talaikis

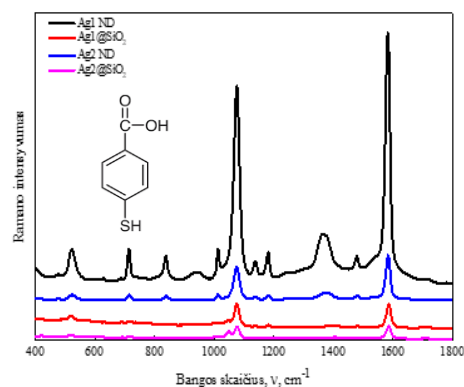
Fizinių ir technologijos mokslų centras, Organinės chemijos skyrius, Saulėtekio al. 3, 10257 Vilnius
marija.kalnaityte@ff.stud.vu.lt

Paviršiaus sustiprinta Ramano spektroskopija (SERS) yra virpesinės spektroskopijos metodas, kuris ženkliai sustiprina tiriamų molekulių Ramano sklaidos intensyvumą dėl laisvųjų elektronų plazmos rezonanso prie nanostruktūruotų Au, Ag ir Cu paviršių ar nanodalelių. Šis fenomenas yra ypač naudingas analizuojant mažas molekulių koncentracijas ir tai suteikia galimybę gauti išsamios informacijos apie virpesinius tiriamų medžiagų lygmenis bei jų cheminę sudėtį. Deja SERS metodas pasižymi trūkumais, pavyzdžiui: (i) metodui būtinas pasiurkštintas tauriųjų metalų paviršius, (ii) paviršius greitai užsiteršia atsitiktinėmis molekulėmis ir tai matoma SERS spektruose kaip pašalinės spektrinės juostos, (iii) paviršius gali turėti tam tikrą elektrinį krūvį, kuris veiks tiriamas molekules (jų erdvinę orientaciją, adsorbciją). Sprendžiant šias problemas buvo pasiūlytos naujos kartos plazmoninės nanodalelės padengtos apsauginiu dielektriko sluoksniu ir šiam naujai užgimusiui metodui suteiktas pavadinimas *nanodalelių, padengtų apsauginiu sluoksniu, sustiprinta Ramano spektroskopija* (SHINERS) [1]. Šios nanodalelės išbarstytos ant tiriamo paviršiaus elgiasi kaip maži Ramano signalo stiprintuvai, o jų apvalkalas apsaugo tyrinėjamą objektą nuo tiesioginio metalinės dalelės poveikio bei sąveikos su aplinka.

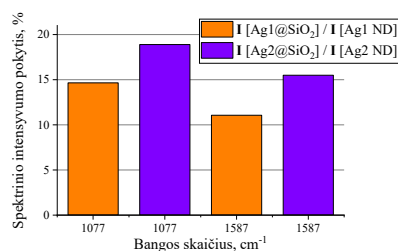
Cheminė redukcija tirpale, redukuojant citratu ir papildomai stabilizuojant polioliiais, dažnai naudojamas metalinių dalelių sintezės metodas [2]. Šio tyrimo metu, buvo susintetintos sferinės sidabro nanodalelės redukuojant tik citratu (Ag1 ND) ir citrato ir dietilenglikolio mišinyje (Ag2 ND). Abiejų rūšių dalelės (apie 80 ± 5 nm skersmens) buvo sėkmingai apvilktos plonu (iki 10 nm) silicio dioksido (SiO₂) sluoksniu (Ag1@SiO₂ ir Ag2@SiO₂) (1 pav.). Toliau dalelės pritaikytos modelinio 4-merkaptobenzoinės rūgšties (4-MBA) savitvarkio monosluoksnio analizei stebint jo Ramano charakteringų spektrinių juostų (1077 cm⁻¹ ir 1587 cm⁻¹) intensyvumų pokyčius (2 pav.).

Nustatyta, kad naudojant Ag nanodaleles, 4-MBA savitvarkio monosluoksnio Ramano spektriniai intensyvumai buvo didesni nei naudojant tas pačias daleles padengtas SiO₂ sluoksniu. Apsauginis sluoksnis neleidžia tiesiogiai sąveikauti Ag šerdžiai su tiriamą medžiaga (4-MBA) ir taip paveikti jos struktūrą, bet kartu ir sumažina metodo jautrumą. Dėl SiO₂ apvalkalo spektriniai intensyvumai sumažėja iki 11–15 % lyginant su pradiniais intensyvumais (Ag nanodalelės be

apvalkalo) sintetinat su natrio citratu (Ag1@SiO₂), ir 16–19 % papildomai naudojant dietilenglikolį (Ag2@SiO₂). Dietilenglikolis papildomai stabilizuoja daleles, todėl sintetinant jos gaunamos sąlyginai stambesnės. Dėl sferinių dalelių skersmens padidėjimo, išauga Ramano signalo stiprinimas, kuris prarandamas apvelkant tokias daleles SiO₂.



1 pav. 4-MBA savitvarkio monosluoksnio SHINERS spektrai gauti naudojant Ag1, Ag1@SiO₂, Ag2 ir Ag2@SiO₂ nanodaleles. Taip pat pateikta 4-MBA molekulinė struktūra.



2 pav. Intensyviausių 4-MBA monosluoksnio Ramano spektrinių juostų (1077 cm⁻¹ ir 1587 cm⁻¹) likutiniai intensyvumai pritaikius tas pačias nanodaleles su papildomu SiO₂ sluoksniu.

Reikšminiai žodžiai: nanodalelės, savitvarkiai monosluoksniai, SERS, SHINERS.

Literatūra

- [1] J.F. Li, et. al. Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy, *Nature*. 464 (2010) 392–395.
- [2] E. Daublytė, M. Kalnaitytė, A. Klimovich, A. Drabavičius, T. Charkova, „Synthesis of Silver Nanoparticles with Polyols under Reflux and Microwave Irradiation Conditions”, *Chemija*, Vol.34, No. 3, 2023.