

ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЯРЕМКЕВИЧ АНДРІЙ ДМИТРОВИЧ

УДК 535.37:539.9

ДИСЕРТАЦІЯ
ВИВЧЕННЯ ЕФЕКТІВ ТА МЕХАНІЗМІВ ПІДСИЛЕННЯ ОПТИЧНИХ
ПЕРЕХОДІВ МОЛЕКУЛИ ТИМІНУ МЕТАЛ-ВУГЛЕЦЕВИМИ
НАНОСТРУКТУРАМИ.

104 «Фізика та астрономія»

10 «Природничі науки»

Подається на здобуття наукового ступеня – доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ А.Д. Яремкевич

Науковий керівник

канд. фіз.-мат. наук

Фесенко Олена Мар'янівна

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Яремкевич А.Д. Вивчення ефектів та механізмів підсилення оптичних переходів молекули тиміну метал-вуглецевими наноструктурами. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія» – Інститут фізики Національної Академії Наук України. – Київ, 2023.

Дисертаційна робота присвячена вивченню ефектів та механізмів підсилення оптичних переходів молекули тиміну за допомогою методів SERS та SEIRA спектроскопії, використовуючи різні елементи підсилення, такі як частинки благородних металів, фотонні структури, вуглецеві матеріали та їх комбінації.

Активний розвиток нанотехнологій в останніх роках зумовлює суттєву увагу наукової спільноти до властивостей наночастинок та вуглецевих матеріалів. Одним з найбільш активно досліджуваних напрямків залишається використання спеціально створених наноматеріалів для підсилення спектрального оптичного сигналу у методах аналізу, зокрема у Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) та Surface-Enhanced Infrared Absorption (SEIRA). Металеві наночастинки у цих системах генерують плазмонні коливання, що сприяють значному збільшенню електромагнітного поля на їхній поверхні. Це підсилене поле взаємодіє з молекулами речовини, збільшуючи інтенсивність розсіювання світла (у випадку SERS) чи поглинання інфрачервоного світла (у випадку SEIRA). Отримання додаткової інформації про взаємодію молекул на нанорівні, а також здатність аналізувати сигнали від над малої кількості речовини, робить ці методи дуже потужними для вивчення фізичних, хімічних чи біологічних систем на молекулярному рівні.

Перспективним є те, що змінюючи розмір та форму наночастинок металів або напівпровідників, можна узгоджувати їхні оптичні характеристики (наприклад частоту плазмонних коливань) з оптичними характеристиками (частотою поглинання чи розсіювання) тестових молекул, розміщених поблизу цих наноструктур. Таке дослідження спрямоване на розуміння внутрішньої взаємодії між наноструктурами та молекулами, відкриває двері для нових можливостей у розробці біосенсорів, каталізаторів, медичних діагностичних засобів та інших передових технологій. Таким чином вивчення механізмів підсилення оптичних переходів метал-вуглецевими наноструктурами має потенціал не лише для збагачення нашого наукового розуміння, а й для практичного застосування у широкому спектрі індустрій та наукових досліджень.

Мета роботи і завдання досліджень

Метою даної дисертаційної роботи є експериментальне вивчення ефектів та механізмів підсилення оптичних переходів молекули тиміну поблизу метал-вуглецевих наноструктур.

Для досягнення поставленої мети розв'язували такі **задачі**:

- 1) розробка чутливої методики на основі ефектів SEIRA та SERS з використанням металевих, вуглецевих та фотонних структур, для реєстрації і визначення структурних особливостей тестових молекул;
- 2) визначення оптимальних параметрів підсилюючих наноструктур (типу металу, геометрії поверхні, структури та методу синтезу вуглецевих матеріалів) для отримання максимального підсилення ІЧ поглинання та Раманівського розсіювання адсорбованими молекулами;
- 3) комплексні дослідження та характеристика різних метал-вуглецевих наноструктур методами: електронної мікроскопії, атомно-силової мікроскопії, спектроскопії в ІЧ, видимій та ультрафіолетовій (УФ) області, Раманівській спектроскопії.
- 4) Вивчення залежності коефіцієнту підсилення від типу тестової молекули та кількості осадженої речовини
- 5) узагальнення результатів проведених спектроскопічних досліджень для аналізу впливу різних механізмів підсилення.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовується актуальність теми, загальні положення, формулюється мета та ставляться задачі для її досягнення, відзначається наукова новизна та практичне значення результатів проведених досліджень.

У **першому розділі** зроблено огляд літератури та стан сучасного рівня розвитку даного напрямку досліджень; наведені загальні відомості про теоретичні засади коливальної спектроскопії, розглянуто методики ІЧ та Раман спектроскопії, методики експериментальних досліджень; розглянуто основні підходи до пояснення механізмів підсилення, проведено аналіз робіт щодо впливу різних параметрів підсилюючих елементів. Окремий підпункт розділу присвячений аналізу вуглецевих матеріалів та композитів на їх основі в контексті їх застосування в якості підсилюючих елементів у методах SERS та SEIRA.

У **другому розділі** розглянуті експериментальні методики, використані як для характеристики підсилюючих елементів, так і для спектрального дослідження ефекту

підсилення, викликаного цими елементами та їх комбінаціями. Окремо розглянуто методи синтезу вуглецевих матеріалів, їх переваги та недоліки.

Третій розділ присвячено вивченню золотих нанозірок та їх композитів з графеновими нанофлейками, в якості підсилюючих елементів в SEIRA спектроскопії. Беручи до уваги, що основу реалізації ефекту SEIRA складають два основні механізми: електромагнітний та хімічний, було запропоновано окремо дослідити вплив розмірів та форми золотих нанозірок та електромагнітну компоненту підсилення та проаналізувати вплив хімічного механізму, шляхом додавання графенових флейків у композит. У розділі представлено експериментальну характеристикацію золотих нанчастинок двох типів методом СЕМ-мікроскопії, наведені їх спектри оптичного поглинання; латеральні розміри, кількість шарів та наявність домішок використаних графенових матеріалів були визначені з використанням ТЕМ-мікроскопії та Раманівських спектрів. Для аналізу підсилення, спричиненого різними нанчастинками та композитами на їх основі наведено спектри ІЧ поглинання молекули тиміну, осадженої на скло та на підсилюючі елементи. Показано вплив щільної адсорбції більшої кількості аналіту на поверхні графену на загальний коефіцієнт підсилення, порівняно з адсорбцією на нанозірках. Також продемонстровано вплив орієнтації тестової молекули на селективність ефекту підсилення.

У **четвертому розділі** представлено результати дослідження наноконкомплексів на базі срібних нанчастинок та відновленого оксиду графену для поверхнево-підсиленої спектроскопії. Головною ідеєю застосування GO чи rGO в якості підсилюючих підкладок є можливість використання від'ємно заряджених оксигеновмісних груп на поверхні цих матеріалів для підвищення адсорбції аналіту або в якості якорів для утворення більш контрольованої структури поверхні металевих нанчастинок. Комплекс Ag/rGO було синтезовано методом одночасного плазмо-індукованого відновлення водного розчину AgNO_3 та GO. Розміри та розподіл срібних нанчастинок були оцінені з використанням СЕМ мікроскопії. UV-vis спектроскопія використовувалася для визначення піку поверхневого плазмонного резонансу, положення якого підтвердило невеликий розмір нанчастинок. Підсилюючі властивості Ag/rGO були комплексно досліджені методами SERS та SEIRA спектроскопії, визначено максимальні коефіцієнти підсилення та межу детектування для тестових молекул. З метою подальшого аналізу механізму підсилення, проведено порівняння отриманих результатів для тиміну та аденіну, обговорено вплив механізму перенесення заряду на загальне підсилення.

П'ятий розділ присвячено дослідженню підсилюючого ефекту графенових флейків та фотонних структур в раман спектроскопії. Для аналізу механізму підсилення використовувалася діелектрична резонансна хвилеводна структура з об'ємною модуляцією показника заломлення типу об'ємна ґратка на основі полімерного нанокомпозиту на скляній підкладці. Оскільки в умовах резонансу електричне поле поблизу вільної поверхні РХС (локальне поле) може зростати у десятки-сотні разів, РХС можуть застосовуватись як підсилювачі сигналів в Раманівській спектроскопії. Для дослідження ефекту підсилення була використана РХС, що забезпечувала співпадіння смуги резонансу з довжиною хвилі збудження 632.8 нм при нормальному падінні збуджуючого випромінювання на ґратку. Для додаткового дослідження хімічного механізму підсилення, на поверхню РХС були нанесені графенові флейки, розмір та кількість шарів яких було визначено методом АСМ. Також наявність домішок було перевірено методом Раман спектроскопії. У розділі розглянуто Раманівські спектри молекул тиміну, осаджених на полімерній підкладці (референтній), РХС та комплексу РХС/графен. Крім того експериментально продемонстровано нелінійну залежність коефіцієнту підсилення від кількості осадженого аналіту.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше були отримані такі результати:

1. Досліджено механізми підсилення оптичних переходів молекули тиміну методами SERS та SEIRA адсорбованих на різноманітні підсилюючі структури (золоті нанозірки двох типів з графеновими флейками, срібні наночастинки з відновленим оксидом графену, об'ємна резонансна хвилеводна структура з графеновими флейками);
2. Вперше проведено систематичне дослідження впливу низки факторів (типу та геометрії наночастинок металу, типу вуглецевого матеріалу, кількості осадженого матеріалу, типу молекулярних груп) на підсилення ІЧ поглинання та Раманівського розсіювання молекул тиміну адсорбованих на золотих нанозірках та їх комплексах з графеновими флейками, срібних наночастинок, та їх комплексах з флейками відновленого оксиду графену, об'ємній резонансній хвилеводній структурі, та її комплексі з графеновими флейками;
3. Показано, що при використанні всіх типів підсилюючих наноструктур, додавання графеноподібних матеріалів підсилює ефекти SERS та SEIRA за рахунок хімічного механізму. Вплив хімічного механізму підсилення вуглецевими матеріалами коливався від 2х до 10 разів підсилення в залежності від матеріалу та молекулярних груп тиміну;

4. Показано, що максимальне підсилення може зростати до 100 разів за умови осадження малої кількості молекул тиміну (близько до одного моношару);
5. Вперше експериментально показано можливість застосування періодичних резонансних хвилеводних структур в якості підсилюючих підкладок для ефекту SERS.

Практичне значення одержаних результатів

Застосування ефектів SERS та SEIRA дає змогу збільшити інтенсивність оптичних сигналів та виявити низку спектральних проявів структурних особливостей молекул тиміну. Знайдено умови для збільшення ефективності ефектів SERS та SEIRA. Завдяки цьому вдалося зареєструвати концентрації тестової речовини, що була недосяжною звичайними методами. Встановлено вплив форми та типу як металевих так і вуглецевих наночастинок на підсилення в ефектах SERS та SEIRA. Також оцінено вклад електромагнітного та хімічного механізмів у підсилення для метал-вуглецевих композитів різних типів. Отримані результати можна надалі використати для створення зручного і чутливого сенсора на основі ефектів SERS та SEIRA для детектування малих кількостей речовини.

Ключові слова: ефект SERS, ефект SEIRA, коефіцієнт підсилення ІЧ поглинання, коефіцієнт підсилення Раманівської спектроскопії, тимін, металеві наночастинок, вуглецеві наноматеріали, графен, відновлений оксид графену, резонансні фотонні структури.

SUMMARY

Yaremkevych A.D. Studying the effects and mechanisms of the enhancement of optical transitions of thymine molecules using metal-carbon nanostructures. – Manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Philosophy, specialty 104 "Physics and Astronomy" - Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine. - Kyiv, 2023.

The thesis is devoted to the investigating the effects and mechanisms of enhancing the optical transitions of thymine molecules using SERS and SEIRA spectroscopy methods. It involves the utilization of diverse range of enhancement components including noble metal particles, photonic structures, carbon materials, and their combinations.

Recent advancements in nanotechnology have sparked considerable attention within the scientific community toward the properties of nanoparticles and carbon-based materials. Among the most extensively explored areas is the use of purpose-designed

nanomaterials to enhance the spectral optical signal in analytical techniques, notably Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) and Surface-Enhanced Infrared Absorption (SEIRA). Within these systems, metal nanoparticles induce plasmonic oscillations, significantly amplifying the electromagnetic field on their surfaces. This intensified field interacts with molecules, boosting either light scattering intensity (in SERS) or absorption of infrared light (in SEIRA). Gaining extra insights into molecular interactions at the nanoscale, along with the capability to analyze signals from minute substance quantities, makes these methods highly effective for exploring physical, chemical, or biological systems at the molecular level.

The prospect lies in modifying the size and shape of metal or semiconductor nanoparticles to align their optical characteristics, like plasmonic frequency, with the optical features, such as absorption or scattering frequency, of nearby test molecules. This investigation aims to comprehend the inherent interaction between nanostructures and molecules, unlocking doors for novel advancements in biosensors, catalysts, medical diagnostic tools, and other pioneering technologies. Thus, studying the mechanisms that enhance optical transitions through metal-carbon nanostructures holds promise, not just for advancing our scientific comprehension, but also for practical applications across diverse industries and scientific research endeavors.

The main purpose of the work and research tasks

This work aims to experimentally explore the effects and mechanisms that amplify the optical transitions of thymine molecules near metal-carbon nanostructures.

To fulfill this objective, the following **tasks** were undertaken:

- 1) Development of a sensitive methodology based on SEIRA and SERS effects using metallic, carbon, and photonic structures to register and define the structural features of test molecules;
- 2) Identifying the ideal parameters for amplifying nanostructures (metal types, surface geometries, structural configurations, and methods for synthesizing carbon materials) to attain maximal enhancement in both infrared absorption and Raman scattering by adsorbed molecules;
- 3) Comprehensive research and characterization of diverse metal-carbon nanostructures using electron microscopy, atomic force microscopy, infrared, visible and Raman spectroscopy methods;
- 4) Studying the correlation between the enhancement coefficient and the type of test molecule, along with the quantity of deposited substance;
- 5) Summarizing the outcomes of spectroscopic investigations to analyze the impact of diverse enhancement mechanisms.

MAIN CONTENTS OF THE WORK

The **introduction** establishes the topic's relevance, outlines general concepts, defines the purpose and objectives, emphasizes the scientific novelty, and underscores the practical significance of the research outcomes.

In the **first chapter**, a comprehensive literature review and an overview of the current advancements in this research domain are presented. This encompasses fundamental insights into vibrational spectroscopy principles, discussions on methodologies in IR and Raman spectroscopy, approaches to experimental investigations, an exploration of primary enhancement mechanisms, and an analysis of studies focusing on the impact of diverse enhancement parameters. A distinct subsection within this chapter delves into the analysis of carbon materials and their composite forms, specifically in their role as enhancing components within SERS and SEIRA methodologies.

In the **second chapter**, various experimental techniques are discussed. These methods serve for characterizing enhancing components and for spectrally investigating the enhancement effect induced by these elements and their combinations. Additionally, a separate analysis delves into the synthesis methods of carbon materials, outlining their advantages and limitations.

The third chapter focuses on examining gold nanostars and their composites with graphene nano-flakes as enhancing elements in SEIRA spectroscopy. Considering that the implementation of the SEIRA effect comprises two primary mechanisms - electromagnetic and chemical - a separate investigation was proposed. This entailed studying the impact of gold nanostar sizes and shape on the electromagnetic enhancement and analyzing the chemical mechanism by integrating graphene flakes into the composite. The chapter entails experimental characterization using SEM microscopy of two gold nanoparticle types alongside their optical absorption spectra. TEM microscopy and Raman spectra were employed to determine the lateral size, layer count, and impurity presence in the utilized graphene materials. In examining the enhancement induced by diverse nanoparticles and their composites, infrared absorption spectra of thymine molecules on both glass and the enhancing elements are included. The chapter illustrates the influence of densely adsorbed analytes on the graphene surface compared to nanostar adsorption, affecting the overall enhancement coefficient. Furthermore, it highlights how the orientation of the test molecule impacts the selectivity of the enhancement effect.

In the **fourth chapter**, the research findings of nanocomplexes involving silver nanoparticles and reduced graphene oxide for surface-enhanced spectroscopy are presented. The primary concept behind using GO or rGO as enhancing substrates lies in leveraging the negatively charged oxygen-based groups on their surfaces to enhance

analyte adsorption. Moreover, these substrates can function as anchors, allowing for the creation of a more controlled surface structure for metal nanoparticles. The synthesis of the Ag/rGO complex involved the simultaneous plasma-induced reduction of an aqueous solution containing AgNO₃ and GO. The sizes and distribution of the silver nanoparticles were assessed using SEM microscopy, while UV-vis spectroscopy determined the surface plasmon resonance peak, validating the nanoparticles' small size. The enhancing capabilities of Ag/rGO were extensively studied using SERS and SEIRA spectroscopy methods, determining maximum enhancement coefficients and detection thresholds for test molecules. To further analyze the enhancement mechanism, a comparative analysis was conducted between the outcomes obtained for thymine and adenine, discussing the influence of charge transfer mechanisms on the overall enhancement.

Section five delves into examining the amplification effect of graphene flakes and photonic structures within Raman spectroscopy. To analyze the enhancement mechanism, a dielectric resonant waveguide structure (RWS) with refractive index modulation, which is a kind of a volume holographic grating founded on a polymer nanocomposite substrate, was employed. Under resonance conditions, the electric field proximate to the free surface of the RWS (localized field) can increase by tens to hundreds of times, making RWS a viable candidate for signal enhancement in Raman spectroscopy. To investigate the enhancement effect, a RWS was aligned to resonate with the 632.8 nm excitation wavelength under normal incident excitation on the grating. For further exploration into the chemical enhancement mechanism, graphene flakes were deposited onto the RWS, their dimensions and layer count assessed using AFM. The presence of impurities was checked through Raman spectroscopy. This chapter discusses Raman spectra of thymine molecules on the polymer substrate (as a baseline), the RWS, and the RWS/graphene complex. Additionally, experimental evidence illustrates a nonlinear correlation between the enhancement coefficient and the amount of deposited analyte.

The scientific novelty of the obtained results lies in the fact that such outcomes were first time reported:

1. The mechanisms of enhancing the optical transitions of thymine molecules absorbed on various enhancing structures such as two variants of gold nanostars integrated with graphene flakes, silver nanoparticles paired with reduced graphene oxide, and a resonant volume waveguide structures involving graphene flakes were investigated using SERS and SEIRA methods;
2. a systematic investigation was conducted on the influence of several factors (metal nanoparticle type and geometry, carbon material type, deposited material quantity, molecular group type) on the enhancement of IR absorption and Raman scattering of thymine molecules adsorbed on gold nanostars and their complexes with graphene

flakes, silver nanoparticles, and their complexes with flakes of reduced graphene oxide, volumetric resonant waveguide structures, and their complexes with graphene flakes;

3. It was demonstrated that with the use of all types of enhancing nanostructures, the addition of graphene-like materials amplifies SERS and SEIRA effects through a chemical enhancement mechanism. The impact of chemical enhancement by carbon materials varied from 2 to 10 times enhancement depending on the material and thymine molecular groups;
4. It was shown that maximum enhancement can increase up to 100 times with the deposition of a small quantity of thymine molecules (approximately to a monolayer);
5. For the first time, the experimental possibility of applying periodic resonant waveguide structures as enhancing substrates for the SERS effect has been demonstrated.

The practical significance of the obtained results

The application of SERS and SEIRA effects allows increasing the intensity of optical signals and detecting a range of spectral manifestations of structural features of thymine molecules. Conditions have been identified to enhance the efficiency of SERS and SEIRA effects. This has enabled the registration of concentrations of test substances that were previously unattainable using conventional methods. The influence of the shape and type of both metallic and carbon nanoparticles on the enhancement in SERS and SEIRA effects has been established. Additionally, the contribution of electromagnetic and chemical mechanisms to enhancement in various types of metal-carbon composites has been evaluated. The obtained results can further be utilized in developing a convenient and sensitive sensor based on SERS and SEIRA effects for detecting small quantities of substances.

Keywords: SERS effect, SEIRA effect, infrared absorption enhancement factor, Raman spectroscopy enhancement factor, thymine, metal nanoparticles, carbon nanomaterials, graphene, reduced graphene oxide, resonant photonic structures.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

Статті у періодичних фахових виданнях, віднесених до першого — третього квартилів (Q1—Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports:

1. O. Fesenko, A. Yaremkevich, W. Steinmaurer, B. Munkhbat, C. Hrelescu, and F. Bonaccorso, “Metal-graphene nanostructures for SEIRA spectroscopy,” Mol. Cryst.

- Liq. Cryst., vol. 701, no. 1, pp. 106–117, Apr. 2020, <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1741125>. *Особистий внесок – підготовка зразків, проведення вимірювань: UV-vis спектрів наночастинок, Раман спектрів графенових флейків, ІЧ спектрів молекули тиміну на різних підкладках; аналіз експериментальних даних, формулювання частини висновків, участь у написанні статті, огляд і редагування, візуалізація, публічна презентація.*
2. Heinsalu, S., Fesenko, O., Treshchalov, A., Kovalchuk, S., Yaremkevych, A., Kavelin, V., & Dolgov, L., “Silver nanoparticles with reduced graphene oxide for surface-enhanced vibrational spectroscopy of DNA constituents.” *Applied Nanoscience*, 9, 1075-1083, 2019, <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0924-4>. *Особистий внесок – підготовка та участь у характеристиці зразків, проведення вимірювань: UV-vis спектрів наночастинок, Раман спектрів флейків rGO, ІЧ та Раман спектрів молекули тиміну та аденіну на різних підкладках; аналіз експериментальних даних, формулювання частини висновків, участь у написанні статті, огляд і редагування, візуалізація, публічна презентація.*
 3. Fesenko, O., Korskanov, V., Yaremkevych, A., Tsebriinko, T., & Dolgoshey, V. “Thermodynamics of the formation of water dispersions of graphene and water solutions of the nanostructures based on graphene and gold nanoparticles.” *Applied Nanoscience*, 10(12), 4609-4616, 2020, <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01377-z>. *Особистий внесок – підготовка та участь у характеристиці зразків, аналіз експериментальних даних, формулювання частини висновків, участь у написанні статті, огляд і редагування, візуалізація.*
 4. A. Yaremkevych, O. Fesenko, V. Hryn, P. Yezhov, S. Bellucci, and T. Smirnova, “Investigation of graphene flake and photonic crystal structure enhancement effect by Raman spectroscopy of thymine” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Oct. 2023, <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2278197>. *Особистий внесок – характеристика графенових флейків методом Раманівської спектроскопії, проведення вимірювання Раман спектрів молекули тиміну на різних підкладках; аналіз експериментальних даних, формулювання частини висновків, участь у написанні статті, огляд і редагування, візуалізація, публічна презентація.*

Апробація результатів дисертації

Матеріали дисертаційної роботи представлені у вигляді доповідей на міжнародних наукових конференціях: V International research and practice Conference "Nanotechnology and nanomaterials " (NANO2017) (23-26 August, 2017) Chernivtsi, Ukraine, (2 тези); VI International research and practice Conference "Nanotechnology and

nanomaterials ” (NANO2018) (27-30 August, 2018) Kyiv, Ukraine; VII International research and practice Conference "Nanotechnology and nanomaterials ” (NANO2019) (27-30 August, 2019) Lviv, Ukraine (2 тези); VIII International research and practice Conference "Nanotechnology and nanomaterials ” (NANO2020) (26-29 August, 2020) Lviv, Ukraine (3 тези).