

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 ультрафіолетової (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 TEM-мікроскопії та Раманівських спектрів. Для аналізу підсилення, спричиненого різними наночастинками 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 нанокompозиту 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 осажденного матеріалу, типу молекулярних груп) на підсилення ІЧ поглинання та Раманівського розсіювання молекул тиміну адсорбованих на золотих нанозірках та їх комплексах з графеновими флейками, срібних наночастинках, 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 осаження 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 наночастинки, 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 характеристизації 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 характеристичній 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 – підготовка зразків, характеристична 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).

Зміст

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА СИМВОЛІВ	20
ВСТУП.....	21
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ТА АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ МЕТОДИК ОПТИЧНОЇ ПОВЕРХНЕВО-ПІДСИЛЕНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ	29
1.1. Теоретичні основи коливальної спектроскопії	29
1.2. ІЧ спектроскопія	33
1.3. Раман спектроскопія	41
1.4. Додаткові сучасні методики Раман спектроскопії	46
1.5. Поверхнево-підсилена спектроскопія.....	55
1.6. Механізми підсилення оптичних спектрів	57
1.6.1 SERS ефект та механізми підсилення.....	59
1.6.1.1. Вплив розміру наночастинки на ефект SERS.....	66
1.6.1.2. Вплив форми та морфології наночастинки на ефект SERS.....	68
1.6.1.3. Вплив відстані між підсилюючою поверхнею та досліджуваною молекулою на ефект SERS	72
1.6.2 SEIRA ефект та механізми підсилення.....	75
1.7. Вуглецеві структури як підсилюючі елементи.....	79
1.7.1 Хімічний механізм підсилення в графеноподібних матеріалах	81
1.7.2 Використання вуглецевих структур для SEIRA	87
1.7.3 Використання комплексів на основі вуглецевих матеріалів для SEIRA	90
1.7.4 Використання вуглецевих структур для SERS	95
1.7.5 Використання комплексів на основі вуглецевих матеріалів для SERS.....	100
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ХАРАКТЕРИЗАЦІЇ ТА СИНТЕЗУ ВУГЛЕЦЕВИХ СТРУКТУР ТА МЕТАЛ-ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОКОМПЛЕКСІВ	103
2.1. Огляд методів мікроскопічних досліджень, що використовуються для аналізу розмірів та форм підсилюючих наночастинок та поверхонь .	103
2.1.1. Електронна мікроскопія	105
2.1.2. Атомно силовий мікроскоп	111
2.2. UV-Vis спектроскопія.....	115

2.3.	FTIR спектрометр	118
2.4.	Раман спектрометр з конфокальним мікроскопом.....	122
2.5.	Методи синтезу вуглецевих матеріалів	126
РОЗДІЛ 3. НАНОКОМПЛЕКСИ НА БАЗІ ЗОЛОТИХ НАНОЧАСТИНОК У ФОРМІ ЗІРОК ТА ГРАФЕНУ ДЛЯ SEIRA СПЕКТРОСКОПІЇ МОЛЕКУЛ ТИМІНУ.		
		135
3.1.	Ідея експерименту та методи реалізації.....	135
3.2.	Характеризація золотих наночастинок.	136
3.3.	Характеризація графенових нанофлейків.....	138
3.4.	Характеристика нанокompозиту на основі графену та наночастинок золота.	141
3.5.	Результати та обговорення спектрів SEIRA тиміну з підсиленням за допомогою золотих та графенових наночастинок.....	143
3.6.	Висновки до розділу 3.	148
РОЗДІЛ 4. НАНОКОМПЛЕКСИ НА ОСНОВІ СРІБНИХ НАНОЧАСТИНОК ТА ВІДНОВЛЕНОГО ОКСИДУ ГРАФЕНУ ДЛЯ ПОВЕРХНЕВО-ПІДСИЛЕНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ТИМІНУ ТА АДЕНІНУ.....		
		149
4.1.	Ідея експерименту та методи реалізації.....	149
4.2.	Характеризація срібних наночастинок та комплексів з rGO.....	155
4.3.	Дослідження SERS ефекту на базі Ag-rGO композитів з використанням тиміну та аденіну в якості зондів.	157
4.4.	Дослідження SEIRA ефекту на базі Ag-rGO композитів з використанням тиміну та аденіну в якості зондів.	162
4.5.	Висновки до розділу 4.	166
РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ПІДСИЛЮЮЧОГО ЕФЕКТУ ГРАФЕНОВИХ ФЛЕЙКІВ ТА РЕЗОНАНСНИХ ОБ'ЄМНИХ ХВИЛЕВОДНИХ СТРУКТУР В РАМАН СПЕКТРОСКОПІЇ		
		167
5.1.	Ідея експерименту та методи реалізації.....	167
5.2.	Оптична характеристика графенових флейків	170
5.3.	Вивчення підсилюючого ефекту в Раман спектроскопії, викликаного резонансними об'ємними хвильоводними структурами.....	172
5.4.	Вплив концентрації тиміну на підсилюючий ефект резонансної об'ємної хвильоводної структури	174

5.5. Дослідження ефекту підсилення Раман спектрів тиміну за допомогою поєднання графенових флейків та резонансних об'ємних хвилеводних структур.	177
5.6. Висновки до розділу 5.	181
ВИСНОВКИ	182
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	184

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА СИМВОЛІВ

UV – ультрафіолетовий діапазон

UV-vis – ультрафіолетовий та видимий діапазони

ІЧ – інфрачервоний діапазон

SERS – (Surface enhanced Raman spectroscopy) Підсилена поверхнею раманівська спектроскопія

SEIRA – (Surface enhanced infrared absorption) Підсилене поверхнею інфрачервоне поглинання

ЕМ – електромагнітний механізм підсилення

ХМ – хімічний механізм підсилення

GO – оксид графену

rGO – відновлений оксид графену

Thy – тимін

HOMO – (highest unoccupied molecular orbital) найвища заповнена молекулярна орбіталь

LUMO – (lowest unoccupied molecular orbital) найнижча незаповнена молекулярна орбіталь

ТЕМ – Трансмісійний електронний мікроскоп

СЕМ – Скануюча електронна мікроскопія

AFM – Аналіз атомно-силовою мікроскопією

FTIR – (Fourier-transform infrared spectroscopy) Інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є

FWHM – компоненти з повною шириною на половині висоти

CVD – (Chemical vapor deposition) Хімічне осадження з парової фази

ВСТУП

Актуальність теми

Раманівська та інфрачервона (ІЧ) спектроскопії є потужними та неінвазивними методами аналізу молекулярних коливань, що застосовуються для ідентифікації та аналізу широкого спектру речовин. У той час як звичайні методи Рамана та ІЧ мають обмежену чутливість, особливий інтерес викликає використання їх підсилених поверхнею модифікацій (SERS та SEIRA). З моменту відкриття ефекту поверхневого підсилення в кінці 20-го століття особлива увага була приділена дослідженню та аналізу таких підсилюючих структур як шорсткі поверхні та острівцеві структури благородних металів. Було визначено, що основні механізми підсилення сигналу включають електромагнітний (ЕМ) та хімічний (ХМ) з суттєвим домінуванням першого.

ЕМ-механізм, що ґрунтується на ефектах плазмонів, суттєво залежить від форми, розміру та типу підсилюючих наночастинок, але у той же час проявляє характер хімічної не специфічності. Тим не менш виявлена різниця в рівнях підсилення різних молекулярних груп може перевищувати два порядки величин [1]. Це явище може бути пояснене виключно за допомогою хімічного механізму підсилення. Хоча існує консенсус щодо існування та природи ХМ, масштаб цього ефекту залишається невизначеним, оскільки він існує одночасно з ЕМ для більшості популярних матеріалів, таких як металеві наночастинок. Рівень впливу ХМ залишається оціненим лиш приблизно і варіюється від кількох одиниць до кількох порядків в залежності як від матеріалу, що спричиняє підсилення так і від тестової молекули. У той же час, внутрішній плазмон графену лежить у діапазоні ТГц-частот, що досить далеко від видимого світла, тому молекули, що адсорбовані на поверхні графену, створюють унікальну систему для дослідження ХМ окремо від ЕМ.

Використання металевих наночастинок в якості підсилюючих елементів хоча і дає приголомшливі результати, проте має і ряд недоліків, зокрема неможливість зміни налаштування плазмонних резонансів таких структур після виготовлення. Це є особливо критичним для методу SEIRA, оскільки ефект підсилення зменшується зі збільшенням розстроювання між частотою плазмону та частотою коливань [2]. В ефекті SERS плазмонні структури з благородних металів можуть викликати небажані реакції з тестовою молекулою, а також призводити до появи фонових сигналів флуоресценції [3]. У то же час, можна знайти чимало робіт, де окремі з цих недоліків вдається обійти за допомогою використання різних вуглецевих наноструктур [4]–[8]. Крім того, графен, завдяки своїй великій площі з розподіленим π -зв'язкам має високу здатність до адсорбції ароматичних молекул та їх компонентів, що лежить в основі ідеї його використання для підсилення хімічної компоненти підсилення [9], [10]. На додачу варто відмітити, що інші вуглецеві матеріали, такі як GO, rGO чи «кількашаровий графен» теж залишаються перспективними для досліджень у контексті поверхнево-підсиленої спектроскопії, оскільки дають можливість додаткового налаштування та вивчення механізмів підсилення, шляхом використання різних методів синтезу, допування, зміни кількості шарів та використання комбінованих метал-вуглецевих наноструктур [11]–[15].

Таким чином вивчення та аналіз ефектів SERS та SEIRA, викликаних різними композитами на основі поєднання металевих наночастинок та вуглецевих матеріалів, має вирішальне значення для кращого розуміння механізмів підсилення. Зважаючи на те, що в Раманівській та ІЧ спектроскопії для аналізу ефектів підсилення найбільш поширеними є різноманітні барвники, а різні біологічні компоненти на сьогодні досить обмежено представлені в літературі, використання тиміну стає особливо цікавим. Це доповнить наявні знання щодо детектування молекул ДНК та відкриває перспективи створення надчутливих сенсорів біологічних молекул.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконувалась на базі міжнародної лабораторії поверхнево-підсиленої спектроскопії Інституту фізики Національної академії наук України в рамках: наукової теми В/199 “ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ, ПЛАЗМОННИХ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛО-ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР” (2019-2023), номер державної реєстрації 0119U001518; проекту НАТО SPS (NUKR.SFPP) G5351 в рамках програми «Наука заради миру і безпеки» «Фотонно- кристалічні сенсори біологічних та хімічних сполук на основі нанокомпозитів» (2018-2021), спільного українсько-молдовського проекту №М/99 Міністерства освіти та науки України (2018-2019); програми FP7, ILSES проект № 612620 (2013-2017).

Під час виконання дисертаційної роботи Яремкевич А.Д. мав кілька короткотермінових стажувань, а саме у Вільному університеті Берліну (Німеччина), Тартуському університеті (Естонія) та в Інституті низьких температур Вроцлаву (Польща).

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.

Об'єктом дослідження є коливальні стани молекули тиміну, яка була адсорбована на різноманітних підсилюючих комплексах. Ці комплекси включали благородні метали різних форм та розмірів, вуглецеві матеріали та фотонні структури.

Предметом дослідження були ефект та механізми підсилення оптичних переходів метал-вуглецевими наноструктурами різного типу.

Методи дослідження. Для досягнення поставленої мети було застосовано такі методи: ІЧ Фур'є-спектроскопія, УФ спектроскопія, Раман-спектроскопія, аналіз спектрів за допомогою розкладу контуру на компоненти, АСМ та електронна мікроскопія.

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 наночастинках, та їх комплексах з флейками відновленого оксиду графену, об'ємній резонансній хвилеводній структурі, та її комплекси 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 вуглецевих матеріалів різних типів. Отримані результати можна надалі використати для створення зручного і чутливого сенсора на основі ефектів SERS та SEIRA для детектування малих кількостей речовини.

Особистий внесок здобувача полягає в підготовці експериментальних зразків до вимірів, проведенні експериментальних досліджень, а саме: отримання спектрів поглинання UV-vis, ІЧ та Раманівських спектрів. Здобувач брав активну участь в постановці задачі, виборі об'єктів та методів дослідження; обговорення та інтерпретація результатів, а також формулювання висновків проведено спільно з науковим керівником. Автор брав безпосередню участь у підготовці матеріалів для подальшої публікації результатів досліджень у вигляді наукових статей і участі в міжнародних наукових конференціях.

Апробація результатів дисертації

Матеріали дисертаційної роботи представлені у вигляді доповідей на міжнародних наукових конференціях:

1. Fesenko O., Kovalchuk S., Yaremkevych A., Klar T.A., Hrelescu C., Steinmaurer W., F. Bonaccorso. Graphene oxide nanoflakes with gold nanostars for enhanced luminescence and SERS effect. V International research and practice Conference "Nanotechnology and nanomaterials " (NANO2017) (23-26 August, 2017) Chernivtsi, Ukraine, p.804-805.
2. Fesenko O., Yaremkevych A., Kovalchuk S., Ataka K., Heberly J., F. Bonaccorso. Detection and analysis of Thymine molecules deposited on Au/MoS₂ nanostructures by SEIRA effect. V International research and practice Conference "Nanotechnology and nanomaterials " (NANO2017) (23-26 August, 2017) Chernivtsi, Ukraine, p.808-809.
3. Fesenko O., Yaremkevych A., Kovalchuk S., Cheropkina H., Vovk V., Cosemasov A., Isacova C., Nika D.. Phonons in Graphene and Graphene/Au surfaces. VI International research and practice Conference "Nanotechnology and nanomaterials " (NANO2018) (27-30 August, 2018) Kyiv, Ukraine, p.779-780.

4. Kovalchuk S., Yaremkevych A., Fesenko O., Cheropkina H., Chayka M., Cosemasov A., Nika D. Raman spectroscopy for characterizing conductivity of grapheme-based film. VI International research and practice Conference "Nanotechnology and nanomaterials " (NANO2018) (27-30 August, 2018) Kyiv, Ukraine, p.783.
5. Korskanov V., Yaremkevych A., Fesenko O.. The features of the processes of the heat transfer in the water dispersions of grapheme and in the nanostructures based on graphene and gold nanoparticles. VII International research and practice Conference "Nanotechnology and nanomaterials " (NANO2019) (27-30 August, 2019) Lviv, Ukraine, p.712.
6. Fesenko O., Korskanov V., Yaremkevych A.. Thermal diffusivity and fragility of diluted water solutions of grapheme and nanocomposites based on grapheme and gold nanoparticles. VII International research and practice Conference "Nanotechnology and nanomaterials " (NANO2019) (27-30 August, 2019) Lviv, Ukraine, p.713.
7. Heinsalu S., Fesenko O., Treshchalov A., Kovalchuk S., Yaremkevych A., Kavelin V., Dolgov L.. Flakes of reduced grapheme oxide and silver nanoparticles for surface enhanced vibrational spectroscopy of DNA constituents. VIII International research and practice Conference "Nanotechnology and nanomaterials " (NANO2020) (26-29 August, 2020) Lviv, Ukraine, p.459.
8. Fesenko O., Yaremkevych A., Yezhov P, Hryn V., Sakhno O., Fitio V., Bendziak A., Smirnova T. Volume waveguide nanostructures (VWS) for surface enhanced Raman spectroscopy of DNA constituents. VIII International research and practice Conference "Nanotechnology and nanomaterials " (NANO2020) (26-29 August, 2020) Lviv, Ukraine, p.461.
9. Korskanov V., Tsebriienko T., Budnyk O., Yaremkevych A., Fesenko O. Influence of the gold nanostars particles on sedimentation properties of graphene in aqueous solution. VIII International research and practice

Conference "Nanotechnology and nanomaterials " (NANO2020) (26-29 August, 2020) Lviv, Ukraine, p.518.

Публікації

За матеріалами дисертації опубліковано 13 наукових робіт, у тому числі 4 статті у фахових міжнародних наукових журналах та 9 тез доповідей на українських та міжнародних наукових конференціях.

Структура та обсяг роботи

Дисертація містить вступ, п'ять розділів та висновки. Повний обсяг дисертації складає 213 стор., що містить 57 рисунки, 14 таблиць. Список використаних літературних джерел - 321 найменування на 29 сторінках.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ТА АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ МЕТОДИК ОПТИЧНОЇ ПОВЕРХНЕВО-ПІДСИЛЕНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

1.1. Теоретичні основи коливальної спектроскопії

Спектроскопія є ключовою технікою в сучасній науці та дослідженнях матеріалів. Це потужний інструмент, який дозволяє аналізувати взаємодію речовини з електромагнітним випромінюванням. Спектроскопія базується на спостереженні відхилень у поглинанні або розсіюванні світла речовиною в залежності від його енергії (частоти) та інших характеристик.

Вивчення спектрів надає нам важливу інформацію про внутрішню структуру та властивості речовин. Вона дозволяє визначати енергетичні рівні, хімічні зв'язки, молекулярні конформації та багато інших параметрів, які є важливими для нашого розуміння природи матеріалу.

Спектроскопія відіграє ключову роль у вивченні структури та властивостей молекул, атомів, кристалів, наноматеріалів та біомолекул. Вона знаходить своє застосування в багатьох областях, включаючи хімію, фізику, біологію, медицину, матеріалознавство, екологію та інженерію.

У випадку коливальної спектроскопії, ми звертаємо увагу на особливості руху молекул та їхніх частин. Вибраційні спектри дозволяють аналізувати та ідентифікувати молекулярні зв'язки, їхні енергетичні рівні та характеристики.

Коливальні спектри формуються під час взаємодії молекул з електромагнітним випромінюванням. Вони виникають при зміщенні атомів або груп атомів у молекулі відносно їхнього рівноважного положення. Ці зміщення можуть бути симетричними та асиметричними, а їх характер залежить від природи молекулярних зв'язків.

Одним із ключових параметрів у коливальній спектроскопії є коливальні частоти. Вони визначаються масами атомів та ступенем їх зв'язку.

Ці частоти характеризуються числами, які називаються квантовими числами коливань, та вимірюються у хвиль/см або герцах. Для пояснення теоретичних основ коливальної спектроскопії, зазвичай, розпочинають з простого прикладу - аналізу коливань двоатомної молекули. Цей підхід спрощує пояснення та дає можливість вивчити коливання ізольованого хімічного зв'язку. Для опису частоти коливань такої системи добре підходить модель гармонічного осцилятора, що базується на законі Гука:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

де:

c - швидкість світла, k - константа сили (ступінь "жорсткості" зв'язку між атомами у молекулі), μ - зведена маса, $m_1 * m_2 / (m_1 + m_2)$, m_1 , m_2 - маси атомів, які утворюють молекулярний зв'язок.

У той же час, згідно квантової теорії, енергетичні рівні коливань $E_{\text{кол}}$ визначаються так:

$$\frac{E_{\text{кол}}}{hc} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}$$

де:

h – стала Планка, ν – коливальне квантове число (1, 2, 3, і т.д.)

На практиці, квантовані рівні енергії не мають рівномірного розподілу через те, що молекули відхиляються від ідеальності, тому для опису їх енергії коливань потрібно використовувати ангармонічний підхід:

$$\frac{E_{\text{кол}}}{hc} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{\nu}_e \chi_e$$

де: $\bar{\nu}_e$ = рівноважна коливальна частота (см^{-1}), χ_e = константа ангармонічності.

Тоді у випадку основного коливання (v змінюється від 0 до 1) маємо:

$$\frac{E_{\text{кол}}}{hc} = \bar{\nu}_e(1 - 2\chi_e)$$

Аналогічно можна записати вирази для першої та другої гармоніки (овертонів), що відповідають переходам з коливального квантового рівня основного стану на вищі коливальні рівні, $v=2$, $v=3$, і так далі:

$$\frac{E_{\text{кол}}}{hc} = 2\bar{\nu}_e(1 - 3\chi_e), \text{—перший овертон}$$

$$\frac{E_{\text{кол}}}{hc} = 3\bar{\nu}_e(1 - 4\chi_e), \text{—другий овертон}$$

Загальна енергія, якою володіє молекула, може бути приблизно визначена як сума чотирьох складових енергії: трансляційної (зміщення) та зміни енергетичних станів, що виникають внаслідок взаємодії з електромагнітним випромінюванням - електронної, коливальної та ротаційної

$$E_{\text{заг}} = E_{\text{транс}} + E_{\text{ел}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{рот}}$$

Внесок ротаційної компоненти енергії значно менший, ніж компоненти енергії коливань та фіксуються лише у спектрах легких молекул, зазвичай в газовій фазі. Для дуже легких молекул, ці переходи можна спостерігати як слабкі абсорбційні лінії з тонкою структурою, за умови, що спектр записано з достатньою роздільною здатністю.

При переході від обговореної моделі з двоатомної молекули до більших молекул, фундаментальна теорія все ще може бути застосована до всіх зв'язаних атомів у молекулі. У термінах нормальних мод коливань, заснованих на кількості ступенів свободи у тривимірному просторі, можна визначити $3N - 5$ нормальних мод для лінійної молекули та $3N - 6$ нормальних мод для нелінійної молекули, де N - кількість атомів у молекулі.

Наприклад, H_2O , нелінійна триатомна молекула, матиме $3 * 3 - 6 = 3$ нормальні режими коливання, тоді як CO_2 , лінійна триатомна молекула, матиме $3 * 3 - 5 = 4$ нормальні режими коливання. Кількість передбачуваних нормальних режимів коливання, а отже, коливальні спектри більших молекул стають все складнішими зі збільшенням кількості зв'язків.

Якщо правило $3N - 6$ застосувати до достатньо складної молекули з 30 атомами, можна побачити, що передбачається 84 нормальних режимів коливань. Очевидно, що зі збільшенням кількості атомів у молекулі спостерігається відповідне збільшення складності спектра. Проте на практиці це малоймовірно спостерігати, оскільки багато з коливань є двічі виродженими або майже такими (мають практично однакову енергію чи частоту), і, отже, кількість спостережуваних коливань набагато менша, ніж передбачено. Більшість основних коливань або режимів описуються як розтягнення або згин хімічних зв'язків у молекулі. Крім того, не всі коливання обов'язково є ІЧ активними, що вірно і у випадку Раманівських мод. Спектр Рамана є непрямим вимірюванням коливального переходу, оскільки базується на зміні енергії фотону (світла), яка відбувається під час взаємодії світла з молекулою, а не на прямому вимірі енергетичних рівнів молекули. Загальний вираз, який описує ефект Рамана, є таким:

$$\overline{\nu}_s = \overline{\nu}_0 \pm \Delta E_{\text{кол}}/hc,$$

де:

$\overline{\nu}_s$ - частота розсіяного Раман випромінювання, $\overline{\nu}_0$ - частота збуджуючого випромінювання, зазвичай частота лазера.

Згідно з принципами квантової механіки, для того, щоб молекула поглинула енергію від електричного поля, енергія коливального переходу повинна співпадати з енергією випромінювання. Крім того, для прямої взаємодії з падаючим випромінюванням, молекулярне коливання повинне

зумовити зміну дипольного моменту молекули. У разі успішного досягнення цієї умови говорять, що коливальний перехід є ІЧ-активним, і відбувається поглинання від падаючого інфрачервоного променя, а на відповідній частоті коливального переходу реєструється ІЧ-поглинання. Однак у випадку, коли коливання призводить до зміни поляризованості (дисторсії електронної хмари) молекули, електричне поле викликає дипольний момент, і енергія поглинається через інший процес, відомий як розсіювання Рамана. Для симетричної двоатомної молекули (наприклад, N_2) один коливальний режим ($3 \cdot 2 - 5$) не викликає зміни дипольного моменту, тому смуг в ІЧ-спектрі не спостерігається. Проте коливальний режим призводить до зміни поляризованості молекули і проявляється в спектрі Рамана. Для несиметричної двоатомної молекули (наприклад, CO) коливання дійсно призводить до зміни дипольного моменту молекули і проявляється як смуга поглинання в ІЧ-спектрі, але не виявляється в спектрі Рамана. Ці дві спектроскопічні методи ґрунтуються на різних відбіркових правилах (зміна дипольного моменту порівняно зі зміною поляризованості) і відображають коливальні стани молекули, доповнюючи одне одного [16].

1.2. ІЧ спектроскопія

Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія – різновид оптичної спектроскопії, що є потужним інструментом аналізу хімічних та біологічних систем, який дозволяє нам розглядати їхні структурні та функціональні аспекти на молекулярному рівні. Цей метод базується на вивченні взаємодій між інфрачервоним випромінюванням та молекулами, спричиненими їхніми коливаннями та рухами.[17]

ІЧ спектроскопія - один з найбільш інформативних, чутливих і неруйнівних методів аналізу. Метод дозволяє якісно і кількісно аналізувати зразки в будь-якому агрегатному стані, розшифровувати невідому структуру і ідентифікувати речовину. ІЧ-спектроскопію використовують для вивчення

складних багатокomпонентних систем, ступеня регулярності і впорядкованості, а також конфірмаційного складу високомолекулярних зразків.

Існує три основні способи, якими молекула може поглинути випромінювання. Кожен з цих шляхів передбачає збільшення енергії, пропорційне поглинутому світлу. Перший шлях полягає в тому, що поглинання енергії призводить до підвищення обертового рівня у ротаційному переході. Другий спосіб - це коливальний перехід, який відбувається при поглинанні квантованої енергії, що призводить до збільшення рівня коливальної енергії. Третій спосіб включає підняття електронів молекул на вищий рівень електронної енергії, що є електронним переходом. Енергетичні рівні можна упорядкувати за кількістю необхідної енергії для переходу (див. Рис.1.1). Кожен з цих переходів відрізняється на порядок величини. Обертові переходи відбуваються при менших енергіях (довших довжинах хвиль), і ця енергія недостатня для виклику коливальних та електронних переходів. Коливальні (близько до інфрачервоного) та електронні переходи (ультрафіолетова область електромагнітного спектра) вимагають вищих енергій.[18]

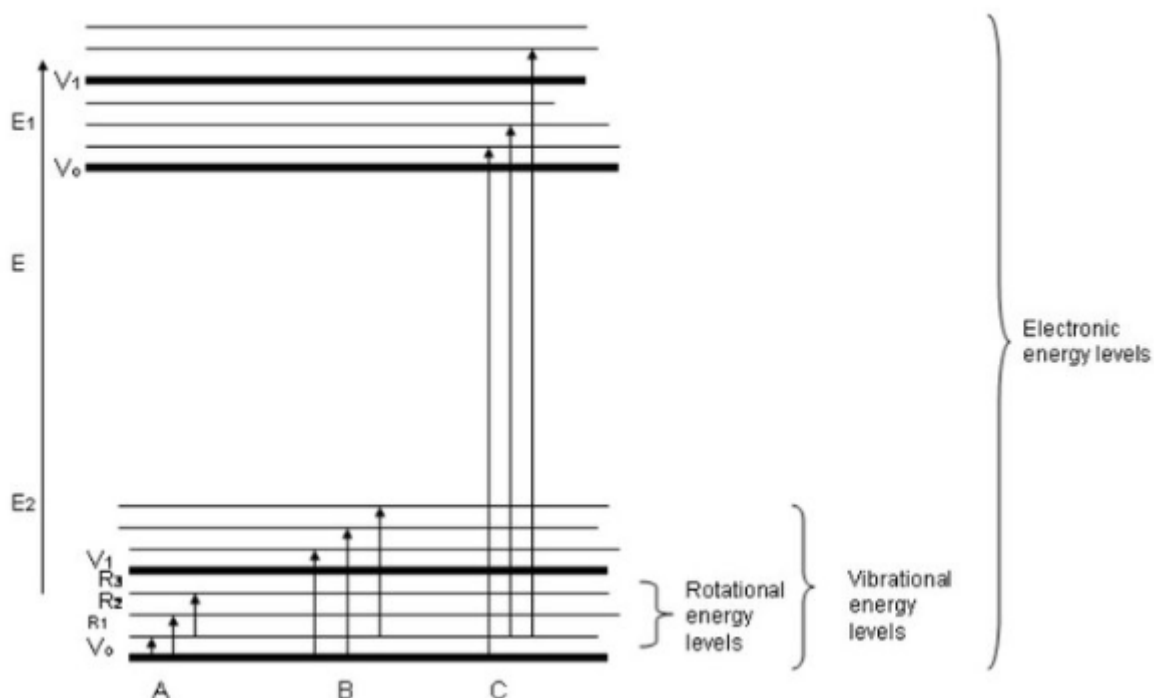


Рисунок 1.1. Рівні енергії для молекули. Можливі переходи, які відбуваються: (А) Чисті обертальні переходи, (В) обертально-коливальні переходи, (С) обертально-коливально-електронні переходи.[18]

Поглинання інфрачервоного (ІЧ) випромінювання є характерним для молекул, у яких невелика різниця між енергією обертальних та коливальних станів. Критерієм для виявлення ІЧ-поглинання є зміна дипольного моменту в молекулі під час її коливань чи обертання. Для пояснення цього явища візьмемо молекулу HBr (молекули, такі як O₂, N₂, Br₂, не змінюють дипольний момент (амплітуду або орієнтацію) під час оберткових та коливальних рухів. В результаті вони не можуть поглинути ІЧ-випромінювання). У цій молекулі заряд розподілений нерівномірно через те, що бром є більш електронегативним, ніж водень, та має більшу електронну щільність. Таким чином, HBr має значний дипольний момент і є полярним. Розмір дипольного моменту залежить від різниці заряду та відстані між центрами цих зарядів. Під час коливань молекули відбувається коливання її дипольного моменту, що створює поле. Це поле взаємодіє з електричним полем, пов'язаним з випромінюванням. Якщо частота випромінювання

відповідає природним коливанням молекули, відбувається поглинання, що змінює амплітуду молекулярного коливання. Також це відбувається, коли асиметричні молекули обертаються навколо своїх центрів, що змінює дипольний момент і дозволяє взаємодіяти з полем випромінювання [19].

Сильні поглинання ІЧ спостерігаються для груп з постійним дипольним моментом, який характеризує полярні хімічні зв'язки. Полярні зв'язки виникають, коли атоми в молекулі мають нерівномірний розподіл електронної щільності, призводячи до утворення дипольного моменту, що робить ці групи значущими для аналізу спектрів ІЧ. У випадку білків, наприклад, карбонільні групи у складі поліпептидного ланцюга мають полярні зв'язки, які утворюють дипольні моменти. Ці моменти сприяють інтенсивним поглинанням ІЧ випромінювання, особливо в спектральних областях, відповідних зміщенням та коливанням цих молекулярних груп. Таким чином, карбонільні групи поліпептидного основоположення вносять значний вклад у інфрачервоний поглинутий спектр білків, що дає можливість детально вивчати їхню структуру та хімічні властивості за допомогою ІЧ-спектроскопії.[20][21][22]

У середньоінфрачервоному діапазоні ($4,000-1,000 \text{ см}^{-1}$) спостерігаються два основні типи коливань: коливання уздовж хімічних зв'язків, які називаються коливаннями деформації і включають зміни довжини зв'язків (симетричні та асиметричні); а також коливання, пов'язані зі змінами кутів зв'язків, особливо коливання згину (у площині та поза нею). На рис.2. приведені основні типи нормальних режимів коливань для молекули типу AX_2 (наприклад CH_2). Коливання деформації можна розглядати як зміну міжатомної відстані вздовж осі зв'язку. Їх додатково класифікують за симетрією коливань: симетричні (інфазні) (Рис. 1.2а) або асиметричні (протифазні) (Рис. 1.2б). Згинові коливання передбачають зміну кутів між атомами та можуть бути характеризовані як асиметричне згинання в площині або «ножиці» (Рис. 1.2в), симетричне згинання в площині або «маятник»

(Рис. 1.2г), симетричне згинання поза площиною або «віяло» (Рис. 1.2г) та асиметричне згинання поза площиною або крутильні коливання (Рис. 1.2д). Коливання деформації завжди відбуваються при вищих частотах, ніж згиніві коливання, оскільки для розтягування зв'язку потрібна більше енергія, ніж для його згину.

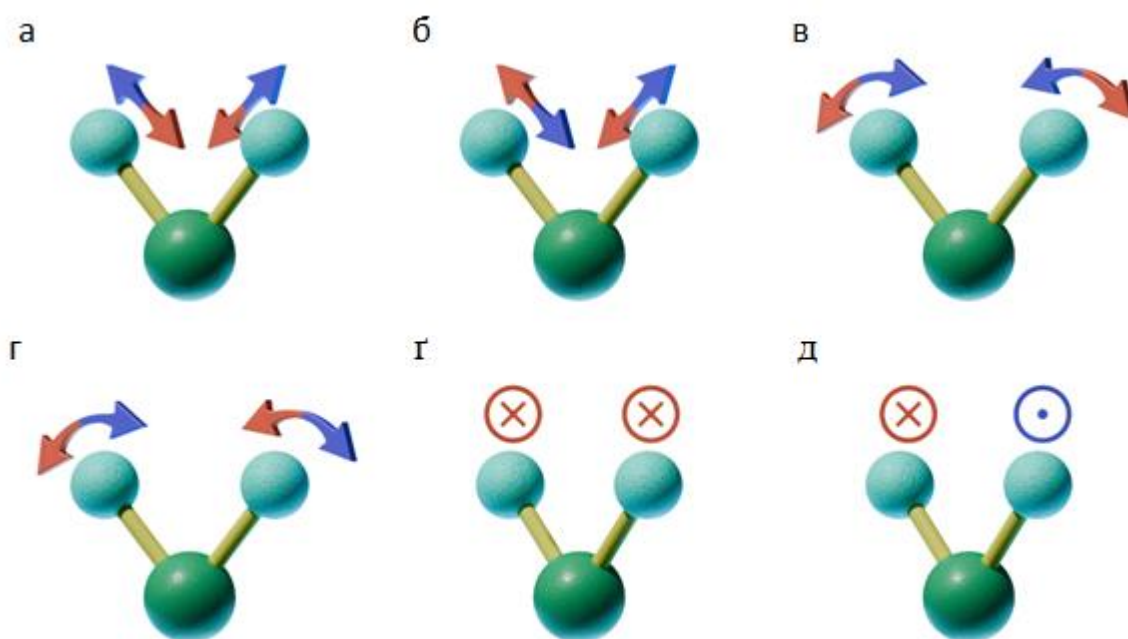


Рисунок 1.2. Режими коливань на прикладі триатомної молекули. А) Симетричні деформації, б) асиметричні деформації, в) ножиці, г) маятниковоподібні, г) віялоподібні, д) крутильні.

Інтенсивність ІЧ поглинання та розсіювання залежать від частоти та інтенсивності падаючого поля, а саме визначаються зміною поляризуємості молекули та зміною дипольного моменту цієї молекули.

Інфрачервоний спектр поділяється на три основні діапазони: ближній ($4500\text{--}40000\text{ см}^{-1}$), середній ($400\text{--}4500\text{ см}^{-1}$) та дальній ($10\text{--}400\text{ см}^{-1}$).

ІЧ спектри виникають у результаті поглинання ІЧ випромінювання при частотах, які узгоджуються з власними коливальними і обертальними частотами молекул або з частотами коливань кристалічної ґратки. Отримання ІЧ спектрів виконується за допомогою спектрометрів різних типів, які

операційно працюють у межах фундаментальної ІЧ області ($400 - 4000 \text{ см}^{-1}$) [23]. Ці спектри надають можливість здійснювати якісний та кількісний аналіз складу речовини. Інфрачервона спектроскопія дозволяє отримувати спектри речовини у всіх можливих агрегатних станах.

Таблиця 1.1. Спектральні області в ІЧ спектроскопії

Ближня ІЧ-область $12800-4000 \text{ см}^{-1}$	Середня ІЧ-область $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$	Дальня ІЧ-область $400 - 10 \text{ см}^{-1}$
Обертони, область водневих зв'язків	Основні коливання, область «відбитків пальців»	Обертальні переходи

Кожній речовині притаманний унікальний набір коливальних частот, що залежить від її молекулярної структури. Тому ІЧ спектри поглинання є індивідуальною характеристикою кожної речовини. Аналізуючи частоти та інтенсивності смуг у коливальних спектрах ІЧ, можна отримати цінну інформацію про молекулярну структуру та функціональні групи у речовині.

Молекула поглинає енергію від джерела ІЧ-випромінювання під час кожного коливального руху. Інтенсивність поглинання ІЧ визначається законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 e^{-\epsilon c d}$$

Тут I та I_0 позначають інтенсивності падіння та проходження променів відповідно, ϵ - коефіцієнт поглинання молекули, а c та d - концентрація зразка та довжина кювети відповідно. Інфрачервоні спектри зазвичай представлені за хвильовим числом або довжиною хвилі на абсцисі та пропусканням або поглинанням інфрачервоного випромінювання на ординаті. Пропускання (T) є співвідношенням потужності випромінювання,

яке проходить через зразок (I), до потужності випромінювання, що надходить на зразок (I_0), і зазвичай виражається у відсотках відносно випромінювання, що надійшло на зразок ($\%T$). Поглинання (A) представляє собою логарифм (з основою 10) зворотного значення пропускання.

$$A = \log(1/T) = -\log(T) = -\log(I/I_0)$$

Для визначення структури та складу хімічних сполук в ІЧ спектроскопії застосовують так звані характеристичні групи. Ці групи представляють собою конкретні атоми або зв'язки у молекулах, які мають характеристичні для них коливання.

Кожна хімічна функціональна група має унікальні характеристичні коливальні режими, які відображаються у спектрі ІЧ. Наприклад:

- Карбоксильна група ($C=O$): Має характеристичні смуги в діапазоні близько $1700-1750\text{ см}^{-1}$, пов'язані з розтягуванням та згинанням зв'язку $C=O$.
- Гідроксильна група ($O-H$): Проявляється смугами близько $3200-3600\text{ см}^{-1}$, пов'язаними з розтягуванням та згинанням зв'язку $O-H$.
- Аміногрупа ($N-H$): Має характеристичні смуги близько $3300-3500\text{ см}^{-1}$, пов'язані з розтягуванням та згинанням зв'язку $N-H$.

Ці характеристичні коливальні режими слугують "підписами" або "візитівками" для розпізнавання певних груп у спектрах ІЧ. Вони дозволяють встановлювати наявність та кількість цих функціональних груп у молекулах сполук, а також детальніше досліджувати їх хімічні властивості та реакційну активність. Однак оскільки функціональна група часто призводить до більш ніж одного характерного піку в ІЧ спектрі, і в той же час більш ніж одна функціональна група може мати піки в тому ж діапазоні частот, визначення структури не повинно ґрунтуватися лише на ізольованому діапазоні частот. Замість цього слід досліджувати весь спектр, щоб підтвердити віднесення

пиків для конкретних функціональних груп. Таким чином, лише аналізуючи загальний спектр можна впевнено відносити різні піки конкретним функціональним групам, що забезпечує більш точне та надійне визначення молекулярної структури.

Тим не менш, використання характерних частотних груп для визначення структури невідомої органічної сполуки є одним із перших та основних застосувань ІЧ-абсорбційної спектроскопії. У таблиці 1.2 приведений короткий приклад віднесення основних функціональних для органічних молекул. У таблиці, зокрема, можна побачити і перетинання діапазонів різних функціональних груп.

Таблиця 1.2. Характерні діапазони коливальних частот деяких типових органічних функціональних груп [23]

Діапазон (см-1)	Функціональна група	Тип коливання	Тип зразка
3700–3250	– OH	O – H розтягу	Спирти, феноли
3520–3320	– NH ₂	N – H розтягу	Первинні/ароматичні аміни, амід
3360–3340	– NH ₂	NH ₂ розтягу асиметричні	Первинні амід
3300–3250	≡ CH	≡ C– H розтягу	Ацетилени
3300–3280	– NH	N – H розтягу	Амід II
3200–3180	– NH ₂	NH ₂ розтягу симетричні	Первинні амід
3100–2400	– OH	водневозв’язані O – H розтягу	Карбоксильні кислоти
3100–3000	=CH	C–H розтягу	Ароматичні, ненасичені
2990–2850	–CH ₃ , –CH ₂	C–H розтягу	Аліфатики
2750–2650	– CHO	C–H згину (овертон)	Альдегіди
2285–2250	– N≡C≡O	N≡C≡O розтягу	Ізоціанати

		асиметричні	
2260–2200	– C≡N	C≡N розтягу	Нітрили
1870–1790	– C=O	C=O розтягу асиметричні	Ангідриди
1780–1760	– C=O	C=O розтягу	Лактони
1750–1740	– C=O	C=O розтягу	Естери
1740–1720	– C=O	C=O розтягу	Альдегіди
1720–1700	– C=O	C=O розтягу	Кетони
1710–1690	– C=O	C=O розтягу	Карбоксильні кислоти
1670–1650	– C=O	C=O розтягу	Первинні амід
1550–1490	– NO ₂	NO ₂ розтягу асиметричні	Ароматичні нітросполуки
1400–1310	– COO ⁻	COO ⁻ розтягу симетричні	Солі карбоксильних кислот
1000–900	– CH=CH ₂	=CH зв'язок	Вініл
980–960	– CH=CH–	=CH зв'язок	Транс-алкени

На сьогодні існує велика кількість довідників з детальним описом характеристичних частот для розшифровки ІЧ спектрів [24][25][26]. Ці таблиці є важливими довідковими матеріалами для ідентифікації конкретних функціональних груп у молекулі шляхом аналізу відповідних частот поглиблення в інфрачервоному спектрі.

1.3. Раман спектроскопія

При опроміненні молекули монохроматичним світлом виникають два типи розсіювання: еластичне та нееластичне. У випадку еластичного розсіювання не відбувається зміна частоти фотону, тобто його довжина хвилі та енергія залишаються незмінними (див. Рис. 1.3.). Протилежно, нееластичне розсіювання супроводжується зсувом частоти фотона через збудження або деактивацію

молекулярних коливань [27]. Цей зсув залежить від хімічної структури молекул, що розсіюють світло. У 1928 році індійський фізик Чандрашекхара Венката Раман відкрив явище нееластичного розсіювання світла, яке отримало назву "ефект Рамана"[28]. Цей ефект полягає в зсуві довжини хвилі невеликого відсотка випромінювання, яке розсіюють молекули та має іншу частоту, ніж падаючий пучок світла. Зсув довжини хвилі залежить від хімічної структури молекул, що були об'єктом розсіювання. Раманівська спектроскопія використовує розсіяне світло для аналізу молекулярних коливань, які надають важливу інформацію про структуру, симетрію, електронне середовище та характер зв'язків у молекулі. Це дає можливість якісно та кількісно аналізувати окремі сполуки [29]. Важливою особливістю Раман спектроскопії є те, що вона виявляє коливальні та ротаційні стани молекул, дозволяючи отримувати інформацію про їхню структуру та динаміку.

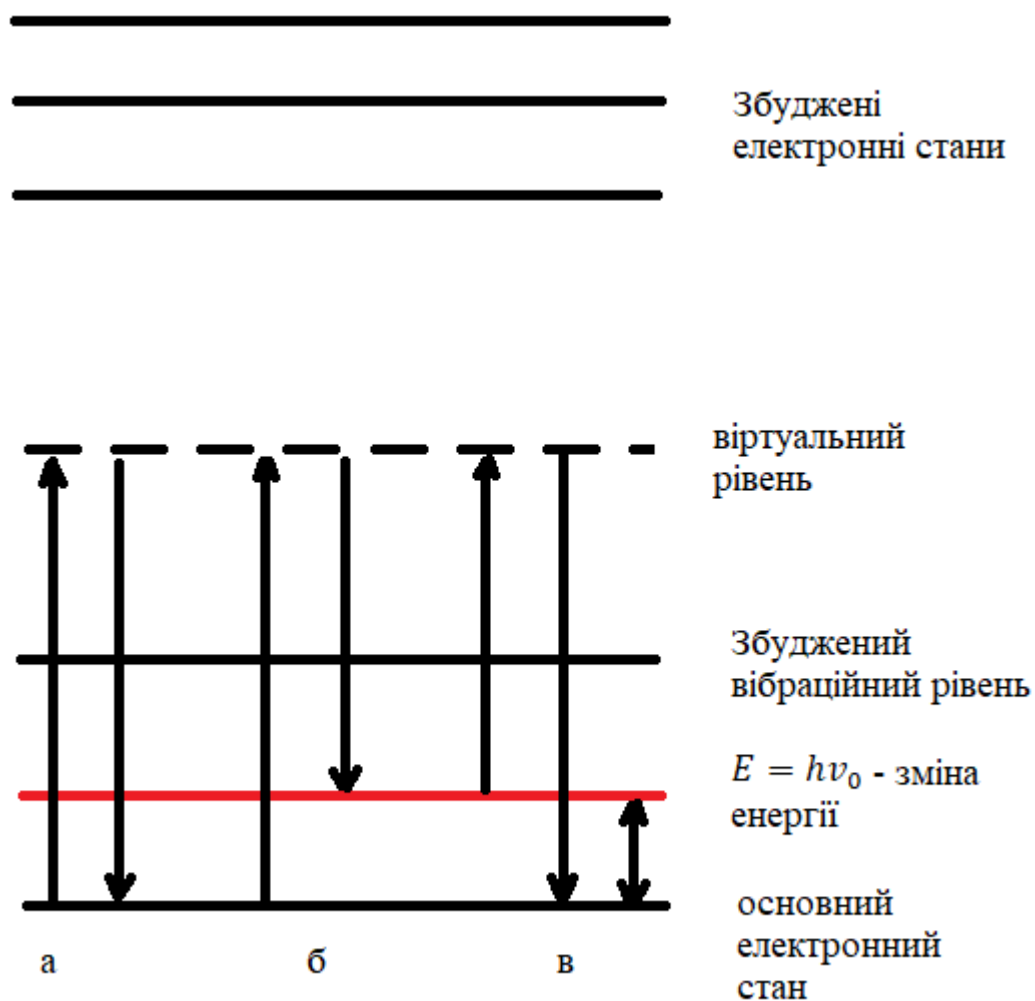


Рисунок 1.3. Механізми розсіювання. А) Релеєвське (еластичне, $E = E_0$), б) Стоксове Раман розсіювання (не еластичне $E = E_0 - E_v$), в) Анти-Стоксове Раман розсіювання (не еластичне $E = E_0 + E_v$).

Для опису явища, що лежить в основі Раман спектроскопії розглянемо три можливі випадки, що виникають при взаємодії збуджуючого випромінювання з речовиною. Перший з можливих варіантів – так званий безобмінний енергетичний процес. В рамках цього випадку взаємодія з молекулою відбувається, але обмін енергією дорівнює нулю, частота розсіяного світла співпадає із частотою падаючого ($E = E_0$). Це звичайне Релеєвське розсіювання. В іншому випадку, світло може взаємодіяти з молекулою з обміном енергією, що відбувається за рахунок коливань молекули. Якщо фотон світла набуває коливальну енергію від молекули, то

частота розсіяного світла вища, ніж у падаючого світла ($E = E_0 + E_v$), це відомо як анти-Стоксівське розсіяння Рамана. Якщо фотон світла передає енергію молекулі, то частота розсіяного світла нижча, ніж у падаючого світла ($E = E_0 - E_v$) - Стоксівське розсіяння Рамана. Оскільки кількість молекул у основному (не збудженому) стані $v=0$ суттєво перевищує населеність рівня $v=1$ (закон розподілу Максвела-Больцмана), лінії Раман спектру для Стоксівського розсіяння, за звичайних умов, сильніші, ніж лінії анти-Стоксового розсіювання.

У спектроскопії Рамана зразок опромінюється інтенсивними лазерними променями в ультрафіолетовому-видимому діапазоні. Лазери різних типів можуть бути використані як ефективні джерела збудження, вибір конкретного з яких важливий для досягнення бажаних результатів. Найбільш типовим є використання, аргонного іонного лазера, що має довжини хвиль 488.0 та 514.5 нм, криптонового іонного лазера - 530.9 та 647.1 нм, та гелій-неонового лазера з довжиною хвилі 632.8 нм. У той же час, наприклад, використання ближчих до інфрачервоного (NIR) лазерів з довжиною хвилі 1064 нм може зменшити флуоресцентний ефект порівняно з лазерами видимого спектра [30].

Згідно з класичною теорією, розсіювання Рамана можна пояснити наступним чином: Електрична напруга (E) електромагнітної хвилі (лазерного променя) коливається з часом (t) згідно з рівнянням:

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu_0 t,$$

де E_0 – амплітуда коливань, а ν_0 – частота лазера.

Якщо уявити двоатомну молекулу, що опромінюється таким світлом, то електричний дипольний момент можна буде отримати за виразом:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t.$$

Тут α - поляризованість — величина, яка характеризує відгук діелектричного речовини на вплив зовнішнього електричного поля. Вона вказує, наскільки легко атоми чи молекули в речовині можуть бути спрямовані або "від'єднані" від їхнього електронного хмари з виникненням електричного дипольного моменту. Більша поляризованість вказує на те, що молекула легше спрямовується під впливом електричного поля, і, отже, має більший електричний дипольний момент при заданому електричному полі.

Якщо молекула коливається з частотою ν_m , то ядерне зміщення можна записати як

$$q = q_0 \cos 2\pi \nu_m t,$$

де q_0 — амплітуда коливань. Для малих амплітуд коливань поляризованість є лінійною функцією ядерного зміщення, тому можна записати:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 + \dots$$

де α_0 — поляризованість у рівноважному положенні $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$ це швидкість зміни α відносно зміни q , обчислена в положенні рівноваги.

Отже, підставивши це у рівняння електричного дипольного моменту, маємо

$$\begin{aligned} P &= \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \cos 2\pi \nu_m t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 [\cos \{2\pi (\nu_0 + \nu_m) t\} \\ &\quad + \cos \{2\pi (\nu_0 - \nu_m) t\}]. \end{aligned}$$

Згідно з класичною теорією, перший член представляє собою коливаючий диполь, який випромінює світло частоти ν_0 (розсіяння Релея), тоді як другий

член відповідає розсіюванню Рамана з частотами $\nu_0 + \nu_m$ (анти-Стокс) та $(\nu_0 - \nu_m)$ (Стокс). Якщо $(\frac{\partial \alpha}{\partial q})_0$ дорівнює нулю, коливання не є активними з точки зору Рамана (другий член зникає і все розсіювання відбувається через Релеєвський механізм). Іншими словами, для активності, з точки зору Рамана, швидкість зміни поляризованості (α) з коливанням не повинна бути нульовою.

1.4. Додаткові сучасні методики Раман спектроскопії

Раман спектроскопія знаходить використання у різних наукових областях. В хімічному аналізі вона дозволяє ідентифікувати речовини, аналізувати хімічні зв'язки та досліджувати молекулярну структуру речовин[31]. Також, Раман спектроскопія є незамінним інструментом для вивчення наноматеріалів [17–19], дослідження біомолекул[33], [35], моніторингу процесів у біологічних системах [21]–[24] та інших наукових напрямках.

Проте, однією з основних обмежень є слабкість Раманівського сигналу порівняно з Релеєвським розсіюванням. Це пов'язано з його низькою ймовірністю такого процесу. У випадку Раманівського розсіювання фотони зіштовхуються зі зразком та не пружно розсіюються: розсіяні фотони мають меншу енергію (мають більшу довжину хвилі), ніж падаючі фотони (у класичному випадку Стоксівського розсіювання). Для більшості матеріалів інтенсивність Раманівського сигналу зазвичай становить близько 0,1-1% від інтенсивності розсіювання Релеєвським чином [40].

Це обмеження стало причиною використання специфічних методик для отримання виразних Раманівських спектрів. Серед них резонансна Раман спектроскопія (RRS), когерентна анти-Стокс Раманівська спектроскопія (CARS) та інші підходи, які сприяють підвищенню чутливості та інтенсивності Раманівського сигналу.

Кожен з цих методів має свою унікальну специфіку та можливості застосування. Їхнє використання дозволяє отримувати високоякісні дані та розширює можливості аналізу молекулярних систем та наноматеріалів. Щоб краще зрозуміти основні принципи та переваги цих методик, а також їхній внесок у сучасну науку та високоточні дослідження, необхідно їх коротко розглянути.

Історично одним з перших методів, покликаних на покращення ефективності Раманівського сигналу стало використання так званої **конфокальної Раманівської мікроскопії**, тобто підходу, в якому світло лазера з пробного датчика фокусується на зразку через об'єтив мікроскопу (Рис. 1.4). Цей метод вперше затосував і запатентував Марві Мінський у 1955 році[41]. Одержаний після проходження через об'єтив мікроскопа, розсіяний Раманівський сигнал фокусується на щілині, яка виступає в ролі просторового фільтра. Очищений від фону Раманівський сигнал повертається до спектрометра, звідки потрапляє на CCD Детектор для формування спектра. Таким чином цей метод дозволяє отримувати просторово розподілені Раманівські спектри з високою роздільною здатністю та точністю.

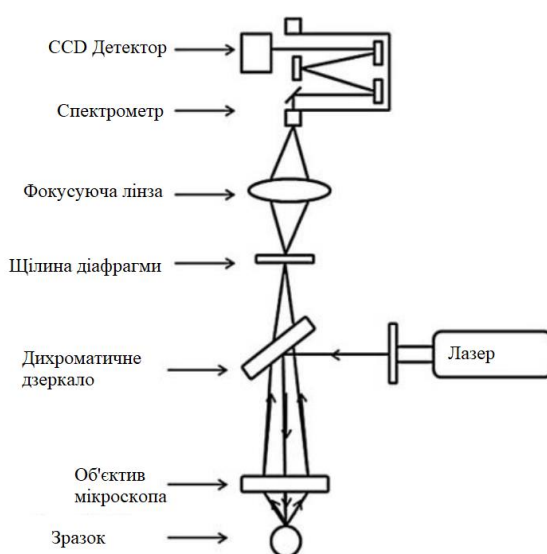


Рисунок 1.4. Конфокальний Раман мікроскоп [42]

Конфокальна Раман мікроскопія може бути легко поєднана з іншими методами підсилення раманівського сигналу, що робить її особливо важливим інструментом для фундаментальних досліджень біологічних об'єктів, шкіри, фармакології, дерматології та косметології, а також для неінвазивного аналізу складу крові [43]–[45].

Тим не менш, росторова роздільна здатність мікро-Raman спектроскопії обмежена дифракцією, яка залежить від чисельної апертури об'єктива. Навіть з найкращими мікроскопами, просторові роздільність нижче 500 нм рідко досягаються. Подальші поліпшення просторової роздільної здатності можна досягти, використовуючи комбінацію Рамана та скануючих ближньоінфрачервоних оптичних технік з апертурними та безапертурними зондами. [42]

Підсумовуючи, до основних особливостей та переваг конфокальної Раман мікроскопії можна віднести:

- Фокусоване опромінення та отримання сигналу з однієї точки: Лазерне світло зосереджується на зразку через об'єктив мікроскопа. Розсіяний Раманівський сигнал знову фокусується на об'єктиві та збирається для аналізу.
- Висока роздільна здатність: Завдяки використанню об'єктивів високої якості та точного фокусування світла, конфокальна Раман мікроскопія дозволяє вивчати мікроскопічні області з високою деталізацією.
- Мапування хімічного складу: Можливість отримати Раманівські спектри з різних точок зразка дозволяє створювати просторові мапи хімічного складу. Це особливо важливо для вивчення складних біологічних та хімічних систем.
- Мінімізація фонового сигналу: Використання конфокальної апертури дозволяє ефективно позбавитися флуоресцентного фону, що дозволяє точніше аналізувати слабкі Раманівські сигнали.

- Мультиплексування та сканування зразка: Системи конфокальної Раман мікроскопії можуть працювати у режимі мультиплексування, дозволяючи отримувати спектри з кількох точок одночасно.
- Точність і відтворюваність: Конфокальна система дозволяє точно розміщувати лазерне світло та ефективно збирати сигнал, що гарантує відтворюваність та надійність експериментів.

Крім того, можливість об'єднання цього методи з іншими підсилюючими методиками робить конфокальну Раманівську мікроскопію одним з основних методів точного та неінвазивного аналізу малої кількості речовини.

Іншим цікавим методом, покликаним подолати низьку ефективність Раманівського розсіювання є **Резонансна Раман спектроскопія (RRS)**, що ґрунтується на ідеї збільшення інтенсивності непружного розсіювання світла за рахунок резонансу між частотою падаючого випромінювання та енергією електронного переходу (Рис. 1.5).

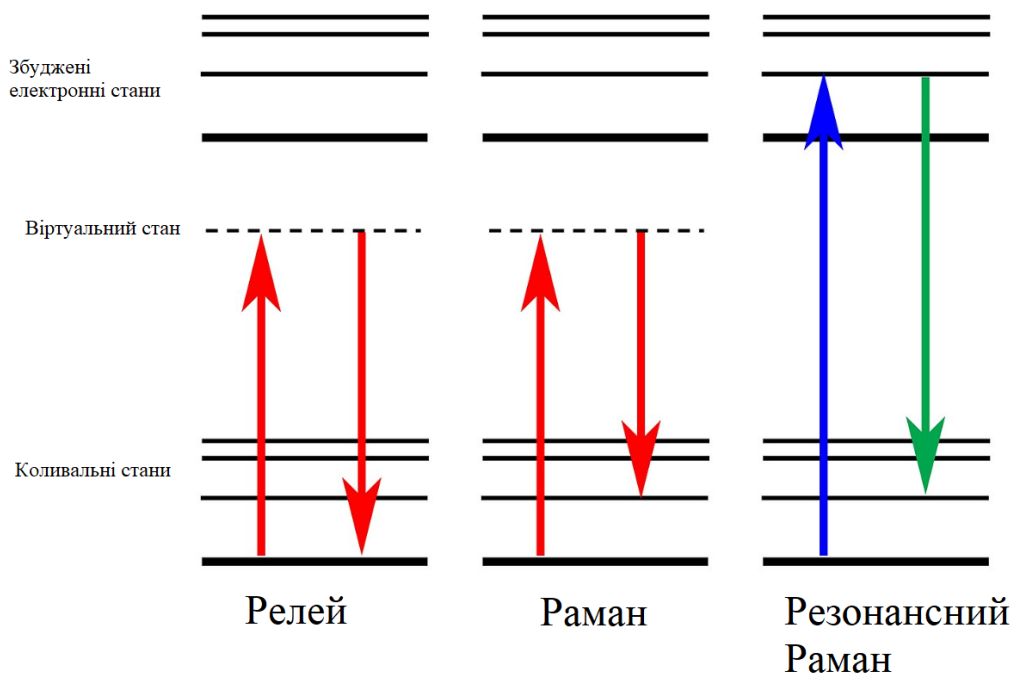


Рисунок 1.5. Енергетична діаграма, що показує взаємозв'язок між Релеївським, Раманівським та резонансним Раманівським розсіюванням.

Зокрема, було визначено, що у випадку коли енергія фотона, що падає на зразок, дорівнює або близька до енергії електронного переходу в зразку, деякі Раман-активні коливальні моди, які викликають зсув ядра в тому ж напрямку, що й електронний перехід [46], демонструватимуть значно підвищену енергію розсіювання, до 10^6 разів більше, ніж в нерезонансному Раманівському розсіюванні світла. Для повністю симетричних мод це підвищення інтенсивності розсіювання виникає через так званий А-компонент поляризованості або розсіювання Франка-Кондона, що зумовлене ненульовими перекриттями Франка-Кондона між основним та збудженим станами. Для неповністю симетричних режимів підсилення теж може відбуватися, але вже за рахунок В-компоненти поляризованості або розсіювання Герцберга-Теллера, якщо симетрія режиму міститься у прямому добутку симетрій двох електронних станів [47]. Резонансне підсилення найбільш ефективно у випадку π - π^* переходів [48].

Резонансна Раманівська спектроскопія широко використовується для аналізу різних хромофорних біологічних зразків, характеристик неорганічних сполук і комплексів [48], білків [49], [50], нуклеїнових кислот, пігментів [51]. Для великих молекул, таких як білки, висока селективність методу допомагає ідентифікувати режими коливань певних частин молекули, таких як одиниця гему в міоглобіні [52]. Також RRS можна використовувати для отримання високоякісних пре-резонансних Раманівських спектрів хромофорів бактеріохлорофілу в фотосинтетичних білках бактерій-пурпурових без деградації зразка [53].

Отже до Основних переваг RRS порівняно зі звичайною Раманівською спектроскопією можна віднести:

- Підвищена чутливість: Використання резонансу дозволяє значно збільшити сигнал Рамана, що поліпшує чутливість спектроскопії, особливо для слабких сигналів.

- Покращена якість спектрів: Ефект резонансу дозволяє отримати більш якісні спектри з вищим відношенням сигнал/шум.
- Підвищена специфічність: Відзначається висока специфічність аналізу завдяки спрямуванню на конкретні молекулярні переходи.
- Покращена ефективність у дослідженні хромофорних біологічних зразків таких як ферменти, білки та пігменти.

Недоліки RRS включають:

- Складність експериментальної настройки: Для досягнення ефекту резонансу потрібно точно налаштувати енергію фотонів лазера на енергетичні рівні молекул, що може виявитися складним завданням.
- Обмеження вибору лазера: Обмежена вибірка лазерних пристроїв, що може ускладнити вибір оптимальних параметрів експерименту.
- Можливість деградації зразка: Висока енергія фотонів може викликати деградацію деяких зразків.

Настунним кроком у спробах підсилити ефективність Раманівського сигналу було відкриття **Когерентного Анти-Стоксівського Раманівського розсіювання (CARS)**. На відміну від Раманівської спектроскопії, CARS використовує кілька фотонів для виклику молекулярних коливань та генерації когерентного сигналу. Це робить CARS значно потужнішим, ніж спонтанне розсіяння Рамана. Процес CARS є нелінійним оптичним процесом третього порядку та включає три лазерні промені: опромінюючий промінь (промінь накачки) з частотою ν_p , Стоксівський промінь з частотою ν_s та промінь-зонд з частотою ν_{pr} .

Сам ефект був відкритий П. Д. Мейкером та Р. В. Терхуном, дослідниками з Наукової лабораторії компанії Ford Motor, які опублікували статтю «Дослідження оптичних ефектів внаслідок індукованої поляризації третього порядку напруженості електричного поля» у 1965 році [54]. Вчені опромінювали свій зразок рубіновим лазером з частотою ν_0 , а потім

використовували Раманівський змішувач (пристрій, який використовується для створення нового світлового променя зі зміщеною частотою відносно початкового променя) для отримання другого променя з частотою $\nu_0 - \nu_1$. Потім вони направляли два промені на зразок одночасно. Коли імпульси обох променів співпадали в просторі та часі, дослідники з компанії Ford спостерігали сигнал на частоті $\nu_0 + \nu_1$, який є зсувом CARS в синю сторону. Вони також продемонстрували, що сигнал значно зростає, коли різниця частот ν_1 між падаючими променями відповідає частоті Рамана зразка ν_{vib} . Мейкер та Терхун назвали свою техніку просто "експерименти зі змішування трьох хвиль". Назву "когерентна анти-Стоксова Раманова спектроскопія" було надано майже через десять років вченими з Стенфордського університету в 1974 році [55].

Процес CARS можна пояснити фізично, використовуючи класичну модель осцилятора або квантово-механічну модель, яка враховує енергетичні рівні молекули. З класичної точки зору ми знову можемо промодельовати Раман активну коливальну систему як (гаснучий) гармонічний осцилятор з характерною частотою ν_{vib} . У випадку ефекту CARS цей осцилятор збуджується не однією оптичною хвилею, а різницевою частотою ($\nu_p - \nu_s$) між променями накачування та Стокса. Осцилятор Рамана чутливий до різницевої частоти двох оптичних хвиль. Коли різницева частота $\nu_p - \nu_s$ наближається до ν_{vib} , осцилятор дуже ефективно збуджується. На молекулярному рівні це означає, що електронна оболонка, що оточує хімічний зв'язок, енергійно коливається з частотою $\nu_p - \nu_s$. Ці рухи електронів змінюють оптичні властивості зразка, тобто спостерігається періодична модуляція коефіцієнта заломлення матеріалу. Цю періодичну модуляцію можна досліджувати за допомогою третього лазерного променя, який є променем-зондом (probe). Коли промінь-зонд проходить через періодично змінне середовище, він отримує ту саму модуляцію. Частина променя-зонда, що мав частоту ν_{pr} ,

тепер модифікується до $\nu_{pr} + \nu_p - \nu_s$, що є спостережуваним анти-Стоксівським випромінюванням.

Хоча цей класичний підхід є інтуїтивно зрозумілим, він не враховує квантово-механічні рівні енергії молекули. З квантово-механічної точки зору, процес CARS можна зрозуміти наступним чином. Спочатку наша молекула перебуває у основному стані, найнижчому енергетичному стані молекули. Промінь накачки збуджує молекулу до віртуального стану. Віртуальний стан не є власним станом молекули і не може бути зайнятим, але він дозволяє переходити між іншими реальними незайнятими станами. Якщо одночасно відбувається опромінення Стоксівським промінем, то віртуальний стан може бути використаний як миттєвий шлюз до власного коливального стану молекули. Спільна дія променя накачки та Стоксівського ефективно установила зв'язок між основним станом та станом коливального збудження молекули. Тепер молекула перебуває в двох станах одночасно: вона перебуває у спільній суперпозиції станів. Ця узгодженість між станами може бути досліджена тестовим променем, який знов переводить систему до віртуального стану. Знову ж таки, молекула не може залишатися у віртуальному стані і миттєво повертається до основного стану, випромінюючи фотон із частотою анти-Стокса. Тепер молекула не знаходиться у суперпозиції, оскільки знову перебуває в одному, основному стані. У квантово-механічній моделі в процесі CARS не відбувається переходу енергії в молекулу. Замість цього молекула діє як середовище для перетворення частот трьох падаючих хвиль у сигнал CARS (параметричний процес) [56].

З урахуванням вище сказаного можна виділити ряд переваг CARS методу:

- CARS використовує два імпульсних лазери, що дозволяє отримати вищу силу сигналу порівняно з Раманівською спектроскопією, яка використовує один постійний лазер.
- Використання кількох лазерів дозволяє зменшити потужність кожного з них, зменшуючи руйнівний вплив на чутливі зразки.
- Сигнал CARS виявляється на синій частині спектра, що не містить флуоресценції, що в певних дослідженнях є суттєвою перевагою над звичайними методиками.
- Раман покладається на спонтанний перехід, тоді як CARS використовує стимульований когерентний перехід.
- Сигнал CARS забезпечує підвищену чутливість до основного компонента досліджуваної молекули, що робить його особливо ефективним для виявлення низьких концентрацій.

У той же час метод має ряд обмежень, що робить його скоріше спеціалізованим інструментом для певних використань, ніж загальноприйнятою технологією:

- CARS включає більш складну установку з вимогою як мінімум двох імпульсних лазерів, що робить його технічно складнішим та потенційно витратнішим.
- Нерезонансний фон у сигналі CARS може ускладнити аналіз даних, вимагаючи обережного розгляду та відмежування резонансних і нерезонансних внесків.

Тим не менш, на сьогодні цей метод активно використовується для таких досліджень як вивчення молекулярних зв'язків в різних біологічних системах, наприклад коливань розтягування C–H, що присутні в ліпідному подвійному шарі клітинних мембран [37],[57], коливання P–O у хромосомах [58]–[60] і нещодавно візуалізації живих тканин [61]. Крім того, нові розробки в спектроскопії електронного резонансу CARS (ERE-CARS)

проклали шлях для виявлення другорядних сполук, таких як NO [62], C₂H₂ [63].

1.5. Поверхнево-підсилена спектроскопія

Хоча ІЧ та Раманівські спектроскопії схожі в тому, що обидві техніки надають інформацію про коливальні частоти, вони мають свої відмінності, унікальні переваги та недоліки. Розглянемо ці особливості ближче.

1. Головна різниця між ІЧ та Раманівською спектроскопіями полягає в їх правилах відбору. Існують коливання, які активні тільки у Раманівській спектроскопії або тільки у ІЧ. Це пов'язано із симетрією та складом молекули. Як вже було описано у попередніх розділах, коливання є ІЧ-активним, якщо під час вібрації змінюється дипольний момент, і Раман-активною, якщо під час вібрації змінюється поляризованість. Типовим прикладом є аналіз молекул, що мають центр симетрії, для яких виконується правило взаємного виключення. Тобто, якщо молекула має центр симетрії, то коливання, що є активними в Раман спектроскопії будуть не активними у ІЧ спектроскопії і навпаки. Загалом, коливання може бути активним у ІЧ, активним у Рамані, або активним у обох методах. Однак абсолютно симетричні коливання можуть бути активними лише у Раман спектроскопії.
2. Деякі коливання природно слабкі у ІЧ, але сильно виражені у Раманівських спектрах. Наприклад, коливання розтягу C≡C, C=C, P=S, S—S та C—S. Загалом, коливання сильні у Рамані, якщо зв'язок є ковалентним, і сильні у ІЧ, якщо зв'язок є йонним (O—H, N—H). Це пов'язано з тим, що при ковалентному зв'язку електрони спільно належать парі атомів і тому зміна поляризованості відбувається сильніше ніж зміна дипольного моменту. У той же час йонні зв'язки виникають між атомами з різною електроотримуваністю. При коливаннях у йонних зв'язках відбуваються зміщення великого аніона

та малого катіона, що призводить до сильнішої зміни дипольного моменту. Співвідношення відносних інтенсивностей розтягуючих коливань $C\equiv C$, $C=C$ та $C—C$ у Раманівських спектрах становить близько 3:2:1. В той же час коливання згину загалом менш виражені у Раманівських спектрах порівняно з розтягуючими вібраціями.

3. Зважаючи на те, що вода слабо розсіює Раманівське випромінювання, Раманівські спектри зразків у водних розчинах можна отримати без значних спотворень від водних коливань. Отже, Раманівська спектроскопія є ідеальним методом для аналізу біологічних сполук у водних розчинах. У порівнянні з цим, ІЧ-спектроскопія має недолік у вигляді значного впливу поглинальних смуг води.
4. Спектри Рамана для гігроскопічних (таких, що сильно адсорбують чи виділяють вологу) та/або чутливих до повітря речовин можна отримати, помістивши зразок у запаяну скляну трубку. У ІЧ-спектроскопії це неможливо через поглинання скляною трубкою ІЧ-випромінювання.
5. У Раман спектроскопії область від 4000 до 50 см^{-1} можна охопити одним вимірюванням. На відміну від цього, для охоплення тієї ж самої області в ІЧ-спектроскопії необхідно змінювати ґратки, півдзеркала, фільтри та детектори.

До недоліків Раман спектроскопії відносять наступне:

1. Для спостереження слабого розсіювання Рамана потрібно лазерне джерело, що може призвести до локального нагрівання та/або фотодекомпозиції, особливо в дослідях з використанням RRS, коли частоту лазера спеціально налаштовують на поглинання молекули.
2. Деякі сполуки флуоресцують під впливом лазерного променя.
3. Зазвичай спектри обертальних та обертально-розтягувальних коливань з високим розширенням складніше отримати у спектроскопії Рамана, ніж в ІЧ-спектроскопії. Це пов'язано з тим, що спектри Рамана

спостерігаються у видимій та УФ-області, де важко досягти високої роздільної здатності.

4. Сучасна система для Раман спектроскопії коштує значно більше, ніж звичайний Фур'є-трансформаційний ІЧ-спектрофотометр, хоча, останнім часом і з'явилися менш коштовні версії, які компактні та переносні, і підходять для виробничих застосувань.

1.6. Механізми підсилення оптичних спектрів

У зв'язку з тим, що як було зазначено у попередніх розділах, Раманівське розсіювання відбувається з досить не значною імовірністю, відкриття ефекту підсилення інтенсивності Раманівського сигналу в історії науки і досліджень було значущою подією, яка розкрила широкий спектр можливостей для аналізу молекулярних структур та взаємодій на нанорівні. В середині 1970-х років Мартін Флейшман, Патрік Гендра та Джеймс Маккіллан із Саутгемптонського університету спостерігали цей ефект вперше на молекулі піридину, адсорбованій на срібній поверхні, якій було надано шорсткої структури електрохімічним способом [64]. Перші спостереження включали в себе підсилення інтенсивності раманівського розсіяння в понад 4000 разів, що порушувало традиційні уявлення та відкривало нові можливості для аналітичної хімії.

Незабаром, у 1977 році, дві незалежні групи дослідників розпочали докладні дослідження цього феномену і прийшли до висновку, що збільшення концентрації розсіювачів не може пояснити величезне підсилення сигналу. Кожна з цих груп запропонувала свій механізм підсилення, які й досі вивчаються та розглядаються при поясненні цього ефекту. Один із запропонованих механізмів включає електромагнітне підсилення, представлене Жанмером та Ван Дойне [65], тоді як інший використовує механізм переносу заряду, як запропоновано Альбрехтом та Крейтоном [66].

Згодом, на основі результатів, отриманих за допомогою поверхнево-підсиленої Раманівської спектроскопії, стало відомо, що молекули, які розташовані на або поблизу шорстких металевих поверхонь, демонструють збільшену здатність до поглинання квантів світла, включаючи інфрачервоний діапазон. Спочатку це явище було виявлене групою Хартштейна та інших дослідників [67], які використовували срібні шари товщиною менше 6 нм на кремнієвому кристалі з порушенням повним внутрішнім відбиттям (ATR) для дослідження ароматичних карбоксильних кислот. Подальші дослідження, проведені з використанням германію і селеніду цинку, головним чином на однопроменевих кристалах ATR в конфігурації Кречмана/Отто [68], розширили область застосування цього ефекту підсилення сигналу в області інфрачервоного випромінювання. Ці роботи стала початком розвитку підсиленої поверхнею ІЧ спектроскопії. Але вони пройшла майже непомітно, оскільки в цей час основна увага спектроскопістів була спрямована на вивчення ефекту SERS, що давав за теоретичними розрахунками фактор підсилення близько 10^6 разів. Лише наприкінці XX століття дослідники знову повернулися до ефекту підсилення інфрачервоного поглинання, частково завдяки активному дослідженню біологічних об'єктів. В 1991 році цей ефект був названий SEIRA японськими вченими Осавою та Ікедою [69], які внесли суттєвий доробок в дослідження цієї проблеми. Підсилення поглинання світла на поверхні було також виявлене в конфігурації для інфрачервоного пропускання [70] та зовнішньому відбитті інфрачервоного випромінювання [71]. Трохи згодом було показано, що один і той же зразок може бути підготовлений для отримання спектрів SERS та SEIRA [72], відзначаючи експериментально, що ці два явища є різними аспектами одного фізичного явища, і підкреслюючи модель поверхневого підсилення в якості спільного фундаменту для FTIR і Раман-спектроскопії.

1.6.1 SERS ефект та механізми підсилення

Для початку важливо зазначити, що SERS ефект може бути розглянутий з позицій як електромагнітного, так і хімічного підсилення, при цьому основну і визначальну роль гратиме саме перший компонент. Електромагнітне підсилення виникає через збудження колективних коливань провідних електронів у металевих наночастинках, відомих як поверхневі плазмони (Рис. 1.6) [73]. Збудження поверхневих плазмонів призводить до підсилення локального електричного поля, яке відчуває молекула, що адсорбована на поверхні наночастинки. Хоча зростання локального електричного поля може здаватися невеликим, підсилення інтенсивності розсіяного світла залежить від нього в 4 ступені, що призводить до значного ефекту SERS. Тим не менш, ці підсилення дуже локалізовані та швидко зникають при збільшенні відстані між аналітом та металевими частинками, що робить SERS дуже поверхнево-чутливою технікою [74].

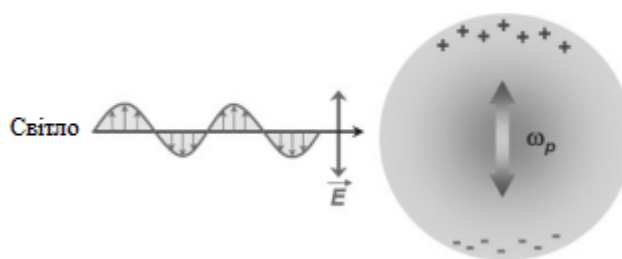


Рисунок 1.6. Схематичне зображення плазмонних коливань металевої наносфери. Взаємодія електромагнітної хвилі з металом змушує вільні електрони когерентно коливатися на плазмонній частоті (ω_p) на відміну від нерухомої решітки позитивних іонів.

Хімічний ефект - це ще один незалежний механізм, який збільшує область розсіяння Рамана для аналіта, що прикріплений до підсилюючої поверхні [75]. Підґрунтям для передбачення цього вторинного, незалежного та відносно слабшого ефекту підсилення є залежність підсилення від хімічної природи молекули або структури аналіта. У той час як електромагнітне підсилення є хімічно неселективним механізмом, різниця в підсиленні може

перевищувати два порядки величини між, наприклад, молекулами CO і N₂, що може бути пояснено виключно хімічним механізмом підсилення [1]. Електронні стани молекули аналіта зсовуються або розширюються внаслідок взаємодії з підкладкою або виникнення нових електронних станів, що призводить до додаткового підсилення, яке часто називається хімічним підсиленням. Хімічне підсилення виникає за двома різними механізмами. Перший - це нерезонансний хімічний ефект: коли енергія молекулярних орбіталей віддалена від Фермі-рівня металу. У цьому випадку нові електронні стани не утворюються, але електронна та геометрична структура молекули змінюються, змінюючи Раманівські зсуви та інтенсивність коливальних режимів. Другий механізм - це хімічний резонансний ефект переносу заряду: близькість металу та молекул аналіта, що прикріплені до поверхні, призводить до електронного зв'язку за допомогою механізму перенесення заряду, що в свою чергу підсилює розсіяння Рамана через резонансні проміжні стани [76]. Крім того, хімічний ефект також може виникати через тимчасовий перенос електронів між молекулою та металом, так званий "тимчасовий" перенос заряду [77]. Одними з найбільш часто обговорюваних матеріалів, що можуть мати хімічний механізм підсилення виступають вуглецеві наноматеріали [78]–[80].

У більшості випадків і електромагнітні та хімічні механізми підсилення існують та діють одночасно, при цьому перший може надавати підсилення до 10^{12} , тоді як останній зазвичай варіюється в діапазоні від 10 до 100 [1]. Фактор підсилення 10^{12} зазвичай обраховувався теоретично та у випадку досліджень з одиночними, спеціально підібраними тестовими молекулами. Проте важливо відзначити, що в останнім часом з'явилися роботи, що показали як фактори підсилення, описані для виявлення одиночних молекул, були завищені на чотири-сім порядків величини через різні фактори [81].

Хоча існує консенсус щодо існування та природи хімічного підсилення, масштаб підсилення залишається невизначеним. Більшість класичних робіт

повідомляє, про підсилення за рахунок хімічного механізму в 10-100 разів, у той же час останні експериментальні спостереження та теоретичні оцінки вказують на можливі внески хімічного підсилення в діапазоні від 10^5 до 10^7 , тобто фактично співмірними з реально спостережним внеском від електро-механічного підсилення. [82]–[84]

Таким чином, не зважаючи на те, що існують різні фактори, які впливають на величину підсилення SERS, важливу роль відіграють характеристики металевих наноструктур, які створюють підсилене електричне поле в нанометровій близькості до аналіту. Тому варто коротко розглянути основи синтезу металевих наноструктур, призначених для експериментів SERS та вплив їх розміру, форми, складу та конфігурації на можливість та ефективність використання для експериментів з SERS.

З фізичної точки зору, метал можна розглядати як плазму електронів, що складається з поляризованих, вільних електронів (які можуть рухатися), та нерухомого позитивного іонного ядра [85]. Взаємодія електромагнітної хвилі з металом призводить до спільних коливань цих вільних електронів на плазмонній частоті (ω_p), у площині нерухомої решітки позитивних іонів (Рис. 1.7).

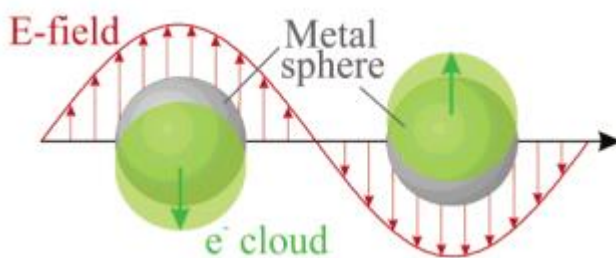


Рисунок 1.7. Схема плазмонних коливань сфери, що показує зміщення електронної хмари відносно ядер [86].

У випадку, коли електрони обмежені в скінченій системі, такій як наночастинка, де вплив поверхні переважає над об'ємним впливом, частота плазмонного резонансу змінюється порівняно з такою ж металевою

системою макроскопічного розміру. Наприклад, для сферичної металевої наночастинки в вакуумі частота плазмонного резонансу визначається як $\omega_p/\sqrt{3}$, де ω_p - частота плазмонного резонансу для металу макроскопічного розміру. Поляризація електронів у наночастинці (яка має радіус, значно менший за довжину хвилі світла) під впливом електромагнітного випромінювання призводить до створення інтенсивного електричного поля на поверхні. Це індуковане поле на поверхні наночастинки описується виразом

$$E_{\text{індуковане}} = \left\{ \frac{[\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2]}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2]} \right\} E_{\text{падаюче}}$$

, де $\varepsilon_1(\omega)$ - це комплексна діелектрична функція металевої структури, а ε_2 - відносна діелектрична проникливість навколишнього середовища [87].

Якщо електромагнітне випромінювання збуджує дипольний плазмон наночастинки і знаходиться в резонансі з ним ($\text{Re}(\varepsilon_1) = -2\varepsilon_2$), то наночастинка буде випромінювати світло з характерними параметрами, що властиві дипольному плазмону. Для трьох металів, зокрема золота (Au), срібла (Ag) і міді (Cu), умова резонансу, яка залежить від густини електронів, виконується в видимій частині електромагнітного спектра. Ця властивість є особливо важливою для практичних застосувань, оскільки дозволяє використовувати ці метали для підсилення і розсіяння світла в видимому спектрі.

Молекула, яка адсорбована до поверхні металевої наночастинки, стимулюється завдяки підсиленому полю. Збільшене електромагнітне поле призводить до збільшення розсіяного світла Рамана (E_R). Якщо оцінити не підсилене раманівське поле як $E_R = \alpha_R E_0$, де α_R - частка фотонів, що недружно розсіюються за звичайних умов, то ввівши коефіцієнт g , що відповідатиме середньому підсиленню поля на частинці та визначатиметься співвідношення між підсиленим полем та вхідним полем, отримаємо

формулу для підсиленого раманівського поля $E_{\text{SERS}} = \alpha_R g E_0$. Крім того, розсіяне світло Рамана також підсилюється схожим процесом, але з іншим множником (g') в порівнянні з вхідним світлом. Фактично середня інтенсивність SERS (I_{SERS}) буде пропорційною квадрату добутку обох внесків підсилення, тобто $I_{\text{SERS}} \propto (gg')^2$. Для низькочастотних режимів Рамана, g та g' , для вхідного та розсіяного світла можна вважати приблизно рівними. Ця особливість призводить до того, що інтенсивність SERS пропорційна четвертій ступені зростання електромагнітного поля, спричиненого наноструктурою. Таким чином, навіть незначне підсилення електромагнітного поля призводить до гігантського збільшення поперечного перерізу SERS [88].

Хоча наявність окремих наночастинок призводить до посилення електромагнітного поля на поверхні, на сьогодні досить мало статей повідомляють про досягнення суттєвого SERS ефекту на одиночних структурах. Навпаки, електромагнітна взаємодія між металевими наноструктурами значно збільшує інтенсивність SERS [88]–[90]. Фактично, майже всі популярні SERS-активні системи складаються з взаємодіючих металевих наночастинок, розташованих в непосредній близькості одна до одної. Така агрегована структура має високу концентрацію так званих "гарячих точок" з великим локальним підсиленням електромагнітного поля між наночастинками для певного напрямку поляризації (ефект зв'язку, демонстрація природи ефекту показана на Рисунку 1.8). Підсилення SERS взаємодіючих металевих наночастинок перевищує підсилення ізольованих наночастинок майже на п'ять-шість порядків величини [91]. Фізична причина такого величезного підсилення для агрегованих наночастинок із вузькими міжчастинковими зазорами може бути пояснена за допомогою простої електростатичної концепції. Коли дві наночастинки знаходяться на невеликій, але певній відстані одна від одної, падаюче електромагнітне поле (з напрямом електричного поля вздовж осі

наночастинки) викликає поляризацію цих наночастинок і створює поверхневі плазмони в обох наночастинках. При наближенні, плазмони обох наночастинок починають взаємодіяти один з одним, і молекула аналіту, яка розташована в міжчастинковому зазорі, піддається великому конденсаторному полю, яке виникає від різниці зарядів, розташованих на невеликій відстані один від одного. Ця взаємодія між плазмонами на межі наночастинок має величезне значення для інтенсивного підсилення сигналу SERS від молекул, що адсорбовані на межах наночастинок, і надає можливість виявлення окремих молекул [92]–[95].

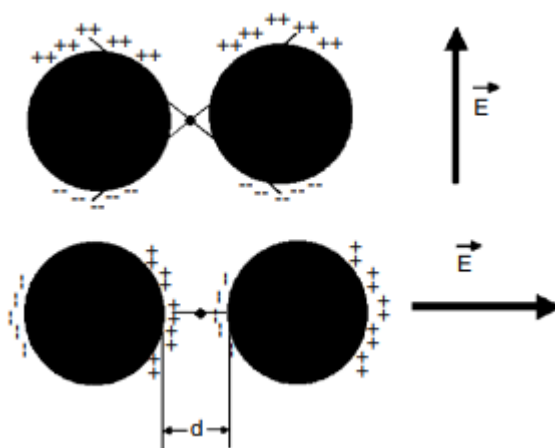


Рисунок 1.8. Схематичне зображення причини, чому світло, поляризоване вектором E вздовж міжчастинкової вісі, призводить до великого підсилення в зазорі між двома наночастинок. Для світла, поляризованого вздовж міжчастинкової вісі, близькість зарядів (індукованих оптичними полями) до молекули може бути зроблена доволі малою, тому поле, відчуте молекулою, відповідно велике, коли наночастинки зближуються. Цей ефект не проявляється для світла, поляризованого перпендикулярно до міжчастинкової вісі, як видно з верхньої частини рисунку [96].

Хорошу теоретичну оцінку цього ефекту можна знайти у роботі [97], де автори використали моделювання методом скінченних елементів (FEM) у програмі COMSOL MultiPhysics (Версія 5.0), щоб обчислити залежність підсилення поля в одиночній частинці та конфігурації димера. На вхід подавався гауссівський пучок вхідного світла, розв'язувалися рівняння Максвелла для розсіяного поля. Для візуалізації локалізованого поверхневого

плазмонного резонансу обчислювалася норма електричного поля. Було показано, що у димері в просторі між частинками утворюється гаряча точка, а норма електричного поля в 15 разів сильніша за потужність падаючого випромінювання. Без димера найсильніша ділянка на поверхні частинки лише в 3,5 рази сильніша (рис.1.9). Маючи на увазі, що коефіцієнт підсилення SERS має залежність від поля у четвертій степені, таке підсилення є дуже великим.

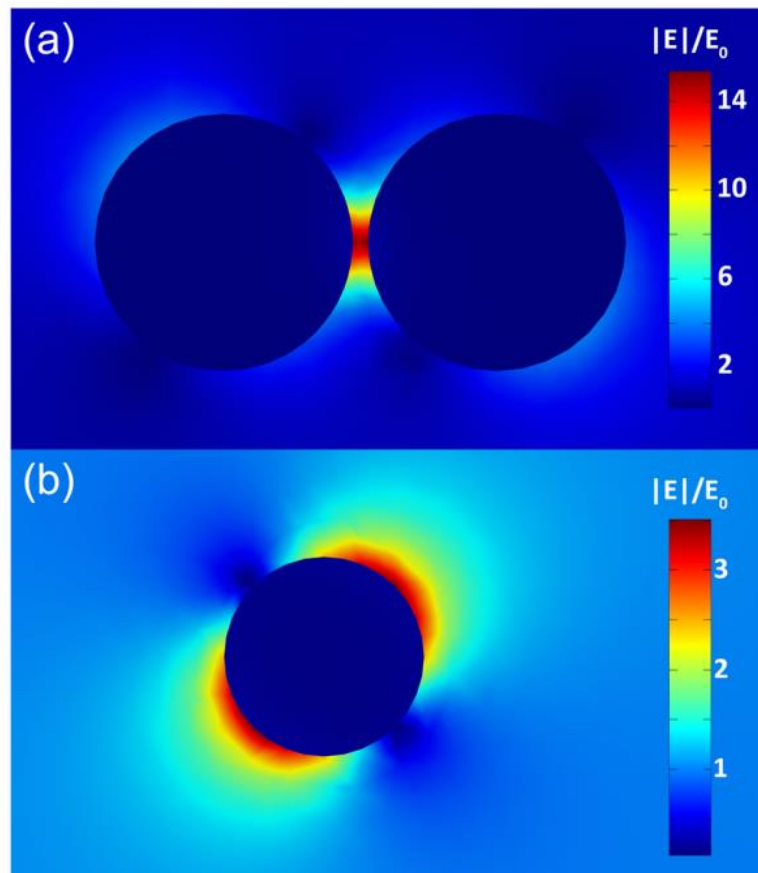


Рисунок 1.9. Візуалізація локалізованого поверхневого плазмонного резонансу для димеру наночастинок срібла розміром 50 нм із проміжком 2 нм і (b) ізольованою частинкою розміром 50 нм. Норма електричного поля зображена на площині $z = 0$, що дає поперечний переріз через середину наночастинок. Падаюче збудження — гаусівський промінь з довжиною хвилі 633 нм, діаметром перетяжки променя 3 мкм і $E_0 = 1$ В/м [97].

Крім того, варто враховувати, що взаємодія плазмонів у агрегатах металевих наночастинок не лише призводить до збільшення поляризації та створення великого підсилення, але також спричиняє червоний зсув

плазмонних резонансів порівняно з індивідуальними наночастинками [98], [99].

1.6.1.1. Вплив розміру наночастинки на ефект SERS

Отже, плазмонний резонанс, підсилення електромагнітного поля та, як наслідок, підсилення SERS суттєво залежать від розміру, розподілу, стану поверхні, оточуючого середовища, форми та природи металевих наноструктур. Плазмонні наноструктури, відповідальні за ефект SERS, повинні бути значно меншими за довжину хвилі викликаючого електромагнітного випромінювання. З цього виливає, що SERS-активні системи виявляють свої властивості в діапазоні від 5 до 100 нм, у той же час найсильніший ефект SERS зазвичай спостерігається для наночастинок розміром від 20 до 70 нм (але це сильно залежить від форми, матеріалу, середовища та довжини хвилі збуджуючого випромінювання) [100], [101]. З іншого боку, розмір наночастинки не повинні бути надто малими (меншими за 5 нм), оскільки в такому разі електронне розсіювання на поверхні стає визначальним фактором, що призводить до зменшення електропровідності, що, в свою чергу, призводить до низької поляризованості частинки, а отже, до зниження якості плазмонного резонансу та підсилення SERS.

Резонансні частоти плазмонів для наночастинок також залежать від їхнього розміру (з деяким зсувом, спричиненим змінним середовищем). На сьогодні, для найбільш типових наночастинок Au і Ag є велика база досліджень з добре структурованими даними залежностей між розміром наночастинки та її плазмонною частотою [102]–[104]. У роботі [100] автори встановили значущу залежність розміру частинок від характеристик плазмонного резонансу та показали існування критичного розміру частинок у розчині, поза якими взаємодія між частинками стає активною і відповідальною за ефект SERS. Зокрема було встановлено, що при використанні He-Ne лазера, оптимальний розмір золотої наночастинки для

збудження SERS ефекту лежав у діапазоні 40-90нм при довжині хвилі максимальної інтенсивності поглинання в діапазоні 540-560нм (рис. 1.10).

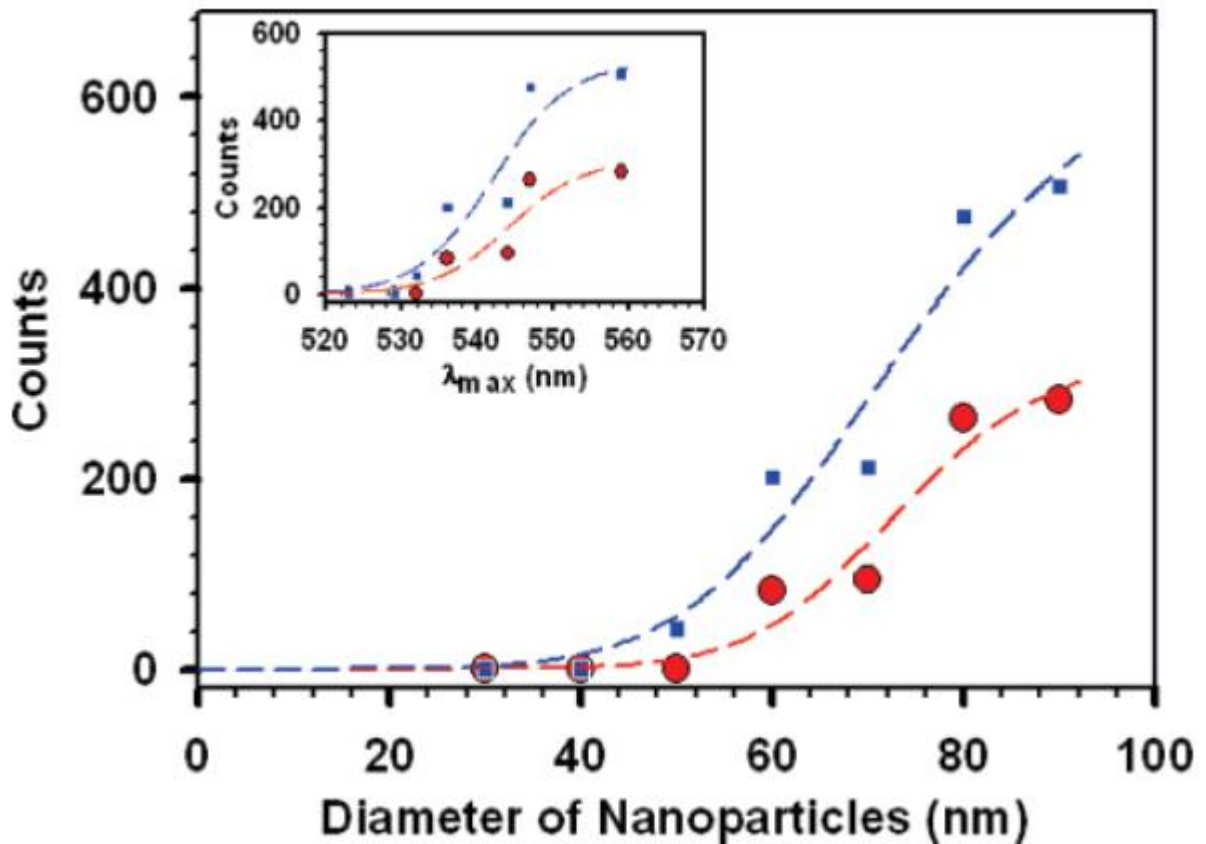


Рисунок 1.10. Графіки інтенсивності SERS (від смуг 1078 см^{-1} (зафарбовані кружечки) і 1594 см^{-1} (зафарбовані квадрати) $\nu(\text{CC})$ коливань 4-меркаптобензойної кислоти) від розміру частинок і від довжини хвилі максимальної інтенсивності поглинання λ_{max} (вставка) (кількість за секунду) [100].

Подібних результатів досягли і в іншій роботі [97], але вже для наночастинок срібла. Тут автори звернули увагу не лише на розмір частинок, а і на залежність від концентрації, а як наслідок і відстані між частинками. Зокрема була підтверджена ідея немонотонного підсилення ефекту SERS зі збільшенням розміру наночастинок. Найбільш ефективними виявилися нанчастинки срібла з розмірами 65нм та з меншою відстанню між частинками на підкладці (рис. 1.11)

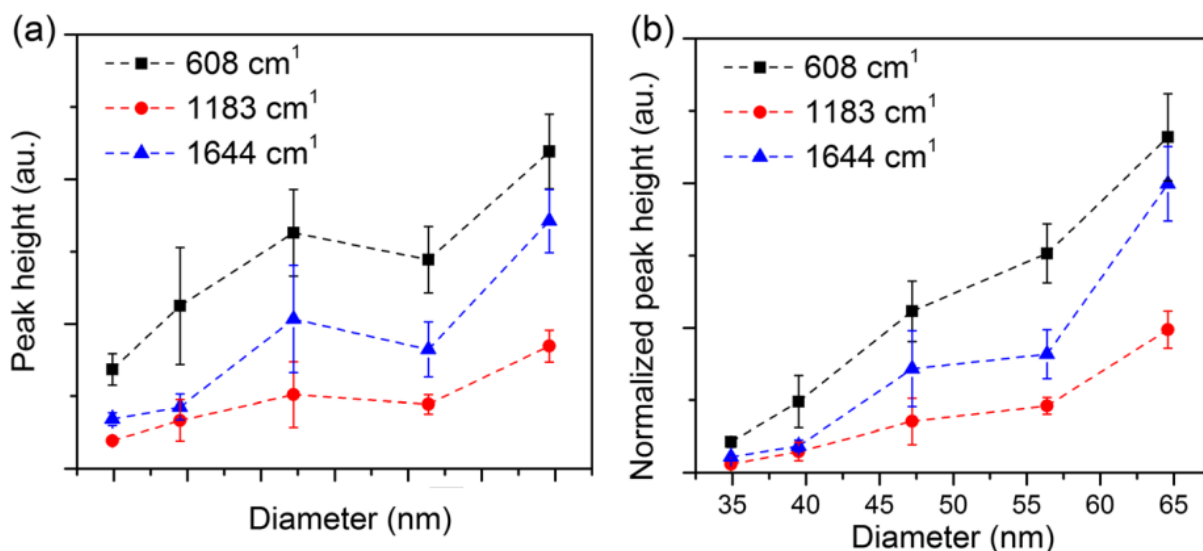


Рисунок 1.11. Залежність інтенсивності вибраних піків Рамана (тестова молекула R6G, He-Ne лазер) від діаметра частинок (а) без будь-яких маніпуляцій та (б), нормалізованих для поверхневої щільності NP. Висота піків базується на середньому значенні трьох отриманих даних у різних місцях на підкладці, зі смужками похибок, які вказують на стандартне відхилення [97].

1.6.1.2. Вплив форми та морфології наночастинки на ефект SERS

Іншим надважливим фактором, що впливає на ефективність ефекту SERS є форма наночастинок. Зокрема у роботі [105] досліджувався вплив форми та морфології срібних наносфер, трикутних нанопластин, гексагональних нанопластин і квазісферичних наночастинок на ефективність SERS. Дослідники, встановили, що використання наночастинок трикутної форми є найбільш ефективним. Трохи гірший результат давали сфери з дефектами, за ними йшли гексагональні структури, а найслабше підсилення було отримано для сферичних наночастинок. У роботі показано, що перехід від класичних сферичних частинок до нанотрикутників дає покращення сигналу аж до 8 разів для певних молекулярних груп тестового барвника метиленового синього. Інший аналіз впливу форми на підсилюючий ефект від золотих наночастинок можна знайти у роботі [106], де автори проаналізували наносфери, нанодрти, нанострижні та трикутні нанопризми. У цьому дослідженні знов найкращі результати показали нанопризми, а

найгірші – сферичні частинки, нанострижні ж і нанодроти дали середній між ними коефіцієнт підсилення з невеликою перевагою у нанострижнів. З цього можна зробити висновок, що наявність гострих країв має суттєвий позитивний вплив на потенційне застосування наночастинок визначеної форми. З іншого боку, цим експериментально отриманим даним можна знайти і просте теоретичне пояснення: загальновідомо, що коли сферичну наночастинку виготовляють у вигляді витягнутих структур, їх плазмонні резонанси розщеплюються на дві складові: поздовжні (з низькою частотою) та поперечні (з високою частотою). У випадку нанопризм через їх анізотропну форму спостерігається чотири різні види плазмонних резонансів: дипольний та квадрупольний у площині, та поза площиною. У випадку наночастинок з гострими кутами та гранями, такими як нанопризми та нанокуби, спостерігається додаткове підсилення сигналу завдяки оптичному «антенному ефекту» [107][108]. Можливість налаштовувати плазмонні резонанси у сферичних наночастинках обмежена зміною їх діаметра, але введення анізотропії в форму частинок надає нам можливість більш цікавого та комплексного контролю. Це, зокрема, дозволяє розширити діапазон довжин хвиль від видимого світла до середнього інфрачервоного випромінювання шляхом зміни відношення сторін наночастинок [86]. Таким, у випадку гібридних композитів спроби покращити SERS ефективність передбачали використання інженерії морфології частинок для налаштування анізотропії частинок разом із плазмонними властивостями та створенням внутрішніх електромагнітних "гарячих точок".

Коротко розглянемо типові наночастинки різних форм, що використовуються у поверхнево-підсиленій спектроскопії.

1. Нанострижні з благородних металів

Наноструктури у формі подовжених частинок, такі як нанострижні (нанциліндри, англ.. nanorods), відрізняються тим, що один з їх розмірів

значно більший за інші два. Такі частинки мають дві смуги плазмонного резонансу: перша - це поздовжній режим, який паралельний до довгої вісі циліндра, тоді як другий - це поперечний режим, перпендикулярний до довгої вісі циліндра [109]. Поздовжня і попередня моди мають різну інтенсивність та ступінь залежності від співвідношення сторін, таким чином при контролі відношення сторін наноциліндрів можна налаштовувати плазмонний резонанс у видимому та ультрафіолетовому діапазоні спектра [110]. Теоретичні обчислення та експерименти показали інтенсивне електромагнітне поле навколо наностовбурів, викликане плазмонними режимами [111], [112]. В обчисленнях результати показують високе підсилення електромагнітного поля у наконечниках наностовбурів (гарячих точках) при поздовжньому збудженні, тоді як посилення є помірним на бічних сторонах та для поперечного збудження. Розмір відношення сторін NR також впливає на SERS ефективність наноциліндрів: використовуючи барвник кристалічний фіолет в якості тестової молекули, було показано, що фактор підсилення збільшується зі зростанням різниці співвідношення сторін, що довело можливість налаштування плазмонного резонансу та підсилення поля за допомогою варіювання співвідношення цих параметрів наноциліндра [113]. Враховуючи геометричну простоту моделі нанчастинок цього типу, зрозуміло що подібні структури є досить широко розповсюдженими у сфері підсилення сигналів у коливальній спектроскопії. Крім того, наноциліндри мають великий потенціал для додаткової поверхневої модифікації, як по своїй довгій стороні так і на кінцях. Зокрема останнім часом активно вивчають нанострижні з можливістю регулювання шорсткості поверхні. Під час синтезу використовують заздалегідь підготовані нанострижні на яких нарощують та витравлюють додаткові нерівності. Було показано, що поглинання видимого світла наностержнями значно покращується завдяки плазмонному зв'язку між нанострижнями та структурами, що виникають на модифікованій поверхні, завдяки чому нанострижні мають сильне поглинання у широкому спектрі. Чисельне моделювання демонструє, що

поверхневомодифіковані нанострижні мають велику кількість гарячих точок, що охоплюють всю поверхню, що виникає внаслідок плазмонного зв'язку між частинками поверхні, гострими кінчиками та нерівними ділянками. Завдяки цим характеристикам, такі структури мають високу можливість налаштування та підсилення SERS сигналів [114].

2. Нанотрикутники

Трохи більш ефективними та популярними для SERS спектроскопії виявилися так звані нанотрикутники [106]. Загалом це підклас наночастинок, що в англійській літературі зветься нанопластинками (nanoplates). Термін "нанопластинки" вказує на наночастинок, в яких одна з трьох розмірностей набагато менше за інші дві, і в конкретному випадку, коли основа є трикутною, такі наночастинок називають "нанотрикутниками". Ідея використання наночастинок такої форми цілком зрозуміла та впливає із їх морфології: їх гострі кути та чіткі краї дозволяють обмежувати електромагнітні поля, що призводить до значного підсилення. Карти польової інтенсивності електромагнітного поля показують сильне підсилення електромагнітного поля біля гострих кутів нанотрикутника, що відповідає дипольному режиму. Детальний аналіз розподілу поверхневих плазмонів у подібних структурах можна знайти у статті [115]. Оскільки у випадку відповідності довжини хвилі лазерного збудження плазмонному резонансу наночастинок, сигнал SERS виявляється приблизно на два порядки сильніше, ніж у випадку, коли довжина хвилі лазерного збудження віддалена від неї [116], можливість тонкої настройки поверхневого плазмону за рахунок варіювання розмірів трикутника та гостроти його кутів є дуже перспективною та цікавою [117]–[119].

3. Нанозірки

Одними з найефективніших та найбільш обговорюваних сьогодні підсилюючих наночастинок залишаються так звані нанозірки. Ці структури -

це частки за формою, схожою на зірку, що складаються з центрального сферичного ядра, з якого виходять радіальні, гострі виступи. Останнім часом вони викликали значний інтерес завдяки своїм характеристикам, таким як порівняна легкість синтезу для великосерійного виробництва, велике співвідношення поверхня-об'єм, що покращує ефективність адсорбції тестової молекули, а головне, завдяки своїм унікальним оптичним та плазмонним властивостям [120]–[122].

Так само, як і у випадку нанострижнів, резонанс плазмонів у нанозірках можна налаштовувати шляхом зміни відношення сторін та гостроти виступів. Що стосується впливу конкретних морфологічних деталей, було виявлено, що кут нахилу та округлість кінчика мають велике значення для впливу на енергію поверхневого плазмону системи. Тим не менш, варто відмітити, що вплив морфології на підсилюючий ефект певний час був дискусійним питанням. Скажімо у більш ранній роботі [123], при досліджуванні впливу розмірів нанозірок на їх підсилюючі властивості, було визначено, що оптимальний розмір наночастинки - 50-60 нм. При цьому суттєвих змін коефіцієнту підсилення при варіації розміру від 45 до 116 нм помічено все ж не було. Тим не менш у більш сучасних роботах [124] було виявлено, що змінивши розмір і довжину шипів нанозірки, можна досягти суттєвих змін у інтенсивності SERS сигналу. Незважаючи на суперечки щодо кореляції між морфологією AuNSs та активністю SERS, їхні власні оптичні властивості, такі як сильне підсилення ближнього поля та налаштовуваність плазмонного резонансу, роблять їх дуже перспективними для подальших досліджень.

1.6.1.3. Вплив відстані між підсилюючою поверхнею та досліджуваною молекулою на ефект SERS

Іншим важливим аспектом SERS ефекту є розуміння впливу відстані між аналітом і металевою поверхнею, а також взаємного розташування суміжних металевих наноструктур на підсилення сигналу.

Отже, коли мова йде про хімічний механізм підсилення, зрозуміло, що він є ефектом SERS короткого діапазону, який вимагає, щоб адсорбат хемосорбувався безпосередньо на поверхні. З практичної точки зору, існують певні експерименти, що включають поверхнево іммобілізовані біологічні молекули, де прямому контакту між цікавим адсорбатом і поверхнею необхідно запобігти, щоб експеримент був успішним [125]. Проте, коли мова йде про електромагнітний механізм, потрібно враховувати певні особливості. У зв'язку з тим, що плазмонний ефект стрімко затухає зі збільшенням відстані від осцилятора до підсилюючої поверхні, таку ж залежність демонструватиме і коефіцієнт підсилення SERS. Теоретично передбачено залежність підсилення від відстані, яка має вигляд:

$$\frac{I}{I_0} = \left(1 + \frac{r}{a}\right)^{-10},$$

де "a" - середній розмір функціонального елемента, який підсилює поле, а "r" - відстань між аналітом і металевою поверхнею [126]. Проте важливо розуміти, що цей ефект залежить від точних геометричних характеристик (наприклад, форми і взаємного розташування) наноструктур, що відповідають за підсилення. Найбільш точний експеримент, покликаний оцінити вплив відстані від аналіти до підсилюючої поверхні було проведено з використанням методу атомно-силового осадження, що дозволило покрити срібну підкладку Al_2O_3 спейсером, з контрольованої зміною товщини з кроком в пару нанометрів та роздільною здатністю в 0.1 нм [127]. Зокрема було показано, що при збільшенні відстані між підсилюючою підкладкою та тестовою молекулою піридину на 2.8 нм, коефіцієнт підсилення сигналу зменшився на порядок (рис. 1.12).

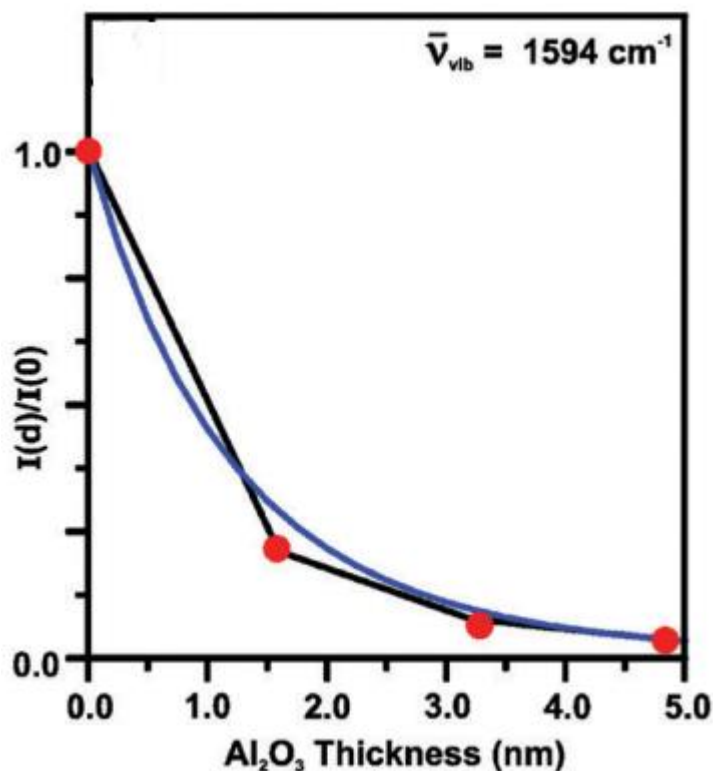


Рисунок 1.12. Діаграма інтенсивності SERS для смуги 1594 cm^{-1} піридину, адсорбованого на срібній плівці, покритій оксидом алюмінію (0,0 нм, 1,6 нм, 3,2 нм, 4,8 нм) як функції товщини спейсера. Суцільна крива лінія - підгонка цих даних теорії.

Як видно з рисунка 1.12, суттєвий спад інтенсивності відбувається навіть при незначній зміні відстані. Також привертає увагу робота, у якій дослідження впливу відстані на ефект SERS було проведено з використання комбінації методів скануючої зондової мікроскопії та Раманівської спектроскопії (tip-enhanced Raman spectroscopy) [128]. У цьому випадку дослідники поступово збільшували відстань від металевої наноструктури (наконечника зонду) до аналізу. Аналогічно до роботи [127], спостерігалось різке падіння інтенсивності протягом перших 20 нм (інтенсивність сигналу впала до однієї соті від початкової інтенсивності). З подальшим збільшенням відстані, інтенсивність показала лінійне падіння в подвійному логарифмічному масштабі. Важливо підкреслити, що тенденція зниження рівня сигналу SERS від відстані в різних дослідженнях виявилася

універсальною незалежно від розміру частинок, форми, типу металу та середньої діелектричної проникності [129]–[133].

1.6.2 SEIRA ефект та механізми підсилення

В наш час Інфрачервона спектроскопія, завдяки своїй доступності та поширеності, займає все більш важливу роль у сфері аналізу матеріалів шляхом дослідження атомних коливань широкого спектра молекул та сполук [134]–[138]. Однак через те, що довжина хвилі середнього ІЧ-діапазону (від 4 до 25 мкм) приблизно на три порядки перевищує типовий розмір молекул (≈ 10 нм), переріз взаємодії світло-молекула стає надзвичайно малим [139]. Низький переїз ІЧ поглинання призводить до низької чутливості та поганого співвідношення сигнал/шум або сигнал/фон, що в свою чергу серйозно обмежує обсяг застосувань, заснованих на виявленні маркерів хімічних речовин, таких як безпека харчових продуктів та біосенсиори. Багатообіцяючою технологією для подолання цих проблем є інфрачервона абсорбційна спектроскопія (SEIRA), що ґрунтується на використанні плазмонних резонансів в ІЧ-діапазоні для збільшення оптичного поглинання молекулами у плазмонних гарячих точках.

Класична модель електромагнітного механізму підсилення в ефекті SEIRA була описана в роботах Осава, Атаки та Ікеди [69], [71]. Наночастки металу, які менші за довжину хвилі світла, починають поляризуватися у відповідь на збудження плазмонного резонансу в електромагнітному полі. Внаслідок цього у частинках металу виникає індукований диполь, який створює навколо них значно потужніше електромагнітне поле, ніж те, яке падає на них від джерела світла. Молекулярні коливання частинок, що адсорбовані на поверхні металевих наночастинок, збуджуються цим сильним електромагнітним полем (і частково полем від падаючого світла). Оскільки коливальний диполь у молекулі також створює електромагнітні поля в наночастинці металу, то поляризація наночастинок металу модулюється на

частоті молекулярних вібрацій (рис. 1.13). Збурення є значним на частотах молекулярних коливань і незначним на інших частотах.

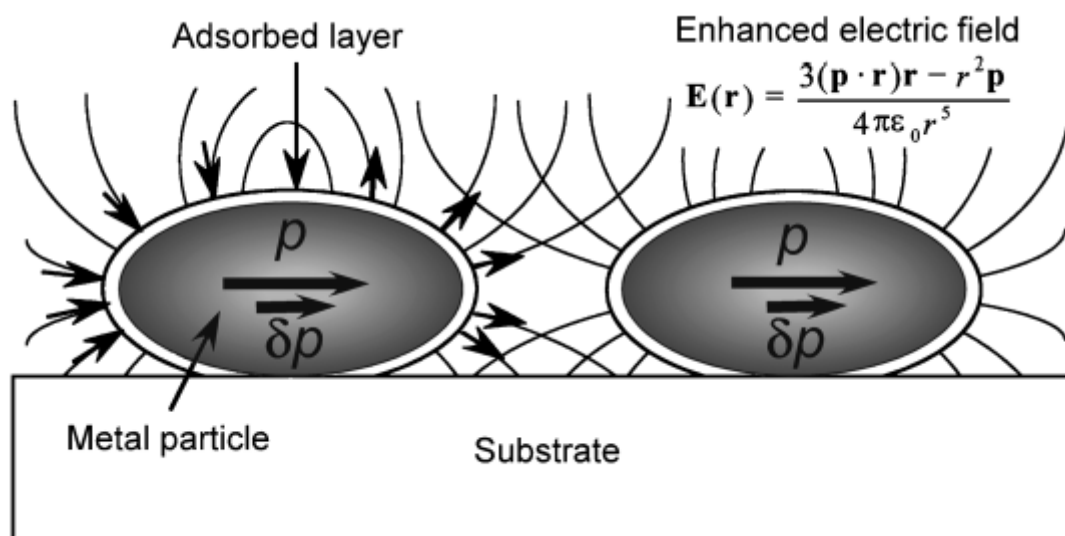


Рисунок 1.13. Схематичне зображення ЕМ механізму SEIRA на острівній металевій плівці [140]

Ця проста модель на додачу може пояснити таку важливу особливість SEIRA як просторовий діапазон підсилення. Поверхнєве ЕМ поле пропорційне $1/r^3$ (де r - відстань від точкового диполя p , індукованого в металевій частинці) і стрімко спадає зі збільшенням відстані від поверхні. Взаємодія між адсорбованими молекулами та металевими частинками також є функцією $1/r^3$. В результаті очікується, що підсилення є функцією $1/r^6$. Іншими словами, підсилення є сильно короткодійним ефектом, і активно підсилюються лише молекули, що безпосередньо приєднані до поверхні. Цей факт підкреслює особливу важливість дослідження хімічних модифікацій підсилюючих поверхонь [140].

Теоретична інтерпретація ефекту SEIRA пов'язана з посиленням зовнішнього електричного поля, що створюється плоскою електромагнітною хвилею в точці простору поблизу металевої частини. Електричне поле в точці простору r можна записати так:

$$E(r, t) = \exp(-i\omega t) [E_0(\omega) + E_1(r, \omega)],$$

де ω – частота, t – час

Додатковий член $E_1(r, \omega)$ пов'язаний із збудженням локальних (поверхневих) коливань плазмонів. Збільшення зовнішнього поля може бути представлене у вигляді:

$$E_\alpha(r, \omega) = g_{\alpha\beta}(r, \omega)E_{0\beta}(\omega),$$

де $g_{\alpha\beta}(r, \omega)$ – коефіцієнт підсилення.

Для матричних елементів дипольного моменту, які зв'язують стани i (з енергією ε_i) та f молекули, що адсорбована, маємо:

$$\langle f|d_\alpha(r)|i\rangle = h_{\alpha\beta}^{(fi)}(r)\langle f|d_{0,\beta}(r)|i\rangle,$$

де $\langle f|d_0|i\rangle$ - дипольний момент переходу ізольованої молекули.

У класичному наближенні матричні елементи гамільтоніана взаємодії адсорбованої молекули з полем:

$$\langle f|H(r, \omega)|i\rangle = -\langle f|d_\alpha(r)|i\rangle E_\alpha(r, \omega) = h_{\alpha\beta}^{(fi)}(r)g_{\alpha\beta}(r, \omega)\langle f|d_{0,\beta}(r)|i\rangle E_{0,\gamma}(\omega)$$

Підставивши цей вираз у

$$\omega_{fi}(r, \omega) = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) |\langle f|H(r, \omega)|i\rangle|^2 \delta(\hbar\omega - \varepsilon_f + \varepsilon_i),$$

для швидкості переходу від стану i до стану f , помноженої на енергію $\hbar\omega$ поглинутого кванту та поділеної на густину потоку падаючої енергії $cE_0^2/8\pi$, ми отримуємо вираз для ефективного перерізу поглинання світла адсорбованою молекулою:

$$\sigma_\alpha(r, \omega) = \frac{16\pi^2\omega_{fi}}{cE_0^2} |\langle f|H(r, \omega)|i\rangle|^2 \delta[\hbar(\omega - \omega_{fi})] \sim \sigma_\alpha^{(0)} |g(r, \omega)|^2 |h(r)|^2,$$

де $\sigma_{\alpha}^{(0)}$ – переріз для випадку відсутності металу ($d = d_0$, $E = E_0$). Права частина виразу визначає порядок величини поперечного перерізу і показує, що цей поперечний переріз залежить від тензорно-усереднених коефіцієнтів підсилення для електричного поля (позначено як g) та дипольного моменту переходу (позначеного як h) біля поверхні металу. Вплив останнього фактора, часто, не є суттєвим у експериментах, де моменти переходу для поглинутих молекул залишаються незмінними [141].

Підсилення молекулярних вібрацій за рахунок плазмонних коливань у підсилюючій підкладці також може бути розглянутий за допомогою моделі двох зв'язаних гармонічних осциляторів (рис. 1.14).

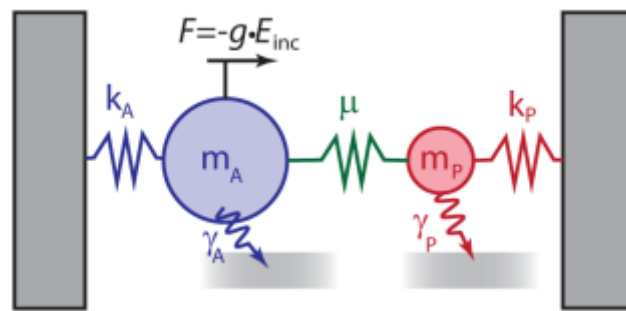


Рисунок 1.14. Традиційна концепція затухаючого гармонійного осцилятора з поєднаним яскравим (A) і темним (P) режимами. Режим A керується зовнішнім випромінюванням через $g \cdot E_{inc}$ і зазнає затухання зі швидкістю γ_A . Режим P є темним, тому не взаємодіє безпосередньо із зовнішнім випромінюванням або рушійним полем. Його швидкість затухання γ_P зазвичай набагато менша, ніж γ_A . Два режими пов'язані певним коефіцієнтом, μ .

Під впливом інфрачервоного світла, плазмонний резонанс наночастинки веде себе як простий гармонічний осцилятор. Його коливання у системі молекула/наночастинка називають "яскравим режимом" (bright mode). Навпаки, через низький поперечний переріз молекули, пряма взаємодія між молекулярним коливанням та далеким інфрачервоним випромінюванням обмежена. Внаслідок цього молекулярні коливання називають "темним режимом" (dark mode). Таким чином, у зв'язиній системі

осциляторів темний режим буде стимулюватися завдяки зв'язку з яскравим режимом [142]. Детальний розгляд та розв'язок рівнянь руху зв'язаних гармонічних осциляторів, що представляють плазмон та молекулярні коривання можна знайти у роботі [143].

1.7. Вуглецеві структури як підсилюючі елементи

З моменту відкриття ефектів SERS та SEIRA переважна більшість досліджуваних підсилюючих матеріалів була пов'язана з металевими наноструктурами, зокрема з благородними металами у вигляді наночастинок, наноструктур, нанооболонки і наноантен. Великий вплив на досягнутий ефект підсилення сигналу мають властивості використаного матеріалу, такі як форма, розмір, склад, розподіл, що вже було обговорено у попередніх розділах. Однак можна помітити, що плазмонні резонанси таких структур залишаються сталими після виготовлення, що обмежує їхню корисність для ефекту SEIRA, де на відміну від SERS, поверхневий плазмон в ідеалі повинен бути резонансним із частотою молекулярної коливальної моди оскільки ефект підсилення зменшується зі збільшенням розстроювання між частотою плазмону та частотою коливань [2]. В ефекті SERS використання металів як підкладки теж має певні недоліки, наприклад може викликати небажані реакції з тестовою молекулою, а також призводити до появи фонових сигналів флуоресценції, що ускладнює детектування корисного сигналу [3]. Крім того варто відмітити і певні труднощі в методиці виготовлення та контролю повторюваності подібних підкладок. Враховуючи вищезазначені проблеми, стає зрозумілим необхідність досліджувати альтернативні матеріали, які можуть бути корисні як у методі SERS, так і в методі SEIRA.

Графеноподібні вуглецеві матеріали (рис. 1.15) сьогодні привертають значну увагу, оскільки за рахунок своєї унікальної структури мають особливі електронні та оптичні властивості, відмінну механічну міцність та велику площу поверхні, при цьому вважається біологічно нейтральними, хімічно

стійким, гнучким та атомно рівномірними [144]–[146]. На сьогодні вже напрацьована достатньо широка низка надійних та порівняно доступних методів синтезу, таких як хімічне осадження з парової фази (CVD) вуглецевмісних газів, механічне або рідкіснофазне відшарування, відновлення графітового оксиду, молекулярно променева епітаксія і т.д. [147]–[150].

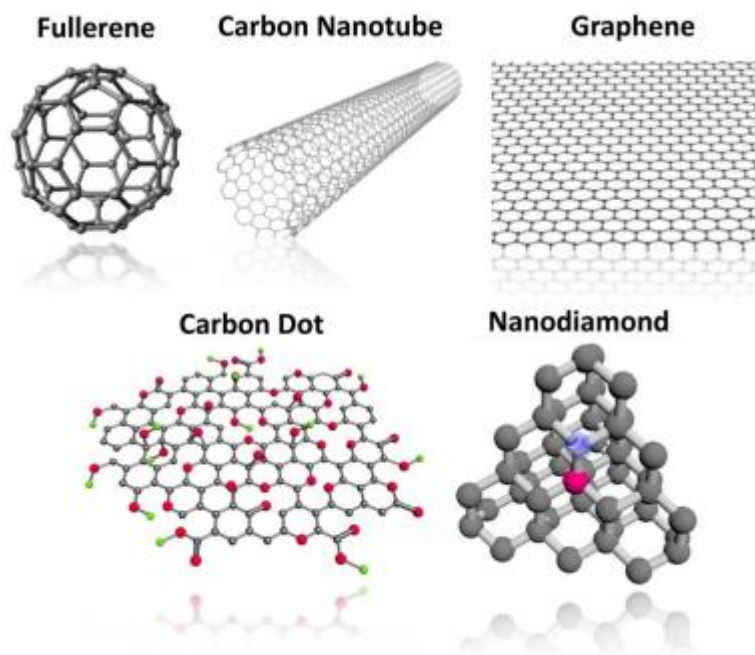


Рисунок 1.15. Схематичне зображення структур типових вуглецевих наноматеріалів [151].

Враховуючи свою доступність та унікальні властивості, графенові наноструктури останнім часом стають все частіше використовуваними матеріалами в методах поверхнево-підсиленої спектроскопії оскільки дозволяють позбутися певних недоліків металевих наночастинок [4]–[7]. Крім того, можливе застосування і комбінованих структур на базі поєднання вуглецевих матеріалів з іншими підсилюючими структурами [78], [152], [153]. Наприклад було експериментально доведено можливість застосування графену в якості покриваючого шару навколо частінок благородних металів, що в свою чергу дозволило суттєво знищити рівень фотолюмінесценції флуоресцентних молекул, тим самим значно зменшуючи або навіть усуваючи

фотолюмінесцентний фон під SERS спектрами [8]. Ще однією з очевидних переваг графену в якості підкладки для SERS та SEIRA є наявність у нього великої площі поверхні з розподіленим π -зв'язкам, завдяки чому графен має високу здатність до адсорбції ароматичних молекул та їх компонентів [9], [10]. Варто відмітити також серію робіт, що демонструє наявність у графену поверхневого плазмону в середньому ІЧ діапазоні, що робить його актуальним підсилюючим матеріалом у методі SEIRA [154]–[156]. Крім того, плаزمони графену можуть бути динамічно налаштовані на середній інфрачервоний (3-20 мкм) спектральний діапазон для точного перекриття з бажаними модами коливань шляхом модуляції щільності носіїв (тобто рівня Фермі) графену за допомогою електростатичного керування, хімічного допування або подібних методів, що допомагає отримувати якісно підсилений спектр у широкому діапазоні вимірювань SEIRA [139], [157], [158]. Цікавою сферою досліджень є також пошук можливостей підсилення інтенсивності сигналу шляхом модифікації кількості шарів, розміру та форми графеноподібних матеріалів чи застосування седвіч структур, де шари графену перемежуються з іншими фотонними структурами [11], [159]–[161]. Також графен активно обговорюється як матеріал, придатний до активації хімічного механізму підсилення, тому комбіновані структури на базі вуглецевих матеріалів, що дозволяють поєднати ЕМ та ХМ є особливо актуальними для подальших досліджень та аналізу [3][9][10][162].

1.7.1 Хімічний механізм підсилення в графеноподібних матеріалах

Природа підсилення у спектроскопії SERS та SEIRA залишається актуальним і невизначеним питанням, навіть після десятиліть наукових досліджень. В даний момент загалом приймається співіснування електромагнітного та хімічного механізмів підсилення з суттєвим домінуванням внеску ЕМ. Щодо ЕМ, незважаючи на те, що теоретичні та експериментальні підходи до квантової плазмоніки розвиваються, більшість проблем з електромагнітним полем (особливо для частинок розміром більше

10 нм) можуть бути вирішені розв'язанням рівнянь Максвелла, які відповідають класичним електродинамічним описам. В результаті показано, що інтенсивність Раманівського розсіювання молекул, розташованих близько до плазмонних наноструктур, підсилюється на вісім і більше порядків величини, а ІЧ поглинання – 10^3 - 10^4 . Щодо внеску ж ХМ (що у багатьох роботах називають ще механізмом перенесення заряду), загалом вважається, що він є наслідком електронного зв'язку між молекулами та підкладкою. Тим не менш рівень впливу цього механізму залишається оціненим лиш приблизно і варіюється від кількох одиниць до кількох порядків в залежності від матеріалу, що спричиняє підсилення так і від тестової молекули. Вивчення внеску ХМ є досить складним завданням, оскільки у більшості систем, що використовуються як в SERS так і в SEIRA, він працює одночасно з суттєво домінуючим ЕМ внеском. Крім того, оскільки підсилення за допомогою ХМ пов'язане з молекулярними взаємодіями та адсорбцією, шорсткість поверхні на наномасштабі для звичайної підкладки є проблемою, як через випадкові молекулярні орієнтації, так і через нерегулярний розподіл молекул. Незважаючи на зростаючий інтерес до графенової плазмоніки [7], [154]–[157], [163], в наш час SERS ефект від графенової підкладки вважається позбавленим ЕМ внеску. Це пояснюється тим, що оптичне поглинання графену становить лише близько 2.3%, а внутрішній плазмон знаходиться у діапазоні ТГц-частот, що досить далеко від видимого світла (довжин хвиль лазерів, що переважно використовуються у Раманівській спектроскопії). Таким чином, молекули, що адсорбовані на поверхні графену, створюють унікальну систему для дослідження хімічного механізму підсилення без впливу електромагнітного фону, принаймні в контексті SERS.

З самого початку обговорення в рамках дебатів між хімічним та електромагнітним механізмами SERS, була визнана важливість "ефекту першого шару" як свідчення хімічного механізму підсилення [164]. Ця особливість вказує на необхідність близького контакту між молекулою та

поверхнею для значного хімічного підсилення в SERS (ефект короткодії). Було виявлено, що підсилення Рамана на поверхні графену є особливо цікавою моделлю для вивчення ефекту першого шару. Найбільш глибоким та комплексним дослідженням цього внеску в ХМ є робота [165] де в якості зондових молекул були обрані самоорганізовані моношари протопорфірину IX (PPP), приготовані за допомогою техніки Ленгмюра — Блоджетта. Ідея дослідження полягала у створенні структури з 0, 1, 2, 3, 4 моношарами PPP на підкладці SiO_2/Si , з графеном у якості як нижнього шару так і верхнього (Рис. 1.16). Аналіз Раманівських спектрів показав, що інтенсивність основних смуг для PPP чітко залежить від відстані. Перший шар, який був найближчий до графену, мав найбільше підсилення, і практично не спостерігалось додаткового підсилення після третього шару. Додатково, було визначено чутливість ефекту підсилення до молекулярної орієнтації PPP. Оскільки PPP є асиметричною молекулою з двома кінцями: $-\text{COOH}$ (карбоксильною групою) та $-\text{CH} = \text{CH}_2$ (вініловою групою), автори змогли створити дві конфігурації графен/PPP, де один з кінців, або $-\text{COOH}$, або $-\text{CH} = \text{CH}_2$ був у контакті з графеном. Детальний аналіз коливальних режимів показав, що сильніше підсилення спостерігалось для тих функціональних груп, що були ближче до поверхні графену. Експеримент же з використанням симетричної молекули CuPc (мідний фталоціанін) не виявив відмінностей у спектрах, отриманих при графені в якості верхнього і нижнього шарів. Це спостереження додатково підтвердело хімічний характер взаємодії між аналізом та підсилюючою поверхнею.

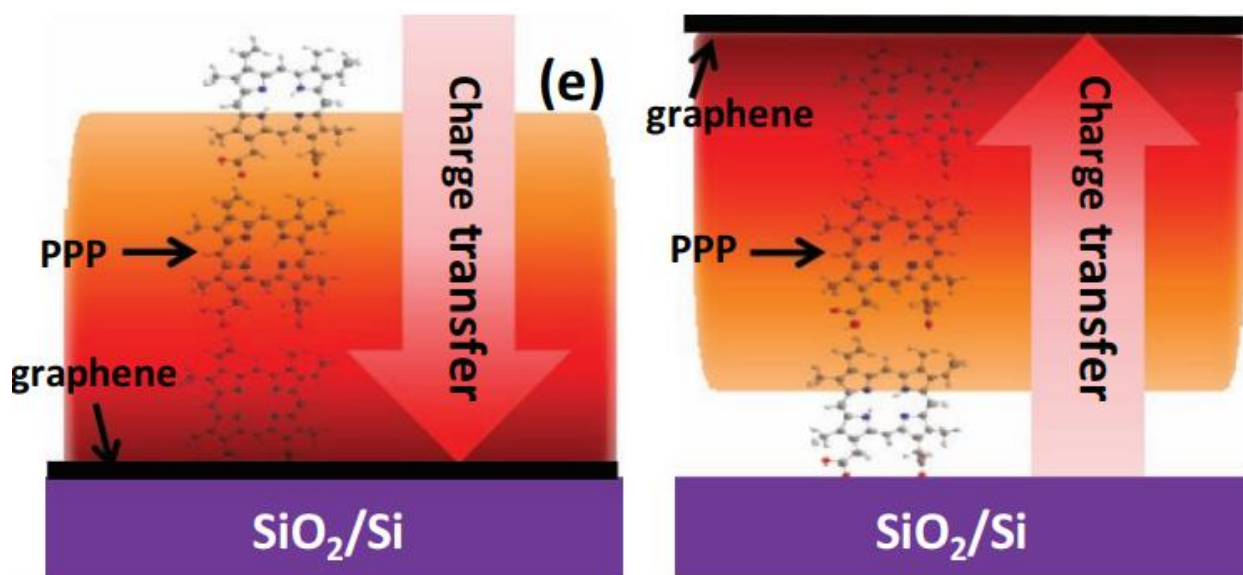


Рисунок 1.16. Схематичні діаграми внеску різної кількості шарів плівки PPP у перенесення заряду між графеном знизу та зверху структури [165].

Іншою причиною, що може пояснити існування ХМ є так звана модель переносу заряду. Згідно з цією моделлю, додаткове підсилення сигналу, що спостерігається при використанні графенових підкладок можна розглядати як змінений резонансний ефект (через утворення модифікованих станів переносу заряду), і це підсилення пов'язане з рівнем Фермі графену. Згідно з дослідженнями, для сильнішого підсилення необхідно встановити відповідність між енергетичними рівнями зондових молекул (найвищою зайнятою молекулярною орбіталлю, НОМО, та найнижчою незайнятою молекулярною орбіталлю, LUMO) і рівнем Фермі графену. Є, зокрема, чимало експериментальних даних у електрохімічних системах, що підтверджують важливість такого співвідношення для металевих підсилюючих підкладок [166]–[168]. У випадку ж з використанням графену, який є напівметалом і не має забороненої зони, рівень Фермі може бути модульований застосуванням позитивної або негативної напруги на затворі (рис. 1.17). Для глибшого розуміння ефекту переносу заряду були проведені систематичні експерименти з використанням різних молекул металевих фталоціанінів (M-Pc) ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) з різними енергетичними рівнями в якості зондових молекул [169]. Автори провели дослідження

ефективності підсилення всіх цих молекул на графеновій підкладці, модулюючи рівень Фермі за допомогою напруги на затворі. Виявилося, що для всіх досліджених молекул М-Рс позитивна напруга на затворі призводила до зменшення підсилення, і, навпаки, застосування негативної напруги призводило до збільшення.

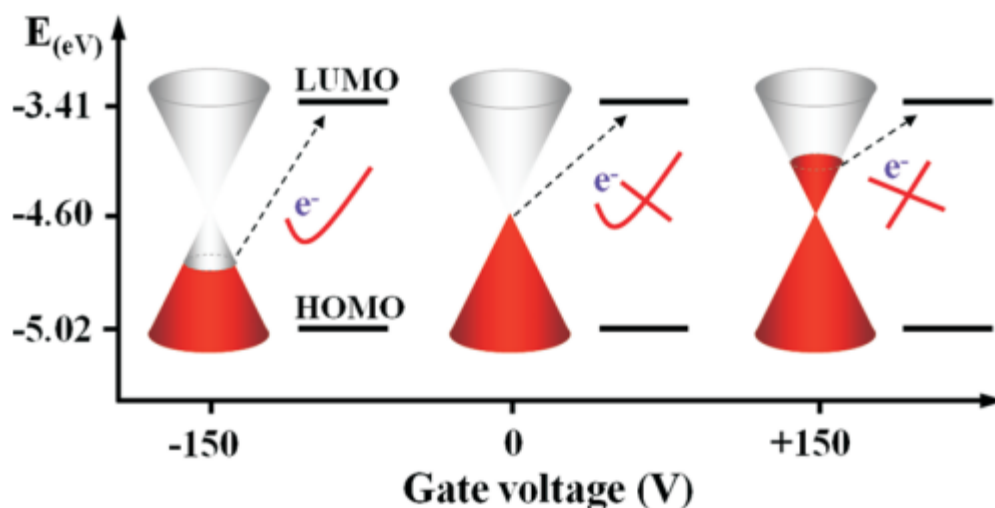


Рисунок 1.17. Модуляція рівня Фермі графену напругою на затворі [169].

Найсильніший вплив на коефіцієнт підсилення спостерігався для тестової молекули Со-Рс. Енергетичні рівні НОМО та LUMO для молекули Со-Рс становили відповідно -5,02 та -3,41 еВ, а рівень Фермі графену був приблизно -4,6 еВ при відсутності напруги на затворі. Отже, енергетичний розрив між LUMO молекули Со-Рс та рівнем Фермі графену становив приблизно 1,19 еВ при нарузі на затворі 0 В, що було трохи менше, ніж енергія лазера (1,96 еВ для лазерного джерела з довжиною хвилі 632,8 нм, використаного в дослідженні). Застосування позитивної напруги на затворі призводило до зсування рівня Фермі вгору, тоді як негативна напруга відповідно зсувала його вниз. Очевидно, що підвищення сигналу Рамана при нижчому рівні Фермі може бути спричинене ще більшим наближенням до енергії лазера значення енергетичної щілини (різниці між рівнем Фермі графену та рівнем LUMO молекули). У випадку прикладання позитивної напруги, рівень Фермі підвищувався, і значення енергетичного зазору

віддалялося від енергії лазера. Варто зазначити, що зсуву рівня Фермі в графені можна досягти не лише за рахунок напруги на затворі, а і за допомогою хімічного допування [170], [171].

Крім того, механізм переносу заряду також може бути модульований енергією падаючого лазерного випромінювання. Це було яскраво проілюстровано у статті [172], де були отримані Раман-спектри молекули фталоціаніну міді (CuPc) на графені, отримані з використанням збуджуючого випромінювання в діапазоні 545–660 нм з кроком 5 нм. Автори підтвердили думку, що найкращий коефіцієнт підсилення досягається при співпадінні збуджуючої енергії лазера з різницею між рівнем Фермі графену та LUMO рівнем молекули CuPc (~ 1.9 eV). Таким чином робота надала додаткове підтвердження впливу механізму переносу заряду на ХМ підсилення. Додатково, дослідники звертають увагу той факт, що молекули CuPc в порошку взаємодіють одна з одною через π - π зв'язки. Це призводить до самопоглинання світла (світло розсіяне однією молекулою CuPc поглинається іншою пов'язаною молекулою) і, як наслідок, зменшення сигналу розсіяного світла в детекторі. Перемістивши молекулу CuPc на графен, ми можемо очікувати, що між CuPc та графеном виникне π - π взаємодія, що призведе до придушення самопоглинання розсіяного світла молекулами CuPc та додаткового посилення сигналу (рис. 1.18).

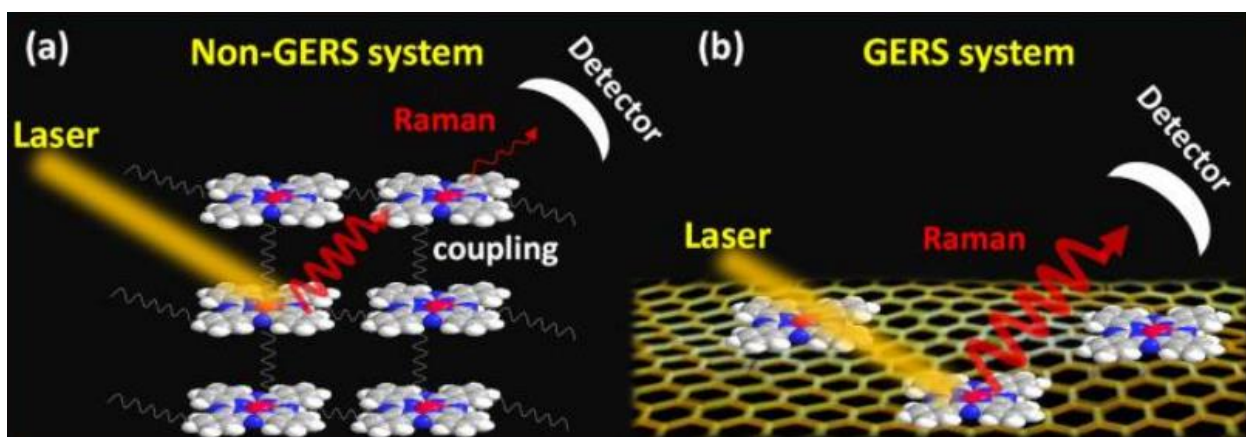


Рисунок 1.18. Схематична ілюстрація ситуації самоадсорбції в системах без графену (a) з графеном (b).

З усього вищесказаного можна зрозуміти, що ХМ підсилення на графені чутливий до відстані між молекулою та підкладкою, молекулярної орієнтації, енергетичних рівнів як графену, так і тестових молекул, та збуджуючого лазерного випромінювання. Всі ці особливості можуть бути екстрапольовані і для пояснення хімічного механізму підсилення на благородних металах [173], [174].

1.7.2 Використання вуглецевих структур для SEIRA

Після виявлення можливості графенових наноструктур підтримувати сильні плазмонні резонанси в інфрачервоній частині спектру, багато наукових груп спрямовують свої зусилля на пошук оптимальних конфігурацій. Це робиться як метою подальшого вивчення механізму цих явищ так і для створення максимально ефективних структур для виявлення навіть надмалих кількостей речовини. Як і у випадку з наночастинками, суттєвий інтерес викликають нанострічки, нанодиски, пластини різних форм та розмірів та їх комбінації. У одній з перших робіт, що включала практичний експеримент, було підтверджено можливість графенових плазмонів, що формувалися в масиві графенових нанострічок, підсилювати інфрачервоне поглинання тонких полімерних плівок [175]. Дослідники продемонстрували можливість налаштування плазмонного резонансу шляхом зміни конфігурації системи, оскільки частота локалізованого плазмону залежала від ширини графенової нитки W , як $\omega \propto 1/\sqrt{W}$. Використовуючи графенові нанострічки різної ширини вдалося налаштовувати плазмонний резонанс системи у відповідності до моди коливань досліджуваної молекули та досягти до 5 разів ефективнішого детектування. Також було висловлено припущення про можливість покращення цього ефекту шляхом використання графену з меншою кількістю домішок та віншої кількості шарів. Варто зазначити, що підсилення було обернено пропорційним розстроюванню між графеновим плазмоном і вибраними коливальними частотами. Щоб одночасно посилити силу взаємодії світло-графен у нанострічках та

розширити їх плазмонну спектральну смугу, було запропоновано гібридний двошаровий масив, що складався з нанострічок з двома різними ширинами [176]. Використання такої системи продемонструвало можливість значно розширити ефективний діапазон підсилення поглинання світла в межах ~ 700 до 1250 см^{-1} .

Інший спосіб керування плазмонним резонансом графенових наноматеріалів полягає у прикладанні електростатичного поля зі зміною напругою зміщення щоб динамічно контролювати рівень Фермі. При варіації напруги зміщення від 0 до 120В, можна досягти зміщення резонансної частоти від 1450 до 1800 см^{-1} . При цьому обираючи ширину нанострічки можна налаштуватися на необхідний для тестової молекули діапазон (частоти в яких передбачаються відбиткові коливання), а керуючи напругою на затворі підлаштовувати плазмонну частоту для максимального підсилення всіх коливань [139].

Можливість контролю над рівнем Фермі графенових наноструктур за допомогою електростатичного поля та його впливу на частоту плазмону було також підтверджено у роботі [177]. Зокрема показано, що використання іонно-гелевого верхнього затвору може зміщувати рівень Фермі графену в широкому діапазоні ($>0,8\text{ eV}$) при досить помірній зміні напруги затвору ($<8\text{ В}$). Ідейно схожі результати можна знайти і в дослідженнях нанодисків та наноточок графену [2][178]–[180].

Також для регулювання плазмонною частотою можна використовувати легування графенових структур. Наприклад було теоретично та експериментально продемонстровано, що рівень допування бором певною мірою може регулювати електронну структуру та налаштовувати плазмонний резонанс графенових нанодисків [181]. Тим не менш, цей процес має певні труднощі, оскільки атоми бору можуть діяти окремими центрами розсіювання та зменшити рухливість електронів у графені. Крім того, нерівномірний

розподіл атомів бору в графеновій структурі може призвести до незвичайних властивостей матеріалу. Перевищення або недостатність атомів бору може впливати на плазмонні властивості графену, які важливі для підсилення інфрачервоного світла та ІЧ-спектроскопії. Тому автори наголошують на необхідності подальших досліджень з визначення оптимального дозування та розподілу домішок у графенових наноструктурах перед спробами впровадження цього методу до спектроскопічних досліджень.

Окремо цікавим є дослідження [2], де було теоретично запропоновано використання скінчених масивів графенових нанодисків. Ці масиви розділені на ідентичні підмасиви, які можна називати "пікселями", і кожен з них має свій власний рівень легування. Ці рівні можуть бути незалежно налаштовані за допомогою електростатичного впливу. Шляхом індивідуального налаштування рівня легування кожного "пікселя" у масиві плазмонний резонанс можна було послідовно та вибірково активувати для накладення з коливальними режимами аналітів. Отже, за допомогою реєстрації змін у спектрі поглинання аналітів, розташованих у масиві, можна було не тільки ідентифікувати ці аналіти та визначити їхнє просторове розташування. При цьому роздільна здатність залежала від розміру "пікселя" та була значно меншою, ніж довжина світлової хвилі.

Також варто відмітити дослідження хімічного механізму підсилення графеном, який тривалий час отримував значно меншу увагу ніж плазмонні ефекти. Зокрема цілий ряд тестових молекул, виміряних за допомогою призми ATR з графеном (наприклад, родамін 6G, родамін В, аурамін, кристаловий фіолетовий, фуксин, метиленовий синій, нейтральний червоний, 4-гідроксибензойна кислота і інші), продемонстрували значне підсилення в усьому інфрачервоному діапазоні (не залежно від плазмонної частоти графену) [9]. Автори звертають увагу, що графен, використаний у цьому дослідженні, не був спеціально структурований за розміром або легований. Беручи до уваги ці фактори та отримані експериментальні результати, можна

припустити, що спостережуваний ефект SEIRA переважно є результатом хімічного механізму, який, у свою чергу, пов'язаний з процесами адсорбції, які відіграють домінуючу роль. Більш конкретно, всі перевірені молекули містять ароматичні фрагменти, які сприяють адсорбції на графеновій матриці через взаємодії π - π стекінгу [4][182], [183].

Подібне дослідження хімічного механізму підсилення було зроблено і для відновленого оксиду графену [162]. У цій роботі досліджували метиленовий синій (MB), що був висушений на спеціально підготовлених пластинках rGO, покладених на призму Si. У експерименті вдалося досягти підсилене ІЧ поглинання (приблизно в 8.9 рази), яке автори в основному пов'язували з графеновими плазмонами з кількома резонансами (пов'язаними з неупорядкованою морфологією). Автори відзначають вплив хімічної адсорбції завдяки π - π стекінгу, однак не роблять окремого аналізу з метою визначення, чи підсилення MB в водному розчині головним чином походить від ефекту адсорбції (тобто хімічного механізму), чи від плазмонних властивостей rGO.

1.7.3 Використання комплексів на основі вуглецевих матеріалів для SEIRA

У попередніх розділах були детально обговорені переваги використання графену для плазмонних досліджень, такі як його висока провідність, можливість налаштування плазмонних резонансів, привабливе співвідношення площа/об'єм з розподіленими на поверхні π -зв'язками і інші. Проте графен також має деякі очевидні обмеження, включаючи слабкий плазмонний відгук в моношаровому вигляді, який залежить від рівня носіїв заряду, і обмежений спектральний діапазон використання. Для подолання цих недоліків використовують так звані гібридні структури. Вони включають в себе поєднання вуглецевих матеріалів з іншими речовинами, такими як метали або діелектрики. Це допомагає розширити спектральний діапазон та підвищити ефективність детектування, завдяки поєднанню різних механізмів

підсилення. Наприклад у роботі [184] автори повідомляються про створення пасивної платформи для підсилення широкосмугового інфрачервоного поглинання на базі гібридної структури з масиву наноточок графена і наночастинок золота (AuNPs). Було показано суттєве посилення та уширення плазмонного резонансу графенової структури при введенні AuNPs (Рис. 1.19).

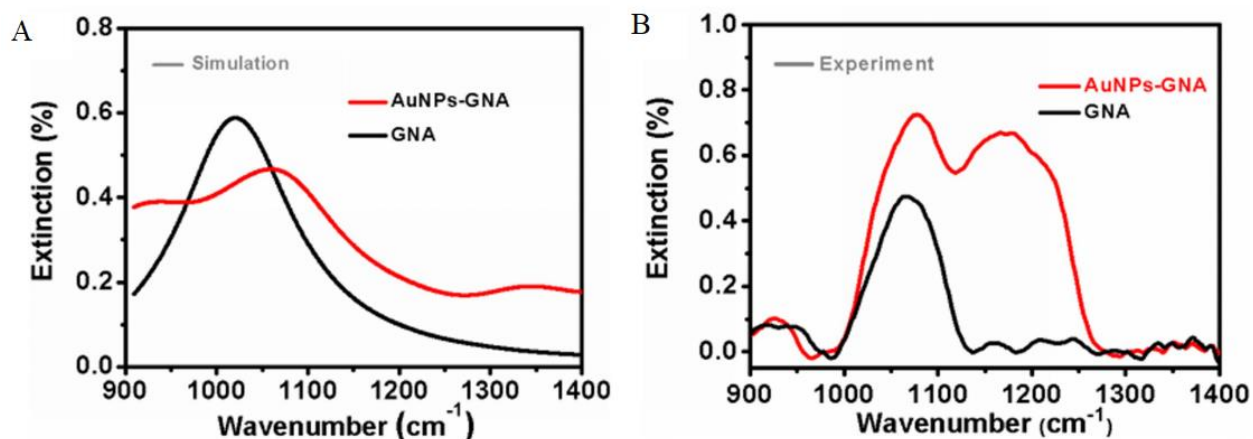


Рисунок 1.19. Спектри екстинкції 25 AuNPs, випадково розподілених на масиві графенових наноточок (червона крива) та чистого графенового масиву. (а) Розрахункові дані (б) Експериментальні [184].

Так як нанесення AuNPs відбувалося без контролю розподілу по поверхні, підсилення поглинання було різним в залежності від положення наночастинки на графеновій матриці, проте за рахунок великої довжини поширення поверхневого плазмону така система виявилася придатною для чутливого детектування поліетилен оксиду. Зокрема була доведена наявність вузькосмугового резонансу від графенової підкладки та значне розширення частотного діапазону підсилення при використанні AuNPs. Загалом система продемонструвала десятикратне підсилення інтенсивності поглинання в діапазоні 1200 to 1500 cm⁻¹.

Подібною ідеєю користувалися у роботі [185], але в якості домішки на підкладку були висаджені не металічні частинки, а діелектричні кульки полісахариду. Автори стверджують, що підсилення сигналу може бути досягнуто за рахунок дифракційних ефектів, спричинених домішками, що в

свою чергу підсилює поверхневий плазмон графену. У будь-якому разі, оскільки тестова молекула пара-амінобензойної кислоти має бензольне кільце, за рахунок хімічної взаємодії певне підсилення спостерігалось у всьому досліджуваному спектральному діапазоні [9], а застосування діелектричної домішки експериментально довело додаткове підсилення на кілька порядків (рис. 1.20).

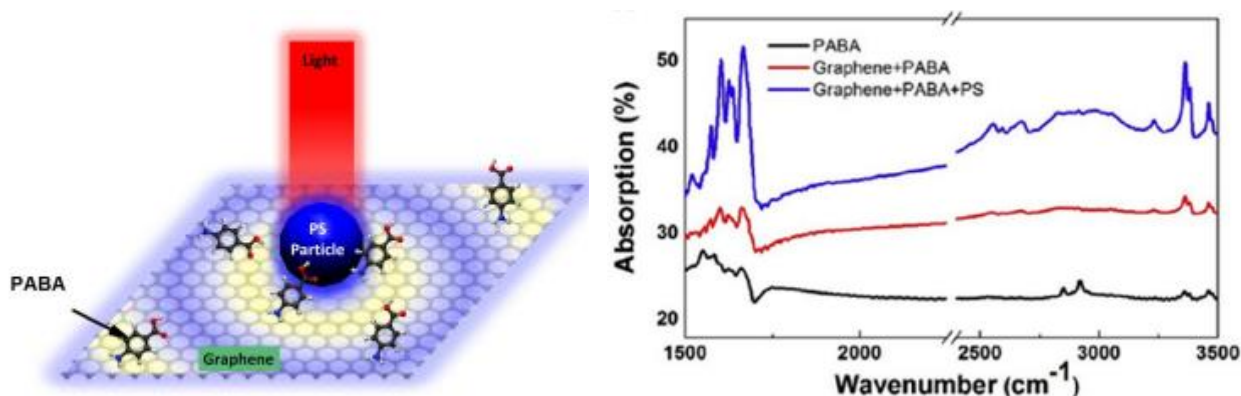


Рисунок 1.20. Схема зліва графенової підкладки з низькою щільністю осадження частинок полістиролу (PS) для зондування SEIRA пара-амінобензойної кислоти (PABA); Спектри поглинання середнього ІЧ-діапазону (праворуч) PABA, PABA/графен та PABA/PS/графен/ [185].

Іншим цікавим напрямком є використання можливостей динамічного налаштування плазмонної частоти графену для створення надчутливих сенсорів на базі структур метал/графен. Для прикладу в роботі [186] автори спробували використати гібридну графен-металеву наноантену для детектування трьох основних вібраційних режимів білка-імуноглобуліну (IgG), а саме амід-І, ІІ та ІІІ. Запропонована система складалася з Н-подібної золотої антени на графеновому шарі з металевим бруском посередині (рис. 1.21). Центральний металевий брусок використовувався як затвор для зміни енергії Фермі у графені та не впливав на резонанс.

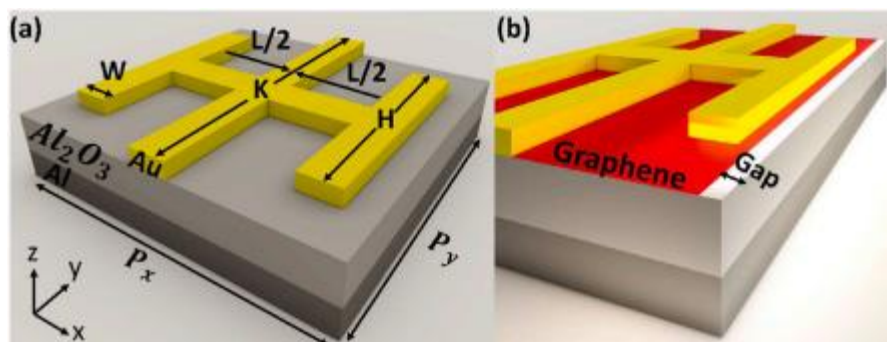


Рисунок 1.21. Концептуальний вигляд (а) тільки металевої структури резонатора, що складається з Н-подібної золотої антени поверх оксиду алюмінію (Al_2O_3) товщиною 300 нм і алюмінієвої плівки 700 нм. (б) графен-металевий гібридний біосенсор, що складається з Н-подібної золотої антени на шарі графену [186].

В результаті було продемонстровано можливість налаштування чутливості системи як шляхом зміни параметрів антени (довжини, ширини та відстані між золотими стрижнями), так і завдяки впливу на енергію Фермі в графеновому шарі. Також були порівняні спектральні відгуки структури, що складається лише з металевого резонатора, та гібридної структури графен-метал. Було показано, що біомолекулярне виявлення може бути досягнуте в широкому спектральному діапазоні та виявити навіть найслабший вібраційний режим зв'язку Амід-III разом з двома іншими Амідами. Запропонована платформа продемонструвала вищу чутливість на два порядки порівняно з сенсорами на основі металу завдяки поєднанню сильного посилення поля в металі з динамічним налаштуванням графенових плазмонів. Крім того, комбінована система детектувала коливання, що зовсім не проявлялися у випадку з металевою плазмонікою[186].

Також в сучасних дослідженнях можна знайти роботи, що пропонують створення гібридного високолегованого напівпровідник-графенового плазмонного біосенсору. Такі роботи показують, що використання напівпровідникової наногратки разом із графеновими наноструктурами, що можуть регулювати рівень легування та енергії Фермі, призводить до створення біосенсора, який має регульований спектр чутливості та

резонансну частоту в широкому діапазоні інфрачервоного випромінювання. Крім того, зміна геометричних параметрів наногратки та використання графенових нанострічок замість пластин значно підвищує чутливість таких систем [187].

Інший приклад застосування метал-графенових наноантен наведено у роботі [153], де прямокутний золотий резонатор розміщували поверх графенової плівки. Система була використана для детектування вибухівки (динітротолуолу). Хоча характерні піки поглинання динітротолуолу було виявлено і без застосування графенового наночару, завдяки зміні геометричних параметрів золотої пластини, автори зауважують, що динамічна налаштовуваність графену надає можливість точного встановлення резонансної частоти шляхом зміни лише рівня енергії Фермі. Таким чином, оскільки геометричні розміри антени залишаються незмінними після виготовлення, запропонована система спрощує виготовлення детекторів та зменшує витрати на їх виробництво.

Дуже цікавою є робота [188], де запропоновано вертикальну багаточарову структуру з використанням графену для високоефективного застосування як у спектроскопії SERS так і у SEIRA на одній підкладці. Така багаточарова структура складалася з моношарового графену, розміщеного між наночастинками срібла Ag (NP) і мікроструктурою метал-ізолятор-метал (MIM), яку можна виготовити за допомогою стандартного процесу мікрообробки поверхні. У контексті SEIRA автори порівнювали ефективність своєї структури з підсиленням від 15нм плівки золота. За відсутності підсилення резонансу вібраційні сигнали тестової молекули поліетилен оксиду були дуже малими (менше 0,52%), що очікувалося через слабку взаємодію молекули зі світлом. У випадку ж резонансу між плазмоном структури та коливальною модою молекули інтенсивність сигналу суттєво селективно зростала. Автори оцінюють отримане підсилення до 100 разів.

Настройка на резонансну частоту виконувалася шляхом зміни структури поверхні МІМ підкладки.

1.7.4 Використання вуглецевих структур для SERS

Оскільки графен має власний плазмон, що розташовується у терагерцовому спектральному діапазоні, а не у видимому [3][10], його використання у Раман спектроскопії переважно спирається на хімічний механізм підсилення. Переважно, підсилення Раманівських спектрів графеном пояснюється взаємодією між молекулою аналіту та графеновою підкладкою (наприклад, через π - π стекінг). Ця особливість надає Раман спектроскопії з використанням вуглецевих матеріалів вищу молекулярну селективність порівняно з традиційними методами підсилення, оскільки різні молекули взаємодіють з графеном по-різному, що виражається в різних ступенях підвищення Раман сигналу [189], [190]. Молекулярна селективність виникає внаслідок різної сили взаємодії аналітів із графеном та ефективного переносу заряду між ними [191].

Хоча внесок хімічного механізму зазвичай менший, ніж електромагнітного, можливість насичення досліджуваної області аналізу через взаємодії типу π - π призводить до досягнення межі виявлення, яка наближається за результатами, досягнутими за допомогою традиційних плазмонних структур на основі благородних металів [192].

Як зазначалося раніше, флуоресценція є конкурентним процесом в контексті Раман спектроскопії, що часто придушує корисний сигнал. Це відбувається тому, що нормалізований молекулярний поперечний переріз для флуоресценції значно більший, ніж для комбінаційного розсіювання [193]. Одним із перших напрямків дослідження впливу графену на спектральні характеристики молекул, що адсорбуються на його поверхні, були дослідження пов'язані як раз з намаганням гасіння флуоресценції таких барвників, як R6G або протопорфірин [194]. Було показано, що

флуоресцентні барвники взаємодіють з ароматичними з'єднаннями sp^2 на поверхні графену через π – π взаємодії, що призводить до значного зниження інтенсивності флуоресценції (на три порядки). Таким чином, графен створює цікаву платформу для аналізу Раманових сигналів флуоресцентних барвників.

Проте подальші дослідження виявили, що використання вуглецевих матеріалів призводить не лише до пригнічення фону люмінесценції, а і до посилення Раманівського сигналу, інакше кажучи, створюють ефект SERS. У 2010 році Нобелівська премія з фізики була присуджена саме за відкриття графену, що додатково про стимулювало інтерес до цього питання. У тому ж році вийшла перша стаття, де було обговорено використання графену як субстрату із здатністю підсилення Раманівського сигналу [192]. Автори досліджували вплив на Раманівські особливості класичних SERS-проб, таких як барвники кристалічний фіолетовий, R6G, та протопорфірин IX. Порівняння проходило для сигналів, отриманих від молекул, висаджених на чисту підкладку SiO_2/Si та на підкладки, вкриті шаром графену, кількома шарами графену та графіту. Зокрема, було виявлено, що значення підсилення зменшується зі збільшенням кількості шарів. Спостережене підсилення головним чином автори пов'язали з «ефектом першого шару» - максимальне посилення раманівських смуг, коли до поверхні прикріплено мономолекулярний шар [195].

Тим не менш, на той час було опубліковано щимало робіт, націлених на підсилення SERS за рахунок явища інтерференції [195], [196], у яких вдавалося досягти співмірного з хімічним механізмом підсилення ефекту (близько 30 разів). У зв'язку з цим виникла дискусія чи було отримане підсилення на графеновій підкладці результатом хімічної взаємодії чи інтерференції між SiO_2/Si та графеном. Зокрема були проведені дослідження з вивчення впливу товщини графенових листів і товщини шару SiO_2 на Si -підкладці на сигнали комбінаційного розсіювання графенових листів [197],

[198]. Результати цих досліджень показують багаторазове відображення падаючого лазера на верхній і нижній поверхнях шару діелектрика, а багаторазове відображення сигналу комбінаційного розсіяння всередині графенового шару спричиняє явище інтерференції на межах розділу та зміни у інтенсивності Раманівського сигналу. Тим не менш, подальші дослідження показали, що інтерференційні картини для систем SiO_2/Si та графен/ SiO_2/Si однакові [199]. Таким чином внесок інтерференції залежав лише від товщини шару SiO_2 , а отже механізм підсилення графеном мав іншу природу. Також було доведено, що передача заряду між графеном і молекулою існує незалежно від того, яка товщина підкладки SiO_2/Si використовується.

Механізми хімічного посилення загалом базуються на адсорбції та взаємодії молекул на поверхні графену. Таким чином, хімічна структура та властивості поверхні вуглецевих матеріалів на основі графену теж мають потенціал у контексті підсилення Раманівського сигналу. Основну увагу привертають такі матеріали як допований графен, графен-оксид (GO) [78], [200], квантові точки графену [12], [201] та графенові наносита [163]. Більшість цих структур показують навіть більшого підсилення Раманівського сигналу, ніж моношаровий вуглець. Як передбачається, цей ефект було досягнуто за рахунок наявності дефектів у структурі графену із функціональними групами, такими як гідроксильні, карбоксильні та епоксидні фрагменти, що впливають на хімічний механізм підсилення Рамана.

Допування графену – один з напрямків, націлених на підсилення ефективності механізму перенесення зарядів. Ідея полягає у заміщенні атомів вуглецю у графеновій решітці, наприклад, атомами нітрогену. N-допінг може сприяти появі додаткових носіїв заряду, що може мати позитивний вплив на інтенсивність Раманівського сигналу. Зокрема для молекул R6G допований графен показав у 100 разів більший коефіцієнт підсилення ніж не допований [202]. Крім того, було показано, що відносний

коефіцієнт підсилення можна налаштувати, маніпулюючи вмістом N у графені.

Оксид графену (GO) має двовимірну структуру, що складається з областей з sp^2 та sp^3 -гібридизацією та функціональними групами, які містять кисень, включаючи карбоксил, гідроксил та епоксидні групи. Відновлений оксид графену (rGO) виготовляють за допомогою різних методів, включаючи термічне відновлення, хімічне відновлення, або інші методи, які дозволяють зменшити кількість оксидних груп і повернути матеріал до структури, близької до графену. Такі комплекси цікаві з точки зору активації хімічного механізму підсилення, оскільки є більш хімічно активними за рахунок залишків функціональних груп. Зокрема було показано, що використання в якості підкладки відновленого оксиду графену може призвести до відчутно сильнішого підсилення сигналу порівняно зі звичайним графеном (до 1 порядку величини для тестової молекули RhB). Крім того, ступінь відновлення GO суттєво впливає на цей показник [13]. Були також дослідження і зворотнього ефекту – насичення моношару графену кисневмісними групами шляхом адсорбції на поверхні молекул озону. У такій схемі хімічний фактор підсилення можна було контролювати за допомогою час впливу ультрафіолетового випромінювання для обробки озоном. Авторам вдалося досягти збільшення коефіцієнту підсилення від $\sim 10^3$ до $\sim 10^4$, що представляло найбільше хімічне підсилення SERS на графеновій підкладці [203]. Графен оксид як і rGO також можуть ефективно застосовуватися для зниження люменісцентного фону [204]. Також ці структури, за рахунок поверхневих дефектів, дають чудові можливості для подальшої модифікації поверхні. Зокрема повідомляється про суттєве покращення сигналу від тестової молекули RhB за рахунок фторування поверхні rGO [14]. Автори пов'язують цей ефект наявністю сильного локального електричного поля, індукованого локальними диполями F-вмісних груп на поверхні F-RGO.

Графенові квантові точки (GQDs) - це дрібні нанометрові фрагменти графену, які мають більш специфічну поверхню порівняно з традиційними матеріалами графену та більше доступних для адсорбції граней. Такі структури є особливо цікавими і тому, що можуть бути застосовані для створення різноманітних кластерів та структур, такі як шорсткі наномасиви, нанотрубки і т.ін [12]. Також в літературі можна знайти дані про вплив розміру квантової точки графену на підсилюючі властивості Раманівської спектроскопії. Основна ідея цих досліджень полягає у налаштуванні найвищого заповненого рівня енергії молекулярних орбіталей (НОМО) у відповідність до цього рівня у тестовій молекулі. Це дозволяє здійснити високоефективне перенесення заряду в основному стані за участю більшої кількості електронів у комбінаційному розсіюванні. Точним підлаштуванням цих параметрів авторам вдалося досягти збільшення коефіцієнту підсилення на кілька порядків [205].

Іншою вуглецевою структурою, що потенційно цікава для вивчення ефекту SERS, а зокрема його хімічного механізму підсилення є так зване графенове наносито. Такі матеріали являють собою моношар графену, у якому літографічними методами створюється ситоподібна періодична (або неупорядкована) структура. Дослідження показали, що на краях отворів сітки відбувається спонтанне легування графену, що може покращити сигнал від тестової молекули шляхом збільшення як локального перенесення заряду, так і здатності її адсорбції [163], [206].

Хоча GQDs та графенові наносітки на сьогоднішній день із зацікавленістю досліджуються як потенційні субстрати для SERS, важливою та складною задачею є контроль домішок та дефектів, які можуть утворюватися під час їхнього синтезу, з метою забезпечення сталості властивостей передачі заряду та відтворюваності результатів.

1.7.5 Використання комплексів на основі вуглецевих матеріалів для SERS

В основі ідеї створення гібридних матеріалів для SERS лежить поєднання значного потенціалу для збудження хімічного механізму підсилення графеновими матеріалами з класичним електромагнітним механізмом, що забезпечується наночастинками благородних металів. Аналіти, що слабо адсорбуються на традиційних металевих SERS-підкладках, можуть добре накопичуватися на графені та наближатися до іммобілізованих наночастинок металу завдяки деконюгованим π -зв'язкам графену та високій однорідності поверхні. Цей ефект може бути особливо виразним, наприклад, для ароматичних молекул через π - π взаємодії [10], [190], [191]. У таких гібридних субстратах гарячі точки, створені наночастинками металу, можуть проходити через шар графену, що, зокрема, дає можливість створення атомарно рівномірних поверхонь зберігаючи сильне підсилення електричними полями [3]. Приклад реалізації структур з благородних металів, покритих моношаром графеном можна знайти у статті [207]. У цій роботі автори приготували спеціальну SERS підкладку, що складалася з масиву золотих нанострижнів в якості нижнього шару з великою кількістю гарячих точок, та накрили його тонким шаром графену з метою закріплення на поверхні більшої кількості молекул Rh6G. Незважаючи на те, що розрахунок моделювання показав, що локальне підсилення електричного поля гібридної підкладки майже не змінюється порівняно з чистими золотими нанострижнями, використання графенового шару допомогло підвищити межу детектування Rh6G на кілька порядків. Також існують роботи, де вуглецеві матеріали використовуються як оболонка навколо ядра з наночастинок, що допомагає захисту наночастинок від окислення та корозії, таким чином подовжуючи термін служби та покращуючи стабільність підкладок SERS [8], [208], [209].

Крім використання графену у ролі верхнього шару активних SERS-структур, він може слугувати як матрична підтримка для наночастинок металу. Графен - це високоякісний і рівний матеріал, ідеальний для контрольованого осадження наночастинок. Це сприяє високій відтворюваності та стабільності сигналу SERS, а також запобігає агрегації наночастинок. Наприклад в роботі [210] запропоновано використання гібридної платформи SERS наночастинок Ag/графен для надчутливого детектування молекул поліароматичних вуглеводнів (ПАВ). У дослідженні наголошується на важливості періодичності структури графенової підкладки для створення щільно декорованого масиву гарячих точок, індукованих наночастинами срібла. З іншого боку, велика делокалізована система π -електронів на графені робить його ефективним засобом для уловлювання ПАВ та наближення їх до «гарячих точок» SERS. Цей механізм є особливо актуальним в контексті виготовлення надчутливих сенсорів, оскільки через низьку спорідненість ПАВ до металевих поверхонь останні потребують хімічної модифікації за допомогою різних функціональних груп, що є досить складною методикою і переважно призводить до погіршення SERS сигналу. Використання ж графену дозволило реалізувати виявлення для трьох типових ПАВ, включаючи пірен, антрацен і фенантрен з границею детектування навіть нижчою ніж для щільноупакованих срібних наночастинок.

Також графен може використовуватися і як проміжний шар між двома наночастинами різних типів, що дозволяє наблизити їх в одній упорядкованій структурі, при цьому запобігаючи набажаній взаємодії. Таким чином, наприклад, вертикальна структура, що складається з наночастинок Ag і мікроструктури метал ізолятор метал (MIM), розділених моношаровим графеном, дозволяє підкладці мати багаторазовий плазмонний зв'язок, який значно посилює сигнал SERS молекул R6G з межею виявлення лише 10^{-11} М. У роботі, у тому числі, проаналізовано вплив графенового спейсеру на підсилення сигналу R6G, адсорбованого як на окремому шарі срібних

наночастинок (верхньої частини структури) так і в комбінації з нижнім шаром МІМ ($\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$). Зокрема було показано підсилення інтенсивності всіх основних піків у 2 рази у порівнянні з чистою срібною поверхнею та у 6 разів при використанні $\text{Ag}/\text{G}/\text{MIM}$ структури [188].

В усіх вищезазначених структурах, окрім графену, можуть бути використані інші вуглецеві матеріали, такі як GO або rGO. Головною ідеєю є використання від'ємно заряджених оксигеновмісних груп на поверхні цих матеріалів для підвищення адсорбції, коли наночастинки покривають поверхню, або як якорів для позитивно заряджених металових наночастинок у випадку використання їх як підкладки. Приклади подібних робіт представлені у наступних посиланнях [211]–[214].

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ХАРАКТЕРИЗАЦІЇ ТА СИНТЕЗУ ВУГЛЕЦЕВИХ СТРУКТУР ТА МЕТАЛ-ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОКОМПЛЕКСІВ

2.1. Огляд методів мікроскопічних досліджень, що використовуються для аналізу розмірів та форм підсилюючих наночастинок та поверхонь

У загальному, можна виділити два типи мікроскопії, які використовуються для дослідження об'єктів: оптична мікроскопія (ОМ) та електронна мікроскопія (СЕМ та ТЕМ). Перша з них, ОМ, є найдавнішою та використовуваною протягом останніх двох століть технікою, іноді її називають також світловою мікроскопією. Важливі відмінності між ОМ та ЕМ полягають у таких основних характеристиках:

а) Основний принцип роботи в ОМ полягає в використанні світла, тоді як ЕМ ґрунтується на емісії електронів.

б) Найпростішим ОМ можна вважати систему з всього однієї лінзи, що дає збільшене віртуальне зображення. Більш складний ОМ може складатися з принаймні двох лінз: окуляра та об'єктива. У такій системі лінза, що розташована поруч з об'єктом (об'єктив), фокусує реальне зображення об'єкта всередині мікроскопа, а згодом це зображення збільшується за допомогою іншої лінзи або групи лінз (окуляру) в результаті чого отримується перевернуте збільшене віртуальне зображення. Такі ОМ часто оснащені змінними об'єктивами, що дозволяють швидко отримувати різну кратність збільшення [215].

в) Збільшення об'єктів за допомогою сучасного ОМ зазвичай обмежується діапазоном від 400 до 1000 разів. Фізичне обмеження детектування об'єктів за допомогою ОМ пов'язане з ефектами дифракції. Роздільна здатність сучасних ОМ складає 200 нм, хоча використання нового типу лінз, що використовують багаторазове розсіювання світла, дозволило покращити роздільну здатність до рівня близького до 100 нм [216]. Тим не менш, сьогодні дуже актуальними є дослідження саме частинок, розміри

яких є суттєво меншими за 100 нм, що робить ОМ фактично не застосовний для вивчення будови таких об'єктів. У той же час у випадку скануючої електронної мікроскопії, роздільна здатність не обмежується дифракційною межею або характеристиками оптичних лінз, а натомість залежить від розміру електронного плями. Розмір електронної плями визначається довжиною хвилі електронів та електронно-оптичною системою, що створює скануючий промінь. ЕМ дає можливість збільшити об'єкти до 10^6 разів, а роздільна здатність може варіюватися в межах від менше 1 до 20 нм залежно від конкретного приладу. На сьогодні, актуальна роздільна здатність отримана методами ЕМ з використанням детектора вторинних електронів може досягати близько 0,4 нм.

г) ОМ дозволяє досліджувати як тверді матеріали так і живі клітини. У той же час ЕМ не дозволяє досліджувати живі клітини без спеціальної підготовки та обробки, оскільки електрони у ЕМ можуть завдати значної шкоди живим організмам, включаючи клітини.

г) Один з важливих аспектів полягає в тому, що зображення, отримані за допомогою ОМ, відображають справжні кольори об'єкта. ЕМ же, хоча і надає більш деталізовані зображення, проте вони часто представлені у відтінках сірого.

д) Слід зазначити, що ЕМ є дорожчим у придбанні та більш складним у підтримці у порівнянні із ОМ.

Оскільки для характеристики наночастинок з розмірами менше 100 нм, які використовуються в поверхневопідсиленій спектроскопії, найбільш придатними є саме методи електронної спектроскопії, розглянемо ці методи більш детально.

2.1.1. Електронна мікроскопія

Ідея скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) сягає корінням кінця ХІХ століття, коли було визначено, що роздільна здатність оптичного мікроскопа лімітована довжиною хвилі світла.

Теоретично, максимальна роздільна здатність, d , яку можна отримати за допомогою світлового мікроскопу, обмежується довжиною хвилі фотонів (λ) та числовою апертурою NA системи.

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} \approx \frac{\lambda}{2NA}$$

де n - коефіцієнт заломлення середовища, в якому працює лінза, і α - максимальний напівкут конуса світла, який може потрапити в лінзу [217]. На початку двадцятого століття були розроблені теорії щодо обходу обмежень, пов'язаних із відносно великою довжиною хвилі видимого світла (від 400 до 700 нанометрів), шляхом використання електронів. Так само, як і будь-яка матерія, електрони мають як частинкові, так і хвильові властивості, і їх хвильові властивості означають, що пучок електронів може фокусуватися та дифрагувати подібно до світла. Довжина хвилі електронів пов'язана з їх кінетичною енергією через рівняння де Бройля. З урахуванням релятивістських ефектів (оскільки, у трансмісійному електронному мікроскопі швидкість електрона є досить близькою до швидкості світла), довжина хвилі може бути виражена як:

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2m_0E(1+\frac{E}{2m_0c^2})}},$$

де h – постійна Планка, m_0 – маса спокою електрона, E – кінетична енергія прискореного електрона [218].

На цьому принципі у 1933 році дослідники Руска та Нолл створили перший електронний мікроскоп і назвали його "трансмісійним електронним мікроскопом" (ТЕМ), який дозволяв електронам проходити через тонкі

зразки та отримувати збільшення, що перевищує можливості звичайного оптичного мікроскопа [219]. Незабаром, у 1938 році, фізик фон Арденне додав скануючу котушку до TEM і розробив скануючий трансмісійний електронний мікроскоп (STEM), який використовував напругу 23 кВ, мав збільшення 8000х та роздільну здатність 50-100 нм. Лабораторний прилад Арденне містив численні нововведення, які стали стандартом для подальших розробок SEM [220]. Проте мікроскоп Арденне ще не можна вважати SEM у сучасному розумінні, оскільки він все ще мав здатність лише аналізувати дуже тонкі плівки на пропускання. У 1942 році фізик та інженер Володимир Зворикін, який працював на той час у лабораторії Radio Corporation of America в Принстоні в США, опублікував деталі першого скануючого електронного мікроскопа, що дозволяє проаналізувати не тільки тонкий зразок на просвіт, а й поверхню масивного зразка. Електронна гармата з вольфрамовим катодом емітувала електрони, які потім прискорювалися напругою 10 кіловольт. Електронна оптика апарата була складена з трьох електростатичних котушок, а котушки, що відхиляли пучок, розміщувалися між першою і другою лінзою. Цей перший SEM досягав роздільної здатності близько 50 нанометрів [221].

Найважливішим елементом трансмісійного електронного мікроскопа (рис. 2.1) є колона мікроскопа (1), яка містить електронну гармату (2), що створює електронний пучок в результаті термоемісії або автоемісії (3). Попередньо сформований пучок електронів у зоні між катодом (4) і анодом (5) прискорюється, отримуючи енергію: $E = eU$, де e — заряд електрона, а U — напруга між катодом і анодом. Збільшення напруги дозволяє збільшити імпульс електронів, що зменшує довжину хвилі. Наприклад, коли прискорювальна напруга $U = 300$ кВ, то довжина хвилі електрона $\lambda = 0,00197$ нм. Для такої напруги швидкість електронів у стовпчику мікроскопа $v = 0,776$ с, де c — швидкість світла у вакуумі. Для того, щоб електрони рухалися від електронної гармати до екрану, необхідно підтримувати дуже високий

вакуум у колоні. Оптичні лінзи створюють магнітне поле відповідної форми, яке змінює курс електронів у фокусуєчих котушках (6). Важливою перевагою магнітних лінз є можливість плавно змінювати їх фокусну відстань шляхом регулювання струму, що протікає через лінзу. У разі досить тонких препаратів частина електронів проходить через препарат (7) і використовується в просвічуючих електронних мікроскопах. Після проходження препарату електронному пучку можна надати форму, подібну до світлових променів, за допомогою системи лінза (8) - окуляр (9). У випадку з електронами замість скляних оптичних елементів використовуються котушки для зміни курсу заряджених частинок. Мікроскоп може працювати в режимі зображення, тоді промінь створює зображення препарату на детекторі (10). Мікроскоп, що працює в дифракційному режимі, може не мати об'єктивних котушок і окулярів, зображення створюється електронами в результаті дифракції на структурі зразка. У перших конструкціях детектор був електронно-люмінесцентним екраном (також використовується сьогодні), у сучасних конструкціях детектор являє собою ПЗС-матрицю, що збуджується електронами, що дозволяє зчитувати зображення як електричні сигнали, а відповідне вимірювальне обладнання дозволяє для запису інформації та створення зображення зразка [222].

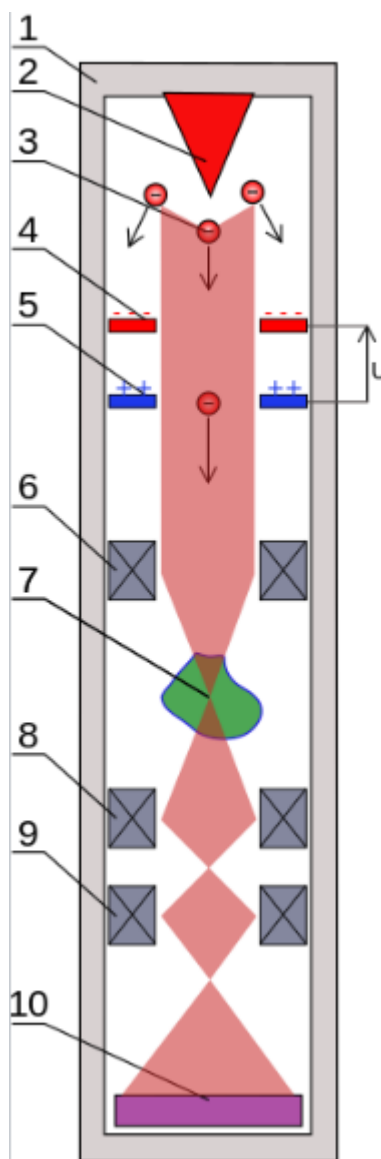


Рисунок 2.1. Спрощена схема трансмісійного електронного мікроскопу [222]

При попаданні пучка прискорених електронів на зразок виникає ряд ефектів (вторинні електрони, Оже-електрони, рентгенівське випромінювання і т.д. (рис. 2.2)), які використовуються в різних дослідницьких приладах. Зокрема у найбільш популярному режимі СЕМ використовують детектор вторинних електронів, що випромінюються атомами зразку, збудженими електронним пучком (рис 2.3).

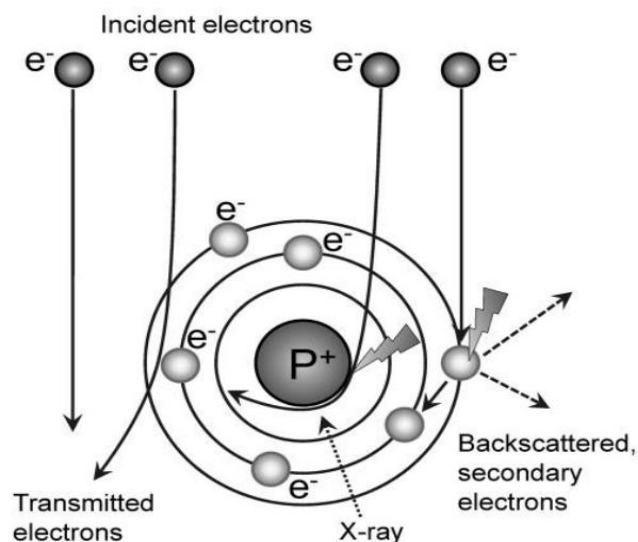


Рисунок 2.2. Основні процеси, що виникаються при взаємодії електронного пучка з атомом зразка [223].

Scanning Electron Microscope

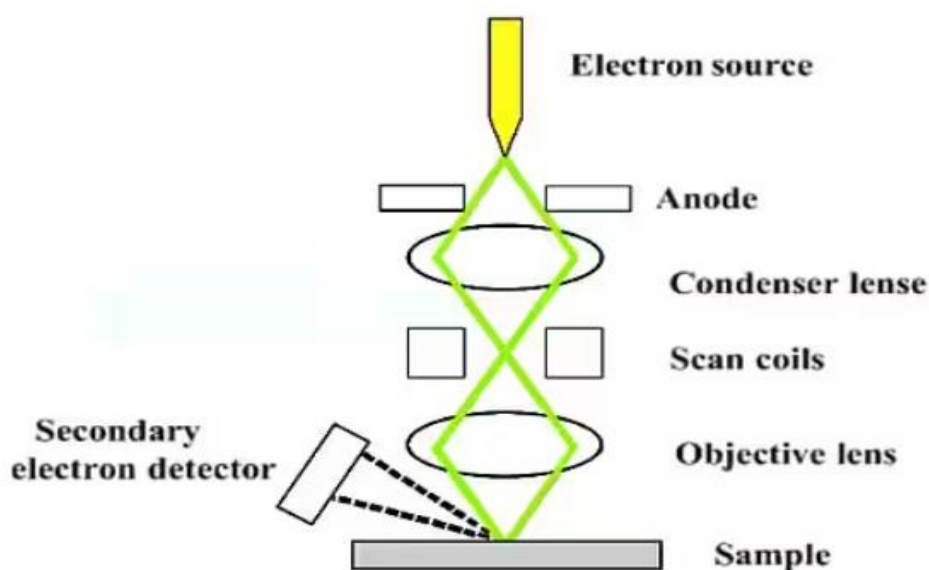


Рисунок 2.3. Спрощена схема скануючого електронного мікроскопа [224]

Варто зазначити, що для створення зображення можуть використовуватися не лише вторинні, а і зворотньорозсіяні електрони (метод BSE). Хоча використання цього методу має ряд переваг, такі як більша глибина дослідження та менша чутливість до поверхневого заряду зразка, проте така система є більш комплексною, має нижчу інтенсивність сигналу та вимагає вищих енергій скануючого пучка. Крім того електрони, що

потрапляють на зразок, також можуть збуджувати електрони з атомів досліджуваного зразка, які потім випускають рентгенівське випромінювання, характерне для атомів зразка. Багато електронних мікроскопів, як трансмісійних, так і скануючих, оснащені одним або декількома спектрометрами EDS (рентгенівська спектроскопія з дисперсією енергії) або WDS (спектрометрія з дисперсією довжини хвилі), що дозволяє аналізувати хімічний склад зразків [225]–[227].

Обидва методи, трансмісійний електронний мікроскоп (ТЕМ) і скануючий електронний мікроскоп (СЕМ), мають свої обмеження та застосування, і можуть бути використані для дослідження різних типів зразків. Однак вони мають різні можливості та обмеження, які слід враховувати. ТЕМ є основним методом для вивчення тонких шарів, наноматеріалів та структур, які можуть бути прозорими для електронів. ТЕМ дозволяє отримувати інформацію про структуру та композицію матеріалів на атомному рівні та визначати їхню товщину. Проте, ТЕМ обмежений товщиною зразка та вимагає високої вакуумної обстановки. СЕМ, навпаки, може бути використаний для дослідження поверхні зразків, і він не обов'язково потребує тонкого зразка. СЕМ дозволяє отримувати зображення поверхні з високою роздільною здатністю та деталізацією, підходить для різних типів матеріалів, включаючи провідники, непровідники та біологічні зразки.

Для порівняння методів СЕМ та ТЕМ їх основні характеристики представлені у Таблиці 2.1.

Таблиця 2.1. Порівняння методів електронної мікроскопії

Назва техніки	Необхідні умови	Параметри	Переваги	Обмеження	Посила ння

ТЕМ	Високий вакуум	Роздільна здатність (<1 нм) 2D зображення	Морфологія частинок із роздільною здатністю менше нм, інформація про внутрішню структуру частинок	Висока енергія пучка, висока вартість обладнання, працює лише з досить тонкими зразками	[223] [228]
СЕМ	Високий вакуум або низький тиск	Роздільна здатність ($\approx 2-3$ нм) 2D зображення	Роздільна здатність, достатня для детектування однієї частки, пучки з меншою енергією, ніж для ТЕМ, простіший у користуванні	обмежена глибина проникнення пучка	[229], [230]

2.1.2. Атомно силовий мікроскоп

Інший вид мікроскопії, що варто розглянути окремо це атомно-силова мікроскопія. Це поверхневий метод скануючої зондової мікроскопії, що може бути застосований для дослідження та візуалізації поверхні об'єктів нанометрового або навіть атомного розміру [231]–[233]. Також цей метод є

особливо цікавим в рамках цієї роботи, оскільки застосовується для оцінки морфології та структури вуглецевих матеріалів [234]–[237].

Принцип дії АСМ ґрунтується на вимірюванні сил, що виникають між зондом та поверхнею зразка під час сканування. У атомному силовому мікроскопі для сканування поверхні використовується тонкий щуп, розташований на кінці консольної балки (кантилевера). Схему будови АСМ зображено на рисунку 2.4. Залежно від режиму вимірювання, метод скануючої зондової мікроскопії (АСМ) може використовувати різні підходи для отримання інформації про поверхню зразка. Розрізняють три основних режими: режим контакту, режим відсутності контакту та режим "постукування".

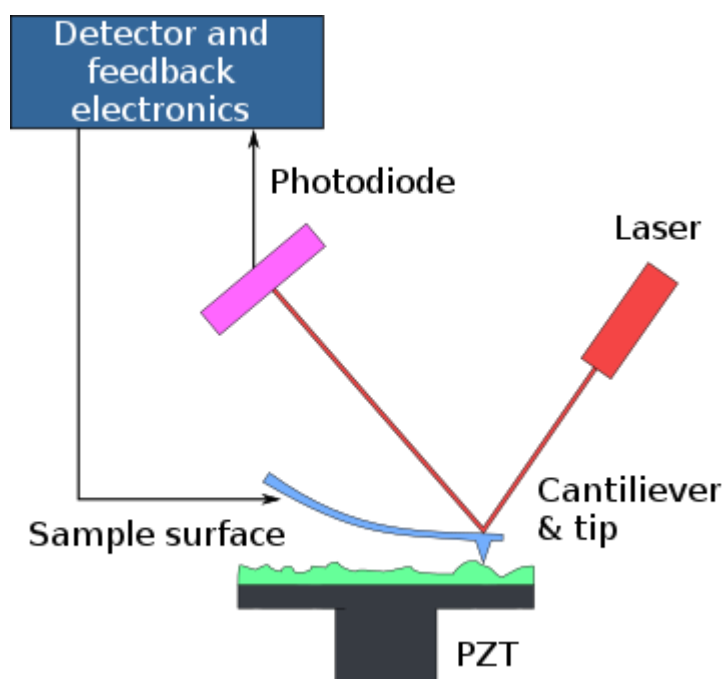


Рисунок 2.4. Модель будови АСМ [238]

У режимі контакту кінчик завжди знаходиться на поверхні зразка, і відштовхувальні сили між кінчиком і атомами поверхні призводять до вертикального відхилення кантилевера. Цей режим досить надійний, але не завжди безпечний для зразка та кінчика.

В режимі відсутності контакту кантилевер коливається біля поверхні зразка, але не контактує з нею. У цьому режимі п'єзокристал використовується для генерування коливань кантилевера при або близько до його резонансної частоти. Ці коливання відбуваються трохи вище поверхні зразка, і кінчик ніколи не перебуває в прямому контакті з поверхнею зразка. Проте зміна сили між кінчиком та поверхнею зразка призводить до зсуву амплітуди, резонансної частоти і фази коливань кантилевера, що можна використовувати для отримання даних про топографію поверхні. Мінімальні вертикальні рухи кантилевера вимірюються за допомогою лазерного променя, який відбивається від дзеркала, що прикріплене до верхньої частини консольної балки. Хоча ці вертикальні рухи надзвичайно дрібні, відхилення променя виявляються настільки великими, що їх можна виміряти за допомогою фотодетектора. Отримані дані обробляються електронікою та перетворюються в зображення поверхні. Цей режим часто використовується в ультрависокому вакуумі та дозволяє досягти дуже високої роздільної здатності.

Режим "постукування" схожий на режим відсутності контакту, але в цьому випадку кінчик "стукає" по поверхні зразка під час коливань. Цей режим менш інвазивний ніж режим контакту, і його можна використовувати навіть в атмосферних умовах або в рідині.

АСМ на відміну від, скажімо скануючого тунельного мікроскопа, може бути застосований не лише для електропровідних матеріалів. Проте варто мати на увазі, що цей метод дає надзвичайно високу точність в оцінці розмірів зразка вздовж вісі z , у той же час розмір та форма об'єкта в площині (бічний розмір) визначаються складною взаємодією між самим об'єктом та кінчиком зонда. Також на вимірювання може вплинути розмір та форма самого кінчика зонда. Тому при отриманні даних в АСМ важливо розуміти, що розмір об'єкта в площині може бути менш точним і залежить від багатьох факторів (роздільна здатність за висотою $<1\text{ нм}$, а в площині $\approx 10\text{--}20\text{ нм}$) [239].

Хоча для точних вимірювань висоти зразка методом АСМ необхідно приділяти велику увагу однорідності поверхні, на яку висаджується зразок, в останнє десятиліття було опубліковано серію робіт, де метод було застосовано з метою оцінювання однорідності та кількості шарів у вуглецевих структурах. Зокрема АСМ можна використовувати для підтвердження наявності моношару оксидів графену [240]. У цій роботі автори оцінили розмір синтезованих флейків як <5 мкм та висоту в 1 нм, що у відповідності до наукових даних підтвердило наявність моношару (Рис. 2.5)

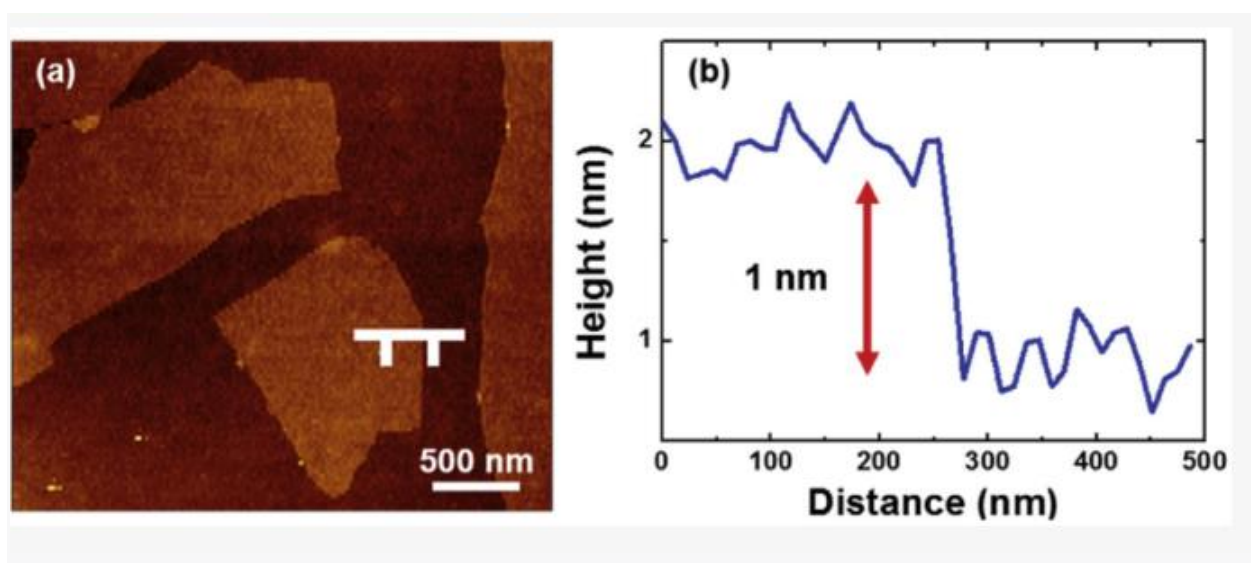


Рисунок 2.5. АСМ зображення, що використовуються для визначення кількості шарів оксиду графену: (a) топологічні особливості одношарового ГО; і (b) гістограма, що демонструє докази наявності моношару [240].

Також метод може бути застосований для контролю синтезу та осадження графену. Зокрема у роботі [241] досліджували епітаксійне вирощування шарів графену методом хімічного осадження з парової фази. Дослідникам вдалося отримати зображення стільникової сітки, характерної для графенових матеріалів та визначити товщину FLG від 0,7 до 1,2 нм, що залежала від температури під час фази росту.

Для оцінки розмірів та товщини вуглецевих матеріалів методом АСМ можна також знайти серію статей в яких отримано приблизно однакові

результати для зразків отриманих різними методами. Зокрема визначено товщину моношару графену як 0.35 - 1 нм [242]–[244].

2.2. UV-Vis спектроскопія

Ультрафіолетова та видима (UV-Vis) спектроскопія є потужним методом аналізу, що використовується для вивчення абсорбції світла в видимому та ультрафіолетовому діапазоні довжин хвиль. Цей метод базується на взаємодії світла з речовинами, що поглинають світло, та може надати важливу інформацію про їхню структуру та концентрацію.

Основний принцип методу полягає в наступному: коли світло проходить через зразок, певні компоненти цього зразка можуть поглинати світло при певних довжинах хвиль. Абсорбція світла відображається на спектрі вигляді абсорбційних піків. Інтенсивність цих піків залежить від концентрації речовини та шляху, який світло пройшло в речовині.

Прилад, який використовується в спектроскопії ультрафіолетового та видимого діапазону вимірює інтенсивність світла після того, як воно пройшло через зразок та порівнює її з інтенсивністю світла перед проходженням через зразок. Співвідношення I/I_0 називається коефіцієнтом пропускання і зазвичай виражається у відсотках (%T). Абсорбція, A , базується на пропусканні:

$$A = -\log(\%T/100\%)$$

Спектрофотометр UV-vis також може бути налаштований для вимірювання коефіцієнта відбиття. У цьому випадку спектрофотометр вимірює інтенсивність світла, яке відбивається від зразка і порівнює його з інтенсивністю світла, яке відбивається від еталонного матеріалу. У такому випадку говорять про коефіцієнт відбиття (%R).

Спектрофотометр складається з основних компонентів, таких як джерело світла, тримач для зразка, дифракційна решітка або призма, що

використовується як монохроматор для розділення різних довжин хвиль світла, та детектор (Рис. 2.6). У нашому дослідженні ми використовували двопробовий спектрофотометр Shimadzu UV-1800 де джерелом випромінювання виступали галогенна і дейтерієва лампи, що забезпечували діапазон вимірювання 190 — 1100 нм. В якості детектора використовувався кремнієвий фотодіод. У двопробовому приладі світло спочатку розділяється на два промені, один з цих променів використовується як еталон, і його інтенсивність приймається за 100% пропускання (або відсутність поглинання). Другий промінь проходить через зразок. Таким чином, результатом вимірювання є співвідношення інтенсивності другого променя до інтенсивності еталонного.

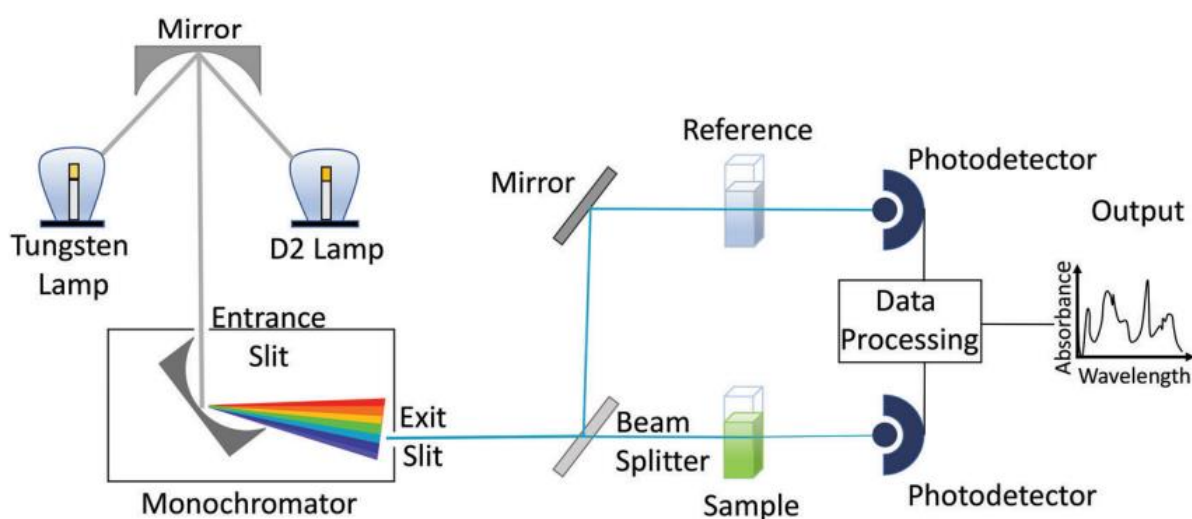


Рисунок 2.6. Схема роботи двопробового UV-vis спектрофотометра [245]

Одне з можливих застосувань UV-vis спектроскопії - характеристика оптичних властивостей наноматеріалів.

Формальний розв'язок задачі про поглинання та розсіювання світла малими частинками описується теорією Мі [246]. У спрощеному випадку металеві сфери з радіусом R , відповідно до теорії Мі, ефективність дипольного поглинання (Q_{abs}) визначається як:

$$Q_{abs} = \frac{24\pi R}{\lambda} \frac{\varepsilon_m^{\frac{3}{2}} \varepsilon''(\omega)}{\langle \varepsilon'(\omega) + 2\varepsilon_m \rangle^2 + \langle \varepsilon''(\omega) \rangle^2},$$

де ε_m – діелектрична проникність середовища.

Для сферичних частинок частотно-залежна діелектрична функція (або діелектрична проникність) металу визначається як

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$$

Очевидно, що екстинкція буде максимальною, коли $\varepsilon'(\omega) + 2\varepsilon_m = 0$ і $\varepsilon''(\omega)$ мале. В таких умовах на спектрі спостерігається сильна резонансна смуга, ширина та висота якої сильно залежать від уявної частини діелектричної константи металу $\varepsilon''(\omega)$.

Проте теорія Мі не пояснює достатнім чином спостережувані на практиці зсуви плазмонної частоти для наночастинок <10 нм, тому теорія Мі була модифікована. Відповідно до моделі Друде [246], дійсна ($\varepsilon'(\omega)$) та уявна ($\varepsilon''(\omega)$) частини діелектричної проникності металу можуть бути представлені як:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_d^2}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega_p^2 \omega_d}{\omega(\omega^2 + \omega_d^2)}$$

де, ε^∞ - діелектрична стала високої частоти, пов'язана з міжзонними та ядровими переходами; ω_p - частота об'ємного плазмону, і $\omega_p^2 = Ne^2/m\varepsilon_0$; ω - частота, пов'язана з довжиною хвилі λ і визначається як $\omega=c/\lambda$; ω_d - частота згасання, яка визначається відношенням швидкості Фермі електронів (v_f) до середньої довжини вільного пробігу провідних електронів (R_{bulk}), тобто $\omega_d = v_f/R_{bulk}$ [247].

Подальша модифікація була запропонована Бореном [246] використовуючи реальну частину діелектричної функції в позиції піку (ϵ_{peak}).

$$\epsilon'_p = -2\epsilon_m - \frac{12}{5} \frac{4\pi^2 R^2 \epsilon_m^2}{\lambda_p^2},$$

де λ_p - позиція плазмонного резонансу. Підставляючи значення ϵ'_p в рівняння для ефективності дипольного поглинання отримуємо:

$$Q_{\text{abs}} = \frac{24\pi R}{\lambda} \frac{\epsilon_m^{3/2} \epsilon''(\omega)}{\epsilon''(\omega)^2 + \langle \epsilon'(\omega) + 2\epsilon_m + 48\pi^2 R^2 \epsilon_m^2 / 5\lambda^2 \rangle^2}$$

Спектри поглинання колоїдних частинок різного розміру моделюються за допомогою рівняння для Q_{abs} з параметрами діелектричної константи відповідного металу, діелектричної константи середовища і розміру частинки.

Таким чином вимірюючи спектри поглинання UV-vis спектрометром можна не лише визначати частоту плазмонного резонансу, а і оцінювати розміри відповідної наночастинки.

2.3. FTIR спектрометр

Інфрачервона спектроскопія - це потужний аналітичний метод, який дозволяє отримувати інфрачервоний спектр поглинання або випромінювання від твердих тіл, рідини та газів. Вона використовується для дослідження молекулярної структури і хімічного складу різних речовин.

Цей метод застосовується в різних галузях, включаючи хімію, біологію, фармацію, харчову промисловість та інші. Завдяки інфрачервоній спектроскопії можна аналізувати склад складних зразків, виявляти забруднення, визначати концентрації речовин та навіть досліджувати біологічні процеси.

Загалом, метою методів адсорбційної спектроскопії (ІЧ, UV-vis) є вимірювання кількості світла, яке поглинається зразком при кожній конкретній довжині хвилі. Один із способів вимірювання цього поглинання називається "дисперсійною спектроскопією". В цьому методі світловий промінь однієї конкретної довжини хвилі направляється на зразок, вимірюється, скільки світла поглинається, і ця процедура повторюється для кожної довжини хвилі. Цей метод сьогодні активно застосовується в UV-vis спектроскопії.

Сучасна FTIR спектроскопія використовує більш модифікований підхід, що дозволяє отримувати ту саму інформацію, але має ряд переваг [23]. Замість того, щоб спрямовувати на зразок монохроматичний промінь світла, цей метод використовує світло, яке одночасно містить багато різних частот, і вимірює, яка частина цього світла поглинається зразком. Після цього світло модифікується, щоб включати різні комбінації частот, що дає додаткові дані. Цей процес повторюється багато разів протягом короткого проміжку часу. Потім комп'ютер аналізує всі ці дані, щоб визначити, як світло поглинається при різних довжинах хвиль.

Джерело світла в цьому методі широкосмугове і містить повний спектр довжин хвиль (у нашому випадку є глобар SiC з водяним охолодженням). Світло подається в інтерферометр Майкельсона, де одне дзеркало рухається (Рис 2.7.).

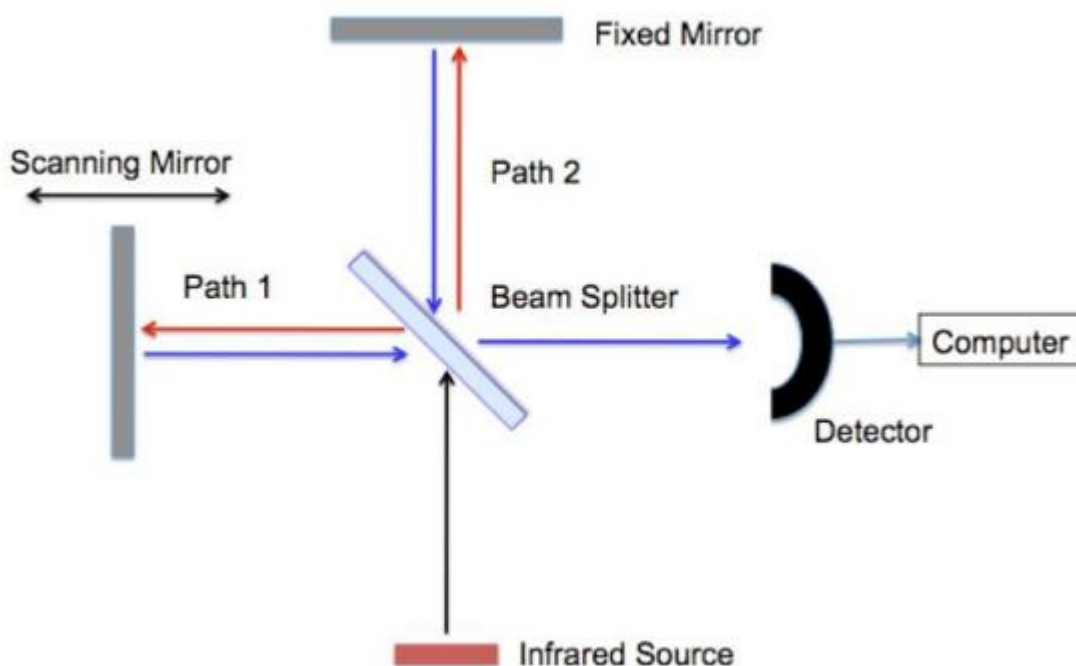


Рисунок 2.7. Основна структура ІЧ Фур'є-спектрофотометра [248]

У інтерферометрі ІЧ випромінювання з джерела, потрапляє на світлоподільну пластинку (KBr з напиленням шаром Ge), де розділяється на два пучки: одна половина випромінювання проходить, а інша половина – відбивається. Відбита частина пучка, проходячи відстань L , попадає на нерухоме дзеркало, відбивається від нього і знову попадає на світлоподільну пластинку, із загальною довжиною пробігу $2L$. Аналогічно відбувається з іншою частиною пучка, але друге зеркало не зафіксоване на відстані L , а може з високою точністю переміщатись поблизу цього положення на відстані x , загальна довжина пробігу цього пучка дорівнює $2(L+x)$. Отже, коли дві частини вихідного пучка знову зійдуться на світлоподільній пластині, вони будуть мати оптичну різницю ходу або оптичну затримку $2x$, а так як ці частини пучка просторово когерентні, то буде утворюватись інтерференційна картина [249]. Світло проходить через інтерферометр і виходить з нього з різними характеристиками в залежності від положення зеркала. Промінь, що вийшов з інтерферометра проходить крізь зразок і далі фокусується у

детекторі. Таким чином, інтенсивність, яку вимірюють детектором є інтенсивність $I(x)$ інтерференції ІЧ променів, і залежить від зміщення x рухомого дзеркала – це так звана інтерферограма. Для перетворення необроблених даних (поглинання світла для кожного положення дзеркала) в бажаний результат (поглинання світла для кожної довжини хвилі) потрібна обробка за допомогою звичайного алгоритму, відомого як перетворення Фур'є.

До переваг спектрофотометра Фур'є порівняно з дисперсійним спектрофотометром відносять:

4. Перевага мультиплексу або Феллгетта. Ця перевага пов'язана з тим, що інформація з усіх довжин хвиль збирається одночасно. Це призводить до вищого співвідношення сигнал-шум для заданого часу сканування в області спостережень, обмежених внеском фіксованого шуму детектора. Альтернативно, це дозволяє скоротити час сканування. На практиці часто проводять багато сканів, середнє значення яких збільшує співвідношення сигнал-шум за квадратний корінь від кількості сканів.
5. Перевага пропускання або Жакено, впливає з того факту, що в дисперсійному приладі монохроматор має вхідні та вихідні щілини, які обмежують кількість світла, яке проходить через нього. Площа ж круглого отвору, який використовують у Фур'є-спектрометрах, значно більша, ніж вузької щілини дифракційних спектрометрів. Це дає змогу отримати на детекторі світлові потоки більшої потужності та досягти кращого співвідношення сигнал/шум.
6. Час вимірювань у Фур'є-спектроскопії визначається часом, який необхідний для переміщення дзеркала у інтерферометрі на відстань, пропорційну потрібній роздільній здатності. Завдяки можливості швидкого переміщення дзеркала, повний спектр випромінювання можна отримати за декілька секунд. Ця перевага має велике значення

при вивченні динамічних процесів, коли необхідно зареєструвати значну частину спектру (з обмеженою роздільною здатністю) за короткий час.

Докладніше порівняння характеристик FTIR і дисперсійних спектрометрів подано в [23][250]

2.4. Раман спектрометр з конфокальним мікроскопом

Раман-спектрометр – це високоефективний аналітичний прилад, який дозволяє розглядати речовину на молекулярному рівні та досліджувати її хімічну природу, фізичні властивості та структуру. У нашій роботі ми користувалися Мікро-Раман Спектрометром моделі Renishaw. Поєднання Раман-спектрометра з конфокальним мікроскопом дає можливість проводити високороздільний аналіз досліджуваних зразків та отримувати інформацію про хімічний склад та структуру зразків на мікроскопічному рівні. Оптика конфокального мікроскопа дозволяє здійснювати просторове фільтрування об'єму зразка з високою роздільною здатністю як у бічних (XY) і вертикальних (Z) напрямках. Це означає, що можна докладно аналізувати окремі частинки, окремі особливості зразка або шари, розміром менше 1 мікрона, і визначати їх хімічний склад та структуру. Схематичне зображення конфокального Раманівського мікроскопа подана на рисунку 2.8.

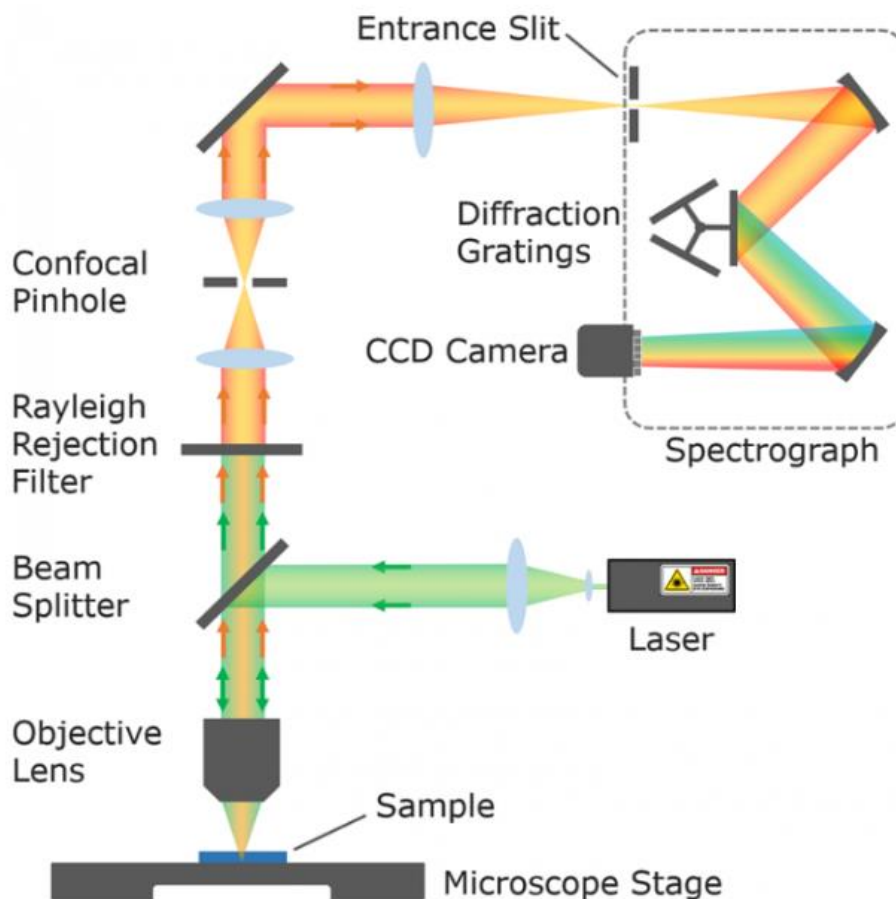


Рисунок 2.8. Оптична схема конфокального комбінаційного мікроскопа [251].

В якості джерела збудження в Раман спектроскопії переважно використовують лазери. Лазери є ідеальними джерелами світла для цієї техніки завдяки їхній високій монохроматичності та когерентності. Вони надають стабільний та інтенсивний пучок світла, який може бути точно налаштований на потрібну частоту.

В залежності від конкретних досліджень та потреб можуть бути використані лазери різних довжин хвиль. Роздільна здатність спектру залежить від смуги пропускання використовуваного лазерного джерела. Загальна тенденція полягає в тому, що лазери з меншою довжиною хвилі дають сильніший сигнал Раманівського розсіювання, але їх використання стикається і з рядом проблем, таких як деградація зразка або суттєва флуоресценція [252]. До переваг використання лазерів в Раман спектроскопії

також відносять те, що вони дозволяють вибрати конкретну довжину хвилі, яка відповідає певному хімічному зв'язку або функціональній групі. У нашій роботі ми використовували Renishaw гелій-неоновий лазер, 17 мВт при 633 нм.

Збуджуюче світло лазера відбивається від діелектричного роздільного дзеркала та через об'єктив мікроскопа фокусується на досліджуваному зразку, що розміщується на предметному столику конфокального мікроскопа. Розсіяне світло після взаємодії зі зразком збираються знов об'єктивом, таким чином об'єктивна лінза використовується як для фокусування лазерного збудження на зразку, так і для збору Рамановського розсіяння. Вибір об'єктивної лінзи є важливим, оскільки числова апертура (NA) об'єктивної лінзи та довжина хвилі лазерного випромінювання визначають розмір лазерного плями на зразку та просторове розділення Рамана. Теоретично досяжна латеральна роздільна здатність обмежується дифракцією і обчислюється за критерієм Релея:

$$d = 0.61 \frac{\lambda}{NA}.$$

Таким чином збільшення числової апертури NA об'єктивної лінзи покращує просторову роздільну здатність. Наприклад, об'єктив з 10-кратним збільшенням і $NA = 0.25$, та лазерне випромінювання з довжиною хвилі 633 нм матиме латеральну роздільну здатність приблизно 1550 нм, тоді як об'єктив з вищим збільшенням 100x і $NA = 0.90$ теоретично може досягти до приблизно 430 нм.

Після проходження об'єктиву розсіяне світло проходить через діелектричне роздільне дзеркало, а потім крізь спеціальний фільтр, який вилучає Релеївську компоненту розсіяння. Для цього використовуються режекторні фільтри — голографічні фільтри, які мають різкий пік поглинання на одній певній довжині хвилі, вибраній так, щоб збігатися з

довжиною хвилі лазера, і пропускають усі інші довжини хвилі. В результаті лише Раманівське розсіяння фокусується через конфокальній апертурі (пінхол) та потрапляє в спектрограф.

Конфокальна апертура грає важливу роль у функціонуванні конфокального мікроскопа. Її використання призводить до поліпшення якості зображення шляхом підвищення просторової роздільної здатності та підвищення контрасту. Конфокальна апертура блокує розсіювання Рамана, яке не перебуває в фокусі, і не дозволяє йому проникати в спектрограф, як ілюструється на рисунку 2.9. Без конфокальної апертури, розсіювання Рамана розташоване вище площини фокусу (відображене чорним кольором), нижче площини фокусу (синій колір) та в ній (червоний колір) може потрапляти до спектрографа і реєструватися. І навпаки, при використанні конфокальної апертури, вона блокує розсіювання Рамана поза площиною фокусу, що запобігає його потраплянню до спектрографа. Отже без апертури відсутнє просторове фільтрування по вісі Z, і розсіювання Рамана з усього обсягу зразка було б зібрано без відповідної просторової роздільної здатності.

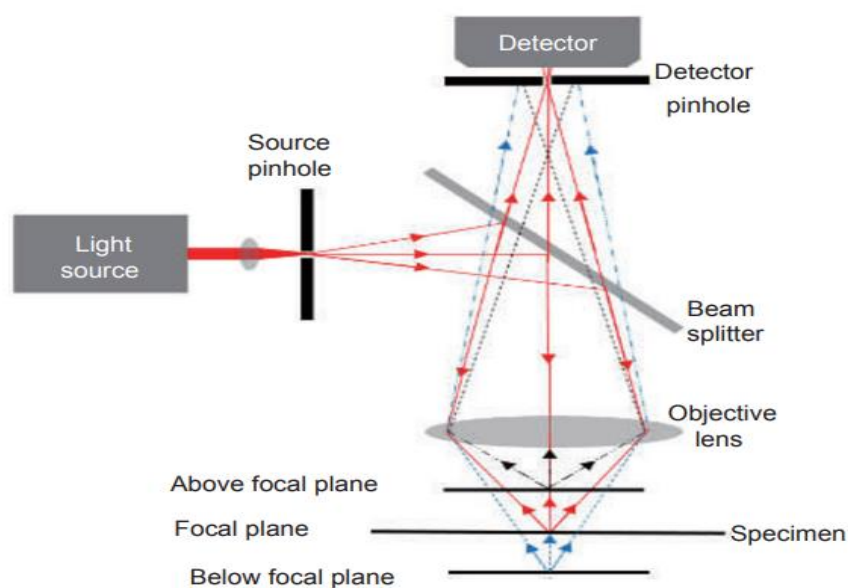


Рисунок 2.9. Схема використання пінхолу у конфокальній Раманівській спектроскопії [253].

Спектрограф являє собою пристрій, який використовує дзеркала та дифракційну решітку для просторового розділення різних довжин хвиль Раманового розсіювання та їх відображення на детектор для подальшої реєстрації. Спектральна роздільність Раман-мікроскопа визначається фокусною відстанню спектрографа, шириною вхідної щілини та густиною жолобів дифракційної решітки і впливає на здатність мікроскопа розділяти близько розташовані Раманівські піки. Густина жолобів дифракційної решітки найбільше впливає на спектральну роздільну здатність, із зростанням густини жолобів збільшується спектральна роздільність. Однак існує компроміс, оскільки зі збільшенням густини жолобів скорочується спектральний діапазон, у якому решітка є ефективною. Зазвичай спектрографи мають декілька решіток різної густини жолобів, що встановлені на обертовому барабані.

Отриманий спектр реєструється за допомогою CCD-матриці, яка являє собою високочутливу камеру з прямокутним масивом пікселів, на який відображається спектр комбінаційного розсіювання світла і перетворюється на електронний сигнал.

2.5. Методи синтезу вуглецевих матеріалів

Графен є двовимірним кристалом, що складається з одиночного шару атомів вуглецю, зібраних у гексагональну решітку. Його теоретичне дослідження почалося задовго до отримання реальних зразків матеріалу, оскільки з графену, шляхом пошарової упаковки, можна зібрати тривимірний кристал графіту. Однак протягом тривалого часу дослідникам не вдавалося отримати чистий шар графену. Лише у 2004 році, коли Андре Гейм та Константин Новосьолов вперше змогли отримати одношаровий графен. Їхній метод полягав у приклеюванні до обох сторін тонкого графіту стрічок зі скотчу та подальшому відлущуванні. Шари графіту, приклеєні до скотчу потім знов розділялись на дві частини. Цей процес відлущування

повторювався раз за разом, і отримані аркуші графіту ставали все тоншими. В результаті вдалося знайти графен, який складався лише з одного атомного шару вуглецю на одній із поверхонь скотчу [254].

Проте графен, отриманий цим методом, очевидно, мав ряд недоліків. По-перше моношар графену було досить важко відділити від поверхні скотчу без пошкоджень, по-друге було важко відокремити отриманий графен від залишків графіту. Тим не менш, за допомогою методу відшарування великих об'ємів графіту, багато наукових груп змогли отримати графен, кристалізований у розмірах від 10 до 100 мкм, що вже було достатньо для проведення досліджень [255], [256]. Зважаючи на доступність та дешевизну методу механічного відшарування графену, одразу велика кількість дослідників спрямувала свої зусилля на його удосконалення з метою підвищення ефективності та отримання великих масивів графенових листів.

Однією з перших таких спроб була робота з використанням методу «помолу вологими кульками», застосування якого дозволило перетворити флейки графіту у графен в рідкій фазі [257]. Спочатку дослідники приготували безводний розчин графіту у диметилформаміді (DMF) з концентрацією графітових нанofлейків 0,25 мг/мл, а потім 30 годин подрібнювали розчин у барабанно-кульковому млині на низькій швидкості - 300 об/хв. Ідея полягала у тому, що взаємодія між графітом та DMF є значно сильнішою за порівняно слабкі Ван дер Ваальсівські зв'язки між шарами графену, тому останній легко відшаровувався завдяки механічному впливу у млині. Наступний крок полягав у видаленні великих частинок невідшарованого графіту з колоїдного розчину шляхом центрифугування при 10 000 об/хв протягом 20 хвилин. Після випаровування DMF під вакуумом було отримано графеновий порошок. На завершення, зразок графену декілька разів очищали у розчині етанолу. У результаті авторам вдалося досягти відшарування флейків з товщиною 1-3 вуглецевих шари. Тим не менш було зазначено, що диспергований графен все ще має тенденцію до повторного

утворення графітової структури, особливо у процесі висушування. Для подальшого контролю якості та кількості шарів графену, дослідники пропонують оптимізувати ключові параметри, такі як час шліфування та відцентрова швидкість [257].

Не зважаючи на хороші результати, отримані методом помолу вологими кульками, переважна кількість використовуваних розчинників є токсичними для людини, тому подальшим вдосконаленням ідеї було використання перемінування «м'якими» кульками без використання функціоналізації [258]. У цьому методі графітові кульки змішуються з порожніми мікросферами з оксиду алюмінію та обертаються при 100 обертах на хвилину протягом 2 годин. Листи графену були перенесені зі щільно спресованих графітових куль на мікросфери оксиду алюмінію за допомогою сил тертя кочення замість високоенергетичних сил тертя, що використовуються у звичайному методі кулькового помолу. Потім мікросфери з графеновим покриттям відокремлювали від графітових куль за допомогою сита 600 мкм. Листи графену легко відділялися від оксиду алюмінію за допомогою ультразвукової обробки у деіонізованій воді з додаванням толуолу. В результаті оксид алюмінію та важчі забрудники осідали на дно чаші, а легкі графенові флейки накопичувалися на межі розподілу вода/толуол. До переваг цього методу варто віднести відсутність токсичних та шкідливих хімічних речовин та більш м'який вплив на графенові шари, проте при його використанні залишаються труднощі з контролем чистоти та площі графену.

Паралельно з розвитком методів механічного відшарування від графіту, проводилися дослідження з отримання графену іншими способами, включаючи процес окисного відновлення з оксиду графіту. Історично першим методом отримання GO був метод Броді [259]. У цьому методі оксид графіту виготовляється шляхом додавання перхлорату калію як окислювача в концентровану азотну кислоту. Для підсилення реакції

використовується підвищення температури реакції від 0 °С до 60-80 °С, при постійному перемішуванні впродовж 20 годин. Цей метод має рід недоліків, оскільки ступінь окиснення графіту регулюється кількістю циклів. Крім того, під час реакції утворюється багато отруйних газів, а підвищення температури супроводжується небезпекою вибуху [260].

Метод Бродлі був згодом розвинений Штауденмаєром, шляхом застосовуючи надлишкового окислювача (KClO_3) та концентрованої сульфатної кислоти для підвищення кислотності суміші. Таке удосконалення дозволило проводити реакції при температурі 0°C, що дозволило знизити небезпеку вибуху, але не вирішувало проблему токсичності та низького виходу матеріалу [261].

Найбільш популярний на сьогодні метод отримання оксиду графену був продемонстрований у 1958 році Гаммерсом. У цьому методі оксид графіту виготовляється шляхом додавання перманганату калію як окислювача до змішаного розчину концентрованої сірчаної кислоти та нітрату. Використання перманганату замість перхлорату дозволило суттєво зменшити утворення токсичних газів, а використання кількох етапів з різною температурою нагрівання підвищило швидкість реакцій. Отриманий продукт має високий ступінь окислення і регулярну структуру, легко піддається очищенню водою з використанням ультразвуку. Крім того, в подальшому було проведено чимало досліджень з метою вдосконалити синтез Гаммерса, що допомогло ще більше знизити кількість використовуваних токсичних реагентів, підвищити швидкість та контрольованість методу [262]–[264].

Через те, що процес окислення графіту вводить значну кількість оксигеновмісних груп в початкову структуру, однорідність та впорядкованість поверхні втрачається, що обмежує його застосування. Тому для отримання графеноподібних властивостей необхідно проводити подальші маніпуляції з вилучення домішок та відновлення структури. Під час

приготування графену за допомогою відновлення графітового оксиду фактично відбувається відновлення структури р-р зв'язків графену, які з'єднуються гібридизацією sp^2 . У 2006 році було вперше повідомлено про використання гідразину в якості відновника в процесі приготування моношарового графену з розчину оксиду графену [265]. У той же час дослідники встановили, що цей метод не може повністю видалити групи, що містять кисень, а отриманий графен все ще має певні дефекти в структурі.

Окрім гідразину для відновлення оксиду графену також використовують інші сильні редукуючі агенти, такі як вітамін С [266], натрій борогідрид [267], тощо. Використання вітаміну С є особливо цікавим, оскільки цей відновник складається лише з вуглецю, кисню та водню, тому ризик введення інших атомів у продукт відновлення можна звести до мінімуму. Також ефективність відновлення може бути посилена різними електро-хімічними [268], [269], мікрохвильовими [270], фотоасистованими [271] та тепловими методами [272].

Проте варто відзначити, що навіть за використання комплексних сучасних методів не дозволяє повністю відновити дездомішкову однорідну поверхню, що притаманна графену, виготовленому іншими методами. Зважаючи на це, rGO завжди має певні структурні дефекти, що можуть впливати на властивості графену (такі як провідність), але з іншого боку, вони також додають додаткові можливості для функціоналізації поверхні графену, що особливо корисно в контексті спектроскопічних досліджень.

Іншим методом, що зокрема дозволяє отримувати однорідні графенові плівки є метод хімічного осадження з газової фази (CVD). Цей метод є одним з основних та найпопулярніших методів отримання графену, що широко використовується в наукових дослідженнях та промисловості. В основі методу лежить ідея отримання графену шляхом використання газових

реагентів і осаджування атомів вуглецю на підкладку або підкладки відповідним чином обробленого матеріалу.

Основні кроки методу CVD для отримання графену:

- Підготовка підкладки: Підкладка, зазвичай металева (наприклад, мідь або нікель), піддається попередній обробці для очищення та забезпечення однорідності поверхні.
- Введення газових реагентів: Газові реагенти, які містять вуглець (наприклад, метан або ацетилен), вводяться в реакційну камеру разом із носійним газом (наприклад, воднем або аргоном).
- Утворення графену: Газові реагенти розщеплюються в реакційній камері. Енергію, яку вимагає хімічна реакція, можна отримати за допомогою різних джерел; тепло, світло або електричний розряд використовуються в термічній, лазерній або плазмовій (РА) CVD відповідно. Вуглець осаджується на поверхню підкладки та утворює атомарний шар графену.
- Контроль параметрів: Важливо контролювати температуру, тиск, час та інші параметри, щоб досягти бажаної якості та кількості графену.
- Охолодження і збірка: Після формування графенового шару, реакція зупиняється, і підкладка з графеновим покриттям охолоджується.

У даному методі процес синтезу графену є гетерогенним каталітичним хімічним процесом, у якому метал виконує дві різні ролі - як підкладка і як каталізатор. У звичайному термічному каталітичному осадженні з газової фази плівка, яка зростає на металевій підкладці, поступово зменшує каталітичну активність через "засмічення" каталізатора. Це може призвести до припинення реакції та утворення графенової плівки. Якщо весь процес відбувається на поверхні підкладки (включаючи адсорбцію, розкладання та дифузії молекул), то переважно утворюється моношар графену. Це відомо як ефект "саморегулювання", але на жаль на сьогодні досі спостерігається

тільки на міді (і також залежить від умов процесу). На інших поширених перехідних металах (нікель, кобальт, рутеній, ірідій і т. д.) частина атомів вуглецю проникає у внутрішню масу металу, утворюючи приповерхневий шар по типу вуглецевого сплаву. На етапі охолодження відбувається сигрегація атомів вуглецю назад у графенову плівку, що створює дефекти та утворює кількшарові вуглецеві структури. Цей процес може бути контрольований швидкістю та умовами охолодження [273]. Також можливість отримання однорідних плівок у методі CVD може досягатися шляхом використання різноманітних металевих сплавів для зменшення ефекту дифундування молекул вуглецю всередину підкладки. Так, зокрема, було показано, що комбінування бінарних сплавів може генерувати одношаровий графен великої площі на поверхні сплаву [274]. У той же час ефект сигрегації можна використовувати для створення одновимірних нанорозмірних періодичних структур графену шляхом зміни рельєфу, складу та/ або допування підкладки [275]–[277].

Детально про кінетику процесу, механізми реакції та вплив експериментальних параметрів на процес виготовлення графену методом CVD можна прочитати у огляді [278].

Таким чином основні особливості, переваги та недоліки розглянутих трьох основних методів виготовлення графенових матеріалів можна знайти у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2. Порівняння трьох основних методів отримання графену.

Принцип	Якість	Основне	Виклики
Метод механічного	Площа графенового продукту	Простий принцип приготування (механічне подрібнення);	Низька продуктивність; труднощі з

відшарування.	невелика, товщина нерівномірна, а кількість шарів непослідовна.	Вимагають точності контролю якості; Історично перший метод, важливий для відкриття графену.	відділенням домішок; необхідність покращення шліфувальних пристроїв.
Метод відновлення з оксиду графену.	Графен переважно тріскається на флейки з невеликою площею і диспергується в розчині.	Використання різних окислювачів дозволяє створювати киснево-вмісні групи на поверхні графіту; оксид графену є окремим цікавим для дослідження матеріалом; відновлення оксиду графену полягає в видаленні функціональних груп, які містять кисень, з поверхні та відновленні р-р зв'язку.	Часто процес містить шкідливі речовини; Важко досягти великомасштабного виробництва; для отримання якісного rGO необхідний точний контроль пропорцій та якості реагентів.
Метод хімічного осадження з парової фази	Великоплощинна неперервна структура графену може бути вирощена на	Можливо налаштувати особливості росту плівки графену відповідно до використаної підкладки; Графенова плівка може бути перенесена з підкладки за допомогою	Вартість обладнання для CVD є порівняно високою, а умови для проведення реакції досить жорсткі; плівка може бути

	поверхні металевої підкладки.	методу вологого хімічного травлення, що забезпечує задовільну цілісність; метод використовується у промисловому виробництві	щруйнована на етапі перенесення.
--	-------------------------------------	---	-------------------------------------

РОЗДІЛ 3. НАНОКОМПЛЕКСИ НА БАЗІ ЗОЛОТИХ НАНОЧАСТИНОК У ФОРМІ ЗІРОК ТА ГРАФЕНУ ДЛЯ SEIRA СПЕКТРОСКОПІЇ МОЛЕКУЛ ТИМІНУ.

3.1. Ідея експерименту та методи реалізації.

Золоті нанозірки (AuNSts) добре зарекомендували себе в якості підсилюючих елементів у SERS методі, завдяки створенню великої кількості гарячих точок та можливості для плазмонної настройки [121], [123], у той же час залишаючись малодослідженими у контексті SEIRA спектроскопії. У цій роботі основна увага була зосереджена на дослідженні потенціалу використання як AuNSts різних форм так і їх комбінованих структур з графеном. Беручи до уваги, що основу реалізації ефекту SEIRA складають два основні механізми: електромагнітний та хімічний, очікується, що графен-золоті наноструктури, де ці два механізми будуть поєднуватися зможуть дати кращі результати у контексті детектування молекули тиміну. Таким чином для аналізу ефекту SEIRA ми досліджували окремо підсилення спектрів тиміну на базі AuNSts з різним розміром та формфактором, а також виконували аналогічні вимірювання для комплексів з додаванням графену.

AuNSts були синтезовані за методики одноетапного синтезу в водному розчині з використанням цетилтриметиламонійного бромиду як захисного агента. Для візуалізації та вимірювання розсіювання від однієї наночастинки розчин AuNSts був нанесений на підкладку з індієво-олов'яного оксиду (ІТО) з достатньо низькою концентрацією, щоб уникнути можливого зв'язування плазмонів між нанорозсіювачами.

Наночастинки графену були вироблені ексfolіацією (розщепленням) графіту, а саме в рідинній фазі графіт розщеплювався на тонкі шари в хімічно агресивному середовищі. В результаті промивання хімічного середовища та використання ультразвуку протягом тривалого часу було отримано водні нанофлейки графену з латеральним розміром приблизно 200 нм.

Для експерименту з тиміном ми підготували розчин тиміну у дистильованій воді у співвідношенні 1 мг до 1 мл. В цьому експерименті ми використовували комерційно доступний тимін (Sigma Aldrich). Потім 800 мл цього розчину були розподілені у чотири окремі пробірки Eppendorf у рівних кількостях (200 мл). До двох з них ми додали 20 мл розчину золотих наночастинок - "нанозірок" типу Au1, а до інших двох - 20 мл розчину золотих наночастинок - "нанозірок" типу Au2. Крім того до двох пробірок Eppendorf (тимін/Au1 та тимін/Au2) було додано ще 20 мл водного розчину графену.

В якості підкладки для ІЧ-спектроскопії ми використали скляну підкладку з термічно нанесеним шаром золота (товщина близько 350 нм), на яку нанесли краплю об'ємом 5 мл з наступних розчинів: тимін, тимін з наночастинами золота типу Au1 та Au2, тимін з комплексами типу Au1/графен, Au2/графен.

У наших вимірюваннях ми використовували сучасний комплекс FTIR спектрометр VERTEX 70 (Bruker, Німеччина), обладнаного ІЧ-мікроскопом HYPERION 1000. Спектри зазначених речовин були отримані в режимі відбивання в діапазоні 600-4000 cm^{-1} . Обробка спектрів проводилася за допомогою програми OPUS 7.5.

3.2. Характеризація золотих наночастинок.

Для дослідження впливу морфології та розміру AuNSts на ІЧ спектри поглинання тиміну ми використали два типи золотих нанозірок. Нанозірки першого типу (Au1) в середньому мають розміри близько 50 нм, з коротшими виступами від їх основи. У порівнянні нанозірки типу (Au2) мають довші та гостріші виступи, і в середньому розмір приблизно 80 нм. Крім того, виступи нанозірок типу Au2 не лише довші, але й тонші порівняно з виступами нанозірок типу 1. Розміри були визначені методом СЕМ (рисунок 3.1)

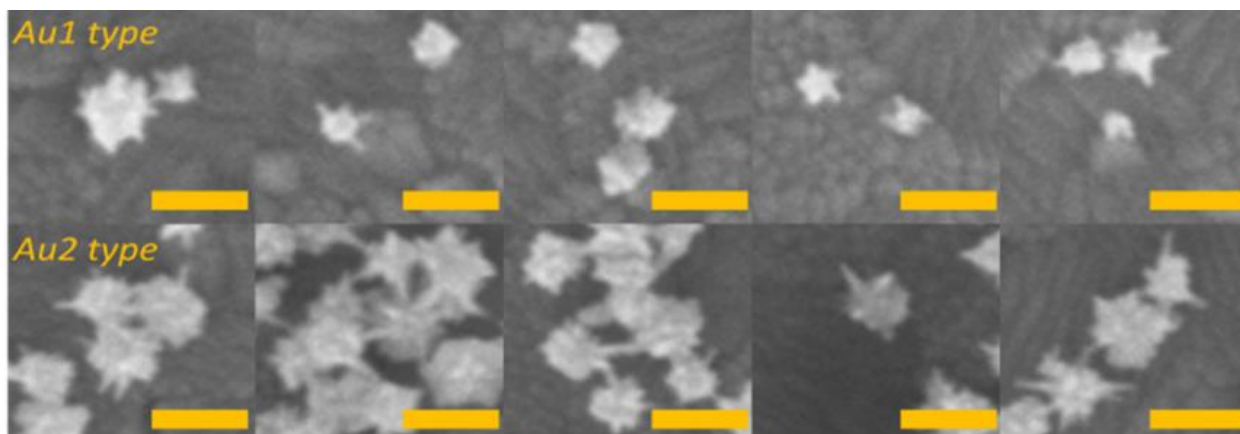


Рисунок 3.1. СЕМ-зображення золотих наночастинок двох типів: малі нанозірки типу Au1 (а) та більші нанозірки типу Au2 (б).

Оскільки суттєве підсилення поля, що знаходяться на кінчиках нанозірок, залежать від радіусів кривизни, гостроти та довжини кінчиків, ми припускаємо, що на кінчиках нанозірок типу 2 гарячі точки сильніші, ніж на кінчиках коротших нанозірок.

Розчин, що містить нанозірки типу 1 має широкі спектри з екстинкційним максимумом при 672 нм, пов'язаним з коротшими кінчиками, що виступають з основи. Спектральні особливості при вищих довжинах хвиль можна пов'язати з резонансами більш довгих і гостріших кінчиків. Довші гострі кінчики мають резонанси, які спектрально зміщені до більших довжин хвиль порівняно з резонансами коротших кінчиків. Спектральне накладання резонансів від кінчиків різного розміру призводить до широких екстинкційних спектрів та збільшеної екстинкції між 1000-1200 нм. Більші за розміром нанозірки типу 2 мають вищі поперечні перерізи поглинання і спектральне положення резонансів плазмону (максимум при 743 нм) зміщене до більших довжин хвиль у порівнянні з меншими нанозірками (Рис. 3.2).

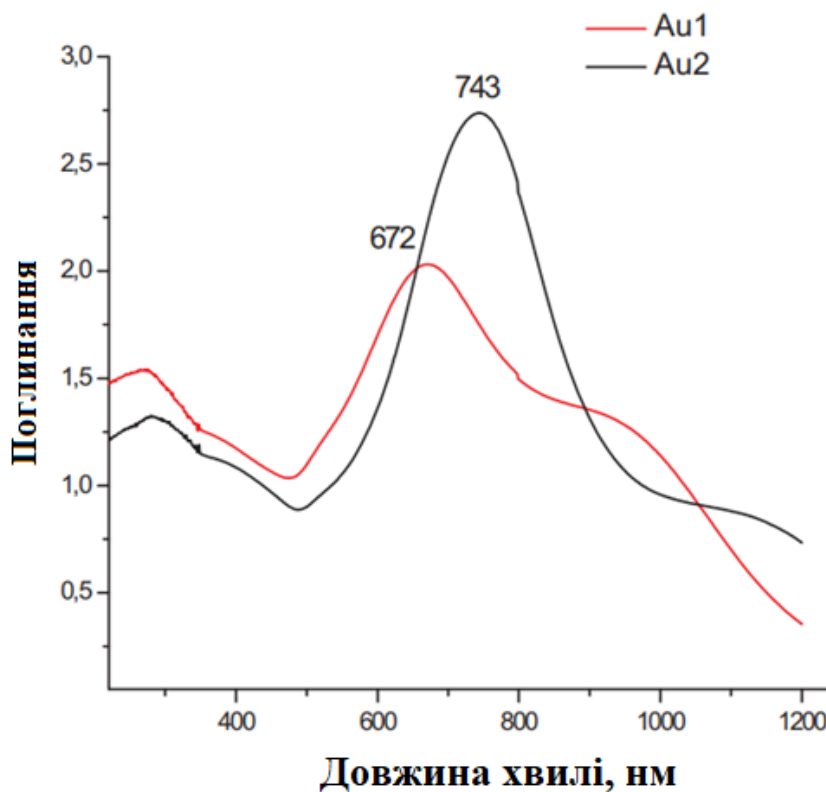


Рисунок 3.2. Спектри оптичного поглинання золотих нанозірок типу Au1 та Au2.

3.3. Характеризація графенових нанолейків.

Ми використали водний розчин графенових нанолейків, що були вироблені методом ексfolіації графіту в Лабораторії графену ІІТ (Італія). В основному це були нанолейки графену кількох шарів, включаючи кілька двошарових та трьохшарових. На Раманівських спектрах графенових нанолейків спостерігаються G, D, D' та 2 D піки (рис. 3.3). Ми зауважили, що D пік є вужчим, ніж той, що описаний в літературі для оксиду графену [279] та відновленого оксиду графену в інших наших дослідженнях [15]. Його наявність може бути спричинено крайовими ефектами, оскільки розмір плями під дією Раманівського збудження більший, ніж у більшості нанопластинок у плівці. Однак ми не можемо виключити можливість внеску від дефектів базальної площини, спричинених обробкою в процесі синтезу. Форма піку 2D, пов'язаного з двох фононою взаємодією, є характерною для

тонких пластин, складених з менше, ніж п'ять шарів графену згідно з [280]. Також, пік D' на Раманівських спектрах нанопластинок свідчить про наявність дефектів у графені.

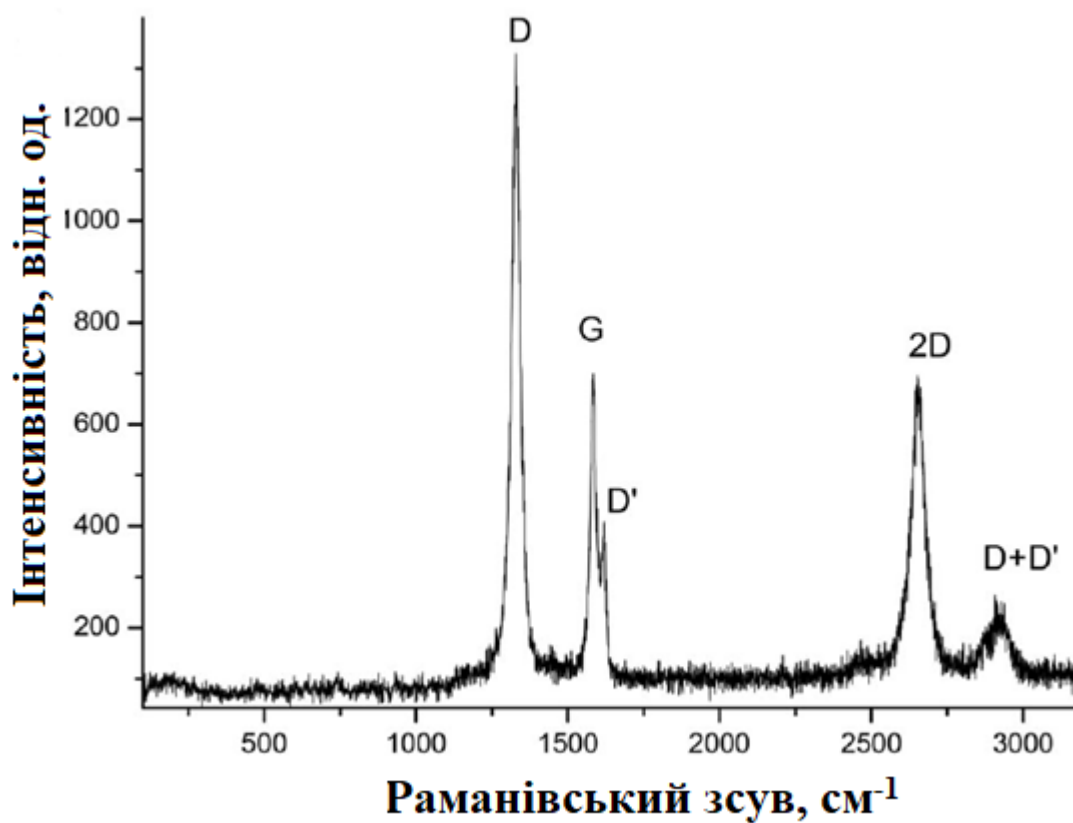


Рисунок 3.3. Рамановські спектри нанofлейків графену

Спектр поглинання нанofлейків графену (рис. 3.4.) має дуже інтенсивний пік поглинання з максимумом при 268 нм.

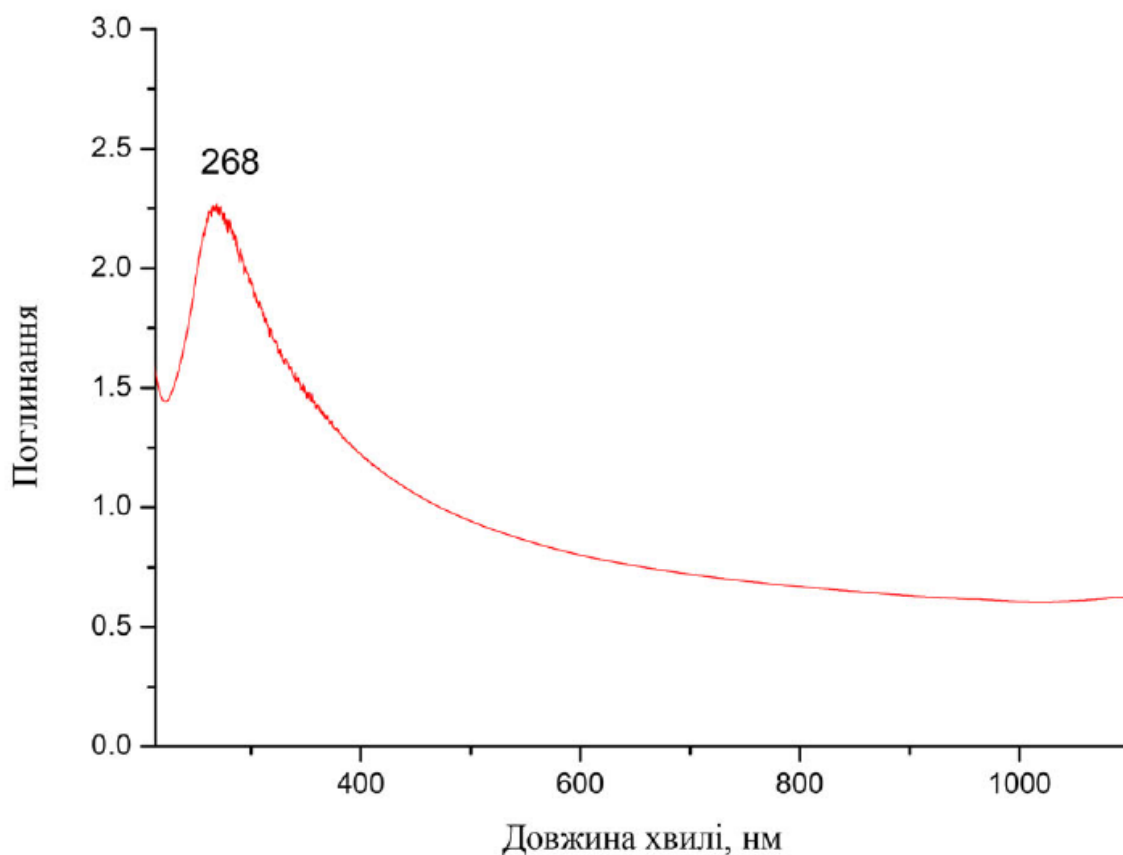


Рисунок 3.4. Оптичне поглинання графенових частинок.

Плоска структура шарів графену дає можливість отримувати зображення з високою роздільною здатністю для візуалізації нерівних країв шарів графену. Графен - це моношар вуглецевих атомів, але у випадку нанofлейків графену може складатися з декількох шарів, які мають гексагональну решітку. На TEM зображеннях досліджуваних шарів графену ми можемо бачити гексагональну решітку (рис. 3.5.(а)). Можна побачити, що решітка має різну орієнтацію, що може свідчити про наявність дефектів у шарах графену та невеликих згинів. Метод TEM високої роздільної здатності широко використовується для оцінки товщини флейків графену. Для цього електронний промінь фокусується на краї флейку. Площини графену повинні бути паралельними електронному променю, де кожна площина розсіює електрони і проявляється як темна лінія на зображенні фазового контрасту. Ці темні лінії, або мінімуми, на зображенні можна використати для обрахунку товщини флейку. З TEM-зображень ми можемо оцінити

латеральні розміри нанofлейків графену, які становлять приблизно 250-300 нм та встановити, що структура має 4-5 шарів атомів вуглецю (Рисунок 3.5.(б)).

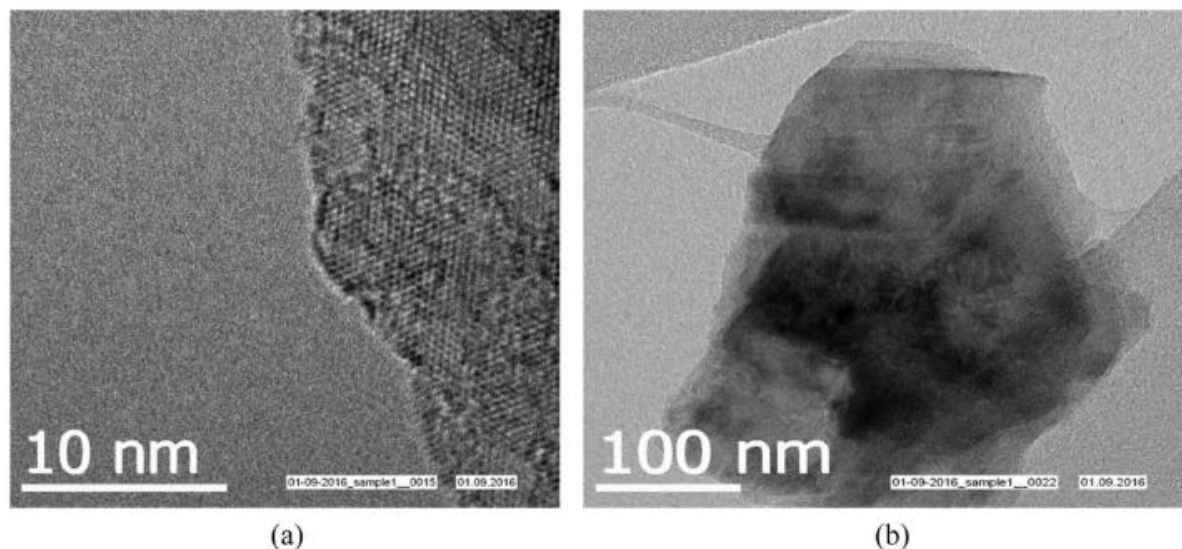


Рисунок 3.5. ТЕМ зображення графенових флейків. (а) - гексагональна решітка при великому збільшенні, (б) - оцінка латеральних розмірів типового флейку.

3.4. Характеристика нанокомпозиту на основі графену та наночастинок золота

Ми досліджили теплопровідність нанорідин на основі води і графену та водних розчинів наноструктур на основі наночастинок графену і золота. Встановлено, що вищі значення теплопровідності нанокомпозитів на основі графену та наночастинок золота є результатом ефекту підсилення за рахунок теплопровідної важкої підкладки з наночастинок золота, яка утворюється в результаті сумісної седиментації у воді з більш легким графеном при формуванні нанокомпозитів з водного розчину. Для аналізу впливу наночастинок золота на водні дисперсії графена були побудовані порівняльні залежності концентрації надлишкової питомої ентальпії, надлишкової ентропії й надлишкової вільної енергії (Рис. 3.6.). Кращі структуроутворюючі параметри нанокомпозитів на основі графена й наночастинок золота стосовно вихідного графена повинні привести до

одержання формації наноматеріалів з поліпшеними властивостями. Такі матеріали широко використовуються в якості паливних елементів, електрохімічних датчиків, в електрооптичних пристроях, у літій-іонних батареях, у суперконденсаторах.

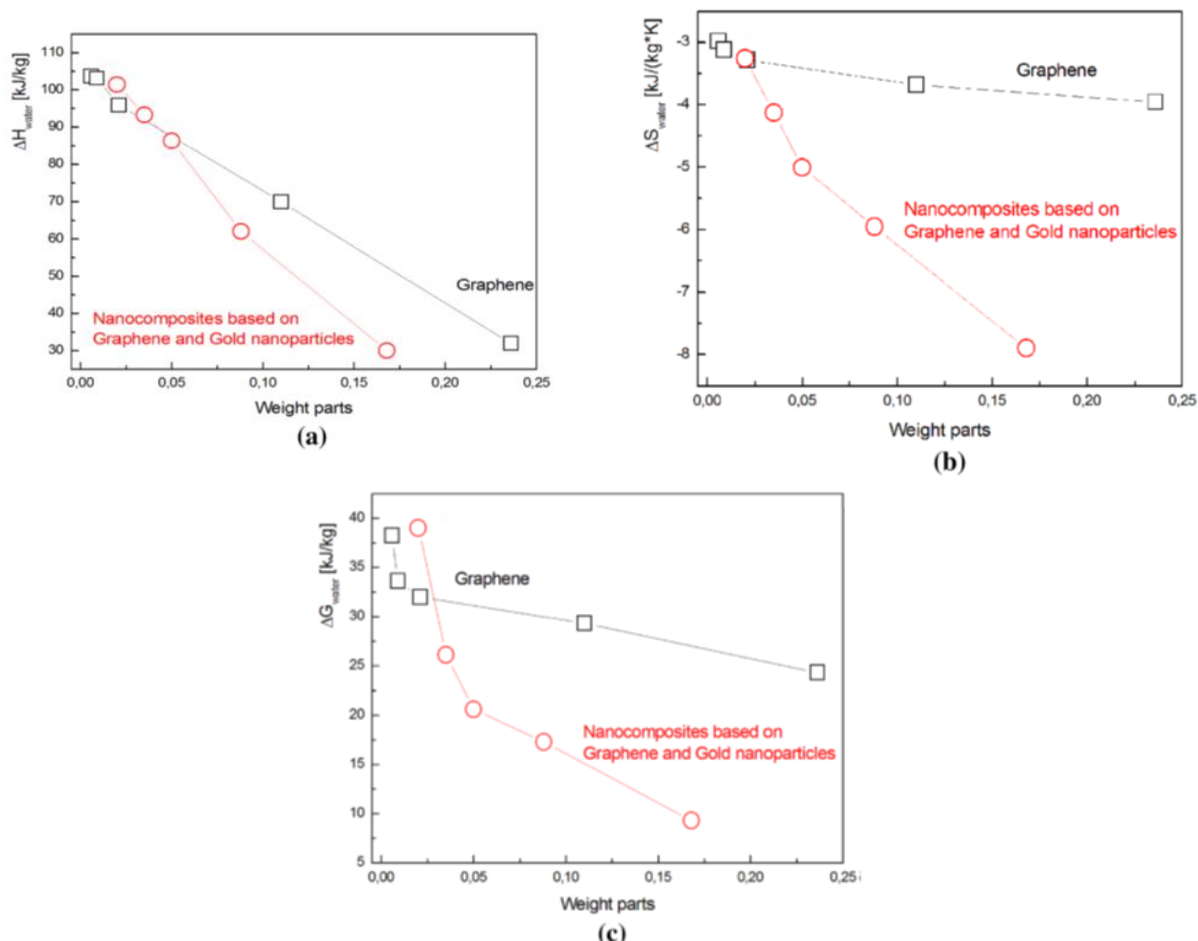


Рисунок 3.6. Порівняльні залежності концентрації надлишкової специфічної ентальпії (а), надлишкової ентропії (б) і надлишкової вільної енергії (с) нанокмполімерів [281].

Теплопровідність водних розчинів нанокмполімерів на основі графену та наночастинок золота вища, ніж теплопровідність нанорідин на основі графену. Встановлено, що в обох типів розчинів наночастинок графену орієнтовані вздовж поверхні підкладки. Показано, що зі збільшенням температури від 30 до 60°C ефективність теплопередачі розчинів на основі графену та наночастинок золота збільшується в 1,93 рази. Ефективність теплопередачі розчинів на основі графену та наночастинок золота є вищою ніж у випадку розчинів на основі графену (в 1,96 рази при температурі 30°C і

2,14 рази при температурі 60°C). [281] Встановлено, що зі збільшенням вмісту нанонаповнювача виникає тепловий контакт між сусідніми паралельними частинками графену через наночастинки золота і це призводить до збільшення теплопровідності в напрямку перпендикулярному до зовнішнього теплового потоку і супроводжується втратами в площині передачі теплопровідності. При збільшенні концентрації нанонаповнювача в процесу випарювання води надлишкова ентальпія, ентропія й вільна енергія зменшуються в результаті самоагрегації нанобульбашок. У водяних розчинах наноструктур на основі наночастинок графена й золота виявлено додатковий ефект седиментації наночастинок золота у воді, який супроводжується більш інтенсивним зниженням надлишкової ентальпії, надлишкової ентропії й надлишкової вільної енергії в порівнянні з водними дисперсіями графена.

3.5. Результати та обговорення спектрів SEIRA тиміну з підсиленням за допомогою золотих та графенових наночастинок.

У цьому розділі ми порівнюємо спектри різних зразків, таких як тимін, тимін з наночастинками золота Au2 та Au1 (рис. 3.7 та 3.8), а також тимін з наночастинками золота Au2 та Au1 з графеновими нанofлейками (рис. 3.9 та 3.10).

Ми можемо віднести піки при 1765 см^{-1} та 1767 см^{-1} до вібрацій $\text{C}2=\text{O}$ для тиміну та комплексів тимін/Au1, тимін/Au2, та піки при 1767 см^{-1} та 1775 см^{-1} для комплексів тимін/Au2/graphene, тимін/Au1/graphene, відповідно. У всіх згаданих вище комплексах вібрації $\text{C}2=\text{O}$ тиміну, який адсорбується на "нанозірках" золота, показують підсилення інтенсивності поглинання піків у порівнянні з тиміном без "нанозірок" золота Au1 та Au2 типів.

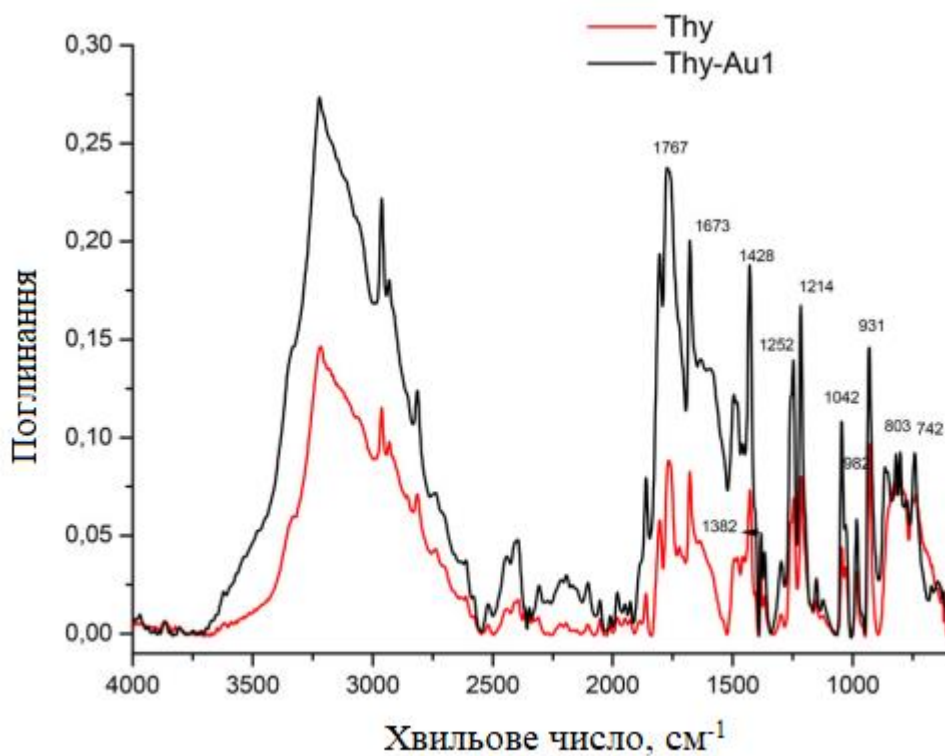


Рисунок 3.7. ІЧ-спектри тиміну та тиміну з золотими наночастинками типу Au1.

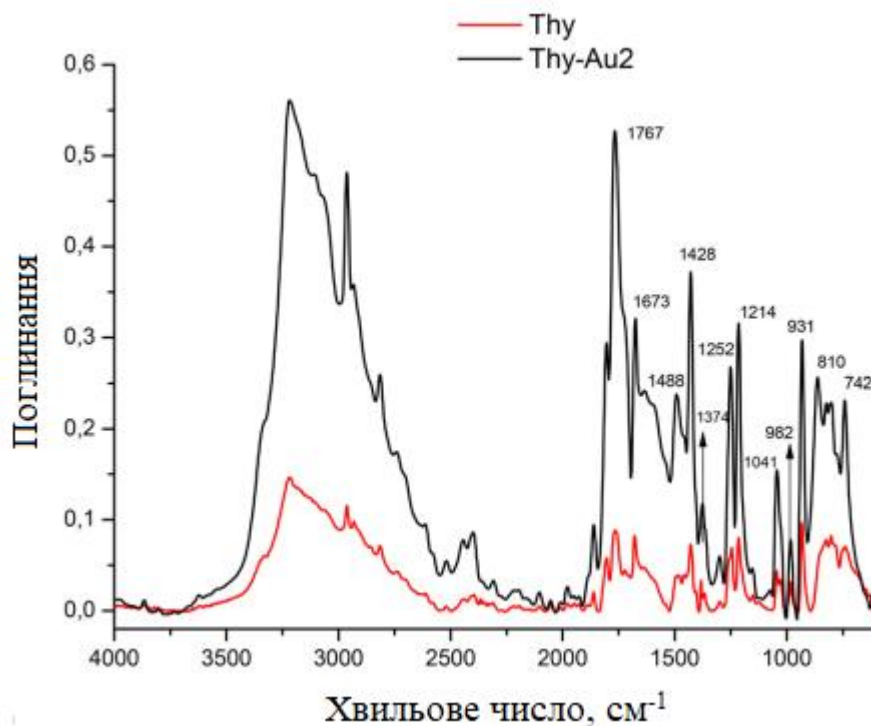


Рисунок 3.8. ІЧ-спектри тиміну та тиміну з золотими наночастинками типу Au2.

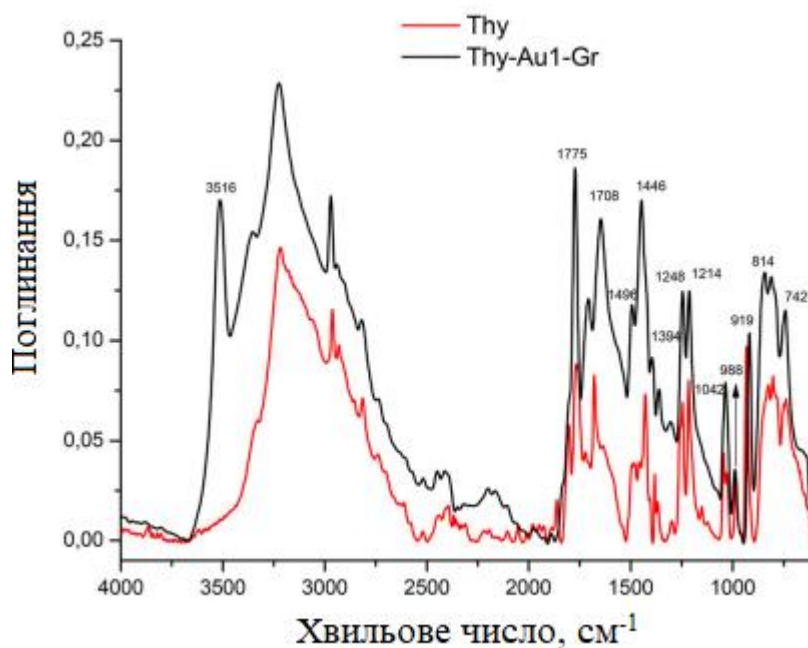


Рисунок 3.9. ІЧ-спектри тиміну та тиміну з золотими наночастинками типу Au1 та графеном.

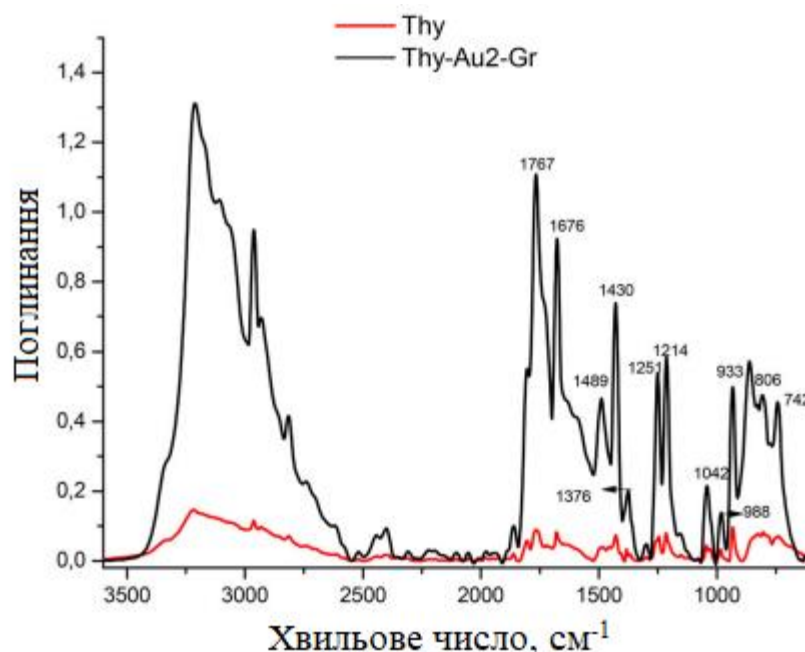


Рисунок 3.10. ІЧ-спектри тиміну та тиміну з золотими наночастинками типу Au2 та графеном.

Комплекси тиміну з золотими наночастинками та тиміну з золотими наночастинками та графеном показують посилення інтенсивності коливань C4=O в порівнянні зі спектром тиміну. Ми можемо віднести піки при 1679

cm^{-1} (для тиміну), 1673 cm^{-1} (для тиміну/Au1 та тиміну/Au2), 1708 cm^{-1} (для тиміну/Au1/graphene), 1676 cm^{-1} (для тиміну/Au2/graphene) також до коливань $\text{C4} = \text{O}$. За умови використання графену у комплексі тимін/графен/золота наночастинка, домінуючим механізмом підсилення залишається електромагнітний, спричинений наночастинками золота. У той же час графен дозволяє отримати додаткове підсилення SEIRA спектрів тиміну за рахунок хімічного механізму.

Спектральний діапазон від 988 до 739 cm^{-1} може бути віднесений до коливань N-C2 , $\gamma\text{-CH}$, CO , N-H для тиміну та комплексів [60]. Комплекс золотих наночастинок типу Au2 з графеновими нанофлейками показує найбільше посилення поглинання тиміну серед інших комплексів. Коефіцієнти посилення досягають 12 та 13 для піків при 1767 cm^{-1} та 1676 cm^{-1} відповідно. Коефіцієнти посилення для тих же коливань для комплексу тиміну з золотими наночастинами типу Au2 складають 6 та 3 (Таблиця 3.1). Найбільший коефіцієнт посилення (25) спостерігається для комплексу тиміну, золотих наночастинок типу Au1 та графену при піку 3516 cm^{-1} , що відповідає N1-H коливанню. Це підсилення може бути пояснено хімічним механізмом, зокрема переорієнтацією молекули тиміну на поверхні.

Таблиця 3.1. Положення піків тиміну та їх віднесення для комплексів золотих наночастинок та золотих наночастинок з графеновими флейками.

Тимін, довжина хвилі, cm^{-1}	Тимін- Au2, довжина хвилі, cm^{-1}	G, коефіцієнт підсилення	Тимін- Au2-Gr, довжина хвилі, cm^{-1}	G, коефіцієнт підсилення	Тимін- Au1, довжина хвилі, cm^{-1}	G, коефіцієнт підсилення	Тимін- Au1-Gr, довжина хвилі, cm^{-1}	G, коефіцієнт підсилення	Віднесення
739	742	3.4	742	6	742	1.3	742	1.6	$\text{C4}=\text{O}$
802	810	3.2	806	6.1	803	1.1	814	1.6	N1-H , $\gamma\text{-C2}=\text{O}$,

									γ -C4=O
932	931	3	933	5	931	1.45	920	1	γ -CH
985	982	2.6	988	6	982	1.9	988	1	N-C2
1046	1041	4	1042	5	1042	2.9	1042	1.75	CH, C-OH
1215	1214	3.9	1214	7	1214	2.3	1214	1.56	C6-H, C2-N3
1245	1252	3.8	1251	6.8	1252	2.1	1248	1.8	C-C, C6-H
1381	1374	2.3	1376	8.3	1382	1.2	1393	3	N3-H
1427	1428	5.6	1430	9.3	1428	2.8	1445	2.4	C3-H
1481	1488	9.1	1489	10	1488	3.5	1495	4	N1-H
1679	1673	4	1676	11.6	1673	2.4	1708	2.2	C4=O
1765	1767	5.5	1767	12.3	1767	2.6	1775	2.1	C2=O
3516	-		-		-		3516	25	N1-H

3.6. Висновки до розділу 3.

1. Експериментально демонструється, що графен завдяки своїм унікальним властивостям, таким як атомна товщина, рівномірність та делокалізовані π -зв'язки, а також наноструктури золота у формі Au нанозірки за рахунок широкого плазмонного резонансу можуть бути використані як перспективні альтернативні наноконструкції для поверхнево підсиленої інфрачервоного спектроскопії.
2. Порівняно вплив двох типів наночастинок Au у формі нанозірки, які відрізняються розміром та спектральним положенням їхніх плазмонних резонансів, на поглинання спектрів молекул тиміну, що були адсорбовані на ці наночастинки. Показано, що наночастинки, плазмонний пік яких зміщено ІЧ бік, проявляють кращі властивості для ефекту SEIRA. Молекули тиміну, адсорбовані на цих наноструктурах золота, демонструють коефіцієнт підсилення поглинання ІЧ-випромінювання до 10 разів в залежності від типу молекулярної групи.
3. Відзначимо, що композитні наноструктури, такі як нанозірки типу Au₂ з графеном, підсилювали ІЧ-спектри адсорбованого тиміну більше, ніж ці наночастинки без графену. При цьому коефіцієнт підсилення був приблизно рівномірним для всіх характеристичних піків, що свідчить про підсилення за рахунок щільної адсорбції більшої кількості аналіту на поверхні графену, порівняно з адсорбцією на нанозірках.
4. Коефіцієнт підсилення для комплексу тимін/Au₁/graphene приблизно відповідає підсиленню для тимін/Au₁. У той же час помітна сильна залежність від молекулярної групи тиміну і досягає 25 разів для групи N1-H, що говорить про орієнтацію молекули тиміну на графені. Ці знання можуть допомогти визначити більш ефективні конфігурації SEIRA, використовуючи графен та його похідні як основні матеріали.

РОЗДІЛ 4. НАНОКОМПЛЕКСИ НА ОСНОВІ СРІБНИХ НАНОЧАСТИНОК ТА ВІДНОВЛЕНОГО ОКСИДУ ГРАФЕНУ ДЛЯ ПОВЕРХНЕВО-ПІДСИЛЕНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ТИМІНУ ТА АДЕНІНУ.

4.1. Ідея експерименту та методи реалізації.

Композити з наночастинок благородних металів та rGO зустрічаються в літературі, що стосується каталізу [282] та антимікробної активності [283]. Поєднання наночастинок благородних металів з rGO для застосування у SERS виглядає як досить новий тренд [144], [200], [213], [214]. Велика площа поверхні та порівняно легке адсорбування аналіту на вуглецевих шарах роблять GO та rGO привабливими для досліджень методом SERS. Вуглецеві шари можуть сприяти більш ефективному гашенню небажаного фонового флуоресцентного сигналу від зразків, тим самим забезпечуючи кращу реєстрацію корисного Раманівського сигналу від адсорбованого аналіту [8], [194].

Поєднання наночастинок благородних металів з GO та rGO може дати перспективний композит для поєднання хімічного підсилення, спричиненого графеном, з електромагнітним, спричиненим наноструктурами. Нанорозмірні метали у поєднанні з GO та rGO покращують сигнал Рамана сильніше, ніж ті, що використовують графен [284], [285]. Цей ефект пов'язують з кисневими сполуками в GO та rGO, що забезпечують кращу поляризованість, вище локальне поле та кращу адсорбцію для аналітів, які на них адсорбуються, і, як наслідок, сильніший сигнал Рамана. Оскільки кількість кисневих груп на поверхні GO вища, ніж в rGO, то GO може працювати краще, ніж rGO, у SERS, пов'язаному з нанорозмірними металами [285]. Однак відомо, що rGO може показувати кращий результат, ніж GO при низькому рівні покритті поверхні, оскільки такий матеріал краще утримує гарячі точки, сформовані між сусідніми наночастинами благородних металів [284]. Отже, вибір між GO та rGO для вказаних композитів та застосувань SERS залишається

предметом обговорення та потребує подальших досліджень. У той же час GO є набагато більш дослідженим матеріалом, оскільки методика його отримання була напрацьована за більше ніж 100 років до відкриття rGO.

Поточні дослідження все активніше звертаються від вібраційних спектрів модельних сполук, таких як барвник R6G, до важливих біологічних молекул, наприклад, тиміну чи аденіну [286], [287]. Порівняння вібраційних сигналів різних важливих біологічних молекул може бути використано для уточнення молекулярної селективності ефекту підсилення. Ми пропонуємо нанокompозит, в якому rGO поєднується з срібними наночастинками на відміну від більш класичних золотих наноструктур [286]. Наш композит виглядає як альтернатива дорогим підсилювальним підкладкам, приготованих літографічними або розпилювальними методами. Він приготований за оригінальним методом одночасного відновлення срібних іонів та GO розрядною плазмою, утвореною на газорідкому інтерфейсі. Одержані дисперсії наночастинок Ag з rGO (Ag-rGO) можна безпосередньо змішувати з аналітами аденіну та тиміну з метою аналізу спричиненого підсилення інтенсивності вібраційних спектрів та їх молекулярної селективності. Паралельне використання SERS та SEIRA надає додаткову інформацію про молекулярні вібрації у тестових аналітах.

Оскільки зразки складаються з кількох компонентів, підготовка кожного компонента описана послідовно. Тут ми акцентуємо увагу на тому, що наночастинки Ag були підготовлені двічі: у першому випадку їх синтезували шляхом індукованого плазмою відновлення водного розчину нітрату срібла, а в другому вони утворилися при одночасному відновленні нітрату срібла разом з GO, щоб отримати водну дисперсію срібних наночастинок з rGO. Середній розмір срібних наночастинок виявився майже однаковим у обох цих випадках.

Водний розчин Ag наночастинок без сурфактантів був підготовлений згідно до наших попередніх робіт [288], [289] за допомогою процесу плазово-індукованого відновлення азотнокислого срібла у водному розчині (рис. 4.1). Докладно, 5 мл розчину AgNO_3 (0,1 мМоль) обробляли плазмою при атмосферному тиску He/H_2 (95/5), збудженої біполярними імпульсами (12 кГц, піковий струм близько 8 мА), при постійному перемішуванні розчину. Розряд генерували у газовому струмені, що викидався з тонкого металевого капіляру над електролітичним розчином на заземлений Pt дріт контрелектроду, занурений в рідину. Експерименти виконували в герметичній кремнієвій ячeyці під постійним потоком газу об'ємом 150 $\text{cm}^3/\text{хв}$. Обробку плазмою продовжували протягом 8 хвилин.

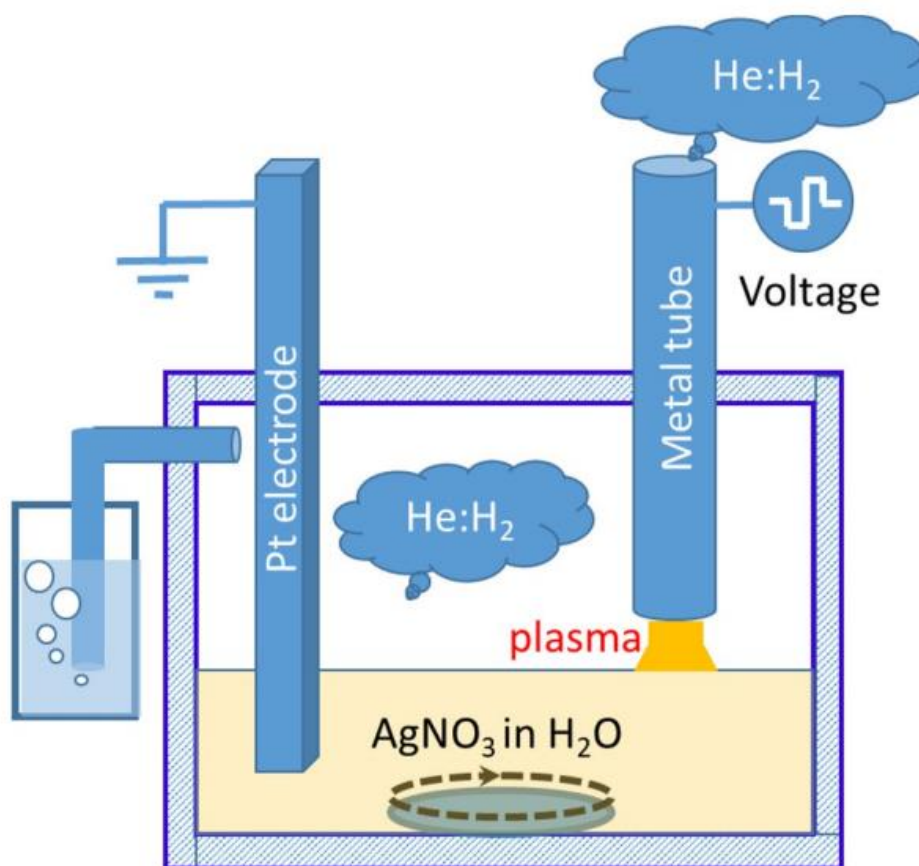


Рисунок 4.1. Схема установки для синтезу наночастинок Ag методом плазово-індукованого відновлення водного розчину AgNO_3 .

Оксид графену (GO) був приготований шляхом хімічної окиснення природного графітового порошку модифікованим методом Хаммерса [290]. Флейки отриманого GO були дисперговані у деіонізованій воді ультразвуком протягом 30 хвилин, після чого розчин центрифугували (2500г, 10 хвилин), щоб відділити недисоційовані великі шари. Надлишковий розчин, що залишився поверх осаду є стабільною жовтою колоїдною суспензією, що складається, головним чином, з одношарових пластів GO з концентрацією 2 мг/мл.

Згаданий імпульсний електричний розряд використовували для одночасного відновлення пластинок GO та срібних іонів у водному розчині. А саме, водний розчин AgNO_3 (0,06 мМоль) та GO (~0,4 мг/мл) у кількості 5 мл обробляли плазмою при атмосферному тиску газу He/H_2 (95/5), збудженою біполярними імпульсами з частотою 12 кГц, при тривалому перемішуванні розчину. Перед плазмовою обробкою рН розчину налаштовували приблизно на 8,5, додаючи розведений NaOH. Плазмову обробку виконували протягом 40 хвилин, загальна температура рідини не перевищувала 50 °C.

В цьому експерименті ми використовували комерційно доступні тимін та аденін (Sigma Aldrich). Тестові молекули є водорозчинними аналітами, тому їх було зручно розчиняти безпосередньо у водних дисперсіях Ag-rGO. Концентрації цих аналітів у воді були підготовлені у діапазоні від 7,4 мМ до 7,4 мкМ. Метод осадження шляхом крапельного напilenня на гідрофобну поверхню з подальшим висушуванням був адаптований відповідно до роботи [291]. Краплі високо розведених розчинів можуть висихати на гідрофобних поверхнях без нерівностей "кавових кілець" [292]. Це дозволяє краще контролювати кількість осадженого матеріалу порівняно з традиційними методами, такими як занурення у рідину [293] з подальшим промиванням та висушуванням. У цій роботі було введено спеціальні маркування для систематизації та відмежування різних зразків (Таблиця 4.1). Композиційні

розчини були нанесені методом крапельного напилення на предметне скло або спеціальну скляну підкладку з золотистим покриттям товщиною 35 нм.

Мікроскопічний вигляд висохлих крапель аденіну та тиміну на склі та на золотій підкладці був відносно схожим. Висихання відлитих розчинів призводило до кристалізації аденіну або тиміну, особливо у випадку їх високих початкових концентрацій у воді. Активна випаровуваність з краю краплі призводила до утворення слідів кристалізованого матеріалу на межі. У той ж час у радіальних областях крапель утворюється своєрідна "острівкова" плівка, де місцева концентрація аналіту помірна (рис. 4.2). Ці "острови" мають схожий вигляд на великі області-домени з різним розміром та формою. Домени у зразках, які містять rGO, мають менший розмір та виглядають більш щільно розташованими, оскільки пластинки rGO мають тенденцію перекриватися та утворювати своєрідну сітку.

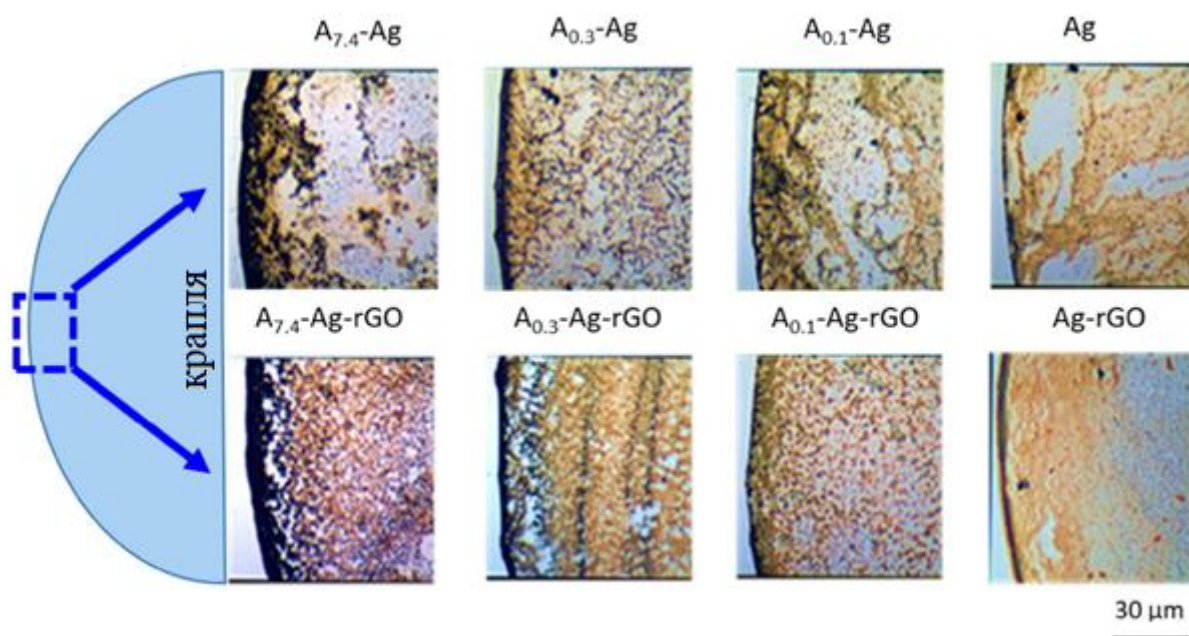


Рисунок 4.2. Зображення зразків від серії А–Ag до А–Ag–rGO отримані в оптичному мікроскопі. Розташування зображених областей відносно центру краплі показано схематично стрілками.

Збільшена інтенсивність спектральних смуг була отримана від острівчастих плівок матеріалу аналіта, які утворювалися ближче до центру

відкладеного матеріалу. Декілька точок, які надавали підсилену спектральну відповідь Раман спектроскопії та інфрачервоного поглинання, були розміщені в областях без великих мікрочастин, але з «м'якою агломерацією» срібних наночастинок та пластин графену, які створювали темні відтінки на оптичних зображеннях в мікроскопі.

Для аналізу спектрів оптичного поглинання наночастинок було використано спектрометр Shimadzu UV-1800. Раманівський сигнал був виміряний за допомогою мікрораманівського комплексу Renishaw inVia з використанням збудження від лазера He-Ne з довжиною хвилі 633 нм. Спектри поглинання ІЧ світла були виміряні за допомогою Фур'є-спектрометра Vertex 70 з мікроскопом Hyperion 1000 від Bruker Optics.

Таблиця 4.1. Типи приготованих зразків Тиміну та Аденіну

Зразок	Концентрація, мМоль				
	7,4	0,3	0,1	0,074	0,012
Позначення					
Аденін	A _{7.4}	A _{0.3}	A _{0.1}	A _{0.074}	A _{0.012}
Аденін з Ag наночастинками	A _{7.4-Ag}	A _{0.3-Ag}	A _{0.1-Ag}	A _{0.074-Ag}	A _{0.012-Ag}
Аденін з rGO	A _{7.4-rGO}	A _{0.3-rGO}	A _{0.1-rGO}	A _{0.074-rGO}	A _{0.012-rGO}
Аденін з комплексом Ag/rGO	A _{7.4-Ag-rGO}	A _{0.3-Ag-rGO}	A _{0.1-Ag-rGO}	A _{0.074-Ag-rGO}	A _{0.012-Ag-rGO}
Тимін	Thy _{7.4}	Thy _{0.3}	Thy _{0.1}	Thy _{0.074}	Thy _{0.012}
Тимін з Ag наночастинками	Thy _{7.4-Ag}	Thy _{0.3-Ag}	Thy _{0.1-Ag}	Thy _{0.074-Ag}	Thy _{0.012-Ag}
Тимін з rGO	Thy _{7.4-rGO}	Thy _{0.3-rGO}	Thy _{0.1-rGO}	Thy _{0.074-rGO}	Thy _{0.012-rGO}

Тимін з комплексом Ag/rGO	Thy _{7.4} - Ag- rGO	Thy _{0.3} - Ag- rGO	Thy _{0.1} - Ag- rGO	Thy _{0.074} - Ag- rGO	Thy _{0.012} - Ag- rGO
------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------

4.2. Характеризація срібних наночастинок та комплексів з rGO

Середній розмір синтезованих частинок становить приблизно 17 нм згідно з даними скануючої електронної мікроскопії (рис. 4.3.а). Срібні наночастинок розподілені між пластинками rGO з середнім розміром приблизно 1 мкм (рис. 4.3.б).

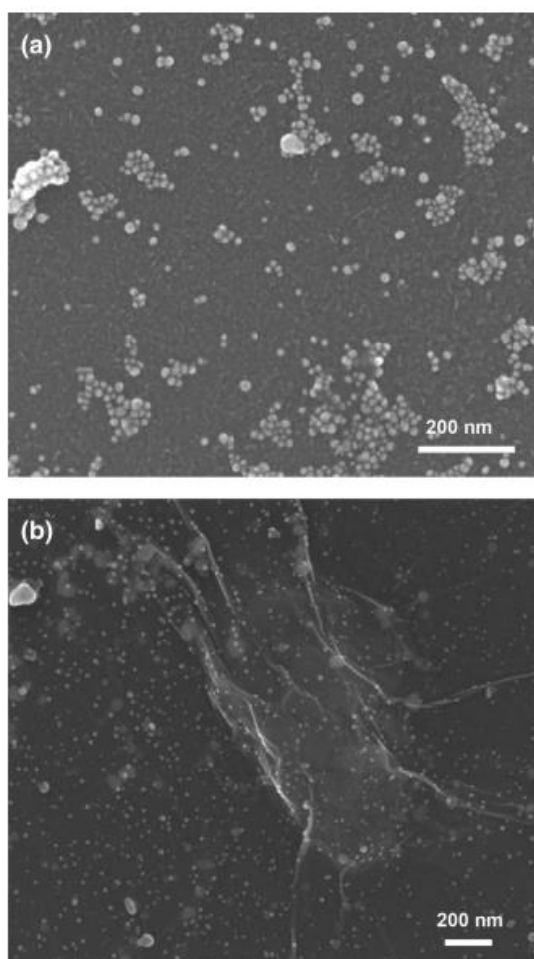


Рисунок 4.3. СЕМ зображення: а) наночастинок Ag; б) композит Ag-rGO.

Оптичний спектр поглинання отриманого розчину Ag-rGO показує характерний пік поверхневого плазмонного резонансу Ag наночастинок при 404 нм (рис. 4.4), який є дипольним піком, типовим для наночастинок невеликого розміру [294]. Додатково, пік поглинання GO зміщується у бік червоної області спектра від 230 нм до близько 260 нм (рис. 4.4, порівняйте плечі для спектрів 1 та 2), що свідчить про часткове відновлення електронної кон'югації в ароматичній вуглецевій структурі під час плазмової обробки. Отриманий пік близький за значенням до отриманих нами результатів для кількешарового графеноподібного матеріалу (рис. 3.4).

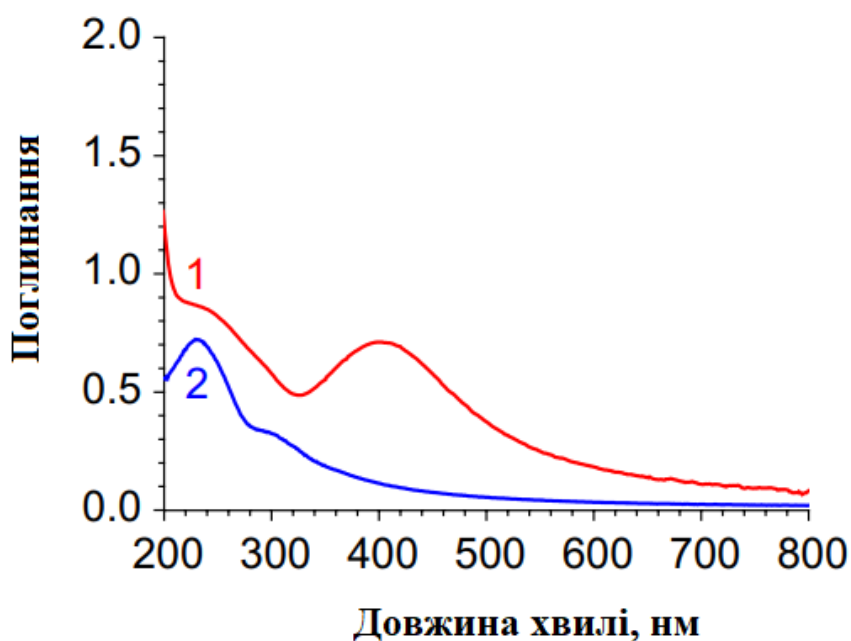


Рисунок 4.4. UV-Vis Спектри для водних дисперсій Ag-rGO (1) та GO (2)

Раманівський спектр Ag-rGO (рис. 4.5) показав виразні характерні вуглецеві піки: D-пік ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), G-пік ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) та 2D-пік ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$). Відношення інтенсивностей $I_D/I_G = 1,01$ та $I_{2D}/I_G = 0,25$, розраховані шляхом віднімання фону та обчислення співвідношення інтегрованих площ під піками, не дуже відрізняються від відповідних значень 1,05 та 0,11, отриманих у роботі [295] для типових rGO, приготованих хімічним відновленням.

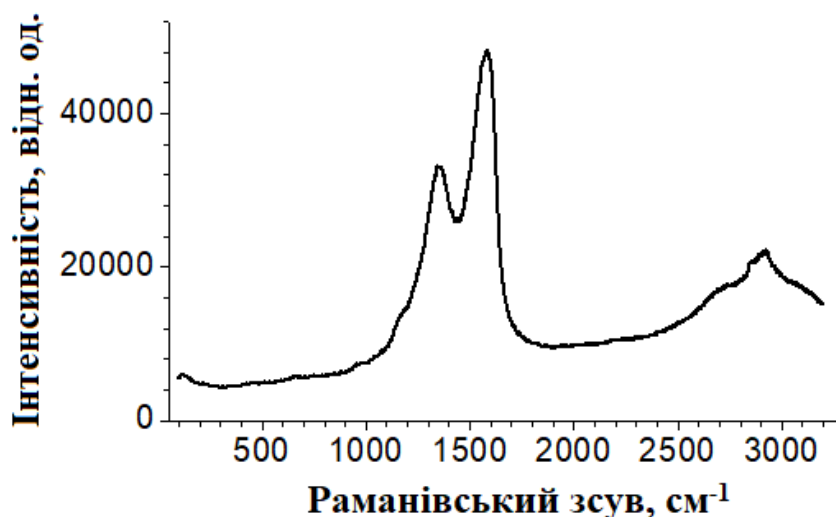


Рисунок 4.5. Раман спектр Ag-rGO наночастинок

4.3. Дослідження SERS ефекту на базі Ag-rGO композитів з використанням тиміну та аденіну в якості зондів.

Висохла крапля розчину пластинок rGO дає широкі Раманівські смуги зі зсувами 1350 cm^{-1} (D-смуга) і 1580 cm^{-1} (G-смуга). Ці дві смуги є типовими для вуглецевих матеріалів [296]. Досить висока інтенсивність смуги D для пластинок rGO свідчить про наявність значної кількості дефектів. Присутність rGO у двокомпонентних зразках (Thy-rGO) полегшує краще визначення Раманівських смуг тестових молекул (рис. 4.6). У той же час Раманівські піки для двокомпонентних зразків не є достатньо сильними, щоб подолати фонову люмінесценцію. Тому наша увага була спрямована більше на трьохкомпонентні зразки A-Ag-rGO та Thy-Ag-rGO. Ефект підсилення Раманівського розсіяння для аденіну та тиміну в цих композитах настільки сильний, що ці аналіти можна досить чітко визначити на фоні rGO, незважаючи на часткове накладання їх Раманівських піків на смуги D і G.

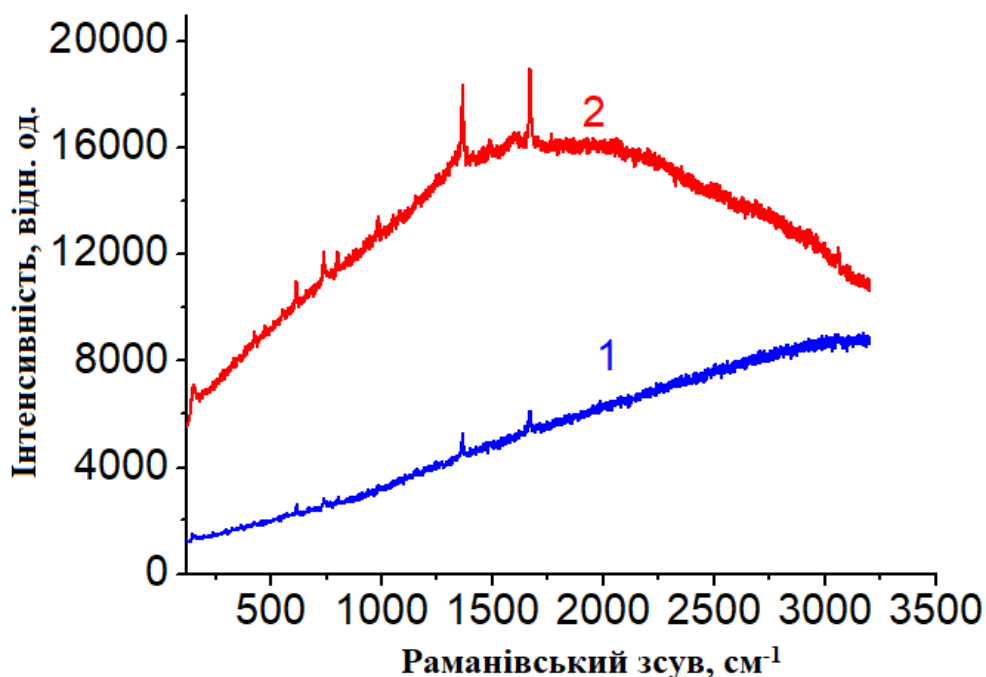


Рисунок 4.6. Раман спектри висохлої краплі, висадженої з водного розчину (1) $\text{Thy}_{0.3}$; (2) $\text{Thy}_{0.3}\text{-rGO}$.

Спектри Рамана для досліджуваних трьохкомпонентних зразків представлені на рисунку 4.7. Отримані характеристичні піки відповідають літературним даним як у випадку спектрів аденіну [297] так і тиміну [298]. Зокрема, найбільш інтенсивні смуги аденіну при 734, 954, 1340 та 1479 cm^{-1} можна пов'язати з такими коливаннями молекулярних зв'язків: ν (C–C), ν (C–N) у дихальній фазі; δ (N–C=N); ν (C–N) та ν (C=N); та ν імідазольного кільця (Таблиця 4.2). Найбільш виражені зафіксовані смуги для тиміну при 624, 726, 1374 та 1664 cm^{-1} відповідно до літературних даних відносяться до δ (N–C–C), δ (C=O); δ (кільце); δ (CH₃) симетричних, δ (N₃-H) та ν (C-5=C-6), ν (C=O) (Таблиця 4.3).

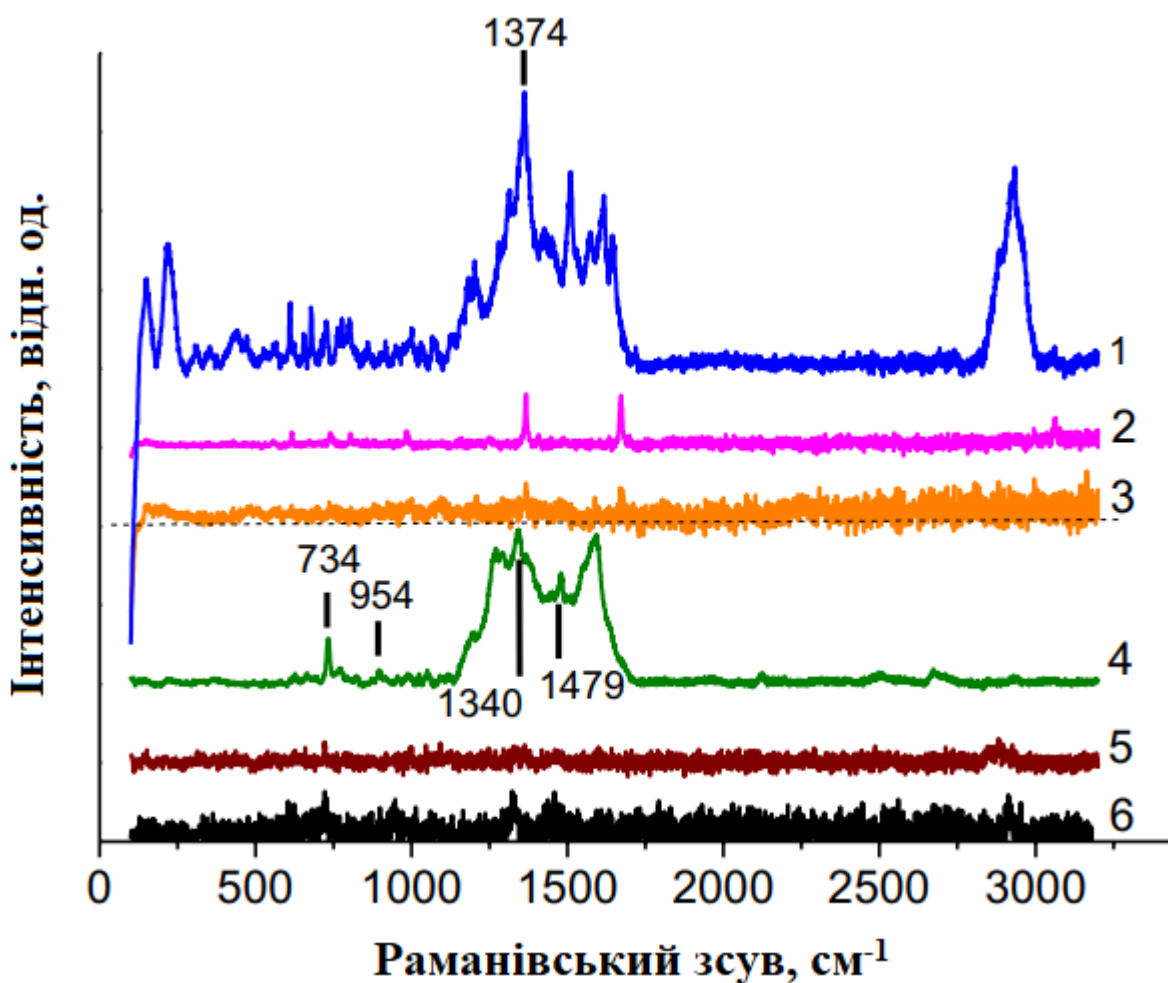


Рисунок 4.7. Раманівські спектри: (1) $\text{Thy}_{0.012}\text{-Ag-rGO}$; (2) $\text{Thy}_{0.012}\text{-Ag}$; (3) $\text{Thy}_{0.012}$; (4) $\text{A}_{0.074}\text{-Ag-rGO}$; (5) $\text{A}_{0.074}\text{-Ag}$; (6) $\text{A}_{0.074}$. Фактична амплітуда піків на спектрах (3) та (6) в 5 разів менша, ніж показано на малюнку. Флуоресцентний фон було видалено з усіх спектрів.

Таблиця 4.2. ІЧ та Раман піки Аденіну

ІЧ довжина хвилі, cm^{-1}	Раманівський зсув, cm^{-1}	Віднесення (мода)
	529	δ (C-C=O)
	626	δ (N-C-C)
661		δ (N-C-C)
721	734	ν (C-C), ν (C-N) інфазна дихальна
796	776	ν (C-C)
871	870	δ (N-9-H) поза прощиною
	915	δ (N-9-H) поза прощиною
908		(NH2) гойдання

937	954	δ (N–C=N)
1017	1023	δ (C–N–C)
1123		ν (C-1–N-1=C-6), ν (C-5–N-7=C-8)
1154		δ (CH) в площині
1247	1268	ν (C–NH ₂)
1304		ν (C–N), ν (C=N)
1328	1340	ν (C–N), ν (C=N)
1362		δ (C-8–H), δ (C-2–H) поза прощиною
1413		δ (N=CH)
1446		ν імідазольного кільця
1470	1479	ν імідазольного кільця
1508		δ (C–N-9–H)
1597	1597	ν (C–N), ν (C=C)
1651		δ (NH ₂)

Таблиця 4.3. ІЧ та Раман піки Тиміну

ІЧ довжина хвилі, см ⁻¹	Раманівський зсув, см ⁻¹	Віднесення (мода)
	311	δ (OH...O)
	355	δ (OH...O)
	437	ν (кільце)
	566	δ (кільце)
616	624	δ (N–C–C), δ (C=O)
739	726	δ (кільце)
758		ν (C-5–CH ₃)
816		ν (C-4–C-5)
849		δ (N–H) поза прощиною
934	949	δ (C-5–C–H)
982		δ_s (CH ₃)
1027	1029	δ (C–N–H)
1045	1068	δ (N–C–H)
1149		r (CH ₃)
	1164	r (CH ₃)
1214		ν (C–N)
1243		δ (C-5=C-6–H)
	1374	δ (CH ₃) симетричні, δ (N ₃ -H)
1380		δ (CH ₃) симетричні, δ (N ₃ -H)
	1416	δ (CH ₃) симетричні
1430	1427	δ (CH ₃) симетричні
1454		δ (CH ₃) симетричні

1490	1509	δ (N-1-H)
1677	1664	ν (C-5=C-6), ν (C = O)
1730		ν (C-5=C-6) у кільці

Інтенсивність розсіяння Раманівського світла пропорційна кількості розсіювачів, особливо кількості молекул або концентрації аналіту [299]. Це означає, що у звичайному Раманівському розсіянні повинна бути лінійна залежність між інтенсивністю Раманівського сигналу та концентрацією молекул аналіту, принаймні у випадку низьких концентрацій досліджуваної речовини. Тому будь-які зміни в інтенсивності Раманівського сигналу, які можуть бути швидшими, ніж лінійні, можна віднести до ефекту підсилення на поверхні. Тут ми визначаємо коефіцієнт підсилення як відношення інтенсивностей (I_{A-Ag}/I_A , $I_{A-Ag-rGO}/I_A$; I_{Thy-Ag}/I_{Thy} , $I_{Thy-Ag-rGO}/I_{Thy}$) для найсильніших Раманівських піків, взятих з капельно-відлитих композитів на основі аденіну та тиміну, та з чистих розчинів аденіну та тиміну.

Порівняння найбільш концентрованих розчинів серій $A_{7.4}$, $A_{7.4-Ag}$, $A_{7.4-Ag-rGO}$ та $Thy_{7.4}$, $Thy_{7.4-Ag}$, $Thy_{7.4-Ag-rGO}$ показало помірні коефіцієнти підсилення в діапазоні декількох одиниць для Раманівської інтенсивності аденіну та тиміну. Ймовірно, такі помірні значення можуть бути спричинені помірною частиною аналітового матеріалу, що контактує з нанорозмірним сріблом та графеновими включеннями. Непідсилені сигнали Рамана в основному надходили від мікророзмірних об'ємів аналіту.

Розведення розчинів аналіту призвело до зменшення кількості та розміру кристалічних утворень та збільшення коефіцієнта підсилення (рис. 4.7, спектри 1 та 4). Коефіцієнти підсилення зростали до значень десятків. Однак області "гарячих точок", які надавали найсильніший Раманівський сигнал, були досить нерегулярними на поверхні зразка. При дуже низьких концентраціях, таких як $A_{0.012}$, звичайний Раманівський сигнал став невловимим від аденіну на скляному підкладці. Використання скла

покритого тонким шаром золота допомогло у виявленні малої кількості речовини. У цих випадках скло, покрите золотом, використовувалось однаково як для референтних, так і для тестових зразків. Таким чином, внесок золота був однаковим у цих випадках і, відповідно, не вивчався окремо та спеціально.

Thy_{0.0074} було виявлено як на склі, так і на склі, покритому золотом. Коефіцієнти підсилення для зразків на основі тиміну досягли максимального значення, рівного 52 для молекулярних груп, що мають пік при 1374 см⁻¹, тоді як для зразків на основі аденіну це число становило 40 для груп з піком при 734 см⁻¹ та 1479 см⁻¹. Як було вказано у роботі [300], графен може спричинити збільшення Раманівського сигналу від осаджених молекул завдяки переносу електронів з графену на рівень LUMO молекули аналіту. Згідно з літературними даними [301], [302], перенос електронів з rGO на тимін може бути більш резонансним з червоним спектральним збудженням, що може пояснити незначно більше підсилення Раманівського розсіяння для тиміну при збудженні червоним світлом.

4.4. Дослідження SEIRA ефекту на базі Ag-rGO композитів з використанням тиміну та аденіну в якості зондів.

Хоча дипольний плазмонний резонанс срібла знаходиться далеко від червоної та ІЧ областей спектру, агрегати срібних частинок можуть продемонструвати ширші резонанси з хвостами, що поширюються до червоного кольору та навіть ІЧ спектрального діапазону. Це може бути причиною виявлених підсилення в розсіюванні Рамана та поглинанні ІЧ світла відповідно [303].

Інфрачервоні спектри поглинання для молекул аденіну та тиміну були виміряні при різних концентраціях аденіну (рис. 4.8) та тиміну (рис. 4.9) у композитах. Спектральні положення характерних піків для аденіну (Таблиця

4.2) та тиміну (Таблиця 4.3) корелюють з попередніми даними, що були детально описані у джерелах [297],[298].

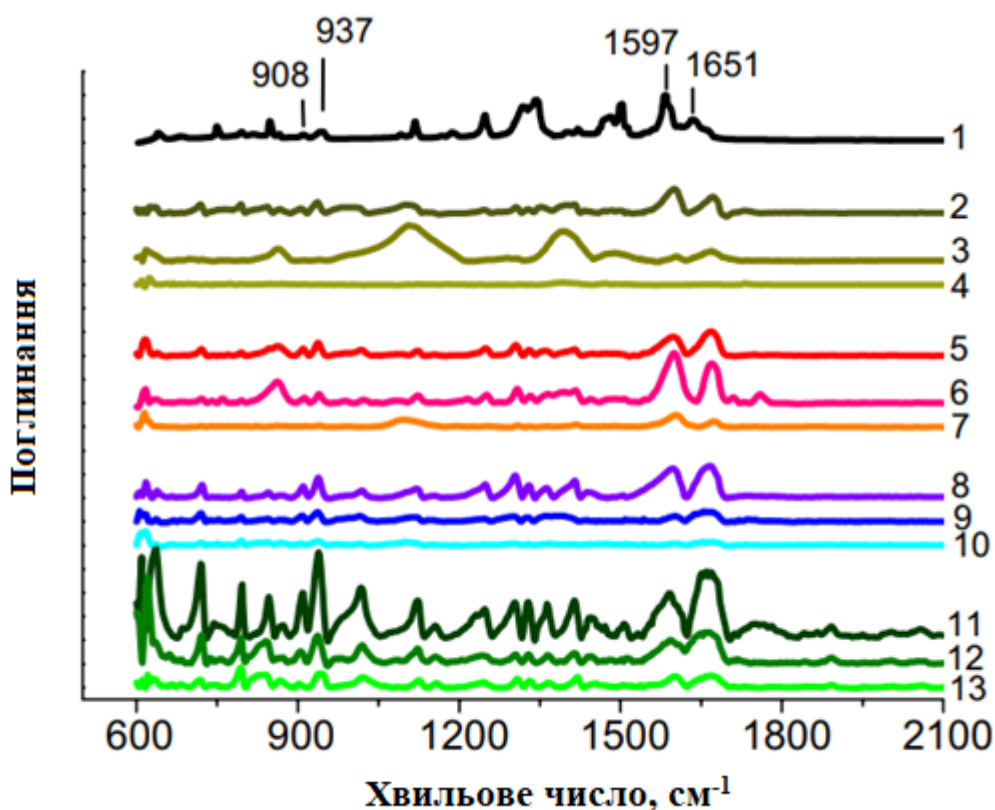


Рисунок 4.8. Інфрачервоні спектри поглинання світла для композитів на основі аденіну: (1) референтний спектр [304]; (2) $A_{0.012}$ -Ag-rGO; (3) $A_{0.012}$ -Ag; (4) $A_{0.012}$; (5) $A_{0.074}$ -Ag-rGO; (6) $A_{0.074}$ -Ag; (7) $A_{0.074}$; (8) $A_{0.3}$ -Ag-rGO; (9) $A_{0.3}$ -Ag; (10) $A_{0.3}$; (11) $A_{7.4}$ -Ag-rGO; (12) $A_{7.4}$ -Ag; (13) $A_{7.4}$. Набори спектрів зсунуті вздовж вертикальної вісі для зручності.

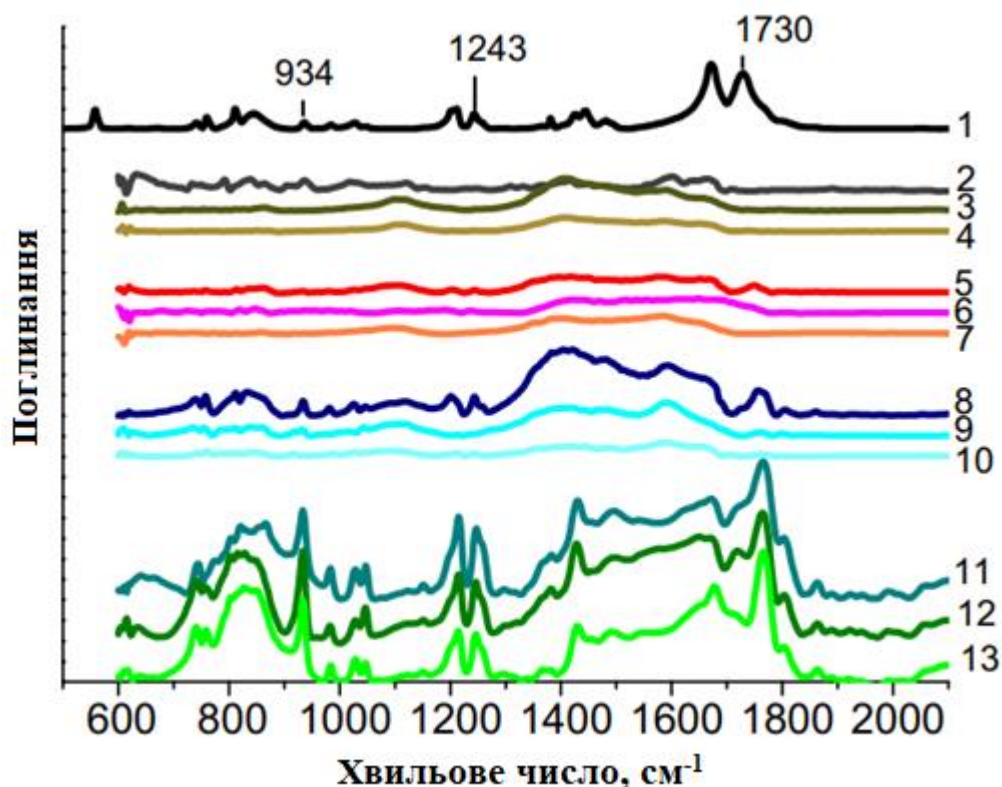


Рисунок 4.9. Інфрачервоні спектри поглинання світла молекулою тиміну з використанням підсилюючих композитів: (1) референтний спектр [305]; (2) $\text{Thy}_{0.012}\text{-Ag-rGO}$; (3) $\text{Thy}_{0.012}\text{-Ag}$; (4) $\text{Thy}_{0.012}$; (5) $\text{Thy}_{0.074}\text{-Ag-rGO}$; (6) $\text{Thy}_{0.074}\text{-Ag}$; (7) $\text{Thy}_{0.074}$; (8) $\text{Thy}_{0.3}\text{-Ag-rGO}$; (9) $\text{Thy}_{0.3}\text{-Ag}$; (10) $\text{Thy}_{0.3}$; (11) $\text{Thy}_{7.4}\text{-Ag-rGO}$; (12) $\text{Thy}_{7.4}\text{-Ag}$; (13) $\text{Thy}_{7.4}$. Набори спектрів зсунуті вздовж вертикальної вісі для зручності.

Коефіцієнт підсилення для поглинання ІЧ був розрахований як відношення інтенсивностей для чистих та композитних розчинів на основі аденіну. Коефіцієнти підсилення ($I_{\text{A-Ag}}/I_{\text{A}}$ та $I_{\text{A-Ag-rGO}}/I_{\text{A}}$) для кількох спектральних піків аденіну, виявлених при менших ($\sim 900 \text{ cm}^{-1}$) та вищих ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) хвильових числах, були розраховані та приведені в таблиці 4.4. Можемо зробити висновок, що як для тиміну (таблиця 4.5), так і для розчинів на основі аденіну найвищі коефіцієнти підсилення були отримані при найменшій концентрації (0.012 мМ). У наших експериментах аденін показав кращий коефіцієнт підсилення, який знаходиться в діапазоні від 13 до 32.8 в залежності від спектрального піку (вібраційного режиму). Ми можемо зауважити, що коефіцієнти підсилення при хвильових числах 908 cm^{-1} (г

(NH₂)) та 937 см⁻¹ (δ (N–C=N)) були найвищими для комплексу A_{0.012}-Ag-rGO (32.8 та 25 відповідно). Коливання при 1597 см⁻¹ (ν (C–N), (ν C=C)) та 1651 см⁻¹ (δ (NH₂)) для композиту A_{0.012}-Ag-rGO також показали значні коефіцієнти підсилення, 13 та 18.5 відповідно. Можна побачити, що поєднання A–Ag–rGO надає більші коефіцієнти підсилення, ніж A–Ag, особливо при невеликих концентраціях аденіну.

Таблиця 4.4. Коефіцієнти підсилення (I_{A-Ag}/I_A , $I_{A-Ag-rGO}/I_A$) розраховані для ІЧ смуг поглинання композитів A-Ag та A-Ag-rGO.

Коливальна смуга, см ⁻¹	Зразок					
	A _{0.3} -Ag	A _{0.074} -Ag	A _{0.012} -Ag	A _{0.3} -Ag-rGO	A _{0.074} -Ag-rGO	A _{0.012} -Ag-rGO
908	3.2	8.4	6.8	6.1	7.6	32.8
937	2.1	6	25	4.5	8.4	25
1597	3.3	4.1	2.5	17	1.6	13
1651	2.9	7	11.2	9.8	4.4	18.5

Коефіцієнт підсилення для тиміну був у діапазоні від 8 до 22.6 в залежності від вібраційного режиму. Коефіцієнти підсилення сигналу, розраховані для характерних смуг тиміну при 934 см⁻¹ (δ (N–H)), 1243 см⁻¹ (δ (C–5=C–6–H)) та 1730 см⁻¹ (ν (C–5=C–6) у кільці), також підсилювалися сильніше для розчинів з низькою концентрацією. Зокрема, для Thy_{0.012}-Ag-RGO коефіцієнт підсилення склав 18 для смуг при 934 см⁻¹ та 1730 см⁻¹. Це пов'язано з тим, що сильне розведення запобігає появі макроскопічних часток матеріалу, які зазвичай утруднюють ефекти, спричинені нанорозмірною частиною композиту.

Таблиця 4.5. Коефіцієнти підсилення (I_{Thy-Ag}/I_{Thy} , $I_{Thy-Ag-rGO}/I_{Thy}$) розраховані для ІЧ смуг поглинання композитів Thy-Ag та Thy-Ag-rGO.

Коливальна смуга, см ⁻¹	Зразок					
	Thy _{7.4} -Ag	Thy _{0.074} -Ag	Thy _{0.012} -Ag	Thy _{7.4} -Ag-rGO	Thy _{0.074} -Ag-rGO	Thy _{0.012} -Ag-rGO
934	0.8	10	-	1.3	22.6	18
1243	1.2	-	-	1.5	8	8.1
1730	1	1.5	-	1	10.3	18

4.5. Висновки до розділу 4.

1. Експериментально вивчено потенціал використання композиту з срібними наночастинками, у поєднанні з відновленим оксидом графену, в якості активної наноструктури для SERS та SEIRA експериментів, зокрема з детектування молекул тиміну та аденіну.
2. Використання дисперсії підсилюючих композитів у воді, що була отримана шляхом одночасного відновлення срібних іонів та оксиду графену розрядною плазмою дозволило виявити такі низькі концентрації аналіту, які були невиявними звичайними методами ІЧ поглинання та розсіювання Рамана.
3. Показано, що сигнали зразків, приготованих з розчинів меншої концентрації тестової молекули демонструють суттєво краще підсилення, що ймовірно, спричиненоється помірною частиною аналітового матеріалу, що контактує з нанорозмірним сріблом та графеновими включеннями.
4. Порівняно коефіцієнт підсилення сигналу, що отримано як співвідношення інтенсивностей спектральних смуг від чистих аналітів та тих, які були отримані разом з комплексами Ag-rGO. Було виявлено, що коефіцієнт підсилення у 52 рази дозволяє виявити концентрацію тиміну 12 мкМоль за допомогою техніки SERS, в той час як у 32,8 рази підсилення дозволяє виявити таку саму концентрацію аденіну через метод SEIRA.
5. Максимально досягнутий 40-кратний коефіцієнт підсилення для аденіну трохи менший, ніж для тиміну, що, ймовірно, спричинено кращою придатністю використаного червоного збудження для індукції процесів зарядового переносу з графену на рівень LUMO молекули тиміну.

РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ПІДСИЛЮЮЧОГО ЕФЕКТУ ГРАФЕНОВИХ ФЛЕЙКІВ ТА РЕЗОНАНСНИХ ОБ'ЄМНИХ ХВИЛЕВОДНИХ СТРУКТУР В РАМАН СПЕКТРОСКОПІЇ

5.1. Ідея експерименту та методи реалізації

Традиційно для досягнення вищого підсилення з використанням електромагнітного механізму, підкладка повинна мати структуру у вигляді островів або нерівної поверхні, складеної з наноструктур благородних металів, таких як золото, срібло та інші. Однак останнім часом зросло зацікавлення у вивченні періодичних хвильоводних структур (ПХС), що утворюються за рахунок періодичної модуляції діелектричної хвильоводної константи, викликані надзвичайними резонансними властивостями таких структур [306]–[308]. Ці властивості призводять до інтенсивних піків у спектрах відбиття (пропускання). Резонансні довжини хвиль можуть бути змінені, налаштувавши параметри структури та діелектричну проникливість оточуючого середовища, що дозволяє використовувати ПХС як сенсори для навколишнього середовища. Крім того, при резонансних умовах відбувається значне підсилення поля як у межах структури, так і близько до її поверхні (локальне поле). Амплітуда (інтенсивність) локального поля може збільшуватися на кілька порядків порівняно з полем, що взаємодіє зі структурою. Цей явище можна використовувати для підсилення флуоресценції або Раманівського розсіювання речовин, розташованих близько до поверхні структури. У цьому дослідженні ми детально вивчали резонансні структури з об'ємною модуляцією діелектричної проникливості, зосереджуючись на їхньому потенціалі підсилення Раманівського сигналу тестової молекули тиміну. Застосування ж графену покликане поєднати ЕМ механізм підсилення резонансних хвильоводних структур з ХМ за рахунок кращої адсорбції молекул аналізу на поверхні.

Резонансні хвильоводні структури, що застосовувалися у нашому дослідженні, були розроблені групою доктора фізико-математичних наук,

провідного науковця Відділу когерентної та квантової оптики Інституту фізики НАН України, Т.М. Смірної.

Періодичні хвильоводні структури отримані шляхом дифузійного розподілу наночастинок у фотополімерних композитах під впливом інтерференційного шаблону [309]. Для створення резонансних хвильоводних структур було використано оригінальну технологію на основі фотополімерних мономерних сумішей, що містять необхідну кількість наночастинок LaPO_4 , без використання розчинників. У цьому випадку тонкі світлочутливі шари утворилися безпосередньо з мономерних сумішей з низькою в'язкістю та наночастинок. Інтерференційна структура була сформована завдяки інтерференції двох лазерних променів (використовувався йонний аргонний лазер, $\lambda_{\text{гес}} = 364$ нм, s-поляризація) на площині реакційної суміші.

В результаті агломерати наночастинок LaPO_4 з високим показником заломлення ($n = 1,85$) змішувалися з полімером з низьким показником заломлення ($n \sim 1,5$), утворюючи структуру Брегга. Амплітуда модуляції показника заломлення n_1 була досягнута на рівні 0,013, який можна розрахувати з рівняння Когельника:

$$n_1 = \frac{\lambda_t \cos \theta_B \sin \eta^{1/2}}{\pi d},$$

де θ_B — кут Брегга всередині матеріалу, λ_t — довжина хвилі зчитуючого променя, d — товщина решітки, а η — поточна дифракційна ефективність решітки, яку можна оцінити за експериментальними даними як $\eta(t) = I_{\text{dif}}(t)/(I_{\text{tr}}(t) + I_{\text{dif}}(t))$

За допомогою методу строгого аналізу пов'язаних хвиль (RCWA) [310] розраховано такі параметри ПХС, як товщина шару d та період структури Λ . Враховуючи наявні амплітуду модуляції показника заломлення n_1 , показник заломлення підкладки n_s , полімерного шару з ґраткою n_g та досліджуваного

аналіту p_a , при збудженні лазером з довжиною хвилі 633 нм створюються умови для резонансного відбиття в діапазоні 500–750 нм і, відповідно, для ефективного підсилення Раманівського сигналу.

Нанофлейки графену були синтезовані в лабораторії NEXT Інституту ядерних досліджень (INFN) у Фраскаті, використовуючи мікрохвильове опромінення. Для початкового матеріалу використовувався розширюваний графіт (EG) Asbury[®], який є графітом, інтеркальованим хімічними речовинами, такими як сульфати та нітрати, вставленими між графеновими площинами графіту. Графіт був розміщений у керамічному тиглі всередині мікрохвильової печі потужністю 800 Вт. Мікрохвильове опромінення виконує дві основні функції. Термічний шок швидко нагріває та розширює інтеркальований графіт, що призводить до випаровування молекул, присутніх всередині площин. Швидке нагрівання є важливим для досягнення температури активації 130°C, при якій інтеркальовані молекули починають випаровуватися, за декілька десятків секунд. Потім випаровані молекули змінюють діелектричну проникливість атмосфери, що призводить до формування електричного дугового розряду та стрімкого підвищення температури. У цьому процесі швидкість нагрівання має важливе значення, оскільки, якщо вона занадто повільна, розширення втрачає ефективність через те, що гази виходять із графіту без його розширення. Тому швидке нагрівання є необхідним для ефективності процесу утворення якісного графену. Використана мікрохвильова піч мала потужність 800 Вт, що виявилось придатним для даного процесу [311].

Після мікрохвильового опромінення, отриманий матеріал обробили ультразвуком у ізопропанолі протягом 30 хвилин (режим пульсаційний, 1 секунда увімкнено, 1 секунда вимкнено) з амплітудою 40% для отримання диспергованих нанофлейків.

Для нанесення графенових флейків на полімерні шари та хвиелеводні патерни використовували метод сесільної краплі. По суті, ми використали аерозольне розпилення розчину диспергованих графенових флейків 0,1 мг/мл. Ми використовували 5 мл дисперсії графенових лусочок (0,1 мг/мл), яку ще кілька секунд обробили ультразвуком безпосередньо перед заливанням у аерозольну капсулу. Капсулу розмістили перпендикулярно до підкладки на відстані 7 см та використали час розпилення 30 секунд.

Для експерименту з тиміном ми підготували розчин тиміну у дистильованій воді в співвідношенні від 0,1 мг/1 мл до 0,0001 мг/мл. У цьому експерименті використовували комерційно доступний тимін (Sigma Aldrich). Ми вводимо тут спеціальне маркування для систематизації та розрізнення різних зразків на різних підкладках (табл. 5.1). Раманівський сигнал був виміряний на мікроспектроскопі Renishaw inVia з лазерним збудженням He-Ne на довжині хвилі 633 нм.

Таблиця 5.1. Маркування зразків Thy на різних підкладках

Позначення	Компоненти зразка	Концентрація тиміну, мг/мл
Thy _{1E-1} -P	тимін на еталонному однорідному полімерному шарі	0.1
Thy _{1E-2} -P	тимін на еталонному однорідному полімерному шарі	0.01
Thy _{1E-3} -P	тимін на еталонному однорідному полімерному шарі	0.001
Thy _{1E-1} -O	тимін на впорядкованому полімерному шарі	0.1
Thy _{1E-2} -O	тимін на впорядкованому полімерному шарі	0.01
Thy _{1E-3} -O	тимін на впорядкованому полімерному шарі	0.001
Thy _{1E-4} -O	тимін на впорядкованому полімерному шарі	0.0001
Thy _{1E-1} -Gr-O	тимін на впорядкованому полімерному шарі з графеновими флейками	0.1

5.2. Оптична характеристика графенових флейків

Флейки графену характеризувалися як області великої площі (від 2 до 10 мкм) на основі зображень трансмісійного електронного мікроскопу (рис.

5.1.a). Аналіз атомно-силовою мікроскопією (AFM) підтвердив, що вони мають невелику кількість шарів, як правило, чотири або менше (рис. 5.1.б).

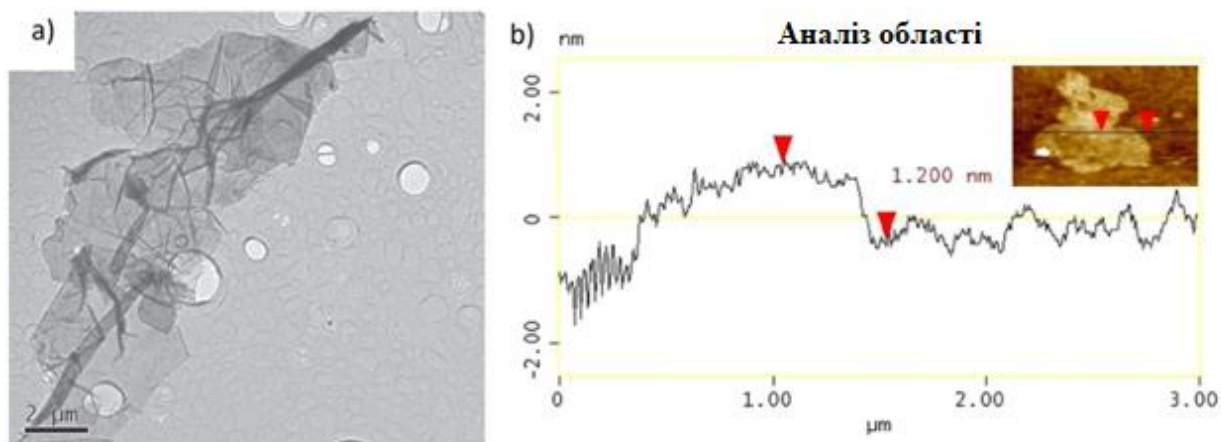


Рисунок 5.1. Мікрографії GNP зразків, отриманих за умов опромінення потужністю 800 Вт: (а) трансмісійний електронний мікроскоп (ТЕМ), (б) атомно-силовий мікроскоп (АСМ). Прозорість лусочок вказує на їхню низьку кількість шарів. Видно випадково розподілені перекриття між шарами, що призводить до типового розміру флейку 2-10 мкм. Зображення АСМ та відповідний поперечний аналіз показують максимальну товщину 1,2 нм, що відповідає приблизно чотирьом шарам графену.

Більш глибокий аналіз структурних даних графенових нанофлейків, отриманих за допомогою мікрохвильового опромінення розширеного графіту, використаного в нашому експерименті, можна знайти у статті [312].

Раманівські спектри графенових флейків (рис. 5.2) містять інтенсивні піки G та 2D. Форма та положення піку 2D свідчать про те, що зразки складаються з 4-6 шарів графену. Відносно слабкий пік D, розташований близько $1,328 \text{ cm}^{-1}$, вказує на наявність дефектів у графені. Співвідношення піків D та G може бути використане для кількісної характеристики кристалічності. Зокрема, якщо ми припускаємо, що в зразках відсутня аморфність та/або sp^3 зв'язок, розмір кристалічних графенових зерен L_a може бути оцінено згідно з формули Туінстра-Кьонінга (ТК) [313]: $L_a \sim I(D)/I(G)$, де $I(D)$ та $I(G)$ - інтенсивності піків D та G у Раманівському спектрі.

У нашому випадку співвідношення I_a не перевищує 0,1, характерних для кількох шарів графенових лусочок, що свідчить про хорошу структуру отриманого графену. Положення ω_G піку G теж може бути використане для оцінки кількості шарів графену "n" на діелектричній підкладці за допомогою наступного рівняння [314]: $\omega_G = 1581.6 + 11/(1 + n^{1.6})$. Однак у нашому випадку для розрахунку кількості шарів графену ми використали пік 2D, оскільки підкладкою був полімер, а не діелектричне кварцове скло.

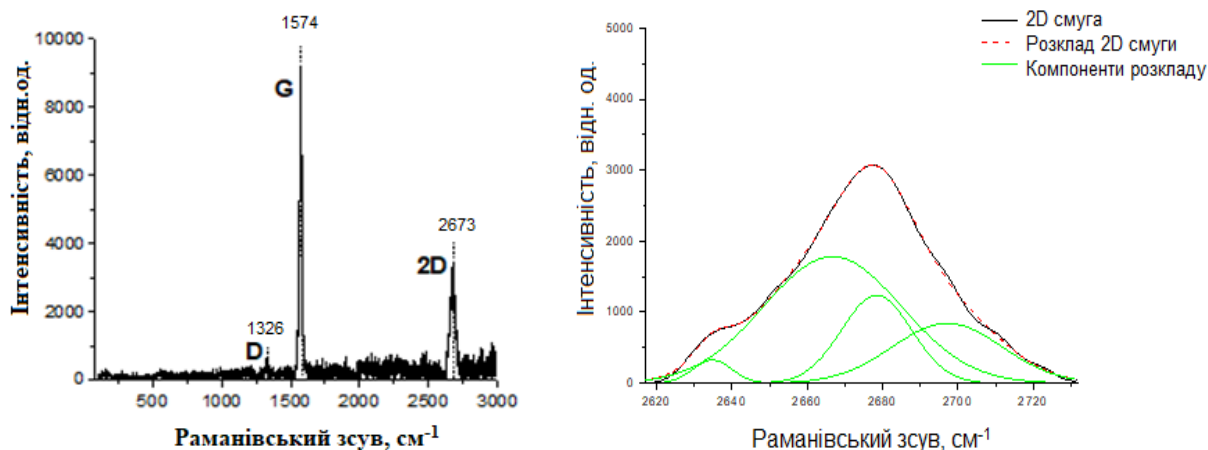


Рисунок. 5.2. Раманівські спектри графенових флейків, осаджених на полімерну матрицю (а), форма та компонентний розклад піку 2D (b).

У нашому випадку пік 2D для кількох шарів графену (рис. 3.20б) розкладається на 4 окремі Лоренцієві компоненти з повною шириною на половині висоти (FWHM) приблизно 30 cm^{-1} . Отримане експериментальне значення $\omega_G = 1,574 \text{ cm}^{-1}$ та форма піку 2D свідчать про 4 шари графену.

5.3. Вивчення підсилюючого ефекту в Раман спектроскопії, викликаного резонансними об'ємними хвелеводними структурами

Раманівський спектр Тиміну, адсорбованого на полімері та на впорядкованій фотонній полімерній підкладці (ґратці), показаний на Рисунку 5.3. Важливо зазначити, що сам полімер, а також полімерний фотонний шар не виявляють характерних смуг комбінаційного розсіювання і тому не роблять значного внеску в спектр. Можна помітити, що коли тимін

адсорбується на полімерних підкладках з решіткою, основні інтенсивні піки у Раманівському спектрі тиміну зсунуті в бік більших значень хвильових чисел: з 1,364 та 1,666 cm^{-1} на полімері до 1,365 та 1,667 cm^{-1} на підкладці з решіткою відповідно. Порівнюючи спектри на Рисунку 5.3, можна побачити, що Раманівські піки тиміну при 1366 та 1669 cm^{-1} суттєво підсилилися, коли тимін було висаджено на зразок з решіткою. Також варто звернути увагу на зміну інтенсивності Раманівських смуг тиміну у діапазоні 400-1500 cm^{-1} . Коефіцієнт підсилення можна знайти шляхом порівняння сигналу Рамана, отриманого для молекул тиміну, нанесених на полімерні (I_{pol}) і впорядковані (I_0) підкладки, використовуючи наступне рівняння:

$$g = \frac{I_0(\omega)m_{\text{pol}}(\text{Thy})}{I_{\text{pol}}(\omega)m_0(\text{Thy})},$$

Оскільки ми використовували однакову кількість аналіту для обох вимірювань, можна показати, що в нашому випадку, наприклад, для вібрації $\nu(\text{C}=\text{O})$ коефіцієнт посилення підкладки з впорядкованим полімерним шаром становив

$$g = \frac{I_0(\omega)}{I_{\text{pol}}(\omega)} = \frac{5640}{1147} = 4.9$$

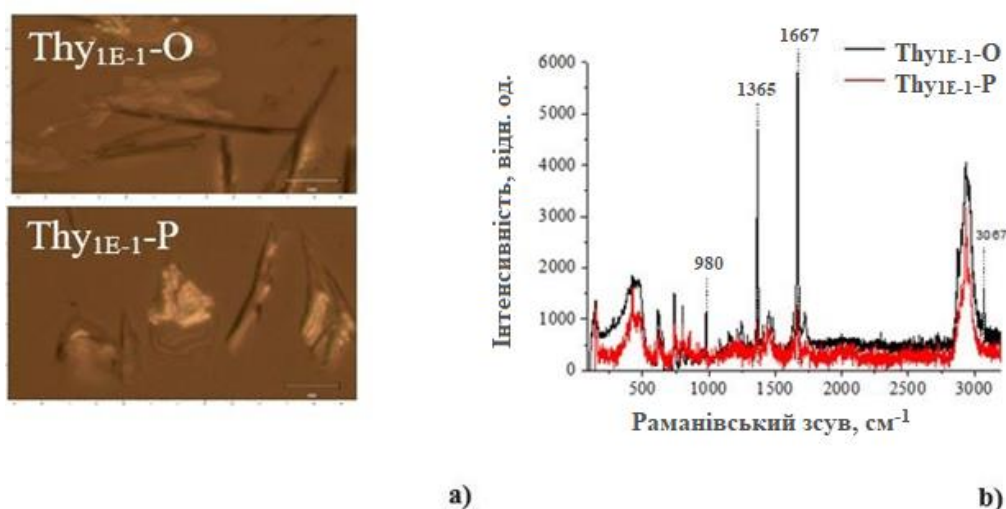


Рисунок 5.3. (а) Мікроскопічні зображення та (б) Раман спектри для підготовлених зразків $\text{Thy}_{1\text{E}-1}\text{-O}$ (чорна крива) та $\text{Thy}_{1\text{E}-1}\text{-O}$ (червона крива).

5.4. Вплив концентрації тиміну на підсилюючий ефект резонансної об'ємної хвильової структури

Оскільки Раманівська спектроскопія є вельми чутливою поверхневою технікою, її ефективність сильно залежить від концентрації аналіту. Щоб виміряти максимальне підсилення, яке можна отримати за допомогою наших ґраток (ПХС), ми визначили межу виявлення аналіту та проаналізували коефіцієнт підсилення для різних концентрацій тиміну. Результати можна побачити на Рисунках 5.4-5.6.

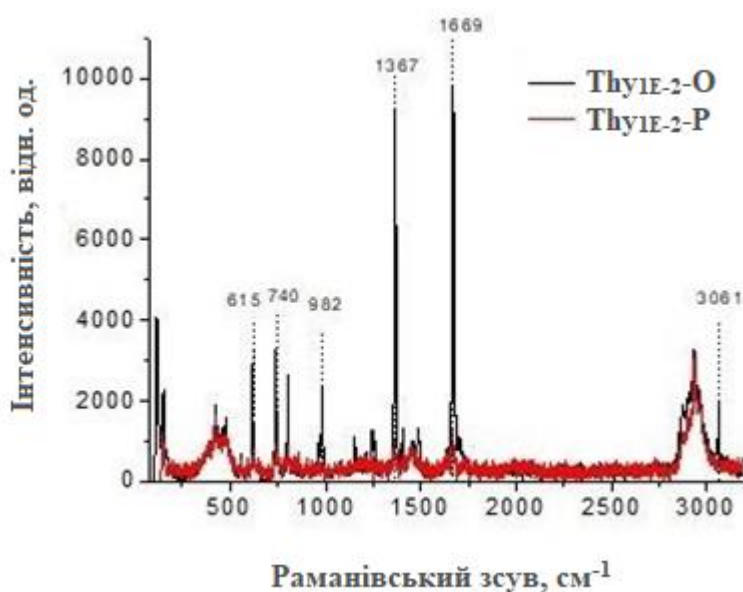


Рисунок 5.4. Раман спектри Thy_{1E-2-O} (чорна лінія) та Thy_{1E-2-P} (червона лінія). Коефіцієнт підсилення для режиму $\nu(\text{C}=\text{O})$ (1669 cm^{-1}) = 9,4

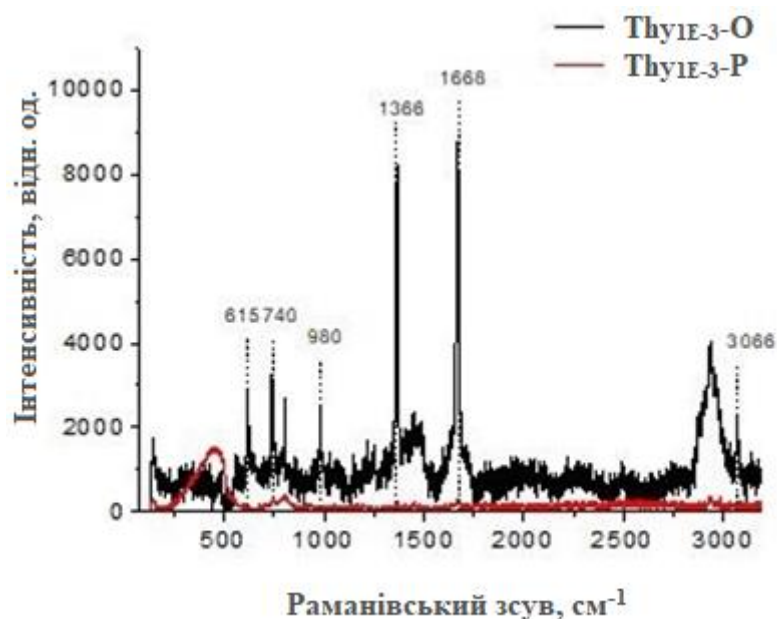


Рисунок 5.5. Раман спектри $\text{Thy}_{1\text{E}-3-\text{O}}$ (чорна лінія) та $\text{Thy}_{1\text{E}-3-\text{P}}$ (червона лінія). Коефіцієнт підсилення для режиму $\nu(\text{C}=\text{O})$ (1669 cm^{-1}) = 42,5.

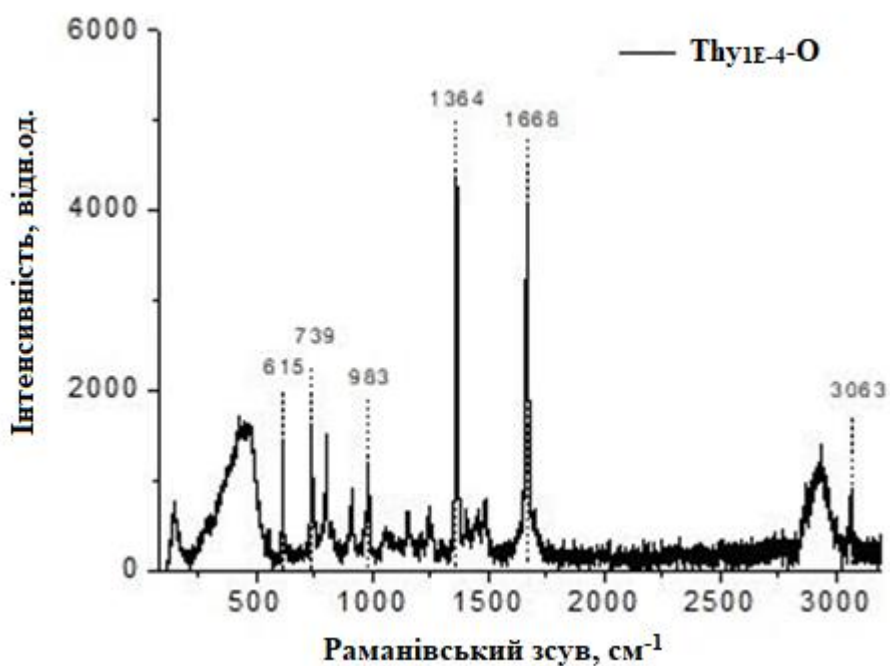


Рисунок 5.6. Раман спектр $\text{Thy}_{1\text{E}-4-\text{O}}$. На полімері не можливо було детектувати сигнал тиміну такої низької концентрації, тому коефіцієнт посилення для моди $\nu(\text{C}=\text{O})$ (1669 cm^{-1}) був розрахований з використанням даних $\text{Thy}_{1\text{E}-3-\text{P}}$. Коефіцієнт посилення = $2,6 \cdot 10^2$.

Крім того, на рисунках 5.4-5.6 можна спостерігати широкий пік при приблизно 500 см^{-1} , що пов'язаний з кварцовою підкладкою та не має відношення до нашої тестової молекули, тиміну. Причина його появи полягає в тому, що наш впорядкований полімер відносно тонкий, що дозволяє нам виявляти сигнал від кварцової підкладки під ним. З більшою концентрацією тиміну цей сигнал відповідно зменшується.

Ми спостерігали нелінійну залежність між коефіцієнтом підсилення та концентрацією тиміну. При досить помірному рівні підсилення, для $\text{Thy}_{1\text{E}-2}$ та $\text{Thy}_{1\text{E}-3}$, цей коефіцієнт різко збільшувався після подальшого зниження концентрації (рис. 5.7.). Це явище можна пояснити більш активною взаємодією та зв'язуванням молекул тиміну між собою при вищих концентраціях, порівняно з їхньою взаємодією з підсилюючою поверхнею. Попри те, що SERS-ефект може послабитися при високих концентраціях, виявлення тиміну стає більш ефективним, оскільки його висока концентрація полегшує виявлення молекул на поверхні підкладки та сприяє точнішому аналізу, тому у наступній частині експерименту ми використовувати концентрацію $0,01\text{ мг/мл}$.

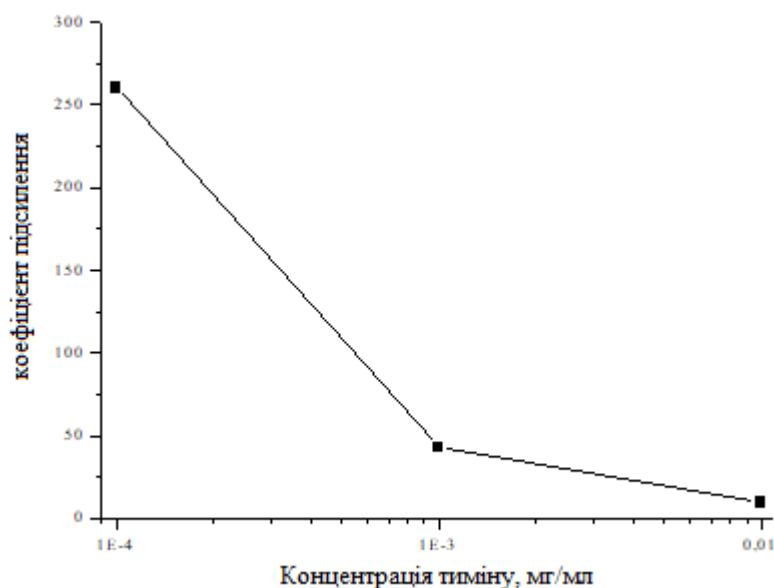


Рисунок 5.7. Залежність коефіцієнта підсилення від концентрації тиміну

5.5. Дослідження ефекту підсилення Раман спектрів тиміну за допомогою поєднання графенових флейків та резонансних об'ємних хвильоводних структур.

На наступному етапі ми перейшли до оцінки коефіцієнта підсилення для структури з решіткою та осадженими графеновими флейками. Для цього експерименту ми використали концентрацію тиміну 0,01 мг/мл.

Раманівський спектр тиміну, адсорбованого на графені та впорядкованій полімерній підкладці, показаний на Рисунку 5.8. Можна помітити, що коли Тимін адсорбується на комбінованій підкладці, основні інтенсивні піки у Раманівському спектрі тиміну зсунуті в бік більших значень хвильових чисел: з 1,364 та 1,667 см^{-1} на полімері до 1,365 та 1,669 см^{-1} на графен/впорядкованому полімері, відповідно. Порівнюючи спектри, можна відзначити, що Раманівські піки тиміну при 1,365 та 1,669 см^{-1} сильно підсилюються при адсорбції на графені. У Раманівських спектрах тиміну, адсорбованого на графенових флейках, можна чітко спостерігати характерні піки G та 2D графену. Адсорбція молекул тиміну на графенові флейки також призводить до зсуву великих піків G та 2D (табл. 5.2.). Також важливо відзначити зміну інтенсивності Раманівських піків тиміну у діапазоні 1400-1500 см^{-1} , що відповідає $\delta(\text{CH}_3)$.

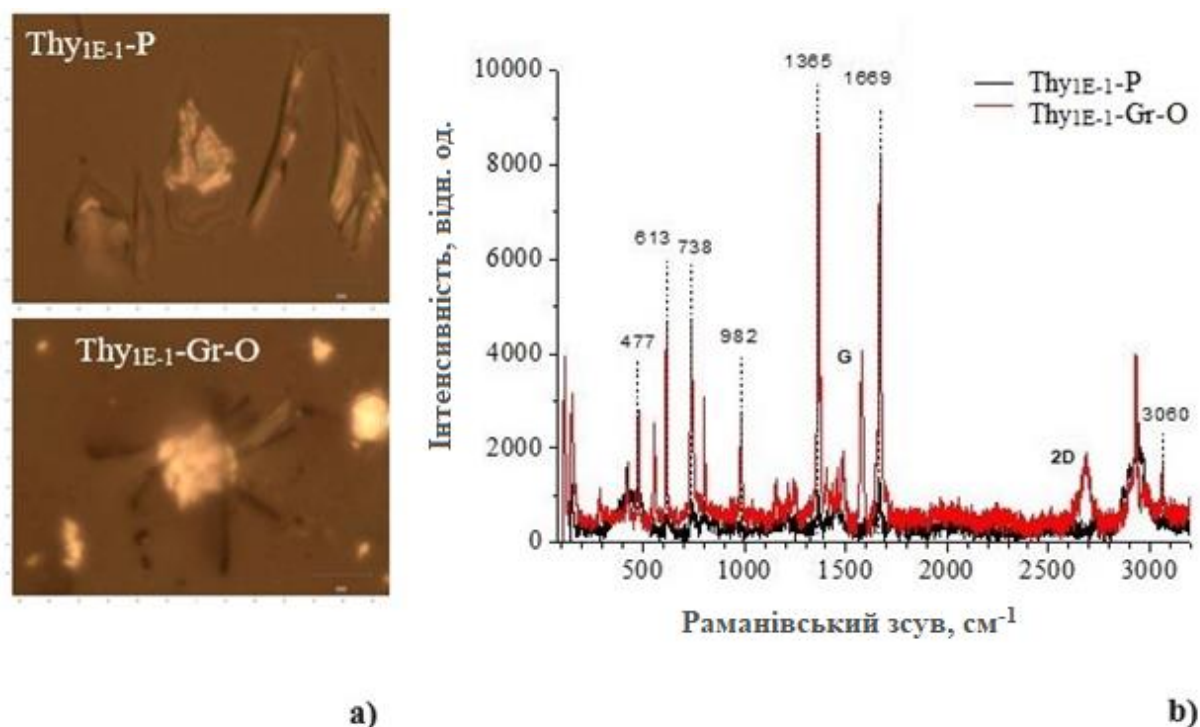


Рисунок 5.8. (а) Мікроскопічні зображення та (б) Раман спектри для підготовлених зразків Thy_{1E-1-P} (чорна крива) та Thy_{1E-1-Gr-O} (червона крива).

Таблиця 5.2. Положення смуг для графенових флейків

Назва смуги	Графенові флейки	
	Чистий графен	Тимін з графеном
Позиція G смуги, см ⁻¹	1,573	1,578
Позиція 2D смуги, см ⁻¹	2,673	2,683
Співвідношення інтенсивностей піків I (2D)/I (G)	0.39	1
Ширина G піку на половині висоти	21	18

Спостережені зсуви піків G та 2D свідчать, що осадження тиміну призводить до допування графену [315], [316]. Зокрема, зсув G-піку в бік більших значень хвильових чисел та зсув 2D-піку в інший бік вказують на п-

допування графену молекулами тиміну. Ширина на половині висоти максимуму (FWHM) для піків G та співвідношення інтенсивності $I(2D)/I(G)$ для чистого графену та графену, адсорбованого тиміном, представлені в Таблиці 5.2. З Таблиці 5.2 видно, що адсорбція тиміну зменшує FWHM для піка G. Це експериментальне спостереження добре відповідає [317], [318], де показано, що зменшення FWHM насичується з зсувом рівня Фермі. Співвідношення $I(2D)/I(G)$ теж виявляє чутливість до допування [319]. У Таблиці 5.3. ми представляємо всі смуги, що нам вдалося детектувати на Раман спектрах тиміну, а також їх віднесення відповідно до літературних даних.

Таблиця 5.3. Віднесення основних Раман смуг (cm^{-1}) у спектрах тиміну

Раманівський зсув, cm^{-1} ($\lambda_{\text{ex}} = 633 \text{ nm}$)			Віднесення коливань [320], [321]
Тимін на полімері	Тимін на ґратці	Тимін на графенових флейках та ґратці	
3,066	3067	3,060	$\nu(\text{C}_6\text{H})$
1,667	1667	1,669	$\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}-5=\text{C}-6)$
-	1484	1,487	$\delta(\text{N}_1-\text{H})$
-	1450	1456	<i>коливання деформації метилових груп</i>
-	-	1432	<i>симетричні деформації метилових груп</i>
-	1404	1,409	$\delta(\text{N}_3-\text{H})$, $\delta_s(\text{CH}_3)$
1,364	1365	1,365	$\delta_s(\text{CH}_3)$, $\delta(\text{N}_3-\text{H})$

Раманівський зсув, $\text{cm}^{-1}(\lambda_{\text{ex}} = 633 \text{ nm})$			Віднесення коливань [320], [321]
Тимін на полімері	Тимін на ґратці	Тимін на графенових флейках та ґратці	
-	1242	1244	<i>Коливання Кекуле в кульці</i>
-	1150	1157	$r(\text{CH}_3)$
-	980	982	$\delta_s(\text{CH}_3)$
802	802	802	$\delta(\text{N}_3\text{-H})$
740	738	738	δ (кільце)
614	614	613	$\delta(\text{C=O})$
556	-	554	δ (кільце)
-	-	477	δ (кільце)
421	427	427	ν (кільце)

Коефіцієнти підсилення для найбільш інтенсивних піків наведені в таблиці 5.4. Помітно, що коефіцієнт підсилення для підкладки, що складається з упорядкованих періодичних хвильоводних структур з графеновими нанofлейками, був удвічі вищим, ніж коефіцієнт підсилення для аналогічних піків у випадку використання впорядкованих періодичних хвильовідних структур без графену. Це спостереження приводить до висновку, що нанofлейки графену роблять додатковий внесок у загальне підсилення системи, через перенесення заряду та механізм хімічного посилення Раманівського сигналу.

Таблиця 5.4. Коефіцієнти підсилення для найбільш інтенсивних піків тиміну та різних підсилюючих підкладках.

Смуга тиміну на ґратці	Смуга тиміну на ґратці з графеном	Віднесення коливання тиміну	Коефіцієнт підсилення тиміну на графені з ґраткою	Коефіцієнт підсилення тиміну на ґратці
1667	1,669	$\nu(\text{C}=\text{O}), \nu(\text{C}-5=\text{C}-6)$	8	4.9
1484	1,487	$\delta(\text{N}_1-\text{H})$	6.8	6
1365	1,365	$\delta_s(\text{CH}_3), \delta(\text{N}_3-\text{H})$	10.6	5.7
980	982	$\delta_s(\text{CH}_3)$	11.4	5.3

5.6. Висновки до розділу 5.

1. Було експериментально показано потенційну можливість застосування як періодичних резонансних хвильоводних структур, так і їх комбінації з графеновими нанолейками, в якості підсилюючих підкладок для ефекту SERS.
2. Періодичні хвильоводні структури можуть служити як підсилюючі поверхні та призводити до значного підсилення сигналу адсорбованої молекули від 10^2 .
3. Виявлено, що ступінь цього ефекту підсилення сильно корелює з концентрацією аналіту, оптимальне підвищення досягалося при нижчих концентраціях вивченої речовини.
4. Досліджено властивості комбінованої структури, яка поєднує в собі періодичні хвильоводні структури та графенові нанолейки. Результати показали подвоєння коефіцієнту підсилення Раманівського розсіяння порівняно з підсиленням від самої решітки, що ймовірно пов'язано з механізмом перенесення заряду.

ВИСНОВКИ

1. Продemonстровано експериментальний прояв електромагнітного механізму підсилення коливальних спектрів молекул тиміну, адсорбованих на золотих наночастинках у формі нанозірок під час реалізації ефекту SEIRA. Виявлено, що наночастинки, які мали більший розмір та довші гострі шипи, мають плазмонний пік зміщений в ІЧ-діапазон та дозволяють досягти більш суттєвого підсилення. Коефіцієнт підсилення ІЧ-поглинання для молекули тиміну, адсорбованих на таких наноструктурах золота, досягав 10-кратне збільшення в залежності від типу молекулярної групи.
2. Показано, що за умови використання графену у комплексі тимін/графен/золота наночастинка, домінуючим механізмом підсилення залишається електромагнітний, спричинений збудження плазмонних коливань у наночастинках золота. У той же час графен дозволяє отримати додаткове підсилення в ефекті SEIRA для спектрів тиміну за рахунок хімічного механізму. З'ясовано, що цей хімічний механізм у комплексі тимін/графен/золота наночастинка виникає через більш щільну адсорбцію тиміну на поверхні графену та його переорієнтацію, що призводить до значного підсилення N-H та C=O груп, якими молекула адсорбується до поверхні.
3. Експериментально продемонстровано можливість використання композиту з срібними наночастинками, у поєднанні з відновленим оксидом графену, в якості активних наноструктур для SERS та SEIRA експериментів, зокрема з детектування молекул тиміну та аденіну. Використання колоїдного розчину підсилюючих нанокomпозитів у воді, які були отримані шляхом одночасного відновлення срібних іонів та оксиду графену розрядною плазмою, дозволило детектувати тимін та аденін у концентрації 12 мкМоль, що було недосяжним для звичайних методів ІЧ поглинання та Раманівського розсіювання.

Отриманий результат став можливим завдяки прояву електромагнітного та хімічного механізмів підсилення.

4. Проведено порівняння коефіцієнту підсилення Раманівського сигналу, що отримано як співвідношення інтенсивностей спектральних смуг від молекул тиміну та аденіну, адсорбованих на скляну підкладку та на комплексі Ag-rGO. Виявлено, що коефіцієнт підсилення для SERS ефекту для тиміну адсорбованого на Ag-rGO був більшим, ніж для аденіну на тій самій підкладці. Показано, що така різниця пов'язана з проявом хімічного механізму підсилення, зокрема, з механізмом переносу заряду від rGO до молекули тиміну. Використання лазера з довжиною хвилі 632.8 нм є більш придатним для індукції процесів зарядового переносу з Фермі рівня rGO на рівень LUMO молекул тиміну, ніж для молекул аденіну. Коефіцієнт підсилення SERS порядку 50 разів дозволив детектувати концентрацію тиміну 12 мкМоль.
5. Вперше експериментально показано можливість застосування періодичних резонансних хвильоводних структур в якості підсилюючих підкладок для ефекту SERS. Періодичні хвильоводні структури можуть призводити до значного підсилення Раманівського сигналу від адсорбованих молекул тиміну порядку 10^2 разів за рахунок зростання електричного поля поблизу поверхні РХС в умовах резонансу.
6. Графен завдяки хімічному механізму підсилення, спричиненому його унікальними властивостям, такими як атомна товщина, рівномірність та делокалізовані π -зв'язки, може бути використаний для створення перспективних альтернативних наноконструкцій для поверхнево підсиленої раманівської спектроскопії. Показано, що максимальне підсилення SERS сигналу від молекул тиміну, адсорбованих на комплекс графен/резонансна хвильоводна структура може досягати до 10^3 разів за умови осадження малої кількості тестових молекул (близько до одного моношару).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] A. Campion, P. Kambhampati, A. Campion, and C. Harris, “Surface-enhanced Raman scattering,” vol. 27, pp. 241–250, 1998.
- [2] L. Zundel and A. Manjavacas, “Spatially Resolved Optical Sensing Using Graphene Nanodisk Arrays,” *ACS Photonics*, vol. 4, no. 7, pp. 1831–1838, 2017, doi: 10.1021/acsp Photonics.7b00405.
- [3] W. Xu, N. Mao, and J. Zhang, “Graphene: A platform for surface-enhanced Raman spectroscopy,” *Small*, vol. 9, no. 8, pp. 1206–1224, 2013, doi: 10.1002/sml.201203097.
- [4] N. Zhang, L. Tong, and J. Zhang, “Graphene-based enhanced raman scattering toward analytical applications,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 18, pp. 6426–6435, 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b02925.
- [5] G. Faggio *et al.*, “Nanocrystalline graphene for ultrasensitive surface-enhanced Raman spectroscopy,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 599, p. 154035, Oct. 2022, doi: 10.1016/J.APSUSC.2022.154035.
- [6] W. Liu *et al.*, “Construction of ultra-sensitive surface-enhanced Raman scattering substrates based on 3D graphene oxide aerogels,” *Carbon N. Y.*, vol. 202, pp. 389–397, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.CARBON.2022.11.001.
- [7] X. Feng *et al.*, “Natural Graphene Plasmonic Nano-Resonators for Highly Active Surface-Enhanced Raman Scattering Platforms,” *Energy Environ. Mater.*, vol. 6, no. 5, p. e12394, Sep. 2023, doi: 10.1002/EEM2.12394.
- [8] J. F. Li, J. R. Anema, T. Wandlowski, and Z. Q. Tian, “Dielectric shell isolated and graphene shell isolated nanoparticle enhanced Raman spectroscopies and their applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 23, pp. 8399–8409, 2015, doi: 10.1039/c5cs00501a.
- [9] Y. Hu, Á. I. López-Lorente, and B. Mizaikoff, “Versatile Analytical Platform Based on Graphene-Enhanced Infrared Attenuated Total Reflection Spectroscopy,” *ACS Photonics*, vol. 5, no. 6, pp. 2160–2167, Jun. 2018, doi: 10.1021/ACSPHOTONICS.8B00028/SUPPL_FILE/PH8B00028_SI_001.PDF.
- [10] H. Lai, F. Xu, Y. Zhang, and L. Wang, “Recent progress on graphene-based substrates for surface-enhanced Raman scattering applications,” *J. Mater. Chem. B*, vol. 6, no. 24, pp. 4008–4028, Jun. 2018, doi: 10.1039/C8TB00902C.
- [11] M. Zhou, H. A. Atwater, Z. Yu, O. Ilic, and A. Nagpal, “Thermal metasurface with tunable narrowband absorption from a hybrid graphene/silicon photonic crystal resonance,” *Opt. Express*, Vol. 31, Issue 7,

- pp. 11227–11238, vol. 31, no. 7, pp. 11227–11238, Mar. 2023, doi: 10.1364/OE.470198.
- [12] S. M. Mousavi *et al.*, “Recent Advances in Inflammatory Diagnosis with Graphene Quantum Dots Enhanced SERS Detection,” *Biosens. 2022, Vol. 12, Page 461*, vol. 12, no. 7, p. 461, Jun. 2022, doi: 10.3390/BIOS12070461.
 - [13] X. Yu *et al.*, “Tuning chemical enhancement of SERS by controlling the chemical reduction of graphene oxide nanosheets,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 2, pp. 952–958, 2011, doi: 10.1021/nn102291j.
 - [14] X. Yu *et al.*, “Increased chemical enhancement of Raman spectra for molecules adsorbed on fluorinated reduced graphene oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 12, pp. 4512–4517, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2012.05.033.
 - [15] S. Heinsalu *et al.*, “Silver nanoparticles with reduced graphene oxide for surface-enhanced vibrational spectroscopy of DNA constituents,” *Appl. Nanosci.*, vol. 9, no. 5, pp. 1075–1083, 2019, doi: 10.1007/s13204-018-0924-4.
 - [16] W. G. Fateley, N. T. McDevitt, and F. F. Bentley, “Infrared and Raman Selection Rules for Lattice Vibrations: The Correlation Method,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 25, no. 2, pp. 155–173, 1971, doi: 10.1366/000370271779948600.
 - [17] L. H. D. and S. E. W. Norman B. Colthup, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press, 1990.
 - [18] L. B. Sharma, “Interaction of matter with electromagnetic radiation,” Jul. 2021.
 - [19] C. Berthomieu and R. Hienerwadel, “Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy,” *Photosynth. Res.*, vol. 101, no. 2–3, pp. 157–170, 2009, doi: 10.1007/s11120-009-9439-x.
 - [20] M. Jackson and H. H. Mantsch, “The use and misuse of FTIR spectroscopy in the determination of protein structure,” *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.*, vol. 30, no. 2, pp. 95–120, 1995, doi: 10.3109/10409239509085140.
 - [21] S. E. Glassford, B. Byrne, and S. G. Kazarian, “Recent applications of ATR FTIR spectroscopy and imaging to proteins,” *Biochim. Biophys. Acta - Proteins Proteomics*, vol. 1834, no. 12, pp. 2849–2858, 2013, doi: 10.1016/j.bbapap.2013.07.015.
 - [22] A. Barth, “Infrared spectroscopy of proteins,” *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.*, vol. 1767, no. 9, pp. 1073–1101, 2007, doi: 10.1016/j.bbabi.2007.06.004.
 - [23] J. A. de H. Author(s): Peter R. Griffiths, *Fourier Transform Infrared Spectra*,

- 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [24] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.*, 5th ed. John Wiley and Sons, Inc., 1997.
 - [25] K. R. Jennings, *Spectrometric identification of organic compounds*, 5th ed. New York, 1991.
 - [26] J. . J. Workman and L. Weyer, *Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy*. 2007.
 - [27] K. H., *Instrumental methods of chemical analysis*, 6th ed. Pragati Prakashan Publishers, 2010.
 - [28] C. V. Raman and K. S. Krishnan, "A New Type of Secondary Radiation," *Nat.* 1928 1213048, vol. 121, no. 3048, pp. 501–502, 1928, doi: 10.1038/121501c0.
 - [29] F. A. Willard, H H; Merritt, Jr, L L; Dean, J A; Settle, Jr, *Instrumental methods of analysis*, 7th ed. 1988.
 - [30] J. R. Ferraro, *Introductory raman spectroscopy*. Elsevier, 2003.
 - [31] D. E. Irish and H. Chen, "The Application of Raman Spectroscopy to Chemical Analysis," *Appl. Spectrosc.*, vol. 25, pp. 1–6, 1971.
 - [32] Z. V. Popović, Z. Dohčević-Mitrović, M. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, and S. Aškrabić, "Raman scattering on nanomaterials and nanostructures," *Ann. Phys.*, vol. 523, no. 1–2, pp. 62–74, Jan. 2011, doi: 10.1002/ANDP.201000094.
 - [33] D. Drescher and J. Kneipp, "Nanomaterials in complex biological systems: insights from Raman spectroscopy," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 17, pp. 5780–5799, Aug. 2012, doi: 10.1039/C2CS35127G.
 - [34] G. Gouadec and P. Colomban, "Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 53, no. 1, pp. 1–56, 2007, doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.001.
 - [35] Y. Shen, F. Hu, and W. Min, "Raman Imaging of Small Biomolecules," *Annu. Rev. Biophys.*, vol. 48, pp. 347–369, 2019, doi: 10.1146/annurev-biophys-052118-115500.
 - [36] V. P. Drachev *et al.*, "Adaptive silver films for surface-enhanced Raman spectroscopy of biomolecules," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 36, no. 6–7, pp. 648–656, Jun. 2005, doi: 10.1002/JRS.1356.
 - [37] S. Hong, T. Chen, Y. Zhu, A. Li, Y. Huang, and X. Chen, "Live-Cell

- Stimulated Raman Scattering Imaging of Alkyne-Tagged Biomolecules,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 53, no. 23, pp. 5827–5831, Jun. 2014, doi: 10.1002/ANIE.201400328.
- [38] L. D. Barron, “Structure and behaviour of biomolecules from Raman optical activity,” *Curr. Opin. Struct. Biol.*, vol. 16, no. 5, pp. 638–643, Oct. 2006, doi: 10.1016/J.SBI.2006.08.004.
- [39] S. Weng *et al.*, “Recent advances in Raman technology with applications in agriculture, food and biosystems: A review,” *Artif. Intell. Agric.*, vol. 3, pp. 1–10, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.AIIA.2019.11.001.
- [40] A. Orlando *et al.*, “A comprehensive review on Raman spectroscopy applications,” *Chemosensors*, vol. 9, no. 9, pp. 1–28, 2021, doi: 10.3390/chemosensors9090262.
- [41] R. S. Das and Y. K. Agrawal, “Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 57, no. 2, pp. 163–176, 2011, doi: 10.1016/j.vibspec.2011.08.003.
- [42] X. Zhu, T. Xu, Q. Lin, and Y. Duan, “Technical development of raman spectroscopy: From instrumental to advanced combined technologies,” *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 49, no. 1, pp. 64–82, 2014, doi: 10.1080/05704928.2013.798801.
- [43] A. P. Esposito, C. E. Talley, T. Huser, C. W. Hollars, C. M. Schaldach, and S. M. Lane, “Analysis of single bacterial spores by micro-Raman spectroscopy,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 57, no. 7, pp. 868–871, 2003, doi: 10.1366/000370203322102979.
- [44] J. W. Chan, A. P. Esposito, C. E. Talley, C. W. Hollars, S. M. Lane, and T. Huser, “Reagentless Identification of Single Bacterial Spores in Aqueous Solution by Confocal Laser Tweezers Raman Spectroscopy,” *Anal. Chem.*, vol. 76, no. 3, pp. 599–603, 2004, doi: 10.1021/ac0350155.
- [45] P. J. Caspers, G. W. Lucassen, and G. J. Puppels, “Combined in vivo confocal Raman spectroscopy and confocal microscopy of human skin,” *Biophys. J.*, vol. 85, no. 1, pp. 572–580, 2003, doi: 10.1016/S0006-3495(03)74501-9.
- [46] A. Y. Hirakawa and M. Tsuboi, “Molecular geometry in an excited electronic state and a preresonance Raman effect,” *Science (80-.)*, vol. 188, no. 4186, pp. 359–361, 1975, doi: 10.1126/science.188.4186.359.
- [47] T. G. Spiro and P. Stein, “Resonance Effects in Vibrational Scattering From Complex Molecules,” *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 28, no. 1, pp. 501–521, 1977, doi: 10.1146/annurev.pc.28.100177.002441.

- [48] R. J. H. Clark and T. J. Dines, "Resonance Raman Spectroscopy, and Its Application to Inorganic Chemistry. New Analytical Methods (27)," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 25, no. 2, pp. 131–158, Feb. 1986, doi: 10.1002/ANIE.198601311.
- [49] J. C. Austin, K. R. Rodgers, and T. G. Spiro, "[15] Protein structure from ultraviolet resonance Raman spectroscopy," *Methods Enzymol.*, vol. 226, no. C, pp. 374–396, Jan. 1993, doi: 10.1016/0076-6879(93)26017-4.
- [50] T. G. Spiro and R. S. Czernuszewicz, "[18] Resonance Raman spectroscopy of metalloproteins," *Methods Enzymol.*, vol. 246, no. C, pp. 416–460, Jan. 1995, doi: 10.1016/0076-6879(95)46020-9.
- [51] E. V. Efremov, F. Ariese, and C. Gooijer, "Achievements in resonance Raman spectroscopy: Review of a technique with a distinct analytical chemistry potential," *Anal. Chim. Acta*, vol. 606, no. 2, pp. 119–134, Jan. 2008, doi: 10.1016/J.ACA.2007.11.006.
- [52] S. Hu, K. M. Smith, and T. G. Spiro, "Assignment of Protoheme Resonance Raman Spectrum by Heme Labeling in Myoglobin," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 50, pp. 12638–12646, 1996, doi: 10.1021/JA962239E.
- [53] T. A. Mattioli, A. Hoffmann, D. G. Sockalingum, B. Schrader, B. Robert, and M. Lutz, "Application of near-IR Fourier transform resonance Raman spectroscopy to the study of photosynthetic proteins," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 49, no. 5–6, pp. 785–799, May 1993, doi: 10.1016/0584-8539(93)80103-H.
- [54] P. D. Maker and R. W. Terhune, "Study of Optical Effects Due to an Induced Polarization Third Order in the Electric Field Strength," *Phys. Rev.*, vol. 137, no. 3A, p. A801, Feb. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.137.A801.
- [55] R. F. Begley, A. B. Harvey, and R. L. Byer, "Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 25, no. 7, pp. 387–390, 1974, doi: 10.1063/1.1655519.
- [56] "https://en.wikipedia.org/wiki/Coherent_anti-Stokes_Raman_spectroscopy." https://en.wikipedia.org/wiki/Coherent_anti-Stokes_Raman_spectroscopy.
- [57] X. Nan, J. X. Cheng, and X. S. Xie, "Vibrational imaging of lipid droplets in live fibroblast cells with coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy," *J. Lipid Res.*, vol. 44, no. 11, pp. 2202–2208, Nov. 2003, doi: 10.1194/JLR.D300022-JLR200.
- [58] J. X. Cheng, Y. K. Jia, G. Zheng, and X. S. Xie, "Laser-Scanning Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy and Applications to Cell Biology," *Biophys. J.*, vol. 83, no. 1, pp. 502–509, Jul. 2002, doi: 10.1016/S0006-3495(02)75186-2.

- [59] G. I. Petrov, R. Arora, and V. V. Yakovlev, "Coherent anti-Stokes Raman scattering imaging of microcalcifications associated with breast cancer," *Analyst*, vol. 146, no. 4, pp. 1253–1259, Feb. 2021, doi: 10.1039/D0AN01962C.
- [60] J. X. Cheng and X. S. Xie, "Coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy: Instrumentation, theory, and applications," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 3, pp. 827–840, Jan. 2004, doi: 10.1021/JP035693V/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP035693VE00003.GIF.
- [61] H. Wang, Y. Fu, P. Zickmund, R. Shi, and J. X. Cheng, "Coherent anti-stokes Raman scattering imaging of axonal myelin in live spinal tissues," *Biophys. J.*, vol. 89, no. 1, pp. 581–591, 2005, doi: 10.1529/biophysj.105.061911.
- [62] S. F. Hanna *et al.*, "Electronic-resonance-enhanced coherent anti-Stokes Raman spectroscopy of nitric oxide," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 9, pp. 1887–1889, 2003, doi: 10.1063/1.1604947.
- [63] N. Chai *et al.*, "Detection of acetylene by electronic resonance-enhanced coherent anti-Stokes Raman scattering," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 87, no. 4, pp. 731–737, 2007, doi: 10.1007/s00340-007-2650-6.
- [64] M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan, "Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 26, no. 2, pp. 163–166, May 1974, doi: 10.1016/0009-2614(74)85388-1.
- [65] D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne, "Surface raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 84, no. 1, pp. 1–20, Nov. 1977, doi: 10.1016/S0022-0728(77)80224-6.
- [66] M. G. Albrecht and J. A. Creighton, "Anomalously Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, no. 15, pp. 5215–5217, 1977, doi: 10.1021/ja00457a071.
- [67] A. Hartstein, J. R. Kirtley, and J. C. Tsang, "Enhancement of the infrared absorption from molecular monolayers with thin metal overlayers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 3, pp. 201–204, 1980, doi: 10.1103/PhysRevLett.45.201.
- [68] A. Hatta, Y. Suzuki, and W. Suëtaka, "Infrared absorption enhancement of monolayer species on thin evaporated Ag films by use of a Kretschmann configuration: Evidence for two types of enhanced surface electric fields," *Appl. Phys. A Solids Surfaces*, vol. 35, no. 3, pp. 135–140, 1984, doi: 10.1007/BF00616965.

- [69] M. Osawa and M. Ikeda, "Surface-enhanced infrared absorption of p-nitrobenzoic acid deposited on silver island films: Contributions of electromagnetic and chemical mechanisms," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 24, pp. 9914–9919, 1991, doi: 10.1021/j100177a056.
- [70] K. Fujiwara, Y. Nishikawa, and T. Shima, "Qualitative Analysis of Nanogram Samples with Fourier Transform Infrared Transmission Surface Electromagnetic Wave Spectroscopy," *Appl. Spectrosc. Vol. 44, Issue 4*, pp. 691–694, vol. 44, no. 4, pp. 691–694, Apr. 1990, Accessed: Oct. 19, 2023. [Online]. Available: <https://opg.optica.org/abstract.cfm?uri=as-44-4-691>.
- [71] Y. Nishikawa, K. Fujiwara, K. ichi Ataka, and M. Osawa, "Surface-Enhanced Infrared External Reflection Spectroscopy at Low Reflective Surfaces and Its Application to Surface Analysis of Semiconductors, Glasses, and Polymers," *Anal. Chem.*, vol. 65, no. 5, pp. 556–562, 1993, doi: 10.1021/ac00053a011.
- [72] R. F. Aroca, D. J. Ross, and C. Domingo, "Surface-enhanced infrared spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, vol. 58, no. 11, pp. 9325–9330, 2004, doi: 10.1366/0003702042475420.
- [73] W. Knoll, "Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 49, no. 1, pp. 569–638, 1998, doi: 10.1146/annurev.physchem.49.1.569.
- [74] M. Moskovits, K. J. Maynard, and D. P. DiLella, "Surface raman spectroscopy of a number of cyclic aromatic molecules adsorbed on silver: Selection rules and molecular reorientation," *Langmuir*, vol. 4, no. 1, pp. 67–76, 1988, doi: 10.1021/la00079a012.
- [75] A. Otto, "The 'chemical' (electronic) contribution to surface-enhanced Raman scattering," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 36, no. 6–7, pp. 497–509, 2005, doi: 10.1002/jrs.1355.
- [76] K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, "Ultrasensitive Chemical Analysis by Raman Spectroscopy," *Chem. Rev.*, vol. 99, no. 10, pp. 2957–2975, 1999, doi: 10.1021/cr980133r.
- [77] R. Pilot, R. Signorini, C. Durante, L. Orian, M. Bhamidipati, and L. Fabris, "A review on surface-enhanced Raman scattering," *Biosensors*, vol. 9, no. 2, 2019, doi: 10.3390/bios9020057.
- [78] X. Liu *et al.*, "Plasmonic Coupling of Au Nanoclusters on a Flexible MXene/Graphene Oxide Fiber for Ultrasensitive SERS Sensing," *ACS Sensors*, vol. 8, no. 3, pp. 1287–1298, Mar. 2023, doi: 10.1021/ACSSENSORS.2C02808/SUPPL_FILE/SE2C02808_SI_001.PDF.
- [79] F. Selimoğlu and M. E. Ayhan, "Silver nanoparticle decorated graphene-

- based SERS electrode towards procaltitonin detection,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 126, p. 103539, May 2023, doi: 10.1016/J.VIBSPEC.2023.103539.
- [80] M. Vargas-Zamarripa, A. A. Rivera, U. Sierra, P. Salas, A. H. Serafín-Muñoz, and G. Ramírez-García, “Improved charge-transfer resonance in graphene oxide/ZrO₂ substrates for plasmonic-free SERS determination of methyl parathion,” *Chemosphere*, vol. 320, p. 138081, Apr. 2023, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.138081.
- [81] E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, and P. G. Etchegoin, “SSEF.pdf,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. i, p. 13794, 2007.
- [82] B. Nikoobakht, J. Wang, and M. A. El-Sayed, “Surface-enhanced Raman scattering of molecules adsorbed on gold nanorods: Off-surface plasmon resonance condition,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 366, no. 1–2, pp. 17–23, 2002, doi: 10.1016/S0009-2614(02)01492-6.
- [83] D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, A. Kinkhabwala, P. J. Schuck, G. S. Kino, and W. E. Moerner, “Exploring the chemical enhancement for surface-enhanced Raman scattering with Au bowtie nanoantennas,” *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 6, 2006, doi: 10.1063/1.2167649.
- [84] L. L. Zhao, L. Jensen, and G. C. Schatz, “Surface-enhanced raman scattering of pyrazine at the junction between two Ag 20 nanoclusters,” *Nano Lett.*, vol. 6, no. 6, pp. 1229–1234, 2006, doi: 10.1021/nl0607378.
- [85] W. A. Murray and W. L. Barnes, “Plasmonic materials,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 22, pp. 3771–3782, 2007, doi: 10.1002/adma.200700678.
- [86] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, “The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, 2003, doi: 10.1021/jp026731y.
- [87] and E. C. L. R. Etchegoin, Pablo G., *Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Analytical, Biophysical and Life Science Applications*. 2010.
- [88] and J. L. Gupta, Banshi D., Anuj K. Sharma, *Plasmonics-Based Optical Sensors and Detectors*. CRC Press, 2023.
- [89] Z. Zhu, T. Zhu, and Z. Liu, “Raman scattering enhancement contributed from individual gold nanoparticles and interparticle coupling,” *Nanotechnology*, vol. 15, no. 3, pp. 357–364, 2004, doi: 10.1088/0957-4484/15/3/022.
- [90] M. K. Hossain, “Nanoassembly of gold nanoparticles: An active substrate for size-dependent surface-enhanced Raman scattering,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 242, p. 118759, 2020, doi: 10.1016/j.saa.2020.118759.

- [91] G. A. Baker and D. S. Moore, “Progress in plasmonic engineering of surface-enhanced Raman-scattering substrates toward ultra-trace analysis,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 382, no. 8, pp. 1751–1770, 2005, doi: 10.1007/s00216-005-3353-7.
- [92] B. Yang *et al.*, “Chemical Enhancement and Quenching in Single-Molecule Tip-Enhanced Raman Spectroscopy,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 62, no. 13, p. e202218799, Mar. 2023, doi: 10.1002/ANIE.202218799.
- [93] W. Li *et al.*, “Single-Molecule Electrical and Spectroscopic Profiling Protein Allostery Using a Gold Plasmonic Nanopore,” *Nano Lett.*, vol. 23, no. 7, pp. 2586–2592, Apr. 2023, doi: 10.1021/ACS.NANOLETT.2C04848/SUPPL_FILE/NL2C04848_SI_001.PDF.
- [94] J. Zhou, Q. Lan, W. Li, L. N. Ji, K. Wang, and X. H. Xia, “Single Molecule Protein Segments Sequencing by a Plasmonic Nanopore,” *Nano Lett.*, vol. 23, no. 7, pp. 2800–2807, Apr. 2023, doi: 10.1021/ACS.NANOLETT.3C00086/SUPPL_FILE/NL3C00086_SI_001.PDF.
- [95] M. M. Schmidt *et al.*, “High-Speed Spectral Characterization of Single-Molecule SERS Fluctuations,” *ACS Nano*, vol. 17, no. 7, pp. 6675–6686, Apr. 2023, doi: 10.1021/ACS.NANO.2C12457/SUPPL_FILE/NN2C12457_SI_001.PDF.
- [96] M. Moskovits, “Surface-enhanced Raman spectroscopy: A brief retrospective,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 36, no. 6–7, pp. 485–496, 2005, doi: 10.1002/jrs.1362.
- [97] R. X. He, R. Liang, P. Peng, and Y. Norman Zhou, “Effect of the size of silver nanoparticles on SERS signal enhancement,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 19, no. 8, 2017, doi: 10.1007/s11051-017-3953-0.
- [98] C. Jiang, S. Markutsya, and V. V. Tsukruk, “Collective and individual plasmon resonances in nanoparticle films obtained by spin-assisted layer-by-layer assembly,” *Langmuir*, vol. 20, no. 3, pp. 882–890, 2004, doi: 10.1021/la0355085.
- [99] Y. M. Lee, S. E. Kim, and J. E. Park, “Strong coupling in plasmonic metal nanoparticles,” *Nano Converg.*, vol. 10, no. 1, 2023, doi: 10.1186/s40580-023-00383-5.
- [100] P. N. Njoki *et al.*, “Size correlation of optical and spectroscopic properties for gold nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 40, pp. 14664–14669, 2007, doi: 10.1021/jp074902z.
- [101] Y. Zhou *et al.*, “Graphene–silver nanohybrids for ultrasensitive surface

- enhanced Raman spectroscopy: size dependence of silver nanoparticles,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 33, pp. 6850–6858, Jul. 2014, doi: 10.1039/C4TC00658E.
- [102] S. Peng, J. M. McMahon, G. C. Schatz, S. K. Gray, and Y. Sun, “Reversing the size-dependence of surface plasmon resonances,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 107, no. 33, pp. 14530–14534, 2010, doi: 10.1073/pnas.1007524107.
- [103] K. S. Lee and M. A. El-Sayed, “Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: Sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 39, pp. 19220–19225, 2006, doi: 10.1021/jp062536y.
- [104] S. Tsarmpopoulou, M., Chronis, A. G., Sigalas, M., Stamatelatos, A., Pouloupoulos, P., & Grammatikopoulos, “Calculation of the Localized Surface Plasmon Resonances of Au Nanoparticles Embedded in NiO,” *Solids*, vol. 3, no. 1, pp. 55–65, 2022, doi: <https://doi.org/10.3390/solids3010005>.
- [105] M. Zannotti, A. Rossi, and R. Giovannetti, “SERS Activity of Silver Nanosphere, Triangular Nanoplates, Hexagonal Nanoplates and Quasi-Spherical Nanoparticles: Effect of Shape and Morphology,” 2020.
- [106] S. Kundu, “A new route for the formation of Au nanowires and application of shape-selective Au nanoparticles in SERS studies,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 4, pp. 831–842, 2013, doi: 10.1039/c2tc00315e.
- [107] J. M. McLellan, A. Siekkinen, J. Chen, and Y. Xia, “Comparison of the surface-enhanced Raman scattering on sharp and truncated silver nanocubes,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 427, no. 1–3, pp. 122–126, 2006, doi: 10.1016/j.cplett.2006.05.111.
- [108] Y. Dengchao, H., Jun, W., Qingxiu, D., Binzi, X., Xiang, W., & Kang, “Metal–Insulator–Metal Nanoislands with Enhanced Local Fields for SERS-Based Detection,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 6, no. 18, pp. 16856–16863, 2023, doi: <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c03019>.
- [109] S. Link and M. A. El-Sayed, “Erratum: Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant (Journal of Physical Chemistry B (1999) 103B),” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 20, pp. 10531–10532, 2005, doi: 10.1021/jp058091f.
- [110] W. Ni, X. Kou, Z. Yang, and J. Wang, “Tailoring longitudinal surface plasmon wavelengths, scattering and absorption cross sections of gold nanorods,” *ACS Nano*, vol. 2, no. 4, pp. 677–686, 2008, doi:

10.1021/nn7003603.

- [111] V. Cupil-Garcia *et al.*, “Plasmonic nanorod probes’ journey inside plant cells for in vivo SERS sensing and multimodal imaging,” *Nanoscale*, vol. 15, no. 13, pp. 6396–6407, Mar. 2023, doi: 10.1039/D2NR06235F.
- [112] B. S. Guiton *et al.*, “Correlated optical measurements and plasmon mapping of silver nanorods,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 8, pp. 3482–3488, Aug. 2011, doi: 10.1021/NL202027H/SUPPL_FILE/NL202027H_SI_001.PDF.
- [113] S. L. Smitha, K. G. Gopchandran, N. Smijesh, and R. Philip, “Size-dependent optical properties of Au nanorods,” *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 23, no. 1, pp. 36–43, 2013, doi: 10.1016/j.pnsc.2013.01.005.
- [114] S. Ding, L. Ma, J. Feng, Y. Chen, D. Yang, and Q. Wang, “Surface-roughness-adjustable Au nanorods with strong plasmon absorption and abundant hotspots for improved SERS and photothermal performances,” *Nano Res.*, vol. 15, no. 3, pp. 2715–2721, 2022, doi: 10.1007/s12274-021-3740-1.
- [115] J. Nelayah *et al.*, “Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle,” *Nat. Phys.*, vol. 3, no. 5, pp. 348–353, 2007, doi: 10.1038/nphys575.
- [116] T. Tan *et al.*, “LSPR-dependent SERS performance of silver nanoplates with highly stable and broad tunable LSPRs prepared through an improved seed-mediated strategy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 48, pp. 21034–21042, 2013, doi: 10.1039/c3cp52236a.
- [117] Z. Sun *et al.*, “Highly Pure Gold Nanotriangles with almost 100% Yield for Surface-Enhanced Raman Scattering,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 5, no. 1, pp. 1220–1231, Jan. 2022, doi: 10.1021/ACSANM.1C03827/SUPPL_FILE/AN1C03827_SI_001.PDF.
- [118] H. L. Liu, S. A. Ahmed, Q. C. Jiang, Q. Shen, K. Zhan, and K. Wang, “Gold Nanotriangle-Assembled Nanoporous Structures for Electric Field-Assisted Surface-Enhanced Raman Scattering Detection of Adenosine Triphosphate,” *ACS Sensors*, vol. 8, no. 3, pp. 1280–1286, Mar. 2023, doi: 10.1021/ACSSENSORS.2C02759/SUPPL_FILE/SE2C02759_SI_001.PDF.
- [119] G. Weng, J. Yang, J. Li, J. Zhu, and J. Zhao, “Etching-dependent SERS activity of Ag triangular nanoplates: From decrease to increase,” *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 144, p. 115426, Oct. 2022, doi: 10.1016/J.PHYSE.2022.115426.
- [120] C. Sharma, J. Katyal, and R. Singh, “Plasmon Tunability and Field Enhancement of Gold Nanostar,” *Nanosci. Nanotechnology-Asia*, vol. 13, no. 3, 2023, doi: 10.2174/2210681213666230329135019.

- [121] K. Illath, A. Shinde, P. Paremmal, P. Gupta, M. Nagai, and T. S. Santra, "Surface plasmon resonance tunable gold nanostar synthesis in a symmetric flow-focusing droplet device," *Surfaces and Interfaces*, vol. 36, p. 102478, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.SURFIN.2022.102478.
- [122] 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, doi: 10.1080/15421406.2020.1741125.
- [123] C. G. Khoury and T. Vo-Dinh, "Gold nanostars for surface-enhanced Raman scattering: synthesis, characterization and optimization," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 48, pp. 18849–18859, 2008, doi: 10.1021/jp8054747.
- [124] S. V. Sheen Mers, S. Umadevi, and V. Ganesh, "Controlled Growth of Gold Nanostars: Effect of Spike Length on SERS Signal Enhancement," *ChemPhysChem*, vol. 18, no. 10, pp. 1358–1369, May 2017, doi: 10.1002/CPHC.201601380.
- [125] V. R. Beeram, R.; Vepa, K.R.; Soma, "Recent Trends in SERS-Based Plasmonic Sensors for Disease Diagnostics, Biomolecules Detection, and Machine Learning Techniques," *Biosensors*, vol. 13, no. 328, 2023, doi: <https://doi.org/10.3390/bios13030328>.
- [126] B. J. Kennedy, S. Spaeth, M. Dickey, and K. T. Carron, "Determination of the distance dependence and experimental effects for modified sers substrates based on self-assembled monolayers formed using alkanethiols," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 18, pp. 3640–3646, 1999, doi: 10.1021/jp984454i.
- [127] J. A. Dieringer *et al.*, "Surface enhanced Raman spectroscopy: New materials, concepts, characterization tools, and applications," *Faraday Discuss.*, vol. 132, pp. 9–26, 2006, doi: 10.1039/b513431p.
- [128] B. Pettinger, K. F. Domke, D. Zhang, R. Schuster, and G. Ertl, "Direct monitoring of plasmon resonances in a tip-surface gap of varying width," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 76, no. 11, pp. 1–4, 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.113409.
- [129] A. Sugita, K. Muroi, Y. Nakatsuka, and S. Tamotsu, "Surface plasmon enhanced second harmonic behavior of a noncentrosymmetric dolmen-type Au nanostructure," *Phys. Rev. B*, vol. 108, no. 12, p. 125412, Sep. 2023, doi: 10.1103/PHYSREVB.108.125412/FIGURES/7/MEDIUM.
- [130] Z. Li, W. Wang, and Y. Yin, "Colloidal Assembly and Active Tuning of Coupled Plasmonic Nanospheres," *Trends Chem.*, vol. 2, no. 7, pp. 593–608, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.TRECHM.2020.03.008.
- [131] A. Arbuz, A. Sultangaziyev, A. Rapikov, Z. Kunushpayeva, and R. Bukasov,

- “How gap distance between gold nanoparticles in dimers and trimers on metallic and non-metallic SERS substrates can impact signal enhancement,” *Nanoscale Adv.*, vol. 4, no. 1, pp. 268–280, Dec. 2021, doi: 10.1039/D1NA00114K.
- [132] A. Wang and S. Zou, “Effects of Near- and Far-Field Coupling on the Enhancement Factor of the Radiative Decay Rate of Multiple Emitters Near a Silver Nanoparticle Sphere,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 126, no. 23, pp. 9794–9802, Jun. 2022, doi: 10.1021/ACS.JPCC.2C01392/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP2C01392_0007.GIF.
- [133] P. K. Jain, W. Huang, and M. A. El-sayed, “<SayedNL07.pdf>,” 2007.
- [134] D. ; Li *et al.*, “Research Progress in Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy: From Performance Optimization, Sensing Applications, to System Integration,” *Nanomater.* 2023, Vol. 13, Page 2377, vol. 13, no. 16, p. 2377, Aug. 2023, doi: 10.3390/NANO13162377.
- [135] H. Zhou, D. Li, X. Hui, and X. Mu, “Infrared metamaterial for surface-enhanced infrared absorption spectroscopy: pushing the frontier of ultrasensitive on-chip sensing,” *Int. J. Optomechatronics*, vol. 15, no. 1, pp. 97–119, 2021, doi: 10.1080/15599612.2021.1953199.
- [136] H. L. Wang, E. M. You, R. Panneerselvam, S. Y. Ding, and Z. Q. Tian, “Advances of surface-enhanced Raman and IR spectroscopies: from nano/microstructures to macro-optical design,” *Light Sci. Appl.*, vol. 10, no. 1, 2021, doi: 10.1038/s41377-021-00599-2.
- [137] A. N. Dizaji, N. S. Ozek, A. Yilmaz, F. Aysin, and M. Yilmaz, “Gold nanorod arrays enable highly sensitive bacterial detection via surface-enhanced infrared absorption (SEIRA) spectroscopy,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 206, no. May, p. 111939, 2021, doi: 10.1016/j.colsurfb.2021.111939.
- [138] W. Qi, Y. Tian, D. Lu, and B. Chen, “Detection of glutathione in dairy products based on surface-enhanced infrared absorption spectroscopy of silver nanoparticles,” *Front. Nutr.*, vol. 9, no. 2, 2022, doi: 10.3389/fnut.2022.982228.
- [139] D. Rodrigo *et al.*, “Mid-infrared plasmonic biosensing with graphene,” *Science (80-.)*, vol. 349, no. 6244, pp. 165–168, 2015, doi: 10.1126/science.aab2051.
- [140] M. Osawa, “Electrocatalytic Reactions on Platinum Electrodes Studied by Dynamic Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy (SEIRAS),” *In-situ Spectrosc. Stud. Adsorpt. Electrode Electrocatal.*, pp. 209–246, 2007,

doi: 10.1016/B978-044451870-5/50008-7.

- [141] G. I. Dovbeshko, Y. M. Shirshov, V. I. Chegel, and O. M. Fesenko, “<title>Experimental and calculated enhancement factor in the SEIRA method</title>,” vol. 5507, no. 038, pp. 386–395, 2004, doi: 10.1117/12.570019.
- [142] H. Zhou, D. Li, X. Hui, and X. Mu, “Infrared metamaterial for surface-enhanced infrared absorption spectroscopy: pushing the frontier of ultrasensitive on-chip sensing,” *Int. J. Optomechatronics*, vol. 15, no. 1, pp. 97–119, 2021, doi: 10.1080/15599612.2021.1953199.
- [143] X. Yang *et al.*, “Nanomaterial-Based Plasmon-Enhanced Infrared Spectroscopy,” *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 20, pp. 1–23, 2018, doi: 10.1002/adma.201704896.
- [144] K. Ghosal and K. Sarkar, “Biomedical Applications of Graphene Nanomaterials and beyond,” *ACS Biomater. Sci. Eng.*, vol. 4, no. 8, pp. 2653–2703, 2018, doi: 10.1021/acsbiomaterials.8b00376.
- [145] Z. Wang, S. Wu, L. Colombi Ciacchi, and G. Wei, “Graphene-based nanoplatforms for surface-enhanced Raman scattering sensing,” *Analyst*, vol. 143, no. 21, pp. 5074–5089, 2018, doi: 10.1039/c8an01266k.
- [146] X. Zhu, Y. Liu, P. Li, Z. Nie, and J. Li, “Applications of graphene and its derivatives in intracellular biosensing and bioimaging,” *Analyst*, vol. 141, no. 15, pp. 4541–4553, 2016, doi: 10.1039/c6an01090c.
- [147] F. Farjadian *et al.*, “Recent Developments in Graphene and Graphene Oxide: Properties, Synthesis, and Modifications: A Review,” *ChemistrySelect*, vol. 5, no. 33, pp. 10200–10219, Sep. 2020, doi: 10.1002/SLCT.202002501.
- [148] S. Morales-Torres *et al.*, “Synthesis and Applications of Graphene Oxide,” *Mater. 2022, Vol. 15, Page 920*, vol. 15, no. 3, p. 920, Jan. 2022, doi: 10.3390/MA15030920.
- [149] A. T. Smith, A. M. LaChance, S. Zeng, B. Liu, and L. Sun, “Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites,” *Nano Mater. Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 31–47, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.NANOMS.2019.02.004.
- [150] V. Shanmugam *et al.*, “A Review of the Synthesis, Properties, and Applications of 2D Materials,” *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 39, no. 6, 2022, doi: 10.1002/ppsc.202200031.
- [151] G. Hong, S. Diao, A. L. Antaris, and H. Dai, “Carbon Nanomaterials for Biological Imaging and Nanomedicinal Therapy,” *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 19, pp. 10816–10906, 2015, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00008.

- [152] 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, doi: 10.1080/15421406.2023.2278197.
- [153] A. M. Erturan, S. S. Gultekin, and H. Durmaz, "Detection of 2,4-Dinitrotoluene by Metal-Graphene Hybrid Plasmonic Nanoantennas with a Golden Ratio Rectangular Resonator," *Elektron. ir Elektrotechnika*, vol. 29, no. 3, pp. 33–38, 2023, doi: 10.5755/j02.eie.33869.
- [154] A. N. Grigorenko, M. Polini, and K. S. Novoselov, "Graphene plasmonics," *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 11, pp. 749–758, 2012, doi: 10.1038/nphoton.2012.262.
- [155] J. Guo *et al.*, "Ferroelectric superdomain controlled graphene plasmon for tunable mid-infrared photodetector with dual-band spectral selectivity," *Carbon N. Y.*, vol. 189, pp. 596–603, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.CARBON.2021.12.095.
- [156] F. J. G. De Abajo, "Graphene plasmonics: Challenges and opportunities," *ACS Photonics*, vol. 1, no. 3, pp. 133–152, Feb. 2014, doi: 10.1021/PH400147Y/ASSET/IMAGES/MEDIUM/PH-2013-00147Y_0009.GIF.
- [157] T. Low and P. Avouris, "Graphene plasmonics for terahertz to mid-infrared applications," *ACS Nano*, vol. 8, no. 2, pp. 1086–1101, Feb. 2014, doi: 10.1021/NN406627U/ASSET/IMAGES/MEDIUM/NN-2013-06627U_0010.GIF.
- [158] H. Hu *et al.*, "Far-field nanoscale infrared spectroscopy of vibrational fingerprints of molecules with graphene plasmons," *Nat. Commun.* 2016 71, vol. 7, no. 1, pp. 1–8, Jul. 2016, doi: 10.1038/ncomms12334.
- [159] S. Doukas, P. Sharma, I. Goykhman, and E. Lidorikis, "Electrical detection of graphene plasmons for mid-infrared photodetection and chemical sensing: A computational study," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 121, no. 5, p. 51103, Aug. 2022, doi: 10.1063/5.0093981/2833981.
- [160] X. Tang *et al.*, "A Tunable Terahertz Absorber Based on Double-Layer Patterned Graphene Metamaterials," *Mater.* 2023, Vol. 16, Page 4166, vol. 16, no. 11, p. 4166, Jun. 2023, doi: 10.3390/MA16114166.
- [161] Q. Guo, C. Li, B. Deng, S. Yuan, F. Guinea, and F. Xia, "Infrared Nanophotonics Based on Graphene Plasmonics," *ACS Photonics*, vol. 4, no. 12, pp. 2989–2999, 2017, doi: 10.1021/acsphotonics.7b00547.
- [162] F. Cao, L. Wu, Y. Ruan, J. Bai, and X. Jiang, "In Situ Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy of Aqueous Molecules with Facile-

- Prepared Large-Area Reduced Graphene Oxide Island Film,” *Anal. Chem.*, vol. 90, no. 11, pp. 6526–6531, 2018, doi: 10.1021/acs.analchem.7b05466.
- [163] V. Garg, B. Kamaliya, R. G. Mote, and J. Fu, “Enhanced light-matter interactions in size tunable graphene–gold nanomesh,” *MRS Commun.*, vol. 10, no. 1, pp. 135–140, Mar. 2020, doi: 10.1557/MRC.2019.162.
- [164] “Theory of First Layer and Single Molecule Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) - Otto - 2001 - physica status solidi (a) - Wiley Online Library.” [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1521-396X\(200112\)188:4%3C1455::AID-PSSA1455%3E3.0.CO;2-4](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1521-396X(200112)188:4%3C1455::AID-PSSA1455%3E3.0.CO;2-4) (accessed Nov. 01, 2023).
- [165] X. Ling and J. Zhang, “First-layer effect in graphene-enhanced raman scattering,” *Small*, vol. 6, no. 18, pp. 2020–2025, 2010, doi: 10.1002/sml.201000918.
- [166] Q. D. Mai *et al.*, “Silver Nanoparticles-Based SERS Platform towards Detecting Chloramphenicol and Amoxicillin: An Experimental Insight into the Role of HOMO-LUMO Energy Levels of the Analyte in the SERS Signal and Charge Transfer Process,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 126, no. 17, pp. 7778–7790, May 2022, doi: 10.1021/ACS.JPCC.2C01818/SUPPL_FILE/JP2C01818_SI_001.PDF.
- [167] N. Mahar, V. Vetrivelan, S. Muthu, S. Javed, and A. A. Al-Saadi, “Surface enhanced Raman spectra (SERS) and computational study of gemcitabine drug adsorption on to Au/Ag clusters with different complexes: Adsorption behavior and solvent effect (IEFPCM) – Anticancer agent,” *Comput. Theor. Chem.*, vol. 1217, p. 113914, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.COMPTC.2022.113914.
- [168] G. F. Nivetha, V. Vetrivelan, S. Muthu, and M. Prasath, “Adsorption behavior, different green solvent effect and surface enhanced Raman spectra (SERS) investigation on inhibition of SARS-CoV-2 by antineoplastic drug Carmofur with silver/gold/platinum loaded silica nanocomposites: A combined computational analysis and molecular modelling approach,” *Results Chem.*, vol. 6, p. 101096, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.RECHEM.2023.101096.
- [169] H. Xu, L. Xie, H. Zhang, and J. Zhang, “Effect of graphene Fermi level on the Raman scattering intensity of molecules on graphene,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 7, pp. 5338–5344, 2011, doi: 10.1021/nn103237x.
- [170] N. Ketabi *et al.*, “Tuning the electronic structure of graphene through nitrogen doping: experiment and theory,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 61, pp. 56721–56727, Jun. 2016, doi: 10.1039/C6RA07546K.

- [171] E. C. H. Wen *et al.*, “Fermi-Level Engineering of Nitrogen Core-Doped Armchair Graphene Nanoribbons,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 145, p. 13, Sep. 2023, doi: 10.1021/JACS.3C05755/ASSET/IMAGES/LARGE/JA3C05755_0005.JPEG .
- [172] X. Ling, L. G. Moura, M. A. Pimenta, and J. Zhang, “Charge-transfer mechanism in graphene-enhanced Raman scattering,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 47, pp. 25112–25118, 2012, doi: 10.1021/jp3088447.
- [173] B. Vercelli, G. Zotti, A. Berlin, C. Capel Ferrón, V. Hernández, and J. T. López Navarrete, “SEIRA and SERS effects in cyclopentabithiophenethiol-capped gold nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 30, pp. 12900–12904, Aug. 2010, doi: 10.1021/JP1027355/SUPPL_FILE/JP1027355_SI_001.PDF.
- [174] Q. Li *et al.*, “Identification of native charge-transfer status of p-aminothiophenol adsorbed on noble metallic substrates by surface-enhanced infrared absorption (SEIRA) spectroscopy,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 204, pp. 532–536, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.SAA.2018.06.063.
- [175] Y. Li *et al.*, “Graphene plasmon enhanced vibrational sensing of surface-adsorbed layers,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 3, pp. 1573–1577, 2014, doi: 10.1021/nl404824w.
- [176] B. Deng *et al.*, “Coupling-Enhanced Broadband Mid-infrared Light Absorption in Graphene Plasmonic Nanostructures,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 12, pp. 11172–11178, 2016, doi: 10.1021/acs.nano.6b06203.
- [177] H. Hu, X. Guo, D. Hu, Z. Sun, X. Yang, and Q. Dai, “Flexible and Electrically Tunable Plasmons in Graphene–Mica Heterostructures,” *Adv. Sci.*, vol. 5, no. 8, 2018, doi: 10.1002/advs.201800175.
- [178] N. Letters *et al.*, “Subscriber access provided by DUESSELDORF LIBRARIES Active tunable absorption enhancement with graphene nanodisk arrays,” 2013, [Online]. Available: <http://pubs.acs.org>.
- [179] Z. Fang *et al.*, “Gated tunability and hybridization of localized plasmons in nanostructured graphene,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 3, pp. 2388–2395, 2013, doi: 10.1021/nn3055835.
- [180] K. Zhang, L. Zhang, F. L. Yap, P. Song, C. W. Qiu, and K. P. Loh, “Large-Area Graphene Nanodot Array for Plasmon-Enhanced Infrared Spectroscopy,” *Small*, vol. 12, no. 10, pp. 1302–1308, 2016, doi: 10.1002/sml.201503016.
- [181] B. Zheng, X. Yang, J. Li, C. F. Shi, Z. L. Wang, and X. H. Xia, “Graphene

- Plasmon-Enhanced IR Biosensing for in Situ Detection of Aqueous-Phase Molecules with an Attenuated Total Reflection Mode,” *Anal. Chem.*, vol. 90, no. 18, pp. 10786–10794, 2018, doi: 10.1021/acs.analchem.8b01715.
- [182] Y. Zhao and Y. Zhu, “Graphene-based hybrid films for plasmonic sensing,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 35, pp. 14561–14576, 2015, doi: 10.1039/c5nr03458b.
- [183] X. Liu *et al.*, “Compact shielding of graphene monolayer leads to extraordinary sers-active substrate with large-area uniformity and long-term stability,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. April, pp. 1–11, 2015, doi: 10.1038/srep17167.
- [184] L. Peng *et al.*, “Gold nanoparticle mediated graphene plasmon for broadband enhanced infrared spectroscopy,” *Nanotechnology*, vol. 28, no. 26, 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa7453.
- [185] X. Liu *et al.*, “Ultra-sensitive graphene based mid-infrared plasmonic biochemical sensing using dielectric beads as a medium,” *Carbon N. Y.*, vol. 122, pp. 404–410, 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.06.089.
- [186] H. Durmaz, “A graphene-metal hybrid biosensor for SEIRA spectroscopy applications,” *Opt. Commun.*, vol. 550, no. July 2023, p. 130020, 2024, doi: 10.1016/j.optcom.2023.130020.
- [187] R. Miandoab, S. A., & Talebzadeh, “Ultra-sensitive and selective 2D hybrid highly doped semiconductor-graphene biosensor based on SPR and SEIRA effects in the wide range of infrared spectral,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 129, no. 112572, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112572>.
- [188] W. Wei *et al.*, “Graphene-assisted multilayer structure employing hybrid surface plasmon and magnetic plasmon for surface-enhanced vibrational spectroscopy,” *Opt. Express*, vol. 26, no. 13, p. 16903, 2018, doi: 10.1364/oe.26.016903.
- [189] R. D. Rodriguez *et al.*, “Chemical Enhancement vs Molecule-Substrate Geometry in Plasmon-Enhanced Spectroscopy,” *ACS Photonics*, vol. 8, no. 8, pp. 2243–2255, 2021, doi: 10.1021/acsp Photonics.1c00001.
- [190] R. Chen and L. Jensen, “Interpreting the chemical mechanism in SERS using a Raman bond model,” *J. Chem. Phys.*, vol. 152, no. 2, 2020, doi: 10.1063/1.5138204.
- [191] S. M. Morton and L. Jensen, “Understanding the molecule-surface chemical coupling in SERS,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 11, pp. 4090–4098, 2009, doi: 10.1021/ja809143c.
- [192] X. Ling *et al.*, “Can graphene be used as a substrate for Raman enhancement?,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 2, pp. 553–561, 2010, doi:

10.1021/nl903414x.

- [193] P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah, and R. P. Van Duyne, "Surface-enhanced Raman spectroscopy," *Annu. Rev. Anal. Chem.*, vol. 1, no. 1, pp. 601–626, 2008, doi: 10.1146/annurev.anchem.1.031207.112814.
- [194] L. Xie, X. Ling, Y. Fang, J. Zhang, and Z. Liu, "Graphene as a substrate to suppress fluorescence in resonance Raman spectroscopy," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 29, pp. 9890–9891, 2009, doi: 10.1021/ja9037593.
- [195] U. K. Sarkar, A. J. Pal, S. Chakrabarti, and T. N. Misra, "Classical and chemical effects of SERS from 2,2':5,2'' terthiophene adsorbed on Ag-sols," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 190, no. 1–2, pp. 59–63, 1992, doi: 10.1016/0009-2614(92)86102-N.
- [196] L. C. T. Shoute, A. J. Bergren, A. M. Mahmoud, K. D. Harris, and R. L. McCreery, "Optical Interference Effects in the Design of Substrates for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy," <http://dx.doi.org/10.1366/000370209787392102>, vol. 63, no. 2, pp. 133–140, Feb. 2009, doi: 10.1366/000370209787392102.
- [197] Y. Y. Wang, Z. H. Ni, Z. X. Shen, H. M. Wang, and Y. H. Wu, "Interference enhancement of Raman signal of graphene," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 4, pp. 23–26, 2008, doi: 10.1063/1.2838745.
- [198] D. Yoon *et al.*, "Interference effect on Raman spectrum of graphene on SiO₂/Si," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 80, no. 12, pp. 1–6, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.80.125422.
- [199] X. Ling and J. Zhang, "Interference phenomenon in graphene-enhanced Raman scattering," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 6, pp. 2835–2840, 2011, doi: 10.1021/jp111502n.
- [200] A. Jabłońska, A. Jaworska, M. Kasztelan, S. Berbec, and B. Pałys, "Graphene and Graphene Oxide Applications for SERS Sensing and Imaging," *Curr. Med. Chem.*, vol. 26, no. 38, pp. 6878–6895, Oct. 2018, doi: 10.2174/0929867325666181004152247.
- [201] S. Sharma, R. Kumar, and R. M. Yadav, "Polyacrylonitrile/N-doped graphene quantum dots nanocomposite activity as SERS nanosensors for detection of methylene blue," *Mater. Today Commun.*, vol. 36, p. 106860, Aug. 2023, doi: 10.1016/J.MTCOMM.2023.106860.
- [202] P. Ren, E. Pu, D. Liu, Y. Wang, B. Xiang, and X. Ren, "Fabrication of nitrogen-doped graphenes by pulsed laser deposition and improved chemical enhancement for Raman spectroscopy," *Mater. Lett.*, vol. 204, pp. 65–68, 2017, doi: 10.1016/j.matlet.2017.05.124.

- [203] S. Huh, J. Park, Y. S. Kim, K. S. Kim, B. H. Hong, and J. Nam, “2011 ACSnano_UV.Ozone-Oxidized Large-scale Graphene Palatform with Large Chemical Enhancement in Surface-Enhanced,” no. 12, pp. 9799–9806, 2011.
- [204] F. Yin, S. Wu, Y. Wang, L. Wu, P. Yuan, and X. Wang, “Self-assembly of mildly reduced graphene oxide monolayer for enhanced Raman scattering,” *J. Solid State Chem.*, vol. 237, pp. 57–63, 2016, doi: 10.1016/j.jssc.2016.01.015.
- [205] D. Liu *et al.*, “Raman enhancement on ultra-clean graphene quantum dots produced by quasi-equilibrium plasma-enhanced chemical vapor deposition,” *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–10, 2018, doi: 10.1038/s41467-017-02627-5.
- [206] J. Liu *et al.*, “Fabrication of graphene nanomesh and improved chemical enhancement for raman spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 29, pp. 15741–15746, 2012, doi: 10.1021/jp303265d.
- [207] X. Zhao *et al.*, “Plasmon-exciton coupling by hybrids between graphene and gold nanorods vertical array for sensor,” *Appl. Mater. Today*, vol. 14, pp. 166–174, 2019, doi: 10.1016/j.apmt.2018.12.013.
- [208] S. Li *et al.*, “Ultrastable graphene isolated AuAg nanoalloy for SERS biosensing and photothermal therapy of bacterial infection,” *Chinese Chem. Lett.*, p. 108636, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.CCLET.2023.108636.
- [209] A. Zdaniauskienė *et al.*, “Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy for Probing Riboflavin on Graphene,” *Mater. 2022, Vol. 15, Page 1636*, vol. 15, no. 5, p. 1636, Feb. 2022, doi: 10.3390/MA15051636.
- [210] X. Wang, Q. Xu, X. Hu, F. Han, and C. Zhu, “Silver-nanoparticles/graphene hybrids for effective enrichment and sensitive SERS detection of polycyclic aromatic hydrocarbons,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 228, no. xxxx, p. 117783, 2020, doi: 10.1016/j.saa.2019.117783.
- [211] L. Lu, L. Xu, Y. Zhang, and T. Jiang, “Multiplexed surface-enhanced Raman scattering detection of melamine and dicyandiamide in dairy food enabled by three-dimensional polystyrene@silver@graphene oxide hybrid substrate,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 603, p. 154419, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.APSUSC.2022.154419.
- [212] Y. Long, W. Wang, W. Xiong, and H. Li, “Hybrid structure design, preparation of Ag-GO SERS optical fiber probe and its chemical, electromagnetic enhancement mechanism,” *J. Alloys Compd.*, vol. 901, p. 163660, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2022.163660.
- [213] A. Srivastava, T. K. Naqvi, A. K. Srivastava, P. K. Dwivedi, and S. K. Jha, “Nitrogen and sulfur co-doped reduced graphene oxide (rGO)/gold

- nanoparticles hybrids for SERS sensing platform,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 363, p. 114758, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.SNA.2023.114758.
- [214] N. Singh, T. K. Naqvi, P. Awasthi, A. M. Siddiqui, A. K. Srivastava, and P. K. Dwivedi, “Silver nanoparticles decorated N-rGO, and NS-rGO nano-hybrids as SERS sensors for hazardous material detection,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 347, p. 113915, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.SNA.2022.113915.
- [215] I. M. Watt, *The Principles and Practice of Electron Microscopy*, 2nd ed. Cambridge University Press, 1997.
- [216] E. G. Van Putten, D. Akbulut, J. Bertolotti, W. L. Vos, A. Lagendijk, and A. P. Mosk, “Scattering lens resolves sub-100 nm structures with visible light,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 19, p. 193905, May 2011, doi: 10.1103/PHYSREVLETT.106.193905/FIGURES/4/MEDIUM.
- [217] D. B. Murphy and M. W. (Michael W. Davidson, *Fundamentals of light microscopy and electronic imaging*. Wiley-Blackwell, 2013.
- [218] P. E. (Pamela E. . Champness and Royal Microscopical Society (Great Britain), *Electron diffraction in the transmission electron microscope*. BIOS Scientific in association with the Royal Microscopical Society, 2001.
- [219] B. Ringelhann, “Stages of the development of the electron microscope,” *Ther. Hung.*, vol. 38, no. 2, pp. 85–87, 1990.
- [220] J. I. Goldstein *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Boston, MA: Springer US, 2003.
- [221] V. K. ZWORYKIN, “The Scanning Electron Microscope,” *Sci. Am.*, vol. 167, no. 3, pp. 111–113, 1942.
- [222] “Transmisyjny mikroskop elektronowy – Wikipedia, wolna encyklopedia.” https://pl.wikipedia.org/wiki/Transmisyjny_mikroskop_elektronowy (accessed Nov. 03, 2023).
- [223] E. V. Orlova and H. R. Saibil, “Structural Analysis of Macromolecular Assemblies by Electron Microscopy,” *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 12, pp. 7710–7748, 2011, doi: <https://doi.org/10.1021/cr100353t>.
- [224] “Scanning Electron Microscopy - SEM - Advancing Materials.” <https://www.thermofisher.com/blog/materials/what-is-sem-scanning-electron-microscopy-explained/> (accessed Nov. 03, 2023).
- [225] S. P. Fernandez Bordín, J. M. Ranalli, V. Galván, G. Castellano, and S. Limandri, “Combined EBSD, SEM and EDS for detecting minor phases on austenitic stainless steels,” *Mater. Charact.*, vol. 195, p. 112525, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.MATCHAR.2022.112525.

- [226] V. S. Harutyunyan, “XRD and combined SEM-EDS analysis of long-term hydration products of ye’elimite,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 276, p. 125373, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2021.125373.
- [227] C. Rößler, D. Zimmer, P. Trimby, and H. M. Ludwig, “Chemical – crystallographic characterisation of cement clinkers by EBSD-EDS analysis in the SEM,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 154, p. 106721, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.CEMCONRES.2022.106721.
- [228] E. Nakamura, N. A. J. M. Sommerdijk, and H. Zheng, “Transmission Electron Microscopy for Chemists,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 50, no. 8, pp. 1795–1796, Aug. 2017, doi: 10.1021/ACS.ACCOUNTS.7B00318/ASSET/IMAGES/LARGE/AR-2017-00318T_0001.JPEG.
- [229] P. Luo *et al.*, “Visualization and characterization of engineered nanoparticles in complex environmental and food matrices using atmospheric scanning electron microscopy,” *J. Microsc.*, vol. 250, no. 1, pp. 32–41, Apr. 2013, doi: 10.1111/JMI.12014.
- [230] S. Rades *et al.*, “High-resolution imaging with SEM/T-SEM, EDX and SAM as a combined methodical approach for morphological and elemental analyses of single engineered nanoparticles,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 91, pp. 49577–49587, Oct. 2014, doi: 10.1039/C4RA05092D.
- [231] F. Arshad, I. U. Hassan, and G. A. Naikoo, “Characterization of nanomaterials,” *Nanotechnol. Herb. Med. Appl. Innov.*, pp. 37–61, Jan. 2023, doi: 10.1016/B978-0-323-99527-6.00005-7.
- [232] B. ; Todaro, M. Santi, B. Todaro, and M. Santi, “Characterization and Functionalization Approaches for the Study of Polymeric Nanoparticles: The State of the Art in Italian Research,” *Micro 2023, Vol. 3, Pages 9-21*, vol. 3, no. 1, pp. 9–21, Dec. 2022, doi: 10.3390/MICRO3010002.
- [233] R. Bellotti, G. B. Picotto, and L. Ribotta, “AFM Measurements and Tip Characterization of Nanoparticles with Different Shapes,” *Nanomanufacturing Metrol.*, vol. 5, no. 2, pp. 127–138, Jun. 2022, doi: 10.1007/S41871-022-00125-X/FIGURES/11.
- [234] C. Hu *et al.*, “In-situ twistable bilayer graphene,” *Sci. Reports 2022 121*, vol. 12, no. 1, pp. 1–8, Jan. 2022, doi: 10.1038/s41598-021-04030-z.
- [235] K. Won *et al.*, “Raman Scattering Measurement of Suspended Graphene under Extreme Strain Induced by Nanoindentation,” *Adv. Mater.*, vol. 34, no. 30, p. 2200946, Jul. 2022, doi: 10.1002/ADMA.202200946.
- [236] A. L. Eichhorn, M. Hoffer, and C. Dietz, “In-plane and out-of-plane interaction analysis of adsorbates on multilayer graphene and graphite by

- multifrequency atomic force microscopy,” *Carbon N. Y.*, vol. 200, pp. 124–133, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.CARBON.2022.08.005.
- [237] S. Chang, Y. Yan, J. Wang, C. Li, and Y. Geng, “Probing the wear characteristics of graphene on flexible polymer substrates using a heated atomic force microscopy tip,” *Mater. Des.*, vol. 233, p. 112241, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.MATDES.2023.112241.
- [238] “Atomic force microscopy - Wikipedia.” https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy (accessed Nov. 03, 2023).
- [239] Y. Seo and W. Jhe, “Atomic force microscopy and spectroscopy,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 71, no. 1, 2008, doi: 10.1088/0034-4885/71/1/016101.
- [240] J. Kim *et al.*, “Single-layer graphene-wrapped Li₄Ti₅O₁₂ anode with superior lithium storage capability,” *Carbon N. Y.*, vol. 114, pp. 275–283, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.CARBON.2016.12.022.
- [241] G. Prakash, M. A. Capano, M. L. Bolen, D. Zemlyanov, and R. G. Reifenger, “AFM study of ridges in few-layer epitaxial graphene grown on the carbon-face of 4H–SiC(0001[−]),” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 9, pp. 2383–2393, Aug. 2010, doi: 10.1016/J.CARBON.2010.02.026.
- [242] N. Margaryan, N. Kokanyan, and E. Kokanyan, “Low-temperature synthesis and characteristics of fractal graphene layers,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 23, no. 1, pp. 13–20, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.JSCS.2018.03.004.
- [243] Y. Yao, L. Ren, S. Gao, and S. Li, “Histogram method for reliable thickness measurements of graphene films using atomic force microscopy (AFM),” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 8, pp. 815–820, Aug. 2017, doi: 10.1016/J.JMST.2016.07.020.
- [244] A. Singh, P. Guha, A. K. Panwar, and P. K. Tyagi, “Estimation of intrinsic work function of multilayer graphene by probing with electrostatic force microscopy,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 402, pp. 271–276, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.APSUSC.2017.01.047.
- [245] F. S. Rocha, A. J. Gomes, C. N. Lunardi, S. Kaliaguine, and G. S. Patience, “Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 96, no. 12, pp. 2512–2517, 2018, doi: 10.1002/cjce.23344.
- [246] and D. R. H. Bohren, Craig F., *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- [247] D. K. Bhui, H. Bar, P. Sarkar, G. P. Sahoo, S. P. De, and A. Misra, “Synthesis and UV-vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous

- SDS solution,” *J. Mol. Liq.*, vol. 145, no. 1, pp. 33–37, 2009, doi: 10.1016/j.molliq.2008.11.014.
- [248] “Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) - Chemistry LibreTexts.” https://chem.libretexts.org/Courses/Howard_University/Howard%3A_Physical_Chemistry_Laboratory/14._Fourier_Transform_Infrared_Spectroscopy_%28FTIR%29 (accessed Nov. 03, 2023).
- [249] P. Hariharan, *Basics of Interferometry, 2nd Edition*. Academic Press, 2006.
- [250] Emily Moore, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR): Methods, Analysis & Research Insights (Chemical Engineering Methods T)*. Nova Science Pub Inc, 2016.
- [251] “Confocal Raman Microscopy | Confocal Microscope.” <https://www.edinst.com/us/blog/what-is-confocal-raman-microscopy/> (accessed Nov. 03, 2023).
- [252] R. L. McCreery, *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. John Wiley & Sons, 2005.
- [253] J. Wang *et al.*, “A Confocal Endoscope for Cellular Imaging,” *Engineering*, vol. 1, no. 3, pp. 351–360, 2015, doi: 10.15302/J-ENG-2015081.
- [254] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric field in atomically thin carbon films,” *Science* (80-.), vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004, doi: 10.1126/SCIENCE.1102896/SUPPL_FILE/NOVOSELOV.SOM.PDF.
- [255] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth, “The structure of suspended graphene sheets,” *Nat.* 2006 4467131, vol. 446, no. 7131, pp. 60–63, Mar. 2007, doi: 10.1038/nature05545.
- [256] K. S. Novoselov *et al.*, “Two-dimensional atomic crystals,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, Jul. 2005, doi: 10.1073/PNAS.0502848102/ASSET/42E09135-5FC8-49D9-9A4F-EC8415C3CDE5/ASSETS/GRAPHIC/ZPQ0290589320003.JPEG.
- [257] W. Zhao, M. Fang, F. Wu, H. Wu, L. Wang, and G. Chen, “Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 28, pp. 5817–5819, Jul. 2010, doi: 10.1039/C0JM01354D.
- [258] J. Huang *et al.*, “Scalable production of few layered graphene by soft ball-microsphere rolling transfer,” *Carbon N. Y.*, vol. 154, pp. 402–409, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.CARBON.2019.08.026.
- [259] P. Feicht *et al.*, “Brodie’s or Hummers’ Method: Oxidation Conditions Determine the Structure of Graphene Oxide,” *Chem. – A Eur. J.*, vol. 25, no. 38, pp. 8955–8959, Jul. 2019, doi: 10.1002/CHEM.201901499.

- [260] C. Botas *et al.*, “Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods,” *Carbon N. Y.*, vol. 65, pp. 156–164, Dec. 2013, doi: 10.1016/J.CARBON.2013.08.009.
- [261] L. Staudenmaier, “Method for the preparation of the graphite acid,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 31, no. 2, pp. 1481–1487, 1898.
- [262] N. Yadav and B. Lochab, “A comparative study of graphene oxide: Hummers, intermediate and improved method,” *FlatChem*, vol. 13, pp. 40–49, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.FLATC.2019.02.001.
- [263] B. Esencan Turkaslan and M. Filiz Aydin, “Optimizing parameters of graphene derivatives synthesis by modified improved Hummers,” *Math. Methods Appl. Sci.*, 2020, doi: 10.1002/MMA.6704.
- [264] Y. Zhu *et al.*, “An improved Hummers method to synthesize graphene oxide using much less concentrated sulfuric acid,” *Chinese Chem. Lett.*, vol. 33, no. 10, pp. 4541–4544, Oct. 2022, doi: 10.1016/J.CCLET.2022.01.060.
- [265] S. Stankovich *et al.*, “Graphene-based composite materials,” *Nature*, vol. 442, no. 7100, pp. 282–286, 2006, doi: 10.1038/nature04969.
- [266] H. Ding *et al.*, “Reduction of graphene oxide at room temperature with vitamin C for RGO–TiO₂ photoanodes in dye-sensitized solar cell,” *Thin Solid Films*, vol. 584, pp. 29–36, Jun. 2015, doi: 10.1016/J.TSF.2015.02.038.
- [267] W. Liu and G. Speranza, “Chemical Reduction of GO: Comparing Hydroiodic Acid and Sodium Borohydride Chemical Approaches by X-ray Photoelectron Spectroscopy,” *C 2022, Vol. 8, Page 20*, vol. 8, no. 2, p. 20, Mar. 2022, doi: 10.3390/C8020020.
- [268] S. J. An *et al.*, “Thin film fabrication and simultaneous anodic reduction of deposited graphene oxide platelets by electrophoretic deposition,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 8, pp. 1259–1263, Apr. 2010, doi: 10.1021/JZ100080C/SUPPL_FILE/JZ100080C_SI_001.PDF.
- [269] S. Pei and H. M. Cheng, “The reduction of graphene oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [270] F. Iskandar, U. Hikmah, E. Stavila, and A. H. Aimon, “Microwave-assisted reduction method under nitrogen atmosphere for synthesis and electrical conductivity improvement of reduced graphene oxide (rGO),” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 83, pp. 52391–52397, Nov. 2017, doi: 10.1039/C7RA10013B.
- [271] Y. Zhang *et al.*, “Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction,” *Nano Today*, vol. 5, no. 1, pp. 15–20, Feb. 2010, doi: 10.1016/J.NANTOD.2009.12.009.
- [272] D. Zhan *et al.*, “Electronic structure of graphite oxide and thermally reduced

- graphite oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 4, pp. 1362–1366, Apr. 2011, doi: 10.1016/J.CARBON.2010.12.002.
- [273] A. Reina *et al.*, “Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 30–35, Jan. 2009, doi: 10.1021/NL801827V/SUPPL_FILE/NL801827V_SI_003.PDF.
- [274] B. Dai *et al.*, “Rational design of a binary metal alloy for chemical vapour deposition growth of uniform single-layer graphene,” *Nat. Commun.*, vol. 2, no. 1, 2011, doi: 10.1038/ncomms1539.
- [275] C. D. Mendoza, N. S. Figueroa, M. E. H. Maia da Costa, and F. L. Freire, “CVD graphene/Ge interface: morphological and electronic characterization of ripples,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-48998-1.
- [276] K. K. Bai *et al.*, “Creating one-dimensional nanoscale periodic ripples in a continuous mosaic graphene monolayer,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 113, no. 8, pp. 1–5, 2014, doi: 10.1103/PhysRevLett.113.086102.
- [277] Z. Zou, L. Fu, X. Song, Y. Zhang, and Z. Liu, “Carbide-forming groups IVB–VIB metals: A new territory in the periodic table for CVD growth of graphene,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 7, pp. 3832–3839, Jul. 2014, doi: 10.1021/NL500994M/SUPPL_FILE/NL500994M_SI_001.PDF.
- [278] R. Muñoz and C. Gómez-Aleixandre, “Review of CVD synthesis of graphene,” *Chem. Vap. Depos.*, vol. 19, no. 10–12, pp. 297–322, 2013, doi: 10.1002/cvde.201300051.
- [279] S. Stankovich *et al.*, “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 7, pp. 1558–1565, Jun. 2007, doi: 10.1016/J.CARBON.2007.02.034.
- [280] A. C. Ferrari *et al.*, “Raman spectrum of graphene and graphene layers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 18, p. 187401, Oct. 2006, doi: 10.1103/PHYSREVLETT.97.187401/FIGURES/3/MEDIUM.
- [281] O. Fesenko, V. Korskanov, A. Yaremkevych, T. Tsebriinko, and V. Dolgoshey, “Thermodynamics of the formation of water dispersions of graphene and water solutions of the nanostructures based on graphene and gold nanoparticles,” *Appl. Nanosci.*, vol. 10, no. 12, pp. 4609–4616, Dec. 2020, doi: 10.1007/S13204-020-01377-Z/METRICS.
- [282] M. Li *et al.*, “Direct generation of Ag nanoclusters on reduced graphene oxide nanosheets for efficient catalysis, antibacteria and photothermal anticancer applications,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 529, pp. 444–451, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.JCIS.2018.06.028.

- [283] L. Jin *et al.*, “Fabrication, mechanical properties, and biocompatibility of reduced graphene oxide-reinforced nanofiber mats,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 66, pp. 35035–35041, Aug. 2014, doi: 10.1039/C4RA03987D.
- [284] A. Mohammadi, D. L. Nicholls, and A. Docoslis, “Improving the surface-enhanced raman scattering performance of silver nanodendritic substrates with sprayed-on graphene-based coatings,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 18, no. 10, 2018, doi: 10.3390/s18103404.
- [285] X. Liang *et al.*, “Tuning plasmonic and chemical enhancement for SERS detection on graphene-based Au hybrids,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 47, pp. 20188–20196, 2015, doi: 10.1039/c5nr06010a.
- [286] P. F. Wu *et al.*, “Multifunctional self-assembled gold nanorod monolayer/Ti3C2Tx nanocomposites based on interfacial electrostatic for highly sensitive SERS detection of organic dyes and adenine,” *J. Alloys Compd.*, vol. 920, p. 165978, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2022.165978.
- [287] W. Safar, A. Azziz, M. Edely, and M. Lamy de la Chapelle, “Conventional Raman, SERS and TERS Studies of DNA Compounds,” *Chemosens. 2023, Vol. 11, Page 399*, vol. 11, no. 7, p. 399, Jul. 2023, doi: 10.3390/CHEMOSENSORS11070399.
- [288] A. Treshchalov *et al.*, “Stabilizer-free silver nanoparticles as efficient catalysts for electrochemical reduction of oxygen,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 491, pp. 358–366, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.JCIS.2016.12.053.
- [289] A. Treshchalov *et al.*, “He/H₂ Pulsed-Discharge Plasma as a Tool for Synthesis of Surfactant-Free Colloidal Silver Nanoparticles in Water,” *Plasma Med.*, vol. 6, no. 1, pp. 85–100, 2016, doi: 10.1615/PLASMAMED.2016015839.
- [290] D. C. Marcano *et al.*, “Improved synthesis of graphene oxide,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, Aug. 2010, doi: 10.1021/NN1006368/ASSET/IMAGES/MEDIUM/NN-2010-006368_0012.GIF.
- [291] E. Avci and M. Culha, “Influence of droplet drying configuration on surface-enhanced Raman scattering performance,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 39, pp. 17829–17836, Sep. 2013, doi: 10.1039/C3RA42838A.
- [292] R. D. Deegan, O. Bakajin, and T. F. Dupont, “Deegan Nat 1997,” *Nature*, vol. 389, pp. 827–829, 1997.
- [293] L. E. Scriven, *Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating*, vol. 121. Cambridge University Press, 1988.

- [294] J. Yguerabide and E. E. Yguerabide, "Light-scattering submicroscopic particles as highly fluorescent analogs and their use as tracer labels in clinical and biological applications II. Experimental characterization," *Anal. Biochem.*, vol. 262, no. 2, pp. 157–176, 1998, doi: 10.1006/abio.1998.2760.
- [295] C. Genslein, P. Hausler, E.-M. Kirchner, R. Bierl, A. J. Baeumner, and T. Hirsch, "Detection of small molecules with surface plasmon resonance by synergistic plasmonic effects of nanostructured surfaces and graphene," *Plasmon. Biol. Med. XIV*, vol. 10080, p. 100800F, 2017, doi: 10.1117/12.2252256.
- [296] S. Murphy, L. Huang, and P. V. Kamat, "Reduced graphene oxide-silver nanoparticle composite as an active SERS material," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 9, pp. 4740–4747, 2013, doi: 10.1021/jp3108528.
- [297] M. Mathlouthi, A. M. Seuvre, and J. L. Koenig, "F.t.-i.r. and laser-Raman spectra of adenine and adenosine," *Carbohydr. Res.*, vol. 131, no. 1, pp. 1–15, Aug. 1984, doi: 10.1016/0008-6215(84)85398-7.
- [298] M. Mathlouthi, A. M. Seuvre, and J. L. Koenig, "F.t.-i.r. and laser-Raman spectra of thymine and thymidine," *Carbohydr. Res.*, vol. 134, no. 1, pp. 23–38, Nov. 1984, doi: 10.1016/0008-6215(84)85019-3.
- [299] S. Kruszewski, "Enhancement mechanisms in the SERS phenomenon," *Tenth Polish-Czech-Slovak Opt. Conf. Wave Quantum Asp. Contemp. Opt.*, vol. 3320, p. 281, 1998, doi: 10.1117/12.301353.
- [300] L. Dolgov *et al.*, "Graphene-Enhanced Raman Scattering from the Adenine Molecules," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, 2016, doi: 10.1186/s11671-016-1418-5.
- [301] F. Zheng, W. L. Xu, H. D. Jin, X. T. Hao, and K. P. Ghiggino, "Charge transfer from poly(3-hexylthiophene) to graphene oxide and reduced graphene oxide," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 109, pp. 89515–89520, 2015, doi: 10.1039/c5ra18540h.
- [302] C. Faber, C. Attaccalite, V. Olevano, E. Runge, and X. Blase, "First-principles GW calculations for DNA and RNA nucleobases," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 83, no. 11, pp. 1–5, 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.115123.
- [303] M. Osawa, *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons*. Springer, 2001.
- [304] "ANIST Chemistry WebBook Adenine."
<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C73245&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC> (accessed Nov. 09, 2023).

- [305] “NIST Chemistry WebBook Thymine.”
<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C65714&Units=SI&Mask=80#IR-Spec> (accessed Nov. 09, 2023).
- [306] V. Chaudhery, S. George, M. Lu, A. Pokhriyal, and B. T. Cunningham, “Nanostructured Surfaces and Detection Instrumentation for Photonic Crystal Enhanced Fluorescence,” *Sensors* 2013, Vol. 13, Pages 5561-5584, vol. 13, no. 5, pp. 5561–5584, Apr. 2013, doi: 10.3390/S130505561.
- [307] T. Smirnova *et al.*, “Resonant and Sensing Performance of Volume Waveguide Structures Based on Polymer Nanomaterials,” *Nanomater.* 2020, Vol. 10, Page 2114, vol. 10, no. 11, p. 2114, Oct. 2020, doi: 10.3390/NANO10112114.
- [308] B. B. Anderson, A. M. Brodsky, and L. W. Burgess, “Threshold effects in light scattering from a binary diffraction grating,” *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, vol. 54, no. 1, pp. 912–923, 1996, doi: 10.1103/PhysRevE.54.912.
- [309] O. V. Sakhno, T. N. Smirnova, L. M. Goldenberg, and J. Stumpe, “Holographic patterning of luminescent photopolymer nanocomposites,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 28, no. 1, pp. 28–35, 2008, doi: 10.1016/j.msec.2007.03.002.
- [310] V. Fitio, A. Bendziak, P. Yezhov, V. Hryn, O. Sakhno, and T. Smirnova, “Diffraction of a finite-cross-section light beam by the grating: Theoretical analysis and experimental verification,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 252, p. 168550, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.IJLEO.2021.168550.
- [311] A. Dabrowska, S. Bellucci, A. Cataldo, F. Micciulla, and A. Huczko, “Nanocomposites of epoxy resin with graphene nanoplates and exfoliated graphite: Synthesis and electrical properties,” *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 251, no. 12, pp. 2599–2602, 2014, doi: 10.1002/pssb.201451175.
- [312] A. Maffucci, F. Micciulla, A. Cataldo, G. Miano, and S. Bellucci, “Bottom-up realization and electrical characterization of a graphene-based device,” *Nanotechnology*, vol. 27, no. 9, p. 95204, 2016, doi: 10.1088/0957-4484/27/9/095204.
- [313] D. B. Vidano, R.P., Fishbach and T. M. Willis, L. J., Loehr, “Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites,” *Solid State Commun.*, vol. 39, pp. 341–344, 1981.
- [314] H. Wang, Y. Wang, X. Cao, M. Feng, and G. Lan, “Vibrational properties of graphene and graphene layers,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 40, no. 12, pp. 1791–1796, 2009, doi: 10.1002/jrs.2321.
- [315] S. Pisana *et al.*, “Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer

- approximation in graphene,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 198–201, 2007, doi: 10.1038/nmat1846.
- [316] A. Das *et al.*, “Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 4, pp. 210–215, 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.67.
- [317] R. Saito, “Raman spectroscopy of graphene edges,” *Graphene its Fascin. Attrib.*, pp. 91–103, 2011, doi: 10.1142/9789814329361_0006.
- [318] J. Yan, Y. Zhang, P. Kim, and A. Pinczuk, “Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 16, pp. 1–4, 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.98.166802.
- [319] D. M. Basko, S. Piscanec, and A. C. Ferrari, “Electron-electron interactions and doping dependence of the two-phonon Raman intensity in graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 16, pp. 1–10, 2009, doi: 10.1103/physrevb.80.165413.
- [320] J. S. Singh, “FTIR and Raman spectra and fundamental frequencies of biomolecule: 5-Methyluracil (thymine),” *J. Mol. Struct.*, vol. 876, no. 1–3, pp. 127–133, 2008, doi: 10.1016/j.molstruc.2007.06.014.
- [321] R. Aroca and R. Bujalski, “Surface enhanced vibrational spectra of thymine,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 19, no. 1, pp. 11–21, 1999, doi: 10.1016/s0924-2031(99)00003-x.