

АНОТАЦІЯ

Раллєв М. В. Ефекти та механізми підсилення оптичних переходів молекул тиміну та гліцину на комбінованих наноструктурах Fe_3O_4 допованих благородними металами. – Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія» – Інститут фізики Національної Академії Наук України. – Київ, 2026.

Дисертація присвячена експериментальному вивченню ефектів та механізмів поверхневого підсилення оптичних переходів у модельних біомолекулах, тиміну та гліцину, за допомогою SERS та SEIRA, із залученням різних підсилювальних платформ на базі комбінованих наноструктур Fe_3O_4 допованих благородними металами (Au, Ag, Pt).

За умов швидкого розвитку нанонауки зростає інтерес до властивостей гібридних наноструктур, що поєднують магнітні та плазмонні властивості, зокрема феритів і магнетитів допованих благородними металами. Нині з'явився важливий тренд використання наноструктур Fe_3O_4 , допованих благородними металами (Au, Ag, Pt), які формують клас плазмонно-магнітних наноструктур, де Fe_3O_4 забезпечує магнітну сепарацію та керовану агрегацію, а Au/Ag/Pt — локалізований плазмонний резонанс із “hot-spots”, що різко підсилює коливальні спектри біологічних молекул за допомогою SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) і SEIRA (Surface Enhanced Infrared Absorption) спектроскопії. Наночастинки благородних металів створюють локальні плазмони, що підсилюють поблизу поверхні електромагнітне поле; як наслідок, зростає інтенсивність Раманівського розсіювання (SERS) та ІЧ-поглинання (SEIRA) адсорбованими молекулами. Такий підхід розкриває деталі взаємодій на наноінтерфейсі й дозволяє працювати з ультрамалими кількостями речовини, що суттєво розширює можливості молекулярних досліджень у фізиці, хімії та біології.

Керуючи розміром і формою металевих або напівпровідникових наночастинок, можна спектрально узгодити їхні оптичні параметри, зокрема

частоту плазмонного резонансу з смугами поглинання/розсіювання молекул, розташованих поблизу наноструктур. Такі дослідження розкривають природу взаємодій на межі «наноструктура–молекула» та відкривають нові можливості для створення каталізаторів медичних діагностичних систем, біосенсорів, та інших високотехнологічних рішень. Отже, аналіз механізмів підсилення оптичних переходів у гібридних структурах має як фундаментальну, так і прикладну цінність.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** міститься пояснення причин вибору теми, викладено ключові вихідні положення, сформульована мета та перелік завдань дослідження, а також, проаналізована новизна та практична значущість отриманих наукових результатів.

В **першому розділі** наведено аналітичний огляд літературних джерел і рівня розвитку тематики, коротко висвітлено теорію коливальних спектрів, подано методичні аспекти класичної ІЧ- та Раманівської спектроскопії, підсиленої коливальної спектроскопії - SEIRA/SERS, описано властивості тестових молекул, а також систематизовано підходи до пояснення механізмів підсилення з оцінкою впливу конструктивних та матеріальних параметрів гібридних плазмонно-магнітних наноструктур на основі $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-M}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}$).

У **другому розділі** розкрито експериментальні методики синтезу та характеристики гібридних плазмонно-магнітних наноструктур на основі магнетиту, модифікованого благородними металами методами хімічного осадження і ротаційно-корозійного диспергування. Наведено методику підготовки розчинів з тестовими молекулами та методики допування Fe_3O_4 благородними металами. Розглянуто методи фізико-хімічної характеристики наногібридів, які дають уявлення про склад, структуру і морфологію нанокомпозитів. Детально описано обладнання, що використовувалося для реалізації коливальної спектроскопії та SEIRA/SERS ефектів.

Третій розділ присвячено вивченню наногібридів Fe_3O_4 допованих золотими наночастинками для детектування молекул гліцину за допомогою поверхнево-підсиленої спектроскопії (SEIRA/SERS). У розділі представлено результати

експериментальних досліджень взаємодії наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ та тестової молекули гліцину. Для аналізу наноструктур Fe_3O_4 та $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ було застосовано метод рентгенівської дифракції (XRD), термоаналітичні вимірювання (TG/DTG, DTA), хіміко-аналітичні дослідження, TEM та SEM мікроскопію, UV-Vis, FTIR та мікро-Раман спектроскопію. У ході досліджень було показано, що модифікація Fe_3O_4 золотими наночастинками сприяла збудженню локальних плазмонних коливань на поверхні магнітних НЧ, при цьому, зберігалися їхні магнітні властивості. Модифікація Fe_3O_4 золотими наночастинками підсилювала сигнал від тестових молекул гліцину в експериментах SEIRA та SERS. Показано, що орієнтація тестової молекули істотно впливає на селективність спектрального підсилення.

У четвертому розділі подано результати дослідження нанокомпозитів на основі феритів Fe_3O_4 , модифікованих **Ag-наночастинками**, для детектування молекул тиміну методами поверхнево-підсиленої спектроскопії. Композити $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ одержували співосадженням розчинів сульфатів Fe(II) та Fe(III) у слаболужному середовищі за присутності акваформ срібла. Розмір і розподіл срібних НЧ визначали за допомогою **SEM/TEM** та рентгенівських методів; **UV-Vis** спектроскопією фіксували наявність плазмонного резонансу. Підсилувальні властивості $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ комплексно оцінювали методами **SERS** і **SEIRA**: визначено граничні коефіцієнти підсилення та межі виявлення для тестових молекул. Показано, що «хемосорбція» тиміну на $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ сприяє підсиленню сигналу SEIRA та SERS. Показано, що координація тиміну з Ag у $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ відбувається переважно через депротонований N1 тиміну, але можлива також часткова координація тиміну через N3. Згідно з результатами дослідження, отримані наногібриди $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ мають властивості плазмонних металів, зберігаючи при цьому феромагнітні властивості, та мають великий потенціал як субстрати для спектроскопії поверхнево-посилених коливань у trace аналізі.

У п'ятому розділі показано оцінювання коефіцієнту підсилення для SERS/SEIRA ефектів реалізованих на наногібридах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ для детектування тиміну методами поверхнево-підсиленої спектроскопії та їхнє порівняння з раніше

дослідженими системами $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ і $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$. Наноструктури синтезовано на поверхні сталевого обертового дискового електрода за умов почергового контакту з повітрям і водною дисперсією методом ротаційного корозійного диспергування (РКД). У цій схемі джерелом катіонів заліза слугувала керована корозія, тож додаткове введення солей Fe не вимагалось, що мінімізувало ризик включень аніонів неорганічних солей у матрицю композиту. Хлорид платини додавали в розчин на стадії зародження залізовмісних кластерів, забезпечуючи in-situ формування Pt-наночастинок на магнетитній основі. Розміри та розподіл Pt-НЧ визначали за даними SEM і рентгенівських досліджень; UV-Vis застосовували для підтвердження наявності плазмонних коливань. Підсилювальні властивості наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ оцінили у SERS та SEIRA: визначено максимальні коефіцієнти підсилення і межі виявлення для тестових молекул. Коефіцієнт підсилення залежав від орієнтації молекул тиміну та характеру їхньої взаємодії з наногібридним інтерфейсом. Хемосорбція відіграла ключову роль, причому тимін координувався переважно через свої карбонільні ($\text{C}=\text{O}$) групи та, меншою мірою, атом азоту в положенні N1. Додаткові смуги поглинання при ~ 744 та ~ 830 cm^{-1} були пов'язані з комбінованими коливальними модами та потенційним внеском Pt-N або Pt-O. Наноструктури також продемонстрували покращені діелектричні властивості та частотно-залежну провідність, з оптимальною продуктивністю, що спостерігалася при 7 мас.% Pt. Результати свідчать про те, що наноструктури $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ є перспективними як субстрати SEIRA/SERS для біосенсорики, що дозволяє селективно виявляти компоненти нуклеїнових кислот та підтримує подальше застосування в біомедичній діагностиці та моніторингу навколишнього середовища. Отримані результати співставлено з аналогічними даними для Au- та Ag наногібридних композитів.

Ключові слова: SEIRA/SERS ефект, ІЧ-підсилення, коефіцієнт підсилення Раманівської спектроскопії, тимін, гліцин, плазмонно-магнітні наногібриди $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-M}$.

SUMMARY

Rallev M. V. *Effects and mechanisms of enhancement optical transition of thymine and glycine molecules on combined Fe₃O₄ nanostructures doped with noble metals.* – Qualification scientific work in the form of a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 104 “Physics and Astronomy” — Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine. — Kyiv, 2025.

The dissertation is devoted to the experimental study of the effects and mechanisms of surface enhancement of optical transitions in model biomolecules, thymine and glycine, using SERS/SEIRA, involving various enhancement platforms based on combined Fe₃O₄ nanostructures doped with noble metals (Au, Ag, Pt).

In the context of the rapid development of nanoscience, there is growing interest in the properties of hybrid nanostructures that combine magnetic and plasmonic properties, in particular ferrites and magnetites doped with noble metals. Currently, an important trend has emerged in the use of Fe₃O₄ nanostructures doped with noble metals (Au, Ag, Pt), which form a class of plasmonic-magnetic nanostructures, where Fe₃O₄ provides magnetic separation and controlled aggregation, and Au/Ag/Pt — localized plasmonic resonance with “hot-spots”, which dramatically enhances the vibrational spectra of biological molecules using SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) and SEIRA (Surface Enhanced Infrared Absorption) spectroscopy. Noble metal nanoparticles create local plasmons that enhance the electromagnetic field near the surface; as a result, the intensity of Raman scattering (SERS) and IR absorption (SEIRA) by adsorbed molecules increases. This approach reveals the details of interactions at the nanointerface and allows working with ultrasmall amounts of matter, which significantly expands the possibilities of molecular research in physics, chemistry, and biology.

By controlling the size and shape of metallic or semiconductor nanoparticles, it is possible to spectrally match their optical parameters, in particular the plasmon resonance frequency with the absorption/scattering bands of molecules located near the nanostructures. Such studies reveal the nature of interactions at the nanostructure–molecule interface and open up new opportunities for the creation of catalysts for medical

diagnostic systems, biosensors, and other high-tech solutions. Therefore, the analysis of the mechanisms of optical transition enhancement in hybrid structures has both fundamental and applied value.

THESIS CONTENT WORK

The **introduction** contains an explanation of the reasons for choosing the topic, sets out the key starting points, formulates the goal and list of research tasks, and analyzes the novelty and practical significance of the obtained scientific results.

The **first section** provides an analytical review of the literature and the level of development of the topic, briefly highlights the theory of vibrational spectra, presents methodological aspects of classical IR and Raman spectroscopy, enhanced vibrational spectroscopy - SEIRA/SERS, describes the properties of test molecules, and also systematizes approaches to explaining the mechanisms of amplification with an assessment of the influence of the structural and material parameters of hybrid plasmonic-magnetic nanostructures based on $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-M}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}$).

The **second section** reveals experimental methods for the synthesis and characterization of hybrid plasmonic-magnetic nanostructures based on magnetite modified with noble metals by chemical deposition and rotational corrosion dispersion methods. The method for preparing solutions with test molecules and methods for doping Fe_3O_4 with noble metals are presented. The main methods for the physicochemical characterization of nanohybrids are considered, which provide an idea of the composition, structure and morphology of nanocomposites. The equipment used for the implementation of vibrational spectroscopy and SEIRA/SERS effects is described in detail.

The **third section** is devoted to the study of Fe_3O_4 nanohybrids doped with gold nanoparticles for the detection of glycine molecules using surface-enhanced spectroscopy (SEIRA/SERS). The section presents the results of experimental studies of the interaction of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ nanohybrids and the test molecule glycine. The X-ray diffraction (XRD) method, thermoanalytical measurements (TG/DTG, DTA), chemical-analytical studies, TEM and SEM microscopy, UV-Vis, FTIR and micro-Raman spectroscopy were used to analyze the nanostructures of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$. The studies showed that the modification of Fe_3O_4 with gold nanoparticles promoted the excitation of local plasmon

oscillations on the surface of magnetic NPs, preserved their magnetic properties and amplified the signal from the test molecules of glycine in SEIRA/SERS experiments. It was shown that the orientation of the test molecule significantly affects the selectivity of spectral amplification.

The **fourth section** presents the results of the study of nanocomposites based on Fe_3O_4 ferrites modified with Ag nanoparticles for the detection of thymine molecules by surface-enhanced spectroscopy methods. Fe_3O_4 -Ag composites were obtained by coprecipitation of solutions of Fe(II) and Fe(III) sulfates in a weakly alkaline medium in the presence of silver aquaforms. The size and distribution of silver NPs were determined using SEM/TEM and X-ray methods; the presence of plasmon resonance was recorded using UV-Vis spectroscopy. The enhancement properties of Fe_3O_4 -Ag were comprehensively evaluated by SERS and SEIRA methods: the limiting enhancement coefficients and detection limits for test molecules were determined. It was shown that the “chemisorption” of thymine on Fe_3O_4 -Ag contributes to the enhancement of the SEIRA and SERS signals. It is shown that the coordination of thymine with Ag in Fe_3O_4 -Ag occurs mainly through the deprotonated N1 of thymine, but partial coordination of thymine through N3 is also possible. According to the results of the study, the obtained Fe_3O_4 -Ag nanohybrids have the properties of plasmonic metals, while retaining ferromagnetic properties, and have great potential as substrates for surface-enhanced vibration spectroscopy in trace analysis.

The **fifth section** shows the evaluation of the enhancement factor for SERS/SEIRA effects implemented on Fe_3O_4 -Pt nanohybrids for thymine detection by surface-enhanced spectroscopy methods and their comparison with previously studied Fe_3O_4 -Au and Fe_3O_4 -Ag systems. Nanostructures were synthesized on the surface of a steel rotating disk electrode under conditions of alternate contact with air and water dispersion by the rotational corrosion dispersion (RCD) method. In this scheme, controlled corrosion served as the source of iron cations, so additional introduction of Fe salts was not required, which minimized the risk of inclusion of anions of inorganic salts in the composite matrix. Platinum chloride was added to the solution at the stage of nucleation of iron-containing clusters, ensuring the in-situ formation of Pt nanoparticles on a magnetite base. The sizes

and distribution of Pt NPs were determined by SEM and X-ray studies; UV–Vis was used to confirm the presence of plasmon oscillations. The enhancement properties of the Fe₃O₄–Pt nanohybrids were evaluated in SERS and SEIRA: the maximum enhancement factors and detection limits for the test molecules were determined. The enhancement factor depended on the orientation of the thymine molecules and the nature of their interaction with the nanohybrid interface. Chemisorption played a key role, with thymine being coordinated mainly through its carbonyl (C=O) groups and, to a lesser extent, the nitrogen atom at the N1 position. Additional absorption bands at ~744 and ~830 cm⁻¹ were attributed to combined vibrational modes and potential Pt–N or Pt–O contributions. The nanostructures also demonstrated improved dielectric properties and frequency-dependent conductivity, with optimal performance observed at 7 wt% Pt. The results indicate that Fe₃O₄–Pt nanostructures are promising as SEIRA/SERS substrates for biosensing, allowing for the selective detection of nucleic acid components and supporting further applications in biomedical diagnostics and environmental monitoring. The results obtained are compared with similar data for Au- and Ag nanohybrid composites.

Keywords: SEIRA/SERS effect, IR enhancement, Raman spectroscopy enhancement factor, thymine, glycine, plasmonic-magnetic nanohybrids Fe₃O₄–M.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

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

1. Rallev M., Fesenko O., Yaremkevych A., Lavrynenko O. «*Fe₃O₄-Au nanohybrids as novel SEIRA and SERS substrate for Glycine detection*» *Molecular Crystals and Liquid Crystals* <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2260077>. *Особистий внесок – виконано підготовку зразків, вимірювання UV–Vis спектрів наночастинок і FTIR-спектрів гліцину адсорбованого на фериті та Au-НЧ; участь в аналізі експериментальних даних та участь у формуванні висновків; взято участь у написанні статті, публічна презентація результатів.*
2. Rallev M., Fesenko O., Leonenko Ye., Yaremkevych A., Lavrynenko O. «*Fe₃O₄-Ag nanohybrids as novel SEIRA and SERS substrate for Thymine detection*» *Molecular Crystals and Liquid Crystals* <https://doi.org/10.1080/15421406.2024.2434336>. *Особистий внесок – виконано підготовку зразків, вимірювання UV–Vis спектрів наночастинок і ІЧ спектрів тиміну за наявності фериту та срібних наночастинок; участь в аналізі експериментальних даних і сформульовані частини висновків; участь у написанні статті, публічна презентація.*
3. M. Rallev, Ye. Leonenko, A. Yaremkevych, O. Pylypchuk, O. Lavrynenko O. Fesenko «*Magneto-Plasmonic Fe₃O₄-Pt Nanohybrids for SEIRA and SERS-Based Thymine Sensing*» *Molecular Crystals and Liquid Crystals* <https://doi.org/10.1080/15421406.2026.2619526>. *Особистий внесок – виконано підготовку серії зразків; вимірювання UV–Vis та ІЧ спектрів тиміну в присутності фериту й платинових наночастинок; участь в аналізі і узагальненні даних, формуванні висновків та написанні статті, візуалізація та усна презентація.*
4. A. Morozovska, E. Leonenko, M. Rallev, O. and all. «*Reentrant polar phase induced by the ferroionic coupling in Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ nanoparticles*» *PHYSICAL REVIEW B* <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.110.224110>. *Особистий внесок – виконано підготовку зразків, реєстрацію ІЧ-спектрів композиту, участь в опрацюванні*

експериментальних даних, формулювані частини висновків та написані статті.

5. O. Fesenko, A. Morozovska, M. Rallev, Andrii V Bodnaruk and all. «Temperature-Induced Hexagonal-Orthorhombic Phase Transition in Lutetium Ferrite Nanopowders», Journal of Physics and Chemistry of Solids, <https://doi.org/10.1063/5.0225063>.
Особистий внесок – виконано підготовку зразків, вимірювання ІЧ-спектрів композитного матеріалу, участь в аналізі експериментальних даних та формулювані окремих висновків, участь у підготовці рукопису статті.

Апробація результатів дисертації

- 1) Міжнародна конференція аспірантів та молодих вчених ІЕФ-2023. Ужгород 15-18 травня 2023;
- 2) 11та Міжнародна науково-практична конференція Нанотехнології і наноматеріали «НАНО-2023». Буковель 14-19 серпня 2023;
- 3) Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2024. 14-16 травня 2024 р. Львів;
- 4) 12та Міжнародна науково-практична конференція Нанотехнології і наноматеріали «НАНО-2024». Ужгород 21-24 серпня 2024.
- 5) 13та Міжнародна науково-практична конференція Нанотехнології і наноматеріали «НАНО-2025». Буковель 20-23 серпня 2025.

Ралев А.В.

А.В.Р.