

ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова

Праця на правах рукопису

РАЛЛЄВ МАКСИМ ВІТАЛІЙОВИЧ

УДК 535.37:539.9

ДИСЕРТАЦІЯ

**ЕФЕКТИ ТА МЕХАНІЗМИ ПІДСИЛЕННЯ ОПТИЧНИХ ПЕРЕХОДІВ МОЛЕКУЛ
ТИМІНУ ТА ГЛІЦИНУ НА КОМБІНОВАНИХ НАНОСТРУКТУРАХ Fe_3O_4 ДОПОВАНИХ
БЛАГОРОДНИМИ МЕТАЛАМИ.**

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 відповідні джерела.

_____ М. В. Раллєв

Науковий керівник

канд. фіз-мат. наук

Фесенко Олена Мар'янівна

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 плазмоні 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 добування 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. Підсилювальні 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 відігравала ключову роль, причому тимін координувався переважно через свої карбонільні (C=O) групи та, меншою мірою, атом азоту в положенні N1. Додаткові смуги поглинання при ~ 744 та $\sim 830\text{ см}^{-1}$ 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 Fe_3O_4 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 Fe_3O_4 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 Fe_3O_4 nanostructures doped with noble metals (Au, Ag, Pt), which form a class of plasmonic-magnetic nanostructures, where Fe_3O_4 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. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ contributes to the enhancement of the SEIRA and SERS signals. It is shown that the coordination of thymine with Ag in $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ nanohybrids for thymine detection by surface-enhanced spectroscopy methods and their comparison with previously studied $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ 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, віднесених 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.

Зміст

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА СИМВОЛІВ	15
ВСТУП.....	16
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД МЕТОДІВ ОПТИЧНОЇ ПОВЕРХНЕВО-ПІДСИЛЕНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ.....	24
1.1. Коливальна спектроскопія: теоретичні аспекти.....	24
1.1.1 ІЧ спектроскопія.....	30
1.1.2 Спектроскопія комбінаційного розсіювання (Раманівська спектроскопія).....	35
1.1.3 Порівняння ІЧ та Раманівської спектроскопії	40
1.2. Поверхнево-підсилена спектроскопія (SES)	43
1.2.1 Поверхнево-підсилена Раманівська -спектроскопія (SERS)	43
1.2.2 Поверхнево-підсилене ІЧ-поглинання (SEIRA)	46
1.3. Механізми підсилення оптичних переходів біоорганічних молекул адсорбованих на благородних наноструктурах	52
1.3.1 Основні механізми підсилення оптичних переходів	52
1.3.2. Особливості проявів механізмів підсилення у SEIRA та SERS ефектах	54
1.3.3. Кореляція між розміром наночастинок і величиною підсилення в SEIRA та SERS ефектах.....	56
1.3.4. Залежність коефіцієнту підсилення в SEIRA/SERS від форми та морфології наночастинок	58
1.4. Магніто-плазмонні гібриди Fe ₃ O ₄ -M (Au, Ag, Pt).....	63
1.4.1 Структура, синтез, фізико-хімічні властивості гібридів Fe ₃ O ₄ -M	63
1.4.2 Перспективи використання Fe ₃ O ₄ -M у SEIRA та SERS ефектах	65
1.5. Особливості взаємодії біомолекул з благородними металами ...	68
1.5.1 Тимін: механізми зв'язування з наноструктурами металів.....	68
1.5.2 Гліцин: механізми зв'язування з наноструктурами металів	71
1. Взаємодія гліцину з тонкими Au-плівками у SEIRA та SERS ефектах	72
2. Взаємодія гліцину з Ag-поверхнями (колоїди, острівцеві плівки) у SEIRA та SERS ефектах.....	72

3.	Взаємодія гліцину з Pt-поверхнями та електрохімічні умови у SEIRA та SERS ефектах.....	73
4.	Вплив pH та потенціалу	73
5.	Взаємодія гліцину з магнетитом Fe_3O_4 у SEIRA та SERS ефектах	73

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІЖЕННЯ ТА ОБЛАДНАННЯ..... 76

2.1.	Отримання частинок магнетиту модифікованого платиною методом ротаційно-корозійного диспергування.....	76
2.2.	Отримання частинок магнетиту модифікованого сріблом і золотом методом хімічного осадження	77
2.3.	Фізико-хімічні методи характеристики наногібридів Fe_3O_4 -M (M= Au, Ag, Pt).....	77
2.3.1.	Рентгенофазний аналіз	78
2.3.2.	TG-DTA дослідження.....	79
2.3.3.	Електронно-мікроскопічні дослідження	79
2.4.	Підготовка розчинів тиміну та гліцину.....	80
2.5.	Мікроскопія.....	82
2.5.1.	Сканувальна електронна мікроскопія (SEM)	82
2.5.2.	Просвічувальна електронна мікроскопія (TEM).....	83
2.5.3.	UV-Vis спектроскопія	84
2.5.4.	FTIR спектроскопія	90
2.5.5.	Раманівська спектроскопія	91

РОЗДІЛ 3. ЗАСТОСУВАННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ Fe_3O_4 -Au ДЛЯ ДЕТЕКТУВАННЯ ГЛІЦИНУ ЗА ДОПОМОГОЮ ПОВЕРХНЕВО-ПІДСИЛЕНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ 94

3.1.	Ідея експерименту та методи реалізації.	94
3.2.	Склад, структура і морфологія частинок наноконкомпозитів Fe_3O_4 -Au	95
3.3.	Оптична характеристика наноконкомпозитних структур Fe_3O_4 -Au	100
3.3.1.	SEIRA спектроскопія Fe_3O_4 -Au наногібридів	101
3.3.2.	SERS спектроскопія Fe_3O_4 -Au наноконкомплексів	104
	Висновки до розділу 3	108

РОЗДІЛ 4. НАНОГІБРИДИ Fe_3O_4 -Ag ДЛЯ SEIRA ТА SERS

ДЕТЕКТУВАННЯ ТИМІНУ	109
4.1. Ідея експерименту та методи підготовки зразків.	109
4.2. Характеризація наноконплексів тиміну з $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$	112
4.5. Характеризація наноконплексів Thy з $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ за допомогою оптичних методів.....	117
Висновки до розділу 4.	125
РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ МАГНІТНИХ ТА ПЛАЗМОННИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОГІБРИДІВ НА РЕАЛІЗАЦІЮ SEIRA ТА SERS ЕФЕКТІВ.....	127
5.1. Ідея експерименту та методи реалізації.....	127
5.2. Морфологічна характеристика наноконплексів Thy з $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$	128
5.2.1. Сканувальна електронна мікроскопія	128
5.2.2. Рентгенофазовий аналіз (XRD) наноконплексів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$	131
5.3. Вольт-амперні характеристики наноконплексів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$	133
5.4. TG-DTA наноконплексів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$	134
5.5. Магнітні характеристики наноконплексів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$	135
5.6. Характеризація наноконплексів тиміну з $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ за допомогою оптичних методів.....	137
5.6.1. УФ-видима спектроскопія наноконплексів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$	137
5.6.2. SEIRA-спектроскопія наноконплексів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$	138
5.6.3. SERS-спектроскопія наноконплексів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$	143
5.7. Вплив фазового стану оксидної матриці на формування та спектральні прояви ІЧ-активних фононних мод.....	146
5.8. Спектральний прояв фєроїонних та розмірних ефектів в мультифєроїдних наночастинках	149
5.9. Коефіцієнт підсилення в SES-експерименті.....	152
Висновки до розділу 5	157
ВИСНОВКИ.....	160
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	162
ДОДАТОК 1.....	172

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

Thy – тимін

ТЕМ – трансмісійний електронний мікроскоп

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

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

FWHM –ширина смуги на половині висоти

LSPR - поверхневі локальні плазмонні резонанси

EDS – елементарний аналіз

ATR – метод порушеного повного внутрішнього відбиття

DRIFT – дифузне відбиття інфрачервоного випромінювання з перетворенням Фур'є

DTGS - тригліцинсульфат

STEM – сканувальний режим трансмісійного електронного мікроскопа

BF/DF – світле/темне поле

SE – вторинні електрони

BSE – відбиті електрони

ПАР – органічні поверхнево-активні речовини

LOD - межі детектування (Limit of Detection)

QTAM - квантова теорія атомів у молекулах (Quantum Theory of Atoms in Molecules)

Gly – гліцин

ОКР – область когерентного розсіювання

РКД – ротаційно-корозійне диспергування

ВСТУП

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 магнітне 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

Нині особливу увагу привертають технології, які дозволяють значно підсилити спектральні сигнали, навіть, за наявності мінімальної кількості аналіту. Одним із таких підходів є використання явищ поверхнево підсиленої спектроскопії: SEIRA та SERS ефекти.

Класичні схеми підсилення застосовують підкладки зі срібла й золота,

оскільки ці метали формують локальні поверхневі плазмони. Однак упродовж останніх років спостерігається зростання інтересу до комбінованих матеріалів, що поєднують у собі як магнітні, так і плазмонні властивості. Такі матеріали відкривають нові можливості для створення багатоцільових сенсорів, зокрема завдяки можливості магнітного керування їх просторовим розташуванням та повторного використання.

Магнетит (Fe_3O_4), завдяки своїм унікальним магнітним характеристикам, широко застосовується як магнітна основа для створення гібридних наноструктур. Модифікація поверхні Fe_3O_4 наночастинками Pt, Ag або Au дозволяє отримати так звані наногібриди, що об'єднують властивості обох компонентів: плазмону активність і магнітну відповідь. Запропоновані гібриди ефективно підсилюють сигнали біомолекул у спектроскопії, зокрема для амінокислот, нуклеотидів, пептидів тощо.

Робота спрямована на систематизацію підходів до отримання, дослідження та практичного використання наногібридів Fe_3O_4 модифікованих благородними металами у SEIRA/SERS-аналізі біомолекул, із фокусом на Pt-, Ag- та Au-структурах і їхній взаємодії з тиміном і гліцином.

Актуальність теми

Сучасні завдання біомедицини, аналітичної хімії та екологічного моніторингу вимагають методів надвисокої чутливості, вибіркості й швидкодії для виявлення біомолекул у надмалих кількостях без складної пробопідготовки та функціоналізації. Традиційні ІЧ- і Раман методи мають обмеження щодо межі детектування аналітів, тоді як SEIRA та SERS методи долають ці бар'єри завдяки локальному підсиленню електромагнітного поля на наноструктурованих поверхнях.

У системах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag/Au/Pt}$ магнітний компонент збирає аналіт у зоні детектування, тоді як наявність благородних металів допомагає формувати локальні плазмони та «hot-spots». Синергія цих механізмів знижує межу виявлення, пришвидшує аналіз і стабілізує результати.

Вибір тиміну й гліцину як модельних об'єктів не випадковий: вони репрезентують ключові мотиви нуклеїнових кислот та амінокислот і дають змогу простежити, як орієнтація адсорбції та тип хімічної координації

впливають на підсилення окремих коливальних смуг. Порівняння підкладок Ag/Au/Pt дозволяє керувати балансом електромагнітного й «хімічного» внесків у загальне підсилення та підвищувати вибіркковість до певних функціональних груп.

Вперше нами проведено систематичне дослідження плазмонно-магнітних підкладок та впливу низки факторів (типу наночастинок металу, умов допування, фазовий стан оксидної матриці (LFO, BSFO), кількості осажденного матеріалу, типу молекулярних груп) на підсилення ІЧ поглинання та Раманівського розсіювання біологічних молекул адсорбованих на наногібридах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--M}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}$) в SEIRA/SERS експериментах. Фазозалежні маркери LFO/BSFO дозволяють коректно інтерпретувати SEIRA/SERS-дані на метал-оксидних гетероструктурах.

Значущість теми зумовлена тим, що Fe_3O_4 -наногібриди можна отримувати у масштабованому форматі без низькомолекулярних стабілізаторів (біосумісність, можливість магнітного збирання/рециклінгу) й вбудовувати у мікрофлюїдні «lab-on-a-chip» системи та портативні РОС-пристрої. Сфери застосування охоплюють інфекційну діагностику, стеження за біомаркерами, контроль води/харчів і детекцію мікрополutantів.

Отже, дисертаційна робота поєднує фундаментальну новизну (механізми підсилення й взаємодії молекула–поверхня) з високим прикладним потенціалом (біосенсиори, медична діагностика, екологічний моніторинг), відповідає пріоритетам нанобіотехнологій і забезпечує шлях до селективних, відтворюваних та економічно ефективних платформ SEIRA/SERS.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційну роботу виконано на базі Міжнародної лабораторії поверхнево-підсиленої коливальної спектроскопії Інституту фізики НАН України в межах: проекту № 21БФ51-07 «Електронно-оптичні процеси в 1D та 2D розмірних наносистемах, перспективних для новітніх застосувань у нанoeлектроніці, енергетиці та нанобіомедицині» (2023); проекту НАТО SPS (NUKR.SFPP) G5980 за програмою «Наука заради миру і безпеки» — «Гнучкі

наносегнетоелектрики для швидкого охолодження бойової електроніки (FRAPCOM)» (2023–2025); гранту № РН/23-2023 «Вплив розмірних ефектів на електрофізичні властивості графен-сегнетоелектричних наноструктур» (реєстраційна картка в УкрІНТЕІ: 0123U102727).

Концептуальна мета дослідження та сукупність ключових завдань

Мета цієї дисертаційної роботи є експериментальне дослідження механізмів та закономірностей підсилення оптичних переходів біологічних молекул тиміну та гліцину у присутності гібридних наноструктур $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--M}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}$).

Для реалізації сформульованої мети були поставлені та реалізовані наступні завдання:

- 1) Створити гібридні плазмонно-магнітні наноструктури $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--M}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}$) із *in-situ* декоруванням металом без низькомолекулярних стабілізаторів, які підходять для реалізації SEIRA та SERS ефектів.
- 2) Розробити чутливу методику на основі ефектів SEIRA та SERS з використанням металевих та магнітних наноструктур, для реєстрації і визначення структурних особливостей тестових молекул (тиміну та гліцину);
- 3) Охарактеризувати морфологію й структуру плазмонно-магнітні наноструктури $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--M}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}$) за допомогою SEM/TEM, XRD, TG/DTG-DTA, а також їх оптичні властивості методами UV–Vis, FTIR та Раманівської спектроскопії;
- 4) Визначити оптимальні структурні параметри підсилюючих плазмонно-магнітних наноструктур (типу металу, геометрії поверхні, структури та методу синтезу та допування гібридних матеріалів) для отримання максимального підсилення в SEIRA та SERS ефектах адсорбованими молекулами;
- 5) Дослідити особливості адсорбції тестових біомолекул (тимін, гліцин) на гібридних наноструктурах: вплив допування, орієнтації та типу взаємодії біологічних молекул з гібридними наноструктурами та їх спектральні властивості;

- 6) Кількісно визначити коефіцієнти підсилення у SEIRA та SERS ефектах, межі детектування (Limit of Detection) для вибраних маркерних смуг;
- 7) Порівняти електромагнітний (LSPR, «гарячі точки») і хімічний (зарядо-перенос/координація) механізми для SEIRA/SERS для гібридних наноструктур $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--M}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}$);
- 8) Порівняти системи $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$ між собою і визначити найбільш оптимальні параметри вибору матеріалів і режимів для реалізації SEIRA/SERS ефектів;
- 9) Аналіз та узагальнення спектроскопічних результатів щодо впливу різних механізмів підсилення.

Об'єктом дослідження є коливальні стани молекул гліцину та тиміну, які були адсорбовані на різноманітних підсилюючих комплексах. Ці комплекси включали ферити, що були доповані благородними металевими наноструктурами різних форм та розмірів.

Предметом дослідження були ефекти й механізми підсилення в SERS/SEIRA ефектах для модельних біомолекул (тимін, гліцин) на підкладках з наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--M}$ ($\text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}$).

Методи дослідження. Для досягнення мети застосовано комплекс експериментальних методів: ІЧ Фур'є-спектроскопію (FTIR), УФ–видиму спектроскопію (UV–Vis), Раманівською спектроскопію, розклад контурів на компоненти, атомно-силову мікроскопію (ACM), електронну мікроскопію (SEM/TEM) та рентгенівські дослідження (X-ray).

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що вперше в ході дослідження встановлено та експериментально підтверджено такі результати:

1. Створено універсальні магнітно-плазмонні підкладки на основі наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--M}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}$) з *in-situ* допуванням металом без низькомолекулярних стабілізаторів, що поєднують плазмонні та магнітні властивості і забезпечують відтворювані SEIRA/SERS-вимірювання для тестових біомолекул;
2. Вперше оцінено підсилення для тестових біомолекул (тиміну та гліцину) на наногібридах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--M}$ і встановлено узгоджену ієрархію підсилення Ag

- > Au > Pt. Для системи тиміну адсорбованого на $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$ зафіксовано SERS підсилення до $52 \cdot 10^2$, для гліцину з $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$ зафіксовано SERS підсилення близько $3\text{--}7 \cdot 10^2$, тоді як для тиміну з $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$ отримано стабільне, але помірне підсилення, близько 33 разів;
3. Для Thy з $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$ встановлено селективне підсилення NH/NH_3 -мод порівняно з CH і C=O , що відображає іншу геометрію/тип адсорбції на Ag-поверхні та доповнює картину зв'язування нуклеобаз із благородними металами;
 4. Для системи $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$ /гліцин експериментально підтверджено місткову бідентатну координацію карбоксилату (COO^-) у SEIRA і отримано оцінки SERS-підсилення (до $\sim 10^3$ для окремих мод), що розширює номенклатуру біозондів і демонструє універсальність платформи;
 5. Вперше для систем $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$ показано спектроскопічні маркери двоточкової координації тиміну на Pt-сайтах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$: участь C=O та N1 (після депротонування), зсуви $\nu(\text{C=O})$, послаблення N--H та поява смуг ~ 744 і $\sim 830 \text{ cm}^{-1}$, що вказує на формування стабільних поверхневих комплексів;
 6. Вперше проведено систематичне дослідження магнітно-плазмонних підкладок та впливу низки факторів (типу наночастинок металу, умов допування, фазового стану оксидної матриці (LFO, BSFO), кількості осажденного матеріалу, типу молекулярних груп) на підсилення ІЧ поглинання та Раманівського розсіювання біологічних молекул адсорбованих на наногібридах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--M}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}$) в SEIRA/SERS експериментах

Практичне значення одержаних результатів

Таким чином, гібридні плазмонно-магнітні наночастинок дають змогу синергетично поєднати властивості їхніх складників і сформувати нові характеристики, що виникають завдяки міжфазній взаємодії. Наші результати створюють основу для розроблення високочутливих підкладок SEIRA/SERS з метою виявлення та аналізу надмалих кількостей хімічних речовин. Водночас, через високу адсорбційну здатність Fe_3O_4 , такі системи

придатні для моніторингу та фільтрації — уловлювання й виявлення шкідливих домішок у довкіллі. Практичний потенціал охоплює біологію (створення біочіпів і біосенсорів для визначення нуклеїнових кислот, білків, метаболітів) і медицину (скринінг лікарських сполук, детекція антитіл та антигенів, діагностика інфекцій). Крім того, благороднометалеві покриття, що підтримують локалізовані плазмонні коливання на поверхні магнітних носіїв, зберігають їх функціональні властивості та підвищують біосумісність.

Особистий внесок здобувача полягає у підготовці експериментальних зразків до вимірювань і виконанні експериментальної частини роботи, зокрема у реєстрації спектрів поглинання UV–VIS та ІЧ (FTIR) спектрів. Здобувач брав активну участь у виборі об’єктів і методів дослідження; обговоренні, представленні та інтерпретації результатів, а також формулюванні висновків сформульовано спільно з науковим керівником. Автор безпосередньо готував матеріали до публікацій і представляв результати на міжнародних наукових конференціях.

Апробація результатів дисертації

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

1. Міжнародна конференція аспірантів та молодих вчених ІЕФ-2023. Ужгород 15-18 травня 2023.

Раллєв М., Фесенко О., Яремкевич А., Лавриненко О. «Гібридні наноструктури $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ для реалізації ефектів поверхнево підсиленої коливальної спектроскопії»

2. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА-2024. 14-16 травня 2024 р. Львів.

Максим Раллєв, Олена Фесенко, Андрій Яремкевич, Євген Леоненко, Олена Лавриненко «Наногібриди $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ як нові SEIRA-SERS структури для виявлення тиміну»

3. 11та Міжнародна науково-практична конференція Нанотехнології і наноматеріали «НАНО-2023». Буковель 14-19 серпня 2023;

M. Rallev, O. Fesenko, A. Yaremkevych, O. Lavrynenko Fe₃O₄-Au nanohybrids as novel SEIRA and SERS substrate for Glycine detection

4. 12та Міжнародна науково-практична конференція Нанотехнології і наноматеріали «НАНО-2024». Ужгород 21-24 серпня 2024.

Rallev M., Fesenko O., Yaremkevich A., Leonenko E., Lavrynenko O. «Fe₃O₄-Ag and Fe₃O₄-Au nanohybrids as new SEIRA-SERS structures for detection biochemical reagents»

5. 13та Міжнародна науково-практична конференція Нанотехнології і наноматеріали «НАНО-2025». Буковель, 20-23 серпня 2025.

M. Rallev, Ye. Leonenko, A. Yaremkevych, O. Pylypchuk, O. Lavrynenko O. Fesenko «Magneto-Plasmonic Fe₃O₄-Pt Nanohybrids for SEIRA and SERS-Based Thymine Sensing»

Публікації

За матеріалами дисертації опубліковано 17 наукових робіт, серед них 5 статей у фахових міжнародних наукових журналах та 12 тез доповідей на українських та міжнародних наукових конференціях.

Структура та обсяг роботи

Дисертація містить вступ, п'ять розділів та висновки. Повний обсяг дисертації складає 171 стор., що містить 49 рисунків, 8 таблиць. Список використаних літературних джерел - 211 найменувань на 9 сторінках.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД МЕТОДІВ ОПТИЧНОЇ ПОВЕРХНЕВО-ПІДСИЛЕНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Коливальна спектроскопія: теоретичні аспекти

У сучасних наукових дослідженнях спектроскопія посідає провідне місце серед неруйнівних методів вивчення матеріалів. Цей метод дає змогу детально аналізувати процеси взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням. Спектроскопія ґрунтується на вимірюванні взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною, що призводить до поглинання або випромінювання світла на певних частотах, які відповідають власним коливальним рівням молекули.

Аналіз спектрів є цінним джерелом відомостей про внутрішню будову та характеристики речовин. Завдяки цьому методу можна встановити енергетичні стани, типи хімічних зв'язків, просторову конфігурацію молекул та інші ключові параметри, що допомагають глибше зрозуміти властивості матеріалів.

Спектроскопія є чутливим інструментом для дослідження атомів, кристалів, наноматеріалів, структури й властивостей молекул і біомолекул. Її широко застосовують у різних наукових і прикладних галузях — від хімії, фізики та біології до медицини, матеріалознавства, екології та інженерії. Є два основних методи поверхнево-підсиленої коливальної спектроскопії:

1. Підсилене поверхнею Раманівське розсіювання, в англomовній літературі - SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) забезпечує підсилення сигналів комбінаційного розсіювання до 10^6 раз, а в деяких випадках дозволяє навіть спостерігати сигнали окремих молекул. Основним механізмом SERS є електромагнітне підсилення, яке виникає в результаті збудження локалізованих поверхневих плазмонних резонансів (LSPR) у наночастинках благородних металів, таких як Ag, Au або Pt [1], [2]. Додатково ефект може підсилюватися за рахунок перенесення заряду між поверхнею металу та молекулою.

2. Підсилене поверхнею інфрачервоне поглинання, в англomовній літературі - SEIRA (Surface-Enhanced Infrared Absorption) — це метод підсилення ІЧ-поглинання молекул адсорбованих на поверхні наноструктурованих металів. Ефективність SEIRA значною мірою залежить від зміни дипольного моменту молекули та її орієнтації відносно поверхні. Як і у SERS, важливу роль відіграють резонансні явища LSPR, тим не менш, SEIRA є інформативною технікою для вивчення функціональних груп, зокрема карбонільних, аміногруп та гідроксилів [1], [2].

Серед наноматеріалів, які використовуються для підсиленої поверхнею коливальної спектроскопії, найчастіше застосовують срібло, золото та платину. Срібло викликає найвище підсилення, однак має слабку хімічну стабільність. Золото є більш стабільним, а платина має слабші LSPR-резонанси, але сильні хімічні взаємодії з біомолекулами, зокрема з тиміном, що сприяє селективному зчитуванню сигналу [2].

Інтеграція таких металів із магнітними носіями, як-от наночастинки Fe_3O_4 , дозволяє поєднати переваги оптичного підсилення із можливістю магнітного маніпулювання і концентрування на детекторній поверхні. Це значно знижує межу визначення та дозволяє багаторазове використання основ [3].

Таким чином, SERS і SEIRA залишаються найефективнішими методами для надчутливого аналізу молекул, включно з амінокислотами, нуклеїновими кислотами та іншими біомаркерами в біомедичних і екологічних застосуваннях.

Коливальні частоти відіграють фундаментальну роль у коливальній спектроскопії, оскільки вони залежать від атомних мас і жорсткості хімічного зв'язку між атомами в молекулі.

Коливальні частоти зазвичай описуються за допомогою квантових чисел, що відповідають певним рівням енергії, і вимірюються у обернених сантиметрах (cm^{-1}) або герцах (Гц). З метою пояснення основ коливальної спектроскопії часто використовують спрощену модель — аналіз коливань

двоатомної молекули. Такий підхід дозволяє зосередитись на характеристиках окремого хімічного зв'язку в ідеалізованому середовищі. Коливальні властивості таких систем найчастіше аналізують за допомогою моделі гармонічного осцилятора, що ґрунтується на основних положеннях теорії пружності, зокрема на законі Гука:

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

де:

c - швидкість світла, k - константа сили, що характеризує «жорсткість» зв'язку між атомами в молекулі, μ - зведена маса, яка визначається як $\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$, де m_1 , m_2 - маси атомів, що утворюють даний молекулярний зв'язок.

Взаємодію між молекулярними коливаннями та плазмонними модами підкладки, яка зумовлює підсилення сигналу, доцільно аналізувати з використанням моделі двох зв'язаних гармонічних осциляторів (рис. 1.1).

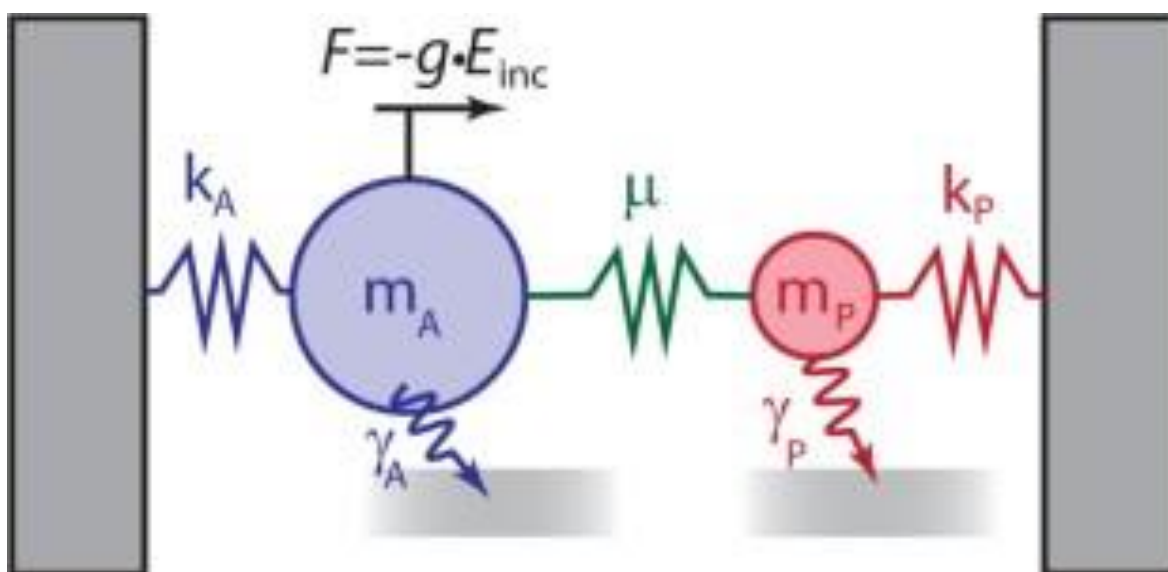


Рисунок 1.1. Класична модель затухаючого гармонічного осцилятора включає взаємодію між світлими (A) і темними (P) модами.

Світла мода A збуджується зовнішнім електромагнітним полем через зв'язок $g \cdot E_{inc}$ і характеризується швидкістю затухання γ_A . Темна мода P , на відміну від світлої, не має прямої взаємодії з зовнішнім електромагнітним полем, оскільки оптично заборонена; при цьому її швидкість затухання γ_P зазвичай істотно нижча за γ_A . Зв'язок між модами описується відповідним коефіцієнтом μ , який визначає ступінь енергообміну між ними.

Під дією інфрачервоного випромінювання плазмонний резонанс металеві наночастинки демонструє динаміку, подібну до поведінки простого гармонічного осцилятора. У комбінації молекула/наночастинка таке коливання розглядається як "яскравий режим" (bright mode). Натомість, молекулярні коливання мають низький ефективний поперечний переріз у далекій ІЧ-області, що істотно обмежує можливість їх прямої взаємодії з електромагнітним полем. З огляду на це, їх класифікують як "темний режим" (dark mode). У взаємозв'язаній системі осциляторів збудження темного режиму відбувається опосередковано — через взаємодію з світлим режимом [4]. Розгорнутий математичний опис і розв'язок рівнянь гармонічних осциляторів, що відповідають плазмонним і молекулярним коливанням можна знайти у роботі [5].

Водночас, відповідно до квантово-механічного підходу, енергія коливальних рівнів $E_{кол}$ визначається наступним чином:

$$\frac{E_{кол}}{\hbar\omega} = \left(v + \frac{1}{2} \right) \bar{v}$$

де:

\hbar — стала Планка, v — коливальне квантове число, \bar{v} — хвильове число коливального рівня

У реальних умовах енергетичні рівні коливань не демонструють строгої рівномірності, що зумовлено відхиленням реальних молекул від ідеалізованої гармонічної поведінки. Тому для точнішого опису їх

коливальних енергетичних станів необхідно враховувати ангармонічність потенціалу взаємодії атомів:

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

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

У випадку фундаментального коливального переходу (з 0-го до 1-го рівня) маємо:

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

Загальна енергія молекули, як правило, подається у вигляді суми кількох незалежних складових: енергії поступального (трансляційного) руху та енергій, що відповідають електронним коливанням і обертовим станам, зумовленим взаємодією з електромагнітним випромінюванням:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$$

Ротаційна складова молекулярної енергії, як правило, є значно меншою за коливальну і проявляється зазвичай у спектрах легких молекул, переважно в газоподібному стані. Для надлегких молекул ці переходи можуть бути зафіксовані у вигляді слабких абсорбційних ліній з характерною тонкою структурою, за умови високої спектральної роздільної здатності вимірювань.

При переході від моделі двоатомної молекули до більш складних молекулярних систем фундаментальні принципи коливальної спектроскопії залишаються придатними для опису всіх взаємопов'язаних атомів у структурі. З урахуванням тривимірної природи простору та кількості ступенів вільності, для лінійних молекул кількість нормальних коливальних мод становить $3N-5$, а для нелінійних – $3N-6$, де N – загальна кількість атомів у молекулі.

Якщо застосувати правило $3N-6$ до молекули, що містить 30 атомів, отримаємо 84 передбачуваних нормальних коливальних мод. Зі збільшенням кількості атомів у молекулі її спектр стає істотно складнішим. Водночас, на

практиці ідентифікувати всі коливальні моди зазвичай неможливо, оскільки значна їх частина є кратно виродженими або близькими за значеннями частоти й енергії. Таким чином, кількість спостережуваних коливань зазвичай є меншою, ніж передбачає теорія. Основна їх частина класифікується як розтягувальні або згинальні моди хімічних зв'язків молекули.

Слід зазначити, що не всі нормальні моди є активними в інфрачервоному діапазоні; аналогічна ситуація спостерігається і в Раман спектрах, де активність мод залежить від зміни поляризованості молекули. У Раманівській спектроскопії коливальні переходи фіксуються опосередковано - через вимірювання зміни енергії фотонів, які розсіюються після взаємодії з молекулами, а не через пряме спостереження енергетичних рівнів. Раманівський ефект, таким чином, описується рівняннями, що враховують зміну частоти світла внаслідок нееластичного розсіювання:

$$\bar{\nu}_s = \bar{\nu}_0 \pm \frac{\Delta E_{\text{кол}}}{hc}$$

де:

$\bar{\nu}_s$ – частота комбінаційного розсіювання, $\bar{\nu}_0$ – частота збуджувального випромінювання (найчастіше це значення лазерної частоти).

Згідно з принципами квантової механіки, молекула може поглинати енергію електромагнітного випромінювання лише у випадку, коли енергія коливального переходу співпадає з енергією падаючого кванта. Крім того, умова інфрачервоної активності коливання полягає в тому, що під час поглинання має відбуватися зміна дипольного моменту молекули. У випадку, коли дотримана умова резонансної відповідності енергій і коливання супроводжується зміною дипольного моменту, такий перехід є інфрачервоно-активним та спостерігається в спектрі у вигляді смуги поглинання на відповідній частоті. Проте, якщо коливання не змінює дипольного моменту, але супроводжується варіацією поляризованості молекули (тобто деформацією її електронної хмари), то взаємодія з електромагнітним полем

призводить до виникнення індукованого дипольного моменту. У цьому випадку енергія не поглинається, а частина падаючого випромінювання розсіюється з енергетичним зсувом - явище, відоме як Раманівське розсіювання. У випадку симетричних двоатомних молекул, таких як N_2 , єдиний коливальний режим ($3 \times 2 - 5$) не супроводжується зміною дипольного моменту, тому в ІЧ-спектрі така молекула не проявляє активності. Водночас це коливання викликає зміну поляризованості, що робить його активним у Раманівській спектроскопії. Для несиметричних двоатомних молекул, наприклад CO, вібрація змінює дипольний момент, що зумовлює появу відповідної смуги в ІЧ-спектрі, однак поляризованість при цьому залишається майже незмінною, і тому Раман-активність відсутня. Отже, ІЧ- та Раманівська спектроскопія базуються на різних правилах відбору: перше — на зміні дипольного моменту, друге — на зміні поляризованості.

Обидва методи відображають різні аспекти коливальних переходів і виступають взаємодоповнюючими в дослідженні молекулярної структури [6].

1.1.1 ІЧ спектроскопія

ІЧ-спектроскопія (інфрачервона спектроскопія) — це метод дослідження, який базується на прямому поглинанні молекулою інфрачервоного випромінювання. Коли енергія фотона $h\nu$ збігається з різницею між енергетичними рівнями молекули, відбувається перехід між коливальними (а інколи і ротаційними) станами. У твердих тілах і рідинах найчастіше спостерігають саме коливальні переходи (розтягування та деформації зв'язків), тоді як ротаційна структура найкраще проявляється в газовій фазі або у вигляді «розмитих» компонентів.

ІЧ поглинання є типовим для молекул, в яких різниця енергій між оберतालними та коливальними рівнями є відносно невеликою. Основною умовою для реєстрації ІЧ-поглинання є наявність зміни дипольного моменту під час здійснення молекулою коливального або обертого руху. Дипольний момент характеризується добутком заряду на відстань, що розділяє центри позитивного та негативного зарядів. Тобто електронна

густина має перерозподілятися так, щоб молекула «взаємодіяла» з електричним полем ІЧ-хвилі. Саме тому полярні зв'язки ($C=O$, $O-H$, $N-H$ тощо) зазвичай дають інтенсивні смуги, тоді як симетричні коливання неполярних груп можуть бути слабкими або взагалі не проявлятися в ІЧ-спектрі (наприклад, у симетричних молекул типу CO_2 частина мод є неактивними). При коливальних рухах атомів у молекулі, цей параметр періодично змінюється, що призводить до утворення змінного електричного поля, яке здатне взаємодіяти з електромагнітною хвилею. Якщо частота зовнішнього випромінювання збігається з резонансною частотою внутрішніх коливань молекули, відбувається ефективне поглинання енергії, що проявляється у вигляді зміни амплітуди коливального руху. Подібна взаємодія також має місце при обертанні асиметричних молекул, оскільки цей рух супроводжується варіацією дипольного моменту, що дозволяє їм вступати в резонансну взаємодію з ІЧ-випромінюванням [7], [8].

Інтенсивне інфрачервоне поглинання характерне для функціональних груп, які мають постійний дипольний момент, зумовлений наявністю полярних хімічних зв'язків. Такі зв'язки виникають у разі нерівномірного розподілу електронної густини між атомами, що створює помітний диполь і робить ці групи важливими об'єктами для ІЧ-аналізу. Інтенсивність і положення піків залежать від типу зв'язку, маси атомів, жорсткості (константи сили) та оточення (водневі зв'язки, сольватація, кристалічна ґратка), що робить ІЧ-спектроскопію зручною для ідентифікації функціональних груп і аналізу міжмолекулярних взаємодій. Наприклад, у білкових молекулах карбонільні групи, що входять до складу поліпептидного ланцюга, мають виражену полярність і, відповідно, значні дипольні моменти. Завдяки цьому вони спричиняють виразні смуги поглинання в ІЧ-спектрах, особливо в діапазонах, що відповідають коливальним рухам цих структурних фрагментів. Отже, карбонільні групи білкової основи роблять суттєвий внесок у загальний ІЧ-спектр білків, що дозволяє використовувати ІЧ-спектроскопію для поглибленого дослідження їхньої структури та хімічних

характеристик [7], [9], [10].

У середній інфрачервоній області спектра ($4\,000\text{--}1\,000\text{ см}^{-1}$) фіксуються два основні типи молекулярних коливань. Перший тип - це коливання, які відбуваються вздовж хімічних зв'язків і супроводжуються зміною їхньої довжини; їх поділяють на симетричні та асиметричні розтягування. Другий тип включає коливання, що зумовлені зміною валентних кутів, зокрема згинання атомів у площині або поза нею. Ці два види рухів забезпечують характерні смуги поглинання в ІЧ-спектрах і є ключовими для ідентифікації функціональних груп у молекулі. На рисунку 1.2 наведено приклади основних нормальних мод коливань для молекул типу AX_2 , таких як, наприклад, група CN_2 . Коливання типу розтягування відображають варіацію міжатомної відстані, що відбувається вздовж осі хімічного зв'язку. Залежно від фазової узгодженості рухів атомів, розглядають симетричні (інфазні) коливання (рис. 1.2.а) та асиметричні (протифазні) коливання (рис. 1.2.б). Згинові коливання характеризуються зміною валентного кута між атомами та можуть проявлятися у кількох формах: асиметричне згинання у площині, або рух типу «ножиці» (рис. 1.2.в); симетричне згинання у площині, або рух типу «маятник» (рис. 1.2.г); симетричне позаплощинне згинання, або «віялоподібний» рух (рис. 1.2.г); а також асиметричне позаплощинне згинання, відоме як торсійні або коливання кручення (рис. 1.2.д). Варто зазначити, що енергія, необхідна для розтягування зв'язків, вища, ніж для їх згинання, тому частоти розтягувальних коливань зазвичай вищі, ніж у згинових.

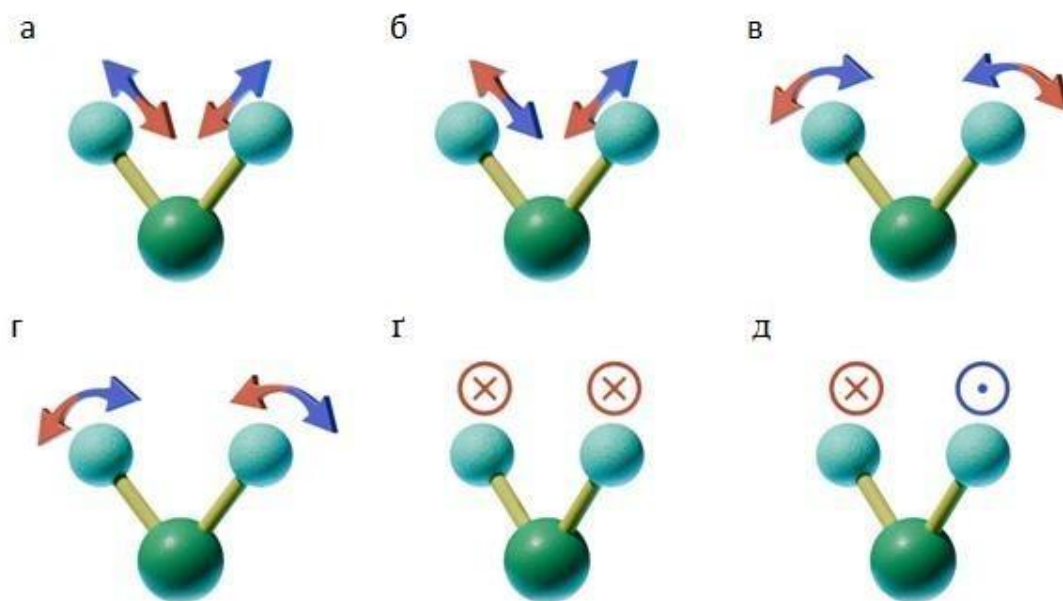


Рисунок 1.2 Коливальні моди триатомної молекули: а) симетричні деформації, б) асиметричні деформації, в) ножиці, г) маятникові, г) віялоподібні, д) крутильні.

Величина інтенсивності ІЧ поглинання та розсіювання зумовлюється поєднанням зовнішніх чинників частоти та потужності електромагнітного поля – і внутрішніх характеристик молекули, до яких належать зміни її поляризації та дипольного моменту під час вібрацій.

Інфрачервоний (ІЧ) спектр умовно поділяється на три основні області: ближню ($4\,500\text{--}40\,000\text{ см}^{-1}$), середню ($400\text{--}4\,500\text{ см}^{-1}$) та дальню ($10\text{--}400\text{ см}^{-1}$).

Поглинання ІЧ-випромінювання відбувається тоді, коли частота зовнішнього електромагнітного поля відповідає характерним частотам коливань і обертань молекул або вібрацій кристалічної ґратки. Реєстрація таких спектрів здійснюється за допомогою спектрометрів різних типів, які здебільшого працюють у середньо-інфрачервоному діапазоні ($400\text{--}4\,000\text{ см}^{-1}$) [11].

Отримані спектри дають змогу проводити як якісний, так і кількісний аналіз хімічного складу речовин, незалежно від їх агрегатного стану. ІЧ-спектроскопія широко використовується для дослідження речовин у газоподібному, рідкому та твердому станах.

Таблиця 1.1 Области спектра в ІЧ спектроскопії

Область ближнього ІЧ-випромінювання Від 12800 до 4000 см^{-1}	Середня область ІЧ випромінювання 4000 - 400 см^{-1}	Дальня область ІЧ випромінювання 400 – 10 см^{-1}
<i>Обертони, область водневих зв'язків</i>	<i>Основні коливання, Область «відбитків пальців»</i>	<i>Обертальні переходи</i>

Кожна хімічна сполука має характерний набір коливальних частот, що визначається її молекулярною будовою. Внаслідок цього інфрачервоні спектри поглинання виступають своєрідним «відбитком» речовини. Аналіз положення та інтенсивності смуг у коливальних ІЧ-спектрах дозволяє отримати детальну інформацію щодо просторової структури молекули, типу хімічних зв'язків та наявності функціональних груп.

У структурному аналізі за допомогою ІЧ-спектроскопії широко використовують поняття характеристичних груп - специфічних атомів або фрагментів молекули, коливання яких проявляються у спектрі на визначених частотах. Ці коливання дозволяють ідентифікувати типи хімічних зв'язків та функціональних груп, що входять до складу досліджуваної сполуки.

Для кожної хімічної функціональної групи притаманні специфічні вібраційні моди, які проявляються у вигляді характерних смуг в ІЧ-спектрі.

Характеристичні коливальні моди виконують роль своєрідних «ідентифікаторів» у спектрах ІЧ-поглинання, що дає змогу виявляти окремі функціональні групи у складі молекули. Завдяки їм можна не лише встановити наявність певних хімічних фрагментів, але й отримати інформацію про їх кількість, структурне оточення та реакційну здатність. Проте слід мати на увазі, що одна функціональна група може породжувати кілька піків у спектрі, а різні групи — мати сигнали в однаковій області частот. Через це структуру сполуки не можна визначати, базуючись лише на окремих ділянках спектра. Необхідний комплексний аналіз усього спектру, що дозволяє надійніше інтерпретувати отримані дані й більш точно співвідносити смуги поглинання з конкретними структурними фрагментами молекули.

Незважаючи на складність спектрального аналізу, використання характерних частот коливань залишається одним із основних підходів при ідентифікації структури невідомих органічних сполук. Це один із перших кроків у застосуванні ІЧ-спектроскопії для якісного аналізу. У таблиці 1.1 наведено відповідність між основними функціональними групами та їх діапазонами поглинання. На сьогоднішній день дослідники мають доступ до великої кількості довідкових матеріалів, у яких систематизовано характерні частоти коливань [12], [13], [14]. Такі таблиці слугують незамінним інструментом для розшифровки ІЧ-спектрів і забезпечують можливість точного визначення функціональних фрагментів у молекулярній структурі шляхом зіставлення експериментальних частот із літературними даними.

1.1.2 Спектроскопія комбінаційного розсіювання (Раманівська спектроскопія)

Під час взаємодії монохроматичного випромінювання з молекулою можуть спостерігатися два різновиди розсіювання світла: еластичне та нееластичне. При еластичному розсіянні частота фотону залишається незмінною, тобто довжина хвилі та енергія не зазнають змін (див. рис. 1.3). Натомість нееластичне розсіювання характеризується зміною частоти випромінювання, що пов'язано з енергетичними переходами, такими як збудження або релаксація коливальних станів молекули [15]. Величина такого зсуву визначається молекулярною структурою речовини, що взаємодіє зі світлом. Індійський науковець Чандрашекхара Венката Раман у 1928 році вперше спостеріг явище розсіювання світла з іншими частотами, ніж у падаючого променя, що стало відкриттям ефекту, пізніше названого його ім'ям – «ефект Рамана» [16].

Суть Раманіського розсіювання полягає у зміні довжини хвилі невеликої частки світла, яке розсіюється молекулами й відрізняється за частотою від початкового випромінювання. Цей зсув є чутливим до молекулярної будови речовини, яка бере участь у розсіянні. Раманівська спектроскопія базується на аналізі такого розсіяного випромінювання, що

дозволяє вивчати молекулярні коливання, які відображають особливості будови, симетрії, електронного оточення та типів хімічних зв'язків у молекулі. Такий підхід робить метод придатним як для якісного, так і для кількісного аналізу широкого спектру сполук [17]. Однією з ключових переваг Раманівської спектроскопії є можливість досліджувати не лише коливальні, але й ротаційні енергетичні рівні, що відкриває можливості для глибшого розуміння структури та динаміки молекул.

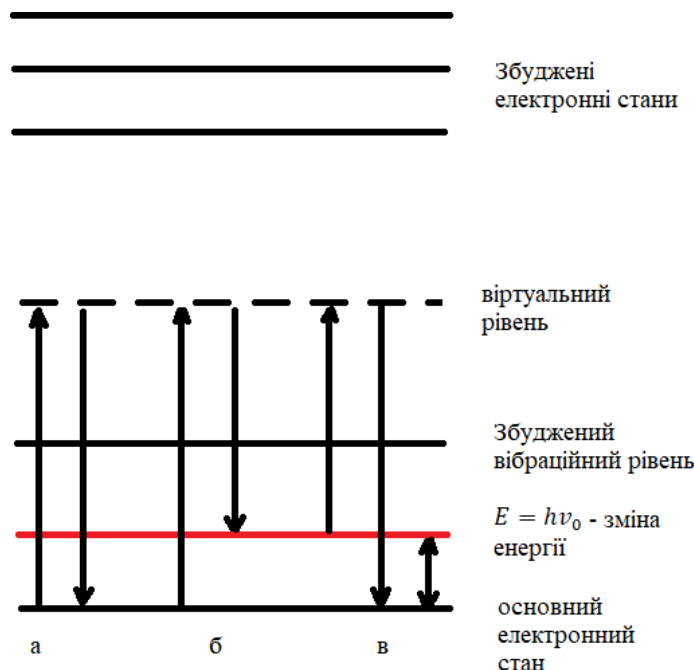


Рисунок 1.3. Основні типи розсіювання: а) Релеєвське (еластичне, коли енергія фотона не змінюється $E = E_0$), б) Стоксове Раманівське (не еластичне, при якому енергія зменшується на величину коливальної енергії $E = E_0 - E_v$), в) Анти-Стоксове Раманівське розсіювання (не еластичне, при якому енергія збільшується на величину коливальної енергії $E = E_0 + E_v$).

З метою пояснення основних принципів дії Раманівської спектроскопії варто відокремити три характерні сценарії взаємодії збуджуваного світла з речовиною. Перший із них – це енергетично нейтральна взаємодія, яка реалізується у формі пружного (еластичного) розсіяння. При цьому фотон збуджуючого світла взаємодіє з молекулою, але не відбувається жодного обміну енергією. Внаслідок цього частота вихідного випромінювання збігається з частотою первинного світлового потоку ($E = E_0$). Такий тип

взаємодії є прикладом класичного Релеєвського розсіяння. У другому сценарії, який стосується вже непружного розсіяння, фотон обмінюється енергією з молекулою внаслідок її внутрішніх коливань. Якщо під час цієї взаємодії молекула втрачає частину своєї коливальної енергії, а фотон її отримує, то спостерігається зростання енергії розсіяного випромінювання - його частота стає вищою порівняно з вихідною. Такий тип розсіяння називають анти-Стоксівським розсіянням у Раманівській спектроскопії а ($E = E_0 + E_v$). У випадку, коли фотон віддає частину своєї енергії молекулі, розсіяне випромінювання має меншу частоту, ніж початковий промінь ($E = E_0 - E_v$). Такий процес називають Стоксівським Раманівським розсіянням. Оскільки при нормальних умовах більша частина молекул перебуває в основному ($v = 0$) енергетичному рівні, тоді як населення першого збудженого рівня ($v=1$) за законом Максвелла–Больцмана значно менше, інтенсивність ліній Стоксівського розсіяння зазвичай перевищує інтенсивність анти-Стоксівських ліній.

У Раманівській спектроскопії зразок зазвичай опромінюється інтенсивним лазерним випромінюванням у видимому та ультрафіолетовому діапазоні. Для збудження можуть застосовуватися різні типи лазерів, і вибір конкретного джерела відіграє ключову роль у досягненні оптимального сигналу. Зокрема, часто використовують аргонний іонний лазер з довжинами хвиль 488,0 та 514,5 нм, криптоновий іонний лазер — 530,9 та 647,1 нм, а також гелій-неоновий лазер із хвилею 632,8 нм. Водночас застосування лазерів ближнього інфрачервоного діапазону (наприклад 1 064 нм) дозволяє значно зменшити флуоресцентну підкладку, що особливо важливо при дослідженні біомолекул та комплексних органічних систем [18].

Згідно з класичною електромагнітною теорією, коливання напруженості електричного поля падаючої хвилі можна описати як:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t),$$

де:

$E(t)$ — миттєва величина напруженості поля,

E_0 — амплітуда коливань поля,

ω — кутова частота лазерного випромінювання,

t — час.

Під дією цього поля атоми або молекули починають індукувати в собі дипольний момент, пропорційний напрузі $E(t)$. Якщо положення атомів одночасно зазнає вібраційних коливань із частотою ω_v , індукований дипольний момент теж коливатиметься з комбінацією частот $\omega \pm \omega_v$. Саме ці додаткові компоненти й дають у відбитому чи розсіяному світлі тонко зміщені спектральні лінії Стокса ($\omega - \omega_v$) та анти-Стокса ($\omega + \omega_v$) у Раманівському спектрі.

Для двоатомної молекули, під дією монохроматичного поля $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$, індукований дипольний момент μ_{ind} можна подати як

$$\mu_{\text{ind}}(t) = \alpha E(t) = \alpha E_0 \cos(\omega t),$$

де:

α — поляризованість (поляризованість) молекули,

E_0 — позначає амплітуду коливань електромагнітного поля,

ω — частота падаючого світла.

Якщо врахувати, що поляризованість α сама коливається внаслідок вібраційного руху атомів із частотою ω_v , то розклад

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_{Q=0} Q_0 \cos(\omega_v t)$$

дає в результаті суму тригонометричних членів із частотами ω , $\omega \pm \omega_v$, що й пояснює появу Стоксівського та анти-Стоксівського розсіяння в Раман - спектрі.

Якщо молекула вібрує з частотою ν , то зміщення ядер $Q(t)$ у часі можна наближено описати гармонічним законом:

$$Q(t) = Q_0 \cos(2\pi \nu_m t),$$

де:

Q_0 — визначає максимальне зміщення під час коливального руху — амплітуду вібрацій,

ν_m — механічна (вібраційна) частота молекули,

t — час.

Для невеликих амплітуд вібрацій поляризованість α можна лінійно розкласти за ядерним зміщенням Q :

$$\alpha(Q) \approx \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_{Q=0} Q,$$

де:

α_0 — поляризованість у положенні рівноваги (при $Q=0$),

$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_{Q=0}$ — похідна поляризованості за зміщенням у точці рівноваги.

Підставляючи $Q(t) = Q_0 \cos(2\pi\nu_m t)$, отримаємо:

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_{Q=0} Q_0 \cos(2\pi\nu_m t).$$

Цей вираз демонструє, що поляризованість молекули коливається з частотами ν_m та стала складова α_0 , що є основою для розкладу індукованого дипольного моменту на гармоніки, які породжують лінії Стоксівського та анти-Стоксівського розсіювання у Раман-спектрі.

Таким чином, після підстановки $\alpha(t)$ у рівняння електричного дипольного моменту маємо:

$$\mu_{ind}(t) = \alpha(t)E(t)$$

дає:

$$\mu_{ind}(t) = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_{Q=0} Q_0 \cos(2\pi\nu_m t) \right] E_0 \cos(\omega t)$$

Розкриємо добуток:

$$\mu_{ind}(t) = \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_{Q=0} Q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_m t) \cos(\omega t)$$

Використовуючи формулу добутку косинусів:

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A + B) + \cos(A - B)],$$

отримуємо:

$$\mu_{ind}(t) = \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_{Q=0} Q_0 E_0 [\cos((\omega + 2\pi\nu_m)t) + \cos((\omega -$$

$$2\pi\nu_m)t)].$$

Перший доданок відповідає класичному (еластичному) розсіянню на частоті ω , тоді як два інші - Стоксівському ($\omega + 2\pi\nu_m$) та анти-Стоксівському ($\omega - 2\pi\nu_m$) компонентам Раманівського розсіяння.

У класичній інтерпретації, перший член виразу для $\mu_{\text{ind}}(t)$ відповідає індукованому диполю, що коливається з тією ж частотою ν_0 й випромінює світло того ж кольору - це і є Релеєвське (еластичне) розсіяння. Другий член містить комбінації ($\omega \pm 2\pi\nu_m$), що породжують лінії анти-Стокс ($\nu_0 + \nu_m$) та Стокс ($\nu_0 - \nu_m$) Раманівського розсіяння.

У випадку, коли $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_{Q=0}$ дорівнює нулю, модифікація поляризованості в процесі вібрації відсутня, і відповідний другий член виразу анулюється. У такому випадку молекула не проявляє Раманівської активності, а все розсіяння світла відбувається за рахунок Релея. Таким чином, ключовою умовою Раманівської активності є ненульова похідна (зміна) поляризованості молекули під час її коливального руху.

1.1.3 Порівняння ІЧ та Раманівської спектроскопії

Хоча обидва методи – ІЧ та Раманівська спектроскопія – спрямовані на дослідження коливальних частот, вони істотно відрізняються за принципами та можливостями, маючи свої сильні сторони та певні обмеження. Далі розглянемо ці відмінності докладніше.

Правила відбору:

Правила відбору для ІЧ та Раманівської спектроскопії відрізняються механізмом взаємодії випромінювання з молекулою. В ІЧ-спектроскопії коливальна мода є активною тоді, коли під час коливання змінюється дипольний момент молекули ($\Delta\mu \neq 0$). Саме тому в ІЧ-спектрах найкраще проявляються полярні коливання, пов'язані зі зв'язками типу C–O, N–H, O–H тощо, які створюють помітний перерозподіл заряду.

Натомість у Раманівській спектроскопії активність моди визначається тим, чи відбувається зміна поляризованості молекули під час коливання ($\Delta\alpha$

$\neq 0$). Через це в Раманівських спектрах часто інтенсивнішими є неполярні або симетричні коливання, наприклад зв'язків C–C, C–S та подібних, які можуть бути слабкими або майже непомітними в ІЧ.

Також відрізняються й робочі діапазони: ІЧ-спектр зазвичай аналізуються у межах $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (область характерних вібраційних частот), тоді як Раманівська спектроскопія використовує збудження видимим або УФ-лазером, а інформацію отримують із зсуву частоти розсіяного світла відносно цієї лінії збудження.

Переваги та недоліки:

ІЧ-спектроскопія має кілька важливих переваг, головна з яких – прямий і зрозумілий зв'язок між положенням піків та наявністю функціональних груп у молекулі. Завдяки цьому ІЧ-спектри зручно використовувати для швидкої ідентифікації сполук та оцінки хімічного складу. Крім того, метод особливо чутливий для полярних груп, тому їхні смуги зазвичай добре виражені. Ще одна перевага – можливість відносно просто використовувати кількісний аналіз, оскільки інтенсивність поглинання часто корелює з концентрацією компонентів.

Водночас ІЧ-спектроскопія має і недоліки. По-перше, середовище або підкладка можуть давати власні сильні смуги, які перекривають корисний сигнал (типові приклади – вода та CO_2). По-друге, для якісного вимірювання нерідко потрібні тонкі або прозорі зразки, а також спеціальні матеріали для підготовки проб (наприклад, таблетки KBr або вікна NaCl), що не завжди зручно в реальних умовах.

Раманівська спектроскопія, у свою чергу, виграє там, де ІЧ має обмеження. Вона характеризується мінімальним фоном від води, тому добре підходить для аналізу водних розчинів і біологічних систем (де ІЧ часто «глушиться» водою). Також Раман -метод дозволяє виконувати вимірювання через прозорі контейнери – наприклад, через скло або кварц, що зручно для неруйнівного контролю. Додатковою перевагою є висока просторово-спектральна роздільна здатність, особливо в конфокальній мікро-Раман

конфігурації, коли можна досліджувати локальні ділянки зразка.

Проте, Раманівська спектроскопія має власні недоліки. Найпоширеніша проблема – флуоресцентний фон, який може бути настільки сильним, що повністю перекриває слабкий Раман-сигнал (особливо для органічних або забарвлених речовин). Крім того, метод часто вимагає дорогого обладнання – стабільних лазерів, високоякісної оптики та чутливих детекторів, що підвищує вартість експерименту.

Взаємодоповнюваність ІЧ та Раманівської спектроскопії:

Взаємодоповнюваність ІЧ та Раманівської спектроскопії полягає в тому, що ці методики «бачать» різні типи коливань і тому разом дають більш повну картину будови молекули. Поєднання ІЧ і Раман аналізу дозволяє, по-перше, перекрити сліпі зони: ті коливальні моди, які слабо проявляються або взагалі не реєструються в ІЧ (через відсутність зміни дипольного моменту), часто можуть бути добре виражені в Раман-спектрі завдяки зміні поляризованості, і навпаки.

По-друге, використання двох незалежних спектральних підходів підвищує достовірність ідентифікації речовин, оскільки збіг характерних смуг у двох спектрах значно зменшує ймовірність помилки та полегшує інтерпретацію складних сумішей або систем із перекриттям піків.

І нарешті, таке комбінування дає змогу одночасно вивчати як полярні, так і неполярні коливання – тобто отримати інформацію і про функціональні групи, а про «каркасні» симетричні моди. У результаті ІЧ та Раман методи забезпечують більш повний спектральний аналіз молекули та її взаємодій.

Таким чином, ІЧ- та Раманівська спектроскопії мають комплементарний характер: ІЧ стійка до флуоресценції та пряма в інтерпретації полярних груп, Раманівська спектроскопія зручна для водних і непрозорих середовищ та неполярних зв'язків. Комплексне використання інфрачервоної та Раманівської спектроскопії дозволяє відтворити максимально детальну картину будови молекул.

1.2. Поверхнево-підсилена спектроскопія (Surface-Enhanced Spectroscopy)

ІЧ та Раманівська спектроскопія є одними з найпоширеніших класичних оптичних методів ідентифікації молекул і аналізу їхньої структури. Проте в практичних задачах – особливо коли йдеться про надмалі кількості речовини, тонкі адсорбовані шари або розчини з дуже низькою концентрацією – їхня чутливість часто виявляється недостатньою: сигнал стає слабким, маскується шумом або взагалі не реєструється. Саме ця межа виявлення довгий час залишалася ключовим обмеженням «класичних» ІЧ та Раман підходів.

Щоб подолати цю проблему, дослідники розробили поверхнево-підсилену спектроскопію (Surface-Enhanced Spectroscopy - SES) – клас методів, у яких молекули розміщують поблизу спеціально підготовлених поверхонь (зазвичай наноструктурованих металів або гібридних підкладок), що багатократно підсилює локальне електромагнітне поле, або змінюють умови взаємодії молекула-поверхня. У результаті стає можливим реєструвати спектри навіть для надмалих концентрацій, де звичайні ІЧ та Раман методи вже не дають надійного аналітичного сигналу.

У межах Surface-Enhanced Spectroscopy зазвичай виділяють три основні методи: 1. SEIRA (*Surface-Enhanced Infrared Absorption*) ґрунтується на підсиленні ІЧ-поглинання поблизу наноструктурованих поверхонь і дає змогу «підняти» інтенсивність коливальних смуг навіть для тонких адсорбованих шарів; 2. SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*) забезпечує різке зростання інтенсивності Раман-розсіяння, аж до детекції надмалих кількостей, завдяки локалізованим плазмонним полям і «гарячим точкам»; 3. MEF (*Metal-Enhanced Fluorescence*), де металеві наноструктури підсилюють флуоресценцію флуорофорів і підвищують чутливість флуоресцентного аналізу, часто з одночасним покращенням відношенні сигнал/шум.

1.2.1 Поверхнево-підсилена Раманівська -спектроскопія (SERS)

У середині 1970-х років дослідники з Саутгемптонського університету,

Джеймс Макіллан, Мартін Флейшман та Патрік Гендра вперше зафіксували значне підсилення Раман-сигналу для молекул піридину, адсорбованих на шорсткій електрохімічно-підготовленій срібній поверхні [19]. У перших експериментах було виявлено, що інтенсивність Раман-розсіювання зростає більш ніж у 4000 разів, що суттєво перевершувало очікування й відкрило нові горизонти в аналітичній хімії.

Вже в 1977 році дві окремі наукові колективи приступили до систематичного вивчення явища SERS і дійшли висновку, що просте збільшення щільності молекул на поверхні не здатне пояснити спостережене підсилення сигналу в десятки та сотні разів. Кожна група запропонувала власну модель механізму підсилення: одну - на основі електромагнітного підсилення, розроблену Жанмером і Ван Дойне [20], іншу - на механізмі переносу заряду між молекулою та металом, яку висунули Альбрехт і Крейтон [21]. Ці дві моделі досі залишаються основою для пояснення SERS і активно досліджуються.

Подальші дослідження показали, що молекули, адсорбовані на шорстких металевих поверхнях або розташовані в їх безпосередній близькості, здатні значно підвищувати ефективність поглинання фотонів різної енергії, включно з інфрачервоним діапазоном. Це відкриття підкреслило універсальність поверхнево підсиленої спектроскопії для розширення можливостей аналізу молекулярних взаємодій. Початкові спостереження цього ефекту належать групі Хартштайна та співавторам [22]. Вони застосували тонкі (менш ніж 6 нм) срібні плівки, нанесені на кремнієвий ATR-кристал із порушенням повним внутрішнім відбиттям, для аналізу ароматичних карбонових кислот.

Підсилення сигналу в SERS пояснюється тим, що молекули опиняються в особливому електромагнітному середовищі біля поверхні наноструктур благородних металів, найчастіше срібла або золота. Основний внесок у зростання інтенсивності дає електромагнітний механізм. Наночастинки Au та Ag здатні підтримувати локалізований поверхневий

плазмонний резонанс (LSPR) – колективні коливання електронів, які виникають під дією лазерного випромінювання. У момент резонансу в приповерхневій області формується надзвичайно сильне локальне електричне поле. Якщо молекула знаходиться у цій зоні, її Раман-розсіяння різко підсилюється – зазвичай на рівні 10^6 - 10^8 разів, а в окремих випадках може бути ще більшим.

Додатково може проявлятися хімічний механізм підсилення, який пов'язаний із взаємодією адсорбованої молекули з металом на електронному рівні. У таких системах можливий частковий перенос заряду між молекулою та поверхнею, що змінює електронну структуру адсорбованого шару та ефективність розсіяння. Як правило, цей внесок менший – приблизно 10 - 10^3 разів, проте для деяких молекул він може суттєво впливати на інтенсивності смуг або навіть їхні положення.

Особливу роль у SERS відіграють так звані «гарячі точки» (hot spots) – області, де електромагнітне поле концентрується максимально. Найчастіше вони виникають у дуже малих нанозірках (порядку 1-2 нм) між близько розташованими частинками або на ділянках із гострою геометрією. Саме присутність таких зон зазвичай визначає надвисоку чутливість SERS, оскільки молекули, що випадково потрапляють у «гарячі точки» дають найбільший внесок у сигнал.

На практиці SERS реалізують кількома основними підходами. Один із найпростіших – використання колоїдних наночастинок срібла або золота в розчині. До такого колоїду додають аналізовану речовину, а для підвищення сигналу часто викликають контрольовану агрегацію частинок, щоб утворити додаткові «гарячі точки» між ними. Інший поширений варіант – застосування твердих наноструктурованих підкладок, наприклад металевих «острівців», наношлінів, нанопірамід або пористих металевих поверхонь. Їхня перевага полягає в більшій стабільності та кращій відтворюваності результатів порівняно з колоїдами.

Окремим напрямом є SERS-мітки (SERS-tags), які складаються з

наночастинки, досліджувальної молекули з сильним і характерним спектром та захисної оболонки (наприклад SiO_2 або полімерної). Такі системи широко застосовують у біоаналізі, зокрема в імуноаналізі або швидких тестах. Для більш делікатного аналізу поверхонь існує підхід, де металева наночастинка ізолюється тонкою інертною оболонкою яка зберігає підсилення, але мінімізує пряму хімічну взаємодію з поверхнею зразка. А якщо потрібна надвисока просторово-локальна інформація, використовують TERS-метод, у якому металічне вістря (як у AFM/STM) створює SERS-подібне підсилення з просторовою роздільністю аж до нанометрів.

У підсумку SERS поєднує головну перевагу Раманівської спектроскопії – високу хімічну специфічність (чіткий «спектральний відбиток» молекули) – з надзвичайно високою чутливістю. Завдяки цьому метод застосовують для виявлення надмалих концентрацій домішок і токсикантів, аналізу біомолекул (наприклад, основ ДНК, амінокислот, білків), детектування мікроорганізмів та вірусів, а також для дослідження поверхневих процесів у тонких плівках і каталізі.

1.2.2 Поверхнево-підсилене ІЧ-поглинання (SEIRA)

Нині інфрачервона спектроскопія, завдяки доступності та широкому впровадженню посідає дедалі вагомніше місце в аналізі матеріалів, оскільки дає змогу досліджувати коливальні стани атомів у великій різноманітності молекул і сполук [23], [24], [25], [26]. Втім, у середньому ІЧ-діапазоні ($\approx 4\text{--}25$ мкм) довжина хвилі на кілька порядків більша за характерні розміри молекул (близько 10 нм), тож ефективний переріз їхньої взаємодії зі світлом різко зменшується [27]. Невеликий ефективний переріз ІЧ-поглинання зумовлює низьку чутливість вимірювань і несприятливе співвідношення сигнал/шум (або сигнал/фон), що істотно обмежує застосування методів, орієнтованих на детектування хімічних маркерів, зокрема у контролі безпечності харчових продуктів та біосенсориці. Перспективним шляхом подолання цих обмежень є поверхнево-підсилене інфрачервоне поглинання (SEIRA), яке використовує плазмонні резонанси в ІЧ-діапазоні для локального підсилення оптичного

поглинання молекулами в «гарячих точках» поблизу наноструктурованих металевих поверхонь.

У літературі наведено данні про використання германієвих та цинк-селенідних кристалів в однопроменевій конфігурації Кречмана–Отто [28], що дозволило розширити застосування поверхнево підсиленої спектроскопії в інфрачервоній області. Ці дослідження започаткували розвиток поверхнево підсиленої ІЧ-спектроскопії, але на той час вони залишилися поза основною увагою, оскільки спектроскопісти зосередилися на вивченні SERS, що теоретично забезпечував підсилення до 10^6 разів. Лише наприкінці XX століття інтерес до підсиленого ІЧ-поглинання відновився, значною мірою через зростаючі потреби в аналізі біологічних зразків. У 1991 році японські вчені Осава та Ікеда оформили термін «SEIRA» для позначення цього явища та зробили значний внесок у його розвиток [29]. Незабаром подібне підсилення ІЧ-поглинання було продемонстровано як у конфігурації пропускання [30], так і в режимі зовнішнього відбиття [31]. Пізніше з'ясувалося, що один і той самий зразок можна підготувати для одночасного отримання SERS- та SEIRA-спектрів [32], що підтвердило експериментально єдність механізмів підсилення в обох методах і підкреслило важливість поверхневого потенціалу як спільної основи для FTIR та Раманівської спектроскопії.

Підсилення сигналу в SEIRA пов'язане з тим, що молекули, які знаходяться поруч із плазмонними наноструктурами (найчастіше Au або Ag), починають поглинати інфрачервоне випромінювання значно ефективніше, ніж у звичайних умовах. Якщо коротко, то SEIRA можна уявляти як “ІЧ-спектроскопію на підсилювачі”, де роль підсилювача виконує металевий нанорельєф, що концентрує поле саме там, де сидять молекули.

Головний внесок у зростання інтенсивності дає електромагнітний механізм. Плазмонні наночастинки, “острівцеві” плівки або наноантени поведуться як ІЧ-наноантени: під дією ІЧ-випромінювання вони формують у приповерхневій зоні дуже сильне локальне електричне поле. У нормальному

ІЧ-експерименті молекула взаємодіє з відносно слабким полем хвилі, а в SEIRA вона опиняється в області “підсиленого” ближнього поля. Через це її коливальні переходи (особливо смуги функціональних груп) проявляються набагато інтенсивніше. При цьому підсилення є максимально сильним саме на дуже малій відстані від металу: ефект швидко спадає з віддаленням, тому SEIRA особливо добре підходить для моношарів, тонких плівок і адсорбованих молекул.

Додатково може проявлятися хімічний внесок, але зазвичай він менш домінуючий. Він пов’язаний із тим, що адсорбція на металі може злегка змінювати електронну структуру молекул, їхню орієнтацію на поверхні та інтенсивності окремих смуг. Іноді це призводить не лише до підсилення, а й до невеликих зсувів частот або зміни співвідношення інтенсивності, що дає додаткову інформацію про взаємодію “молекула–поверхня”.

Класичний опис електромагнітного механізму SEIRA, поданий у працях Осава, Атаки та Ікеди [29], [33], зводиться до такого. Металеві наночастинки, розмір яких істотно менший за довжину хвилі збуджуючого випромінювання, у зовнішньому полі набувають індукованої поляризації через збудження локалізованого плазмонного резонансу. Унаслідок цього в частинці формується індукований диполь, що генерує поблизу неї підсилене локальне електромагнітне поле, інтенсивніше за падаюче. Коливальні моди молекул, адсорбованих на поверхні таких наночастинок, збуджуються саме цим підсиленим полем та полем падаючої хвилі. Оскільки дипольні коливання молекули, у свою чергу, індукує поля в металічній частинці, її поляризація виявляється модульованою на частоті молекулярних коливань. Наслідком цього є значне підсилення відгуку в околі власних коливальних частот молекули й мінімального ефекту поза ними (див. рис. 1.4).

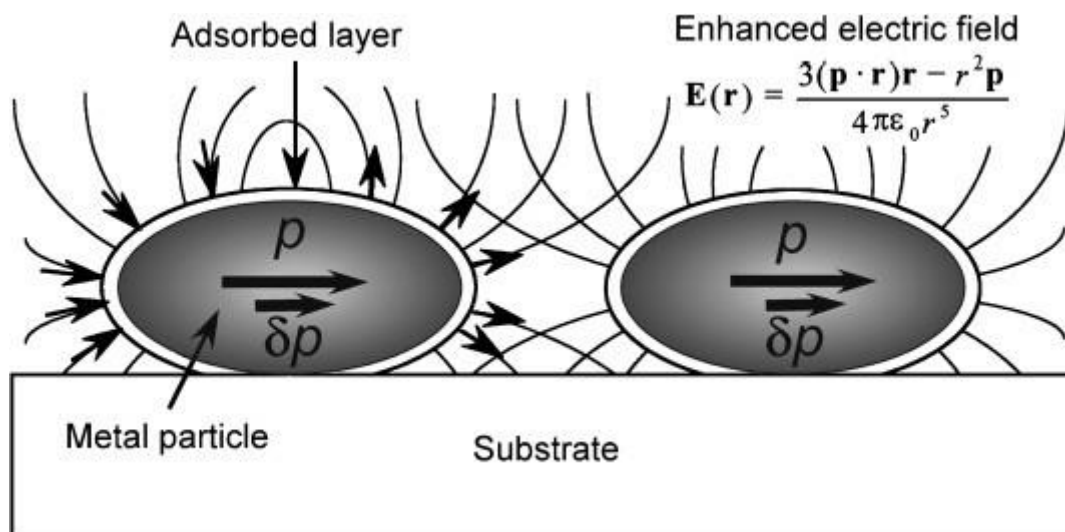


Рисунок 1.4. Ілюстрація електромагнітного механізму SEIRA на острівній металевій плівці [34].

Ця схема також природно пояснює просторову обмеженість SEIRA-підсилення. Локальне поле, зумовлене індукованим у металевій наночастинці точковим диполем p , спадає як $1/r^3$ (де r — відстань від поверхні зразка). Оскільки й взаємодія між адсорбованою молекулою та металевою частинкою масштабується подібно ($\sim 1/r^3$), загальний ефект підсилення виявляється пропорційним $\sim 1/r^6$. Тобто підсилення має виразно короткодіючий характер і істотно проявляється переважно для молекул, безпосередньо закріплених на поверхні. Звідси впливає критична роль контрольованої хімічної модифікації підсилювальних підкладок [34].

Теоретичне пояснення ефекту ґрунтується на підсиленні зовнішнього електричного поля, яке виникає внаслідок збудження локалізованих (поверхневих) плазмонних коливань. Це спостерігається на ділянках з великою кривизною шорсткої поверхні або на металевих наночастинках. Як зазначено в [35], електричне поле в певній точці простору r описується рівнянням:

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

де:

ω - частота,

t — час виміру.

Член $E_1(r, \omega)$ відображає внесок від локального збудження плазмонів. Підсилене електричне поле може бути виражене через коефіцієнт підсилення:

$$E_\alpha(r, \omega) = g_\alpha(r, \omega)E_0(\omega),$$

де:

$g_\alpha(r, \omega)$ — функція, що описує ступінь підсилення в точці r .

Матричні елементи дипольного моменту для переходу між квантовими станами i (з енергією ε_i) та f адсорбованої молекули нуклеїнової кислоти мають вигляд:

$$\langle f|d(r)|i\rangle = h_\alpha(r)\langle f|d_0|i\rangle$$

де:

$\langle f|d_0|i\rangle$ — відповідний матричний елемент дипольного моменту для ізолюваної молекули.

У межах класичного наближення, матричні елементи оператора взаємодії молекули з електричним полем можна записати як:

$$\langle f|H(r, \omega)|i\rangle = -\langle f|d(r)|i\rangle \cdot E_\alpha(r, \omega) = -h_\alpha(r)g_\gamma(r, \omega)\langle f|d_0|i\rangle \cdot E_0(\omega),$$

Підставляючи це у формулу для швидкості переходу $i \rightarrow f$:

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

і помноживши на енергію фотона $\hbar\omega$, а також поділивши на потік енергії падаючого світла $cE_0^2/8\pi$, маємо вираз для ефективного перерізу поглинання світла молекулою, адсорбованою на поверхні:

$$\sigma_0(r, \omega) = \frac{8\pi^2\omega}{cE_0^2} |\langle f|H(r, \omega)|i\rangle|^2 = \sigma_0|\tilde{g}(r, \omega)|^2|h_\alpha(r)|^2,$$

де:

σ_0 — значення перерізу поглинання у відсутності металу (тобто при $E_1=0$, $h_\alpha=1$, $g_\alpha=1$).

Праву частину рівняння доцільно інтерпретувати як оцінку порядку величини ефективного перерізу поглинання.

У правій частині виразу подано оцінку порядку величини поперечного перерізу поглинання, яка відображає його залежність від тензорно-усереднених коефіцієнтів підсилення: g для електричного поля та h для перехідного дипольного моменту в околі поверхні металу. Зазвичай, внесок коефіцієнта h є другорядним, оскільки в більшості експериментів дипольні моменти переходу молекул, адсорбованих на поверхні, не зазнають суттєвих змін [36].

Як і в SERS, у SEIRA величезну роль відіграють локальні області з максимально сильним полем — умовні “гарячі точки”. Вони виникають у нанощілинах, на гострих елементах наноструктур або в місцях, де геометрія сприяє максимальній концентрації локального поля. Саме тому керована нанофабрикація (антени, щілини, решітки) часто дає більш передбачуваний і відтворюваний результат, ніж випадкові нерівності на металі.

На практиці SEIRA реалізують кількома основними підходами. Класичний варіант — це острівцеві металеві плівки (тонкі шари Au або Ag, які утворюють нанорельєф), нанесені на ІЧ-прозорі підкладки. Така система проста у виготовленні й дає помітне підсилення поглинання для молекул, адсорбованих на поверхні. Більш сучасний і “інженерний” підхід — використання плазмонних наноантен і метаповерхонь, де форму і розміри структури підбирають так, щоб її резонанс припадав на потрібну область коливань (наприклад, на смуги C=O, амідні смуги білків тощо). Це дає сильніший контроль над підсиленням і дозволяє робити сенсори під конкретні молекулярні мішені.

Дуже популярним форматом є ATR-SEIRA (в геометрії внутрішнього повного відбиття), коли молекули аналізують у тонкому приповерхневому шарі, а металеві наноструктури підсилюють взаємодію саме в області проникнення локального поля. Цей підхід зручний для рідинних середовищ і біологічних систем. Також застосовують схеми відбивання (reflection) для тонких плівок і поверхневих шарів, зокрема коли важливо досліджувати адсорбцію або поверхневі реакції *in situ*.

У підсумку SEIRA поєднує головну перевагу ІЧ-спектроскопії — чіткий зв'язок смуг із функціональними групами — із високою поверхневою чутливістю та підсиленням сигналу. Це робить метод дуже корисним для дослідження молекулярних моношарів, білків і мембран, адсорбції на поверхнях, каталізу та тонких органічних плівок, а також для створення ІЧ-сенсорів, які здатні “бачити” дуже малі кількості речовини саме на поверхні або біля неї.

1.3. Механізми підсилення оптичних переходів біоорганічних молекул адсорбованих на благородних наноструктурах

1.3.1 Основні механізми підсилення оптичних переходів

Механізми підсилення оптичних переходів ґрунтуються на тому, що взаємодія світла з плазмонними або гібридними наноструктурами здатна різко збільшувати інтенсивність поглинання чи розсіяння, формуючи високочутливі спектральні платформи. У рамках цього розділу розглядаються основні фізичні принципи, які лежать в основі ефектів SERS та SEIRA, а також фактори, що визначають величину підсилення, відтворюваність сигналу і практичні можливості застосування цих методів у хімії, біології та матеріалознавстві.

Виділяють два основних механізми:

1. Електромагнітний механізм підсилення

Електромагнітний механізм вважається основним у більшості випадків. Він пов'язаний з виникненням локалізованих поверхневих плазмонних резонансів (LSPR) — колективних коливань вільних електронів на межі метал/діелектрик, які індукуються падаючим електромагнітним полем. Коли частота світла співпадає з резонансною частотою LSPR, відбувається надзвичайне підсилення локального електричного поля в безпосередній близькості до металевої наночастинки, що веде до підсилення оптичної відповіді адсорбованих молекул.

2. Хімічний механізм підсилення

Хімічне або резонансно-хімічне підсилення пов'язане з взаємодією молекули з поверхнею металу — зокрема, зі зміною електронної структури, перенесенням заряду або утворенням проміжних комплексів. Цей механізм зазвичай дає менший внесок (~ 10 – 100 разів підсилення), але відіграє важливу роль у випадках, коли електромагнітне підсилення недостатнє або орієнтація молекул на поверхні сприяє ефективній хемосорбції.

Взаємодія молекули аналіта з поверхнею субстрату може спричинити зсув або розщеплення її електронних рівнів, а також появу нових енергетичних станів. Це, в свою чергу, сприяє додатковому підсиленню спектрального сигналу, яке прийнято називати хімічним механізмом. Такий ефект реалізується через два основні механізми. Перший механізм хімічного підсилення — це нерезонансна взаємодія, яка виникає тоді, коли енергетичні рівні молекули розташовані далеко від рівня Фермі металевої поверхні. У такому випадку утворення нових електронних станів не відбувається, проте можлива модифікація електронної щільності та геометричної конфігурації молекули. Це, у свою чергу, впливає на частоти Раманівських зсувів і змінює інтенсивність відповідних коливальних мод. Другий механізм полягає у резонансному хімічному підсиленні, зумовленому переносом заряду. Коли молекула аналіта знаходиться в безпосередній близькості до металевої поверхні, між нею та субстратом встановлюється електронна взаємодія. Це сприяє переносу заряду між молекулою та металом, у результаті чого формуються проміжні резонансні стани, що значно підсилюють інтенсивність Раманівського розсіяння [37]. Ще одним можливим чинником хімічного підсилення є так званий «тимчасовий» перенос заряду — короткочасний обмін електронами між молекулою та металом [38]. Серед матеріалів здатних проявляти такий механізм, широко обговорюються вуглецеві наноматеріали [39], [40], [41].

1.3.2. Особливості проявів механізмів підсилення у SEIRA та SERS ефектах

У випадку SERS, електромагнітне підсилення масштабується як $\propto |E|^4$, де $|E|$ — величина електричного поля, локалізованого поблизу наночастинки. Це дозволяє досягати коефіцієнтів підсилення до 10^6 – 10^8 , а іноді й вище, аж до рівня окремих молекул. У SEIRA аналогічний ефект виникає в середньо-інфрачервоній області спектра. Хоча тут підсилення не таке виразне (зазвичай 10 – 10^3), проте воно є достатнім для виявлення слідів біомолекул [42], [43].

Підвищення інтенсивності спектрального сигналу в SERS обумовлене виникненням електромагнітного підсилення, яке зумовлене резонансними коливаннями вільних електронів у металевих наночастинках — явищем, що відоме як локалізований поверхневий плазмонний резонанс (LSPR) (рис. 1.5) [44]. У результаті цього резонансу формується інтенсивне локальне електричне поле поблизу поверхні наночастинки, яке значно впливає на молекули, адсорбовані в безпосередній близькості. Незважаючи на те, що зростання локального поля може бути помірним, інтенсивність комбінаційного розсіяння зростає пропорційно четвертому степеню цього поля, що забезпечує суттєве підсилення спектру. Водночас, ефект має високий ступінь локалізації - ефективність SERS значно зменшується зі збільшенням відстані між молекулою-аналітом та металевою наночастинкою, що зумовлює крайню чутливість методу до поверхневих ефектів [45].

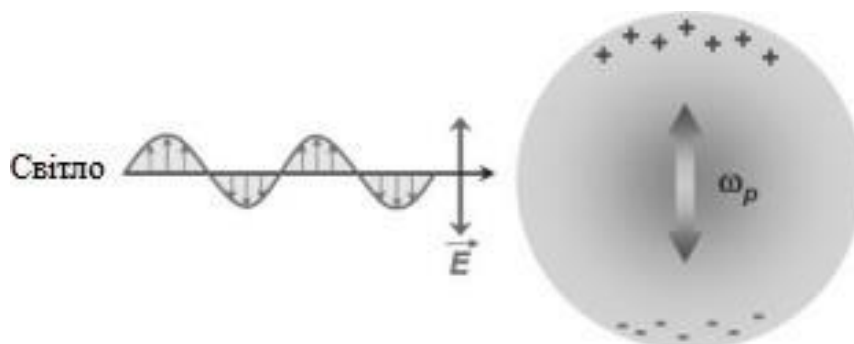


Рисунок 1.5. Схема ілюструє явище плазмонного резонансу у металевій наносфері, за якого електромагнітне випромінювання збуджує колективні

когерентні коливання вільних електронів на характерній плазмонній частоті (ω_p).

Раніше значення підсилення до 10^{12} здебільшого розраховувалися в теоретичних моделях або в експериментах з ретельно підібраними молекулами-мішенями. Однак, останні дослідження показали, що в реальних умовах фактичний коефіцієнт підсилення для детектування окремих молекул може бути значно меншим - від чотирьох до семи порядків через вплив різних експериментальних та матеріалознавчих факторів [46]. Незважаючи на те, що факт хімічного підсилення у науковому середовищі визнають, точні значення цього внеску досі залишаються предметом дискусій. У класичних дослідженнях хімічне підсилення оцінюють у межах 10–100 разів, тоді як сучасні експериментальні дані й теоретичні розрахунки свідчать про можливість значень у діапазоні 10^5 – 10^7 , що робить його порівнянним за масштабом із електромагнітним механізмом підсилення [47], [48], [49].

Обидва механізми можуть діяти одночасно. У випадку правильно підібраної морфології наночастинок (наприклад, нанозірок, кубів, черепашок), що поєднують сильний LSPR та здатність до хемосорбції, підсилення може бути синергічним, водночас, електромагнітний внесок здатен забезпечити надзвичайно високе підсилення (до 10^{12}), тоді як хімічний механізм, як правило, варіюється у діапазоні 10-100 [50]. У гібридних системах на основі Fe_3O_4 -М підсилення SERS та SEIRA сигналів часто пов'язане з взаємодією магнітного ядра, металевої оболонки та молекули, що дозволяє регулювати як поле, так і хімічне середовище.

Попри численні фактори, що визначають величину SEIRA та SERS-підсилення, вирішальним чинником залишаються параметри металевих наноструктур, які забезпечують утворення локалізованих «гарячих точок» із максимальною інтенсивністю електричного поля. Далі розглянемо основні методи їх отримання, а також значення розміру, форми, хімічного складу й просторової конфігурації для досягнення високої ефективності SEIRA та SERS.

1.3.3. Кореляція між розміром наночастинок і величиною підсилення в SEIRA та SERS ефектах

Характер плазмонного резонансу та інтенсивність локального електромагнітного поля, що лежать в основі SEIRA та SERS, істотно визначаються розміром наночастинок, їх структурою, просторовим розподілом, морфологією, поверхневими властивостями, характеристикою оточуючого середовища, формою та складом. Для ефективного формування локалізованих «гарячих точок», розміри плазмонних структур мають бути суттєво меншими за довжину хвилі збуджуючого випромінювання. Внаслідок цього SERS-активні платформи проектують у субдомени приблизно 5–100 нм, причому оптимальне підсилення зазвичай спостерігають на наночастинках діаметром близько 20–70 нм (проте точне положення максимуму залежить від середовища, їхньої форми, довжини хвилі лазера та складу) [51], [52]. Крім того, розмір наночастинок не повинен бути меншим за ~5 нм, адже в цій межі на електромагнітне розсіяння на поверхні починає суттєво впливати на квантові та граничні ефекти. Це призводить до зниження електропровідності та зменшення поляризованості частинок, а отже - до ослаблення плазмонного резонансу і погіршення SERS-підсилення.

Резонансні частоти локалізованих плазмонів у наночастинках змінюються зі зміною їхнього розміру та властивостей оточення. Для золота та срібла існує велика кількість експериментальних даних, які демонструють кореляцію між діаметром наночастинки та її частотою плазмонного коливання [53], [54], [55]. У дослідженні [51] продемонстровано чітку кореляцію між розміром частинок і їхніми плазмонними властивостями, а також виявлено існування критичного діаметра наночастинок у розчині, при перевищенні якого міжчастинкова взаємодія починає домінувати в механізмі SEIRA та SERS. Зокрема, при використанні гелій-неонового лазера автори показали, що оптимальні золоті наночастинки для збудження SERS-ефектів мають розмір близько 40–90 нм, а їхній максимум поглинання

розташовується в діапазоні 540–560 нм (рис. 1.6).

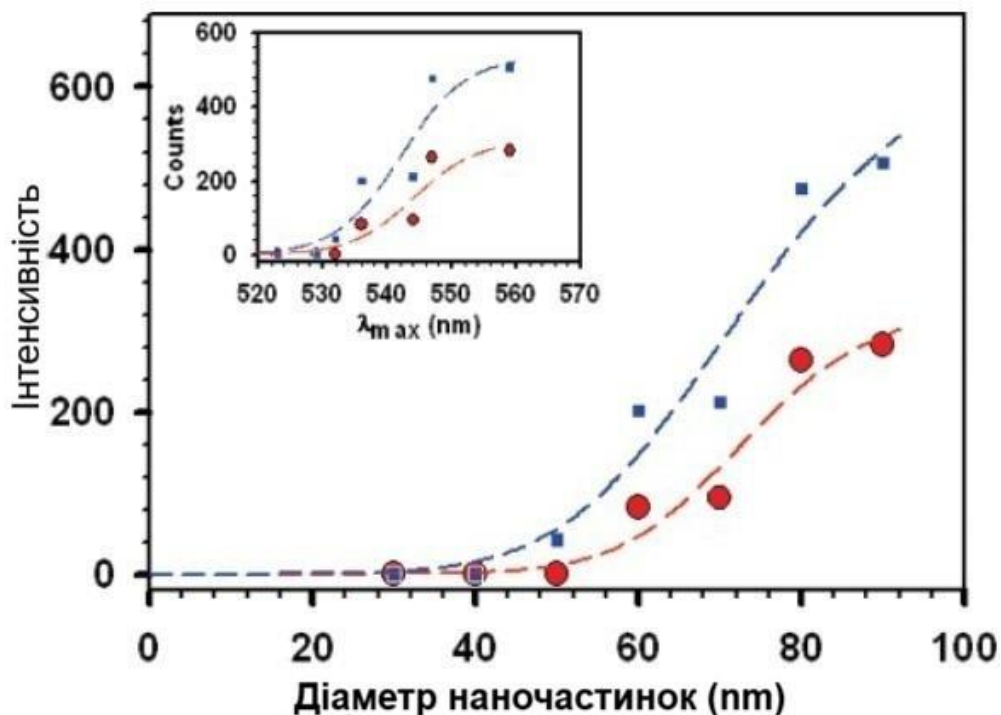


Рисунок 1.6. Залежності інтенсивності SERS для смуг $\nu(\text{C}-\text{C})$ при 1078 см^{-1} (відмічені кружечками) та 1594 см^{-1} (відмічені квадратами) від діаметра наночастинок та від довжини хвилі λ_{max} , при якій спостерігається максимальне поглинання (вставка). Інтенсивність наведена в одиницях фотонів за секунду [51].

Аналогічні висновки були отримані лише в дослідженні срібних наночастинок [56]. Дослідники розглянули не лише вплив діаметру частинок, але й вплив їх концентрації. Було підтверджено, що SEIRA та SERS - підсилення залежить від розміру наночастинок нелінійно. Максимальну ефективність продемонстрували срібні частинки діаметром приблизно 65 нм, розташовані щільніше на підкладці (див.рис.1.7).

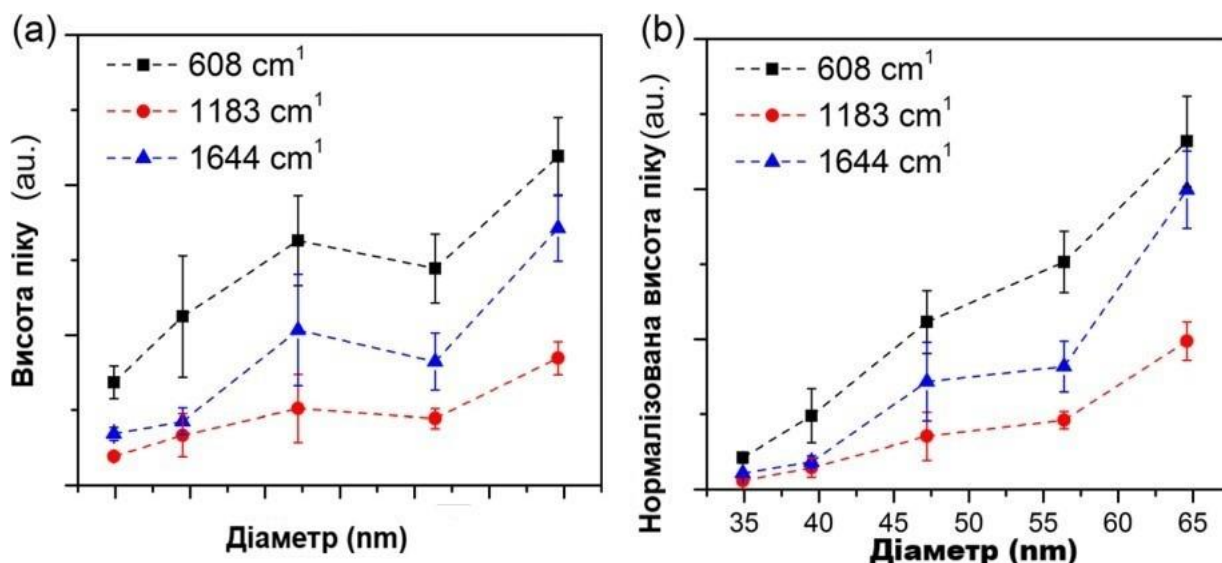


Рисунок 1.7. Зміна інтенсивності вибраних Раманівських смуг (молекула R6G, збудження He–Ne лазером) залежно від діаметра наночастинок: (а) без урахування додаткових факторів та (б) з нормалізацією на щільність покриття підкладки NP. Висота кожного піка обчислена як середнє з трьох вимірювань у різних точках субстрату, а похибки відображені стандартним відхиленням. [56].

Якщо узагальнити дані з цього розділу, то можна зіставити таку залежність впливу розміру на інтенсивність плазмонних коливань:

- **5–20 нм:** утворюють сильні локальні поля, але за умови нерегулярної агрегації можуть «пригасати» взаємне підсилення
- **20–50 нм:** оптимальний діапазон для Ag та Au у SEIRA та SERS, дає інтенсивні «гарячі точки» у міжчастинкових зазорах
- **> 50 нм:** LSPR-резонанс зсувається у довші хвилі, знижується чутливість у видимому діапазоні

1.3.4. Залежність коефіцієнту підсилення в SEIRA/SERS від форми та морфології наночастинок

Крім зазначених, ще одним критичним параметром, що визначає ефективність SEIRA та SERS, є морфологія поверхні та форми наночастинок. Так, у дослідженні [57] було проведено порівняння SERS-активності срібних наносфер, трикутних та гексагональних наноплатівок, а також

квазісферичних наночастинок з метою визначення впливу форми на величину підсилення сигналу. Дослідники прийшли до висновку, що трикутні наночастинки забезпечують найвище SERS-підсилення. Суб'єктивно нижча ефективність спостерігалась для сфер із дефектами, потім - для гексагональних пластин, а найменше підсилення давали ідеальні сферичні наночастинки. Наведені результати показують, що заміна традиційних сфер на трикутні форми може збільшити інтенсивність як для ІЧ, так і Раман-сигналу для певних коливальних мод тестової молекули метиленового синього до восьми разів. У дослідженні [58] було порівняно SERS-ефект на різних формах золотих наночастинок - сфер, дротів, стрижнів та трикутних призм. Найвищий коефіцієнт підсилення знову виявили для нанопризми, а найнижчий - для сферичних частинок. Нанострижні та нанодроти показали проміжні значення підсилення, причому стрижні мали трохи вищу ефективність, ніж дроти. Отже, можна стверджувати, що гостровершинна форма істотно підвищує придатність наночастинок певного типу для SERS-застосувань. Це узгоджується й із простим теоретичним міркуванням: перехід від сферичної геометрії до анізотропних (витягнутих) структур спричиняє розщеплення плазмонного резонансу на два режими - поздовжній (зниженої частоти) та поперечний (підвищеної частоти). Для нанопризми, завдяки їхній анізотропній геометрії, характерні чотири плазмонні моди: дипольна та квадрупольна в площині частинки, а також відповідні позаплощинні коливання. Крім того, у наночастинок з вираженими кутами й ребрами, зокрема нанопризми і нанокуби, спостерігається додаткове підсилення сигналу, зумовлене так званим оптичним «антенним ефектом» [59], [60]. У сферичних наночастинок можливості тонкого налаштування плазмонних резонансів здебільшого зводяться до варіювання їхнього діаметра. Натомість запровадження анізотропії форми відкриває значно ширший і гнучкіший інструментарій керування оптичними властивостями. Зокрема, змінюючи співвідношення осей частинок, можна зсунути резонанс від видимого діапазону аж до

середнього інфрачервоного [61]. Відповідно, у гібридних композитах підвищення SEIRA та SERS ефективності часто досягають через морфологічну інженерію: цілеспрямовано формують анізотропні частинки з оптимізованими плазмонними характеристиками та внутрішніми електромагнітними «гарячими точками».

Нижче наведено короткий огляд типових форм наночастинок (Au, Ag, Pt), що застосовуються у SERS та SEIRA-спектроскопії, із ключовими перевагами та особливостями:

1. Анізотропні морфології

Анізотропні морфології (трикутні нанопластики/нанопризми, нанокуби, нанострижні) - забезпечують ще вищі локальні поля завдяки мультипольним модам «у площині/поза площиною» та концентрації поля на ребрах. Для Ag-систем систематично фіксується, що платівки /призми і кубічні частинки дають сильніший SERS, ніж сфери, за однакового хімічного складу та умов збудження [62], [63]. Сучасні порівняльні роботи зі «стандартними» барвниками (наприклад, метиленовим синім) додатково показують, що ефективність зростає зі зменшенням радіуса кривизни на краях та зі збільшенням площі гарячих точок, а оптимум визначається компромісом між модовою структурою і оптичними втратами [57].

Анізотропні наноструктури подовженої форми, зокрема нанострижні (наноциліндри), характеризуються тим, що одна з лінійних розмірностей істотно перевищує дві інші. У таких об'єктів реєструють дві типові плазмонні моди: поздовжню, що поширюється вздовж довгої осі наночастинки, та поперечну, яка спрямована перпендикулярно до цієї осі [64]. Поздовжня та поперечна плазмонні моди відрізняються як інтенсивністю, так і чутливістю до аспектного відношення. Тому, варіюючи співвідношення довжини до діаметра наноциліндрів, можна цілеспрямовано зміщувати позиції плазмонного резонансу в межах видимого та ультрафіолетового спектральних діапазонів [65]. Чисельні моделювання та експериментальні спостереження узгоджено свідчать, що в навколо

наностовпчиків формується локально підсилене електромагнітне поле, зумовлене збудженням плазмонних мод [66], [67].

2. Сферичні наночастинки

Сферичні Au/Ag-наночастинки залишаються базовим матеріалом завдяки простому керуванню LSPR: зі зростанням діаметра резонанс зсувається до довших хвиль і може бути погоджений із довжиною хвилі лазера (видимий/ближній ІЧ діапазон) та показником заломлення матриці. При цьому домінуючий внесок у підсилення йде від нанометрових зазорів між частинками (hot-spots) у димерних/кластерних конфігураціях: саме там електромагнітне поле «стискається» на порядки, що й визначає більшу частину SERS-сигналу. І чисельні розрахунки, і модельні системи для срібних димерів показали різке зростання поля при зменшенні зазору до одиниць нанометрів [63], [68], [47].

3. Нанозірки

Нанозірки (Au/Ag) — окрема, надзвичайно чутлива, найефективніша та найбільш обговорювана сьогодні підсилююча платформа: розгалужені «шипи» з високим аспектним відношенням створюють ансамблі нанометричних «антен», що працюють як набір кінчиків із максимальним підсиленням поля. Зазначені структури являють собою зіркоподібні наночастинки, які складаються з центрального ядра сферичної форми та чисельних гострих радіальних виступів. Вони набули значного інтересу в сучасних дослідженнях завдяки своїм особливим характеристикам: відносній простоті масштабованого синтезу, великій питомій поверхні, що підвищує ефективність адсорбції молекул-мішеней, і насамперед — унікальними плазмонними та оптичними властивостями [69], [70], [71]. Експерименти на одиничних нанозірках показали загальні фактори підсилення до $\sim 10^7$ без потреби у великих агрегатах [72], а керована зміна геометрії дозволяє узгоджувати LSPR із лазерним збудженням і мінімізувати флуоресценцію [73], [74].

Подібно до нанострижнів, плазмонний відгук нанозірок можна тонко

налаштовувати, змінюючи аспектне відношення та ступінь загострення шипів. Показано, що такі морфологічні параметри, як кут нахилу виступів і радіус заокруглення їхніх вершин, істотно впливають на енергію поверхневого плазмонного резонансу системи. Також, слід зауважити, що роль геометричних деталей у формуванні підсилювального ефекту протягом певного часу залишалася предметом наукових дискусій. У більш ранньому дослідженні [75], де аналізували залежність SERS-активності від габаритів нанозірок, найкращі результати зафіксовано для частинок діаметром близько 50–60 нм; водночас зміна розміру в межах 45–116 нм не призводила до істотних відхилень коефіцієнта підсилення. Натомість, у новіших роботах [76] показано, що цілеспрямована модифікація геометрії — зокрема довжини та загостреності «шипів» — здатна суттєво впливати на інтенсивність SERS-сигналу. Попри дискусії щодо прямої залежності морфології Au NPs та підсилювальною активністю, поєднання сильного локального поля та широких можливостей спектрального налаштування їхнього плазмонного резонансу робить такі структури надзвичайно перспективними для подальших досліджень.

4. Архітектури «ядро-оболонка»

Архітектури «ядро-оболонка» та пористі структури наноцілини надають додаткові важелі налаштування — від ближнього УФ до середнього ІЧ, що важливо для SEIRA. Ще наприкінці 1990-х продемонстровано, що золото-силікатні наноконплекси дозволяють варіювати максимум оптичного поглинання в діапазоні від 0,8 до 2,2 мкм [77]. Для SEIRA критичну роль відіграють «резонансні» наноантени та метаповерхні: використання коливаних ґратки/антени, узгоджених з молекулярними модами, дає «гігантське» підсилення ІЧ-смуг; докладний огляд і оптимізаційні стратегії наведені у [78], а експериментальні реалізації з нанодисками/нанопівкільцями наведено у [79] і [80].

5. Наноконплекси з платиною

Чиста Pt має слабкіший видимий LSPR і зазвичай забезпечує менший

електро-магнітний внесок у загальне підсилення, зате пропонує багату поверхневу хімію (каталіз, координаційні центри) для «хімічного підсилення». Відомий підхід SHINERS (Au@SiO_2 «ізольовані» наночастинки) переносить сильне локальне поле золота на каталізатори (Pt, Pd, сталі), зберігаючи їхню нативну поверхню. Першу демонстрацію методу наведено у Nature 2010 [81], а подальші роботи показали *in situ* спектроскопію поверхневих проміжних видів та структурну чутливість на Pt(111)/Pt(100) [82], [83]. Для поєднання сильного електро-магнітного поля з Pt-каталітичними центрами ефективними є біметалічні гібриди Au@Pt : вони дають SERS-зчитування реакцій на активній поверхні Pt у режимі реального часу [84], [85].

1.4. Магніто-плазмонні гібриди $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-M}$ (Au, Ag, Pt)

Магнітно-плазмонні гібридні наноструктури на основі магнетиту Fe_3O_4 , модифікованого благородними металами Au, Ag та Pt є перспективним класом функціональних матеріалів, що поєднує магнітну керованість і оптичну (плазмонну) активність в єдиній структурі. Завдяки наявності феромагнітного ядра такі наночастинки можуть легко концентруватися та позиціонуватися зовнішнім магнітним полем, тоді як металева компонента забезпечує формування локалізованого поверхневого плазмонного резонансу та інтенсивних локальних електромагнітних полів, необхідних для підсилення сигналів у методиках SEIRA та SERS.

1.4.1 Структура, синтез, фізико-хімічні властивості гібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-M}$

Гібридні наноструктури на основі Fe_3O_4 та благородних металів (Pt, Ag, Au) представляють собою композитні системи ядро-оболонка (core-shell) або наногетероструктури, де магнетитова частина виконує роль магнітного ядра, а металева складова — оптично активної оболонки або наноструктурованої поверхні, де виникають локалізовані плазмонні коливання [86].

Типовими гібридними наноструктурами є:

- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ — сферичні структури типу ядро-оболонка;

- Fe_3O_4 –М наногібриди з нерівномірним розподілом металевих кластерів;
- дискретні гібриди, де металеві наночастинки іммобілізовані на поверхні Fe_3O_4 шляхом функціоналізації.

Наявність металічної фази забезпечує локалізовані поверхневі плазмонні резонанси (LSPR), тоді як ядро з Fe_3O_4 дозволяє магнітне позиціонування та маніпулювання в сенсорних або аналітичних системах [87].

Синтез наногібридів Fe_3O_4 –М зазвичай проводиться в два етапи [88]:

Отримання наночастинок Fe_3O_4 :

- Співосадження $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ у лужному середовищі (co-precipitation);
- Термічний розклад органометалічних прекурсорів (thermal decomposition);
- Гідротермальний або мікрохвильовий синтез для контролю розміру.

Осадження металевої фази (Pt, Ag, Au):

- Хімічне відновлення (наприклад, цитратом натрію, гідразином, боргідридом натрію);
- Фотохімічне або термохімічне відновлення на поверхні Fe_3O_4
- Функціоналізація полімерними або тіоловими сполуками для іммобілізації металів [89].

Контроль за умовами синтезу дозволяє отримувати частинки з розміром від 5 до 100 нм, з монодисперсним розподілом та стабільністю в колоїдних розчинах.

Гібридні наночастинки демонструють комплекс оптичних, магнітних та поверхневих властивостей, серед яких:

- **Суперпарамагнетизм** Fe_3O_4 при кімнатній температурі — дозволяє керування зовнішнім магнітним полем [90];
- **Оптична активність** (LSPR) Ag і Au, з максимумом у видимому (400–700 нм), або ультрафіолетовому діапазоні для Pt [91];
- **Висока поверхнева енергія**, що сприяє ефективній адсорбції біомолекул;

- **Біосумісність**, особливо для Au-гібридів, що важливо в біомедичному застосуванні.

1.4.2 Перспективи використання $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-M}$ у SEIRA та SERS ефектах

Метали, зокрема платина (Pt), срібло (Ag) та золото (Au), відіграють ключову роль у формуванні фізичних властивостей гібридних наноструктур, що використовуються для підсилення сигналів у SEIRA та SERS спектроскопії. Їхній внесок проявляється переважно через зміну оптичної відповіді системи, електропровідності, локального електромагнітного поля та появи поверхневих плазмонних властивостей, а також через специфічну хімічну взаємодію з біомолекулами [92], [93], [94], [95], [96].

Тип металу критично впливає на положення, інтенсивність і ширину плазмонного піку. Ag демонструє найвищу добротність LSPR у видимому діапазоні за рахунок низького опору та мінімальних втрат. Його спектр має вузькі та інтенсивні плазмонні резонанси [97]. Au має подібну поведінку до Ag, але з дещо ширшими резонансами та кращою хімічною стабільністю, особливо в біологічному середовищі [98]. Pt не проявляє чітко вираженого LSPR у видимому діапазоні, однак при нанорозмірному структурному оформленні може демонструвати резонанс у ближньому УФ-діапазоні. Pt також може взаємодіяти з молекулами через хімічну адсорбцію, що сприяє хемосорбційному внеску в підсилення.

У таблиці 1.2 наведено узагальнені дані щодо основних переваг та функціональних характеристик металів (Ag, Au, Pt) для SEIRA/SERS ефектів.

Таблиця 1.2 Узагальнені дані щодо основних переваг та функціональних характеристик металів.

Метал	LSPR (нм)	ЕМ-підсилення	Хімічна селективність	Біостабільність	Переваги
Ag	400-500	Найвищий ($\sim 10^8$)	Низька	Низька	SERS чутливість
Au	520-600	Помірний ($\sim 10^6$)	Помірна	Висока	Стабільні біосенсиори
Pt	<400 (UV)	Низький ($\sim 10^2$)	Висока	Висока	SEIRA, хемосорбція

Метали відіграють важливу роль у процесах переносу заряду між наночастинкою та адсорбованою молекулою. Pt, Ag і Au мають високу електропровідність, але розрізняються за каталітичною активністю та взаємодією з молекулами [99]:

- Платина виявляє високу каталітичну активність і сприяє ефективному зарядовому переносу [100];
- Срібло менш активний хімічно, але завдяки сильному електромагнітному підсиленню сприяє SERS [101];
- Золото забезпечує стабільну взаємодію з сірковмісними молекулами та добре сумісний із біосистемами [102].

Особливий інтерес становлять гібриди типу $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ як ефективні плазмонні підкладки з високими коефіцієнтами підсилення, а також $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ як системи, де поряд із електромагнітним внеском суттєву роль можуть відігравати міжфазний перенос заряду та каталітичні поверхневі процеси. Такі системи дозволяють створювати підкладки нового покоління, здатні працювати не лише як підсилювач сигналу, але й як інструменти концентрування, сортування та селективної взаємодії з аналізованими молекулами.

Наявність ядра Fe_3O_4 дає змогу швидко збирати наночастинку у визначеній зоні вимірювання під дією зовнішнього магнітного поля. Це забезпечує контрольоване формування активного шару та підвищує відтворюваність SEIRA та SERS вимірювань, особливо у водних або біологічно складних середовищах. Додатково, магнітне «збирання» сприяє локальному збільшенню густини гарячих точок та ефективному осадженню аналіту на поверхні металевих доменів.

Допування Fe_3O_4 наночастинками Au/Ag або формування нанозазорів в агломератах (керованих магнітним полем) дозволяє створювати інтенсивні локальні плазмоні поля, що є критичним для SERS-підсилення. Перспективним є дизайн структур з контрольованими міжчастинковими зазорами, кластерними «острівцями» або нерівномірностями поверхні, де

реалізується максимальний внесок електромагнітного механізму.

Наногібриди Fe_3O_4 -Au та Fe_3O_4 -Ag можуть слугувати активними компонентами для SEIRA-платформ, забезпечує збільшення локального електричного поля на частотах коливальних мод біомолекул. Особливо перспективним є застосування у тонких шарах, композитних плівках або в конфігураціях ATR-SEIRA та ATR-SERS, де підсилення локалізується в приповерхневому шарі товщиною до десяти нанометрів, забезпечуючи високу селективність для адсорбованих молекул.

Комбінація функціоналізації поверхні (ліганди, полімерні оболонки, біоспецифічні мітки) із плазмонною активністю дає можливість спрямовано фіксувати молекули у заданій орієнтації. Це важливо як для інтенсивності мод, так і для інтерпретації спектрів, оскільки SEIRA та SERS істотно залежать від геометрії зв'язування та орієнтації перехідних диполів та поляризованості.

Для гібридів Fe_3O_4 -Pt перспективним є поєднання помірного плазмонного підсилення з додатковими механізмами: потенційно керований перенос заряду, зміна електронної густини на межі фаз та каталіз поверхневих перетворень адсорбованих молекул. Це може бути корисним для підсилення «хімічного» внеску у SERS та для керованих реакційних/електрохімічних SEIRA досліджень, де важливими є не лише інтенсивності смуг, але й їх еволюція в часі.

Магнітні властивості відкривають шлях до аналізу біомолекул у реальних середовищах (буфери, біорідини, екстракти), де традиційні SEIRA/SERS-підкладки можуть втрачати чутливість через матричні ефекти.

Поєднання різних металевих наноструктур (Au/Ag/Pt) у межах одного гібриду дозволяє оптимізувати баланс між інтенсивністю підсилення, стабільністю та специфікою взаємодії з аналітом. Це важливо для створення платформ, що здатні одночасно визначати кілька молекулярних маркерів, або для підвищення селективності за рахунок керованої хімії поверхні.

Загалом, плазмонно-магнітні гібриди Fe_3O_4 -M формують

перспективний напрям для розвитку SEIRA та SERS-платформ із підвищеною чутливістю, керованістю та функціональністю. Найбільш перспективними є підходи, що поєднують інженерію «гарячих точок», кероване збирання наночастинок магнітним полем, функціоналізацію поверхні та контроль міжфазних електронних процесів, що в сукупності забезпечує умови для стабільного та відтворюваного детектування біологічних молекул при ультра низьких концентраціях.

1.5. Особливості взаємодії біомолекул з благородними металами

У цій дисертаційній роботі було обрано тимін (Thymine) та гліцин (Glycine) в якості тестових біологічних молекул для реалізації SEIRA та SERS ефектів. Ці аналіти репрезентують два принципово різні, але біологічно важливі класи сполук: тимін – азотиста основа ДНК (гетероциклічна система з карбонільними групами), а гліцин – найпростіша амінокислота (амінокарбована кислота, що здатна існувати у цвітер-іонній та моноіонній формах). Обидві молекули містять атоми O та N, які можуть виступати активними центрами адсорбції на поверхні благородних металів, таких як Au, Ag, Pt через донорно-акцепторні взаємодії. Це робить тимін та гліцин зручними модельними сполуками для вивчення механізмів поверхневого зв'язування, переорієнтації та переносу заряду, що визначають інтенсивність і селективність смуг у SEIRA та SERS-спектрах. Водночас відмінності у будові та кислотно-основних властивостях тиміну та гліцину дають змогу простежити, як хімічна природа адсорбату (гетероцикл vs амінокислота) та його зарядовий стан впливають на спектральні прояви взаємодії з благородними металами.

1.5.1 Тимін: механізми зв'язування з наноструктурами металів

Тимін (2,4-діоксо-5-метилпіримідин) має дві карбонільні групи ($C2=O$ та $C4=O$) і два кільцеві атоми азоту ($N1$, $N3$), що задають кілька конкурентних центрів координації на металевих і оксидних поверхнях. У водних/електролітних середовищах співвідношення кето-таутомерів і ступінь (де)протонування $N1/N3$ контролюються рН та потенціалом електрода, що

безпосередньо визначає, які донорні центри беруть участь у хемосорбції та яку орієнтацію/геометрію приймає молекула відносно поверхні (поверхнєве селективне правило SEIRA та SERS) [103], [104], [105], [106], [107].

У наших дослідженнях в якості благородних металів ми використовували Au, Ag та Pt, нижче наведено короткі теоретичні відомості щодо їх взаємодії з тиміном:

1. Взаємодія тиміну з острівцевими Au-плівками у SEIRA та SERS ефектах

Фізична сорбція (flat-lying) зі слабкою взаємодією π -системи кільця — ІЧ-смуги C=O майже не зміщуються в діапазоні 1800–1550 cm^{-1} [103].

Хемосорбція з переорієнтацією — інтенсивні зсуви $\nu(\text{C=O})$ та поява/зростання смуг деформаційних мод вказують на координацію через N3 і/або C=O, інколи через бідентатну координацію до Au через N3 і карбонільний O (C=O). За високого pH ($\text{pH} \approx 12$) спектроскопічні маркери свідчать про домішок аніонних форм з депротонованими N1 або N3 («N1-таутомер»/«N3-таутомер»), що зумовлює зміни дипольних моментів та селективне підсилення смуг у SEIRA [104], [106]. На поверхні Au спостерігали 2D-конденсацію, порівняння з модельними металокомплексами тиміну/урацилу показало узгодженість спектральних зсувів із координацією через карбоніли та N- центри [103], [105].

2. Взаємодія тиміну з Ag-поверхнями у SERS та SEIRA ефектах

Для срібла типовий механізм — хемосорбція через N1 після його депротонування (особливо в лужних умовах), із можливими внесками зв'язування через N3 залежно від pH та іонної сили. Це супроводжується зсувами $\nu(\text{C=O})$ і $\nu(\text{C-N})$, підсиленням смуг, динамічна поляризованість яких має компоненту, перпендикулярну поверхні (правило орієнтаційної селекції), і появою низькочастотних ознак, що приписують координаційним зв'язкам Ag–N/Ag–O [108], [109]. У SERS ефектах це часто корелює з «гарячими точками» між близько розташованими наночастинками, де орієнтаційний

ефект посилюється полями LSPR.

3. Взаємодія тиміну з Pt- поверхнями у SEIRA та SERS ефектах

У платинових системах значущим є σ -донорство від неподіленої пари на O(=C) або N у порожній орбіталі Pt(II) з одночасним π -back-donation із d-орбіталей Pt на π^* -орбіталі карбонілів, що послаблює зв'язок C=O і зумовлює характерні зсуви $\nu(\text{C=O})$ в ІЧ-спектрах. Координаційна хімія тиміну в комплексах Pt(II) експериментально розрізняє зв'язування через N1 і N3 у моноаніоні тиміну (^1H NMR-маркери та $J(^{195}\text{Pt-H})$ константи), а також показує стабілізацію рідкісних таутомерів при координації [110], [111], [112], [113]. Для наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ це означає пріоритетне залучення C=O (C2=O/C4=O) як донорів із домішкою N1-координації після депротонування; інтенсивні «платин-чутливі» смуги можуть з'являтися в $700\text{--}950\text{ см}^{-1}$ (ознаки Pt-O/Pt-N), а $\nu(\text{N-H})$ слабшає через участь N1 у координації - картина узгоджується з SEIRA та SERS-спостереженнями та DFT-оцінками [110], [111], [112], [113].

4. Вплив pH, потенціалу та таутомерії.

У кислоті ($\text{pH} \approx 1$) тимін переважно протонований, що пригнічує координацію через N1/N3 і схиляє молекулу до пласкої орієнтації/слабшої взаємодії. За нейтральних умов зростає роль водневих зв'язків і змішаних типів адсорбції. В основному середовищі ($\text{pH} \geq 12$) депротонування N1/N3 різко підвищує спорідненість до металів (особливо Au/Ag), активуючи бідентатне зв'язування (N + O) й обертаючи молекулу більш перпендикулярно до поверхні, що збільшує SEIRA-інтенсивності мод із перпендикулярною складовою диполя [104], [106]. На Au поверхнях адсорбційні моделі й потенціал-індуковані переорієнтації добре відслідковуються в реальному часі ATR-SEIRAS ефектами [103], [105].

5. Взаємодія тиміну з магнетитом Fe_3O_4 у SEIRA та SERS ефектах

Магнетит забезпечує *підкладку* з високою густиною гідроксильних та оксо-сайтів; для нуклеобаз і нуклеотидів на Fe-оксиді характерні водневі

зв'язки ($\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{Fe}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{Fe}$) і кислотно-основна взаємодія з поверхневими $-\text{OH}/-\text{O}^-$ групами. Електронно-структурні особливості Fe_3O_4 (змішані ступені окиснення, перенос заряду $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) можуть модулювати локальну поляризованість і стимулювати перенесення електрона на інтерфейсі $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{Pt}/\text{Ag}|$ тимін, підсилюючи хемосорбцію через $\text{C}=\text{O}/\text{N1}$ та змінюючи SEIRA/SERS-картини в ділянках $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{N})$ і деформаційних мод [114], [115], [116].

Таким чином, координація через $\text{C}=\text{O}$ (О-донорство): зсув $\nu(\text{C}=\text{O})$ (часто до нижчих частот у разі вираженого π -back-donation на Pt; для Au/Ag — зміщення й перерозподіл інтенсивностей залежно від орієнтації та локального поля).

Координація через N1/N3: ослаблення/зміна $\nu(\text{N}-\text{H})$, підсилення $\nu(\text{C}-\text{N})$ та поява/підсилення низькочастотних смуг, пов'язаних із $\text{M}-\text{N}/\text{M}-\text{O}$ ($\text{M} = \text{Au}$, Ag , Pt).

Переходи від пласкої до нахиленої/перпендикулярної геометрії орієнтації молекули проявляються у SEIRA ефекті завдяки правилу орієнтаційної селекції (перевага мод із перпендикулярним до поверхні диполем) та у SERS ефекті через проекцію тензора поляризованості на локальне поле «гарячих точок» [103], [112], [105], [114], [117]. Узагальнена порівняльна схема взаємодії тиміну наведена в Таблиці 1.3.

Таблиця 1.3. Узагальнена порівняльна схема взаємодії тиміну

Центр координації	Тип атома	Частота ІЧ (cm^{-1})	Найбільш ефективний метал
$\text{C4}=\text{O}$	O (карбоксильний)	$\sim 1665\text{-}1690$	$\text{Pt} > \text{Au} > \text{Ag}$
N3	N (піримідиновий)	$\sim 1230\text{-}1260$	$\text{Ag} > \text{Pt} > \text{Au}$
N1	N (аміно)	$\sim 1280\text{-}1320$	Pt (рідше)

1.5.2 Гліцин: механізми зв'язування з наноструктурами металів

Гліцин ($\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$) у водних розчинах за фізіологічного $\text{pH} \approx 7$ переважно існує як цвітер-іон $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$. Кислотно-основні константи $\text{pK}_a 1 \approx 2.3$ (дисоціація $-\text{COOH} \rightarrow -\text{COO}^-$) і $\text{pK}_a 2 \approx 9.6\text{-}9.8$ ($-\text{NH}_3^+ \rightarrow -\text{NH}_2$)

визначають протонні стани функціональних груп і сценарії хемосорбції. Основні «якірні» центри координації: карбоксилат (COO^-) і амонієва/амінна група ($\text{NH}_3^+/\text{NH}_2$). Для COO^- розрізняють три геометрії зв'язування до поверхневих метал-центрів: монодентатну, бідентатну та бідентатну місткову. Діагностичною ознакою в FTIR/SEIRA є розщеплення $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$: великі $\Delta\nu$ відповідають монодентатній, малі — бідентатній, проміжні — бідентатно містковій [118].

У наших дослідженнях в якості благородних металів ми використовували Au, Ag та Pt, нижче наведено короткі теоретичні відомості щодо їх взаємодії з гліцином:

1. Взаємодія гліцину з тонкими Au-плівками у SEIRA та SERS ефектах

На золоті гліцин адсорбується переважно через карбоксилатний фрагмент. *In situ* ATR-SEIRA показує, що у нейтральних умовах часто формується бідентатний поверхневий комплекс, тоді як у лужному середовищі та/або за анодної поляризації можливі шляхи електроокиснення з утворенням CN^-/CNO^- на поверхні (смуги $\sim 2100\text{--}2160\text{ см}^{-1}$) [119], [120]. Орієнтаційне правило SEIRA (перевага мод із перпендикулярною до поверхні компонентою диполя) робить чутливими $\nu_{\text{as/s}}(\text{COO}^-)$ і деформаційні моди NH_3 , що дозволяє відстежувати переорієнтацію молекули відносно Au. У SERS ефекті на Au- та Ag-наночастинках «гарячі точки» в зазорах додатково підсилюють карбоксилатні моди; NH_3^+ зазвичай бере участь у водневому зв'язуванні/електростатичній стабілізації приповерхневого шару [121].

2. Взаємодія гліцину з Ag-поверхнями (колоїди, острівцеві плівки) у SEIRA та SERS ефектах

Для срібла типовим є домінування COO^- -якоріння (виразні $\nu_{\text{as/s}}(\text{COO}^-)$, відсутність $\nu(\text{COOH})$). Зміна pH/іонної сили може переключати геометрію монодентатну \leftrightarrow бідентатну, що фіксується за зміщенням частоти коливання $\Delta\nu$ і перерозподілом інтенсивностей. У SERS ефекті відносні інтенсивності

δ/ρ -мод NH_3^+ ($\sim 1510\text{--}1540$ та $\sim 1180\text{--}1220$ cm^{-1}) чутливі до орієнтації амонієвого фрагмента в приповерхневому шарі [121], [122], [123].

3. Взаємодія гліцину з Pt-поверхнями та електрохімічні умови у SEIRA та SERS ефектах

На платині (Pt) гліцин зазвичай адсорбується як гліцинат-аніон, причому карбоксилат часто координує двозубо (бідентатне зв'язування). Підвищення потенціалу сприяє послідовному окисненню з утворенням CN^- (~ 2100 cm^{-1}) та NO_x ($\sim 1600\text{--}1650$ cm^{-1})-адсорбатів, що добре видно *in situ* в ІЧ-спектрах [120], [122], [123]. Сильна хемосорбція на Pt і перенос заряду підсилюють «хімічний» внесок у SEIRA та SERS ефектах, зумовлюючи зсуви/перерозподіли інтенсивностей у карбоксилатних і скелетних режимах.

4. Вплив рН та потенціалу

За умов кислого середовища ($\text{pH} \leq 2$) переважає протонована форма – COOH (менша здатність до координації), тоді як NH_3^+ стабілізує електростатичні взаємодії в подвійному шарі. За нейтральних умов домінує цвітер-іонна форма з внутрішньосферною координацією через COO^- і чіткими $\nu_{\text{as/s}}(\text{COO}^-)$. У лужних середовищах ($\text{pH} \geq 10$) зростає частка $-\text{NH}_2$, можливі зміни геометрії зв'язування (монодентатну \leftrightarrow бідентатну) і переорієнтація молекули; в електрохімії додатково спрацьовує потенціал-керований шлях до CN^-/CNO^- на Au та Pt наноструктурах [126], [120], [122], [123], [124].

5. Взаємодія гліцину з магнетитом Fe_3O_4 у SEIRA та SERS ефектах

На магнетиті гліцин формує внутрішньосферні карбоксилатні комплекси із вузлами Fe (Fe-OOC-), тоді як NH_3^+ взаємодіє через водневі зв'язки/електростатику із гідроксильованою поверхнею. Локальне мікросередовище (заряд і ступінь гідроксилювання поверхні, співадсорбовані аніони) керує балансом монодентатний/бідентатний та просторовою орієнтацією молекули. У магнітно-плазмонних композитах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au/Ag}$ магнітне концентрування збільшує щільність «гарячих точок» і підвищує

відтворюваність SEIRA/SERS-сигналів; стабільне COO^- -якоріння забезпечує хорошу фіксацію аналіту на підкладці [125].

Таким чином, геометрія зв'язування карбоксилату: $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}} (\text{COO}^-)$ — головний індикатор: великі $\Delta\nu \rightarrow$ монодентатний; малі \rightarrow бідентатний; проміжні \rightarrow бідентатно містковий [118].

NH_3^+ -сигнатури: $\delta(\text{NH}_3^+) \approx 1510\text{--}1540 \text{ cm}^{-1}$, $\rho(\text{NH}_3^+) \approx 1180\text{--}1220 \text{ cm}^{-1}$; їх інтенсивність/зсуви відбивають орієнтацію та локальні взаємодії.

Електрохімічні маркери (Au/Pt): $\text{CN}^- \approx 2100\text{--}2160 \text{ cm}^{-1}$; NO/NO_2^- -похідні $\approx 1600\text{--}1650 \text{ cm}^{-1}$ під час анодної поляризації [119], [120], [122], [123], [124].

SERS-селективність: підсилення карбоксилатних і скелетних мод у «гарячих точках», чутливість до орієнтації $\text{C}\alpha\text{--C}$ і типу монодентатний/бідентатний.

У нашій роботі ми дійшли висновку, що для гібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$ основну роль у підсиленні сигналу відіграє електромагнітний механізм, пов'язаний із LSPR, а надійне «якоріння» молекул забезпечується через карбоксилат COO^- . Причому це не просто теоретичне припущення, для гліцину на золоті добре показано, що він може фіксуватися через кисневі атоми карбоксилатної групи з певною орієнтацією відносно поверхні, і ця геометрія адсорбції помітно проявляється в *in situ* SEIRA ефекті [126]. Тому керування рН та іонною силою логічно розглядати як інструмент тонкого налаштування: саме так можна «зрушувати» рівновагу монодентатний \leftrightarrow бідентатний режим і, відповідно, підлаштовувати орієнтацію гліцину чи тиміну в зоні максимального поля.

Для систем $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$ картина доповнюється тим, що поряд з електромагнітним підсиленням відчутнішим стає хімічний внесок, пов'язаний із переносом заряду. У таких умовах змінюється поляризованість карбоксилатного фрагменту, і це може давати більш «розумну» селективність, спектрально це часто виглядає як перерозподіл інтенсивностей у SEIRA та SERS ефектах, особливо коли є можливість

потенціал-керованого режиму [127], [128].

І нарешті, чисто практичний плюс магнітних гібридів – це магнітне концентрування частинок у зоні детектора, що реально збільшує щільність «гарячих точок» і допомагає знизити межу детектування. Це добре продемонстровано на системах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$, де магнітним полем керують міжчастинковими зазорами в SERS-ефекті [129].

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІЖЕННЯ ТА ОБЛАДНАННЯ

Цей розділ присвячено опису експериментальних методів досліджень та обладнання, що використовувалися у дисертації, зокрема: методам хімічного осадження і ротаційно-корозійного диспергування гібридних нанокompозитів на основі магнетиту модифікованого благородними металами, їхній фізико-хімічній характеристиці та використання в SEIRA та SERS експериментах.

2.1. Отримання частинок магнетиту модифікованого платиною методом ротаційно-корозійного диспергування

В основу методу ротаційно-корозійного диспергування покладено принцип змінного контакту поверхні сталевого електрода з водним дисперсійним середовищем і повітрям. Процес ротаційно-корозійного диспергування відбувається без подання струму [130]. Ротаційно-корозійне диспергування здійснювали в умовах вільного (необмеженого) надходження кисню повітря до поверхні електрода.

Перед проведенням кожного експерименту поверхню електрода обробляли спочатку механічним, а потім хімічним шляхом, а потім поверхню електрода активували 10% розчином сірчаної кислоти.

Дисперсійне середовище, з яким контактувала поверхня електрода та в якому формувалися частинки композиту магнетит – платина було розчином хлориду паладію з концентраціями, які забезпечували вміст платини в структурі магнетиту від 0,5 до 7 мас. %.

Формування частинок в системі проходило до досягнення стаціонарного стану (72 год). Після закінчення процесу формування частинок видаляли з поверхні електрода і висушували впродовж доби. Наногібриди $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-M}$ (M - Au, Ag, Pt) були синтезовані в Інституті проблем матеріалознавства ім. Фрацкевича НАН України.

2.2. Отримання частинок магнетиту модифікованого сріблом і золотом методом хімічного осадження

Синтез наногібридів реалізується шляхом співосадження солей $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ у слаболужному середовищі (молярне співвідношення 1:2, $\text{pH} \approx 8,5$) з подальшим введенням розчину Ag^+ для *in situ* формування наноострівців срібла на поверхні Fe_3O_4 . Поліетиленімін (PEI) використовується як м'який відновник і полімерний «якір», що фіксує Ag-кластери на магнетиті та водночас мінімізує потребу в низькомолекулярних лігандах, здатних екранувати активні ділянки для адсорбції аналітів. Після відмивання осади висушують ($\approx 105^\circ\text{C}$) і проводять коротке термооброблення ($\approx 200^\circ\text{C}$, кілька годин) для стабілізації дисперсних Ag-кластерів (характерний ефективний розмір кілька нанометрів) без утворення суцільної оболонки. Такий «острівцевий» режим покриття збільшує сумарну площу металевих меж та щільність міжчастинкових проміжків — ключовий параметр для появи інтенсивних «гарячих точок» [131], [132]. За потреби на етапі формування аналітичної проби допускається магнітне спрямування/агрегація наногібридів у зовнішньому полі для контрольованого збільшення кількості «гарячих точок» у зазорах між агрегатами [133]. Для отримання частинок магнетит – золото використовували розчини золотохлорводневої кислоти із розрахунку 1 і 20 мг/дм³ аурому.

2.3. Фізико-хімічні методи характеристики наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-M}$ (M= Au, Ag, Pt)

Для дослідження структури та фізико-хімічних властивостей наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-M}$ (M= Au, Ag, Pt), одержаних методом хімічного синтезу ротаційно-корозійного диспергування, ми визнали за доцільні такі методи:

- рентгенофазовий аналіз (РФА) дисперсних частинок (порошкову рентгенографію) для встановлення складу частинок після їхнього висушування;
- термогравіметричний аналіз (ТГ), диференційно термогравіметричний

(ДТГ) і диференційно-термічний аналіз (ДТА);

- трансмісійна (просвітна) електронна мікроскопія (ТЕМ) для отримання зображень частинок золів та ППШ;
- сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ) для одержання зображень поверхневих структур;
- енергодисперсійна спектроскопія для встановлення хімічного (елементного) складу частинок на поверхні сталі;

2.3.1. Рентгенофазний аналіз

Крім оптичних методів, таких як UV-VIS, Раманівська та FTIR спектроскопія, дуже важливим методом дослідження структури не лише композитів, але і «чистих» речовин є метод X-Ray дифракції.

Фазовий склад $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-M}$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Pt}$) визначали за допомогою рентгенофазового аналізу, використовуючи загальноприйняті методики вимірювань.

Рентгенофазовий аналіз проводили на комп'ютеризованій установці ДРОН-УМ1, оснащений двома щілинами Соллера та джерелом фільтрованого випромінювання від анода $\text{CoK}\alpha_{\text{sp}}$. Реєстрацію рентгенівського сигналу здійснювали за допомогою сцинтиляційного детектора БДС-6. Зйомку виконували зі швидкістю сканування $1^\circ/\text{хв}$, при цьому максимальний кут дифракції за Вульфом–Бреггом досягав $80\text{--}90^\circ$.

Наногібриди $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-M}$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Pt}$) було нами ідентифіковано згідно з картотеками [134] та [135], які зарезервовано в комп'ютерній програмі в PCPDFWIN v.2.0. Міжплощинні відстані у структурах Green Rust взято з літературних першоджерел [21], [136].

Методику розрахунку розміру первинних частинок або області когерентного розсіяння (ОКР) за рівнянням Дебая–Шеррера наведено в роботі [137], [138]. При розрахунку діаметра первинних частинок (кристалітів) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-M}$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Pt}$) ми користувалися таким рівнянням:

$$D = \frac{k \cdot L}{b \cdot \cos Q},$$

де:

L – довжина хвилі, яка становить для кобальтового анода 0,1789 нм, а для покритого міддю – 0,1540 нм;

k – коефіцієнт форми, який для частинок магнетиту становить 0,94, для оксигідроксидів феруму – 0,89;

b – ширина характеристичного піка на половину висоти (a), розрахованої в радіанах:

$$b = \frac{a \cdot 3.14}{180} = a \cdot 0.017444$$

$$Q = \frac{2Q}{2}$$

$\cos Q$ = косинус половини значення $2Q$ для максимуму піка, вибраного для розрахунку.

2.3.2. TG-DTA дослідження

Комплексний аналіз термогравіметричних і диференційно-термічних характеристик (TG–DTA) композитних наногібридів здійснювали в умовах статичної повітряної атмосфери з використанням термічного аналізатора Q-1500D (Угорщина). Для реєстрації сигналів застосовували такі експериментальні параметри: навіску зразка 100 мг нагрівали від 20 до 1000 °C зі швидкістю 10 °C/хв, за чутливості приладу 50 мг; робочі діапазони становили TG – 500, DTG – 500 та DTA – 250. З метою забезпечення рівномірного прогріву зразки розміщували у корундовому тиглі та накривали кварцовою кришкою.

2.3.3. Електронно-мікроскопічні дослідження

Електронно-мікроскопічні зображення отримували за допомогою просвічувального електронного мікроскопа ПЕМ-У виробництва «Selmi». Для підготовки зразків золь або суспензію наносили на мідні сітки, покриті колодієвою плівкою. Нанесення здійснювали із застосуванням ультразвукового диспергатора УЗДН-2ТМ та спеціального запатентованого пристрою [139], згідно з методикою [140], яка передбачає одночасний вплив

ультразвукового поля та магнітного поля. Такий підхід забезпечує формування рівномірного моношару феримагнітних частинок на поверхні плівки-носія. Після нанесення зразки висушували у вакуумі для запобігання їх окисненню. Репліки виготовляли шляхом напилення тонкого шару вуглецю на поверхню зразка [141].

Світло- й темнопільні зображення частинок нанорозмірних композитів (ТЕМ-зображення) типу core & shell одержували на електронному мікроскопі JEM-2100Г. Зйомку електронограм здійснювали у просвічувальному режимі на електронографі EMP-100 (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича). Сканувальні електронні мікрофотографії поверхні сталі та сформованих на ній ферум-окисгенвмісних частинок отримували за допомогою електронного мікроскопа JOEL-6700, що працює у режимі СЕМ-аналізу. Морфологію анатазу та багатофазних нанокompозитів візуалізували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) з використанням апарату Mira 3 Tescan, обладнаного модулем енергодисперсійного спектрометра (EDS) (Oxford INCA x-act)

Визначення концентрацій благородних металів на поверхні частинок проводили за допомогою хіміко-аналітичних досліджень, під час яких частинки розкладали й вимірювали вміст благородних металів у розчині, а також рентгенофлуоресцентну спектроскопію, при якій частинки зберігалися у вихідному стані. Рентгенофлуоресцентний аналіз проводили на автоматизованому спектрометрі «ElvaX», оснащеному джерелом випромінювання з титанового анода.

Для визначення масової частки благородних металів всередині кристалічної ґратки феритів використовували рентгенофлуоресцентний експрес-аналізатор хімічного складу «EXPERT 3L».

2.4. Підготовка розчинів тиміну та гліцину

Реагенти тиміну (Thy), гліцину (Gly), сульфати заліза (III), заліза (II) та солі благородних металів (Au, Ag, Pt) були придбані у Sigma-Aldrich. Порошки заліза магнітно збирали, промивали дистиллятом і сушили при ≤ 105

°C. Для Ag- й Au-систем легкий відпал усував залишки лігандів і фіксував металеві кластери. Готові наногібриди демонстрували: (1) плазмонні піки Au ~520 нм, Ag ~400 нм, Pt ~430 нм + ~245 нм; (2) розмір Fe₃O₄-ядра становив 20–30 нм і металевих острівців < 7 нм.

Ми використовували вихідний водний розчин Thy та Gly з концентрацією 1 мг/мл, який розбавляли для отримання мінімальної концентрації Thy та Gly, яку ми могли виявити за допомогою експериментів SEIRA та SERS.

Для приготування розчину для експериментів SEIRA та SERS до розчину Thy та Gly було додано 50 мкл відповідного розчину Fe₃O₄ з платиною, сріблом та золотом. Потім було взято 10 мкл цих розчинів та нанесено на підкладку. Для ІЧ характеристики порошку наногібриду Fe₃O₄-М зразки пресували в таблетку з матрицею KBr за допомогою пресу Specac фіг. 2.1. Таблетка мала діаметр 5 мм та товщину 300 мкм і формувалася під тиском у 1.8 тони. Для SERS водний розчин Fe₃O₄-M-Thy та Fe₃O₄-M-Gly поміщали на предметне скло та сушили протягом 24 годин (до повного затвердіння краплі).



Рисунок 2.1. Прес для формування таблеток Specac

2.5. Мікроскопія

Коректне встановлення взаємозв'язку «структура → властивості» для нанокompозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--M}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Au}, \text{Ag}$) неможливе без достовірної структурно-морфологічної інформації. Враховуючи нанометрові розміри частинок і складність ядерно-оболонкової архітектури, доцільно застосовувати комплекс електронно-мікроскопічних та дифракційних методик, кожна з яких розкриває різні аспекти будови матеріалу.

У цьому розділі передусім аналізуються можливості сканувальної електронної мікроскопії (SEM) та просвічувальної електронної мікроскопії (TEM), які виступають основними й взаємодоповнювальними методами дослідження.

2.5.1. Сканувальна електронна мікроскопія (SEM)

SEM (Scanning Electron Microscopy, сканувальна електронна мікроскопія) – це метод високороздільної візуалізації поверхні, який дозволяє напряму побачити морфологію зразка: форму та розміри частинок, ступінь агрегації, шорсткість і топографію підкладки. На противагу від оптичних методів, SEM працює з електронним пучком, тому забезпечує значно вищу просторову роздільну здатність і глибину різкості, що особливо корисно для наноструктурованих матеріалів (плазмонних наночастинок, пористих/зернистих плівок, тощо) [142].

Для контролю реалізації SEIRA, SERS та MEF ефектів, SEM часто використовують як «підтверджувальний» інструмент: ним перевіряють, чи сформувалася потрібна наноструктура, оцінюють щільність та розподіл наночастинок, наявність міжчастинкових зазорів, а також однорідність активної поверхні. Додатково SEM може поєднуватися з EDS/EDX (енергодисперсійний рентгенівський аналіз), що дає можливість підтвердити елементний склад і локалізацію компонентів [143].

SEM забезпечує топографічне й елементне картування поверхні з високою глибиною різкості, що є критичним для оцінювання розміру, форми

та агрегації частинок у порошках і тонких плівках. Для наших досліджень ми використовували електронний мікроскоп JSM-6700F (рис. 2.2)



Рисунок 2.2. Електронний мікроскоп JSM-6700F

2.5.2. Просвічувальна електронна мікроскопія (ТЕМ)

Просвічувальна електронна мікроскопія, в англomовній літературі Transmission Electron Microscopy (TEM), дозволяє аналізувати кристалічну структуру й фазовий склад окремих наночастинок на субнанометричному рівні, включаючи визначення товщини металевої оболонки, дефектів ґратки та розподілу хімічних елементів у ядрі й оболонці.

У ТЕМ методі сформований електронний пучок проходить крізь дуже тонкий зразок, а зображення формується за рахунок взаємодії електронів з матеріалом у режимі переданого пучка. Саме тому ТЕМ дає суттєво вищу просторову роздільну здатність, ніж оптичні методи [144]. У практиці ТЕМ критичною є коректна підготовка ультратонких зразків, адже товщина й якість підготовки напряду визначають контраст і інформативність знімків [145].

Одна з ключових переваг ТЕМ полягає в тому, що для однієї й тієї самої області можна отримувати як зображення в реальному просторі, так і

дифракційні картини (SAED/CBED) у взаємному просторі. Це дозволяє поєднувати морфологічний та дифракційний аналіз із кристалічною ідентифікацією [146].

Окремо TEM часто використовують як аналітичну платформу: поєднання EDS/EDX дає локальний елементний склад і картування, а сучасні роботи детально розглядають підходи та обмеження кількісного TEM-EDS аналізу [147].

Саме поєднання методів SEM та TEM досліджень формує достатню доказову базу для подальшого інтерпретування плазмонних і магнітних властивостей, що визначають ефективність SEIRA- та SERS-підсилення. У наших дослідженнях ми використовували TEM-мікроскоп ПЕМ-У (модернізований), обладнаний цифровою системою виводу зображення САИ-01А (рис. 2.3)

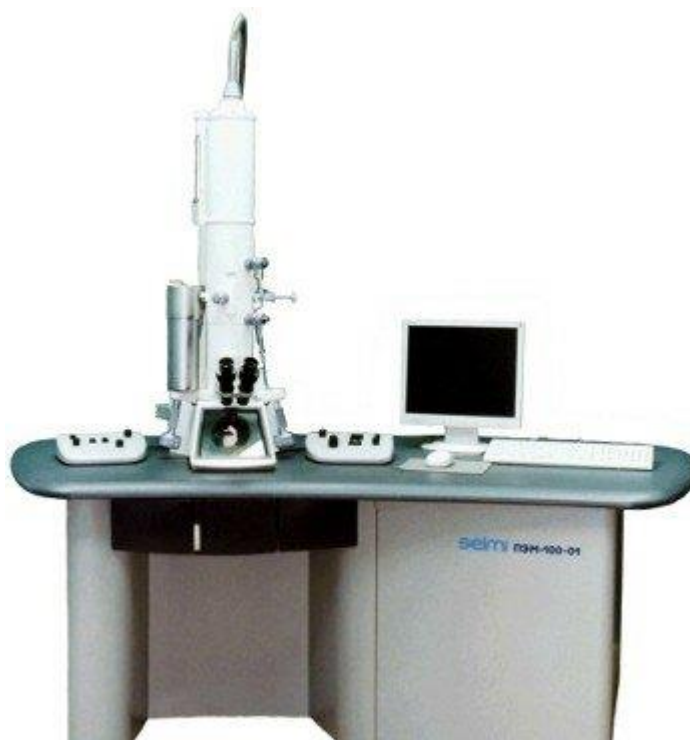


Рисунок 2.3 TEM-мікроскоп ПЕМ-У (модернізований), оснащений цифровою системою виводу зображення САИ-01А

2.5.3. UV-Vis спектроскопія

Ультрафіолетово-видима (UV-Vis) спектроскопія - ефективний інструмент, який дає змогу досліджувати, як речовина поглинає світло у

видимому та ультрафіолетовому діапазонах. Вимірюючи цю взаємодію, метод дозволяє отримати суттєві дані щодо будови сполук і визначити їхню концентрацію.

Суть методу така: коли крізь зразок пропускають світло, окремі складові речовини вибірково поглинають його на характерних довжинах хвиль. На спектрі це проявляється у вигляді піків поглинання. Висота (або площа) цих піків визначається концентрацією поглинаючого компонента та довжиною оптичного шляху в зразку.

Ультрафіолетово-видимий (UV-Vis) спектральний діапазон (200–800 нм) охоплює електронні переходи $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ в органічних молекулах, $d-d$ - та зарядово-транспортні переходи в комплексах металів, а також плазмонні колективні коливання в металевих наночастинках. Інтенсивність поглинання описує закон Бугера–Ламберта–Бера:

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)cl,$$

де:

A — оптична густина,

ε — молярний коефіцієнт поглинання,

c — концентрація,

l — довжина кювети.

Для наночастинок спектр формується суперпозицією поглинання та розсіювання; останнє, згідно з теорією Мі, зростає пропорційно діаметру, тому великі частинки (> 80 нм) мають виражений «плечовий» розсіювальний внесок у червоній області [148].

У спектрофотометрі UV-Vis світло спочатку генерує комбіноване джерело випромінювання: для ультрафіолетової ділянки (≈ 190 – 400 нм) слугує лампа дейтерію чи ксенону, а для видимого діапазону (≈ 400 – 800 нм) – галогенова або вольфрамова. Потік білого світла спрямовують в середину монохроматора, де він проходить крізь вхідну щілину, колімується дзеркалом і падає на дифракційну ґратку. Поворот ґратки дає можливість «вибрати» вузьку смугу довжин хвиль; непотрібні порядки за відбиттям зрізаються

вихідною щілиною. Далі промінь ділиться: одна половина прямує через кювету з розчином зразка, а друга через референтну кювету, що містить чистий розчинник або бланковий розчин. Такий подвійно-променевий режим дає змогу миттєво компенсувати коливання інтенсивності джерела й мати спільну для обох каналів оптичну базову лінію.

У кюветах (зазвичай кварцових для повного УФ-діапазону) промінь проходить фіксовану довжину шляху, найчастіше один сантиметр. Молекули чи наночастинки розчину вибірково поглинають або розсіюють світло на резонансних довжинах хвиль. Інтенсивності двох пучків після проходження фіксує фотодіодна лінійка або фотоелектронний помножувач, і електроніка приладу перетворює їх у цифрові сигнали. Програмне забезпечення обчислює оптичну густину за законом Бугера–Ламберта–Бера, тобто

$$A(\lambda) = \log_{10} \left[\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right],$$

де:

$I_0(\lambda)$ – інтенсивність референтного пучка,

I – інтенсивність, що вийшла із зразка.

Отриманий спектр відображає характерні піки електронного або плазмонного поглинання, а їхня висота (площа) прямо пропорційна добутку молярного коефіцієнта поглинання, концентрації аналіту та довжини оптичного шляху. Після автоматичної корекції темного струму та, за потреби, валідації довжини хвилі за допомогою стандартних еталонів прилад видає кінцевий UV-Vis-спектр, з якого можна зчитати структуру, концентрацію та оптичні параметри досліджуваної системи.

Спектрофотометр включає кілька ключових вузлів: джерело випромінювання, тримач кювети, дисперсійний елемент (дифракційну ґратку або призму), який виконує функцію монохроматора, та світлочутливий приймач (див. рис. 2.4). У ході наших експериментів ми застосовували двопроменеву модель Shimadzu UV-1800 (рис. 2.5). Освітлення забезпечували дві лампи — дейтерієва (для ультрафіолету) й галогенна (для видимої та ближньої ІЧ-областей), що разом перекривали інтервал 190–1100

нм. Реєстрацію сигналу здійснював кремнієвий фотодіод.

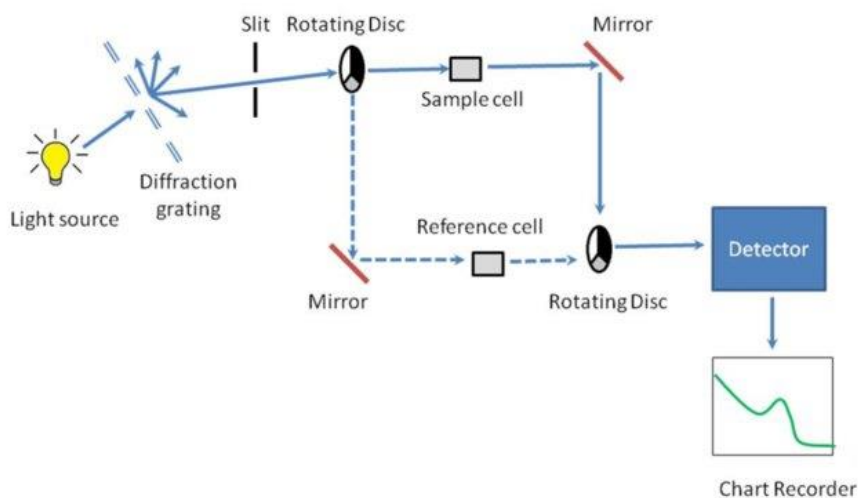


Рисунок 2.4 Схема UV-Vis спектрометра [149].



Рисунок 2.5 Двопроменевий спектрофотометр Shimadzu UV-1800

У такому двопроменевому форматі світловий пучок після монохроматора ділиться на два канали. Один із них спрямовують через референтну кювету; його інтенсивність беруть за 100 % пропускання. Другий пучок проходить крізь зразок. Прилад фіксує відношення інтенсивностей «зразок/еталон», і саме це відношення слугує базою для розрахунку спектра поглинання.

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

Поглинали спектри колоїдних наночастинок різних діаметрів розраховують, використовуючи вираз для коефіцієнта поглинання Q_{abs} , у якому враховано діелектричну функцію самого металу, діелектричну проникність навколишнього середовища та розмір частинки.

Щоб змодельовати спектр поглинання колоїдних наночастинок різного діаметра, зазвичай користуються теорією Мі. Центральною величиною в ній є безрозмірний коефіцієнт поглинання Q_{abs} :

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

де:

ε_m — діелектрична проникність середовища.

Діелектрична проникність середовища (або діелектрична функція) 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 $\varepsilon''(\omega)$.

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 [150], 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,

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0};$$

ω - частота, пов'язана з довжиною хвилі λ і визначається як

$$\omega = \frac{c}{\lambda};$$

ω_d - частота згасання, яка визначається відношенням швидкості Фермі електронів (v_f) до середньої довжини вільного пробігу провідних електронів (R_{bulk}), тобто $\omega_d = \frac{v_f}{R_{bulk}}$ [151].

Подальша модифікація була запропонована Бореном [150] використовуючи реальну частину діелектричної функції в позиції піку (ε_{peak}).

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

де

λ_p - позиція плазмонного резонансу.

Підставляючи значення ε'_p в рівняння для ефективності дипольного поглинання отримуємо:

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

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

Таке моделювання дозволяє швидко оцінити, як зміна радіуса, заміна середовища чи легування металу впливають на положення та ширину плазмонного піка, а відповідно — на аналітичні можливості UV-Vis та SERS та SEIRA-підсилення.

2.5.4. FTIR спектроскопія

Інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є (FTIR) базується на реєстрації інтерферограми – сигналу, що виникає, коли промені з різною оптичною різницею ходу інтерферують у Michelson-інтерферометрі. На відміну від дисперсійних приладів із монохроматором, FTIR формує «повний» спектр миттєво й одержує його шляхом математичного перетворення Фур'є інтерферограми, що дає три класичні переваги: мультиплексну (Fellgett), світлопропускну (Jacquinot) та високу метрологічну точність (Connes) [152]. Вона використовується для дослідження молекулярної структури і хімічного складу різних речовин. Для полімерів FTIR є основним способом діагностики старіння: за зміною інтенсивності смуг $\nu(\text{C}=\text{O})$ або $\nu(\text{O}-\text{H})$ фіксують окиснення та гідроліз і тим самим прогнозують термін придатності виробу [153]. У сфері нанотехнологій FTIR залишається незамінним: комбінуючи його з плазмонно-активними підкладками (SEIRA), можна реєструвати сліди білкових маркерів на рівні пікограм і вивчати орієнтацію моношара на магнітно-золотих наногібридах — саме такої стратегії було дотримано в наших експериментах зі сполуками тиміну та гліцину. У нашій роботі спектри FTIR та SEIRA адсорбованого Thy та Gly на різних наногібридах були записані за допомогою FTIR-спектрометра VERTEX Bruker з мікроскопом HYPERION 1000 у діапазоні $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ з 50 скануваннями в режимі збору. Зовнішній вигляд та схема VERTEX Bruker з мікроскопом HYPERION 1000 наведено на рис. 2.6. та рис 2.7.

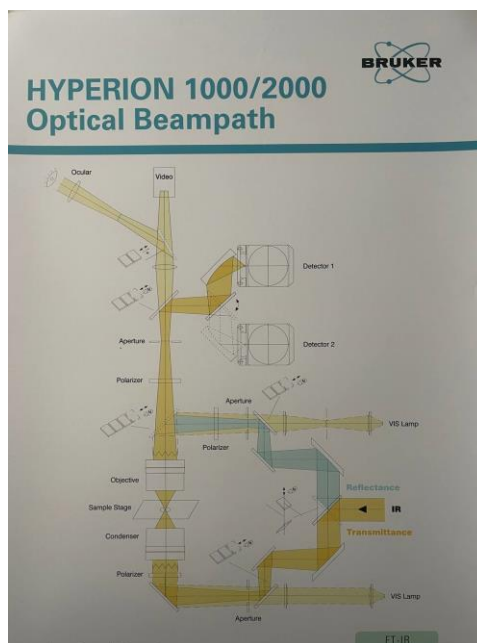


Рисунок 2.6. Схема VERTEX Bruker з мікроскопом HYPERION 1000



Рисунок 2.7. FTIR комплекс, що складається з ІЧ-спектрометра VERTEX 70 обладнаного ІЧ мікроскопом HYPERION 1000

2.5.5. Раманівська спектроскопія

Раман спектрометр є потужним засобом аналізу, що дозволяє вивчати молекулярну будову речовини та її хімічні й фізичні характеристики. Спектри комбінаційного розсіювання (КР) та SERS були виміряні за допомогою мікро-Раман спектрометра Renishaw InVia, обладнаного конфокальним оптичним мікроскопом Leica DM2500, термоелектрично охолоджуваним CCD-детектором та лазером, що працює на частоті $k = 633$

нм, з потужністю лазера 17 мВт. Час збору даних становив 10 мс, а розмір плями – 10 мікрон. Точність хвильового числа не менше 1 см^{-1} . Зовнішній вигляд та схема Мікро-Раман спектрометра наведена на рис. 2.8 та рис. 2.9.

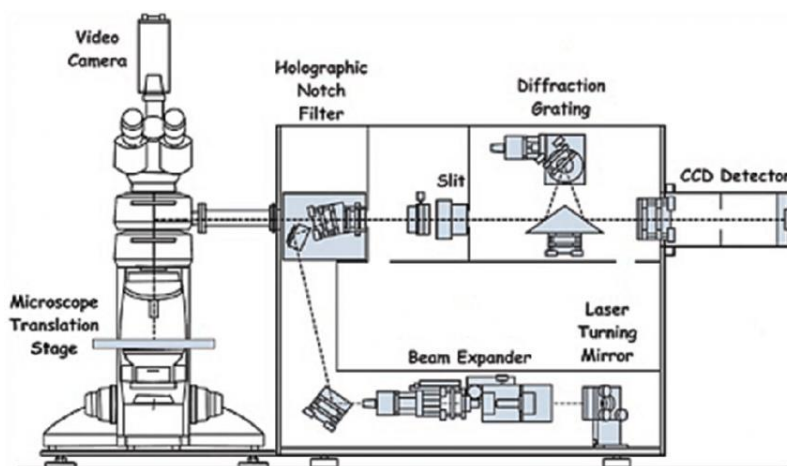


Рисунок 2.8 Схема мікро-Раман-спектрометра Renishaw InVia



Рисунок 2.9 Мікро-Раман Спектрометр Renishaw InVia [154]

При побудові раманівського спектру однією з координат зазвичай служить раманівське зміщення $\Delta\tilde{\nu}$, що вираховується із співвідношення:

$$\Delta\tilde{\nu} = \pm(\tilde{\nu}_l - \tilde{\nu}_R) \quad (1)$$

де:

ν_l та ν_R – хвильові числа падаючого і раманівського випромінювань

Стоксові лінії, їх ще називають червоним супутником, відповідають позитивним значенням $\Delta\tilde{\nu}$. За шкалою ординат відкладають відносну інтенсивність випромінювання, що реєструється фотомножником. Стоксові лінії завжди більш інтенсивні, ніж антистоксові, які називають фіолетовим

супутником, а лінія, обумовлена розсіяним випромінюванням лазера ($\Delta\tilde{\nu} = 0$), набагато інтенсивніша, ніж ті й інші [155].

Інтенсивність кожної смуги визначається тим, наскільки сильно змінюється поляризованість молекули під час даного коливання.

Переваги Раман-методу полягають у тому, що він не потребує складної підготовки: вода майже прозора у видимому, тому розчини можна аналізувати без висушування. Смуги розташовані у вузькому спектральному «відбитку пальця» $4000\text{--}50\text{ см}^{-1}$, де розділяються навіть із роздільною здатністю 2 см^{-1} . На відміну від ІЧ, Раманівська спектроскопія легко працює крізь скляні колби чи полімерні плівки, що важливо для фармацевтичного контролю і моніторингу культурної спадщини (наприклад, безконтактний аналіз пігментів у шарах живопису). Головним недоліком лишається флуоресценція: органічні домішки або компоненти зразка можуть «засвічувати» CCD, приховуючи слабкі Раман-піки; проблему зменшують довгохвильовими лазерами або алгоритмами «fluorescence-baseline removal».

FTIR та Раманівська спектроскопія відстежують ті самі коливальні енергетичні рівні, однак роблять це за різними відбірковими правилами: смуга з'являється в FTIR, якщо коливання змінює дипольний момент, тоді як у Раманівській спектроскопії потрібна зміна поляризованості. Тому зв'язок $\text{C}=\text{O}$ у карбонілах яскравий в FTIR, а симетричне розтягнення $\text{C}=\text{C}$ у бензолі краще видно в Раманівській спектроскопії [156]. FTIR записують у середньо-ІЧ діапазоні $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, де вода сильно поглинає; отже, водні розчини вимагають ATR-модуля або вакуум-сушки зразка. Раман-спектри, навпаки, легко реєструються крізь скло чи рідину, бо випромінювання лежить у видимій або NIR-області, але чутливе до флуоресценції, що часто примушує переходити від 532 нм до 785 нм лазерів або використовувати SERS-підсилення [157].

РОЗДІЛ 3. ЗАСТОСУВАННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ ДЛЯ ДЕТЕКТУВАННЯ ГЛІЦИНУ ЗА ДОПОМОГОЮ ПОВЕРХНЕВО-ПІДСИЛЕННОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

3.1. Ідея експерименту та методи реалізації.

Базова ідея експерименту полягала у створенні плазмонно-магнітних наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$, здатних одночасно: сприяти збудженню локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (LSPR) у золотих наноструктурах, що призводить для інтенсивного підсилення SERS та SEIRA-сигналів та давати керовану магнітну відповідь ядра магнетиту для швидкого концентрування наночастинок у зоні збудження/реєстрації. Таким чином, наноккомпозит працює як активний підсилювач оптичного відгуку адсорбованих молекул на наноструктуровану металеву поверхню і як «магнітний пінцет», що зменшує межу виявлення за рахунок локального накопичення молекул-аналітів у «гарячих точках» поля. Концептуально ми спиралися на підходи використання плазмонно-магнітних core@shell або core@satellite систем, які описують як оптичну роль оболонки Au, так і переваги магнітної маніпуляції під час SERS та SEIRA-аналізу біомолекул. [158], [159], [160], [161].

З огляду на відомі закономірності плазмоніки золота, цільовий розмір і морфологія Au-оболонки/кластерів були підібрані так, щоб максимум LSPR лежав у видимій області ($\approx 520\text{--}570$ нм), де зручно працювати стандартними лазерами 532/633 нм та де забезпечується велике електромагнітне підсилення при міжчастинкових зазорах близько кількох нанометрів. Для цього ми керувалися залежностями спектру поглинання Au-наночастинок від розміру/форми і діелектричного оточення, а також класичною моделлю взаємодії світла з металевими наночастинами. [61]

Як модельну тестову молекулу було обрано гліцин. У водних розчинах він існує переважно у цвітер-іонній формі ($\text{NH}_3^+\text{--CH}_2\text{--COO}^-$), а на Au-поверхнях зазвичай координується через карбоксилат, що добре простежується як у SERS (за зміною відносних інтенсивностей і положень

$\nu_{as}/\nu_s(\text{COO}^-)$), так і в ІЧ та SEIRA-спектрах. Для кількісного трактування карбоксилатної координації ми спиралися на критерії Дікона–Філіпса (різниця $\Delta=\nu_{as}-\nu_s(\text{COO}^-)$) як індикатор типу зв'язування - унідентатного або бідентатного, місткового), які залишаються дієвими і для малих амінокислот [118],[162], [163].

Для експерименту з гліцином було підготовано колоїдний розчин у дистильованій воді у співвідношенні 1 мг/мл. Для цього використовували комерційно доступний гліцин (Sigma Aldrich). Отриманий розчин розділили на 4 окремі пробірки Eppendorf у рівних кількостях – по 200 мкл. Після чого у розчин додали зразки, 50 мкл Fe_3O_4 та $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$. У результаті отримали наступні зразки для дослідження: 1) чистий гліцин, 2) гліцин+ Fe_3O_4 , 3) гліцин+ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$.

В якості підкладки для ІЧ-спектроскопії використали скляну підкладку з термічно-нанесеним шаром золота (товщина близько 350 нм), на яку нанесли краплю площею $\sim 15,9 \text{ млг/см}^2$ з наступних розчинів: гліцин, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au-Gly}$.

Для аналізу та характеристики наноструктур Fe_3O_4 та $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ застосували метод рентгенівської дифракції (XRD), термоаналітичні вимірювання (TG/DTG, DTA), рентгенівську флуоресцентну спектроскопію (XRFS), просвічування (TEM) та скануючу електронну мікроскопію (SEM), UV-Vis, сучасний комплекс FTIR спектрометр VERTEX 70 (Bruker, Німеччина), обладнаний ІЧ-мікроскопом HYPERION 1000. Спектри були записані в діапазоні $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ із режимом збору 50 сканувань. Спектри комбінаційного розсіювання були виміряні за допомогою мікро Раман спектрометра InVia, оснащеного конфокальним оптичним мікроскопом DM2500 Leica, термоелектрично охолоджуваною ПЗС як детектором і лазером, що працює на довжині хвилі $\lambda=633 \text{ нм}$. Аналіз і обробка спектрів проводилась за допомогою програмних пакетів OPUS 7.5 та OriginLab.

3.2. Склад, структура і морфологія частинок нанокompозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$

Морфологію композитних структур, сформованих на сталевій поверхні,

яка контактувала з водними розчинами (аква-формами) благородних металів, подано на рис. 3.1. Структури, одержані за концентрації $C(\text{Au}^{3+}) = 20 \text{ мг/дм}^3$, наведено на рис. 3.1а та 3.1б. Незалежно від концентрації благородного металу отримані наноккомпозити утворюють агрегати з однорідною будовою та сферичною або пластинчастою формою. Розмір окремого агрегату лежить у межах від 20 до 200 нм. В усіх випадках спостерігається формування великих асоціатів, що складаються більш, ніж із десяти агрегатів, що чітко видно на СЕМ-знімках.

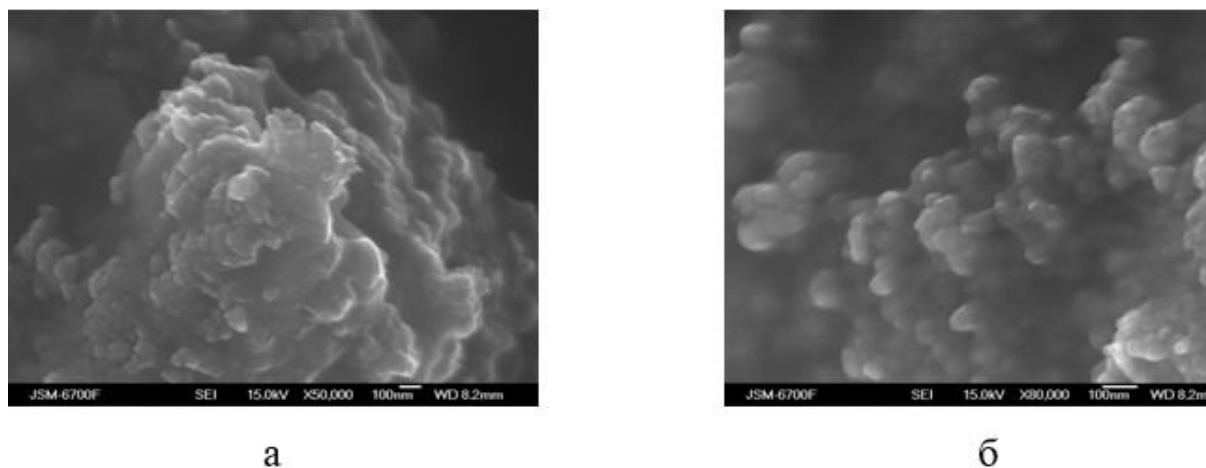


Рисунок 3.1. СЕМ-зображення модифікованих наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$: а — пластинчасті наноструктури; б — сферичні наночастинки.

Водночас, у водному середовищі, яке контактує зі сталеву поверхнею, відбувається утворення наночастинок типу «ядро–оболонка». На рис. 3.2а показано сферичні частинки відповідних композитів (Fe_3O_4 та Au^0). Підсихання крапель відповідних зольових систем приводить до утворення плівки з окремих частинок (рис. 3.2б). Загалом розмір частинок становить 10–40 нм, однак у випадку полінуклеарного росту наноккомпозитів розмір може збільшуватися до 150–200 нм.

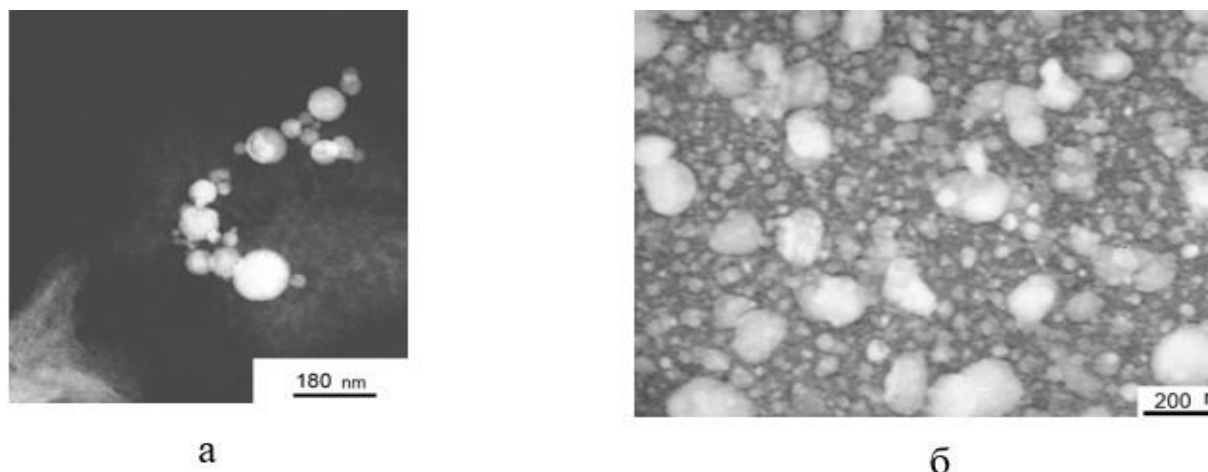


Рисунок 3.2. Зображення TEM модифікованих наногібридів: а — Fe_3O_4 та Au^0 ; б — зневоднена крапля золів Fe_3O_4 та Au^0 .

У наших експериментах SEIRA та SERS використовували наногібриди Fe_3O_4 –Au із середнім розміром первинної композитної частинки ≈ 30 нм; розмір золотих кластерів на поверхні магнетиту сягає ≈ 4 нм. Поверхня таких частинок Fe_3O_4 –Au із покриттям Au складається з щільно упакованих нанокристалів золота, що забезпечує велику сумарну площу поверхні та сприяє формуванню значної кількості «гарячих точок». Тісний гетероперехід між Au-нанокристалами та наночастинками Fe_3O_4 є механічно стабільним і не відшаровується, що створює передумови для відтворюваного SEIRA- та SERS-детектування. Однією з переваг запропонованого нами методу синтезу є формування Au-покриття на Fe_3O_4 без додаткових органічних поверхнево-активних речовин (ПАР) і функціональних груп — це критично важливо для суттєвого підсилення раманівського та ІЧ-сигналів.

Рентгенофазові дослідження порошків магнетиту та композитів показали, що обидва зразки належать до нанокристалічних систем. На дифрактограмі порошку, сформованого в розчині сульфату заліза (II), (ротаційно-корозійне диспергування) (рис. 3.3а) спостерігаються рефлексії магнетиту Fe_3O_4 [164]. Контакт нанопорошку магнетиту з повітрям, внаслідок окиснення, призводить до появи додаткових піків оксигідроксидів заліза — лепідокрокиту та більш стабільної фази — гетиту. Параметр ґратки

чистого магнетиту дорівнює $a = 0,8387$ нм. Область когерентного розсіювання (ОКР) або розмір первинних частинок магнетиту дорівнює 25 нм.

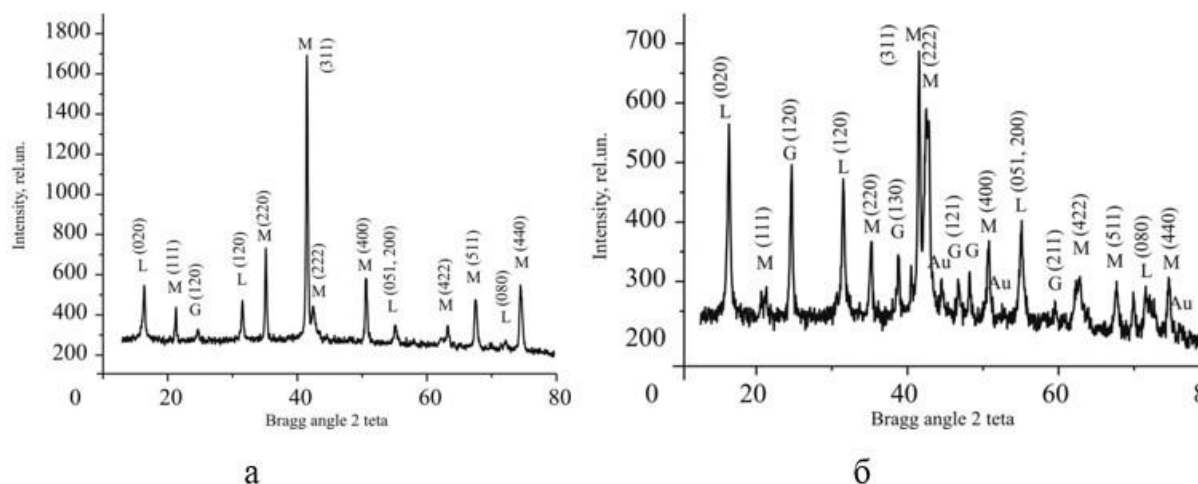


Рисунок 3.3. Дифрактограми зразків наночастинок, отриманих співосадженням із розчину сульфату заліза(II): а — нанопорошок магнетиту після контакту з повітрям; б — нанокомпозит $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$. Позначення: L — лепідокрокит; M — магнетит; G — гетит; Au — кластери золота.

Дифрактограму нанокомпозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ наведено на рис. 3.3б. Інтенсивність піків магнетиту є нижчою порівняно з чистим Fe_3O_4 , тоді як інтенсивність піків оксигідроксидів заліза залишається співмірною. Додатково чітко видно рефлекси золотих кластерів (Au) у складі порошку $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ [165]. Параметр ґратки магнетиту в композиті дещо менший і становить $a = 0,8365$ нм. Первинний розмір частинок композиту $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ становить 29 нм. Нами оцінено розмір золотих кластерів на поверхні магнетиту приблизно як ≈ 4 нм.

З урахуванням того, що параметр кубічної ґратки чистого магнетиту та магнетиту, модифікованого золотом, практично не відрізняються, можна припустити відсутність включення катіонів золота в структуру магнетиту. Це узгоджується з різницею радіусів катіонів: Fe^{3+} (0,049 нм) $< \text{Fe}^{2+}$ (0,063 нм) $< \text{Au}^{3+}$ (0,099 нм) $< \text{Au}^+$ (0,137 нм). Водночас ОКР чистого Fe_3O_4 (25 нм) є

меншим, ніж у композиті $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$ (29 нм) на ≈ 4 нм, що можна пов'язати з умовною оболонкою із золотих кластерів, які додають об'єму магнетитовому. Зазначимо, що ці кластери не утворюють суцільної оболонки навколо частинки магнетиту, а формують острівцеві структури (див. також [166] в оригінальній статті).

Результати термогравіметричного аналізу осадів, отриманих на поверхні сталевого електроду при його змінному контакті з повітрям і розчином сульфату золота (метод РКД), наведено на Рис. 3.4. Рефлекс на кривій ДТГ при 100 °С свідчить про видалення адсорбційно-зв'язаної води. На термічне перетворення наявний в складі осаду домішки лепідокрокіту вказує рефлекс при 300 °С, який характеризує процес дегідроксилювання кристалічної решітки оксигідроксиду заліза з утворенням оксиду заліза. Про незначний вміст оксигідроксиду заліза в структурі зразка свідчить низька втрата маси – лише 3,1%. Подальше нагрівання порошку проходить з окисненням магнетиту, утворенням спочатку магеміту (гама модифікація оксиду заліза (III)), а потім – гематиту (альфа-модифікації оксиду заліза (III)). Такі фазові перетворення відбиваються на кривій ДТА, де з'являються піки при 500-540 °С (магеміт) і 930 °С (гематит). Відновлення кластерів золота (перетворення гідроксиду золота на оксид, а далі – металічний кластер) закінчується за температур 650-700 °С.

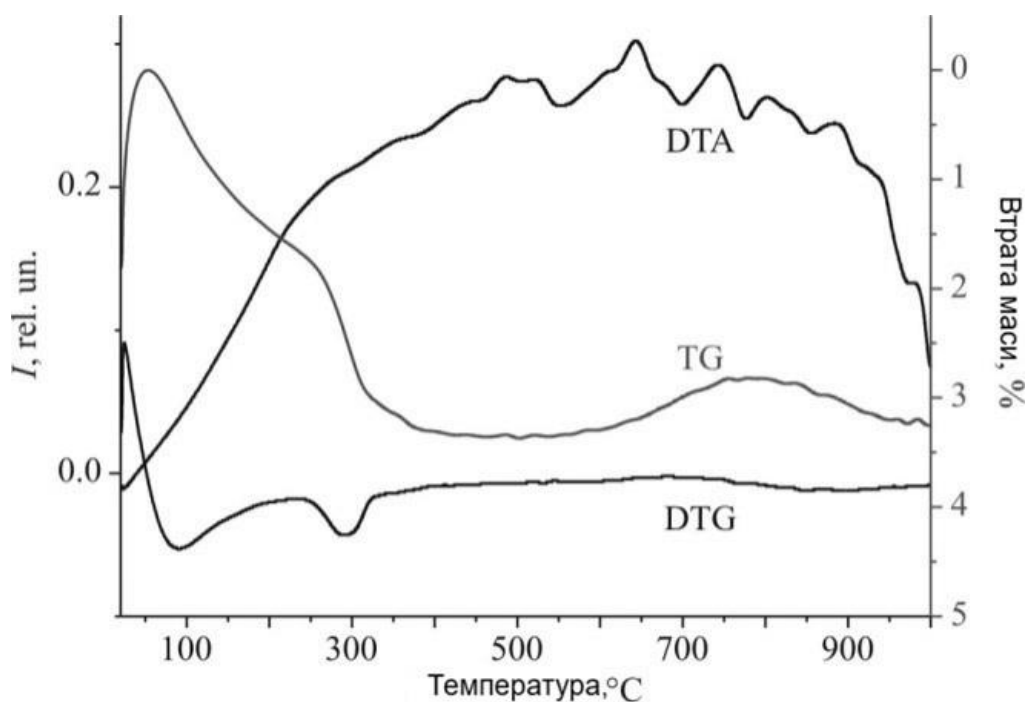


Рисунок 3.4. Дослідження методом термогравіметричного аналізу зразка, отриманого на сталевій поверхні після взаємодії з розчином сульфату золота.

3.3. Оптична характеристика нанокompозитних структур $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$

На рис. 3.5а наведено UV-Vis-спектри наночастинок Fe_3O_4 та наноструктури $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$. Видно, що смуга поглинання для Fe_3O_4 знаходиться на ділянці ≈ 252 нм, а для $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ смуга зсунута в бік більших довжин хвиль до ≈ 294 нм внаслідок декорування частинок Fe_3O_4 золотом. Водночас для Au-наночастинок спостерігається характерна плазмонна смуга поблизу 566 нм. Зазначена смуга низької інтенсивності та широка, що пов'язано з малим розміром (≈ 4 нм) і різноманітністю форм золотих кластерів на поверхні магнетиту.

На рис. 3.5б показано UV-Vis-спектри чистого гліцину (крива 1) та комплексу гліцину з $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ (крива 2). У спектрах комплексів характерна плазмонна смуга Au розташована поблизу 569 нм і зсунута відносно чистих $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$. Сильне локалізоване поле в коротких зазорах між частинками $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ спричиняє цей червоний зсув поглинання.

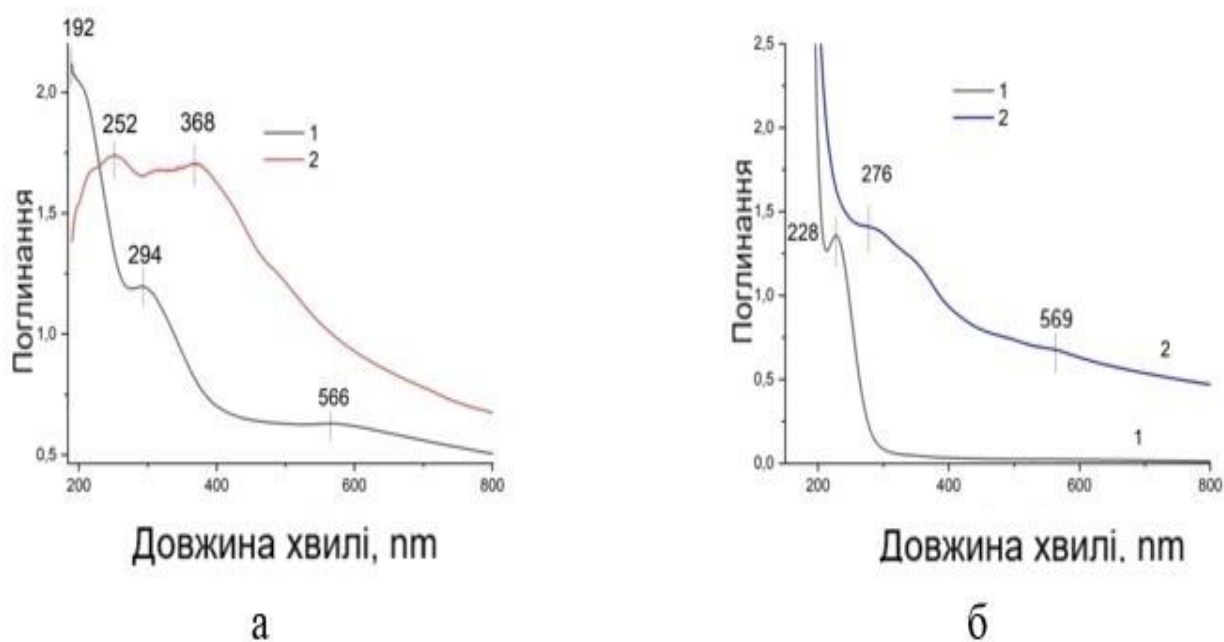


Рисунок 3.5. а — UV-Vis-спектр $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ (1) та Fe_3O_4 (2); б — UV-Vis-спектр гліцину (1) і гліцину, адсорбованого на $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ (2).

Взаємодія молекул гліцину з наногібридом $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ супроводжується червоними зсувами смуг із максимумів $228 \rightarrow 276$ nm. Широкий пік Au спостерігається біля ≈ 569 nm і зсувається до ≈ 566 nm у присутності Fe_3O_4 .

3.3.1. SEIRA спектроскопія $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ наногібридів

FTIR-спектри наногібридів Fe_3O_4 та $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$, пресованих у матрицю KBr, показано на рис. 3.6. Для Fe_3O_4 характерні смуги поглинання при 663 і 3435 cm^{-1} , що відповідають, відповідно, валентним коливанням Fe–O–Fe та O–H. Адсорбована вода дає смуги біля 1626 та 3440 cm^{-1} . Поглинання в ділянці $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ зумовлене коливаннями C–H у групах CH, CH_2 та CH_3 .

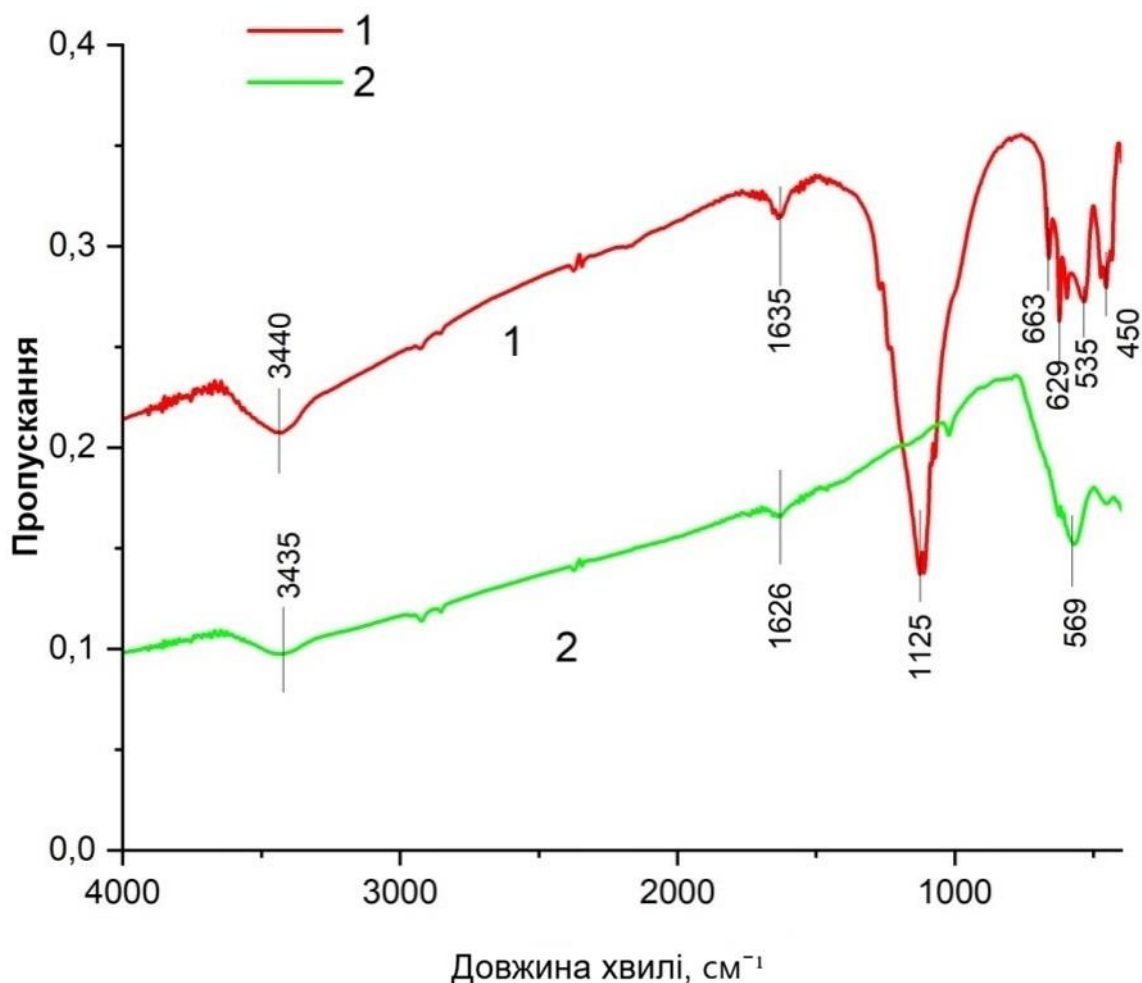


Рисунок 3.6. FTIR-спектри $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ (1) і Fe_3O_4 (2), пресованих у матрицю KBr.

У спектрі $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ помітні смуги валентних коливань залишкових сульфат-іонів SO_4^{2-} (смуга $\sim 1125 \text{ cm}^{-1}$), так і $\text{Au}_2(\text{SO}_4)_3$. Піки в області $500\text{--}630 \text{ cm}^{-1}$ відповідають коливанням групи SO [166].

На кривій 2 (рис. 3.6) для Fe_3O_4 , пресованого з KBr, смуга $\approx 569 \text{ cm}^{-1}$ відповідає валентним коливанням Fe–O у ґратці Fe_3O_4 [28]; вона характерна для спінелів і феритів [166], [167]. Смуга 1635 cm^{-1} та широкий контур з центром біля 3440 cm^{-1} відповідають, відповідно, згинальним і валентним коливанням гідроксильних груп. На кривій 1 ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$) спостерігається помітне підсилення симетричних/асиметричних режимів SO_4 та очікувані Fe–O-коливання ($500\text{--}630 \text{ cm}^{-1}$). Смуга 1635 cm^{-1} зсувається до 1626 cm^{-1} .

Підсилювальні властивості Au-модифікованих Fe_3O_4 -наногібридів продемонстровано на детектуванні тестової молекули методом SEIRA та

SERS. Як тестову молекулу було використано гліцин, що може перебувати в моно-іонній або цвітер-іонній формах.

На рис. 3.7 подано FTIR-спектри: чистого гліцину (крива 1), гліцину на наночастинках Fe_3O_4 (крива 2) і SEIRA-спектр гліцину на наногібриді Fe_3O_4 -Au (крива 3). Переважна більшість коливальних мод, характерних для чистого гліцину (COO^- , NH_3^+ , CH_2 , CO , CN), відтворюються і на підсилювальних поверхнях [168]. Більше того, різниця хвильових чисел ($\Delta = 198 \text{ cm}^{-1}$) між асиметричними $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 1608 cm^{-1} та симетричними $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 1410 cm^{-1} валентними коливаннями вказує на містковий бідентатний тип взаємодії групи COO^- з поверхнею наночастинки, що добре узгоджується з еталонними даними [169]. Це свідчить, що гліцин хемisorбується на поверхні Fe_3O_4 переважно через карбоксилат, тоді як аміногрупи ($-\text{NH}_2$) залишаються вільно орієнтованими. Попередні дослідження взаємодії Fe_3O_4 із 3-хлоропропіоною кислотою та амінокислотами також вказували на пріоритетність карбоксилатного «якорення» на Fe_3O_4 [170].

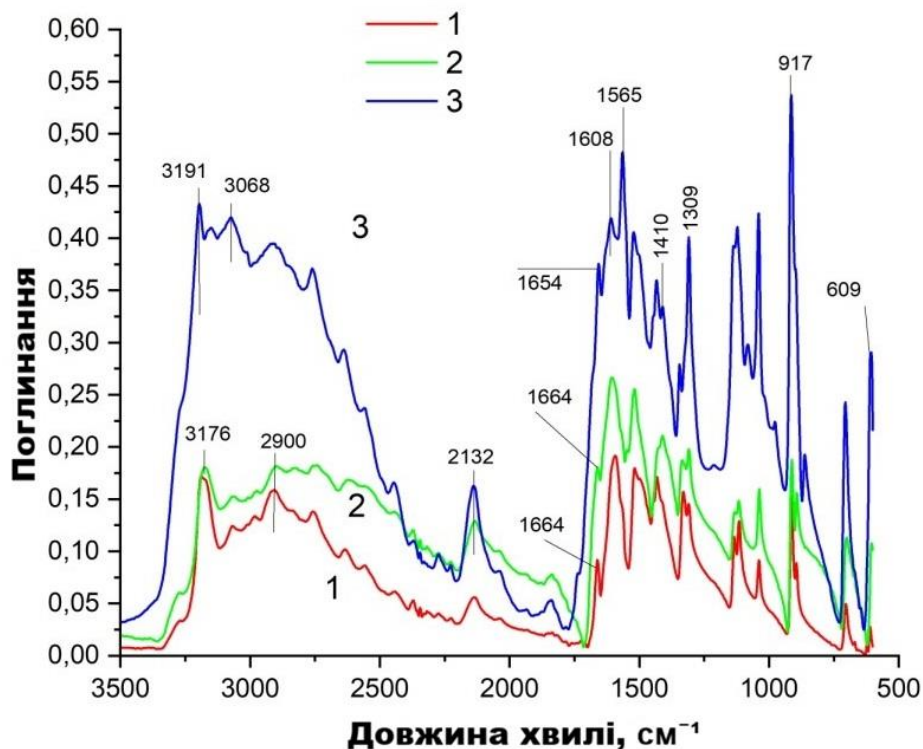


Рисунок 3.7. FTIR-спектри: гліцин (1); гліцин + Fe_3O_4 (2); SEIRA гліцину на Fe_3O_4 -Au (3).

За аналізом SEIRA встановлено: на сферичних частинках Fe_3O_4 гліцин

формує зв'язки за рахунок конденсаційної взаємодії між групою COO^- гліцину та OH -групами на поверхні Fe_3O_4 ; натомість на $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$ гліцин хемisorбується через COO^- безпосередньо на золоту підсистему. Це свідчить про перебудову водневих зв'язків залежно від наявності золота у складі підкладки. Водночас у SEIRA-спектрах гліцину на $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$ зберігаються активні NH_2 -групи, здатні до утворення водневих зв'язків із потенційними лігандами (наприклад, лікарськими молекулами).

У SEIRA-експериментах коливальні моди, пов'язані з валентними та деформаційними смугами COO^- , CH_2 та NH_2 гліцину, адсорбованого на $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$, підсилювались у 3–5 разів.

3.3.2. SERS спектроскопія $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$ наноконплексів

За наявності локалізованого поверхневого плазмонного резонансу у Au -наночастинках можливе підсилення раманівського сигналу молекул, розташованих поблизу поверхні золота. Це обумовлено зростанням локальних електромагнітних полів унаслідок збудження плазмонів у Au -наночастинках, які слугують підсилювальною поверхнею для коливальних спектральних сигналів молекул біля металевої межі. Метод SERS зазвичай застосовують для виявлення низьких концентрацій аналіту, коли класичний раманівський сигнал є надто слабким.

У наших вимірюваннях використовували лазер із довжиною хвилі збудження 633 нм, тобто поблизу резонансної області плазмонного поглинання наночастинок $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$. Відомо, що електромагнітна взаємодія поблизу наночастинок приводить до появи «гарячих точок» у вузьких міжчастинкових зазорах. Укрита золотими нанокристаллами поверхня $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$ підсилює локальне поле, що суттєво впливає на оптичні властивості адсорбованого гліцину.

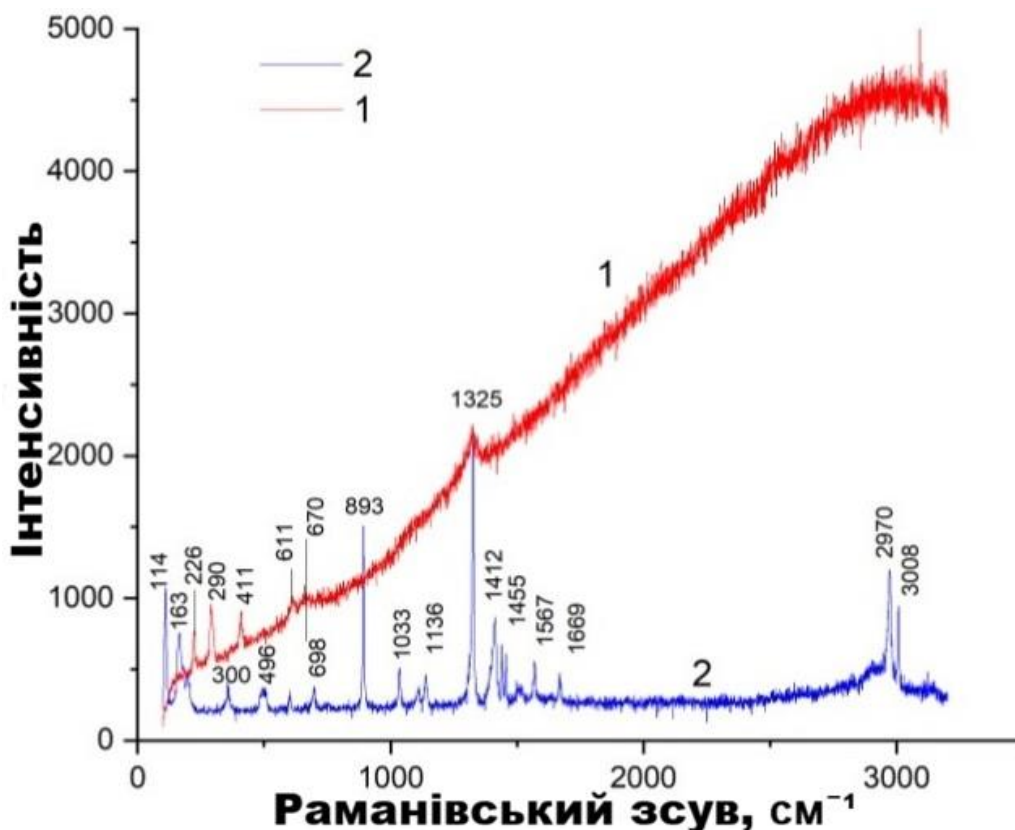


Рисунок 3.8. SERS-спектри гліцину, адсорбованого на $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ (1), і раманівський спектр кристалічного гліцину (2) на склі.

На рис. 3.8 наведено SERS- і раманівські спектри різних кількостей гліцину, адсорбованого на наногібриді $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ та на скляній підкладці. Показано спектр кристалічного гліцину на склі ($\sim 10 \text{ мг/см}^2$) і спектр гліцину, адсорбованого з водного розчину на $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ ($\sim 15,9 \text{ мкг/см}^2$). Зауважимо, що кількість $15,9 \text{ мкг/см}^2$ гліцину на скляній підкладці виявити не вдалося, на відміну від випадку адсорбції гліцину на $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ (див. також рис. 3.9). Звідси випливає, що наноструктура $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ суттєво підсилює спектри гліцину, даючи змогу детектувати, зокрема, віяльні коливання CH_2 і $\nu(\text{COO}^-)$ $\sim 1325 \text{ см}^{-1}$ [171], деформаційні моди COO^- при 611 см^{-1} та торсіон NH при 411 см^{-1} .

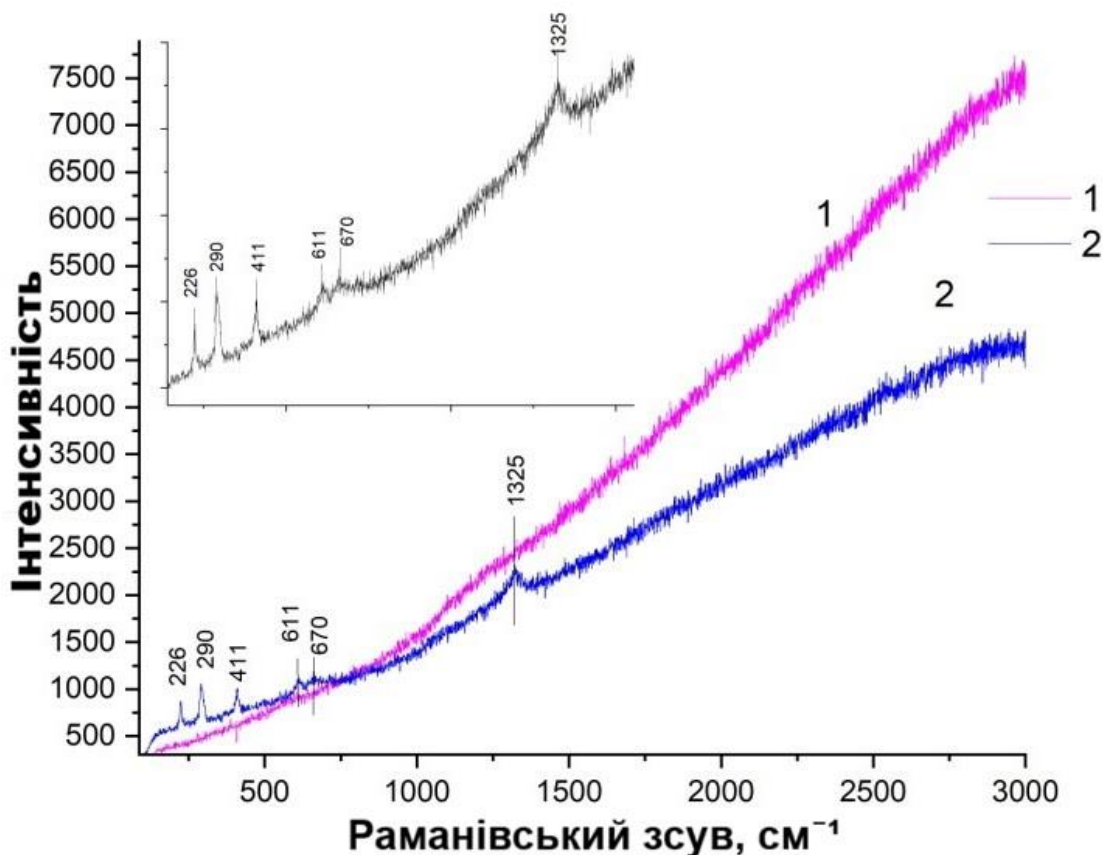


Рисунок 3.9. Раманівський спектр гліцину на склі (1) та SERS-спектр гліцину, адсорбованого на $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Au}$ (2). У SERS-експерименті було адсорбовано близько $15,9 \text{ мкг/см}^2$ гліцину.

На рис.3.9 смуга $\sim 670 \text{ см}^{-1}$ відповідає магнетиту Fe_3O_4 . Було показано, що Gly хімічно адсорбується на Fe_3O_4 , а саме, карбоксилатна група зв'язується з катіонами заліза на поверхні наночастинок симетрично через два атоми кисню, де COO^- група утворює ковалентний зв'язок типу бідентатного містка. Це вказує на те, що Gly хемосорбується на поверхні наночастинок Fe_3O_4 через карбоксилатну групу, залишаючи амінні ($-\text{NH}_2$) групи вільно відкритими. Коефіцієнт посилення в нашому SERS-експерименті з Gly становив приблизно 10^3 разів для віяльних коливань CH_2 .

Було показано, що гібридні наночастинок $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ можуть бути використані як субстрати SEIRA та SERS для виявлення біологічних молекул. Застосування Au-допування, дозволяє підтримувати локальні плазмонні коливання на поверхні магнітних наночастинок, зберігає їхні

магнітні властивості та покращує біосумісність. Таким чином, використання плазмонно-магнітних наногібридів дозволяє використовувати набір унікальних властивостей їхніх компонентів та реалізувати нові властивості, що виникають внаслідок взаємного впливу компонентів.

З іншого боку, завдяки високим адсорбційним властивостям Fe_3O_4 , такі структури можуть бути використані як моніторингові та фільтруючі пристрої для уловлювання та виявлення шкідливих речовин у навколишньому середовищі. Результати, отримані в цій роботі, можуть бути використані в біології, для розробки біочіпів та біосенсорів (визначення нуклеїнових кислот, білків та метаболітів), у медицині (скринінг ліків, виявлення антитіл та антигенів, діагностика інфекцій).

Гліцин, адсорбований на наноконплєксах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$, має активні функціональні групи ($-\text{NH}_2$) на поверхні, які не тільки стабілізують наночастинки $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$, але й забезпечують доступну поверхню для біокон'югації біомолекул/ліків для низки біомедичних застосувань. Висока водна колоїдна стабільність, низька токсичність та хороша здатність до самонагрівання роблять ці нові наночастинки також придатними для гіпертермічного лікування раку.

Висновки до розділу 3

- 1) Показано, що частинки нанокompозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$, отримані в процесі ротаційно-корозійного диспергування, складаються з наноструктур з характерним розміром близько 25 нм для чистого магнетиту та 29 нм для композиту $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$. У нанокompозиті $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$ поверхня Fe_3O_4 вкривається острівцевими кластерами золота (~ 4 нм), які формують значну кількість «гарячих точок» для збудження плазмонних коливань.
- 2) Показано, що $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$ наногібриди мають плазмонні властивості. Для Au-наночастинок на поверхні Fe_3O_4 спостерігається характерна плазмонна смуга поблизу 566 нм. Зазначена смуга низької інтенсивності та широка, що пов'язано з малим розміром нанокристалів золота (≈ 4 нм) і різноманітністю форм золотих кластерів на поверхні магнетиту. У спектрах комплексів гліцину з $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$ характерна плазмонна смуга Au розташована поблизу 569 нм і зсунута відносно чистих $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$.
- 3) Показано, що гліцин адсорбується на $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$ наногібридах внаслідок хемосорбційної взаємодії за механізмом місткової бідентатної координації карбоксилатних груп із поверхнею наночастинок, тоді як аміногрупи ($-\text{NH}_2$) залишаються доступними для подальших міжмолекулярних взаємодій. Це підтверджується зсувами та зміною інтенсивності характерних смуг у FTIR- та SEIRA-спектрах.
- 4) Показано, що різні молекулярні групи гліцину підсилюються по-різному, залежно від типу взаємодії та орієнтації молекули відносно поверхні. Коефіцієнт підсилення в нашому SERS-експерименті для гліцину адсорбованого на $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Au}$ становив приблизно 10^3 разів для віяльних коливань CH_2 та $\nu(\text{COO}^-)$ валентного коливання в околі 1325 cm^{-1} .

РОЗДІЛ 4. НАНОГІБРИДИ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ ДЛЯ SEIRA ТА SERS ДЕТЕКТУВАННЯ ТИМІНУ

4.1. Ідея експерименту та методи підготовки зразків.

Концепція дослідження полягає у створенні магнітно-плазмонних наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ як універсальної підкладки для поверхнево-підсиленого інфрачервоного поглинання та поверхнево-підсиленого Раман розсіяння з метою високочутливого виявлення низькомолекулярних біоорганічних сполук. Поєднання магнетиту з наночастинками срібла покликане сумістити можливість швидкого магнітного маніпулювання/концентрування частинок та збудження локальних поверхневих плазмонних коливань в Ag наноструктурах, що генерує «гарячі точки» у міжчастинкових зазорах і забезпечує домінуючий електромагнітний внесок у підсилення сигналу порівняно з хімічним механізмом [172], [173]. Як тестову молекулу було обрано тимін (Thy) — добре вивчений піримідиновий нуклеобазис із наявними коливальними смугами в ІЧ та Раман-спектрах і відомою схильністю до координації з благородними металами через атоми N та карбонільні групи; це робить його чутливим зондом для верифікації підсилення та аналізу геометрії адсорбції [174], [175], [176].

Синтез наногібридів реалізується шляхом співосадження солей $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ у слабо лужному середовищі (молярне співвідношення 1:2, $\text{pH} \approx 8,5$) з подальшим введенням розчину Ag^+ для *in situ* формування наноострівців срібла на поверхні Fe_3O_4 . Поліетиленімін (PEI) використовується як м'який відновник і полімерний «якір», що фіксує Ag-кластери на магнетиті та водночас мінімізує потребу в низькомолекулярних лігандах, здатних екранувати активні ділянки для адсорбції аналітів. Після відмивання осади висушують ($\approx 105^\circ\text{C}$) і проводять коротке термооброблення ($\approx 200^\circ\text{C}$, кілька годин) для стабілізації дисперсних Ag-кластерів (характерний ефективний розмір кілька нанометрів) без утворення суцільної оболонки. Такий

«острівцевий» режим покриття збільшує сумарну площу металевих меж та щільність міжчастинкових зазорів, що є ключовим параметром для появи інтенсивних «гарячих точок» [131], [132]. За потреби на етапі формування аналітичної проби допускається магнітне спрямування/агрегація наногібридів у зовнішньому полі для контрольованого збільшення кількості «гарячих точок» у зазорах між агрегатами [133].

Морфологія та фазовий склад контролювався нами за допомогою СЕМ, ТЕМ та рентгенівської дифрактометрії. Елементний аналіз підтверджує наявність Fe, O, Ag; термогравіметрія з диференційним термічним аналізом відстежує дегідратацію/дегідроксилювання та термостабільність композиту. УФ-видима спектроскопія фіксує смуги, характерні для Fe_3O_4 , та плазмонну смугу Ag (близько 400–420 нм), що свідчить про ефективну декорацію магнетиту сріблом [177].

Для експерименту з тиміном було підготовано колоїдний розчин у дистильованій воді у співвідношенні 1 мг/мл. Для цього використовували комерційно доступний тимін (Sigma Aldrich). Отриманий розчин розділили на 4 окремі пробірки Eppendorf у рівних кількостях – по 200 мкл. Після чого у розчин додали зразки, 50 мкл розчини Fe_3O_4 та $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$. У результаті отримали наступні зразки для дослідження: 1) чистий тимін, 2) тимін+ Fe_3O_4 , 3) тимін+ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$.

Наноструктури Fe_3O_4 та $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ були охарактеризовані за допомогою методу рентгенівської дифракції, термогравіметричного аналізу, рентгенівської флуоресцентної спектроскопії, FTIR спектроскопії, хіміко-аналітичних досліджень, скануючої електронної мікроскопії, УФ-видимої, та мікро-Раман спектроскопії.

FTIR-спектри були записані за допомогою FTIR-спектрометра VERTEX Bruker у діапазоні $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ з режимом збору 50 сканувань.

Раман-спектри були виміряні за допомогою мікро-Раман спектрометра InVia, оснащеного конфокальним оптичним мікроскопом DM2500 Leica, термоелектрично охолоджуваною ПЗЗ-матрицею як детектором та лазером,

що працює на довжині хвилі $\lambda = 633$ нм. Для визначення фазового складу високодисперсних зразків використовували комп'ютерний рентгенівський дифрактометр (ДРОН-УМ1), оснащений двома щілинами Соллера та фільтрованим випромінюванням кобальтового анода СоКа. Швидкість запису встановлювали 1° хв^{-1} , а міжфазний кут Вульфа-Брегга становив 80° . Параметри решітки та розміри частинок розраховували відповідно до отриманих даних рентгенівської дифракції.

Термогравіметричний та диференціально-термічний аналіз порошків проводили в статичній атмосфері повітря за допомогою дериватографа Q-1500D (Угорщина). Запис здійснювали за допомогою комп'ютерної реєстрації даних. Параметри запису дифрактометрії були наступними: зразки масою 150 мг нагрівали зі швидкістю 10°C/хв від 20 до 1000°C ; чутливість становила 20 мг; ТГ — 500, ДТГ — 500 та ДТА — 250. Зразки поміщали в корундовий тигель і накривали кварцовим стаканом для створення рівного температурного поля. Для оцінки морфології поверхневих структур застосовували скануючу електронну мікроскопію з використанням мікроскопа JOEL-6700. Аналіз і обробка спектрів проводилась за допомогою програмних пакетів OPUS 7.5 та OriginLab.

В якості підкладки для ІЧ-спектроскопії використали скляну підкладку з термічно-нанесеним шаром золота (товщина близько 350 нм), на яку нанесли краплю площею $\sim 15,9 \text{ млг/см}^2$ з наступних розчинів: гліцин, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Thy}$. Додатково вимірювалися FTIR-спектри зразків, які перебувають у вигляді порошку. Для цього формувалися таблетки в KBr матриці.

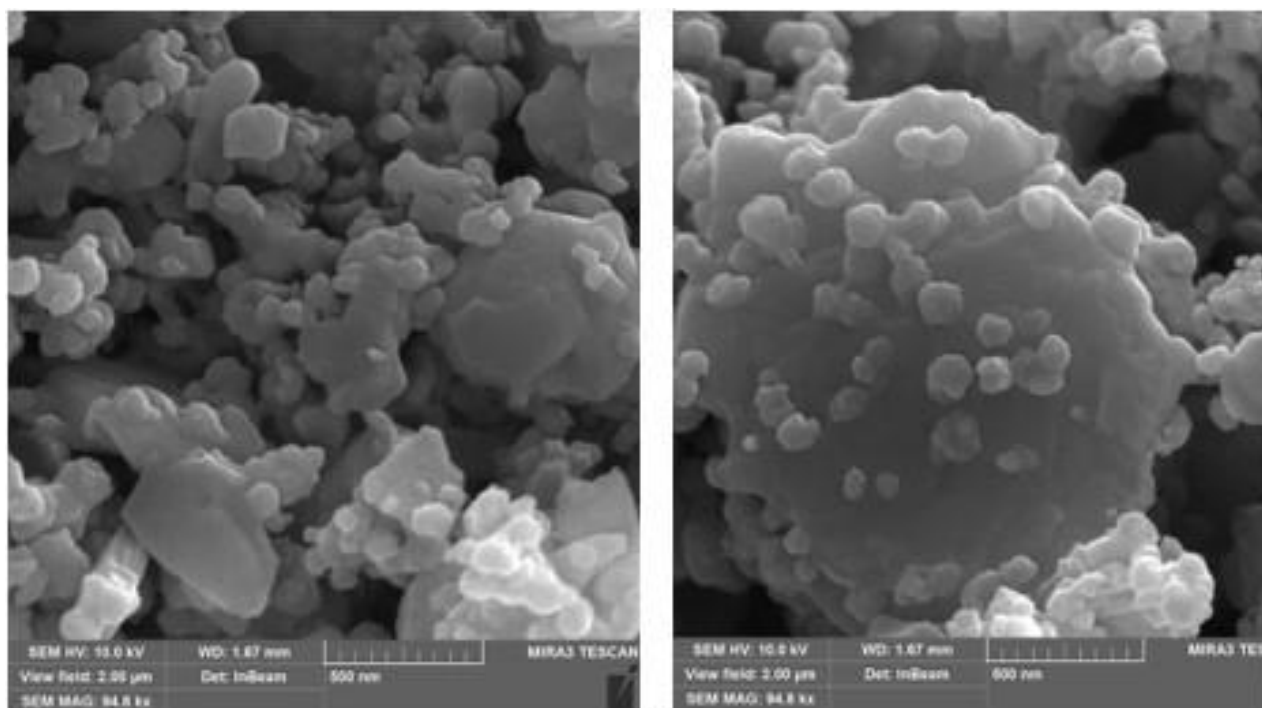
Для підвищення відтворюваності результатів було виміряно кілька точок на кожному зразку. Узагальнені підходи до забезпечення відтворюваності в SERS та розрізнення електромагнітного і хімічного внесків наведено у [169], [138].

Аналіз смуг здійснюють з урахуванням відомих маркерів тиміну: $\nu(\text{C=O})$, $\delta(\text{N-H})$, $\nu(\text{C-N})$, кільцевих коливань та C-H-мод у ділянці 2800–3100

см⁻¹. Для SEIRA очікується зростання інтенсивності та незначні зсуви окремих смуг порівняно з «чистим» тиміном; для SERS — підсилення смуг, пов'язаних із координованими центрами та модами, орієнтованими відносно поверхні металу. Літературні дані свідчать, що для тиміну на Ag та Au можливі варіанти координації через N-центри з депротонуванням однієї з N–H-груп. Це супроводжується перерозподілом інтенсивностей у смугах $\nu(\text{C=O})$ та $\nu(\text{C–N})$ і появою/підсиленням кільцевих мод [174], [175]. Спостережувану картину інтерпретують у межах моделі «яскравий–темний» режимів зв'язаних осциляторів, де плазмонний осцилятор наночастинки індуктивно збуджує слабкопоглинальні молекулярні моди поблизу поверхні, що особливо характерно для SEIRA [172], [173], [178], [179].

4.2. Характеризація наноконкомплексів тиміну з Fe₃O₄-Ag та Fe₃O₄-Ag

Морфологія наноструктур, сформованих співосадженням розчинів тривалентного та двовалентного заліза, а також гібридних наноконкомпозитів, отриманих шляхом додавання розчину нітрату срібла, наведена на рис. 4.1. Форма частинок чистого магнетиту наближена до сферичної внаслідок їх формування в обмежених (стиснених) умовах (рис. 4.1а). Розмір агрегатів досягає ~150 нм, тоді як розмір окремих частинок становить близько 20 нм. Іони срібла відновлюються на поверхні магнетиту з утворенням кластерів срібла на його поверхні (рис. 4.1б). Одержані наноконкомпозити формують агрегати, що характеризуються однорідністю та сферичною або пластинчастою формою. Розмір окремого агрегату змінюється в межах ~20–150 нм. Водночас у всіх випадках спостерігається формування великих асоціатів, що включають більше десяти агрегатів, чітко помітних на СЕМ-зображеннях.



а

б

Рисунок 4.1. СЕМ-зображення наноструктур, утворених хімічним осадженням розчинів солей тривалентного та двовалентного заліза: (а) магнетит Fe_3O_4 ; (б) гібридні нанокompозити $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$.

Коли ж частинки магнетиту вирощуються у вільних (необмежених) умовах, їхня форма стає кубічною (рис. 4.2). Темні плями на ТЕМ-зображенні (рис. 4.2) відповідають кластерам срібла на поверхні магнетиту. Варто зазначити, що формування Ag-кластерів не перешкоджає окисненню катіонів заліза в частинках магнетиту та появі другої мінеральної фази — лепідокрокіту [180].

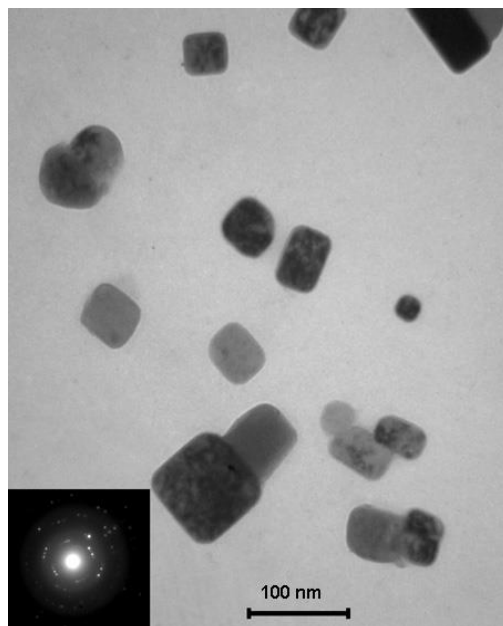


Рисунок 4.2. ТЕМ-зображення модифікованого наногібриду — наночастинки магнетиту з кластерами срібла (композити $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}^0$).

Енергодисперсійний аналіз (EDS) зразків засвідчує наявність основних елементів Fe, O та Ag у хімічному складі наночастинок, а також домішок S і K, що залишилися від прекурсорів (табл. 4.1).

Таблиця 4.1. Елементний склад гібридних наноструктур $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$ за даними EDS.

Спектр	In stats.	O	S	K	Fe	Ag	Загал.
Спектр 1	Так	42.89	1.00	0.50	50.52	5.07	100.00
Спектр 2	Так	52.68	0.98	0.05	40.94	5.35	100.00

У SEIRA- та SERS-експериментах використовували наногібриди $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$ із первинним розміром композитної частинки Fe_3O_4 ~50 нм; розмір кластерів срібла на поверхні магнетиту досягає ~5 нм. Поверхня частинки $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$ наногібридів покрита щільно упакованими нанокристаллами Ag, унаслідок чого зростає сумарна площа поверхні й формується велика кількість «гарячих точок». Тісне гетероз'єднання між нанокристаллами Ag і наночастинками Fe_3O_4 є компактим і не схильне до відшаровування, що забезпечує відтворюваність SEIRA- і SERS-детектування. Однією з переваг

запропонованого нами методу синтезу наногібридів є осадження Ag на Fe_3O_4 без використання додаткових низькомолекулярних стабілізаторів та органічних функціональних груп, які могли б екранувати активні центри. Це суттєво покращує інтенсивність як Раман-, так і ІЧ-сигналів.

4.3. Рентгенівська дифракція (XRD) наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$

Рентгенодифракційні дослідження порошків магнетиту та композитів показали, що обидва зразки відповідають нанорозмірним структурам. Дифрактограма порошку, утвореного в чистому розчині сульфату заліза, представлена на рис. 4.3а, де можна побачити рефлекси магнетиту Fe_3O_4 [164]. Проте контакт нанопорошку магнетиту з повітрям призводить до появи додаткових піків феритових оксигідроксидів — лепідокрокіту [181] та більш стабільної фази гоститу [164]. Параметр ґратки чистого магнетиту: $a = 0,8387$ нм; область когерентного розсіювання, тобто первинний розмір частинок - 25 нм.

Дифрактограма нанокompозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$ наведена на рис. 4.3. Інтенсивність піків магнетиту зменшується порівняно з чистим магнетитом, тоді як інтенсивність піків феритових оксигідроксидів зберігається. Додатково чітко спостерігаються рефлекси срібла (Ag^0) у складі порошку $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$. Параметр ґратки магнетиту в композиті менший: $a = 0,8365$ нм. Первинний розмір частинок композиту $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$ - 30 нм. Отже, можна оцінити, що розмір кластерів срібла на поверхні магнетиту становить близько 5 нм.

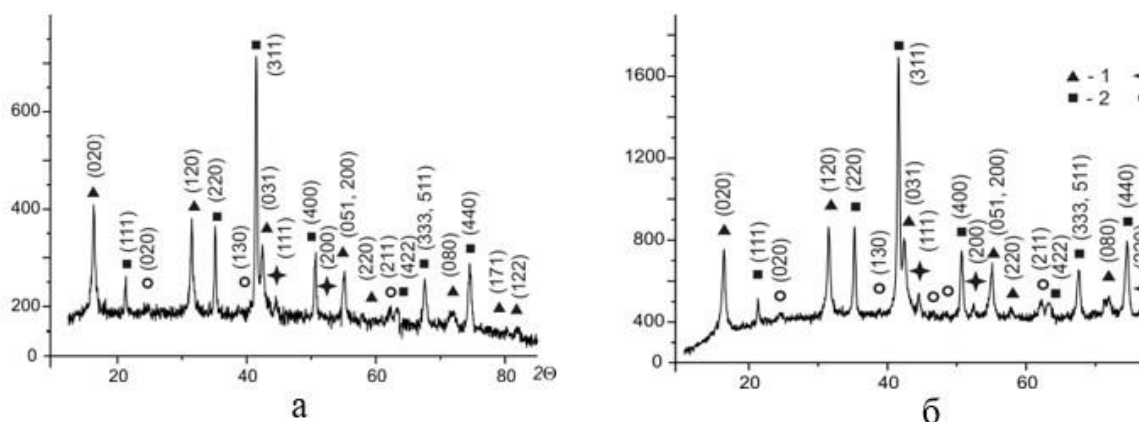


Рис. 4.3. Дифрактограми порошків магнетиту, модифікованих сріблом: (а) нанопорошок магнетиту після контакту з повітрям, $C(\text{Ag}^0) = 1 \text{ мг/дм}^3$; (б) нанокompозит $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$, $C(\text{Ag}^0) = 10 \text{ мг/дм}^3$. Умовні позначення: 1 — лепідокрокіт; 2 — магнетит; 3 — Ag; 4 — гоетит.

З огляду на практично однакові значення параметра кубічної ґратки (а) у чистого магнетиту та магнетиту, модифікованого сріблом, можна припустити, що катіони Ag не вбудовуються в структуру магнетиту. Це узгоджується з відмінностями в радіусах катіонів: Fe^{3+} (0,049 нм) < Fe^{2+} (0,063 нм) < Ag^+ (0,115 нм). Водночас ОКР чистого магнетиту на 5 нм менша (25 нм), ніж у срібломодифікованого (30 нм), що можна пов'язати з відбиттям від кластерів срібла на поверхні. Важливо, що ці кластери не утворюють суцільної оболонки навколо частинки магнетиту, а формують острівцеві структури [182], [183]. Такі наногібриди Fe_3O_4 , вкриті Ag, поєднують швидку магнітну відповідь і локалізований поверхневий плазмонний резонанс [184], що дає змогу легко захоплювати молекули-аналіти, магнітно їх концентрувати та аналізувати методами SEIRA та SERS.

4.4. TG–DTA наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$

Результати TG–DTA аналізу осаду, отриманого в розчині сульфатів $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ у присутності нітрату срібла, наведено на рис. 4.4. Нагрівання осаду супроводжується втратою маси адсорбованої води при $\sim 110^\circ\text{C}$. Дегідроксилювання кристалічної ґратки ферикових оксигідроксидів (лепідокрокіту та гоетиту) відбувається при $\sim 280^\circ\text{C}$ і супроводжується утворенням фази магнетиту. Загальна втрата маси становить $\sim 3,1\%$. Окиснення магнетиту з його поліморфним перетворенням відбувається за температур понад $\sim 650^\circ\text{C}$. Кластери срібла відновлюються на поверхні магнетиту приблизно при $\sim 300^\circ\text{C}$.

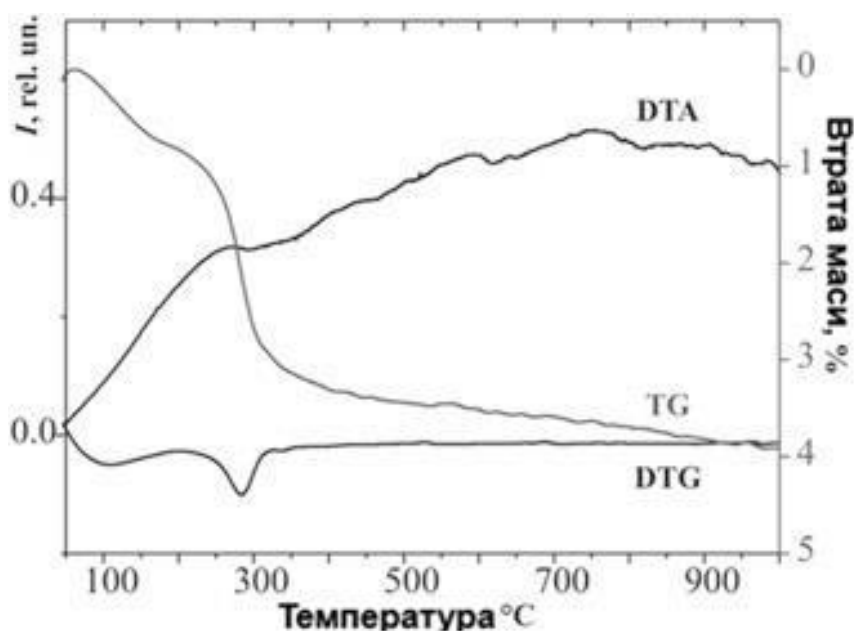


Рисунок 4.4. Термогравіметричний аналіз зразка, сформованого в присутності AgNO_3 , $C(\text{Ag}^+) = 5 \text{ мг/дм}^3$.

4.5. Характеризація наноконплексів Thy з $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ за допомогою оптичних методів

Чутливі властивості наногібридів Fe_3O_4 , модифікованих Ag, продемонстровано на прикладі SEIRA- та SERS-детекції біомолекул. Як тестову молекулу для реалізації ефектів SEIRA та SERS використано тимін.

4.5.1. UV–VIS-спектроскопія наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$

Перш ніж перейти до обговорення спектрів, відзначимо, що UV–VIS-спектроскопія у нашому випадку виконує роль оперативного індикатора як міжзонних переходів у Fe_3O_4 , так і локалізованого поверхневого плазмонного резонансу нанокристалів Ag. Декорування поверхні магнетиту сріблом має проявитися появою/підсиленням плазмонної смуги в ділянці $\sim 400\text{--}420 \text{ нм}$ і незначними змінами інтенсивностей коливання для Fe_3O_4 за рахунок модифікації локального діелектричного оточення. Адсорбція тиміну очікувано майже не зсуває положення плазмонних максимумів, але може впливати на їхню форму та амплітуду через зміну показника заломлення поблизу поверхні.

На рис. 4.5а наведено порівняння спектрів UV–VIS наночастинок Fe_3O_4

і наноструктури $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$. Спектральні смуги в ділянках 252 і 312 нм, характерні для Fe_3O_4 , чітко видно в обох спектрах; смуга поблизу 372 нм у композиті $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ зазнає червоного зсуву до ~ 378 нм, що є наслідком декорування частинок Fe_3O_4 сріблом. Додатково добре проявляється смуга близько ~ 415 нм, характерна для наночастинок Ag.

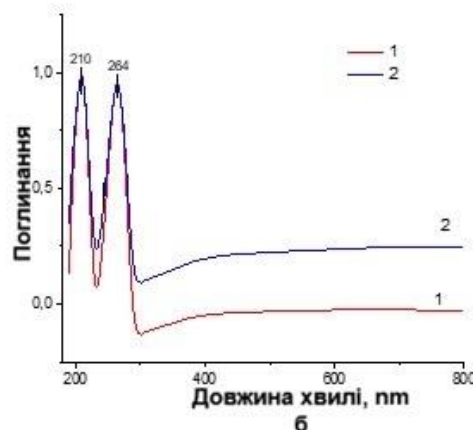
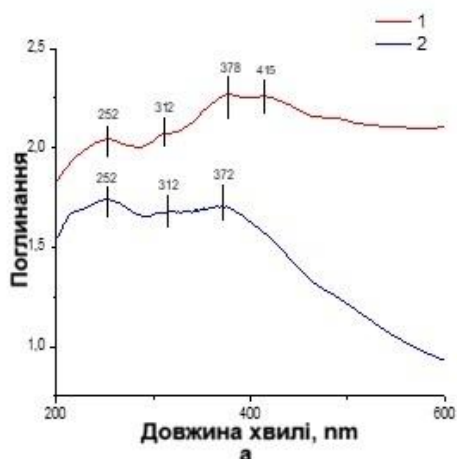


Рисунок 4.5а. UV Спектри гібридної наноструктури $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ (1) та адсорбованого на гібридних наночастинок Fe_3O_4 (2). **Рисунок 4.5б.** UV Спектри Thy, наноструктурах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ (1), і чистого Thy (2).

На рис. 4.5б показані спектри UV-VIS для комплексів Thy з гібридними наноструктурами $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ (крива 1) та чистого Thy (крива 2). Помітних змін положення смуг не спостерігається: піки Thy не зсуваються й «зайві» смуги не з'являються. Змінюється лише інтенсивність - наночастинки Ag дещо підсилюють сигнал і роблять піки більш вираженими.

4.5.2. SEIRA-спектроскопія наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$

Подальший аналіз спрямовано на вивчення можливості використання наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ для реалізації SEIRA ефекту, який є чутливим до орієнтації молекулярних мод і типу зв'язування з металевою поверхнею.

Нанокристали срібла на поверхні наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ створюють біля поверхневі «гарячі точки», що збільшують локальне електричне поле і дають змогу реєструвати слабкі коливальні переходи Thy при малих концентраціях. Порівняння спектрів чистого Thy , Thy з Fe_3O_4 і Thy з $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ дозволяє оцінити електромагнітний та хімічний внески до підсилення, а також зробити висновки щодо можливих центрів координації та геометрії адсорбції.

На рис. 4.6 наведено FTIR-спектри чистого Thy (крива 1), Thy на наночастинках Fe_3O_4 (крива 2) і Thy на гібридній наноструктурі $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ (крива 3). Основні коливальні моди, характерні для Thy (C=O , N-H , C-H , C-N), зберігаються і в спектрах на підсилювальних поверхнях [185], [186]. Смуги поглинання з максимумами при 3506 і 3351 см^{-1} відповідають валентним коливанням N1H і N3H , відповідно. Смуги при 3066 і 2963 см^{-1} відносяться до валентних коливань C-H (C6H та MeCH у молекулі тиміну). У діапазоні $750\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ спостерігаються смуги, що відповідають деформаційним коливанням C-O , C-N , C-H , N-H , C-C [187]. Крива 2 демонструє FTIR-спектр поглинання для тиміну адсорбованого на Fe_3O_4 поверхню який є дуже слабким, через низьку концентрацію молекул тиміну.

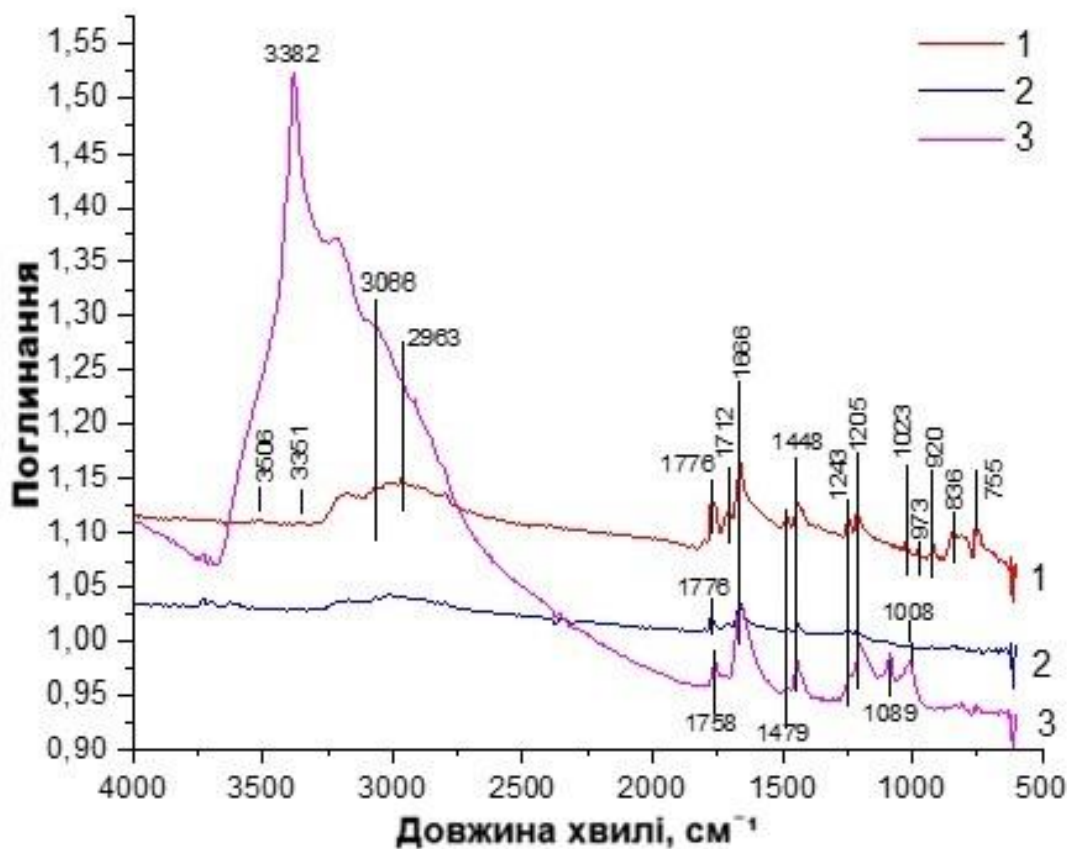


Рисунок. 4.6. FTIR-спектри: Thy (1); Thy адсорбованого на Fe_3O_4 (2); SEIRA для Thy адсорбованого на наногібриді $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ (3).

Деформаційні коливання N1H , N3H і C6H проявляються поблизу 1448 і 1243 cm^{-1} . За кривими 1 та 3 видно, що при взаємодії Thy зі сріблом смуга на $\sim 1448\text{ cm}^{-1}$ підсилюється, що узгоджується з хімічною взаємодією. Хемосорбція реалізується завдяки здатності Thy утворювати комплекси зі сріблом через атоми N, що проявляється в усьому ІЧ-спектрі для системи Thy з $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$. Схема координації наведена на рис. 4.7. За спектром (рис. 4.6, крива 3) інтенсивність валентних коливань N1H і N3H істотно різняться: сильнішими є коливання N3H , що свідчить про депротонування центру N1H і координацію Thy до $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ через атом N1 [174], [188]. Також істотно зростає інтенсивність смуги біля 1089 cm^{-1} ($\nu(\text{C6-N1})$), посилюється смуга $\sim 1758\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C2=O})$) і зникає смуга поблизу $\sim 1712\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C4=O})$). Сукупність цих ефектів узгоджується з координацією через N1 та з підсиленням поля поблизу поверхні [187].

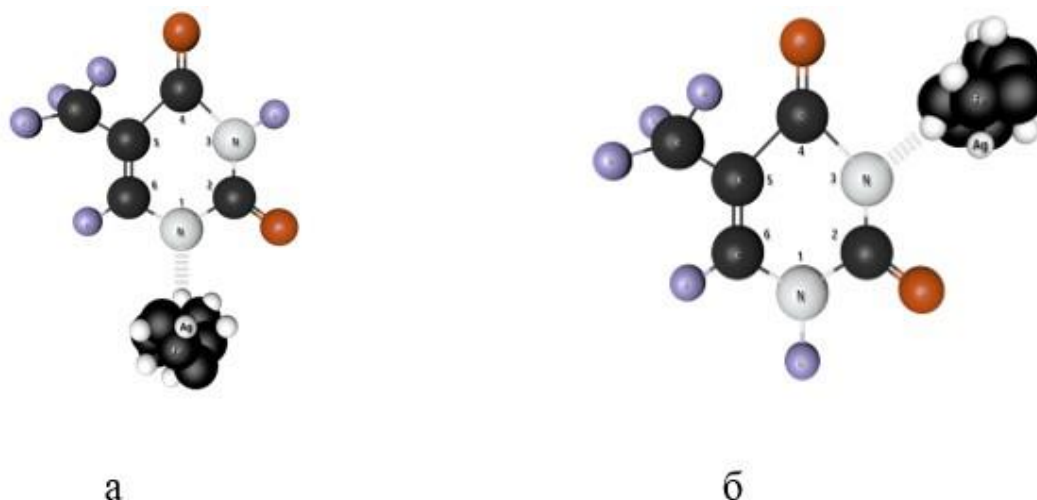


Рисунок 4.7. Ця схема ілюструє координацію тиміну з Ag через зв'язки N1 (а) та N3 (б).

Водночас імовірно, що невелика частка молекул Thy може координуватися й через центр N3: на це вказує наявність недепротонованої групи N1H (плече смуги близько 3506 см^{-1}), а також зростання інтенсивності смуги $\sim 1025\text{ см}^{-1}$ ($\nu(\text{C2-N3})$), зумовлене підсилювальним ефектом [138].

4.5.3. SERS-спектроскопія наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$

Для оцінки підсилювальних властивостей наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ ми використовували SERS-спектроскопію тиміну адсорбованого на ці наногібриди при збудженні лазером з довжиною хвилі 633 нм, що добре узгоджується з LSPR нанокластерів Ag. У SERS ефекті збудження локалізованого поверхневого плазмонного резонансу в наночастинках Ag дає змогу підсилювати Раман-сигнал молекул, розташованих поблизу поверхні Ag. Це відбувається завдяки зростанню локального електромагнітного поля при збудженні плазмонів у наночастинках срібла, що діють як підсилювальна поверхня для коливальних переходів молекул біля металевої поверхні. Метод зазвичай застосовують для детектування малих концентрацій аналітів, коли при застосуванні класичної Раманівської спектроскопії сигнал не виявляється.

Відомо, що ближньопольова взаємодія між металевими

наночастинками призводить до формування «гарячих точок» у міжчастинкових зазорах. Наногібриди $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$, вкриті нанокристаллами Ag, створюють такі «гарячі точки», що підсилюють локальне електромагнітне поле і, відповідно, впливають на оптичні властивості адсорбованих молекул Thy.

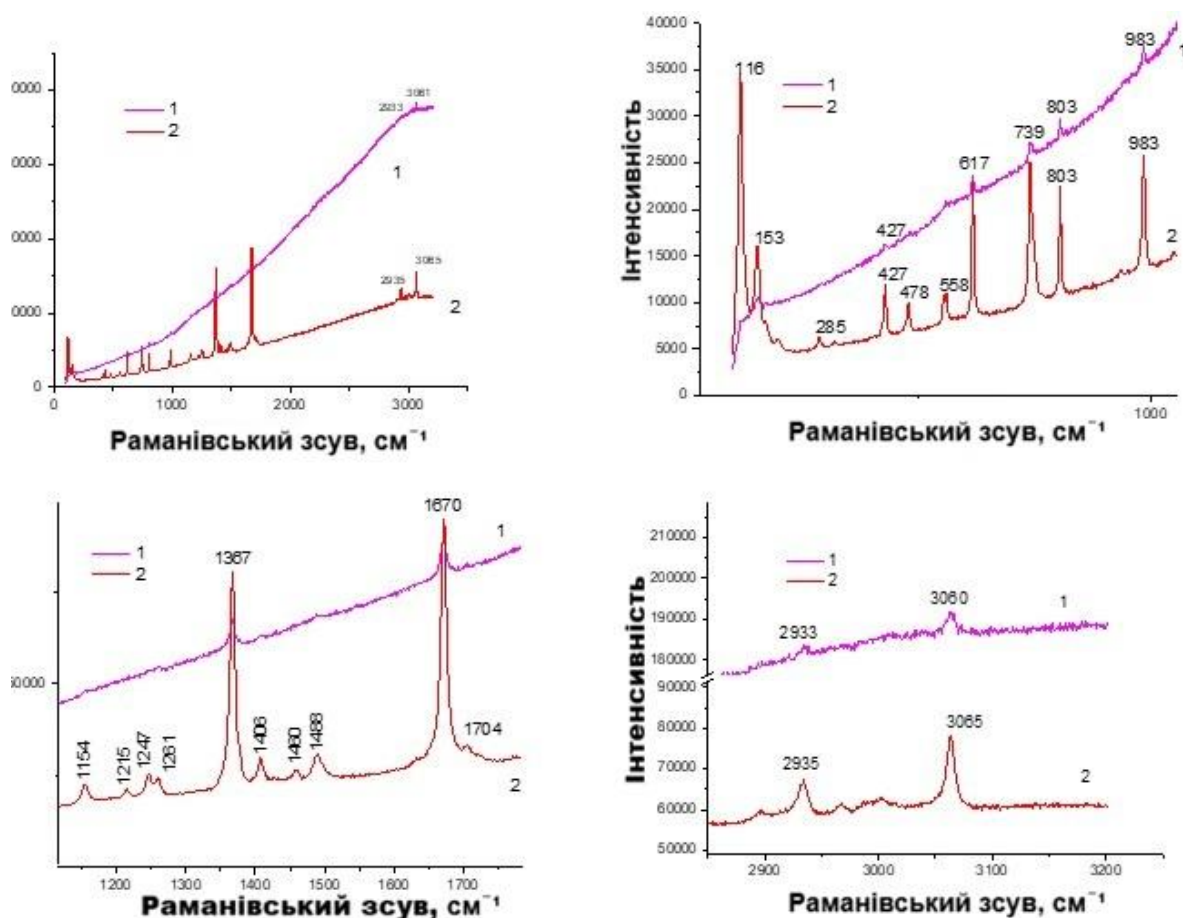


Рисунок 4.8. SERS-спектр Thy, адсорбованого на гібридній наноструктурі $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ (2), та Раман-спектр кристалічного Thy (1) на склі.

На рис. 4.8 показано результати SERS- та Раман-спектрів для різної кількості тиміну, адсорбованого на наногібриді $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ і на скляних підкладках. На рис. 8 наведено Раман-спектри кристалічного тиміну на склі ($\sim 10 \text{ мг/см}^2$) та тимін, адсорбованого з водного розчину на гібридних наноструктурах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ ($\sim 15,9 \text{ мкг/см}^2$). Можна зробити висновок, що наногібриди $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ підсилюють спектри тиміну, що дозволяє виявити всі характерні піки коливань. Показано, що тимін хімічно адсорбується на Fe_3O_4 ,

а саме за участю груп NH і NH₃, про що свідчить більше підсилення порівняно з коливаннями CH та C=O (див. табл. 4.2).

Таблиця 4.2. Віднесення коливань та коефіцієнт підсилення

Позиція	Зв'язок	Fe ₃ O ₄ -Ag	Скло	Коефіцієнт підсилення
151	δ (ОН...О)	7141	694	10,3
428	Позаплощинні коливання кільця	5496	823	6,7
617	Віяльні коливання N–H у структурі тиміну	14268	1680	8,5
738	«Дихальна» мода кільця, пов'язана з позаплощинним віяльними коливаннями N–H	14700	1720	8,5
804	Позаплощинні деформаційні коливання N3–H	11725	2639	4,4
984	Позаплощинні деформаційні коливання C6–H	12295	1956	6,3
1367	δ _s (CH ₃), δ(N3–H)	57247	6934	8,3
1670	Валентні коливання ν(C = O)	67131	9221	7,3
2933	Симетричні валентні коливання ν _s (CH ₃)	8556	1705	5,0
3063	Валентні коливання ν(C6H)	17278	4980	3,5

Показано, що максимальне SERS-підсилення тиміну адсорбованого на наногібриди Fe₃O₄-Ag досягає 62·10² разів. Такі що гібридні наноконплекси Fe₃O₄-Ag можуть бути використані як субстрати SEIRA та SERS для виявлення біологічних молекул. Допування Fe₃O₄ нанокристалами Ag сприяє збудженню локальних плазмонних коливань в наноструктурах срібла, які адсорбовані на поверхні магнітних наночастинок.

З іншого боку, завдяки високим адсорбційним властивостям Fe₃O₄, такі структури можуть бути використані як моніторингові та фільтруючі пристрої для уловлювання та виявлення шкідливих речовин у навколишньому середовищі. Результати, отримані в цій дисертаційній роботі, можуть бути використані в біології, для розробки біочіпів та біосенсорів (визначення нуклеїнових кислот, білків та метаболітів), у медицині (скринінг ліків, виявлення антитіл та антигенів, діагностика інфекцій).

Отже, тимін адсорбований на наноконплексах Fe₃O₄-Ag, має активні функціональні групи (–NH), які не лише стабілізують наночастишки Fe₃O₄-

Ag, але й забезпечують доступну поверхню для звичайної кон'югації біомолекул/ліків завдяки добре розробленій хімії біокон'югації для низки біомедичних застосувань. Висока водна колоїдна стабільність, низька токсичність та хороша здатність до самонагрівання роблять ці нові наночастинки також придатними для гіпертермічного лікування раку. Сукупні результати морфологічних, структурних і спектроскопічних досліджень переконливо свідчать, що оптимізовані наногібриди $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$ можуть використовуватися для SEIRA та SERS спектроскопії.

Висновки до розділу 4.

- 1) Синтезовано наночастинки магнетиту та гібридні нанокомпозити $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$ шляхом осадження розчинів тривалентного заліза та сульфату заліза в слабколужному середовищі за наявності акваформ срібла. Середній розмір частинок Fe_3O_4 становить ≈ 25 нм, кластери Ag на їх поверхні не перевищують ≈ 5 нм.
- 2) Показано, що катіони Ag не вбудовуються в структуру магнетиту через практично однакові значення параметра кубічної ґратки у чистого магнетиту та магнетиту, модифікованого сріблом. Це узгоджується з відмінностями в радіусах катіонів: Fe^{3+} (0,049 нм) < Fe^{2+} (0,063 нм) < Ag^+ (0,115 нм).
- 3) Декорування поверхні магнетиту сріблом проявляється появою/підсиленням плазмонної смуги в ділянці $\sim 400\text{--}420$ нм і незначними змінами інтенсивностей коливання для Fe_3O_4 за рахунок модифікації локального діелектричного оточення. Спектральні UV–VIS смуги в ділянках 252 і 312 нм, характерні для Fe_3O_4 , чітко проявляються в обох спектрах; смуга поблизу 372 нм у композиті $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$ зазнає червоного зсуву до ~ 378 нм, що є наслідком декорування частинок Fe_3O_4 сріблом. Додатково добре проявляється смуга близько ~ 415 нм, характерна для наночастинок Ag.
- 4) Показано, що тимін може хімічно адсорбуватися на наногібрили $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$. Хемосорбція реалізується завдяки здатності Thy утворювати комплекси зі сріблом через атоми N, інтенсивність валентних коливань N1H і N3H істотно різняться: сильнішими є коливання N3H, що свідчить про депротонування центру N1H і координацію Thy до $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Ag}$ через атом N1. Також істотно зростає інтенсивність смуги біля 1089 см^{-1} ($\nu(\text{C6--N1})$), посилюється смуга $\sim 1758\text{ см}^{-1}$ ($\nu(\text{C2=O})$) і зникає смуга поблизу $\sim 1712\text{ см}^{-1}$ ($\nu(\text{C4=O})$). Сукупність цих ефектів узгоджується з координацією через N1. Водночас імовірно, що невелика частка молекул Thy може

координуватися й через центр N3: на це вказує наявність недепротонованої групи N1H (плече смуги близько 3506 cm^{-1}), а також зростання інтенсивності смуги $\sim 1025\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C2-N3})$), зумовлене підсилювальним ефектом.

- 5) Показано можливість застосування наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ як підкладок для SERS ефектів для детектування біомолекул. Для тиміну, адсорбованого на цих наноструктурах, отримано максимальне SERS підсилення Раман сигналу молекул тиміну до $62 \cdot 10^2$ разів. Підсилення різних коливальних мод Thy є нерівномірним і залежить від типу взаємодії з поверхнею та орієнтації молекули відносно металевої фази.
- 6) Показано, що тимін хімічно адсорбується на наногібриди $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ з координацією через атом(и) N до Ag, що підтверджується за допомогою ІЧ та Раманівської спектроскопії. Показано, що наногібриди $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ володіють плазмонними властивостями та мають великий потенціал як підкладки для створення високочутливих SEIRA та SERS-підкладок для детектування й аналізу надмалих кількостей хімічних і біологічних реагентів.

РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ МАГНІТНИХ ТА ПЛАЗМОННИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОГІБРИДІВ НА РЕАЛІЗАЦІЮ SEIRA ТА SERS ЕФЕКТІВ

У цьому розділі проаналізовано вплив магнітних і плазмонних властивостей гібридних наноструктур $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--M}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}$) на формування поверхнево-підсилених спектроскопічних ефектів SEIRA та SERS на прикладі детектування молекули тиміну. Основну увагу приділено порівнянню внесків електромагнітного та «хімічного» механізмів підсилення, а також ролі магнітного концентрування та локальної структури метал–оксидного інтерфейсу.

5.1. Ідея експерименту та методи реалізації

Мета — створити плазмонно-магнітні наногібриди $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$ як універсальну платформу для SEIRA та SERS-детектування низькомолекулярних біосполук (на прикладі тиміну) та здійснити порівняння з іншими гібридними наноструктурами $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--M}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$). Концепція спирається на сумарний внесок як електромагнітного підсилення (LSPR на кластерах Pt) так і «хімічного» механізму (переносу заряду/зв'язування на активних центрах), а також на можливість магнітного керування/концентрування Fe_3O_4 під час пробопідготовки. Хоча плазмонні моди наноструктур Pt ширші та слабші, ніж у Ag та Au, експериментально зафіксовано LSPR-коливання у Pt-наноструктурах, придатний для ближньопольового підсилення коливальних переходів; додатково враховуємо роль міжфазного зарядоперенесення у «хімічному» внеску в SERS та SEIRA ефектах [172], [173], [189], [190].

Як тестову молекулу було обрано тимін — піримідинову основу з детально вивченими смугами в ІЧ та Раман-спектрах і відомою схильністю до координації через атоми N та карбонільні групи. Для тиміну показано участь N1 та C=O-центрів у зв'язуванні з благородними металами і відповідну перебудову інтенсивностей маркерних смуг [175], [190], [191],

[192].

Створення наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ передбачає формування ядра Fe_3O_4 (співосадження $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ у воді) з *in-situ* відновленням платинової солі до кластерів Pt^0 без введення низькомолекулярних стабілізаторів, які екранують активні ділянки. Магнітні властивості наногібридів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ дозволяють концентрувати гібриди на підкладці й підвищувати щільність міжчастинкових зазорів («гарячих точок»), що продемонстровано для плазмонно-магнітних наногібридів на основі Fe_3O_4 з благородними металами [132], [136], [138], [193].

5.2. Морфологічна характеристика наноконкомплексів Thy з $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$

5.2.1. Сканувальна електронна мікроскопія

Наноструктури $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ були створені ротаційним корозійним диспергуванням у системі сталевого електрода, що контактував з розчинами хлориду платини в діапазоні концентрацій від 0,5 до 7 мг/дм³. Частинки магнетиту спочатку мали форму близьку до кубічної. У той час як частинки магнетиту, що утворюються під час РКД у водному середовищі, мають форму, близьку до сферичної, відновлення платини з розчинів хлоридів призводить до утворення кристалів з розвиненими гранями. Слід зазначити, що підготовка нанопорошків для скануючої електронної мікроскопії з метою отримання високоякісних зображень полягала в напиленні на поверхню порошку золото-паладієвого сплаву, який надає порошкам вигляду агрегатів. У ненапиленому стані порошки, як правило, не утворюють агрегатів та агломератів, а у водному середовищі при ультразвуковій обробці перетворюються на попіл, який може зберігати колоїдну стабільність протягом обмеженого часу. Розчин з різною концентрацією: 0,5%, 1%, 3%, 5% та 7% показано на рис. 5.1. Форма частинок чистого магнетиту була близька до сплющеної сферичної через їх формування в обмежених (стиснутих) умовах (рис. 5.1a). При осадженні платини, відновлення Pt(II) до Pt^0 відбувається шляхом окислення Fe(II) на поверхні магнетиту, що

призводить до часткового розчинення країв магнетиту та заокруглення, надаючи їм форму, ближчу до сферичної. Розмір агрегатів досягав 150 нм, а розмір частинок був близький до 20 нм. Іони платини відновлюються на поверхні магнетиту з утворенням кластерів платини всередині структури магнетиту. Як видно на зображеннях SEM (рис. 5.1б-1е), отримані наноккомпозити утворюють агрегати, що характеризуються однорідністю, сферичною або пластинчастою формою. Розмір окремого агрегату Pt має різні розміри в діапазоні від 2 до 5 нм.

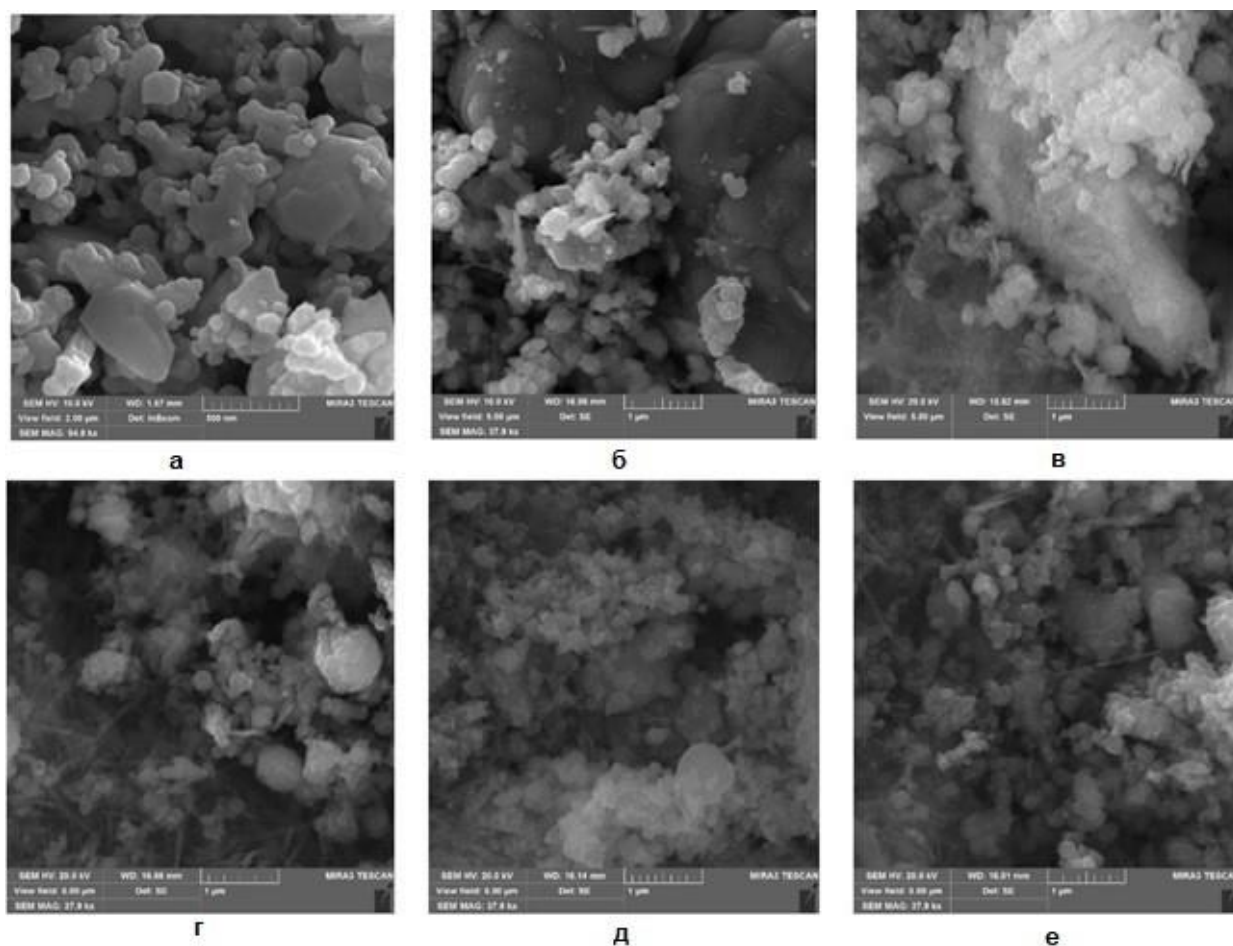


Рисунок 5.1. СЕМ-зображення наноструктур, утворених шляхом хімічного осадження розчинів солей заліза (III) та заліза (II): а – магнетит Fe_3O_4 , б – гібридні наноккомпозити $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ 0,5%, в – гібридні наноккомпозити $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ 1%, г – гібридні наноккомпозити $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ 3%, д – гібридні наноккомпозити $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ 5%, е – гібридні наноккомпозити $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ 7%.

На рисунку 5.2 показано розподіл розмірів наночастинок Fe_3O_4 та наноструктур $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ з різною концентрацією Pt.

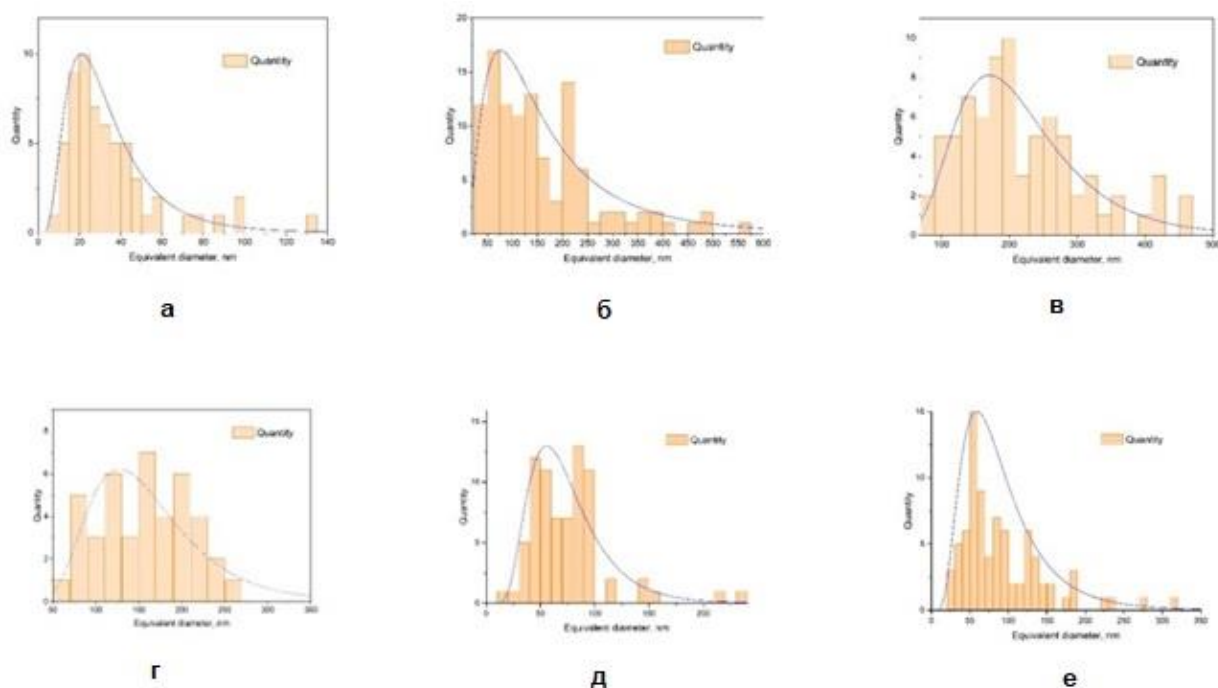


Рисунок 5.2. Гістограми розподілу розмірів частинок (наближення Лоуренса) для гібридних наноструктур Fe_3O_4 та $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ з різною концентрацією Pt: (а) Fe_3O_4 ; (б) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ (0,5%); (в) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ (1%); (г) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ (3%); (д) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ (5%); (е) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ (7%).

На рисунку 5.2 показано немонотонний вплив Pt на розмір частинок у наноструктурах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$. Фізико-хімічний аналіз утворення магнетиту в присутності водних частинок платини показує, що концентрація Pt критично впливає на розвиток структури. У безплатиновій системі магнетит, отриманий методом ротаційно-корозійної дисперсії, складається з первинних наночастинок із середнім розміром ~ 20 нм. При відносно низькому вмісті Pt (0,5–3 мас.%), частинки Pt відновлюються на поверхні магнетиту за допомогою поверхневого окисно-відновного процесу за участю $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Fe^{2+} окислюється до Fe^{3+} , тоді як іони Pt відновлюються до металеві Pt⁰), що призводить до утворення нанокластерів Pt без пригнічення росту частинок магнетиту. У цьому режимі осадження Pt може сприяти міжчастинковому «місткуванню» та утворенню агломератів, що складаються з $\sim 3\text{--}5$ первинних частинок, що узгоджується з появою більших структур (до ~ 200 нм) у розподілі розмірів. У той же час, збільшення початкової концентрації Pt (≥ 5 мас.% та особливо 7 мас.%) прискорює взаємодію Pt з ядрами магнетиту та

сприяє швидкому формуванню більш суцільного поверхневого шару, багатого на Pt, та/або частковому включенню Pt у приповерхневу решітку, що пасивує активні центри росту та гальмує подальший ріст/коалесценцію. У результаті середній розмір наноструктур різко зменшується при високих завантаженнях Pt. Модифікація поверхні при високому вмісті Pt також може змінювати міжчастинкові взаємодії, підсилюючи внески відштовхування (наприклад, електростатичний подвійний шар та/або сили Ван-дер-Ваальса), тим самим обмежуючи агрегацію та сприяючи дрібнішому розсіюванню.

Платина діє як каталізатор поверхневої дифузії, сприяючи коалесценції нанокластерів та росту частинок. Цей ефект особливо помітний при концентраціях $>3\%$, де середній розмір частинок збільшується.

5.2.2. Рентгенофазовий аналіз (XRD) наноконкомплексів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$

Кристалічну природу наночастинок Pt підтверджено рентгенофазовим аналізом (рис. 5.3). Кристалічні фази, отримані під час синтезу наноструктур $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$, можна віднести до площин (111), (200), (220) та (311) гранецентрованих кубічних об'ємних металевих аналогів; аналогічні результати описано у Vinod та співавт. (2011) для Pt, синтезованої за участі природного гідроколоїду.

За даними XRD, основною фазою порошку є магнетит [137]. Параметр ґратки a для Fe_3O_4 , синтезованого у присутності Pt, дещо перевищує еталон (0,8396 нм), але за вмісту Pt 7 мас.% помітно зменшується до 0,8362 нм, що зменшує об'єм елементарної комірки (табл. 5.1). Це може бути пов'язано з входженням катіонів/атомів Pt у ґратку магнетиту. Розмір області когерентного розсіювання первинних частинок зростає зі збільшенням Pt від 24,3 до 36,9 нм — імовірно через відновлення кластерів Pt на поверхні магнетиту або формування платинової «оболонки». У зразках також фіксуються сліди лепідокрокіту [194] і магнетиту, що може вказувати на перебіг окисно-відновних процесів на поверхні Fe_3O_4 .

Таблиця 5.1. Параметр ґратки a для Fe_3O_4 , синтезованого у присутності Pt

Зразок	Параметр а, nm	Об'єм кристалічної решітки, nm ³	ОКР, nm
Fe ₃ O ₄ &Pt (0.5 wt.%)	0.8397	0.592	24.3
Fe ₃ O ₄ &Pt (1.0 wt.%)	0.8403	0.593	26.7
Fe ₃ O ₄ &Pt (3.0 wt.%)	0.8397	0.592	31.5
Fe ₃ O ₄ &Pt (5.0 wt.%)	0.8398	0.592	31.7
Fe ₃ O ₄ &Pt (7.0 wt.%)	0.8362	0.585	36.9

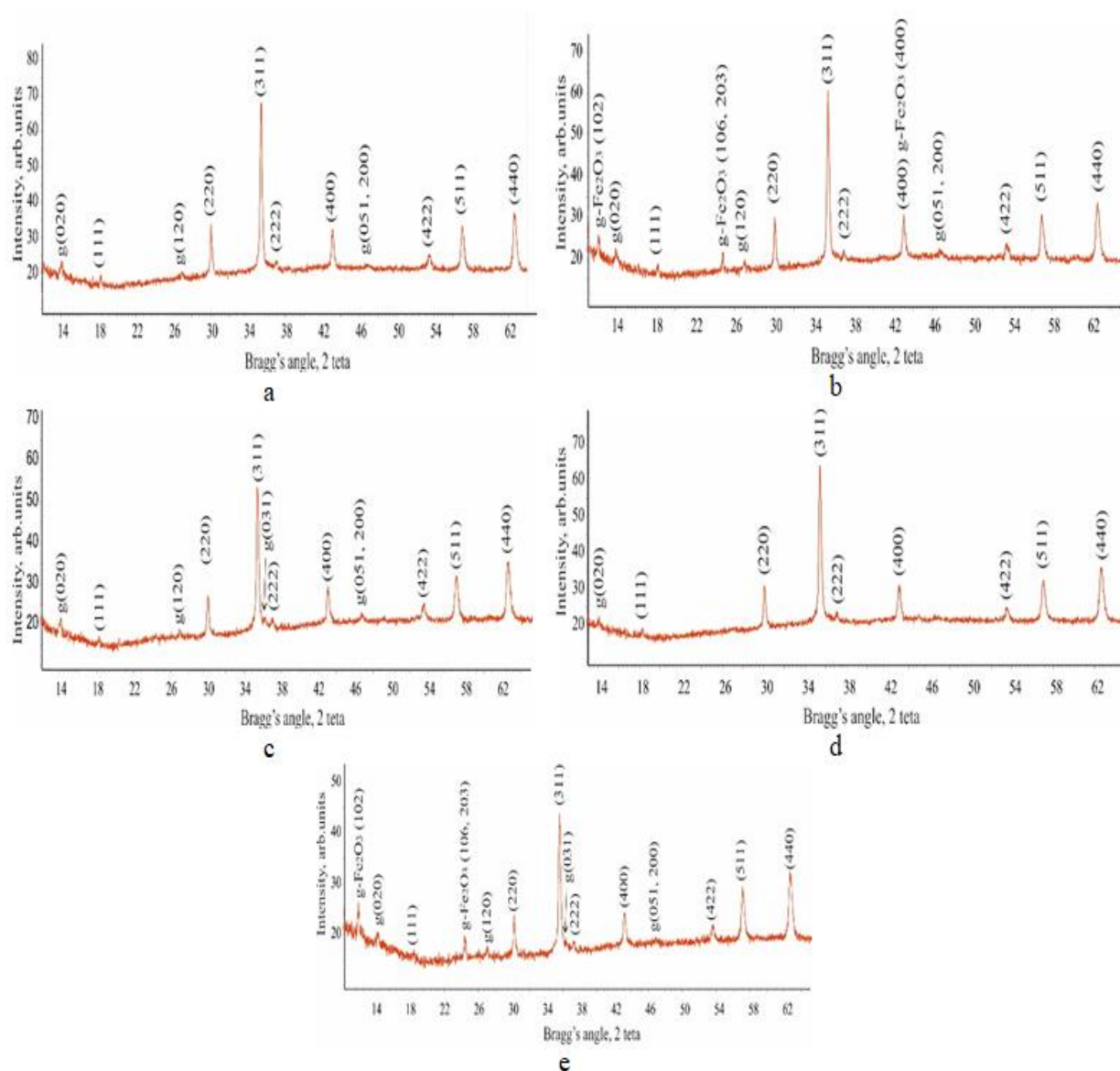


Рисунок 5.3. Дифрактограми осадів, отриманих методом РКД на сталі; вміст Pt, мас.‰: а – 0,5; b – 1; c – 3; d – 5; e – 7.

Ці Pt-модифіковані Fe₃O₄-наногібриди поєднують швидку магнітну відповідь і локальний поверхневий плазмонний резонанс, що дає змогу магнітно концентрувати аналіт і аналізувати його методами SEIRA та SERS.

5.3. Вольт-амперні характеристики наноконкомплексів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$

Для співставлення з XRD та оцінки впливу вмісту Pt на електрофізичні властивості виміряно провідність зразків $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ як функцію амплітуди прикладеного сигналу на фіксованих частотах. Рис. 5.4а показує I–V-характеристики і питомий опір при 10 Гц; рис. 5.4b — частотні залежності діелектричної проникності та питомого опору в діапазоні 4 Гц–500 кГц.

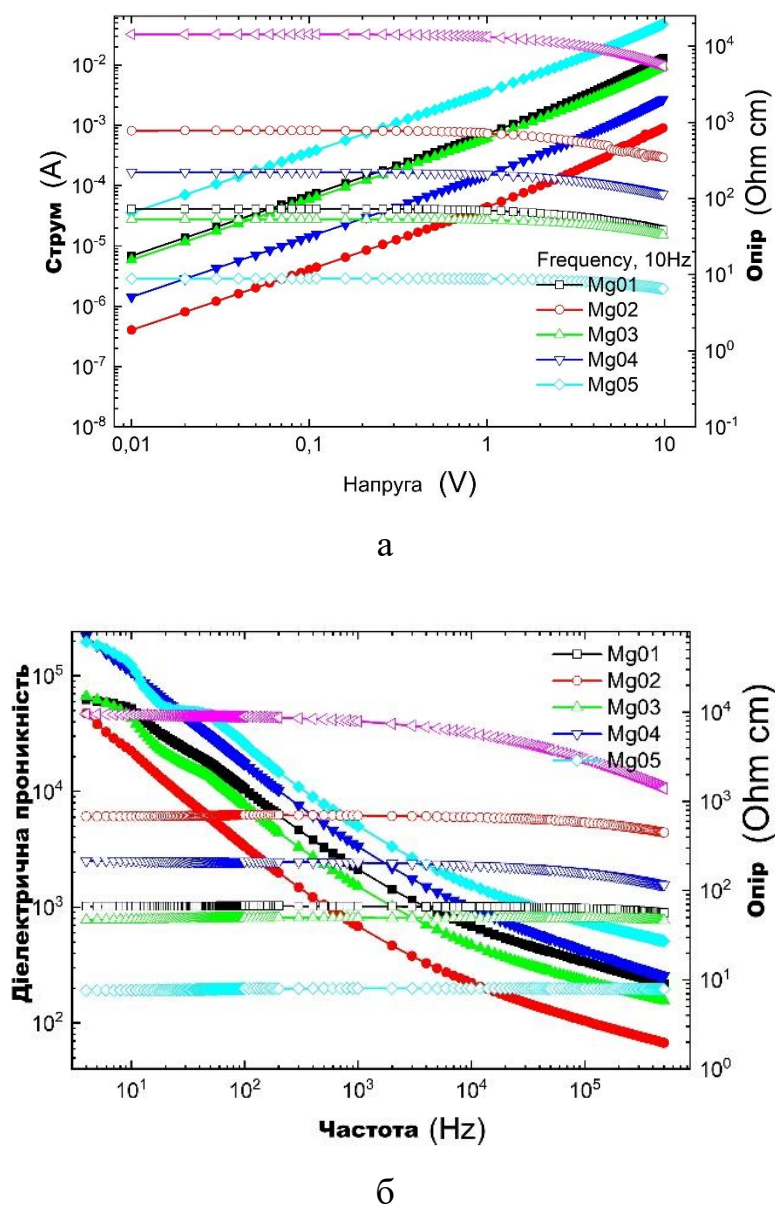


Рисунок 5.4. (а) Залежність вольт-амперних характеристик (заповнені символи) та питомого опору (порожні символи) від прикладеної напруги зразків $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ для частоти 10 Гц. (б) Частотні залежності діелектричної проникності (заповнені символи) та питомого опору (порожні символи).

Зразок розміщували в тefлоновій комірці між двома латунними плунжерами (електроконтакти). Вище 2 В спостерігається слабка надлінійність I – V із відповідним зменшенням опору. Струм у зразках змінюється до чотирьох порядків залежно від Pt. Найбільший опір у зразка 1,0% Pt. Зі зростанням Pt опір немонотонно зменшується приблизно на два порядки і мінімальний при 7% Pt (рис. 5.5, суцільні символи). Діелектрична проникність також змінюється на чотири порядки залежно від Pt - найменша при 1,0% Pt, далі зростає зі збільшенням Pt (рис. 5.5, порожні символи).

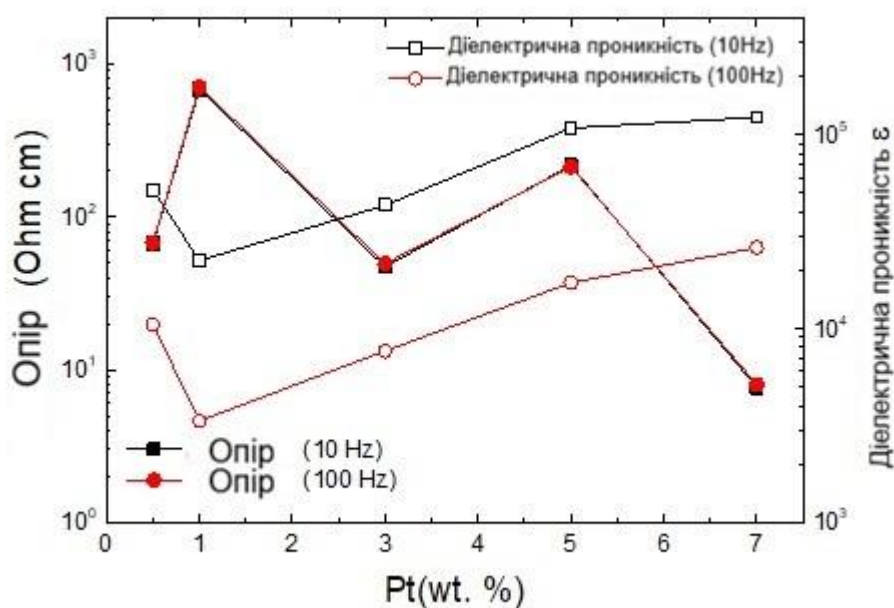


Рисунок 5.5. Залежності питомого опору (заповнені символи) та діелектричної проникності (порожні символи) від вмісту платини у зразках Fe_3O_4 -Pt для частот 10 та 100 Гц при значенні вимірювального сигналу 100 мВ.

Аналіз свідчить про структурну трансформацію магнетиту при вмісті Pt близько 5–7%, понад 5% Pt ініціюється дифузія Pt у фазу Fe_3O_4 , що різко знижує опір до 7% Pt. Електрофізичні вимірювання виявилися чутливішими до початку дифузії, ніж XRD. У всьому діапазоні 0,5–7% спостерігаються «оболонкові» ефекти Pt, про що свідчать дуже великі значення низькочастотної ϵ , характерні для поляризації Максвелла–Вагнера.

5.4. TG-DTA наноконкомплексів Fe_3O_4 -Pt

На Рис 5.6 аналіз даних термогравіметричного аналізу показує, що при температурі близько 100°C відбувається видалення сорбційно-зв'язаної води, а при температурі 290°C – дегідроксилювання структури оксигідроксидів заліза. На кривій ДТА початок фазового перетворення магнетиту фіксується при температурі 280°C, а кінець – при температурі 350°C, що відповідає перегину на кривій ДТГ. При $T = 560^\circ\text{C}$ відбувається поліморфне перетворення маггеміту в гематит. За цих умов на Рис. 5.6, кластери платини починають відновлюватися на поверхні частинок оксиду заліза. Подальших температурних перетворень зразка не виявлено. Втрата маси зразка після повного охолодження печі становить 0,12%.

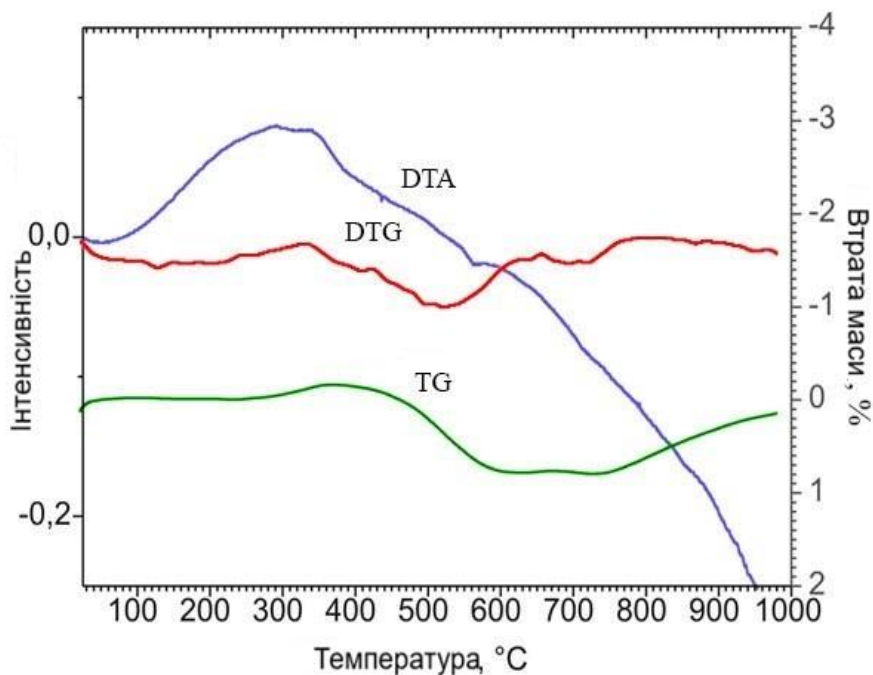


Рисунок 5.6. Термограма зразка $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$.

5.5. Магнітні характеристики наноконкомплексів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$

Криві намагнічування $M(H)$ наночастинок Fe_3O_4 , декорованих Pt (0,5–7 мас.%), за кімнатної температури демонструють типову магнітно-м'яку поведінку з вузькими петлями гістерезису та низькими коерцитивними полями (рис. 5.7). Спостерігається монотонне зменшення намагніченості насичення (M_s) зі збільшенням вмісту Pt: найвищий M_s відповідає зразку з 0,5 мас.% Pt, тоді як зразки з 5–7 мас.% Pt демонструють помітно знижені

значення. Ця тенденція пояснюється частковим заміщенням магнітної фази Fe_3O_4 немагнітною Pt та утворенням магнітно неупорядкованого спінового шару на межі розділу Fe_3O_4 –Pt.

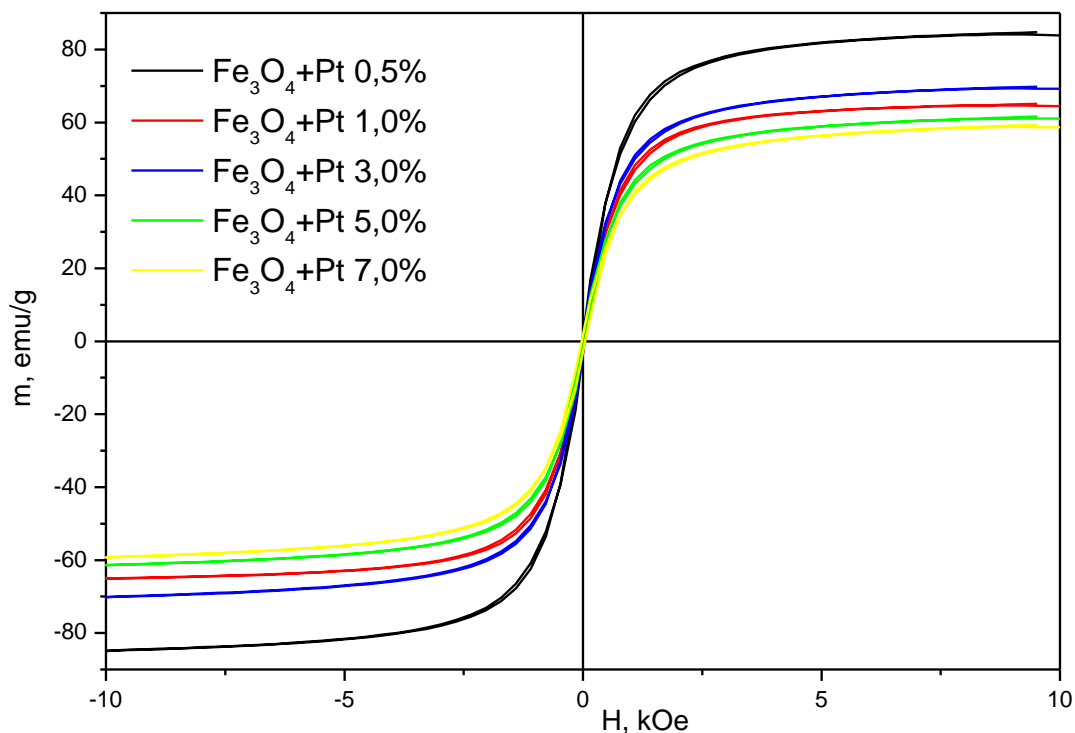


Рисунок 5.7. Криві намагнічування $M(H)$ наночастинок Fe_3O_4 , декорованих Pt (0,5–7 мас.%), виміряні при 300 К

Коерцитивне поле (H_c) залишається майже постійним ($\sim 0,06$ – $0,07$ кЕ) для всіх зразків, що вказує на те, що включення Pt суттєво не змінює власну магнітокристалічну анізотропію ядра Fe_3O_4 . Водночас, як залишкова намагніченість (M_r), так і коефіцієнт квадратичності (M_r/M_s) поступово зменшуються зі збільшенням вмісту Pt. Центральна частина петлі гістерезису стає більш заокругленою при вищих навантаженнях Pt, що вказує на зростаючий внесок суперпарамагнітної релаксації за кімнатної температури. Така поведінка свідчить про зменшення ефективного об'єму магнітного домену та ослаблення міжчастинкового магнітного зв'язку у зразках з вищими концентраціями Pt.

Загалом, магнітний аналіз показує, що збільшення вмісту Pt призводить

до: розведення магнітної фази Fe_3O_4 , підсилення поверхневого спінового розладу та переходу до більш вираженої суперпарамагнітної реакції при 300 К, зберігаючи при цьому м'яку магнітну природу системи.

Водночас, дискретні Pt-домени в матриці Fe_3O_4 забезпечують активні центри переносу заряду, що сприяють механізму хімічного підсилення SERS. Як результат, найсильніше підсилення SERS очікується при проміжних завантаженнях Pt (приблизно 3–5 мас.%), де досягається оптимальний баланс між магнітною сприйнятливістю та утворенням нанорозмірних «гарячих точок» на основі Pt.

5.6. Характеризація наноконплексів тиміну з Fe_3O_4 -Pt за допомогою оптичних методів

Перш ніж перейти до оптичних вимірювань, зауважимо, що в системі Fe_3O_4 -Pt УФ-видима спектроскопія виконує роль індикатора міжзонних переходів у Fe_3O_4 та слабких LSPR-мод платинових нанокластерів, чутливих до зміни локального діелектричного оточення під час адсорбції тиміну. SEIRA метод застосовано для виявлення орієнтаційно селективних змін інтенсивностей і частот маркерних коливань та для розмежування електромагнітного й «хімічного» внесків підсилення, тоді як SERS при 633 нм дозволяє оцінити роль «гарячих точок» у міжчастинкових зазорах Pt і на межі Fe_3O_4 -Pt.

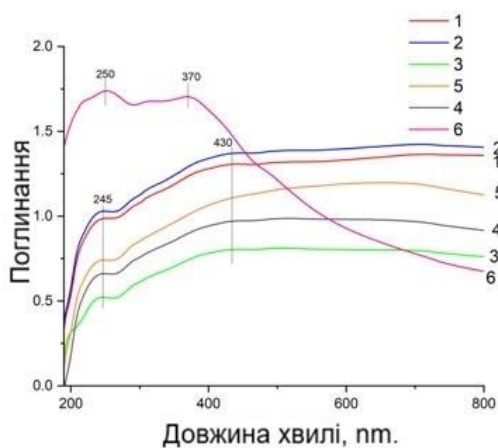
5.6.1. УФ-видима спектроскопія наноконплексів Fe_3O_4 -Pt

Утворення Pt NP було підтверджено безперервним спектром поглинання в діапазоні 200-900 нм в УФ-видимому діапазоні на Рис. 5.7.6. УФ-видимому спектрі наноструктур Fe_3O_4 -Pt можна спостерігати два піки приблизно при 245 та 430 нм, які можна віднести до локального поверхневого плазмонного резонансу [139].

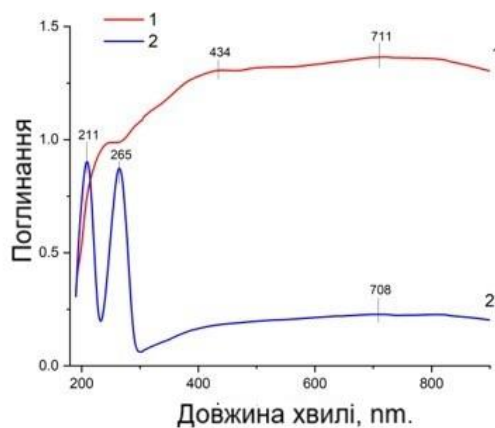
На рис. 5.8а наведено порівняння УФ спектрів наноструктур Fe_3O_4 та Fe_3O_4 -Pt. Смуги навколо 192 та 268 нм пов'язані з наноструктурою Fe_3O_4 , смуги поблизу 245 та 430 нм можна віднести до різних (дипольного та

квадрополярного) резонансних режимів LSPR для Pt [141]. Широкий спектр поглинання в УФ-видимому діапазоні з кількома піками низької інтенсивності вказує на широкий розподіл розмірів та неправильні форми наночастинок Pt, що призводить до широких та слабких характеристик LSPR. Резонанс LSPR наночастинок Pt може бути значно змінений через зворотне розсіювання, яке може викликати плечі в УФ та видимій областях спектрів відбивання.

На рис. 5.8б показано УФ-видимі спектри комплексів тиміну з наноструктурами $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ (крива 1) та чистим тиміном (крива 2). Після адсорбції тиміну спостерігався незначний червоний зсув у УФ-видимому спектрі поглинання наноструктур $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$. Основна смуга поглинання змістилася з 245 до 250 нм, що пояснюється взаємодією π -системи тиміну з гібридною поверхнею. Крім того, смуга, пов'язана з LSPR, при 430 нм змістилася до 434 нм, що вказує на зміни в локальному діелектричному середовищі, спричинені зв'язуванням тиміну.



а



б

Рисунок 5.8а УФ-видимі спектри гібридної наноструктури $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ (1) та наночастинок Fe_3O_4 (2). **Рисунок 5.8б** УФ-видимі спектри тиміну, адсорбованого на гібридних наноструктурах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ (1) та чистого тиміну (2).

5.6.2. SEIRA-спектроскопія нанокомплексів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$

Ефект підсилення оптичних сигналів наногібридами Fe_3O_4 , модифікованих Pt, продемонстровано на прикладі виявлення малих концентрацій молекул тиміну методами SEIRA та SERS.

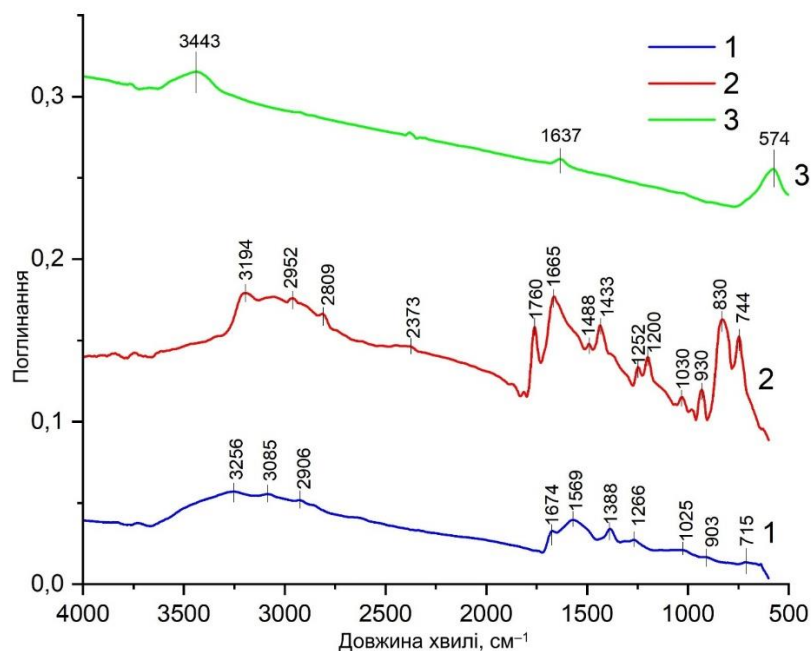


Рисунок 5.9. FTIR-спектри Thy (1); SEIRA для Thy з наногібридами Fe_3O_4 –Pt (2); та Fe_3O_4 –Pt (3), спресованого в таблетку KBr.

На рис. 5.9 показано FTIR-спектри чистого Thy (крива 1), Thy адсорбованого на гібридній наноструктурі Fe_3O_4 –Pt (крива 2) і таблетки Fe_3O_4 –Pt пресованої KBr матрицю (крива 3). Основні коливальні моди чистого Thy ($\text{C}=\text{O}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{N}$) також проявляються у спектрах Thy на підсилюючих поверхнях [175], [195]. Смути в діапазоні від 3190 до 3443 cm^{-1} можна віднести до валентних коливань N1H та N3H відповідно. Смути з максимумом від 2800 до 2952 cm^{-1} відносять до валентних коливань $\text{C}-\text{H}$ з положення C6H та MeCH у молекулах тиміну [196]. У межах 740–1600 cm^{-1} фіксуються смути, що відповідають деформаційним коливанням $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{C}-\text{C}$ [185]. Зникнення деяких смуг в ІЧ-спектрі Thy на нанокompозиті Fe_3O_4 або їх дуже низька інтенсивність можна пояснити низькою концентрацією Thy на поверхні та відсутністю ефекту підсилення. У SEIRA-спектрах Thy на наноструктурах Fe_3O_4 –Pt спостерігається підсилення деяких смуг пов'язаних з тиміном. Зсув смуг та перерозподіл інтенсивностей

пов'язано з можливостями зв'язування тиміну під час хімічної адсорбції на поверхні нанокompозиту. Смуги низької інтенсивності можуть перекриватися через ефект підсилення та утворювати спільну асиметричну смугу.

Порівняння спектрів 1 і 2 на Рис 5.9 показує, що взаємодія Thy з Pt збільшує пік у ділянці $1670\text{--}1760\text{ см}^{-1}$, що узгоджується з хімічною взаємодією. Хемосорбція відбувається завдяки здатності Thy утворювати комплекс із Pt через атоми N, що проявляється у всій ІЧ-області спектра Thy з нанокompозитом $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$. Схему потенційної координації Thy з Pt наведено на Рис. 5.10. Згідно з SEIRA-спектром на Рис. 5.9, крива 2, валентні коливання N1H та N3H мають різну інтенсивність, а саме, валентні коливання N3H мають найвищу інтенсивність, що вказує на депротонований N1H та координацію Thy з $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$ через атоми N1 [176]. Також, як видно з Рис. 5.9 крива 2, інтенсивність істотно зростає у діапазоні $1200\text{--}1388\text{ см}^{-1}$, що може бути віднесено до валентних коливань C6N1 , збільшення піку на частоті 1760 см^{-1} може бути віднесено до валентних коливань C2O . Як можна припустити, ці ефекти зумовлені взаємодією Thy-Pt через атоми N1 тиміну та ефектом підсилення [185]. Однак, слід припустити, що незначна частина молекул Thy може бути координована навколо Pt через атоми N3, на що вказує збільшення інтенсивності смуги при 1025 см^{-1} (валентні коливання C2N3), спричинене ефектом підсилення. Ці ефекти зумовлені взаємодією Thy-Pt через атоми N1 та підсиленням сигналу [185].

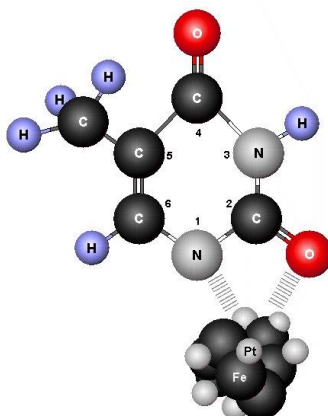


Рисунок 5.10. Схема взаємодії Thy з $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$

Карбонільні атоми кисню тиміну є основними донорами електронної

густини при координації з поверхнею платини. Згідно з моделлю Дьюара-Чатта-Дункансона, взаємодія відбувається через механізм σ - та π -комплементарності: σ -донорний перенос: неподілена електронна пара карбонільного атома кисню переноситься на вакантну орбіталь Pt(II); та π -зворотне донорство: d-електрони платини частково повертаються на π^* -антизв'язувальну орбіталь C=O, що послаблює сам зв'язок C=O та призводить до зниження його коливальної частоти в ІЧ-спектрі. Цей механізм призводить до зміщення смуг $\nu(\text{C}=\text{O})$ з області $\sim 1670 \text{ cm}^{-1}$ до області $1650\text{--}1760 \text{ cm}^{-1}$, що є характерною особливістю комплексоутворення [197], [198].

Атом азоту в положенні N1 може брати участь у координації за умови його депротонування або зміщення електрона в кільці. DFT-розрахунки, проведені на прикладах взаємодії тиміну з металами Cu(II) та Pt(II), показують, що молекула може зв'язуватися одночасно через атоми C=O та через N1, утворюючи стабільні хелатні структури [199].

Квантова теорія атомів у молекулах та аналіз природи орбіталей таких структур підтверджують наявність стабільних зв'язків Pt–N1 [200], [201]. Крім того, в експериментальних спектрах спостерігається зменшення інтенсивності смуг $\nu(\text{N–H})$ ($\sim 3190\text{--}3400 \text{ cm}^{-1}$), що може бути пов'язано з участю N1 у координації та частковою втратою протона. У дослідженні Санкарганеш та ін. (2020) [202] представлені DFT-моделі платинових комплексів з піримідиновим остовом (аналогі тиміну), в яких атом платини координується одночасно через C=O та N1. Оптимізована геометрія комплексу вказує на сприятливу структуру з двоточковою фіксацією ліганду на центрі Pt [203].

Такі структури є енергетично стабільними та відповідають спостережуваним експериментальним даним FTIR-спектроскопії: подвійні піки карбонільних коливань, поява нових смуг в області $700\text{--}950 \text{ cm}^{-1}$ (Pt–O, Pt–N), ослаблення смуг N–H.

Магнетит Fe_3O_4 забезпечує стабільність наноконкомпозиту та може брати участь в утворенні водневих зв'язків з тиміном. Однак основну роль у

координації відіграє платинова фаза, яка має високу спорідненість до електронодонорних атомів (O, N). Також можливий перенос електронів між $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Pt}^{0/2+}$, що впливає на електронну щільність на поверхні та посилює зв'язування з тиміном [204].

Наші SEIRA та SERS спектри також демонструють виражені молекулярні взаємодії між тиміном та наноструктурами $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$, включаючи реорганізацію водневих зв'язків та пряму координацію через атом N1. Ключовою спектральною особливістю є зменшення інтенсивності валентних коливань $\nu(\text{N-H})$ ($3190\text{--}3400\text{ см}^{-1}$), що може свідчити про утворення стабільного координаційного зв'язку Pt-N1 та часткове депротонування аміногрупи.

Паралельно спостерігається помітний зсув смуги $\nu(\text{C=O})$ з 1674 до 1760 см^{-1} . Цей значний зсув до синьої області свідчить про порушення водневого зв'язку за участю карбонільної групи та посилений відрив електронів при хемосорбції, що вказує на пряму взаємодію групи C=O з поверхнею Pt .

Хемосорбція може відігравати ключову роль, при цьому тимін може координуватися через свої карбонільні (C=O) групи та меншою мірою через атом азоту в положенні N1. Ця взаємодія з двома центрами додатково підтверджується появою додаткових смуг поглинання при ~ 744 та $\sim 830\text{ см}^{-1}$, які пояснюються комбінованими коливальними модами за участю тиміну та потенційного внеску зв'язку Pt-N або Pt-O .

Додаткові зміни в інтервалі $1300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ (зокрема, біля 1326 , 1446 і 1470 см^{-1}) свідчать про реорганізацію внутрішньомолекулярної сітки водневих зв'язків тиміну. Ці смуги пов'язані з площинними кільцевими модами, деформаційними коливаннями $\delta(\text{N-H})$ та валентними $\nu(\text{C-N})$, збудження яких вказує на суттєве переструктурування локального оточення молекули тиміну під час адсорбції. Сукупно ці спостереження підтверджують сильну та специфічну взаємодію Thy з наногібридами $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$, що включає хемосорбцію через карбонільний кисень, слабшу координацію через N1 і перебудову водневих зв'язків; це стабілізує

адсорбований стан і підвищує чутливість детектування.

У таблиці 5.2 наведено частоти FTIR для тиміну та для комплексу $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt-Thy}$; видно характерні смуги обох речовин, а також частотні зсуви й підсилення сигналу. Положення смуг, призначення коливань і коефіцієнти SEIRA-підсилення наведені у табл. 5.2.

Таблиця 5.2. Коефіцієнт SEIRA підсилення для тиміну, адсорбованого на наногібридах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$

Частота піку для Thy, cm^{-1}	Частота піку для Thy адсорбованого на $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$, cm^{-1}	Віднесення коливань	Коефіцієнт SEIRA підсилення
3256	3194	коливання розтягування для N1H та N3H	1.9
1674	1760	Валентні коливання для $\text{C}=\text{O}$	5
1569	1665	Валентні коливання для позаплощинного $\text{C}=\text{O}$	6
1266	1252	Валентні коливання $\nu(\text{C}_6\text{N}_1)$	2
1025	1030	Валентні коливання $\nu(\text{C}_2\text{N}_3)$	3.3
930	903	Згинальні коливання C-H	3.3
-	830	згинальні коливання C-O	-
715	744	згинальні коливання C-O	25

5.6.3. SERS-спектроскопія нанокомплексів $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$

Поверхнево-підсилене комбінаційне розсіювання біологічних молекул, адсорбованих на благородних металах, базується на підсиленні локального електромагнітного поля поблизу їхньої поверхні завдяки збудженню локального поверхневого плазмонного резонансу. Цей ефект дозволяє підсилити спектральний сигнал коливань молекул, адсорбованих близько до поверхні металу, що робить поверхнево-підсилене комбінаційне розсіювання потужним інструментом для виявлення аналітів при дуже низьких

концентраціях. У нашій роботі ми використовували довжину хвилі лазерного збудження 633 нм, яка близька до резонансного плазмонного поглинання наноструктур $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$. Загально відомо, що ближньопольові електромагнітні взаємодії між металевими наночастинками створюють плазмонні гарячі точки (області зі значно підвищеним локальним полем) у вузьких проміжках між частинками. У нашій системі нанокристали Pt, вбудовані в наноструктури $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$, є такими гарячими точками, що призводить до підсилення локального поля, яке сильно впливає на оптичний відгук адсорбованих молекул тиміну.

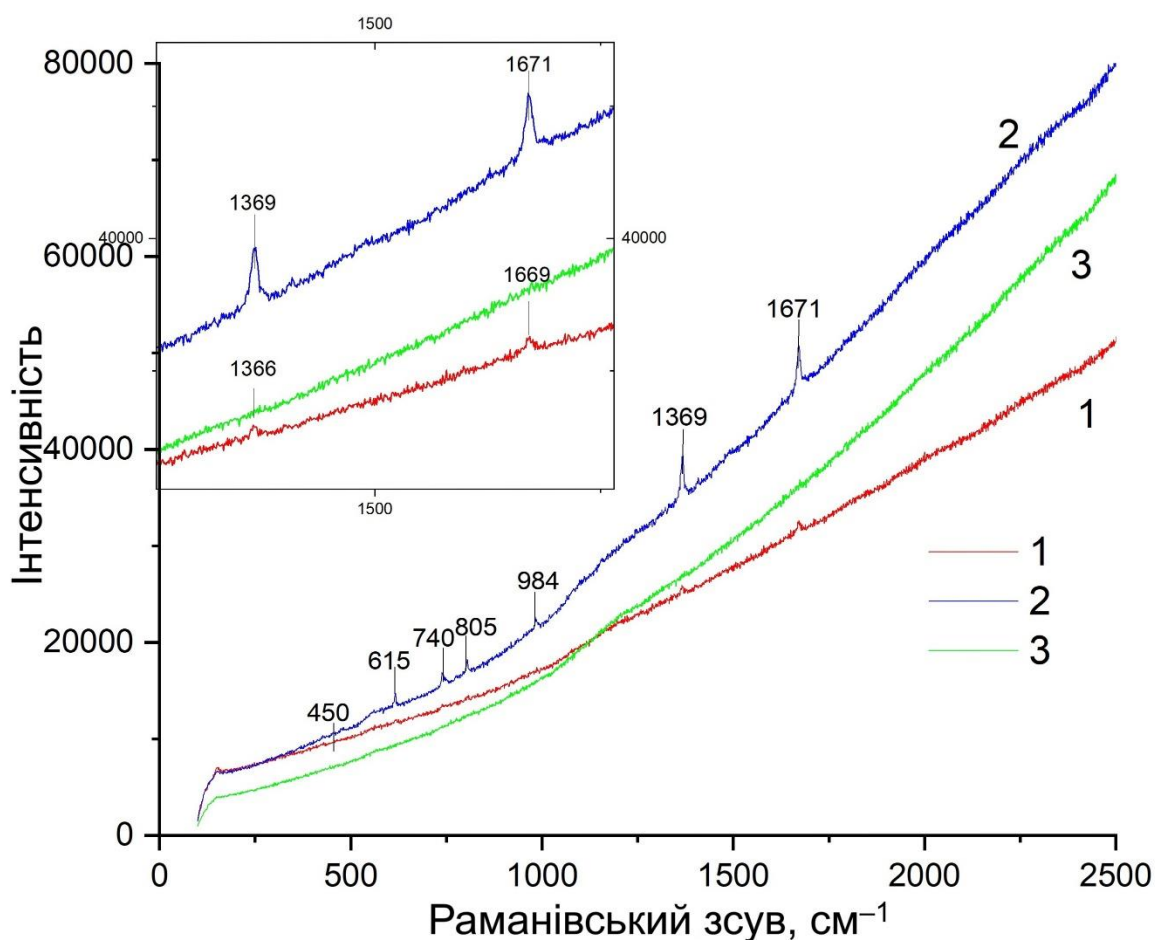


Рисунок 5.11. Раман-спектри кристалічного тиміну на склі (1), SERS-спектри Thy адсорбованого на гібридних наноструктурах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ (2) та Thy адсорбованого на склі (3).

У наших експериментах ми визначили межу детектування тиміну

адсорбованого на наногібридах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$. На Рис.5.11 наведено SERS-спектри Thy , адсорбованого на наноструктурах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$ з поверхневою концентрацією $\text{Thy} \sim 0,02 \text{ мг/см}^2$ (крива 2). Слід зазначити, що сигнал від тієї ж концентрації Thy на склі неможливо було виявити (крива 3), тому на кривій 1 на Рис. 5.11 наведено спектр Thy на склі з вищою концентрацією (поверхнева концентрація тиміну $\sim 0,1 \text{ мг/см}^2$).

На рисунку 5.11 наведено порівняння спектрів комбінаційного розсіювання тиміну, адсорбованого на склі (крива 1) та на наноструктурах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$ (крива 2). Спектр тиміну на $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$ демонструє значне підсилення характерних коливальних смуг тиміну, що вказує на сильний ефект поверхнево-підсиленого комбінаційного розсіювання та специфічну взаємодію між тиміном та наногібридною поверхнею $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$. Смуга при 1671 см^{-1} відповідає валентному колюванню $\nu(\text{C=O})$, тоді як смуга при 1369 см^{-1} можна віднести до деформаційних колювань $\delta(\text{N-H})$ або валентних колювань $\nu(\text{C-N})$. Смуги при 984 см^{-1} та 805 см^{-1} можуть бути віднесені до «дихальних» мод кільця, а 740 см^{-1} може відображати деформаційні моди C-H або N-H . Додаткові смуги, що спостерігаються при 615 см^{-1} та 450 см^{-1} , можуть виникати внаслідок координаційних колювань Pt-N або Pt-O , що підтверджує гіпотезу хемосорбції за участю атомів кисню N1 та/або карбонільних груп.

Загалом, ці спектральні зміни, як інтенсивності, так і положень піків, підтверджують механізм, у якому тимін сильно взаємодіє з наноструктурами $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$ шляхом хемосорбції, що включає координацію через групу C=O та атом азоту N1 , а також реорганізацію мережі водневих зв'язків. Можна зробити висновок, що наноструктури $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$ підсилюють спектри комбінаційного розсіювання Thy , що дозволило нам виявити всі характерні піки колювань для тиміну (див. табл. 5.3).

Таблиця 5.3. Коефіцієнти SERS-підсилення для тиміну, адсорбованого

на наноструктурах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$.

Частота піку, cm^{-1}	Віднесення коливань зв'язку	Коефіцієнт SERS підсилення $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$	Коефіцієнт SERS підсилення $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$
450	Деформаційні моди кільця	20,5	$42,21 \cdot 10^2$
615	Віялове коливання N–H в структурі тмину	16,5	$53,55 \cdot 10^2$
740	«Дихальна» мода кільця та моди пов'язані з позаплощинним віяльними коливаннями N–H	14,5	$53,55 \cdot 10^2$
805	Позаплощинне згинання N3–H	17,0	$27,72 \cdot 10^2$
984	Позаплощинне згинання C6–H	10,5	$39,69 \cdot 10^2$
1369	$\delta_s(\text{CH}_3)$, деформаційні коливання $\delta(\text{N3-H})$	33,0	$52,29 \cdot 10^2$
1671	Валентні коливання $\nu(\text{C}=\text{O})$	26,5	$45,99 \cdot 10^2$

5.7. Вплив фазового стану оксидної матриці на формування та спектральні прояви ІЧ-активних фононних мод

Поверхнево-підсилена інфрачервона та Раманівська спектроскопія є чутливими не лише до природи адсорбованої молекули, але й до структурного стану підкладки, зокрема до фазового складу, локальної симетрії та поверхневих ефектів оксидної матриці. Для коректної інтерпретації спектроскопічних даних у системах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-M}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}$) нами було розглянуто модельні оксидні наноматеріали з вираженими фазовими переходами, зокрема LuFeO_3 .

Наночастинки LuFeO_3 модельною системою, оскільки в них залежно від умов синтезу та температури спікання може реалізовуватися співіснування гексагональної ($h\text{-LuFeO}_3$) та орторомбічної ($o\text{-LuFeO}_3$) фаз. Відомо, що гексагональна фаза LuFeO_3 є полярною та потенційно мультифероїчною, тоді як орторомбічна фаза відповідає неполярному антиперовскітному типу кристалічної структури.

Експериментальні дослідження LuFeO_3 наночастинок методами XRD, Раманівської спектроскопії та FTIR показали, що зі зростанням

температури спікання відбувається поступова заміна гексагональної фази орторомбічною. При цьому рентгенівська дифракція фіксує домінування орторомбічної фази у зразках, які спікалися при високих температурах, тоді як Раманівська та FTIR-спектроскопія виявляють збереження характерних коливальних мод гексагональної фази поблизу поверхні наночастинок.

Ця розбіжність між об'ємно-чутливим (XRD) та поверхнево-чутливими методами такими як Раманівська спектроскопія та FTIR методами свідчить про формування ефективної структури типу «ядро–оболонка», де об'єм частинки перебуває в орторомбічному стані, тоді як приповерхневі шари зберігають гексагональну симетрію.

Типові спектри комбінаційного розсіювання нанопорошків LFO показано на рис. 5.12. Для зразка LFO-800, відпаленого при 800 °C, піки при 264 та 404 cm^{-1} відповідають коливанням Lu–O A1 та E1, які спостерігалися та були описані в посиланнях 16 та 45. Пік при 475 cm^{-1} відповідає деформаційним коливанням Fe–O₆, а пік при 645 cm^{-1} відповідає валентним коливанням Fe–O₆. Висновок впливає з аналізу спектрів комбінаційного розсіювання за теорією симетрії та повністю узгоджується з відомими спектрами комбінаційного розсіювання наночастинок LFO (див., наприклад, праві колонки в таблиці I в посиланні [205]), де відповідні піки розташовані при 477 та 644 cm^{-1} відповідно). Усі ці піки, за винятком 645 cm^{-1} , типові для h-фази LFO, тоді як валентні коливання Fe–O₆ повинні бути при 651 cm^{-1} . Однак, наявність цього піку можна пояснити біпірамідальним нахилом Fe–O₅, який потенційно викликає зсув мод Раманівського розсіювання наночастинок та тонких плівок.

У випадку зразка LFO-1000, відпаленого при 1000 °C, пік при 240 cm^{-1} відповідає оберतालним коливанням октаедрів Fe–O₆, піки при 350 та 419 cm^{-1} відповідають коливанням Lu–O, а широкий пік з максимумом при 650 cm^{-1} відповідає валентним коливанням октаедрів Fe–O₆.¹⁶ Це

вказує на присутність як о-фази, так і h-фази у зразку LFO-1000.

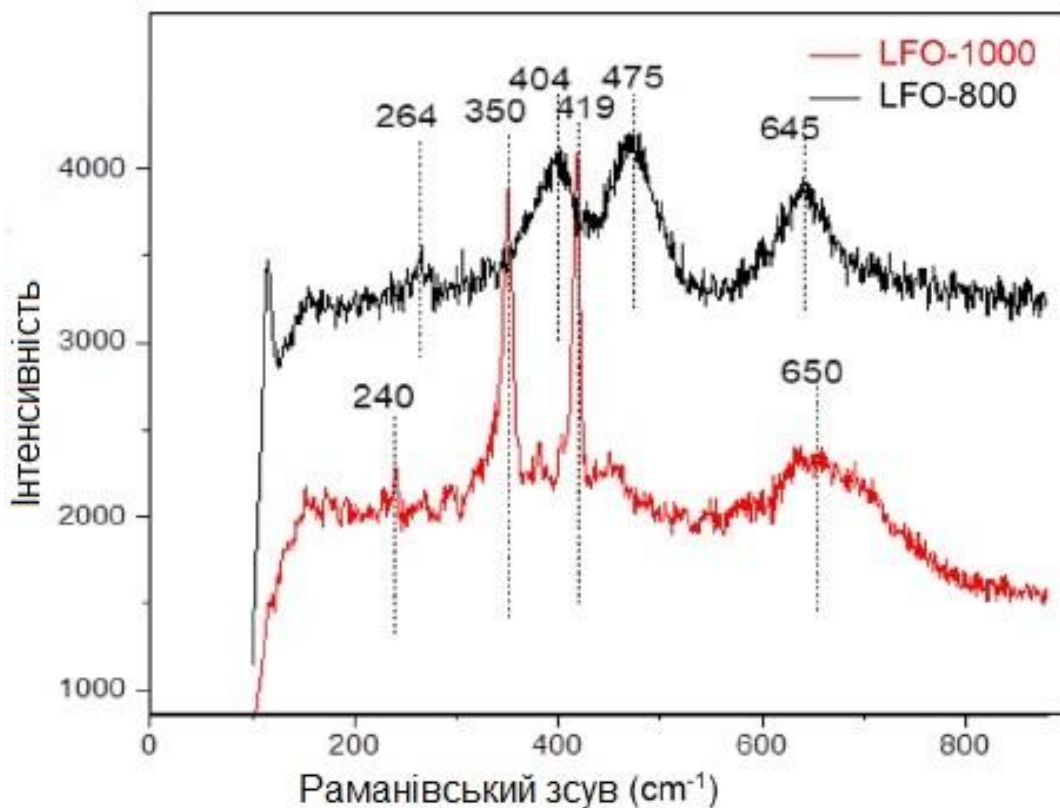


Рисунок 5.12. Спектри комбінаційного розсіювання нанопорошків LFO, спечених при 800 °С (чорний спектр, зразок LFO-800) та 1000 °С (червоний спектр, зразок LFO-1000).

Типовий ІЧ-спектр нанопорошків LFO-800 та LFO-1000 у матриці KBr в області 400–900 см^{-1} показано на рис. 5.13. Згідно з роботою [206], для рідкісноземельних феритів можна спостерігати лише дві основні смуги в діапазоні частот 250–600 см^{-1} , які пов'язані з розтягом Fe–O. Для зразка LFO-1000 ці дві смуги розташовані при 546 та 440 см^{-1} (див. рис. 5.13), і наші FTIR спектри подібні до тих, що були описані раніше для LuFeO_3 . Для зразка LFO-800 чітко спостерігається лише одна смуга при 468 см^{-1} , а нахил кривої ІЧ-спектру з перетворенням Фур'є вказує на наявність іншої смуги з частотним числом нижче 400 см^{-1} . Як добре відомо, на хвильове число ІЧ-смуг може впливати симетрія кристалічної решітки, координаційне число та довжина зв'язку. Це означає, що для h-LFO центр другої смуги біля 400 см^{-1} . Крім того, у спектрі FTIR LFO-800 присутні слабкі смуги поглинання навколо значення 546 см^{-1} (див.

червону криву на рис. 5.13), що може свідчити про присутність o-LFO та добре корелювати з результатами рентгенівської дифракції [207].

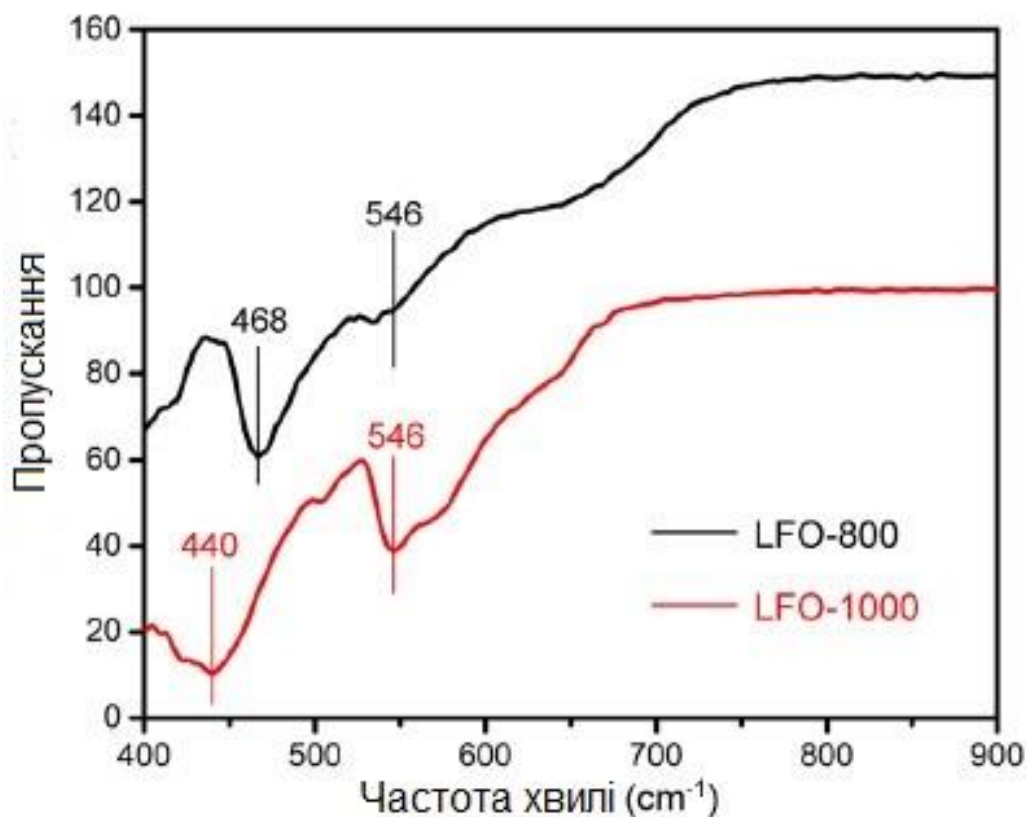


Рисунок 5.13. ІЧ-спектри нанопорошків LFO, спечених при 800 °С (чорна крива, зразок LFO-800) та 1000 °С (червона крива, зразок LFO-1000) в області 400–900 см⁻¹.

Отримані результати мають принципове значення для аналізу SEIRA та SERS-даних у магнітно-плазмонних системах Fe₃O₄–M. Вони демонструють, що підсилені спектри можуть відображати локальний фазовий стан поверхні, який не завжди ідентичний об'ємному фазовому складу матеріалу. Таким чином, коректна інтерпретація спектральних особливостей у SEIRA та SERS вимагає врахування поверхневих фазових ефектів оксидної матриці.

5.8. Спектральний прояв фероіонних та розмірних ефектів в

мультифероїдних наночастинках

Додатковим прикладом впливу поверхневих ефектів на спектроскопічні властивості оксидних наноматеріалів є система $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, у якій фазовий стан визначається не лише складом і температурою, але й розміром частинок та характером поверхневого екранування.

Для наночастинок $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ показано, що взаємодія між полярним упорядкуванням у приповерхневих шарах та іонною адсорбцією призводить до формування так званих фєроіонних станів. У межах феноменологічного підходу Ландау–Гінзбурга–Девоншира з урахуванням іонної адсорбції на поверхні наночастинок встановлено умови стабілізації полярних фаз, які відсутні в об'ємних зразках.

Теоретично передбачені фазові діаграми демонструють появу фєроелектричних, фєрріелектричних та антифєроелектричних фаз залежно від розміру частинок, концентрації домішки Sm та температури. Ці результати узгоджуються з експериментальними даними, отриманими методами XRD, EPR, FTIR та електрофізичних вимірювань.

З точки зору поверхнево-підсиленої спектроскопії важливим є те, що фєроіонні ефекти суттєво змінюють локальне електричне поле поблизу поверхні наночастинок. Це, у свою чергу, впливає на умови адсорбції молекул та на інтенсивність і селективність підсилення коливальних мод у SEIRA та ERS. Таким чином, навіть за відсутності наночастинок благородних металів оксидна матриця з фєроелектричним або фєрріелектричним упорядкуванням може істотно модифікувати спектроскопічний відгук адсорбованих молекул.

Типові спектри ІЧ-спектру в області $(1100\text{--}400)\text{ см}^{-1}$ для зразків нанопорошків $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,05\text{--}0,2$) та SmFeO_3 , відпалених при 750°C , показані на рис. 5.14. Спектр ІЧ-спектру нанопорошку BiFeO_3 характеризується смугами при 445 та 540 см^{-1} , які відповідають валентним та деформаційним коливанням зв'язків Fe–O відповідно та є

типовими для октаедрів FeO_6 у перовскітах.

Смути ~ 810 та 1070 см^{-1} відносяться до коливань зв'язку Bi-O . Коли іони Bi^{3+} (з іонним радіусом $1,365 \text{ \AA}$) частково заміщуються меншими іонами Sm^{3+} (іонний радіус $1,132 \text{ \AA}$), відбуваються зміни в параметрах елементарної комірки, а також може змінюватися симетрія. Зменшення кута зв'язку Fe-O-Fe повинно відображатися в FTIR спектрах та дозволяє відстежувати модифікацію коливальних мод, що належать різним структурним фазам.

Сильні піки при ~ 440 та $\sim 550 \text{ см}^{-1}$ відповідають валентним та деформаційним коливанням відповідно, що виникають в октаедрах FeO_6 у ромбоєдричній структурі. Зі збільшенням вмісту Sm положення зв'язку Fe-O зміщується в бік вищих хвильових чисел, що може бути пов'язано з деформацією октаедрів FeO_6 . У нанопорошках з 15% вмістом Sm спостерігається смуга при 680 см^{-1} , яка може бути пов'язана з модифікацією дипольного моменту, типового для антиполярної орторомбічної структури. Такі спектральні зміни можуть бути пов'язані зі змінами фазового стану зразків, що вказує на можливий фазовий перехід від ромбоєдричної (просторова група $R3c$) структури до орторомбічної (просторова група $Pbnm$) структури.

Смуга при 680 см^{-1} зникає з подальшим збільшенням вмісту Sm до 20%, а положення смуги зв'язку Fe-O знову зміщується в область нижчих хвильових чисел, що вказує на завершення фазового переходу з відповідною зміною параметрів елементарної комірки та стабілізацією орторомбічної фази наночастинок та характеризує деформаційні коливання зв'язку Fe-O в орторомбічній структурі наночастинок.

ІЧ-спектр FTIR нанопорошку SmFeO_3 характеризується двома асиметричними широкими смугами ~ 414 та 555 см^{-1} , що вказує на перекриття деяких смуг.

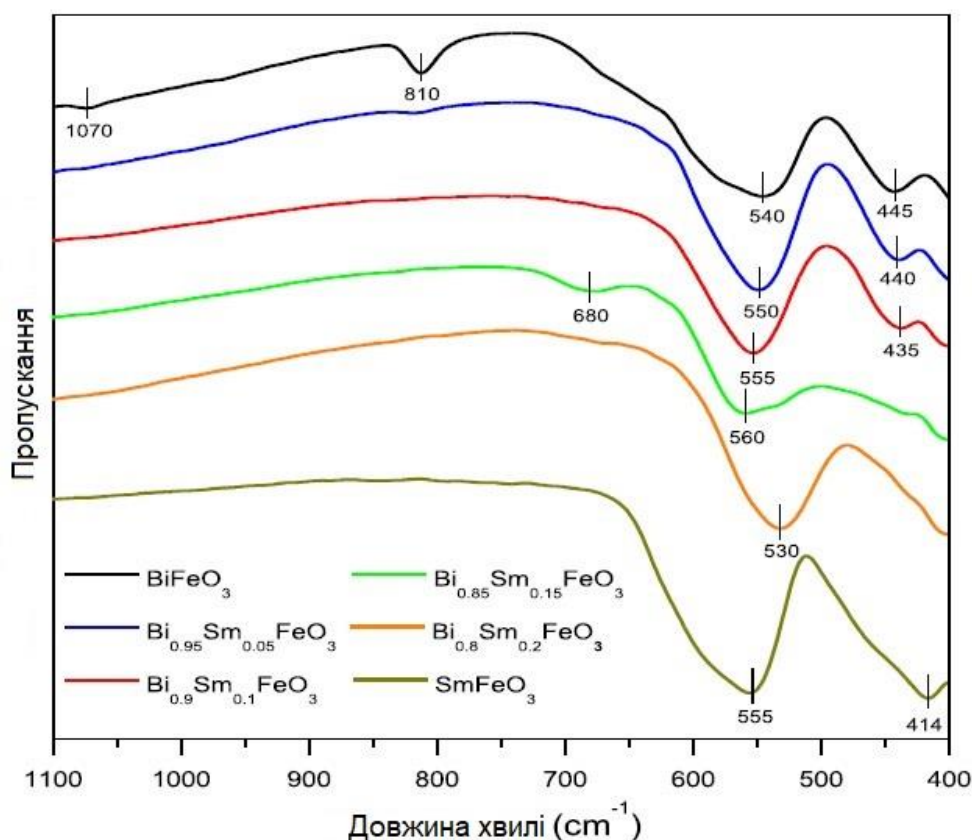


Рисунок 5.13. Інфрачервоні спектри нанопорошків $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, виміряні при кімнатній температурі.

Отримані результати підтверджують, що при аналізі підсилених SEIRA та SERS спектрів у гібридних системах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--M}$ необхідно враховувати не лише плазмонні ефекти металевих компонентів, але й електрично активні стани оксидної матриці, зумовлені розмірними та поверхневими явищами.

5.9. Коефіцієнт підсилення в SES-експерименті

У цьому підрозділі наведено порівняльні дані, отримані під час наших досліджень взаємодії тиміну з магнетитом Fe_3O_4 , легованим благородними металами (Au, Ag, Pt), а також теоретичні оцінки коефіцієнта підсилення для цих металів.

Раніше, у статті [207], було зазначено, що SEIRA-фактор для коливань різних молекулярних груп у ДНК та мембранах (білках і ліпідах) становить 3-20. Як правило, розрахунковий коефіцієнт

підсилення $g \sim \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''}$ не збігається з експериментальним; ймовірна причина - неврахована зміна поляризованості молекул, адсорбованих на металевій поверхні.

З аналізу формули (1) випливає, що $g^2 \propto \left(\frac{\varepsilon'}{\varepsilon''}\right)^2$. Ми оцінили g для різних металів і дійшли висновку, що срібло, золото, платина та мідь є найкращими підсилювачами оптичних переходів у широкій ПЧ-області (рис. 5.7).

$$\left| \frac{E_x(d)}{E_{0,x}} \right|^2 = \frac{16}{1 + \left(\alpha_1/\beta_2\right)^2} e^{-2h_1 d} \left| \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} \right|^2 \quad (1)$$

де:

$$k_1 = \left(k_{\uparrow}^2 - \varepsilon_1 \omega^2 / c^2 \right)^{1/2},$$

$$\alpha_1 = \varepsilon_1 / k_1,$$

$$\beta_2 = c \sqrt{\varepsilon_2} (\omega \cos \theta_1)^{-1}$$

Рівняння (1) отримано за припущень $e^{-2k_1 d} \ll 1$ та $e^{-2k_1 d} \ll 1$, $|\varepsilon'| \gg 1$ для $\omega = \omega_s(k_{\uparrow})$. За першої умови закон дисперсії поверхневих електромагнітних хвиль визначає спектр поверхневих електромагнітних хвиль $\omega = \omega_s(k_{\uparrow})$. Перша умова забезпечує мале радіаційне затухання поверхневих електромагнітних хвиль, і в експериментальних умовах (коли $k_1 d \ll 1$) воно не є надто сильним або суворим. Рівняння (1) відображає той факт, що при збудженні поверхневих електромагнітних хвиль на гладкій поверхні існує резонансне підсилення електричного поля, а його величина характеризується коефіцієнтом $|\varepsilon'|/\varepsilon''$, аналогічно ситуації для локальних плазмонних коливань. Можливість підсилення електричного поля поляритонами на плоскій поверхні та його прояви в оптичній поверхні були розглянуті теоретично для таких процесів, як поглинання світла молекулами поблизу резонансу з поверхневими плазмонами та кровообіг молекулами в геометрії ATR. Розгляд

механізму підсилення електричного поля поверхневими поляритонами передбачає суттєво менше підсилення, ніж підсилення електричного поля, зумовлене локальними плазмонними коливаннями. З цієї причини існує інтерес до спроб розділити внески від локальних плазмонних коливань та поверхневих електромагнітних хвиль у підсилення кровообігу молекулами, адсорбованими на шорсткій поверхні.

Хоча платина менш ефективна у генеруванні сильного підсилення локального електромагнітного поля порівняно з Ag або Au через відносно вищі оптичні втрати (тобто вищий ϵ''), вона все ще відіграє важливу роль у застосуваннях SEIRA завдяки високій хімічній стабільності та каталітичній активності.

Платина демонструє складну діелектричну реакцію в інфрачервоному діапазоні, де як ϵ' , так і ϵ'' є великими. Це призводить до відносно помірних коефіцієнтів підсилення SEIRA, особливо порівняно з Ag або Au, але дозволяє використовувати надійну хемосорбцію біомолекул, таких як тимін, завдяки сприятливому перекриттю орбіталей та переносу електронів. Ці хімічні взаємодії можуть призвести до внесків хімічного підсилення, які, хоча зазвичай слабші за електромагнітні, можуть стати значними у випадках, таких як координація Pt-Thy.

Більше того, широкі характеристики поглинання платини можуть підтримувати слабо локалізовані поверхневі плазмонні резонанси або поверхневі поляритони при нанесенні на наноструктуровані або гібридні підкладки (наприклад, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$), особливо в композитних середовищах, де шорсткість поверхні або магнітооптичні ефекти підсилюють умови зв'язку. Ці взаємодії, хоча й не є резонансними в тому ж сенсі, що й зі сріблом або золотом, все ж призводять до локалізації поля поблизу поверхні та сприяють підсиленню оптичних сигналів.

Згідно з теоретичними міркуваннями та експериментальними дослідженнями, підтвердженими DFT [208], [209], у випадку Pt-підкладок:

- підсилення виникає не лише внаслідок обмеження поля, індукованого поверхневими поляритонами, але й внаслідок гібридизації на рівні молекулярних орбіталей, що призводить до змін тензорів поляризованості адсорбованих частинок;

- внесок Pt у SEIRA має радше хімічне (пов'язане з переносом заряду) походження, ніж суто електромагнітне.

Ця подвійна природа підсилення (електромагнітна + хімічна) робить платиновмісні наногібридні комплекси особливо привабливими для селективного виявлення біологічно значущих молекул, де потрібне сильне зв'язування та стабільна поверхнева функціоналізація.

Таким чином, хоча значення $|\epsilon'/\epsilon''|$ для Pt нижче, ніж для Ag або Au, що призводить до менш ефективного підсилення поля в рівнянні (1), його унікальна поверхнева хімія компенсує це специфічним зв'язуванням, сильною адсорбцією та стабілізацією цільових біомолекул.

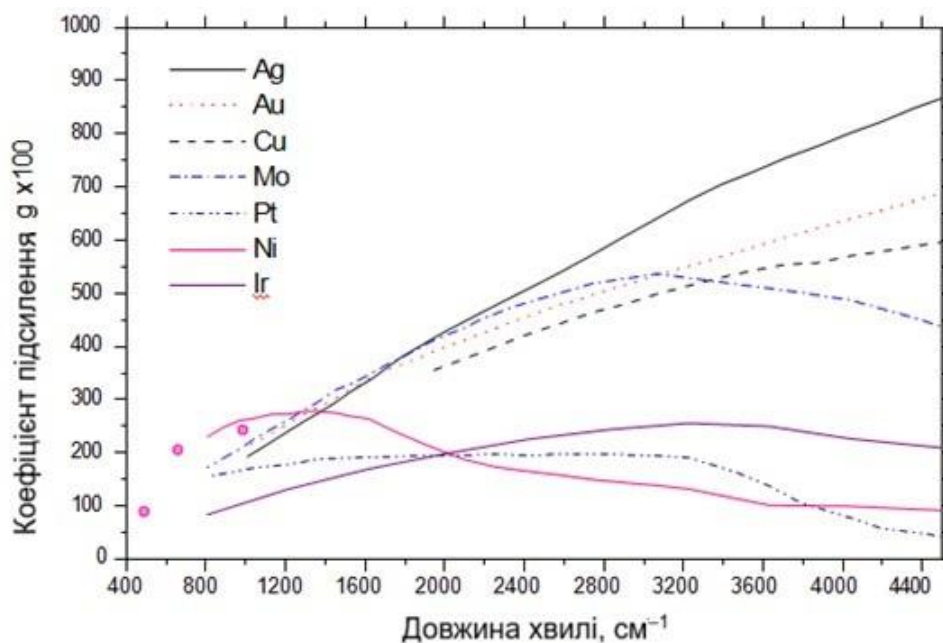


Рисунок 5.12. Коефіцієнт підсилення для різних металів

Як показано на рис. 5.12, найбільше плазмоне підсилення, згідно з розрахунками, демонструють метали Au та Ag, але Pt, порівняно з ними, має значно слабший коефіцієнт підсилення.

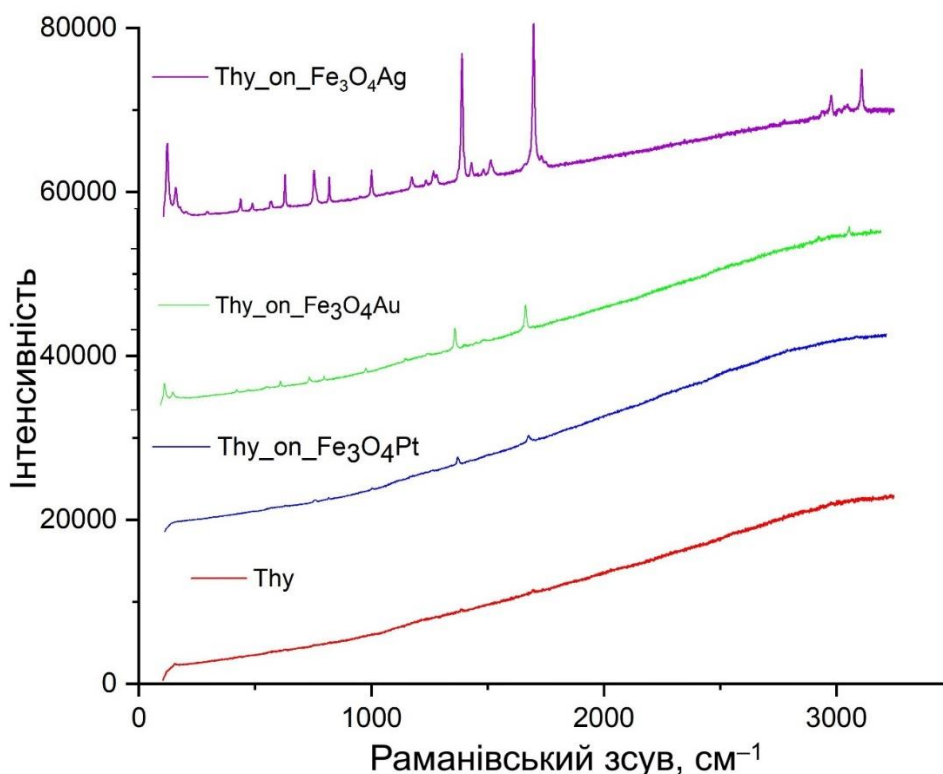


Рисунок 5.13. Порівняння SERS спектрів тиміну, адсорбованого на магнетиті Fe_3O_4 легованому Au, Ag та Pt та тиміну на склі.

На рис. 5.13 показано спектри комбінаційного розсіювання, які ми отримали під час дослідження. Більш детально про ці дослідження написано в цій статті та в [125], [210]. Графіки комбінаційного розсіювання повністю підтверджують теоретичні розрахунки. Згідно з нашими результатами, найкраще підсилюють Раман сигнали тиміну наногібриди $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ внаслідок збудження плазмонних коливань. Підсилення Раман спектрів тиміну на цих наногібридах спостерігалось приблизно в 100 разів сильніше, ніж для тиміну адсорбованого на наногібридах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$.

Висновки до розділу 5

- 1) Показано, що багатофункціональні наногібриди $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ можуть бути створені ротаційним корозійним диспергуванням. Іони платини відновлюються на поверхні магнетиту з утворенням кластерів платини всередині структури магнетиту. Фізико-хімічний аналіз утворення магнетиту в присутності водних частинок платини показує, що концентрація Pt критично впливає на розвиток структури. При відносно низькому вмісті Pt (0,5–3 мас.%), частинки Pt відновлюються на поверхні магнетиту за допомогою поверхневого окисно-відновного процесу за участю $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Fe^{2+} окислюється до Fe^{3+} , тоді як іони Pt відновлюються до металеві Pt⁰), що призводить до утворення нанокластерів Pt без пригнічення росту частинок магнетиту.
- 2) Показано, що нанокompозити $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ з розмірами частинок 20–30 нм демонструють локалізований поверхневий плазмонний резонанс, зберігаючи при цьому магнітні характеристики Fe_3O_4 . УФ-видимі спектри складаються з широких смуг та мають слабкі ознаки локалізованого поверхневого плазмонного резонансу в ультрафіолетовій (~245–250 нм), і у видимій (~430–450 нм) ділянках спектру. Невеликий червоний зсув максимумів поглинання після адсорбції тиміну свідчить про зміни локального діелектричного оточення та можливі електронні взаємодії з гібридною поверхнею. Наявність широкої низькоінтенсивної смуги плазмонних коливань відображає широкий розподіл розмірів і нерегулярні форми Pt-наночастинок.
- 3) Електрофізичні вимірювання вказують на структурну трансформацію магнетиту при вмісті Pt близько 5–7%: понад 5% Pt ініціюється дифузія Pt у фазу Fe_3O_4 , що різко знижує опір до 7% Pt. Електрофізичні вимірювання виявилися чутливішими до початку дифузії, ніж XRD. У всьому діапазоні 0,5–7% спостерігаються

«оболонкові» ефекти Pt, про що свідчать дуже великі значення низькочастотної ϵ , характерні для поляризації Максвелла–Вагнера. Наногібриди $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$ продемонстрували покращені діелектричні властивості та частотно-залежну провідність, з оптимальною продуктивністю, що спостерігалася при 7% мас. Pt.

- 4) Показано, що гібридні нанокompозити $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$ можна використовувати як субстрати для реалізації SEIRA та SERS ефектів. Значне підсилення SEIRA та SERS ефектів спостерігалось для молекул тиміну, адсорбованих на поверхні $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$. Коефіцієнт SEIRA підсилення тиміну сягав 25 разів, а коефіцієнт SERS підсилення становив приблизно 33 рази та залежав від орієнтації молекул тиміну та характеру їхньої взаємодії з наногібридним інтерфейсом. Показано, що хемосорбція відігравала ключову роль у підсиленні як для SEIRA так і для SERS ефектів, при цьому тимін координувався переважно через свої карбонільні (C=O) групи та, меншою мірою, атом азоту в положенні N1.
- 5) SEIRA спектри показують, що тимін взаємодіє з наноструктурами $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$ переважно через свої карбонільні (C=O) групи та через атом азоту в положенні N1, внаслідок депротонування. Ці висновки підтверджуються спектроскопічними даними, а саме зсувом $\nu(\text{C=O})$, послаблення коливань N–H та появою нових смуг поглинання близько ~ 744 та $\sim 830 \text{ cm}^{-1}$, що свідчить про утворення стабільних поверхневих комплексів. Вперше для систем $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$ показано спектроскопічні маркери двоточної координації тиміну на Pt-сайтах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Pt}$ за участі C=O та N1.
- 6) Вперше проведено систематичне дослідження магнітно-плазмонних підкладок та впливу низки факторів (типу наночастинок металу, умов добування, фазовий стан оксидної матриці, кількості осажденного матеріалу, типу молекулярних груп) на підсилення ІЧ поглинання та Раманівського розсіювання біологічних молекул

адсорбованих на наногібридах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--M}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}$) в SEIRA та SERS експериментах.

.

ВИСНОВКИ

- 1) Вперше експериментально показано можливість використання плазмонно-магнітних наноструктур Fe_3O_4 , модифікованих Ag, Au та Pt, як універсальної платформи для SEIRA та SERS-детектування біомолекул тиміну та гліцину. Допування магнетиту благородними металами зберігає магнітні властивості Fe_3O_4 і додає плазмонні властивості в наслідок збудження локальних плазмонних коливань.
- 2) Вперше оцінено підсилення для тестових біомолекул (тиміну та гліцину) на наногібридах Fe_3O_4 -M і встановлено узгоджену ієрархію підсилення $\text{Ag} > \text{Au} > \text{Pt}$. Для системи тиміну адсорбованого на Fe_3O_4 -Ag зафіксовано SERS підсилення до $62 \cdot 10^2$, для гліцину з Fe_3O_4 -Au зафіксовано SERS підсилення близько $3 \cdot 7 \cdot 10^2$, тоді як для тиміну з Fe_3O_4 -Pt отримано стабільне, але помірне підсилення, близько 33 разів.
- 3) Показано, що різні молекулярні групи гліцину адсорбованого на Fe_3O_4 -Au підсилюються по-різному, залежно від типу взаємодії та орієнтації молекули відносно поверхні. Коефіцієнт підсилення в нашому SERS-експерименті для гліцину адсорбованого на Fe_3O_4 -Au становив приблизно 10^3 разів для віяльних коливань CH_2 та $\nu(\text{COO}^-)$ валентного коливання в околі 1325 cm^{-1} . Показано, що гліцин адсорбується на Fe_3O_4 -Au наногібридах внаслідок хемосорбційної взаємодії за механізмом місткової бідентатної координації карбоксилатних груп із поверхнею наночастинок, тоді як аміногрупи ($-\text{NH}_2$) залишаються доступними для подальших міжмолекулярних взаємодій. Це підтверджується зсувами та зміною інтенсивності характерних смуг у FTIR- та SEIRA-спектрах.
- 4) Показано, що тимін може хімічно адсорбуватися на наногібрили Fe_3O_4 -Ag. Хемосорбція реалізується завдяки здатності Thy утворювати комплекси зі сріблом через атоми N, інтенсивність валентних коливань N1H і N3H істотно різняться: сильнішими є коливання N3H , що свідчить про депротонування центру N1H і координацію Thy до Fe_3O_4 -Ag через атом N1. Також істотно зростає

інтенсивність смуги біля 1089 cm^{-1} ($\nu(\text{C6-N1})$), посилюється смуга $\sim 1758\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C2=O})$) і зникає смуга поблизу $\sim 1712\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C4=O})$). Сукупність цих ефектів узгоджується з координацією через N1. Водночас імовірно, що невелика частка молекул Thy може координуватися й через центр N3: на це вказує наявність недепротонованої групи N1H (плече смуги близько 3506 cm^{-1}), а також зростання інтенсивності смуги $\sim 1025\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C2-N3})$), зумовлене підсилювальним ефектом.

- 5) Показано, що гібридні наноккомпозити $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ можна використовувати як субстрати для реалізації SEIRA та SERS ефектів. Коефіцієнт SEIRA підсилення тиміну сягав 25 разів, а коефіцієнт SERS підсилення - становив приблизно 33 рази та залежав від орієнтації молекул тиміну та характеру їхньої взаємодії з наногібридним інтерфейсом. Показано, що хемосорбція відігравала ключову роль у підсиленні як для SEIRA так і для SERS ефектів, при цьому тимін координувався переважно через свої карбонільні (C=O) групи та, меншою мірою, атом азоту в положенні N1. SEIRA спектри показують, що тимін взаємодіє з наноструктурами $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ переважно через свої карбонільні (C=O) групи та через атом азоту в положенні N1, внаслідок депротонування. Ці висновки підтверджуються спектроскопічними даними, а саме зсувом $\nu(\text{C=O})$, послаблення коливань N-H та появою нових смуг поглинання близько ~ 744 та $\sim 830\text{ cm}^{-1}$, що свідчить про утворення стабільних поверхневих комплексів. Вперше для систем $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ показано спектроскопічні маркери двоточної координації тиміну на Pt-сайтах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ за участі C=O та N1.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] S. Gupta *et al.*, “SUPPORTING INFORMATION Development of a highly selective Ni(II) chelator in aqueous solution.”
- [2] A. I. Pérez-Jiménez, D. Lyu, Z. Lu, G. Liu, and B. Ren, “Surface-enhanced Raman spectroscopy: Benefits, trade-offs and future developments,” May 14, 2020, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d0sc00809e.
- [3] Y. Kobayashi *et al.*, “Single-Molecule Observation of Redox Reactions Enabled by Rigid and Isolated Tripodal Molecules.”
- [4] 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,” 2021, *Taylor and Francis Ltd*. doi: 10.1080/15599612.2021.1953199.
- [5] X. Yang *et al.*, “Nanomaterial-Based Plasmon-Enhanced Infrared Spectroscopy,” *Advanced Materials*, vol. 30, no. 20, May 2018, doi: 10.1002/adma.201704896.
- [6] “Yunpeng Shao Three-Dimensional Dendritic Au–Ag Substrate for On-Site”.
- [7] M. Quack and F. Merkt, *Handbook of High-resolution Spectroscopy*. Wiley, 2011. doi: 10.1002/9780470749593.
- [8] C. Berthomieu and R. Hienerwadel, “Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy,” Sep. 2009. doi: 10.1007/s11120-009-9439-x.
- [9] 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.
- [10] A. Barth, “Infrared spectroscopy of proteins,” Sep. 2007. doi: 10.1016/j.bbabi.2007.06.004.
- [11] P. R. Griffiths and J. A. De Haseth, “Fourier Transform Infrared Spectrometry Second Edition.”
- [12] K. Nakamoto, “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry Sixth Edition.”
- [13] J. Wiley, R. M. Silverstein, F. X. Webster, and D. J. Kiemle, *SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS*. 2005.
- [14] Jerry. Workman and Lois. Weyer, *Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy*. CRC Press, 2008.
- [15] J. Ralph and H. Muller, “INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY ANALYTICAL EDITION PUBLISHED BY THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY Instrumental Methods of Chemical Analysis.”
- [16] “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”.
- [17] R. S. Das and Y. K. Agrawal, “Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications,” Nov. 2011. doi: 10.1016/j.vibspec.2011.08.003.
- [18] J. R. . Ferraro, Kazuo. Nakamoto, and C. W. . Brown, *Introductory Raman spectroscopy*. Academic Press, 2003.
- [19] M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. Mcquillan, “RAMAN SPECTRA OF PYRIDINE ADSORBED AT A SILVER ELECTRODE.”
- [20] D. Martín-Yerga *et al.*, “Quantitative Raman Spectroelectrochemistry using silver screen-printed electrodes.”
- [21] “M. G. Albrecht and J. A. Creighton, ‘Anomalous 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”.
- [22] A. Hartstein, J. R. Kirtley, and J. C. Tsang, “PHYSICAL REVIEW LETTERS Enhancement of the Infrared Absorption from Molecular Monolayers with Thin Metal Overlayers,” 1980.
- [23] D. Li, C. Xu, J. Xie, and C. Lee, “Research Progress in Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy: From Performance Optimization, Sensing Applications, to System Integration,” Aug. 01, 2023, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/nano13162377.
- [24] 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,” 2021, *Taylor and Francis Ltd*. doi: 10.1080/15599612.2021.1953199.
- [25] D. Cozzolino *et al.*, “Detection of glutathione in dairy products based on surface-enhanced

- infrared absorption spectroscopy of silver nanoparticles.”
- [26] 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,” Dec. 01, 2021, *Springer Nature*. doi: 10.1038/s41377-021-00599-2.
 - [27] N. W. Bartlett *et al.*, “A 3D-printed, functionally graded soft robot powered by combustion,” *Science (1979)*, vol. 349, no. 6244, pp. 161–165, Jul. 2015, doi: 10.1126/science.aab0129.
 - [28] A. Hatta, Y. Suzuki, and W. Su6taka, “Infrared Absorption Enhancement of Monolayer Species on Thin Evaporated by Use of a Kretschmann Configuration: Evidence for Two Types of Enhanced Surface Electric Fields,” 1984.
 - [29] M. Osawa and M. Ikeda’, “Surface-Enhanced Infrared Absorption of p-Nitrobenzoic Acid Deposited on Silver Island Films: Contributions of Electromagnetic and Chemical Mechanisms,” 1991.
 - [30] “Qualitative Analysis of Nanogram Samples with Fourier Transform Infrared Transmission Surface Electromagnetic Wave Spectroscopy.”
 - [31] A. Chem ; Nishikawa *et al.*, “Thin Solid Film 1974, (16) Marray, C. A. In Surface Enhanced Raman Scattering,” Plenum Press, 1993.
 - [32] R. F. Aroca and D. J. Ross, “focal point Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy,” 2004.
 - [33] A. Chem ; Nishikawa *et al.*, “Thin Solid Film 1974, (16) Marray, C. A. In Surface Enhanced Raman Scattering,” Plenum Press, 1993.
 - [34] S.-G. Sun, P. A. Christensen, A. Wieckowski, and M. Osawa, “In-situ Spectroscopic Studies of Adsorption at the Electrode and Electrocatalysis Electrocatalytic Reactions on Platinum Electrodes Studied by Dynamic Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy (SEIRAS).”
 - [35] G. I. Dovbeshko, “Surface enhanced imaging and IR spectroscopy of the biological cells on the nanostructured gold film,” *Semiconductor Physics Quantum Electronics and Optoelectronics*, vol. 20, no. 2, pp. 159–167, Jul. 2017, doi: 10.15407/spqeo20.02.159.
 - [36] G. I. Dovbeshko, Y. M. Shirshov, V. I. Chegel, and O. M. Fesenko, “<title>Experimental and calculated enhancement factor in the SEIRA method</title>,” *SPIE*, Jul. 2004, pp. 386–395. doi: 10.1117/12.570019.
 - [37] 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.
 - [38] R. Pilot, R. Signorini, C. Durante, L. Orian, M. Bhamidipati, and L. Fabris, “A review on surface-enhanced Raman scattering,” Jun. 01, 2019, *MDPI*. doi: 10.3390/bios9020057.
 - [39] A. Wali Khan University Mardan Zhao, “Plasmonic Coupling of Au Nanoclusters on a Flexible MXene/Graphene Oxide Fiber for Ultra-sensitive SERS Sensing ACS Paragon Plus Environment ACS Sensors.”
 - [40] “F. Selimoğlu and M. E. Ayhan, ‘Silver nanoparticle decorated graphene-based SERS electrode towards prolactin detection,’ *Vib. Spectrosc.*, vol. 126, p. 103539, May 2023, doi: 10.1016/J.VIBSPEC.2023.103539”.
 - [41] “M. Vargas-Zamarripa, A. A. Rivera, U. Sierra, P. Salas, A. H. Serafin-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.”.
 - [42] S. Franzen, “Intrinsic Limitations on the |E|⁴ Dependence of the Enhancement Factor for Surface-Enhanced Raman Scattering,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 15, pp. 5912–5919, Apr. 2009, doi: 10.1021/jp808107h.
 - [43] K. H. Rieder, S. Nie, and S. R. Emory, “Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering Downloaded from,” Springer, 1994. [Online]. Available: <http://www.sciencemag.org>
 - [44] W. Knoll, “INTERFACES AND THIN FILMS AS SEEN BY BOUND ELECTROMAGNETIC WAVES,” 1998. [Online]. Available: www.annualreviews.org
 - [45] M. Moskovits, D. P. Dilella, and K. J. Maynard, “Surface Raman Spectroscopy of a Number of Cyclic and Molecular Reorientation Aromatic Molecules Adsorbed on Silver: Selection Rules 67,” 1988.
 - [46] E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, and P. G. Etchegoint, “Surface enhanced raman scattering enhancement factors: A comprehensive study,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 37, pp. 13794–13803, Sep. 2007, doi: 10.1021/jp0687908.
 - [47] 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,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 6, 2006, doi: 10.1063/1.2167649.
- [48] 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, Jun. 2006, doi: 10.1021/nl0607378.
- [49] B. Nikoobakht, J. Wang, and M. A. El-Sayed, “Surface-enhanced Raman scattering of molecules adsorbed on gold nanorods: off-surface plasmon resonance condition.” [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/cplett
- [50] A. Campion and P. Kambhampati, “Surface-enhanced Raman scattering.”
- [51] P. N. Njoki *et al.*, “Size correlation of optical and spectroscopic properties for gold nanoparticles,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 40, pp. 14664–14669, Oct. 2007, doi: 10.1021/jp074902z.
- [52] Y. Zhou *et al.*, “Graphene-silver nanohybrids for ultrasensitive surface enhanced Raman spectroscopy: Size dependence of silver nanoparticles,” *J. Mater. Chem. C Mater.*, vol. 2, no. 33, pp. 6850–6858, Sep. 2014, doi: 10.1039/c4tc00658e.
- [53] 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,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 39, pp. 19220–19225, Oct. 2006, doi: 10.1021/jp062536y.
- [54] S. P. P. Designed Research; S and Y. S. P. Performed Research; S, “Reversing the size-dependence of surface plasmon resonances,” vol. 107, no. 33, pp. 14530–14534, 2010, doi: 10.1073/pnas.1007524107/-/DCSupplemental.
- [55] M. Tsarnpopoulou, A. G. Chronis, M. Sigalas, A. Stamatelatos, P. Pouloupoulos, and S. Grammatikopoulos, “Calculation of the Localized Surface Plasmon Resonances of Au Nanoparticles Embedded in NiO,” *Solids*, vol. 3, no. 1, pp. 55–65, Mar. 2022, doi: 10.3390/solids3010005.
- [56] R. X. He, R. Liang, P. Peng, and Y. Norman Zhou, “Effect of the size of silver nanoparticles on SERS signal enhancement,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 19, no. 8, Aug. 2017, doi: 10.1007/s11051-017-3953-0.
- [57] 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,” *Coatings*, vol. 10, no. 3, Mar. 2020, doi: 10.3390/coatings10030288.
- [58] 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 Mater.*, vol. 1, no. 4, pp. 831–842, Jan. 2013, doi: 10.1039/c2tc00315e.
- [59] 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, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.cplett.2006.05.111.
- [60] “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>”.
- [61] 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,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, Jan. 2003, doi: 10.1021/jp026731y.
- [62] B. J. Wiley, S. H. Im, Z. Y. Li, J. McLellan, A. Siekkinen, and Y. Xia, “Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 32, pp. 15666–15675, Aug. 2006, doi: 10.1021/jp0608628.
- [63] M. Rycenga, P. H. C. Camargo, W. Li, C. H. Moran, and Y. Xia, “Understanding the SERS effects of single silver nanoparticles and their dimers, one at a time,” Feb. 18, 2010. doi: 10.1021/jz900286a.
- [64] 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),” May 26, 2005. doi: 10.1021/jp058091f.
- [65] 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, Apr. 2008, doi: 10.1021/nn7003603.
- [66] 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.

- [67] B. S. Guiton *et al.*, “Supporting online material for: Correlated optical measurements and plasmon mapping of silver nanorods This file includes: Additional Figures S1 to S4.”
- [68] E. Hao and G. C. Schatz, “Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 120, no. 1, pp. 357–366, Jan. 2004, doi: 10.1063/1.1629280.
- [69] C. Sharma, J. Katyal, and R. Singh, “Plasmon Tunability and Field Enhancement of Gold Nanostar,” *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*, vol. 13, no. 3, Mar. 2023, doi: 10.2174/2210681213666230329135019.
- [70] “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 10.1016J.SURFIN.2022.102478.”.
- [71] O. Fesenko, A. Yaremkevich, W. Steinmaurer, B. Munkhbat, C. Hrelescu, and F. Bonaccorso, “Metal-graphene nanostructures for SEIRA spectroscopy,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 701, no. 1, pp. 106–117, Apr. 2020, doi: 10.1080/15421406.2020.1741125.
- [72] C. Hrelescu, T. K. Sau, A. L. Rogach, F. Jäckel, and J. Feldmann, “Single gold nanostars enhance Raman scattering,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 15, 2009, doi: 10.1063/1.3119642.
- [73] I. B. Becerril-Castro *et al.*, “Gold Nanostars: Synthesis, Optical and SERS Analytical Properties,” May 01, 2022, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/anse.202200005.
- [74] S. Barbosa *et al.*, “Tuning size and sensing properties in colloidal gold nanostars,” *Langmuir*, vol. 26, no. 18, pp. 14943–14950, Sep. 2010, doi: 10.1021/la102559e.
- [75] C. G. Khoury and T. Vo-Dinh, “Gold nanostars for surface-enhanced Raman scattering: synthesis, characterization and optimization,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 48, pp. 18849–18859, Dec. 2008, doi: 10.1021/jp8054747.
- [76] 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.
- [77] A. W. H. Lin, N. A. Lewinski, J. L. West, N. J. Halas, and R. A. Drezek, “Optically tunable nanoparticle contrast agents for early cancer detection: model-based analysis of gold nanoshells,” *J. Biomed. Opt.*, vol. 10, no. 6, p. 064035, 2005, doi: 10.1117/1.2141825.
- [78] F. Neubrech, C. Huck, K. Weber, A. Pucci, and H. Giessen, “Surface-enhanced infrared spectroscopy using resonant nanoantennas,” Apr. 12, 2017, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00743.
- [79] F. Neubrech, A. Pucci, T. W. Cornelius, S. Karim, A. García-Etxarri, and J. Aizpurua, “Resonant plasmonic and vibrational coupling in a tailored nanoantenna for infrared detection,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 15, Oct. 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.101.157403.
- [80] K. Chen, R. Adato, and H. Altug, “Dual-band perfect absorber for multispectral plasmon-enhanced infrared spectroscopy,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 9, pp. 7998–8006, Sep. 2012, doi: 10.1021/nn3026468.
- [81] J. F. Li *et al.*, “Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy,” *Nature*, vol. 464, no. 7287, pp. 392–395, Mar. 2010, doi: 10.1038/nature08907.
- [82] Y. F. Huang, P. J. Kooyman, and M. T. M. Koper, “Intermediate stages of electrochemical oxidation of single-crystalline platinum revealed by in situ Raman spectroscopy,” *Nat. Commun.*, vol. 7, Aug. 2016, doi: 10.1038/ncomms12440.
- [83] S. Guan, O. Donovan-Sheppard, C. Reece, D. J. Willock, A. J. Wain, and G. A. Attard, “Structure Sensitivity in Catalytic Hydrogenation at Platinum Surfaces Measured by Shell-Isolated Nanoparticle Enhanced Raman Spectroscopy (SHINERS),” *ACS Catal.*, vol. 6, no. 3, pp. 1822–1832, Mar. 2016, doi: 10.1021/acscatal.5b02872.
- [84] Z. Y. Bao *et al.*, “Bifunctional Au@Pt core-shell nanostructures for in situ monitoring of catalytic reactions by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 15, pp. 9063–9070, Aug. 2014, doi: 10.1039/c4nr00770k.
- [85] Q. Cui, G. Shen, X. Yan, L. Li, H. Möhwald, and M. Bargheer, “Fabrication of Au@Pt multibranched nanoparticles and their application to in situ SERS Monitoring,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 19, pp. 17075–17081, Oct. 2014, doi: 10.1021/am504709a.
- [86] M. Ghazanfari, F. Johar, and A. Yazdani, “Synthesis and characterization of Fe₃O₄@Ag core-shell: structural, morphological, and magnetic properties,” 2014.
- [87] Z. Wu *et al.*, “Self-Powered Multifunctional Motion Sensor Enabled by Magnetic-Regulated Triboelectric Nanogenerator,” *ACS Nano*, vol. 12, no. 6, pp. 5726–5733, Jun.

- 2018, doi: 10.1021/acsnano.8b01589.
- [88] D. J. Craik *et al.*, “Phys., vol. 39, p. 279,” Freeman, 1981.
- [89] X. Zhou *et al.*, “Fabrication of cluster/shell Fe₃O₄/Au nanoparticles and application in protein detection via a SERS method,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 46, pp. 19607–19613, Nov. 2010, doi: 10.1021/jp106949v.
- [90] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, and J. Dobson, “Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine,” 2003. [Online]. Available: <http://iopscience.iop.org/0022-3727/36/13/201>
- [91] P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, “Noble metals on the nanoscale: Optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1578–1586, Dec. 2008, doi: 10.1021/ar7002804.
- [92] L. J. Sherry, S. H. Chang, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, B. J. Wiley, and Y. Xia, “Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver nanocubes,” *Nano Lett.*, vol. 5, no. 10, pp. 2034–2038, Oct. 2005, doi: 10.1021/nl0515753.
- [93] C. J. L. Constantino, T. Lemma, P. A. Antunes, and R. Aroca, “Single-molecule detection using surface-enhanced resonance raman scattering and Langmuir-Blodgett monolayers,” *Anal. Chem.*, vol. 73, no. 15, pp. 3674–3678, Aug. 2001, doi: 10.1021/ac0101961.
- [94] C. Kavakli, “Spectroscopic, Electrochemical and Structural Investigation of Platinum(IV) Complexes with Nitrogen-Rich Chelate Ligands.”
- [95] M. Moskovits, “Surface-enhanced spectroscopy,” 1985.
- [96] “Bohren C.F., Huffman D.R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles, Wiley, 1998”.
- [97] S. A. . Maier, *Plasmonics : fundamentals and applications*. Springer, 2007.
- [98] H. Malekzad *et al.*, “Noble metal nanostructures in optical biosensors: basics, and their introduction to anti-doping detection,” 2017.
- [99] “Zhou, Qun, et al. Charge transfer between metal nanoparticles interconnected with a functionalized molecule probed by surface-enhanced Raman spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition* 45.24 (2006) 3970-3973. <httpsdoi.org10.1002anie.200504419>”.
- [100] Y. Wang *et al.*, “Pt-based nanostructures for observing genuine SERS spectra of p-aminothiophenol (PATP) molecules,” *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 7, no. 9, Sep. 2017, doi: 10.3390/app7090953.
- [101] J. P. Camden *et al.*, “Probing the structure of single-molecule surface-enhanced Raman scattering hot spots,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 38, pp. 12616–12617, Sep. 2008, doi: 10.1021/ja8051427.
- [102] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, and R. C. Salvarezza, “Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 5, pp. 1805–1834, Apr. 2010, doi: 10.1039/b907301a.
- [103] B. Roelfs and H. Baumgartel, “Communications Adsorption and Film Formation of Thymine on a Gold (100) Single Crystal Electrode.”
- [104] B. Roelfs *et al.*, “Adsorption of Thymine on Gold Single-Crystal Electrodes,” 1997.
- [105] J. Alvarez-Malmagro, M. Rueda, and F. Prieto, “In situ surface-enhanced infrared spectroscopy study of adenine-thymine co-adsorption on gold electrodes as a function of the pH,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 819, pp. 417–427, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.jelechem.2017.11.054.
- [106] F. Prieto, J. Alvarez-Malmagro, M. Rueda, and J. M. Orts, “TAUTOMERISM of ADSORBED THYMINE on GOLD ELECTRODES: AN in SITU SURFACE-ENHANCED INFRARED SPECTROSCOPY STUDY,” *Electrochim. Acta*, vol. 201, pp. 300–310, May 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2015.11.109.
- [107] J. S. Suh and M. Moskovits, “(8) Varsanyi, G. Vibrational Spectra of Benzene Derivatives; Academic: (19) Arenas,” 1986.
- [108] W. Haiss, B. Roelfs, S. N. Port, E. Bunge, H. Baumgärtel, and R. J. Nichols, “In-situ infrared spectroscopic studies of thymine adsorption on a Au(111) electrode,” 1998.
- [109] J. Kozuch, K. Ataka, and J. Heberle, “Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy,” Dec. 01, 2023, *Springer Nature*. doi: 10.1038/s43586-023-00253-8.
- [110] R. Pfab, P. Jandik, and B. Lippert, “Pt(II) Complexes of Thymine: Factors Influencing Binding Sites and Methods of Differentiation,” 1982.
- [111] A. D. Allen and T. Theophanides, “PLATINUM (II) COMPLEXES : INFRARED SPECTRA IN THE 300-800 CM⁻¹ REGION.” [Online]. Available: www.nrcresearchpress.com

- [112] S. B. J Wakefield, "Posner, Org. React. 1972, f9, 1 ; b) Y. Yamamoto, Angew Chem. 1986. Y8. 945," Academic Press, 1996.
- [113] T. Van Der Wijst, C. F. Guerra, M. Swart, F. M. Bickelhaupt, and B. Lippert, "Rare tautomers of 1-methyluracil and 1-methylthymine: Tuning relative stabilities through coordination to PtII complexes," *Chemistry - A European Journal*, vol. 15, no. 1, pp. 209–218, 2009, doi: 10.1002/chem.200801476.
- [114] M. Konuk, K. Sellschopp, G. B. Vonbun-Feldbauer, and R. H. Meißner, "Modeling Charge Redistribution at Magnetite Interfaces in Empirical Force Fields," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, no. 8, pp. 4794–4805, Mar. 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c10338.
- [115] A. Rimola, M. Sodupe, and P. Ugliengo, "Role of mineral surfaces in prebiotic chemical evolution. In silico quantum mechanical studies," Mar. 01, 2019, *MDPI AG*. doi: 10.3390/life9010010.
- [116] D. Santos-Carballal, A. Roldan, R. Grau-Crespo, and N. H. de Leeuw, "A DFT study of the structures, stabilities and redox behaviour of the major surfaces of magnetite Fe₃O₄," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 39, pp. 21082–21097, Sep. 2014, doi: 10.1039/c4cp00529e.
- [117] M. Osawa, "Surface-Enhanced Infrared Absorption."
- [118] G. B. Deacon and R. J. Phillips, "RELATIONSHIPS BETWEEN THE CARBON-OXYGEN STRETCHING FREQUENCIES OF CARBOXYLATO COMPLEXES AND THE TYPE OF CARBOXYLATE COORDINATION," 1980.
- [119] A. P. Sandoval, J. M. Orts, A. Rodes, and J. M. Feliu, "Adsorption of glycine on Au(hkl) and gold thin film electrodes: An in situ spectroelectrochemical study," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 33, pp. 16439–16450, Aug. 2011, doi: 10.1021/jp203468n.
- [120] L. C. Chen, T. Uchida, H. C. Chang, and M. Osawa, "Adsorption and oxidation of glycine on Au electrode: An in situ surface-enhanced infrared study," *Electrochem. commun.*, vol. 34, pp. 56–59, 2013, doi: 10.1016/j.elecom.2013.05.016.
- [121] E. Podstawka, Y. Ozaki, and L. M. Proniewicz, "Part I: Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Investigation of Amino Acids and Their Homodipeptides Adsorbed on Colloidal Silver," 2004.
- [122] F. Huerta, E. Moralló, J. L. Vázquez, J. M. Pérez, and A. Aldaz, "Electrochemical behaviour of amino acids on Pt(hkl). A voltammetric and in situ FTIR study. Part III. Glycine on Pt(100) and Pt(110)," 1998.
- [123] D. G. Marangoni, R. S. Smith, and S. G. Roscoe, "Surface electrochemistry of the oxidation of glycine at Pt." [Online]. Available: www.nrcresearchpress.com
- [124] L. C. Chen, T. Uchida, H. C. Chang, and M. Osawa, "Adsorption and oxidation of glycine on Au electrode: An in situ surface-enhanced infrared study," *Electrochem. commun.*, vol. 34, pp. 56–59, 2013, doi: 10.1016/j.elecom.2013.05.016.
- [125] M. Rallev, O. Fesenko, A. Yaremkevych, and O. Lavrynenko, "Fe₃O₄-Au nanohybrids as novel SEIRA and SERS substrate for Glycine detection," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 768, no. 3, pp. 89–100, 2024, doi: 10.1080/15421406.2023.2260077.
- [126] L. C. Chen, T. Uchida, H. C. Chang, and M. Osawa, "Adsorption and oxidation of glycine on Au electrode: An in situ surface-enhanced infrared study," *Electrochem. commun.*, vol. 34, pp. 56–59, 2013, doi: 10.1016/j.elecom.2013.05.016.
- [127] W. Ji *et al.*, "Scanned chemical enhancement of surface-enhanced Raman scattering using a charge-transfer complex," *Chemical Communications*, vol. 47, no. 8, pp. 2426–2428, Feb. 2011, doi: 10.1039/c0cc03697h.
- [128] D. Y. Wu, J. F. Li, B. Ren, and Z. Q. Tian, "Electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy of nanostructures," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 5, pp. 1025–1041, Apr. 2008, doi: 10.1039/b707872m.
- [129] Q. H. Guo *et al.*, "Controlling dynamic SERS hot spots on a monolayer film of Fe₃O₄@Au nanoparticles by a magnetic field," *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 152, pp. 336–342, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.saa.2015.07.092.
- [130] "I. M. Watt, The Principles and Practice of Electron Microscopy, 2nd ed. Cambridge University Press, 1997".
- [131] Z. Y. Bao, J. Dai, D. Y. Lei, and Y. Wu, "Maximizing surface-enhanced Raman scattering sensitivity of surfactant-free Ag-Fe₃O₄ nanocomposites through optimization of silver nanoparticle density and magnetic self-assembly," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 12, Sep. 2013, doi: 10.1063/1.4823732.
- [132] D. A. Wheeler, S. A. Adams, T. López-Luke, A. Torres-Castro, and J. Z. Zhang, "Magnetic Fe₃O₄-Au core-shell nanostructures for surface enhanced Raman scattering," *Ann. Phys.*, vol. 524, no. 11, pp. 670–679, Nov. 2012, doi: 10.1002/andp.201200161.

- [133] Y. Hu and Y. Sun, "Stable magnetic hot spots for simultaneous concentration and ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering detection of solution analytes," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 24, pp. 13329–13335, Jun. 2012, doi: 10.1021/jp303775m.
- [134] S. Gates-Rector and T. Blanton, "The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database," *Powder Diffr.*, vol. 34, no. 4, pp. 352–360, Dec. 2019, doi: 10.1017/S0885715619000812.
- [135] "JCPDS-International_Centre_for_Diffraction_Data".
- [136] M. Gao, Y. Pan, Y. Jin, and J. Lin, "A review on the structural dependent optical properties and energy transfer of Mn⁴⁺ and multiple ion-codoped complex oxide phosphors," Nov. 16, 2020, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d0ra08550b.
- [137] M. Yamaura and D. A. Fungaro, "Synthesis and characterization of magnetic adsorbent prepared by magnetite nanoparticles and zeolite from coal fly ash," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 14, pp. 5093–5101, Jul. 2013, doi: 10.1007/s10853-013-7297-6.
- [138] G. Baffou, I. Bordacchini, A. Baldi, and R. Quidant, "Simple experimental procedures to distinguish photothermal from hot-carrier processes in plasmonics," Dec. 01, 2020, *Springer Nature*. doi: 10.1038/s41377-020-00345-0.
- [139] G. Sarala Devi and V. J. Rao, "Room temperature synthesis of colloidal platinum nanoparticles †," 2000.
- [140] S. X. Wang *et al.*, "Towards a magnetic microarray for sensitive diagnostics," in *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, May 2005, pp. 731–736. doi: 10.1016/j.jmmm.2005.02.054.
- [141] C. Langhammer, Z. Yuan, I. Zorić, and B. Kasemo, "Plasmonic properties of supported Pt and Pd nanostructures," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 4, pp. 833–838, Apr. 2006, doi: 10.1021/nl060219x.
- [142] K. O. Lorenz, J. Kakkassery, D. Boree, and D. Pinto, "Atomic force microscopy and scanning electron microscopy analysis of daily disposable limbal ring contact lenses," *Clin. Exp. Optom.*, vol. 97, no. 5, pp. 411–417, 2014, doi: 10.1111/cxo.12148.
- [143] B. Sarecka-Hujar, R. Balwierz, A. Ostrozka-Cieslik, R. Dyja, D. Lukowiec, and A. Jankowski, "Scanning electron microscopy and X-ray energy dispersive spectroscopy-useful tools in the analysis of pharmaceutical products," in *Journal of Physics: Conference Series*, Institute of Physics Publishing, Dec. 2017. doi: 10.1088/1742-6596/931/1/012008.
- [144] M. Winey, J. B. Meehl, E. T. O'Toole, and T. H. Giddings, "Conventional transmission electron microscopy," Feb. 01, 2014. doi: 10.1091/mbc.E12-12-0863.
- [145] E. Dumančić, L. Vojta, and H. Fulgosi, "Beginners guide to sample preparation techniques for transmission electron microscopy," *Period. Biol.*, vol. 125, no. 1–2, pp. 123–131, 2023, doi: 10.18054/pb.v125i1-2.25293.
- [146] L. A. Bendersky and F. W. Gayle, "Electron Diffraction Using Transmission Electron Microscopy." [Online]. Available: <http://www.nist.gov/jres>
- [147] R. Conconi, G. Ventruti, F. Nieto, and G. Capitani, "TEM-EDS microanalysis: Comparison among the standardless, Cliff & Lorimer and absorption correction quantification methods," *Ultramicroscopy*, vol. 254, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.ultramic.2023.113845.
- [148] "Goldstein J.I. et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. 3rd ed. Springer, 2003. DOI 10.1007978-1-4615-0215-9".
- [149] "Study of Ionic Liquids as innovative fluids in Material Science applications."
- [150] "Absorption and scattering of light by small particles".
- [151] 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, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.molliq.2008.11.014.
- [152] "The origin of Fourier transform tech-niques for the measurement of high-qual-ity infrared spectra can be traced back to."
- [153] B. E. Tiganis, L. S. Burn, P. Davis, and A. J. Hill, "Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends." [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/polydegstab
- [154] A. A. Bunaciu, V. D. Hoang, and H. Y. Aboul-Enein, "Vibrational Micro-Spectroscopy of Human Tissues Analysis: Review," May 04, 2017, *Taylor and Francis Ltd*. doi: 10.1080/10408347.2016.1253454.
- [155] "Кривий Піг 2018 МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ КРИВОРІЗЬКИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ."
- [156] "Raman Spectroscopy for Chemical Analysis."
- [157] "Turell G., Corset J. (ed.). Raman microscopy developments and applications. – Academic

- Press, 1996.”
- [158] H. Huang, Z. Zhang, and G. Li, “A Review of Magnetic Nanoparticle-Based Surface-Enhanced Raman Scattering Substrates for Bioanalysis: Morphology, Function and Detection Application,” Jan. 01, 2023, *MDPI*. doi: 10.3390/bios13010030.
 - [159] C. S. Levin *et al.*, “Magnetic-plasmonic core-shell nanoparticles,” *ACS Nano*, vol. 3, no. 6, pp. 1379–1388, Jun. 2009, doi: 10.1021/nn900118a.
 - [160] A. Hartstein, J. R. Kirtley, and J. C. Tsang, “PHYSICAL REVIEW LETTERS Enhancement of the Infrared Absorption from Molecular Monolayers with Thin Metal Overlayers,” 1980.
 - [161] J. S. Lin, P. M. Radjenovic, H. Jin, and J. F. Li, “Plasmonic Core-Shell Nanoparticle Enhanced Spectroscopies for Surface Analysis,” *Anal. Chem.*, vol. 93, no. 17, pp. 6573–6582, May 2021, doi: 10.1021/acs.analchem.1c00233.
 - [162] S. Stewart and P. M. Fredericks, “Surface-enhanced Raman spectroscopy of amino acids adsorbed on an electrochemically prepared silver surface,” 1999.
 - [163] M. J. Vesga *et al.*, “Effect of glycine on aggregation of citrate-functionalised gold nanoparticles and SERS measurements,” *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 621, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.126523.
 - [164] E. A. Namikuchi, R. D. L. Gaspar, D. S. Da Silva, I. M. Raimundo, and I. O. Mazali, “PEG size effect and its interaction with Fe₃O₄ nanoparticles synthesized by solvothermal method: Morphology and effect of pH on the stability,” *Nano Express*, vol. 2, no. 2, Jun. 2021, doi: 10.1088/2632-959X/ac0596.
 - [165] A. E. El-Sharkawy, J. C. Kamrad, T. H. Lounsberry, G. L. Baker, and S. S. Rahman, “Evaluation of Impact of Active Grille Shutter on Vehicle Thermal Management,” *SAE International Journal of Materials and Manufacturing*, vol. 4, no. 1, pp. 1244–1254, Apr. 2011, doi: 10.4271/2011-01-1172.
 - [166] G. Das, N. Kakati, S. H. Lee, N. Karak, and Y. S. Yoon, “Water soluble sodium sulfate nanorods as a versatile template for the designing of copper sulfide nanotubes,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 6, pp. 4455–4461, 2014, doi: 10.1166/jnn.2014.8282.
 - [167] A. K. Bordbar, A. A. Rastegari, R. Amiri, E. Ranjbakhsh, M. Abbasi, and A. R. Khosropour, “Characterization of Modified Magnetite Nanoparticles for Albumin Immobilization,” *Biotechnol. Res. Int.*, vol. 2014, pp. 1–6, May 2014, doi: 10.1155/2014/705068.
 - [168] N. Wu, L. Fu, M. Su, M. Aslam, K. C. Wong, and V. P. Dravid, “Interaction of Fatty Acid Monolayers with Cobalt Nanoparticles,” *Nano Lett.*, vol. 4, no. 2, pp. 383–386, Feb. 2004, doi: 10.1021/nl035139x.
 - [169] A. Brisdon, “Kazuo Nakamoto Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, 6th edn Wiley, 2009, 424 pp. (hardback) ISBN 978-0-471-74493-1,” *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 24, no. 6, pp. 489–489, Jun. 2010, doi: 10.1002/aoc.1655.
 - [170] A. Sandhu, H. Handa, and M. Abe, “Synthesis and applications of magnetic nanoparticles for biorecognition and point of care medical diagnostics,” Nov. 05, 2010. doi: 10.1088/0957-4484/21/44/442001.
 - [171] A. Ganesan, M. J. Brunger, and F. Wang, “A study of aliphatic amino acids using simulated vibrational circular dichroism and Raman optical activity spectra,” *European Physical Journal D*, vol. 67, no. 11, 2013, doi: 10.1140/epjd/e2013-40376-x.
 - [172] S. M. Morton, D. W. Silverstein, and L. Jensen, “Theoretical studies of plasmonics using electronic structure methods,” Jun. 08, 2011, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/cr100265f.
 - [173] C. Zong *et al.*, “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for Bioanalysis: Reliability and Challenges,” May 23, 2018, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00668.
 - [174] K. H. Cho, J. Choo, and S. W. Joo, “Tautomerism of thymine on gold and silver nanoparticle surfaces: Surface-enhanced Raman scattering and density functional theory calculation study,” *J. Mol. Struct.*, vol. 738, no. 1–3, pp. 9–14, Mar. 2005, doi: 10.1016/j.molstruc.2004.11.001.
 - [175] R. Aroca and R. Bujalski, “Surface enhanced vibrational spectra of thymine,” 1999.
 - [176] P. Colarusso, K. Zhang, B. Guo, and P. E. Bernath, “The infrared spectra of uracil, thymine, and adenine in the gas phase,” 1997.
 - [177] N. P. Simonenko *et al.*, “Hydrothermal synthesis of Ag thin films and their SERS application,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 1, Jan. 2022, doi: 10.3390/nano12010136.
 - [178] Y. Sun, C. Zhang, Y. Yuan, M. Xu, and J. Yao, “The moveable ‘hot spots’ effect in an Au

- nanoparticles-Au plate coupled system,” *Nanoscale*, vol. 12, no. 46, pp. 23789–23798, Dec. 2020, doi: 10.1039/d0nr06997c.
- [179] P. Pandey, M. K. Seo, K. H. Shin, Y. W. Lee, and J. I. Sohn, “Hierarchically Assembled Plasmonic Metal-Dielectric-Metal Hybrid Nano-Architectures for High-Sensitivity SERS Detection,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 3, Feb. 2022, doi: 10.3390/nano12030401.
- [180] O. Fesenko and L. Yatsenko, “Springer Proceedings in Physics 246.” [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/361>
- [181] A. Gazieva, A. Shabilalov, M. Fatkhullaeva, and G. Pulatova, “SYNTHESIS AND STUDY OF COORDINATING COMPOUNDS OF VO (II), Ni (II) AND Co (II) WITH GLUTARIC AND 3-PYRIDINEMONOCARBOXYLIC ACIDS,” *Universum: Chemistry & biology*, vol. 98, no. 8–2, Aug. 2022, doi: 10.32743/unichem.2022.98.8.14114.
- [182] “Lavrynenko, O. M. Physicochemical properties of the FeFe₂O₄&Ag₀ nanocomposites formed on the steel surface contacting with AgNO₃ water solutions in open-air system. *Nano Studies* 5 (2012) 27.”.
- [183] “Lavrynenko O.M. Preparation of composite structured systems based on ferrum-oxygen-containing minerals, their structure and properties Author’s dissertation. to obtain the scientific degree of Doctor of Chemical Sciences, specialty 02.00.11 - colloidal chemistry. – 40 p.”.
- [184] “Lavrynenko O. M., Dudchenko N. O., Shchukin Yu. S., Brik O. B. Magnetic properties of nanoparticles formed on the steel surface contacting with aurum-bearing water solutions Proceedings of the IEEE 8th International Conference Nanomaterials Applications & Properties. – 2018. – V. 7, No 1. – P. 01SPN17”.
- [185] A. Pachla *et al.*, “Synthesis and antibacterial properties of Fe₃O₄-Ag nanostructures,” *Polish Journal of Chemical Technology*, vol. 18, no. 4, pp. 110–116, Dec. 2016, doi: 10.1515/pjct-2016-0079.
- [186] R. Aroca and R. Bujalski, “Surface enhanced vibrational spectra of thymine,” 1999.
- [187] P. Colarusso, K. Zhang, B. Guo, and P. E. Bernath, “The infrared spectra of uracil, thymine, and adenine in the gas phase,” 1997.
- [188] A. Ono and Y. Miyake, “Highly selective binding of metal ions to thymine-thymine and cytosine-cytosine base pairs in DNA duplexes,” Oxford University Press, 2003. [Online]. Available: <http://nass.oxfordjournals.org/>
- [189] S. Kunwar, M. Sui, P. Pandey, Z. Gu, S. Pandit, and J. Lee, “Improved Configuration and LSPR Response of Platinum Nanoparticles via Enhanced Solid State Dewetting of In-Pt Bilayers,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41598-018-37849-0.
- [190] J. E. Moore, S. M. Morton, and L. Jensen, “Importance of correctly describing charge-transfer excitations for understanding the chemical effect in SERS,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 3, no. 17, pp. 2470–2475, Sep. 2012, doi: 10.1021/jz300492p.
- [191] R. Aroca and B. Price, “A New Surface for Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy: Tin Island Films,” 1997.
- [192] I. Temprano *et al.*, “1D self-assembly of chemisorbed thymine on Cu(110) driven by dispersion forces,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 142, no. 10, Mar. 2015, doi: 10.1063/1.4907721.
- [193] J. Du and C. Jing, “Preparation of thiol modified Fe₃O₄@Ag magnetic SERS probe for PAHs detection and identification,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 36, pp. 17829–17835, Sep. 2011, doi: 10.1021/jp203181c.
- [194] “MAJZLAN ET AL.: ENTHALPY OF FORMATION AND STABILITY OF IRON OXIDES 856.”
- [195] Olena Fesenko, Loinid Yatsenko *Springer Proceedings in Physics 246*.
- [196] J. U. Hur, J. R. Shin, J. S. Han, Y. H. Kim, and G. S. An, “Self-assembled core-shell Fe₃O₄-Pt nanoparticles via silylation/polymerization-based amino-functionalization,” *Colloids and Interface Science Communications*, vol. 50, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.colcom.2022.100655.
- [197] “D. L. Nelson *et al.*, Principles of Biochemistry, 7th ed., Freeman, 2017”.
- [198] J. P. Rourke, “8.07 Platinum Complexes with Carbonyl, Isocyanide, and Carbene Ligands.”
- [199] V. Caciuc, N. Atodiressei, P. Lazic, Y. Morikawa, and S. Blugel, “First-principles and semi-empirical van der Waals study of thymine on Cu(110) surface,” Nov. 2008, [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/0811.3088>
- [200] R. Wysokiński, J. Kuduk-Jaworska, and D. Michalska, “Electronic structure, Raman and infrared spectra, and vibrational assignment of carboplatin. Density functional theory studies,” *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 758, no. 2–3, pp. 169–179, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.theochem.2005.10.032.

- [201] O. Dvořáčková and Z. Chval, "Tuning the Reactivity and Bonding Properties of Metal Square-Planar Complexes by the Substitution(s) on the Trans-Coordinated Pyridine Ring," *ACS Omega*, vol. 5, no. 20, pp. 11768–11783, May 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c01161.
- [202] M. Sankarganesh, R. Vijay Solomon, and J. Dhaveethu Raja, "Platinum complex with pyrimidine- and morpholine-based ligand: synthesis, spectroscopic, DFT, TDDFT, catalytic reduction, in vitro anticancer, antioxidant, antimicrobial, DNA binding and molecular modeling studies," *J. Biomol. Struct. Dyn.*, vol. 39, no. 3, pp. 1055–1067, 2021, doi: 10.1080/07391102.2020.1727364.
- [203] M. Sankarganesh, R. Vijay Solomon, and J. Dhaveethu Raja, "Platinum complex with pyrimidine- and morpholine-based ligand: synthesis, spectroscopic, DFT, TDDFT, catalytic reduction, in vitro anticancer, antioxidant, antimicrobial, DNA binding and molecular modeling studies," *J. Biomol. Struct. Dyn.*, vol. 39, no. 3, pp. 1055–1067, 2021, doi: 10.1080/07391102.2020.1727364.
- [204] M. Ahmadi, H. Rahmani, A. Takdastan, N. Jaafarzadeh, and A. Mostoufi, "A novel catalytic process for degradation of bisphenol A from aqueous solutions: A synergistic effect of nano-Fe₃O₄@Alg-Fe on O₃/H₂O₂," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 104, pp. 413–421, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.psep.2016.09.008.
- [205] S. Chaturvedi *et al.*, "Tunable magnetization in nanoscale LuFeO₃: Role of morphology, ortho-hexa phase ratio and local structure."
- [206] G. V. S. Rao, C. N. R. Rao, and J. R. Ferraro, "Infrared and Electronic Spectra of Rare Earth Perovskites: Ortho-Chromites, Manganites and Ferrites*."
- [207] O. M. Fesenko *et al.*, "Temperature-induced hexagonal-orthorhombic phase transition in lutetium ferrite nanoparticles," *AIP Adv.*, vol. 14, no. 9, Sep. 2024, doi: 10.1063/5.0225063.
- [208] G. I. Dovbeshko, O. M. Fesenko, Y. M. Shirshov, and V. I. Chegel, "The enhancement of optical processes near rough surface of metals," 2004.
- [209] D. Y. Wu *et al.*, "Chemical enhancement effects in SERS spectra: A quantum chemical study of pyridine interacting with copper, silver, gold and platinum metals," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 11, pp. 4195–4204, Mar. 2008, doi: 10.1021/jp0760962.
- [210] D. Y. Wu, B. Ren, Y. X. Jiang, X. Xu, and Z. Q. Tian, "Density functional study and normal-mode analysis of the bindings and vibrational frequency shifts of the pyridine-M (M = Cu, Ag, Au, Cu⁺, Ag⁺, Au⁺, and Pt) complexes," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 106, no. 39, pp. 9042–9052, Oct. 2002, doi: 10.1021/jp025970i.
- [211] C. Wang, H. Daimon, and S. Sun, "Dumbbell-like Pt - Fe₃O₄ nanoparticles and their enhanced catalysis for oxygen reduction reaction," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 1493–1496, Apr. 2009, doi: 10.1021/nl8034724.

ДОДАТОК 1
Список опублікованих праць за темою дисертації

Бібліографічний опис	Рік	Ключові слова	DOI
Rallev M., Fesenko O., Yaremkevych A., Lavrynenko O. « <i>Fe₃O₄-Au nanohybrids as novel SEIRA and SERS substrate for Glycine detection</i> » Molecular Crystals and Liquid Crystals	2023	Fe ₃ O ₄ -Au, FTIR spectroscopy, RAMAN spectroscopy, Gly, Fe ₃ O ₄ -Au-Gly	https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2260077
Rallev M., Fesenko O., Leonenko Ye., Yaremkevych A., Lavrynenko O. « <i>Fe₃O₄-Ag nanohybrids as novel SEIRA and SERS substrate for Thymine detection</i> » Molecular Crystals and Liquid Crystals	2024	FTIR, Raman, nontypical Fe ₃ O ₄ -Ag, nanoparticles, DNA, thymine	https://doi.org/10.1080/15421406.2024.2434336
M. Rallev, Ye. Leonenko, A. Yaremkevych, O. Pylypchuk, O. Lavrynenko O. Fesenko « <i>Magneto-Plasmonic Fe₃O₄-Pt Nanohybrids for SEIRA and SERS-Based Thymine Sensing</i> » Molecular Crystals and Liquid Crystals	2026	Fe ₃ O ₄ , nanoparticles, nobel, SEIRA, SERS, SPR	https://doi.org/10.1080/15421406.2026.2619526
A. Morozovska, E. Leonenko, M. Rallev, O. and all. « <i>Reentrant polar phase induced by the ferroionic coupling in Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ nanoparticles</i> » PHYSICAL	2024	Antiferroelectricity, Ferroelectricity, Nanoparticles, Dielectric, spectroscopy, Electron	https://doi.org/10.1103/PhysRevB.110.24110

REVIEW B		paramagnetic resonance, X-ray diffraction	
O. Fesenko, A. Morozovska, M. Rallev, Andrii V Bodnaruk and all. <i>«Temperature-Induced Hexagonal-Orthorhombic Phase Transition in Lutetium Ferrite Nanopowders»</i> , Journal of Physics and Chemistry of Solids	2024	Phase transitions, Ferroelectric materials, Ferromagnetic materials, Infrared spectroscopy, Lattice dynamics, Multiferroics, Sintering, X-ray diffraction, Nanoparticle, Surface energy	https://doi.org/10.1063/5.0225063

Відомості про апробацію результатів

Назви конференцій, конгресу, симпозіуму, семінару, школи	Місце та дата проведення	Форма участі	
		Виступ	Презентація або постер
Міжнародна конференція аспірантів та молодих вчених ІЕФ-2023 http://www.iep.org.ua/content/conferenc/iep_2023	Ужгород 15-18 травня 2023	+	
11та Міжнародна науково-практична конференція Нанотехнології і наноматеріали «НАНО-2023» https://nano-conference.iop.kiev.ua/en/	Буковель 14-19 серпня 2023		+
Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2024 https://physics.lnu.edu.ua/conferences/heureka2024/ua_index.php	14-16 травня 2024 р. Львів	+	
12та Міжнародна науково-практична конференція Нанотехнології і наноматеріали «НАНО-2024» https://nano-conference.iop.kiev.ua/en/	Ужгород 21-24 серпня 2024		+
13та Міжнародна науково-практична конференція Нанотехнології і наноматеріали «НАНО-2025» https://nano-conference.iop.kiev.ua/en/	Буковель 20-23 серпня 2025		+