

Warszawa, 20.03.2018

mgr Heman Burhanalden Abdulrahman
Pracownia Oddziaływań Międzymolekularnych
Zakład Chemii Fizycznej
Wydział Chemii
Uniwersytet Warszawski

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.

Synthesis and Characterization of Selected Nanoresonators for Raman Analysis of Surfaces

(Synteza i charakterystyka wybranych nanorezonatorów do przeprowadzania analiz powierzchni za pomocą spektroskopii ramanowskiej)

Promotor: dr hab. Andrzej Kudelski, prof. UW

Jedną z metod, która może być stosowana do określania składu i struktury powierzchni różnych materiałów (nawet w warunkach *in situ*) jest rozpraszanie ramanowskie wzmocnione przez nałożone na analizowaną powierzchnię zabezpieczone nanocząstki plazmoneczne (metoda ta nazywa się spektroskopią SHINERS, co jest akronimem nazwy angielskiej *shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy*). Jak wspomniano powyżej, eksperyment SHINERS polega na rejestracji widma Ramana z analizowanej powierzchni, na którą, przed pomiarem widma, nakłada się pokryte warstwą ochronną nanocząstki z metalu efektywnie podtrzymującego rezonans plazmonów powierzchniowych. Plazmoneczne jądra wykorzystywanych nanocząstek o strukturze jądro-otoczka (ang. *core-shell*) indukują lokalny znaczny wzrost natężenia pola elektromagnetycznego promieniowania wzbudzającego, co prowadzi do ogromnego wzrostu intensywności sygnału ramanowskiego od molekuł znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie rezonatora SHINERS. Bardzo cienka (typowa grubość to 3-6 nm) warstwa ochronna z przezroczystych dielektryków takich jak SiO₂, Al₂O₃ lub MnO₂ chroni przed bezpośrednim kontaktem metalu z badaną próbką (taki bezpośredni kontakt może w pewnych przypadkach prowadzić do zmiany struktury powierzchni badanej próbki), a także, w przypadku jąder plazmonecznych z materiału innego niż złoto, osadzona warstwa ochronna może zwiększyć stabilność chemiczną jądra metalicznego. Ogólnym celem mojej pracy doktorskiej była poprawa niektórych parametrów nanorezonatorów wykorzystywanych do pomiarów SHINERS.

Bardziej szczegółowymi celami mojej pracy były:

- 1) otrzymanie bardziej efektywnych nanorezonatorów SHINERS, które mogłyby generować większe wzmocnienie intensywności mierzonego sygnału ramanowskiego,
- 2) otrzymanie bardzo efektywnych nanorezonatorów SHINERS (z jądrami plazmonicznymi ze srebra), które mogłyby być wykorzystywane do pomiarów w bardziej korozyjnych środowiskach (silnie kwasowych lub zasadowych),
- 3) otrzymanie nanorezonatorów SHINERS z jądrami plazmonicznymi ze srebra, które nie będą zawierać warstwy organicznej (tworzonej na przykład z alkanotoli o długich łańcuchach węglowym), zazwyczaj wytwarzanej na powierzchni nanocząstki srebrnej przed osadzeniem na niej warstwy tlenkowej. Wylimitowanie warstwy organicznej bezpośrednio osadzonej na jądrze plazmonicznym powinno zmniejszyć tło w widmie ramanowskim mierzonym przy wykorzystaniu takich nanorezonatorów elektromagnetycznych.

W celu otrzymania bardziej efektywnych nanorezonatorów SHINERS zsyntetyzowałem nanocząstki ze srebra i ze złota z wnęką w środku, które następnie pokryłem nanometrową warstwą SiO_2 lub ZrO_2 . W podobnym celu zsyntetyzowałem sześciennie nanocząstki srebra, które pokryłem nanometrową warstwą SiO_2 , TiO_2 lub MnO_2 . Otrzymane nanocząstki generowały znacząco bardziej intensywne (nawet o rząd wielkości) widma SHINERS niż standardowe nanorezonatory zawierające semi-sferyczne "lite" jądra plazmoniczne. Warto podkreślić, że częstość, przy której jest obserwowany rezonans plazmonowy dla nanocząstek plazmonicznych z wnęką w środku, może być zmieniona zdecydowanie łatwiej niż w przypadku nanocząstek "litych". Na przykład, zmiana średnicy "litych" sferycznych nanocząstek złotych powoduje tylko niewielką zmianę częstości pasma plazmonowego, podczas gdy dla złotych sferycznych nanocząstek z wnęką w środku można przesuwać położenie pasma plazmonowego w szerokim zakresie spektrum promieniowania widzialnego.

W celu otrzymania bardziej efektywnych nanorezonatorów SHINERS (zawierających jądro z Ag a nie z Au), które mogłyby być wykorzystywane w środowisku bardziej kwasowym lub zasadowym, zsyntetyzowałem nanocząstki Ag@ZrO_2 i Ag@MnO_2 . Moje badania pokazały, że nanocząstki Ag@ZrO_2 są bardziej stabilne niż standardowe nanocząstki Ag@SiO_2 zarówno w roztworach silnie kwaśnych, jak i silnie zasadowych; podczas gdy nanocząstki Ag@MnO_2 są bardziej stabilne niż standardowe nanocząstki Ag@SiO_2 w roztworach silnie zasadowych.

W celu otrzymania nanorezonatorów SHINERS, które nie będą zawierać organicznej warstwy ochronnej na powierzchni jądra plazmonicznego (zazwyczaj wytwarzanej przed

osadzeniem warstwy dielektrycznej na powierzchni nanocząstek Ag z alkanotiole o długim łańcuchu węglowym), otrzymałem różne nanocząstki srebra (włączając w to nanocząstki o kształcie sześciangu) pokryte bardzo cienką (o średniej grubości poniżej 0.4 nm) warstwą siarczku srebra. Stwierdziłem, że na tak zmodyfikowanych nanocząstkach srebra można bardzo efektywnie nałożyć cienkie warstwy SiO₂, MnO₂ i TiO₂. Przeprowadzone pomiary ramanowskie pokazały, że tło w widmach Ramana rejestrowanych przy wykorzystaniu nanocząstek modyfikowanych warstwą Ag₂S jest znacznie mniejsze niż w przypadku wykorzystania nanocząstek Ag zabezpieczonych warstwą organiczną - wytwarzanie na powierzchni nanocząstek srebra monowarstw z alkanotiole o długim łańcuchu węglowym jest obecnie standardem w procesie osadzania cienkich warstw krzemionki na anizotropowe nanocząstki srebra. Oznacza to, że nanostruktury Ag@SiO₂, Ag@MnO₂ i Ag@TiO₂ z warstwą Ag₂S między jądrem srebrnym i dielektryczną otoczką są bardzo obiecującymi, generującymi niewielkie tło w pomiarach ramanowskich, nanorezonatorami do pomiarów SHINERS.

Analizowałem również możliwość dyfuzji anionów 2-merkaptanoetanosulfonowych przez warstwy ZrO₂ i SiO₂ osadzone na srebrnych nanocząstkach. Wyniki moich eksperymentów pokazały, że aniony te mogą przedyfundować zarówno przez warstwę ZrO₂ jak i przez warstwę SiO₂ osadzoną według procedur wykorzystywanych w tej pracy. Oznacza to, że wytworzone przez mnie nanorezonatory SHINERS wydają się najodpowiedniejsze do przeprowadzania analiz struktury powierzchni próbek, w przypadku których nie następuje wymiana molekuł z otoczeniem (innymi słowy, nie następuje znaczące odłączanie się powierzchniowych molekuł od analizowanego układu).

Wyniki przeprowadzonych przez mnie eksperymentów były podstawą do przygotowania trzech poniżej wymienionych prac, których jestem pierwszym autorem:

[1] H.B. Abdulrahman, J. Krajczewski, D. Aleksandrowska, A. Kudelski. Silica-protected hollow silver and gold nanoparticles: new material for Raman analysis of surfaces. *J. Phys. Chem. C*, **119** (2015) 20030–20038.

[2] H.B. Abdulrahman, K. Kołataj, P. Lenczewski, J. Krajczewski, A. Kudelski. MnO₂-protected silver nanoparticles: new electromagnetic nanoresonators for Raman analysis of surfaces in basis environment. *Appl. Surf. Sci.*, **388** (2016) 704–709.

[3] H.B. Abdulrahman, J. Krajczewski, A. Kudelski. Modification of surfaces of silver nanoparticles for controlled deposition of silicon, manganese, and titanium dioxides. *Appl. Surf. Sci.*, **427B** (2018) 334–339.