

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.

Uruchamiana przez rezonans plazmonowy synteza różnych nanostruktur ze srebra
(Plasmon-driven synthesis of various silver nanostructures)

Promotor: dr hab. Andrzej Kudelski, prof. UW

Nanocząstki metali szlachetnych, takich jak srebro i złoto wykazują bardzo ciekawe właściwości optyczne. W wyniku oświetlenia nanocząstki światłem o odpowiednio dobranej częstotliwości dochodzi do wzbudzenia elektronów z pasma przewodnictwa w metalu (plazmonów). Kolektywne oscylacje plazmy elektronowej powodują silne lokalne wzmocnienia natężenia pola elektromagnetycznego. Wzmocnienie pola może być wykorzystane do wzmocnienia efektywności pewnych zjawisk optycznych, których intensywność zależy od intensywności lokalnego pola elektromagnetycznego. Do tych zjawisk można zaliczyć: powierzchniowo wzmocnione rozproszenie ramanowskie (SERS), wzmocnioną przez metal fluorescencję (MEF), powierzchniowo wzmocnioną absorpcję w podczerwieni (SEIRA), czy powierzchniowo wzmocnione generowanie wyższych harmonicznych. Z obliczeń teoretycznych wynika, że najsilniejszy wzrost natężenia pola elektromagnetycznego uzyskuje się w wąskich szczelinach pomiędzy dwoma nanocząstkami plazmonicznymi, lub na ostrych krawędziach i wierzchołkach nanostruktur plazmonicznych. Dlatego też poszukuje się nowych, wydajnych i powtarzalnych metod syntezy anizotropowych nanocząstek plazmonicznych. Do jednej z obecnie rozwijanych metod należy metoda fotochemiczna. W metodzie tej różną końcową geometrię można uzyskać w wyniku naświetlania wyjściowego zolu zawierającego nanocząstki sferyczne światłem o różnej długości fali. Dlatego też uzyskane metodą fotochemiczną nanocząstki charakteryzują się znacznie większą czystością, niż analogiczne nanocząstki uzyskane metodą chemiczną. W metodach chemicznych anizotropowy wzrost nanostruktur uzyskuje się przy pomocy wprowadzenia do roztworu specjalnych stabilizatorów, które w różnym stopniu oddziałują z różnymi płaszczyznami krystalograficznymi. Niestety, w niektórych przypadkach usunięcie cząsteczek stabilizatora jest bardzo trudne, niekiedy wręcz niemożliwe. Inną zaletą metody fotochemicznej jest fakt, iż uzyskane tą metodą nanocząstki charakteryzują się niewielką dyspersją rozmiaru.

Głównym celem mojej pracy doktorskiej była zbadanie i udoskonalenie niektórych elementów fotochemicznej transformacji różnego rodzaju nanostruktur ze srebra oraz otrzymanie przy pomocy opracowanych fotochemicznych procedur kilku rodzajów przydatnych praktycznie srebrnych nanostruktur.

Jak wspomniano już wcześniej, wysoki wzrost natężenia pola elektromagnetycznego uzyskuje się w szczelinach pomiędzy dwoma nanocząstkami. Dlatego też agregaty nanocząstek plazmonicznych są często wytwarzane praktycznie, na przykład proces taki prowadzi się poprzez dodanie do zoli srebra soli nieorganicznej. Po dysocjacji na jony wprowadzona sól zaburza rozkład ładunku na powierzchni nanocząstek, co skutkuje ich agregacją. Niestety na powierzchni uzyskanego agregatu znajduje się wtedy wiele silnie zaadsorbowanych jonów, co nieraz negatywnie wpływa na właściwości

otrzymanych agregatów. W czasie przeprowadzanych eksperymentów wykazałem, iż ekspozycja nanocząstek srebra na światło o dużej intensywności powoduje ich agregację, bez potrzeby wprowadzania jakichkolwiek odczynników chemicznych. Zbadałem wpływ wielkości nanocząstek na przebieg procesu agregacji. Wykazałem także, iż przy wysokim stężeniu cząsteczek stabilizatora jakim jest cytrynian sodu proces agregacji nie przebiega.

W czasie prowadzonych badań wykazałem, że początkowa geometria zarodków srebra ma bardzo duży wpływ na finalny kształt nanocząstek uzyskanych w wyniku procesu uruchamianego przez rezonans plazmonów powierzchniowych fotoprzeobrażenia.

Innym przeprowadzonym przeze mnie eksperymentem była fotochemiczna synteza nanocząstek srebra z wnęką w środku. Do tej pory tego typu nanocząstki uzyskiwano zazwyczaj w procesie dwuetapowym przy użyciu nanocząstek kobaltu, które stanowiły rozpuszczony szkielet tworzących następnie struktur. W czasie naświetlania w pewnych warunkach (w wyższej temperaturze w porównaniu do poprzednio wykonywanych eksperymentów) wyjściowego zolu zawierającego sferyczne nanocząstki srebra światłem o długości fali 570 nm zaobserwowałem, że w pierwszym etapie tworzą się agregaty, które następnie przekształcają się w struktury srebra z wnęką w środku.

Do tej pory uważano, że do przeprowadzenia procesu fototransformacji sferycznych nanocząstek srebra w większe anizotropowe nanostruktury niezbędny jest tlen rozpuszczony w roztworze. Rolą tlenu jest powolne rozpuszczanie nanocząstek srebra, w wyniku czego w roztworze pojawiają się jony srebra, które następnie po oświetleniu próbki światłem o odpowiednio dopasowanej częstotliwości zostaną foto-zredukowane na tych płaszczyznach nanocząstki, na których będzie najwyższe wzmocnienie intensywności pola elektromagnetycznego. W czasie swoich badań wykazałem, że rozpuszczony w roztworze tlen może być zastąpiony innym odczynnikiem utleniającym. Wykazałem, że niewielki dodatek 1,4-benzochinonu powoduje, że nanocząstki srebra ulegają powolnemu rozpuszczeniu, tak jak ma to miejsce w przypadku tlenu. Co więcej, 1,4-benzochinon nie wpływa w żaden inny znaczący sposób na przebieg tej fotoreakcji. Do tej pory jest to jedyne doniesienie literaturowe o przeprowadzeniu procesu fototransformacji nanocząstek srebra w warunkach beztlenowych.

Jak wiadomo z literatury nanocząstki złota wykazują znacząco większą fotostabilność niż nanocząstki srebra o tym samym kształcie i wielkości. W trakcie badań próbowałem przeprowadzić proces fototransformacji nanocząstek złota w podobny sposób jak dla nanocząstek srebra. Jednak, ze względu na wysoką fototrwałość nanocząstek złota nie zaobserwowałem zachodzenia tego procesu. Co więcej, wykazałem, iż „wprowadzenie” złotego rdzenia do wnętrza srebrnych nanocząstek (czyli utworzenie nanocząstek *core - shell* Au@Ag) powoduje znaczące polepszenie ich fototrwałości. Proces fototransformacji sferycznych nanocząstek złota został jednak zaobserwowany w roztworach zawierających znaczny dodatek niektórych związków organicznych – na przykład w roztworach zawierających co najmniej 10% alkoholu pierwszorzędowego. Stwierdzono, że przy naświetlaniu tak przygotowanej mieszaniny zawierającej wyjściowe, sferyczne nanocząstki złota i dodatek alkoholu pierwszorzędowego światłem zielonym o długości fali 520 nm uzyskuje się sześciokątne nanograniastosłupy złota. Optymalny czas prowadzenia naświetlania to trzy godziny. W przypadku krótszego czasu prowadzenia procesu obserwuje się niepełne przereagowanie wyjściowych,

sferycznych nanocząstek, natomiast gdy czas ekspozycji na światło jest dłuższy to obserwuje się powstawanie dużej liczby agregatów.

Wyniki przeprowadzonych przeze mnie eksperymentów były podstawą do przygotowania poniższych prac, których jestem współautorem:

- 1) Jan Krajczewski, Valentin Joubert, Andrzej Kudelski. Light-induced transformation of citrate-stabilized silver nanoparticles: Photochemical method of increase of SERS activity of silver colloids. *Colloids Surf. A*, 456, (2014), 41-48
- 2) Jan Krajczewski, Karol Kołątaj, Andrzej Kudelski. Light-induced growth of various silver seed nanoparticles: A simple method of synthesis of different silver colloidal SERS substrates. *Chem. Phys. Lett.*, 625, (2015), 84-90
- 3) Sławomir Stasieńko, Jan Krajczewski, Sebastian Wojtysiak, Krzysztof Czajkowski, Andrzej Kudelski. Preparation of silver hollow nanostructures by plasmon-driven transformation. *Colloids Surf. A*, 443, (2014), 102-108
- 4) Jan Krajczewski, Karol Kołątaj, Sylwia Parzyszek, Heman Burhanalden Abdulrahman, Andrzej Kudelski. The role of oxygen in plasmon-driven transformation of silver nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.*, 388, (2016), 710-715
- 5) Jan Krajczewski, Karol Kołątaj, Andrzej Kudelski. Plasmonic nanoparticles in chemical analysis. *RSC Adv.*, 7, (2017), 17559-17576