

Wprowadzenie

Istotną trudnością pojawiającą się podczas analiz powierzchni metodą SHINERS (*ang. Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy*) jest uzyskanie jednorodnego rozkładu nanorezonatorów na badanej powierzchni. Standardowo próbki do pomiarów SHINERS przygotowuje się prostą metodą osadzania nanorezonatorów na mokro, czyli nakroplenie zolu nanocząstek oraz odparowanie rozpuszczalnika. Pojawia się wtedy tak zwany „coffee ring effect”, związany z tym, że ponieważ kropla wysycha szybciej w pobliżu granicy obszaru, który zajmuje, następuje przepływ cieczy wraz z zawieszonymi nanocząstkami od środka kropli do jej krawędzi i akumulacja nanocząstek na granicy obszaru, który zajmowała kropla. Efekt ten prowadzi do niskiej powtarzalności intensywności mierzonych widm SHINERS. Proponowaną modyfikacją umożliwiającą redukcję tego problemu jest otrzymanie nanomateriału hybrydowego łączącego właściwości magnetyczne z plazmowymi. Funkcją części magnetycznej jest odpowiedź na zewnętrzne pole magnetyczne, którą można wykorzystać do kontroli ruchu nanomateriału, natomiast rolą części plazmowej jest wzmocnienie generowanego sygnału ramanowskiego od badanej powierzchni. Celem mojej pracy było otrzymanie nanocząstek *core-shell* $\text{Au}@Fe_3O_4$ i przetestowanie ich w pomiarach SHINERS. Pokazałam, że prowadząc odparowanie rozpuszczalnika dla próbki umieszczonej w silnym polu magnetycznym uzyskuje się wysoce jednorodny rozkład nanorezonatorów SHINERS na badanej powierzchni.

Nanocząstki magnetyczne

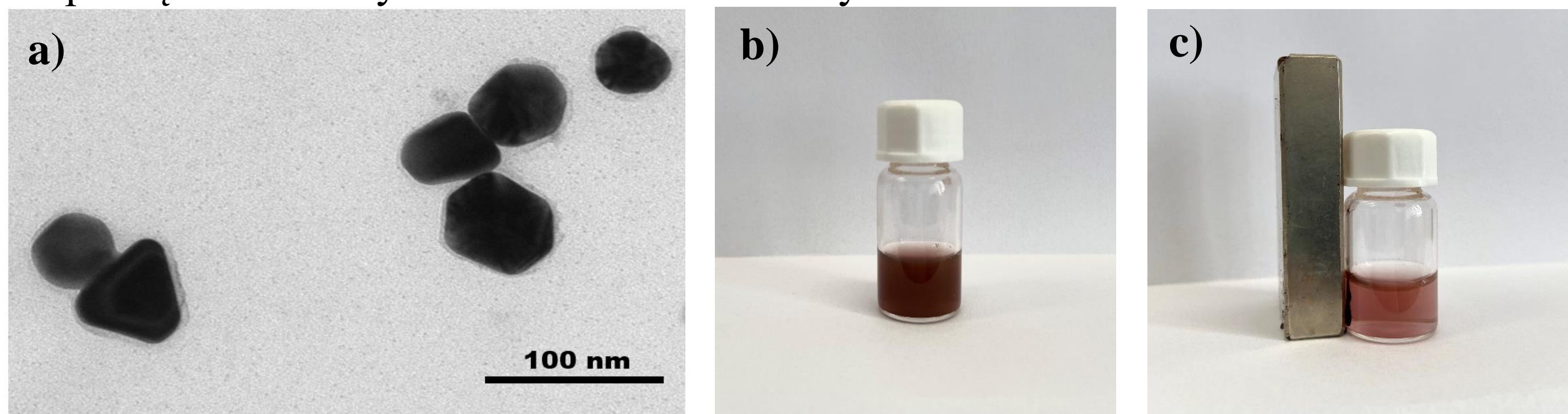
Do otrzymania nanostruktur magnetycznych wykorzystano metodę współstrącania soli żelaza(II) oraz żelaza(III). Istotną kwestią podczas syntezy był stosunek prekursorów, który wyniósł $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,5$. Jako czynnika strącającego użyto 1,5 molowego roztworu NaOH.



Rys. 1. a) Obraz TEM obrazujący uzyskane nanocząstki Fe_3O_4 , b) zdjęcie koloidalnego roztworu nanocząstek Fe_3O_4 bez magnesu, c) 10 sekund po przyłożeniu magnesu.

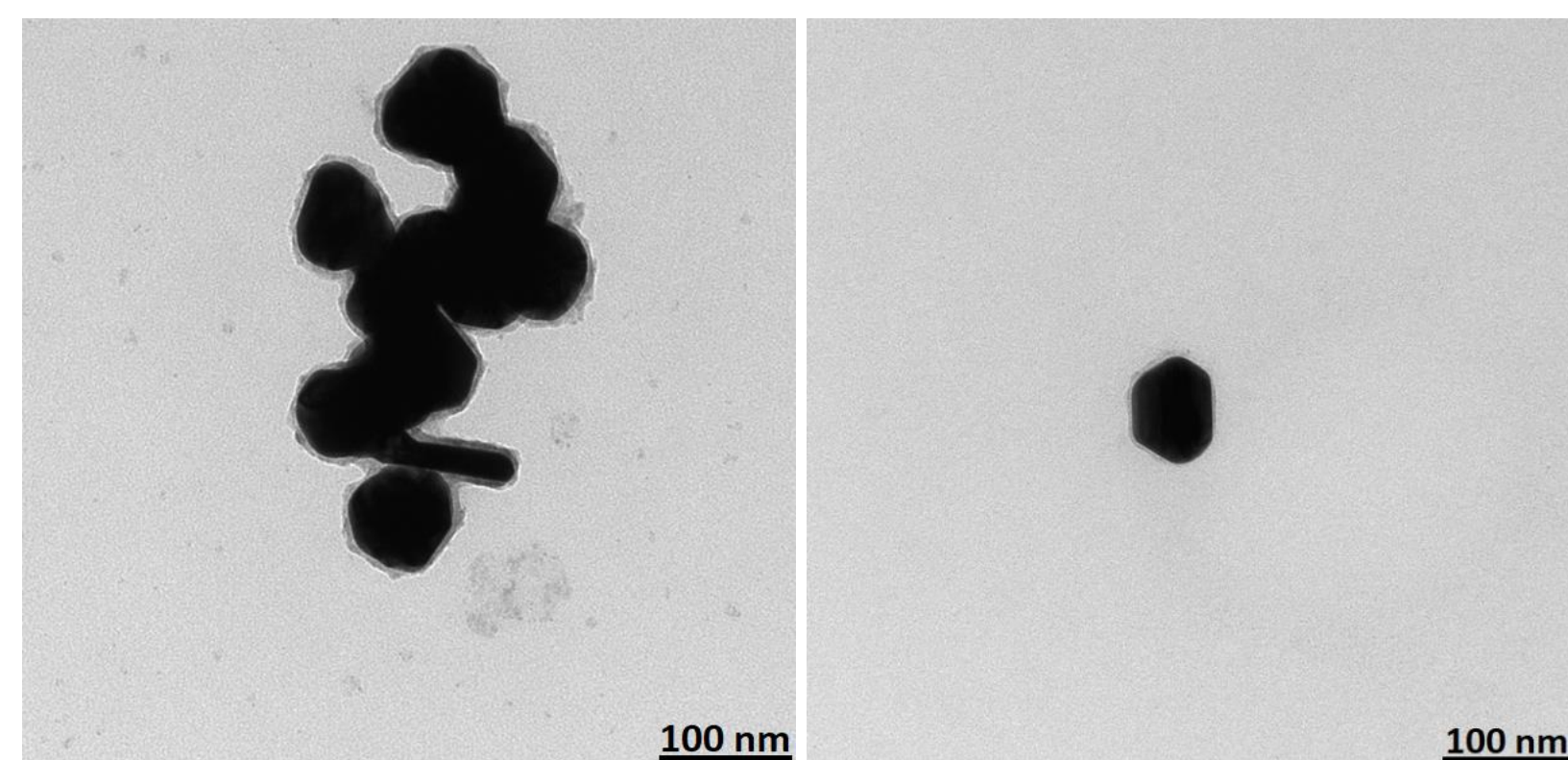
Nanocząstki magnetyczno-plazmowe

W celu uzyskania struktur *core-shell* wykorzystano metodę powierzchniowej redukcji jonów Au^{3+} katalizowaną przez hydroksyloaminę. Na początku redukcję kwasu chlorozłotowego prowadzono w obecności wcześniej otrzymanych nanocząstek Fe_3O_4 , które początkowo miały stanowić rdzeń struktury.



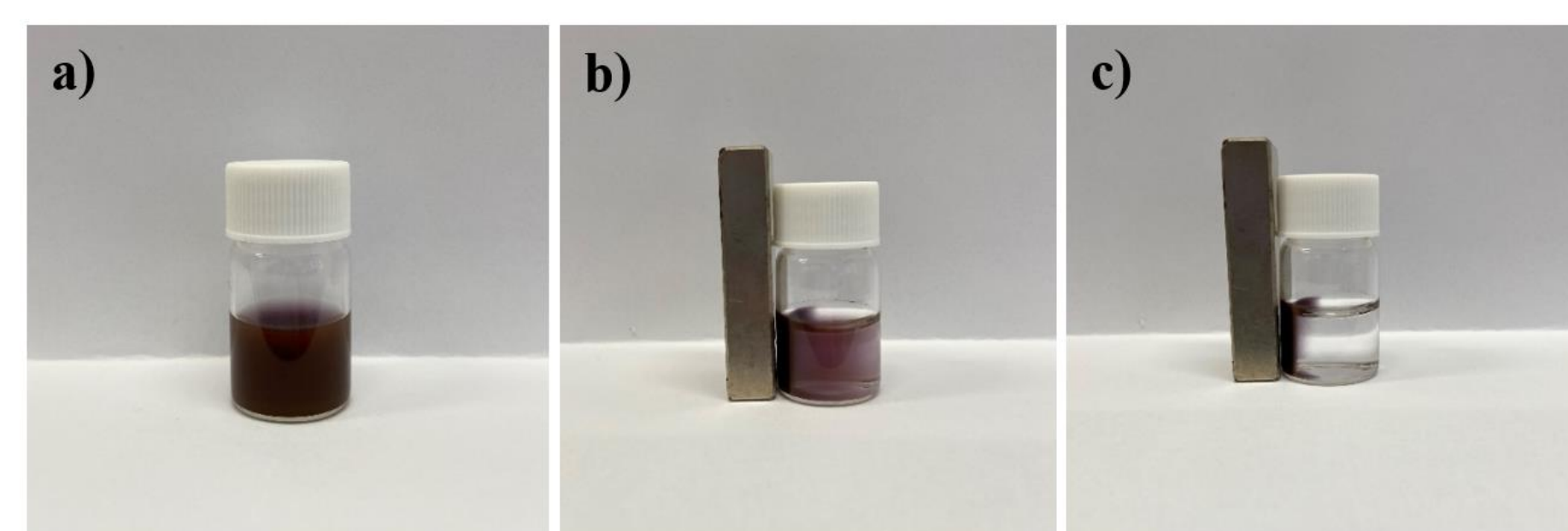
Rys. 2. a) Zdjęcie TEM ukazujące otrzymane nanocząstki magnetyczno-plazmowe, b) zdjęcie roztworu nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ bez oraz c) wraz z przyłożonym zewnętrznym polem magnetycznym.

Metoda syntezy nanocząstek $\text{Au}@Fe_3O_4$



Po zauważeniu przegrupowania struktur do układu: złoty rdzeń oraz skorupka z magnetytu zmieniono kolejność wytwarzania nanocząstek. Najpierw otrzymano nanocząstki Au i kolejno do nich dodano nanocząstki magnetyczne.

Rys. 3. Obrazy TEM pokazujące otrzymane nanocząstki *core-shell* $\text{Au}@Fe_3O_4$.



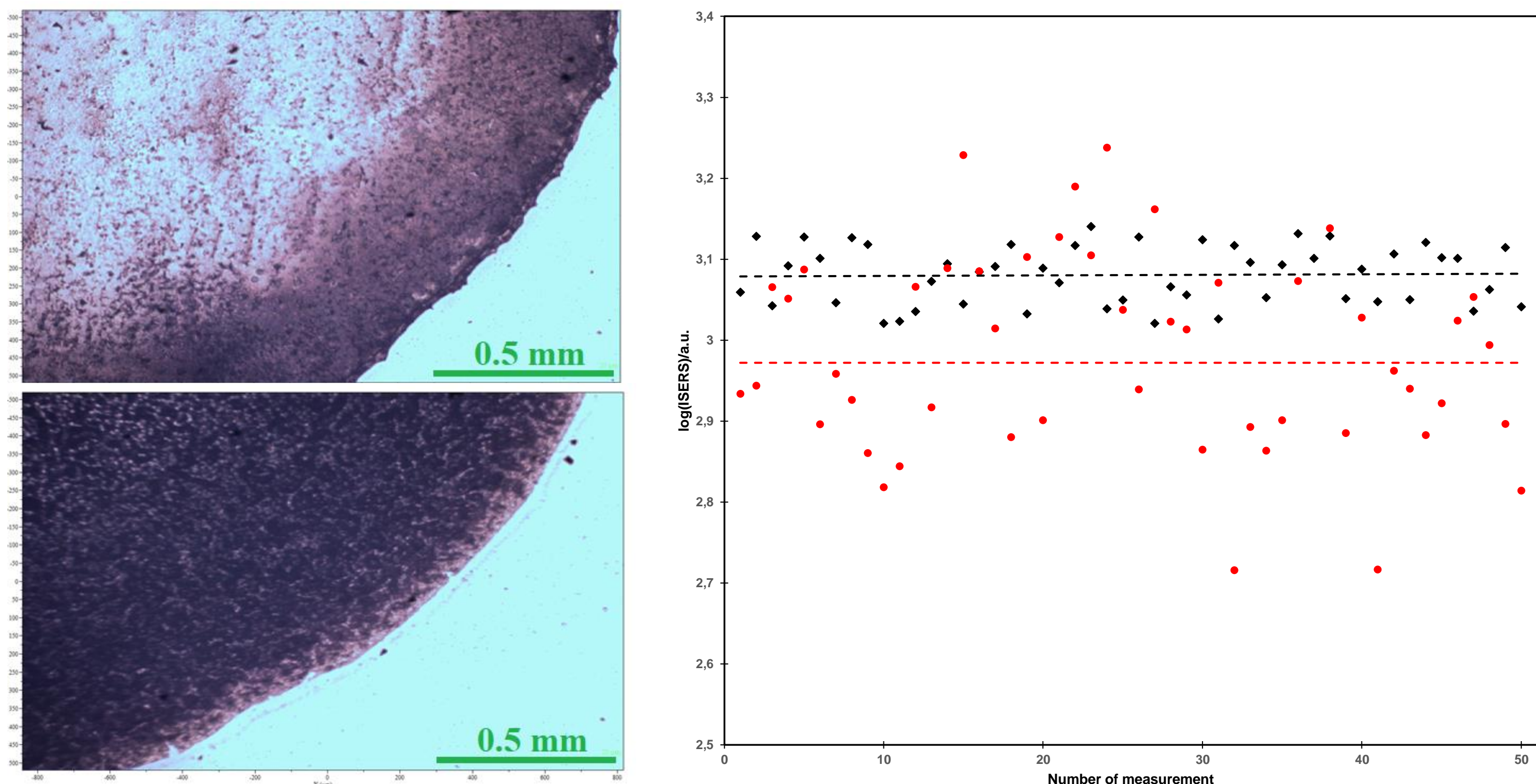
Rys. 4. Zdjęcie zolu nanocząstek $\text{Au}@Fe_3O_4$ a) bez magnesu, b) po 20 sekundach od przyłożenia magnesu, c) po 1 minucie od przyłożenia magnesu.

Podsumowanie

- Otrzymano nanocząstki *core-shell* $\text{Au}@Fe_3O_4$ o właściwościach plazmowo-magnetycznych.
- Stwierdzono silne przegrupowanie struktur do postaci rdzenia ze złota, a skorupki z magnetycznego tlenku (Fe_3O_4).
- Przygotowano jednorodne próbki do pomiarów SHINERS wykorzystując łatwą metodę osadzania na mokro.

Wyniki pomiarów SERS oraz SHINERS

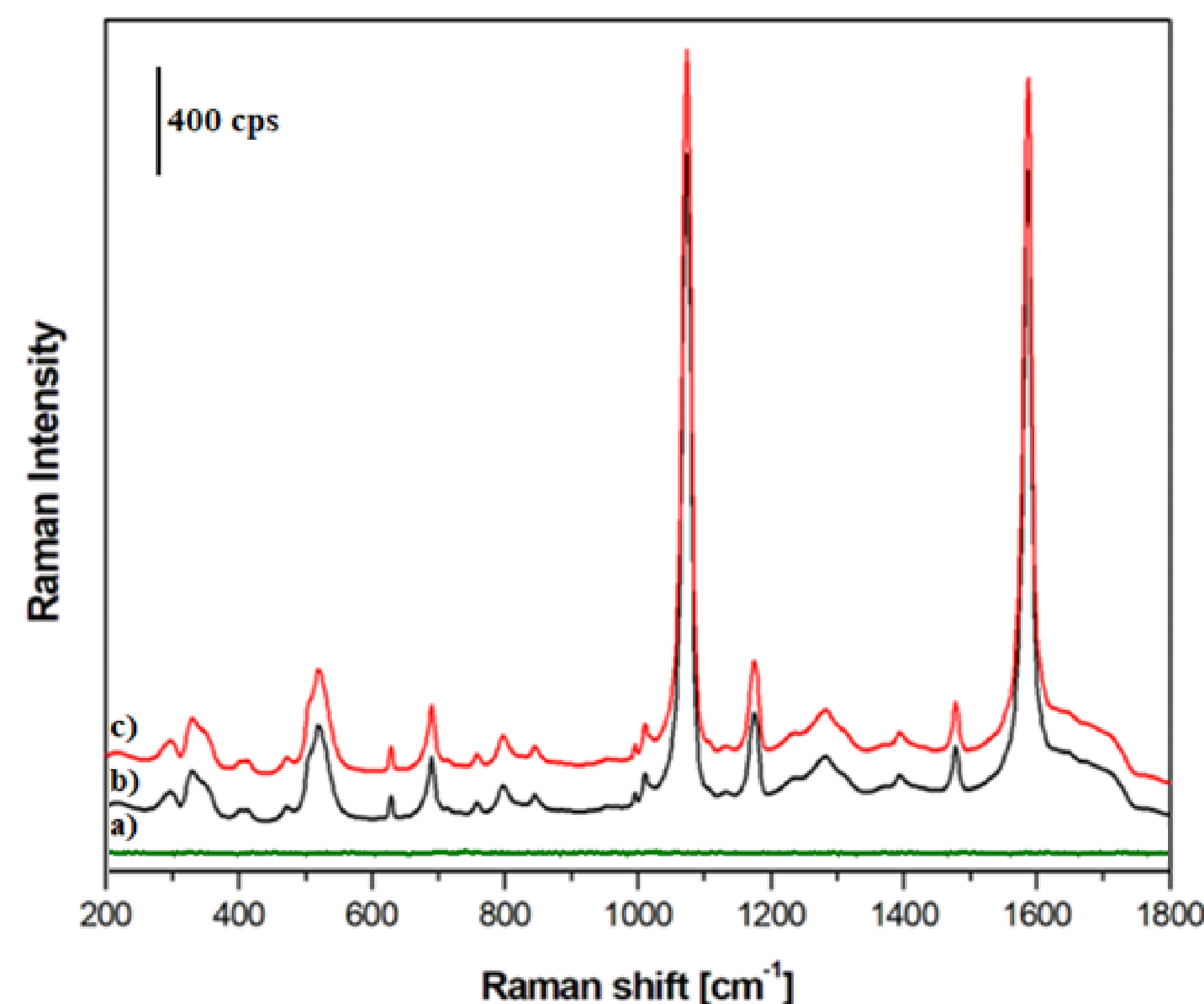
Wpływ pola magnetycznego na tworzenie próbek oraz na pomiary SHINERS



Rys. 5. Zdjęcie filmu z nanocząstkami $\text{Au}@Fe_3O_4$ suszonych a) bez przyłożenia silnego zewnętrznego pola magnetycznego b) z przyłożonym silnym zewnętrznym polem magnetycznym.

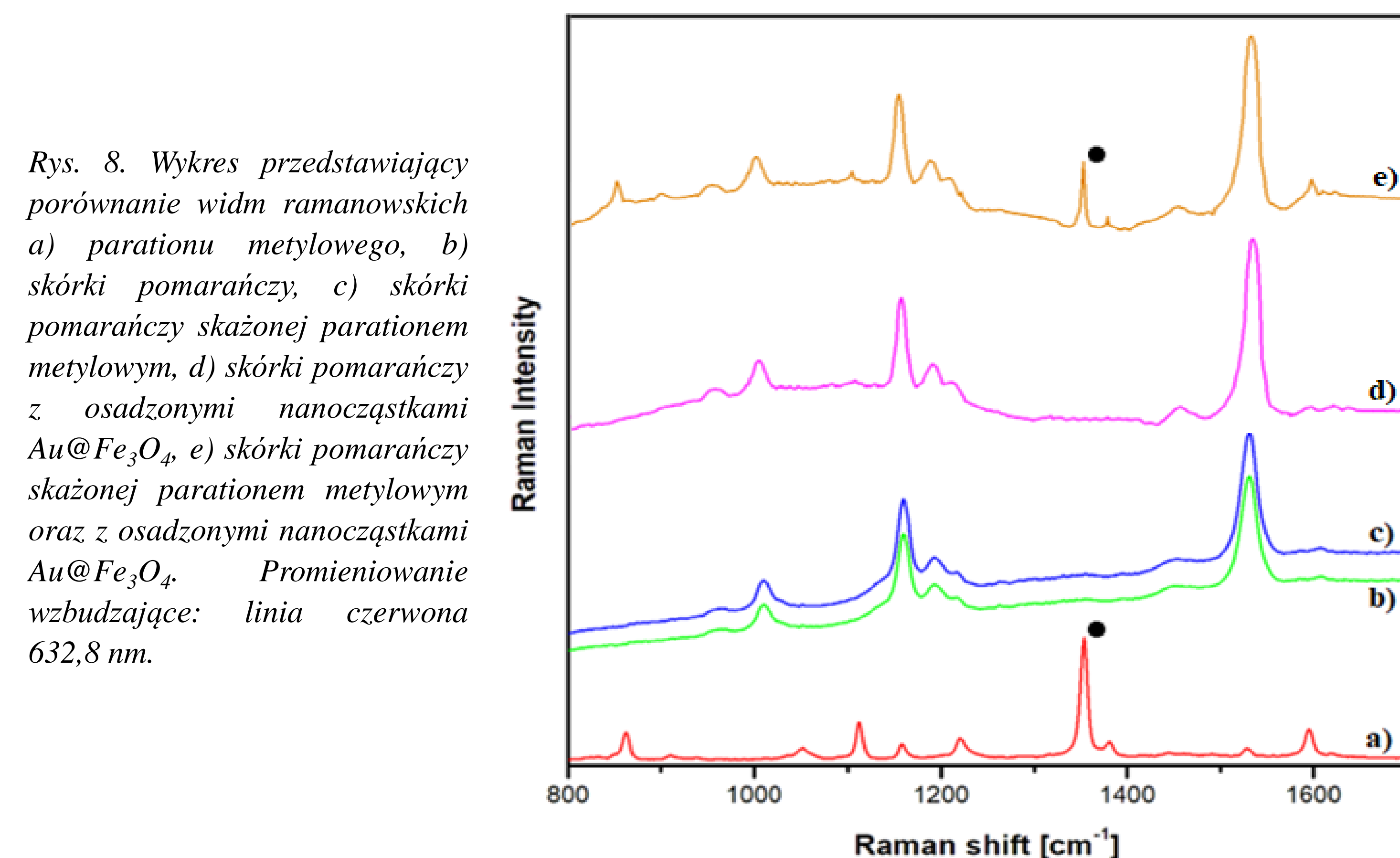
Rys. 6. Wykres intensywności najniższego pasma warstwy *p*-MBA (1587 cm^{-1}) podczas 50 pomiarów widm SHINERS na blaszce platynowej z osadzonymi nanocząstkami $\text{Au}@Fe_3O_4$. Osadzanie nanocząstek $\text{Au}@Fe_3O_4$ prowadzono w silnym zewnętrznym polu magnetycznym (czarne znaczki) oraz bez użycia dodatkowego pola magnetycznego (czerwone znaczki). Linie przerywane ukazują średnią wartość wyliczoną z wszystkich 50 pomiarów.

Porównanie widm SERS wzmacnianych przez nanocząstki Au i $\text{Au}@Fe_3O_4$



Rys. 7. Wykres porównujący uśrednione widm ramanowskie a) monowarstwy kwasu *p*-merkaptobenzoesowego na blaszce z platyny przed nałożeniem nanorezonatorów, b) z osadzonymi nanocząstkami Au, c) z $\text{Au}@Fe_3O_4$. Promieniowanie wzbudzające: linia czerwona $632,8\text{ nm}$.

Praktyczne zastosowanie nanocząstek $\text{Au}@Fe_3O_4$ - detekcja pestycydu



Rys. 8. Wykres przedstawiający porównanie widm ramanowskich a) parationu metylowego, b) skórki pomarańczy, c) skórki pomarańczy skażonej parationem metylowym, d) skórki pomarańczy z osadzonymi nanocząstkami $\text{Au}@Fe_3O_4$, e) skórki pomarańczy skażonej parationem metylowym z osadzonymi nanocząstkami $\text{Au}@Fe_3O_4$. Promieniowanie wzbudzające: linia czerwona $632,8\text{ nm}$.

- Wykazano istotność homogenicznego rozkładu materiału na próbce w celu otrzymywania bardziej powtarzalnych wyników.
- Nanorezonatory wzbogacone o właściwości magnetyczne można zastosować do celów spektroskopii SHINERS.
- Spektroskopia SHINERS umożliwia szybką i efektywną detekcję pestycydu na skażonej skórce owocu.