

**UNIVERSITATEA BABEȘ - BOLYAI CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE FIZICĂ**



**DETECȚIA ȘI ANALIZA UNOR POLUANȚI PRIN METODE SPECTROSCOPICE
ASISTATE DE NANOSTRUCTURI PLASMONICE**

- Rezumatul tezei de doctorat -

DANIELA SIMONA ȚÎRA

Coordonator științific Prof. Dr. Simion Aștilean

**Cluj-Napoca
2015**

CUPRINS

Introducere generală.....	5
---------------------------	---

PARTEA I CONSIDERAȚII GENERALE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE ȘI APLICAȚIILOR NANOPARTICULELOR PLASMONICE ÎN CERCETĂRI SPECTROSCOPICE

<i>Capitolul 1</i>	10
Proprietăți fizico-chimice ale nanoparticulelor metalice	10
1.1. Introducere.....	10
1.2. Structura electronică.....	11
1.3. Rezonanța plasmonică.....	13
1.4. Proprietăți de luminiscentă.....	24
1.5. Proprietăți chimice.....	26
1.6. Concluzii.....	30
Bibliografie.....	32
<i>Capitolul 2</i>	35
Metode de investigare spectroscopică a interacțiunii dintre molecule și nanoparticulele plasmonice	Error! Bookmark not defined.
2.1 Spectroscopia de rezonanță plasmonică de suprafață (SPR).....	35
2.2. Spectroscopia de fluorescență.....	41
2.2.1. Fenomenul de fluorescență.....	41
2.2.2. Detecția moleculelor bazată pe fluorescență.....	52
2.2.3. Interacțiunea nanoparticule metalice - molecule fluorescente.....	54
2.3. Spectroscopia Raman și SERS.....	60
2.3.1. Efectul Raman.....	60
2.3.2. Efectul SERS: Surface-Enhanced Raman Scattering.....	64
2.3.3. Spectroscopia Raman și SERS.....	66
2.4 Concluzii.....	68
Bibliografie.....	69

Partea a II-a
CONTRIBUȚII PERSONALE PRIVIND DETECȚIA UNOR POLUANȚI PRIN METODE
SPECTROSCOPICE ASISTATE DE NANOPARTICULE PLASMONICE

<i>Capitolul 3</i>	72
Detecția ionilor de Zn²⁺ din apă prin metoda „reapriinderii” fluorescenței	72
3.1. Introducere.....	72
3.2. Partea experimentală	73
3.3. Rezultate privind detecția ionilor de Zn ²⁺ din apă prin metoda “reapriinderii” fluorescenței moleculilor de RhB.....	74
3.4 Concluzii	80
Bibliografie.....	81
 <i>Capitolul 4</i>	 83
Detecția unor poluanți organici în apă prin metoda SERS	83
4. 1. Introducere.....	83
4.2. Partea experimentală	85
4.3. Rezultate privind detecția albastrului de metilen și a fucsinei bazice prin SERS utilizând ca substrat plasmonic rețele de nanofire de aur	87
4.4 Concluzii	95
Bibliografie.....	97
 <i>Capitolul 5</i>	 98
Simularea rezonanțelor plasmonice localizate în lanțuri de nanoparticule de aur	98
5.1. Introducere.....	98
5.2 Secțiunea teoretică și experimentală	99
5.3 Partea experimentală : sinteza și caracterizarea nanoparticulelor de aur	101
5.4 Comparatie cu spectrele experimentale și discuția rezultatelor.....	102
5.5 Calculul teoretic al poziției, formei și a câmpului electromagnetic al rezonanțelor plasmonice generate de lanțuri de nanoparticule.....	106
5.6 Concluzii	111
Bibliografie.....	112

<i>Capitolul 6</i>	114
Concluzii finale și perspective	114
6.1. Concluzii finale	114
6.2. Perspective.....	115
6.3. Publicații și participări la conferințe internaționale, simpozioane naționale	116
6.4. Mulțumiri.....	118

ANEXE

<i>Anexa 1</i>	119
Echipamente de spectroscopie	119
1. Spectrofotometrul de absorbție UV – vis Jasco V 530.....	119
2. Spectrofotometrul de fluorescență Jasco FT 6000	121
3. Microspectrometrul Raman portabil (Ocean Optics)	123
 <i>Anexa 2</i>	 126
Metode de obținere a senzorilor optici nanostructurați	126
1. Tehnici de sinteză ascendente	126
2. Tehnici de sinteză descendente	130
Bibliografie.....	135

Cuvinte cheie: nanoparticule metalice, rezonanța plasmonică, detecție, analiți, fluorescență, inhibarea fluorescenței, reaprinderea fluorescenței, efect Raman, SERS, simulări FDTD.

INTRODUCERE

Teza „Detecția și analiza unor poluanți prin metode spectroscopice asistate de nanostructuri plasmonice” este structurată în două părți, prima parte fiind realizată pe baza literaturii de specialitate și având un caracter monografic. Partea a doua a tezei cuprinde contribuții originale legate de prezentarea studiilor experimentale și teoretice efectuate și a rezultatelor obținute care au condus la îndeplinirea obiectivului enunțat mai sus.

Capitolul 1 prezintă nanoparticulele de metale nobile din punctul de vedere al proprietăților lor electronice, optice și chimice, cu accent pe prezentarea rezonanței plasmonice de suprafață. Sunt trecute în revistă principalele idei și teorii științifice care stau la baza înțelegerii fenomenului de rezonanță plasmonică (teoria lui Mie, teoria lui Gans și teoria Maxwell-Garnet) și care oferă explicații adecvate diferitelor efecte observate, cum sunt culoarea coloizilor, modul în care dimensiunile metalului influențează proprietățile fizice și chimice ale nanoparticulelor, comparativ cu cele ale atomilor individuali sau ale metalelor macroscopice.

Capitolul 2 prezintă principalele metode spectroscopice utilizate în investigarea interacțiunii dintre molecule și nanoparticulele plasmonice: spectroscopia de rezonanță plasmonică de suprafață, spectroscopia de fluorescență, spectroscopia Raman și SERS.

Capitolul 3 prezintă detecția ionilor de zinc din apă prin utilizarea metodei de „reaprindere” a fluorescenței. În prima etapă se utilizează nanoparticule de aur de formă aproximativ sferică și diametru de aproximativ 18 nm ca substrat care stinge fluorescența moleculelor de rodamină B adsorbite pe suprafață. Nanoparticulele respective au fost preparate folosind metoda Turkevich-Frens și au fost caracterizate folosind măsurătorile de extincție UV-vis și microscopia electronică de transmisie (TEM). Am demonstrat că în prezența nanoparticulelor de aur are loc o stingere (inhibare) puternică a fluorescenței moleculelor de RhB prin mecanismul transferului energetic rezonant de fluorescență (FRET). În schimb în prezența ionilor de zinc (acetat de zinc) s-a observat un fenomen de

„reaprinde” a fluorescenței moleculelor de RhB datorită detașării moleculelor de RhB de pe suprafața nanoparticulelor de către ionii de zinc.

Capitolul 4 prezintă rezultate de detecție moleculară prin metoda SERS. Se elaborează o metodă pentru realizarea unor nanostructuri de aur de formă neregulată care constituie un substrat adecvat pentru SERS. Am realizat că prin incubarea coloidului de aur (preparat cu metoda standard, Turkevich-Frens) cu acetat de zinc la temperatura camerei, rezultă rețele de nanofire de aur prin asocierea (lipirea) nanoparticulelor și fuzionarea lor. Rezonanțele plasmonice ale rețelelor de nanofire au fost înregistrate prin spectroscopia de extincție UV-vis-NIR, structurarea lor spațială prin microscopia electronică de transmisie (TEM), structura lor cristalină prin difracție de raze X (XRD) iar compoziția prin EDX. Substanțele poluante utilizate ca analiți au fost doi coloranți organici, fucsina bazică și albastrul de metilen, intens folosite în industrie sau medicină, a căror prezență în apele reziduale este des întâlnită. Măsurătorile SERS au fost efectuate în domeniul infraroșu apropiat, la 785 nm excitație laser (NIR-SERS).

Capitolul 5 prezintă analiza teoretică a rezonanțelor plasmonice ale nanoparticulelor de aur asamblate în formă liniară, din punctul de vedere al simulării spectrului și câmpului electromagnetic apropiat de la suprafața nanoparticulei. Studiul se bazează pe metoda FDTD, adică rezolvarea numerică a ecuațiilor lui Maxwell prin metode diferențiale și iterarea în timp. Spectrele LSPR simulate, corespunzătoare unui număr crescător de nanoparticule în lanț, cu o distanță constantă între particule de 0.5 nm, au fost comparate cu spectrul de extincție experimental, obținut pentru un coloid de aur având GNPs cu diametrul de aproximativ 20nm și cu spectrele obținute după adăugarea unei soluții de pluronic, care a indus un anumit stadiu de agregare al GNPs.

Capitolul 6 cuprinde concluziile finale ale tezei, care evidențiază importanța și originalitatea rezultatelor obținute și perspectiva continuării studiilor mele. În final prezint lista lucrărilor științifice publicate pe baza studiilor efectuate.

Teza se încheie cu două anexe. Prima anexă face o trecere în revistă a caracteristicilor tehnice ale echipamentelor utilizate în cadrul prezentei teze. A doua anexă, realizată pe baza literaturii de specialitate, face o trecere în revistă a metodelor actuale de sinteză și fabricare de nanoparticule și nanostructuri plasmonice.

PARTEA I
CONSIDERAȚII GENERALE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE ȘI
APLICAȚIILOR NANOPARTICULELOR PLASMONICE ÎN CERCETĂRI
SPECTROSCOPICE

Capitolul 1

Proprietăți fizico-chimice ale nanoparticulelor metalice

1.1. Introducere

Primele nanoparticulele de aur se pare că au fost produse încă din secolele V- IV Î.C. în Egipt și China. Una dintre cele mai cunoscute dovezi ale utilizării nanoparticulelor metalice în antichitate este o piesă de muzeu cunoscută sub denumirea de cupa Lycurgus, care se presupune că a fost confecționată de romani în sec. V-IV Î.C. [1]. În Evul Mediu, soluțiile conținând nanoparticule de aur suspendate în mediu apos (coloizi de aur) au fost folosite atât în scopuri estetice, ca și coloranți pentru vitralii, obiecte ceramice și porțelanuri dar și în scopuri curative, pentru tratarea bolilor de inimă, a dizenteriei, epilepsiei, a tumorilor sau diagnosticarea sifilisului [1]. În secolul al XIX-lea, Michael Faraday a explicat culoarea roșie a coloidului de aur prin prezența unor agregate de atomi de aur în soluție. La începutul sec. XX, proprietățile optice ale nanoparticulelor sferice au fost explicate teoretic pentru prima oară de către Mie [2].

1.2. Structura electronică

Metalele prezintă o structură electronică formată din benzi de energie a căror existență este determinată de legile mecanicii cuantice. Particulele cu dimensiuni de ordinul nanometrilor au proprietăți care fac trecerea de la cele corespunzătoare scării atomice la cele corespunzătoare scării macroscopice. Proprietățile nanoparticulelor cu diametre până la 20 nm pot fi explicate folosind regulile mecanicii cuantice [3], valabile atunci când lungimea de undă de Broglie a electronilor de valență are același ordin de mărime cu dimensiunea particulelor. Acestea se comportă din punct de vedere electronic ca și cutii cuantice zero-dimensionale. Electronii liberi „prinși” în astfel de „cutii cuantice” au asociate unde electronice staționare cu nivele energetice discrete [1]. Astfel, spectrul energetic electronic al

particulelor metalelor nobile prezintă o comportare discretă, în contrast cu spectrul energetic continuu al metalului macroscopic

1.3. Rezonanța plasmonică

Proprietățile electronice ale clusterilor sunt strâns legate de proprietățile optice ale acestora. De exemplu, electronii liberi „prinși” în cutii cuantice prezintă o frecvență de oscilație colectivă caracteristică de rezonanță a plasmei, determinând apariția așa – numitei benzi de rezonanță plasmonică [1]. Această bandă, observată la particulele metalelor nobile cu diametre mai mari decât 2 nm se află în domeniul vizibil și se datorează unui fenomen numit rezonanță plasmonică de suprafață (SPR). Fenomenul reprezintă o mișcare coerentă a electronilor din banda de conducție, care ocupă stări energetice aflate imediat deasupra nivelului Fermi, ca urmare a interacțiunii cu un câmp electromagnetic [4]. În interiorul particulei va apare un câmp rezonant amplificat care în cazul particulelor mici este omogen în tot volumul, în timp ce, în exteriorul acesteia, este produs un câmp dipolar. Drept urmare va apare o puternică împrăștiere a luminii, benzi intense de absorbție plasmonică de suprafață și o amplificare a câmpului proxim aflat în imediata vecinătate a suprafeței particulei [5].

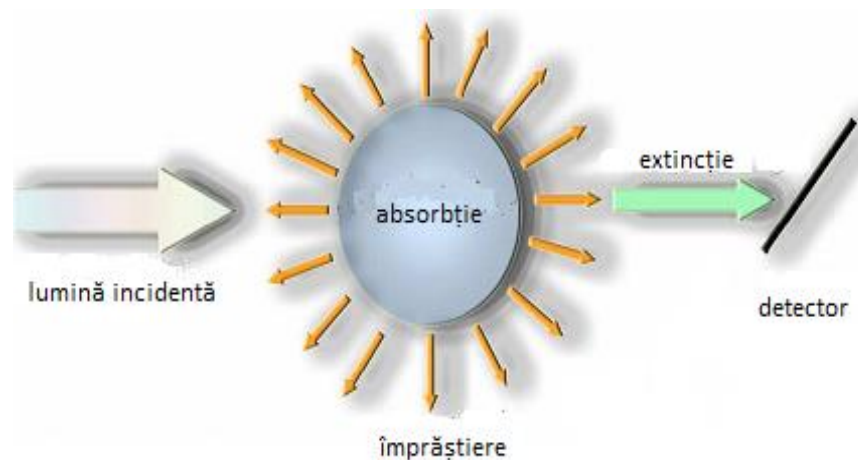


Fig.1. Modelul schematic al interacțiunii luminii cu o nanoparticulă, rezultând efectele de absorbție și împrăștiere.

Lărgimea benzii, înălțimea peak-ului și poziția maximului de absorbție depind de materialul din care este confecționată particula, dimensiunile și forma acesteia precum și de funcția dielectrică a mediului înconjurător [6]. Pentru explicarea teoretică a modului în care rezonanța plasmonică de suprafață este influențată de acești factori, au fost propuse de-a lungul timpului mai multe teorii: teoria lui Mie, teoria lui Gans și teoria Maxwell – Garnett.

1.4. Proprietăți de luminiscentă

Fotoluminiscenta aurului și cuprului macroscopic a fost observată pentru prima dată de Mooradian [7], care a stabilit și faptul că eficiența cuantică a fotoluminiscentei metalelor nobile macroscopice este foarte mică, de obicei de ordinul 10^{-10} . Ulterior au studiat efectul neregularităților de pe o suprafață asupra proprietăților de fotoluminiscentă ale metalelor nobile. S-a observat că luminiscenta a fost amplificată cu câteva ordine de mărime pe suprafețe metalice rugoase, fenomen cunoscut ca și *lightning rod effect*. Explicația originii fotoluminiscentei a fost atribuită recombinării radiative a perechilor electron – gol [8]. Electronii și golurile se pot relaxa prin împrăștierea cu fononi dar apoi se recombina radiativ pentru a da naștere luminiscentei observate.

1.5. Proprietăți chimice

Folosirea metalelor în activitatea practică s-a bazat foarte mult timp pe proprietățile formei macroscopice ale acestora. Aurul a fost utilizat la confecționarea bijuteriilor, ornamentelor, a monedelor și a unor dispozitive nu numai datorită proprietăților estetice ci mai ales datorită reactivității chimice scăzute și rezistenței mari la oxidarea pe suprafață. Originea reactivității chimice a metalelor este legată de potențialele lor standard de reducere. Metalele sunt de obicei electropozitive și au tendința de a pierde un număr mai mare sau mai mic de electroni, în funcție de energia de ionizare corespunzătoare. Potențialul de reducere este deci legat de natura electropozitivă a metalului. Atunci când dimensiunile se apropie de nanoscară, deși la nanoparticulele de aur se menține rezistența la oxidarea pe suprafață, reactivitatea chimică crește și se observă o comportare catalitică mărită, nanoparticulele fiind în acest timp excelente substanțe catalizatoare, adsorbanți și senzori

Capitolul 2

Metode de investigare spectroscopică a interacțiunii dintre molecule și nanoparticulele plasmonice

2.1 Spectroscopia de rezonanță plasmonică de suprafață (SPR)

Spectroscopia SPR este o tehnică modernă de detecție a unor specii de molecule chimice sau biologice. Pentru detecția bazată pe folosirea suprafețelor metalice se folosesc plasmonii ce apar pe suprafețele ce separă un metal de un dielectric. Plasmonii de suprafață pot fi excitați cu ajutorul electronilor sau a fotonilor. Atunci când plasmonii se cupleză cu un

foton, particula rezultată se numește polariton iar fenomenul de excitare a plasmonilor de suprafață prin intermediul luminii se numește rezonanță plasmonică de suprafață (SPR). Există două tipuri de rezonanțe plasmonice de suprafață care pot fi folosite pentru detecție :

a) rezonanța plasmonică de suprafață bazată pe plasmoni – polaritoni de suprafață (SPP) convenționali (nelocalizați) ce se propagă pe suprafețe plane;

b) rezonanța plasmonică de suprafață localizată (LSPR), bazată pe existența plasmonilor care se propagă pe structurile metalice caracterizate prin dimensiuni de ordinul nanometrilor.

Senzorii LSPR funcționează pe baza excitării plasmonilor care nu se propagă și care există pe suprafețele nanoparticulelor metalice sau în jurul nanogolurilor sau nanocavităților din filmele metalice subțiri. Poziția spectrală și mărimea LSPR depinde de dimensiunea, forma, compoziția și mediul dielectric local. Nanoparticulele metalelor nobile determină apariția LSPR atunci când frecvența fotonilor incidenti este rezonantă cu oscilația colectivă a electronilor de conducție confinați în volumul nanoparticulelor [9], așa cum s-a arătat în capitolul 1. Frecvența de oscilație colectivă a electronilor din interiorul nanoparticulei, numită frecvență de rezonanță plasmonică localizată de suprafață (frecvență LSPR) este sensibilă la schimbările mediului dielectric local [10]. Cercetările tipice bazate pe LSPR detectează schimbări ale mediului local prin măsurarea deplasării lungimii de undă LSPR deși este posibilă detecția LSPR și prin separarea unghiurilor [11].

Cea mai simplă metodă de detecție LSPR este spectroscopia de absorbție în ultraviolet și vizibil (UV-vis). În acest caz se măsoară spectrul de extincție (absorbție plus împrăștiere) al nanoparticulelor, înregistrând dependența de lungimea de undă a intensității luminii care trece prin probă. Determinările cantitative se bazează pe legea Beer – Lambert, care are următoarea expresie:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (1)$$

unde A – reprezintă absorbția măsurată, ε – coeficientul de extincție, c – concentrația probei iar d – drumul optic prin probă.

2.2. Spectroscopia de fluorescență

Spectroscopia de fluorescență se bazează pe modificarea caracteristicilor fluorescenței datorate prezenței nanoparticulelor metalice.

Nanoparticulele metalelor nobile au proprietatea de a interacționa cu moleculele substanțelor fluorescente aflate în apropierea acestora. Pentru explicarea interacțiunilor care pot să apară este necesară descrierea mecanismului fenomenului de fluorescență.

Intensitatea fluorescenței poate fi scăzută printr-o mare varietate de procese. Astfel de descreșteri se numesc *inhibări* și pot fi produse prin diferite mecanisme. *Inhibarea dinamică* (prin ciocnire) apare atunci când substanța fluorescentă aflată în stare excitată este dezexcitată în urma contactului cu alte molecule din soluție, numite inhibitori. Inhibarea poate fi însă și rezultatul formării unui complex nonfluorescent între substanța fluorescentă și inhibitor. Când acest complex absoarbe lumina, se reîntoarce imediat în starea fundamentală, fără emisie de fotoni, procesul fiind numit *inhibare statică*. Un alt proces important care apare în stările excitate este transferul energetic de rezonanță (RET). Acest proces apare atunci când spectrul de emisie al substanței fluorescente (numită donor) se suprapune peste spectrul de absorbție al unei alte molecule (numită acceptor) care poate fi o substanță nonfluorescentă. RET nu implică emisia luminii de către donor care să fie absorbită de către acceptor ci implică o interacțiune dipol-dipol între donor și acceptor[12].

2.2.2. Detecția moleculelor bazată pe fluorescență

Spre deosebire de spectroscopia LSPR de transmisie în care absorbția luminii este măsurată ca diferență între intensitatea luminii ce trece printr-o soluție de referință și intensitatea luminii ce trece prin probă, spectroscopia de fluorescență măsoară direct intensitatea luminii. Există mai multe modalități de detecție a moleculelor chimice sau biologice prin detecția de fluorescență, determinate de proprietatea de fluorescență care se modifică după interacțiunea cu analitul: intensitatea luminii, spectrul de excitare, anizotropia sau timpul de viață al probei detectate.

2.2.3. Interacțiunea nanoparticule metalice - molecule fluorescente

Interacțiunea dintre substanțele fluorescente și suprafețele sau nanoparticulele metalice poate avea multiple efecte: creșterea sau scăderea constantei de emisie, creșterea randamentului cuantic al cromoforilor cu randament cuantic scăzut, scăderea timpului de viață sau orientarea radiației emise (de obicei izotropă) pe anumite direcții. Aceste efecte nu apar din cauza reflexiei fotonilor emiși ci sunt rezultatul interacțiunii dintre moleculele fluorescente și electronii liberi din metal.

Inhibarea fluorescenței de către nanoparticulele metalice se poate realiza prin două mecanisme: inhibarea prin ciocnire și prin transfer energetic rezonant (RET). Ambele

mecanisme reprezintă modalități neradiative de transfer spre starea fundamentală, în cursul cărora proprietățile spectrale ale substanței fluorescente se modifică.

2.3. Spectroscopia Raman și SERS

2.3.1. Efectul Raman

Efectul Raman apare la iradierea cu lumină monocromatică produsă de laser a unui sistem molecular. Presupunând că laserul emite lumină de frecvență ν_0 , astfel încât energia fotonilor $h\nu_0$ să fie considerabil mai mică decât distanța dintre nivelul electronic fundamental și primul nivel electronic excitat, majoritatea fotonilor vor traversa proba fără a interacționa cu moleculele acesteia. O mică parte din lumină va fi însă împrăștiată în toate direcțiile. Un exemplu de diagramă cu nivelele energetice și cu procesele de împrăștiere pe molecule este reprezentată în figura următoare (Fig. 2).

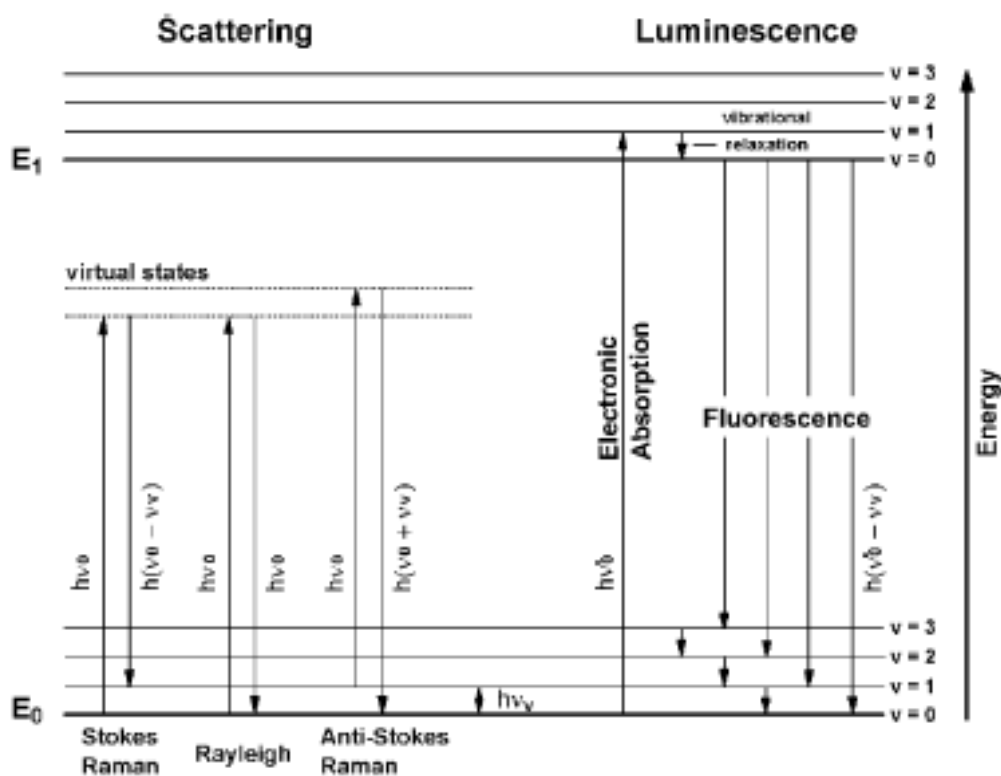


Fig. 2. Exemplu de diagramă cu nivele energetice reprezentând, în partea stângă, procesele de împrăștiere a luminii de către molecule (Rayleigh și Raman) și, în partea dreaptă, un proces de fotoluminescență [13]

Atunci când energia luminii emise este aceeași cu cea a fascicului incident ($h\nu_0$) iar starea finală a moleculei este aceeași cu cea inițială ($E_0, v = 0$), procesul se numește *împrăștiere Rayleigh*. Există însă situația în care, aflate inițial în stare vibrațională fundamentală E_0 și excitate în aceeași stare virtuală, moleculele emit în urma dezexcitării o

energie mai mică decât cea a fotonilor incidenți, având expresia $h(\mathbf{v}_0 - \mathbf{v}_v)$, proces numit *împrăștiere Stokes – Raman*, care va avea ca rezultat apariția unor benzi de frecvență mai mică, numite benzi Stokes – Raman. Dacă după dezexcitarea din starea virtuală, moleculele vor emite lumină având energia $h(\mathbf{v}_0 + \mathbf{v}_v)$ mai mare cu $h\nu_v$ decât cea a fotonului incident în timp ce se întorc la starea finală $\mathbf{v} = \mathbf{0}$ a lui \mathbf{E}_0 , procesul se numește *împrăștiere anti – Stokes - Raman*.

2.3.2. Efectul SERS: Surface-Enhanced Raman Scattering

În anul 1974 Fleischman și colaboratorii săi au observat pentru prima dată o amplificare a semnalului Raman împrăștiat de moleculele de piridină adsorbite pe suprafața rugoasă a unui electrod de argint [14].

În anul 1977, Jeanmaire și Van Duyne au reluat experimentul și au demonstrat că intensitatea semnalului de împrăștiere Raman poate fi mult amplificată atunci când moleculele sunt plasate pe sau în apropierea unui substrat rugos din material nobil obținut prin procese repetate de oxido-reducere [15].

2.3.3. Spectroscopia Raman și SERS

Spectroscopia bazată pe împrăștierea Raman amplificată de suprafață (SERS) este din ce în ce mai utilizată deoarece un spectru SERS furnizează mai multe informații despre structura moleculară și mediul înconjurător decât orice altă tehnică spectroscopică. În plus, datorită celor două mecanisme (electromagnetic și chimic) se obțin amplificări mari (10^6) ale semnalului Raman în cazul în care moleculele sunt adsorbite pe substrat metalice specifice, în unele cazuri obținându-se detecția unei singure molecule [16].

Punctele particulare cu configurații geometrice adecvate (muchii, vârfuri, praguri, defecte, adâncituri sau cavități) beneficiază de factori de amplificare Raman de natură electromagnetică de $10^{11} - 10^{12}$ și pot realiza detecția unei singure molecule [17].

Posibilitatea detecției unei singure molecule este unul dintre avantajele cele mai semnificative ale detecției SERS nu numai prin limita de detecție foarte scăzută ci mai ales prin faptul că molecula respectivă poate fi identificată prin spectrul ei Raman.

PARTEA a II-a

CONTRIBUȚII PERSONALE PRIVIND DETECȚIA UNOR POLUANȚI PRIN METODE SPECTROSCOPICE ASISTATE DE NANOPARTICULE PLASMONICE

Capitolul 3

Detecția ionilor de Zn^{2+} din apă prin metoda „reapriinderii” fluorescenței

3.1. Introducere

În primele capitole am trecut în revistă proprietățile nanoparticulelor metalelor nobile precum și metodele spectroscopice care exploatează aceste proprietăți. Datorită avantajelor pe care acestea le prezintă, ne-am propus în continuare să aplicăm metodele descrise pentru detecția unor specii diferite de contaminanți existenți în apă. În acest capitol, prezentăm un nanosenzor sensibil folosit pentru detecția ionilor de Zn^{2+} în apă [18]. Conceptul este bazat pe o stingere pronunțată a fluorescenței colorantului, produsă de adsorbția Rodaminei B (Rh B) pe suprafața GNPs prin interacțiune electrostatică. În plus, în prezența ionilor de Zn^{2+} în soluție, moleculele de RhB pot fi îndepărtate de suprafața metalului iar fluorescența poate fi reaprinsă. În acest mod nanoparticulele de aur învelite în rodamină pot fi folosite ca un senzor eficient de reaprindere a fluorescenței pentru detecția ionilor de Zn^{2+} .

3.2. Partea experimentală

a) Substanțe chimice folosite. Acidul tetracloroauric ($HAuCl_4 \cdot 4H_2O$, 99.99%), citratul de sodiu ($C_6H_5Na_3O_7$) și acetatul de zinc ($(C_2H_3O_2)_2Zn$) au fost achiziționate de la firma Aldrich. Rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) a fost obținută de la firma Sigma.

Sinteza nanoparticulelor de aur. Nanoparticulele sferice de aur au fost obținute prin reducerea $HAuCl_4$ cu citrat de sodiu în apă, folosind metoda Turkevich-Frens [19].

b) Prepararea soluțiilor. Soluția stoc de rodamină B, de concentrație $5 \cdot 10^{-4}$ M a fost preparată prin dizolvarea pudrei de RhB în apă deionizată și această soluție a fost diluată gradat pînă când s-a ajuns la soluția de concentrație $1.87 \cdot 10^{-6}$ M. Aceeași metodă a fost folosită pentru a obține soluții de acetat de zinc de concentrații diferite. Probele pentru imagini TEM au fost obținute prin depunerea câtorva picături de soluție pe grile de cupru învelite în carbon, urmate de uscare la temperatura camerei.

Metode de caracterizare. Măsurătorile de absorbție UV-Vis au fost realizate folosind un spectrofotometru Jasco V-670. Imaginile TEM au fost obținute folosind un microscop JOEL model JEM 1010. Spectrele de fluorescență au fost înregistrate folosind un spectrofluorimetru Jasco LP-6500. Toate măsurătorile de fluorescență au fost realizate în aceleași condiții, folosind o bandă de excitare de 1 nm și una de emisie de 3 nm iar lungimea de undă de excitare a fost setată la 532 nm.

3. 3. Rezultate privind detecția ionilor de Zn^{2+} din apă prin metoda “reapriinderii” fluorescenței moleculelor de RhB

a) Caracterizarea spectroscopică a interacțiunii dintre moleculele de RhB și nanoparticulele de aur

Spectrul de absorbție UV-Vis al moleculelor de RhB prezintă o bandă de absorbție principală la 556 nm, caracteristică tranzițiilor electronice $\pi - \pi^*$ și o bandă mai slabă la 520 nm datorată tranziției vibronice de ordinul întâi (vezi Fig. 3A, curba a).

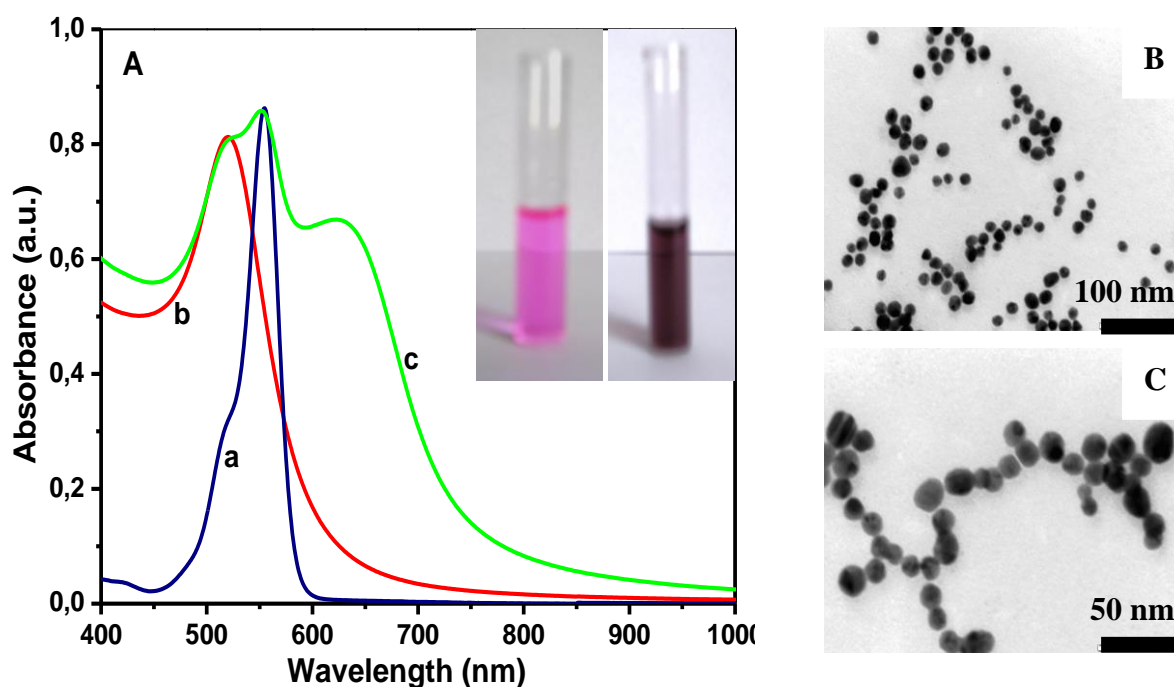


Fig. 3.A. Spectre UV-Vis de absorbție ale soluției de RhB 10^{-5} M (a), coloidului de aur (b) și ale amestecului format din 1000 μ l coloid și 1000 μ l de soluție de RhB (c).

Imagina inserată prezintă fotografiile soluției de RhB pure și a amestecului acesteia cu coloid. Imagini TEM ale GNPs (B) și respectiv ale amestecului RhB&GNPs (C) [18].

Soluția coloidală de GNPs învelite în citrat prezintă o bandă de extincție bine definită la 521 nm (Fig.3A, curba B), atribuită rezonanței plasmonice de suprafață (SPR) a nanoparticulelor sferice individuale cu diametrul 18 ± 2 nm, așa cum s-a stabilit prin imaginile TEM (imaginea reprezentativă TEM din figura 3B). După adăugarea unui volum de 1ml de soluție de RhB de concentrație 10^{-5} M unui volum egal de coloid (1 ml), am observat o bandă plasmonică nou apărută la aproximativ 639 nm (Fig. 3A, curba c). Această nouă bandă, împreună cu schimbarea drastică a culorii amestecului de la culoarea inițială, roșu, la albastru – violet (imaginea inserată din Fig.3) reprezintă dovada apariției unor agregate mici și cuplajul electromagnetic al nanoparticulelor (Fig. 3A, curba c). Banda plasmonică scade și se deplasează ușor spre roșu ca rezultat al schimbării constantei dielectrice a mediului din jurul nanoparticulelor [20]. Agregarea indusă a GNPs învelite în citrat a fost confirmată ulterior de analiza TEM. Imaginile TEM înregistrate înainte (Fig. 3B) și după adăugarea moleculelor de RhB (Fig. 3C) dovedesc clar agregarea parțială a GNPs în forma unor lanțuri liniare sau ramificate, apărute ca rezultat al adsorbției colorantului. Am studiat de asemenea fluorescența moleculelor de RhB în prezența unei concentrații de GNPs. Așa cum se poate observa în Fig. 4, moleculele libere de RhB în soluție prezintă o bandă de emisie de fluorescență centrată la 577 nm care se suprapune destul de bine peste banda de absorbție a GNPs – condiție necesară pentru un transfer energetic rezonant eficient. Într-adevăr, este de așteptat ca energia stării excitate a substanței fluorescente să fie transferată nanoparticulei printr-un proces ne-radiativ, numit transfer energetic rezonant (RET) sau transfer energetic rezonant de fluorescență (FRET). FRET apare doar atunci când există o suprapunere suficientă a benzii de absorbție a acceptorului (aici GNPs) și banda de fluorescență a donorului (în cazul nostru, moleculele de RhB) iar molecula este în cea mai apropiată vecinătate, știind că eficiența FRET depinde de inversul puterii a șasea a distanței dintre donor și acceptor. FRET apare în urma unei interacțiuni dipol-dipol indus, când molecula de colorant schimbă energie cu o nanoparticulă de aur care are o lungime de undă de rezonanță similară, fără a fi necesară emisia unui foton [21]. Intensitatea de fluorescență a rodaminei B este inhibată puternic după adăugarea de GNPs de diferite concentrații , așa cum se poate vedea în Fig. 4.

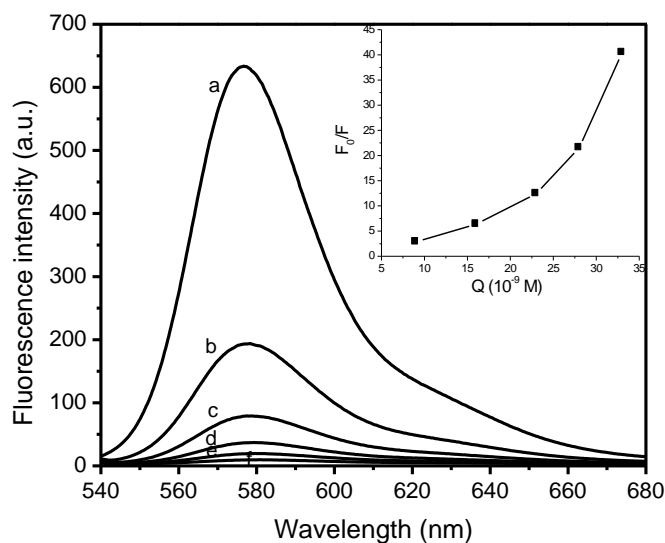


Fig. 4. Evoluția spectrelor de fluorescență ale soluției de RhB odată cu creșterea volumelor de GNPs adăugate: 200 μ l (b), 400 μ l (c), 600 μ l (d), 800 μ l (e) și 1000 μ l (f). Graficul inserat în dreapta sus reprezintă relația dintre raportul (F_0/F) și concentrația de GNPs. Lungimea de undă de excitare: 532 nm [18].

Trasând graficul raportului (F_0/F) în funcție de concentrația GNPs, unde F_0 și F reprezintă intensitatea de fluorescență a soluției de RhB în absența și respectiv în prezența GNPs, s-a obținut un grafic oblic (vezi imaginea inserată din Fig. 4), din forma căruia am putut obține informații despre mecanismul de inhibare a fluorescenței. Graficul obținut nu este în formă de linie dreaptă, ceea ce indică faptul că moleculele de RhB prezintă o inhibare mai puternică decât aceea rezultată dintr-un mecanism static pur [12]. Posibilitatea unui mecanism de inhibare dinamic, rezultat ca urmare a ciocnirii dintre molecula de RhB și GNP trebuie exclusă, datorită unei interacțiuni puternice și permanente dintre molecule și nanoparticule.

Deviația de la forma liniară poate fi modelată folosind forma extinsă a ecuației Stern-Volmer, așa cum este prezentată în Ref. 29, unde K reprezintă constanta de legare la echilibru, Q_{tot} este concentrația totală de site-uri active pentru inhibitori de pe nanoparticulă și β este factorul intensității de fluorescență a colorantului ($\beta = F / c_{RhB}$):

$$\frac{F_0}{F} = 1 + \frac{KQ_{tot}}{\left(1 + \frac{KF}{\beta}\right)} \quad (2)$$

Deviația în sus de la forma liniară standard poate fi explicată prin faptul că o parte dintre moleculele de RhB sunt prinse între nanoparticule în timpul procesului de agregare.

Într-adevăr, se poate presupune că rata de descreștere ne-radiativă a moleculelor localizate în spațiul dintre nanoparticule ar trebui să fie mai mare decât cea a moleculelor adsorbite direct pe suprafața nanoparticulelor individuale. În plus, spectrele RhB și ale agregatelor formate din GNPs se suprapun complet, ceea ce duce la creșterea eficienței de transfer energetic a sistemului. Acest lucru explică inhibarea statică accelerată în funcție de concentrația de GNPs și existența unui mecanism de transfer energetic de rezonanță non-Foster de la moleculele de RhB la GNPs [18].

b) Reapriinderea fluorescenței pentru detecția ionilor de Zn^{2+} , bazată pe sisteme de GNPs învelite în RhB

Studiul nostru și-a propus în continuare evaluarea sensibilității sistemelor hibride de GNPs învelite în RhB pentru detecția ionilor de Zn^{2+} prin „reapriinderea” emisiei de fluorescență a moleculelor de RhB.

Așa cum s-a menționat anterior, în timp ce moleculele libere de RhB sunt foarte fluorescente în soluție, emisia de fluorescență a RhB adsorbită pe suprafața GNPs este inhibată prin transfer energetic.

Totuși, așa cum se poate observa în Fig. 5, în prezența ionilor de Zn^{2+} , intensitatea de fluorescență a moleculelor de RhB crește gradat pe măsură ce crește concentrația de ioni de zinc adăugați. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că moleculele de RhB sunt eliberate de pe suprafața GNPs, recuperându-și fluorescența și dovedind cu succes faptul că la senzorul folosit „se reaprinde” fluorescența în prezența ionilor de Zn^{2+} .

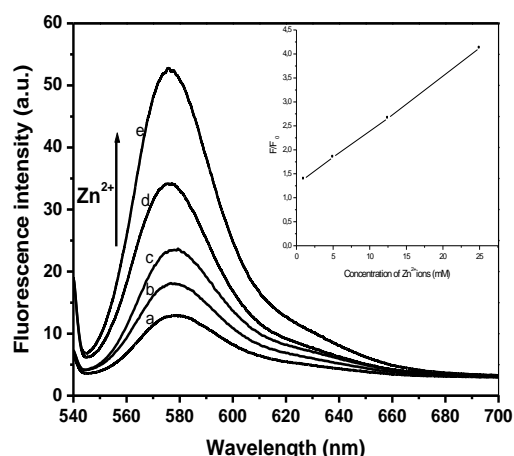


Fig. 5. Reapriinderea emisiei de fluorescență a sistemului de GNPs învelite în RhB după adăugarea de ioni de Zn^{2+} de diferite concentrații: 1 mM (b), 5 mM (c), 12.5mM (d) și 25mM (e). Imaginea inserată arată graficul liniar al raportului de fluorescență (F/F_0) în funcție de concentrațiile ionilor de zinc. Lungimea de undă de excitare: 532 nm [18].

Merită menționat faptul că reaprinderea semnalului fluorescent reprezintă un grafic liniar în funcție de concentrația ionilor de Zn^{2+} , într-un domeniu larg de concentrații (vezi imaginea inserată din Fig. 5). Eliberarea moleculelor de RhB de pe suprafața GNPs după amestecarea GNPs învelite în RhB cu acetat de zinc a fost studiată ulterior prin spectroscopie UV-Vis și analize TEM.

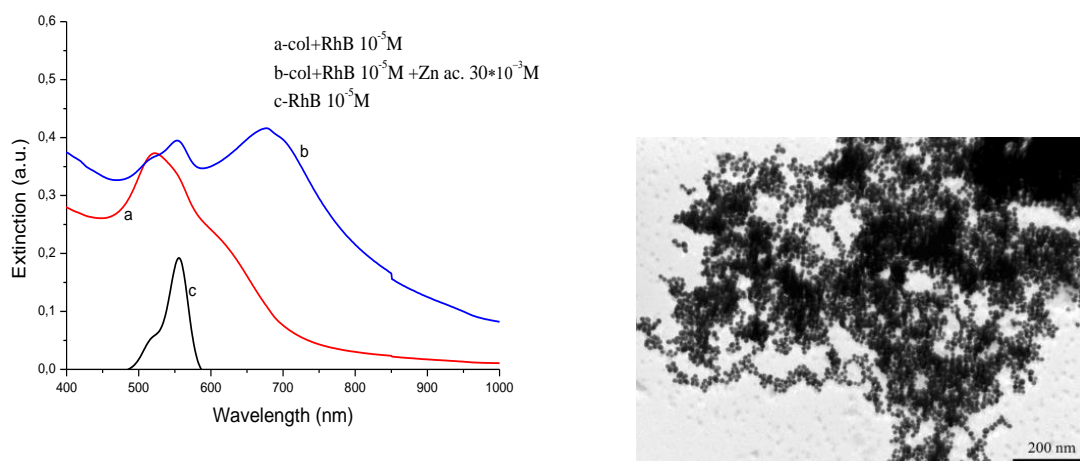


Fig. 6 A. Spectre de extincție UV-Vis înregistrate înainte (curba a) și după (curba b) desprinderea moleculelor de RhB de pe suprafața GNPs. B. O imagine TEM reprezentativă a agregatelor de GNPs apărute după desprinderea RhB [18].

Spectrul de extincție indică o separare spectrală a benzii moleculelor de RhB la 556 nm de banda plasmonică deplasată spre roșu corespunzătoare agregatelor de GNPs (vezi Fig. 6). Odată cu creșterea concentrației de ioni de zinc adăugată în soluție, benzile plasmonice cresc de asemenea în intensitate și caracterizează agregate din ce în ce mai mari [18].

Imaginea TEM din Fig. 6 prezintă agregate de GNPs de diferite dimensiuni și forme comparativ cu acelea prezente inițial în soluție, ca rezultat al schimbării dramatice a sarcinii de pe suprafața GNPs după înlocuirea chimică a moleculelor de RhB cu ioni de Zn^{2+} .

Capitolul 4

Detecția unor poluanți organici în apă prin metoda SERS

4. 1. Introducere

Monitorizarea ecosistemelor acvatice, al apelor deversate și al apei potabile a devenit o provocare majoră în ultimile decenii, de vreme ce cantitatea de poluanți industriali a crescut odată cu creșterea timpului. În special detecția rapidă și sensibilă a coloranților organici existenți în apele curgătoare a atras atenția în ultimii ani deoarece unii coloranți sintetici sunt destul de toxici și de dăunători pentru oameni [22-24]. Acesta este cazul substanțelor fucsină bazică și albastru de metilen, doi coloranți organici folosiți pe scară largă în industrie.

SERS este o metodă cu o mare specificitate și sensibilitate pentru identificarea moleculară, care permite o detecție ultrasensibilă, chiar și a unei singure molecule și furnizează informații structurale despre speciile moleculare pe baza amprentei Raman vibraționale unice [25-28]. Provocarea cea mai critică care permite o măsurătoare SERS sensibilă este, din această cauză, proiectarea unui substrat SERS robust, ieftin, reproductibil, deosebit de eficient pentru detecția unor cantități infime de diferiți poluanți .

În acest studiu am descris o metodă simplă, rapidă și ieftină de activare SERS a unor nanoparticule de aur sferice, cu diametrul de 18 nm, prin adăugarea unei soluții de acetat de zinc într-o soluție de nanoparticule de aur dispersate. S-a obținut o structură stabilă de aur în forma unor rețele la temperatura camerei în prezența ionilor de zinc. Am demonstrat că platforma obținută poate fi folosită ca substrat NIR-SERS pentru monitorizarea unor cantități infime de coloranți organici în soluții apoase, în cazul nostru fucsină bazică și albastru de metilen. Sensibilitatea mare, prețul scăzut, răspunsul rapid și disponibilitatea arhitecturii plasmonice obținute de a fi folosită în NIR o transformă într-un candidat promițător pentru aplicarea în detecția SERS a moleculelor organice [29].

4. 2. Partea experimentală

a) Substanțe chimice Acidul tetracloroauric ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.99%), citratul de sodiu ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) și acetatul de zinc ($((\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Zn})$), albastrul de metilen ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$) și p-aminotiofenolul (p-ATP) au fost achiziționate de la firma Sigma - Aldrich. Fucsina bazică ($\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$) a fost procurată de la firma Merk.

b) Prepararea substratelor SERS sub formă de rețea de nanofire de aur . Coloidul de aur a fost preparat folosind metoda Turkevitch- Frens [30]. Pentru prepararea nanostructurilor de aur, un volum de 500 μL de soluție coloidală de nanoparticule sferice de aur a fost incubat timp de 10 minute la temperatura camerei cu 500 μL de soluție apoasă de acetat de zinc de concentrație $15 \times 10^{-3} \text{ M}$.

c) Metode de investigare Spectrele LSPR au fost măsurate folosind o cuvă din cuarț cu grosimea de 2mm și un spectrofotometru cu rezoluția spectrală de 1 nm. Imaginile TEM au fost înregistrate folosind un microscop electronic de transmisie (TEM), model JEOL JEM 1010. Pentru măsurătorile TEM probele au fost preparate prin depunerea unei picături de dispersie coloidală pe grile de cupru învelite în carbon, urmată de uscare la temperatura camerei. Structura cristalină a fost caracterizată folosind un difractometru Shimadzu XRD 6000 cu radiație $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$). Compoziția elementară a fost testată folosind un microscop electronic de scanare JEOL JSM 5600LV (SEM) echipat cu un detector de raze X cu energie dispersivă (EDX) cu cuantificare elementară standard în pachetul software INCA 200 (Oxford Instruments). Măsurătorile NIR-SERS au fost înregistrate folosind un spectrometru Raman portabil (Sisteme Raman R3000 CN de la Ocean Optics), echipat cu un laser cu diodă având lungimea de undă de 785 nm, cuplat cu o sondă cu fibră optică având diametrul interior egal cu 100 μm . Puterea laserului a fost setată la 100 mW iar timpul de integrare la 30 s cu o singură încărcare pentru fiecare măsurătoare.

4. 3. Rezultate privind detecția albastrului de metilen și a fucsinei bazice prin SERS utilizând ca substrat plasmonic rețele de nanofire de aur

Caracterizarea optică și morfologică a nanostructurilor de aur în formă de rețele.

Formarea nanostructurilor de aur coloidale în formă de rețele a fost monitorizată combinând spectroscopia de extincție UV-Vis-NIR, imaginile TEM, măsurătorile XRD, EDX și spectroscopia Raman. Soluția coloidală preparată așa cum s-a arătat anterior are culoarea roșu-închis iar spectrul de extincție prezintă o bandă plasmonică dominantă la 520 nm (Fig. 7a) care reprezintă caracteristica distinctivă a rezonanței plasmonice dipolare a nanoparticulelor de aur individuale sferice cu un diametru mediu de 18 nm (Fig. 8A, imaginea inserată) [30, 31]. Imediat după adăugarea soluției de acetat de zinc în dispersia de nanoparticule de aur, culoarea soluției coloidale se schimbă din roșu-închis în albastru. Deoarece culoarea coloidului de aur depinde foarte mult de morfologia nanoparticulelor , o astfel de evoluție a culorii trebuie corelată cu transformările morfologice ale acestora, care se modifică din soluție formată din nanoparticule individuale în nanoparticule interconectate.

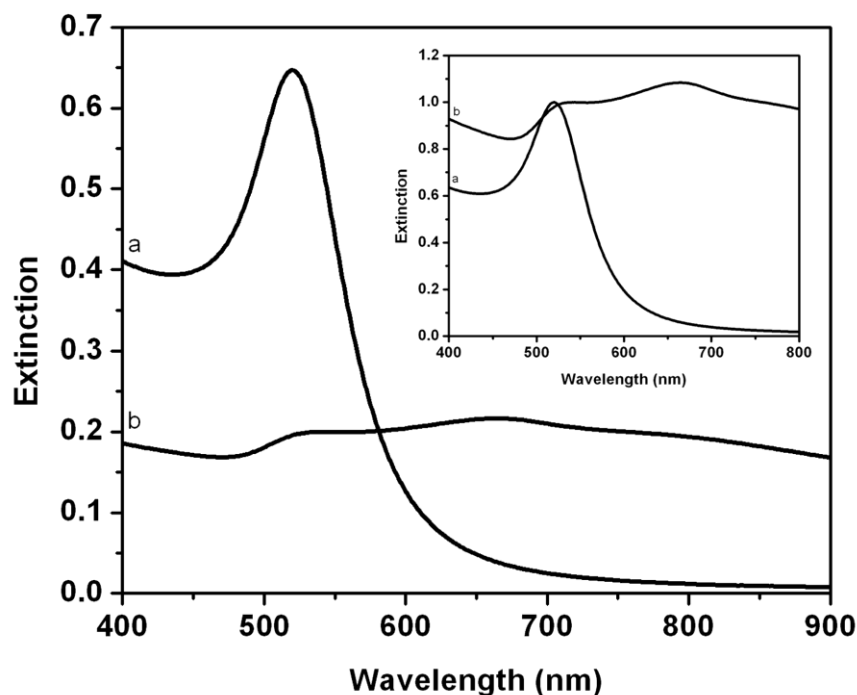


Fig. 7. Spectrul de extincție UV-vis-NIR al nanoparticulelor de aur coloidal: (a) înainte de adăugarea soluției de acetat de zinc și (b) după adăugarea soluției de acetat de zinc. Imaginea inserată prezintă spectrele de extincție corespunzătoare normalizate [29].

Spectrul de extincție reprezentativ care demonstrează modificarea morfologiei nanoparticulelor de aur este reprezentat în Figura 7b. Comparat cu spectrul original al nanoparticulelor de aur sferice dispersate, banda rezonanței plasmonice de la 520 nm a fost considerabil atenuată și, în plus, apare o nouă bandă plasmonică largă, cu maximul la 667 nm.

Așa cum au arătat imaginile TEM realizate ulterior, această a doua bandă, deplasată spre roșu, corespunde unei rezonanțe plasmonice care se produce pe nanoparticule de aur interconectate sub forma unor nanostructuri, așa cum sunt prezentate în imaginile TEM (figurile 8 A, B).

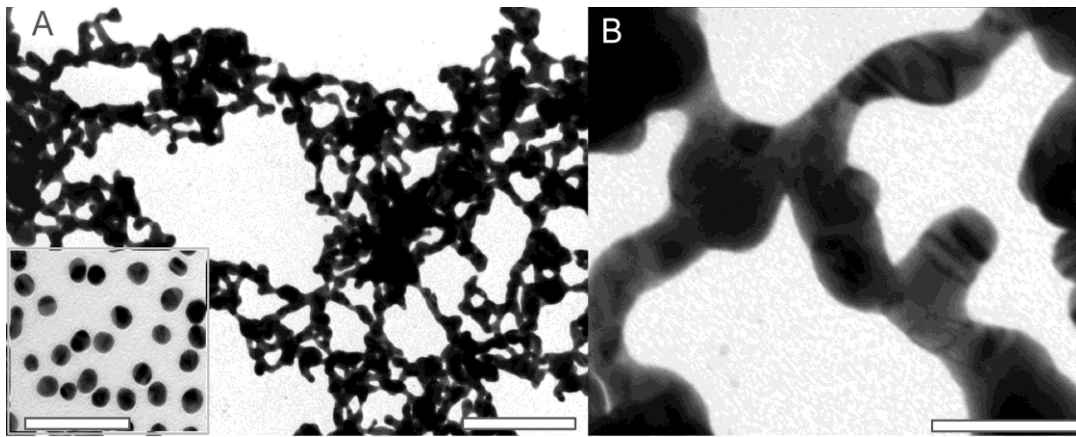


Fig. 8. (A) O imagine TEM reprezentativă a nanostructurilor de aur coloidal în formă de rețea. (B) Fotografie mărită a imaginii TEM care prezintă rețeaua de aur. Imaginea inserată este o imagine reprezentativă a nanoparticulelor de aur sferice din coloid. Scări de reprezentare: 200 nm pentru imaginea A, 50 nm pentru imaginea B și respectiv 100 nm pentru imaginea inserată [29].

Caracterizarea XRD și EDX

Structura cristalină a nanomaterialelor reprezintă un factor important în înțelegerea formării nanostructurilor anizotrope. Din această cauză, următorul pas al studiului nostru a fost caracterizarea structurii cristaline a nanostructurilor preparate, prin măsurători bazate pe difracție de raze X (XRD).

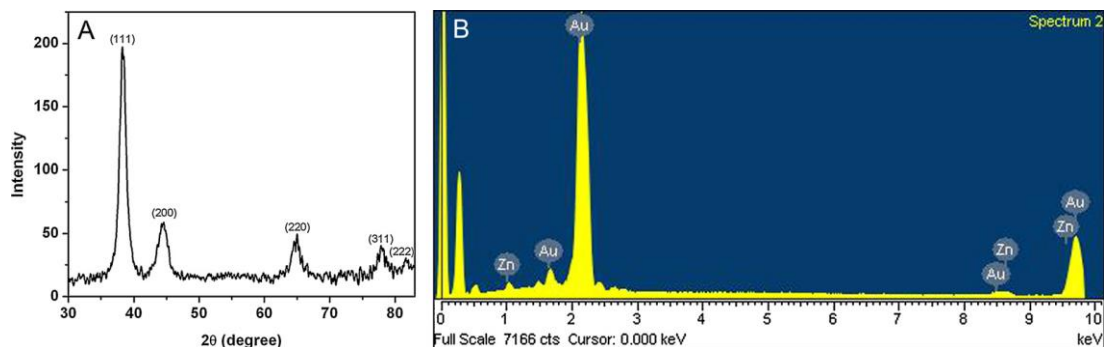


Fig. 9.(A) Spectru XRD al nanostructurilor de aur în formă de rețele obținute. (B) Analiza EDX care arată înalta puritate a aurului (procent atomic de 95.48%) cu urme infime de Zn (procent atomic de 4.52%) [29].

Spectrul XRD din fig. 9 A furnizează clar dovada structurii cristaline a rețelelor de aur astfel preparate. Analizele de raze X dispersate energetic (EDX) (Fig.9 B) prezintă peak-urile

caracteristice ale Au (2.12 keV și 9.71keV) și ale Zn (1.01 keV și 8.63 keV), confirmând prezența acestor două elemente în nanostructurile în formă de rețea. Totuși, diferența notabilă dintre intensitățile peak-urilor atribuite celor două elemente demonstrează clar că nanostructurile fabricate prin metoda descrisă sunt alcătuite din aur de mare puritate (procent atomic de 95.48%) cu urme foarte mici de zinc (procent atomic de 4.52%) [29].

Caracterizarea Raman

În afară de spectroscopia de extincție UV-vis-NIR, măsurătorile TEM și XRD, o dovadă a activării nanoparticulelor de aur pentru SERS a rezultat de asemenea din măsurătorile Raman.

Studiile anterioare demonstrează aplicabilitatea moleculelor de citrat de sodiu folosite pentru stabilizarea nanoparticulelor ca și probă internă Raman [32-34]. Ținând cont de acest lucru, prima evaluare a activității SERS a nanostructurilor de aur în formă de rețele a fost realizată folosind acest tip de moleculă. Spectrul a din Fig. 10A este spectrul SERS al nanostructurilor de aur în formă de rețele. Pentru comparație a fost reprezentat de asemenea spectrul Raman al citratului de sodiu solid (spectrul b din figura 10A). Prezența aceluiași caracteristici spectrale în ambele spectre Raman și SERS identifică clar prezența moleculelor de citrat pe suprafața rețelei de aur. Banda proeminentă de la 1018 cm^{-1} observată în spectrul SERS corespunde întinderii legăturii C-O a alcoolului terțiar [32-34]. Benzile dintre 1300 și 1500 cm^{-1} se datorează modului de întindere al carboxilatului simetric iar cele aflate între 800 și 1000 cm^{-1} se datorează modurilor de întindere C-COO și C-OH [32-34].

Prezența unui înveliș de citrat slab legat de suprafața nanostructurii de aur este extrem de important pentru aplicabilitatea lor ulterioară ca și platforme SERS deoarece moleculele de citrat pot fi ușor înlocuite de moleculele de analit. Acest lucru permite în schimb absorbția eficientă a analitului și simplifică prepararea probei. În acest scop, în etapa următoare a studiului nostru am ales para-aminotiofenolul (p-ATP) ca și analit Raman extern pentru a forma un monostrat auto-asamblat pe suprafața metalului prin legătura dintre radicalul tiol și aur.

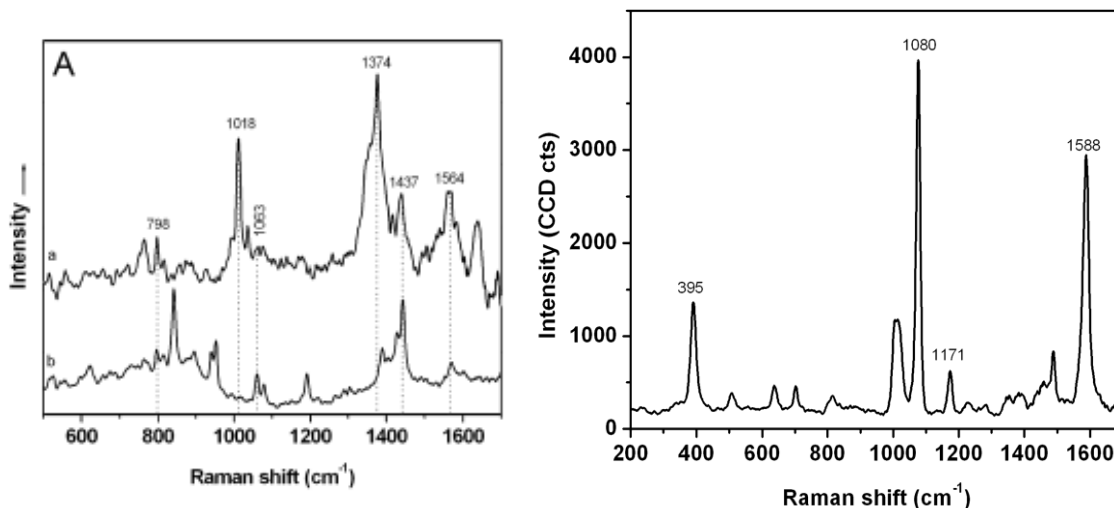


Fig. 10. (A) Spectrul NIR-SERS al moleculelor de citrat adsorbite pe nanostructuri de aur în formă de rețele (a) și spectrul Raman normal al citratului de sodiu solid (b). (B) Spectrul NIR-SERS al moleculelor de p-ATP de concentrație 10×10^{-6} M, adsorbite pe nanostructurile de aur în formă de rețele [29].

Așa cum s-a arătat în figura 10B, spectrul SERS de calitate foarte bună al p-ATP a fost înregistrat folosind o lungime de undă de excitare în NIR a laserului, ceea ce demonstrează clar faptul că moleculele de citrat folosite pentru stabilizarea nanoparticulelor nu pot împiedica adsorbția moleculelor de p-ATP. În plus, spectrul SERS al p-ATP din figura 10B nu prezintă caracteristicile spectrale ale citratului, ceea ce indică faptul că moleculele de citrat au fost înlocuite de moleculele de p-ATP. Benzile intense de la 1080 cm^{-1} și 1588 cm^{-1} , împreună cu benzile mai puțin intense de la 395 cm^{-1} și 1171 cm^{-1} sunt atribuite modurilor de vibrație a_1 ale p-ATP și anume vibrația de întindere C-S, modul de întindere C-C, vibrația de îndoire C-C-C și modul de îndoire C-H, așa cum apar atribuite în literatură [35, 36].

Aplicarea nanostructurilor de aur în formă de rețele la detecția SERS

Conform rezultatelor anterioare am prevăzut faptul că astfel de substrate SERS ar putea fi folosite în studiile unor diferite medii acvatice, în special la captarea și identificarea poluanților, a produselor farmaceutice și a altor substanțe chimice. În perspectiva unor astfel de aplicații am demonstrat în studiul nostru posibilitatea de a folosi nanostructurile de aur în formă de rețele ca și substrate NIR-SERS pentru monitorizarea unor cantități infime de poluanți, în cazul nostru fucsină bazică și albastru de metilen. În fig. 11A apar spectrele NIR-SERS ale moleculelor de albastru de metilen în soluție la concentrațiile finale de 3×10^{-6} și 5

$\times 10^{-7}$ M. Benzile caracteristice ale moleculelor de albastru de metilen au fost obținute pentru ambele concentrații. În special, benzile vibraționale de la 445, 1385, 1539 și 1615 cm^{-1} sunt atribuite întinderii scheletice C-N-C, deformării plane a inelului C-H, întinderii asimetrice C-C și împletirii inelului C-C, așa cum s-a arătat în alte studii din literatură [37, 38].

Pentru a investiga stabilitatea nanostructurilor de aur în formă de rețele obținute în prezența moleculelor de albastru de metilen, am comparat spectrele de extincție optică ale nanostructurilor de aur coloidal înainte și după incubarea cu albastru de metilen. Fig. 11B prezintă spectrele de extincție ale nanostructurilor de aur coloidale înainte (curba a) și după adăugarea soluției de albastru de metilen (curba b). Comparat cu spectrul inițial al nanostructurilor de aur în formă de rețele, s-a constatat o scădere a intensității benzii plasmonice simultan cu o deplasare spre roșu de 2nm în prezența soluției de albastru de metilen.

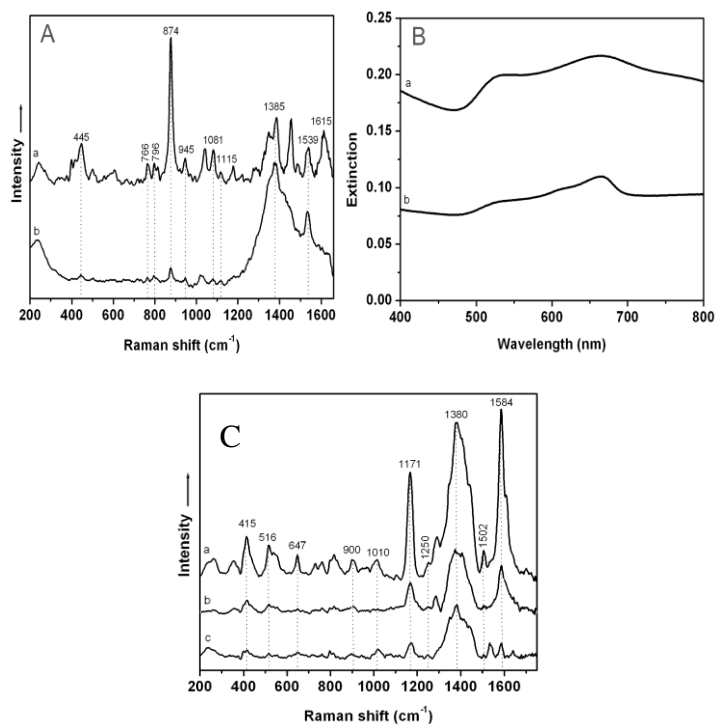


Fig. 11. (A) Spectrele NIR-SERS ale moleculelor de albastru de metilen de concentrații diferite, adsorbite pe nanostructuri de aur în formă de rețele: (a) 3×10^{-6} M, (b) 5×10^{-7} M. (B) Spectre de extincție UV-vis-NIR ale nanostructurilor de aur coloidal în formă de rețele: (a) înainte de adăugare a soluției de albastru de metilen și (b) după adăugarea soluției de albastru de metilen de concentrație $3 \cdot 10^{-6}$ M. (C) Spectrele NIR-SERS ale moleculelor de fucsină bazică de diferite concentrații, adsorbite pe nanostructurile de aur în formă de rețele: (a) 2×10^{-6} M, (c) 2×10^{-7} M. (b) Spectrul NIR-SERS al moleculelor de fucsină bazică de concentrație 2×10^{-6} M adsorbite pe nanoparticulele de aur sferice din coloid [29].

Conform analizelor noastre SERS, o explicație posibilă este aceea că moleculele de albastru de metilen sunt immobilizate pe suprafața rețelei de aur, conducând la modificarea sarcinii electrice de pe suprafața nanostructurilor, care induce la rândul său o scădere a intensității benzilor de extincție. Deplasarea benzilor plasmonice poate fi legată de modificarea indicelui de refracție a mediului care înconjoară nanostructurile, datorită adsorbției moleculelor de albastru de metilen pe suprafața rețelei de aur.

Este important să menționăm faptul că platforma noastră SERS nu este limitată doar la moleculele de albastru de metilen. Ea poate fi folosită și pentru alți poluanți care ar putea fi detectați cu succes la concentrații foarte mici. De exemplu, în figura 12C, spectrele a și c sunt spectrele NIR-SERS obținute pentru moleculele de fucsină bazică în soluție, la concentrațiile finale 2×10^{-6} M și 2×10^{-7} M. Spectrele prezintă benzile caracteristice vibraționale al fucsinei bazice. Prin urmare, benzile vibraționale de la 415 , 1171 , 1380 și 1584 cm^{-1} sunt atribuite deformației în afara planului a inelului benzen, deformării legăturii C-H, întinderii grupării N-fenil și întinderii plane și deformării inelului, conform studiilor anterioare [39].

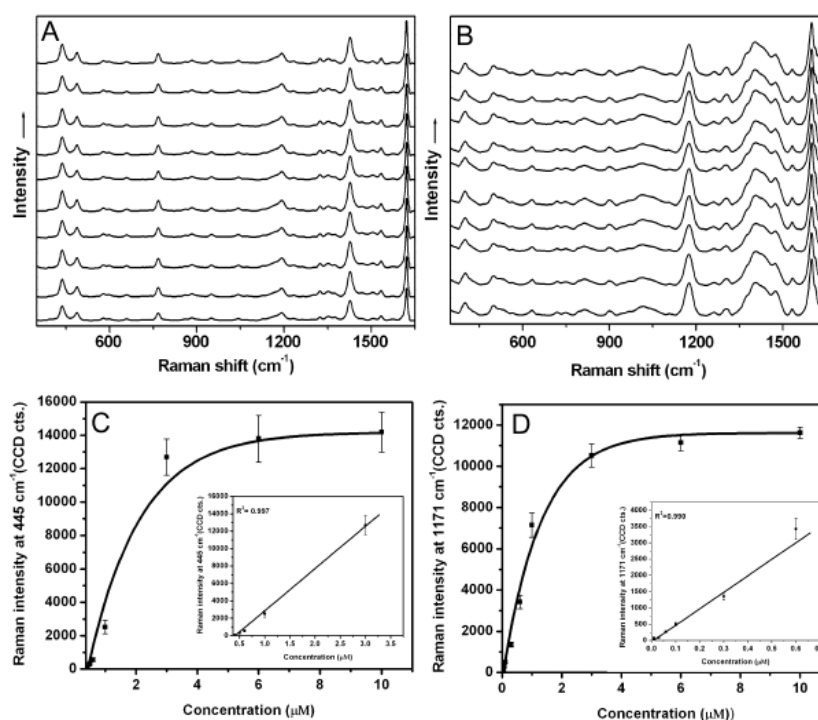


Fig. 12. Spectrele SERS ale: (A) albastrului de metilen și (B) fucsinei bazice la o concentrație de 3×10^{-6} M, colectate pentru probe diferite de substrate de aur. Grafice care arată corelația dintre intensitatea medie a benzilor SERS caracteristice selectate și concentrația moleculelor probă din soluție: (C) albastru de metilen (445 cm^{-1}) și (D) fucsină bazică (1171 cm^{-1}). Imaginile inserate prezintă relația liniară în domeniile de concentrații de la 10^{-7} la 10^{-6} și de la 10^{-8} la 10^{-6} M pentru albastru de metilen și respectiv fucsină bazică [29].

Reproductibilitatea semnalului SERS este o cerință majoră pentru orice aplicare analitică a platformei SERS. Pentru a verifica reproductibilitatea semnalului SERS, câteva probe au fost preparate urmând aceeași metodă iar spectrele SERS au fost înregistrate în condiții identice. Figurile 12 A, B demonstrează faptul că intensitatea, poziția spectrală și lărgimea benzilor SERS sunt aproape constante de la o probă la alta pentru ambele molecule. Reproductibilitatea intensității semnalului a fost cuantificată prin calcularea mediei valorilor deviației standard relative (RSD), calculate pentru câteva benzi vibraționale Raman selectate. Am găsit o valoare medie de aproximativ 11%, care poate fi considerată în domeniul valorilor tipice RSD pentru măsurători SERS [40], indicând faptul că substratele fabricate sunt competitive pentru aplicații analitice.

Pentru a evalua limita de detecție (LOD), nanostructurile de aur în formă de rețele au fost incubate cu soluții de albastru de metilen sau fucsina bazică cu concentrații din ce în ce mai mici (10^{-6} până la 10^{-8} M) și testate pentru stabilirea LOD în aceleași condiții experimentale, aceeași putere a laserului și același timp de integrare. Pentru a certifica siguranța valorilor LOD, măsurătorile s-au realizat de câte trei ori, adică pentru fiecare concentrație nominală intensitatea SERS a fost mediată pentru măsurătorile efectuate pe trei substraturi. Figurile 12 C, D indică intensitatea medie a benzilor SERS selectate ca funcție de concentrațiile de albastru de metilen și respectiv de fucsina bazică. Barele de erori din Fig. 12 C, D reprezintă RSD calculate pentru variațiile intensității semnalului.

Figurile inserate din Fig. 12 C, D indică o relație liniară în domeniul de concentrații de la 10^{-7} la 10^{-6} și de la 10^{-8} la 10^{-6} M pentru albastru de metilen și respectiv fucsina bazică, cu un coeficient de regresia liniară (R^2) de 0.99. Din curba liniară de calibrare, am găsit LOD pentru platforma noastră SERS de 4×10^{-7} M pentru albastru de metilen și 3×10^{-8} M pentru fucsina bazică. Valorile pentru LOD indică faptul că nanostructurile de aur în formă de rețea obținute reprezintă platforme SERS promițătoare pentru analize cantitative ale poluanților organici [29].

Capitolul 5

Simularea rezonanțelor plasmonice localizate în lanțuri de nanoparticule de aur

5. 1. Introducere

Studiile experimentale prezentate în capitolele anterioare s-au bazat pe folosirea nanoparticulelor și a nanostructurilor de aur și pe interacțiunea dintre acestea și lumină. De exemplu, studiile anterioare au demonstrat potențialul câtorva mici agregate formate din câteva nanoparticule de a fi folosite ca substrate SERS eficiente, datorită câmpului electric intens care apare în golurile dintre particule, numite “hot-spoturi” [41- 46]. Există însă o înțelegere insuficientă în ceea ce privește numărul optim de NPs cuplate și de goluri dintre particule care să asigure o activitate SERS maximă. În primul rând, este important să se înțeleagă dacă ansamblurile dimerice sau trimerice pot fi substanțial mai eficiente ca și substrate SERS decât lanțurile liniare care conțin câteva NPs (mai mult de 4). Un răspuns la o astfel de întrebare este relevant din punct de vedere experimental, în special din cauza faptului că lanțurile mai lungi sunt mai greu de fabricat, de stabilizat sau de direcționat în aplicații de biodetecție. În al doilea rând, o poziție spectrală previzibilă a benzii LSPR corespunzătoare unui aranjament de nanoparticule ar fi de ajutor pentru selectarea liniei laser potrivite pentru excitare, pentru a optimiza amplificarea electromagnetică în SERS. Din această cauză, sunt de dorit o înțelegere mai bună și o optimizare rațională a proprietăților plasmonice colective a lanțurilor liniare în funcție de numărul și distanța dintre nanoparticule.

În acest capitol voi prezenta o analiză teoretică despre proprietățile plasmonice ale câmpului apropiat și a celui îndepărtat al nanoparticulelor de aur ansamblate în formă liniară. Studiul se bazează pe simulări FDTD electromagnetice prin rezolvarea numerică a ecuațiilor lui Maxwell prin iterare numerică în timp [47].

5.2 Secțiunea teoretică și experimentală

Metoda FDTD

Pentru a descoperi proprietățile optice ale câmpului apropiat sau îndepărtat ale nanoparticulelor metalice trebuie rezolvat un set de patru ecuații diferențiale parțiale, cunoscute ca și ecuațiile lui Maxwell, ce descriu componentele magnetică și electrică ale undei electromagnetice care interacționează cu sarcinile cvasi-libere existente în NPs metalice. FDTD este una dintre cele mai populare metode numerice de rezolvare a ecuațiilor lui Maxwell pentru un aranjament complex al nanoparticulelor care nu poate fi abordat analitic. În studiul pe care l-am realizat am utilizat un program comercial de la Lumerical [48]

pentru a investiga proprietățile rezonanței plasmonice al lanțurilor liniare de NPs de aur. Abordarea metodei FDTD presupune o divizare a spațiul fizic în celule cubice mici, celulele Yee (Fig. 13a). Pornind cu câteva valori presupuse, sunt calculate cu ajutorul ecuațiilor lui Maxwell câmpurile electrice pe muchiile unui cub iar câmpurile magnetice prin fețe. După ce s-au găsit valorile în aproximația de ordinul întâi, acestea s-au introdus în ecuațiile lui Maxwell pentru a obține aproximația de ordinul al doilea iar procesul a fost continuat până când s-au obținut rezultate convergente.

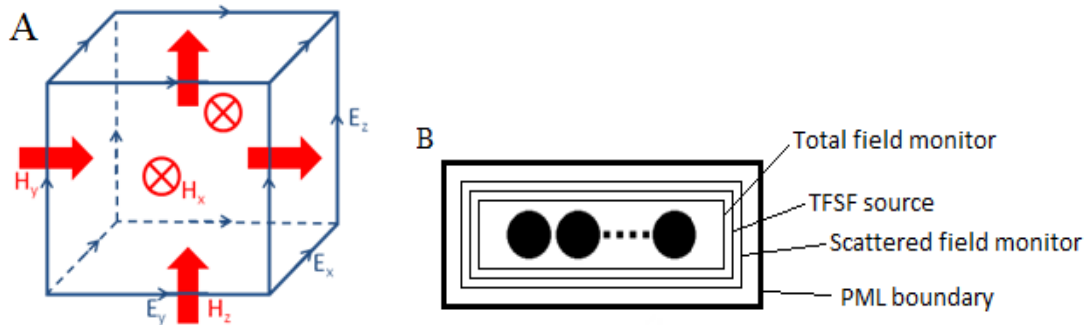


Fig. 13. (A) Reprezentarea celulei Yee; (B) Reprezentarea condițiilor de limită, a sursei și a monitoarelor folosite în simulările realizate [47].

În toate simulările noastre am folosit o celulă de 0.5nm deoarece am aflat că aceasta e suficient de mică pentru a satisface criteriile de convergență, răspunsul câmpului îndepărtat fiind identic cu simulările având celula de 0.2 nm sau chiar de 0.1 nm. Pentru a modela permitivitatea complexă a aurului, am folosit datele experimentale ale lui Johnson și Christy [49]. Sursa a fost un Total Field Scatter Field (TFSF), care folosește unde plane, potrivită pentru probleme care privesc împrăștierea pe particule mici. Am folosit monitoare de putere aranjate astfel încât s-au format mici cutii, una în interiorul sursei TFSF pentru calcularea coeficienților de absorbție iar cealaltă care conține sursa pentru coeficientul de împrăștiere (Fig. 13 B).

Pentru a testa atât răspunsul plasmonic transversal cât și cel longitudinal al lanțului de NPs, unda plană incidentă a fost considerată fie polarizată paralel cu axa pe care sunt situate particulele, fie perpendiculară pe aceasta (Fig. 14).

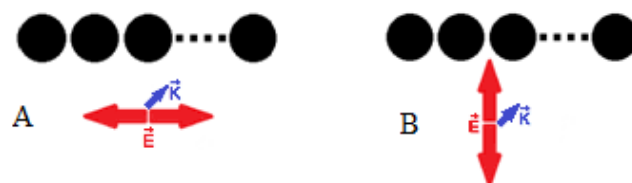


Fig. 14. Cele două polarizări ale unei incidente: (A) câmp electric paralel cu axa pe care sunt situate particulele și (B) câmp electric perpendicular pe axa particulelor [47].

Simulările numerice au fost realizate pe lanțuri având numere diferite de sfere pentru fiecare polarizare prezentată anterior iar rezultatele au fost combinate astfel încât să descrie spectrul LSPR “nepolarizat”.

5.3 Partea experimentală: sinteza și caracterizarea nanoparticulelor de aur

În acest studiu s-au sintetizat nanoparticule de aur sferice folosind metoda Turkevitch-Frens [50], bazată pe reducerea HAuCl_4 existente în apă cu citrat de sodiu. Pentru a induce asamblarea nanoparticulelor de aur, 1mL de soluție coloidală apoasă a fost amestecată cu 500 μL de etanol. S-a adăugat de asemenea polimer pluronic F127, 0.2mM, la diferite perioade de timp (0, 15, 30, 50s) soluției coloidale astfel preparate, pentru a stabiliza agregatele formate în soluție.

Spectrele de extincție ale soluțiilor coloidale aflate în diferite stadii de agregare au fost înregistrate folosind un spectrometru Jasco V-670 UV-Vis-NIR cu o lărgime a fantei de 2 nm și o rezoluție spectrală de 1 nm. Ansamblurile de NPs au fost examinate folosind un microscop electronic de tip JEOL 100 U, care funcționează cu o tensiune de accelerare de 100 kV.

5.4 Comparație cu spectrele experimentale și discuția rezultatelor

Fig. 15 A prezintă o secvență a unor spectre LSPR simulate, corespunzătoare unui număr crescător de nanoparticule în lanț, cu o distanță constantă între particule, de 0.5 nm. În timp ce se pot observa deplasări spre roșu importante ale benzii LSPR atribuite cuplajului longitudinal, apar doar deplasări minore spre roșu ale benzilor LSPR atribuite polarizării transversale, comparativ cu spectrul NPs individuale.

Un alt aspect interesant este acela că poziția spectrală a benzii LSPR atribuite NPs cuplate longitudinal poate fi descrisă de o funcție sigmoidală $y(x)$:

$$y = A_2 + (A_1 - A_2)/(1 + (x/x_0)^p)$$

unde y și x reprezintă poziția spectrală și respectiv numărul NPs în lanț.

În ecuația anterioară, A_1 , A_2 , x_0 și p sunt parametrii de ajustare. Valoarea $A_2 = 739$ nm este obținută dintr-o simulare considerând un lanț infinit, în timp ce alți parametrii pot fi obținuți prin fitare, considerând $y = 616$ nm pentru $x = 2$ ($A_1 = 525$ nm, $x_0 = 2.601$ și $p = 1.04$ iar coeficientul de corelare $R = 0.982$) [47]. Pe baza acestei ecuații este posibil să se prezică

lungimea de undă la care un lanț compus dintr-un anumit număr de sfere prezintă maximul LSPR.

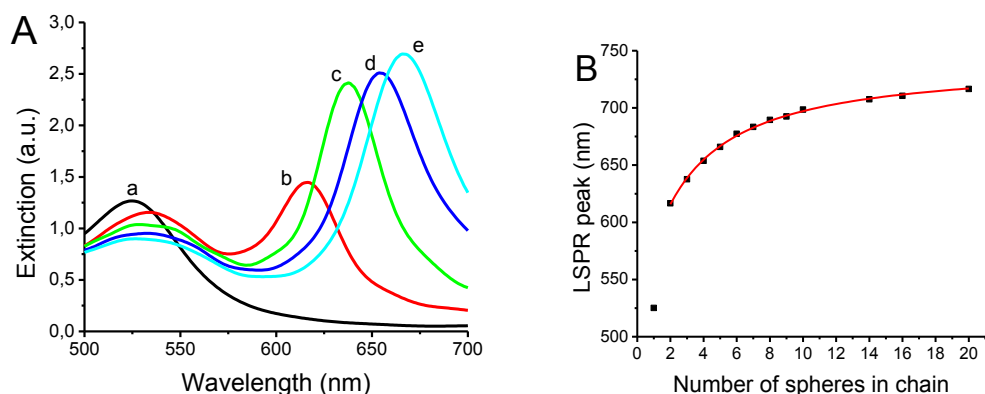


Fig. 15. (A) Spectre LSPR simulate ale NPs de aur cu diametrul de 20 nm având distanța dintre particule de 0.5 nm, înconjurate de apă ($n = 1.33$) și compuse din 1 (a-negru), 2 (b-roșu), 3 (c-verde), 4 (d-albastru) și 5 (e-cyan) Nps. (B) Poziția spectrală a LSPR ca funcție de numărul de particule din lanț [47].

Analiza imaginilor TEM înregistrate după stabilizarea soluției coloidale este metoda obișnuită de a obține o histogramă a distribuției monomerilor, dimerilor, trimerilor, etc. existenți în soluția coloidală (Fig. 16 C). Totuși, metodele alternative de furnizare a unor informații similare despre dimensiunea lanțurilor și despre distribuția lor într-o soluție coloidală obținute din spectrele lor LSPR sunt foarte utile.

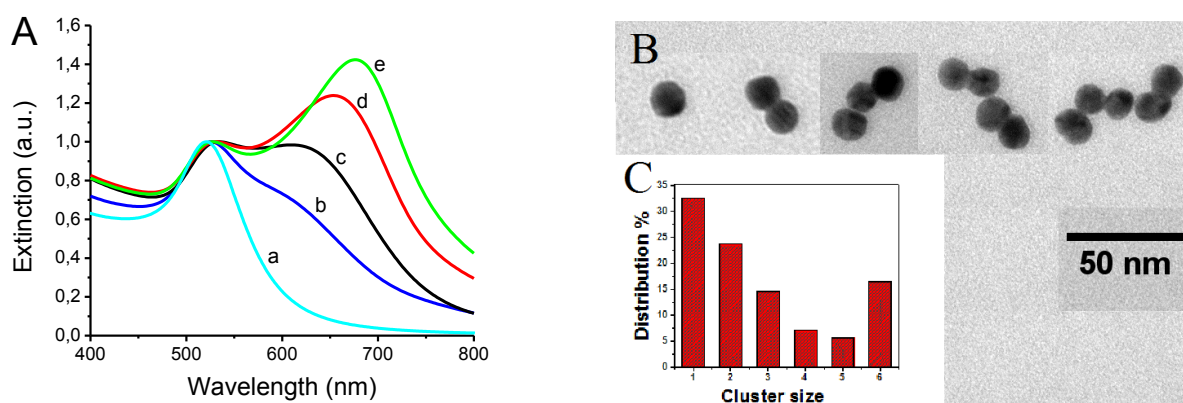


Fig. 16. (A) Spectre de extincție normalizate înregistrate pentru soluții coloidale cu diferite grade de agregare. Măsurătorile au fost realizate la diferite intervale de timp după adăugarea unei soluții polimerice (0s - albastru, 15s - negru, 30s - roșu și 50s - verde). Pentru comparație s-a introdus și spectrul soluției non-agregate, apărut în culoarea cyan. (B) Imagini TEM reprezentative ale lanțurilor formate în soluție. (C) Histogramă a distribuției lungimilor lanțurilor în soluție, imediat după adăugarea de pluronic [47].

Rezultatele obținute demonstrează faptul că spectrul LSPR compozit obținut experimental, înregistrat pentru o soluție coloidală având un anumit grad de agregare poate fi analizat cu o metodă de tip „încercare și eroare”, bazată pe combinația liniară dintre spectrele teoretice calculate anterior pentru lanțuri de diferite lungimi. Într-adevăr, analiza spectrului experimental (Fig. 16 A, spectrul b) furnizează procentele monomerilor, dimerilor, trimerilor etc. (datele din tabelul 1), care coincid cu cele din histograma furnizată de imaginile TEM.

NPs/ chain		Sample /method							
		1	2	3	4	5	6	7	> 7
b	TEM	32.5	23.6	14.6	7	5.6	-	-	16.5
	Fit	28.2	25	9.1	4.5	3.4	0.9	0.8	28
c	Fit	2.4	39.8	12.1	12.3	6	0.6	0.6	26
d	Fit	0.6	22.6	14.2	14.9	16.2	3.4	2.6	25
e	Fit	0.4	17.5	11	11.7	12.5	7	18.6	21.2

Tabelul 1 Procentajul lanțurilor de lungimi diferite care se găsesc în soluțiile coloidale așa cum se obțin din TEM (proba b) sau din metoda de tipul „încercare și eroare” (probele b,c,d,e) [47].

Din această cauză putem folosi rezultatele furnizate de metoda „încercare și eroare” ca un prim indicator pentru compoziția probelor agregate c, d și e (spectrele corespunzătoare sunt prezentate în fig. 16A) pentru care nu sunt prezentate imagini TEM.

Fig. 17A prezintă spectrele experimentale împreună cu spectrele reconstruite prin combinația liniară a spectrelor simulate anterior, pentru lanțuri de diferite lungimi (vezi Fig. 15A). Așa cum se poate observa, spectrele reconstruite caracterizează mult mai bine rezoluția spectrală a benzilor transversală și longitudinală comparativ cu spectrele experimentale, care prezintă benzi mult mai largi.

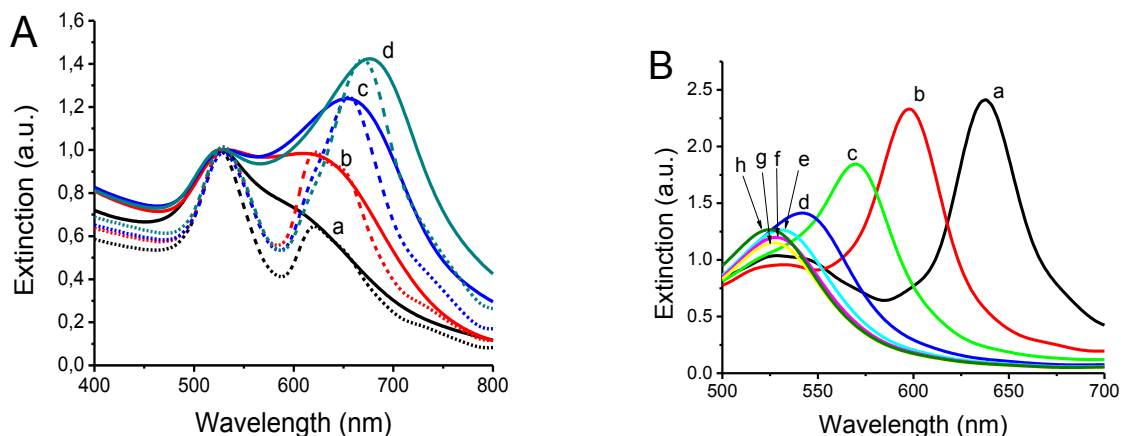


Fig. 17. (A) Spectre experimentale (linia continuă) împreună cu spectre teoretice reconstruite printr-o combinație liniară a spectrelor simulate anterior pentru lanțuri de diferite lungimi. (B) Spectre LSPR simulate ale lanțurilor compuse din trei nanoparticule de aur cu diametrul de 20 nm, pentru diferite distanțe între particule: 0.5 nm (a – negru), 1 nm (b – roșu), 2 nm (c – verde), 5 nm (d-albastru), 10 nm (e – cyan), 15 nm (f – magenta), 20 nm (g – galben) și, ca spectru de referință, sfere izolate singulare (h – oliv) [47].

Așa cum se poate vedea în fig. 17 B, banda LSPR se deplasează spre albastru și își micșorează treptat intensitatea pe măsură ce distanța dintre particule crește de la 0.5 nm la 20 nm [47]. În plus, se poate observa faptul că pentru distanțe mai mari de 15 nm, profilul spectrului de extincție este aproape identic cu acela al NPs izolate. Limita de 0.5 nm între NPs este cea mai mică posibilă pe care o putem simula datorită restricțiilor computaționale. Totuși, în cazul unei distanțe de separare mai mici, contribuția unui efect de tunelare cuantic crește iar teoria electrodinamică clasică nu mai furnizează o aproximare exactă [51, 52].

În simulările anterioare lanțurile au fost considerate perfect aliniată. Totuși, așa cum se poate observa în imaginea TEM, ar putea exista niște deviații de la structura în formă de lanț liniar. Din această cauză s-au realizat o serie de simulări pentru a releva răspunsul optic al unor lanțuri care nu sunt aliniată perfect și pentru a estima contribuția lor la spectrele de ansamblu înregistrate pentru soluția coloidală

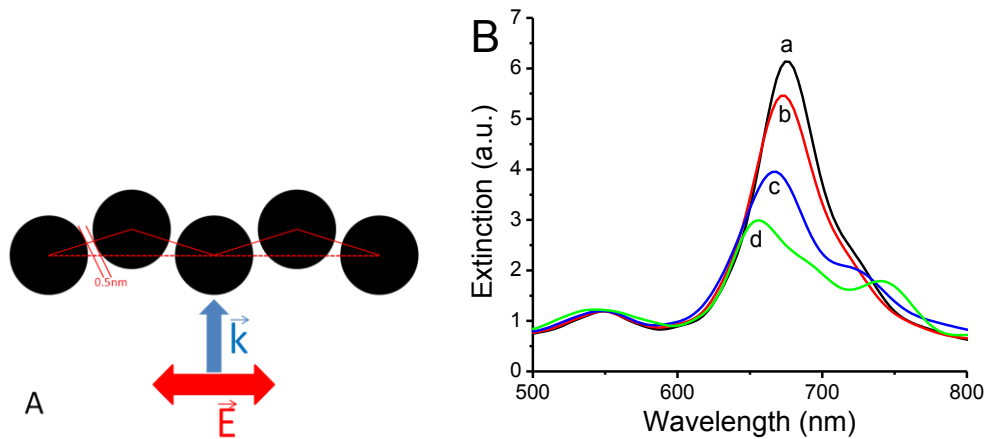


Fig. 18. (A) Reprezentare schematică de sus a geometriei lanțurilor, cu diferite unghiuri între NPs adiacente. (B) Spectre de extincție simulate, obținute cu lanțuri de 5 sfere având diferite unghiuri (0° - a, 10° - b, 20° - c și 30° - d) între NPs în apă ($n = 1.33$), cu o distanță între particule egală cu 0.5 nm [52].

Pentru simulare am considerat o variație graduală a unghiului de deviație în intervalul $0-30^\circ$, menținând distanța dintre particule fixată la 0.5 nm. Spectrele calculate pentru unghiuri de deviație de 0° , 10° , 20° și 30° sunt reprezentate în fig. 18 B. Odată cu creșterea unghiului, rezonanța plasmonică de suprafață longitudinală principală descrește în intensitate și se deplasează spre albastru, relevând o a doua rezonanță multipolară localizată în domeniul infraroșu. Se poate concepe că astfel de efecte pot explica cel puțin parțial caracteristica largă a spectrelor experimentale când se compară cu spectrele reconstruite generate doar de structura în formă de lanț liniar.

5.5 Calculul teoretic al poziției, formei și a câmpului electromagnetic al rezonanțelor plasmonice generate de lanțuri de nanoparticule

În afară de proprietățile optice de câmp îndepărtat ale lanțurilor de NPs de aur, am fost interesați și de analiza intensității câmpului electric (E^2) la suprafața NPs într-un plan perpendicular pe direcția de propagare a undelor, direcție care conține centrele NPs. În fiecare dintre simulările următoare am considerat lumina polarizată paralel cu axa pe care sunt situate particulele. Hărțile reprezintă distribuția valorilor logaritmice ale intensității câmpului electric, normalizate la câmpul incident E_0^2 , considerat egal cu unitatea ($\log(E^2/E_0^2)$).

Așa cum se poate vedea în figura 19, cea mai mare intensitate a câmpului este întotdeauna localizată în mijlocul lanțului, fie în golul central în cazul lanțurilor compuse

dintr-un număr par de sfere, fie în interstițiul dintre sfera centrală și cele două vecine ale sale pentru lanțuri compuse dintr-un număr impar de sfere.

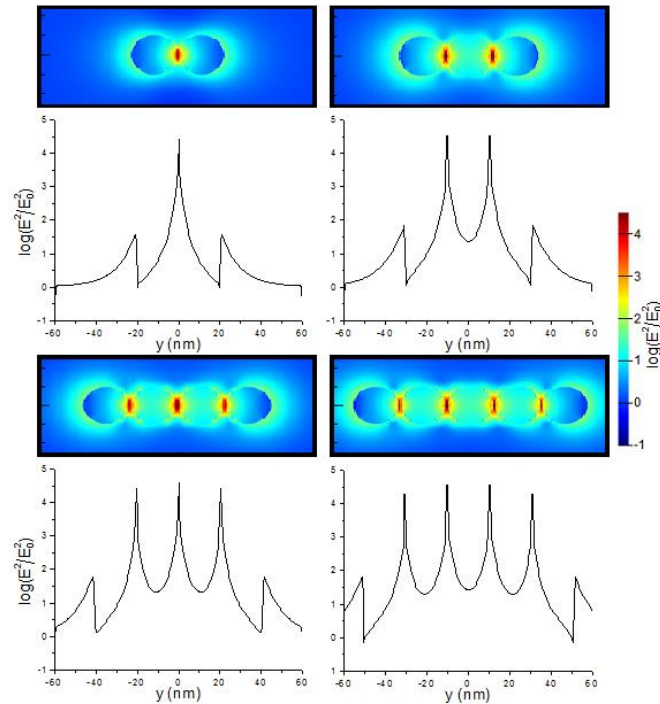


Fig. 19. Hărți ale amplificării câmpului electric ($\log(E^2/E_0^2)$) în planul XOY pentru lanțuri compuse din diferite numere de NPs. O reprezentare a secțiunii transversale a amplificării câmpului este dată pentru fiecare hartă [47].

Fig. 20 A prezintă un grafic al factorului de amplificare maxim ($\log(E^2/E_0^2)$) pentru intensitatea câmpului electric, ca funcție a numărului diferit de sfere. Putem observa că amplificarea maximă este atinsă pentru un lanț compus din patru nanoparticule. Acest lucru poate fi explicat luând în considerație faptul că minimum coeficientului de amortizare pentru aer coincide cu lungimea de undă LSPR pentru lanțul de patru nanosfere (655 nm), așa cum se poate observa în fig. 20 B [47]. Pentru comparație am considerat lanțurile într-un mediu înconjurător cu indice de refracție $n=1$ (aer). Spre deosebire de lanțurile dispersate în apă, în cazul aerului, amplificarea câmpului crește până la o valoare de saturație. Pentru un număr infinit de sfere, nivelul de saturație în apă este cel mai mic dintre lungimile lanțurilor simulate, în timp ce pentru aer este cel mai mare. Această observație poate fi atribuită faptului că peak-ul de extincție pentru lanțul infinit de sfere în aer este la 620 nm, în timp ce funcția de amortizare încă descrește la această lungime de undă.

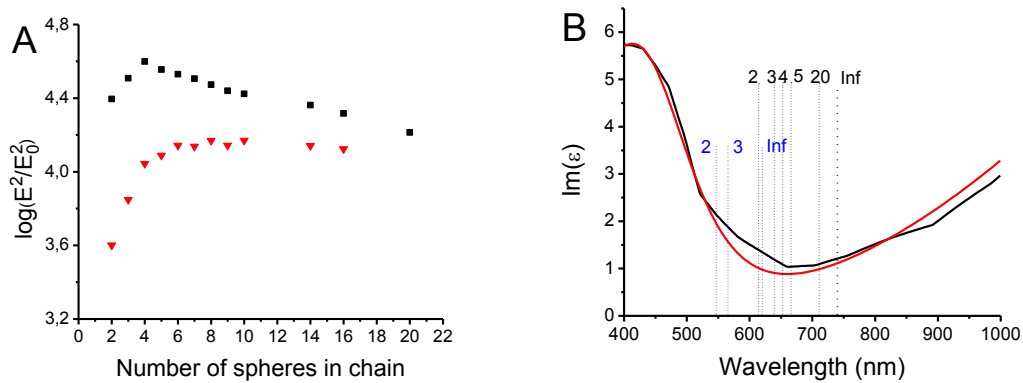


Fig. 20. (A) Grafic al maximului intensității logaritmice ca funcție a numărului de sfere din lanț. Sferele au diametrul de 20 nm și sunt separate prin distanțe de 0.5 nm. Pătratele negre corespund apei ($n=1.33$) iar triunghiurile roșii corespund aerului ($n=1$) ca medii înconjurătoare. (B) Partea imaginară a permitivității electrice a aurului (linia neagră- Johnson și Christy) respectiv fitarea acestora prin programul FDTD (linia roșie). Sunt reprezentate de asemenea pozițiile LSPR pentru lanțuri cu diferite numere de NPs în apă (liniile punctuate vertical negre) și în aer (liniile verticale punctate albastre) [47].

Figura 21 reprezintă câteva exemple de distribuții logaritmice ale intensității câmpului electric în cazul trimerelor cu diferite distanțe separatoare între NPs. Observăm că pentru $d=0.5$ nm, se obține o valoare a lui $E^2/E_0^2 \approx 104.6$, care furnizează o amplificare electromagnetică de aproximativ 109 ca și substrat SERS, ceea ce reprezintă un rezultat promițător pentru aplicații [47].

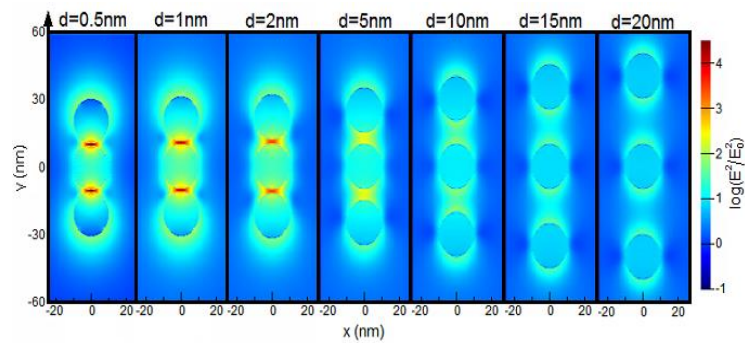


Fig. 21. Hărți ale distribuției logaritmice ale intensității câmpului electric ce înconjoară lanțurile de 3 nanosfere de aur, cu diametrul de 20 nm într-un mediu cu $n=1.33$, pentru distanțe diferite între particule: 0.5, 1, 2, 5, 10, 15, 20 nm. Toate diagramele au fost calculate la lungimea de undă LSPR [47].

Capitolul 6

Concluzii finale și perspective

Concluzii finale

Studiile experimentale și teoretice efectuate în cadrul acestei teze de doctorat m-au condus la formularea următoarelor concluzii finale:

1. Am identificat și caracterizat un senzor de fluorescență hibrid „nanoparticulă-moleculă” format din nanoparticule de aur acoperite cu molecule de RhB care poate funcționa ca transductor spectroscopic al prezenței ionilor de zinc în soluție. *La modul concret, am validat un mecanism de transducție bazat pe comutarea emisiei de fluorescență a RhB din starea „stins” (atunci când molecula este adsorbită pe nanoparticule și în soluție nu se află ioni de zinc) în starea „reaprin” (atunci când în soluție se introduc ioni care deplasează molecula de RhB de la suprafața nanoparticulei).*

2. Am calibrat senzorul de fluorescență hibrid „nanoparticulă - moleculă” găsiind o dependență liniară între intensitatea fluorescenței și concentrația ionilor de Zn^{2+} pentru un domeniu larg de concentrații.

3. Metoda SERS, deși foarte cunoscută în literatură pentru capacitatea ei de a pune în evidență prin spectre vibraționale Raman cantități extrem de reduse de molecule organice, ridică încă probleme legate de fiabilitatea substratelor plasmonice. Astfel, producerea de substrate plasmonice care să fie active în domeniul infraroșu apropiat (NIR), acolo unde background-ul de fluorescență al majorității contaminanților organici este redus și care să fie stabile în timp și să asigure măsuratori reproductibile este încă nerezolvată. *La modul concret, în cadrul celui de-al doilea studiu, noi am reușit să producem și să testăm un substrat plasmonic nou, care s-a dovedit a fi foarte activ SERS la lungimea de undă a laserului din domeniul NIR la 785 nm. Acest substrat constă în rețele tridimensionale de nanofire de aur pe care le-am construit pornind de la ingredientele de bază utilizate în studiul anterior prin controlul asamblării și fuzionării nanoparticulelor de aur în prezența unei concentrații specifice de ioni de zinc în soluție.*

4. Substratul astfel fabricat a fost validat ca substrat SERS eficient pe trei specii moleculare (para-aminotiofenol, fucsina bazică, albastru de metilen), stabilindu-se limita de detecție în domeniul 3×10^{-8} M.

5. În cadrul celui de-al treilea studiu am implementat metoda de simulare FDTD care ne-a permis să analizăm teoretic interacțiunea luminii cu rețele de nanoparticule de aur asamblate liniar și neliniar. *La modul concret, am obținut spectrele de rezonanță plasmonică și valorile câmpului electromagnetic apropiat la suprafața nanoparticulelor corespunzătoare unui lanț*

format dintr-un număr crescător de nanoparticule și le-am comparat cu spectrul de extincție experimental.

6. Am stabilit o formulă empirică care permite calcularea directă a poziției benzii LSPR în funcție de numărul particulelor din lanț.

7. Cu directă relevanță pentru SERS, am descoperit faptul că factorul maxim de amplificare locală a câmpului se obține pentru un lanț format dintr-un număr de patru nanoparticule și că odată cu creșterea distanței dintre nanoparticule amplificarea câmpului scade iar rezonanțele se deplasează spre albastru și scad în intensitate, până când se ajunge la cazul limită al rezonanței plasmonice a unei singure nanoparticule.

Perspective

1. Extinderea studiului în cazul senzorului de fluorescență hibrid „nanoparticulă-moleculă pentru detecția specifică a altor tipuri de ioni metalici;

2. Extinderea studiului în cazul rețelelor de nanofire de aur pentru implementarea detecției SERS multiplexată (detecția și identificarea simultană a mai multor poluanți organici) ;

2. Transferul rezultatelor acestor studii de laborator în produse dispozitive senzorialice pentru utilizări în situații reale.

Referințe bibliografice – selective

- [1]. M.C.Daniel, D.Astruc, Chem. Rev., 104, 2004, 293
- [2]. G. Mie, Ann. Phys., 25, 1908, 377
- [3]. A. P. Alivisatos, Science, 271, 1996, 933
- [4]. A. Henglein, J. Phys. Chem., 97, 1993, 8457
- [5]. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, J. Phys. Chem. B, 107, 2003, 668
- [6]. A. L. Gonzales, C. Noguez, J. of Comput. And Theoret. Nanoscience, vol. 4, 2007, 231
- [7] A. Mooradian, Phys. Rev. Lett., 22, 1969, 185
- [8] J. P. Wilcoxon, J. E. Martin, F. Parsapour, B. Wiedenman, D. F. Kelley, J. Chem. Phys. 108, 1998, 9137
- [9] K. A. Willets, R. P. Van Duyne, Ann. Rev. Phys. Chem., 58, 2006, 267
- [10] E. Hutter, J. H. Fendler, Adv. Mater, 16, 2004, 1685
- [11] K. Hamamoto, R. Micheletto, M. Oyama, A. A. Umar, S. Kawai, Y. Kawakami, J. Opt. A, 8, 2006, 268
- [12] J. R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999
- [13] T. W. Collette, T. L. Williams, J. Environ. Monit., 4, 2002, 27
- [14] M. F. Fleischman, P. J. Hendra, A. J. Millan, Chem. Phys. Lett., 26, 1974, 163
- [15] C. L. Haynes, A. D. Mc Farland, R. P. Van Duyne, Annal. Chem. 1, 2005, 339A
- [16] E. J. Zeman, G. C. Schatz, J. Phys. Chem., 91, 1987, 634
- [17] T. Iliescu, D. Maniu, S. C. Pînzaru, R. Grecu, S. Aștilean, Aplicații ale spectroscopiei vibraționale, Ed. Casa cărții de știință, Cluj-Napoca, 2002
- [18] – D. S. Țîra, M. Focșan, S. Ulinici, S. Aștilean, Spectroscopy Letters, Volumul 47, No. 2, (2014), 153
- [19] – M.Baia, F.Toderaș, L.Baia, J.Popp, S.Aștilean, Chem. Physics Letters, 422, 2006, 127
- [20] – E.Hutter, J.H. Fendler, Adv.Mater., 16, 2004, 1685
- [21] – G.K. Darbha, A. Ray, P.C. Ray, ACSNANO, Vol.1, No.3, 208
- [22] – M.Stobiecka, M.Hepel, Phys.Chem.Chem.Phys., 13, 2011, 1131
- [23] V. Rocher, J.M. Siaugue, V. Cabuil, A. Bee, Water Res. 42, 2008, 1290-1298.
- [24] M.C. Wu, M.P. Lin, S.W. Chen, P.H. Lee, J.H. Lic, W.F. Su, RSC Adv. 4, 2014, 10043-10050.
- [25] Z. Gan, A. Zhao, M. Zhang, W. Tao, H. Guo, Q. Gao, R. Maoa, E. Liua, Dalton Trans. 42, 2013, 8597–8605.
- [26] R.F. Aroca. Surface enhanced vibrational spectroscopy, 2006, New York: Willey.

- [27] M. Baia, S. Astilean, T. Iliescu, Raman and SERS investigations of pharmaceuticals, 2008, Berlin:Springer.
- [28] Z. Wang, L. W. Rothberg, *J. Phys. Chem. B* 109, 2005, 3387-3391.
- [29] D. S. Țîra, M. Potara, S. Aștilean, *Materials Research Bulletin*, Vol. 64, 2015, 267-273
- [30] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* 11, 1951, 55–75
- [31] K.P. Jain, I.H. El-Sayed, L. K. Seok, M.A. El-Sayed. *J. Phys. Chem. B* 110, 2006, 7238-7248.
- [32] C. H. Munro, W. E. Smith, M. Garner, J. Clarkson, P. C. White, *Langmuir* 11, 1995, 3712-3720.
- [33] L. Marsich, A. Bonifacio, S. Mandal, S. Krol, C. Beleites, V. Sergo, *Langmuir* 28, 2012, 13166–13171.
- [34] I. A. Larmour, E. A Argueta, K. Faulds, D. Graham, *J. Phys. Chem. C* 116, 2012, 2677–2682.
- [35] X. Zou, S. Dong, *J. Phys. Chem. B* 110, 2006, 21545–21550.
- [36] Z. Sun, C. Wang, J. Yang, B. Zhao, J. R. Lombardi, *J. Phys. Chem. C* 112, 2008, 6093–6098.
- [37] G.N. Xiao, S.Q. Man, *Chem. Phys. Lett.* 447, 2007, 305–309.
- [38] T. Simon, S. C. Boca, S. Astilean, *Colloids Surf. B: Biointerfaces* 97, 2012, 77– 83
- [39] H. B. Lueck, D. C. Daniel, J. L. McHale, *J. Raman Spectrosc.* 24, 1993, 363-370.
- [40] X. Zhou, F. Zhou, H. Liu, L. Yang, J. Liu, *Analyst*, 138, 2013, 5832-5838
- [41] J.A. Schuller, E.S. Barnard, W. Cai, Y.C. Jun, J.S. White, M.L. Brongersma, *Nat. Mater.* 9, 2010, 193.
- [42] T. Chung, S.Y. Lee, E.Y. Song, H. Chun, B. Lee, *Sensors* 11, 2011, 10907.
- [43] Z. Zhu, T. Zhu, Z. Liu, *Nanotechnology* 15, 2004, 357.
- [44] N.J. Halas, S. Lal, W.S. Chanq, S. Link, P. Nordlander, *Chem. Rev.* 111, 2011, 3913.
- [45] K.A. Willets, R.P. Van Duyne, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 58, 2007, 267.
- [46] J.Z. Zhang, C. Noguez, *Plasmonics* 3, 2008, 127.
- [47] C. A. Țîra, D. S. Țîra, T. Șimon, S. Aștilean, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1072, (2014), 137-143
- [48] http://docs.lumerical.com/en/fdtd/knowledge_base.html. [Online] Lumerical Solutions, Inc.
- [49] P.B. Johnson, R.W. Christy, *Phys. Rev. B* 6, 1972, 4370.
- [50] G. Frens, *Nat. Phys. Sci.* 20, 1973, 241.

[51] R. Esteban, A.G. Borisov, P. Nordlander, J. Aizpurua, Nat. Commun. 3, 2012, 825.

[52] J.G.F. Abajo, J. Phys. Chem. C 112, 2008, 17983.

LUCRĂRI PUBLICATE

I. Articole apărute în publicații ISI, care sunt în legătură cu teza:

1. **Daniela Simona Țîra**, Monica Focșan, Sorin Ulinici, Simion Aștilean, *Rhodamine B-coated Gold Nanoparticles as Effective Turn-On Fluorescent Sensors for Detection of Zn²⁺ Ions in Water*, Spectroscopy Letters, Volumul 47, No. 2, (2014), 153-159 (7pp) (IF =0.67) <http://dx.doi.org/10.1080/00387010.2013.782557>

2. **Daniela Simona Țîra**, Monica Potara, Simion Aștilean, *Fabrication of Stable Network-like Gold Nanostructures In Solution and Their Assessment as Efficient NIR-SERS Platforms for Organic Pollutants Detection*, Materials Research Bulletin, Vol. 64, (2015), 267-273 (IF=1.913) <http://authors.elsevier.com/a/1QKJa5pgl9M-p>

3. Cristian Țîra, **Daniela Simona Țîra**, Timea Șimon, Simion Aștilean, *Finite-Difference Time-Domain (FDTD) Design of Gold Nanoparticle Chains with Specific Surface Plasmon Resonance*, Journal of Molecular Structure, Volumul 1072, (2014), 137-143 (IF=1.404)

II. Articole apărute în publicații ISI, care nu sunt în legătură cu teza:

Sorin Claudiu Ulinici, **Daniela Simona Țîra**, Grigore Vlad, Dumitru Vaju, *Experimental Study and Numerical Modeling of the Water/Ozone Contact Systems In The Bubble Column*, Environmental Engineering and Management Journal, Volumul 12, (2013), No. 3, 503-508 (IF=1.004)

III. Articole apărute în publicații fără ISI

1. **Daniela Simona Țîra**, Monica Potara, Felicia Toderas, Sorin Claudiu Ulinici, Simion Aștilean, *Detection Of Zn²⁺ Ions In Water By Local Surface Plasmon Resonance (LSPR) Sensors*, **Studia Universitatis Babeș-Bolyai Physica**, LIII 1, (2008), 93-99

2. Sorin Ulinici, Suci Liviu, **Daniela Simona Țîra**, *Considerații privind proprietățile antibacterieneale suprafețelor nanostructurate de argint*, **Environment & Progress**, No.12, 2008, 487-496

3. **Daniela Simona Țîra**, Sorin Claudiu Ulinici, Simion Aștilean, *Fluorescence Sensors for Detection Of Zn²⁺ Ions In Water*, **Ecoterra**, no. 25, 2010, 185-190.

Mulțumiri

Profit de ocazie pentru a exprima recunoștința mea tuturor aceluia care au determinat apariția acestei lucrări. În primul rând Îi mulțumesc Lui Dumnezeu care face ca toate lucrurile să fie posibile. Vreau de asemenea să mulțumesc familiei mele, soțului meu, Vasile și fiului meu, Cristian Alexandru, pentru dragostea, răbdarea și încurajările pe care mi le-au oferit pe parcursul acestei perioade. Mulțumirile mele se adresează în egală măsură părinților mei pentru încrederea pe care o au în mine, pentru suportul moral, încurajările, răbdarea și ajutorul pe care mi l-au acordat în timpul acestei perfecționări profesionale.

Îi mulțumesc îndrumătorului meu, Prof. Dr. Simion Aștilean, pentru faptul că m-a inițiat în domeniul Nanotehnologiei, pentru faptul că m-a consiliat și mi-a oferit un suport moral permanent. De asemenea le mulțumesc Prof. Dr. Dana Maniu, Prof. Dr. Monica Baia și Prof. Dr. Mihai Todica pentru observațiile utile și pertinente și sprijinul pe care mi l-au oferit. Vreau să le mulțumesc și colegilor mei de la Centrul de Nanobiofonică, Dr. Monica Potara, Dr. Monica Focșan, Dr. Sanda Boca, Dr. Felicia Toderaș, de la care am avut multe lucruri de învățat în timpul activității mele din laboratorul de optică.

Referenților mei, Prof. Dr. Dana Dorohoi și Prof. Dr. Ioan Bratu le mulțumesc în mod special pentru timpul pe care l-au acordat lecturii acestei teze și pentru observațiile și sugestiile lor.

Câteva dintre rezultatele frumoase apărute în această lucrare nu ar fi putut fi obținute fără contribuțiile și ajutorul Drd. Cristian Alexandru Țîra, Dr. Lucian Barbu-Tudoran, Dr. Monica Potara, Dr. Monica Focșan, Dr. Sanda Boca, și Drd. Sorina Suărășan.

Studiul descris în capitolul 3 a fost susținut de CNCSIS-UEFISCSU, numărul proiectului fiind PNII_ID_PCCE_312/2008.

Studiul descris în capitolul 4 a fost susținut de CNCSIS-UEFISCSU, numărul proiectului fiind PNII_ID_PCCE_129/2008.

Studiul descris în capitolul 5 a fost susținut de CNCSIS-UEFISCSI, numărul proiectului fiind PNII_ID_PCCE_129/2008 și de Universitatea BabeBolyai, cu proiectul având numărul GTC_34015/2013.