



Universitatea Babeş-Bolyai

Facultatea de Fizică

Şcoala Doctorală de Fizică

Rezumatul tezei de Doctorat

Controlul Interfeţei Plasmonice Metal-Moleculă prin Adioni

Student doctorand: Andrei Stefancu

Coordonator: Prof. Nicolae Leopold

Cluj-Napoca, 2021

Cuprins

Introducere	Error! Bookmark not defined.
Capitolul I. Proprietățile optice ale metalelor și nanoparticulelor	Error! Bookmark not defined.
Modelul Drude	Error! Bookmark not defined.
Influența densității de sarcină	Error! Bookmark not defined.
Influența indicelui de refracție	Error! Bookmark not defined.
Capitolul II. Efectul ionilor adsorbiți în dizolvarea nanoparticulelor ...	Error! Bookmark not defined.
Mecanismul de dizolvare al nanoparticulelor metalice	Error! Bookmark not defined.
Dizolvarea nanoparticulelor de argint catalizată de ioni Mg^{2+}	Error! Bookmark not defined.
Capitolul III. Efectul ionilor adsorbiți în SERS	Error! Bookmark not defined.
Metode	Error! Bookmark not defined.
Rezultate și Discuții	Error! Bookmark not defined.
Concluzii	Error! Bookmark not defined.
Capitolul IV. Efectul ionilor adsorbiți de halogenură în echilibrarea nivelului Fermi	Error! Bookmark not defined.
defined.	
Reducerea MB^+	Error! Bookmark not defined.
Caracterizarea AgNPs	Error! Bookmark not defined.
Echilibrarea nivelelor energetice	Error! Bookmark not defined.
Experimental	Error! Bookmark not defined.
Chapter V. Efectul ionilor halogenură adsorbiți în modificarea proprietăților optice a moleculelor adsorbite	Error! Bookmark not defined.
Modificarea ratei de dezexcitare a Crystal Violet	Error! Bookmark not defined.
Modificarea ratei de dezexcitare a Rodamine 6g	Error! Bookmark not defined.
Concluzii	Error! Bookmark not defined.
Experimental	Error! Bookmark not defined.
Concluzii	Error! Bookmark not defined.
Referințe	Error! Bookmark not defined.

De la începutul mileniului, domeniul interdisciplinar al plasmonicii a atras interesul oamenilor de știință și inginerilor din diferite categorii sociale. Motivul principal din spatele acestui lucru este capacitatea nanostructurilor plasmonice de a concentra câmpurile optice în volume mult sub limita de difracție, deschizând o multitudine de aplicații potențiale în sisteme la scară nanometrică, de la detectoare sau senzori la dispozitive optoelectronice sau cataliză chimică.

Caracteristica unificatoare a acestei teze este ideea de modificare, in situ, a naturii chimice a interfeței metal plasmonic-moleculă prin ionii adsorbiți (adioni), cum ar fi ionii halogenuri sau ionii Mg^{2+} încărcăți pozitiv. Astfel, putem investiga în timp real dinamica de adsorbție a diferiților analiți, de exemplu, sau emisia optică a moleculelor adsorbite la diferite interfețe metal-moleculă. După cum arăt pe parcursul acestei teze, adionii de pe suprafața metalului au dus la efecte surprinzătoare, atât pentru spectroscopia îmbunătățită cu plasmoni (cum ar fi SERS sau SEF), cât și pentru cataliză plasmonică (cum ar fi transferul spontan de sarcină la moleculele adsorbite sau dizolvarea oxidativă a nanoparticulelor metalice).

Introduction. Drude model and optical absorption by metal nanoparticles

În Capitolul I, introduc aspectele teoretice de bază ale absorbției și emisiei optice de către metale, care pot fi descrise de modelul Drude. În continuare, arăt atât experimental, cât și teoretic cum rezonanța plasmonului de suprafață (SPR) a nanoparticulelor de aur (AuNPs) este influențată de indicele de refracție al mediului înconjurător sau, mai interesant, de amortizarea interfeței chimice (CID), care descrie împrăștierea a electronilor care participă la rezonanța plasmonului în stările de adsorbat de suprafață. Mai mult, în acest capitol, introduc ideea de a varia densitatea de sarcină a nanoparticulelor de metal prin adsorbția unor specii chimice nucleofile.

Constanta dielectrică a nanoparticulelor metalice descrie proprietățile dispersive ale nanoparticulelor și interacțiunea nanoparticulelor metalice cu lumina la diferite energii. Motivul fizic pentru această dependență puternică de frecvență a constantei dielectrice este o modificare a fazei curenților induși în raport cu câmpul de antrenare pentru frecvențe care se apropie de

reciproca timpului de relaxare a electronilor caracteristic metalului. Din punct de vedere matematic, constanta dielectrică este dată de:¹

$$\epsilon_{Drude} = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_b\omega} \quad (1)$$

unde ϵ_{∞} este polarizarea de fond a miezului creată de miezul ionic al nanoparticulelor, γ_b este amortizarea metalului în vrac și ω_p este frecvența în plasmă a metalului, dată de:¹

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m^*\epsilon_0}} \quad (2)$$

unde N este densitatea electronilor liberi, e este sarcina elementară, m^* este masa efectivă a purtătorilor de sarcină din nanoparticule și ϵ_0 este permisivitatea electrică a spațiului liber.

În general, constanta dielectrică este complexă, partea imaginară descriind absorbția luminii. În Figura 1 comparăm partea reală și imaginară a funcției dielectrice a unui AuNP de 10 nm obținut din modelul Drude (ecuația (1)) cu funcția dielectrică experimentală de la Johnson și Christy.

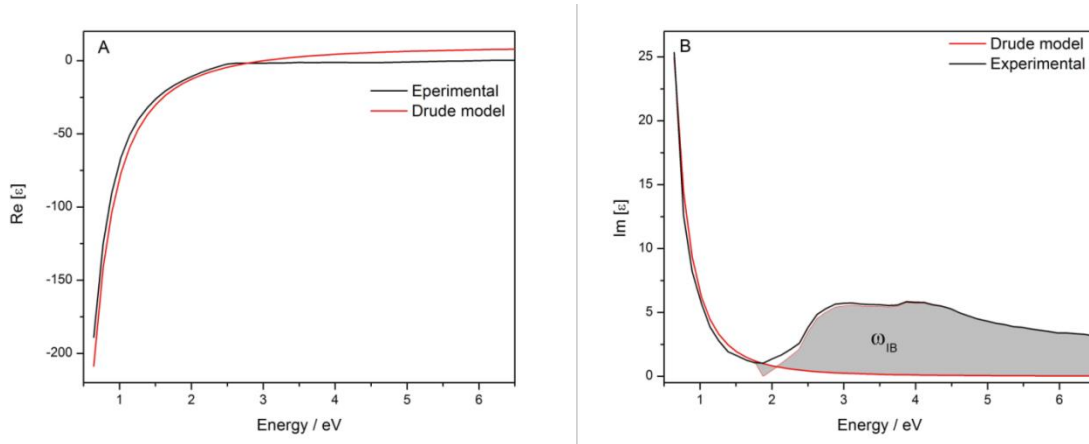


Figura 1. Comparația părților reale (A) și imaginare (B) ale constantei dielectrice a AuNP-urilor obținute experimental de Johnson și Christy² și simulat de noi, pe baza modelului Drude.

După cum se poate observa, modelul Drude dă rezultate precise pentru partea reală a constantei dielectrice. Totuși, nu ia în considerare tranzițiile interbande, care în aur au loc la energii de peste 1,7 eV și contribuie la partea imaginară a constantei dielectrice, crescând absorbția.¹

Până acum am folosit aproximarea cvasi-statică care presupune că nanoparticulă este mult mai mică decât lungimea de undă, astfel încât câmpurile electromagnetice sunt constante pe întregul

volum al nanoparticulelor metalice. Cu toate acestea, pentru o descriere precisă a răspunsului optic al nanoparticulelor metalice, trebuie luate în considerare efectele de întârziere, care apar datorită vitezei finite a luminii, astfel încât câmpurile electromagnetice sunt ușor diferite în diferite puncte din interiorul nanoparticulelor. Pentru a lua în considerare acest efect, trebuie să rezolvăm ecuațiile complete ale lui Maxwell pentru nanoparticulele metalice, ceea ce în mod evident adaugă la timpul de calcul.

Pentru simularea efectelor de întârziere, am modificat diametrul nanosferei de aur între 5 și 75 nm și am calculat energia SPR pentru fiecare diametru. În Figura 2 prezentăm variația energiei de rezonanță cu creșterea diametrului și comparăm aceste rezultate cu rezultate cvasi-stactice.

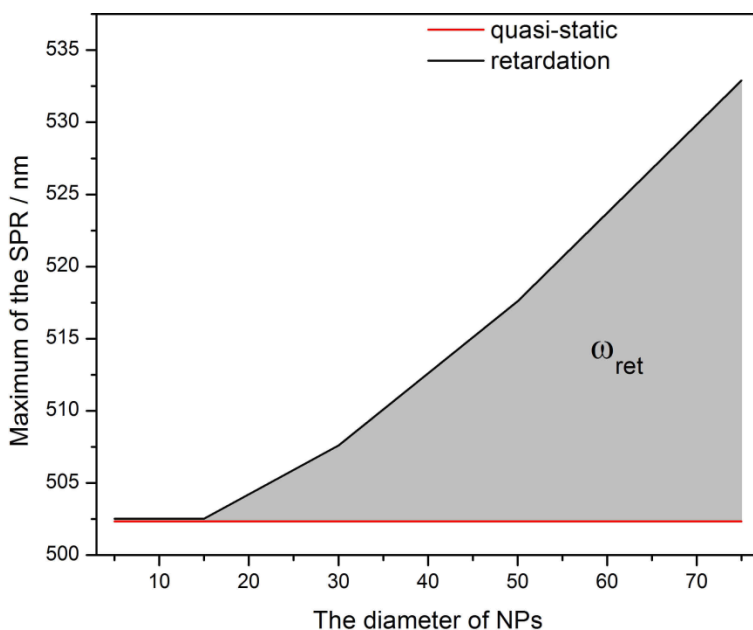


Figura 2. Efecte de retardare asupra energiei de rezonanță a AuNP care depind de diametrul nanoparticulelor și reprezintă efectul vitezei finite a luminii asupra energiei de rezonanță.

Prin urmare, pentru o descriere completă a răspunsului optic al AuNP-urilor, trebuie să modificăm din nou frecvența plasmatică a AuNP-urilor prin adăugarea unui termen suplimentar reprezentând efectele de întârziere.

Influența densității de sarcină

În mod natural, moleculele nucleofile tind să doneze un electron, astfel încât chimisorbția moleculelor nucleofile ar duce la transferul (parțial) de sarcină de la molecula adsorbită la

nanoparticule. Pentru a vedea dacă acest efect explică în totalitate deplasarea energiei de rezonanță la chimisorbția $B(OH)_3$, am calculat funcția dielectrică a AuNP-urilor folosind o densitate de sarcină modificată, ΔN , conform următoarei proceduri:

$$\varepsilon_{\Delta N} = \varepsilon_{JC} - \varepsilon_{Drude}(\omega_p) + \varepsilon_{Drude}(\omega_{p'}) \quad (3)$$

unde

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m^* \varepsilon_0}} \quad (4)$$

și

$$\omega_{p'} = \sqrt{\frac{(N+\Delta N)e^2}{m^* \varepsilon_0}} \quad (5)$$

Prin introducerea termenului suplimentar, ΔN în ecuația (5), includem variația densității de sarcină. În mod realist, densitatea de sarcină nu ar trebui să varieze mai mult de 1%, ceea ce se întâmplă dacă fiecare moleculă de $B(OH)_3$ adsorbită donează un electron AuNP. În acest caz, deplasarea energiei SPR este mai mică de 2 nm (Figura 3). Cu toate acestea, am variat ΔN de la 0,5 la 3% pentru a arăta tendința de schimbare a energiei SPR și am simulat spectrele de extincție rezultate.

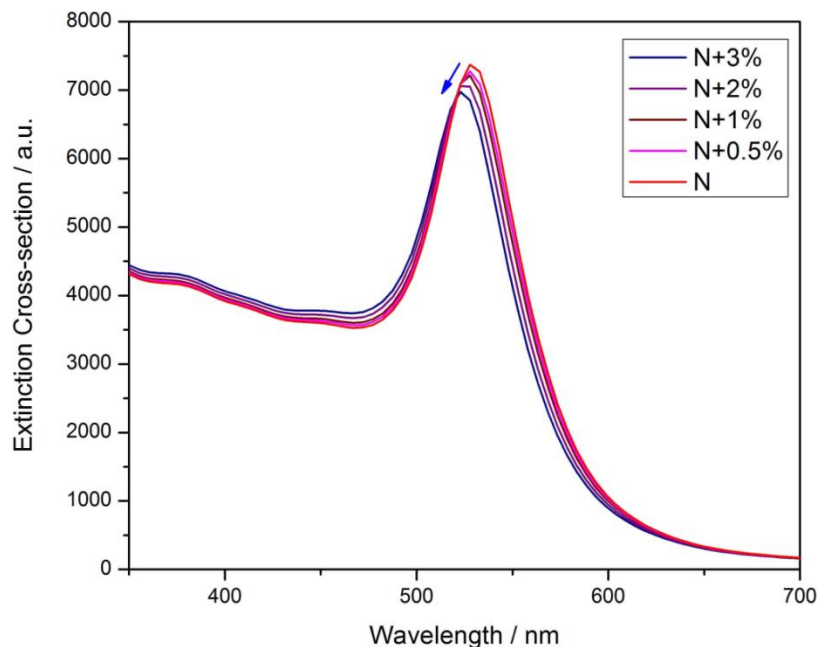
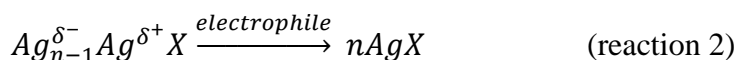
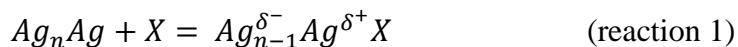


Figura 3. Energia SPR a AuNP-urilor se deplasează către energii mai mari în urma unei creșteri a densității de sarcină. Deplasarea benzii SPR a fost mai mică de 5 nm în intervalul studiat.

Deplasarea spre albastru a benzii SPR poate fi explicată pe baza modelului propus de Henglein *et al.*³ Ei au arătat că nucleofilele adsorbite schimbă nivelul Fermi al AgNP-urilor către potențiale catodice, crescând sensibilitatea nanoparticulelor pentru molecule electrofile și duce la oxidarea AgNP-urilor de către molecule electrofile. De exemplu, au raportat reducerea metil viologenului (MV^{2+}), care a avut loc numai după ce suprafața nanoparticulelor a fost modificată de specii nucleofile (CN^-). În lipsa speciilor nucleofile, nu a fost observată nicio interacțiune între MV^{2+} și AgNP.³

Chemisorbția nucleofililor pe AgNP-uri (care poate fi folosită și pentru AuNP-uri) poate fi modelată după cum urmează:



În prima etapă (reacția 1), o moleculă nucleofilă donează o pereche de electroni într-un orbital neocupat de la suprafață, atomul de suprafață dobândind o ușoară sarcină pozitivă δ^+ , iar interiorul particulei de argint o sarcină negativă corespunzătoare δ^- . Un anumit număr de atomi de suprafață sunt „pre-complexați” sau „pre-oxidați” în acest fel până când se ajunge la un echilibru în care sarcina negativă acumulată în interior împiedică donarea ulterioară de electroni.

În a doua etapă (reacția 2), oxigenul difuzat în soluția coloidală preia sarcina negativă în exces din interior și dizolvă metalul ca molecule AgX. Aceste modificări ale nivelului Fermi al coloizilor de argint sunt reflectate ca o schimbare a benzii SPR a coloidului de aur.

Influența indicelui de refracție

Pentru a analiza efectul modificării indicelui de refracție al mediului de încorporare, am modelat un sistem miez-coajă. Din literatură se știe că moleculele $B(OH)_3$ se adsorb pe suprafețele metalice și formează un strat subțire cu o grosime de aproximativ 1 nm. Deoarece indicele de refracție al acestui strat adsorbit se poate modifica comparativ cu moleculele izolate de $B(OH)_3$ libere, am variat indicele de refracție al stratului subțire între 1,33 și 1,45 (Figura 4).

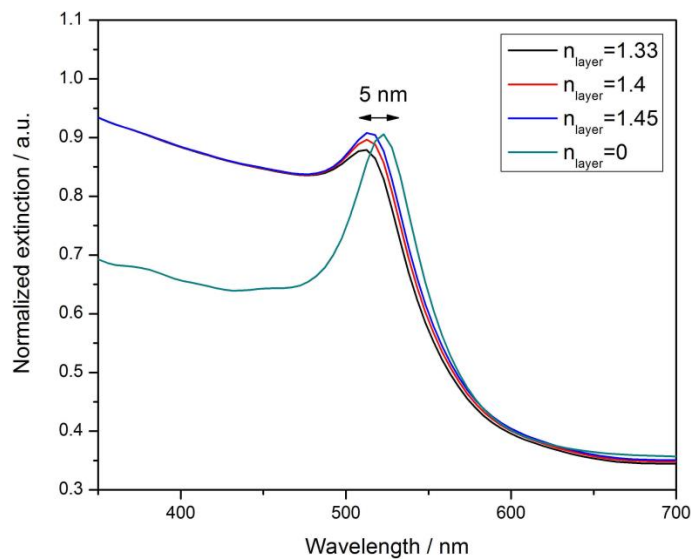


Figura 4. Efectele modificării indicelui de refracție asupra chimiosorbției, ceea ce duce la o umezeală a benzii SPR, precum și la trecerea către energii mai mari. Deplasarea maximă a benzii SPR este mai mică de 5 nm.

După cum se poate observa din Figura 4, banda SPR se deplasează către energii mai mari după adsorbția $B(OH)_3$ din cauza schimbării mediului înconjurător. Cu toate acestea, deplasarea observată nu a fost mai mare de 5 nm în intervalul studiat.

Am modelat două sisteme fizice diferite prezentate schematic în Figura 5. Am considerat o sferă de aur cu diametrul de 10 nm, dacă nu se specifică altfel. Pentru simularea modificării indicelui de refracție determinată de moleculele adsorbite, am creat un sistem miez-cochilie, cu miezul reprezentat de o sferă de aur cu diametrul de 10 nm și un strat de acoperire de molecule $B(OH)_3$ cu grosimea de 1 nm, și indicele de refracție variabil între 1,33 și 1,45.

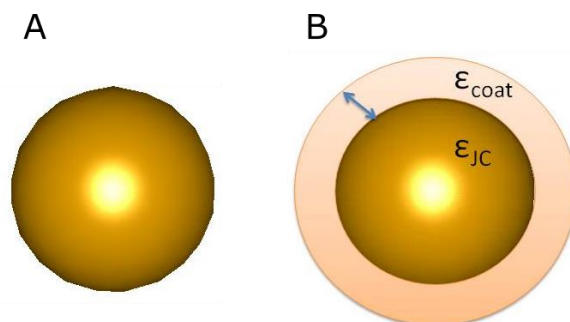


Figura 5. Reprezentarea schematică a sistemelor fizice utilizate pentru simularea răspunsului optic al AuNP-urilor. A: Nanosferă de aur cu diametrul de 10 nm; B: Sistem miez-înveliș cu un miez interior de aur cu diametrul de 10 nm și un înveliș exterior cu grosimea de 1 nm și indicele de refracție determinat de natura chimică specifică a adsorbatului. ϵ_{JC} reprezintă funcția dielectrică obținută experimental de Johnson și Christy. ²

Rezultate și Discuții

Capitolul II. Efectul ionilor adsorbiți în dizolvarea nanoparticulelor de metal

În capitolul II, extind în continuare descrierea variației densității de sarcină (și implicit a nivelului Fermi) a nanoparticulelor de argint și aur prin ionii de iodură adsorbiți și investighez dizolvarea catalizată a nanoparticulelor de metal datorită etapelor oxidative repetate. Mai mult, arătăm că prin adăugarea ionilor de Mg^{2+} sau Ca^{2+} este favorizată adsorbția iodurii, rezultând o dinamică de dizolvare crescută.

Dizolvarea NP-urilor metalice este strâns legată de chimisorbția nucleofililor puternici, cum ar fi I^- , SH^- , CN^- de pe suprafața NP-urilor prin atomi de suprafață necoordonăți și formarea de complexe de suprafață.³

Figura 6 prezintă schematic mecanismul de dizolvare a AuNP-urilor după I^- chemisorbția, așa cum este descris în studiile din literatură, cu mențiunea că mecanismul se poate aplica și altor NP-uri metalice, cum ar fi AgNP-urile.

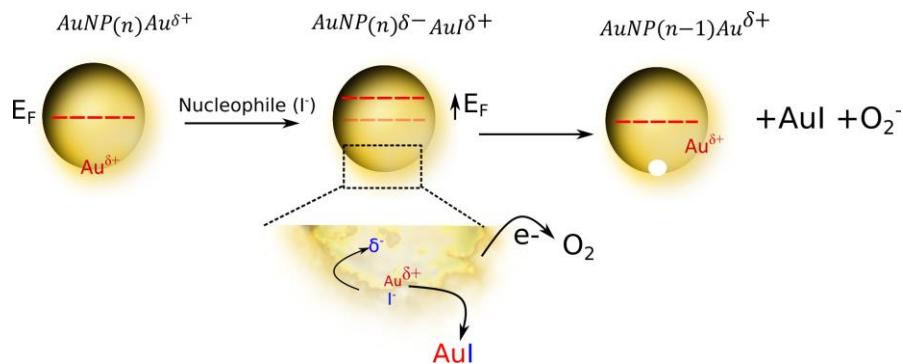


Figura 6. Ilustrare schematică a mecanismului de dizolvare a AuNP prin creșterea densității electronice datorită chimisorbției I, urmată de transferul de sarcină la o moleculă de oxigen și eliberarea ulterioară a unui complex de iodură de aur în soluția în vrac.

În prima etapă, I⁻ chemisorbe la AuNP printr-un ion Au de suprafață necoordonat, formând un complex de suprafață. Ulterior, are loc un transfer parțial de sarcină de la ionul I⁻ chemisorbit la NP, lăsând interiorul NP încărcat negativ. Datorită transferului parțial de sarcină către metal, energia Fermi (E_F) a AuNP este ridicată la o energie mai mare și NP devine mai reactiv, adică mai probabil să fie oxidat.

În a doua etapă, speciile electrofile, cum ar fi molecula de oxigen, pot extrage încărcătura suplimentară din NP, oxidând astfel NP. Ulterior, ultima etapă a procesului de dizolvare constă în separarea unui complex de suprafață Au⁺I⁻, care se dizolvă în soluția în bulk. Astfel, prin procese oxidative repetate, NP este complet dizolvat. Etapa de limitare a vitezei a reacției de dizolvare este viteza de chemisorbție a I⁻.

Creșterea densității electronilor datorată chimisorbției I și oxidării și dizolvării ulterioare a fost monitorizată la un singur nivel de AuNP prin DFS, ceea ce permite detectarea luminii împrăștiată datorită rezonanței plasmonilor de suprafață (SPR), caracteristică nanostructurilor plasmonice. Figura 7 prezintă o imagine tipică în câmp întunecat a AuNP-urilor, turnată în picătură pe o lamă de microscop, arătând atât AuNP-urile individuale, cât și agregatele AuNP.

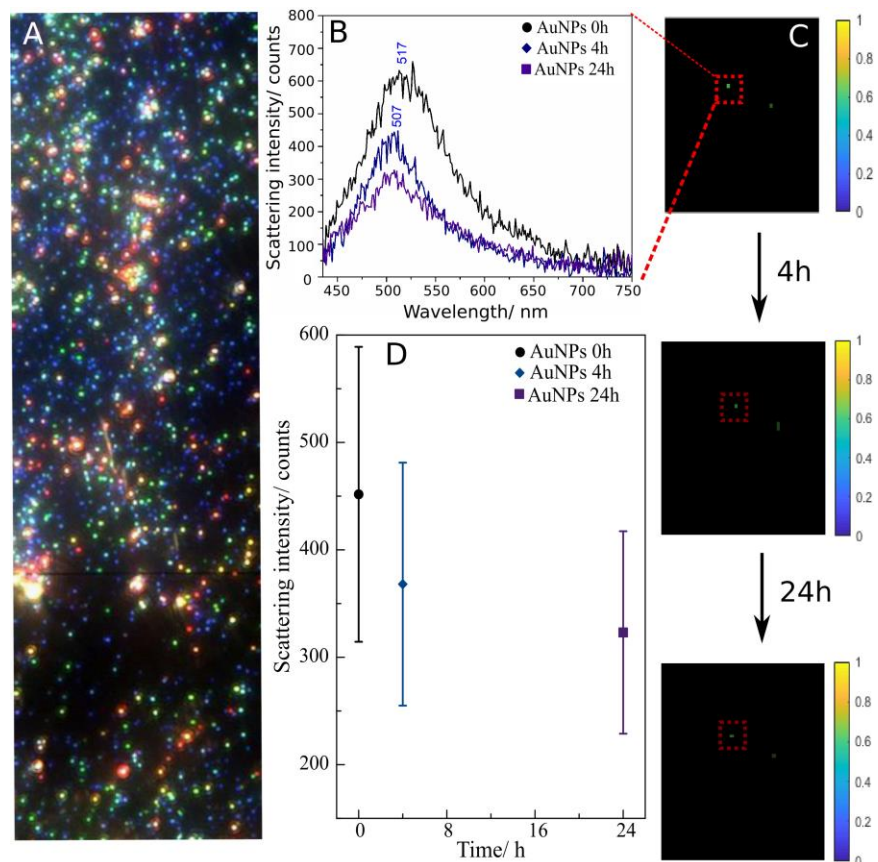


Figura 7. Creșterea densității electronilor în AuNP datorită chimisorbției I și oxidării și dizolvării ulterioare, monitorizată prin spectroscopie în câmp întunecat (DFS) la un singur nivel de AuNP. (A) O imagine tipică în câmp întunecat a AuNP-urilor, turnată în picătură pe o lamă de microscop; (B) Spectrele de împrăștiere ale particulei prezentate în (C) la 0, 4 și 24 de ore după adăugarea KI; (C) Imagine reprezentativă de câmp întunecat a unui singur AuNP, care arată o scădere a intensității de împrăștiere în intervalul de timp 0-24 h; (D) Abaterea medie și standard a intensității de împrăștiere obținute din aceleași 20-30 AuNP izolate la trei momente după adăugarea de 10 mM KI (concentrație finală), așa cum se menționează în insert.

Figura 7 ilustrează dizolvarea AuNP unic prezentat în Figura 7C, la 4 și 24 de ore după adăugarea a 10 mM KI (concentrație finală), urmărită prin scăderea și schimbarea în albastru a intensității maxime a spectrului de împrăștiere. Spectrul SPR inițial al singurului AuNP arată un vârf la 517 nm, caracteristic unui AuNP sferic cu un diametru de 40-50 nm. În 24 de ore după adăugarea KI la soluția coloidală, intensitatea de împrăștiere inițială se înjumătățește de la

aproximativ 620 la 310 numărători, iar maximul spectrului de împrăștiere apare deplasat spre albastru cu 10 nm; ambele efecte indică o scădere a mărimii AuNP.

Figura 7D ilustrează scăderea în timp a intensității medii de împrăștiere datorită dizolvării AuNP-urilor unice. Intensitatea medie de împrăștiere a 20–30 de AuNP-uri unice scade în 24 de ore cu 30%, de la 450 la 320 de numărări, datorită dizolvării AuNP-urilor în prezența I^- . Deși turnarea soluției coloidale AuNP poate duce la agregate AuNPs (Figura 7A), ceea ce duce la o distribuție polidispersă și moduri SPR cuplate, am inclus doar particule izolate unice (20 până la 30 AuNPs) în analiza noastră. Energia SPR a acestor NP a fost între 510-580 nm (corespunzător punctelor verzi din Figura 7A), caracteristică AuNP-urilor unice, sferice, cu un diametru de 40-80 nm.

O viteză crescută de dizolvare a AgNP-urilor coloidale modificate cu I^- se observă atunci când se suplimentează soluția cu Mg^{2+} , așa cum este ilustrat în Figura 8. Rata mai mare de chimisorbție a I^- , datorită situsurilor suplimentare de adsorbție de suprafață promovate de adionii Mg^{2+} , duce la o încărcare parțială mai semnificativă. transfer de la I^- chemisorbit la AgNP.

Deoarece AgNP-urile sferice arată o bandă SPR de aproximativ 400 nm, nu am putut folosi DFS, care dobândește spectrele de împrăștiere peste 400 nm. Astfel, am urmărit dizolvarea dependentă de timp a AgNP-urilor coloidale prin spectroscopie UV-Vis convențională.

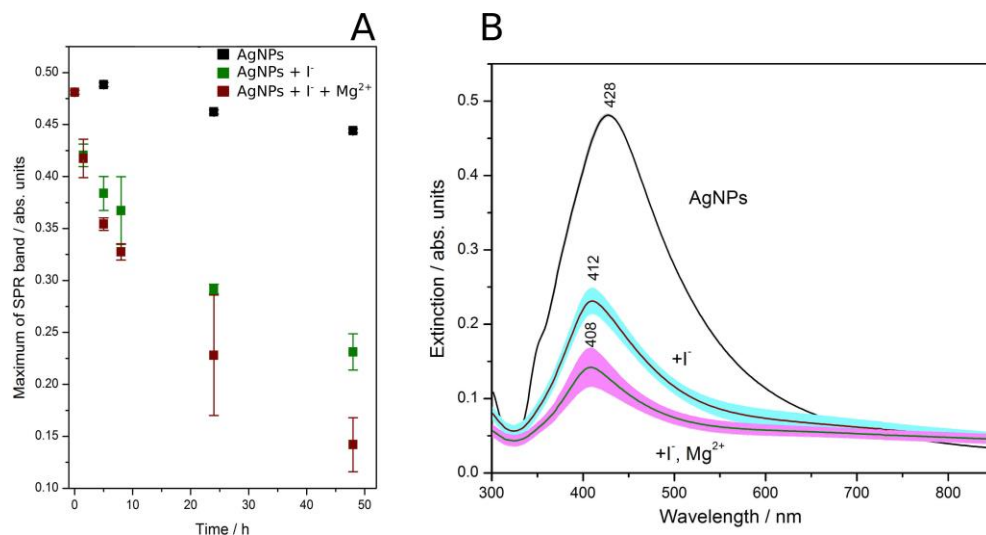


Figura 8. Dizolvarea AgNP-urilor în prezența a 10 mM I^- și în prezența a 10 mM I^- și 0,1 mM Mg^{2+} . (A) Evoluția în timp a benzii SPR a AgNP-urilor de control, AgNP-urile suplimentate cu I^-

și AgNP-urile suplimentate cu Γ și Mg^{2+} . (B) Spectrele medii de extincție ale coloidului Ag nemodificat, ale AgNP-urilor coloidale la 48 h după completarea cu 10 mM Γ și ale AgNP-urilor coloidale la 48 h după completarea cu 10 mM Γ și 0,1 mM Mg^{2+} . Zona de umbră corespunde deviației standard.

Figura 8A prezintă dizolvarea AgNP-urilor declanșate de adsorbția Γ , monitorizată prin scăderea intensității benzii SPR. Pentru coloidul Ag sintetizat, se poate observa o scădere ușoară a intensității benzii SPR în intervalul de timp de 48 de ore. În comparație, pentru cele două soluții coloidale suplimentate cu 10 mM Γ și 10 mM Γ împreună cu 0,1 mM Mg^{2+} , se poate observa o deplasare semnificativă spre albastru și o scădere a intensității benzii SPR în intervalul de timp de 48 de ore, evidențiind rata de dizolvare mai mare a AgNP-urilor suplimentate cu Γ și Mg^{2+} .

Acest studiu asupra nanosuprafețelor poate fi extins la suprafețele macroscopice cu scopul de a înțelege de ce coroziunea metalelor este mai pronunțată în mediile apoase naturale, în special în apa salină, în comparație cu mediile cu aer. Apa naturală conține o varietate de cationi și anioni. Astfel, cationii precum Ca^{2+} sau Mg^{2+} favorizează chimisorbția la suprafața metalică a nucleofililor precum Cl^- , care măresc nivelul de energie al metalului Fermi. O_2 natural este apoi capabil să accepte un electron din metal; ulterior, un cation metalic de pe suprafața metalului este eliberat în soluția în vrac, așa cum este descris în acest studiu. Astfel, dizolvarea metalului are loc prin astfel de procese oxidative repetitive.

Capitolul III. Efectul ionilor adsorbiți asupra SERS cu o singură moleculă (SM-SERS)

Ideea utilizării adioniilor pentru a controla adsorbția analiților încărcăți pozitiv și negativ este investigată în continuare în Capitolul III, de către SERS, la nivel de particule. Arătăm că dintr-un amestec de analiți încărcăți pozitiv și negativ (rodamină 6g și, respectiv, rose bengal), molecula încărcată pozitiv se adsorbe pe suprafața nanoparticulelor de argint numai după adăugarea ionilor de Cl^- , în timp ce analitul încărcat negativ (rose bengal), se absoarbe numai după adăugarea de Mg^{2+} sau Ca^{2+} . Din cele mai bune cunoștințe ale autorilor, acesta este primul raport de SERS cu o singură moleculă fără adaos de Cl^- sau Br^- , în cazul trandafirului bengal (unde s-a adăugat Ca^{2+} sau Mg^{2+}).

Spectrele SERS la concentrație „vrac” (100 nM) pentru analiții model R6G și RB, luate cu un obiectiv de mărire de 5X (Leica, NA 0,12), sunt prezentate în Figura 9. Pentru obținerea spectrelor SERS ale R6G, citratul acoperit Coloidul AgNP a fost activat cu NaCl (1 mM), în timp ce RB a fost adsorbit pe suprafața metalului în mod spontan la o concentrație de 100 nM.

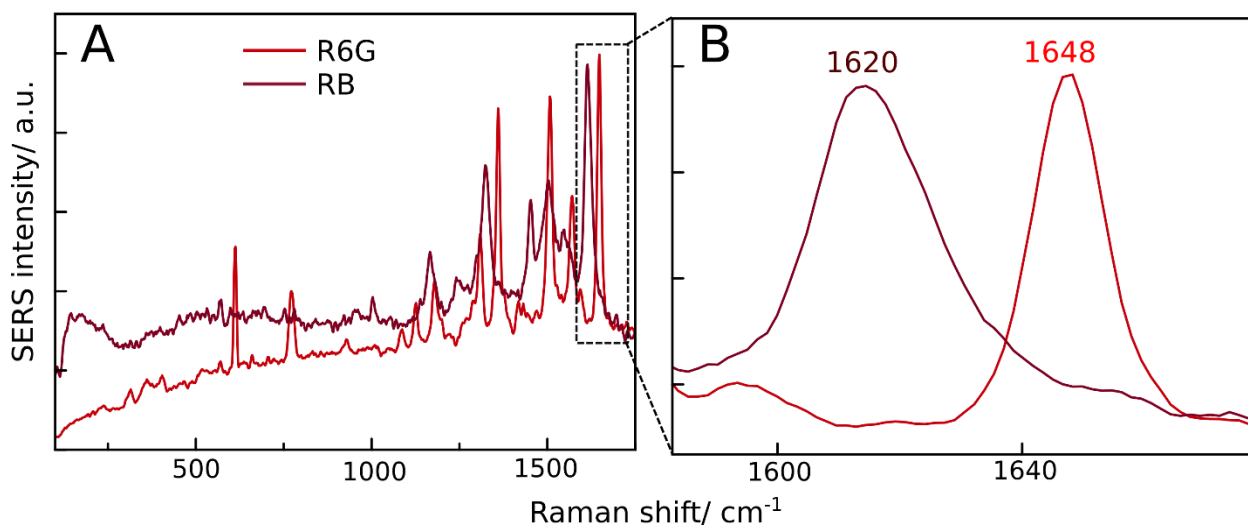


Figura 9. (A) Spectrele SERRS „în vrac” ale RB și R6G (100 nM). (B) Inserție cu cele mai intense benzi SERS de RB și R6G, la 1620 și, respectiv, 1648 cm^{-1} .

Ca benzi de marker SERS pentru RB și R6G, am ales cele mai intense vârfuri SERRS ale acestora la 1620 și, respectiv, 1648 cm^{-1} , care vor fi utilizate în continuare pentru analiza statistică a spectrelor cu o singură moleculă.

În continuare, demonstrăm selectivitatea adsorbției RB și R6G pe AgNP-uri la nivel de moleculă unică, promovată de adioni anionici și respectiv cationici. Pentru aceasta, am preparat două soluții coloidale identice care conțin atât RB, cât și R6G, singura diferență fiind tipul de adion adăugat. Dintr-un total de 6000 de spectre înregistrate, doar 57 de spectre au conținut un semnal SERS perceptibil și au fost clasificate ca evenimente cu o singură moleculă.

Pentru a analiza evenimentele SM-SERS, am folosit algoritmul modificat-PCA (MPCA)⁴ bazat pe PCA, care extrage principalele caracteristici din marile seturi de date (în acest caz, benzile SERRS ale RB și R6G), în loc să ne bazăm doar pe intensitatea SERRS a benzilor de 1620 și

1648 cm^{-1} . Graficul scorului PCA al evenimentelor SM-SERRS (Figura 10A) este rotit pe baza celor doi vectori prezentați, reprezentând cei doi coloranți (R6G și RB), obținând astfel un nou grafic scor (Figura 10B) în care vectorii reprezentând R6G și RB sunt acum vectorii de bază de coordonate ai noului spațiu. Proiecția oricărui punct dat (corespunzător unui eveniment SM-SERRS) pe cei doi vectori de coordonate reprezintă cât de mult semnal este de la o moleculă sau de la alta.

Distribuția găsită de datele noastre (Figura 10C și DF) este caracteristică SM-SERRS, sugerându-ne că semnalul SERRS provine într-adevăr predominant de la molecule R6G unice (pe AgNPs@Cl⁻) și molecule unice RB (pe AgNPs@Mg²⁺).

Figura 10 arată selectivitatea spectaculoasă a SERS, obținută exclusiv prin utilizarea adioniilor Cl⁻ sau Mg²⁺. Prin adăugarea de Mg²⁺ la AgNP-urile coloidale care conțin un amestec RB/R6G, spectrul SERRS al RB poate fi observat la 1620 cm^{-1} , în timp ce prin adăugarea de adioni Cl⁻ se observă doar spectrul SERS al R6G, indicat de 1648 cm^{-1} banda SERS. În total, din 57 de spectre SERRS cu o singură moleculă pe AgNPs@Cl⁻ și AgNPs@Mg²⁺, am observat doar 15 evenimente mixte (binurile albastre din histograma din Figura 10C) și niciun eveniment încrucișat (adică, niciun eveniment RB SERS pe AgNPs@Cl⁻ și niciun eveniment R6G SERS pe AgNPs@Mg²⁺), care arată o selectivitate remarcabilă.

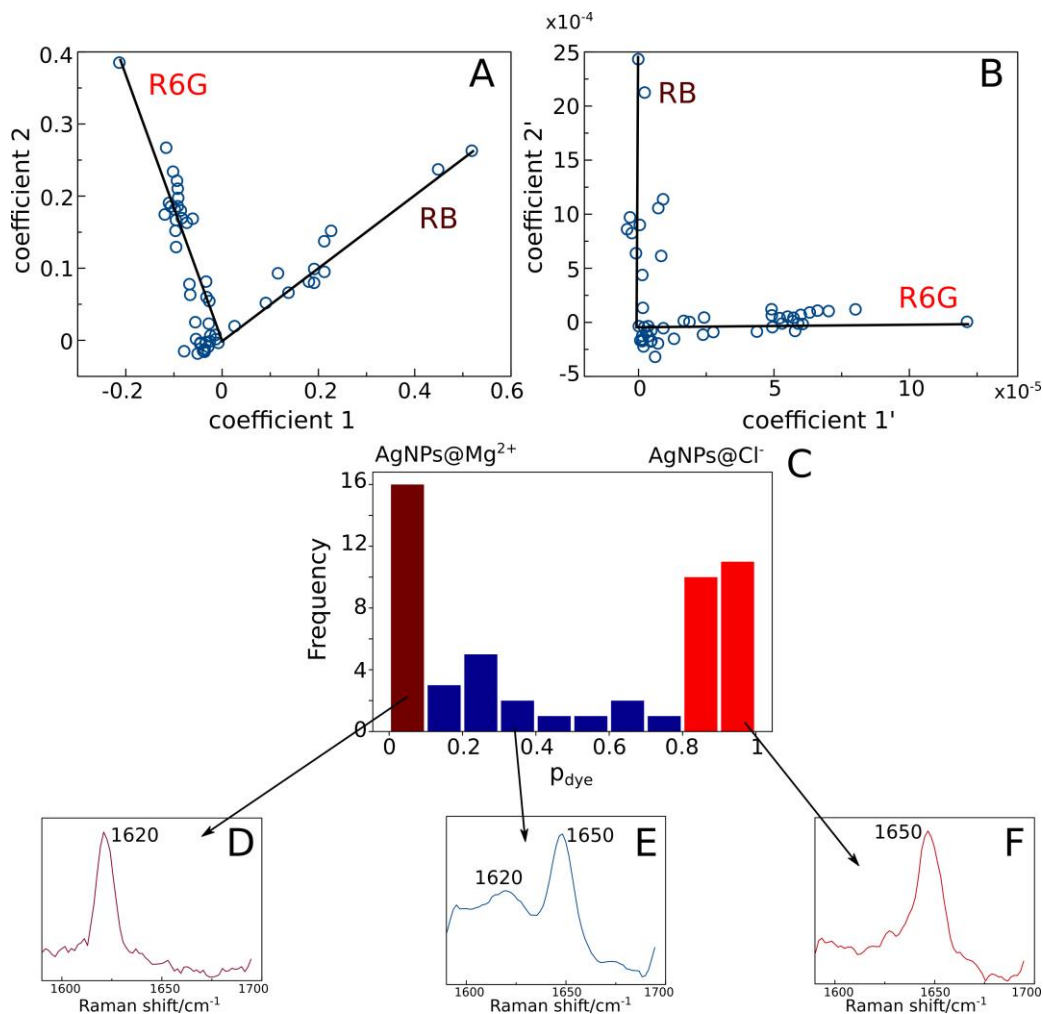


Figura 10. Analiza statistică a celor 57 de evenimente SM-SERRS cu algoritmul MPCA. (A) Graficul scorului evenimentelor SM-SERRS a rezultat din analiza PCA și cei doi vectori identificați manual reprezentând semnalul R6G și RB SERRS. Fiecare punct din diagrama scor reprezintă un eveniment SM-SERRS. (B) Graficul scorului rotit, astfel încât vectorii R6G și RB să fie acum vectorii de bază de coordonate ai noului spațiu. (C) Histogramă cu distribuția evenimentelor SERRS, caracteristică spectrelor SERS cu o singură moleculă. Evenimente reprezentative SM-SERRS pentru (D) RB, (E) mixt și (F) R6G.

Arătăm în acest studiu posibilitatea de a modula afinitatea moleculelor cationice și anionice față de suprafața AgNP-urilor la nivelul unei singure molecule prin utilizarea adioniilor anionici (adică, Cl⁻) și cationici (adică, Mg²⁺), sub parametrii experimentali descriși aici. Acest lucru crește semnificativ selectivitatea SERS și ar putea fi utilizat pentru a rezolva problemele de

reproductibilitate în SERS. Mai mult, după cunoștințele noastre, acesta este primul raport care arată SERS cu o singură moleculă fără adăugarea de Cl^- , folosind în schimb Mg^{2+} care favorizează adsorbția speciilor anionice. În sfârșit, prezentăm câteva tendințe generale în adsorbția speciilor anionice pe AgNP, care este un proces competitiv, și cea a speciilor cationice pe AgNP, care are loc în mod cooperativ. Propunem un mecanism fizic în care adionii Cl^- sau Mg^{2+} unesc adsorbția specifică (în primul strat) analiților cationici și, respectiv, anionici, într-o manieră selectivă, în funcție de sarcina lor.

Capitolul IV. Efectul ionilor de halogenură adsorbiți în echilibrarea nivelului Fermi

Capitolul IV se bazează pe același mecanism fizico-chimic ca și cel prezentat în Capitolul II; și anume, creșterea nivelului Fermi al nanoparticulelor de argint prin adsorbția ionilor de halogenură, ceea ce duce la transferul spontan de sarcină la moleculele de albastru de metilen adsorbite. Dinamica transferului de sarcină și a reducerii parțiale a albastrului de metilen la forma radicală intermediară, HMB, a fost urmărită in-situ, de către SERS.

Pentru a urmări echilibrarea nivelului de energie la interfața metal-moleculă, am ales reducerea MB^+ ca sistem model. MB^+ are o cale de reducere electrochimică în doi pași (Figura 11); prima, la forma intermediară, $\text{HMB}^{+\bullet}$, are loc pe suprafețe Ag la un potențial relativ scăzut: $-0,27 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl); în timp ce reducerea eterogenă la forma albastru de leucometilen (LMB) are loc la $-0,365 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl)⁵. În special, modificările conformaționale și structurale ale moleculelor MB^+ pot fi urmărite cu ușurință de către SERS, permițându-ne să identificăm cu mare specificitate și sensibilitate reducerea MB^+ pe suprafața AgNP-urilor (Figura 11, B-D). Prin reducerea MB^+ la radicalul intermediar $\text{HMB}^{+\bullet}$ și, respectiv, LMB, rezonanța optică moleculară se deplasează mai departe de la vizibil la domeniul UV. Maximele absorbantei MB^+ la 662 și 610 nm (corespunzător formelor de monomer și dimer⁵) trece la 410 și 880 nm pentru forma $\text{HMB}^{+\bullet}$ și în final la 325 nm pentru forma LMB.

Pentru a testa caracteristicile SERS ale fiecărei forme MB^+ (adică MB^+ , $\text{HMB}^{+\bullet}$ și LMB), am folosit un agent reducător foarte puternic, NaBH_4 , care s-a dovedit că reduce complet MB^+ . Structura moleculară se modifică la reducerea MB^+ la formele $\text{HMB}^{+\bullet}$ și LMB pot fi urmărite de SERS. În special, se observă legătura N-H nou formată în ambii produși de reducere a MB^+ , $\text{HMB}^{+\bullet}$ și LMB. Modul N-H de îndoire SERS a fost raportat la 1160 cm^{-1} pentru imidazol și la

1121 cm^{-1} pentru pirazol. Prin urmare, caracteristicile la $\sim 1130 \text{ cm}^{-1}$, observate în spectrele SERS ale formei $\text{HMB}^{+\bullet}$ au fost atribuite modului de îndoire N-H. Reducerea MB^+ la $\text{HMB}^{+\bullet}$ duce la o pierdere treptată a aromaticității moleculare, cel mai probabil din cauza scăderii suprapunerii orbitale p între atomii de C, N și S din inelul tiazinic. Mai mult, prezența unei legături N-H și ruperea dublei legături în inelul aromatic al $\text{HMB}^{+\bullet}$ contribuie la pierderea aromaticității. În consecință, ordinea legăturilor care implică fragmentele C-N-C și C-S-C ar trebui să scadă, ceea ce duce la o schimbare la numere de undă mai mici ale modurilor lor de vibrație Raman. În Figura 11 B, C și D, se poate observa că caracteristicile spectrale la 1622, 1395, 1070 și 1040 cm^{-1} în spectrele SERS ale MB^+ sunt deplasate la numere de undă mai mici în spectrele SERS ale $\text{HMB}^{+\bullet}$. În plus, o nouă bandă SERS la 1500 cm^{-1} apare în forma intermediară, $\text{HMB}^{+\bullet}$. Pentru forma LMB, intensitatea SERS scade drastic (Figura 11B), din cauza pierderii rezonanței în partea vizibilă a spectrului electromagnetic.

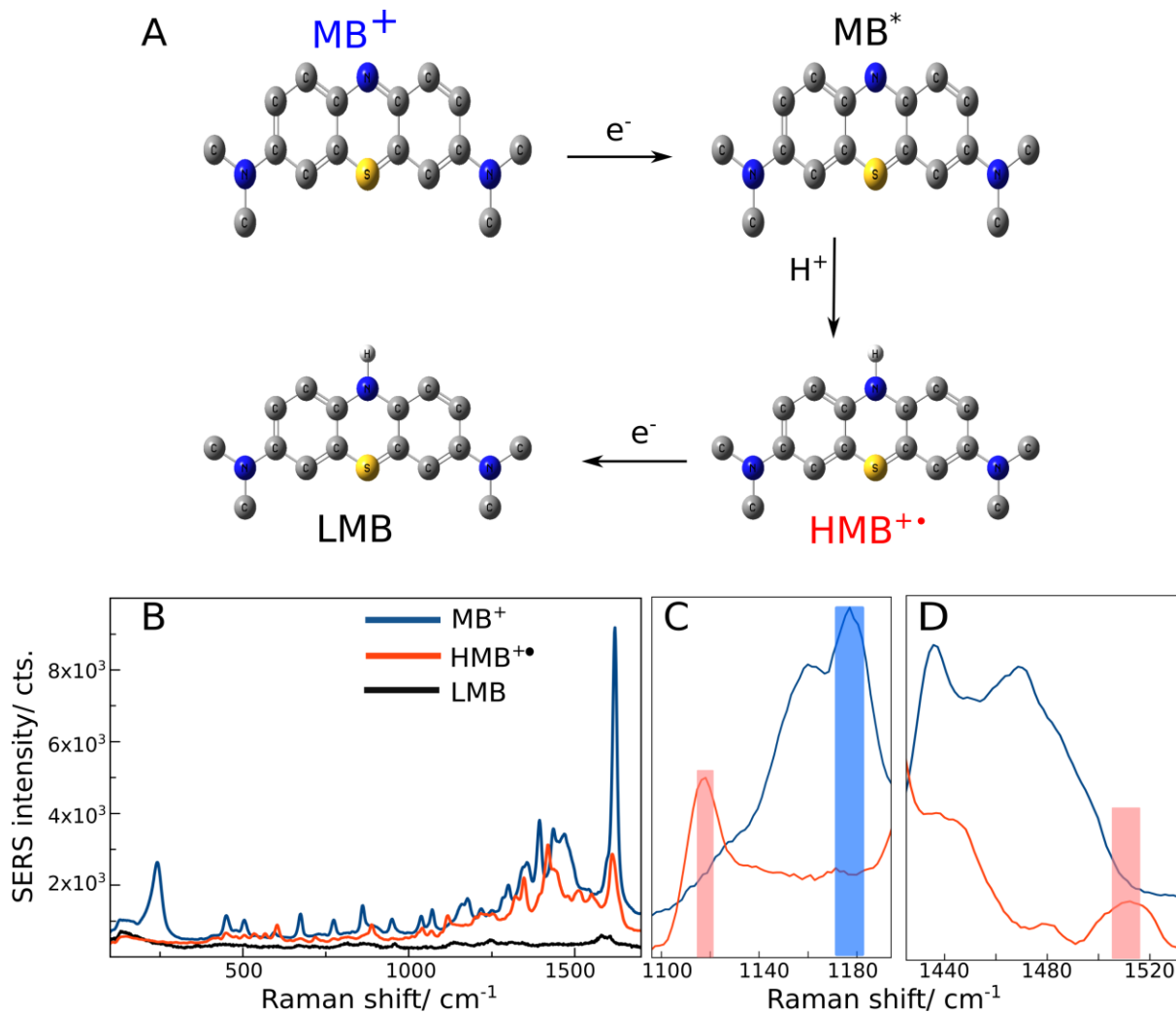


Figura 11. (A) Schema de reducere în două etape a MB⁺ la prima formă intermediară instabilă (MB^{*}), la forma intermediară radicală (HMB^{+•}) și la forma complet redusă (LMB). (B) Spectrele SERS ale formelor MB⁺, HMB^{+•} și LMB în timpul reducerii MB⁺ catalizată de AgNP de către NaBH₄, dobândite cu excitație de 532 nm. (C) Apariția modului de îndoire N-H pe forma intermediară HMB^{+•} la 1130 cm⁻¹ și (D) modul de întindere C-C al inelului tiazin la 1510 cm⁻¹ în spectrul SERS al HMB^{+•}.

Figura 12 prezintă formarea speciilor HMB^{+•} pe suprafața AgNPs@Br și AgNPs@I, urmărite de SERS. Raportul HMB^{+•}/MB⁺ pe suprafața AgNPs poate fi urmărit calitativ folosind raportul de intensitate SERS 1150/1180 cm⁻¹ (Figura 12 A, B, E). Trebuie menționat că formele MB⁺ și HMB^{+•} au secțiuni transversale SERS diferite, astfel încât raportul de intensitate 1150/1180 cm⁻¹

nu corespunde unui raport cantitativ absolut al celor două specii moleculare. Mai degrabă, arată diferența relativă, calitativă a diferenței de concentrație a formei $\text{HMB}^{+\bullet}$ pe AgNPs@Cl , AgNPs@Br și AgNPs@I .

Figura 12B prezintă benzile SERS la 1150 (din legătura N-H a $\text{HMB}^{+\bullet}$) și 1180 cm^{-1} (din MB^+) pe AgNPs@Cl , AgNPs@Br și AgNPs@I . Astfel, luând raportul lor relativ, putem deduce semi-cantitativ raportul celor două forme moleculare pe cele trei suprafețe diferite de Ag (Figura 12E). Pentru a corela raportul $\text{HMB}^{+\bullet}/\text{MB}^+$ cu creșterea nivelului Fermi pe AgNPs@Br și AgNPs@I , am reprezentat grafic intensitatea SERS de 1150/1180 cm^{-1} (adică, % din conversie) față de nivelul Fermi calculat DFT al celor trei suprafețe AgNPs@Cl , AgNPs@Br și AgNPs@I (pe axa x) (Figura 12E).

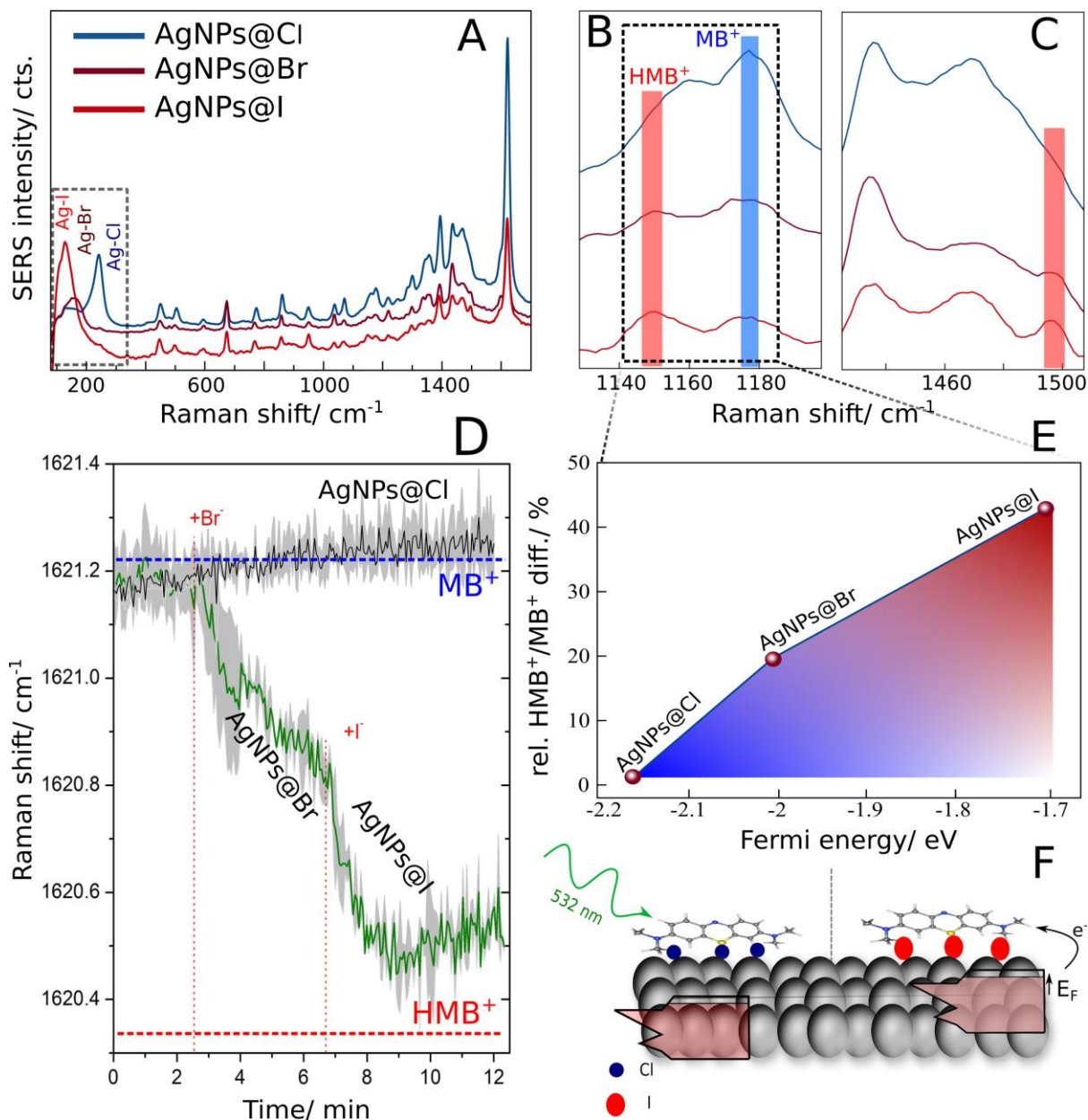


Figura 12. Reducerea MB^+ pe suprafața AgNP-urilor, datorită deplasării nivelului Fermi, monitorizată cu excitație de 532 nm. (A) Spectrele SERS ale MB^+ pe AgNPs@Cl, AgNPs@Br și AgNPs@I. Regiunea cu număr de undă scăzut arată dinamica suprafeței Cl^- (240 cm^{-1}), Br^- (160 cm^{-1}) și I^- (130 cm^{-1}). (B-C) Inseturi din (A), care arată modificările spectrale caracteristice HMB^+ care apar după adsorbția Br^- și în special I^- . (D) Măsurători SERS în serie de timp ale MB^+ pe AgNPs@Cl, modificând, in situ, suprafața AgNP-urilor cu Br^- și I^- ($10\text{ }\mu\text{M}$), la momentele marcate. După adăugarea secvențială a Br^- și I^- , vârful SERS la 1621 cm^{-1} se schimbă la numere de undă mai mici, caracteristice HMB^+ . (E) Creșterea relativă procentuală a

raportului de intensitate SERS 1150/1180 cm^{-1} corespunzătoare raportului $\text{HMB}^{+\bullet}/\text{MB}^+$ pe suprafața AgNPs@Cl , AgNPs@Br și AgNPs@I din (B) reprezentată în raport cu nivelul Fermi energii determinate din calculele DFT, pe axa x. (F) Reprezentarea schematică a reducerii MB^+ pe suprafața AgNP -urilor, datorită deplasării nivelului Fermi după chimisorbția Γ^- . Analog cu experimentele de electrochimie, nivelul Fermi al AgNP -urilor este crescut, favorizând transferul spontan de electroni prin interfață la nivelul neocupat de MB^+ adsorbit.

Important, banda SERS de Ag-halogenură la numere de undă scăzute ne permite să monitorizăm dinamica de suprafață a ionilor de halogenură și MB^+ în timp real, dobândind astfel o înțelegere mecanică a rolului evaziv al halogenurilor în SERS și chimia plasmonică (Figura 12A). Monitorizarea dinamicii de suprafață a halogenurilor prin benzile lor specifice SERS este destul de neobișnuită, deoarece majoritatea studiilor se concentrează pe regiunea ampretei, de obicei de la 500 la 1800 cm^{-1} și, prin urmare, urmăresc efectul liganzilor de halogenuri în mod indirect, doar prin modificări ale SERS. spectrele moleculei sondei.

Profitând de posibilitatea urmării in situ a dinamicii de suprafață a ionilor de halogenură și MB^+ , am monitorizat schimbul de ioni de halogenură pe suprafața AgNP -urilor și reducerea ulterioară a MB^+ (Figura 12D). De această dată, am ales ca bandă de marcare SERS pentru reducerea MB^+ deplasarea în jos a benzii de 1621 cm^{-1} , care provine din pierderea sistematică a aromaticității MB^+ la reducere (vezi Figura 11B). La $t = 0$, MB^+ este chemisorbit pe AgNPs@Cl , adsorbția MB^+ fiind mediată de Cl^- . La $t = 2,5$ min, KBr a fost adăugat la soluția coloidală, iar ionii Br^- înlocuiesc ionii Cl^- pe suprafața AgNP -urilor. datorită afinității lor mai mari. Ionii Br^- adsorbiți cresc energia Fermi a AgNP -urilor și, în consecință, promovează transferul de sarcină de la energia Fermi la orbitalul neocupat al MB^+ adsorbit, formând $\text{HMB}^{+\bullet}$. La $t = 6$ min și 45 s, se adaugă KI la soluția coloidală. Ionii I^- înlocuiesc ionii Br^- de pe suprafața AgNP -urilor datorită afinității lor mai mari. Ca și în cazul lui Br^- , energia Fermi este crescută și mai mult, promovând o rată și mai mare de transfer de sarcină de la nivelul Fermi la orbitalul LUMO al MB^+ până când nivelurile de energie sunt echilibrate, așa cum demonstrează platoul atins la sfârșitul anului. măsurarea (10–12 min). Doar în prezența Cl^- , banda de 1621 cm^{-1} se deplasează nesemnificativ (Figura 12D), demonstrând că reducerea MB^+ este determinată termodinamic de

echilibrarea nivelurilor de energie ale sistemului AgNPs–MB⁺ și nu datorită fotoexcitației. de electroni din AgNP-uri la excitația de 532 nm.

Scăderea intensității benzilor MB⁺ SERS ca Br⁻ și I⁻ sunt adăugate, observată în Figura 12A, este atribuită reducerii parțiale a MB⁺ la forma mai puțin radiativă HMB^{+•}. Acest lucru este observat și în Figura 12B, în special pentru banda SERS de 1621 cm⁻¹, așa cum a fost raportat anterior

În concluzie, am arătat că rolul ionilor de halogenură în procesul de transfer al sarcinii metal-moleculă este dictat de regimul de adsorbție al ionilor de halogenură. Prin chimisorbția ionilor de halogenură se formează complecși de suprafață Ag-X (X= Cl, Br, I), care modifică potențialul de suprafață și energia Fermi a AgNP-urilor. Acest lucru, la rândul său, poate duce la transferul spontan de sarcină metal-moleculă dacă orbitalii acceptori ai moleculei adsorbite sunt aliniați corespunzător cu nivelul Fermi al metalului, ca în cazul AgNPs-MB. Rezultatele noastre arată că, în unele cazuri, efectul ionilor adsorbiți asupra nanomaterialelor plasmonice poate fi comparabil din punct de vedere energetic (~0,3 eV) cu efectul tensiunii de suprafață induse de lumină (fototensiune) sau cu energia purtătorilor fierbinți care participă la procesele catalitice.

Cu toate acestea, atunci când suprafața metalului este ocupată cu molecule cu o afinitate mai puternică pentru suprafața metalului decât ionii de halogenură, în special molecule tiolate, ionii de halogenură nu pot co-adsorbi pe suprafață, ceea ce poate fi verificat cu ușurință experimental prin benzile SERS de Ag-halogenură. (valabil și pentru Au NPs). Astfel, rolul lor în transferul de sarcină metal-moleculă este unul „tranzitoriu”, în sensul că nu modifică direct proprietățile catalitice și electronice ale NP-urilor metalice, ci curăță găurile fierbinți create prin excitațiile SPR sau inter- și tranziții intrabandă. În rezumat, aceste rezultate evidențiază rolul important și de multe ori subestimat al agenților de acoperire, al stratului dublu electric, al mediilor de reacție și al coadsorbției halogenurilor în cataliza plasmonică și spectroscopiile îmbunătățite de suprafață.

Capitolul V. Efectul ionilor de halogenură adsorbiți în modificarea proprietăților optice ale moleculelor adsorbite

În final, capitolul V demonstrează modul în care natura chimică a interfeței metal-moleculă poate avea efecte surprinzătoare asupra dinamicii electronilor a întregului complex. În special, pentru

moleculele excitate, adsorbite de rodamină 6g și cristal violet, rata de dezintegrare neradiativă crește în secvența: AgNPs@Cl < AgNPs@Br < AgNPs@I. Mai mult, amortizarea interfeței chimice a AgNP-urilor cu ionii de halogenură urmează aceeași tendință. Aceste rezultate pot fi explicate prin formarea complexilor de suprafață metal-halogenură, care pot accepta electroni, tranzitoriu, atât din moleculele excitate, cât și din rezonanța plasmonului de suprafață.

Spectrele medii SM-SERS ale CV (Figura 13B) arată în mod clar o scădere a emisiei SEF de CV pe AgNPs@Br și AgNPs@I în comparație cu AgNPs@Cl, consecventă pe parcursul tuturor măsurătorilor. Acest lucru sugerează o creștere a ratei de dezintegrare non-radiativă (adică relaxarea CV prin transferul de energie către AgNP în loc să emită un foton deplasat Stokes). Pe baza acestei observații, ne-am propus să cuantificăm modificările ratelor de dezintegrare radiativă și non-radiativă ale CV pe cele trei suprafețe metalice: AgNPs@Cl, AgNPs@Br și AgNPs@I.

Figura 13A prezintă spectrul Raman al unei soluții CV (1 mM) luată în aceleași condiții experimentale ca și spectrele SM-SERS (spectre medii prezentate în Figura 13B) și ilustrează metodologia pentru obținerea ratelor de dezintegrare radiativă și neradiativă a CV-ului. din spectrele sale Raman și SM-SERS, adaptate din lucrarea lui Galloway et. al. ⁶

Raportul, $R_{\text{Bare}} (R_{\text{AgNP}})$, dintre Raman (SERS) și semnalul de fluorescență (SEF) este extras pentru patru benzi Raman de CV (adică, 799, 1170, 1385 și 1616 cm^{-1}). Apoi, raportul dintre R_{AgNP} și R_{Bare} este calculat pentru fiecare dintre cele patru benzi Raman. Această metodă are avantajele de auto-normalizare, deoarece se bazează nu pe raportul dintre intensitățile SERS și SEF, ci pe raportul dintre Raman și factorii de îmbunătățire a fluorescenței și nu este sensibilă la fotoalbirea colorantului.

Această metodă de extragere a ratelor de dezintegrare radiativă și non-radiativă poate fi aplicată la CV, deoarece CV este unul dintre puținii coloranți cu un randament cuantic suficient de scăzut, $5,2 \times 10^5$, pentru a permite detectarea lui rezonantă Raman directă. Pentru majoritatea celorlalți coloranți, randamentul lor cuantic ridicat duce la acoperirea completă a vârfurilor Raman în emisia largă de fluorescență.

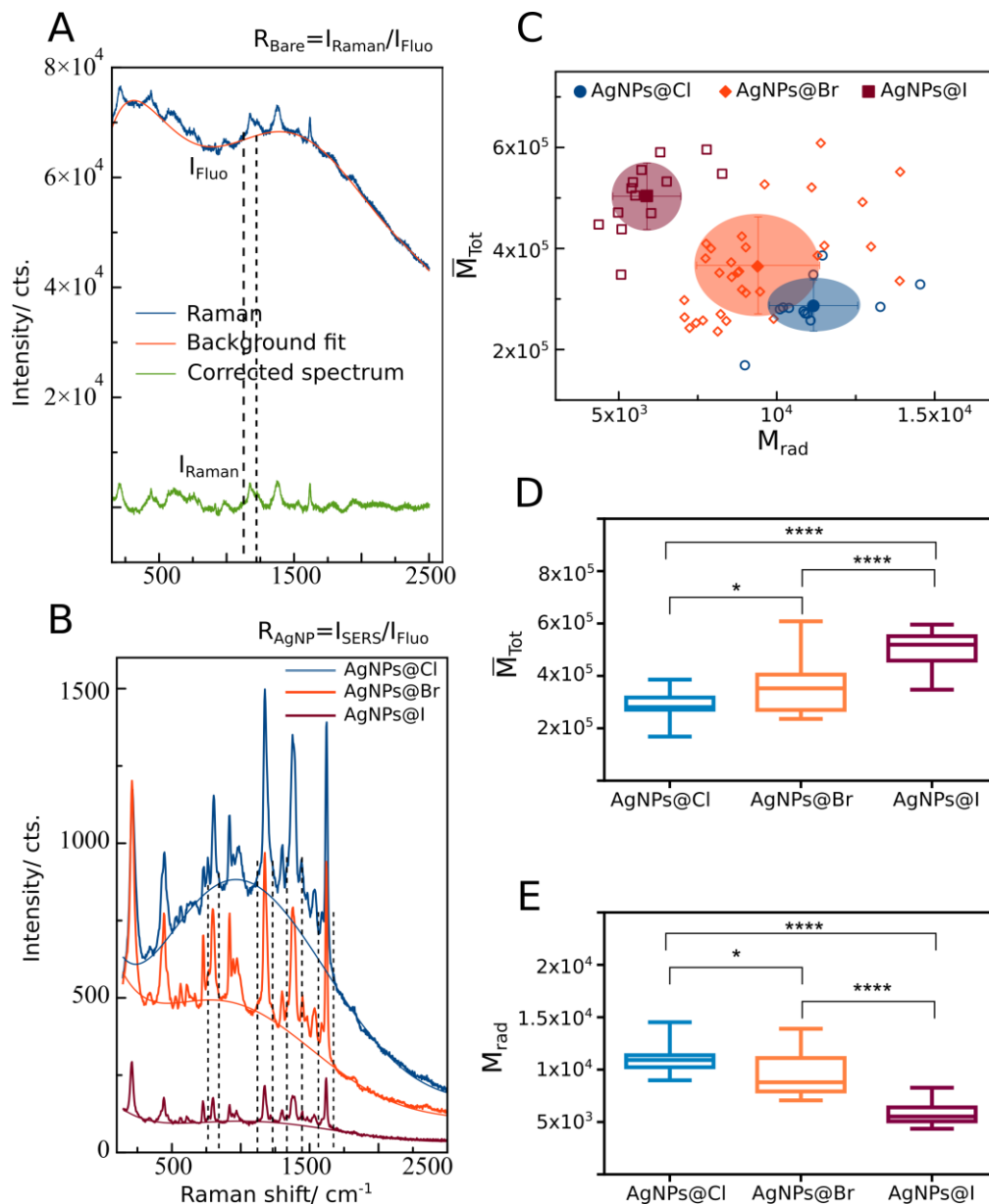


Figura 13. Spectrele de rezonanță Raman și SM-SERS ale CV utilizate pentru a calcula rata de dezintegrare a CV. (A) Spectrul Raman de rezonanță al unei soluții de 1 mM de CV. Spectrul a fost corectat de fundal pentru a extrage intensitățile de fluorescență și Raman. Din intensitățile Raman și fluorescență, raportul R_{Bare} este calculat pentru vârfurile de 799, 1170, 1385 și 1616 cm^{-1} . (B) Spectrele medii SM-SERS ale CV obținute pe AgNPs@Cl, AgNPs@Br și AgNPs@I. Din spectrul SM-SERS corectat de fundal, intensitățile SERS și SEF sunt extrase și utilizate pentru a calcula R_{AgNP} pentru aceleași patru vârfuri ca și în spectrul Raman. (C) Rata totală de dezintegrare, M_{Tot} , a CV adsorbită pe AgNPs@Cl, AgNPs@Br și AgNPs@I, reprezentată grafic față de rata de dezintegrare radiativă, M_{rad} . Fiecare punct din figură reprezintă M_{Tot} și

M_{rad} obținute dintr-un spectru SM-SERS de CV pe AgNPs@Cl, AgNPs@Br și, respectiv, AgNPs@I. Regiunile umbrite reprezintă abaterile standard bidimensionale. (D-E) Semnificația statistică a modificării M_{Tot} și, respectiv, M_{rad} pe AgNPs@Cl, AgNPs@Br și AgNPs@I. Normalitatea distribuției a fost verificată prin testul de normalitate omnibus D'Agostino și Pearson, iar semnificația a fost evaluată prin testul ANOVA unidirecțional (*=p<0,5; ****=p<0,001).

Arătăm în studiul de față relația complicată dintre adsorbția ionilor de halogenură pe AgNP-uri și procesele optice asistate de plasmoni de pe suprafața AgNP-urilor. În special, prin măsurătorile SM-SERS arătăm că Br⁻ și I⁻ duc la o creștere a ratei totale de dezintegrare a CV și R6G excitat, adsorbit cu un factor de ~3, în comparație cu AgNPs@Cl, în timp ce rata de dezintegrare radiativă rămâne. aproximativ constantă pe toate cele trei suprafețe metalice (AgNPs@Cl, AgNPs@Br și AgNPs@I). Mai mult, am constatat că CID (degradarea rezonanței plasmatice în stări de suprafață) este mai puternică pe AgNPs@Br și AgNPs@I comparativ cu AgNPs@Cl, ambele efecte (creșterea ratei totale de dezintegrare și CID) urmând aceeași tendință: Cl⁻ < Br⁻ < I⁻.

Deși modificările ratei totale de dezintegrare a CV și R6G adsorbite ar putea fi explicate printr-o scădere a separării metal-moleculă, favorizând interacțiunea tranzițiilor moleculare cu moduri plasmonice de ordin superior, neradiative, propunem un mecanism alternativ care explică atât tendința CID, cât și variațiile ratei totale de degradare. Emitem ipoteza formării stărilor de energie hibride (Ag-halogenuri)⁺ care pot accepta electroni, fie din rezonanța plasmonilor, explicând creșterea CID, fie din orbitalii moleculari, explicând creșterea ratei totale de dezintegrare a CV și R6G excitat. Acest mecanism este susținut suplimentar de intensitatea SERS a benzilor de halogenură Ag, măsurată pe substraturi solide Ag SERS, care urmează aceeași secvență ca și CID: Ag-Cl < Ag-Br < Ag-I. Atribuim această creștere a intensității unei îmbunătățiri chimice a semnalului Raman al benzilor Ag-X (X=Cl⁻, Br⁻, I⁻), care este cel mai pronunțată pentru complexe de suprafață Ag-I, care au cel mai mare nivel de acceptare de electroni.

Referințe

1. Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G., *Principles of surface-enhanced raman spectroscopy : and related plasmonic effects*. Elsevier: Amsterdam; Heidelberg, 2011.
2. Johnson, P. B.; Christy, R. W., Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B* **1972**, *6* (12), 4370-4379.
3. Linnert, T.; Mulvaney, P.; Henglein, A., Surface chemistry of colloidal silver: surface plasmon damping by chemisorbed iodide, hydrosulfide (SH⁻), and phenylthiolate. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97* (3), 679-682.
4. Etchegoin, P. G.; Meyer, M.; Blackie, E.; Le Ru, E. C., Statistics of Single-Molecule Surface Enhanced Raman Scattering Signals: Fluctuation Analysis with Multiple Analyte Techniques. *Analytical Chemistry* **2007**, *79* (21), 8411-8415.
5. Nicolai, S. I. H. d. A.; Rodrigues, P. R. P.; Agostinho, S. M. L.; Rubim, J. C., Electrochemical and spectroelectrochemical (SERS) studies of the reduction of methylene blue on a silver electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *527* (1), 103-111.
6. Galloway, C. M.; Etchegoin, P. G.; Le Ru, E. C., Ultrafast Nonradiative Decay Rates on Metallic Surfaces by Comparing Surface-Enhanced Raman and Fluorescence Signals of Single Molecules. *Physical Review Letters* **2009**, *103* (6), 063003.