

Mgr Karol Kołataj

Warszawa, 10.02.2019

Pracownia Oddziaływań Międzycząsteczkowych

Wydział Chemii

Uniwersytet Warszawski

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.

Nowe anizotropowe nanorezonatory elektromagnetyczne do przeprowadzania ramanowskiej analizy powierzchni – synteza i charakterystyka

Promotor: dr hab. Andrzej Kudelski, prof. UW

Jednymi z najważniejszych właściwości nanocząstek metali z 11 grupy układu okresowego są ich właściwości optyczne. Nanocząstki srebra i złota wykazują intensywne kolory z powodu wzbudzenia w nich podczas naświetlania plazmonów powierzchniowych. Plazmony mogą być opisane jako obraz klasycznych oscylacji gęstości elektronowej w obecności nieruchomych dodatnich jonów metalu. Jednym z efektów występowania rezonansu plazmonów powierzchniowych jest lokalne generowanie dużego wzmocnienia natężenia pola elektrycznego w bliskim otoczeniu naświetlanych nanocząstek plazmonicznych. Efektem tego wzmocnienia jest wzrost efektywności wielu procesów optycznych dla molekuł znajdujących się we wzmocnionym polu elektrycznym, między innymi zwiększenie intensywności generowanego sygnału ramanowskiego. Z tego powodu nanocząstki metali są używane jako nanorezonatory w powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana (SERS). SERS jest modyfikacją klasycznej spektroskopii ramanowskiej, która dzięki swojej dużej czułości i specyficzności znajduje wiele zastosowań analitycznych od badań biochemicznych po badania mające pomóc w konserwacji dzieł sztuki.

Jak wspomniano powyżej, podczas oddziaływania światła o odpowiedniej energii z nanocząstkami plazmonicznymi następuje wzbudzenie plazmonów powierzchniowych i wzmocnienie natężenia pola elektrycznego w pobliżu nanostruktur plazmonicznych. Wzmocnienie natężenia pola elektrycznego nie jest jednak przestrzennie jednorodne. Największa intensywność pola elektrycznego występuje w tak zwanych „miejscach gorących” (ang. *hot-spot*). Miejsca te występują na ostrych krawędziach i wierzchołkach nanocząstek plazmonicznych oraz w wąskich szczelinach pomiędzy nimi. Stąd w przypadku nanocząstek anizotropowych posiadających ostre krawędzie i wierzchołki wzmocnienie pola elektrycznego jest dużo większe niż w przypadku nanocząstek sferycznych. Zastosowanie anizotropowych

nanocząstek jako nanorezonatorów w metodzie SERS powoduje więc wzrost intensywności otrzymywanych widm, co zwiększa użyteczność tej metody badawczej pozwalając na prowadzenie pomiarów w mniejszych stężeniach i na wykonywanie pomiarów widm cząsteczek o małym przekroju czynnym na rozpraszanie ramanowskie.

W trakcie badań prowadzonych podczas moich studiów doktoranckich skupiłem się na stworzeniu i zastosowaniu w spektroskopii SERS dwóch typów materiałów zawierających nanocząstki plazmoneczne o wielu ostrych krawędziach i wierzchołkach: materiału składającego się z tego typu nanocząstek pokrytych nanometrową warstwą krzemionki oraz nanokompozytów o właściwościach plazmoneczno-magnetycznych zawierających tego typu struktury plazmoneczne. Pierwszy typ nanomateriału był wykorzystywany do pomiarów widm SHINERS (ang: *shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy*). SHINERS to modyfikacja metody SERS, w której jako nanorezonatorów używa się nanocząstek plazmonecznych pokrytych warstwą mało reaktywnego chemicznie tlenku (głównie SiO₂). Pokrywa tlenkowa osadzona na powierzchni nanocząstek plazmonecznych pełni dwie funkcje. Chroni ona nanocząstki przed aglomeracją i strącaniem z roztworu, a dodatkowo uniemożliwia bezpośrednie oddziaływanie badanej substancji z powierzchnią metalu plazmonecznego. Bezpośrednie oddziaływanie metalu z badaną próbką może powodować zmiany strukturalne badanych substancji (przykładowo, w przypadku oddziaływania z białkami ich denaturację) co oczywiście może generować znaczną zmianę mierzonego widma. Można więc powiedzieć, że zastosowanie nanocząstek plazmonecznych pokrytych warstwą krzemionki umożliwia bardziej wiarygodne analizowanie struktury powierzchni różnego rodzaju obiektów biologicznych w warunkach *in situ*. W trakcie prowadzonych badań zostały z powodzeniem wytworzone dwa rodzaje nowych anizotropowych nanocząstek plazmonecznych do pomiarów typu SHINERS: dziesięciościany Ag@SiO₂ oraz bipiramidy Au@SiO₂. Zostały one następnie wykorzystane między innymi do badań komórek drożdży *Saccharomyces Boulardi* oraz do detekcji pestycydu tiuramu osadzonego na powierzchni owocu pomidora. Wykazałem ponadto, że stworzone w wyniku prac nad moim doktoratem nowego typu nanorezonatory SHINERS o wielu ostrych krawędziach i wierzchołkach pozwoliły na dodatkowy wzrost czułości i selektywności tej techniki analitycznej w porównaniu do nanocząstek o kulistej morfologii.

Kolejnym typem nanostruktur, których otrzymywaniem zajmowałem się podczas swoich badań związanych z doktoratem, były nanokompozyty o właściwościach plazmoneczno-magnetycznych. Sprzężenie właściwości plazmonecznych nanocząstek metalicznych z silnymi właściwościami magnetycznymi nanocząstek z tlenków żelaza znacznie

zwiększa użyteczność takich nanokompozytów jako materiałów do wytwarzania podłoży do pomiarów SERS. Takie nanokompozyty mogą na przykład zostać łatwo i równomiernie rozłożone na analizowanej powierzchni po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego. Pozwala to na łatwiejsze prowadzenie ilościowych pomiarów SERS. Dodatkowo – po przeprowadzeniu pomiarów SERS – możliwe jest łatwe usunięcie nałożonego nanokompozytu z badanej powierzchni przez przyłożenie magnesu do badanej próbki. Według mojej wiedzy dotychczas otrzymane nanokompozyty magnetyczno-plazmoneczne zawierały albo kuliste nanocząstki plazmoneczne albo kilka rodzajów nanocząstek anizotropowych o słabo zdefiniowanej (i niepowtarzalnej) strukturze. Wytworzenie nowego typu nanorezonatorów do pomiarów SERS z zastosowaniem nanocząstek plazmonecznych o wielu ostrych krawędziach i wierzchołkach powinno w dużym stopniu poprawić efektywność takich nanorezonatorów umożliwiając uzyskiwanie widm SERS o większym stosunku sygnału do szumu. W trakcie prowadzonych badań otrzymałem nanokompozyty magnetyczno-plazmoneczne zawierające różne nanocząstki plazmoneczne, takie jak: dziesięciościany Ag, sześciiany Ag oraz nanocząstki złota z wnęką w środku. Tworzenie nanokompozytów magnetyczno-plazmonecznych było realizowane poprzez bezpośrednie łączenie nanostruktur plazmonecznych i magnetycznych za pośrednictwem molekuly łącznikowej (3-aminopropylotrimetoksylo-silan). Otrzymane bifunkcyjne nanokompozyty zostały następnie z sukcesem wykorzystane do otrzymania podłoży plazmonecznych o bardzo homogenicznym rozkładzie przestrzennym nanostruktur. Tak wytworzone podłoża (z powodu swojej homogeniczności) pozwoliły na prowadzenie pomiarów ramanowskich o bardzo małej wariancji intensywności pasm mierzonych molekuł. Wyniki przeprowadzonych przeze mnie eksperymentów były podstawą do przygotowania trzech poniżej wymienionych prac, których jestem pierwszym autorem:

- 1) K. Kołataj, J. Krajczewski, A. Kudelski, "Silver Nanoparticles with Many Sharp Apexes and Edges as Efficient Nanoresonators for Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy", *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, pp.12383–12391, 2017.
- 2) K. Kołataj, J. Krajczewski, A. Kudelski, "Dipyramidal-Au@SiO₂ nanostructures: New efficient electromagnetic nanoresonators for Raman spectroscopy analysis of surfaces", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 456, pp. 932–940, 2018.
- 3) K. Kołataj, R. Ambroziak, M. Kędziora, J. Krajczewski, Andrzej Kudelski, „Formation of bifunctional conglomerates composed of magnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles and various noble metal nanostructures”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 470, pp. 980-978, 2019.