

**КЛЮЧЕВЫЕ ПАРАМЕТРЫ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОТОКОЛА СИНТЕЗА
САМОСОБИРАЮЩЕЙСЯ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТОАВr В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРА**

Хныкина К.А. (Университет ИТМО)

Научный руководитель – к.ф.-м.н. Богданов К.В.

(Университет ИТМО)

В настоящей работе исследовано влияние концентрационных изменений в реакционной смеси для получения самособирающейся пленки. Для оценки фактора усиления и его воспроизводимости в картируемом участке были выбраны средняя интенсивность линии 1362 см^{-1} и размах данных в получаемой карте.

Введение. Поверхностно усиленная рамановская спектроскопия (SERS) – это один из мощнейших аналитических методов для изучения строения и состава. Возможность осуществления качественного анализа зависит от выбираемого усиливающего сигнал SERS субстрата. Существуют два основных типа усиливающих субстратов: коллоидные раствор плазмонных наночастиц и твердые подложки с нанесенными на них плазмонных наночастиц. Оба типа имеют недостатки. Для коллоидного раствора характерна зависимость фактора усиления сигнала SERS от времени. Для твердых подложек наблюдается невоспроизводимость интенсивности сигнала SERS по поверхности субстрата. Существуют способы решения данных проблем по отдельности и дорогостоящими методами модификации. Однако, потенциально решить обе проблемы усиливающих субстратов может позволить субстрат на основе самособирающихся пленок. Этот метод синтеза усиливающего субстрата сочетает в себе простоту синтеза, регулярность получаемой структуры, отсутствие зависимости усиливающего фактора от времени. Самособирающиеся плазмонные пленки - это металлические пленки на границе раздела водного коллоида металлических частиц и раствора самособирающего агента в органическом растворителе. Основными типами самособирающихся агентов являются комплексы переходных металлов, тиолы, соли четвертичного аммония и арсония, краун-эфиры и др. Подбор типа самособирающего агента и его концентрации происходит исключительно экспериментально. В настоящей работе рассмотрено влияние концентрации самособирающего агента, золотых частиц и их отношений в реакционной смеси.

Основная часть. Самособирающиеся плазмонные пленки готовили в полипропиленовой пробирке (объемом 4 мл). Коллоид золота объемом 2 мл интенсивно встряхивали в течение 1 мин с 1 мл раствора ТОАВr (самособирающий агент) в толуоле. В течение нескольких секунд наблюдается образование блестящей пленки на границе фаз вода-толуол, причем полученная пленка пересобирается при выливании реакционной смеси на предметное стекло. На полученные самособирающиеся пленки наносился раствор красителя при помощи технологии спин-коатинга.

Для исследования влияния концентрации самособирающего агента, золотых частиц и их отношений в реакционной смеси были приготовлены несколько групп образцов пленок. В первой группе уменьшалась концентрация самособирающего агента, во второй – концентрация Au-NPs, в третьей одновременно уменьшались концентрации ТОАВr и Au-NPs. Со всех образцов были получены карты распределения интенсивности сигнала SERS площадью 2025 мкм . Нами были рассчитаны для каждого образца средняя интенсивность линии 1362 см^{-1} в полученной карте (СИ). Данная величина пропорциональна фактору усиления. Также был рассчитан размах выборки (РВ) для каждой карты распределения интенсивности с учетом выбросов (10%). Значение размаха интенсивности показывает

воспроизводимость сигнала SERS в полученном субстрате. Значимость корреляции полученных данных была оценена при помощи коэффициента Пирсона.

Исследование первой группы образцов, в которых происходило уменьшение концентрации ТОАВг показало, что существует оптимальная концентрация ТОАВг в органической фазе. При высоких концентрациях ТОАВг из Au-NPs образовывался «холм». Максимальная площадь сформированной пленки наблюдалась при оптимальной концентрации ТОАВг $1,00 \cdot 10^{-5}$ М. При исследовании полученной пленки при помощи методов AFM и SEM было выявлено, что пленка на краях имеет «загибы», а в центре состоит из бислоя наночастиц с включением агрегатов Au-NPs из коллоида. При дальнейшем уменьшении концентрации ТОАВг в толуоле наблюдались пленки островковой структуры, а коллоид в реакционной смеси оставался красным, что означало, что не все частицы из коллоида вошли в состав пленки.

Исследование второй группы образцов показало, что средняя интенсивность полосы 1362 см^{-1} уменьшается с уменьшением концентрации Au-NP в получаемых образцах пленки. Это может указывать на выход из оптимального соотношения концентраций ТОАВг - количества Au-NP. Коэффициент Пирсона для данных СИ - изменение концентрации Au-NPs в реакционной смеси равен -0,794. Критическое значение коэффициента при $p = 0,01$ составляет 0,77. Корреляция данных значима для уровня достоверности 99%. Коэффициент Пирсона полученного РВ и изменения концентрации Au-NPs составляет 0,401. Следовательно, снижение концентраций Au-NP не коррелирует с РВ.

Исследование третьей группы образцов, в которой происходило одновременное уменьшение концентрации ТОАВг и Au-NPs показало, что СИ уменьшается при одновременном уменьшении концентрации ТОАВг и Au-NPs, однако скорость падения СИ меньше, и при исследовании зависимости СИ-изменение концентрации наблюдается плато. Это означает, что оптимальная структура пленки соответствует оптимальному соотношению концентраций ТОАВг – Au-NP. Коэффициент Пирсона полученной СИ и изменения концентрации ТОАВг и Au-NPs составляет -0,937. Критическое значение коэффициента при $p = 0,01$ составляет 0,77. Корреляция данных значима для уровня достоверности 99%. Коэффициент Пирсона полученного РВ и изменения концентрации ТОАВг и Au-NPs составляет -0,226. Следовательно, одновременное снижение концентраций ТОАВг и Au-NPs не коррелирует с РВ.

Выводы. Исследование зависимостей средней интенсивности от концентрации показало, что: существует оптимальная концентрация ТОАВг; с уменьшением концентрации золотых частиц уменьшается средняя интенсивность линии 1362 см^{-1} в полученной карте; средняя интенсивность при одновременном снижении концентраций ТОАВг и частиц золота уменьшается медленнее; увеличение мольной доли растворителя приводит к ухудшению качества пленки; размах выборки не зависит от концентрационных изменений самособирающего агента и золотых частиц, следовательно концентрационных изменения не приводят в изменению воспроизводимости сигнала SERS

Работа поддержана Российским научным фондом (соглашение 20-72-00114)

Хныкина К.А. (автор)

Богданов К.В. (научный руководитель)