



بررسی پراکندگی رامان ارتقاء یافته سطحی (SERS) مولکول رد امین بی با استفاده از خودساماندهی نانوذرات بر سطح سیلان دار شده

بهاره مروتی | رسول ملک فر*

گروه فیزیک اتمی و مولکولی، بخش فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، صندوق پستی ۱۷۵-۱۴۱۱۵

چکیده: زیرلایه های SERS با روش خودساماندهی نانوذرات نقره بر بستر شیشه های عامل دار شده و با استفاده از APTES تهیه شدند. بدین منظور، نانوذرات نقره به روش شیمیایی تر تهیه و توزیع اندازه آن با استفاده از پراکندگی پویای نور، ۳۵ نانومتر تعیین شد. از طیف سنجی مرئی-فرابنفش برای مشخصه یابی نوری کلئید نانوذرات و زیرلایه های تهیه شده استفاده شد. نتایج نشانگر جابه جایی پیک پلاسمونی به سمت طول موج های بلندتر پس از خودساماندهی نانوذرات است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی توزیع یکنواخت نانوذرات نقره بر سطح شیشه را نشان می دهد. رنگدانه Rhodamine B به عنوان آنالیت برای مطالعه عملکرد زیرلایه در SERS به کار گرفته شد. هرچند در طیف های رامان ثبت شده از پودر و محلول های مولکول رد امین بی (RB) به دلیل فلورسانس زمینه هیچ سیگنال چشمگیری مشاهده نشد اما با استفاده از زیرلایه تهیه شده و اثرات خاموش کنندگی فلورسانس آن، مدهای رامان این مولکول در محلول 10^{-5} مولار به وضوح آشکار سازی شدند. با کاهش غلظت محلول به 10^{-6} مولار، شدت مدهای رامان بسیار کاهش یافت به نحوی که تنها برخی قله ها مشخص هستند.

واژگان کلیدی: خودساماندهی، رد امین بی، زیرلایه، طیف سنجی رامان.

malekfar@modares.ac.ir

[۴-۶]. بنابراین، نتایج بدست آمده در طیف سنجی SERS به عملکرد زیرلایه در ارتقاء سیگنال و قابلیت بازتولید آن بستگی دارد [۷].

در میان روش های گوناگون برای ساخت زیرلایه مناسب، خودساماندهی الکترواستاتیکی نانوذرات پلاسمونی بویژه طلا و نقره بر بستری عامل دار شده راهی آسان برای دستیابی به زیرلایه یکنواخت با قابلیت بازتولید و به صرفه است. با توجه به شرایط آزمایشگاهی نانوذرات پلاسمونی متفاوتی را می توان مورد استفاده قرار داد؛ اما گزارش ها حاکی از آن است که در گستره طول موج مرئی، نانوذرات نقره بیشترین ارتقاء سیگنال رامان را فراهم می آورند [۱]. با توجه به تاثیر اندازه نانوذرات در تقویت سیگنال رامان [۸]، انتخاب روشی مناسب برای ساخت نانوذراتی

۱- مقدمه

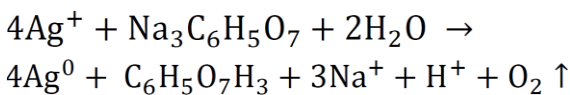
طیف سنجی ارتقاء یافته سطحی رامان (SERS) در حال حاضر ابزار نوری پرکاربردی در آنالیزهای اجزای مولکولی مواد شیمیایی و نمونه های زیستی با پتانسیل آشکار سازی تک مولکول می باشد [۱-۲]. همپوشانی طول موج تحریک لیزر رامان با طول موج تشدید ساختار پلاسمونی، استفاده از طیف سنجی SERS را در حسگرها و تجزیه و تحلیل های متفاوت آزمایشگاهی امکان پذیر کرده است؛ زیرا تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده سهم عمده ای در ارتقاء الکترومغناطیسی ایفا می کند [۳]. از این رو، ساخت کلئیدها و زیرلایه های فلزی با توانایی ایجاد و حفظ اثرات پلاسمونی بسیار مورد توجه است

با اندازه دلخواه حائز اهمیت است. از همین روی روش شیمیایی تر برای ساخت نانوذرات نقره مورد استفاده قرار گرفت تا نانوذراتی با اندازه مطلوب برای زیرلایه SERS به دست آید.

۲-۲- روش آزمایش

تهیه کلئید نقره

در این روش ۲۰ میلی لیتر محلول ۱ میلی مولار نیترات نقره (AgNO_3) تا دمای جوش حرارت داده می شود. تحت هم زدن شدید، ۱/۴ میلی لیتر محلول سدیم سیترات ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) ۱٪ وزنی به یکباره به محلول در حال جوش افزوده می شود. مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه تحت حرارت باقی مانده و تا رسیدن به دمای اتاق به هم زدن ادامه داده می شود. در نهایت، کلئید نقره به رنگ زرد متمایل به سبز به دست می آید [۱۵]. سازوکار این واکنش به صورت زیر است:



تهیه زیرلایه های فعال SERS

در ابتدا قطعات شیشه ای به ترتیب در آب دیونیزه، استون و اتانول با استفاده از حمام التراسونیک و به مدت ۲۰ دقیقه شستشو داده می شود. این شیشه ها سپس در محلول پیرانا ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$) $3:7$ v/v با دمای ۸۰ درجه سانتی گراد قرار داده می شود. بعد از ۳۰ دقیقه شیشه ها را با آب DI شستشو داده و بلافاصله به محلول در حال جوش ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O} = 1:1:5$ v/v/v) منتقل می شود. پس از مدت زمان ۳۰ دقیقه، آن ها را با آب دیونیزه شسته و سطح فعال شده شیشه ها در محلول APTES 1% از اتانول به مدت ۲۴ ساعت غوطه ور می شود. سطح عامل دار شده شیشه ها به دفعات با اتانول شسته شده تا واکنش گرهای اضافی از سطح حذف شوند و در نهایت به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد خشک می شود [۱۶].

در مرحله خودساماندهی نانوذرات، شیشه های عامل دار شده درون کلئید نقره قرار داده شده و پیش از استفاده با آب دیونیزه شستشو داده می شوند.

با اندازه دلخواه حائز اهمیت است. از همین روی روش شیمیایی تر برای ساخت نانوذرات نقره مورد استفاده قرار گرفت تا نانوذراتی با اندازه مطلوب برای زیرلایه SERS به دست آید.

کاشیگرهای متفاوتی برای SERS به کار گرفته می شوند که مولکول های رنگدانه بهترین و رایجترین آن ها هستند [۹-۱۱]. علت این امر به ساختار رنگدانه ها باز می شود که اتصال به سطح نانوذرات فلزی را امکان پذیر می سازد. تمامی رنگدانه ها از قابلیت حل شدن در آب برخوردارند، بنابراین برای استفاده در کلئیدهای نانوذرات سنتز شده در آب همانند روش شیمیایی تر سازگار هستند. همچنین، می توان از ساختارهای مذکور در بسترهای جامدی همچون زیرلایه های خودسامانده بهره برد. از طرفی در طول موج مرئی لیزر، رنگدانه ها فلورسانس زمینه بسیار شدیدی ایجاد می کنند که سیگنال های رامان را مختل می سازند. عوامل متعددی مانند نوع رنگدانه، فاصله بین نانوذرات و مولکول های رنگدانه و همچنین ابعاد نانوذرات زیرلایه مورد استفاده، در طیف رامان به دست آمده تاثیرگذار خواهند بود [۱۲]. با بهره گیری از زیرلایه مناسب می توان سیگنال رامان را تقویت و اثرات فلورسانس زمینه رنگدانه ها را خاموش کرد [۱۳ و ۱۴].

در این مقاله، زیرلایه ای از نانوذرات نقره بر بستر شیشه عامل دار شده به روش خودساماندهی الکترواستاتیکی ساخته شده و مشخصه یابی اپتیکی و ساختاری آن به ترتیب با استفاده از طیف سنجی مرئی-فرابنفش و میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شده است. رنگدانه رد امین بی (RB) به عنوان مولکول فعال رامان برای بررسی عملکرد زیرلایه در طیف سنجی رامان استفاده و توانایی زیرلایه در ارتقاء سیگنال ها با استفاده از محلول های با غلظت بسیار کم (RB) نشان داده شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

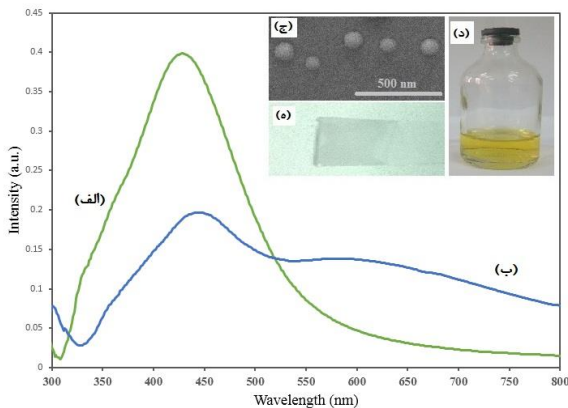
نیترات نقره (AgNO_3) با خلوص ۹۹٪، تری سدیم سیترات دو آبه ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) با خلوص ۹۹٪، ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES)، محلول آمونیم هیدروکسید ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) و سولفوریک اسید (H_2SO_4) و هیدروژن پراکسید

آماده‌سازی نمونه SERS

محلول رنگدانه RB در دو غلظت 10^{-5} و 10^{-6} مولار تهیه شد. ۱۰ میکرولیتر از هر کدام از محلول‌ها بر زیرلایه مورد نظر ریخته و اجازه می‌دهیم تا خشک شود.

روش های مشخصه‌یابی

طیف جذبی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) کلئوئید نقره با استفاده از طیف‌سنج مدل T80⁺ ساخت PG Instruments ثبت گردید. به این منظور از سلول کوارتز با طول مسیر نوری ۱۰ mm استفاده گردید. توزیع اندازه نانوذرات نقره در کلئوئید با استفاده از دستگاه Zetasizer Nano-ZS ساخت شرکت مالورن انگلستان تعیین گردید. اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق و با طول موج ۶۳۳ نانومتر لیزر He-Ne صورت گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با دستگاه SEM مدل Quanta 200 ساخت شرکت FEI ثبت شد. طیف‌های رامان با طیف‌سنج مدل Almega Dispersive ساخت شرکت Thermo Nicolet با پرتو لیزر خروجی ۵۳۲ نانومتر و توان ۱۰۰ mW ضبط شد.



شکل ۱: (الف) طیف جذبی UV-Vis کلئوئید نقره، (ب) طیف جذبی UV-Vis زیرلایه پس از قرارگیری نانوذرات نقره، (ج) تصویر SEM نانوذرات نقره، (د) محلول کلئوئید نقره و (ه) تصویری از زیرلایه تهیه شده.

۳-۲- پراکندگی پویای نوری (DLS)

به منظور تعیین توزیع اندازه ذرات در کلئوئید از روش پراکندگی پویای نوری استفاده شده است. پیش از انجام آزمایش، کلئوئید با آب دیونیزه رقیق می‌شود؛ چرا که این امکان وجود دارد نانوذراتی که در کنار هم قرار دارند به صورت یک ذره در نظر گرفته شده و در نهایت اندازه واقعی ذره با خطا گزارش شود. شدت پراکندگی نور برحسب اندازه ذرات در شکل (۲) نشان داده شده است. طبق نظریه پراکندگی رایلی، شدت موج پراکنده شده با توان ششم قطر ذره متناسب است؛ بنابراین، شدت پراکندگی نور برای ذرات بزرگتر، بیشتر می‌باشد. با توجه به شکل، اندازه اغلب نانوذرات بین ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر قرار دارد و توزیع اندازه در ۳۵ نانومتری بیشینه است. بنابراین، ذرات با میانگین قطر ۳۵ نانومتری سهم عمده نانوذرات موجود در کلئوئید را تشکیل می‌دهند.

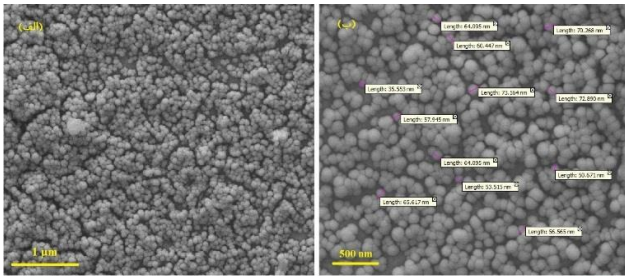
همچنین، قله دیگری در ۴/۸ نانومتری مشاهده می‌شود که شدت آن نسبت به نانوذرات ۳۵ نانومتری کمتر است؛ اما با در نظر گرفتن پراکندگی رایلی این نتیجه به دست می‌آید که تعداد

۳- نتایج و بحث

۳-۱- طیف جذبی مرئی-فرابنفش

برای تعیین ویژگی‌های اپتیکی نانوذرات کلئوئیدی و زیرلایه ساخته شده از طیف‌سنجی جذبی مرئی-فرابنفش استفاده شد که در شکل (۱) نشان داده شده است. شکل (۱-الف) قله جذب کلئوئید نقره را در ۴۲۸ نانومتر نشان می‌دهد که در نتیجه تشدید پلاسمون‌های سطحی جایگزیده (LSPR) نانوذرات نقره است. نوار جذب در ناحیه مرئی از ویژگی‌های نانوذرات نقره است. با توجه به ظهور تنها یک قله در طیف، می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات کروی شکل در کلئوئید تشکیل شده‌اند که تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (۱-ج) گواه این مدعا است. در شکل (۱-د) نیز تصویری از محلول کلئوئیدی نشان داده شده است.

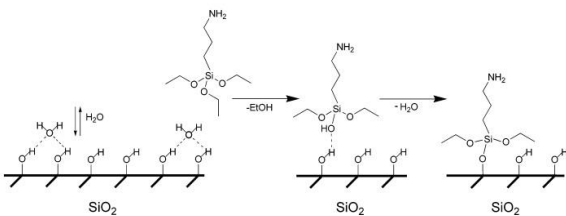
با قرار گرفتن نانوذرات نقره بر بستر شیشه عامل‌دار شده، قله جذب به سمت طول‌موج‌های بلندتر (۴۴۴ نانومتر) رفته که از



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی زیرلایه؛ (الف) مقیاس ۱ میکرومتر و (ب) مقیاس ۵۰۰ نانومتر.

۳-۴- خودساماندهی نانوذرات

فرایندهای ابتدایی شستشو برای برطرف کردن هرگونه آلودگی از سطح شیشه‌ها انجام می‌شود. با قرار دادن این شیشه‌ها در محلول APTES، گروه‌های اتوکسی مولکول APTES آبکافت شده و گروه‌های سیلانول تشکیل می‌شوند. این گروه‌ها جایگزین گروه‌های سیلانول سطح شیشه شده و در ادامه، فرایند، فرایند، هیدروژن خود را از دست داده و از طریق حرارت دادن گروه‌های سیلوکسان شکل می‌گیرند [۱۷]. همانطور که از شکل (۴) نیز مشخص است، گروه‌های آمین در انتهای مولکول APTES قرار دارند و از طریق برهم‌کنش الکتروستاتیکی با نانوذرات نقره، امکان خودساماندهی نانوذرات را فراهم آورده‌اند.

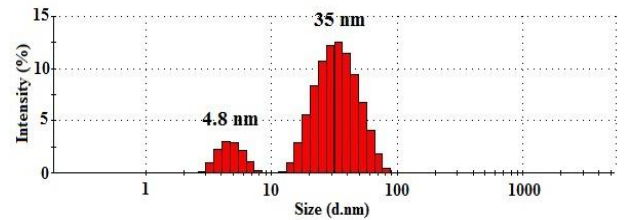


شکل ۴: طرحواره‌ای از خودساماندهی نانوذرات بر سطح زیرلایه سیلان دار شده [۱۸].

۳-۵- طیف رامان

طیف رامان مربوط به پودر رنگدانه RB در شکل (۵) نشان داده شده است. این طیف با نواری پهن و بدون هیچ قله مشخصی می‌باشد. همانطور که انتظار می‌رفت، وجود فلورسانس زمینه به طور کامل پراکندگی رامان را تحت تاثیر قرار داده به نحوی که تنها دو برآمدگی نامشخص در اطراف 1650 cm^{-1} و 1550 cm^{-1} دیده می‌شود. با تبدیل پودر RB به محلول و ثبت دوباره طیف رامان، می‌توان مشاهده کرد که نشر فلورسانس به شدت افزایش

نانوذرات با اندازه کوچک (۲ تا ۸ نانومتر) نیز در کلوئید قابل توجه است. بنابراین، می‌توان اینگونه نتیجه کرد که هر چند کاهش نمک نقره با سدیم‌سیترات روشی مناسب برای تهیه نانوذرات نقره با اندازه‌های بهینه برای SERS است اما به دلیل کنترل کم حین فرآیند ساخت، نمی‌توان گفت که کلوئید حاصل از توزیع اندازه یکنواختی برخوردار است.



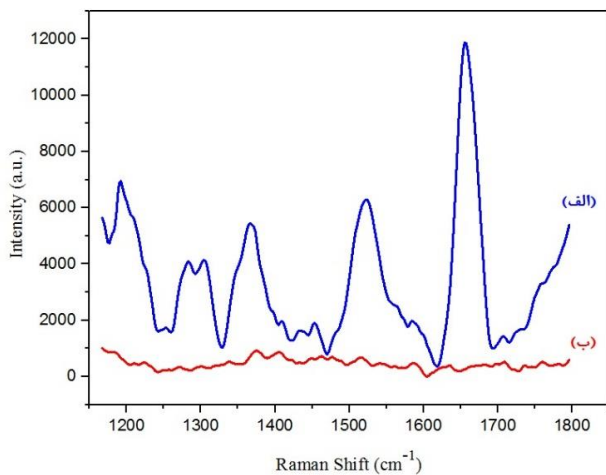
شکل ۵: شدت پراکندگی نوری برحسب اندازه ذرات کلوئید نقره.

۳-۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

بررسی ریخت‌شناسی زیرلایه توسط میکروسکوپ الکترونی انجام پذیرفت. شکل (۳-الف) تصویری از زیرلایه در مقیاس ۱ میکرومتر را نشان می‌دهد که در آن پوشش‌دهی تمام سطح شیشه با نانوذرات به خوبی مشهود است. در شکل (۳-ب) با کاهش مقیاس به ۵۰۰ نانومتر، به وضوح می‌توان نانوذراتی که به طور یکنواخت بر بستر شیشه پخش شده‌اند را مشاهده کرد؛ به نحوی که حد فاصل دو ذره محلی مناسب برای قرارگیری مولکول‌های رنگدانه و تشکیل نقاط داغ فراهم می‌آورد. همانطور که از شکل مشخص می‌باشد، نانوذرات تقریباً هم اندازه می‌باشند که با در نظر گرفتن توزیع اندازه محلول کلوئیدی، اینگونه استنباط می‌شود که نانوذرات کوچکتر در فرآیند خودساماندهی کلوخه شده‌اند و این امر موجب توزیع اندازه یکنواخت نانوذرات شده است. در برخی نواحی نیز قرارگیری ذرات در مجاورت یکدیگر موجب تشکیل دایمر شده که اثرات آن در پیک پلاسمونی زیرلایه مشاهده می‌شود.

ضعیف ظاهر شده‌اند. همچنین نوار خمشی درون صفحه C—H رنگدانه در 1192 cm^{-1} و نوار کششی C—H آن در 1524 cm^{-1} طیف SERS بدست آمده با شدت بالا مشهود است. نوارهای کششی C—O—C و C—N نیز به ترتیب در 1283 cm^{-1} و 1366 cm^{-1} قرار دارند. مدهای بدست آمده در این طیف‌ها با داده‌های ذکر شده در مراجع همخوانی دارند [۱۹].

همانطور که پیشتر اشاره شد، طیف رامان این محلول هیچ یک از این مدها را نشان نمی‌دهد اما با استفاده از اثر SERS نه تنها نوارهای رامان این مولکول به خوبی آشکارسازی شده‌اند، بلکه افزایش قابل توجهی نیز در شدت قله‌ها مشاهده می‌شود. علت این امر ارتقاء زیاد سیگنال رامان در مقایسه با تابش فلورسانس زمینه است که نانوذرات نقره بر سطح زیرلایه فراهم آورده‌اند. این عملکرد نانوذرات نقره به جذب اپتیکی فلز نقره و انتقال‌های بین ترازوی آن درگستره فرابنفش باز می‌شود. به همین دلیل استفاده از نانوذرات نقره در محدوده نور مرئی و در طول موج لیزر رامان (532 nm) به تقویت زیاد سیگنال رامان و غلبه بر فلورسانس زمینه رنگدانه RB منجر می‌شود.



شکل ۶: طیف های SERS محلول RB بر بستر نانوذرات خودسامانده؛

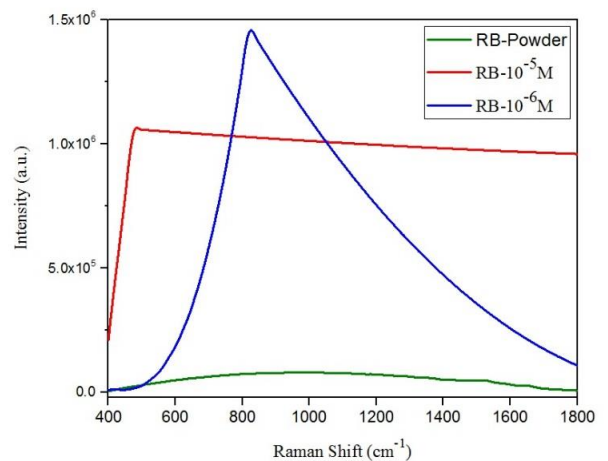
(الف) 10^{-5} مولار، (ب) 10^{-6} مولار.

به منظور بررسی توانایی زیرلایه در آشکارسازی محلول‌های رقیق تر، غلظت محلول رنگدانه را کاهش داده و طیف SERS آن ثبت گردید، شکل (۶-ب). با وجود عملکرد مناسب زیرلایه برای غلظت 10^{-5} مولار، طیف بدست آمده در این مورد از کیفیت مطلوبی برخوردار نیست و شدت قله‌ها بسیار کاهش یافته به

یافته است به نحوی که برای محلول‌های این رنگدانه با غلظت 10^{-5} و 10^{-6} مولار، تنها دو منحنی ظاهر شده است که هیچ مدی را نشان نمی‌دهند. بنابراین، تابش شدید فلورسانس رنگدانه در ناحیه طول موجی لیزر، به‌طور کامل آشکارسازی مدهای رامان را غیرممکن کرده است.

برای غلبه بر این نشر شدید، از روش‌های گوناگونی می‌توان استفاده کرد که اساس آن‌ها استفاده از زیرلایه‌ای است که در آن مولکول‌های رنگدانه در فواصل نانوذرات پلاسמוنی قرار بگیرند. در این حالت، با تابش لیزر، دو تشدید متفاوت رخ می‌دهد: تشدید پلاسمون سطحی ناشی از نانوذرات فلزی و تشدید نشر فلورسانس.

هر چند هر دو مورد از تشدید میدان الکتریکی که در ارتباط با تشدید پلاسمون‌ها است، بهره می‌برند اما محل قرارگیری مولکول رنگدانه نسبت به نانوذرات است که تفاوت این دو را آشکار می‌کند. قرارگیری مولکول در نقاط داغ نانوذرات، به تشدید پلاسמוنی منجر می‌شود و خاموشی نشر فلورسانس را در پی دارد. تاثیر تشدیدهای ذکر شده در شدت آشکارسازی، متناسب با توان چهارم میدان الکترومغناطیسی ($I_{SERS} \propto E^4$) است.



شکل ۵: طیف های رامان پودر و محلول با غلظت های 10^{-5} و 10^{-6} مولار رنگدانه RB.

طیف SERS محلول با غلظت 10^{-5} مولار بعد از افزودن به زیرلایه تهیه شده در شکل (۶-الف) نشان داده شده است. مدهای ارتعاشی این مولکول در طیف به‌طور کامل مشهود است. نوارهای مربوط به ارتعاشات کششی آروماتیک C—C در 1655 cm^{-1} با کیفیت و شدت بالا و در 1564 cm^{-1} بسیار

زیرلایه در آشکارسازی غلظت کمتر، 10^{-6} مولار با محدودیت مواجه شد.

مراجع

- [1] B. Sharma, R.R. Frontiera, A. I. Henry, E. Ringe, and R. P. Van Duyne, "SERS: Materials, applications, and the future," *Mater. Today*, 15, 16-25, 2012.
- [2] E.C. Le Ru and P.G. Etchegoin, "Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects," Elsevier, 2009.
- [3] X. M. Lin, Y. Cui, Y. H. Xu, B. Ren, and Z.Q. Tian, "Surface-enhanced Raman Spectroscopy: substrate-related issues," *Anal. Bioanal. Chem.*, 394, 1729-1745, 2009.
- [4] R.W. Murray, "Nanoelectrochemistry: Metal Nanoparticles, Nanoelectrodes, and Nanopores," *Chem. Rev.*, 108, 2688-2720, 2008.
- [5] L.M. Liz-Marzan, "Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles," *Langmuir*, 22, 32-41, 2006.
- [6] M. Grzelczak, J. Perez-Juste, P. Mulvaney, and L. M. Liz-Marzan, "Shape control in gold nanoparticle synthesis," *Chem. Soc. Rev.* 37, 1783-1791, 2008.
- [7] M.J. Natan, "Concluding Remarks Surface Enhanced Raman Scattering," *Faraday Discuss.* 132, 321-328, 2006.
- [8] K.G. Stamplecoskie and J.C. Scaiano, "Optimal Size of Silver Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy," *J. Phys. Chem. C.*, 115, 1403-1409, 2011.
- [9] V. Joseph, A. Matschulat, J. Polte, S. Rolf, F. Emmerling, and J. Kneipp, "SERS enhancement of

گونه ای که در طیف زمینه به سختی قابل تشخیص است. با این وجود همچنان برخی از قله‌های مولکول RB که در محلول غلیظتر با شدت زیادی مشخص هستند (1366 cm^{-1} و 1524 cm^{-1}) را می‌توان تشخیص داد.

عوامل موثر در این موضوع را می‌توان به صورت زیر تقسیم‌بندی کرد: (۱) با کاهش غلظت محلول، تعداد مولکول‌های موجود نیز کاهش یافته است؛ لذا مولکول‌های کمتری بر سطح زیرلایه پخش شده و در نتیجه احتمال کاهش قابل توجه میزان تقویت سیگنال وجود دارد. (۲) با کاهش غلظت، سیگنال به نوبه طیف نیز کاهش یافته است و در نتیجه مدهای رامان نسبت به محلول غلیظتر کمتر مشخص هستند و شدت قله‌ها نیز کاهش چشمگیری را نشان می‌دهند.

هر کدام از این موارد به تنهایی یا توأمان می‌توانند بر نتیجه بدست آمده تاثیرگذار باشند. اما با وجود محدودیت زیرلایه در تشدید سیگنال، همچنان در خاموشی نشر فلورسانس موثر بوده است. همچنین، ثابت ماندن مکان این قله‌ها، ظاهر نشدن قله‌های جدید و فقط کاهش شدت سیگنال، بیانگر آن است که هیچگونه تغییرات شیمیایی در مولکول RB اتفاق نیفتاده و تنها اندرکنش الکترومغناطیسی در ارتقاء سیگنال رامان موثر بوده است.

۴- نتیجه گیری

نانوذرات نقره با توزیع اندازه ۳۵ نانومتر با کاهش نمک نقره توسط سدیم سیترات ساخته شد و بر سطح شیشه عامل‌دار شده با APTES به روش خودساماندهی نشانده شد. پیک پلاسמוنی زیرلایه با طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش، ۴۴۴ نانومتر مشخص و توزیع یکنواخت نانوذرات نقره بر سطح شیشه با تصویر میکروسکوپ الکترونی نشان داده شد. قابلیت زیرلایه در طیف-سنجی ارتقاء یافته رامان با رنگدانه فلورسانس RB در دو غلظت متفاوت بررسی و با طیف‌های رامان ثبت شده در شرایط یکسان آزمایشگاهی مقایسه شد. نتایج نشان می‌دهند که زیرلایه در کاهش اثرات فلورسانس زمینه به‌طور کامل کارآمد بوده است. قله‌های رامان به وضوح در غلظت 10^{-5} مولار آشکار شدند اما با وجود عملکرد خوب زیرلایه در خاموشی نشر فلورسانس،

Raman Scattering,” *Optical Review*, 20, 361-366, 2013.

[17] T. Sato, D. Brown, and B. Johnson, “Nucleation and growth of nano-gold colloidal lattices,” *Chem. Commun.* 34, 1007-1008, 1997.

[18] J. A. Howarter and J. P. Youngblood, “Optimization of silica silanization by 3-Aminopropyltriethoxysilane,” *Langmuir*, 22, 11142-11147, 2006.

[19] D. Li, D.W.Li, Y.Li, J. S. Fossey, Y. T. Long, “Cyclic Electroplating and Stripping of Silver on Au@SiO₂ Core/Shell Nanoparticles for Sensitive and Recyclable Substrate of Surface-Enhanced Raman Scattering,” *J. Mater. Chem.*, 20, 3688-3693, 2010.

gold nanospheres of defined size,” *J. Raman Spectrosc.*, 42, 1736-1742, 2011.

[10] E. Nalbant Esenturk and A. R. Hight Walker, “Surface-enhanced Raman scattering spectroscopy via gold nanostars”, *J. Raman Spectrosc.*, 40, 86-91, 2009.

[11] E. Blackie, E. C. Le Ru, M. Meyer, M. Timmer, B. Burkett, P. Northcote and P.G. Etchegoin, “Bi-analyte SERS with isotopically edited dyes”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 4147-4153, 2008.

[12] T. Sen and A. Patra, “Resonance Energy Transfer from Rhodamine 6G to Gold Nanoparticles by Steady-State and Time-Resolved Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. C*, 112 (9), 3216-3222, 2008.

[13] C.M. Walters , C. Pao , B.P. Gagnon , C.R. Zamecnik , and G.C. Walker, “Bright Surface-Enhanced Raman Scattering with Fluorescence Quenching from Silica Encapsulated J-Aggregate Coated Gold Nanoparticles” *Advanced Materials*, 30,770-778, 2018.

[14] F. Shan, X.Y. Zhang, X. C. Fu, L. J. Zhang, D. Su, S. J. Wang, J. Y. Wu, and T. Zhang, “Investigation of simultaneously existed Raman scattering enhancement and inhibiting fluorescence using surface modified gold nanostars as SERS probes,” *Scientific Reports*. 7,124-137 2017.

[15] S. L. Smitha, K.M. Nissamudeen, D. Philip, and K. G. Gopchandran, “Studies on surface plasmon resonance and photoluminescence of silver nanoparticles,” *Spectrochimica Acta Part A*, 71, 186-190, 2008.

[16] S. Zhu, C. Fan, J. Wang, J.He, E. Liang, “Self-Assembled Ag Nanoparticles for Surface Enhanced



SERS Investigation of Rhodamine B molecule using self-assembly of nanoparticles on silanized surface

B. Morovvati, R. Malekfar*

Atomic and Molecular Physics Group, Physics Department, Faculty of Basic Sciences, Tarbiat Modares University.

Abstract: Self-assembly of silver nanoparticles on functionalized glasses via APTES was used to fabricate SERS substrates. For this purpose, silver nanoparticles were synthesized by the wet chemical method and the size distribution of 35 nm was determined, using dynamic light scattering (DLS). UV-Vis spectroscopy was used to characterize the optical properties of the colloidal nanoparticles and also the prepared substrate. After the self-assembly of nanoparticles, the results indicate a slight red shift in the surface plasmon resonance (SPR) peaks. The SEM images showed a uniform distribution of silver nanoparticles on the surface of the glass. Rhodamine B (RB) dye was used as the analyte for studying substrate performances in SERS. However, no significant signals were observed in the Raman spectra of powder and solutions of the RB molecule due to a fluorescence background but using the prepared substrate and its fluorescence quenching effect, the Raman modes were clearly detected in a 10^{-5} M solution. By decreasing the concentration of the solution to 10^{-6} M, the Raman peak intensities were greatly reduced in a way that only some of them were detected.

Keywords: Self-assembly, Rhodamine B, Dye, Substrate, Raman spectroscopy.