



بیست و هشتمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و چهاردهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه شهید چمران اهواز، خوزستان، ایران.
۱۴-۱۲ بهمن ۱۴۰۰



ساخت نانوساختارهای نقره به هدف بررسی اثر آنها بر طیف رامان ارتقا یافته سطحی دلتامترین

افسانه بزرگمنش^۱، پریسا کریمی مونه^۲، نفیسه شریفی^{۱،۲*}

^۱دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان ۸۷۳۱۷، ایران

^۲پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان ۸۷۳۱۷، ایران

چکیده - آلودگی محیط زیست به وسیله مواد شیمیایی همانند علف‌کشها، سموم دفع آفات علفهای هرز، حشره‌کشها که باعث آلودگی آب و خاک و منابع غذایی هستند و تهدیدی برای سلامت جامعه هستند. پژوهش حاضر با هدف افزایش سیگنال طیف‌سنجی رامان سم دلتامترین انجام شده است که در آن از خاصیت پلاسمونیک نانوساختارهای نقره استفاده کرده‌ایم تا بهبود سیگنال رامان حاصل شود. ابتدا نانوساختارهای نقره به روش پلیول-رفلاکس ساخته شد و پس از لایه‌نشانی بر شیشه‌های حکاکی شده با HF، غلظت‌های مختلف سم دلتامترین بر روی این بسترهای پلاسمونیک قرار داده و شناسایی شد. کلید واژه- طیف‌سنجی رامان ارتقایافته سطحی، نانوساختارهای نقره، سم دلتامترین، بستر پلاسمونیک، پراکندگی رامان

Fabrication of Silver Nanostructures to Investigate Their Effect on Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Deltamethrin

Afsaneh Bozorgmanesh^۱, Parisa Karimi Mooneh^۲ and Nafiseh Sharifi^{۱،۲*}

^۱ Department of Photonics and Plasma, Faculty of Physics, University of Kashan, Kashan ۸۷۳۱۷, Iran

^۲ Institute of Nanoscience and Nanotechnology, University of Kashan, Kashan ۸۷۳۱۷, Iran

Afsaneh.bozorgmanesh@grad.kashanu.ac.ir

parisa.mjkarimi@grad.kashanu.ac.ir

*sharifi@kashanu.ac.ir

Abstract- Pollution of the environment by chemicals such as herbicides, weed control pesticides, insecticides that pollute water and soil and food sources and are a threat to public health. The aim of the present study was to increase the Raman spectroscopy signal of deltamethrin toxin in which we used the plasmonic property of silver nanostructures to improve the Raman signal. First, silver nanostructures were fabricated by reflux method and then they were deposited on HF etched glasses to make plasmonic substrates. concentrations of deltamethrin were placed on those plasmonic substrates and detected

Keywords: Surface Enhanced Raman Spectroscopy, Silver Nanostructures, Deltamethrin, Plasmonic Substrates, Raman Scattering

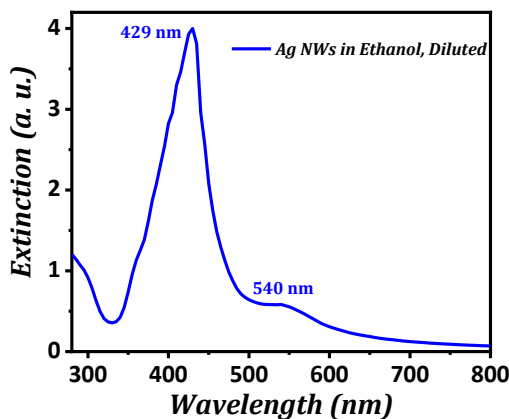
مقدمه

کلوئید نقره روی زیرلایه‌های شیشه‌ای زبر شده با HF قرار داده شد و در دمای آزمایشگاه خشک شدند و بسترهای پلاسمونیک آماده شدند. با هدف اندازه‌گیری غلظتهای مختلف سم دلتامترین، ۳۰ میکرولیتر از از غلظتهای مختلف بر روی بسترهای پلاسمونیک قرار گرفت. پس از خشک شدن در معرض هوا، طیف رامان و SERS نمونه‌های ساخته شده اندازه‌گیری شد.

طیف سنجی UV-Vis نانو ساختارهای نقره به وسیله ی دستگاه طیف سنج مرئی فرابنفش عبوری ساخت شرکت طیف سنج پیش رو پژوهش مدل ۲۰۱۵ photonix Ar ساخت ایران در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) بسـتر پلاسمونیک به وسیله دستگاه MIRA^۳ TESCAN تهیه شد. دستگاه رامان کانفوکال به مدل Lab Ram HR ساخت کمپانی Horiba ژاپن با طول موج ۷۸۵ نانومتر و توان ۱۰۰ میلی وات برای اندازه‌گیری طیف رامان و طیف SERS نمونه‌ها استفاده شد.

نتایج و بحث

شکل ۱ شکل جذب نانوساختارهای نقره است. قله‌های تشدید پلاسمونی درمنحنی آبی رنگ ۴۲۹ نانومتر با شانه‌ی ۵۴۰ نانومتر تشکیل نانوساختارهای نقره را تایید می‌کند.



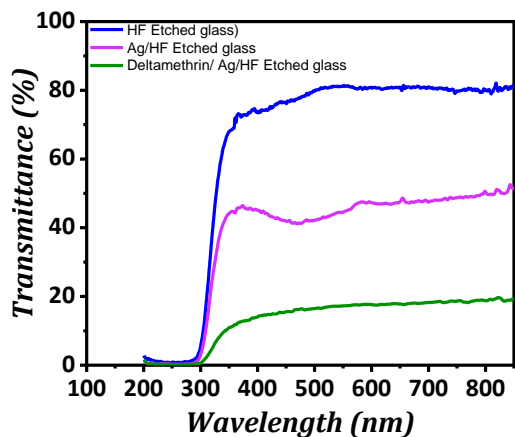
شکل ۱: جذب نانوساختارهای نقره

دلتامترین یکی از آفت‌کشهای موجود در بازار است و برای شناسایی این آفتکش اغلب از انواع روشهای کروماتوگرافی استفاده می‌کنند. استفاده از انواع روشهای کروماتوگرافی برای شناسایی دلتامترین بسیار زمان بر و پرهزینه است. از این روش طیف‌سنجی رامان یکی از راههای شناسایی مناسب برای گونه‌های بیولوژی است. در این مطالعه پس از ساخت نانوساختارهای نقره، با لایه‌نشانی نانوساختارهای نقره بر روی بسترهای شیشه‌ای زبر شده، بسترهای پلاسمونیک مبتنی بر اثر پراکندگی رامان ارتقاء یافته سطحی (SERS) برای آشکارسازی ماده سمی دلتامترین ساخته شده است.

روش ساخت و مشخصه‌یابی

پس از شستشو لامهای شیشه‌ای و ظروف با مواد شوینده و آب دیونیزه، در آن آزمایشگاهی با دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد و برای به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شدند. سپس برای ایجاد زبری روی لامهای شیشه‌ای از محلول ۵۰ درصد حجمی HF استفاده شد و مقدار ۳۰ میکرولیتر از آن بر روی لامهای شیشه‌ای قرار داده شد و پس از گذشت ۶۰ دقیقه شستشو داده شدند و پس از خشک شدن برای لایه‌نشانی نقره مورد استفاده قرار گرفتند. ساخت نانوساختارهای نقره به روش پلیول-رفلاکس انجام شد. که محلول شماره ۱، حاوی ۰/۳ گرم نقره نیترات در ۱۵ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول است. محلول شماره ۲ نیز شامل پلی‌وینیل‌پیرولیدین و ۱۵ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول و محلول شماره ۳ محتوی ۰/۰۰۰۴ گرم آهن و ۰/۰۰۰۲ گرم مس در ۱۰ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول است. پس از ترکیب سه محلول به روش خاص، از سیستم رفلاکس و حمام داغ با دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد استفاده شد. سپس، طی دو مرحله سانتریفیوژ ۴۰۰۰ دور به مدت ۳ دقیقه، نانوساختارهای نقره جدا شد. سپس ۳۰ میکرولیتر از

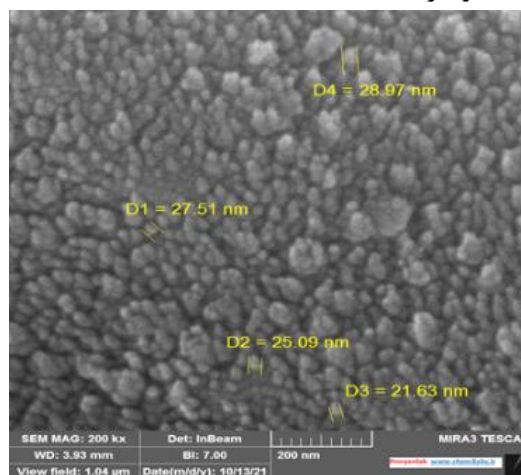
کمتر است. منحنی بنفش رنگ شامل نانوساختار نقره روی شیشه حکاکی شده است که HF باعث شده نانوساختارهای نقره چسبندگی پیدا کنند بر روی زیرلایه و عبور کمتر شود و جذب افزایش یابد منحنی سبزرنگ دلتامترین روی بستر پلاسمونیک است و نشان می‌دهد که عبور کمتر و جذب بیشتر شده است.



شکل ۴: طیف UV-Vis شیشه حکاکی شده، نانوساختار نقره روی شیشه حکاکی شده، دلتامترین روی بستر پلاسمونیک

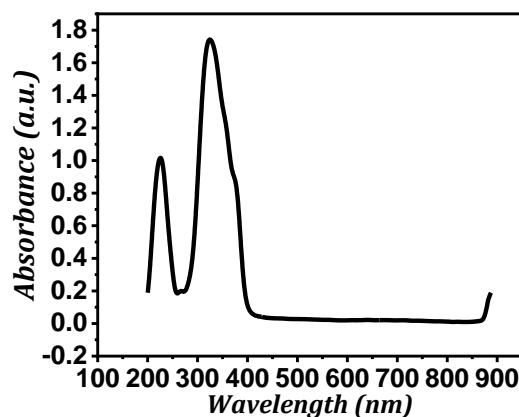
شکل ۵ نمودار طیف رامان و SERS غلظت‌های $\frac{2.5 \times 10^{-4} g}{100 \mu\mu}$ و $\frac{2.5 \times 10^{-8} g}{100 \mu\mu}$ را نشان می‌دهد که مربوط به سم دلتامترین است. منحنی قرمز رنگ و سبزرنگ مربوط به طیف رامان غلظت‌های بالا است، که نشان می‌دهد سم دلتامترین روی شیشه اصلاح شده با HF در نمودار قرمز که غلظت کمتری نسبت به نمودار سبزرنگ دارد شدت کمتری دارد. در غلظت‌های بیشتر تعداد مولکول‌های ماده بیشتر است و تعداد ارتعاشات افزایش پیدا می‌کند و شدت بیشتر خواهد شد. منحنی بنفش و آبی مربوط به حکاکی سم دلتامترین روی بسترهای پلاسمونیک است، به دلیل تشدید پلاسمون‌های سطحی نانوذرات کوچکتر و پراکندگی نور از نانوذرات بزرگتر نقره، ارتعاش‌های مولکولی سم دلتامترین تقویت می‌شوند و شدت طیف SERS این ماده نسبت به طیف رامان آن افزایش می‌یابد پیکها و پیوندهای مولکولی در جدول نمودار آورده شده است [۴]، [۵].

شکل ۲ برای بررسی مورفولوژی سطح و همچنین بدست آوردن اندازه ذرات نانوساختارهای نقره بستر پلاسمونیک تصاویر FE-SEM گرفته شده است. این لایه نازک از بستر پلاسمونیک شامل بسته‌های نامنظم و یکنواخت نانوساختارهای نقره با اندازه‌هایی بین ۲۱/۶۳ نانومتر تا ۲۸/۹۷ نانومتر است.



شکل ۲: تصویر FE-SEM بستر پلاسمونیک نانوساختارهای نقره

شکل ۳ جذب دلتامترین در محدوده طول موج ۲۲۳ تا ۳۶۵ نانومتر به دست آمد که طول موج‌های ۲۳۷، ۲۶۴، ۲۵۰، ۳۵۰، مربوط به طیف UV-vis دلتامترین است. [۱]-[۳].



شکل ۳: جذب دلتامترین

شکل ۴ عبور بر حسب طول موج شیشه حکاکی شده و نانوساختارهای نقره روی شیشه حکاکی شده و سم دلتامترین روی بستر پلاسمونیک است. منحنی آبی رنگ نشان می‌دهد در شیشه حکاکی شده عبور زیاد و جذب

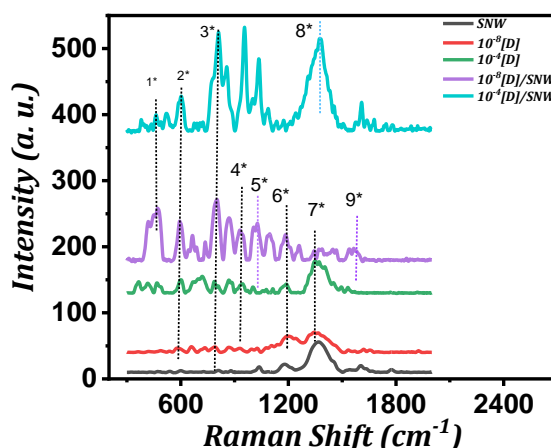
ذرات نقره بزرگتر، سیگنال رامان ارتعاش مولکولی دلتامترین راتقویت می‌کنند. بنابراین انتخاب مناسبی برای شناسایی غلظت‌های مختلف و حتی کمترین غلظت دلتامترین است تا از ایجاد بیماری‌هایی مانند سرطان جلوگیری شود. با کاهش غلظت دلتامترین حکاکی شده روی بسترپلاسمونیک شدت سیگنال‌های SERS به دلیل کاهش تعداد ارتعاش‌های مولکولی کاهش می‌یابد.

جمع‌بندی

برای ساخت بستر پلاسمونیک، نانوساختارهای نقره ساخته شده بر روی لامپ‌های شیشه‌ای زبر شده با HF لایه نشانی شدند و غلظت‌های مختلف سم دلتامترین بر روی بسترهای پلاسمونیک قرار داده شدند. بسترهای پلاسمونیک سبب بهبود ارتعاشات مولکولی دلتامترین می‌شوند و شناسایی آنها را تسهیل می‌کنند.

مراجع

- [1] N, Y. Huang, J. Zhang, and Q. Min, ShungengLi, "A fast determination of insecticide deltamethrin by spectral data fusion of UV-vis and NIR based on extreme learning machine," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 247, p. 119119, Feb. 2021
- [2] S. R. Tariq, D. Ahmed, A. Farooq, S. Rasheed, and M. Mansoor, "Photodegradation of bifenthrin and deltamethrin—effect of copper amendment and solvent system," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 189, no. 2, p. 71, Feb.
- [3] Q. Yang et al., "Partial characterization of deltamethrin metabolism catalyzed by chymotrypsin," *Toxicol. Vitro.*, vol. 22, no. 6, pp. 1528–1533, Sep. 2008,
- [4] T. Dong, L. Lin, Y. He, P. Nie, F. Qu, and S. Xiao, "Density Functional Theory Analysis of Deltamethrin and Its Determination in Strawberry by Surface Enhanced Raman Spectroscopy," *Molecules*, vol. 23, no. 6, p. 1458, Jun. 2018,
- [5] Y. He, S. Xiao, T. Dong, and P. Nie, "Gold Nanoparticles for Qualitative Detection of Deltamethrin and Carbofuran Residues in Soil by Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 20, no. 7, p. 1731, Apr. 2019,



شکل ۵: طیف رامان و SERS دلتامترین، پیوندهای مولکولی دلتامترین

جدول ۱: ارتعاشات مولکولی دلتامترین ν_s = بسیار قوی، ν_m = قوی، ν_w = متوسط، ν = کشش، δ = کشش و خم شدن سطح بیرونی، δ = کشش و خم شدن سطح داخلی. δ = ارتعاش قابل تغییر شکل [۴]

| علامت اختصاری | قله‌ها و پیوند مولکولی |
|---------------|---|
| ۱* | حلقه کششی ν_{ring} ۴۵۸ |
| ۲* | حلقه کششی ν_{ring} ۵۸۵ |
| ۳* | حلقه تنفسی $\nu_{breathe}$ ۷۹۴ |
| ۴* | $\delta(C-H)$ oop ۹۴۹ کشش و خمش خارجی کربن هیدروژن |
| ۵* | $\nu(C-C)$ ip ۱۰۳۶ کشش و خمش داخلی کربن کربن |
| ۶* | $\nu(C-C)$ ip ۱۲۰۶ کشش و خمش داخلی کربن کربن |
| ۷* | $\delta(C-H)$ ip ۱۳۵۷ کشش و خمش داخلی کربن هیدروژن |
| ۸* | $\delta(C-H)$ opp ۱۳۶۶ کشش و خمش خارجی کربن هیدروژن |
| ۹* | $\nu(C=C)$ ip ۱۵۵۵ کشش و خمش داخلی کربن کربن دوگانه |

استفاده از طول موج ۷۸۵ نانومتر به دلیل جلوگیری از فلورسانس زمینه است. استفاده از بسترهای پلاسمونیک نقره ساخته شده در طیف‌سنجی رامان به دلیل تشدید پلاسمون‌های سطحی نانوذرات نقره و پراکندگی نور