



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

افسانه بزرگمنش<sup>۱</sup>، پریسا کریمی مونه<sup>۱</sup>، نفیسه شریفی<sup>۱،۱\*</sup> ۱دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان ۸۷۳۱۷، ایران <sup>۲</sup>پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان۸۷۳۱۷، ایران

چکیده – آلودگی محیط زیست به و سیلهی 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 پلاسمونیکی نانوساختارهای نقره استفاده کردهایم تا بهبود سیگنال رامان حاصل شود. ابتدا نانو ساختارهای نقره به روش پلیول – رفلاکس ساخته شد و پس از لایه نشانی بر شیشههای حکاکی شده با HF غلظتهای مختلف سم دلتامترین بر روی این بسترهای پلاسمونیکی قرار داده و *شناسایی شد.* کلید واژه- طیفسنجی رامان ارتقایافته سطحی، نانوساختارهای نقره، سم دلتامترین، بستر پلاسمونیکی، پراکندگی رامان

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

Afsaneh Bozorgmanesh', Parisa Karimi Mooneh' and Nafiseh Sharifi<sup>\,\*</sup> ' Department of Photonics and Plasma, Faculty of Physics, University of Kashan, Kashan <sup>\\\\\\</sup>, Iran ' Institute of Nanoscience and Nanotechnology, University of Kashan, Kashan <sup>\\\\\\</sup>, 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 glassesto 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



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



#### مقدمه

دلتامترین یکی از آفت کشهای موجود در بازار است و برای شنا سایی این آفتکش اغلب ازانواع رو شهای کروماتو گرافی ۱ ستفاده میکنند. ا ستفاده از انواع رو شهای کروماتو گرافی برای شنا سایی دلتامترین بسیار زمان بر و پر هزینه است. از این رو طیفسننجی رامان یکی از راههای شناسایی منا سب برای گونه های بیولوژی ا ست. در این مطالعه پس از ساخت نانوساختارهای نقره، با لایهنشانی نانوساختارهای نقره بر روی بسترهای شیشهای زبر شده، بسترهای پلاسمونیکی مبتنی بر اثر پراکندگی رامان ارتقاء یافته سطحی (SERS) برای آشکارسازی ماده سمی دلتامترین ساخته شده است.

## روش ساخت و مشخصه یابی

پس از شستشو لامهای شیشهای و ظروف با مواد شوینده و آب دیونیزه، در آون آز مایشــگاهی با دمای ۱۵۰ در جه 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 لايهنشاني نقره مورد استفاده قرار گرفتند. ساخت نانوساختارهای نقره به روش یلیول-رفلاکس انجام شد. که محلول شـماره ۱، حاوی ۲/۳گرم نقره نیترات در ۱۵ میلی لیتر اتیلن گلیکول است. محلول شماره ۲ نیز شامل پلىوينيلپيروليدين و ١۵ ميلىليتر اتيلن گليكول و محلول شـماره ۳ محتوى ۰/۰۰۰۴ گرم آهن و ۰/۰۰۰۲ گرم مس در ۱۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول است. پس از ترکیب سه محلول به روش خاص، از سیستم رفلاکس و حمام داغ با دمای ۱۳۰درجه سانتیگراد استفاده شد. سپس، طى دومرحله سانتريفيوژ ۴۰۰۰دور به مدت ۳دقيقه، نانوساختارهای نقره است جدا شد. سپس ۳۰ میکرولیتر از

HF نقره روی زیرلایههای شیشهای زبر شده با HF قرار داده شد و در دمای آزمایشگاه خشک شدند وبسترهای پلاسمونیکی آماده شدند. با هدف اندازه گیری غلظتهای مختلف سم دل تامترین، ۳۰ میکرولیتر از از غلظتهای مختلف بر روی بسترهای پلاسمونیکی قرار گرفت. پس Iز خشک شدن در معرض هوا، طیف رامان و SERS نمونههای ساخته شده اندازه گیری شد.

طیف سنجی UV-Vis نانو ساختارهای نقره به و سیله ی د ستگاه طیف سنج مرئی فرابنفش عبوری ساخت شرکت طیف سنج پیش رو پژوهش مدل ۲۰۱۵ Ar ساخت ایران در دمای اتاق اندازه گیری شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی(FE-SEM) میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی(FE-SEM) بسیستر پلاسمونیکی به وسیله دستگاه MIRA آ به مدل TESCAN تهیه شد. دستگاه رامان کانفوکال به مدل Atom HR موج ۸۸۵ نانومتر و توان ۱۰۰ میلی وات برای اندازه گیری طیف رامان و طیف SERS نمونهها استفاده شد.

### نتايج و بحث

شــکل۱ شکل جذب نانوساختارهای نقره است. قله های تشدید پلاسمونی درمنحنی آبی رنگ ۴۲۹نانومتر با شانه ی ۵۴۰ نانومترتشکیل نانوساختارهای نقره را تایید میکند.



شکل ۱: جذب نانوساختارهای نقره

بیست و هشتمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و چهاردهمین کنفرانس مهند سی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه شهید چمران اهواز، خوزستان، ایران، ۱۲– ۱۴ بهمن ۱۴۰۰

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



شکل ۲: تصویر FE-SEMبسترپلاسمونیکی نانوساختارهای نقره

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



شـکل ۴ عبور برحسـب طولموج شـیشـه حکاکی شـده و نانوسـاختارهای نقره روی شـیشـه حکاکی شـده و سـم دلتامترین روی بسترپلا سمونیکی ا ست. منحنی آبی رنگ نشـان میدهد درشـیشـه حکاکی شـده عبور زیاد و جذب

کمتر است. منحنی بنفش رنگ شامل نانوساختارنقره روی شیشه حکاکی شده است که HF باعث شده نانوساختارهای نقره چسببندگی پیدا کنند بر روی زیرلایه و عبور کمتر شود وجذب افزایش یابد منحنی سبزرنگ دلتامترین روی بستر پلاسمونیکی است و نشان میدهدکه عبور کمتر و جذب بیشتر شده است.



شکل ۴: طیف UV-Visشیشه حکاکی شده،نانوساختارنقره روی شیشه حکاکی شده،دلتامترین روی بستر پلاسمونیکی

 بیست و هشتمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و چهاردهمین کنفرانس مهند سی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه شهید چمران اهواز، خوزستان، ایران، ۱۲ – ۱۴ بهمن ۱۴۰۰

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

#### جمعبندى

برای ساخت بستر پلاسمونیکی، نانوساختارهای نقره ساخته شده بر روی لامهای شیشهای زبر شده با HF لایه نشانی شدند و غلظتهای مختلف سم دلتامترین بر روی بسترهای پلاسمونیکی قرار داده شدند. بسترهای پلاسمونیکی سبب بهبود ارتعاشات مولکولی دلتامترین میشوند و شناسایی آنها را تسهیل می کنند. **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. Vitr., 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.  $\gamma$ , p.  $1\sqrt{r}$ , Apr.  $7 \cdot 19$ ,



شکل ۵: طیف رامان و SERSدلتامترین،یوندهای مولکولی دلتامترین

جدول ۱: ارتعاشات مولکولی دلتامترین vs=بسیار قوی، s= قوی m = متوسط، w = ضعیف، v = کشش، opp =خم شدن سطح بیرونی. ip خم شدن سطح داخلی . S = ارتعاش قابل تغییر شکل[۴]

علامت	قلەھاو پيوند مولكولى
اختصارى	
)*	حلقه کششی۴۵۸ vring
۲*	vring۵۸۵ حلقه کششی
۳*	vbreathe۷۹۴ حلقه تنفسی
۴*	δ(C-H)oop۹۴۹ کشش وخمش خارجی کربن
	هيدروژن
۵*	v(C-C)ip۱۰۳۶ کشش وخمش داخلی کربن
	كربن
۶*	v(C-C)ip۱۲۰۶ کشش وخمش داخلی کربن
	كربن
٧*	δ(C-H) ip۱۳۵۷ کشش وخمش داخلی کربن
	هيدروژن
٨*	δ(C-H)opp۱۳۶۶ کشش وخمش خارجی
	کربن هیدروژن
٩*	۱۵۵۵ کشش وخمش داخلی کربن کربن دوگانه
	υ(C=C)ip

استفاده ازطول موج ۷۸۵نانومتر به دلیل جلوگیری از فلورسانس زمینه است. استفاده از بسترهای پلاسمونیکی نقره ساخته شده در طیفسنجی رامان به دلیل تشدیدپلاسمونهای سطحی نانوذرات نقره و پراکندگی نور