



**Kauno technologijos universitetas**  
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

**Sidabro nanodarinių, susintetintų poliolių terpėje,  
optinės savybės ir taikymai**

**Baigiamasis magistro projektas**

---

**Simona Vyčaitė**

Projekto autorė

**Doc. dr. Asta Tamulevičienė**

Vadovė

---

**Kaunas, 2020**



**Kauno technologijos universitetas**  
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

**Sidabro nanodarinių, susintetintų poliolių terpėje,  
optinės savybės ir taikymai**

**Baigiamasis magistro projektas**

**Taikomoji fizika (6211CX015)**

---

**Simona Vyčaitė**  
Projekto autorė

**Doc. dr. Asta Tamulevičienė**  
Vadovė

**Doc. dr. Aleksandras Iljinas**  
Recenzentas

---

**Kaunas, 2020**



**Kauno technologijos universitetas**  
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas  
Simona Vyčaitė

**Nanodarinių, susintetintų poliolių terpėje, optinės savybės ir taikymai**  
**Akademinio sąžiningumo deklaracija**

Patvirtinu, kad mano, Simonos Vyčaitės, baigiamasis projektas tema „Nanodarinių, susintetintų poliolių terpėje, optinės savybės ir taikymai“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.



---

## Turinys

Įvadas .....	13
1. Literatūros apžvalga .....	14
1.1. Sidabro nanodalelių pritaikymas .....	14
1.2. Nanodalelių sudarymo būdai .....	15
1.3. Nanodarinių sintezė, naudojant poliolių .....	16
1.3.1. Sintezės, naudojant poliolių mechanizmas .....	16
1.3.2. Homogeninė nukleacija. LaMer sintezės modelis .....	19
1.3.3. Nanokristalų augimas .....	22
1.4. Nanodalelių dydžio ir formos priklausomybė nuo sintezės sąlygų ir medžiagų .....	23
1.4.1. Nanodalelių dydžio ir formos priklausomybė nuo atmosferos sąlygų .....	24
1.4.2. Polivinilpirolidono kiekio įtaka nanodarinių formavimuisi .....	25
1.4.3. Poliolio įtaka nanodarinių formavimuisi .....	28
1.4.4. Sidabro nitrato koncentracijos įtaka nanodarinių formavimuisi .....	29
1.4.5. Ėsdiklio įtaka nanodarinių formavimuisi .....	30
1.4.6. Temperatūros įtaka nanodarinių formavimuisi .....	31
1.5. Nanodarinių optinės savybės ir taikymas .....	32
1.5.1. Lokalizuotas paviršiaus plazmonų rezonansas .....	32
1.5.2. Nanodarinių lokalizuoto paviršiaus plazmonų rezonanso reiškinių taikymas .....	35
1.5.3. Paviršiuje stiprinamos Ramano sklaidos spektroskopija .....	37
2. Medžiagos ir tyrimo metodai .....	41
2.1. Nanodalelių sintezei naudotos medžiagos ir sintezės eiga .....	41
2.2. Mėginių tyrimas .....	42
2.2.1. Mėginių tyrimas „Ava-Spec-2048“ spektrometru .....	42
2.2.2. Mėginių tyrimas skenuojančiu elektroniniu mikroskopu .....	43
2.2.3. Mėginių tyrimas transmisiniu elektronų mikroskopu .....	44
2.2.4. Mėginių tyrimas Ramano sklaidos spektrometru „Renishaw in Via Spectrometer“ .....	45
2.2.5. Mėginių tyrimas rentgeno spindulių difraktometru „D8 DISCOVER Bruker“ .....	46
3. Rezultatai .....	47
3.1. Dalelių dydžio priklausomybės nuo temperatūros tyrimas .....	47
3.1.1. 125 °C temperatūroje susintetintų nanodarinių savybės .....	48
3.1.2. 145 °C temperatūroje susintetintų nanodarinių savybės .....	48
3.1.3. 150 °C temperatūroje susintetintų nanodarinių savybės .....	51
3.1.4. 155 °C temperatūroje susintetintų nanodarinių savybės .....	52
3.2. Vario chlorido kiekio įtaka nanodarinių morfologijai .....	53

3.3. Sidabro nanodarinių koloidinių tirpalų filtravimas ir dalelių morfologijos tyrimas .....	54
3.4. Paviršiuje stiprinamos Ramano sklaidos matavimai .....	57
Išvados.....	60
Literatūros sąrašas .....	61

## Paveikslų sąrašas

1 pav. Likurgo taurė. a) atspindėta šviesa (šviesos šaltinis taurės išorėje), b) praėjusi šviesa (šviesos šaltinis taurės viduje) [9] .....	14
2 pav. Įvairių poliolių molekulės ir jų virimo temperatūra. Šie polioliai gali būti naudojami metalų druskų redukcijai [11] .....	16
3 pav. Etilenglikolio oksidacijos žingsniai iki galutinio produkto CO <sub>2</sub> [22] .....	17
4 pav. Principinė sintezės schema esant šviesai ir be šviesos [25] .....	19
5 pav. Principinė sidabro nanodarinių formavimosi schema [27].....	19
6 pav. LaMer schema. Klasikinė nukleacija [29].....	20
7 pav. Osvaldo augimo procesas. Mažesni monokristalai disocijuoja į jonus ir atomus, tuomet yra prijungiami prie nanokristalo branduolio [29] .....	21
8 pav. Nukleacijos laisvosios energijos kitimo schema [29] .....	21
9 pav. Kristalo augimo principinė schema [29] .....	23
10 pav. Sidabro nanodarinių optinio spektro kitimas keičiantis formai vandens terpėje [35].....	24
11 pav. Principinė nanodalelių sintezės schema [24].....	24
12 pav. a) Monomero N- polivinilpirolidono molekulinė struktūra, b) pasikartojantis vienetas, c) sidabro nanodalelės branduolys, kurį iš visų pusių gaubia PVP [36] .....	25
13 pav. Sidabro nanokubų SEM nuotraukos, esant skirtingam ėsdiklio HCl kiekiui: a) 1,5 µl, b) 3,0 µl, c) 4,5 µl ir d) 6,0 µl [24].....	26
14 pav. Ag nanokristalo augimo priklausomai nuo PVP koncentracijos principinė schema.....	27
15 pav. PVP įtaka nanokristalų augimui [37] .....	27
16 pav. Vario nanodariniai. Sintezės metu, naudoti skirtingi polioliai: A) – B) etilenglikolis, C) propilenglikolis, D) – E) dietilenglikolis, F) trietilenglikolis [20].....	28
17 pav. Pirmų sintezės stadijų TEM nuotraukos: a) po 1 min, b) po 10 min, c) po 30 min bei d) po 60 min [39].....	29
18 pav. UV-VIS sugerties spektras esant skirtingai sidabro nitrato koncentracijai [28] .....	30
19 pav. Nanodariniai, suformuoti naudojant skirtingą HNO <sub>3</sub> kiekį: a) 0 ml, b) 3 ml [42].....	31
20 pav. Sugerties priklausomybė nuo bangos ilgio, sintetinant nanodarinius skirtingose temperatūrose [28] .....	32
21 pav. LPPR principinė schema [45].....	32
22 pav. Dielektrinės funkcijos realiosios dalies ir menamosios dalies palyginimas sidabru, auksui ir siliciui [46] .....	33
23 pav. LPPR reiškinys tarp nanodalelių: a) du 40 nm sidabro nanokubai, tarp kurių atstumas yra 4 nm, b) dvi 40 nm skersmens sidabro nanosferos, tarp kurių atstumas yra 4 nm, c) elektrinio lauko priklausomybė nuo atstumo tarp dalelių (AgNC – Ag nanokubai, AgNS – Ag nanosferos) [48].....	34

24 pav. Sidabro nanodalelių dydžio ir formos įtaka LPPR smailės padėčiai [50] .....	34
25 pav. Teorinis sidabro nanokubų sugerties spektras vandenyje [63].....	35
26 pav. Sidabro nanokubų a) UV-VIS sugerties spektras, b) SEM nuotraukos [64].....	35
27 pav. LPPR jutiklio veikimo principinė schema. a) nanodalelių agregacija, b) optinio spektro pokytis, kurį nulemia agregacija [51] .....	36
28 pav. a) Lokaliztuotas paviršiaus plazmonų rezonanso reiškinys, b) elektromagnetinis ir cheminis signalo stiprinimo tipai [53] .....	38
29 pav. Skirtingi optinio spektro išsklaidymo nuo molekulos būdai. a) Reilėjaus sklaida, b) Ramano Stokso sklaida, c) Ramano anti-Stokso sklaida [38] .....	38
30 pav. Rodamino 6G tirpalo SERS spektrai [52] .....	39
31 pav. Au nanodalelės panaudotos ląstelės pH stebėjimui registruojant SERS signalą [55].....	40
32 pav. Sintezės, atliktos 150 <sup>0</sup> C temperatūroje, tirpalo spalvos kitimas skirtingais sintezės etapais: 1- po 2 min, 2- po 4 min, 3- po 5 min, 4- po 6 min, 5- po 8 min, 6- po 10 min, 7- po 11 min, 8- po 12 min, 9- po 18 min, 10- po 19 min .....	41
33 pav. Principinė sintezės schema .....	42
34 pav. a) „Ava-Spec-2048“ spektrometras [57], b) principinė sugerties matavimo schema [58].....	43
35 pav. Principinė skenuojančio elektroninio mikroskopo schema [59] .....	44
36 pav. TEM mikroskopas [60].....	45
37 pav. Ramano sklaidos spektrometras [61].....	46
38 pav. Optinio tankio priklausomybė nuo bangos ilgio, kai sintezė vyko 125 – 155 °C temperatūroje .....	47
39 pav. Sintezės, atliktos 125 °C temperatūroje, optinio tankio priklausomybė nuo bangos ilgio, skirtingais sintezės etapais (2- 20 min) .....	48
40 pav. Sintezės, atliktos 145 °C temperatūroje, optinio tankio priklausomybė nuo bangos ilgio, skirtingais sintezės etapais (2- 20 min) .....	48
41 pav. Nanodarinių, susintetintų 145 °C temperatūroje, SEM nuotraukos .....	49
42 pav. Nanodarinių, susintetintų 145 °C temperatūroje, SEM nuotrauka .....	50
43 pav. Sintezės atliktos 145 °C temperatūroje, optinio tankio priklausomybė nuo bangos ilgio, skirtingais sintezės etapais (2- 20 min) .....	50
44 pav. Nanodalelių, susintetintų 145 °C temperatūroje, SEM nuotraukos .....	51
45 pav. Sintezės atliktos 150 °C temperatūroje, optinio tankio priklausomybė nuo bangos ilgio, skirtingais sintezės etapais (1- 20 min) .....	51
46 pav. 150 °C temperatūroje susintetintų nanodalelių SEM nuotraukos.....	52
47 pav. Sintezės, atliktos 155 °C temperatūroje, kinetika. Sintezės trukmė – 20 minučių.....	52
48 pav. Optinio tankio priklausomybė nuo bangos ilgio esant skirtingam esdiklio CuCl <sub>2</sub> kiekiui.....	53

49 pav. SEM nuotraukos sidabro nanodarinių, susintetintų, pridedant skirtingą vario chlorido kiekį: a) 20 $\mu\text{l}$ , b) ir d) 40 $\mu\text{l}$ , c) 60 $\mu\text{l}$ .....	53
50 pav. Nanodarinių dydžio priklausomybė nuo vario chlorido kiekio.....	54
51 pav. Filtruotų nanodarinių koloidų tirpalai .....	55
52 pav. Filtruotų nanodarinių SEM nuotraukos.....	55
53 pav. Filtruotų nanodalelių XRD spektras.....	56
54 pav. Filtruotų nanodarinių TEM nuotraukos.....	56
55 pav. Rodamino 6G SERS signalas [66] .....	57
56 pav. Skirtingos koncentracijos R6G SERS signalas, naudojant nanodarinius, susintetintus 145 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, naudojant 20 $\mu\text{l}$ vario chlorido kiekį.....	58
57 pav. Skirtingos koncentracijos R6G SERS signalas išmatuotas naudojant nanodarinius, susintetintus 150 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, naudojant 40 $\mu\text{l}$ vario chlorido kiekį: a) spektrai su fluorescencijos fonu, b) SERS spektrų palyginimas pašalinus fluorescencijos foną, kartu pateiktas ir $10^{-4}$ M R6G spektras išmatuotas be sidabro nanodalelių, kreivės perslinktos Y ašyje viena kitos atžvilgiu.....	58
58 pav. Skirtingos koncentracijos R6G SERS signalas išmatuotas naudojant filtruotą koloidą: a) spektrai su fluorescencijos fonu, b) SERS spektrų palyginimas pašalinus fluorescencijos foną, skirtingos koncentracijos kreivės perslinktos Y ašyje viena kitos atžvilgiu.....	59



## Lentelių sąrašas

1 lentelė. Nanokubų dydis, priklausomai nuo atmosferos sąlygų [24] .....	24
2 lentelė. HCl, AgNO <sub>3</sub> , PVP (M = 55000 g/mol) kiekio įtaka nanokubų dydžiui [24] .....	25
3 lentelė. Metodai, skirti pagerinti nanojutiklių signalą [51] .....	37
4 lentelė. Sintezių sąlygos .....	41
5 lentelė. Nanodarinių, susintetintų 145 °C temperatūroje, naudojant 20 µl vario chlorido kiekį dydis (± STD), nustatytas „ImageJ“ kompiuterine programa .....	49
6 lentelė. Nanodarinių dydžio priklausomybė nuo sintezės sąlygų .....	54
7 lentelė. R6G molekulei būdingi virpesiai [68] .....	57

## **Santrupos**

AgND - Sidabro nanodalelė

AuND - Aukso nanodalelė

EG - Etilenglikolis

FCC - Kubinė kristalinė gardelė (angl. Face Centered Cubic)

LPPR - Lokalizuotas paviršiaus plazmonų rezonansas

ND - Nanodalelė

PD – Pentandiolis

PE – Polietilenas

PPR - Paviršiaus plazmonų rezonansas

PVC - Polivinilchloridas

PVP - Polivinilpirolidonas

R6G - Rodaminas 6G

SEM - Skenuojanti elektronų mikroskopija

SERS – Paviršiuje sustiprinta Ramano sklaida

TEM - Transmisijos elektronų mikroskopija

UV-VIS - Ultravioletinės - regimosios šviesos spektro dalis

Vyčaitė, Simona. Nanodarinių, susintetintų poliolių terpėje, optinės savybės ir taikymai. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Asta Tamulevičienė; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų kryptių grupė): Fizika (C02), Fiziniai mokslai

Reikšminiai žodžiai: nanodalelės, nanodariniai, sidabras, polioliai, sintezė, optika.

Kaunas, 2020. 64 p.

### **Santrauka**

Šiame baigiamajame projekte pateikiama literatūros apžvalga apie nanodalelių sintezės metodus. Sidabro nanodariniai pastaraisiais dešimtmečiais sulaukia daug dėmesio dėl plazmonų rezonanso savybių, jų pritaikymo stiprinamos Ramano sklaidos spektroskopijoje, jutiklių technologijų srityse. Darbe plačiau nagrinėjamas cheminis nanodalelių sudarymo metodas naudojant poliolius, sintezės kinetika, nanokristalų augimo mechanizmas. Šiame darbe sidabro nanodariniai buvo sintezuojami cheminės sintezės metodu daugiavalenčio alkoholio (poliolio) terpėje. Lyginant su fizikiniais nanodalelių sudarymo metodais sintezė naudojant poliolius yra labai paprasta ir nereikalaujanti sudėtingos įrangos ir daug laiko. Sintezės, naudojant 1,5-pentandiolį, metu buvo susintetinti įvairių dydžių ir formų nanodariniai. Vyraujanti forma daugeliu atvejų buvo kubinė, tačiau buvo pastebėta ir kitos formos nanodarinių, tokių kaip nanoprizmės, nanosferos, nanovielos. Buvo iširtos šių nanodarinių optinės savybės. Nustatyta, kad sintetinant nanodarinius skirtingose temperatūrose (125 – 155 °C) ir naudojant skirtingą vario chlorido kiekį (20-60 μl), skiriasi nanodarinių augimas, dydis ir forma. Atlikus paviršiuje stiprinamos Ramano sklaidos matavimus naudojant  $10^{-4}$  –  $10^{-8}$  M koncentracijos rodamino 6G molekules, nustatyta, jog kai R6G koncentracija buvo  $10^{-8}$ M, labiausiai išreikštos smailės ( $610\text{ cm}^{-1}$ ,  $775\text{ cm}^{-1}$ ,  $1312\text{ cm}^{-1}$ ,  $1364\text{ cm}^{-1}$ ,  $1510\text{ cm}^{-1}$ ,  $1650\text{ cm}^{-1}$ ) užfiksuotos naudojant 83 nm dydžio kubus bei filtruotus nanodarinius (~190 nm dydis).

Vyčaitė, Simona. Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Optical Properties and Applications. Masters's Final Degree Project / supervisor assoc. prof. Asta Tamulevičienė; Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Physics (C02), Physical science

Keywords: nanoparticles, nanocrystals, silver, polyols, synthesis, optics.

Kaunas, 2020. 64 pages.

### **Summary**

This final project provides a review of the literature on nanoparticle synthesis methods. Silver nanostructures in recent decades have received a lot of attention due to the resonant properties of plasmons. They can be applied in surface enhanced Raman scattering spectroscopy, sensors technologies. The chemical method of nanoparticle formation using polyols, synthesis kinetics and nanocrystal growth mechanism are discussed in more detail. In this work, silver nanostructures were synthesized by chemical synthesis in a polyhydric alcohol (polyol) medium. Compared to physical nanoparticle formation methods, synthesis using polyols is very simple and does not require complex equipment and time. Nanostructures of various sizes and shapes were synthesized using 1,5-pentanediol in the synthesis. The predominant form was cubic in most cases, but other forms of nanostructures, such as nanoprisms, nanospheres, nanowires, were also observed. The optical properties of these nanodevices were investigated. It was found that the growth, size and shape of nanostructures differ when synthesizing nanostructures at different temperatures (125–155 ° C) and using different amounts of copper chloride (20–60 µl). Surface-enhanced Raman scattering measurements using  $10^{-4}$  -  $10^{-8}$  M rhodamine 6G molecules showed that at R6G concentrations of  $10^{-8}$  M, the most pronounced peaks ( $610\text{ cm}^{-1}$ ,  $775\text{ cm}^{-1}$ ,  $1312\text{ cm}^{-1}$ ,  $1364\text{ cm}^{-1}$ ,  $1510\text{ cm}^{-1}$ ,  $1650\text{ cm}^{-1}$ ) were recorded using 83 nm size cubes and filtered nanostructures (~ 190 nm size).

## Įvadas

Tauriųjų metalų nanodalelių, tokių kaip auksas, sidabras, platina, tyrimai ir pritaikymas pastaraisiais dešimtmečiais pritraukia vis daugiau dėmesio. Nanodalelės, kurių bent vienos briaunos ilgis mažesnis nei 100 nanometrų, pasižymi kvantinėmis, plazmoninėmis savybėmis. Geriausiai žinoma savybė, kuria pasižymi nanodalelės yra paviršiaus plazmonų rezonansas. Dėl šios savybės nanodalelės gali būti pritaikomos elektronikoje, biomedicinoje, katalizėje, jutiklių technologijose. Tokie jutikliai gali būti naudojami pavienėms molekulėms aptikti paviršiaus sustiprintoje Ramano sklaidos spektroskopijoje, todėl pastaruoju metu didelis dėmesys yra skiriamas šiai spektroskopijai ir jos galimybių išplėtimui.

Nanodalelės gali būti sudaromos fizikiniais ir cheminiais būdais. Šiuo metu daugiausiai tyrinėjami yra cheminiai nanodalelių sudarymo būdai koloiduose. Tai yra labai paprastas ir daug laiko nereikalaujantis nanodalelių sudarymo būdas. Vienas iš jų – cheminė nanodalelių sintezė, naudojant poliolių, nagrinėjama šiame darbe. Sintezė, naudojant poliolių gali būti atliekama įvairiose temperatūrose, yra gana platus poliolių pasirinkimas, priklausomai nuo to, kokius nanodarinius norima sintetinti. Tačiau ši sintezė yra labai jautri įvairiems veiksniams, tokiems kaip temperatūra, prekursorių kiekiai ir jų santykis, sintezės laikas ir net magnetinės maišyklės maišymo greitis. Taigi, šiame baigiamajame darbe nagrinėjama, kaip šie veiksniai daro įtaką sintetiniams nanokristalams.

**Projekto tikslas** – susintetinti sidabro nanodaleles naudojant 1,5-pentandiolį ir įvertinus jų morfologiją pritaikyti nanodaleles paviršiuje stiprinamai Ramano sklaidai.

### Uždaviniai:

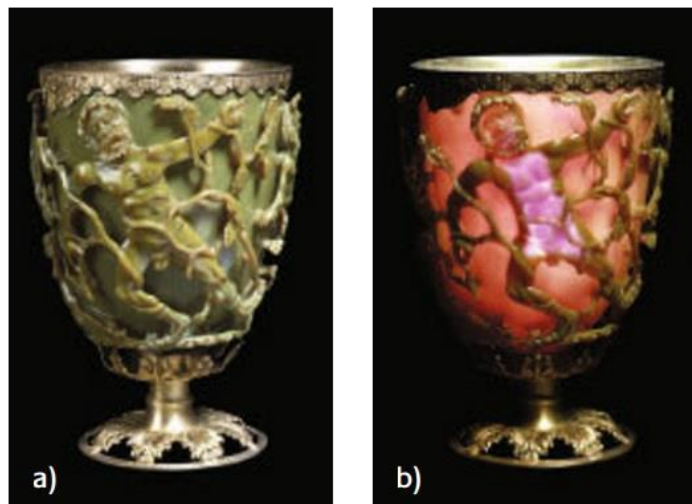
1. Apžvelgti literatūrą ir įvertinti pagrindinius veiksnius, kurie turi įtakos sintezei naudojant poliolių;
2. Atlikti sidabro nanodalelių sintezę naudojant poliolių, ir įvertinti sintezės temperatūros bei ėsdiklio kiekio įtaką dalelių geometrijai, dydžiui ir optinėms savybėms;
3. Įvertinti susintetintų sidabro nanodarinių galimybes panaudoti juos Ramano sklaidos signalo stiprinimui naudojant rodamino 6G molekules.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Sidabro nanodalelių pritaikymas

Technologijų, kurias galima apibūdinti  $10^{-9}$  masteliu, atradimas labai pakeitė visą medžiagų bei procesų supratimą ir pritaikymą. Nanotechnologijos vis labiau pritaikomos įvairiose srityse: medicinoje, elektronikoje, jutiklių technologijose, atsinaujinančioje energetikoje [1], kuriant naujas medžiagas, žemdirbystėje [2], tekstilės [3] ir maisto [4] pramonėse. Maisto pramonėje sidabro nanodalelės dažniausiai įterpiamos į maisto pakuotes, pagamintas iš polietileno (PE), polivinilchlorido (PVC), apsaugant maistą nuo bakterijų. Tokiu atveju maistas ilgiau išlieka šviežias ir apsaugotas nuo įvairių mikroorganizmų [5]. Elektronikoje nanotechnologijos pritaikomos mažinant komponentų, iš kurių gaminami nanotranzistoriai ir nanodiodai [6], matmenis. Buvo nustatyta, kad sidabro nanodalelės gali padidinti elementų laidumą elektronikoje [7].

Net ir nežinodami nanodalelių savybių, IV a. senovės Romos amatininkai sukūrė Likurgo taurę. Ši taurė yra ypatinga tuo, kad ji pagaminta iš dichroinio stiklo kuriame yra sidabro ir aukso nanodalelių, o jos spalva kinta priklausomai nuo to, iš kurios pusės šviečia šviesa (pralaidume ar atspindyje). Jei šviesos šaltinis yra išorėje, Likurgo taurė atrodo žalia. Jei šviesos šaltinis yra taurės viduje, taurė turi raudoną atspalvį [8].



1 pav. Likurgo taurė. a) atspindėta šviesa (šviesos šaltinis taurės išorėje), b) praėjusi šviesa (šviesos šaltinis taurės viduje) [9]

Taip pat nuo senų laikų yra žinomos sidabro antibakterinės savybės. Senovės egiptiečiai laikė vandenį ir maistą sidabriniuose induose, kad nesikauptų bakterijos, maistas ir vanduo ilgiau išliktų šviežias. Senovės indų knygoje apie ajurvedinius gydymo metodus pavadinimu „Sushruta Samhita”, parašytoje apie 7 a. pr m.e., yra minimi tokie metalai kaip auksas, sidabras, varis, švinas, alavas, cinkas, geležis ir jų pritaikymas medicininiams tikslams [10].

Nuo pat XXI a. pradžios, kai vis daugiau žmonių tampa atsparūs vaistams ir tam tikriems antibiotikams, yra ieškoma naujų būdų gydyti tam tikras ligas. Ypač susidomėta metalų nanodalelėmis ir jų pritaikymu medicinoje. Metalų nanodalelės gali būti įvairaus dydžio ir formų, priklausomai nuo to, kokių būdu jos suformuotos [11].

Sidabro nanodalelės ypač daug dėmesio sulaukia dėl jų pritaikymo įvairiose technikos srityse – jos gali būti panaudojamos įvairiuose jutikliuose (pvz.: paviršiaus plazmonų rezonanso pagrindu, paviršiuje

stiprinamos Ramano sklaidos spektroskopijoje), molekulių žymėjimui bei antibakteriniams paviršiams [12].

## 1.2. Nanodalelių sudarymo būdai

Yra žinoma nemažai nanodalelių sudarymų metodų: nuosėdų sudarymas tirpale (angl. *coprecipitation*) [13], hidroterminė sintezė [14], inertinių dujų kondensacija [15], lazerinė abliacija [16], zolių - gelių metodas [17], biologinė sintezė.

*Nuosėdų sudarymo* reakcijos metu tirpalas yra prisotinamas medžiaga, lygiagrečiai vyksta nukleacijos, augimo, aglomeracijos procesai. Nukleacija, kurios metu susidaro didelis skaičius mažų dalelių – branduolių, yra svarbiausias reakcijos etapas. Nukleaciją seka Osvaldo augimas (angl. *Ostwald ripening*). Šis metodas turi keletą trūkumų: sudėtinga gauti nanodalelių atkartojamumą, net ir išlaikant tas pačias sąlygas, ilgas procesas [13].

*Hidroterminės sintezės* metu naudojamas karštas vanduo ir aukštas slėgis. Šis metodas yra naudojamas, norint suformuoti laidininkų, magnetinių medžiagų nanodaleles. Metodo trūkumas – reikalinga brangi įranga, negalima stebėti proceso eigos (reakcija vyksta uždaramame inde) [14].

*Inertinių dujų kondensacijos metodas* yra labai plačiai taikomas įvairių nanodalelių formavimui. Metalai yra garinami labai aukštame vakuume inertinių dujų (helio arba argono) aplinkoje. Garinimo metu metalo atomai dėl susidūrimų su dujų molekulėmis praranda dalį kinetinės energijos ir kondensuojasi į mažas daleles. Šios susikondensavusios dalelės dėl Brauno judėjimo jungiasi tarpusavyje ir sudaro nanokristalus. Metodo privalumas – galima nanodarinių dydį valdyti keičiant dujų slėgį, dujų rūšį (pvz. He, Ar, ar Kr), garinamo metalo garų slėgį. Suformuotos dalelės (2-50 nm dydžio) surenkamos kaip nuosėdos cilindrinėje talpoje kuri šaldoma skystu azotu. Trūkumai – metodas yra labai lėtas, sintezės išeiga metalams yra 1 g per dieną [15, 18].

*Lazerinės abliacijos* metodas taip pat yra gerai žinomas. Šis metodas gali būti naudojamas norint sudaryti kvantinius taškus, anglies nanovamzdelius, nanovielas, branduolį turinčias nanodaleles. Sudarant nanodaleles lazerinės abliacijos metodu, naudojamas lazeris, kurio pagalba metalas ar kita medžiaga paverčiama į garų fazę, dujų terpėje. Šiuo metodu galima sudaryti monodispersiškas nanodaleles, kurių dydis mažesnis nei 10 nm [16].

Apibendrinant, nanodalelių sudarymą galima išskirti į du būdus: „iš viršaus į apačią“ (angl. „*Top-down*“) ir „iš apačios į viršų“ (angl. „*Bottom-up*“). „*Top-down*“ metodai apima sudėtingus ir imlius laikui mikrofabrikavimo būdus [11]:

- Litografija (optinė, elektronų, jonų);
- Cheminis esdinimas.

„*Bottom-up*“ metodai iš esmės apima cheminius nanodalelių sudarymo bei jų nusodinimo ant paviršiaus būdus. Cheminė nanodalelių sintezė yra vienas populiariausių „*Bottom-up*“ nanodalelių formavimo metodų. Pagrindinis sintezės tikslas yra sudaryti kontroliuojamo dydžio ir formos nanodaleles. Cheminė sintezė yra patrauklus metodas tuo, kad tai yra pigesnis, didesnės išeigos metodas, nereikalinga sudėtinga įranga (vakuuminė įranga, litografijos sistemos) lyginant su „*Top-down*“ nanodalelių sudarymo metodais [11].

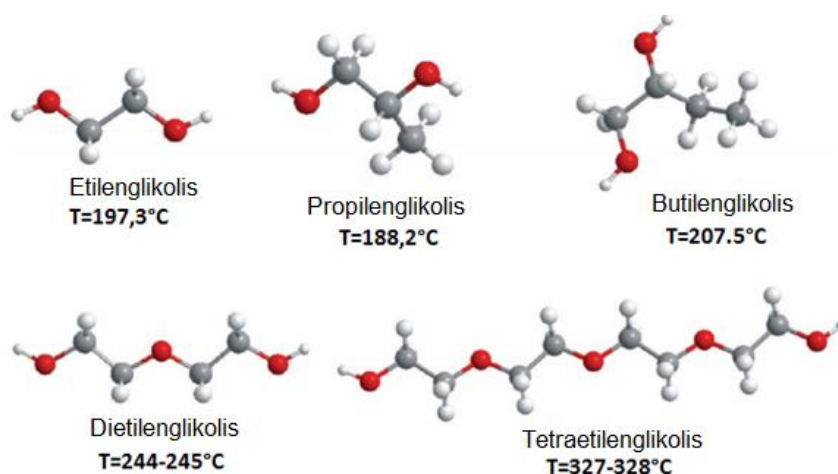
Tauriųjų metalų nanodarinių formavimui paprastai naudojamos metalų druskos, kurios redukuojamos iki metalo atomų naudojant reduktorius, o sintezė atliekama vandens ar kitų tirpiklių (pvz. alkoholių)

terpėje, o suformuotų nanodalelių dydį lemia naudojami stabilizatoriai (pvz. natrio citratas ar polivinilpirolidonas (PVP)), kuris suformuoja aplink nanodalelę priešingo krūvio apvalkalą ir stabdo jonų patekimą ant nanodalelės branduolio, ko pasekoje stabdomas dalelių augimas ir aglomeracija. Tokie koloidų sintezės metodai turi nemažai pranašumų – nereikalinga speciali ir sudėtinga įranga, vienos sintezės metu galima sudaryti didelius nanodarinių kiekius, kas leidžia naudoti šiuos metodus net pramoniniams nanodalelių kiekiams išgauti [19].

### 1.3. Nanodarinių sintezė, naudojant poliolių

Poliolio metodas (*angl.* polyol synthesis), lyginant su kitais metodais, yra universalus ir paprastas nanodalelių sintezės metodas, kuriame kaip tirpiklis ir reakcijos terpė naudojami daugiavalenčiai alkoholiai, o sintezė vyksta aukštesnėje nei 100 °C temperatūroje (tipinė naudojama temperatūra kai sintezė vyksta vandeniniuose tirpaluose). Šis sintezės metodas turi pranašumų lyginant su kitais metodais: kaip pradinės medžiagos gali būti naudojamos įvairių metalų druskos, kurios gerai tirpsta polioliuose ir yra palyginti nebrangūs reagentai, lyginant su organometaliniais ir kt. junginiais [20].

Polioliai sintezėje naudojami kaip reduktoriai (*angl.* *reducing agent*) ir kaip tirpikliai. Taip pat jie turi įtakos nanodarinių augimui. Sintezei gali būti naudojama eilė poliolių (tokių kaip etanolis, etilenglikolis, 1,2-propandiolis, 1,2-butandiolis, glicerolis, dietilenglikolis, trietilenglikolis, tetraetilenglikolis ir kt.) [21], o nanodarinius galima formuoti tiek vienmetalius, tiek kelių metalų lydinius ar šerdies apvalkalo struktūras. Šiuo metodu sėkmingai suformuotos geležies, samario, nikelio nanodalelės [11].



2 pav. Įvairių poliolių molekulės ir jų virimo temperatūra. Šie polioliai gali būti naudojami metalų druskų redukcijai [11]

Polioliai sintezei naudojami ne vien dėl savo redukavimo aktyvumo, tačiau ir dėl šių privalumų:

- 1) Aukšta virimo temperatūra leidžia sintezę atlikti santykinai aukštoje temperatūroje kas užtikrina, jog formuojamos kristalinės struktūros;
- 2) Redukuojanti terpė apsaugo nanodaleles nuo oksidacijos kol dalelės yra toje terpėje;
- 3) Terpės klampa lemia, jog augimą lemia difuzijos procesai, todėl rezultate gaunama numatytos struktūros ir morfologijos nanodalelės [21].

#### 1.3.1. Sintezės, naudojant poliolių mechanizmas

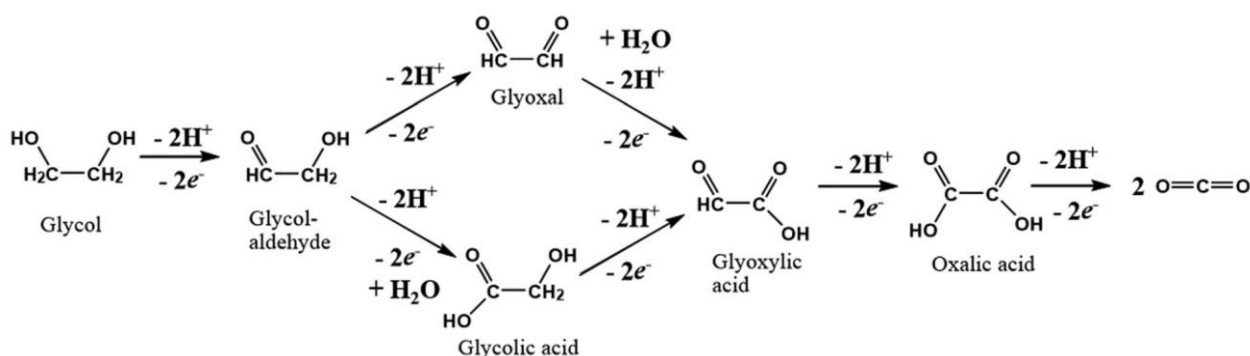
Yra ištyrinėta nemažai sintezės naudojant poliolių metodų, kuriais galima remtis, norint sudaryti tam tikrus nanodarinius. Tipinėje metalinių nanodarinių sintezėje yra išskiriami pagrindiniai sintezės



žingsniai [21]:

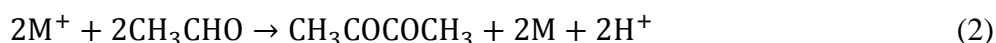
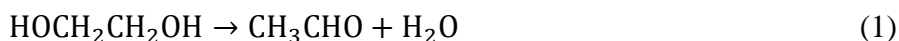
- 1) Metalo pirmtako tirpinimas, kuris gali vykti kambario arba aukštesnėje temperatūroje;
- 2) Tarpinės fazės, kuri veikia kaip katijonų sancaupa, formavimasis;
- 3) Monomerų nukleacija;
- 4) Dalelių augimas.

Svarbus aspektas šioje sintezėje yra redukcijos procesas, kurio metu, metalo pirmtakai redukuojami, o tai labai priklauso nuo naudojamo poliolio. Tais atvejais kai poliolio redukavimo galia yra nepakankama metalo druskų redukcijai, yra naudojami pagalbiniai reduktoriai (pvz. sintetinant In, Ge nanodarinius). Metalų druskų redukcijos metu, poliolis yra oksiduojamas, o oksidacijos produktai yra pagrindiniai elementai lemiantys reakcijos eigą. Oksidacijos produktai gali skirtis priklausomai nuo metalo bei naudojamo poliolio [21]. Dažniausiai metalo nanodarinių sintezei naudojamas etilenglikolis, o jo oksidacijos produktai yra gerai žinomi ir ištirtinti: po pirmojo dviejų elektronų proceso gaunamas glikoaldehidai, o toliau sekantys kitų dviejų elektronų proceso rezultate gaunamas CO<sub>2</sub>, kaip pavaizduota 3 paveiksle [22]. Verta paminėti, jog susiformavusios nanodalelės gali skatinti poliolio oksidaciją per autokatalitinį procesą. Daugiavalenčiai alkoholiai yra jautrūs deguonies poveikiui ir gali skilti deguonies aplinkoje esant žymiai mažesnėms temperatūroms nei virimo temperatūra [23].



3 pav. Etilenglikolio oksidacijos žingsniai iki galutinio produkto CO<sub>2</sub> [22]

Įvertinant etilenglikolio oksidacijos produktus galima apibendrintai užrašyti metalo redukcijos reakciją [23]:

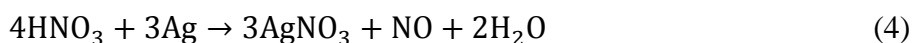


Kai sintezėje naudojami papildomi reduktoriai, reakcija gali vykti ir kitu keliu. Pavyzdžiui, norint sudaryti sidabro nanokubus, kaip pradines medžiagas, galima naudoti etilenglikolį, o papildomai kaip reduktorius naudoti druskos rūgštį HCl, azoto rūgštį HNO<sub>3</sub> ar natrio chloridą NaCl. Tokiu atveju sintezės eigą galima išskaidyti į kelis etapus. Pirmiausia, į terpę įlašinus HCl ir sidabro nitrata (AgNO<sub>3</sub>), vyksta reakcija tarp šių reagentų ko pasekoje susiformuoja AgCl ir HNO<sub>3</sub>:

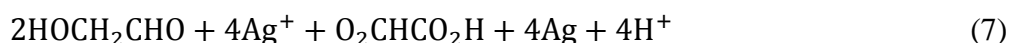


Šių produktų susidarymas sintezės metu yra naudingas norint sudaryti daugiabriaunes struktūras, pvz. nanokubus. Nustatyta, kad iš AgCl formuojamos Ag nanokubų užuomazgos (angl. *seeds*), o HNO<sub>3</sub>

atlieka selektyvų užuomazgų ėsdinimą (*angl.* selective seed etching). Toliau reakcijos vyksta pagal pateiktas lygtis [24]. HNO<sub>3</sub> yra nuolat regeneruojamas kai sistemoje yra papildomo deguonies:

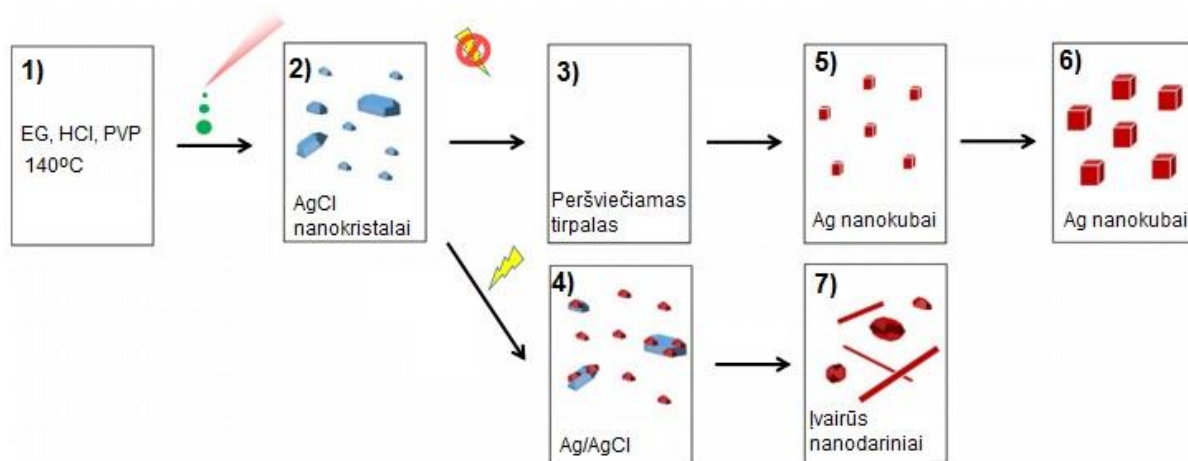


Jei yra ribojamas deguonies patekimas į reakcijos indą (pvz. izoliuojant nuo išorinės aplinkos), deguonies kiekis po truputį mažėja, ko pasekoje silpnėja ėsdinimas ir gali formuotis įvairios geometrijos struktūros. Tokiu atveju didesnę įtaką redukcijos greičiui turi glikoaldehido susidarymas iš etilenglikolio [24] bei deguonies kiekis reakcijos terpėje. Redukcijos reakcija gali būti užrašyta [25]:



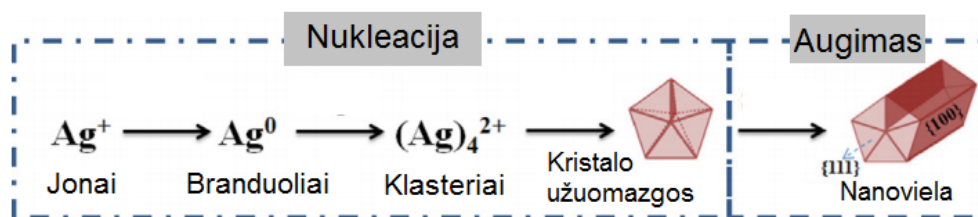
Atliekant tą pačią sintezę, naudojant tuos pačius reagentus ir tas pačias sąlygas, ne visada gali susidaryti monodispersiški nanodariniai. Buvo atlikti tyrimai, siekiant išsiaiškinti, kodėl naudojant tas pačias sąlygas, nesusidaro vienodos nanodalelės ir kokie veiksniai turi tam įtakos. Pavyzdžiui, yra atliktas tyrimas, kuriame aiškinamasi, ar šviesa turi įtakos reakcijai. Sintezė, naudojant poliolių, buvo atlikta keletą kartų – esant dienos šviesai, ir tamsoje. Sintzei atlikti buvo naudojami šie reagentai: sidabro nitratas, etilenglikolis (EG), HCl, ir polivinilpirolidonas. Pridedant AgNO<sub>3</sub>/EG į reakcijos terpę, pradinėje sintezės stadijoje susiformuoja AgCl nanodalelės. Tai galima pastebėti iš pakitusios tirpalo spalvos – iš skaidrios į pieno baltumo. Esant ėsdinančių jonų (pvz. H<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, O<sub>2</sub>) AgCl nanodalelės ir savaime susiformavusios dvigubos nanodalelės (*angl.* *twinned*) suskyla, sudarydamos tik Ag monokristalus, kurie vėliau augdami sudaro sidabro nanokubus. Dvigubų nanodalelių ėsdinimas yra labai svarbus sintezės etapas, nes tik pašalinus tokias užuomazgas iš tirpalo galima formuoti monodispersiškas nanostruktūras [25].

Tipinio proceso eiga pavaizduota 4 paveiksle pateiktoje schemoje. AgNO<sub>3</sub> pradedamas lašinti, kai kolboje etilenglikolio temperatūra pakyla iki 140 °C. Po AgNO<sub>3</sub> įlašinimo, tirpalo spalva pasikeičia į pieno baltumo, tirpalas po truputį praranda skaidrumą. 3) ir 4) žingsniai yra labai svarbūs šioje reakcijoje, norint sudaryti sidabro nanokubus. 3) žingsnis atliekamas tamsoje (t.y. naktį, šviečiant tik fluorescencinei lempai), susidariusios AgCl nanodalelės ir dvigubos nanodalelės pamažu skyla į monokristalines daleles. Šioje stadijoje tirpalo spalva po truputį vėl keičiasi į skaidrią. 4) žingsnyje, esant dienos šviesai, vyksta fotoredukcija, dalelės toliau auga apie daugiakristalines Ag/AgCl nanodaleles. Taip susidaro nevienodos formos ir dispersiški nanodariniai. 5) galima pavadinti selektyvios nukleacijos stadija, kuomet tirpale yra tik monokristalinės sidabro nanodalelės, kurios auga tik tam tikromis kryptimis toliau vykstant sintzei [25]. Panaši sintezės schema pateikiama ir kituose straipsniuose. Ją galima suskirstyti į tris dalis: sidabro nitrato redukcija etilenglikolyje, sidabro nukleacija ir individualių nanodalelių augimas [26].



4 pav. Principinė sintezės schema esant šviesai ir be šviesos [25]

Sidabro nanodarinių sintezės, naudojant poliolių schemą galima apibūdinti pagal 5 paveiksle pateiktą schemą. Polivinilpirolidonas neleidžia sukibti sidabro monokristalams [28]. Sidabro  $\text{Ag}^+$  jonai jungiasi į sidabro branduolį  $\text{Ag}^0$  (krūvio neturintį sidabro kristalą), susidaro klasteriai. Iš klasterių susidaro užuomazgos. Tuomet vyksta nanodarinio augimo iš užuomazgų procesas. Šiuo atveju susidaro galutinis produktas – sidabro nanovielos [27].



5 pav. Principinė sidabro nanodarinių formavimosi schema [27]

### 1.3.2. Homogeninė nukleacija. LaMer sintezės modelis

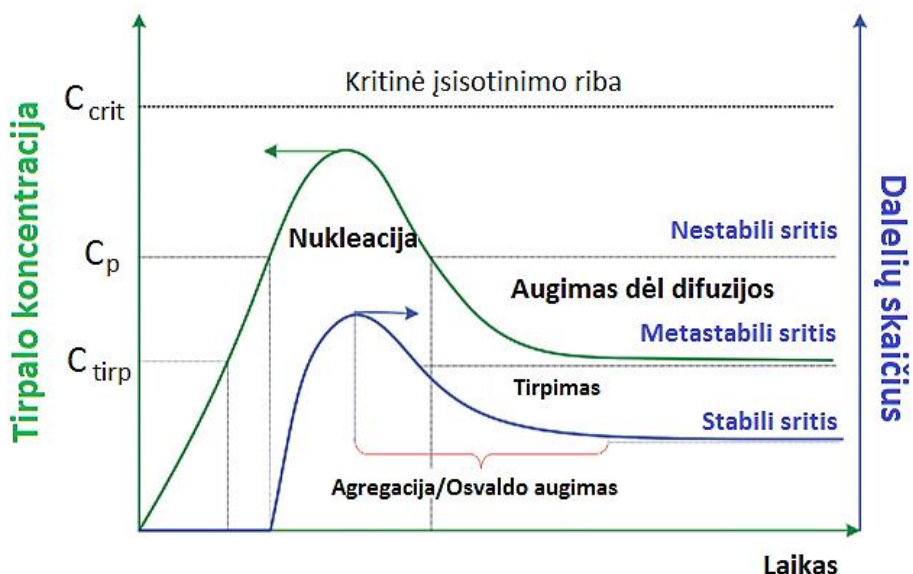
Terminas „nukleacija“ pirmą kartą apibūdintas 1961 metais [29]. Homogeninę nukleaciją ir monodispersinių dalelių formavimąsi galima aprašyti naudojantis LaMer modeliu [30, 31]. LaMer modelį seka Osvaldo augimas. Osvaldo augimas yra spontaniškas termodinaminis procesas, kuris atsiranda dėl to, kad didesnės dalelės yra energetiškai palankesnės, nei mažos dalelės [32].

Šis nukleacijos modelis pateiktas 6 paveiksle. Tam, kad prasidėtų nanodarinių augimas, reikalinga kritinė reaguojančių jonų koncentracija tirpale. Kol reaguojančiųjų medžiagų koncentracija nepriartėja prie kritinės, tol nukleacija beveik nevyksta. Tai labai svarbu norint sudaryti tam tikros formos monodispersiškus nanodarinius – nukleacija turi vykti labai greitai ir spontaniškai. Tokia greita nukleacija dažniausiai pasiekama didinant metalų jonų koncentraciją tirpale. Pavyzdžiui, norint suformuoti monokristalinius sidabro nanokubus, sidabro prekursoriaus tirpumą galima pakeisti pridėdamas nykstamai mažą  $\text{Cl}^-$  jonų kiekį, kad susidarytų mažiau tirpi  $\text{AgCl}$  druska, kuri neleidžia vykti staigiai sidabro jonų redukcijai [30].

Nanodarinių, tokių kaip nanokubai ir nanooktaedrai formavimui, dedama vario (II) chlorido –  $\text{CuCl}_2$ . Jei nėra  $\text{Cu}^{2+}$  jonų, sidabro jonų  $\text{Ag}^+$  redukcija vyksta formuojantis beformiams, polikristaliniams nanodariniams. Esant  $\text{Cu}^{2+}$  jonų,  $\text{Cu}^{2+}$  jonai galimai elgiasi kaip oksidatoriai, todėl susiformuoja monokristaliniai nanodariniai [30]. LaMer klasikinės nukleacijos teorija yra gerai žinoma. Šiek tiek

kitokia LaMer nukleacijos schemoje yra išskirtos trys stadijos:

1. Greitas monomerų koncentracijos didėjimas;
2. Nukleacija;
3. Augimas.



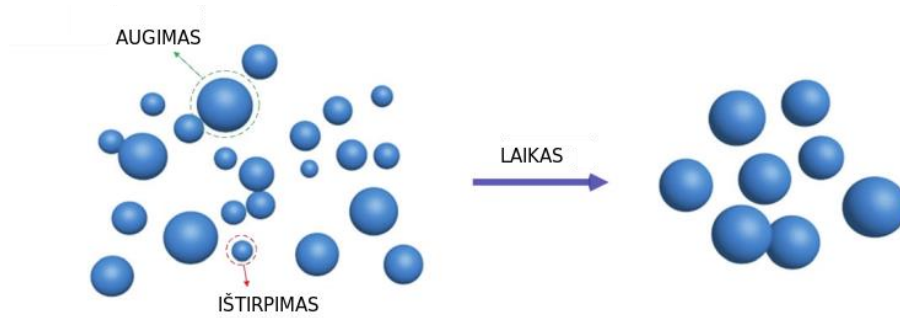
6 pav. LaMer schema. Klasikinė nukleacija [29]

Kad vyktų nukleacija, turi būti pakankama monomerų pusiausvyrinė koncentracija tirpale  $C_p$ . Prasidėjus nukleacijai, monomerų koncentracija tirpale mažėja. Koncentracijos mažėjimas gali vykti iki  $C_{tirp}$  monomerų koncentracijos, esant mažesnei monomerų koncentracijai, nei  $C_{tirp}$ , dalis dalelių pradeda tirpti – disocijuoti į jonus [32].

Nukleacija gali būti homogeninė ir heterogeninė. Vykstant homogeninei nukleacijai, ji vyksta *in situ*, o nukleacijos ir nanokristalų augimo procesai vyksta pagal tokį patį cheminį mechanizmą. Homogeninė reakcija yra patogesnė tuo, kad visi sintezės etapai gali vykti toje pačioje kolboje. Tuo tarpu heterogeninės nukleacijos metu sudaryti monokristalai pridedami į reakcijos mišinį – kolbą, kurioje bus vykdoma nanodalelių sintezė. Šios sintezės metu nukleacijos ir augimo mechanizmai yra atskirti.

LaMer schemoje, pavaizduotoje 6 paveiksle, pradinėje stadijoje, greitai didėja monomerų koncentracija ir pereinama į metastabilią zoną, kol pasiekiamas savaiminės nukleacijos (angl. *burst nucleation*) taškas. Tuomet laisvųjų monomerų koncentracija pradeda mažėti. Branduolių koncentracija didėja. Šiame etape susidarančių branduolių skaičius labai priklauso nuo nukleacijos greičio (angl. *nucleation rate*). Jei nukleacija vyksta labai greitai, per trumpą laiką susidaro labai didelis kiekis branduolių. Branduoliai, kurie susiformuoja dėl monomerų difuzijos, taip pat prisijungia monomerus. Taip pat gali vykti aglomeracija bei Osvaldo augimo procesai [29].

Osvaldo augimas pirmą kartą apibūdintas Vilhelmo Osvaldo 1896 metais [33]. Tai procesas, kuriuo paprastai remiamasi, norint paaiškinti kristalų augimą kai dėl difuzijos proceso mažesni kristalai jungiasi į didesnius [34]. Osvaldo augimas nuo paprasto nanokristalo augimo skiriasi tuo, kad mažesni monokristalai pirmiausia ištirpsta ir tuomet jie prisijungia prie susidariusio nanokristalo branduolio jonų pavidalu.

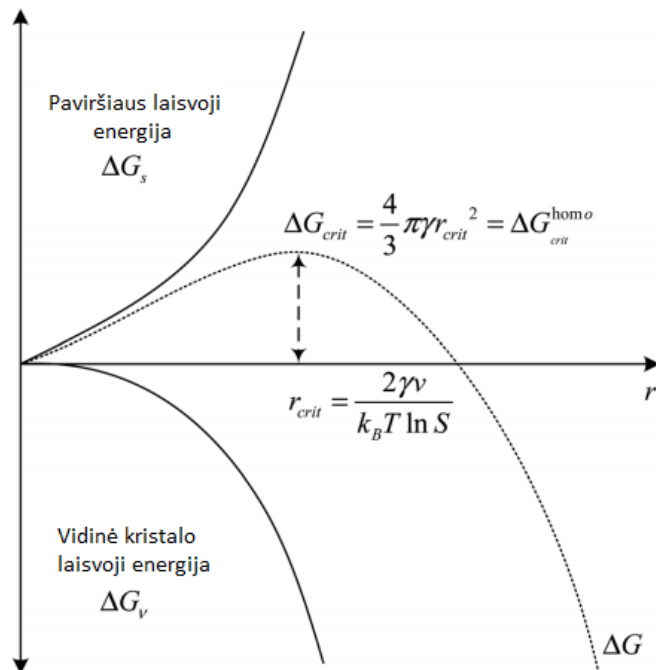


7 pav. Osvaldo augimo procesas. Mažesni monokristalai disocijuoja į jonus ir atomus, tuomet yra prijungiami prie nanokristalo branduolio [29]

Homogeninės reakcijos procesas gali būti apibūdinamas įvertinant pilnutinę laisvąją nanokristalo energiją, išreiškiamą kaip paviršiaus laisvosios energijos ir kristalo vidinės laisvosios energijos suma [32]. Šio proceso principinė schema pavaizduota 8 paveiksle.

Sferinei nanodalelei, kurios spindulys  $r$ , pilnutinė laisvoji energija  $\Delta G$  aprašoma susiejant paviršiaus energiją  $\gamma$ , ir laisvąją tūrinio (angl. *bulk*) kristalo energiją  $\Delta G_v$ :

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (8)$$



8 pav. Nukleacijos laisvosios energijos kitimo schema [29]

Kristalo laisvoji energija  $\Delta G_v$  priklauso nuo temperatūros  $T$ , Bolemano konstantos  $k_B$ , tirpalo įsisotinimo  $S$  ir tirpalo molinio tūrio  $v$ . Kristalo laisvoji energija  $\Delta G_v$  aprašoma (9) lygtimi:

$$\Delta G_v = \frac{-k_B T \ln(S)}{v} \quad (9)$$

Minuso ženklas lygtyje yra dėl to, kad paviršiaus laisvoji energija visuomet yra teigiama, o kristalo laisvoji energija neigiama (kaip matoma ir 8 paveiksle). Galima surasti didžiausią laisvąją energiją branduoliui formuojantis ir pereinant į stabilią būseną [32]:

$$\Delta G_{crit} = \frac{4}{3}\pi\gamma r_{crit}^2 = \Delta G_{crit}^{homo} \quad (10)$$

čia  $\gamma$  – paviršiaus energija.

Kritinis spindulys tada aprašomas (11) lygtimi:

$$r_{crit} = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma v}{k_B T \ln S} \quad (11)$$

Šis kritinis spindulys atitinka mažiausią nanodalelės dydį, kuriam esant dalelė neištirtų tirpiklyje, pavyzdžiui, poliolyje [32]. Nukleacijos greitis  $N$  dalelių skaičiui gali būti apskaičiuojamas naudojantis Arenijaus lygtimis, kur  $A$  – preekponentinis faktorius.

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{k_B T}\right) \quad (12)$$

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k_B^3 T^3 (\ln S)^2}\right) \quad (13)$$

Pagal (13) lygtį, nukleacijos greitis gali būti kontroliuojamas tokių veiksnių, kaip superšisotinimas, temperatūra ir laisvoji energija. Esant didesnei monomerų koncentracijai, aukštai temperatūrai ir žemai kritinei energijai, vyksta greitesnė nukleacija.

### 1.3.3. Nanokristalų augimas

Po nukleacijos, susidarius tam tikram skaičiui branduolių, seka nanokristalų augimas. Nuo susidariusių branduolių priklauso galutinio nanokristalo forma. Klasikinėje monomerų augimo teorijoje yra du mechanizmai: reakcijos paviršiuje ir monomerų difuzija į nanokristalų paviršių. Pagal pirmąjį Fiko difuzijos dėsnį, monomerų difuzijos greitis per sferinės nanodalelės, kurios spindulys  $x$ , paviršių, gali būti užrašomas lygtimi:

$$\frac{dm}{dt} = JA = -4\pi x^2 D \frac{dc}{dx} \quad (14)$$

čia  $J$  – monomerų srautas,  $D$  – difuzijos konstanta.

Monomerų difuzijos greitis, sferinio nanokristalo paviršiuje, kurio spindulys  $r$  gali būti aprašytas lygtimi:

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi r D (C_b - C_i) \quad (15)$$

čia  $C_b$  – monomerų koncentracija tirpalo tūryje,  $C_i$  – monomerų koncentracija nanokristalo – tirpalo sandūroje.

Panašiai galima parašyti lygtį reakcijoms paviršiuje (dalelių susijungimui):

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi r^2 k (C_i - C_r) \quad (16)$$

čia  $k$  – masės pernešimo koeficientas,  $C_r$  – pusiausvyrinė monomerų koncentracija.

Jei dalelių augimas laike priklauso nuo difuzijos (ribojantis veiksnys), dalelių dydžio kitimas aprašomas (17) lygtimi:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{dv}{r} (C_b - C_r) \quad (17)$$

Jei dalelių augimas laike priklauso nuo reakcijų ant paviršiaus (reaguojančių elementų skaičiaus), tuomet:

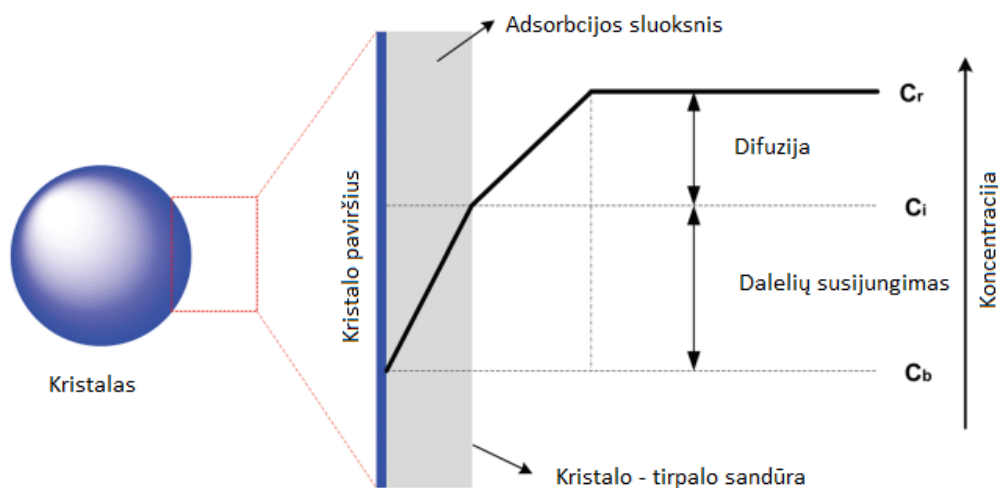
$$\frac{dr}{dt} = kv(C_b - C_r) \quad (18)$$

čia  $C_r$ - nanodalelių tirpumas,  $v$  – nanodalelių molinis tūris tirpale.

Jei nėra ribojami nei difuzijos procesai, nei reakcijos paviršiuje, tuomet dalelių dydžio augimas gali būti aprašomas (19) lygtimi:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{Dv}{r+D/k} (C_b - C_r) \quad (19)$$

Nanokristalų augimo principinė schema, kai ribojami difuzijos procesai, pavaizduota 9 paveiksle. Difuzijos proceso ar reakcijų paviršiuje procesų (dalelių jungimosi) ribojimas bei koncentracijų skirtumas lemia dalelių formos skirtumus, pagal augimo greitį. Tirpale, kuriame yra labai didelė monomerų koncentracija, ribojamas difuzijos procesas. Iš to seka, kad šiuo atveju, difuzija nusako augimo greitį. Šiuo atveju, monomerai labai greitai prijungiami prie kristalo paviršiaus [29].



9 pav. Kristalo augimo principinė schema [29]

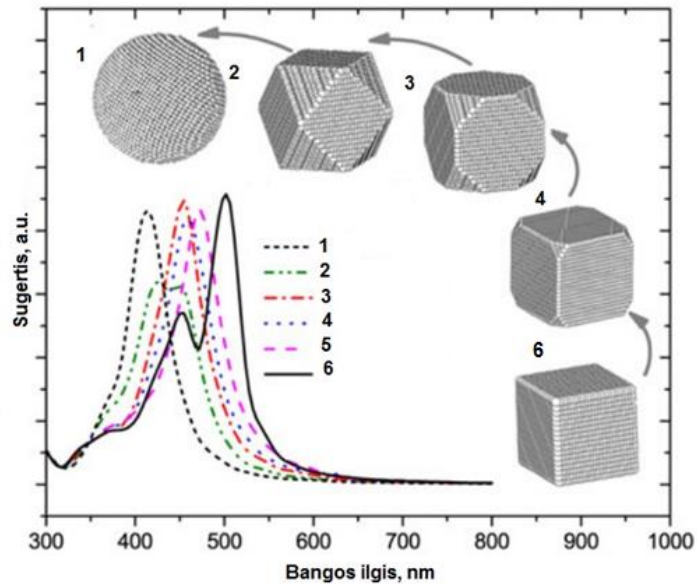
Superįsisotinimas (angl. *supersaturation*) yra koncentracijų skirtumas  $\Delta C = C_b - C_r$ . Tipiškoje neorganinių nanodalelių sintezėje, tirpale būna pirmtakų monomerų, redukuojančių medžiagų (reduktorių), stabilizatorių ir kitų priedų. Superįsisotinimo koncentracija laikoma prekursorių monomerų koncentracija tirpale [29].

#### 1.4. Nanodalelių dydžio ir formos priklausomybė nuo sintezės sąlygų ir medžiagų

Yra atlikta nemažai tyrimų, tam, kad būtų nustatyta, kokie veiksniai turi įtakos metalų dalelių dydžiui bei formai. Nustatyta, jog įtakos turi ne tik temperatūra, pirmtakų kiekis, sintezės laikas, metalų druskos ir redukuojančios medžiagos molinis santykis (angl. *mollar ratio*), bet ir kokia tvarka į sintezės terpę tiekiamos medžiagos [26].

Metalų nanodalelėms yra būdinga selektyvi sugertis matomos šviesos diapazone, todėl atlikus paprastus spektroskopinius matavimus iškart galima daryti preliminarias išvadas apie sintezės eigą. Eksperimentiškai gauti duomenys gali būti lyginami su teoriniais šviesos sugerties skaičiavimais ir įvertinama kokia vyraujanti nanodarinių forma tirpale [35]. 10 paveiksle pateiktas sugerties spektras, kai sidabro nanodarinių forma kinta iš sferinės į kubinę.

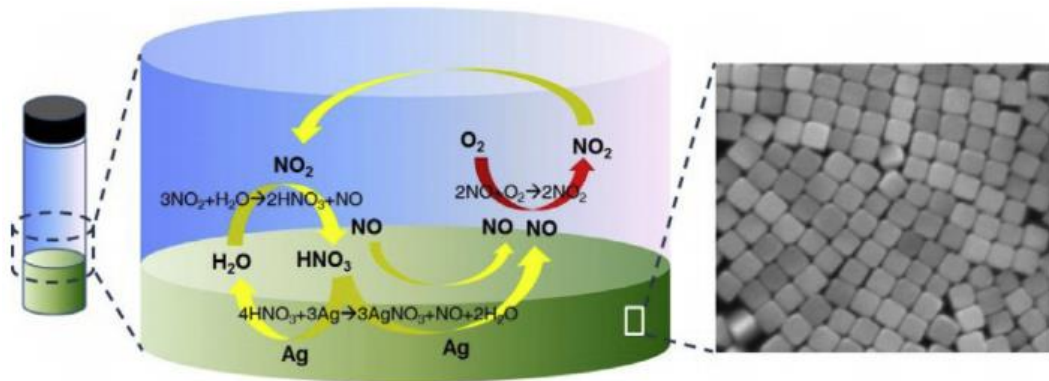




10 pav. Sidabro nanodarinių optinio spektro kitimas keičiantis formai vandens terpėje [35]

### 1.4.1. Nanodalelių dydžio ir formos priklausomybė nuo atmosferos sąlygų

Nanodalelių sintezė naudojant polioličius yra labai jautri įvairiems fizikiniams ir cheminiams veiksniams. Nanodalelių sintezės, atliktos kontroliuojant atmosferines sąlygas, principinė schema pateikta 11 paveiksle. Į sintezės terpę nepertraukiamai tiekiant deguonį, po 1 valandos nebuvo pastebėtas nanokristalų užuomazgų susidarymas. Tuo tarpu, į terpę 30 minučių tiekiant argono dujas, tirpalo spalva pakito iš skaidrios į geltoną, nes pradėjo formuotis nanodariniai.



11 pav. Principinė nanodalelių sintezės schema [24]

Tyrimo metu nustatyta, kad kontroliuojant atmosferos sąlygas sintezės metu, galima valdyti  $O_2/Cl^-$  jonų ėsdinimo bei glikoaldehido redukcijos procesus. Susidariusių nanokubų dydžio nuo sintezės atmosferos kontrolės priklausomybė pateikta 1 lentelėje.

1 lentelė. Nanokubų dydis, priklausomai nuo atmosferos sąlygų [24]

Atmosferos kontrolė	Nanokubų dydis, nm
Uždengta terpė	112
Terpė atvira 2 h ir tada uždengta	108
Terpė atvira 4 h ir tada uždengta	78
Terpė atvira 6 h ir tada uždengta	50
Terpė uždara ir tiekiamos $O_2$ dujos 1h ir Ar dujos 30 min	105
10 min poveikis $O_2$ dujomis ir uždengta	58



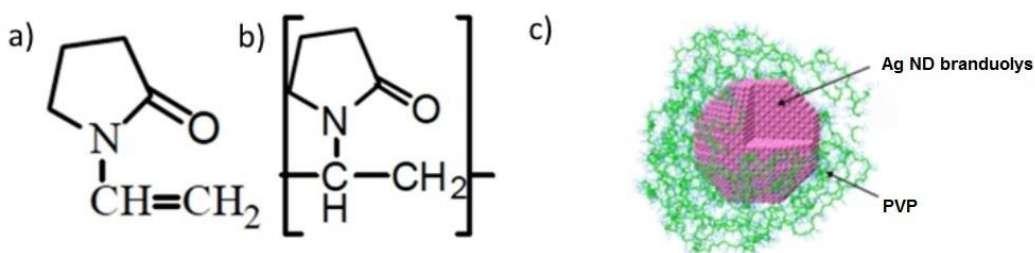
Nustatyta, kad net ir maži deguonies kiekio pokyčiai gali turėti didelės įtakos nanodarinių dydžiui ir formai. Taip pat yra žinoma, kad esant tinkamai sureguliuotam deguonies kiekiui sintezė priklauso nuo polivinilpirolidono (PVP) koncentracijos. Dėl didesnės PVP koncentracijos susidaro monodispersiški ir mažesnio dydžio nanokubai. Todėl laikant atidarytą sintezės terpę šešias valandas sintezės metu susidarė maži 50 nm nanokubai [24].

#### 1.4.2. Polivinilpirolidono kiekio įtaka nanodarinių formavimuisi

PVP cheminėje sintezėje veikia kaip stabilizatorius, nanodarinių augimo modifikatorius, plastifikatorius (angl. *dispersant*), reduktorius. PVP yra netoksiškas, stambiamolekulinis polimeras, su C=O, C-N ir CH<sub>2</sub> funkcinėmis grupėmis (12 pav., a-b) [36].

Ar reakcijos metu PVP bus kaip stabilizatorius, ar kaip reduktorius, priklauso nuo sintezės sąlygų bei molinės PVP masės [36]. Sudarant nanodarinius, įtakos turi ne tik molinė PVP masė, bet ir kiekis, naudojamas sintezei.

12 paveiksle c) dalyje pavaizduotas sidabro nanodalelės branduolys ir jį iš visų pusių gaubiančios PVP molekulės. Taip apie branduolį išsidėstęs PVP neleidžia nanodariniams sulipti, vykti aglomeracijai. 2 lentelėje pateikti reagentų kiekiai, reikalingi sintezei naudojant etilenglikolį bei susidariusių nanodarinių dydžiai nm.

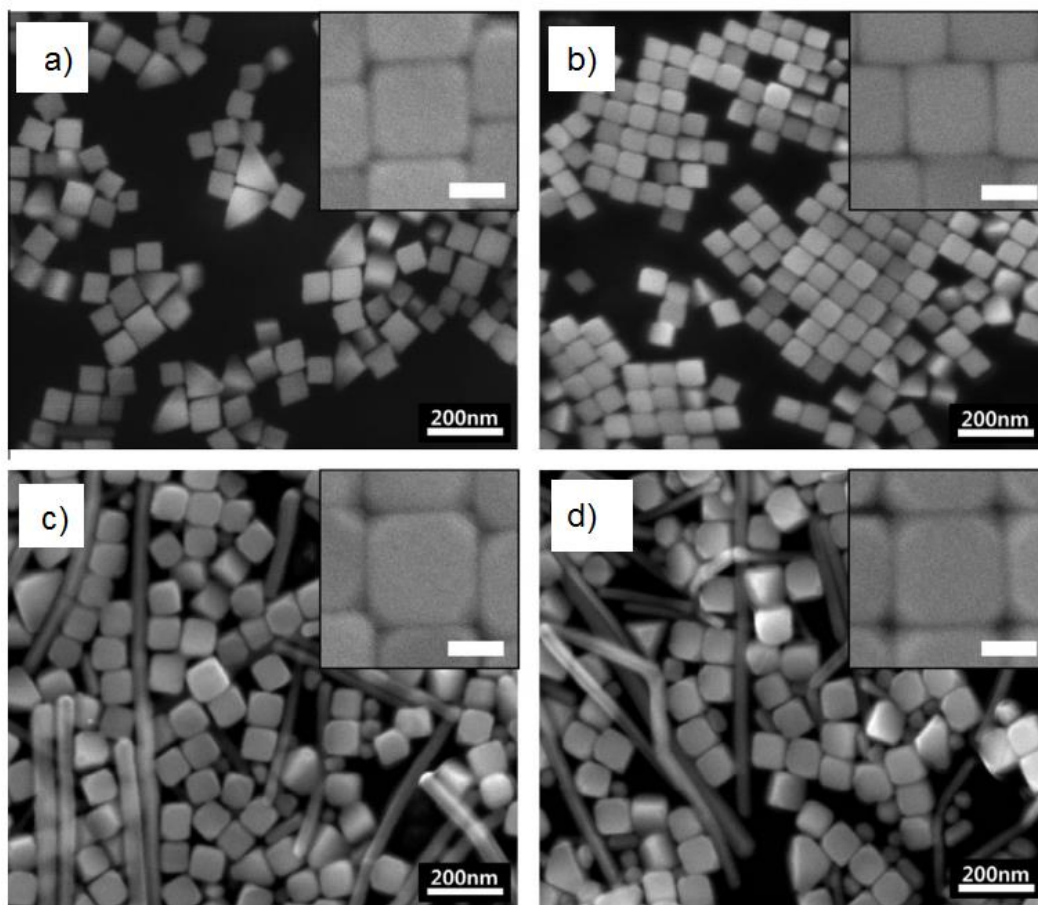


12 pav. a) Monomero N- polivinilpirolidono molekulinė struktūra, b) pasikartojantis vienetas, c) sidabro nanodalelės branduolys, kurį iš visų pusių gaubia PVP [36]

2 lentelė. HCl, AgNO<sub>3</sub>, PVP (M = 55000 g/mol) kiekio įtaka nanokubų dydžiui [24]

HCl kiekis, μmol	AgNO <sub>3</sub> kiekis, μmol	PVP kiekis, μmol	Nanokubų dydis, nm
1,5	200	120	73,0
3,0	200	120	77,9
4,5	200	120	91,5
6,0	200	120	96,2
3,0	200	20	108,9
3,0	200	300	75,3

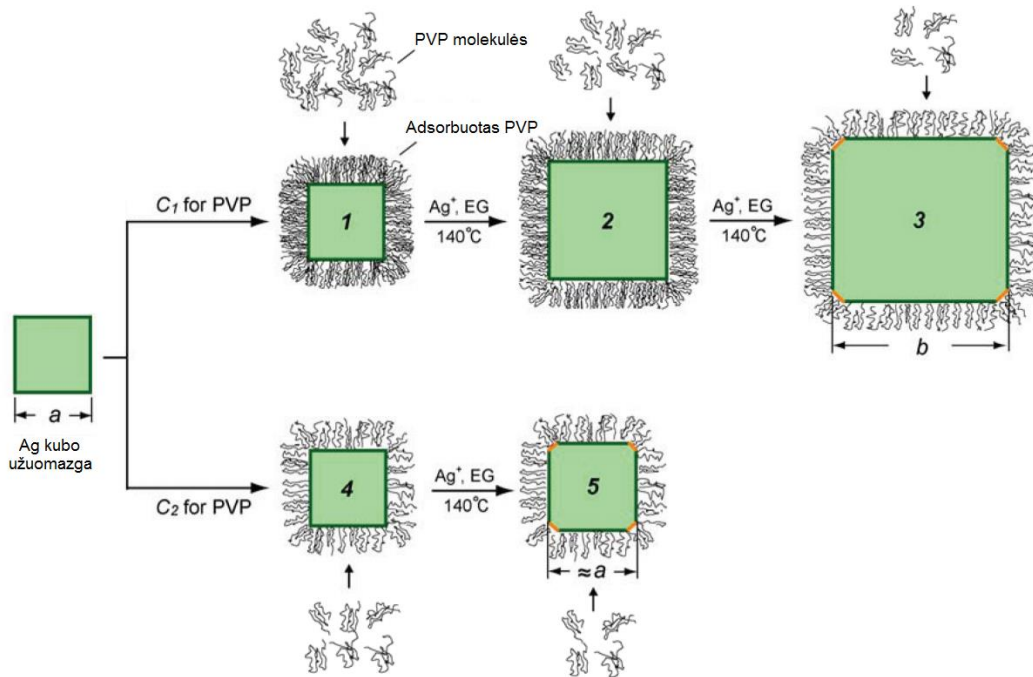
Iš 2 lentelės matoma, kad didinant HCl kiekį ir naudojant tokius pat AgNO<sub>3</sub> bei PVP kiekius, nanodarinių dydis didėja. Didinant PVP kiekį, nanodarinių dydis mažėja. Norint gauti mažus kubus, galima naudoti mažesnę HCl kiekį ir didinti PVP kiekį. 2 lentelėje pateiktomis sąlygomis suformuotų nanodarinių SEM vaizdai pateikti 13 paveiksle.



13 pav. Sidabro nanokubų SEM nuotraukos, esnat skirtingam ėsdiklio HCl kiekiui: a) 1,5  $\mu\text{l}$ , b) 3,0  $\mu\text{l}$ , c) 4,5  $\mu\text{l}$  ir d) 6,0  $\mu\text{l}$  [24]

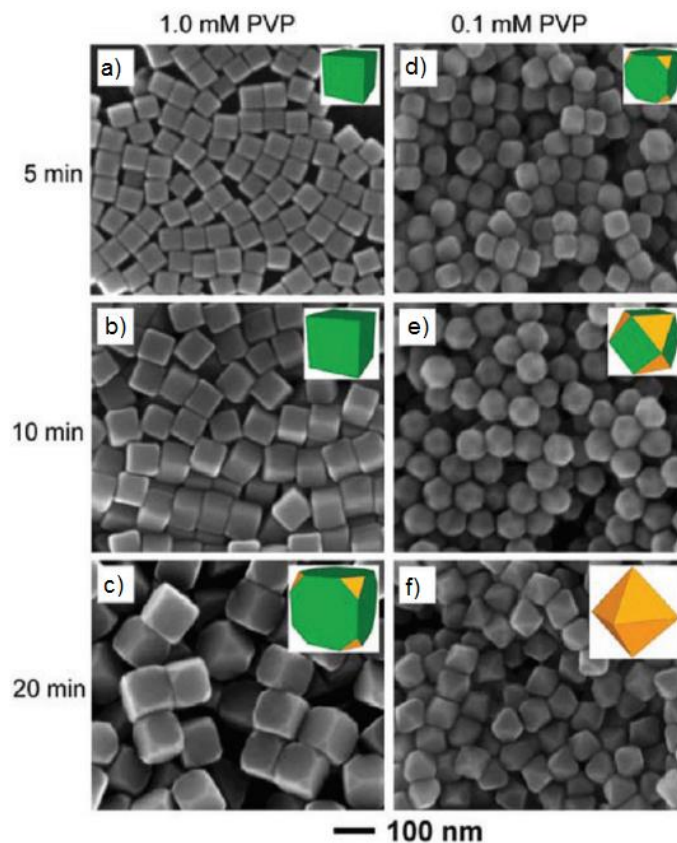
Buvo nustatyta, kad nanokubai pradeda formuotis pačioje sintezės pradžioje, dėl PVP savybės labiau adsorbuotis prie (100) sienelių. Taip pat yra ir šiek tiek kitoks aiškinimas, kaip susidaro nanokubai. Buvo atlikti teoriniai skaičiavimai, kurie patvirtinti eksperimentiniais rezultatais – PVP apie sidabro nanodarinių ar nanodalelės paviršių yra pasiskirstęs tolygiai. Didesnė PVP ir sidabro nanodarinių (100) sienelės ryšio energija atsiranda dėl deguonies atomo. Buvo nustatyta, kad esant mažesnėms PVP koncentracijoms (0,1 mM) nanokubų kampai nuėsdinami, formuojasi oktaedrai, o esant didesnei PVP koncentracijai (1,0 mM), susidaro nanokubai, pasyvuotomis (100) sienelėmis. Nustatyta, kad šie nanodarinių formavimosi skirtumai atsiranda dėl pradinės PVP koncentracijos tirpale, jei PVP koncentracija pasiekia kritinę mažiausią koncentraciją tirpale, nebegali būti pasyvuojamos kubų sienelės, ir tuomet (111) sienelės laisvoji paviršiaus energija tampa panaši į (100) sienelės laisvą paviršiaus energiją. Susidarius tokioms sąlygoms, prie nanodarinių (111) sienelės gali jungtis Ag atomai ir nanodarinsys šia kryptimi auga toliau [36].

14 paveiksle pavaizduota principinė Ag nanokristalo augimo schema.  $C_1$  – didelė PVP koncentracija.  $C_2$  – maža (kritinė) PVP koncentracija ( $C_1 > C_2$ ). Kai tirpale yra didelė PVP koncentracija, labai gerai pasyvuojamos (100) nanokristalų plokštumos (14 pav. 1). Dėl to kristalas, kurio sienelės ilgis  $a$ , gali augti į didesnę taisyklingą nanokristalą (14 pav. 2). Galiausiai, tam tikru sintezės metu PVP koncentracija sumažėja iki kritinės  $C_2$  koncentracijos. Tada PVP nebesyvuoja nanokubo (100) plokštumos. Laisvoji paviršiaus energija (100) bei (111) plokštumų tampa panaši ir pradeda susidaryti (111) plokštumos, kristalas auga toliau su šiek tiek nupjautais kampais (14 pav. 3). Kai PVP koncentracija sumažinama iki kritinės  $C_2$  vertės sintezės pradžioje, (111) plokštumos pasirodo taip pat sintezės pradžioje (14 pav. 4-5). Tuomet nanokristalas auga iškart su šiek tiek nupjautais kampais [37].



14 pav. Ag nanokristalo augimo priklausomai nuo PVP koncentracijos principinė schema

Tyrimė buvo nustatyta, kad skirtinga PVP koncentracija turi esminės įtakos nanodarinių formai. 15 paveiksle a), b) ir c) dalyse pavaizduota nanodarinių morfologija, kai sintezėje buvo naudota 1,0 mM PVP koncentracija, o d), e) ir f) dalyse 0,1 mM koncentracija. Jau nuo pat pirmų sintezės minučių, esant mažai PVP koncentracijai, nanokubų užuomazgos susiformuoja su šiek tiek nupjautais kampais. Toliau vykstant sintezei ir augant nanodariniams, nanodarinių forma keičiasi ir galiausiai susidaro dvigubos prizmės [37].

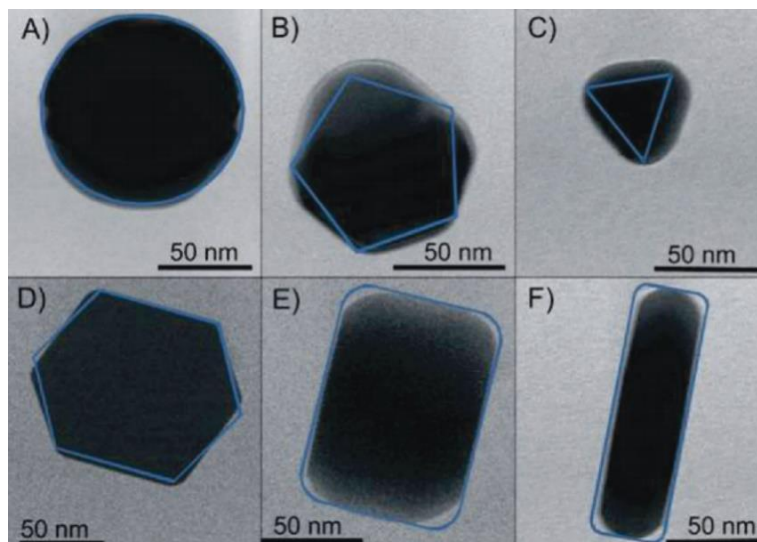


15 pav. PVP įtaka nanokristalų augimui [37]

Taigi, PVP koncentracija yra labai svarbi nanodarinių sintezėje, naudojant poliolių. Jei reikalinga sudaryti nanokubus, svarbu, kad PVP koncentracija nepasiektų kritinės ribos, kuomet nebepasivijama (100) plokštuma.

### 1.4.3. Poliolio įtaka nanodarinių formavimuisi

Vienas iš pagrindinių ir svarbiausių reagentų, naudojamų sintezėje yra poliolis. Nustatyta, kad nuo poliolio grandinės ilgio priklauso nanodarinių forma.



16 pav. Vario nanodariniai. Sintezės metu, naudoti skirtingi polioliai: A) – B) etilenglikolis, C) propilenglikolis, D) – E) dietilenglikolis, F) trietilenglikolis [20]

Pavyzdžiui sintetinant vario nanodarinius buvo gauti skirtingos formos nanodariniai priklausomai nuo poliolio grandinės ilgio (16 pav.) Naudojant trumpesnės grandinės poliolių, tokius kaip etilenglikolis ir propilenglikolis, susidaro labiau sferinės formos nanodariniai, o naudojant ilgesnės grandinės poliolių, tokius kaip dietilenglikolis ir tetraetilenglikolis – susidaro kampuoti nanodariniai turintys aiškias briaunas [20].

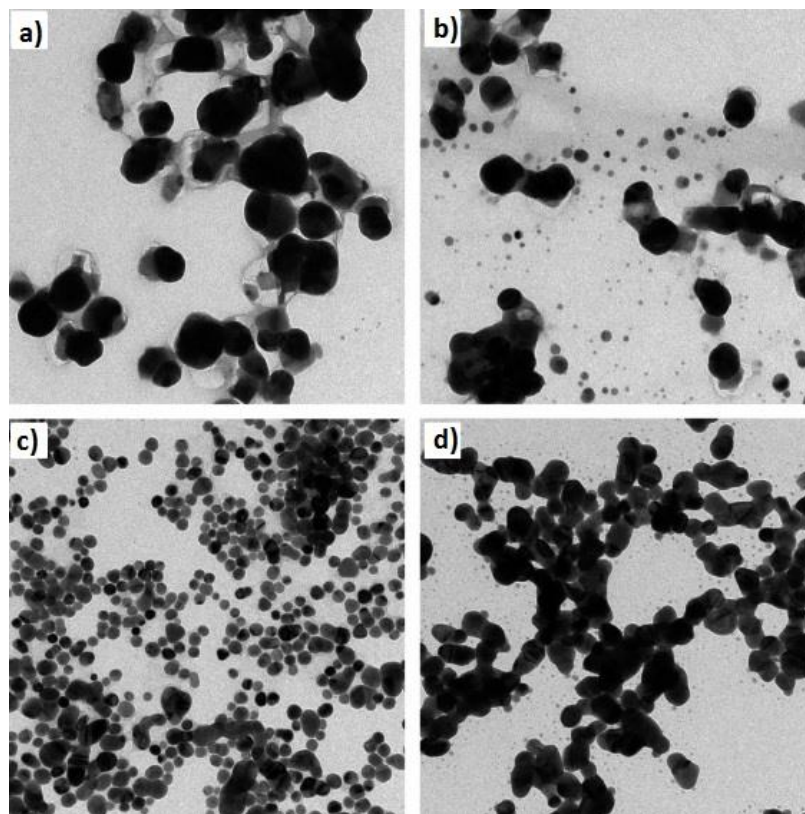
Kiekvieno poliolio virimo temperatūra yra skirtinga. Poliolių, turinčių ilgesnes grandines, virimo temperatūra yra aukštesnė. Sintezę sėkmingai atlikti aukštesnėje temperatūroje yra sunkiau. Be to, nuo poliolių grandinės ilgio priklauso jų klampa. Pavyzdžiui, 1,5 – pentandiolio klampa yra 140 mPa·s, o etilenglikolio – 16,1 mPa·s [38].

Taip pat buvo nustatyta, kad nanodarinių ilgalaikiam laikymui geriau rinktis poliolių, vietoj dažnai naudojamo etanolio. Tačiau norint atlikti matavimus, tokius kaip paviršiuje stiprinamos Ramano sklaidos (SERS), reikia žinoti, kad poliolis gali silpninti nanodalelių SERS signalą. Tokiu atveju poliolių reikia pašalinti arba pakeisti kita medžiaga kuri galėtų sąveikauti su tiriamąja molekule [36].

Kitame tyrime buvo sudaryti maži 18-32 nm kubai ir ištirta poliolio įtaka. Tyrime tirti du dažniausiai naudojami polioliai – EG ir DEG. DEG dėl savo ilgesnės grandinės, turi mažesnę redukuojamąją galią ir yra klampesnis lyginant su EG. Mažesnių nei 30 nm nanokubų sintezė naudojant poliolių, vis dar lieka iššūkiu. Sudėtinga sustabdyti nanodarinių augimo procesus sintezės metu dėl sidabro kristalams būdingų autokatalitinių savybių. Dėl šios priežasties, galima lengvai sudaryti didelius sidabro nanokubus. Maži sidabro nanokubai praranda aštrias briaunas dėl oksidacinio ėsdinimo, kuris atsiranda sąveikaujant ir su deguonimi iš oro (Žr. 17 pav.). Todėl iš mažų sidabro nanokubų susidaro termodinamiškai stabilesni nanodariniai – oktaedrai. Dėl deguonies poveikio ir patekimo į reakcijos



terpę iš atmosferos, tampa sudėtinga atkartoti nanodalelių dydžius ir formas [39].



17 pav. Pirmų sintezės stadijų TEM nuotraukos: a) po 1 min, b) po 10 min, c) po 30 min bei d) po 60 min [39]

Tyrimė buvo nustatyta, jog poliolio klampa turi įtakos nanokubų dydžiui (kubo briaunos ilgiui). Didesnės klampos polioliai gali būti naudojami, norint sudaryti mažus ar labai mažus nanokubus. Klampa yra pagrindinis parametras, lemiantis mažą nanokubų dydį bei atkartojamumą. Pagal Stokso-Einšteino lygtį, difuzijos greitis  $D$  sferinei dalelei, kurios spindulys  $r$ , yra susijęs su klampa  $\eta$ :

$$D = k_B \cdot T / 6\pi\eta r \quad (20)$$

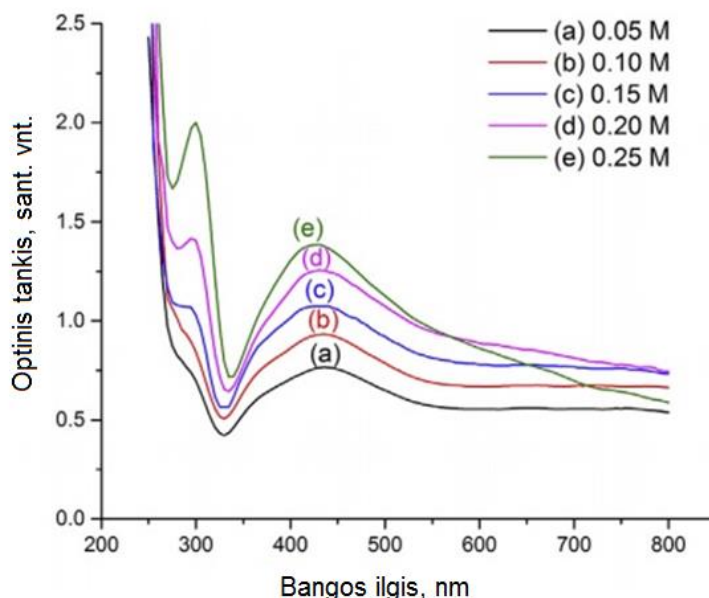
kur  $k_B$ - Boltzmano konstanta,  $T$  – temperatūra.

Pagal šią formulę paskaičiuota, jog EG difuzijos greitis yra  $0,9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ , o DEG difuzijos greitis yra  $1,3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ . Taigi, tikimybė sidabro atomams susidurti yra mažesnė DEG, nei EG. Dėl to, naudojant DEG, susiformuoja didesnė koncentracija branduolių užuomazgų ir susidaro didesnis kiekis mažesnių nanodarinių [39]. Buvo nustatyta, kad ne tik poliolio grandinės ilgis, bet ir molekulinė masė turi įtakos nanodarinių formavimuisi ir morfologijai. Tyrimė buvo nustatyta, kad naudojant įvairių molinių masių EG susidaro nanosferos, o nanovielos nesusidaro. Pastebėta, kad didėjant poliolio molekulinėi masei didėja nanosferų klasteriai. Taip pat tyrimė buvo nustatyta, kad nanodarinių morfologijai įtakos turi PVP ir  $\text{AgNO}_3$  santykis, sintezės laikas ir temperatūra. Nustatyta, kad chlorido jonai sintezės metu įtakos turi naudojant ne visus poliolius [40].

#### 1.4.4. Sidabro nitrato koncentracijos įtaka nanodarinių formavimuisi

Pirmtakų kiekiai ir koncentracija turi reikšmingą įtaką nanodarinių formai ir dydžiui. 18 paveiksle pateiktas koloidinių tirpalų UV-VIS sugerties spektras kai buvo keičiama  $\text{AgNO}_3$  koncentracija nuo  $0,05 \text{ M}$  iki  $0,25 \text{ M}$ . Didinant  $\text{AgNO}_3$  koncentraciją, optinis tankis didėja, iš ko galima spręsti, jog

susidaro daugiau nanodarinių. Taip pat, didinant  $\text{AgNO}_3$  koncentraciją, sugerties smailė siaurėja ir nežymiai slenkasi į trumpesnių bangos ilgių pusę, todėl galima spręsti, jog vykstant sintezei, susidaro mažesni, labiau monodispersiški sidabro nanodariniai [28].



18 pav. UV-VIS sugerties spektras esant skirtingai sidabro nitrato koncentracijai [28]

#### 1.4.5. Ėsdiklio įtaka nanodarinių formavimuisi

Dėl didelės paviršiaus laisvosios energijos dažniausiai nanokristalai augimo proceso metu įgauna įvairias anizotropines formas. Kad būtų kontroliuojamas augimas ties tam tikromis nanokristalo sienelėmis, pavyzdžiui, sidabro nanokubų augimas pasyvuojamas dažniausiai ties [100] plokštuma, sintezės metu dedamos papildomos medžiagos (be jau naudojamų paviršiaus aktyvių medžiagų ar polimerų), kurios sudaro palankias sąlygas nanodariniams augti tik tam tikra kristalografine kryptimi. Tokie junginiai adsorbuojasi ant paviršiaus, sumažindami paviršiaus laisvąją energiją [29].

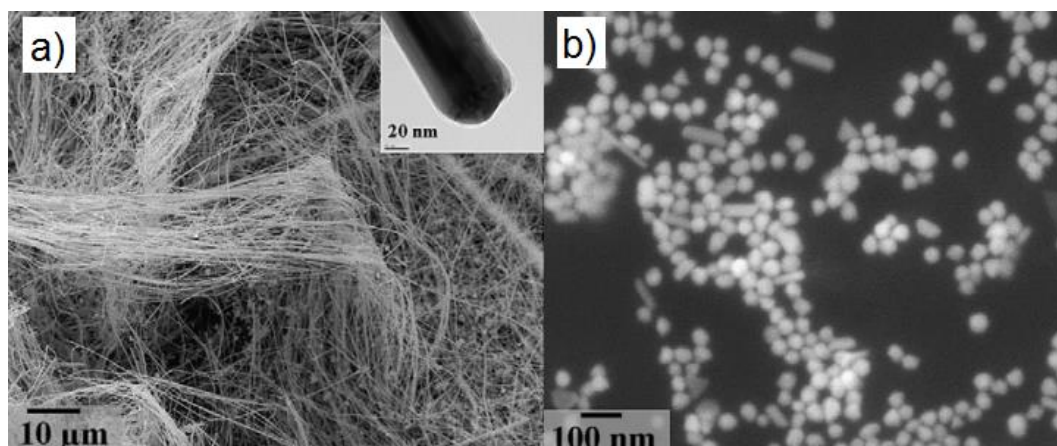
Paprastai tai yra jonai halogenidų pagrindu, tokie kaip chloridai, fluoridai, bromidai ar jodidai (VII A cheminės periodinės lentelės nemetalai, sudarantys druskas). Tokių druskų pavyzdžiai yra [29]:

- $\text{FeCl}_3$ ;
- $\text{CuCl}_2$ ;
- $\text{NaCl}$ .

Halogenidų jonai svarbūs nanokristalų koloidinėje sintezėje (pvz. naudojant poliolių). Jie gali selektyviai adsorbuotis tik ant tam tikrų kristalografinių plokštumų arba ėsdinti tam tikras nanokristalų sritis. Halogenidų jonai turi stiprią tendenciją adsorbuotis ant metalo paviršiaus taip koreguodami paviršiaus laisvąją energiją. Halogenidų elektroneigiamumas seka tokia tvarka:  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$  [41].

Be halogenidų jonų, buvo ištirta ir  $\text{HNO}_3$  rūgšties įtaka nanodarinių formavimuisi etilenglikolio terpėje. Buvo nustatyta, jog išlaikant pastovų PVP: $\text{AgNO}_3$  santykį (0,55), bet didinant  $\text{HNO}_3$  kiekį nuo 0 iki 3 ml, pastebimai keičiasi nanodarinių forma bei dydis (19 pav.) [42]. Nenaudojant  $\text{HNO}_3$  susidarė sidabro nanovielos, kurių vidutinis ilgis 100  $\mu\text{m}$ , o vidutinis skersmuo 60 nm (19 pav., a). Į sintezės terpę įterpiant  $\text{HNO}_3$ , nanodarinių forma kito nuo trikampių plokštelių, kurių kraštinės ilgis siekė 3  $\mu\text{m}$  (1 ml  $\text{HNO}_3$ ), trikampių plokštelių su mažomis sidabro dalelėmis (1,5 ml  $\text{HNO}_3$ ) iki mažų sidabro

nanodarinių mišinio (30 nm sferinės dalelės, 100 nm ilgio nanovielos, trikampės nanoplokštelės, 19 pav., b), kai įterpta 3 ml HNO<sub>3</sub>.



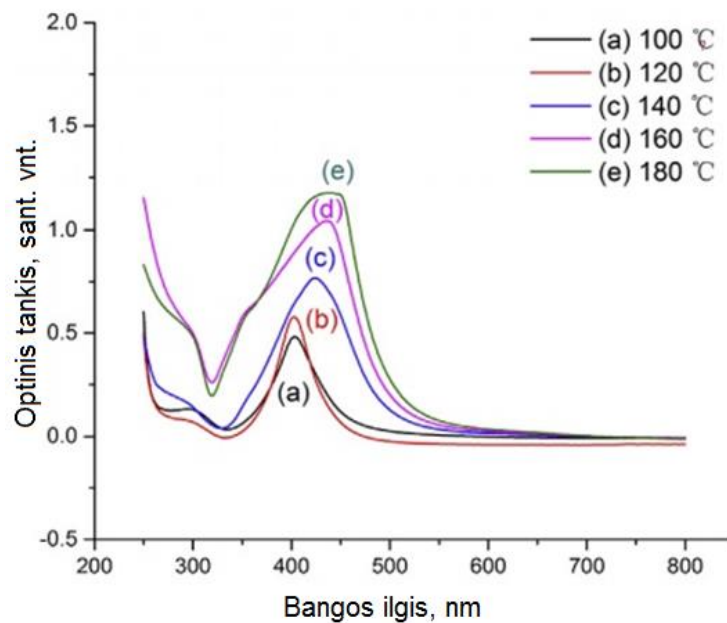
19 pav. Nanodariniai, suformuoti naudojant skirtingą HNO<sub>3</sub> kiekį: a) 0 ml, b) 3 ml [42]

#### 1.4.6. Temperatūros įtaka nanodarinių formavimuisi

Temperatūra turi didžiausią įtaką nanodarinių formavimuisi cheminės sintezės metu. Skirtingoms terpėms – skirtinga temperatūra. Naudojant poliolių, pavyzdžiui pentandiolį, sintezė efektyviausiai gali būti atliekama 120 – 200 °C temperatūroje. Etilenglikolio (EG) virimo temperatūra yra 197.3 °C [43], o pentandiolio - 242 °C [44].

Tokių metalų kaip Mn, Fe, Co, Ni, Cu, sintezei paprastai naudojama žemesnė temperatūra - iki 100 °C, tauriųjų metalų – Au, Ag – aukštesnė temperatūra. Pagal klasikinę nukleacijos ir augimo teoriją, temperatūra yra termodinaminis sintezės parametras. Aukšta temperatūra lemia greitesnį molekulių ir jonų judėjimą tirpale. Tokiu atveju dėl aukštos laisvosios Gibso energijos, sintezė tampa nestabili. Neorganinių nanodarinių sintezėje, aukšta temperatūra lemia labai greitą įsisotinimą. Nukleacijos ir augimo procesai trunka trumpiau. Tai lemia sferinių nanokristalų susidarymą [29].

20 paveiksle pavaizduoti UV-VIS sugerties spektrai esant skirtingai sintezės temperatūrai. Didėjant temperatūrai, sugerties spektro pagrindinė smailė slenkasi į ilgesnių bangos ilgių pusę. Tai reiškia – susidaro didesni nanodariniai. Taip pat didėjant sintezės temperatūrai, didėja sugertis, nes didėja nanodarinių kiekis tirpale [28].



20 pav. Sugerties priklausomybė nuo bangos ilgio, sintetinant nanodarinius skirtingose temperatūrose [28]

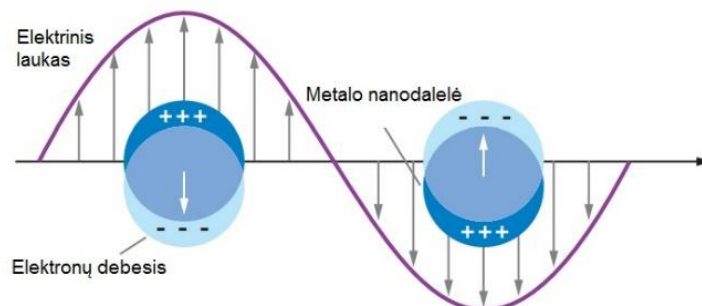
Taigi, labai svarbu tinkamai parinkti sintezės temperatūrą, priklausomai nuo to, kokius nanodarinius reikia sudaryti. Be to, aukšta ar žema sintezės temperatūra yra gana reliatyvus temperatūros apibūdinimas. Sintezės, naudojant poliolius, metu temperatūra turėtų būti aukštesnė nei 120 °C [29].

## 1.5. Nanodarinių optinės savybės ir taikymas

### 1.5.1. Lokaliziuotas paviršiaus plazmonų rezonansas

Remiantis lokalizuotu paviršiaus plazmonų rezonanso (toliau – LPPR) reiškiniu, galima sukurti naujas nanodalelių, ypač kubinių, pritaikymo galimybes įvairiose srityse, susijusiose su optika [45].

LPPR – tai kvantinis-optinis reiškinys, stebimas, kai plokščiai poliarizuotos šviesos bangos atsispindi nuo tauriojo metalo sluoksnio esant visiškojo vidaus atspindžio sąlygoms ir tarp medžiagų paviršiaus, kurios turi skirtingus lūžio rodiklius. Plazmonų rezonansą dar galima būtų apibūdinti kaip koherentinius metalo paviršiaus elektronų debesies virpesius, kurių dažnis atitinka krintančios šviesos bangos dažnį [45]. LPPR elektrinio lauko stipris priklauso nuo nanodalelių dydžio, formos ir atstumo tarp dalelių.



21 pav. LPPR principinė schema [45]



Pagal Drude modelį, LPPR intensyvumas priklauso nuo medžiagos dielektrinės funkcijos [46]:

$$\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i \quad (21)$$

kur  $\varepsilon_r$  – realioji dielektrinės funkcijos dalis,  $\varepsilon_i$  – menamoji dielektrinės funkcijos dalis.

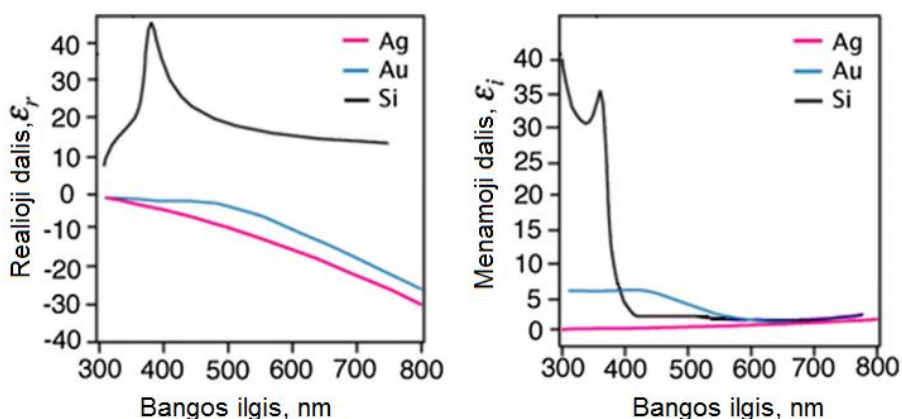
Kiekvienas metalas skirtingai reaguoja į elektromagnetinį lauką ir turi savo unikalią dielektrinę funkciją [46]. Realioji dalis yra susijusi su šviesos išsklaidymu, menamoji – su sugertimi [47]. Lyginant tauriųjų metalų nanodarinius, tokių kaip aukso ir sidabro, sidabro nanodariniai pasižymi geresnėmis LPPR savybėmis. Ekstinkcijos spektras pagal Mie teoriją sferinėms nanodalelėms apskaičiuojamas pagal funkciją:

$$C_{\text{ext}} = \frac{24\pi^2 R^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \left[ \frac{\varepsilon_i}{(\varepsilon_r + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_i^2} \right] \quad (22)$$

kur  $\varepsilon_m$  – terpės lūžio rodiklis,  $R$  – sferinės nanodalelės spindulys (nm),  $\lambda$  – šviesos bangos ilgis (nm).

Tam, kad būtų didžiausias LPPR intensyvumas,  $\varepsilon_r + 2\varepsilon_m$  ir  $\varepsilon_i$  turi artėti prie nulio. Ši sąlyga yra viena iš intensyvaus LPPR sąlygų [46].

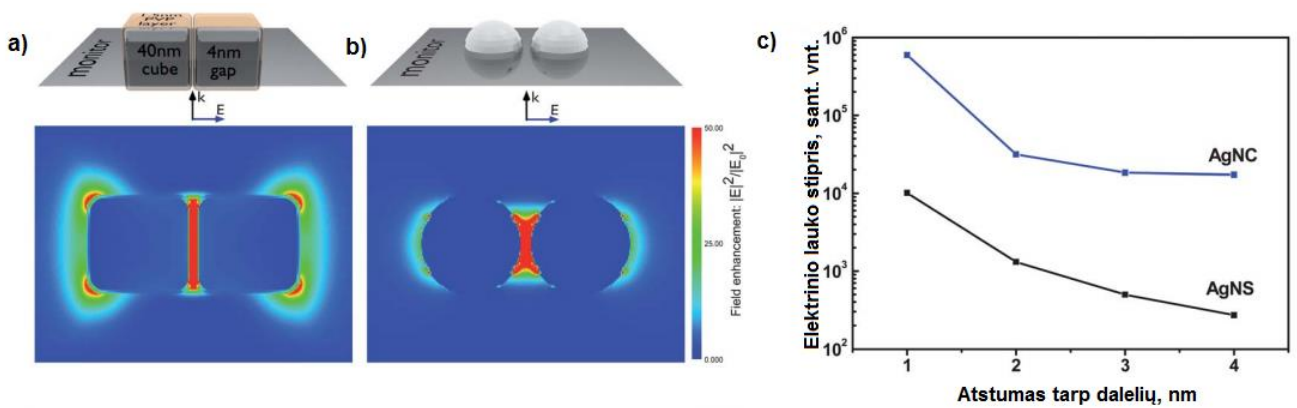
22 paveiksle pateiktas sidabro, aukso ir silicio dielektrinės funkcijos realiosios dalies  $\varepsilon_r$  ir menamosios dalies  $\varepsilon_i$  palyginimas.



22 pav. Dielektrinės funkcijos realiosios dalies ir menamosios dalies palyginimas sidabru, auksu ir siliciu [46]

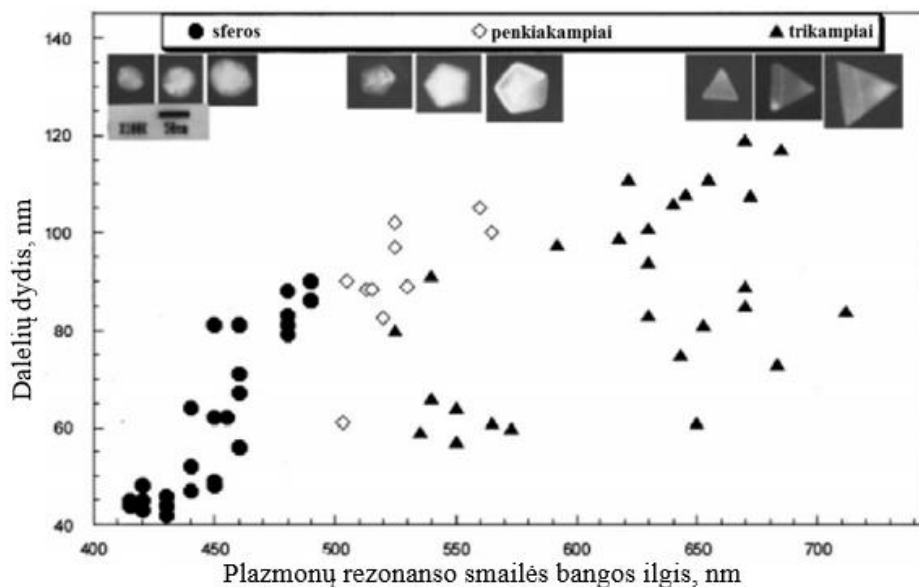
Siliciui, puslaidininkiui, dielektrinės funkcijos realioji dalis  $\varepsilon_r$  įgyja teigiamas reikšmes. Tai reiškia, kad  $\varepsilon_r + 2\varepsilon_m$  dalis negali būti lygi nuliui. Dėl šios priežasties, puslaidininkiai nepasižymi stipriu LPPR reiškiniu. Metalai, skirtingai – pasižymi stipriu LPPR signalu, bet tik ties tam tikru bangos ilgiu. Realioji dielektrinės funkcijos dalis  $\varepsilon_r$  yra neigiamesnė sidabru nei auksu. Todėl sidabras pasižymi LPPR savybėmis platesniame elektromagnetinių bangų diapazone lyginant su auksu. Nepaisant didesnės kainos, aukso nanostruktūros dažnai naudojamos LPPR taikymuose dėl cheminio stabilumo kurio trūksta sidabru [46].

23 paveiksle c) pavaizduota sumodeliuota elektrinio lauko priklausomybė nuo atstumo tarp dalelių. Atstumui tarp nanodalelių didėjant, elektrinio lauko stipris mažėja. Nanokubai turi didesnį LPPR elektrinio lauko stiprį, nei sferos [48].



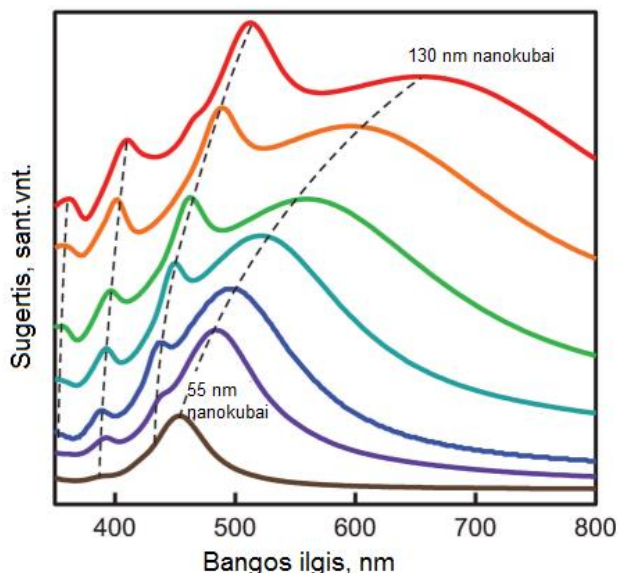
23 pav. LPPR reiškinys tarp nanodalelių: a) du 40 nm sidabro nanokubai, tarp kurių atstumas yra 4 nm, b) dvi 40 nm skersmens sidabro nanosferos, tarp kurių atstumas yra 4 nm, c) elektrinio lauko priklausomybė nuo atstumo tarp dalelių (AgNC – Ag nanokubai, AgNS – Ag nanosferos) [48]

LPPR galime nustatyti iš ekstinkcijos priklausomybės nuo bangos ilgio [45, 49]. Kuo didesnės nanodalelės, tuo labiau LPPR slenkasi į ilgesnių bangos ilgių pusę. Tyrimuose buvo nustatyta, kad LPPR smailių padėtis priklauso ne tik nuo dalelių dydžio, bet ir formos (24 pav.) [50].



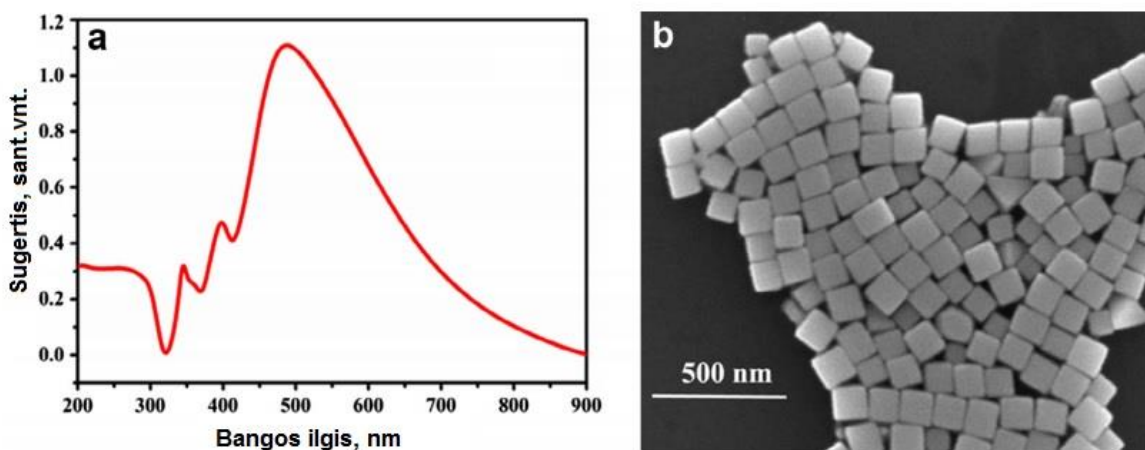
24 pav. Sidabro nanodalelių dydžio ir formos įtaka LPPR smailės padėčiai [50]

Jei sintezės metu susidaro sidabro nanokubai, juos galima identifikuoti iš jiems būdingų smailių specifinėse sugerties spektro vietose. 25 paveiksle dėl plazmonų rezonanso, sugerties smailės sidabro nanodalelėms matomos ties 468, 427, 405, 399, 398, 375, 339, ir 332 nm [63]. Didėjant dalelių dydžiui, sugerties smailės slenkasi į ilgesnių bangos ilgių pusę.



25 pav. Teorinis sidabro nanokubų sugerties spektras vandenyje [63]

26 paveiksle a) dalyje yra matomos trys atitinkamos smailės ties 345 nm, 398 nm ir 496 nm, kurios parodo, kad susidarė nanokubai. Plati ir intensyviausia smailė yra ties 496 nm bangos ilgiu, kuri siejama su (100) FCC nanokubo sienele. Dvi gana aiškios sugerties spektro smailės ties 345 nm ir 398 nm yra matomos dėl nanokubų kampų ir sienelių.



26 pav. Sidabro nanokubų a) UV-VIS sugerties spektras, b) SEM nuotraukos [64]

### 1.5.2. Nanodarinių lokalizuoto paviršiaus plazmonų rezonanso reiškinių taikymas

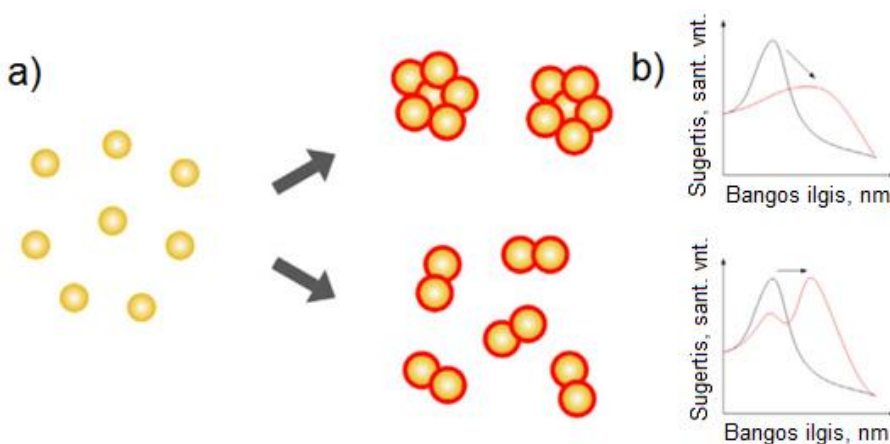
Pagrindinis LPPR reiškinių taikymas yra jutiklių gamyboje. Šie jutikliai gali būti naudojami vandens užterštumo tyrimams, nustatant tam tikrus baltymus, chemines medžiagas, metalų jonus [45]. Šiuo metu gerai žinomi metodai labai mažų kiekių metalų jonų nustatymui yra atominės absorbcijos spektroskopija (AAS), induktyviai sujungtos plazmos atominės emisijos spektroskopija (ICP-AES) ir induktyviai sujungtos plazmos masių spektroskopija (ICP-MS). Šie metodai yra patikimi, tačiau reikalauja daug laiko, yra gana sudėtingi ir brangūs. Todėl buvo susidomėta nanojutikliais, pagrįstais LPPR reiškiniu. Ypač daug dėmesio sulaukia jutikliai su sidabro nanodalelėmis, nes jos pasižymi stipresniu LPPR signalu. Šie jutikliai jautrumu beveik prilygsta prieš tai minėtiems analizės metodams. Tokie jutikliai pagrįsti šviesos sąveika su nanostruktūrizuotu paviršiumi [45].

Galima išskirti tris mechanizmus, kaip veikia LPPR reiškiniu pagrįsti nanojutikliai: nanodalelių

agregacija, nanodalelių oksidacija ir morfologiniai nanodarinių pokyčiai.

Elektromagnetiniams laukams, kuriems nanodalelių, gali turėti įtakos kaimyninių nanodalelių kuriami elektromagnetiniai laukai. Dėl to, nustatyta, kad labai daug įtakos turi atstumai tarp nanodalelių. Dėl plazmonų rezonanso šie pokyčiai matomi sugerties ir sklaidos spektruose. Kuo mažesnis atstumas tarp dalelių, tuo didesnis signalas (angl. *coupling*) gali būti pastebėtas. Šiuo metodu remiamasi gaminant LPPR reiškiniu pagrįstus biologinius ir cheminius nano-jutiklius. Nanodalelių agregacija pasižyminčiuose jutikliuose (tiriamasis bandinys lemia nanodalelių agregaciją) stebimas poslinkis į didesnių bangos ilgių pusę (angl. *redshift*) optiniame sugerties spektre. Vykstant nanodalelių susidariusių agregatų disociacijai, stebimas poslinkis į mažesnių bangos ilgių pusę (angl. *blueshift*) [51].

Nanojutiklių, pasižyminčių nanodalelių agregacija principinė schema pateikta 27 paveiksle a) dalyje. Esant tam tikram bandiniui, kuris lemia nanodalelių agregaciją, stebimas pokytis sugerties spektre.



27 pav. LPPR jutiklio veikimo principinė schema. a) nanodalelių agregacija, b) optinio spektro pokytis, kurį nulemia agregacija [51]

Teoriškai, LPPR signalą gali stiprinti bet kuris puslaidininkis, metalas ar lydinys, kurio dielektrinės funkcijos realiosios dalies reikšmė yra didelė ir neigiama, o menamosios dalies reikšmė yra maža. Be aukso, sidabro metalų yra tiriami ir tokie metalai ir kompozitai kaip cinko oksidas, aliuminis, varis. Šie metalai ir kompozitai nepasižymi tokiu geru cheminiu ir fizikiniu stabilumu kaip taurieji metalai, nes reaguoja su deguonimi – oksiduojasi, koroduoja vandenyje. Reiškiniu atradimo pradžioje buvo tyrinėjamos sferinės nanodalelės. Tačiau pastaruoju metu nustatyta, jog įvairių formų anizotropinės nanodalelės pasižymi geresniu lūžio rodiklio pokyčio jautrumu, nei sferinės nanodalelės. Nustatyta, jog aukso nanovielų lūžio rodiklio pokyčio jautrumas yra žymiai didesnis, nei aukso nanosferų.

Apibendrinant, yra nustatyti būdai, kuriais galima stiprinti lūžio rodiklio pokytį fiksuojančių nanojutiklių signalą, įvertinant, kokį bandinį norima tirti: sudėtimi (nustatyta, kad sidabro jautrumas didesnis nei aukso), forma (anizotropinės nanodalelės pasižymi didesniu jautrumu, nei sferinės nanodalelės), dydžiu [51]. Šie būdai pateikti 3 lentelėje.

3 lentelė. Metodai, skirti pagerinti nanojutiklių signalą [51]

Jutiklio tipas/kategorija	Parametras, kurį keičiant galima pagerinti jutiklio jautrumą	
Lūžio rodiklio pokytį fiksuojantys jutikliai	Sudėtis	Lyginant Ag ir Au, Ag pasižymi geresnėmis optinėmis savybėmis, tačiau aktyviau reaguoja su aplinka.
	Dydis	Mažesnio dydžio nanodalelės pasižymi didesne sugertimi. Didesnio dydžio nanodalelės pasižymi didesne sklaida.
	Forma	Anizotropinės nanostruktūros pasižymi didesniu lūžio rodiklio jautrumu nei sferinės nanodalelės.
	3D savitvarkės nanostruktūros (angl. <i>assembled</i> )	3D savitvarkės nanostruktūros sustiprina jutiklio signalą, tačiau reikia atsižvelgti į atstumą tarp dalelių, kad spektre smailės būtų atskirtos.
	Plazmoninis-molekulinis rezonansinis sukibimas (angl. <i>coupling</i> )	Efektyvus būdas aptikti mažos molekulinės masės chromoforus.
	Vienos nanodalelės jutikliai (angl. <i>single-nanoparticle sensors</i> )	Vienos nanodalelės jutikliai labai padidina molekulių detektavimo ribą ir erdvinę skiriamąją gebą (angl. <i>spatial resolution</i> )
Jutikliai, pagrįsti plazmonų sukibimu (angl. <i>plasmon coupling</i> )	Didinamas agregatų dydis	Au nanodalelių agregacija padidina agregatų dydį, todėl sustiprinamas jutiklio signalas.
	Mažinamas tarpdalelinis atstumas	Mažinant tarpdalelinį atstumą didinamas plazmonų sukibimas, o tai savo ruožtu, sustiprina jutiklio signalą.

Taikant LPPR reiškiniu pasižyminčius jutiklius, galima tyrinėti pavienes molekules naudojant paviršiuje sustiprintos Ramano sklaidos spektroskopijos metodą [51].

### 1.5.3. Paviršiuje stiprinamos Ramano sklaidos spektroskopija

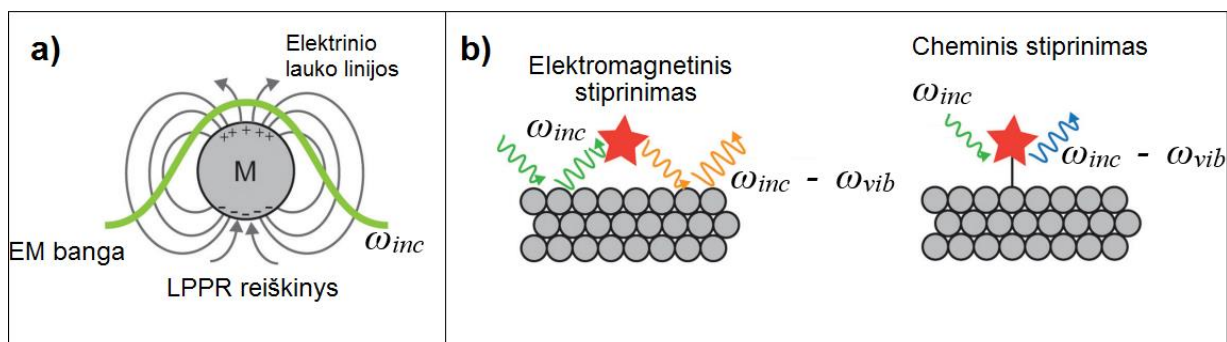
Paviršiuje sustiprintos Ramano sklaidos efektą (SERS) 1973 metais pastebėjo britų chemikas Martin Fleischman su kolegomis tirdamas piridino molekulės adsorbciją ant paviršiaus. Buvo pastebėtas didesnio intensyvumo Ramano sklaidos signalas, kada elektrodo paviršius buvo šiurkštesnis [52].

Ramano sklaidos signalo stiprinimas yra grindžiamas chemine sąveika, krūvio pernaša arba elektromagnetine sąveika. Yra du pagrindiniai modeliai, kuriais aiškinamas Ramano sklaidos stiprinimo efektas: krūvio pernašos ir elektromagnetinis. Abu metodai yra teisingi ir SERS eksperimentuose turi būti atsižvelgta į šiuos abu stiprinimo mechanizmus [52].

Pastaruoju metu SERS spektroskopija yra populiari tyrimų sritis. Ji sulaukia didelio susidomėjimo dėl ypač didelio jautrumo, kai buvo pademonstruota galimybė tyrinėti net ir pavienes molekules. Pastebėta, kad SERS mėginiai, kurie sudaryti iš metalo nanostruktūrų, stiprina Ramano signalą net iki  $10^8$  kartų, taip padarydami šią spektroskopiją galingu įrankiu molekulėms tirti [53].

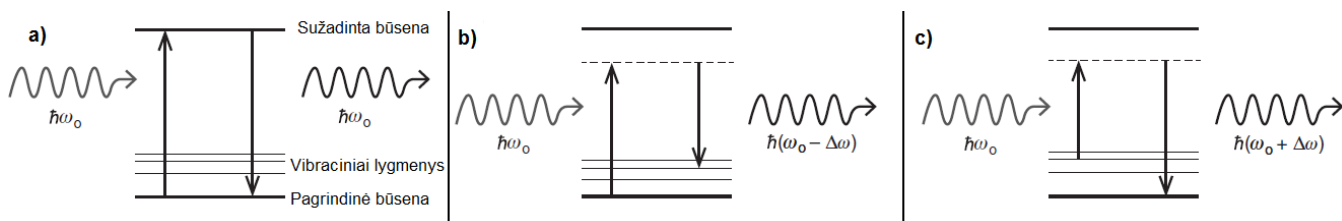
Elektromagnetinės bangos stiprinimas atsiranda tada, kai metalinių nanostruktūrų LPPR modų dažniai sutampa su kristusios šviesos dažniais. Taip sukuriama vietiniai dipoliai, kurie stiprina LPPR

elektromagnetinį signalą apie metalinę nanostruktūrą. Tokių dipolių stiprinamo elektromagnetinio lauko dydis priklauso nuo kritusios šviesos elektrinio lauko stiprio  $E_{inc}$  ir metalinės nanostruktūros poliarizuotumo  $\alpha_{metal}$ . Sustiprintas lokalus elektromagnetinis laukas apie metalinę nanostruktūrą sąveikauja su bandinio molekule (28 pav. b)) ir indukuoja kitą dipolį molekulėje. Indukuotas dipolis bandinio molekulėje turi tris galimus dipolio komponentus: dipolį su panašiu kampiniu dažniu  $\omega_{inc}$  kaip ir kritusi elektromagnetinė banga, dipolį su šiek tiek mažesniu kampiniu dažniu nei kritusios elektromagnetinės bangos  $\omega_{inc} - \omega_{vib}$ , ir dipolį su šiek tiek didesniu kampiniu dažniu, nei kritusios elektromagnetinės bangos  $\omega_{inc} + \omega_{vib}$ . Kampinių dažnių skirtumas paskutiniuose dviejuose komponentuose yra proporcingas molekulės vibracinei energijai. Šie komponentai atitinka Reilėjaus, Stokso ir anti – Stokso sklaidą. Jei kritusios elektromagnetinės bangos dažnis  $\omega_{inc}$  yra toks pat kaip ir išspinduliuojamos bangos, tuomet sklaida yra Reilėjaus (29 pav., a)). Plastiškai išsklaidyti fotonai paprastai išsklaidomi su mažesniu dažniu  $\omega_{inc} - \omega_{vib}$  ir tai atitinka Stokso sklaidą (28 pav., b)). Jei molekulės vibraciniai lygmenys sužadunami esant didesnei energijai, tuomet fotonai išsklaidomi su šiek tiek didesniu dažniu  $\omega_{inc} + \omega_{vib}$ . Ši sklaida vadinama anti – Stokso sklaida (29 pav., c)). 28 paveiksle a) pavaizduotas LPPR reiškinys sukeltas nanodalelės, esant elektromagnetinei bangai, kurios dažnis  $\omega_{inc}$ , rezonuoja su plazmonų rezonanso dažniu. b) dalyje pavaizduoti elektromagnetinis ir cheminis stiprinimo tipai. Esant cheminiam stiprinimui, pagrindas ir analizuojama molekulė ar darinys sudaro kompleksinį junginį (cheminį ryšį), dėl ko pasikeičia analizuojamos molekulės poliarizuotumas [53].



28 pav. a) Lokaliztuotas paviršiaus plazmonų rezonanso reiškinys, b) elektromagnetinis ir cheminis signalo stiprinimo tipai [53]

Taigi, Ramano sklaidos spektroskopija yra susijusi su išspinduliuoimu bangos, kurios dažnis skiriasi nuo krintančios bangos dažnio.



29 pav. Skirtingi optinio spektro išsklaidymo nuo molekulės būdai. a) Reilėjaus sklaida, b) Ramano Stokso sklaida, c) Ramano anti-Stokso sklaida [38]

Ramano sklaida yra plastinė sklaida. Energijos skirtumas tarp kritusios fotonų energijos ir išspinduliuotos fotonų energijos, yra lygus energijai aukšto dažnio vibracijai tiriamajame bandinyje (molekulėje). Ši vibracija gali būti fotonas kristaliniame bandinyje ar vibracinė moda molekulėje [38].

Ramano sklaidos smailių padėtis spektruose priklauso nuo vibracinių modų dažnių molekulėse. Smailių intensyvumas priklauso nuo vibracinių modų simetrijos. Dėl to kiekviena molekulė turi savitą Ramano

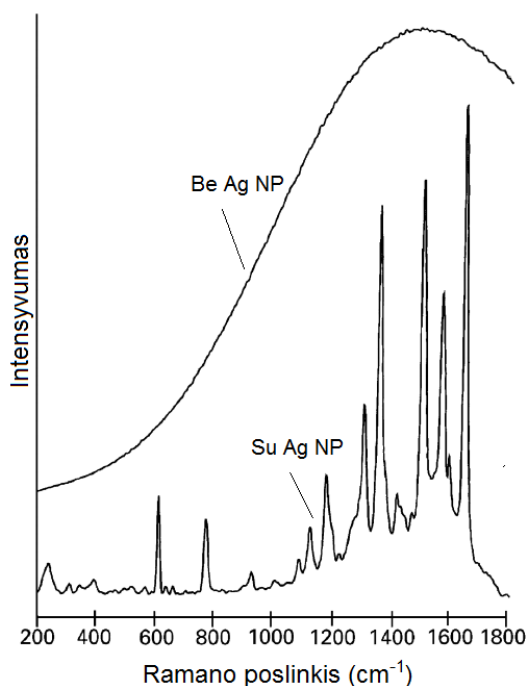


spekto smailių pasiskirstymą. Išmatavus nežinomo bandinio molekulių Ramano spektrą ir palyginus jį su esančiais spektrais duomenų bazėje, galima identifikuoti medžiagą ar ją sudarančius cheminius ryšius [38].

Vienas iš pagrindinių Ramano sklaidos trūkumų cheminių junginių identifikavimui, yra tai, jog palyginus su Reilėjaus sklaida, Ramano sklaida yra silpnesnė beveik iki  $10^6$  kartų. Vadinasi, jog reikalingas gana didelis molekulių kiekis, norint gauti mažų mėginių signalą ir identifikuoti cheminį junginį. Medicininėje diagnostikoje ir daugumoje analizių, tokių kaip užterštumo, pavojingų biologinių medžiagų analizė, reikia tirti mėginius kuriuose analizuojamos medžiagos yra nykstamas kiekis. Tokiu atveju analizėje naudojamos nanodalelės, kurios stiprina Ramano sklaidos signalą [38].

Dėl LPPR nanodalelės sustiprina signalą, todėl galima tirti net pavienes molekules. Šis signalo stiprinimas yra žinomas kaip paviršiuje stiprinama Ramano sklaida (SERS). Nustatyta, kad geriausiai stiprinimui tinka Au, Ag, ir Cu nanodalelės ir nanodariniai. 1960 metais, išradus lazerį, Ramano sklaidos spektroskopija pradėta naudoti žymiai plačiau [54].

Dažniausiai pavienių molekulių SERS tyrimuose Rodaminas 6G yra naudojamas dėl to, kad yra stipriai fluorescuojanti medžiaga. Buvo nustatyta, kad naudojant lazerio 514,5 nm žadinančią bangą, skiriasi Ramano sklaidos spektrai. 30 paveiksle pavaizduotos dvi kreivės – R6G spektrai. Pirmoji kreivė nenaudojant sidabro nanodalelių koloido (stebimas didelis fluorescencijos signalas), antroji kreivė – naudojant sidabro nanodalelių koloidą. Rodaminas 6G stipriai adsorbuojasi prie metalo nanostruktūrų paviršiaus, o nanodalelės stiprina pavienių molekulių sklaidos signalą, todėl galima užregistruoti R6G signalą [52].

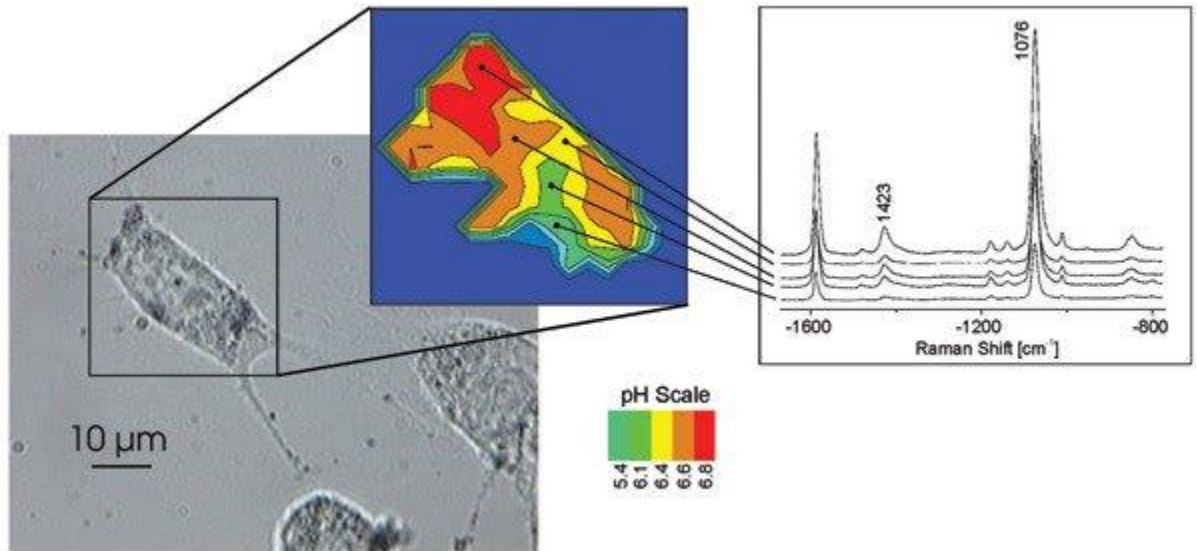


30 pav. Rodamino 6G tirpalo SERS spektrai [52]

30 paveiksle pavaizduotų Rodamino 6G tirpalo koncentracijos: pirmoji kreivė be Ag nanodalelių:  $10^{-6}$  mM, antroji kreivė –  $10^{-8}$  mM.

Paviršiuje stiprinama Ramano sklaida ir plazmonų rezonanso reiškiniu pagrįsti optiniai jutikliai pritaikomi vis daugiau sričių ir tyrimų. Pavyzdžiui, Harvardo universiteto mokslininkai nustatė, kad aukso nanodalelės galima naudoti ląstelės pH stebėjimui. Pagal Ramano sklaidos smailių padėtis galima

įvertinti ląstelės pH reikšmes ir nupiešti skirtingų reikšmių pH žemėlapi. Aukso nanodarinių su apvalkalu dydis buvo nuo 80 nm iki 150 nm [55].



31 pav. Au nanodalelės panaudotos ląstelės pH stebėjimui registruojant SERS signalą [55]

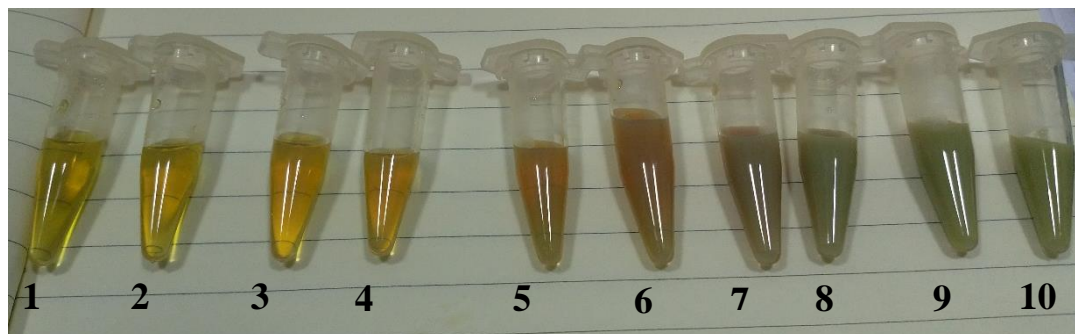
Nustatyta, kad plazmonų rezonanso reiškiniu pagrįsti jutikliai gali būti naudojami įvairių dujų detektavimui:  $N_2$ ,  $H_2$  [56].



## 2. Medžiagos ir tyrimo metodai

### 2.1. Nanodalelių sintezei naudotos medžiagos ir sintezės eiga

Poliolių sintezė yra svarbi tuo, kad parinkus tinkamas formavimo sąlygas galima gauti didelį kiekį monodispersiškų dalelių, t.y., to paties dydžio ir vienodos geometrijos. Jei ne, gaunamas įvairaus dalelių dydžių pasiskirstymas. Apie sintezės sėkmę galima spręsti iš galutinio tirpalo spalvos, kadangi žinoma jog sidabro nanodariniams būdingas paviršiaus plazmonų rezonansas. 32 paveiksle pateiktas tirpalo spalvos kitimas sintezės metu (150°C). Šios sintezės metu buvo naudojamas didesnis vario chlorido kiekis – 60 µl. Buvo pastebėta, kad tirpalas matinis paliko tik po maždaug 8 min. Naudojant mažesnę CuCl<sub>2</sub> kiekį tirpalas matinis pasidaro anksčiau.



32 pav. Sintezės, atliktos 150°C temperatūroje, tirpalo spalvos kitimas skirtingais sintezės etapais: 1- po 2 min, 2- po 4 min, 3- po 5 min, 4- po 6 min, 5- po 8 min, 6- po 10 min, 7- po 11 min, 8- po 12 min, 9- po 18 min, 10- po 19 min

Šiame darbe sintezė buvo atlikta keičiant sintezės parametrus:

- 1) Temperatūrą (125 °C - 155 °C),
- 2) Keičiant esdinančios medžiagos CuCl<sub>2</sub> kiekį nuo 20 µl iki 60 µl.

4 lentelė. Sintezių sąlygos

Sintezė:	S1	S2	S3	S4	S5
Temperatūra, °C	125	145	155	150	150
CuCl <sub>2</sub> kiekis, µl	40	20	40	40	60

Pastovios temperatūros palaikymui apvaliadugnėje kolboje, kurioje vyksta sintezė, yra naudojama magnetinė maišyklė ir silikono alyvos vonelė. Naudojami du termometrai, kad būtų galima stebėti temperatūrą kolboje, kurioje vyksta reakcija, ir alyvos vonelėje. Sintezės tirpalo spalva sintezės pradžioje būna skaidri ir gelsva. Po kiek laiko spalva keičiasi, iš skaidrios į matinę, nes pradeda formotis didesni ir įvairių formų nanodariniai. Galima būtų manyti, jog vykstant sintezei didesnėje temperatūroje, nanodariniai formotis pradeda anksčiau, nes ir pati sintezė vyksta greičiau.

Yra nustatyta, kad labai daug įtakos reakcijai turi ir medžiagų grynumas. Taip pat nustatyta, kad kuo daugiau laiko praeina nuo naujo reagentų buteliukų atidarymo, tuo neefektyviau vyksta sintezė. Ypatingai svarbu poliolio grynumas bei PVP molinė masė ir koncentracija.

Sintezei naudotos medžiagos:

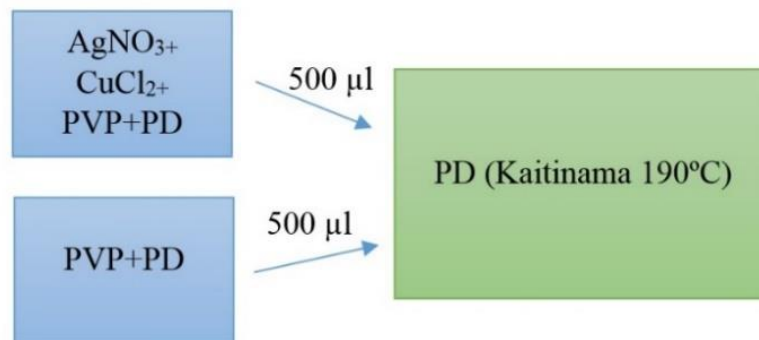
- 1,5-pentandiolis (PD) C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (Acros Organic);

- vario chloridas  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich);
- sidabro nitratas  $\text{AgNO}_3$  (Sigma Aldrich, 99,99%);
- polivinilpirolidonas PVP (Sigma Aldrich,  $M = 55000 \text{ g/mol}$ ).

Tirpalų paruošimas:

1. 0,080 – 0,085 g  $\text{CuCl}_2$  ištirpinama 10 ml PD;
2. 0,2 g PVP ištirpinama 10 ml PD;
3. 0,2 g  $\text{AgNO}_3$  ištirpinama 10 ml PD. Pridedama 20 – 60  $\mu\text{l}$  vario chlorido tirpalo;
4. PVP ir  $\text{AgNO}_3$  tirpinami ultragarso vonelėje 20-30 min, kol visiškai ištirpsta;
5.  $\text{AgNO}_3$  tirpalas iki sintezės pradžios laikomas šaldytuve (lede) apsaugotas nuo šviesos poveikio.

Sintezės eigos principinė schema pavaizduota 33 paveiksle.



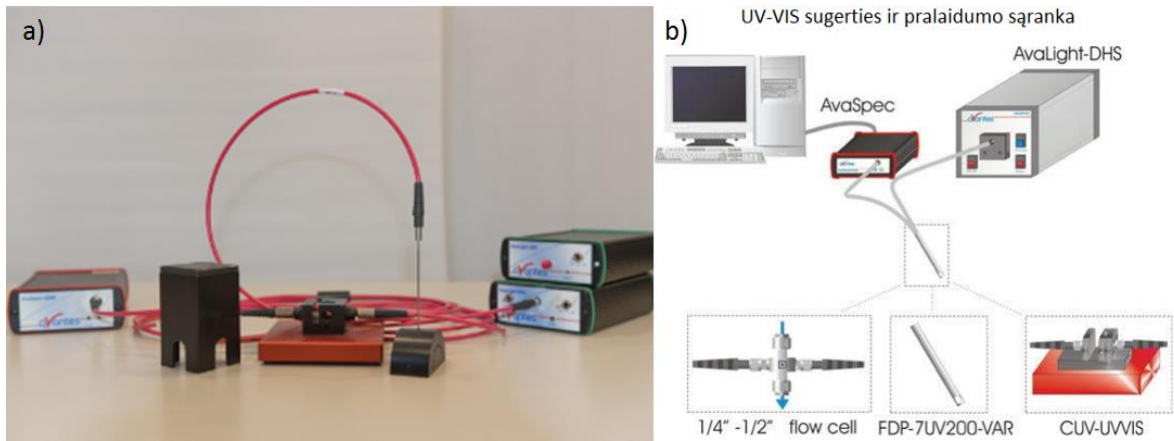
33 pav. Principinė sintezės schema

1. Į apvaliadugnę kolbą įpilama 20 ml PD ir kaitinama iki 10 minučių 190 °C alyvos vonelėje maišant;
2. 500  $\mu\text{l}$  atšaldyto  $\text{AgNO}_3$  tirpalo įlašinama į įkaitintą PD kolboje, iškart po to įlašinama 500  $\mu\text{l}$  PVP tirpalo;
3. Toliau kas minutę įlašinama 500  $\mu\text{l}$   $\text{AgNO}_3$  ir 500  $\mu\text{l}$  PVP. Taip tirpalai lašinami iki kol tirpalo terpė pasidaro nebeskaidri – kreminė;
4. Tirpalo spalva kinta nuo tamsiai žalsvos iki žalsvos, po kiek laiko tampa kreminė. Sintezės sėkmės indikacija – smėlio spalva.

## 2.2. Mėginių tyrimas

### 2.2.1. Mėginių tyrimas „Ava-Spec-2048“ spektrometru

UV-VIS spektroskopija – tai bandinio optinio pralaidumo arba sugerties ultravioletiniame ir regimosios šviesos diapazone matavimo metodas. Mėginiai tirti „Ava-Spec-2048“ spektrometru. Kadangi naudotas koloidų sugerties matavimas, buvo naudota sąranka su kiuvečių laikikliu. Supaprastinta principinė matavimo UV-VIS spektrometru „Ava-Spec-2048“ schema pavaizduota 34 paveiksle a) dalyje. b) dalyje pavaizduota principinės spektrometro sąrankos, sugerties ar pralaidumo matavimams.



34 pav. a) „Ava-Spec-2048“ spektrometras [57], b) principinė sugerties ir pralaidumo sąranka [58]

Gauti intensyvumo, optinio tankio, pralaidumo spektrai. Spektrometrą „Ava-Spec-2048“ sudaro: šviesos šaltinis (deuterio ir halogeninė lempos), laikiklis mėginiams, detektorius, kompiuterinė programa.

Spektrometras matuoja per mėginį praėjusios šviesos intensyvumą 172 – 1100 nm bangų ilgių intervale [57]. Tuomet skaičiuojamos optinio tankio (angl. *absorbance*), pralaidumo reikšmės pagal (23) ir (24) formules prie atitinkamų šviesos bangos ilgių ir brėžiami grafikai. Optinis tankis apskaičiuojamas pagal formulę [58]:

$$A_n = -\log\left(\frac{(\text{sample}_n - \text{dark}_n)}{(\text{ref}_n - \text{dark}_n)}\right) \quad (23)$$

čia  $ref_n$ - konstanta, kuri paprastai  $ref_n = 100$ .

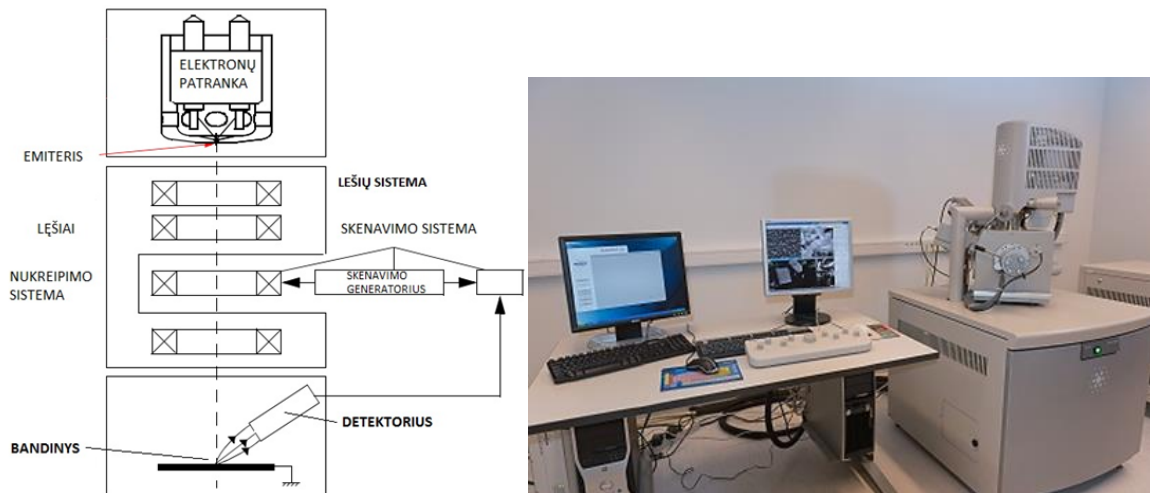
Pralaidumas skaičiuojamas pagal (24) formulę [58]:

$$T_n = 100 \cdot \frac{(\text{sample}_n - \text{dark}_n)}{(\text{ref}_n - \text{dark}_n)} \quad (24)$$

Koloidinių tirpalų matavimas buvo atliktas naudojant 1 cm pločio/optinio kelio polimerinę kiuvetę. Kadangi sintezės metu susidaro koncentruoti tirpalai, todėl optiniai matavimai buvo atliekami tirpalus praskiedžiant etanolyje. Matavimams buvo naudojama 1,5 - 2 ml etanolio (UAB „Stumbras“) kuriuose disperguota 70 - 80  $\mu\text{l}$  susintetinto koloido.

### 2.2.2. Mėginių tyrimas skenuojančiu elektroniniu mikroskopu

Skenuojančio elektroninio mikroskopo „QUANTA200FEG“ schema pavaizduota 35 pav. Skenuojantį elektroninį mikroskopą sudaro: detektorius, lęšių sistema, elektronų patranka, emiteris.



35 pav. Principinė skenuojančio elektroninio mikroskopo schema [59]

Techniniai skenuojančio elektroninio mikroskopo parametrai:

Skiriamoji geba aukštame vakuume iki 1.2 nm (30 kV, antriniam elektronams (SE)); iki 2.5 nm 30 kV (atgal išsklaidytiems elektronams (BSE)); 3 nm (1 kV, SE). Trys darbiniai vakuumo režimai:

- Aukštas vakuumas ( $< 6 \cdot 10^{-4}$  Pa);
- Žemas vakuumas (10-130 Pa);
- Labai žemas vakuumas (10-4000 Pa).

Yra galimybė tirti laidžius ir nelaidžius mėginius.

Matavimams bandiniai buvo paruošiami pagal šią metodiką: 100  $\mu$ l susintetinto koloido disperguojama 500  $\mu$ l etanolio. Gautas tirpalas centrifuguojamas 8000 rpm greičiu 4 minutes (Fisherbrand). Ant dugno nusėdusios sidabro nanodalelės pernešamos ant silicio plokštelės ir išdžiovinamos krosnyje palaikant 70 °C temperatūrą. SEM vaizdų apdorojimui (nanodarinių dydžio nustatymui) naudota ImageJ programinė įranga [67].

### 2.2.3. Mėginių tyrimas transmisiniu elektronų mikroskopu

Naudojant TEM mikroskopą buvo ištirti filtruotų nanodalelių mėginiai. TEM mikroskopas pavaizduotas 36 paveiksle.

Techniniai TEM parametrai [60]:

- Elektronų šaltinis - Šotkio tipo lauko emisijos;
- Detektorius - tamsinio lauko (angl. *high angle annular dark field (HAADF)*);
- EDS spektrometras - EDAX with r-TEM detektoriumi;
- CCD kamera - 11 MPix ORIUS SC1000B (Gatan);
- Bandinio valymas plazma;
- Skiriamoji geba - (0.25-0.102 nm).



36 pav. TEM mikroskopas [60]

Bandiniai buvo paruošti analogiška metodika kaip ir SEM matavimams, tik šiuo atveju nusėdusios dalelės perneštos ant vario tinklelio.

#### 2.2.4. Mėginių tyrimas Ramano sklaidos spektrometru „Renishaw in Via Spectrometer“

Naudojant Ramano sklaidos spektrometrą „Renishaw in Via Spectrometer“, galima registruoti fotoluminescencijos spektrą 540-1060 nm srityje, naudojant 532 nm lazerį. Yra 8000 spektrų biblioteka.

Techniniai Ramano sklaidos spektrometro parametrai [61]:

- Puslaidininkinio 532 nm bangos ilgio lazerio galia - 45 mW;
- Spektrometras turi 2400 linijų/mm gardelę, termoelektriškai šaldomą 1024 taškų CCD;
- Stokso linijų matavimo diapazonas nuo  $100\text{ cm}^{-1}$  iki  $8000\text{ cm}^{-1}$ ;
- Skiriamoji geba -  $1\text{ cm}^{-1}$ ;
- Konfokalinis „Leica“ mikroskopas su trimis objektyvais, kurių didinimas yra x20, x50 ir x100.

Šio darbo metu SERS matavimai atlikti išlaikant šiuos matavimo parametrus:

- Lazerio galia ant bandinio: 1,4 mW;
- Objektyvas: x50;
- Tyrimo intervalas:  $520 - 1700\text{ cm}^{-1}$ ;
- Signalo kaupimo laikas: 0,4 – 2 s;
- Signalo vidurkinimas: 1-3 kartai.



37 pav. Ramano sklaidos spektrometras [61]

SERS bandinių paruošimas: SERS tyrimams kaip analitinė medžiaga buvo panaudotas rodaminas 6G (toliau – R6G), kuris yra fluorescencinis dažas ( $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ ,  $M = 479.01$  g/mol, Alfa Aesar). Matavimams naudoti skirtingos koncentracijos R6G tirpalai:  $10^{-4}$  M,  $10^{-6}$  M,  $10^{-8}$  M. 100  $\mu$ l R6G tirpalo buvo įlašinama į praskiestą koloidą (250  $\mu$ l į 500  $\mu$ l etanolio). Sumaišius visus komponentus, tirpalas paliktas nusistovėti 2-4 h, kad įvyktų R6G molekulių adsorbcija ant sidabro nanodalelių paviršiaus. Vėliau 50  $\mu$ l tirpalo užlašinama ant silicio plokštelės, paliekama išdžiūti ir atliekami matavimai.

#### 2.2.5. Mėginių tyrimas rentgeno spindulių difraktometru „D8 DISCOVER Bruker“

„D8 DISCOVER Bruker“ difraktometras - plonasluoksnių bandinių, didelės skiriamosios gebos, automatinis rentgeno spindulių difraktometras. Difraktometro valdymo, matavimo ir duomenų apdorojimo programine įranga yra tinkamas visų tipų kietoms medžiagoms tirti [62].

Techniniai XRD parametrai:

- 2,2 kW rentgeno spindulių vamzdis su Cu anodu;
- Lygiagrečių spindulių pluošteliu/Bragg-Brentano geometrija;
- Giobelio veidrodis,  $2 \times Ge(022)$  kristalų monochromatorius;
- Taškinis scintiliacinis detektorius;
- 1D „LynxEye“ detektorius;
- Eulerinis (X, Y, Z, Psi, Phi) bandinių laikiklis;
- Chi ir Xi motorizuotas pozicionavimo stalelis;
- „PATHFINDER“ optika.

Matuojami bandiniai turėtų atitikti šiuos reikalavimus:

- matuoti galima ne mažiau kaip 100 mg miltelių;
- matuoti galima ne mažesnę kaip 10 mm  $\times$  10 mm pagrindą;
- dangos storis turėtų būti 5 – 1000 nm.

Matavimams 100  $\mu$ l koncentruoto sidabro koloido buvo užlašinta ant stiko plokštelės ir išdžiovinta kambario temperatūroje.

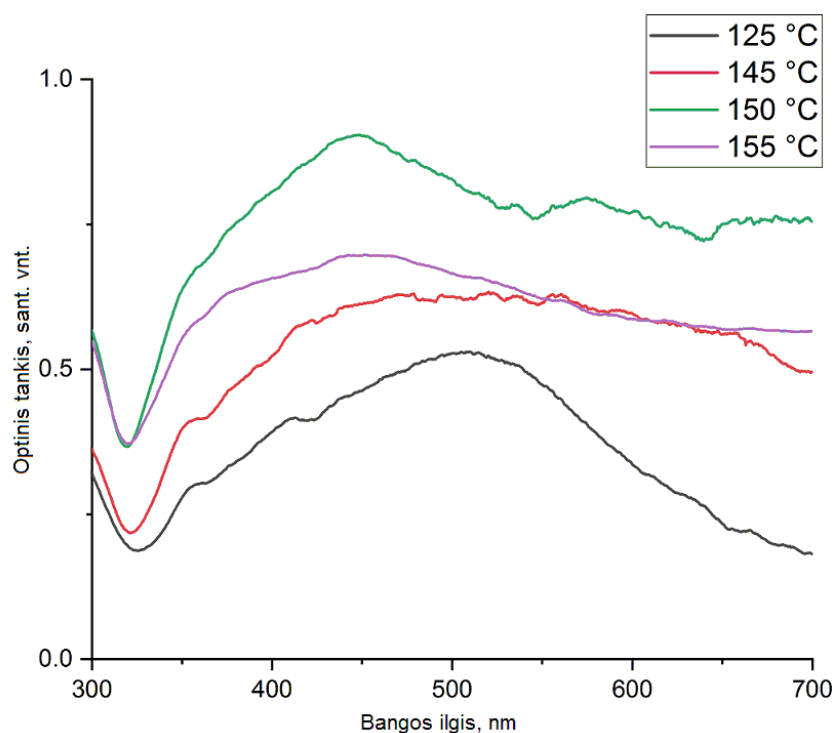


### 3. Rezultatai

#### 3.1. Dalelių dydžio priklausomybės nuo temperatūros tyrimas

Nustatyta, kad nanodalelių sintezei, naudojant poliolių, daugiausiai įtakos turi temperatūra. Nuo temperatūros priklauso, kaip greitai vyks sintezė ir kokios morfologijos nanodariniai susidarys. Sintezės metu, naudojant poliolių, yra rekomenduojama naudoti didesnę, nei 120 °C. Tyrimo metu nanodalelės sintetintos įvairiose temperatūrose nuo 125 °C iki 155 °C.

38 paveiksle pavaizduotos koloidinių tirpalų sugerties spektro kreivės esant įvairioms sintezės temperatūroms. Net ir esant vienodoms sintezės temperatūroms, sugerties spektrų smailių padėtys gali skirtis, nes sintezė priklauso ir nuo kitų faktorių, tokių kaip esdinančios medžiagos kiekis, injekcijų kiekis, sintezės laikas, PVP koncentracija. Bet kokiai temperatūrai esant, jei PVP koncentracija yra labai maža, artima kritinei, sidabro nanokubai jau nebesusidaro. Formuojasi į kubus panašūs nanodariniai, tačiau turintys daugiau briaunų arba nupjautais kampais, anizotropiniai.



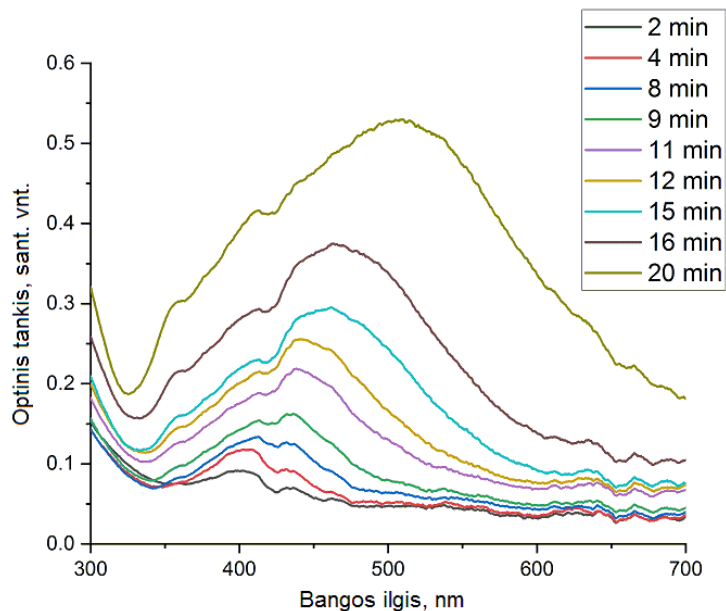
38 pav. Optinio tankio priklausomybė nuo bangos ilgio, kai sintezė vyko 125 – 155 °C temperatūroje

Vykstant sintezei buvo stebėta ir jos kinetika, t.y. skirtingias sintezės etapais paimtas mėginys ir išmatuotas jo optinis spektras. Pastebėta, kad optinis tankis didėja didėjant sintezės laikui - didėja įvairių nanodarinių skaičius tirpale. Taip pat pastebėta, kad esant skirtingoms temperatūroms skiriasi ne tik sintezės kinetika, bet ir išryškėja smailės ties skirtingais bangos ilgiais dėl plazmonų rezonanso, būdingo skirtingos geometrijos nanodariniams. Iš gana plačių smailių įvairiose sugerties spektro vietose, galima nustatyti, kad sintezės metu susidaro į kubus panašūs nanodariniai – kubai su nupjautais kampais, oktaedrai ir kt.

Palyginus gautus spektrus su teoriniais duomenimis (25-26 pav.), galima patvirtinti gautus eksperimentinius rezultatus – sintezių metu susidarė tam tikras kiekis nanokubų. 125 °C temperatūroje sintetintų nanodarinių sugerties spektre galima matyti smailės ties 355 nm, 410 nm ir 510 nm bangos ilgiu (38 pav.). 150 °C temperatūroje susintetintų nanodarinių sugerties spektre matomos smailės ties 355 nm, 410-415 nm bei 530- 540 nm bangos ilgiu.

### 3.1.1. 125 °C temperatūroje susintetintų nanodarinių savybės

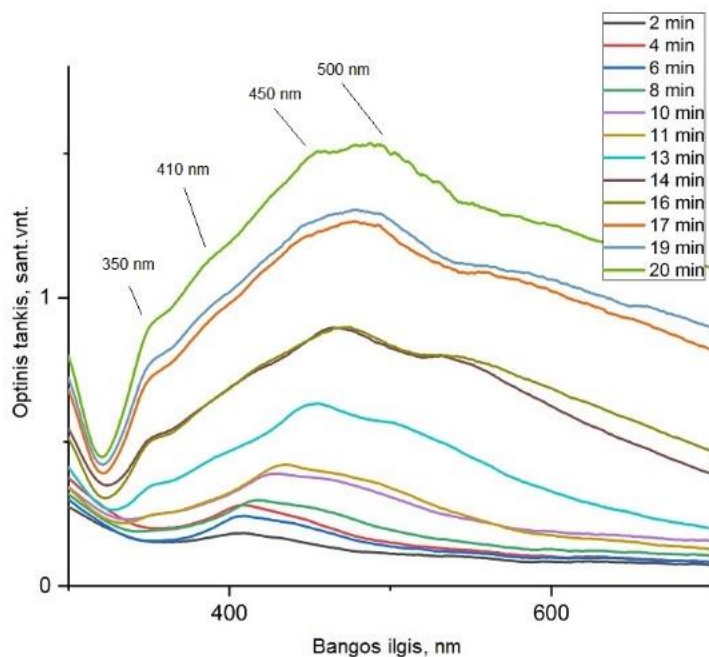
39 paveiksle pavaizduota nanodarinių susintetintų 125 °C temperatūroje, sintezės kinetika. Gana aiškiai matoma smailė ties 350 nm, 410 nm bei plati smailė ties 500 nm bangos ilgiu. Smailės, matomos optiniame spektre ties šiais bangos ilgiais, atsiranda dėl plazmonų rezonanso. Ir iš šių smailių galima spręsti, kad sintezės metu susidarė sidabro nanokubai.



39 pav. Sintezės, atliktos 125 °C temperatūroje, optinio tankio priklausomybė nuo bangos ilgio, skirtingais sintezės etapais (2- 20 min)

### 3.1.2. 145 °C temperatūroje susintetintų nanodarinių savybės

40 paveiksle pavaizduotas sidabro nanodarinių sintezės kinetika kai sintezė vykdyta 145 °C temperatūroje. Šios sintezės metu naudotas vario chlorido kiekis – 20  $\mu$ l.

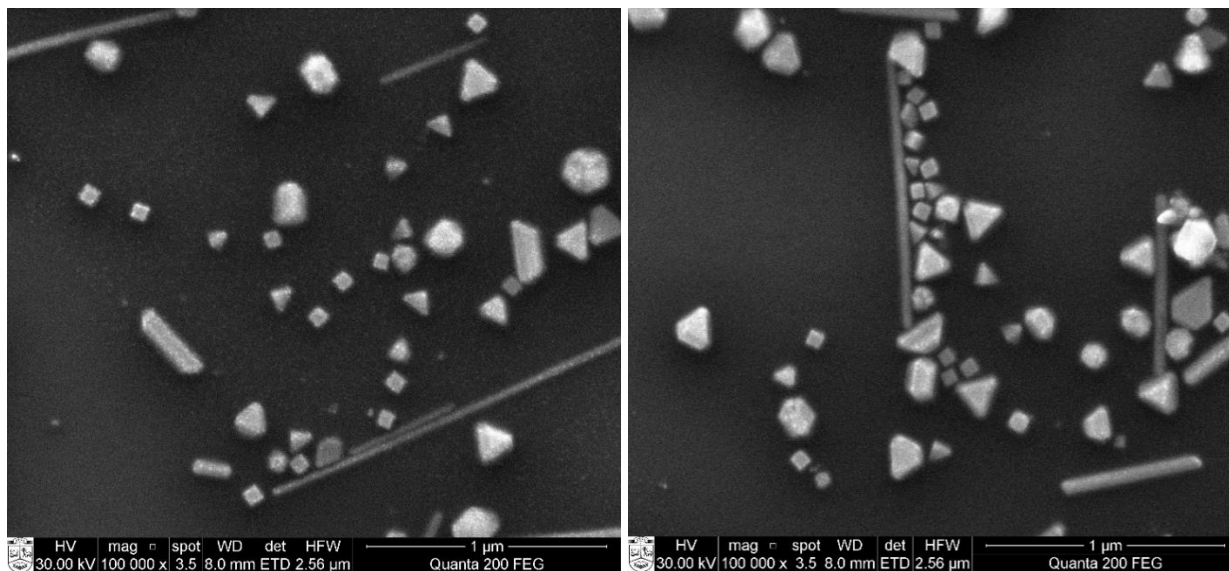


40 pav. Sintezės, atliktos 145 °C temperatūroje, optinio tankio priklausomybė nuo bangos ilgio, skirtingais sintezės etapais (2- 20 min)



Sugerties spektre matomos smailės ties 350 nm, 410 nm, 450 nm bei 500 nm bangos ilgiu. Šios smailės matomos dėl sidabro nanokubų plazmonų rezonanso reiškinių. Iš sintezės kinetikos galima matyti, kad smailė slenkasi į didesnių bangos ilgių pusę – nanokristalų užuomazgos augo ilgėjant sintezės trukmei.

Iš 41 paveiksle pavaizduotų SEM nuotraukų, galime matyti, kad susidarė nemažai nanokubų bei įvairių nanodarinių – nuo nanovielų, nanoprizmių iki nanokubų taisyklingomis briaunomis. Taip pat matoma, kad susidarė ir didesni nanodariniai.



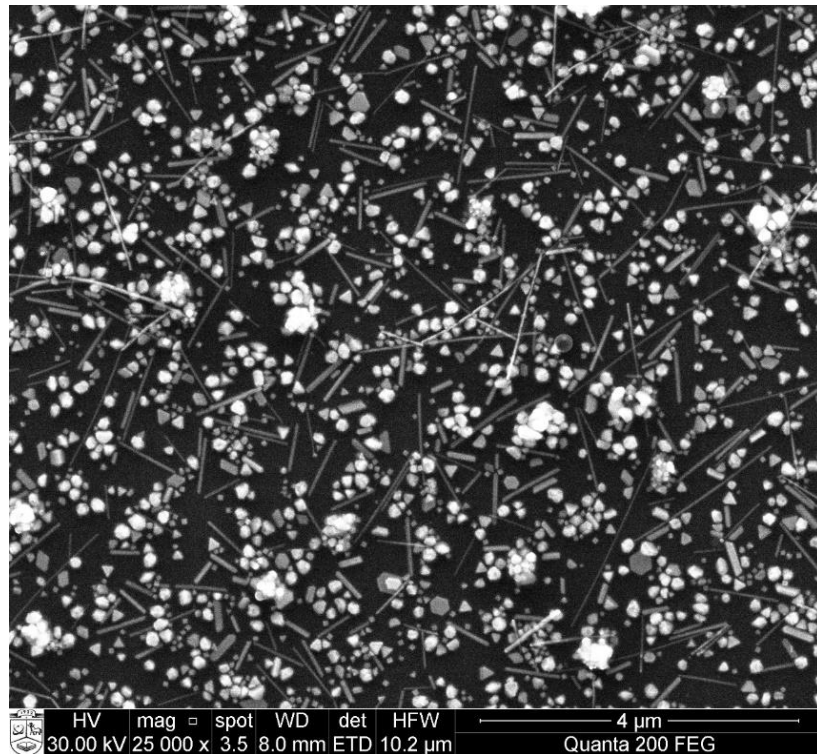
41 pav. Nanodarinių, susintetintų 145 °C temperatūroje, SEM nuotraukos

Naudojantis „ImageJ“ kompiuterine programa iš SEM nuotraukų buvo nustatyti nanodarinių dydžiai. Vidutinis susidariusių nanokubų, pavaizduotų 41 paveiksle, briaunos ilgis yra 60 nm, vidutinis nanovielų ilgis – 874 nm, vidutinis nanoprizmių briaunos ilgis – 134 nm. 5 lentelėje pateiktos reikšmės su standartiniu nuokrypiu.

5 lentelė. Nanodarinių, susintetintų 145 °C temperatūroje, naudojant 20 μl vario chlorido kiekį dydis (± STD), nustatytas „ImageJ“ kompiuterine programa

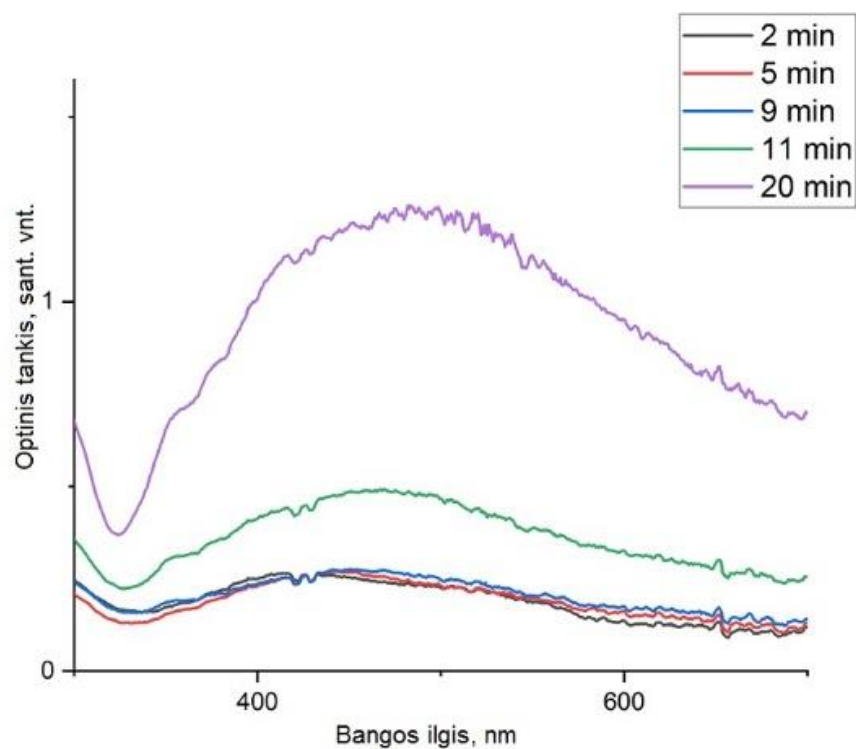
Vidutinis nanovielų ilgis, nm	Vidutinis nanoprizmių briaunos ilgis, nm	Vidutinis nanokubų briaunos ilgis, nm
874 (± 552)	134 (± 32)	60 (± 6)

42 paveiksle pavaizduotoje SEM nuotraukoje galima matyti, jog susidarė trikampių, nanokubų, daugiakampių nanokristalų bei nanovielų. Kadangi susidarė nevienodi nanodariniai, galima teigti, jog jau nuo pat sintezės pradžios PVP nepasyvavo visų (100) bei (111) nanokristalų sienelių, todėl buvo sudarytos sąlygos nanokristalams augti.



42 pav. Nanodarinių, susintetintų 145 °C temperatūroje, SEM nuotrauka

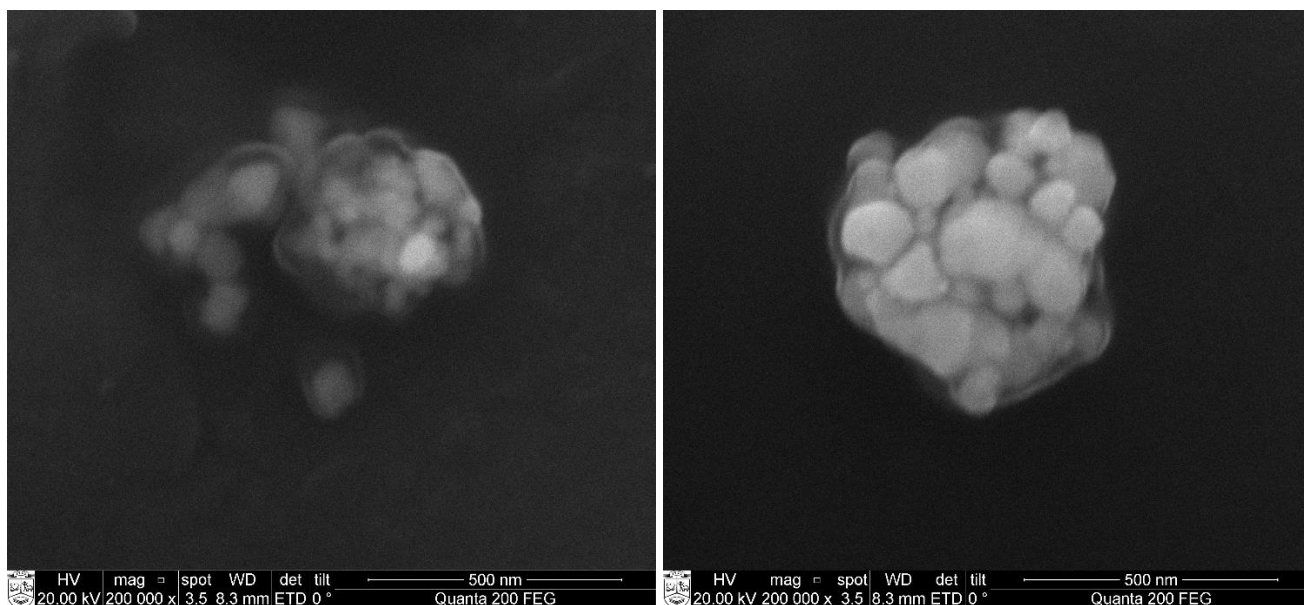
Kad geriau įvertinti sintezės sąlygas, buvo atlikta dar viena sintezė 145 °C temperatūroje, tik šį kartą buvo pakeistas šviesos šaltinio – vario chlorido – kiekis – 40 μl.



43 pav. Sintezės atliktos 145 °C temperatūroje, optinio tankio priklausomybė nuo bangos ilgio, skirtingais sintezės etapais (2- 20 min)

145 °C temperatūroje atliktos sintezės optinio tankio priklausomybės nuo bangos ilgio spektras pavaizduotas 43 paveiksle. Spektre matoma labai plati smailė kurios centras yra ties 500 nm. Taip pat matomos nežymios smailės ties ~350 nm bei ~410 nm bangos ilgiu. Šios smailės būna matomos, kai

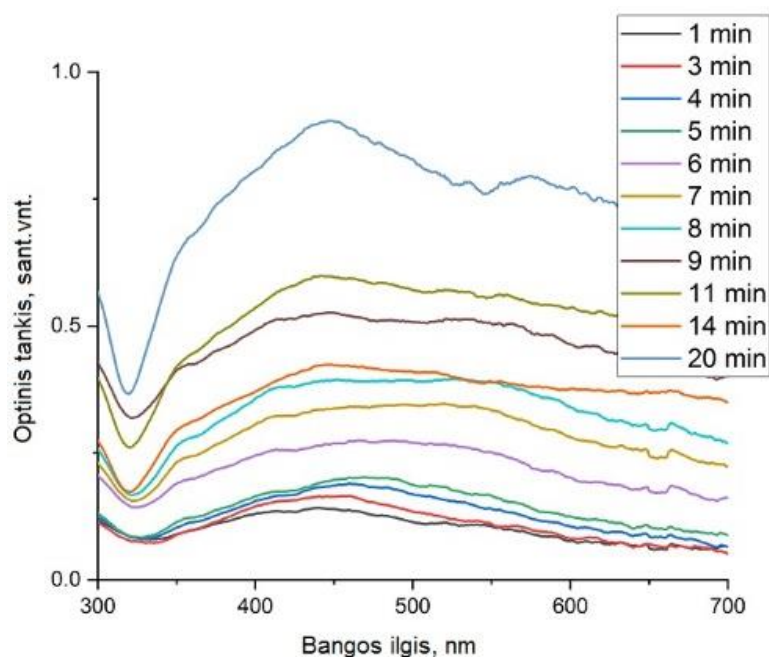
susidaro nanokubai. Didėjant sintezės laikui, optinis tankis didėjo. Tai reiškia, kad susidarė daugiau didesnių nanokristalų. 44 paveiksle nanokristalai yra sulipę į vieną darinį dėl poliolio. Iš nuotraukų galima matyti, kad nanokristalai susidarė maži, tačiau įvairių daugiakampių formų. Šios sintezės metu susidariusių nanokristalų vidutinis dydis 94 nm.



44 pav. Nanodalelių, susintetintų 145 °C temperatūroje, SEM nuotraukos

### 3.1.3. 150 °C temperatūroje susintetintų nanodarinių savybės

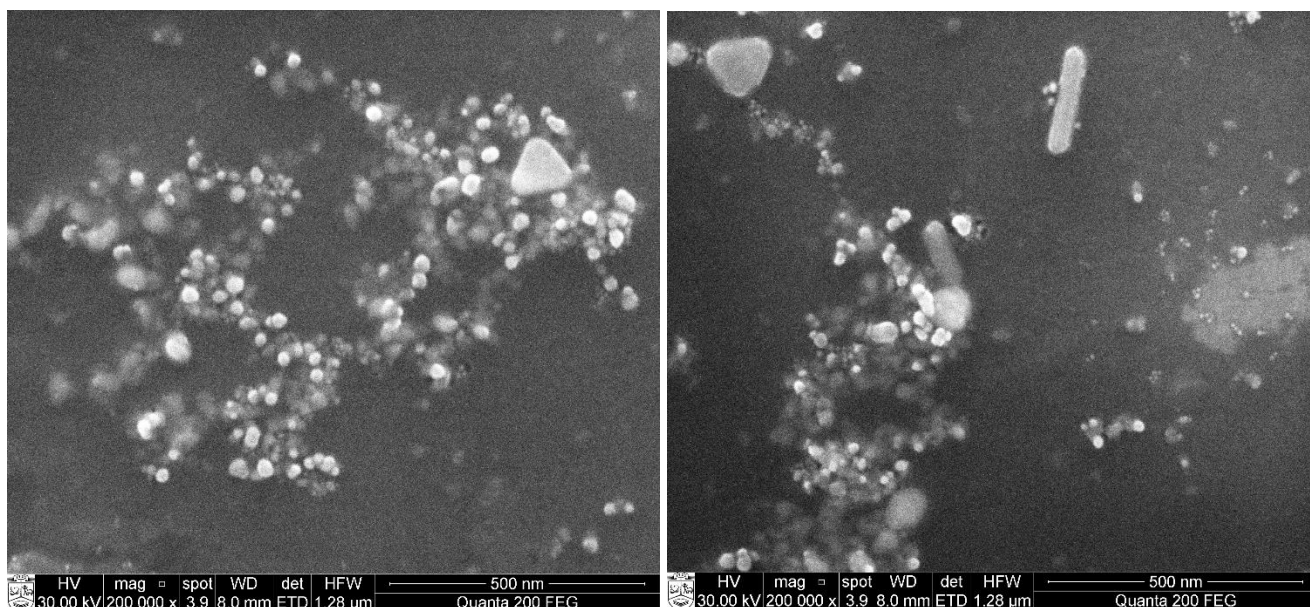
150 °C temperatūroje susintetintų nanodalelių optinio tankio spektras pateiktas 45 paveiksle. Šios sintezės metu naudotas 40  $\mu$ l vario chlorido kiekis. Optinio tankio spektre aiškiai matomos smailės ties ~450 nm bangos ilgiu ir ties ~590 nm bangos ilgiu. 150 °C temperatūroje sintezė vyksta greitai, ypač svarbi yra sintezės pradžia, nes tada vyksta nukleacijos procesas. Nuo nukleacijos priklauso, kaip augs nanodariniai.



45 pav. Sintezės atliktos 150 °C temperatūroje, optinio tankio priklausomybė nuo bangos ilgio, skirtingais sintezės etapais (1- 20 min)



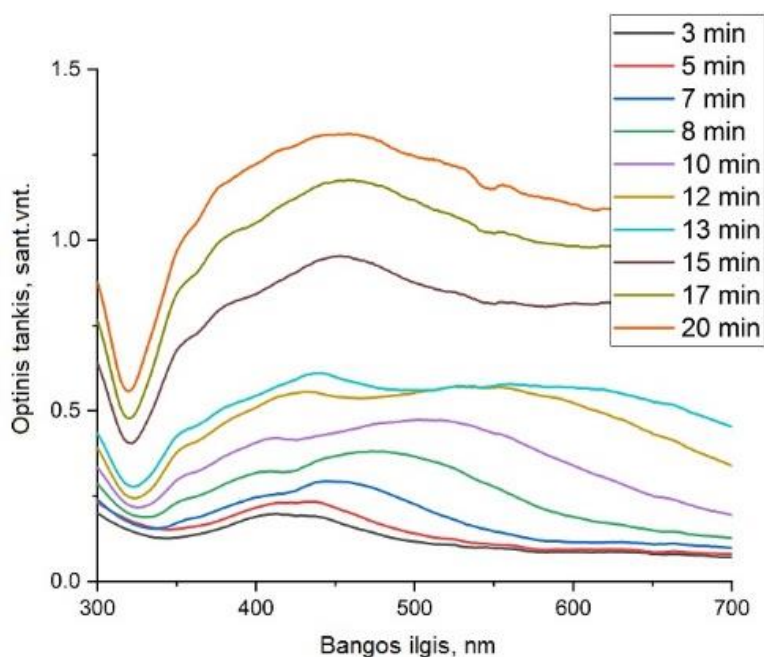
46 paveiksle pavaizduotos SEM nuotraukos, iš kurių galima matyti, kad susidarė netaisyklingi sferiniai nanodariniai, trikampaiai nanodariniai. Nanodarinių dydis taip pat buvo nustatytas su „ImageJ“ kompiuterine programa. Vidutinis nanovielų ilgis - 183 nm, trikampių nanoprizmių vidutinis briaunos ilgis – 113 nm, o netaisyklingų sferinių nanodalelių – 24 nm.



46 pav. 150 °C temperatūroje susintetintų nanodalelių SEM nuotraukos

### 3.1.4. 155 °C temperatūroje susintetintų nanodarinių savybės

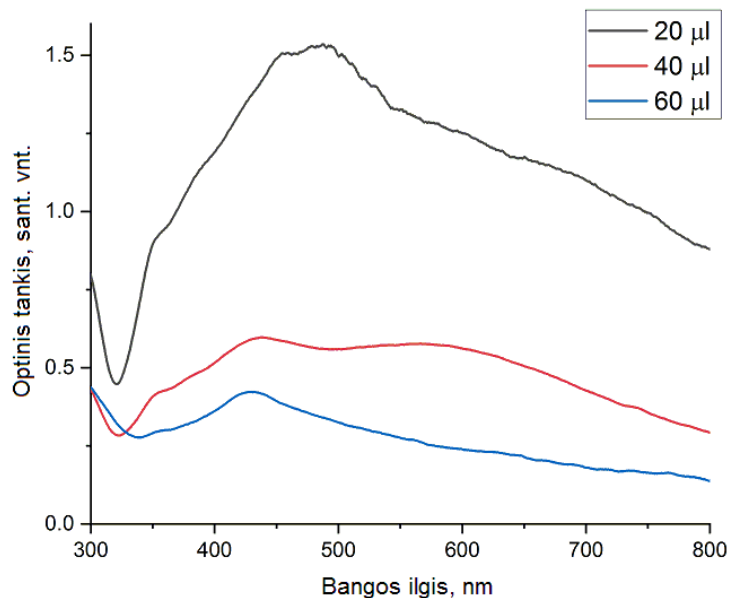
47 paveiksle pavaizduota 155 °C temperatūroje atliktos sintezės optinio tankio priklausomybės nuo bangos ilgio, spektras. 155 °C temperatūroje sintezės metu susidarė įvairaus dydžio, polidispersiškos sidabro nanodalelės. Žemesnėje temperatūroje reakcija vyksta lėčiau, todėl ir reakcijos kinetika ir nanodarinių formavimasis skiriasi, nei reakcijai vykstant aukštesnėje temperatūroje. 155 °C laipsnių temperatūra gali būti per aukšta. Todėl gali būti, kad sintezė vyksta per greitai, nėra aiškiai matomos optinio tankio spektro smailės dėl plazmonų rezonanso ties 350 nm, 400 – 425 nm bei 500 nm [63].



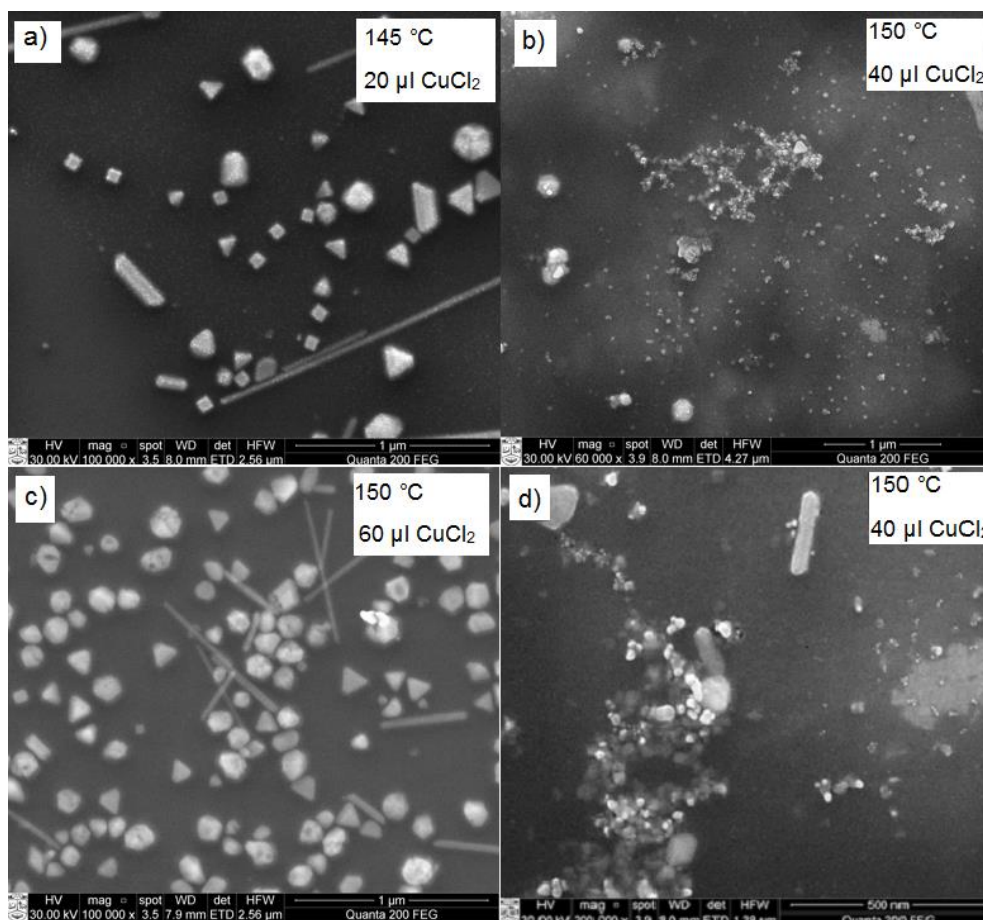
47 pav. Sintezės, atliktos 155 °C temperatūroje, kinetika. Sintezės trukmė – 20 minučių

### 3.2. Vario chlorido kiekio įtaka nanodarinių morfologijai

48 paveiksle pavaizduotas sugerties spektras, esant skirtingam šėdinančios medžiagos - vario chlorido kiekiui. Iš optinio tankio priklausomybės matoma, kad esant šėdiklio kiekiui nuo 20 iki 60  $\mu\text{l}$ , sugerties spektre yra matomos smailės ties 350 nm ir 425 nm bangos ilgiais. Tai reiškia, jog susidarė nanokubai [63]. Atitinkamai nanodalelių SEM vaizdai pateikti 49 paveiksle.



48 pav. Optinio tankio priklausomybė nuo bangos ilgio esant skirtingam šėdiklio  $\text{CuCl}_2$  kiekiui



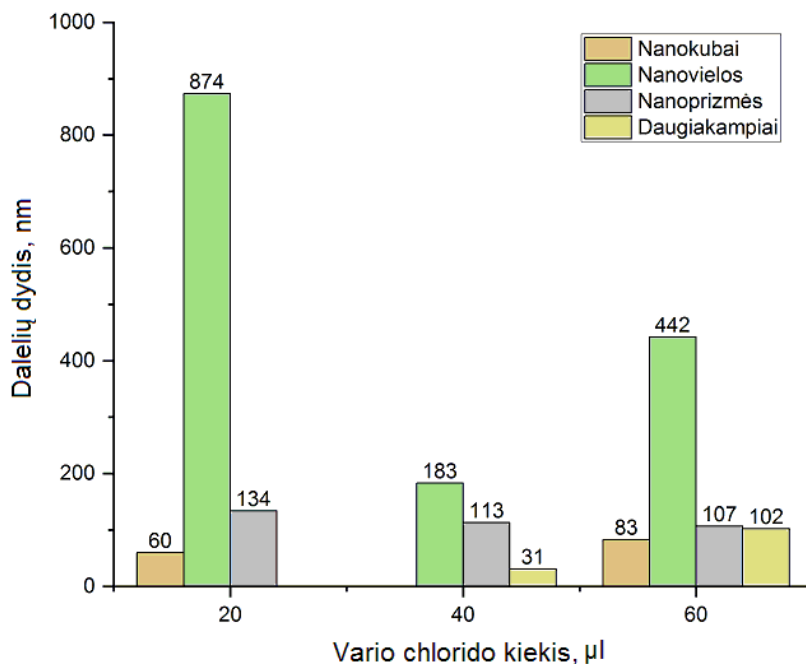
49 pav. SEM nuotraukos sidabro nanodarinių, susintetintų, pridėdant skirtingą vario chlorido kiekį: a) 20  $\mu\text{l}$ , b) ir d) 40  $\mu\text{l}$ , c) 60  $\mu\text{l}$

Naudojantis „ImageJ“ programa, iš skirtingų sintezių SEM nuotraukų buvo nustatyti dalelių dydžiai. Rezultatai pateikti 6 lentelėje.

Nustatyta, kad didinant vario chlorido kiekį nanokubai didėja. Tačiau augdami jie nebeišlaiko savo kubo pavidalo ir augdami tampa netaisyklingi kubai – kaip matosi iš 49 paveikslo c) dalies. Nustatyta, kad didinant vario chlorido kiekį nanoprizmės ir netaisyklingų formų, daug kampų turintys nanodariniai didėja. Nanosferoms sudaryti tinka 150 °C temperatūra ir 40 µl vario chlorido kiekis. Nanokubams palankiausios sintezės sąlygos nustatytos šios: temperatūra 145 °C ir 20 µl vario chlorido.

6 lentelė. Nanodarinių dydžio priklausomybė nuo sintezės sąlygų

Sintezė		a)	b), d)	c)
Sintezės parametrai	Temperatūra, °C	145	150	150
	Vario chlorido kiekis, µl	20	40	60
Nanodalelių dydis	Nanokubai	60 nm	-	83 nm
	Nanovielos	874 nm	183 nm	442 nm
	Nanoprizmės	134 nm	113 nm	107 nm
	Nanosferos	-	24 nm	-
	Daugiakampiai	-	31 nm	102 nm



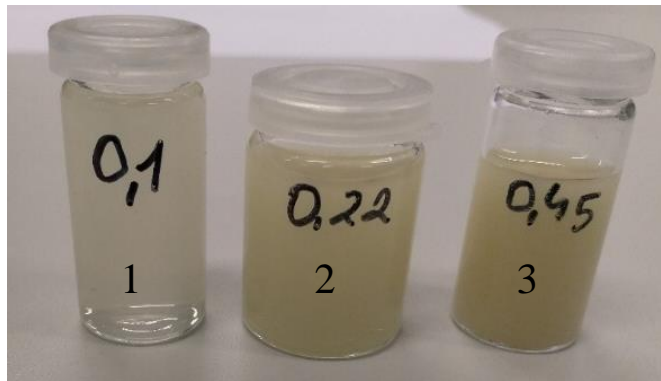
50 pav. Nanodarinių dydžio priklausomybė nuo vario chlorido kiekio

### 3.3. Sidabro nanodarinių koloidinių tirpalų filtravimas ir dalelių morfologijos tyrimas

Tam, kad būtų išskirta vieno dydžio nanodarinių frakcija gauti tirpalai buvo 30 minučių centrifuguojami 8000 RPM, skiedžiami su PVP tirpalu (100 mg/500 ml dejonizuoto vandens) ir filtruojami per PVDF filtrus (Durapor™), kurių poros matmuo buvo 5,0 µm, 0,45 µm, 0,22 µm ir 0,1 µm.

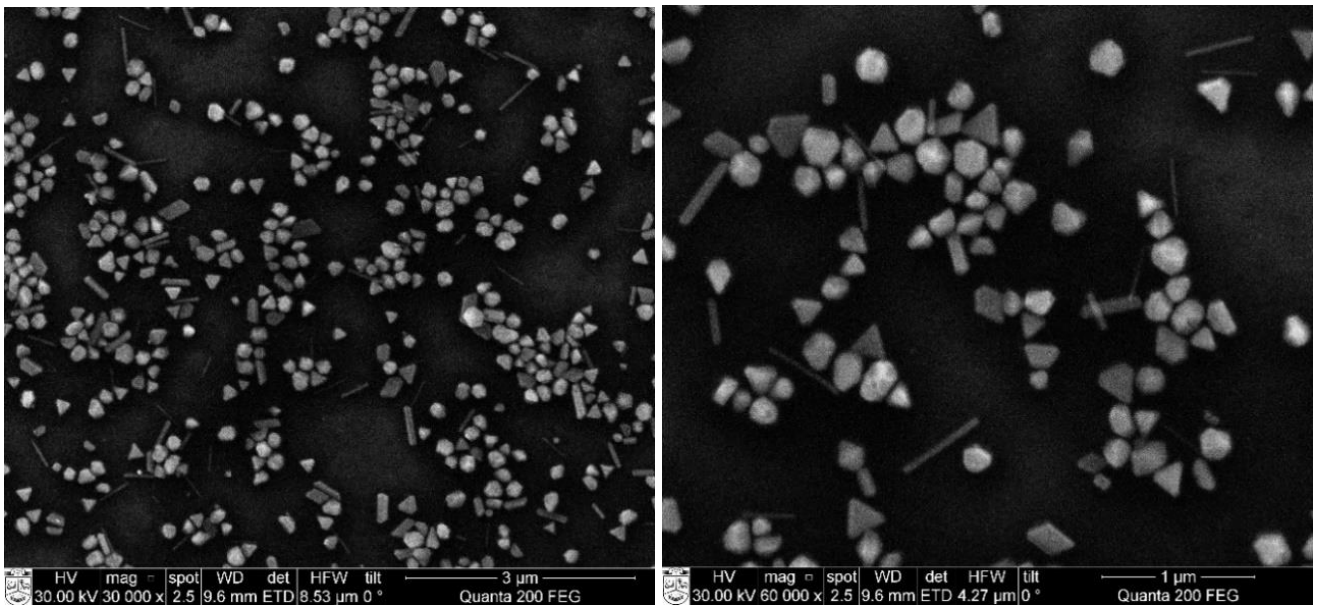
51 paveiksle pateikti mėginiai: 1 – rezultatas po filtravimo per 0,1 µm filtrus, 2 – rezultatas po filtravimo per 0,22 µm filtrą, 3 – rezultatas po filtravimo per 0,45 µm filtrą.





51 pav. Filtruotų nanodarinių koloidų tirpalai

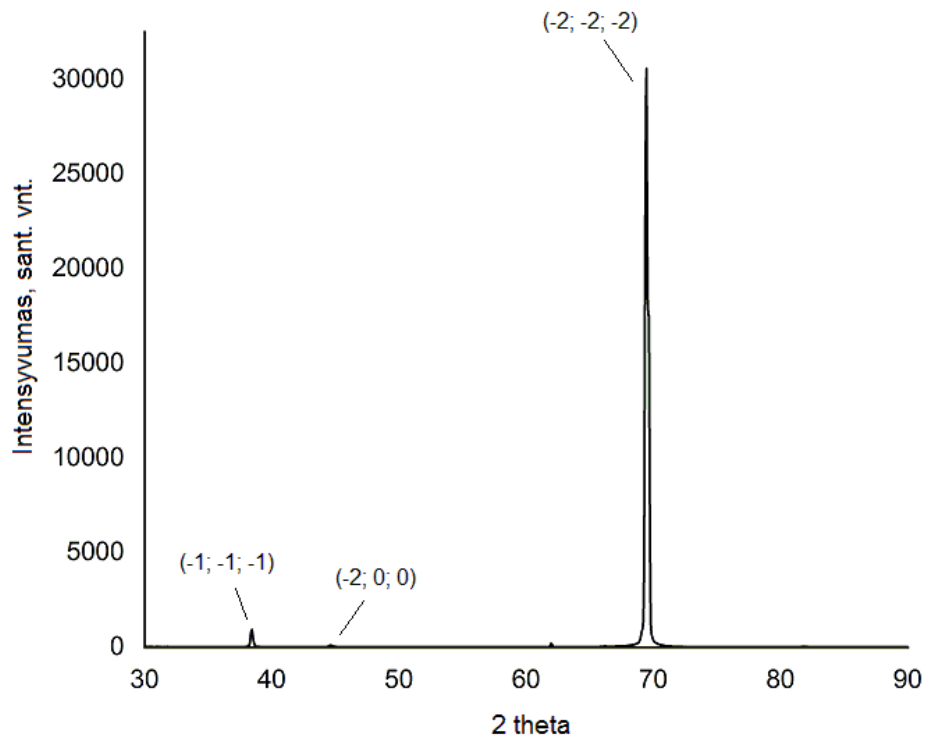
Gautas filtratas vėl centrifuguojamas, džiovinamas ir analizuojamas skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. Iš nuotraukų 52 paveiksle matyti, jog sintezės metu susidarė labai įvairios formos nanodarinių, turinčių įvairių skaičių kampų ir briaunų. Naudojantis „ImageJ“ programa, iš SEM nuotraukų, buvo nustatytas vidutinis dalelių dydis - 189 nm. Nanodarinių, panašių į nanovielas, vidutinis storis yra 92 nm. (Kinta nuo 28 nm iki 108 nm.)



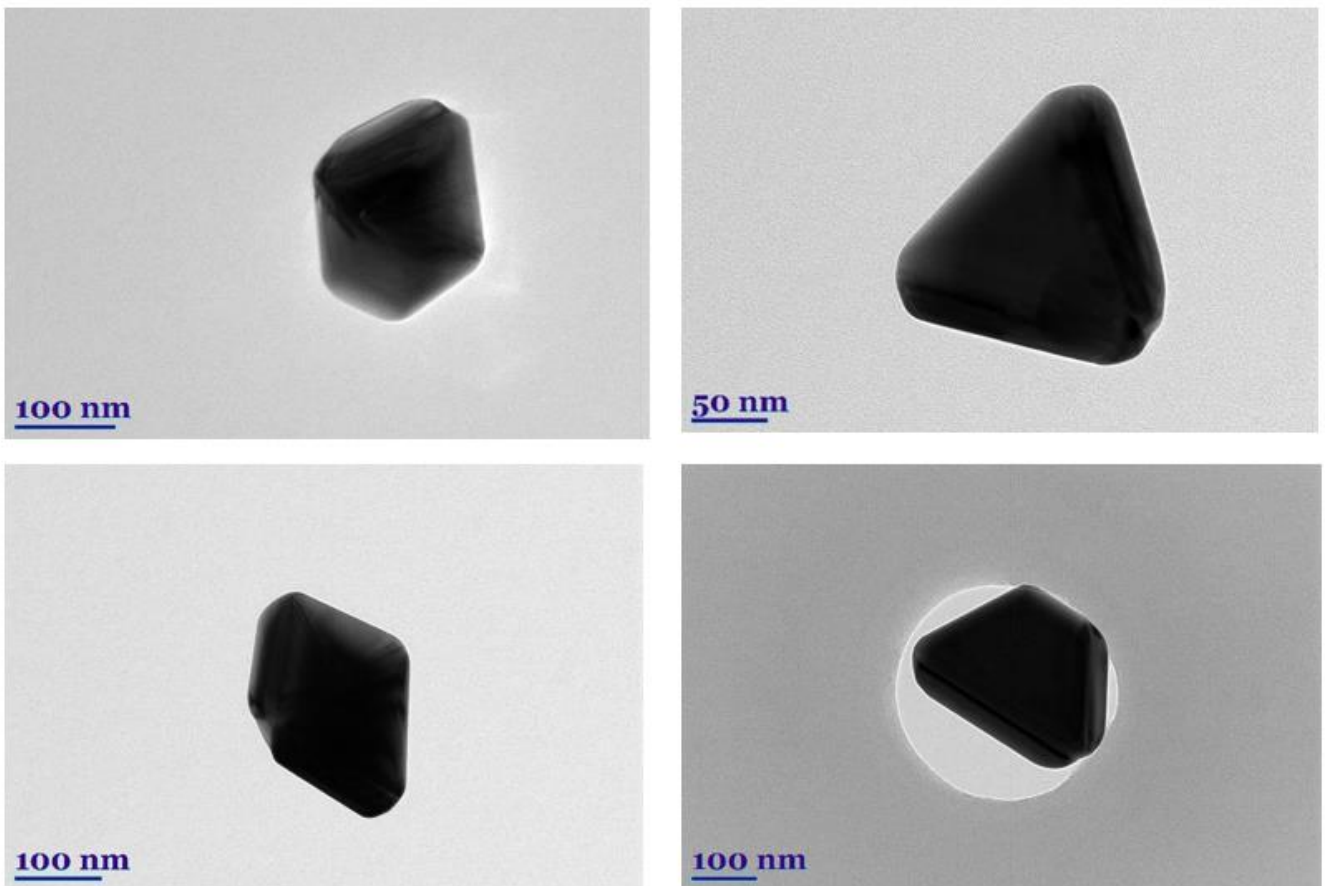
52 pav. Filtruotų nanodarinių SEM nuotraukos

Siekiant išsiaiškinti kristalografinę suformuotų nanodarinių struktūrą, buvo atlikta filtruotų nanodarinių rentgeno spindulių difrakcijos tyrimas. Spektre (53 pav.) matomos smailės ties 38, 45 ir 70 kampais yra būdingos sidabro kristalografinėms plokštumoms atitinkamai (-1 -1 -1), (-2 0 0) bei (-2 -2 -2).

54 paveiksle pateiktos filtruoto koloido TEM nuotraukos. Nanodarinių dydis labai panašus kaip ir buvo nustatyta iš SEM nuotraukų, tačiau iš šių nuotraukų galime matyti, jog nanodariniai augo įvairiomis kryptimis, ir susidariusios dalelės yra daugiakristalinės (angl. *multiply twinned*). Tam galėjo turėti įtakos ir PVP koncentracija – buvo artima kritinei koncentracijai.



53 pav. Filtruotų nanodalelių XRD spektras



54 pav. Filtruotų nanodarinių TEM nuotraukos

Kadangi susidarė anizotropiški nanodariniai, galima būtų teigti, kad sintezės metu kolboje dėl netolygaus injektuojamų tirpalų pasiskirstymo, nevienodos temperatūros įvairiose kolbos vietose sintetinami nanodariniai augo skirtingai.



### 3.4. Paviršiuje stiprinamos Ramano sklaidos matavimai

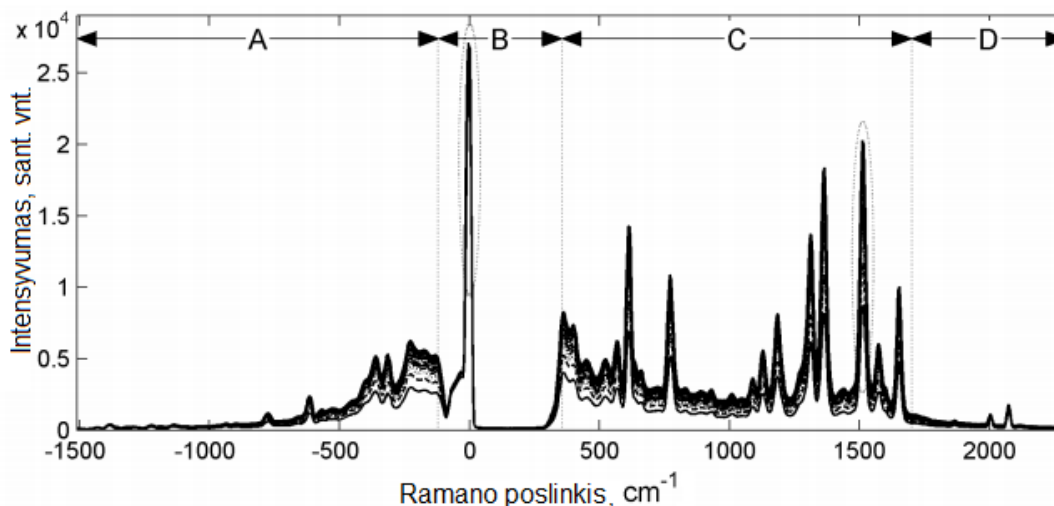
Nustatyta, kad paviršiuje sustiprintos Ramano sklaidos spektroskopija yra  $10^6$  kartų jautresnė, nei Ramano spektroskopija. Paviršiuje sustiprintos Ramano sklaidos spektroskopijai dažniausiai naudojami tokie metalai kaip sidabras, auksas, varis [47].

SERS tyrimui naudotos skirtingos R6G koncentracijos:  $10^{-4}$  M,  $10^{-6}$  M ir  $10^{-8}$  M. Remiantis literatūra pasirinktas tyrimo intervalas nuo  $520\text{ cm}^{-1}$  iki  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Šiame intervale užregistruojamos intensyvios R6G molekulei būdingos smailės bei jų priskyrimas molekulės ryšių virpesiams [68] išvardintos 7 lentelėje.

7 lentelė. R6G molekulei būdingi virpesiai [68]

Smailės padėtis, $\text{cm}^{-1}$	Virpesiai
613	Ksantino žiedo virpesiai plokštumoje
775	C-H virpesiai
1184	Ksantino žiedo virpesiai plokštumoje, C-H deformaciniai, N-H deformaciniai
1312	Ksantino žiedo virpesiai plokštumoje, N-H deformaciniai, $\text{CH}_2$ svyruokliniai
1364	Ksantino žiedo valentiniai virpesiai, C-H deformaciniai
1512	Ksantino žiedo valentiniai virpesiai, C-N valentiniai, C-H deformaciniai, N-H deformaciniai
1577	Ksantino žiedo valentiniai virpesiai, N-H deformaciniai
1651	Ksantino žiedo valentiniai virpesiai, C-H deformaciniai

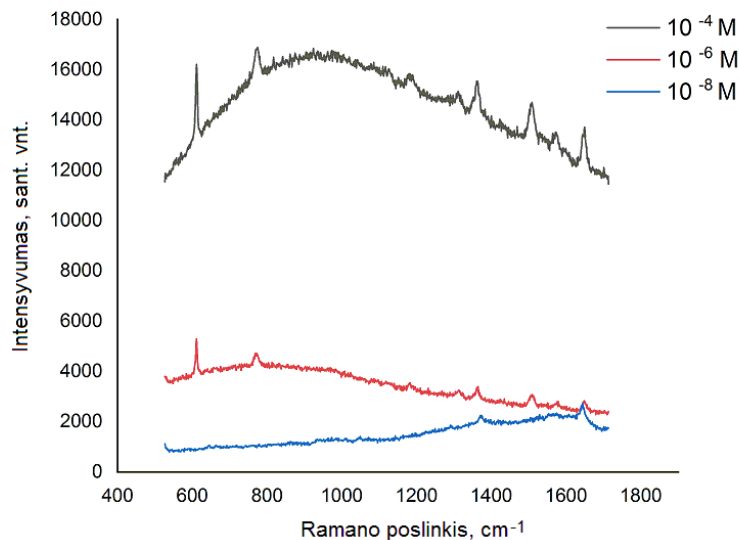
55 paveiksle pavaizduotas R6G SERS signalas, naudojant sidabro nanodalelių koloidinį tirpalą. Paveikslas suskirstytas į keturias dalis: A, B, C ir D. A dalyje pavaizduotos anti-Stokso smailės. B dalyje šviesos, pasiekiančios detektorius signalas yra susilpnintas dėl Notch filtrų. C dalyje pavaizduotos Ramano-Stokso linijos, būdingos rodaminui 6G.  $1510\text{ cm}^{-1}$ . Reikia atkreipti dėmesį, kad C dalyje paskutinės smailės susijusios su He-Ne lazeriu ties  $1650\text{ cm}^{-1}$ . D dalyje matomos mažo intensyvumo lazerio smailės [66].



55 pav. Rodamino 6G SERS signalas [66]

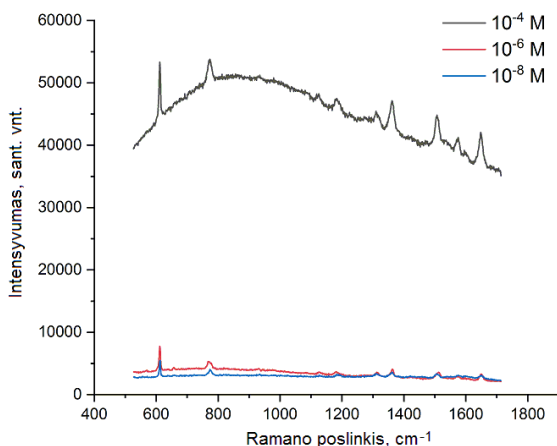
56-58 paveiksluose pateikti SERS matavimų rezultatai. 56 paveiksle pavaizduotas SERS signalas naudojant sidabro nanodarinius susintetintus  $145\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje kai naudota  $20\text{ }\mu\text{l}$   $\text{CuCl}_2$  (S2). Paveiksle pateiktos trijų R6G koncentracijų kreivės:  $10^{-4}$  M (juoda kreivė),  $10^{-6}$  M (raudona kreivė) ir  $10^{-8}$  M (mėlyna kreivė).  $10^{-4}$  M koncentracijos R6G signalas yra didensio intensyvumo, nes registruojamas ir stiprus R6G fluorescencijos signalas. Galima išskirti būdingas R6G smailes ties

610  $\text{cm}^{-1}$ , 775  $\text{cm}^{-1}$ , 1184  $\text{cm}^{-1}$ , 1312  $\text{cm}^{-1}$ , 1364  $\text{cm}^{-1}$ , 1510  $\text{cm}^{-1}$ , 1577  $\text{cm}^{-1}$ , 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Atliekant matavimus su mažesnės koncentracijos R6G, registruojama mažiau išreikštų smailių.  $10^{-6}\text{M}$  koncentracijos bandiniui užfiksuotos smailės ties 610  $\text{cm}^{-1}$ , 775  $\text{cm}^{-1}$ , 1312  $\text{cm}^{-1}$ , 1364  $\text{cm}^{-1}$ , 1510  $\text{cm}^{-1}$ , 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Atliekant matavimus su  $10^{-8}\text{M}$  koncentracijos bandiniu, galima išskirti smailes tik ties 1364  $\text{cm}^{-1}$  ir 1650  $\text{cm}^{-1}$ .

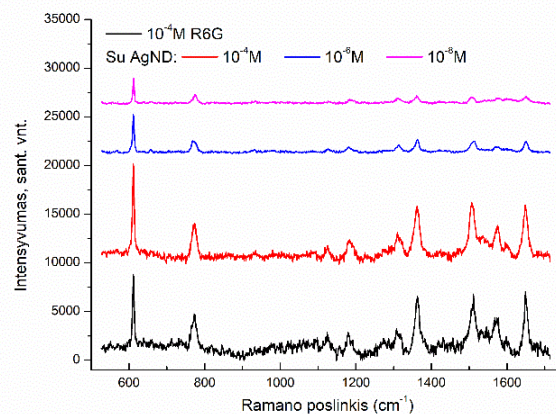


56 pav. Skirtingos koncentracijos R6G SERS signalas, naudojant nanodarinius, susintetintus 145  $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje, naudojant 20  $\mu\text{l}$  vario chlorido kiekį

57 paveiksle pateiktas SERS signalas naudojant sidabro nanodarinius susintetintus 150  $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje kai naudota 40  $\mu\text{l}$   $\text{CuCl}_2$  (S4). Šiuo atveju taip pat stebimas didelis fluorescencijos fonas kai analizuojamos medžiagos koncentracija yra  $10^{-4}\text{M}$ . Tačiau šiuo atveju signalas išmatuotas kai medžiagos koncentracija yra  $10^{-6}\text{M}$  ir  $10^{-8}\text{M}$  yra sulyginama, nors tiriamos medžiagos koncentracija skiriasi 100 kartų. 57 paveiksle b pateikti spektrai pašalinus fluorescencijos foną, kartu pateikiamas ir  $10^{-4}\text{M}$  R6G spektras užregistruotas nenaudojant sidabro nanodalelių. Galima pastebėti, jog naudojant šias daleles, galima išskirti daugiau R6G būdingų smailių net ir esant mažiausiai koncentracijai.



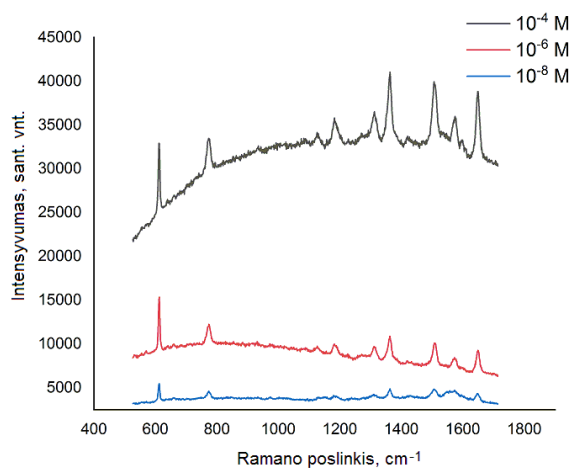
a)



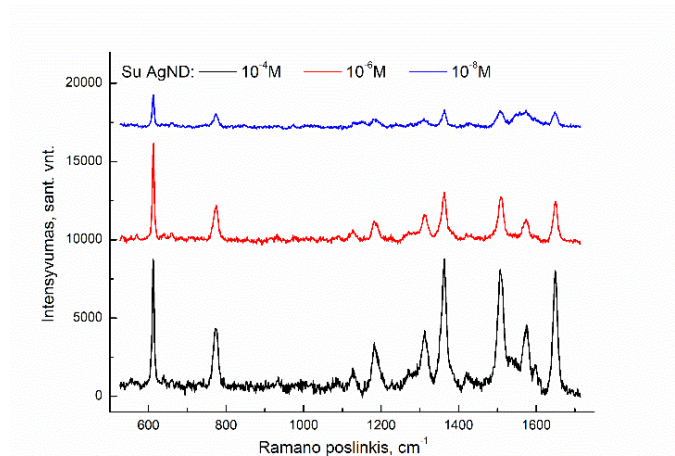
b)

57 pav. Skirtingos koncentracijos R6G SERS signalas išmatuotas naudojant nanodarinius, susintetintus 150  $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje, naudojant 40  $\mu\text{l}$  vario chlorido kiekį: a) spektrai su fluorescencijos fonu, b) SERS spektrų palyginimas pašalinus fluorescencijos foną, kartu pateiktas ir  $10^{-4}\text{M}$  R6G spektras išmatuotas be sidabro nanodalelių, kreivės perslinktos Y ašyje viena kitos atžvilgiu

58 paveiksle pavaizduotas RG6 SERS spektras, kuris buvo išmatuotas, naudojant filtruotą koloidą, t.y. buvo mažiau skirtingo dydžio nanodarinių. Šiuo atveju taip pat stebima, jog didžiausias fluorescencijos fonas užregistruotas matuojant  $10^{-4}$  M koncentracijos R6G.  $10^{-6}$  M koncentracijos (raudona) ir  $10^{-8}$  M koncentracijos (mėlyna) kreivių fluorescencijos fonas yra žymiai mažesnis dėl mažesnio R6G molekulių skaičiaus. 58 pav., b) pateikti SERS spektrai pašalinus fluorescencijos foną. Čia galima pastebėti, jog visais atvejais galima išskirti R6G būdingas smailes.



a)



b)

58 pav. Skirtingos koncentracijos R6G SERS signalas išmatuotas naudojant filtruotą koloidą: a) spektrai su fluorescencijos fonu, b) SERS spektrų palyginimas pašalinus fluorescencijos foną, skirtingos koncentracijos kreivės perslinktos Y ašyje viena kitos atžvilgiu

## Išvados

1. Baigiamojo projekto metu susintetintos sidabro nanodalelės naudojant 1,5-pentandiolį ir įvertinta temperatūros bei vario chlorido kiekio įtaka formuojamų nanodarinių dydžiui ir morfologijai.
2. Nustatyta, kad daugiausiai įtakos nanodarinių sintezei turi sintezės terpės temperatūra. Esant aukštai ( $\geq 150$  °C) temperatūrai, sudėtinga kontroliuoti nanodarinių nukleacijos bei augimo procesus, todėl formuojami įvairios geometrijos nanodariniai. Naudojant 150 °C temperatūrą ir 40  $\mu$ l vario chlorido kiekį, susidarė nanovielos, nanosferos ir netaisyklingi daugiakampiai.
3. Iš optinių tankių spektrų bei skenuojančio elektroninio mikroskopo nuotraukų galima spręsti, jog sidabro nanokubams formuoti tinkamiausia sintezės terpės temperatūra yra 125 °C – 150 °C intervale. Naudojant 145 °C temperatūrą ir 20  $\mu$ l vario chlorido kiekį, buvo susintetinti 60 nm sidabro nanokubai. Naudojant 150 °C temperatūrą ir 60  $\mu$ l vario chlorido kiekį, susidarė 83 nm nanokubai.
4. Atlikus paviršiuje stiprinamos Ramano sklaidos matavimus naudojant  $10^{-4}$  –  $10^{-8}$ M koncentracijos rodamino 6G molekules, nustatyta, jog visų nanodalelių atveju buvo užfiksuotas signalo stiprinimas. Kai R6G koncentracija buvo  $10^{-8}$ M, išreikštos smailės ( $610\text{ cm}^{-1}$ ,  $775\text{ cm}^{-1}$ ,  $1312\text{ cm}^{-1}$ ,  $1364\text{ cm}^{-1}$ ,  $1510\text{ cm}^{-1}$ ,  $1650\text{ cm}^{-1}$ ) užfiksuotos kai buvo naudoti 83 nm dydžio kubai ir filtruoti nanodariniai.

## Literatūros sąrašas

1. Serrano, E., Rus, G., & García-Martínez, J. (2009). *Nanotechnology for sustainable energy*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13(9), 2373–2384. doi:10.1016/j.rser.2009.06.003
2. Usman, M., Farooq, M., Wakeel, A., Nawaz, A., Cheema, S. A., Rehman, H. ur, ... Sanauallah, M. (2020). *Nanotechnology in agriculture: Current status, challenges and future opportunities*. Science of The Total Environment, 137778. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.137778
3. JOSHI, M. (2008). *The impact of nanotechnology on polyesters, polyamides and other textiles*. Polyesters and Polyamides, 354–415. doi:10.1533/9781845694609.2.354
4. Villena de Francisco, E., & García-Esteba, R. M. (2018). *Nanotechnology in the agrofood industry*. Journal of Food Engineering, 238, 1–11. doi:10.1016/j.jfoodeng.2018.05.024
5. Carbone, M., Donia, D. T., Sabbatella, G., & Antiochia, R. (2016). *Silver nanoparticles in polymeric matrices for fresh food packaging*. Journal of King Saud University - Science, 28(4), 273–279. doi:10.1016/j.jksus.2016.05.004
6. Gopinath, S. C. B., Lakshmi Priya, T., Md Arshad, M. K., Uda, M. N. A., & Al-Douri, Y. (2019). *Nanoelectronics in Biosensing Applications*. Nanobiosensors for Biomolecular Targeting, 211–224. doi:10.1016/b978-0-12-813900-4.00009-9
7. Li, Y., Wu, Y., & Ong, B. S. (2005). *Facile Synthesis of Silver Nanoparticles Useful for Fabrication of High-Conductivity Elements for Printed Electronics*. Journal of the American Chemical Society, 127(10), 3266–3267. doi:10.1021/ja043425k
8. Rane, A. V., Kanny, K., Abitha, V. K., & Thomas, S. (2018). *Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites*. Synthesis of Inorganic Nanomaterials, 121–139. doi:10.1016/b978-0-08-101975-7.00005-1
9. Freestone, I., Meeks, N., Sax, M., & Higgitt, C. (2007). *The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology*. Gold Bulletin, 40(4), 270–277. doi:10.1007/bf03215599
10. Bhanu Prakash, *Use of Metals in Ayurvedic Medicine*, Indian Journal of History of Science, 32(1), 1997
11. Rao, B. G., Mukherjee, D., & Reddy, B. M. (2017). *Novel approaches for preparation of nanoparticles*. Nanostructures for Novel Therapy, 1–36. doi:10.1016/b978-0-323-46142-9.00001-3
12. Li, H., Xia, H., Ding, W., Li, Y., Shi, Q., Wang, D., & Tao, X. (2014). *Synthesis of Monodisperse, Quasi-Spherical Silver Nanoparticles with Sizes Defined by the Nature of Silver Precursors*. Langmuir, 30(9), 2498–2504. doi:10.1021/la4047148
13. Dembski, S., Schneider, C., Christ, B., & Retter, M. (2018). *Core-shell nanoparticles and their use for in vitro and in vivo diagnostics*. Core-Shell Nanostructures for Drug Delivery and Theranostics, 119–141. doi:10.1016/b978-0-08-102198-9.00005-3
14. Kim, M., Son, W.-S., Ahn, K. H., Kim, D. S., Lee, H., & Lee, Y.-W. (2014). *Hydrothermal synthesis of metal nanoparticles using glycerol as a reducing agent*. The Journal of Supercritical Fluids, 90, 53–59. doi:10.1016/j.supflu.2014.02.022
15. Gracia-Pinilla, M., Martínez, E., Vidaurri, G. S., & Pérez-Tijerina, E. (2009). *Deposition of Size-Selected Cu Nanoparticles by Inert Gas Condensation*. Nanoscale Research Letters, 5(1), 180–188. doi:10.1007/s11671-009-9462-z
16. Kim, M., Osone, S., Kim, T., Higashi, H., & Seto, T. (2017). *Synthesis of Nanoparticles by Laser Ablation: A Review*. KONA Powder and Particle Journal, 34(0), 80–90. doi:10.14356/kona.2017009
17. Md. Shahjahan, Md Hasibur Rahman. *Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles by Sol-Gel Technique*. DOI: 10.11648/j.nsnm.20170301.16. Nanoscience and Nanometrology, Vol. 3, 34-39. 2017.
18. Rane, A. V., Kanny, K., Abitha, V. K., & Thomas, S. (2018). *Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites*. Synthesis of Inorganic Nanomaterials, 121–139. doi:10.1016/b978-0-08-101975-7.00005-1
19. Khodashenas, B., & Ghorbani, H. R. (2015). *Synthesis of silver nanoparticles with different shapes*. Arabian Journal of Chemistry. DOI:10.1016/j.arabjc.2014.12.014
20. Carroll, Kyler J., Reveles, J. Ulises, Shultz, Michael D. *Preparation of Elemental Cu and Ni Nanoparticles by the*

- Polyol Method: An Experimental and Theoretical Approach*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115 (6), 2656- 2664, DOI: 10.1021/jp1104196
21. Chem. Soc. Rev., 2018, 47, 5187
  22. V. Livshits, M. Philosoph, E. Peled. *Direct ethylene glycol fuel-cell stack-Study of oxidation intermediate products*. Journal of Power Sources 178 (2008) 687–691
  23. Sara E. Skrabalak, Benjamin J. Wiley, Munho Kim, Eric V. Formo, Younan Xia. *On the Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Glycolaldehyde as a Reducing Agent*. Nano Lett., 2008, 8, 2077–2081
  24. Jeon, S.-J., Lee, J.-H., & Thomas, E. L. (2014). *Polyol synthesis of silver nanocubes via moderate control of the reaction atmosphere*. Journal of Colloid and Interface Science, 435, 105–111. doi:10.1016/j.jcis.2014.08.039
  25. Han, H. J., Yu, T., Kim, W.-S., & Im, S. H. (2016). *Highly reproducible polyol synthesis for silver nanocubes*. Journal of Crystal Growth. doi:10.1016/j.jcrysgro.2016.09.038
  26. Kim, D., Jeong, S., & Moon, J. (2006). *Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection*. Nanotechnology, 17(16), 4019–4024. doi:10.1088/0957-4484/17/16/004
  27. Lin, J.-Y., Hsueh, Y.-L., & Huang, J.-J. (2014). *The concentration effect of capping agent for synthesis of silver nanowire by using the polyol method*. Journal of Solid State Chemistry, 214, 2–6. doi:10.1016/j.jssc.2013.12.017
  28. Leng, Z., Wu, D., Yang, Q., Zeng, S., & Xia, W. (2018). *Facile and one-step liquid phase synthesis of uniform silver nanoparticles reduction by ethylene glycol*. Optik, 154, 33–40. doi:10.1016/j.ijleo.2017.10.024
  29. Wu, Z., Yang, S., & Wu, W. (2016). *Shape control of inorganic nanoparticles from solution*. Nanoscale, 8(3), 1237–1259. doi:10.1039/c5nr07681a
  30. Tao, A. R., Habas, S., & Yang, P. (2008). *Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals*. Small, 4(3), 310–325. doi:10.1002/smll.200701295
  31. Victor K. Lamer, Robert H. Dinegar. *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*. Journal of the american chemical society. Vol. 72, No 11, p.4847 – 4854 (1950)
  32. Thanh, N. T. K., Maclean, N., & Mahiddine, S. (2014). *Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution*. Chemical Reviews, 114(15), 7610–7630. doi:10.1021/cr400544s
  33. Ostwald, W. (1896). *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*. Vol. 2, part 1. Leipzig, Germany
  34. Zhang, J., Huang, F., & Lin, Z. (2010). *Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment*. Nanoscale, 2(1), 18–34. doi:10.1039/b9nr00047j
  35. Zhang, A.-Q., Qian, D.-J., & Chen, M. (2013). *Simulated optical properties of noble metallic nanopolyhedra with different shapes and structures*. The European Physical Journal D, 67(11). doi:10.1140/epjd/e2013-40240-1
  36. Kallum M. Koczukur, Stefanos Mourdikoudis, Lakshminarayana Polavarapu, Sara E. Skrabalak. *Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis*. Dalton Transactions, Royal Society of Chemistry, 2015, 44 (41), pp.17883-17905. doi:10.1039/C5DT02964C
  37. Xiaohu Xia, Jie Zeng, L. Kyle Oetjen, Qingge Li, and Younan Xia. *Quantitative Analysis of the Role Played by Poly(vinylpyrrolidone) in Seed-Mediated Growth of Ag Nanocrystals*. dx.doi.org/10.1021/ja210047e, J. Am. Chem.Soc. 2012, 134, 1793–1801
  38. M. Peltov, G. Bryant. *Introduction to Metal Nanoparticle Plasmonics*. Wiley, Science Wise Publishing, 2013
  39. Yi Wang, Yiqun Zheng, Cheng Zhi Huang, and Younan Xia. *Synthesis of Ag Nanocubes 18–32 nm in Edge Length: The Effects of Polyol on Reduction Kinetics, Size Control, and Reproducibility*. dx.doi.org/10.1021/ja311503q | J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 1941–1951
  40. Jill I Tracey, Seerat Aziz and Deirdre M O’Carroll. *Investigation of the role of polyol molecular weight in the polyol synthesis of silver nanoparticles*. Mater. Res. Express 6 (2019) 115067
  41. Samuel E. Lohse, Nathan D. Burrows, Leonardo Scarabelli, Luis M. Liz-Marzan, Catherine J. Murphy. *Anisotropic Noble Metal Nanocrystal Growth: The Role of Halides*. Chem. Mater. 2014, 26, 1, 34-43; Sandeep Ghosh, Liberato Manna, The Many “Facets” of Halide Ions in the Chemistry of Colloidal Inorganic Nanocrystals, Chem. Rev. 2018, 118, 7804–7864

42. Luo, X., Chen, Y., Yang, D., Li, Z., & Han, Y. (2011). *Morphology control of silver nano-crystals through a polyol synthesis*. *Solid State Sciences*. 13(9), 1719–1723. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2011.06.024
43. Etilenglikolio virimo temperatūra. Prieiga per: [https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene\\_glycol](https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene_glycol) [Žiūrėta: 2020-05-10].
44. Pentandiolio virimo temperatūra. Prieiga per: <https://en.wikipedia.org/wiki/1,5-Pentanediol> [Žiūrėta: 2020-05-10].
45. Willets, K. A., & Van Duyne, R. P. (2007). *Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing*. *Annual Review of Physical Chemistry*, 58(1), 267–297. DOI: 10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607
46. Amirjani, A., & Haghshenas, D. F. (2018). *Ag nanostructures as the surface plasmon resonance (SPR)-based sensors: A mechanistic study with an emphasis on heavy metallic ions detection*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 273, 1768–1779. doi:10.1016/j.snb.2018.07.089
47. Smith E., Dent G. *Modern Raman Spectroscopy. A practical approach*. John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, 2005. ISBN 0-471-49794.
48. Kodiyath, R., Malak, S. T., Combs, Z. A., Koenig, T., Mahmoud, M. A., El-Sayed, M. A., & Tsukruk, V. V. (2013). *Assemblies of silver nanocubes for highly sensitive SERS chemical vapor detection*. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(8), 2777. doi:10.1039/c2ta00867j
49. Rycenga, M., Cobley, C. M., Zeng, J., Li, W., Moran, C. H., Zhang, Q., ... Xia, Y. (2011). *Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications*. *Chemical Reviews*, 111(6), 3669–3712. DOI:10.1021/cr100275d
50. J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz. *Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles*. *J. Chem. Phys.* 116, 6755 (2002); DOI: 10.1063/1.1462610.
51. Guo, L., Jackman, J. A., Yang, H.-H., Chen, P., Cho, N.-J., & Kim, D.-H. (2015). Strategies for enhancing the sensitivity of plasmonic nanosensors. *Nano Today*, 10(2), 213–239. doi:10.1016/j.nantod.2015.02.007.
52. Smith, W. E., & Rodger, C. (1999). *Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS), Applications*. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 2822–2827. doi:10.1016/b978-0-12-374413-5.00304-3.
53. Bora, T. (2018). *Recent Developments on Metal Nanoparticles for SERS Applications*. *Noble and Precious Metals - Properties, Nanoscale Effects and Applications*. doi:10.5772/intechopen.71573.
54. Present and Future of Surface-Enhanced Raman Scattering; Rajapandiyan Panneerselvam, Guo-Kun Liu, Yao-Hui Wang, Jun-Yang Liu, Song-Yuan Ding, Jian-Feng Li, De-Yin Wu and Zhong-Qun Tian, Surface-enhanced Raman spectroscopy: bottlenecks and future directions, *Chem. Commun.*, 2018, 54, 10.
55. Kneipp, Janina & Kneipp, Harald & Wittig, Burghardt & Kneipp, Katrin. (2010). *Following the Dynamics of pH in Endosomes of Live Cells with SERS Nanosensors*. *Journal of Physical Chemistry C - J PHYS CHEM C*. 114. 10.1021/jp910034z.
56. Andreas Tittl, Harald Giessen and Na Liu. *Plasmonic gas and chemical sensing*. *Nanophotonics* 2014; 3(3): 157–180. DOI 10.1515/nanoph-2014-0002. May 6, 2014.
57. Šviesolaidinis spektrometras „AvaSpec-2048“ su „AvaSoft-Full“ programine įranga. Prieiga per: <https://apcis.ktu.edu/MMI/lt/site/katalogas?more=6731> [Žiūrėta: 2020-05-10].
58. Spektrometro „AvaSpec-2048“ naudojimosi instrukcija. Prieiga per: [http://web.unideb.hu/uh9v32/muszer2/avantes\\_all.pdf](http://web.unideb.hu/uh9v32/muszer2/avantes_all.pdf) [Žiūrėta: 2020-05-10].
59. Skenuojantis elektroninis mikroskopas. Prieiga per: [https://apcis.ktu.edu/MMI/en/site/katalogas?cat\\_id=115&more=6737&type=1](https://apcis.ktu.edu/MMI/en/site/katalogas?cat_id=115&more=6737&type=1) [Žiūrėta: 2020-05-10].
60. Transmisinis elektroninis mikroskopas. Prieiga per: [https://litexbeam.ftmc.lt/Tecnai\\_G2\\_F20\\_X.php](https://litexbeam.ftmc.lt/Tecnai_G2_F20_X.php) [Žiūrėta: 2020-05-10].
61. Ramano sklaidos spektrometras Renishaw in Via Spectrometer su priedais Prieiga per: [https://apcis.ktu.edu/MMI/lt/site/katalogas?cat\\_id=9598&more=6741](https://apcis.ktu.edu/MMI/lt/site/katalogas?cat_id=9598&more=6741) [Žiūrėta: 2020-05-10].
62. Automatinis rentgeno spindulių difraktometras D8 DISCOVER Bruker Prieiga per: [https://apcis.ktu.edu/MMI/lt/site/katalogas?cat\\_id=129&more=6744&type=1](https://apcis.ktu.edu/MMI/lt/site/katalogas?cat_id=129&more=6744&type=1) [Žiūrėta: 2020-05-10].
63. *Calculation and measurement of radiation corrections for plasmon resonances in nanoparticles*. DOI:



64. Wang, B., Zhang, L., & Zhou, X. (2014). *Synthesis of silver nanocubes as a SERS substrate for the determination of pesticide paraoxon and thiram*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121, 63–69. doi:10.1016/j.saa.2013.10.013
65. Zhang Can, Dou Xinyi, Zhang Jie, and Zhu Yong. *Comparative analysis on Raman enhancement properties of waveguide coupled SERS probe*. *Opt. Express* 27, 35555-35564 (2019)
66. Kruszewski, S., & Cyrankiewicz, M. (2013). *Rhodamine 6G as a Mediator of Silver Nanoparticles Aggregation*. *Acta Physica Polonica A*, 123(5), 965–969. doi:10.12693/aphyspola.123.965
67. ImageJ programa. Prieiga per: <https://imagej.nih.gov/ij/download.html> [Žiūrėta: 2020-05-10].
68. Lasse Jensen and George C. Schatz. *Resonance Raman Scattering of Rhodamine 6G as Calculated Using Time-Dependent Density Functional Theory*. *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 18, 5973–5977, <https://doi.org/10.1021/jp0610867>.