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

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

افسانه بزرگمنش[۱]، پریسا کریمی مونه[۱]، نفیسه شریفی[۱،۲]*
[۱]دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان ۸۷۳۱۷، ایران
[۲]پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان ۸۷۳۱۷، ایران

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

کلید واژه- طیف‌سنجی رامان ارتقایافته سطحی، نانوساختارهای نقره، سم دلتامترین، بستر پلاسمونیکی، پراکندگی رامان

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

Afsaneh Bozorgmanesh[۱], Parisa Karimi Mooneh[۲] and Nafiseh Sharifi[۱،۲]*
[۱] Department of Photonics and Plasma, Faculty of Physics, University of Kashan, Kashan ۸۷۳۱۷, Iran
[۲] Institute of Nanoscience and Nanotechnology, University of Kashan, Kashan ۸۷۳۱۷, Iran
Afsaneh.bozorgmanesh@ grad.kashanu.ac.ir
parisa.mjkarimi@grad.kashanu.ac.ir
***sharifi@kashanu.ac.ir**

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

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

[Downloaded from opsi.ir on 2025-02-02]

مقدمه

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

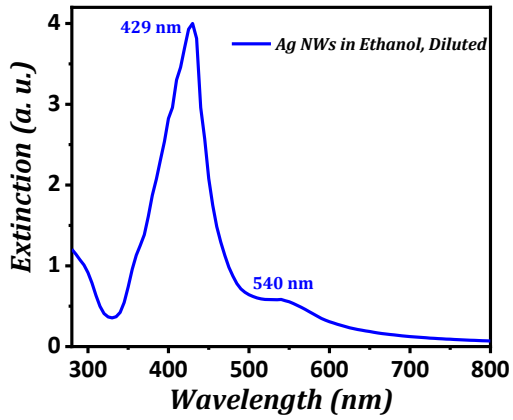
روش ساخت و مشخصه‌یابی

پس از شستشو لامهای شیشه‌ای و ظروف با مواد شوینده و آب دیونیزه، در آون آزمایشگاهی با دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد و برای به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شدند. سپس برای ایجاد زبری روی لامهای شیشه‌ای از محلول ۵۰ درصد حجمی HF استفاده شد و مقدار ۳۰ میکرولیتر از آن بر روی لامهای شیشه‌ای قرار داده شد و پس از گذشت ۶۰ دقیقه شستشو داده شدند و پس از خشک شدن برای لایه‌نشانی نقره مورد استفاده قرار گرفتند. ساخت نانوساختارهای نقره به روش پلیول-رفلاکس انجام شد. که محلول شماره ۱، حاوی ۰/۳گرم نقره نیترات در ۱۵ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول است. محلول شماره ۲ نیز شامل پلی‌وینیل‌پیرولیدین و ۱۵ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول و محلول شماره ۳ محتوی ۰/۰۰۰۴ گرم آهن و ۰/۰۰۰۲ گرم مس در ۱۰ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول است. پس از ترکیب سه محلول به روش خاص، از سیستم رفلاکس و حمام داغ با دمای ۱۳۰درجه‌سانتیگراد استفاده شد. سپس، طی دومرحله سانتریفیوژ ۴۰۰۰دور به مدت ۳دقیقه، نانوساختارهای نقره است جدا شد. سپس ۳۰ میکرولیتر از کلوئید نقره روی زیرلایه‌های شیشه‌ای زبر شده با HF قرار داده شد و در دمای آزمایشگاه خشک شدند وبسترهای پلاسمونیکی آماده شدند. با هدف اندازه‌گیری غلظتهای مختلف سم دلتامترین، ۳۰ میکرولیتر از از غلظت های مختلف بر روی بسترهای پلاسمونیکی قرار گرفت. پس از خشک شدن در معرض هوا، طیف رامان و SERS نمونه‌های ساخته شده اندازه‌گیری شد.

طیف سنجی UV-Vis نانو ساختارهای نقره به وسیله دستگاه طیف سنج مرئی فرابنفش عبوری ساخت شرکت photonix Ar ۲۰۱۵ پیش رو پژوهش مدل ساخت ایران در دمای اتاق اندازه گیری شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی(FE-SEM) بستر پلاسمونیکی به وسیله دستگاه MIRA۳ TESCAN تهیه شد. دستگاه رامان کانفوکال به مدل Lab Ram HR ساخت کمپانی-Horiba ژاپن با طول موج ۷۸۵ نانومتر و توان ۱۰۰ میلی وات برای اندازه گیری طیف رامان و طیف SERS نمونه‌ها استفاده شد.

نتایج و بحث

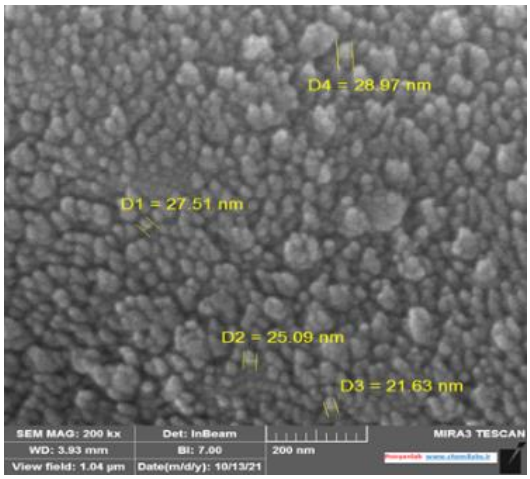
شکل ۱ شکل جذب نانوساختارهای نقره است. قله های تشدید پلاسمونی درمنحنی آبی رنگ ۴۲۹نانومتر با شانه ی ۵۴۰ نانومترتشکیل نانوساختارهای نقره را تایید می‌کند.



شکل ۱: جذب نانوساختارهای نقره

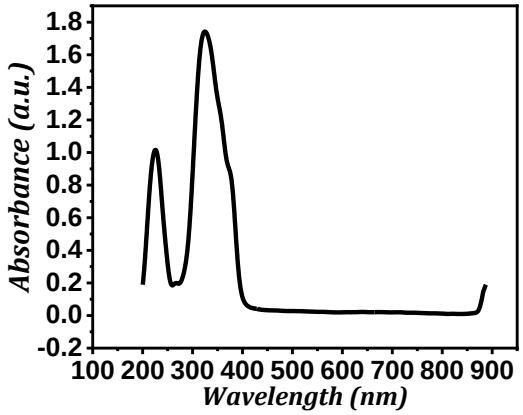
[Downloaded from opsi.ir on 2025-02-02]

شکل۲ برای بررسی مورفولوژی سطح و همچنین بدست آوردن اندازه ذرات نانوساختارهای نقره بسترپلاسمونیکی تصاویرFE-SEM گرفته شده است. این لایه نازک از بسترپلاسمونیکی شامل بسته‌های نامنظم و یکنواخت نانوساختارهای نقره با اندازه‌هایی بین ۲۱/۶۳نانومتر تا ۲۸/۹۷ نانومتر است.



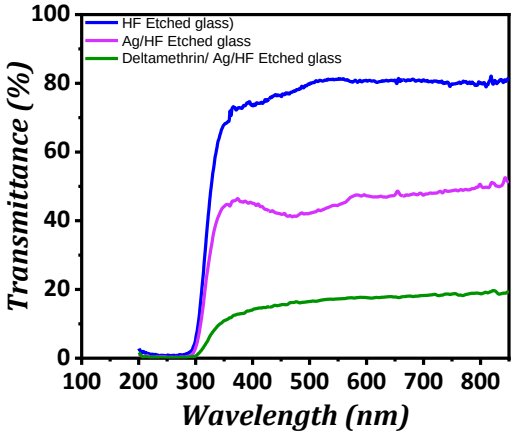
شکل ۲: تصویر FE-SEMبسترپلاسمونیکی نانوساختارهای نقره

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



شکل ۳: جذب دلتامترین

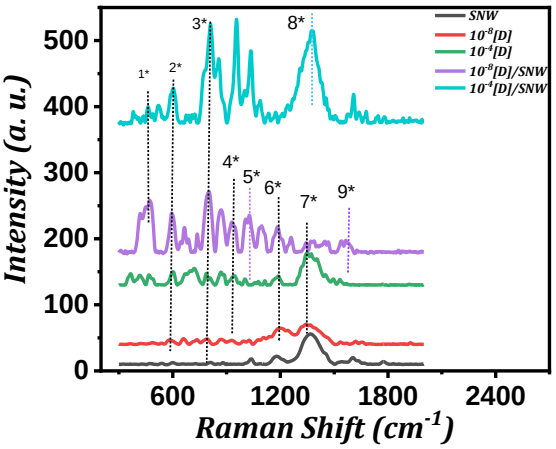
شکل ۴ عبور برحسب طول‌موج شیشه حکاکی شده و نانوساختارهای نقره روی شیشه حکاکی شده و سم دلتامترین روی بسترپلا سمونیکی ا ست. منحنی آبی رنگ نشان می‌دهد درشیشه حکاکی شده عبور زیاد و جذب کمتر است. منحنی بنفش رنگ شامل نانوساختارنقره روی شیشه حکاکی شده است کهHF باعث شده نانوساختارهای نقره چسبندگی پیدا کنند بر روی زیرلایه و عبور کمتر شود وجذب افزایش یابد منحنی سبزرنگ دلتامترین روی بستر پلاسمونیکی است و نشان می‌دهدکه عبورکمتر و جذب بیشتر شده است.



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

شکل۵ نمودار طیف رامان و SERSغلظتهای $\frac{۲.۵\times۱۰^{-۴}g}{۱۰۰\ \square\square}$، $\frac{۲.۵\times۱۰^{-۸}g}{۱۰۰\ \square\square}$رانشان می‌دهدکه مربوط به سم دلتامترین است. منحنی قرمزرنگ و سبزرنگ مربوط به طیف رامان غلظتهای بالا است،که نشان می‌دهد سم دلتامترین روی شیشه اصلاح شده باHF درنمودارقرمزکه غلظت کمتری نسبت به نمودارسبزرنگ دارد شدت کمتری دارد. در غلطتهای بیشتر تعدادمولکولهای ماده بیشتراست و تعداد ارتعاشات افزایش پیدا می‌کند و شدت بیشتر خواهدشد. منحنی بنفش و آبی مربوط به حکاکی سم دلتامترین روی بسترهای پلاسمونیکی است، به دلیل تشدید پلاسمونهای سطحی نانوذرات کوچکتر وپراکندگی نورازنانوذرات بزگتر نقره، ارتعاشهای مولکولی سم دلتامترین تقویت می‌شوند وشدت طیفSERS این ماده نسبت به طیف رامان آن افزایش‌می‌یابد پیکها و پیوندهای مولکولی در جدول نمودارآورده‌شده است [۵] ,[۴].

[Downloaded from opsi.ir on 2025-02-02]



شکل ۵: طیف رامان و SERSدلتامترین،پیوندهای مولکولی دلتامترین

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

علامت اختصاری	قله‌هاو پیوند مولکولی
۱*	حلقه کششیυring ۴۵۸
۲*	υring۵۸۵ حلقه کششی
۳*	υbreathe۷۹۴ حلقه تنفسی
۴*	δ(C-H)oop۹۴۹ کشش وخمش خارجی کربن هیدروژن
۵*	υ(C-C)ip۱۰۳۶ کشش وخمش داخلی کربن کربن
۶*	υ(C-C)ip۱۲۰۶ کشش وخمش داخلی کربن کربن
۷*	δ(C-H) ip۱۳۵۷ کشش وخمش داخلی کربن هیدروژن
۸*	δ(C-H)opp۱۳۶۶ کشش وخمش خارجی کربن هیدروژن
۹*	۱۵۵۵ کشش وخمش داخلی کربن کربن دوگانه υ(C=C)ip

استفاده ازطول موج ۷۸۵نانومتر به دلیل جلوگیری از فلورسانس زمینه است. استفاده از بسترهای پلاسمونیکی نقره ساخته شده در طیف‌سنجی رامان به دلیل تشدیدپلاسمونهای سطحی نانوذرات نقره و پراکندگی نور ذرات نقره بزرگتر، سیگنال رامان ارتعاش مولکولی دلتامترین راتقویت می‌کنند. بنابراین انتخاب مناسبی برای شناسایی غلظتهای مختلف و حتی کمترین غلظت دلتامترین است تا ازایجاد بیماریهایی مانند سرطان جلوگیری شود. باکاهش غلظت دلتامترین حکاکی شده روی بسترپلاسمونیکی شدت سیگنالهای SERS به دلیل کاهش تعدادارتعاشهای مولکولی کاهش می‌یابد.

جمع‌بندی

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

مراجع

[1] N, Y. Huang, J. Zhang, and Q. Min, ShungengLi, "A fast determination of insecticide deltamethrin by spectral data fusion of UV–vis and NIR based on extreme learning machine," Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc., vol. 247, p. 119119, Feb. 2021

[2] S. R. Tariq, D. Ahmed, A. Farooq, S. Rasheed, and M. Mansoor, "Photodegradation of bifenthrin and deltamethrin—effect of copper amendment and solvent system," Environ. Monit. Assess., vol. 189, no. 2, p. 71, Feb.

[3] Q. Yang et al., "Partial characterization of deltamethrin metabolism catalyzed by chymotrypsin," Toxicol. Vitr., vol. 22, no. 6, pp. 1528–1533, Sep. 2008,

[4] T. Dong, L. Lin, Y. He, P. Nie, F. Qu, and S. Xiao, "Density Functional Theory Analysis of Deltamethrin and Its Determination in Strawberry by Surface Enhanced Raman Spectroscopy," Molecules, vol. 23, no. 6, p. 1458, Jun. 2018,

[5] Y. He, S. Xiao, T. Dong, and P. Nie, "Gold Nanoparticles for Qualitative Detection of Deltamethrin and Carbofuran Residues in Soil by Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)," Int. J. Mol. Sci., vol. 20, no. ۷, p. ۱۷۳۱, Apr. ۲۰۱۹,

[Downloaded from opsi.ir on 2025-02-02]