

Potencialo įtaka monosluoksnio su su fenilo galine grupe paviršiaus sustiprintiems Ramano sklaidos spektrams

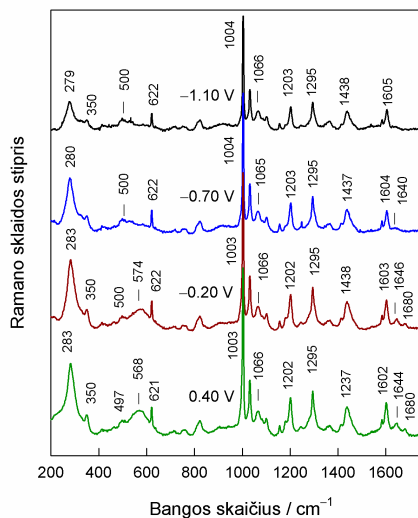
Effect of potential on surface enhanced Raman spectra of monolayer with terminal phenyl group

Marija Špandyreva, Ilya Ignatjev, Zenonas Kuodis, Gediminas Niaura
Fizinių ir technologijos mokslų centras, Saulėtekio al. 3, LT-10257 Vilnius
marija.spandyreva@gmail.com

Savitvarkiai monosluoksniai plačiai naudojami siekiant suteikti metalo paviršiams norimas fizikines ir chemines savybes. Monosluoksniai su galinėmis aromatinėmis funkcinėmis grupėmis gali dalyvauti pi-pi tarpmolekulinėje sąveikoje, elektronų pernašos procesuose [1]. Elektrocheminėje fazių riboje didelę įtaką monosluoksnio stabilumui, sanglaudai ir galinės funkcinės grupės struktūrai daro elektrodo potencialas.

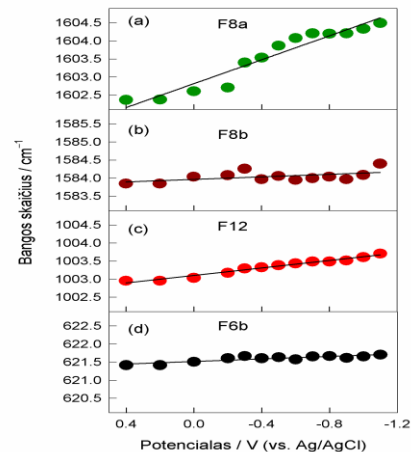
Šiame darbe elektrocheminio potencialo įtaka monosluoksnio su galine fenilo funkcine grupe (MOPHE) struktūrai buvo tiriama paviršiaus sustiprintos Ramano spektroskopijos metodu. Spektrai buvo registruoti RamanFlex 400 spektrometru, naudojant 785 nm žadinančią spinduliuotę. Eksperimentai buvo atliekami in-situ vandeniniame tirpale (0,1 M Na₂SO₄ + 0,01 M fosfato buferis, pH 7,0), esant kontroliuojamam elektrodo potencialui.

Paviršiaus sustiprinti Ramano sklaidos spektrai, esant skirtingiems elektrodo potencialams, pateikti 1 pav. Spektrai rodo, kad monosluoksnis yra stabilus potencialų srityje nuo 0,40 iki -1,10 V. Plati žemo dažnio juosta ties 279-283 cm⁻¹ susijusi su metalas-ligandas valentiniu virpesiu [2]. Šios juostos buvimas vienareikšmiškai įrodo, kad fazių riboje susidaro kovalentinis Au-S ryšys, kuris nenutrūksta elektrodo potencialui pasiekus -1,10 V.



1 pav. Paviršiaus sustiprinti Ramano sklaidos spektrai nuo Au elektrodo modifikuoto MOPHE monosluoksnio, esant skirtingiems elektrodo potencialams.

Galinės fenilo grupės virpesinės juostos matosi ties 622 (F6b), 1003 (F12), 1203 (F7a), 1295 (F14), ir 1603 cm⁻¹ (F8a) [3]. Fenilo žiedo juostų dažnio priklausomybės nuo elektrodo potencialo parodytos 2 pav. Modų F8b ir F6b dažnis nepriklauso nuo potencialo, tuo tarpu modų F8a ir F12 dažnis didėja neigiamėjant elektrodo potencialui. Matosi, kad fenilo virpesinės juostos F8a dažnis labiausiai jautrus potencialo pokyčiams, nustatyta artima tiesinei priklausomybė. Taigi F8a moda gali būti naudojama, siekiant virpesinės spektroskopijos metodais įvertinti potencialo pokyčius sunkiai tiriamose sistemose, pavyzdžiui biomembranose.



2 pav. Fenilo žiedo juostų (a) F8a, (b) F8b, (c) F12 ir (d) F6b dažnio priklausomybė nuo elektrodo potencialo.

Reikšminiai žodžiai: potencialas, savitvarkis monosluoksnis, paviršiaus sustiprinta Ramano spektroskopija, fenilo žiedas.

Literatūra

- [1] M. Kažemėkaitė, A. Bulovas, V. Smirnovas, G. Niaura, E. Butkus, and V. Razumas. *Tetrahedron Lett.* **42**, 7691 (2001).
- [2] S. Bloxham, O. Eicher-Lorka, R. Jakubėnas, and G. Niaura, *Chemija*. **13**, 4 (2002).
- [3] E. Proniewicz, D. Skoluba, I. Ignatjev, G. Niaura, D. Sobolewski, A. Prah, and L. M. Proniewicz, *J. Raman Spectrosc.* **44**, 655 (2013).