

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRO
CHEMIJOS INSTITUTAS

Ieva Matulaitienė

ADSORBUOTŲ ANT METALO PAVIRŠIAUS MONOSLUOKSNIŲ SU
PIRIDINIO FUNKCINE GRUPE STRUKTŪROS IR SAŲVEIKOS SU TIRPALO
KOMPONENTAIS TYRIMAS VIRPESINĖS SPEKTROSKOPIJOS
METODAIS

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius, 2013

Disertacija rengta 2008 – 2012 metais Valstybiniame mokslinių tyrimų institute
Fizinių ir technologijos mokslų centro Chemijos institute

Mokslinis vadovas:

habil. dr. Gediminas Niaura (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai
mokslai, chemija – 03 P)

TURINYS

PAGRINDINIAI ŽYMĖJIMAI IR SANTRUMPOS	5
1. ĮVADAS	6
2. LITERATŪROS APŽVALGA	10
2. 1. Paviršiaus sustiprinta Ramano spektroskopija.....	10
2. 1. 1. Ramano sklaida	10
2. 1. 2. Paviršiaus sustiprinta Ramano spektroskopija (PSRS)	12
2. 1. 3. PSRS stiprinimo mechanizmai	12
2. 1. 3. 1. Elektromagnetinis stiprinimas	12
2. 1. 3. 2. Cheminis stiprinimas	13
2. 1. 4. PSRS taikymas	16
2. 1. 5. Izotopinis pakeitimas.....	17
2. 2. Savitvarkiai monosluoksniai	17
2. 2. 1. Tiolių formuojami savitvarkiai monosluoksniai	18
2. 2. 2. Savitvarkio monosluoksnio formavimasis	19
2. 3. Savitvarkių monosluoksnių tyrimas virpesinės spektroskopijos metodais ...	23
2. 4. Teigiamą krūvį turintys savitvarkiai monosluoksniai.....	29
3. METODAI IR MEDŽIAGOS	33
3. 1. Metodai	33
3. 1. 1. Ramano spektroskopijos metodai.....	33
3. 1. 2. Elektrodo paruošimas	35
3. 1. 3. Kvantų cheminiai skaičiavimai	37
3. 1. 4. Izotopinis pakeitimas.....	38
3. 2. Medžiagos ir tirpalai	38
3. 2. 1. N-(6-merkapt)heksilpiridinio chlorido sintezė.....	38
3. 2. 2. Deuteruoto N-(6-merkapt)heksilpiridinio (MHP-5D) chlorido sintezė	40
3. 2. 3. Tirpalai	41

4. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	42
4. 1. MHP formuojamo monosluoksnio tyrimas redukcinės desorbcijos metodu	43
4. 2. MHP spektrinių žymenų nustatymas	45
4. 2. 1. MHP virpesinių juostų priskyrimas.....	45
4. 2. 2. MHP sąveikos su Au ir Ag elektrodais palyginimas	54
4. 2. 3. MHP adsorbuoto ant Au elektrodo struktūros priklausomybė nuo išlaikymo laiko adsorbcijos tirpale.....	58
4. 2. 4. MHP adsorbuoto ant Au elektrodo priklausomybė nuo temperatūros.....	62
4. 2. 5. Spektriniai žymenys – apibendrinimas	65
4. 4. Joninių porų susidarymas fazių riboje	72
4. 4. 1. MHP joninių porų formavimas su neorganiniais anijonais.....	72
4. 4. 2. MHP joninių porų formavimas su anijonais, esant mažoms koncentracijoms.....	78
4. 4. 3. MHP joninių porų formavimas su DS^- – organiniu anijonu	80
4. 5. MHP sąveika su grafeno oksidu (GO)	86
4. 5. 1. GO adsorbcija ant aukso elektrodo modifikuoto MHP	86
4. 5. 2. Elektrodo potencialo įtaka redukuoto grafeno oksido D- ir G- virpesinėms juostoms	90
4. 5. 3. Redukuoto grafeno oksido virpesinių juostų dažnio priklausomybės nuo potencialo mechanizmas.....	93
IŠVADOS	97
PUBLIKUOTŲ DARBŲ SĄRAŠAS	99
PADĖKA	102
LITERATŪRA	103

PAGRINDINIAI ŽYMĖJIMAI IR SANTRUMPOS

Ag/MHP monosluoksnis	ant Ag elektrodo adsorbuotas N-(6-merkapt)heksilpiridinio
Au/MHP monosluoksnis	ant Ag elektrodo adsorbuotas N-(6-merkapt)heksilpiridinio
Au/MHP/GO	grafeno oksidas adsorbuotas ant Au/MHP
D	grafeno D moda
DE	darbinis elektrodas
G	grafeno G moda
MHP	N-(6-merkapt)heksilpiridinis
MHP/GO	grafeno oksidas adsorbuotas ant MHP
NaDS	natrio dodecilsulfatas
PDM	perėjimo dipolio momentas
PgE	pagalbinis elektrodas
PIE	palyginamasis elektrodas
PSRS	paviršiaus sustiprinta Ramano sklaidos spektroskopija
(r)GO	(redukuotas) grafeno oksidas
SM	savitvarkiai monosluoksniai
α	poliarizuojamumas
β	aromatinio žiedo virpesiai, vykstantys žiedo plokštumoje
σ_c	elektrono krūvis, kuris tenka anglies atomui
δ	deformacinis virpesys
γ	aromatinio žiedo virpesiai, vykstantys statmenai žiedo plokštumai
ρ	depoliarizacijos santykis
ν	valentinis virpesys
ν_{as}	valentinis asimetrinis virpesys
$\nu(C-S)_G$	C-S grupės valentinis virpesys, kai $-CH_2-CH_2-S$ fragmentas yra <i>gaš</i> konformacijoje
$\nu(C-S)_T$	C-S grupės valentinis virpesys, kai $-CH_2-CH_2-S$ fragmentas yra <i>trans</i> konformacijoje
ν_s	valentinis simetrinis virpesys

1. ĮVADAS

Savitvarkiai monosluoksniai suteikia metalų paviršiams norimas savybes ir plačiai taikomi elektronų pernašos tyrimuose, konstruojant (bio)jautiklius, plėtojant biotechnologinius ir fotoelektroninius procesus. Dažnai svarbu sukurti paviršiuje stabilų teigiamą krūvį, gebantį elektrostatiškai pritraukti tirpale esančius anijonus [1]. Tokie paviršiai gali būti naudojami jutikliuose, katalizinių sistemų analizėje ir jų paieškoje bei aplinkosaugos tyrimuose [1, 2]. Konstruojant tokius paviršius dažnai naudojami aminai [1, 3], tačiau tokie junginiai turi daug trūkumų. Su jais galima dirbti tik tam tikromis sąlygomis – rūgštiniuose arba silpnai rūgštiniuose tirpaluose [4]. Amino grupė daugeliu atvejų sąveikauja su metalais (Au, Ag), ant kurių formuojamas monosluoksnis, deprotonuojasi ir negali atlikti adsorbuoto katijono funkcijos [5]. Vienas iš būdų sukurti stabilius, teigiamą krūvį turinčius paviršius – adsorbuoti piridinio druskų darinius.

Šiame darbe paviršiaus sustiprintos Ramano spektroskopijos, kvantų chemijos skaičiavimo ir izotopinio pakeitimo metodais tyrėme N-(6-merkapt)heksilpiridinio (MHP) monosluoksnio ant Au ir Ag elektrodų struktūrą ir sąveikos su neorganiniais anijonais, dodecilsufatu ir grafeno oksidu dėsningumus. Bifunkcinis MHP junginys viename gale turi tiolio grupę, tinkamą sąveikai su Au ir Ag metalais, o kitame gale – funkcinę piridinio grupę, galinčią sąveikauti su tirpalo komponentais. MHP buvo sintetinamas organinės chemijos skyriuje.

C. Abell su bendraautoriais susintetino merkaptoheksilpiridinio bromidą ir pritaikė trimačių (3D) struktūrų kūrimą. Savo darbe atominės jėgos mikroskopijos būdu jie parodė, kad teigiamai įkrautas MHP geba pritraukti baltymus [6]. Vėliau ši grupė tęsė savo darbus su 3D nanostruktūrų konstravimu: panaudojant MHP kaip pamatinį sluoksnį ant struktūrizuoto Au paviršiaus daugiasluoksniams (MHP/poli-L-lizinas/poli(stirensulfonatas)) kurti [7], taip pat kvantinių taškų imobilizacijai [8]. *L. Porter-Peden* su bendraautoriais pritaikė MHP kaip vieną iš

inkarinių junginių fermento, angliarūgštes anhidrazės II, imobilizacijai ant Au paviršiaus. Jie tyrinėjo imobilizuoto fermento sąveikas su inhibitoriais ir jų kinetiką, tuo pačiu nustatė, kad piridinio žiedą turintys tioliai su ilgesne angliavandeniline grandine mažina nespecifinę fermentas–inhibitorius sąveiką [9].

Kaip jau parodė prieš tai dirbusios grupės, [6–9] MHP dėl gebėjimo sąveikauti su aukso paviršiumi ir pritraukti iš aplinkos neigiamai įkrautas molekules, puikiai tinka analizinių sistemų kūrimui. Aptartuose darbuose nebuvo tirama MHP monosluoksnių struktūra ir funkcija molekuliniam lygmenyje, naudojant virpesinės spektroskopijos metodus. Toks žinojimas reikalingas siekiant numatyti monosluoksnių struktūrą ir sąveikas su tirpalo komponentais, ir konstruoti paviršius su norimomis fiziko-cheminėmis savybėmis.

Šiame darbe naudotas pagrindinis eksperimentinio tyrimo metodas – paviršiaus sustiprinta Ramano spektroskopija (PSRS). PSRS yra vienas informatyviausių metodų adsorbuotoms struktūroms tirti: įgalinantis analizuoti molekules *in-situ* vandeninėje terpėje, keičiant potencialą ar temperatūrą, spektrai registruojami plačiame intervale ($100 - 3600 \text{ cm}^{-1}$). Šis metodas suteikia informaciją apie adsorbato struktūrą molekuliniam lygmenyje, leidžia nustatyti funkcinės grupės orientaciją paviršiaus atžvilgiu ir įvertinti junginio stabilumą.

Pagrindiniai šio darbo tikslai:

- 1) Ištirti MHP monosluoksnių struktūrą molekuliniam lygmenyje;
- 2) Nustatyti monosluoksnių sąveikas su neorganiniais anijonais ir dodecilsulfatu dėsningumus;
- 3) Nustatyti monosluoksnių sąveikas su grafeno oksidu dėsningumus.

Siekiant numatytų tikslų buvo suformuluoti darbo uždaviniai:

- 1) Suformuoti stabilius MHP monosluoksnius ant Au ir Ag elektrodų;
- 2) Panaudojant stabilių izotopų ir kvantų chemijos skaičiavimo metodus priskirti MHP monosluoksnių PSRS juostas;

- 3) Nustatyti MHP monosluoksniu struktūros ir orientacijos elektrodo atžvilgiu Ramano sklaidos žymenis;
- 4) Nustatyti elektrocheminio potencialo įtaką monosluoksniu struktūrai;
- 5) Ištirti joninių porų sudarymo tarp MHP monosluoksniu ir neorganinių anijonų dėsningumus;
- 6) Nustatyti, kokiai esant mažiausiai ClO_4^- anijono koncentracijai tirpale dar galima užregistruoti PSRS spektrą;
- 7) Ištirti grafeno oksido sąveikos su MHP monosluoksniu dėsningumus;
- 8) Nustatyti kokią įtaką adsorbuoto grafeno oksido struktūrai daro elektrocheminis potencialas.

Darbo mokslinis naujumas: Susintetintas bifunkcinis tiolis su teigiamai įkrautu piridinio žiedu – N-(6-merkapt)heksilpiridinis ir virpesinės spektroskopijos metodais parodyta, kad šis junginys geba formuoti savitvarkius stabilius monosluoksnius ant Au ir Ag elektrodų paviršiaus. Pirma kartą paviršiaus sustiprintos Ramano spektroskopijos metodu nustatyti MHP molekulės struktūros ir orientacijos elektrodo atžvilgiu Ramano sklaidos žymenis. Parodyta, kad Au/MHP sistemoje pasireiškia papildomas krūvio pernašos rezonansinis Ramano spektrų stiprinimo mechanizmas. Nustatyta, kad adsorbuotų anijonų pilnai simetrinio virpesio dažnis sumažėja, lyginant su tirpale esančiais anijonais. Parodyta, kad tas dažnio sumažėjimas koreliuoja su anijono Gibso dehidracijos energija. Perchlorato anijonas nustatytas PSRS metodu, esant 10^{-8} M koncentracijai tirpale. Parodyta, kad MHP monosluoksniu pritraukia neigiamo krūvio grafeno oksidą, kuris gali būti redukuotas elektrochemiškai. Nustatyta, kad redukuoto grafeno oksido D ir G virpesinių juostų dažnis tiesiškai priklauso nuo elektrodo potencialo. Reiškiny pasaiškintas C–C cheminio ryšio ilgio moduliacija elektrocheminiu potencialu.

Ginamieji disertacijos teiginiai:

1. Adsorbuoto MHP virpesinė juosta ties 1082 cm^{-1} yra susijusi su angliavandenilinės grandinės esančios *trans* konformacijoje C–C valentiniu virpesiu.
2. Au/MHP sistemoje pasireiškia papildomas krūvio pernašos rezonansinis Ramano sklaidos spektrų stiprinimo mechanizmas.
3. Adsorbuotų neorganinių anijonų pilnai simetrinio virpesio dažnio pokytis lyginant su tirpalo spektru koreliuoja su Gibso dehidracijos energija.
4. Perchlorato anijonas gali būti nustatytas PSRS metodu panaudojant MHP monosluoksni, esant 10^{-8} M koncentracijai tirpale.
5. Dodecilsulfato anijonai adsorbuojasi ant MHP monosluoksniu tokioje geometrijoje, kad sulfato grupė galėtų saveikauti su piridinio žiedu.
6. MHP monosluoksniu pritraukia neigiamo krūvio grafeno oksidą.
7. Adsorbuoto redukuoto grafeno oksido C–C ryšio ilgis ir elektroninė struktūra gali būti keičiama, keičiant elektrocheminį potencialą.

2. LITERATŪROS APŽVALGA

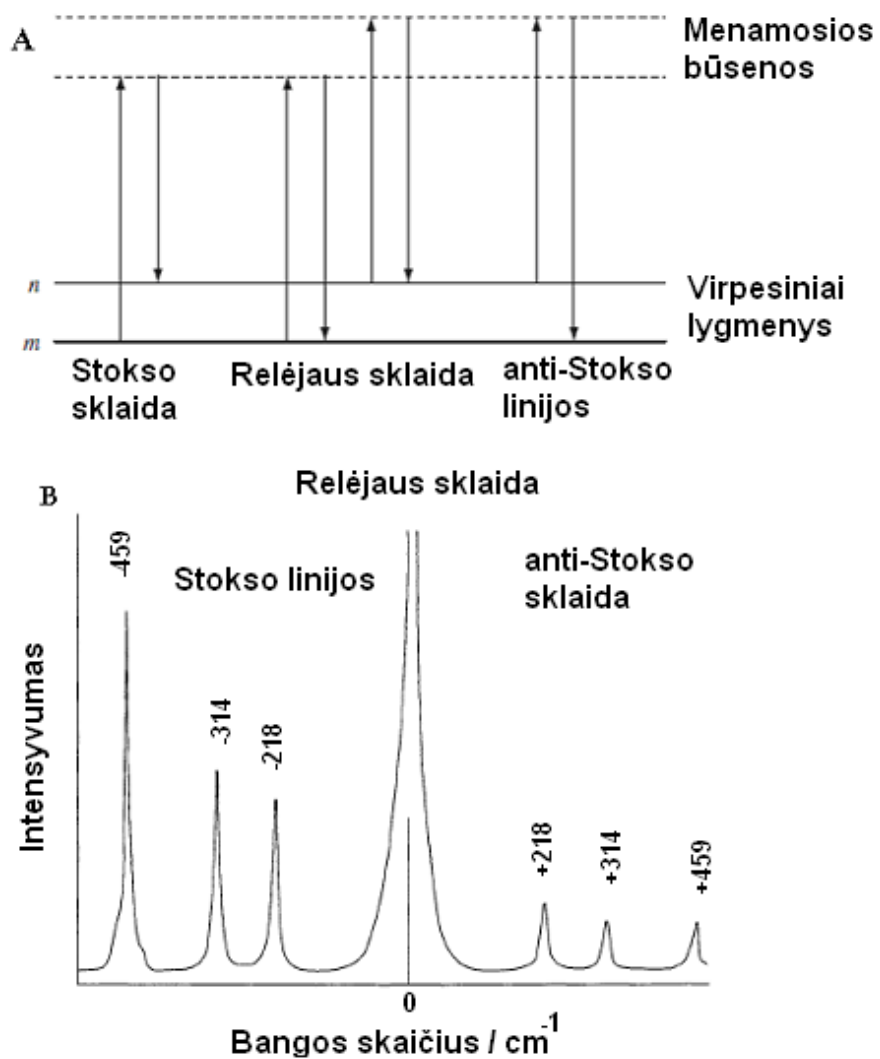
2. 1. Paviršiaus sustiprinta Ramano spektroskopija

2. 1. 1. Ramano sklaida

Pirmasis prielaidą apie neelastinės šviesos buvimą paskelbė 1923 m. A. *Smekal* [10], o 1928 m. eksperimentiškai aprašė C. V. *Raman* ir K. S. *Krishnan* [11], dėl šios priežasties šis reiškinys buvo pavadintas Ramano vardu [10].

Kai šviesa sklinda per medžiagą, jos fotonai gali būti sugerti arba išsklaidyti, arba išvis nesąveikauti su medžiaga. Dažniausiai šviesos sklaida būna elastingė arba Relėjaus, kurios metu sklindančios ir išsklaidytos šviesos energijos ir dažniai sutampa. Tačiau vienas iš 10^6 – 10^8 fotonų gali būti Ramano sklaidos (neelastinės) fotonu, tokiu atveju išsklaidytos šviesos energija yra mažesnė, o dažnis pasislinkęs. Toks fotonas sklisdamas per medžiagą sukrečia (poliarizuoja) molekulės elektronų debesį ir indukuoja branduolio judėjimą, šitaip molekulė pereina į „menamą“ energetinį lygmenį, kuris yra nestabilus, o fotonas greitai atpalaiduojamas. Vykstant sąveikai fotonas gali įgauti (anti-Stokso sklaida) arba netekti (Stokso sklaida) energijos (1 pav. A), šis energijos pokytis gali suteikti informacijos apie sistemos virpesinius parametrus [12]. Taigi, Ramano spektroskopija yra puikus metodas identifikuoti junginius ir jų atskiras funkcinės grupes, nes suteikia informaciją apie medžiagą molekuliniam lygmenyje.

Lyginant su Stokso sklaida, anti-Stokso sklaida yra silpnesnė ir toliau silpnėja didėjant virpesio dažniui. Tai yra dėl to, kad dauguma molekulių yra žemesniame virpesiniame lygyje (n). Esant normalioms sąlygoms tiek Stokso, tiek anti-Stokso sklaida suteikia tą pačią informaciją (1 pav. B), todėl dažniausiai yra registruojama tik Stokso sklaidą atspindinti spektro dalis. Tačiau kylant temperatūrai anti-Stokso sklaidos intensyvumas didėja, dėl to Ramano spektroskopiją galima panaudoti sistemos temperatūros vertinimui [12, 13].



1 pav. Ramano ir Relėjaus sklaidos energetinė diagrama (A) [adaptuota pagal 12]. CCl_4 Stokso ir anti-Stokso Ramano spektras (B) [adaptuota pagal 13].

2. 1. 2. Paviršiaus sustiprinta Ramano spektroskopija (PSRS)

Ramano spektroskopija ilgą laiką buvo laikoma nejautriu metodu, tai pasikeitė po to, kai 1974 m. *M. Fleischman* su bendradarbiais, tirdamas ant šiurkštaus Ag elektrodo adsorbuotą piridiną elektrocheminėje celėje pastebėjo, kad piridino Ramano spektras sustiprėjo [14]. Iš pradžių buvo manyta, kad toks signalo padidėjimas atsirado dėl padidėjusio elektrodo ploto, tačiau vėliau buvo nustatyta, kad šiurkštus sidabro paviršius sustiprina piridinio molekulės spektrą iki 10^5 – 10^6 karto [15, 16]. Vėliau šis reiškinys buvo pavadintas paviršiaus sustiprinta Ramano sklaida, o tolimesni darbai buvo skirti išsiaiškinti stiprinimo mechanizmo prigimtį.

2. 1. 3. PSRS stiprinimo mechanizmai

Šiuo metu yra prieita prie nuomonės, kad PSRS lemia mažiausiai du stiprinimo mechanizmai: elektromagnetinis ir cheminis (krūvio pernašos).

Stiprinimo mechanizmai gali būti paaiškinti analizuojant sąryšį:

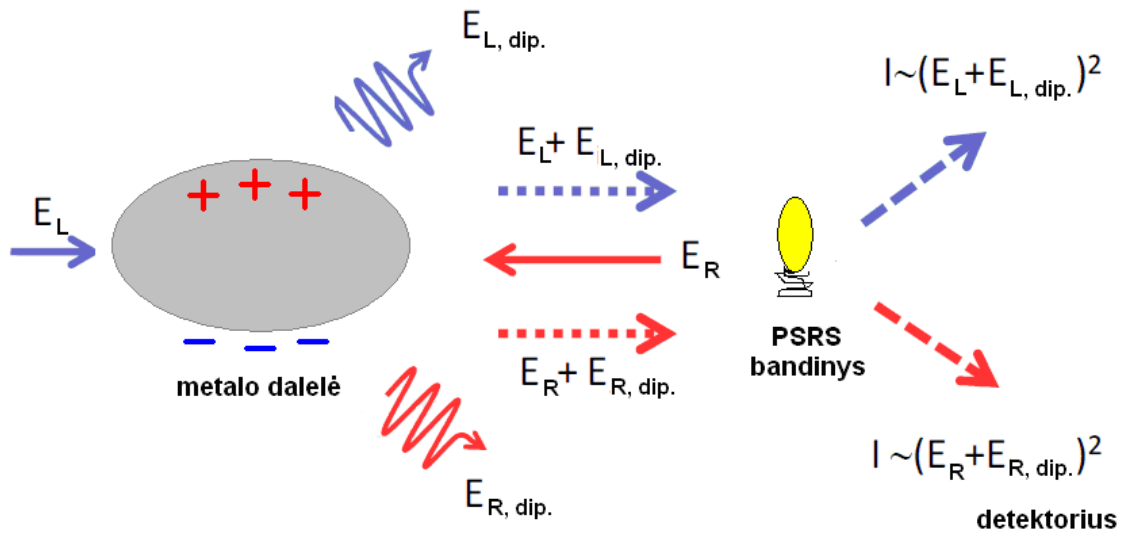
$$P = \alpha E \quad (1)$$

Kadangi Ramano sklaidos intensyvumas proporcingas indukuoto elektrinio lauko dipolio momento (P) kvadratui, tai bet koks stiprinimas turi būti susijęs su molekulės poliarizacijos (α) padidėjimu arba su elektrinio lauko (E) sustiprėjimu [13].

2. 1. 3. 1. Elektromagnetinis stiprinimas

Stiprinimas susijęs su E yra elektromagnetinis. Elektromagnetinis stiprinimas atsiranda (2 pav.), kai elektromagnetinė spinduliuotė (E_L), sąveikaudama su paviršiaus elektronais, sukelia lokalizuotą plazmonų rezonansą. Plazmonų rezonansui susidaryti reikalingas šiurkštus metalo paviršius, taip pat plazmonų osciliacija turi vykti statmenai paviršiui, dėl ko sustiprėja

elektromagnetinis laukas aplink tiriamąją molekulę ($E_L + E_{L, \text{dip.}}$), sustiprindamas jos Ramano signalus (E_R). Sukelta molekulės Ramano sklaida taip pat gali poliarizuoti metalo daleles ir sukelti papildomą stiprinimą ($E_R + E_{R, \text{dip.}}$). Kadangi Ramano signalo intensyvumas proporcingas žadinančio lauko kvadratui, tai elektromagnetinio stiprinimo proceso metu intensyvumas bus proporcingas – $(E_L + E_{L, \text{dip.}})^2$ ir $(E_R + E_{R, \text{dip.}})^2$ sumai [13, 17, 23].



2 pav. Elektromagnetinio stiprinimo schema [adaptuota pagal 17].

2. 1. 3. 2. Cheminis stiprinimas

Ramano juostų sustiprėjimą ne visada galima paaiškinti elektromagnetiniu stiprinimu. Buvo pastebėta, kad kai kurios molekulės pasižymi ypatingai aukštu stiprinimu. Papildomas Ramano spektrų stiprinimas gali būti susijęs su krūvio pernaša arba cheminio ryšio formavimusi tarp metalo ir bandinio molekulės – tai padidina molekulės poliarizuotumą ([13, 18, 19]. Cheminis stiprinimas priklauso nuo to, kuria puse molekulė adsorbuojasi ant paviršiaus, taip pat

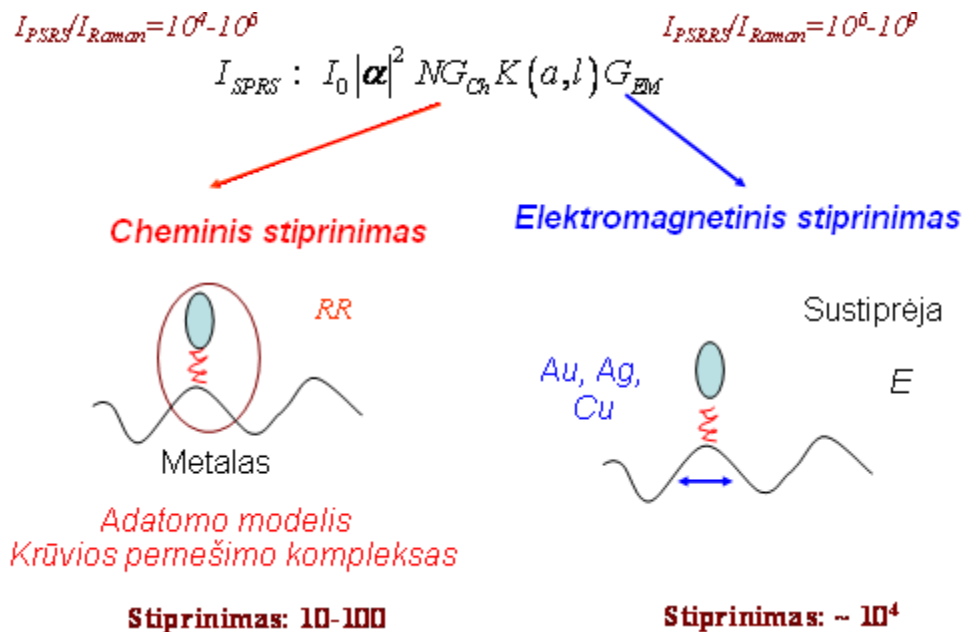
priklauso nuo jos prigimties. Šiam procesui svarbu tai, kad molekulė būtų adsorbuota tiesiogiai ant šiurkštaus elektrodo paviršiaus [17].

Bendrą Ramano spektrų stiprinimą galima aprašyti (2) formule, kuri apima abu mechanizmus:

$$G = G_{EM} G_{Ch} = F_L F_{PSRS} \frac{\sigma_{pav}}{\sigma} \quad (2),$$

kur G_{EM} ir G_{Ch} – atitinkamai elektromagnetinio ir cheminio stiprinimo faktoriai; F_L – lazerinės spinduliuotės stipris; F_{PSRS} – PSRS spinduliuotės stiprinimas; σ – Ramano sklaidos skerspjūvis (priklauso nuo molekulės prigimties); σ_{pav} – sąveikaujančios su metalo paviršiumi molekulės Ramano sklaidos skerspjūvis. Cheminis stiprinimas gali atsirasti todėl, kad molekulei sąveikaujant su metalu gali susidaryti paviršiaus junginys, kurio poliarizuojamumas, o tuo pačiu ir σ_{pav} padidėja, lyginant su tirpale esančios molekulės σ .

Apibendrinant Ramano spektrų stiprinimo mechanizmus (3 pav.) galima teigti, kad cheminio stiprinimo indėlis į PSRS spektrą yra nedidelis – vidutiniškai 100 kartų, tuo tarpu elektromagnetinio apie 1000 ir daugiau kartų [17]. Nors piridino ant sidabro elektrodo atveju buvo nustatyta, kad kuo stipresnis ryšys tarp molekulės ir paviršiaus, tuo intensyvesnis PSRS spektras [13, 20], šiuo atveju dominuoja cheminio stiprinimo mechanizmas. Kitais atvejais į PSRS spektrų intensyvumą didesnę indelį duoda elektromagnetinis stiprinimas [18]. Veikiant abiem stiprinimo faktoriams PSRS signalų intensyvumas išauga iki 10^6 , kai kuriais atvejais – rezonansinio PSRS atveju iki 10^9 , taip pat atskiroms sidabro dalelėms galima pasiekti ir 10^{14} – 10^{15} stiprinimą [21, 22].



3 pav. PSRS stiprinimą apibendrinanti schema. Pažymėjimai: I_0 – lazerinės spinduliuotės stipris, α – poliarizuojamumas, K – molekulės orientacijos paviršiaus atžvilgiu įtaką Rmano spektrų stiprinimui įvertinantis faktorius (a – molekulės polinkio kampas paviršiaus atžvilgiu, l – molekulės atstumas nuo metalo paviršiaus), RR – rezonansinis Rmano spektrų stiprinimas.

Tinkamiausius metalus PSRS eksperimentams galima būtų skirstyti į tris grupes [22, 23]: tauriuosius (Au, Ag, Cu), laisvųjų elektronų tipo (Al, Na, K) ir pereinamuosius (Ni, Pd, Pt). Šie metalai labiausiai stiprina Ramano sklaidos spektrus, nes paviršiaus plazmonai yra sužadunami regimojoje ir arti regimojo ruožo bangų srityje [19].

Metalai PSRS tyrimams yra šiurkštinami įvairiais būdais, kurių galutinis rezultatas – metalo paviršius padengtas mažomis metalo dalelėmis ar jų agregatais. Toks paviršius yra šiurkštus, o nelygumai generuoja plazmonų rezonansą. Tačiau nėra idealaus metalo paruošimo būdo – visi turi savų privalumų ir trūkumų. Dažniausiai yra naudojamos Au ir Ag nano dalelės, garantuojančios $G=10^4-10^6$ stiprinimą, tačiau tokias nano daleles ne visada paprasta susintetinti, jos nėra stabilios [24–30]. Taip pat įvairiais būdais šiurkštinamas paviršius ir dengiamas Au, Ag metalo sluoksniu arba šių metalų koloidais [31–38].

Priklausomai nuo metalo šiurkštinimo metodikos kinta paviršiaus švarumas, stabilumas, stiprinimas. Kita plačiai naudojama paviršiaus paruošimo technika yra elektrocheminis šiurkštinimas, tokiu būdu gaunami įvairaus dydžio nelygumai [39–43], taip pat galima ęsdinti metalus [44].

Taigi, tam, kad būtų galima užregistruoti intensyvius PSRS spektrus reikia įgyvendinti tris sąlygas: 1) Tiriamas junginys turi būti adsorbuotas arba būti šalia paviršiaus; 2) Tinkamiausi paviršiai yra Au, Ag ar Cu metalai; 3) Paviršius turi būti nelygus (3 pav.).

2. 1. 4. PSRS taikymas

Dėl paviršiaus stiprinimo Ramano spektroskopija tapo jautriu metodu ir atrado savo nišą daugelyje sričių: aplinkosaugoje, diagnostikoje, moksle, taip pat paviršiaus chemijoje, katalizėje. Suderinus PSRS su elektrochemija gautas spektroelektrocheminis tyrimo metodas, įgalinantis tyrinėti biologinių molekulių, tokių kaip nukleorūgštys ar peptidai, sąveiką su metalo paviršiais [45–47], pvz. histamino sąveiką su Ag ir Cu paviršiais (tokie duomenys reikalingi siekiant išsiaiškinti, kaip molekulė sąveikauja su receptoriu [48–51]), organinių junginių koadsorbciją ir sąveiką su anijonais, aiškintis cheminių reakcijų mechanizmus [52]. Taip pat PSRS plačiai naudojamas savitvarkių monosluoksnių tyrimuose [1–5, 53–58]. Nuolat kuriamos naujos metodikos, pvz. TERS – „*tip enhanced Raman spectroscopy*“, skirta registruoti vienos molekulės Ramano spektrą [22, 52], taikomi nauji objektai PSRS matavimams. Taip pat yra kuriami ir bandomi nauji padėklai, skirti PSRS registravimui, kurie galėtų duoti didelį stiprinimą ir kurių savikaina būtų nedidelė.

2. 1. 5. Izotopinis pakeitimas

Analizuojant tiek Ramano, tiek PSRS spektrus vienas sudėtingiausių uždavinių yra signalų priskyrimas. Todėl norint identifikuoti atskiras molekulių funkcines grupes, atskirti vieną ant kito persiklojusius signalus, nustatyti ligandą ir jo ryšius, vienas geriausių metodų yra izotopinis pakeitimas. Šis metodas selektyviai pakeičia virpančių atomų masę, nekeičiant ryšio savybių tarp jų, o dėl atomų pakeitimo molekulėje Ramano spektruose stebimas juostos poslinkis. Didžiausias Ramano juostos poslinkis stebimas, kai vandenilis pakeičiamas deuteriu. Vienas paprasčiausių būdų pakeisti H atomus yra tirpiklio pakeitimas ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$). Tokiu būdu judrūs H atomai, esantys prie N, S ir O, greitai pakeičiami D atomais. Dažnių poslinkius galima apskaičiuoti naudojant (3) formulę.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2} \right)} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3).$$

kur ν – dažnis; k – jėgos konstanta; m_1 ir m_2 – atomų masės; μ - redukuota masė [47].

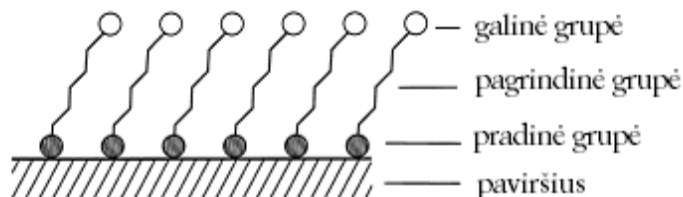
2. 2. Savitvarkiai monosluoksniai

Savitvarkiai monosluoksniai (SM) plačiai naudojami paviršių modifikavimui, suteikiant paviršiui norimas ir kontroliuojamas savybes. Dėl savo struktūros savitvarkius monosluoksnius sudarančios molekulės geba spontaniškai sąveikauti su įvairiais paviršiais ir sudaryti tvarkingos struktūros plėveles. Vienas pirmųjų darbų, skirtų tokių plėvelių tyrimams, buvo publikuotas *I. Langmuir*, kuris savo darbe ant vandens paviršiaus lašino aliejų ir tyrė bei stebėjo jo sklidimą paviršiaus atžvilgiu ir monomolekulinių sluoksnių susidarymą. Jis padarė prielaidą, kad aliejaus molekulės turi vandeniui giminingų grupių, todėl jos pasklinda paviršiumi, o sąveika tarp angliavandenilinių grandinių laiko molekules

vieną šalia kitos [59]. Vėliau *I. Langmuir* kartu su *K. Blodgett* šiuos sluoksnius perkėlė iš oras/vanduo fazės ant kietų paviršių [60, 61]. *W. A. Zisman* su bendradarbiais koncentravosi į savitvarčių plėvelių formavimą, jų perkėlimą ir tyrimus ant itin švarių paviršių [62–64]. *H. Kuhn* savitvarčius monosluoksnius pritaikė molekulinei inžinerijai: naudojo kaip pagrindinį konstrukcinį elementą organizuotų molekulių sistemų kūrimui. Savo darbuose jis monosluoksnius funkcionalizavo, įterpdamas tokius komponentus kaip dažai, baltymai, tyrė krūvio pernašą, difuziją tarp sluoksnių, konstravo struktūras artimas ląstelei [65, 66]. Vėliau buvo pateiktos dvi alternatyvos *Langmuir-Blodgett* plėvelėms: *R. G. Nuzzo ir D. L. Allara* pateikė – tiolius ir disulfidus, gebančius sudaryti savitvarčius monosluoksnius ant aukso paviršiaus [67]; o *R. Maoz ir J. Sagiv* – trichlorsilanus ant silicio oksido (stiklo) [68]. Šių junginių formuojami monosluoksniai buvo pritaikyti tiek pramonėje, tiek moksliniuose tyrimuose.

2. 2. 1. Tiolių formuojami savitvarčiai monosluoksniai

Savitvarčius monosluoksnius sudarančios molekulės pasižymi savita struktūra [69], kuri pavaizduota 4 paveiksle. Jas sudaro trys pagrindinės dalys: 1) pradinė grupė; 2) pagrindinė grupė; 3) galinė grupė.



4 pav. Savitvarčio monosluoksnio struktūros principinė schema [adaptuota pagal 42].

Skirtingi autoriai skirtingai vadina SM sudarančios molekulės dalis, tačiau kiekviena jų turi savo paskirtį. Pradinė grupė arba galvos grupė yra gimininga paviršiui ir linkusi sąveikauti su juo. Sąveika gali būti tiek fizinė, tiek cheminė.

Tiolių atveju susidaro metalas–siera ryšys, kuris stabilizuoja paviršiaus atomus ir keičia elektrines savybes [42, 70, 74]. Reikia pastebėti, kad metalas–siera ryšį sudaro ne tik tioliai, bet ir disulfidai, sulfidai, ditioliai ir kt. [70]. Pagrindinė grupė arba kūnas – tai angliavandenilinė grandinė, kurios ilgis gali kisti nuo kelių iki keliolikos anglies atomų. Dėl angliavandenilinės grandinės veikiančių sąveikų ši grupė lemia monosluoksniu savitvarką, taip pat veikia kaip fizinis barjeras tarp paviršiaus ir funkcinės grupės arba terpės komponentų. Priklausomai nuo angliavandenilinių grandinių ilgio ir sudėties, galima modifikuoti lokalias optines savybes, keisti elektrinį laidumą. Galinė, funkcinė grupė sąveikauja su aplinka ir apsprendžia SM funkcines savybes. Keičiant funkcinę grupę galima keisti savitvarkio monosluoksniu paskirtį, o paviršiui suteikti norimas savybes. Nesigilinant į jų funkciją paminėsiu kelias: CH₃, CF₃, Cl, Br, CN, OH, NH₂, SO₃H, COOH, taip gal gali būti įvairaus tipo aromatiniai žiedai [70, 81].

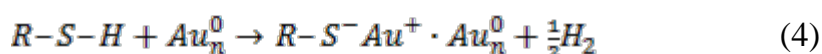
Tiolių formuojamus SM pagal funkcinę grupę galima skirstyti į alkilinius ir aromatinus. Pastarieji yra įdomūs dėl didelio molekulių anizotropiškumo ir stipresnių ryšių tarp molekulių, kurie lemia kitokią monosluoksniu savitvarką ir mažesnę defektų kiekį jame. Taip pat tokiuose SM galima tikėtis didesnio elektrinio laidumo [81, 82].

2. 2. 2. Savitvarkio monosluoksniu formavimasis

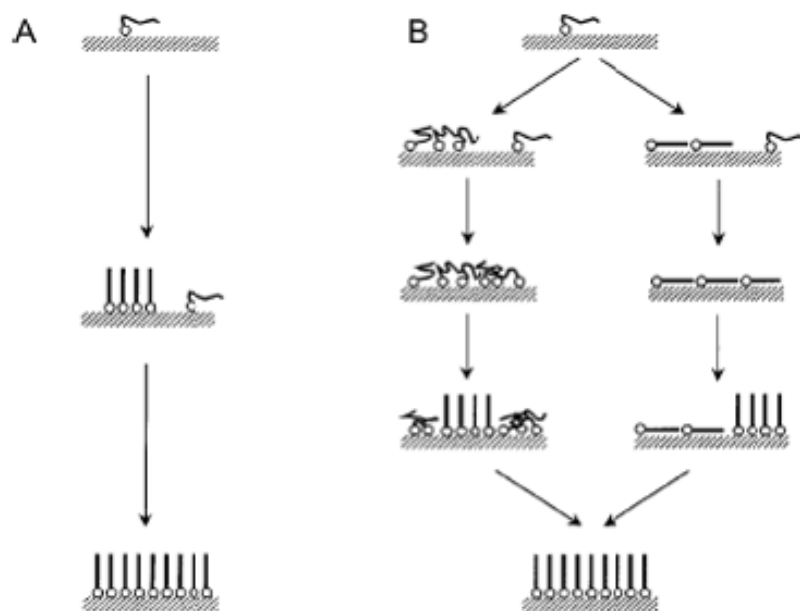
Kitaip nei *Langmuir-Blodgett* plėvelės, tiolių sudaromus monosluoksnius yra lengviau paruošti. Nors abiem atvejais molekulių struktūra panaši, bet savitvarka skiriasi: *Langmuir-Blodgett* plėvelės susidaro oras/vanduo fazių riboje, dėl fizinės sąveikos su paviršiumi vėliau jas galima perkelti ant kieto paviršiaus, tuo tarpu tiolių SM dažniausiai yra formuojami iš tirpalo ant metalo paviršiaus, su kuriuo sudaro cheminius ryšius. Nors abiem atvejais savitvarka monosluoksniuose vyksta panašiai, tačiau dėl stiprios cheminės sąveikos su paviršiumi tiolių

formuojami SM yra tvarkingesni ir stabilesni lyginant su *Langmuir-Blodgett* plėvelėmis [69–72].

Vienas paprasčiausių SM formavimo būdų yra naudojant praskiestus tiolinius tirpalus. Savitvarkių monosluoksnių formavimąsi galima skirstyti į du arba tris žingsnius [69, 70, 73]: pradinės grupės sąveika su paviršiumi, angliavandenilinių grandinių išsitiesinimas ir galinių grupių orientacija. Pirmasis žingsnis trunka nuo kelių sekundžių iki kelių minučių, jį aprašo difuzijos kontroliuojama *Langmuir* adsorbcija ir priklauso nuo tiolio koncentracijos. Šį etapą valdo paviršiaus (Au) ir pradinės grupės (–SH) reakcija (4), kurios aktyvacijos energija gali priklausyti nuo besiadSORBUOJANČIOS sieros elektronų tankio [70]:



Kitas žingsnis trunka nuo kelių iki keliolikos valandų, jį galima aprašyti kaip paviršiaus kristalizaciją, kai alkilinės grandinės dėl *Van der Waals* jėgų susitvarko į 2D kristalą [70]. Savitvarkio monosluoksniu formavimasis į 2D kristalą (5 pav.) gali būti apibūdinamas kaip molekulių perėjimas iš vienos būsenos (fazės) į kitą: a) mažo tankio – „garų“ fazę; b) tarpinė būseną; c) didelio tankio – „kieta“ fazę [73]. „Garų“ fazės metu vyksta adsorbcijos procesas ir pavienės molekulės netvarkingai išsidėsto ant paviršiaus. Tarpinio etapo metu molekulės gali gulėti ant paviršiaus arba formuoti „skystą“ fazę, kur jos išsidėsčiusios netvarkingai paviršiaus atžvilgiu. Galutinis rezultatas yra „kieta“ fazė, kur molekulės dėl tarp ir vidinių–molekulinių jėgų sudaro tvarkingą ir orientuotą struktūrą. Adsorbcijos ir susitvarkymo metu šios fazės koegzistuoja ir vienu metu ant paviršiaus galima stebėti mažo tankio – tarpinę ir tarpinę – didelio tankio būsenas.



5 pav. Savitvarkio monosluoksnio formavimasis. (A.) SM augimas iš „garų“ į „kietą“ fazę. (B.) SM formuojasi pereinant tris fazes ir dvi jų koegzistavimo ribas, tarpinės fazės metu molekulės gali būti „skystoje“ būsenoje (neorientuotos) arba gulėti ant paviršiaus [70].

Savitvarkio monosluoksnio formavimuisi ir susitvarkymui įtakos turi tokie faktoriai kaip tirpiklis, temperatūra, adsorbato koncentracija, įmerkimo laikas, deguonies koncentracija tirpale, substrato švarumas ir adsorbato struktūra (funkcinė grupė ir angliavandenilinės grandinės ilgis) [74]. Yra atlikta daug tyrimų, skirtų išsiaiškinti kaip šie faktoriai veikia SM formavimąsi ir susitvarkymą, tačiau jų rezultatai yra priešaringi. Taip yra todėl, kad kiekviena grupė rinkosi skirtingus tiolius arba, jei tioliai sutapo, tuomet skirdavosi tirpikliai ir kitos sąlygos. *R. Yamada ir K. Uosaki* savo darbe išskyrė mažiausiai tris SM formavimosi žingsnius [75, 76], tuo pačiu kiti [77] nustatė, kad priklausomai nuo tirpiklio galima išskirti vieną spartų žingsnį (heptanui) arba tris (etanoliui). Ištyrus tirpiklio įtaką dodekantiolio savitvarkai, pastebėta, kad itin tvarkingi, kompaktiški SM gaunami iš etanolinių tirpalų, taip pat formuojant iš kitų polinių tirpiklių galima gauti tvarkingesnius SM [78]. SM tvarkingumą lemia ne tik tirpiklio

prigimtis, bet ir jo molekulinė masė, gabaritai: mažos molekulinės masės tirpikliai (etanolis, metanolis, vanduo, tetrachlormetanas) nekonkuruoja su tioliu dėl adsorbcijos vietos ant metalo paviršiaus [78, 70], o ilgą angliavandenilinę grandinę turintys tirpikliai gali sąveikauti su adsorbato angliavandenilinėmis grandinėmis, dėl ko monosluoksnių struktūra nebūna kompaktiška [79, 80]. Tiriant mišrius monosluoksnius nustatyta, kad greičiau adsorbuojasi ir susitvarko ilgą grandinę turintys tioliai [85]. Taip pat pastebėta, kad SM labiau linkę formuotis iš tiolių nei iš disulfidų [80].

Dažniausiai naudojamas paviršius savitvarkiams monosluoksniams formuoti yra auksas, nes šis metalas lengvai prieinamas, inertiškas, sąlyginai lengvai nuvalomas ir naudojamas kituose tyrimuose, todėl duomenis galima lyginti tarpusavyje. Tačiau formavimui naudojami ir kiti metalai: Ag, Cu, Pt, Pd, Hg, Fe; puslaidininkiai: Si, GaAs, indžiu dengtas alavo oksidas, aukso ir sidabro koloidai [70, 72]. Tačiau pastebėta, kad ant skirtingų paviršių susiformavę SM skiriasi.

Ant metalų paviršiaus susiformavę SM dažnai linkę turėti šiokių tokių defektų. Defektų buvimą lemia ir išoriniai, ir vidiniai faktoriai, tokie kaip paviršiaus švarumas ir jo paruošimas, galimos priemaišos tirpaluose, be to SM yra dinamiškos sistemos, kuriose vyksta fazių virsmai. Priklausomai nuo formavimo sąlygų ir paviršiaus tipo, monosluoksnyje gali varijuoti defektų kiekis. Lyginant su monokristaliniu paviršiumi ant polikristalinio metalo paviršiaus formuojamų SM defektų kiekis yra žymiai didesnis – taip yra dėl paties metalo struktūros. Jau iš paties žodžio *polikristalinis* aišku, kad paviršiaus morfologija yra sudėtinga. Kristalinė gardelė nėra ideali, ją galima prilyginti granuliuotai struktūrai. Paviršiaus morfologija yra sudaryta iš įvairiai orientuotų netaisyklingos formos kristalų, kurių ribos ir briaunos skiriasi, taip pat galimos okliuzijos (iš tarptautinių žodžių žodyno: „okliuzija“ –*chem.* dujų susigėrimas į kietojo kūno tūrį), įvairios priemaišos ir kiti didesni pažeidimai [74].

Kitas būdingas defektas yra paviršiaus monoatominės vakansijos, kai gardelėje trūksta atomo arba kelių, tada SM morfologija skiriasi per vieną substrato atomą (pvz. aukso atomą). Vakansijų susidarymą paspartina tiolių adsorbcija – pertvarkų skaičius kristalinėje gardelėje padidėja, taip pat indukuojami atomų tankio pokyčiai paviršiuje. Tokiu būdu vakansijos gali migruoti ir sudaryti saleles [74]. Skenuojančios tunelinės mikroskopijos būdu galima stebėti tokių salelių buvimą tiek ant metalo paviršiaus, tiek SM morfologijoje [74, 83, 84].

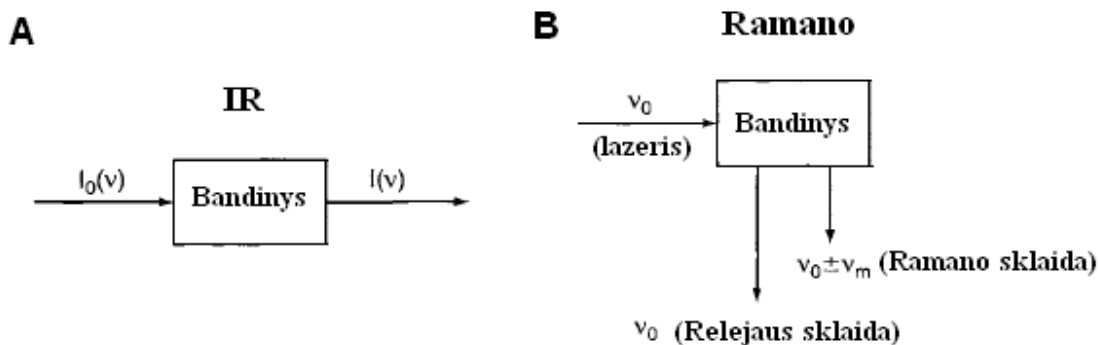
Savitvarkiai monosluoksniai yra dinaminės struktūros, juose priklausomai nuo sąlygų vyksta fazių virsmai: perėjimas iš mažiau orientuotos „skystos“ fazės į orientuotą „kietą“ fazę. Tame pačiame monosluoksnyje gali būti tiek *trans*, tiek *goš* konformerų, taip pat galima galinių funkcinių grupių sąveika su paviršiumi [4, 5, 70, 74].

2. 3. Savitvarkių monosluoksnių tyrimas virpesinės spektroskopijos metodais

Savitvarkių monosluoksnių formavimasis ir struktūra yra tyrinėjami įvairiais metodais. Elektrocheminiai tyrimo metodai leidžia išsiaiškinti SM savybes. Elektrocheminiai tyrimai teikia informaciją apie defektų paplitimą, galinių funkcinių grupių redukcijos – oksidacijos ypatybes, taip pat savitvarkių monosluoksnių formavimosi kinetiką ir mechanizmus. Impedanso matavimu paremti metodai leidžia stebėti formavimosi kinetiką, galima kiekybiškai nustatyti padengimo laipsnį, SM formavimąsi, taip pat galima grubiai nustatyti jo dielektrines konstantas [72]. Skenuojančio zondo mikroskopija teikia informaciją apie paviršiaus, kartu ir SM, morfologiją bei defektus. Spektroskopiniai metodai leidžia sužinoti apie molekulių struktūrą ir išsidėstymą monosluoksnyje [69–73]. Visi šie metodai yra informatyvūs ir teikia skirtingą informaciją apie SM struktūrą bei savybes, tačiau tik vieno metodo nepakanka, geriausia yra juos derinti tarpusavyje.

Vienas geriausių būdų savitvarkiems monosluoksniams tirti yra virpesinė spektroskopija, kurios pagrindiniai metodai – infraraudonoji (IR) spektroskopija, Ramano spektroskopija, suminio dažnio generacijos (SDG) spektroskopija, taip pat įvairios šių spektroskopijų atmainos. Virpesinė spektroskopija ypatinga tuo, kad ji nėra destruktivus tyrimo metodas, teikia molekulinio lygmens informaciją, jautri molekulių konformaciniams pokyčiams – tai įgalina tirti SM realiu laiku įvairiai keičiant sąlygas.

Nors Ramano ir infraraudonoji spektroskopija yra virpesinės spektroskopijos metodai, tačiau jie skiriasi savo prigimtimi. IR atveju yra matuojama bandinio sugerta infraraudonoji spinduliuotė kaip energijos funkcija. Taip pat molekulei sugeriant energiją vyksta perėjimas į virpesinį lygmenį. Tuo tarpu Ramano spektroskopijoje matuojama išsklaidyta šviesa, kuri yra susijusi su Relėjaus ir Ramano sklaida. Tačiau didžioji išsklaidytos šviesos dalis yra Relėjaus sklaida, jos dažnis sutampa su žadinančios spinduliuotės dažniu, o registruojamos žemesnio dažnio – Ramano sklaidos intensyvumas yra labai mažas – tik $\sim 10^{-5}$ žadinančios spinduliuotės dalies (6 pav.) [13].

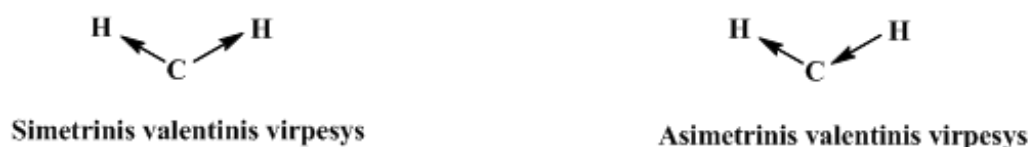


6 pav. Ramano sklaidos ir IR sugerties mechanizmo principinė schema [adaptuota pagal 13].

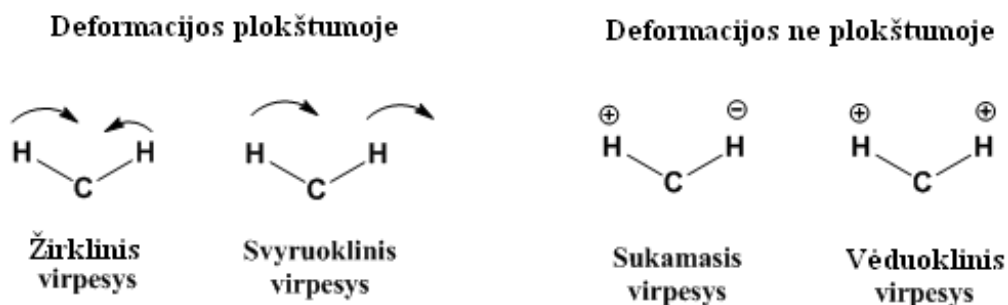
Virpesiniai spektrai yra interpretuojami pagal vienos ar kelių grupių charakteringų modų (7 pav.) dažnius, kurie gali slinkti dėl molekulos erdviųjų pokyčių ar dėl šalimais esančių atomų/molekulių įtakos. Pačius virpesius galima skirstyti pagal prigimtį: organinėse molekulėse su funkcinė grupe susiję

svyravimai ir su C–C–C skeletu susiję svyravimai. Taip pat virpesiai skirstomi į valentinius, jie susiję su jungties ilgio pokyčiu tarp atomų, ir deformacinius, susijusius su kampo pokyčiais tarp jungčių [83]. Tačiau IR bei Ramano spektrai skiriasi. IR spektroskopija yra jautri dipolio momento pokyčiams, todėl spektre bus stebimos tik tos virpesinės modos, kurios yra susijusios su virpesio metu kintančiu dipolio momentu. Ramano spektruose bus stebimos virpesinės modos, susijusios su poliarizuojamumo pokyčiais molekulėje, kai ji virpa. Todėl molekulės, turinčios didelį dipolio momentą, bus sunkiai poliarizuojamos, atitinkamai intensyvios sugerties juostos bus stebimos IR spektre, o Ramano sklaidos intensyvumas bus žemas. Ramano spektruose yra intensyvios juostos, atitinkančios pilnai simetrinius virpesius, nes vykstant šiems virpesiams žymiai kinta molekulės poliarizuojamumas. Taip pat Ramano spektre yra ryškios virpesinės modos, susijusios su kovalentinėmis jungtimis, IR spektruose jos silpnos. Tačiau joninės jungtys ryškesnės IR nei Ramano spektruose. Taip pat Ramano spektroskopija nėra jautri drėgmei, vandens spektrai yra silpni, todėl ji tinkama matavimams vandeninėje terpėje. IR atveju reikia vengti vandens, kadangi intensyvios O–H valentinių (~3200–3400 cm⁻¹) ir HOH deformacinių (~1640 cm⁻¹) virpesių sugerties juostos gali užgožti medžiagos svyravimus. Panašiai yra ir su stiklu [13].

CH₂ grupės valentinės virpesinės modos



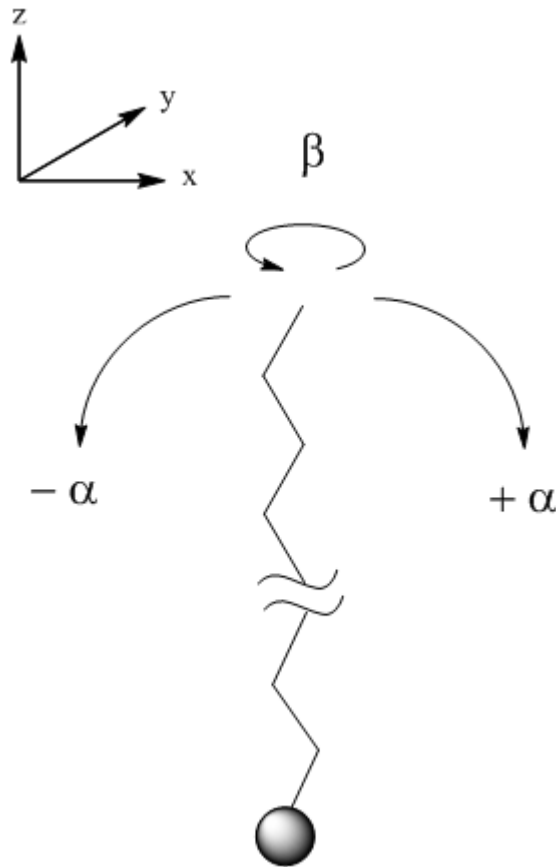
CH₂ grupės deformacinės virpesinės modos



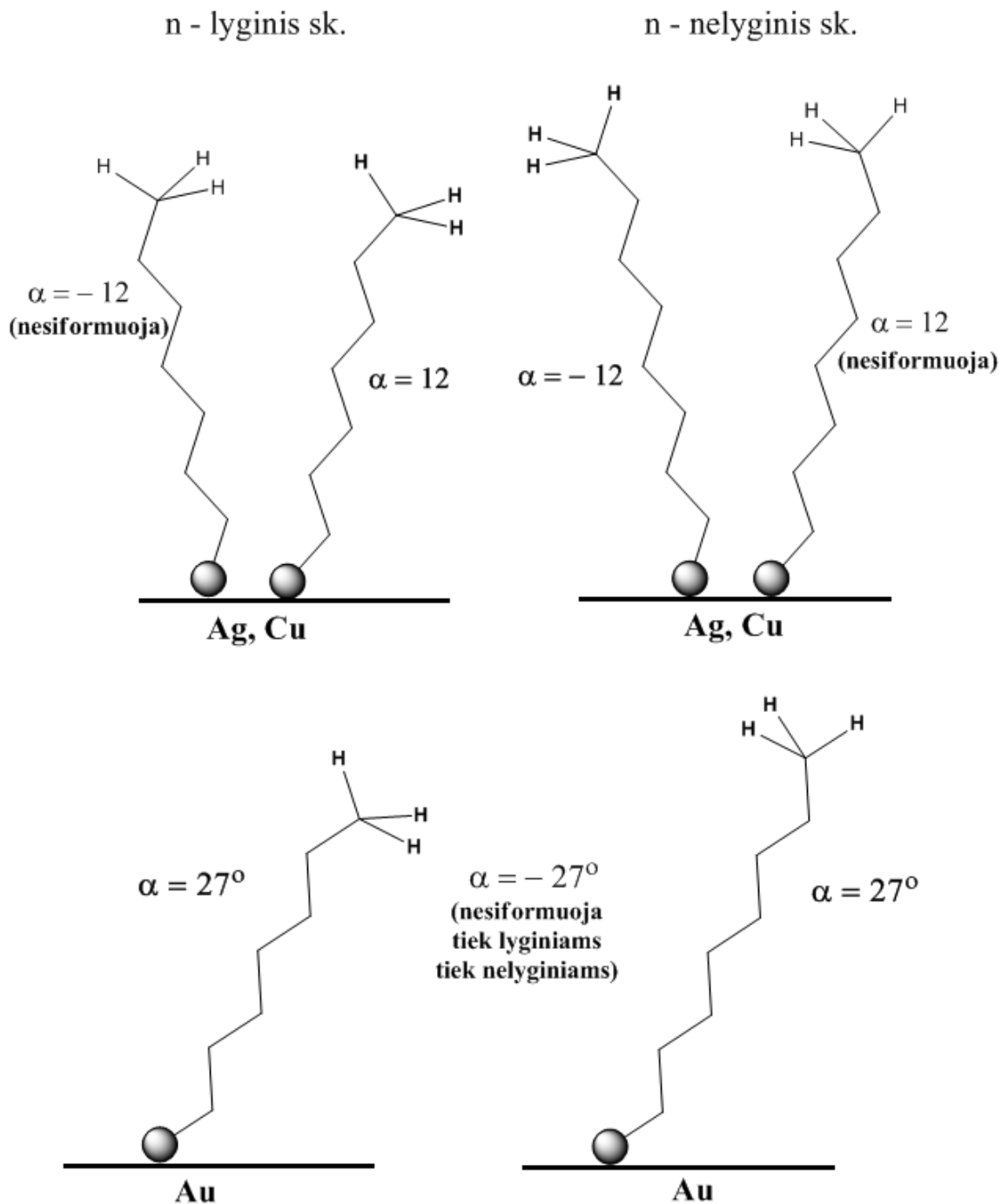
7 pav. CH₂ molekulės virpesinės modos [adaptuota pagal 83].

R. G. Nuzzo ir D. L. Allara tirdami molekules, turinčias skirtingas galines grupes pastebėjo, kad skiriasi formuojamų SM drėkinimo kampai. Taigi, jie padarė prielaidą, kad molekulė jungiasi per S–S grupę [67]. Ilgą angliavandenilinę grandinę turintiems tioliams adsorbuotiems ant skirtingų metalų (Au, Ag, Cu) drėkinimo kampai yra panašūs [87, 88], tačiau formuojami SM ant Ag ir Cu skiriasi nuo Au. Šiuos skirtumus lemia ne tik sieros kiekis ant paviršiaus ir atstumas tarp artimiausių kaimynų, tačiau ir jėgos tarp jų, lemiančios SM erdvinę struktūrą. Skirtumus tarp SM ant skirtingų metalų galima aiškinti vienos grandinės modeliu. Organinės molekulės orientacijos pokyčius nusako du parametrai: – pokrypio kampas tarp metalo ir tiolio (Me–S–CH₂) ir β – sukimosi kampas apie grandinės ašį (8 pav.). α parametras gali turėti tiek teigiamą, tiek ir neigiamą vertę, β parametro vertės kinta nuo 0 iki 90° [74, 88]. Tolių formuojami SM ant Ag ir Cu metalų vienodi (9 pav.), molekulės yra labiau statmenos (13°), tuo tarpu aukso atveju, su metalu sudaro 26° posvirio kampą [88]. Grandinės ilgis praktiškai neturi

įtakos posvirio kampui, kai molekulės adsorbuojasi ant Ag ir Cu metalų, tačiau priklausomai nuo to, ar CH₂ skaičius molekulėje lyginis ar nelyginis, skiriasi α reikšmė: lyginiam skaičiui ji įgauna teigiamą vertę, nelyginiam – neigiamą. Au atveju, tiek esant lyginiam CH₂ skaičiui, tiek nelyginiam α vertė išlieka teigiama, o monosluoksniai su priešingos vertės kampu nesiformuoja [54, 87–90]. Taip pat α skirtumus tarp Au ir Ag (Cu) galima aiškinti Me–S ryšio įtaka [55].



8 pav. Pilnai *trans* angliavandenilinės grandinės tiolio ant paviršiaus schema. α – pokrypio kampas tarp metalo ir tiolio (Me–S–CH₂) ir β – sukimosi kampas apie grandinės ašį [adaptuota pagal 88].



9 pav. Tiolių formuojamų struktūrų nuolinkio kampai ant Au, Ag, Cu metalų paviršių [adaptuota pagal 88].

Adsorbuojantis tioliui ant metalo nutrūksta S–H ryšys, o Ramano spektruose stebėta aukšto dažnio $\nu(\text{S–H})$ moda išnyksta PSRS spektruose [54, 55]. Su metalo paviršiumi tioliai sąveikauja per S grupę, sudarydami Au–S kovalentinę

jungtį. PSRS spektruose valentinis Au–S virpesys yra stebimas žemo dažnio srityje $\sim 260 - 300 \text{ cm}^{-1}$ [56–58]. Duomenis apie C–C–S fragmento konformaciją galima gauti analizuojant $\nu(\text{C–S})$ valentinių virpesių spektro ruožą, esantį tarp 600 ir 750 cm^{-1} . Čia stebimi *trans* ir *goš* konformerai, atitinkamai esantys ties 655 ir 730 cm^{-1} , bet priklausomai nuo tiolio šių modų padėtys nežymiai kinta. Pagal santykinę *trans* ir *goš* juostų intensyvumą $I(\text{T})/I(\text{G})$, galima spręsti apie adsorbuotų molekulių konformacinį pasiskirstymą [54]. Sudėtingesniems dariniams (C–S) spektro ruožas gali slinkti į aukštesnių dažnių sritį [56]. Taip pat pastebėta, kad tiolių Ramano spektruose labiau dominuoja *trans* konformacija, o PSRS spektruose padaugėja *goš* konformerų [54–58, 89]. Kitaip nei PSRS spektruose, adsorbuotų tiolių juostos IR spektruose žemo dažnio srityje yra neintensyvios, todėl labiau tyrinėjamos aukšto dažnio srityje esančios juostos. Tai CH_2 , CH_3 grupių valentiniai simetriniai ir asimetriniai svyravimai, kurie parodo monosluoksniu susipakavimą [91]. Reikia pastebėti, kad IR, Ramano ir PSRS spektrų analizę (intensyvumų ir padėčių) aukšto dažnio srityje apsunkina Fermi rezonanso reiškiny [91, 92].

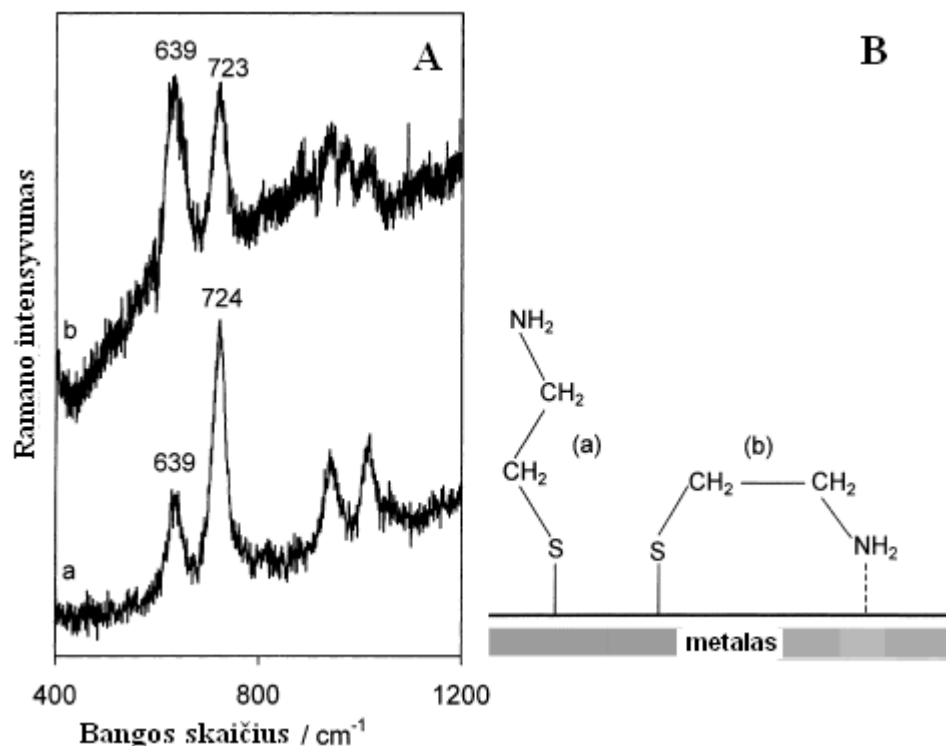
2. 4. Teigiamą krūvį turintys savitvarkiai monosluoksniai

Dėl savo struktūros ir gebėjimo savaime susiformuoti savitvarkiai monosluoksniai (SM) plačiai naudojami paviršių modifikavimui. Tokie SM suteikia paviršiui norimas, kontroliuojamas savybes ypač tuose tyrimuose, kur molekulė negali tiesiogiai sąveikauti su metalu arba neturi sąveikaujančių funkcinių grupių. Tokiu būdu monosluoksniai panaudojami kaip inkarai arba pasluoksnis molekulių imobilizavimui, ypač biologinių struktūrų atveju [1, 93, 94]. Dažnai yra svarbu turėti teigiamai įkrautą paviršių, kuris elektrostatiškai pritrauktų tirpale esančius komponentus, tokius kaip anijonai, aminorūgštys, antikūnai, kvantiniai taškai ir kt. [1, 6, 8, 95], taip pat dalinai blokuotų junginių chemisorbciją ant paviršiaus [96].

Konstruojant teigiamai įkrautus paviršius dažnai naudojami amino funkcinę grupę turintys junginiai [1, 3, 94–96]. Bene labiausiai naudojamas yra cistaminas [1, 3, 96, 97], trumpą angliavandenilinę grandinę turintis aminas. Tačiau jis turi daug trūkumų. Trumpą angliavandenilinę grandinę turinčius aminus galima naudoti tik tam tikromis sąlygomis: rūgštiniuose arba silpnai rūgštiniuose tirpaluose [1]. Amino grupė daugeliu atvejų sąveikauja su metalu ant kurio formuojamas SM. Tokiu atveju ji gali deprotonuotis, prarasdama katijonams būdingą funkciją [5].

Ant metalo paviršiaus adsorbuotas cistaminas galimai turi dvi konformacijas: *trans* ir *goš* (10 pav., B). Atitinkamai, PSRS spektre stebimos charakteringos juostos, išsidėsčiusios ties 725 ir 640 cm^{-1} (10 pav., A). Kaip matosi iš 10 paveikslo, *goš* konformeris sąveikauja su metalo paviršiumi (punktyrinė linija) [1, 5]. Dėl šios priežasties *goš* konformeris praranda gebėjimą sąveikauti su aplinkoje esančiais komponentais. Pagal *trans* ir *goš* juostų intensyvumo santykį buvo nustatyta, kad NH_2 grupė labiau linkusi sąveikauti su Au paviršiumi nei su Ag, tačiau dirbant halogeniniuose tirpaluose ant Ag elektrodo atsiranda daugiau *goš* struktūros molekulių [5, 53]. Tai gali būti susiję su NH_2 grupės sąveika su adsorbuotu chlorido anijonu.

Adsorbuoto cistamino konformacijos tyrimai parodė, kad *trans* konformerai vyrauja rūgščiuose arba silpnai rūgščiuose terpėse [1, 87]. Analizuojant *goš* ir *trans* juostų santykinio intensyvumo kitimo nuo tirpalo pH (nuo 1 iki 14 pH) priklausomybes, parodyta, kad nuo pH 8 iki pH 10 dominuoja *goš* konformerai, o kai $\text{pH} < 7$ ima staigiai augti *trans* konformerų skaičius [1].



10 pav. (A) Cistamino, adsorbuoto ant Ag (a) ir Au (b), elektrodų PSRS spektrai. (B) Adsorbuoto ant metalo paviršiaus cistamino struktūros: (a) *trans* konformeras; (b) *goš* konformeras. Terminai *trans* ir *goš* aprašo prie sieros esančio C atomo konformaciją [adaptuota pagal 5].

Stabilaus teigiamo krūvio ant paviršiaus gavimo problemą galima spręsti panaudojant piridinio druskų darinius. Vienas jų yra MHP. Tačiau po to, kai *C. Abell* su bendraautoriais susintetino ir publikavo keletą straipsnių [6–9], jo pritaikymu susidomėjo tik viena grupė [9]. Junginio kūrėjai parodė, kad kaip ir amino funkcinę grupę turintys tioliai [50, 97], jis sąveikauja su antikūnais, taip pat su kitais baltymais [6]. MHP yra tinkamas trimačių nano struktūrų kūrime kaip pamatinis sluoksnis (MHP/poli-L-lizinas/poli(stirensulfonatas)) [7], taip pat kvantinių taškų imobilizacijai [9].

L. Porter-Peden su bendraautoriais panaudojo piridinio junginius biomolekulių tyrimams. Savo darbe jie tyrė imobilizuoto fermento (angliarūgštės anhidrazės II) sąveikas su skirtingais slopikliais bei jų kinetiką. Imobilizacijai buvo panaudotos skirtingo angliavandenilinės grandinės ilgio (6, 10, 12) piridinio

druskos, taip pat savo grandinėje dioksano fragmentą turinti druska. Vienas iš darbo rezultatų buvo tai, kad piridinio žiedą turintys tioliai su ilgesne angliavandeniline grandine mažina nespecifinę fermentas–slopiklis sąveiką [9]. MHP monosluoksniai nebuvo tirti Ramano spektroskopijos metodais. Vienas artimiausių darbų MHP spektrinių žymenų paieškai yra *K. M. Marzec ir kt.*, darbas, kuriame virpesinės spektroskopijos metodais tirtos su mono– ir dipakaitais N-metilpiridinio druskos [98]. Čia pateiksiu iš keturių tyrinėtų junginių tik junginio be pakaitų (N-metilpiridinio) porą spektrinių žymenų. Tai būtų trigonalinis žiedo kvėpavimo ν_{12} virpesys ties 1026 cm^{-1} ir žiedo svyravimas plokštumoje (ν_8) 1640 cm^{-1} , kuris stebimas tik Ramano spektre [98]. Panašios juostos buvo stebimos ir šio darbo PSRS matavimuose ir bus aptartos rezultatų aptarimo dalyje.

Pateikta literatūros analizė rodo, kad trumpi bifunkciniai tioliai su galine amino grupe nėra tinkami teigiamo krūvio monosluoksnių formavimui dėl amino grupės sąveikos su metalo paviršiumi arba specifiskai adsorbuotais halogenidų anijonais. Perspektyvi teigiamo krūvio monosluoksnių alternatyva yra tioliai su galine piridinio funkcinę grupe. Jie tinkami ne tik nanostruktūrų formavimui, panaudojant elektrostatinę sąveiką, bet ir biomolekulių imobilizavimui ir fermentinių procesų tyrimams. Adsorbuotų bifunkcinių tiolių savybės priklauso nuo jų struktūros. Todėl, siekiant suformuoti stabilus teigiamo krūvio paviršiaus sluoksnius su norimomis savybėmis, būtina molekuliniam lygmenyje suprasti nuo ko priklauso monosluoksnių struktūra ir kaip ji kinta, keičiant formavimo sąlygas ir sąveikaujant su tirpalo komponentais. Tokie tyrimai nebuvo anksčiau atlikti. Šiame darbe, panaudojant Ramano spektroskopijos, paviršiaus sustiprintos Ramano spektroskopijos, kvantų chemijos skaičiavimo ir stabilų izotopų pakeitimo metodus, siekiama nustatyti MHP struktūros ir orientacijos elektrodo paviršiaus atžvilgiu spektroskopinius žymenis ir nustatyti sąveikos su neigiamą krūvį turinčiomis molekulėmis dėsningumus.

3. METODAI IR MEDŽIAGOS

3. 1. Metodai

Darbo metu buvo naudojami tyrimo metodai:

1. Ramano spektroskopija (Ramano spektrų registravimui kietame būvyje ir tirpaluose);

2. Paviršiaus sustiprinta Ramano spektroskopija (šio darbo vienas pagrindinių metodų, kuris buvo skirtas adsorbuotų ant Au ir Ag elektrodų junginių tyrimams molekuliniam lygyje);

2. a. PSRS apjungta su elektrochemija;

2. b. PSRS apjungta su termoelektrochemija;

3. Kvantų chemijos skaičiavimai;

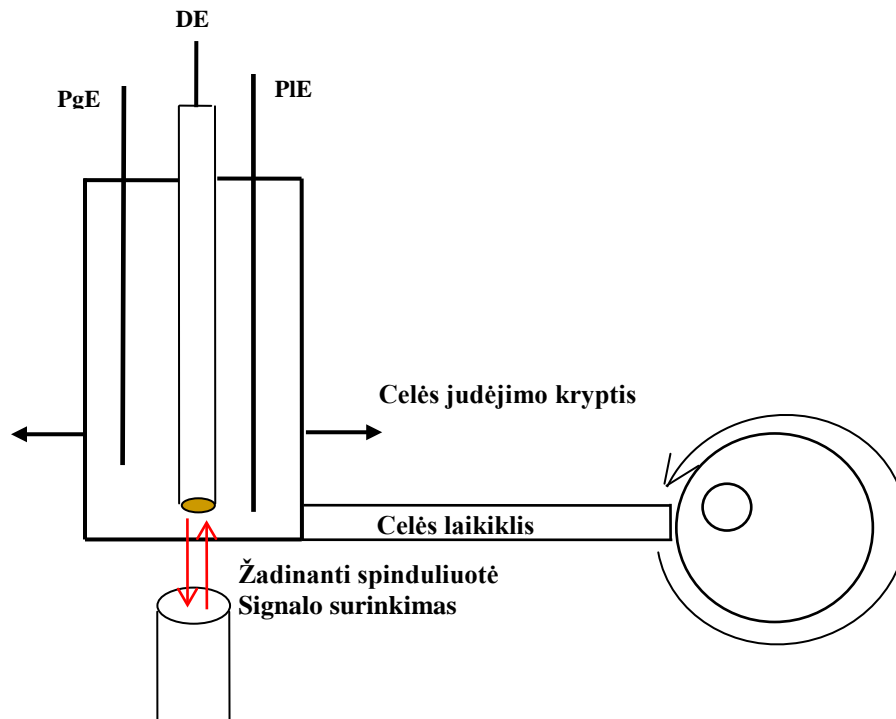
4. Izotopinis pakeitimas.

3. 1. 1. Ramano spektroskopijos metodai

Ramano sklaidos ir PSRS spektrai buvo registruojami dispersinio „Ešėlė“ (Echelle) tipo spektrometru RamanFlex 400 (PerkinElmer Inc., JAV) su termoelektriškai šaldomu ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) CCD detektoriumi. Spektrų sužadinimui ir Ramano sklaidos surinkimui buvo naudojamas šviesolaidinis kabelis, 785 nm žadinančią spinduliuotę generavo diodinis lazeris. Ramano sklaidos eksperimentai buvo atliekami 180° geometrijoje. Lazerinės spinduliuotės galia ties bandiniu buvo 30 – 100 mW. PSRS atveju spindulys buvo fokusuojamas į $\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ skersmens dėmę ant tiriamojo bandinio paviršiaus. Santykinis Ramano sklaidos intensyvumas buvo kalibruotas pagal NIST (*National Institute of Standards and Technology*) intensyvumo standartą SRM 2241, Ramano spektrų bangos skaičių ašis buvo kalibruojama pagal polistireno plėvelės standarto (ASTM E 1840) Ramano sklaidos spektrą. Integravimo laikas buvo 100 – 500 s.

Virpesiniai spektrai buvo analizuojami naudojant GRAMS/AI 8,0 (Thermo Scientific Inc., JAV) programinę įrangą. Junginių juostų dažniai ir intensyvumai buvo gauti aprašant eksperimentinius Ramano ir PSRS spektrus Lorencio-Gauso komponentėmis.

Elektrocheminiai ir termoelektrocheminiai PSRS matavimai buvo atliekami tirpaluose, tam tikslui specialiai sukonstruotoje trijų elektrodų sistemos elektrocheminėje celėje su judėjimo mechanizmu (11 pav.).



11 pav. Judanti spektroelektrocheminė celė [23]. DE – darbinis elektrodas, PgE – pagalbiniis elektrodas, PIE – palyginamasis elektrodas.

Tai uždara cilindro formos celė, dažniausiai su kvarciniu langeliu (dugnu). Kvarcas naudojamas todėl, kad jo Ramano spektras nėra intensyvus lyginant su stiklu, regimojoje ir artimojoje IR spektro ruožo dalyje nėra sugerties. Atstumas tarp langelio ir metalo paviršiaus gali siekti 2–5 mm. Judėjimas reikalingas tam, kad būtų išvengta bandinio foto- ir termo-degradacijos, tuo pačiu matavimo metu duomenys yra suvidurkinami nuo didesnio bandinio ploto. Tai yra, matavimai

nevyksta viename taške, taigi sumažinamas duomenų išsibarstymas ir paklaidų įtaka matavimo rezultatams.

Spektroelektrocheminių matavimų metu naudojami trys elektrodai: darbinis (DE) – Au arba Ag, pagalbinis (PgE) – platinos viela ir palyginamasis (PIE) – Ag/AgCl/3M KCl. Kartu su elektrodų laikikliais spektroelektrocheminėje celėje yra dujų (Ar arba N₂) įpūtimo ir tirpalo pakeitimo angos. Šitaip galima iš sistemos pašalinti deguonį, kuris gali turėti įtakos eksperimento metu vykstantiems procesams. Tirpalų pakeitimo angos leidžia keisti darbinio tirpalo komponentų sudėtį *in situ*, tokiu būdu nereikia ardyti sistemos.

3. 1. 2. Elektrodų paruošimas

Eksperimentams buvo naudoti darbiniai Au (99,99 %) ir Ag (99,99 %) elektrodai. Tai polikristaliniai metalo strypai supresuoti į teflono movas. Darbinių elektrodų potencialai buvo matuoti Ag/AgCl, 3M KCl elektrodo atžvilgiu, kaip palyginamasis elektronas naudota Pt viela.

Paviršiaus sustiprintos Ramano spektroskopijos tyrimuose – labai svarbus sistemos švarumas: darbinių ir aktyvacijos celių, elektrodų, naudojamų tirpalų švarumas. Todėl aukso elektrodo valymas užima žymią elektrodo paruošimo laiko dalį.

Tam, kad būtų pašalintos anksčiau vykdytų eksperimentų priemaišos, darbinis Au elektrodas šveičiamas ~~ir~~ šlifavimo popieriumi, plaunamas vandeniui ir 15 min merkiamas į 10% koncentracijos K₂Cr₂O₇ tirpalą sieros rūgštyje, po to gerai plaunamas vandeniui, 5 min merkiamas į šaltą H₂SO₄ ir H₂O₂ (4:1) tirpalą ir gerai plaunamas vandeniui. Vėliau elektrodas 5 min poliruojamas 0,05–0,3 μm Al₂O₃ milteliais (Buchler, JAV) ant tam tikslui skirtu poliravimo pado (Buchler, JAV) ir 5–7 min veikiamas ultragarsu vandens ir metanolio mišinyje (1:1), plaunamas vandeniui. Toliau elektrodas valomas elektrochemiškai ciklinant 0,5 M H₂SO₄ rūgštyje, skleidžiant potencialą (⊕(1,99)→0) V, 100

mV/s greičiu, procesas vykdomas 5 ciklus, po to keičiamas tirpalas ir vykdomi dar 5 ciklai, skleidžiant potencialą ribose (0→(1,6)→0) V, 100 mV/s greičiu. Elektrodas plaunamas vandeniu ir redukuojamas 1–5 minutes 0,1 M NaCl tirpale, išlaikant potencialą ties –0,9 V. Po valymo proceso elektrodas elektrochemiškai šiuurkštinimas 0,1 M NaCl tirpale užduodant potencialą nuo (–0,3→1,3→(–0,3)) V ir skleidžiant 300 mV/s greičiu. Šiuurkštiniimo metu potencialas buvo išlaikomas 90 s ties neigiama ir 2 s ties teigiama kraštine potencialo verte, toks poliarizacijos ciklas buvo kartojamas 50 kartų, o esant silpnam Ramano spektrų stiprinimui 100 kartų. Esant reikalui, po elektrocheminio šiuurkštiniimo, buvo vėl atliekamas elektrocheminis ciklinimas 0,5 M H₂SO₄ rūgštyje, vykdant mažiau ciklų.

Darbinis Ag elektrodas šveičiamas 0,2 μm šlifavimo popieriumi ir 2 min poliruojamas 0,05–0,3 μm Al₂O₃ milteliais (Buchler, JAV) ant tam tikslui skirto poliravimo pado (Buchler, JAV), po to 5–7 min. veikiamas ultragarsu vandens ir metanolio mišinyje (1:1), plaunamas vandeniu ir laikomas 2 min acetone. Elektrodas plaunamas vandeniu ir redukuojamas 1–5 minutes 0,1 M KCl tirpale, išlaikant potencialą ties –0,9 V. Po valymo proceso elektrodas elektrochemiškai šiuurkštinamas 0,1 M KCl tirpale, ciklą kartojant keturis kartus nuo –0,4 iki 0,4 V, skleidžiant potencialą 100 mV/s greičiu, tiek ties neigiama, tiek ties teigiama potencialo kraštine verte buvo užlaikoma 30 s, o pasibaigus aktyvacijai elektrodas palaikomas dar 30 s ties neigiamu (–0,4 V) potencialu.

Po to elektrodas (Au arba Ag) plaunamas vandeniu, džiovinamas ir praplaunamas tirpikliu (metanolio, acetonitrilo), kuriame ištirpinta savitvarkius monosluoksnius formuojanti medžiaga, džiovinamas ir merkiamas į sodinimo tirpalą. Po SM formavimo, esant reikalui, elektrodas buvo merkiamas 30 min į 0,1 M NaF tirpalą, tam, kad su monosluoksniu sąveikaujantys Cl[–] arba SO₄^{2–} anijonai būtų pakeisti į F[–] anijonus.

Elektrodų elektrocheminiam valymui buvo naudojamas BASI–epsilon potenciostatas, elektrocheminiam šiuurkštinimui ir spektroelektrocheminiams eksperimentams – PI–50–1 potenciostatas su PR–8 programatoriumi.

3. 1. 3. Kvantų cheminiai skaičiavimai

Teorinį modeliavimą ir kvantų chemijos skaičiavimus atliko dr. Olegas Eicher-Lorka (FTMC). Skaičiavimams buvo naudojamas *Gaussian* skirtas *Windows* programinis paketas (G03W) [99]. Struktūroms optimizuoti ir dažniams skaičiuoti buvo naudojamas B3LYP/6-311++G(2d,p) metodas C, H, N, ir S atomams ir LANL2DZ/ECP metodas Au ir Ag atomams. Skaičiuotų dažnių skalė buvo normuojama, panaudojant sąryšį: $\nu' = \alpha(\nu) \cdot \nu$, kur ν' yra dažnis, o $\alpha(\nu)$ normavimo faktorius. Normavimo faktorių apibūdina žemiau pateikta formulė [100]:

$$\alpha(\nu) = 1 - (1 - \alpha^F) \frac{\nu - \nu^0}{\nu^F - \nu^0}, \quad (5)$$

kur naudoti parametrai: $\alpha^F = 0.97$, $\nu^F = 4000$ ir $\nu^0 = 600$.

Apskaičiuoti Ramano sklaidos aktyvumai (S_j) buvo sugraduoti, pakeičiant juos Ramano skerspjūviais ($M\sigma/\Omega$), kurie yra proporcingi Ramano intensyvumams ir gali būti lyginami su eksperimentiniais duomenimis. Ramano sklaidos skerspjūviai apskaičiuoti pagal žemiau pateiktą formulę [101, 102]:

$$\frac{\partial \sigma_j}{\partial \Omega} = \left(\frac{2^4 \pi^4}{45} \right) \left(\frac{(\nu_0 - \nu_j)^4}{1 - \exp\left[\frac{-hc\nu_j}{kT} \right]} \right) \left(\frac{h}{8\pi^2 c \nu_j} \right) S_j, \quad (6)$$

kur ν_0 lazerinės spinduliuotės dažnis, $\nu_j - j$ normalinės modos virpesinis dažnis, c ir k universalios konstantos. Skaičiuotame virpesiniame spektre Ramano linijos buvo išplėtos iki 4 cm^{-1} puspločio (juostos plotis toje vietoje, kur intensyvumas siekia pusę maksimalios vertės), naudojant *Lorenco* funkciją.

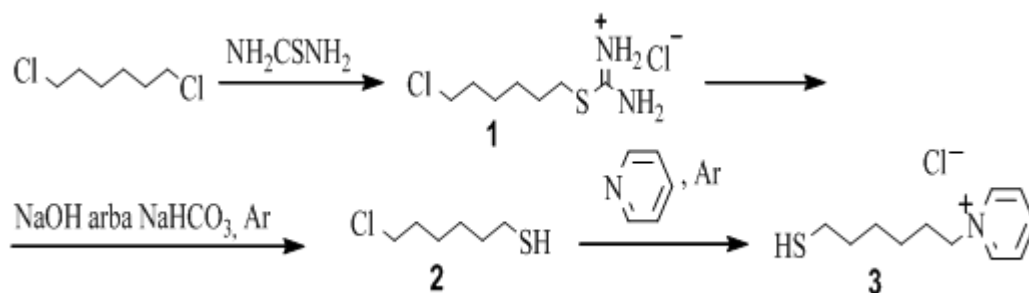
3. 1. 4. Izotopinis pakeitimas

Tam, kad būtų galima priskirti spektrinius žymenis buvo atliekamas izotopinis pakeitimas. Šiame darbe buvo specialiai sintetinamas N-(6-merkpto)heksilpiridinio chloridas su deuteruotu piridinio žiedu. Dėl to kad H atomus pakeitė D atomai, PSRS spektruose stebimas signalų poslinkis, signalai, kurie nepasislinko, tokiu atveju yra priskiriami angliavandenilinei grandinei.

3. 2. Medžiagos ir tirpalai

3. 2. 1. N-(6-merkpto)heksilpiridinio chlorido sintezė

N-(6-Merkpto)heksilpiridinio chlorido sintezei ir gryninimui autoriai [6] naudojo metodus, reikalaujančius daug darbo ir reagentų (kolonėlinė chromatografija). Todėl FTMC chemijos instituto organinės sintezės skyriuje, MHP sintezę patobulino dr. O. Eicher-Lorka (FTMC), o sintezę atliko dr. Algis Matijoška (FTMC). Junginys buvo sintetinamas pagal žemiau pateiktą schemą, kuri pavaizduota 12 paveiksle. Šią sintezę sudarė trys etapai. Apie kiekvieną etapą pateikiama konkretesnė informacija.



12 pav. MHP chlorido sintezės schema. 15 val. virinant 1,6-dichlorheksaną ir tioreją (santykiu 5:1) 2-propanolio tirpale buvo gauta atitinkama izotiuronio druska (1), kurią veikiant šarminiu tirpalu, argono dujų atmosferoje susidaro 6-chlorheksan-1-tiolis (2). N-(6-Merkptoheksil)piridinio (MHP) chloridas (3) buvo gautas 5 val. virinant 6-chlorheksan-1-tiolį piridino tirpiklyje, argono dujų atmosferoje.

Amino-[(6-chloroheksil)sulfonil]metaniminio chlorido sintezė (1)

Į 1000 ml 2-propanolį pridedama 93 g (600 mol) 1,6-dichlorheksaso ir 11,4 g (150 mol) tiokarbamido ir verdama ~ 20 h. Reakcijos mišinys atvėsinaamas, o nuosėdos nufiltruojamos. Tirpiklis ir 1,6-dichlorheksano perteklius nudistilijuojamas, į likusią medžiagą įpilama 200 ml acetono ir užverdama. Po to atvėsinaama, kristalai nufiltruojami ir perkristalizuojami bevandeniame acetonitrile. Gauta: 29 g (71 %), lyd. t.: 98 – 100 °C. Rasta (%): C 81,25, H 7,25, Cl 30,57, N 12,05, S 13,75. C₇H₁₆Cl₂N₂S (231,19). Apskaičiuota (%): C 81,39, H 7,19, Cl 30,67, N 12,12, S 13,87. ¹H BMR spektro duomenys (CD₃OD, δ ppm): 1,46 - 1,51 (m, 4H, ClCH₂CH₂CH₂CH₂); 1,68 – 1,82 (m, 4H, ClCH₂CH₂CH₂CH₂); 3,16 (t, J = 7,16; 2H, SCH₂); 3,56 (t, J = 6,34; 2H, ClCH₂). ¹³C (DMSO-d₆, δ ppm): 25,01 (SCH₂), 27,35 (SCH₂CH₂), 28,97 (ClCH₂CH₂CH₂), 29,52 (SCH₂CH₂CH₂), 31,94 (ClCH₂CH₂), 45,33 (ClCH₂).

6-chlor-1-heksantolio sintezė (2)

150 ml vandens ištirpinama 23,1 g (100 mmol) Amino-[(6-chloroheksil)sulfonil]metaniminio chlorido. Esant kambario temperatūrai ir palaikant argono atmosferą į reakcijos mišinį maišant lašinamas NaOH tirpalas (4,4 g (100 mmol) + 100 ml vandens). Reakcijos mišinys maišomas 8–10 val, palaikant 60 °C temperatūrą. Po to atvėsinaamas iki kambario temperatūros ir parūgštinaamas HCl iki pH ≈ 6, produktas estrahuojamas chloroforme (3 x 100 ml), plaunamas vandeniu kol pasiekia neutralų pH ir džiovinaamas bevandeniu MgSO₄. Palaikant argono atmosferą tirpiklis nudistilijuojamas vakumuojant, vėliau dar kartą distilijuojama vakumuojant. Gauta: 10 g (65 %), vir. t.: 82– 83 °C / 5 mm, n_D²⁰ 1,4842. Rasta (%): C 47,11, H, 8,67 Cl 23,17, S 21,15. C₆H₁₃ClS (152,69). Apskaičiuota (%) :C 47,20, H 8,58, Cl 23,22, S 21,00. ¹H BMR spektro duomenys (CDCl₃, δ ppm): 1,29 (t, J = 7,75, 1H SH); 1,36–1,42 (m, 4H,

HSCH₂CH₂CH₂CH₂); 1,57 (q, J = 7,30, 2H SCH₂CH₂); 1,73 (q, J = 7,53, 2H ClCH₂CH₂); 2,44 – 2,51 (td, 2H HSCH₂); 3,48 (t, J = 6,60; 2H ClCH₂). ¹³C (CDCl₃, δ ppm): 24,40 (ClCH₂CH₂CH₂), 26,23 (SCH₂CH₂CH₂), 27,48 (SCH₂CH₂), 32,35 (SCH₂), 33,67 (ClCH₂CH₂), 44,89 (ClCH₂).

N-(6-merkapt)heksilpiridinio chlorido sintezė (3)

1,5 g (0,02 mol) abs. piridino prapučiamą argonu, į jį supilama 1,5 g (0,01 mol) 6-chloro-1-heksanetiolio ir mikrobangų krosnelėje maišoma 20 min prie ~ 110 °C. Atšaldžius, reakcijos mišinys perkristalinamas iš abs. acetonitrilo ir abs. eterio. Gauta: 1,8 g (78 %), lyd. t.: 119–120 °C. Rasta (%): C 56,79, H 7,92, Cl 15,12, N 5,87, S 13,90. C₁₁H₁₈ClNS (231.79). Apskaičiuota (%): C 57,00, H 7,83, Cl 15,30, N 6,04, S 13,83. ¹H-NMR spektro duomenys (CDCl₃) δ(ppm): 1,45 (m, 4H; H-9, 10), 1,45 (t, 1H; H-13), 1,60 (q, 2H; H-11), 2,11 (q, 2H; H-8), 2,49 (kv, 2H; H-12), 5,09 (t, 2H; H-7), 8,20 (t, 2H; H-2, 4), 8,55 (t, 1H; H-3), 9,82 (d, 2H; H-1, 5).

3. 2. 2. Deuteruoto N-(6-merkapt)heksilpiridinio (MHP-5D) chlorido sintezė

Deuteruoto N-(6-merkapt)heksilpiridinio (MHP-5D) chlorido sintezė buvo atliekama pagal tokią pačią schemą kaip ir N-(6-merkapt)heksilpiridinio chloridas, tačiau (3) etape yra naudojamas deuteruotas piridinio žiedas.

Deuteruoto N-(6-merkapt)heksilpiridinio chlorido sintezė

1,8 g (0,021 mol) deuteruoto piridino prapučiamą argonu ir, supylus 3,3 g (0,021 mol) 6-chloro-1-heksanetiolio, mikrobangų krosnelėje maišoma ~20 min prie ~110 °C. Atšaldžius reakcijos mišinys perkristalinamas iš abs. acetonitrilo ir abs. eterio. Gauta: 3,5 g (72 %), lyd. t.: 118–120 °C. ¹H-NMR spektro duomenys (CDCl₃) δ(ppm): 1,37 (t, 1H; H-13), 1,39 (m, 4H; H-9, 10), 1,53 (q, 2H; H-11), 2,02 (q, 2H; H-8), 2,43 (kv, 2H; H-12), 4,98 (t, 2H; H-7).

3. 2. 3. Tirpalai

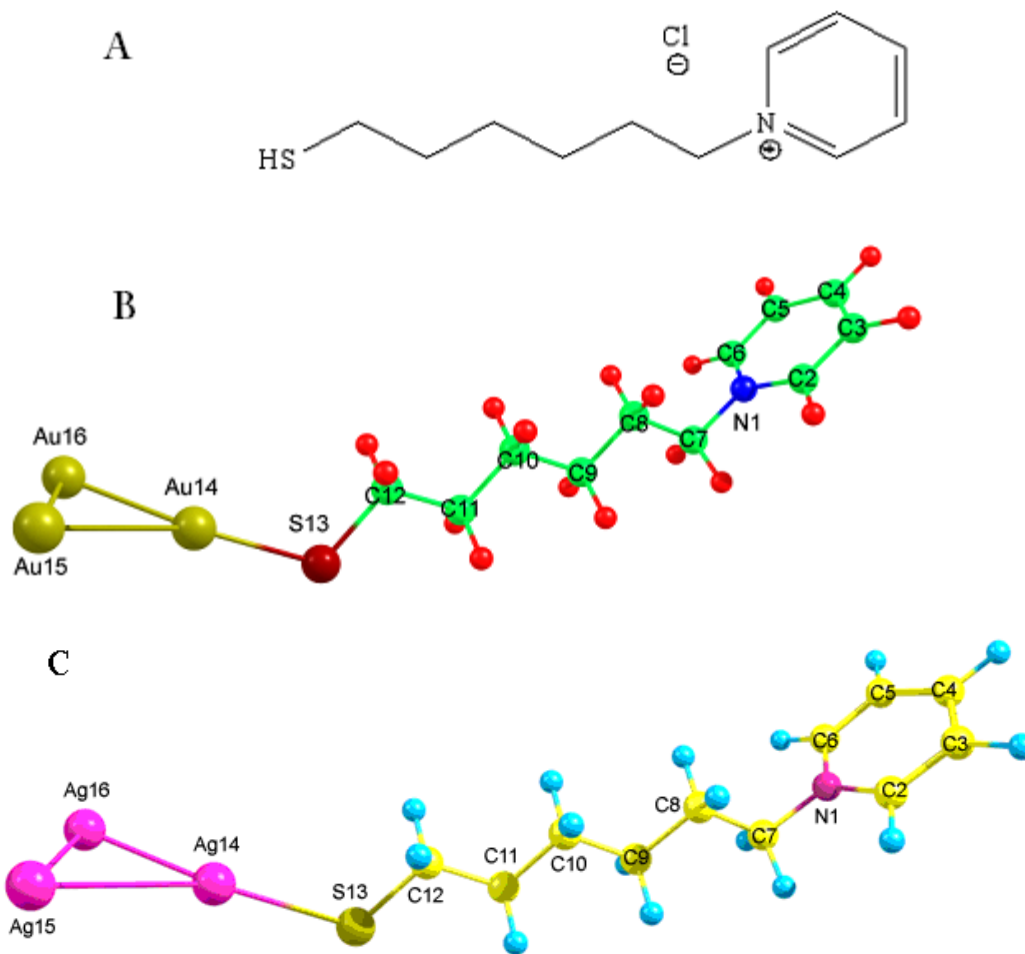
Savitvarkiai monosluoksniai buvo formuojami iš 10^{-3} M acetonitrilo arba metanolio tirpalų. Šiame darbe buvo naudoti šie SM formuojantys junginiai: MHP, MHP-D5, 1-heptantiolis, 1-dodekantiolis.

Pagrindinis darbinis tirpalas – 0,1 M NaClO_4 vandeninis tirpalas.

Joninių porų susidarymo eksperimentuose naudoti įvairių koncentracijų neorganinių druskų: NaF, Na_2SO_4 , NaBF_4 , NaNO_3 , KPF_6 , NaClO_4 , NaNH_2SO_3 vandeniniai tirpalai. Taip pat šiam eksperimentui buvo naudota paviršiaus aktyvi medžiaga, organinė druska NaDS. Smulkesnė informacija apie kiekviena tirpalą pateikiama rezultatų dalyje.

4. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

MHP molekulę sudaro trys pagrindinės dalys: tiolio grupė, anliavandenilinė grandinė ($-\text{CH}_2)_6-$) ir teigiamai įkrautas piridinio žiedas (13 pav.).



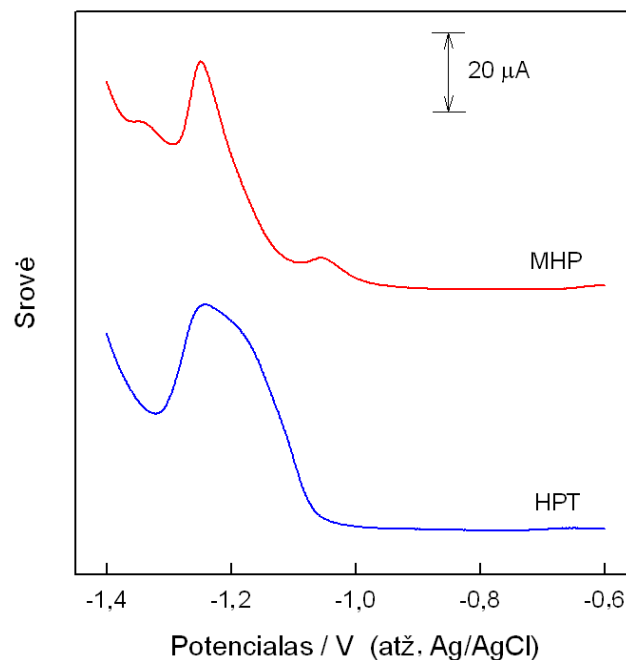
13 pav. N-(6-merkpto)heksilpiridinio (MHP) chlorido molekulinė struktūra (A). Optimizuotos Au₃-MHP (B) ir Ag₃-MHP (C) kompleksų struktūros, naudotos kvantų chemijos skaičiavimams. Skaičiavimai buvo atlikti B3LYP/6-311++G(2d, p) metodu C, H, N, ir S atomams ir LANL2DZ/ECP metodu Au ir Ag atomams.

Kiekvieną grupę galima charakterizuoti naudojant Ramano spektroskopiją ir vieną jautriausių jos atmainų PSRS. Šis metodas suteikia informaciją apie adsorbato struktūrą molekuliniam lygmenyje, leidžia nustatyti funkcinės grupės orientaciją paviršiaus atžvilgiu ir įvertinti junginio stabilumą. Taip bus ištirta ir

charakterizuota MHP struktūra *in-situ* vandeninėje terpėje, keičiant potencialą, temperatūrą ir terpės sudėtį.

4. 1. MHP formuojamo monosluoksnio tyrimas redukcinės desorbcijos metodu

Pirmiausiai MHP savitvarkis monosluoksnis buvo tiriamas redukcinės desorbcijos metodu. Elektrochemiškai desorbuojant tiolius nuo metalo paviršiaus galima sužinoti apie paviršiaus padengimą, metalas–siera ryšio tvirtumą ir molekulinės sąveikas monosluoksnyje [103, 104]. Redukcinė desorbcija buvo atliekama 0,5 M NaOH + 0,1 M NaClO₄ vandeniniame tirpale, skleidžiant potencialą 50 mV/s greičiu. Junginiai buvo desorbuojami nuo šiurkštaus Au elektrodo paviršiaus, prieš tai išlaikant juos 16 val adsorbcijos tirpale. MHP redukcinė desorbcija buvo lyginama su heptantiolio (HPT) desorbcija (14 pav.), todėl, kad abu junginiai turi tokio paties ilgio angliavandenilinę grandinę, tačiau skiriasi savo galinėmis funkcinėmis grupėmis: piridinio žiedas ir CH₃.



14 pav. MHP ir heptantiolio (HPT) potenciodinaminės kreivės. Junginiai desorbuoti nuo šiurkštaus Au elektrodo 0,5 M NaOH + 0,1 M NaClO₄ vandeniniame tirpale, potencialo skleidimo greitis 50 mV/s.

Heptantiolio elektrocheminę redukcinę desorbciją rodo asimetrinė ir išplitusi smailė, kurios centras yra ties $-1,20$ V. Lyginant su tyrimais, atliktais naudojant lygų Au/žėrutis paviršių ($\sim -0,97$ V) [103], smailės potencialas yra labiau neigiamas. Toks potencialo poslinkis atspindi padidėjusį šiurkštaus elektrodo paviršiaus aktyvumą, dėl stipresnio Au–S ryšio susidarymo. Panašus desorbcijos potencialo poslinkis buvo pastebėtas lyginant polikristalinius ir monokristalinius Au(111) elektrodus [105]. Šiurkštaus Au elektrodo atveju redukcijos smailės išplitimas parodo energetiškai skirtingas paviršių dalis: tokiu būdu oktantiolio monosluoksniui ant Au (111) redukcijos smailės pusplotis nuo 52 mV padidėja iki 150 mV [106]. Tačiau MHP monosluoksniui redukcijos smailės pusplotis sumažėja iki 74 mV (13 pav.), nors dėl elektrostatinės stūmos monosluoksniui su teigiama galine grupe buvo tikėtasi redukcijos smailės puspločio padidėjimo. Smailės pusplotis neabejotinai mažesnis nei galima tikėtis idealaus ir nesąveikaujančio su paviršiumi monosluoksniui atveju, kuriam tinka pagal *Langmuir* izoterma [107]. Vadinasi, tiriamame monosluoksnyje turi veikti traukos jėgos. Tai gali būti tokiu atveju, kai ant paviršiaus formuojasi dvimatė gardelė iš teigiamai įkrautų piridinio grupių ir sąveikaujančių tirpalo jonų. Panašios dvimatės gardelės, tik neigiamos, formuotos iš 3-merkpto propioninės rūgšties ant Au (111) elektrodo paviršiaus, buvo stebėtos anksčiau [108]. Remiantis elektrocheminiais ir PSRS eksperimentais buvo parodyta, kad teigiamai įkrauti monosluoksniai su galine feroceno grupe stabilizuojasi naudojant hidrofobinius anijonus, o tokiu būdu susiformavusi dvimatė gardelė slopina elektrokatalizinę elektronų pernašą iš askorbato į monosluoksni [109].

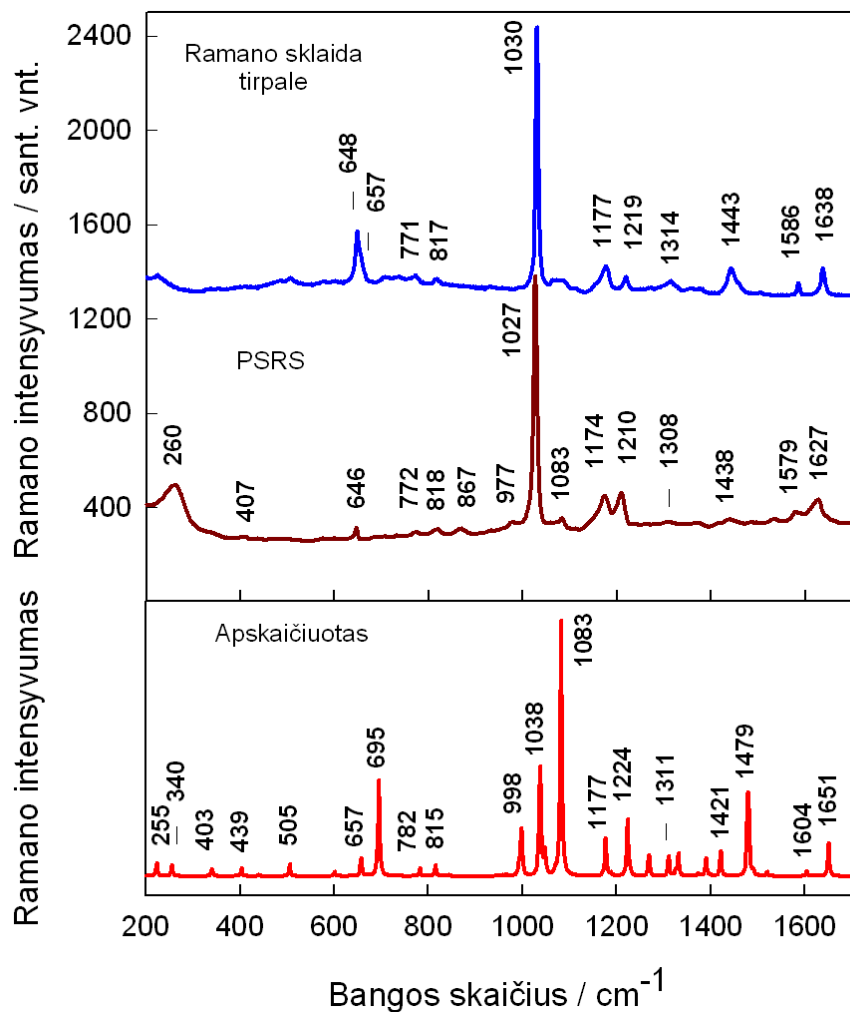
Neigiama desorbcijos potencialo reikšmė ($-1,24$ mV) rodo, kad ant šiurkštaus Au elektrodo paviršiaus MHP monosluoksniui yra labai stabilus. Dvi mažesnės satelitinės redukcijos smailės ties $-1,33$ mV ir $-1,05$ mV rodo paviršiaus sritis su padidinta ir sumažinta adhezija Au paviršiui. Redukcinės desorbcijos smailės integralo dydis krūvio vienetais rodo adsorbuoto tiolio

paviršiaus padengimo laipsnį. Ant Au/žėrutis paviršiaus adsorbuotų n-alkantiolių ($n = 3-10, 12, 16, 18$) atveju krūvio sąsaja su desorbcijos smailės plotu nepriklauso nuo tiolio ilgio, o atitinka $7,6 \times 10^{-10}$ mol/cm² paviršiaus padengimą. Lyginat krūvius reikalingus desorbuoti HTP ir MHP monosluoksnius nuo šiurkštaus Au elektrodo paviršiaus, buvo nustatyta, kad MHP koncentracija ant paviršiaus yra $3,6 \times 10^{-10}$ mol/cm². Adsorbuotų molekulių paviršiaus koncentracijos sumažėjimas MHP atveju gali būti susijęs su tuo, kad piridinio grupė yra didesnė lyginant su metilo grupe.

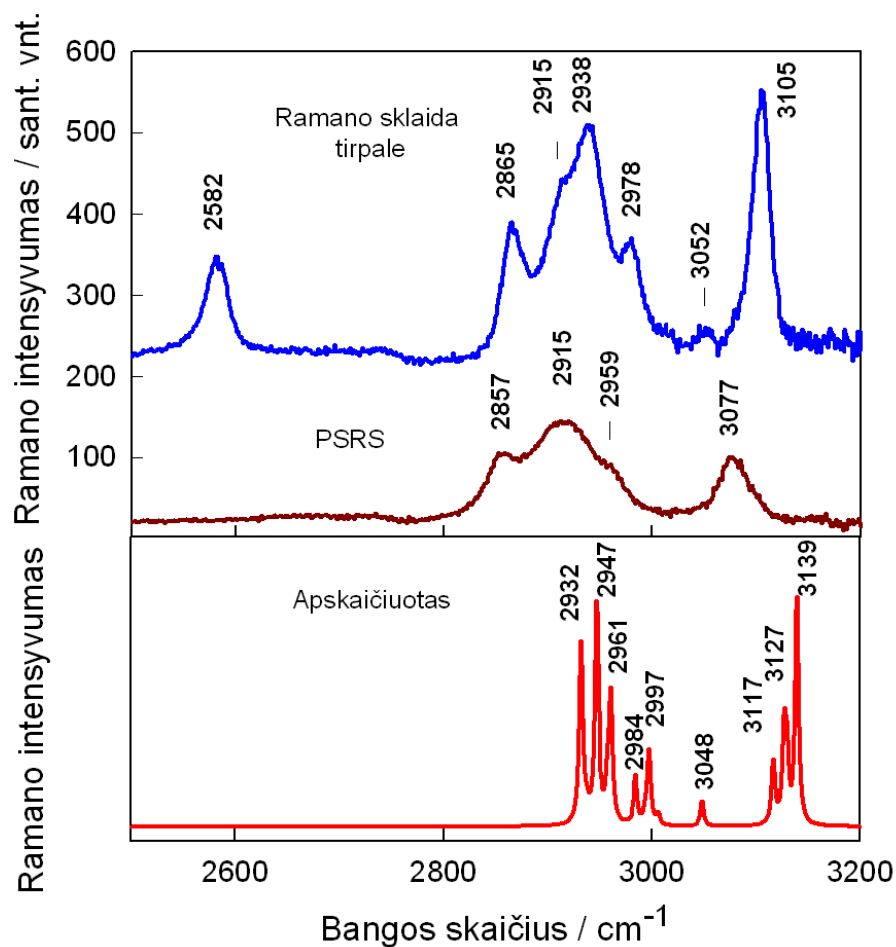
4. 2. MHP spektrinių žymenų nustatymas

4. 2. 1. MHP virpesinių juostų priskyrimas

Tyrimai buvo atliekami su darbiniais Au ir Ag elektrodais. N-(6-merkpto)heksilpiridinio spektrinių žymenų nustatymui buvo registruojami ir lyginami MHP vandeninio tirpalo (0,5 M) Ramano spektrai su ant skirtingų elektrodų paviršiaus adsorbuoto junginio PSRS spektrais aukšto dažnio ($2500-3250$ cm⁻¹) ir pirštų antspaudų ($200-1700$ cm⁻¹) srityse (15, 16, 18 pav.). PSRS juostų priskyrimui buvo atlikti Au₃-MHP, Ag₃-MHP kompleksų (13 pav. B, C) kvantų cheminiai skaičiavimai, optimizuotos MHP struktūros ant skirtingų elektrodų paviršiaus ir apskaičiuoti spektrai (15, 16, 18 pav.). Remiantis ankstesniais darbais [50, 54-56, 98, 110-114] ir kvantų chemijos skaičiavimais atliktais šiame darbe, buvo priskirtos MHP juostos. Virpesinių juostų parametrai ir priskyrimai pateikti 1 ir 2 lentelėse.



15 pav. MHP vandeninio tirpalo (0,5 M) Ramano sklaidos, ant Au elektrodo paviršiaus adsorbuoto junginio PSRS ir apskaičiuoto Au₃-MHP komplekso spektrų palyginimas pirštų atspaudų (200 – 1700 cm⁻¹) spektro srityje. Eksperimentiškai išmatuoti spektrai buvo sunormuoti pagal piridinio žiedo ν₁₂ modos ties 1030 cm⁻¹ intensyvumą. Iš MHP tirpalo spektro buvo atimtas vandens spektras. Lazerinės spinduliuotės bangos ilgis 785 nm.



16 pav. MHP vandeninio tirpalo (0,5 M) Ramano sklaidos, ant Au elektrodo paviršiaus adsorbuoto junginio PSRS ir apskaičiuoto $\text{Au}_3\text{-MHP}$ komplekso spektrų palyginimas aukšto dažnio ($2500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) spektro srityje. Eksperimentiškai išmatuoti spektrai buvo sunormuoti pagal piridinio žiedo ν_{12} modos ties 1030 cm^{-1} intensyvumą. Iš MHP tirpalo spektro buvo atimtas vandens spektras. Lazerinės spinduliuotės bangos ilgis 785 nm.

1 lentelė. MHP junginio tirpale (0,5 M) Ramano spektro, adsorbuoto ant Au elektrodo PSRS spektro ir apskaičiuoto Ag₃-MHP komplekso virpesinių juostų dažniai, Ramano spektro juostų depoliarizacijos santykiai ir priskyrimas.

Ramano		PSRS		Skaičiuotas (Au ₃ -MHP)	Priskyrimas
0,5 M MHP tirpalo		Au/MHP (ore)	Au/MHP-D ₅ (0,1 M NaClO ₄ tirpale)		
ν	ρ				
3105 s	0,14	3077 s	2315 m	3139	$\nu(\text{C-H})$ žiedo [2(A ₁)] ^c
2978 m	0,10	2959 m	2964 sh	2997	$\nu_s(\text{C7H}_2)$ prie žiedo, metileno grupės
2938 s	0,08	n.o.	n.a.	n.a.	$\nu_s(\text{CH}_2)_{\text{FR}}$ grandinės
2916 sh	0,17	2915 s	2911 s	2959	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ grandinės
2865 m	0,04	2857 m	2866 m ?	2931	$\nu_s(\text{CH}_2)$ grandinės
2582 m	0,10	n.a.	n.a.	n.a.	$\nu(\text{S-H})$
1638 m	0,63	1627 m	1592 w	1651	$\nu(\text{C2=C3}) +$ $\nu(\text{C6=C5})$ [8a(A ₁)]
1586 w	0,63	1579 w	1551 w	1604	$\nu_{\text{as}}(\text{C3C4C5}) +$ $\nu_{\text{as}}(\text{C2N1C6})$ [8b(B ₂)]
1443 m	0,69	1438 m	1440	1480	$\delta(\text{CH}_2)$ grandinės žirkliniai
1314 w	n.d.	1308 w	1306 w	1311	(CH ₂) grandinės sukamasis
1219 w	0,41	1210 s	868 m	1229	$\beta(\text{CH})$ žiedo [9a(A ₁)]
1177 m	0,15	1174 m	1132 m	1177	$\nu(\text{C7-N1}) +$ $\beta(\text{CH})$ žiedo
1086 w, sh	0,18	1083 w	1083 m	1083	$\nu_s(\text{C-C})_{\text{T}}$ fazėje visos grandinės <i>trans</i>
1064 w, sh	0,31	1063 w, sh	1070 w, sh	n.a.	$\nu(\text{C-C})_{\text{G}}$
1030 vs	0,04	1027 vs	989 vs	1038	$\nu_s(\text{CCN})$ trigonalinis žiedo kvėpavimo [12(A ₁)]

n.d.	n.d.	867 m	n.d.	993	$\nu(\text{C-C}) /$ svyruoklinis (CH_2) grandinės
817 w	p	818 w	764 w	815	$\nu(\text{C7-N1}) +$ $\delta(\text{C3C4C})$ žiedo plokštumoje
771 w	n.d.	772 w	n.d.	782	$\gamma(\text{CH})$ žiedo [10b(B_1)]
732 w	n.d.	703 w	703	695	$\nu(\text{C-S})_{\text{T}} +$ svyruoklinis (CH_2) grandinės
710 w	n.d.	n.d.	n.d.	737/692	svyruoklinis (CH_2) grandinės / $\gamma(\text{CH})$ žiedo
657 sh, m	n.d.	n.d.	n.d.	n.a.	$\nu(\text{C-S})_{\text{G}}$
648 m	0,42	646 m	620	658	$\delta(\text{CCC})$ žiedo plokštumoje [6b(B_2)]
505 w	n.d.	n.d.	459 w	506	$\gamma(\text{CCN})$ žiedo
n.a.	n.a.	407 w	402	403	$\delta(\text{Au-S-C})$
n.a.	n.a.	260 m	265 m	255	$\nu(\text{Au-S})$

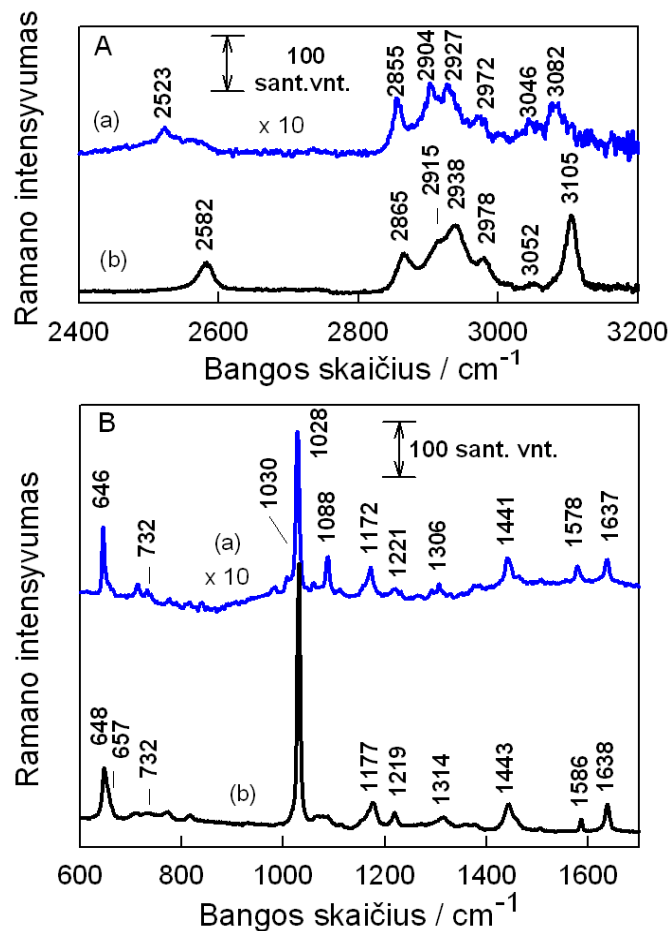
^aPriskiriant virpesius buvo naudojami kitų autorių darbai [50, 54–56, 98, 110–114] ir mūsų atlikti skaičiavimai; ^bskaičiuota naudojant B3LYP/6-31++g(d,p) metodą C, H, N ir S atomams ir LANL2DZ/ECP metodą Au atomams, kai angliavandenilinė grandinė yra *trans* konformacijoje; ^cbenzeno žiedo *Wilson* virpesinis skaičius ir virpesio simetrija. Santrumpos: ν – valentinis; ν_s – valentinis simetrinis; ν_{as} – valentinis asimetrinis; δ – deformacinis; β – žiedo deformacinis virpesys plokštumoje; γ – žiedo deformacinis virpesys neplokštumoje; s – stiprus; vs – labai stiprus; m – vidutinis; w – silpnas; sh – petys; n.d. – nenustatyta; n.a. – netaikoma; T – *trans*; G – *goš*; FR – Fermi rezonansas.

Piridinio žiedą Ramano spektruose galima atpažinti pagal charakteringas virpesių modas. Pati intensyviausia poliarizuota juosta tirpalo spektre stebima ties 1030 cm^{-1} ir atitinkamai ties 1027 cm^{-1} paviršiaus spektre (15 pav.) priklauso trigonalinei žiedo kvėpavimo modai (ν_{12}). Depoliarizuoti valentiniai žiedo virpesiai ν_{8a} ir ν_{8b} stebimi ties 1638 ir 1586 cm^{-1} . Dėl MHP adsorbcijos ant Au elektrodo šių juostų padėtys slenkasi žemesnių dažnių pusėn ($7\text{--}11 \text{ cm}^{-1}$), taip pat padidėja šių juostų plotis. Piridinio žiedo C–H grupių deformacinis svyravimas plokštumoje $\beta(\text{CH})$ (ν_{9a}), yra ties 1219 cm^{-1} . Dėl MHP adsorbcijos ant Au paviršiaus šios modos dažnis yra sumažėjęs 9 cm^{-1} , o santykinis intensyvumas

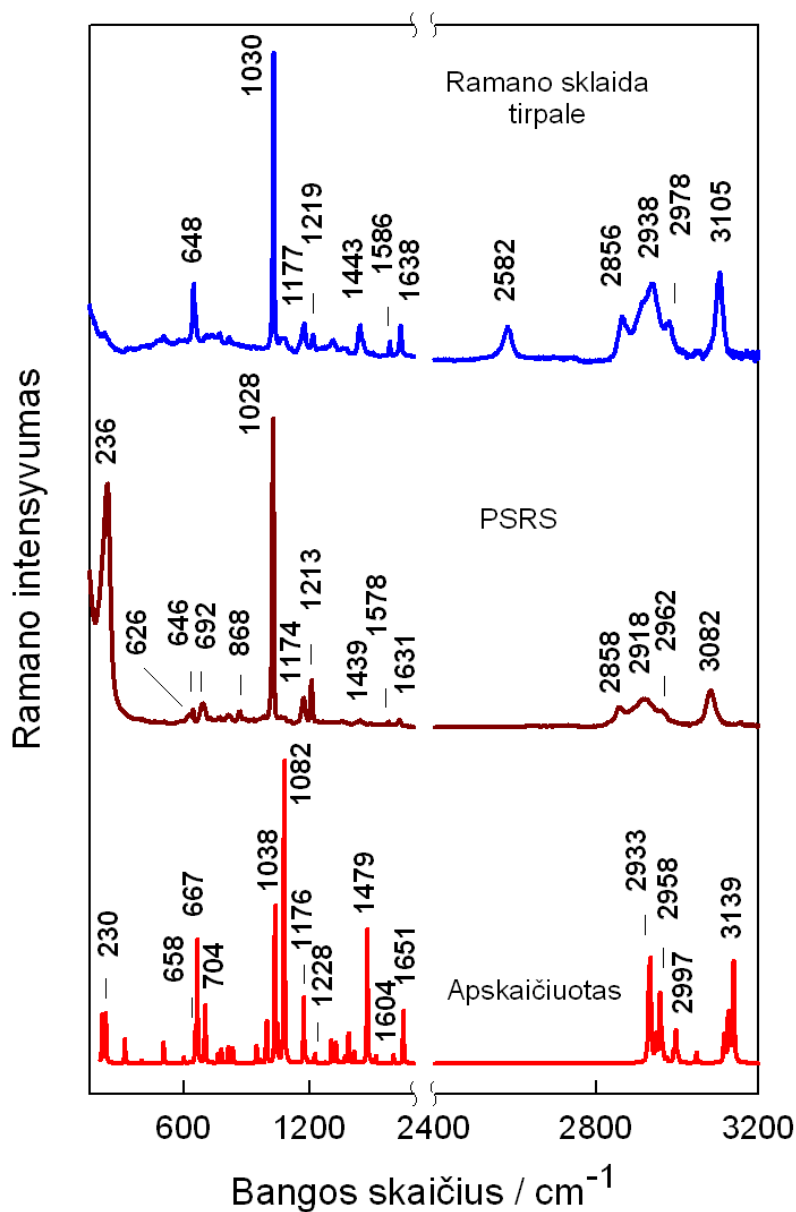
padidėjęs. Moda stebima tirpalo spektre ties 1177 cm^{-1} susideda iš kelių virpesių: $\nu(\text{C7-N1})$ ryšio, kuris jungia piridinio žiedą su angliavandeniline grandine, valentinio virpesio, valentinio žiedo virpesio ir C–H grupių deformacinio svyravimo plokštumoje Paviršiaus spektre šios modos dažnis sumažėja 3 cm^{-1} . Piridinio žiedo deformacinis svyravimas plokštumoje (ν_{6b}) Ramano spektre stebimas ties 648 cm^{-1} , o paviršiaus spektre ties 646 cm^{-1} . Dėl MHP adsorbcijos šios modos padėtis patiria nežymias perturbacijas. Aukšto dažnio aromatinio žiedo valentinis $\nu(=\text{C-H})$ virpesys stebimas ties 3105 cm^{-1} (16 pav.). Skaičiavimai parodė, kad aukšto dažnio srityje yra trys intensyvios $\nu(=\text{C-H})$ virpesinės modos. Pati intensyviausia moda stebima ties 3139 cm^{-1} ir priklauso valentiniam penkių C–H grupių svyravimui, vykstančiam vienoje fazėje žiedo plokštumoje. Dėl MHP adsorbcijos ant Au paviršiaus jos dažnis pasislinka į žemesnių dažnių pusę per 28 cm^{-1} .

Tiek Ramano spektre, tiek ir PSRS spektre stebimos kelios juostos, susijusios su MHP angliavandeniline grandine ($-(\text{CH}_2)_6-$). Pačios intensyviausios juostos yra aukšto dažnio srityje ($2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) ir yra susijusios su metileno C–H grupių valentiniais virpesiais (16 pav., 1 lentelė). Šių juostų padėčių ir intensyvumų analizę apsunkina Fermi rezonanso reiškinys, susijęs su metileno grupių valentiniais ir deformaciniais virpesiais [54]. Juostų ties 2857 ir 2915 cm^{-1} paviršiaus spektre buvimas yra bifunkcinių alkantiolių ant aukso paviršiaus adsorbcijos žymuo [56, 92]. Tačiau 2915 cm^{-1} juostos priskyrimas nėra pakankamai akivaizdus. Tirpalo Ramano spektre intensyvus poliarizuotas ($\rho=0,08$) virpesys ties 2938 cm^{-1} yra priskirtinas valentiniam simetriniam metileno grupių virpesiui, esančiam Fermi rezonanse su metileno $\delta(\text{CH}_2)$ modos virštoniu ($\nu_s(\text{CH}_2)_{\text{FR}}$) [54]. Petys ties 2916 cm^{-1} priklauso labiau depoliarizuotai ($\rho=0,17$) modai ir gali būti priskirtas valentiniam asimetriniam metileno grupių svyravimui $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ [54]. Kieto būvio MHP struktūra yra tvarkingesnė nei tirpale, tai rodo $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ juostos santykinio intensyvumo padidėjimas $\nu_s(\text{CH}_2)_{\text{FR}}$ juostos atžvilgiu

(17 pav.). Dėl MHP paviršiaus ir kietos būsenos spektrų panašumo, juosta stebima paviršiaus spektre ties 2915 cm^{-1} , priskiriama $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ virpesiui. Žinoma, šios juostos formai gali daryti įtaką ir $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)_{\text{FR}}$ moda. Skaičiavimai parodė, kad aukšto dažnio petys stebimas tirpalo Ramano spektre ties 2978 cm^{-1} , o paviršiaus spektre ties 2959 cm^{-1} , atitinka valentinę simetrinę C–H svyravimą metileno grupės, esančios šalia piridinio žiedo (1 lentelė). Taigi šios juostos parametru pakitimas dėl junginio adsorbcijos rodo, kad molekulinė aplinka (vandens struktūra, sąveika su anijonais) ties piridinio žiedu žymiai pakinta. Tirpalo spektre žirkliniai metileno grupių virpesiai stebimi ties 1443 cm^{-1} (15 pav.), tuo tarpu dėl adsorbcijos šios modos dažnis 5 cm^{-1} pažemėja, o santykinis intensyvumas sumažėja.



17 pav. MHP chlorido kieto būvio (a) ir tirpalo (b) Ramano spektrų palyginimas $600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ (A) ir $2200\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ (B) srityse. Lazerinės spinduliuotės bangos ilgis 785 nm .



18 pav. MHP vandeninio tirpalo (0,5 M) Ramano sklaidos, ant Ag elektrodo paviršiaus adsorbuoto junginio PSRS ir apskaičiuoto $\text{Ag}_3\text{-MHP}$ komplekso spektrų palyginimas. $\text{Ag}_3\text{-MHP}$ komplekso spektro skaičiavimai atlikti DFT metodu B3LYP/6-311++G(2d, p) lygyje. Eksperimentiškai išmatuoti spektrai buvo sunormuoti pagal piridinio žiedo ν_{12} modos ties 1030 cm^{-1} intensyvumą. Iš MHP tirpalo spektro buvo atimtas vandens spektras. PSRS spektras matuotas 0,01 M NaF tirpale. Lazerinės spinduliuotės bangos ilgis 785 nm.

2 lentelė. MHP junginio tirpale (0,5 M) Ramano spektro, adsorbuoto ant Ag elektrodo PSRS spektro ir apskaičiuoto Ag₃-MHP komplekso virpesinių juostų dažniai ir priskyrimas.

Smalių padėtys(cm ⁻¹)			Priskyrimas ^a
Ramano	PSRS	Apskaičiuotas ^b	
3105 s	3082 s	3139	$\nu(=C-H)$ žiedo fazėje [$\nu_2(A_1)$] ^c
2978 m	2962 m	2997	$\nu_s(C_7H_2)$ grandinės
2938 s	2918 s	n.a.	$\nu_s(CH_2)_{FR}$ grandinės
2856 m	2858 m	2933	$\nu_s(CH_2)$ grandinės
2582 m	n.d.	n.a.	$\nu(S-H)$
1638 m	1631 w	1651	$\nu(C_2=C_3) + \nu(C_6=C_5)$ žiedo [$\nu_{8a}(A_1)$]
1586 w	1578 w	1604	$\nu_{as}(C_3C_4C_5) + \nu_{as}(C_2N_1C_6)$ žiedo [$\nu_{8b}(B_2)$]
1443 m	1440 m	1479	$\delta(CH_2)$ žirklinis, grandinės
1219 w	1213 s	1228	$\beta(CH)$ žiedo [$\nu_{9a}(A_1)$]
1177 m	1174 m	1176	$\nu(C_7-N_1) + \beta(CH)$ žiedo [15(B ₂)]
1030 vs	1028 vs	1038	$\nu_s(CCN)$ trigonalinis žiedo kvėpavimo [$\nu_{12}(A_1)$]
772 w	773 w	782	$\gamma(CH)$ žiedo [$\nu_{10b}(B_1)$]
732 w	692 m	704	$\nu(C-S)_T$
656 sh	626 m	n.a.	$\nu(C-S)_G$
648 m	646 m	658	$\delta(CCN)$ fazėje, žiedo [$\nu_{6b}(B_2)$]
n.a.	236 vs	230	$\nu(Ag-S)$

^aPriskiriant virpesius buvo naudojami kitų autorių darbai [54–56, 110–114] ir mūsų atlikti skaičiavimai; ^bskaičiuota naudojant B3LYP/6-31++g(d,p) metodą C, H, N ir S atomams ir LANL2DZ/ECP metodą Ag atomams, kai angliavandenilinė grandinė yra *trans* konformacijoje; ^cbenzeno žiedo *Wilson* virpesinis skaičius ir virpesio simetrija. Santrumpos: ν – valentinis; ν_s – valentinis simetrinis; ν_{as} – valentinis asimetrinis; δ – deformacinis; β – aromatinio žiedo CH deformacinis virpesys, vykstantis žiedo plokštumoje; γ – aromatinio žiedo CH deformacinis virpesys vykstantis statmenai žiedo plokštumai; s – stiprus; vs – labai stiprus; m – vidutinis; w – silpnas; sh – petys; n.d. – nenustatyta; n.a. – netaikoma; G – *goš*; T – *trans*; FR – Fermi rezonansas.

Kaip ir adsorbcijos ant Au elektrodo atveju, ant Ag adsorbuoto MHP paviršiaus spektre dominuoja trigonalinis žiedo kvėpavimo virpesys (ν_{12}) ties 1028 cm⁻¹. Svarbu tai, kad dėl junginio adsorbcijos ant Ag elektrodo paviršiaus, stebimas aiškus kelių piridinio žiedo virpesinių modų poslinkis į žemesnių dažnių pusę. Pirmiausiai tai susiję su aukšto dažnio juosta $\nu(=C-H)$ ties 3082 cm⁻¹ (18

pav.). Taip pat į žemesnių dažnių pusę slenkasi gerai žinomos ν_{8a} , ν_{8b} , ν_{9a} , ir ν_{15} modos, kurios PSRS spektre stebimos atitinkamai ties 1631, 1578, 1213 ir 1174 cm^{-1} . Juostų poslinkiai į žemesnių dažnių pusę gali būti susiję ir su šalia piridinio žiedo esančių vandens molekulių struktūros pokyčiais ir su sustiprėjusia sąveika tarp greta esančių adsorbuotų MHP molekulių. PSRS spektro juostų dažniai ties 1028 (ν_{12}) ir 646 cm^{-1} (ν_{6b}) yra artimi tirpalo spektrui. Reikia pabrėžti, kad skaičiuotame spektre pati intensyviausia juosta yra ties 1082 cm^{-1} ir priklauso angliavandenilinės grandinės, esančios pilnai *trans* konformacijoje, C–C valentiniam virpesiui, tačiau PSRS spektre ši juosta yra neintensyvi.

Lyginant MHP junginio PSRS ir Ramano spektrus pastebėta, kad junginio adsorbicija ant metalo elektrodo paviršiaus sukelia šiuos pokyčius PSRS spektre: 1) piridinio žiedo modų dažnių sumažėjimą; 2) juostų paplatėjimą; 3) angliavandenilinės grandinės modų santykinį intensyvumą sumažėjimą lyginant su piridinio žiedo virpesiais; 4) naujos žemo dažnio juostos (Au–S) ties 260 cm^{-1} atsiradimą.

4. 2. 2. MHP sąveikos su Au ir Ag elektrodais palyginimas

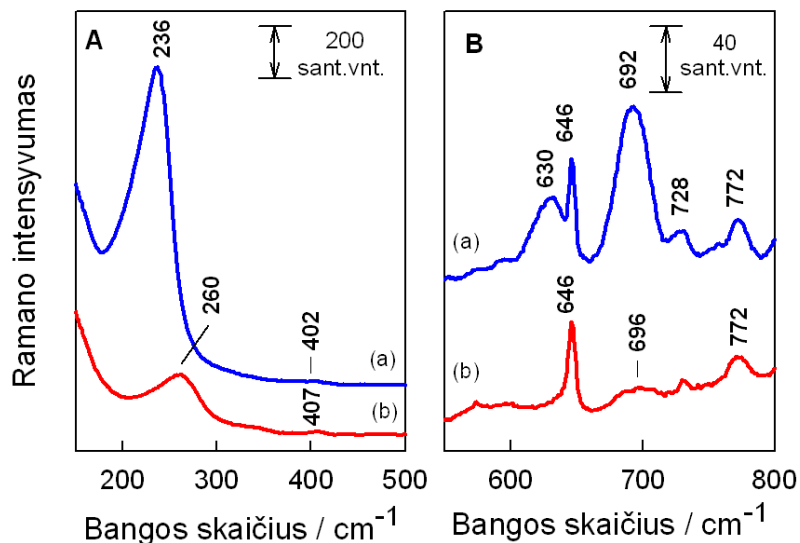
Su tiolio grupe susiję virpesiai suteikia informaciją apie MHP ir paviršiaus sąveiką. Spektriniai tyrimai rodo, kad tirpalo Ramano spektre stebėta valentinio S–H virpesio moda ties 2582 cm^{-1} , adsorbuoto junginio spektre išnyksta. Tai rodo, kad MHP sąveikauja su metalo paviršiumi per S atomą, nutrūkstant S–H ryšiui (16, 18 pav.). Analizuojant metalo prigimties įtaką juostų parametrams, PSRS spektruose galima atpažinti virpesius susijusius su sieros atomu. Žemo dažnio sritys susijusios su valentiniais metalas–siera ir C–S virpesiais suteikia tiesioginius MHP chemosorbicijos ant metalo paviršiaus įrodymus. Tiriant tiolio grupės sąveiką su metalo paviršiumi, buvo lyginami MHP adsorbuoto ant Au ir Ag elektrodų PSRS spektrai žemo dažnio srityse (19 pav.). Metalas–siera, C–S ryšių tvirtumas, taip pat kaip ir C–S jungties ilgis priklauso nuo metalo prigimties

[54]. Juostos ties 236 ir 260 cm^{-1} yra priskiriamos Ag–S ir atitinkamai Au–S virpesinėms modoms. Tokia Au–S moda halogenintų aromatinių tiolių atveju buvo stebėta 250–300 cm^{-1} spektro srityje [57], 1,3–propanditiolio atveju ties 260 cm^{-1} [58], o bifunkcinių tiolių su naftochinono galine grupe atveju ties 281–291 cm^{-1} [115]. Neseniai buvo nustatyta lipinės rūgšties histamido SM sąveikos su Ag elektrodu $\nu(\text{Ag–S})$ virpesinė moda ties 235 cm^{-1} [50]. Kvantų chemijos skaičiavimai atlikti modeliuojant Au ir Ag paviršius iš trijų metalo atomų, parodė, kad metalas–siera virpesinės modos yra ties 255 cm^{-1} aukso atveju ir 230 cm^{-1} sidabro atveju (3 lentelė). Reikia pažymėti, kad eksperimentiškai nustatyti ir apskaičiuotieji metalas–siera virpesių dažniai labai gerai atitinka (3 lentelė). Kvantų chemijos skaičiavimai leidžia ne tik numatyti virpesių dažnius, bet ir įvertinti ryšių stiprį. Kaip matosi iš duomenų pateiktų 3 lentelėje, didesnio dažnio $\nu(\text{Au–S})$ moda, lyginant su $\nu(\text{Ag–S})$, atitinka trumpesnę (stipresnę) Au–S ryšį. Taigi, pateikti rezultatai rodo, kad lyginant metalas–siera virpesių dažnius galima įvertinti ryšio stiprį. Tai vienas svarbių MHP sąveikos su metalu Ramano sklaidos žymenų.

3 lentelė. Adsorbuoto MHP ant Au ir Ag elektrodų išmatuoti ir apskaičiuoti metalas–S ir C–S juostų dažniai ir apskaičiuoti jungčių ilgiai.

Jungtis	Sistema	Virpesinė moda	Išmatuotas Bangos skaičius (cm^{-1})	Skaičiuotas Bangos skaičius (cm^{-1})	Apskaičiuotas jungties ilgis (pm)
C–S	MHP ^a	$\nu(\text{C–S})_G$	655	n.a.	n.a.
	MHP ^b	$\nu(\text{C–S})_T$	732	736	184,37
	Au/MHP	$\nu(\text{C–S})_T$	703	695	183,64
	Ag/MHP	$\nu(\text{C–S})_T$	692	704	182,81
	Ag/MHP	$\nu(\text{C–S})_G$	630	n.a.	n.a.
Au–S	Au/MHP	$\nu(\text{Au–S})$	260	255	235,45
Ag–S	Ag/MHP	$\nu(\text{Ag–S})$	236	230	257,73

^a Matuota 0,5 M MHP vandeniniame tirpale; ^b matuota kietame būvyje; Sutrumpinimai: G – goš; T – *trans*; n.a. – nepritaikyta.

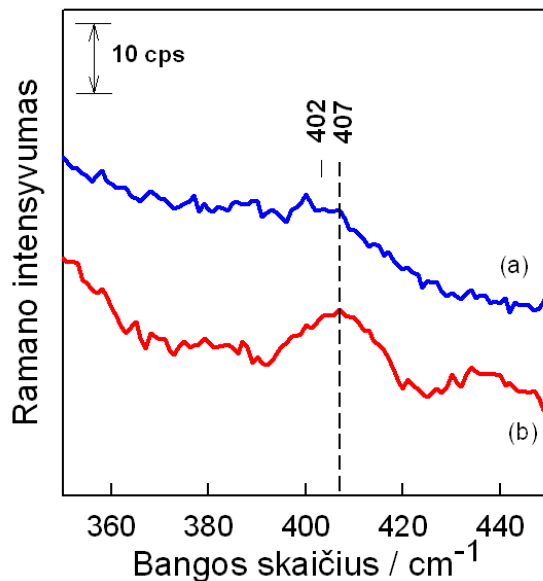


19 pav. Ag/MHP (a) ir Au/MHP (b) monosluoksnių PSRS spektrai metalas–siera (A) ir C–S (B) virpesinių dažnių srityse. Spektrų intensyvumai sunormuoti pagal, piridinio žiedo ν_{6b} modos ties 646 cm^{-1} intensyvumą.

Kitas tiolio grupei būdingas virpesys – C–S valentinis virpesys, kuris yra jautrus $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$ fragmento *gaš/trans* konformacijai [54, 55]. MHP tirpalo spektre $\nu(\text{C-S})_G$ juosta stebima ties 655 cm^{-1} , kaip piridinio žiedo deformacinės ν_{8b} modos ties 648 cm^{-1} petys. MHP tirpalo spektre ši juosta nėra intensyvi, tačiau pakeitus piridinio žiedą deuteruotu (MHP- D_5), ji išryškėja, nes ν_{8b} modos dažnis pasislenka iki 621 cm^{-1} . Neintensyvi juosta ties 732 cm^{-1} priskiriama $\nu(\text{C-S})_T$ *trans* konformerui. Remiantis santykiniais C–S modų intensyvumais teigiame, kad tirpale vyrauja *gaš* konformerai. PSRS spektrai puikiai parodo kokia yra junginio konformacija ant paviršiaus: Au/MHP paviršiaus spektre $\nu(\text{C-S})_T$ virpesio moda stebima ties 696 cm^{-1} , ji silpna ir išplitusi, tuo tarpu Ag/MHP atveju šis virpesys aiškiai stebimas ties 692 cm^{-1} (19 pav.). Reikia pažymėti, kad Ag elektrodo spektre taip pat matosi ir *gaš* konformerų – $\nu(\text{C-S})_G$ juosta ties 630 cm^{-1} . Santykinių intensyvumų ($I_{\nu(\text{C-S})_T}/I_{\nu(\text{C-S})_G} = 2,3$) analizė rodo, kad ant sidabro paviršiaus dominuoja *trans* konformerai. Dėl sąveikos su paviršiumi virpesinių modų $\nu(\text{C-S})_G$ ir $\nu(\text{C-S})_T$ dažniai sumažėja. Dažnio poslinkio priežastys yra dvi: adsorbcijos sukeltas C–S ryšio elektronų tankio sumažėjimas ir metalo masės

efektas [54, 55]. Eksperimentiniai duomenys gerai atitinka kvantų chemijos skaičiavimus, kurie numatė $\nu(\text{C-S})_{\text{T}}$ modos poslinkius į žemesnių dažnių pusę per 41 (Ag) ir 32 cm^{-1} (Au) tirpalo spektro atžvilgiu (3 lentelė). Šiek tiek mažesnis $\nu(\text{C-S})_{\text{G}}$ dažnio poslinkis (25 cm^{-1}) stebėtas *goš* konformero atveju Ag/MHP sistemoje. Lyginant Au ir Ag elektrodus, matosi, kad $\nu(\text{C-S})_{\text{T}}$ juostos intensyvumai žymiai skiriasi (19 pav. B). Tai susiję su C–S ryšio orientacija elektrodo paviršiaus atžvilgiu. Pagal paviršiaus atrankos taisykles, valentinių virpesių, vykstančių statmenai metalo paviršiui intensyvumas žymiai didesnis, lyginant su virpesiais vykstančiais lygiagrečiai metalo paviršiui [116]. Taigi, eksperimentiškai stebimas C–S virpesių intensyvumo sustiprėjimas PSRS spektruose Ag/MHP sistemoje, lyginant su Au/MHP, rodo, kad C–S ryšio kampas su paviršiumi yra didesnis Ag elektrodo atveju. Pateikta duomenų analizė rodo, kad $\nu(\text{C-S})$ juostos intensyvumas gali būti naudojamas kaip C–S ryšio orientacijos metalo paviršiaus atžvilgiu spektrinis žymuo.

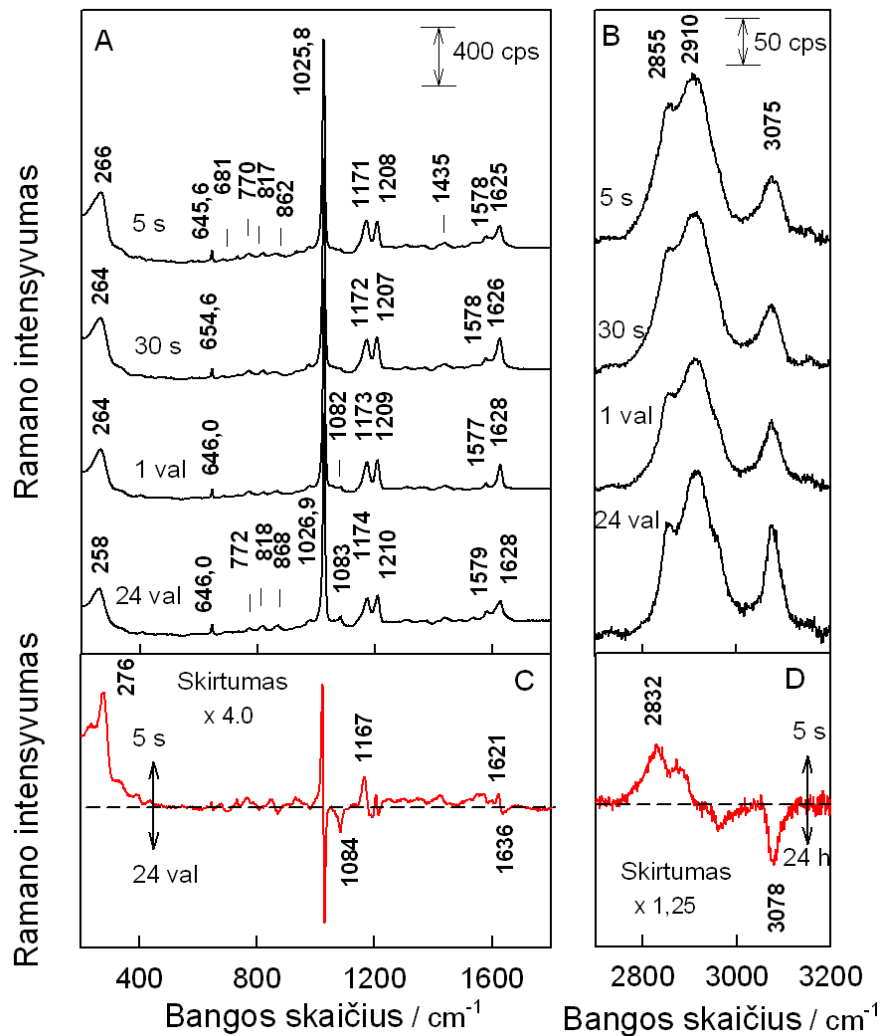
Trečia virpesinė moda, kuri yra jautri sąveikai su metalu, stebima ties 402 cm^{-1} Ag elektrodo atveju ir ties 407 cm^{-1} Au/MHP sistemoje (20 pav.). Pagal skaičiavimus ši juosta atitinka Me–S–C deformacinį virpesį (1 lentelė). Juostos parametrų jautris metalo prigimčiai patvirtina skaičiavimų rezultatus (20 pav.). Priešingai negu $\nu(\text{C-S})$ juostos atveju, $\delta(\text{Me-S-C})$ juostos intensyvumas sustiprėja, kai MHP adsorbuojasi ant Au elektrodo.



20 pav. Ag/MHP (a) ir Au/MHP (b) monosluoksnių PSRS spektrai, –S–C valentinių virpesių spektro ruože.

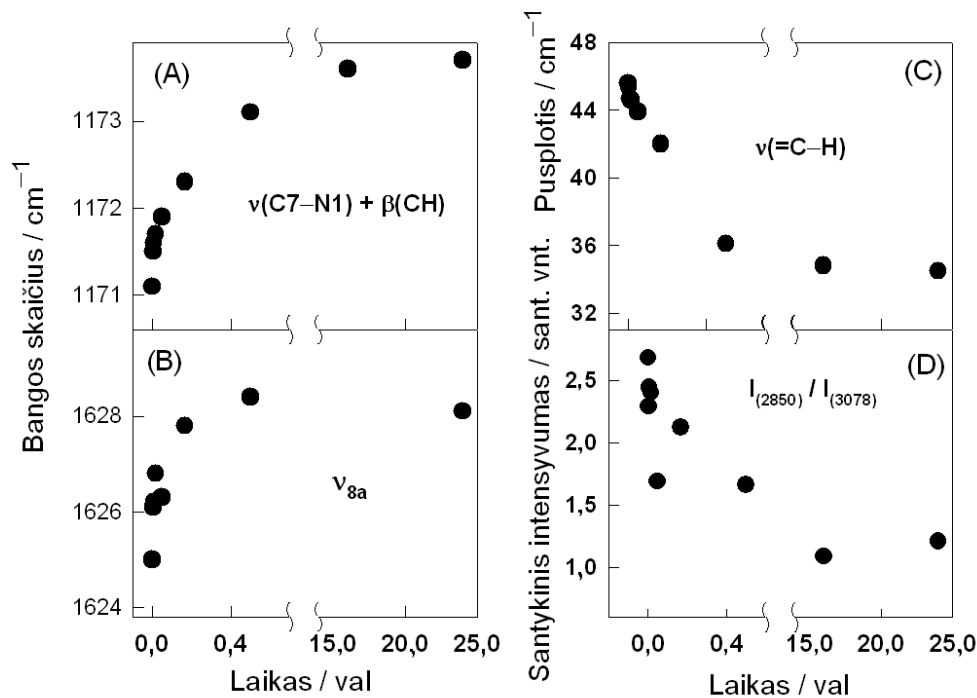
4. 2. 3. MHP adsorbuoto ant Au elektrodo struktūros priklausomybė nuo išlaikymo laiko adsorbcijos tirpale

Savitvarkio monosluoksniu formavimosi metu didėja molekulinė tvarka, orientacija ir sąveikos tarp gretimų molekulių stiprumas. Tam, kad būtų galima išsiaiškinti jautrias MHP struktūrai modas, buvo atlikti PSRS matavimai, esant skirtingiems adsorbcijos laikams (21 pav.). PSRS spektruose stebimi nežymūs pokyčiai, tačiau skirtuminiame spektre išryškėja monosluoksniu struktūros pokyčiams jautriausios juostos, formavimosi metu: 1) $\nu(\text{C-N}) + \beta(\text{CH})$ moda ties $1171\text{--}1174\text{ cm}^{-1}$ (smailės intensyvumas išaugo), 2) ν_{8a} ties $1625\text{--}1628\text{ cm}^{-1}$ (smailės intensyvumas išaugo), 3) 1084 cm^{-1} juosta (intensyvumas išauga), 4) $\nu(\text{Au-S})$ moda ties $266\text{--}258\text{ cm}^{-1}$ (smailės dažnis pažemėja, ties 276 cm^{-1} atsiradusi smailė, parodo, kad ilgėjant adsorbcijos laikui aukštesnio dažnio komponentė sumažėja), 5) juosta ties 2832 cm^{-1} (intensyvumas sumažėja), 6) žiedo $\nu(=\text{C-H})$ moda (intensyvumas sumažėja).



21 pav. MHP adsorbuoto ant Au elektrodo paviršiaus PSRS spektrų priklausomybė nuo elektrodo išlaikymo laiko adsorbcijos tirpale: 100–1700 cm^{-1} (A) ir 2750–3200 cm^{-1} (B) spektro srityse ir skirtuminiai spektrai (C, D). Adsorbuota iš acetonitrilo tirpalo, turinčio 10^{-3} M MHP chlorido, spektrai registruoti nuo Au/MHP/oras paviršiaus, lazerinės spinduliuotės bangos ilgis buvo 785 nm.

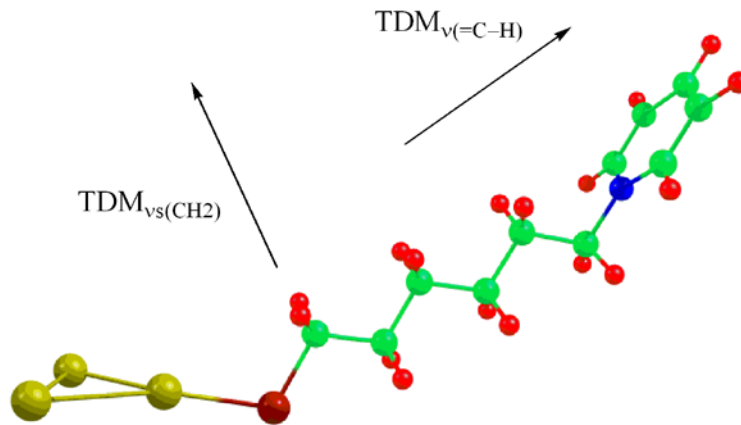
Kiekybinė analizė, kaip priklauso tam tikrų juostų parametrai nuo išlaikymo laiko adsorbcijos tirpale, yra pateikta 22 paveiksle. Daugeliu atvejų didžiausi PSRS juostų parametru pokyčiai stebimi išlaikius elektrodą 0,5 h adsorbcijos tirpale.



22 pav. PSRS spektro juostų parametų priklausomybės nuo MHP adsorbcijos laiko ant Au elektrodo. Juostų parametrai: (A) $\nu(\text{C7-N1}) + \beta(\text{CH})$ modos bangos skaičius, (B) ν_{8a} modos bangos skaičius, (C) žiedo (=C-H) valentinio virpesio modos pusplotis (FWHM) ir (D) metileno grupių valentinio simetrinio virpesio ties 2850 cm^{-1} ir žiedo valentinio virpesio ties 3078 cm^{-1} santykinis intensyvumas.

Santykinio intensyvumo $I_{(2850)}/I_{(3078)}$ sumažėjimas gali būti susijęs su piridinio žiedo orientacijos paviršiaus atžvilgiu kitimu: ilgėjant adsorbcijos laikams piridinio žiedų plokštumos įgauna labiau statmeną padėtį paviršiaus atžvilgiu. Pagal PSRS atrankos taisykles [116], intensyviausios juostos yra tų modų, kurių virpesinio perėjimo dipolio momentas (angl. *transition dipole moment*, TDM) yra statmenas paviršiui. Kvantų chemijos skaičiavimai leidžia nustatyti TDM kryptį. Kaip matosi iš 23 pav., piridinio žiedo valentinio $\nu(\text{=C-H})$ virpesio ir angliavandenilinės grandinės metileno grupių $\nu_s(\text{CH}_2)$ virpesio TDM-ai yra nukreipti statmenai vienas kitam. Tai reiškia, kad kintant MHP molekulės orientacijai, taip, kad piridinio žiedo plokštuma tampa labiau statmena elektrodo paviršiui, $\nu(\text{=C-H})$ juostos ties 3078 cm^{-1} intensyvumas turėtų augti, o angliavandenilinės grandinės $\nu_s(\text{CH}_2)$ juostos ties 2850 cm^{-1} intensyvumas turėtų

mažėti. Taigi, santykinis intensyvumas $I_{(2850)}/I_{(3078)}$ turėtų mažėti. Kaip tik toks dėsningumas stebimas eksperimentiškai didėjant MHP junginio adsorbcijos laikui ant Au elektrodo (21 pav. D).



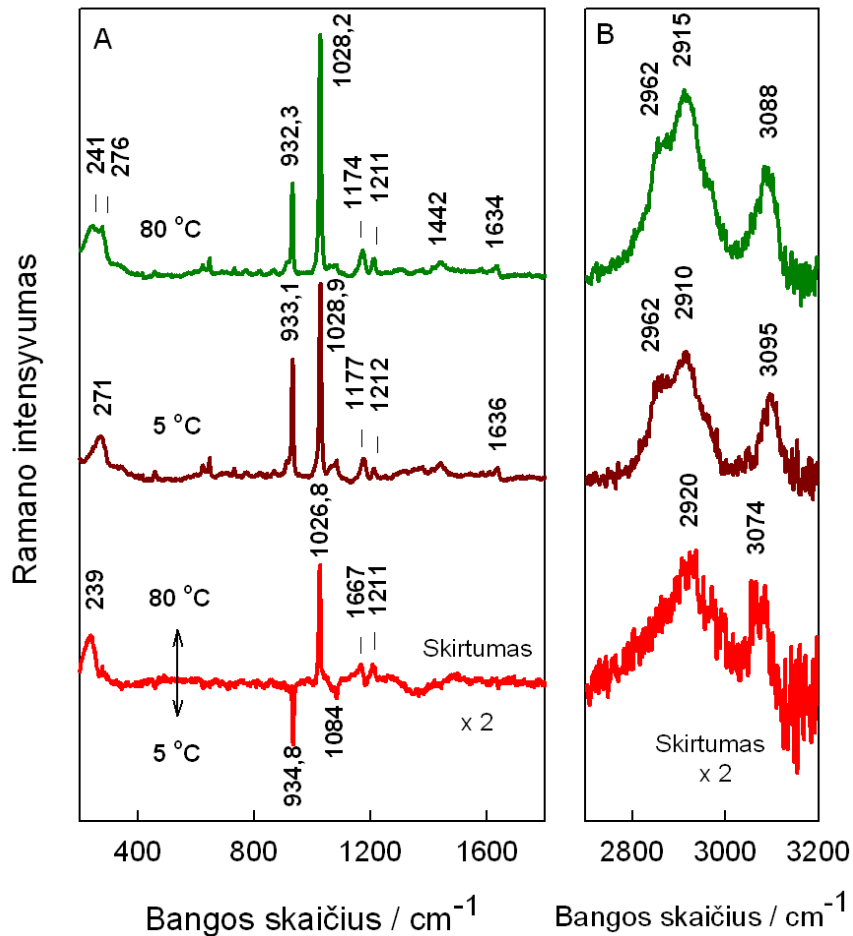
23 pav. Žiedo $\nu(=C-H)$ ir angliavandenilinės grandinės metileno grupių valentinio simetrinio $\nu_s(CH_2)$ virpesių perėjimo dipolio momentų (TDM) kryptys.

Didesnį $\nu_s(CH_2)$ juostos intensyvumą formavimosi pradžioje, galima aiškinti tuo, kad angliavandenilinė grandinė yra išsidėsčiusi išilgai paviršiaus. Tokią prielaidą patvirtina skirtuminiame spektre (21 pav. D) išryškėjusi (teigiama smailė) juosta ties 2832 cm^{-1} . Lyginant su $\nu_s(CH_2)$ moda ties 2855 cm^{-1} , šios juostos dažnis yra ženkliai žemesnis. Anksčiau, mūsų grupė parodė, kad tokia žemesnio dažnio, lyginant su $\nu_s(CH_2)$ virpesiu, moda („minkšta“ moda) yra susijusi su tiesiogine metileno grupių sąveika su metalo paviršiumi [92]. Matuojant ant skirtingų metalo paviršių adsorbuotus junginius, savo sudėtyje turinčius angliavandenilinę grandinę, FTIR metodu taip pat buvo stebimos panašios juostos [117, 118]. Metileno grupių simetrinio valentinio virpesio dažnio sumažėjimas yra aiškinamas elektronine CH_2 grupių sąveika su metalu [118]. MHP atveju skirtuminiame spektre stebima „minkšta“ moda parodo, kad esant trumpiems adsorbcijos laikams kai kurios metileno grupės tiesiogiai sąveikauja su Au paviršiumi. „Minkštos“ modos atsiradimas derinasi su išaugusiu $\nu_s(CH_2)$

juostos santykiniu intensyvumu, lyginant su piridinio žiedo $\nu_s(=C-H)$ virpesiu, esant trumpiems adsorbcijos laikams (21 pav. D). Pradinėje adsorbcijos stadijoje juostos $\nu_s(CH_2)$ santykinis intensyvumas išauga todėl, kad $TDM_{\nu_s(CH_2)}$ kryptis yra statmena paviršiui. Ilgėjant adsorbcijos laikui angliavandenilinės grandinės persiorientuoja į labiau statmeną žiedo plokštumai padėtį, dėl ko sumažėja santykinis intensyvumas $I_{(2850)}/I_{(3078)}$ (23 pav. D). Aukšto dažnio modos $\nu(=C-H)$ santykinio intensyvumo išaugimas buvo stebimas ir anksčiau monopakeistiems benzenams adsorbuotiems ant Au elektrodo, kai žiedo orientacijos geometrija yra vertikali Au paviršiui [119]. Ilgėjant adsorbcijos laikui piridinio žiedas tolsta nuo elektrodo paviršiaus, o galinių grupių aplinka tampa labiau homogeniška, tai parodo $\nu(=C-H)$ modos puspločio mažėjimas (23 pav. C). Pateikta analizė rodo, kad PSRS spektrų priklausomybės tyrimas nuo adsorbcijos laiko, leido nustatyti MHP sąveikos su metalu ir orientacijos elektrodo paviršiaus atžvilgiu spektrinius žymenis.

4. 2. 4. MHP adsorbuoto ant Au elektrodo priklausomybė nuo temperatūros

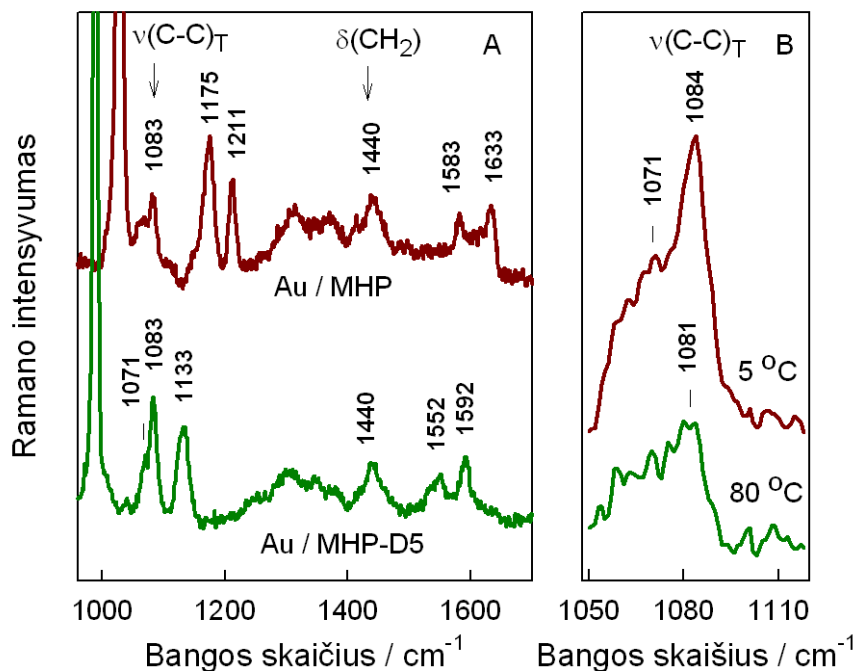
Siekdami geriau suprasti kaip kinta MHP virpesinių juostų parametrai, kintant angliavandenilinės grandinės konformacijai ir sąveikai tarp šalia esančių grandinių, atlikome temperatūrinius tyrimus (24 pav.). Eksperimentai buvo atliekami keliant temperatūrą sistemoje nuo 5 iki 80 °C. Kylant temperatūrai buvo pastebėti tokie pokyčiai PSRS spektruose: 1) ženkliai pažemėja $\nu(=C-H)$ modos dažnis (per 7 cm^{-1}), 2) metileno grupių $\nu_{as}(CH_2)$ dažnis išauga ($\sim 5 cm^{-1}$), 3) nežymiai sumažėja pačios intensyviausios ν_{12} modos dažnis (per 0,7 cm^{-1}), 4) sumažėja 1084 cm^{-1} juostos intensyvumas, 5) sumažėja $\nu(C7-N1) + \beta(CH)$ modos ties 1177 cm^{-1} dažnis (3 cm^{-1}), 6) $\nu(Au-S)$ modos dažnis pažemėja.



24 pav. MHP monosluoknio, adsorbuoto ant Au elektrodo, PSRS spektrai, esant 80 ir 5 °C temperatūroms, pirštų atspaudų (200–1700 cm^{-1}) ir aukšto dažnio (2700–3200 cm^{-1}) srityse. Kartu pateiktas ir skirtuminis spektras. Spektrai registruoti 0.1 M NaClO_4 tirpale, palaikant elektrodo potencialą ties 0,20 V.

Kylant temperatūrai agliavandenilinėje grandinėje atsiranda *goš* defektų, dėl to $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ juostos intensyvumas padidėja. Matavimų, susijusių su temperatūra, skirtuminiame spektre ties 2920 cm^{-1} išryškėja juosta, susijusi su $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)_{\text{FR}}$ moda (panašus rezultatas stebimas ir MHP spektruose, lyginant kietos medžiagos ir tirpalo spektrus (17 pav.)). Stebimas $\nu(\text{Au-S})$ juostos dažnio poslinkis į žemesnių dažnių pusę, keliant temperatūrą, rodo sąveikos tarp sieros atomo ir aukso paviršiaus silpnėjimą. Detalesnė 1050 – 1100 cm^{-1} srities analizė

parodė, kad keliant temperatūrą sumažėja 1084 cm^{-1} juostos intensyvumas, t.y. skirtuminiame spektre stebima neigiama smailė (24 pav.).



25 pav. Adsorbuotų ant Au elektrodo paviršiaus MHP ir MHP-D₅ PSRS spektrai 960–1700 cm^{-1} dažnių srityje (A), ir PSRS spektrų priklausomybė nuo temperatūros 1048–1120 cm^{-1} dažnių srityje (B).

Tam, kad būtų išsiaiškinta šios juostos prigimtis, buvo atlikti papildomi matavimai su MHP analogu, savo sudėtyje turinčiu deuteruotą piridinio žiedą – MHP-D₅ – ir nagrinėta dažnio sritis tarp 960 ir 1700 cm^{-1} (25 pav.). Juostos, susijusios su žiedo virpesiais, ties 1633, 1583, 1211, 1175 ir 1028 cm^{-1} pasislenka į žemesnių dažnių pusę ir atitinkamai išsidėsto ties 1592, 1552, 1133, ir 989 cm^{-1} . Tačiau juostos ties 1440 ir 1083 cm^{-1} išlieka nepasislinkusios, iš to galima teigti, kad jos priklauso angliavandenilinės grandinės virpesiams. Juosta ties 1440 cm^{-1} yra metileno grupių $\delta(\text{CH}_2)$ deformacinis žirklinis virpesys, o juosta ties 1083 cm^{-1} patenka į dažnių ruožą, būdingą angliavandenilinės grandinės C–C valentiniams virpesiams. Ši juosta (1084 cm^{-1}) esant žemai temperatūrai (5 °C) yra ženkliai intensyvesnė lyginant su aukštesne temperatūra (80 °C) (25 pav. B), taip pat MHP kietos būsenos Ramano spektre ši juosta aiškiai matoma ties 1088 cm^{-1} ,

o tirpalo spektre yra vos pastebima (17 pav.). Tai galima aiškinti tuo, kad kietoje būsenoje MHP angliavandenilinės grandinės C–C ryšiai yra *trans* konformacijoje, o tirpale atsiranda daug *goš* defektų. Pagal atliktus skaičiavimus, intensyvi juosta, esanti ties 1083 cm^{-1} (1 lentelė, 15 pav.), priskiriama angliavandenilinės grandinės, esančios pilnai *trans* konformacijoje (nėra *goš* defektų), valentiniam C–C virpesiui. Vykstant šiam virpesiui, visi angliavandenilinės grandinės C–C ryšiai pailgėja vienu metu, t.y. molekulė pailgėja ir sutrumpėja. Remdamiesi pateiktais argumentais, 1084 cm^{-1} juostą mes priskyrėme $\nu(\text{C–C})_{\text{T}}$ virpesinei modai.

4. 2. 5. Spektriniai žymenys – apibendrinimas

Atlikus MHP monosluoknio adsorbuoto ant Au ir Ag elektrodų priklausomybės nuo išlaikymo laiko adsorbcijos tirpale ir nuo temperatūros sistemoje eksperimentus, buvo nustatyti junginio struktūros ir orientacijos spektriniai žymenys (4 lentelė). Palyginus su piridinio žiedo virpesiais, angliavandenilinės grandinės virpesių intensyvumai sumažėjo dėl MHP adsorbcijos. Remiantis izotopinio pakeitimo, kvantų chemijos skaičiavimais, adsorbcijos laiko ir temperatūriniais tyrimais, buvo nustatytas visų C–C jungčių, esančių *trans* konformacijoje, spektrinis žymuo ties 1083 cm^{-1} . PSRS metodu, tiriant ilgos angliavandenilinės grandinės monosluoksnius su galine metilo grupe, buvo nustatytos trys juostos ($1065, 1103, 1129\text{ cm}^{-1}$) signalizuojančios, kad angliavandenilinė grandinė yra *trans* konformacijoje [54, 55]. Mūsų nustatyto žymens (1083 cm^{-1}) dažnis skiriasi. Tai gali būti susiję su tuo, kad mūsų tirta junginio angliavandenilinę grandinę sudaro 6 CH_2 grupės, o taip pat piridinio žiedo įtaka virpesiams. Reikia pabrėžti, kad kvantų cheminiai skaičiavimai rodo, kad vykstant šiam virpesiui, visos C–C grupės svyruoja vienoje fazėje. Taigi, virpant adsorbuotai molekulei jos ilgis periodiškai kinta (sutrumpėja – pailgėja). Adsorbuotos molekulės orientaciją elektrodo atžvilgiu galima nusakyti

analizuojant santykinį intensyvumą $I[v_{as}(CH_2)]/I(v_2)$. Metileno grupių tiesioginę sąveiką su metalo paviršiumi galima sekti pagal C–H „minkštą“ modą ties 2830 cm^{-1} . Šios juostos intensyvumo sumažėjimas gali būti naudojamas kaip metileno grupių atitolimo nuo metalo paviršiaus spektrinis žymuo. Didėjant sistemos temperatūrai, stebimas $v_{as}(CH_2)$ juostos ties 2910 cm^{-1} intensyvumo augimas (24 pav.). Ši juosta tinkama sąveikos tarp grandinių ir tvarkos grandinės viduje tyrimams. Temperatūros matavimų skirtuminiame spektre išryškėjusi (teigiama smailė) juosta ties 2920 cm^{-1} aiškiai rodo naujos juostos atsiradimą, kai sistemoje palaikoma aukšta temperatūra.

Žemo dažnio metalas–siera valentinis virpesys suteikia galimybę tiesiogiai vertinti sąveikos stiprumą tarp MHP ir elektrodo. Skaičiavimais buvo patvirtinta (3 lentelė), kad $\nu(Au-S)$ modos aukštesnis dažnis, lyginant su $\nu(Ag-S)$, koreliuoja su ryšio Au–S ilgiu (stiprumu). Kuo aukštesnis dažnis, tuo stipresnis metalas–siera ryšys.

Ilginant adsorbcijos laikus ir keliant temperatūrą modų $\nu(C-N)+\beta(CH)$ ir ν_{8b} poslinkis į aukštesnių dažnių pusę rodo jų jautrumą sąveikai tarp piridinio žiedų. Depoliarizuoto žiedo deformacijos moda ν_{6b} mažiausiai priklauso nuo adsorbcijos laiko ir temperatūros pokyčių, todėl ji gali būti panaudota MHP PSRS spektrų analizėje kaip intensyvumo ir dažnio standartas.

4 lentelė. MHP struktūros spektriniai žymenys.

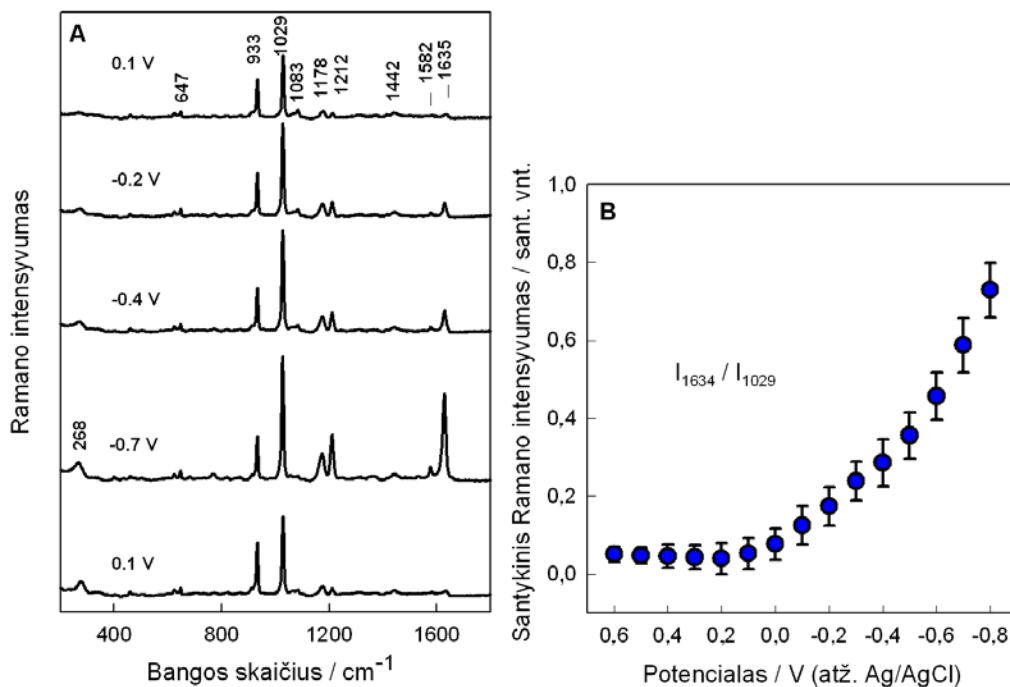
Žymuo	Modos dažnis ir priskyrimas	Molekulinė grupė	Žymens jautris
$I[v_{as}(CH_2)]/I(v_2)$	2910 cm^{-1} , CH_2 asimetrinis valentinis / 3080 cm^{-1} , $\nu(C-H)$ valentinis	Piridinio žiedas/ angliavandenilinė grandinė	Molekulės orientacija paviršiaus atžvilgiu; Intensyvumo santykis didesnis toms molekulėms, kurios labiau statmenos paviršiui.
$\nu_{as}(CH_2)$	2910 cm^{-1} , CH_2 asimetrinis valentinis	Angliavandenilinė grandinė	Tvarka grandinėje, dažnio mažėjimas susijęs su tvarkingesne

			struktūra
I[v(C–H) minkšta]	2830 cm ⁻¹ , C–H valentinis	Angliavandenilinė grandinė	CH ₂ grupių sąveika su paviršiumi; Juostos intensyvumas priklauso nuo sąveikaujančių CH ₂ grupių skaičiaus
v _{8a}	1635 cm ⁻¹ , v(C2=C3)+v(C6=C5)	Piridinio žiedas	Sąveika tarp žiedų, didėjant sąveikai didėja dažnis
v(C7–N1) + β(CH)	1174 cm ⁻¹	Ryšys tarp piridinio žiedo ir agliavandenilinės grandinės	Sąveika tarp žiedų, didėjant sąveikai didėja dažnis
I[v(C–C) _T]	1083 cm ⁻¹ , C–C valentinis virpesys vykstantis fazėje (<i>trans</i>)	Angliavandenilinė grandinė	Tvarka grandinėje, intensyvumas didėja didėjant <i>trans</i> konformerų kiekiui
I _{v(C–S)_T} /I _{v(C–S)_G} ^a	692 cm ⁻¹ /630 cm ⁻¹ , C–S valentinis	–S–C fragmentas	<i>Trans</i> /goš izomerizacija
v(Au–S)/v(Ag–S)	260 cm ⁻¹ /230 cm ⁻¹	Metalas–siera	Sąveikos su metalu tvirtumas

^a Smailės nustatytos tiriant Ag/MHP sistemą.

4. 3. MHP adsorbuoto ant Au spektroelektrocheminiai tyrimai

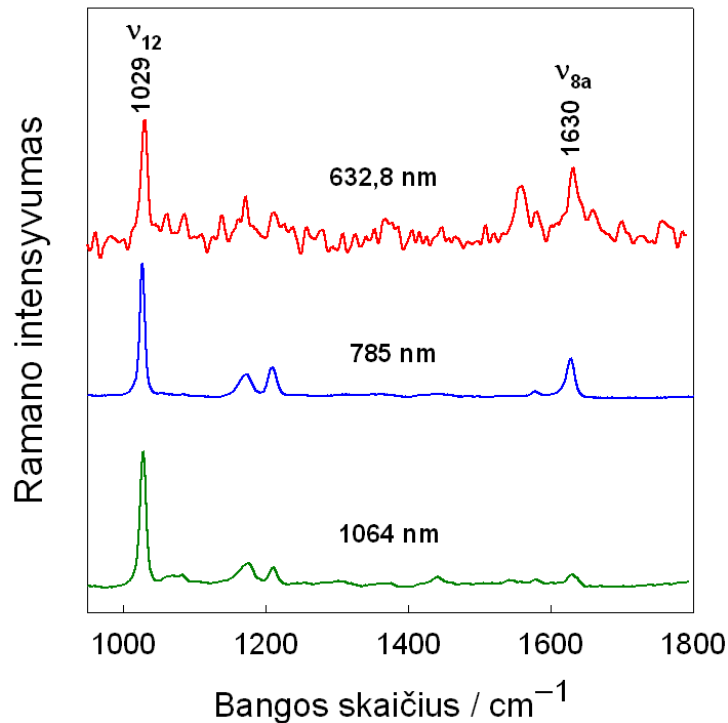
Atlikus Au/MHP potencialo priklausomybės tyrimus pastebėta (26 pav.), kad neigiamėjant elektrodo potencialui savitvarkiamame monosluoksnyje daugėja goš defektų – išnyksta 1083 cm⁻¹ juosta. Panaši situacija buvo stebima ir keliant temperatūrą sistemoje (24 pav.). Taip pat drastiškai padidėjo žiedo v_{8a} modos ties 1634 cm⁻¹ ir v₁₂ virpesio modos ties 1029 cm⁻¹ santykinis intensyvumas I₁₆₃₀/I₁₀₂₉ (26 pav., B). Anksčiau, analizuojant adsorbuoto piridino juostų intensyvumo priklausomybę nuo elektrodo potencialo, buvo padaryta prielaida, kad v_{8a} modos santykinio intensyvumo padidėjimas neigiamėjant potencialui yra susijęs su rezonansiniu krūvio pernešimo mechanizmu [120, 121].



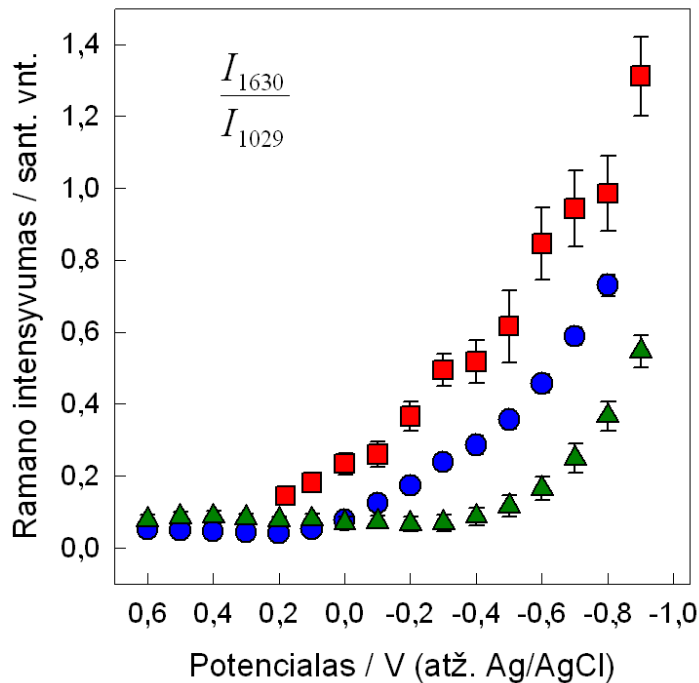
26 pav. Ant Au elektrodo adsorbuoto MHP PSRS spektrų (A) ir santykinio 1634 ir 1029 cm^{-1} juostų intensyvumo I_{1634}/I_{1029} (B) priklausomybė nuo potencialo. Matavimai atliekami 0,1 M NaClO_4 vandeniniame tirpale, potencialas buvo matuojamas Ag/AgCl elektrodo atžvilgiu. Lazerinės spinduliuotės bangos ilgis 785 nm.

Patikimai įrodyti šio mechanizmo veikimą galima atliekant paviršiaus sustiprintos Ramano spektroskopijos tyrimus esant skirtingoms žadinančios spinduliuotės bangos ilgiams [121]. PSRS spektrai nuo MHP monosluoksniu ant Au elektrodo užregistruoti žadinant su 632,8, 785 ir 1064 nm lazerinėmis spinduliuotėmis pateikti 27 pav. Aiškiai matosi, kad santykinis ν_{8a} juostos intensyvumas priklauso nuo žadinančios spinduliuotės bangos ilgio ir didėja eilėje: 1064 nm > 785 nm > 632,8 nm. Elektrodo potencialo įtaka santykiniam intensyvumui $I(\nu_{8a})/I(\nu_{12})$ parodyta 29 pav. Neigiamėjant elektrodo potencialui, santykis $I(\nu_{8a})/I(\nu_{12})$ didesnis kai žadinančios spinduliuotės bangos ilgis trumpesnis. Efektas pasireiškia kai elektrodo potencialas tampa neigiamesnis nei ~ 0,20 V. Pateikti duomenys įrodo, kad mūsų tirtoje sistemoje pasireiškia krūvio pernešimo rezonansinis spektrų stiprinimas. Kintant potencialui, metalo Fermi lygmuo pasislenka taip, kad tam tikram žadinančios spinduliuotės bangos ilgiui

pasiekiamos krūvio pernešimo tarp metalo ir piridinio žiedo rezonanso sąlygos. Esant šioms sąlygoms spektro intensyvumas sustiprėja, ypač išauga juostos ν_{8a} intensyvumas [121]. Toks krūvio pernešimo stiprinimo mechanizmas buvo stebimas kai piridinas arba panašūs junginiai adsorbuojasi tiesiogiai ant metalo paviršiaus [120–122]. Mūsų sistema iš esmės skiriasi, kadangi piridinio žiedas atskirtas nuo paviršiaus angliavandeniline grandine.

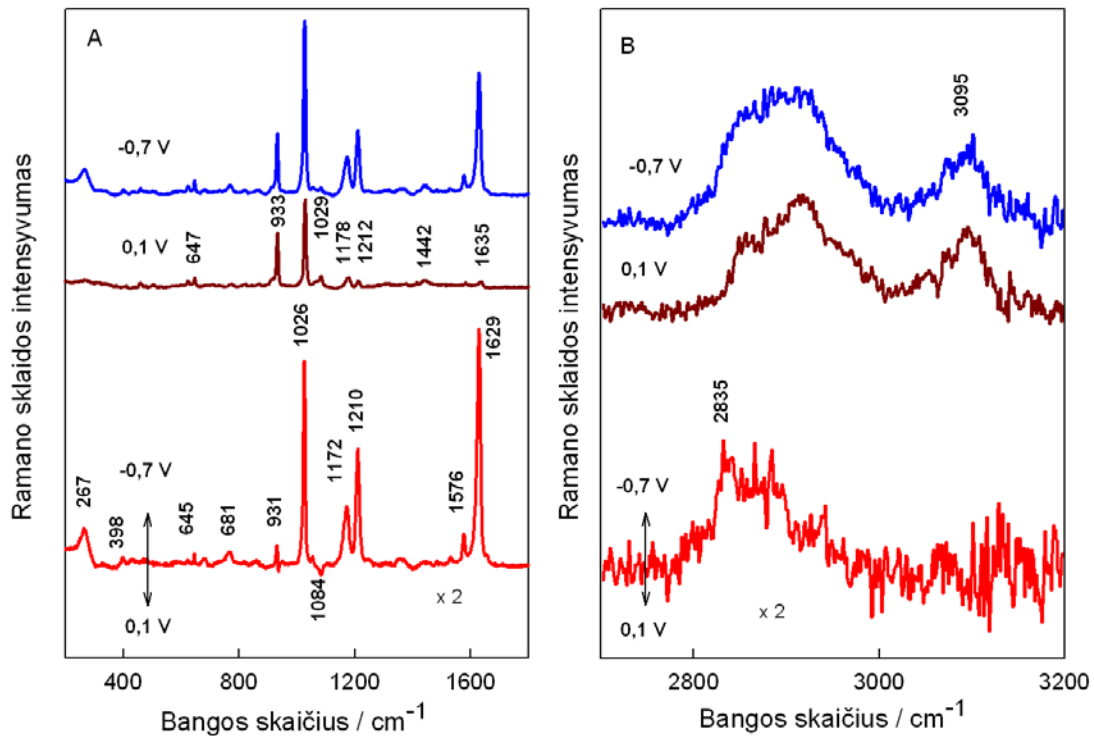


27 pav. PSRS spektrai nuo MHP adsorbuoto ant Au elektrodo gauti žadinant su 632,8, 785 ir 1064 nm žadinančiomis spinduliuotėmis. Spektų intensyvumas sunormuotas pagal ν_{12} juostą. Elektrodo potencialas yra $-0,40$ V.



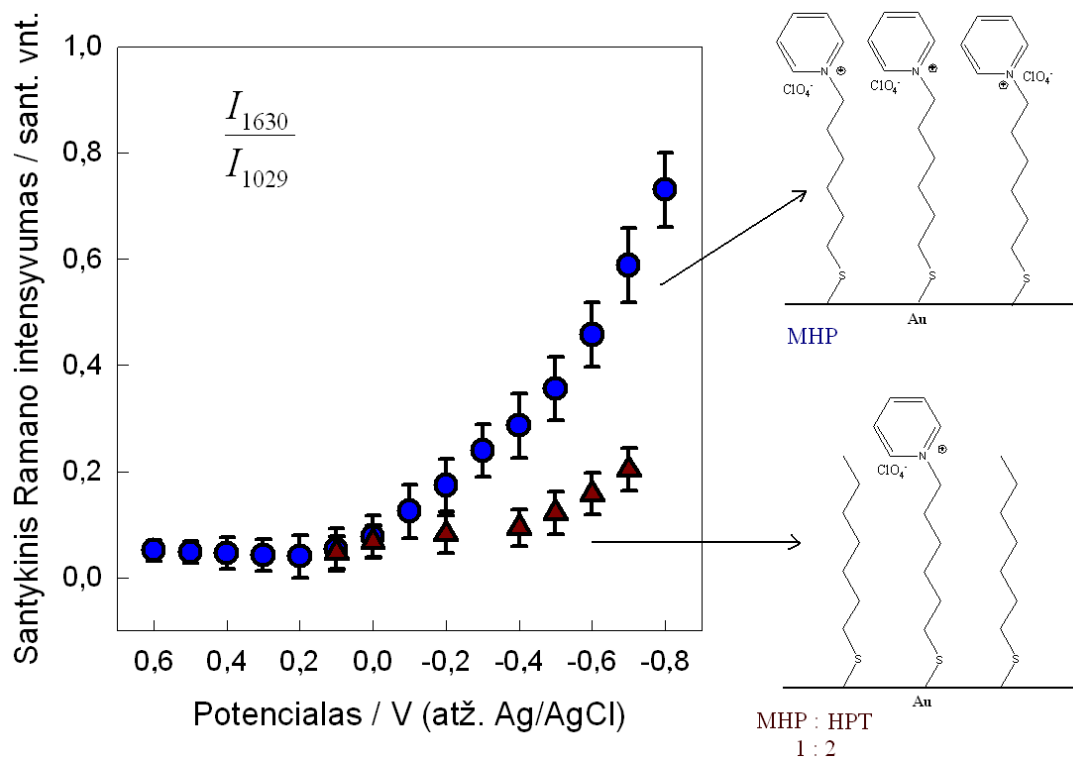
28 pav. Elektrodo potencialo įtaka santykiniam juostų intensyvumui I_{1630}/I_{1029} . Žadinančios spinduliuotės bangos ilgis: (kvadratas) 632,8 nm, (apskritimas) 785 nm ir (trikampis) 1064 nm. PSRS spektrai registruoti nuo MHP monosluoksnio ant Au elektrodo 0,1 M NaClO₄ vandeniniame tirpale.

Skirtuminio spektro analizė parodė, kad neigiamėjant elektrodo potencialui atsiranda žemo dažnio C–H valentinių virpesių „minkšta“ moda ties 2835 cm⁻¹ (29 pav.). Tai rodo, kad neigiamėjant potencialui keičiasi MHP molekulės orientacija elektrodo atžvilgiu taip, kad metileno grupės pradeda kontaktuoti su metalu. Taip atsiranda palankios sąlygos krūvio pernešimo mechanizmo veikimui.



29 pav. Ant Au elektrodo adsorbuoto MHP PSRS esant $-0,7$ V ir $0,1$ V potencialams, žemo ($200\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$) ir aukšto dažnio ($2700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$) srityse. Kartu pateiktas ir skirtuminis spektras. Matavimai atliekami $0,1$ M NaClO_4 vandeniniame tirpale, potencialo reikšmės pateiktos Ag/AgCl elektrodo atžvilgiu. Lazerinės spinduliuotės bangos ilgis 785 nm .

Siekdami įsitikinti ar krūvio pernešimo mechanizmo veikimą palengvina MHP molekulės orientacijos kitimas, atlikome eksperimentus su mišriais monosluoksniais. MHP monosluoksnį formavome kartu su heptantioliu (HPT). Junginių koncentracijų santykis tirpale buvo $1:2$. Juostų 1630 ir 1029 cm^{-1} santykinio intensyvumo I_{1630}/I_{1029} kitimas nuo potencialo pavaizduotas 30 paveiksle. Matyti, kad mišraus monosluoksnio atveju, esant tam pačiam elektrodo potencialui, santykis sumažėja. Tai rodo, kad neigiamėjant elektrodo potencialui MHP molekulės orientacija elektrodo atžvilgiu kinta, jos angliavandenilinė grandinė priartėja prie paviršiaus ir susidaro palankios sąlygos veikti krūvio pernešimo spektrų stiprinimo mechanizmui.



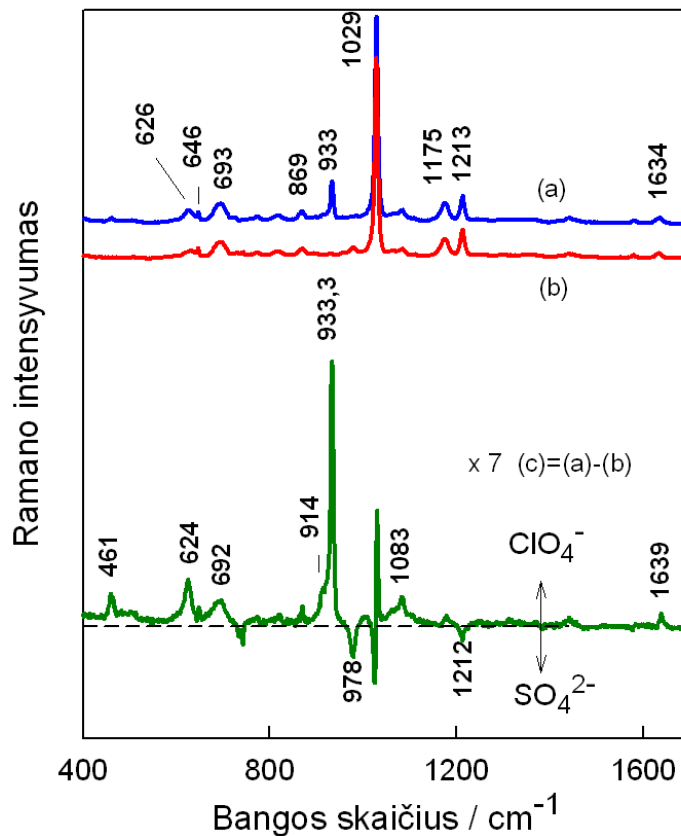
30 pav. Ant Au elektrodo adsorbuoto mišraus MHP ir HPT (1:2, koncentracijų tirpale santykis) monosluoksnio 1630 (ν_{8a}) ir 1029 cm^{-1} (ν_{12}) juostų santykinio intensyvumo I_{1630}/I_{1029} priklausomybių nuo potencialo palyginimas. Matavimai atliekami 0,1 M NaClO_4 vandeniame tirpale, matavimai atliekami Ag/AgCl elektrodo atžvilgiu. Lazerinės spinduliuotės bangos ilgis 785 nm.

4. 4. Joninių porų susidarymas fazių riboje

4. 4. 1. MHP joninių porų formavimas su neorganiniais anijonais

Spektrinių žymenų nustatymo metu PSRS spektruose buvo pastebėta papildoma juosta ties 933 cm^{-1} (24 pav.), kuri priklauso pilnai simetriniam valentiniam ClO_4^- anijono svyravimui [109, 123]. Šios juostos atsiradimas paviršiaus spektre yra puikus įrodymas to, kad teigiamai įkrauta piridinio grupė kartu su tirpale esančiais anijonais formuoja jonines poras. Temperatūrinių matavimų skirtuminiame spektre (24 pav.) stebimas ClO_4^- juostos intensyvumo sumažėjimas (neigiama smailė) ir nežymus smailės padėties poslinkis (per $0,8 \text{ cm}^{-1}$). Tai rodo, kad kylant temperatūrai mažėja sąveika tarp joninių porų, taip pat susilpnėja anijonų sąveika su vandens molekulėmis prie paviršiaus (sumažėja

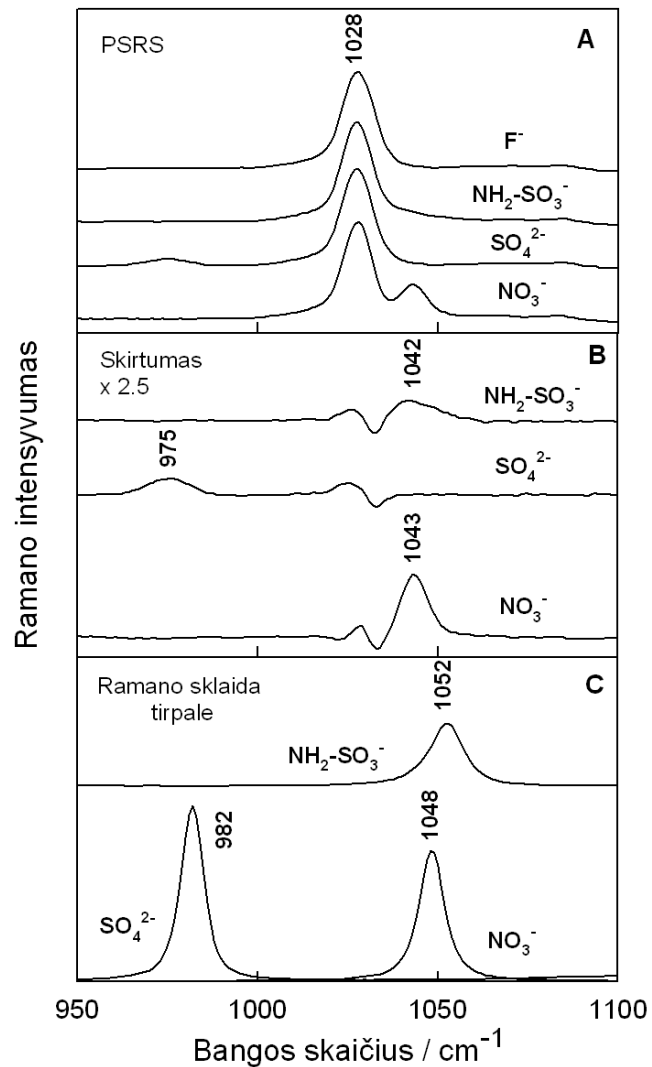
juostos dažnis). Lyginant ant Ag elektrodo adsorbuoto MHP PSRS spektrus 0,01 M SO_4^{2-} ir ClO_4^- anijonų tirpaluose (31 pav.), jų skirtuminiame spektre stebimos šių anijonų pilnai simetrinės valentinės virpesinės juostos: intensyvi teigiama ClO_4^- smailė ties 933 cm^{-1} ir silpna neigiama SO_4^{2-} smailė ties 978 cm^{-1} [109, 123]. Atliekant šiuos matavimus atėmimui buvo naudojamas Ag/MHP spektras, matuotas 0,01 M NaF tirpale. Toks tirpalas buvo pasirinktas, todėl, kad F^- jonai yra stipriai solvatuoti, ir todėl galima tikėtis silpnesnės sąveikos su MHP monosluoksniu [109, 124]. Buvo daroma prielaida, kad išlaikius Ag elektrodą su suformuotu MHP monosluoksniu NaF tirpale ir vėliau perkėlus į kitos sudėties tirpalą, nauji anijonai pilnai pakeis F^- .



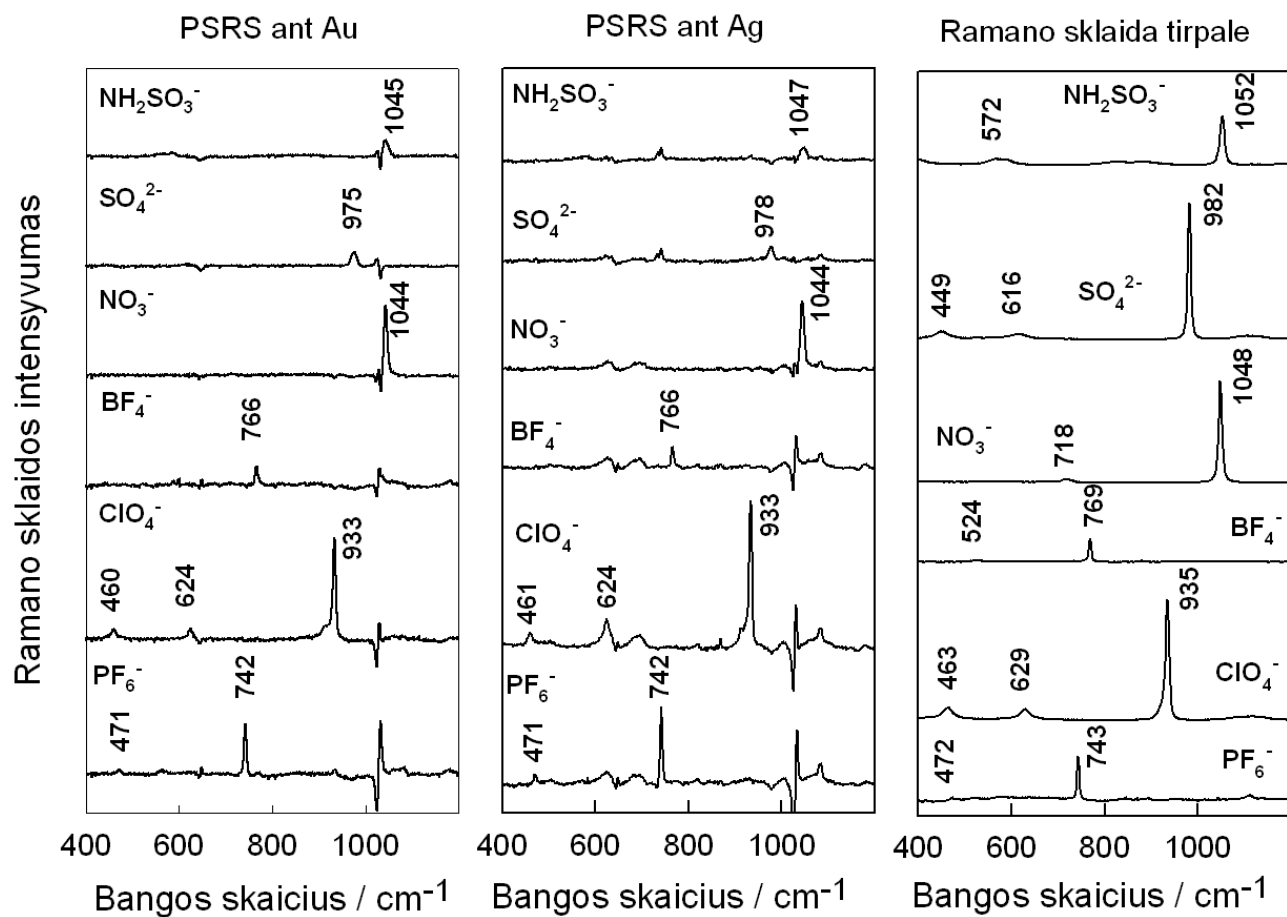
31 pav. Ant Ag elektrodo adsorbuoto MHP PSRS spektrai 0,01 M Na_2SO_4 ir 0,01 M NaClO_4 vandeniniuose tirpaluose. Parodytas ir skirtuminis spektras (c). Lazerinės spinduliuotės bangos ilgis 785 nm.

Išanalizavus adsorbuotų SO_4^{2-} ir ClO_4^- anijonų santykinius intensyvumus buvo nustatyta, kad anijonai kurių *Gibso* dehidracijos energija yra žemesnė (5 lentelė) stipriau pirmiau pritraukiami prie MHP monosluoksnio. Anijonų tirpalo Ramano spektruose pilnai simetrinių valentinių ClO_4^- ir SO_4^{2-} juostų santykinis intensyvumas yra panašūs, $I_R(\text{ClO}_4^-)/I_R(\text{SO}_4^{2-}) = 0,90$, tačiau paviršiaus spektruose ženkliai skiriasi: $I_{\text{PSRS}}(\text{ClO}_4^-)/I_{\text{PSRS}}(\text{SO}_4^{2-}) = 36$. Net darant prielaidą, kad SO_4^{2-} koncentracija ant paviršiaus turėtų būti du kartus mažesnė nei ClO_4^- anijono, tam, kad būtų kompensuotas MHP teigiamas krūvis, tačiau sąveika su ClO_4^- anijonu yra akivaizdi.

Kitame tyrimų etape buvo tiriama kaip priklauso MHP PSRS spektrai nuo anijono prigimties (32, 33 pav.). PSRS matavimai buvo atlikti su MHP monosluoksniu, adsorbuotu ant Au ir ant Ag elektrodų, skirtinguose anijonų tirpaluose. Buvo pasirinkti skirtingo hidrofobiškumo NH_2SO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , BF_4^- , ClO_4^- ir PF_6^- anijonai. Teigiamos smailės atitinka elektrostatiškai pritrauktų anijonų prie MHP monosluoksnio pilnai simetrinius valentinius virpesius.



32 pav. MHP monosluoksniu adsorbuoto ant Au elektrodo PSRS spektrai skirtingų anjonų 0,01 M vandeniniuose tirpaluose (A), skirtuminiai spektrai, gauti atėmus 0,01 M NaF spektrą (B), anjonų 0,5M tirpalų Ramano sklaidos spektrai (C). Lazerinės spinduliuotės bangos ilgis 785 nm.



33 pav. MHP monosluoksniu ant Au ir Ag elektrodų skirtuminiai PSRS spektrai 0,01 M koncentracijos įvairių anijonų tirpaluose ir 0,5 M tirpalų Ramano sklaidos spektrai. Einant žemyn anijonų hidrofobiškumas didėja. Skirtuminiams anijonų 0,01 M Na_mX, kur X^{m-} = NH₂SO₃⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, ar PF₆⁻ spektrams gauti, atėmimui buvo naudojamas MHP spektras, registruotas 0,01 M NaF tirpale. Skirtuminiai spektrai normalizuoti pagal ν₁₂ modos ties 1030 cm⁻¹ intensyvumą. Lazerinės spinduliuotės bangos ilgis 785 nm.

5 lentelė. Anijonų *Gibso* dehidracijos energijos (kJ mol^{-1}), anijonų simetrinių valentinių virpesinių juostų padėtys (cm^{-1}) tirpalo Ramano ir PSRS spektruose ir jų dažnių poslinkių Δ (cm^{-1}) reikšmės.

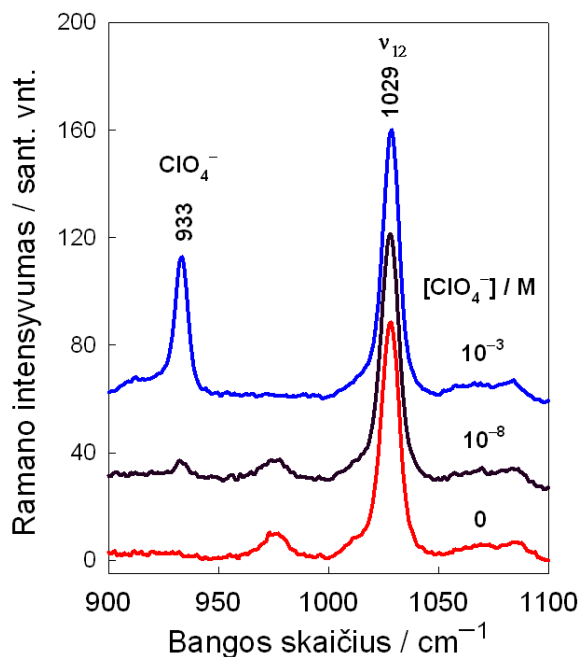
Anijonas	Gibso dehidracijos energija ^a	Juostos padėtis		$\Delta = \nu_{\text{Ramano}} - \nu_{\text{PSRS}}$
		Ramano	PSRS ^b	
NH_2SO_3^-	–	1052,6	1046,9	5,7
SO_4^{2-}	1080	982,0	977,6	4,4
NO_3^-	300	1048,3	1044,2	4,1
BF_4^-	–	769,0	765,5	3,5
ClO_4^-	205	934,9	933,3	1,6
PF_6^-	–	743,3	741,8	1,5

^aLiteratūra [124], ^bPSRS spektrai registruoti nuo MHP adsorbuoto ant Ag elektrodo.

Lyginant to paties anijono PSRS ir tirpalo Ramano spektrus (33 pav.) matosi, kad kuo labiau hidrofobinis anijonas, tuo paviršiaus spektro intensyvumas didesnis t.y. pritrauktų hidrofobinių anijonų kiekis fazių riboje didesnis. Taip pat stebimi nežymūs smailių padėčių poslinkiai į žemesnių dažnių pusę (5 lentelė, 31 – 33 pav.). Kuo didesnė *Gibso* dehidracijos energija, tuo adsorbuoto anijono dažnis labiau pakinta lyginat su tirpalo spektru. Toks charakteringų virpesių poslinkis rodo, kad sąveikaujant su teigiamai įkrautu piridinio žiedu pakinta anijono struktūra, tiksliau, solvatinis apvalkalas. Kuo anijonas labiau solvatuotas (hidrofilinis), tuo stebima ryškesnė solvatinio apvalkalo deformacija. Lyginant Au ir Ag elektrodus matosi, kad Au elektrodo atveju NH_2SO_3^- ir SO_4^{2-} anijonų solvatinis apvalkalas pakinta daugiau (didesnis juostos dažnio poslinkis, lyginat su tirpalo spektru) (33 pav.). Tai gali būti susiję su skirtinga MHP monosluoksnių struktūra ant Ag ir Au elektrodų ir skirtinga piridinio grupių sąveika su vandens molekulėmis. Į žemesnių dažnių pusę slenkasi ne tik anijonų juostos, bet ir MHP piridinio žiedo juosta ties 1028 cm^{-1} . Toks poslinkis rodo, kad dėl anijono adsorbcijos pakinta aplinka aplink piridinio žiedą. Anijonų pilnai simetrinio virpesio juostos poslinkis buvo stebėtas ir priklausomybės nuo elektrodo potencialo tyrimuose, prie neigiamų potencialo verčių.

4. 4. 2. MHP joninių porų formavimas su anijonais, esant mažoms koncentracijoms

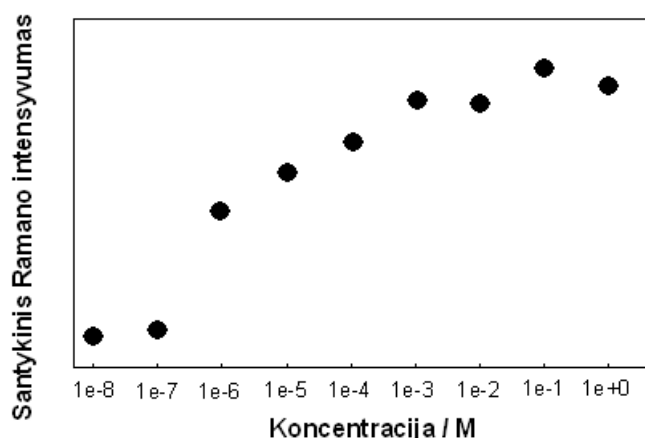
Tolimesniais tyrimais buvo siekiama išsiaiškinti ar MHP monosluoksnis formuoja jonines poras esant nedidelėms anijono koncentracijoms. Tam buvo pasirinktas hidrofobinis ClO_4^- anijonas ir nustatyta, kad esant 10^{-8} M anijono koncentracijai PSRS spektre jau stebima neintensyvi anijono smailė (34, 35 pav.). Didėjant anijono koncentracijai tirpale, PSRS intensyvumas didėja tiesiškai koncentracijų ruože nuo 10^{-8} M iki 10^{-3} M (35 pav.).



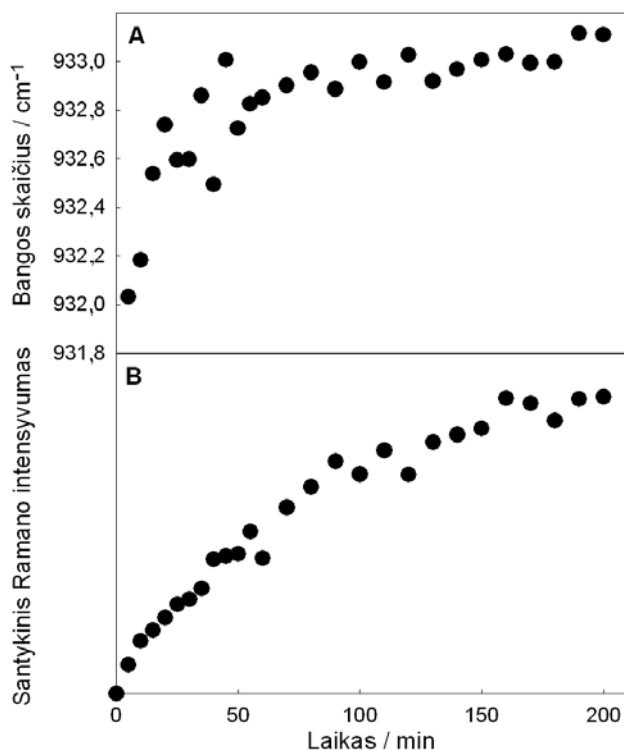
34 pav. MHP savitvarkio monosluoksnio ant Au elektrodo PSRS spektrai 10^{-3} M ir 10^{-8} M NaClO_4^- tirpaluose ir 0,01 M NaF tirpale. Lazerinės. Lazerinės spinduliuotės bangos ilgis 785 nm.

Šių matavimo metu buvo pastebėti nežymūs anijono juostos dažnio poslinkiai skirtingos koncentracijos tirpaluose. Dėl to buvo padaryta išsamesnė analizė, pasirenkant nedidelę ClO_4^- anijono koncentraciją (10^{-6}) ir stebėtas MHP monosluoksnio įsisotinimas anijonu bei pilnai simetrinio ClO_4^- virpesio dažnio kitimas, kintant adsorbcijos laikui (36 pav.). Pastebėta, kad atskiestuose tirpaluose anijono juosta ties $\sim 933 \text{ cm}^{-1}$ priklauso nuo adsorbcijos laiko (36 pav., A).

Virpesio dažnis didėja, didėjant adsorbcijos laikui ir artėja prie reikšmės būdingos ClO_4^- anijonui tirpale. Tai rodo, kad anijono solvacijos apvalkalas pradinėse adsorbcijos stadijose yra labiau deformuotas. Taip pat nustatyta, kad MHP monosluoksnio įsisotinimas ClO_4^- anijonu trunka ~ 150 min (36 pav., B).



35 pav. Adsorbuoto ClO_4^- anijono simetrinio valentinio virpesio intensyvumo priklausomybė nuo anijono koncentracijos tirpale. PSRS spektrai registruoti nuo MHP monosluoksnio adsorbuoto ant Au elektrodo vandeniniame tirpale.

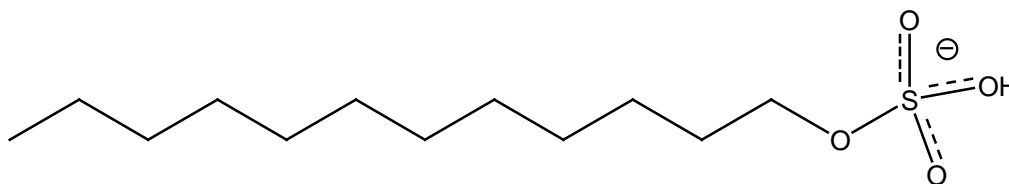


36 pav. ClO_4^- anijono simetrinio valentinio virpesio bangos skaičiaus (A) ir santykinio PSRS intensyvumo (B) priklausomybės nuo sąveikos laiko su MHP monosluoksniu adsorbuotu ant Au elektrodo.

Tyrimai atlikti praskiestuose NaClO₄ tirpaluose parodė, kad ClO₄⁻ anijonas gali būti nustatytas PSRS metodu, panaudojant MHP monosluoksnį ant Au elektrodo, esant 10⁻⁸ M anijono koncentracijai tirpale. Anijono pilnai simetrinio virpesio juostos PSRS intensyvumas tiesiškai didėja koncentracijų ruože nuo 10⁻⁸ M iki 10⁻³ M.

4. 4. 3. MHP joninių porų formavimas su DS⁻ – organiniu anijonu

Tolimesnių darbų tikslas buvo išsiaiškinti ar ant metalo (Au, Ag) elektrodo adsorbuotas MHP monosluoksnis geba formuoti jonines poras su sudėtingesnės struktūros organiniais anijonais. Tam buvo pasirinktas dodecilsulfatas (DS⁻), kurio struktūra pateikta 37 paveiksle.



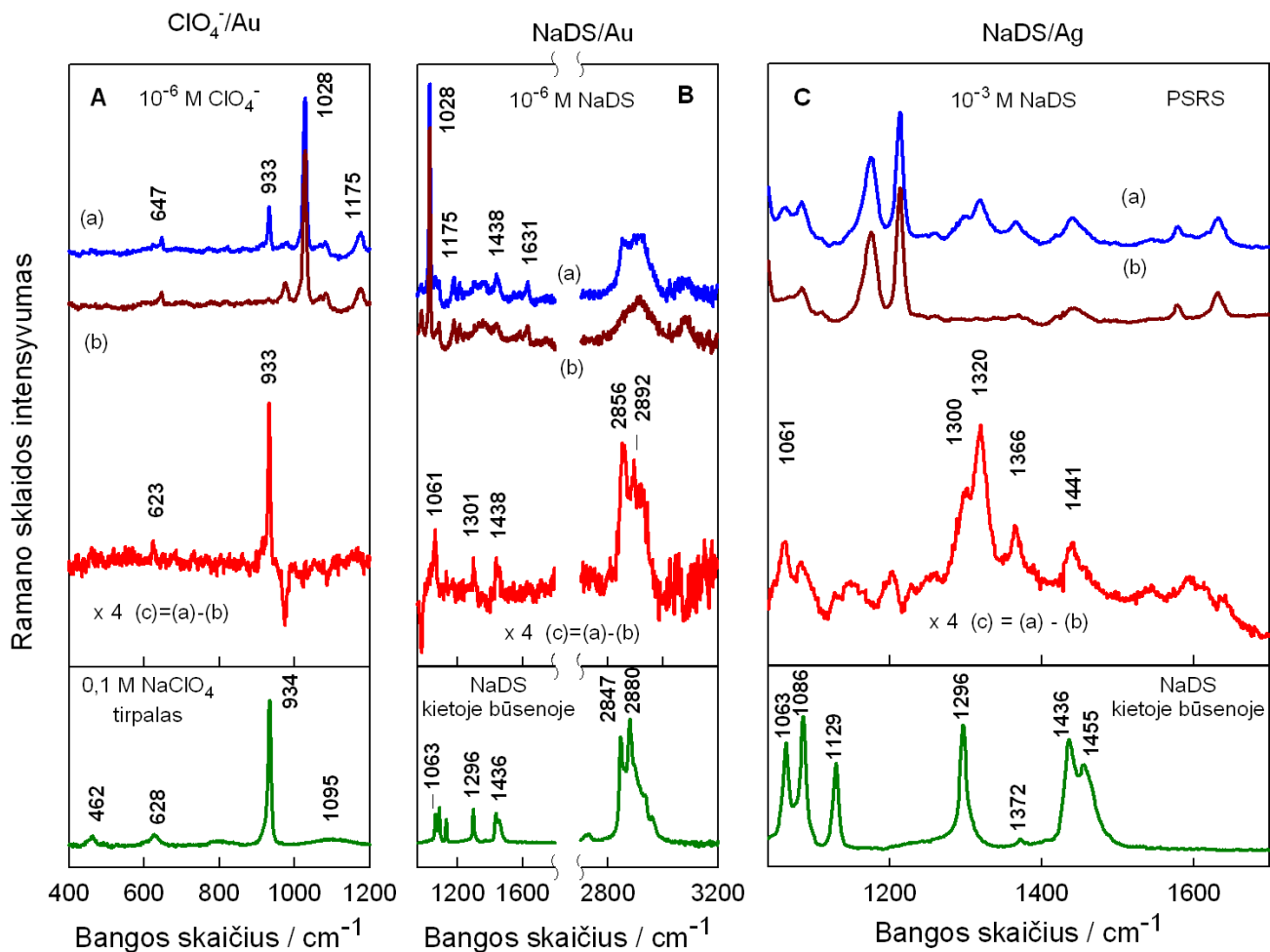
37 pav. Dodecilsulfato (DS⁻) anijono struktūra

Pramonėje ir moksle natrio dodecilsulfatas (NaDS) yra naudojamas kaip detergentas. Anijonas pasižymi amfifiline struktūra, dėl kurios jis gali sąveikauti tiek su hidrofilišėmis, tiek su hidrofobinėmis medžiagomis. Todėl DS⁻ sąveikauja beveik su visais baltymais [125, 126] ir pagerina jų tirpumą vandenyje. Baltymų elektroforezėje jis naudojamas ir kaip denatūracijos agentas, ir kaip nešiklis [125, 126]. Sąveikaudamas su baltymais dodecilsulfato anijonas suteikia jiems neigiamą krūvį, todėl elektriniame lauke visi baltymai juda anodo link ir elektroforezės gelyje atsiskiria pagal masę [126]. Dėl savo amfifiliškumo DS⁻ geba formuoti savitvarkes struktūras, tokias kaip monosluoksniai, bisluoksniai, įvairaus tipo micelės [127, 128]. NaDS micelizacija ir gebėjimas ištirpinti vandenyje netirpius junginius palengvina elektrosintezės procesus [129]. Kadangi DS⁻ geba formuoti savitvarkius monosluoksnius ir bisluoksnius, sąveikauti su baltymais, jis

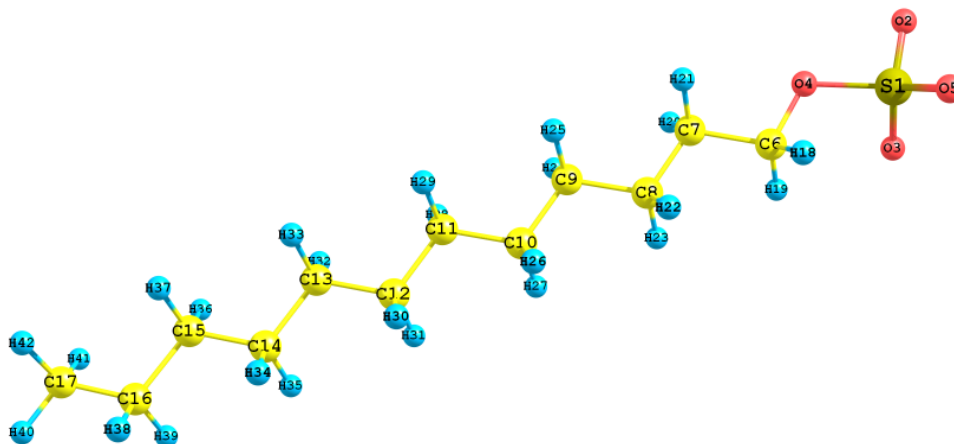
naudojamas dirbtinių membranų kūrimui ir tyrimams [125, 126, 130, 131]. Taip pat geba formuoti jonines poras [132, 133].

Pirmieji tyrimai buvo atlikti kartu su ClO_4^- anijonu: buvo stebima DS^- ir ClO_4^- anijonų adsorbcija ant Au/MHP paviršiaus – joninių porų sudarymas. Buvo įdomu išsiaiškinti PSRS metodu galima registruoti joninių porų susidarymą, esant mažoms anijono koncentracijoms (10^{-6} M) tirpale. 38 paveiksle pateikti ClO_4^- , DS^- anijonų Ramano, PSRS ir skirtuminiai spektrai, esant mažoms anijonų koncentracijoms (10^{-6} M) vandeniniame tirpale, palyginimui yra pateikti ant Ag/MHP adsorbuoto DS^- spektrai, kai anijono koncentracija tirpale yra 10^{-3} M. ClO_4^- anijono spektre aiškiai stebimas pilnai simetrinis svyravimas ties 933 cm^{-1} , tačiau DS^- anijono virpesinės smailės yra neryškios, jos išryškėja skirtuminiame spektre (38 pav., B). Šių juostų buvimas skirtuminiuose spektruose rodo, kad susidarė MHP ir DS^- joninės poros. Todėl buvo svarbu išsiaiškinti kokia yra dodecilsulfato struktūra ant MHP/Au paviršiaus. Aukšto dažnio srities analizė rodo, kad metileno grupių valentinio simetrinio virpesio $\nu_s(\text{CH}_2)$ dažnis padidėja nuo 2847 cm^{-1} (SDS kietos būsenos spektras) iki 2856 cm^{-1} (PSRS spektras) (38 pav. B). Tai rodo, kad adsorbuotoje būsenoje DS^- angliavandenilinė grandinė turi daug *goš* defektų, monosluoksnis nėra kompaktškas. Ankstesniuose darbuose DS^- charakteringų virpesinių juostų priskyrimai skiriasi. Grupė, tyrusi skirtingų koncentracijų NaDS vandeninius tirpalus, virpesinę juostą ties $\sim 1065\text{ cm}^{-1}$ priskyrė C–C grandinės *trans* konformero valentiniam asimetriniam virpesiui [129, 133]. Kita grupė juostą ties $\sim 1060\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$ priskyrė SO_3 grupės fragmento virpesiui [134, 137]. Yra paskelbta, kad virpesinė juosta ties $\sim 1060\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$ priklauso SO_3 grupės ir angliavandenilinės grandinės C–C mišriam virpesiui [136]. Šį priskyrimą galima paaiškinti tuo, kad SO_3 grupės ir angliavandenilinės grandinės C–C virpesiai vyksta panašioje dažnių srityje $\sim 1063\text{ cm}^{-1}$ [128, 136].

Kad būtų galima tiksliau priskirti DS^- juostas buvo atlikti kvantų chemijos skaičiavimai DFT metodu B3LYP/6-311++G(2d, p) lygyje, optimizuota DS^- anijono struktūra ir apskaičiuotas spektras (39 pav., 6 lentelė).



38 pav. MHP monosluoksniu joninių porų formavimas su skirtingo tipo anijonais: ClO₄⁻ (A) ir DS⁻ (B, C). PSRS spektrai: sistema su anijonu (a), MHP spektras be anijono (b), skirtuminiai spektrai (c); Apačioje pateikti ClO₄⁻ anijono 0,1 M tirpalo ir kietos būsenos NaDS Ramano spektrai. Skirtuminiai spektrai normalizuoti pagal ν_{12} modos ties 1030 cm^{-1} intensyvumą. Lazerinės spinduliuotės bangos ilgis 785 nm.



39 pav. Optimizuota dodecilsulfato anijono struktūra. Skaičiavimai atlikti DFT metodu B3LYP/6-311++G(2d, p) lygyje.

6 lentelė. NaDS virpesinių juostų padėčių priskyrimas kietos būsenos Ramano spektre ir apskaičiuotos reikšmės, Ramano modų depoliarizacijos santykiai (ir priskyrimas).

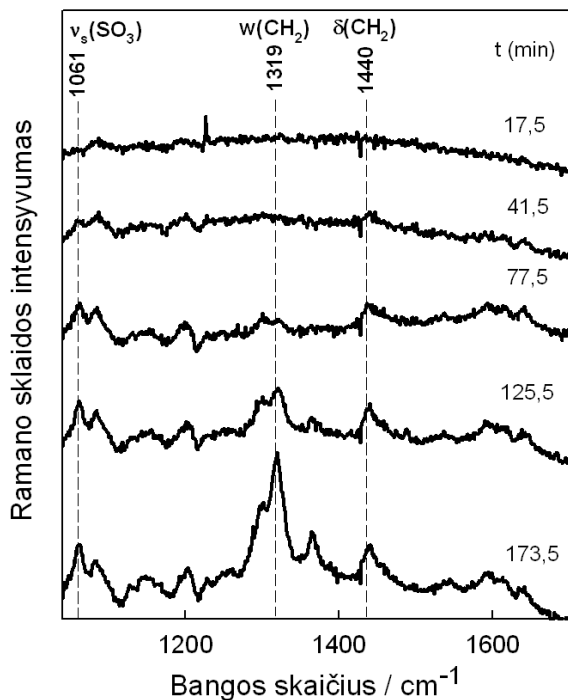
Ramano (NaDS kietoje būsenoje)	Apskaičiuota	ρ	Priskyrimas ^a
571	536	0,75	$\delta_{as}(SO_3)$
598	591	0,63	$\delta_{as}(SO_3)$
765	731	0,05	$\nu(S-O4)$
1063	1020	0,03	$\nu_s(SO_3) + \nu(C6-O4) + \nu(C-C)$
–	1030	0,12	$\nu(C6-O4) + \nu_s(SO_3) + \nu(C-C)$
1129	1135	0,36	$\nu(C-C)_T$ visi <i>Trans</i>
–	1154	0,75	$\nu_{as}(SO_3)$
1296	1314	0,75	t(CH ₂) sukamieji
1372	1398	0,70	(CH ₂) vėduokliniai, prie SO ₄ grupės

^aRemtasi darbais [128, 133–136]. Santrumpos: ν – valentinis; ν_s – valentinis simetrinis; ν_{as} – valentinis asimetrinis; δ – deformacinis; t – sukamasis; T – *trans*.

Svarbiausios juostos PRSR spektre (38 C pav.) yra pirštų antspaudo srityje, jos stebimos ties 1061, 1366 cm⁻¹. Virpesinė smailė ties 1061 cm⁻¹ buvo priskirta

bendram visos molekulės virpesiui: $\nu_s(\text{SO}_3) + \nu(\text{C6-O4}) + \nu(\text{C-C})$, kuris yra SO_3 grupės simetrinis valentinis virpesys sumišęs su anliavandenilinės grandinės (C-C) valentiniu ir C-O jungties valentiniu virpesiu. Kita smailė ties 1366 cm^{-1} priklauso prie SO_4 grupės esantiems vėdukliniams CH_2 virpesiams. Palyginus adsorbuoto DS^- anijono skirtuminį spektrą su kietos būsenos NaDS Ramano spektru, aiškiai stebimas santykinio intensyvumo $I(1366)/I(1441)$ padidėjimas paviršiaus spektre. Tai pat matosi, kad SO_3 grupės virpesio dažnis paviršiaus spektre sumažėja (1061 cm^{-1}), lyginant su kietos būsenos spektru (1063 cm^{-1}). Nustatytas santykinio intensyvumo išaugimas ir dažnio sumažėjimas rodo, kad DS^- sąveikauja su MHP per SO_3 grupę.

DS^- priklausomybės tyrimams nuo adsorbcijos laiko buvo pasirinkta nedidelė anijono koncentracija (10^{-4} M). Nustatyta, MHP monosluoksnio įsisotinimas DS^- anijonu trunka $\sim 160 \text{ min}$ (40 pav.).



40 pav. Skirtuminių PSRS spektrų priklausomybė nuo laiko po to, kai NaDS tirpalas buvo įvestas į sistemą. Skirtuminiai spektrai normalizuoti pagal ν_{12} juostos ties 1030 cm^{-1} intensyvumą. Galutinė NaDS koncentracija tiriamajame tirpale – 10^{-4} M . Lazerinės spinduliuotės bangos ilgis 785 nm .

4. 5. MHP sąveika su grafeno oksidu (GO)

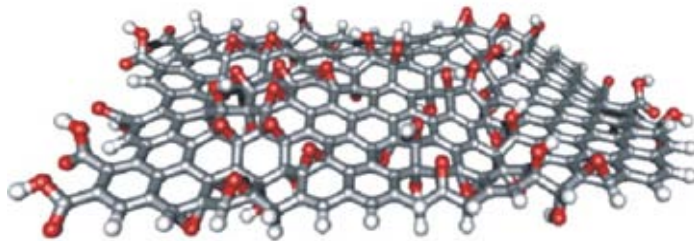
4. 5. 1. GO adsorbicija ant aukso elektrodo modifikuoto MHP

Tolimesniems tyrimams buvo pasirinktas sudėtingos struktūros junginys – grafeno oksidas (GO). Šis junginys yra vienas iš potencialių grafeno ir funkcionalizuoto grafeno šaltinių [137–139]. Dėl savo struktūros jis gali būti panaudotas katalizėje [140], fotoelektronikoje [141], elektrocheminių elementų kūrime [141], biomedicinos tyrimuose [143]. Konstruojant GO paremtus elektronikos įrenginius, būtina suprasti kaip elektrinis laukas veikia struktūrą molekuliniam lygyje. Vienas tinkamiausių metodų tam padaryti yra Ramano spektroskopija, nes nepažeidžiant molekulinės struktūros galima išsiaiškinti anglies junginių sp^2 tinklo struktūrą, legiravimą, ištirti defektus ir cheminį modifikavimą [144–147]. Grafeno oksido Ramano spektruose stebimos dvi juostos: G ties 1580 cm^{-1} ir D ties 1360 cm^{-1} . G – pagrindinė GO juosta, ji susijusi su sp^2 atomų jungčių valentiniais virpesiais. Ši juosta visada stebima grafitiniuose junginiuose. D juosta yra susijusi su anglies žiedų sp^2 atomų kvėpavimo modomis [144]. D juosta atsiranda, kai struktūroje yra defektų: jos santykinio intensyvumo išaugimas rodo, kad sumažėja sp^2 domenų dydis arba atsiranda sp^3 defektai [145]. Tiek grafeno, tiek GO atveju G juostos padėtis jautri fononų–elektronų sąveikai [144, 146–148].

Grafeno oksido struktūra pateikta 41 paveiksle. Savo sudėtyje jis turi kovalentiškai prijungtų funkcinių grupių, tokių kaip epoksido ($-O-$), hidroksilo ($-OH$), karboksilo ($-COOH$) ir karbonilo ($-C=O$) [146, 147]. Neutraliuose vandeniniuose tirpaluose GO turi neigiamą krūvį, kurį suteikia karboksilo grupių jonizacija. Šios grupės yra išsidėsčiusios molekulės kraštuose. Dėl šių priežasčių GO gali elektrostatiškai sąveikauti su teigiamai įkrautomis molekulėmis: polimerais, katijoniniais dažais, lipidais, cistamino monosluoksniu [149–154]. Parodyta, kad GO ir katijoninių organinių dažų hibridinė struktūra tinka DNR detekcijai ir optoelektrinių įrenginių konstravimui [151, 152]. Krūviu paremtas

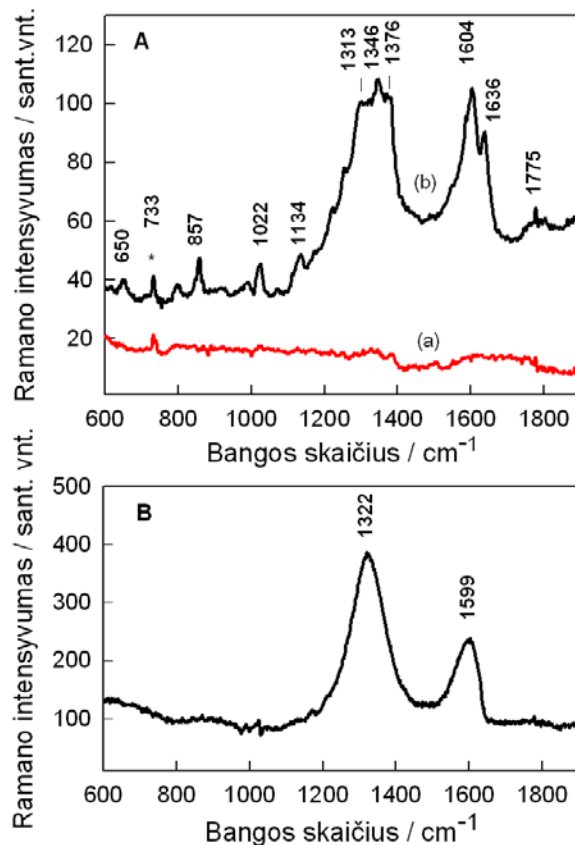
sąveikas tarp GO ir joninių dažų tyrė *Ramesha* ir kt [149]. Taip pat buvo tirta GO sąveika su teigiamu cistamino monosluoksniu, tačiau šiems darbams būtina rūgštinė terpė, nes adsorbuoto cistamino pK_a yra apie 7,6 [154].

Šios darbo dalies tikslas buvo panaudoti ant Au adsorbuotą MHP GO pritraukimui ir redukcijai, bei paviršiaus sustiprintos Ramano spektroskopijos metodu ištirti redukuoto grafeno oksido (rGO) D ir G juostų parametrų priklausomybę nuo elektrodo potencialo.



41 pav. Grafeno oksido struktūra [155]. Raudonai pažymėti deguonies atomai.

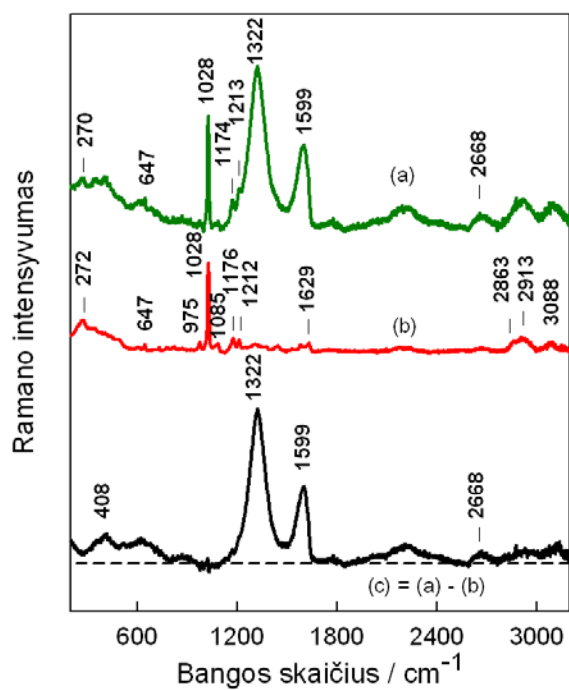
Pirmiausiai buvo registruojami GO PSRS spektrai be MHP pasluoksniu (42 pav., A). Spektrą sudaro daug juostų, o pagrindinių GO smailių aiškiai išskirti negalima. Šios papildomos juostos gali būti susijusios su GO funkcinių grupių tiesiogine sąveika su Au elektrodo paviršiumi. Šios juostos apsunkina pagrindinių GO juostų parametrų analizę. Kaip pasluoksnį panaudojus ant Au elektrodo adsorbuotą MHP jau yra stebimos GO būdingos smailės (42 pav. B, 43 pav.).



42 pav. Tiesiogiai ant Au elektrodo adsorbuoto GO (a) ir švaraus Au elektrodo (b) PSRS spektrai (A). GO adsorbuoto ant Au elektrodo per MHP pasluoksnį skirtuminis spektras (B). Juosta, pažymėta žvaigždute, priklauso teflonui, kurį įpresuotas darbinis Au elektrodas. Skirtuminis spektras normalizuotas pagal ν_{12} modos ties 1028 cm^{-1} intensyvumą. Lazerinės spinduliuotės bangos ilgis 785 nm .

MHP monosluoksnis blokuoja tiesioginę GO sąveiką su Au elektrodo paviršiumi. Palyginus GO PSRS spektrus su ir be MHP pasluoksnio pastebėta, kad ant MHP adsorbuoto GO juostų intensyvumas išsaugo ~ 5 kartus. Tokiam intensyvumo išaugimui įtakos gali turėti elektrostatinė sąveika su MHP ir GO orientacijos elektrodo atžvilgiu pasikeitimas. 43 paveiksle yra pateikti MHP PSRS spektrai su ir be GO, kaip galima matyti iš spektrų, GO yra pritraukiamas, kartu su MHP stebimos ir grafenui būdingos juostos ties 1322 ir 1599 cm^{-1} (43 pav., a). Įdomu tai, kad dėl GO adsorbcijos MHP juostų intensyvumas išaugo. Viena jų yra piridinio žiedo kvėpavimo moda ν_{12} ties 1028 cm^{-1} , lyginant su pradiniu, jos intensyvumas išaugo 1,3 karto. Tokius SM intensyvumo pokyčius galima aiškinti

GO sukeltu Ramano spektrų sustiprinimu [156]. Todėl, galima teigti, kad GO tiesiogiai sąveikauja su MHP monosluoksniu. Detaliau išanalizavus MHP juostas nustatyta, kad sąveika su GO vyksta per piridinio žiedą, tai parodo juostos ties 1176 cm^{-1} dažnio pažemėjimas iki 1174 cm^{-1} . Tolimesniems darbams buvo naudojami GO skirtuminiai PSRS spektrai. Jie gaunami atėmus GO spektrą iš ant MHP adsorbuoto GO (MHP/GO) ir sunormuoti pagal piridinio žiedo ν_{12} modos ties 1028 cm^{-1} intensyvumą (43 pav. c).

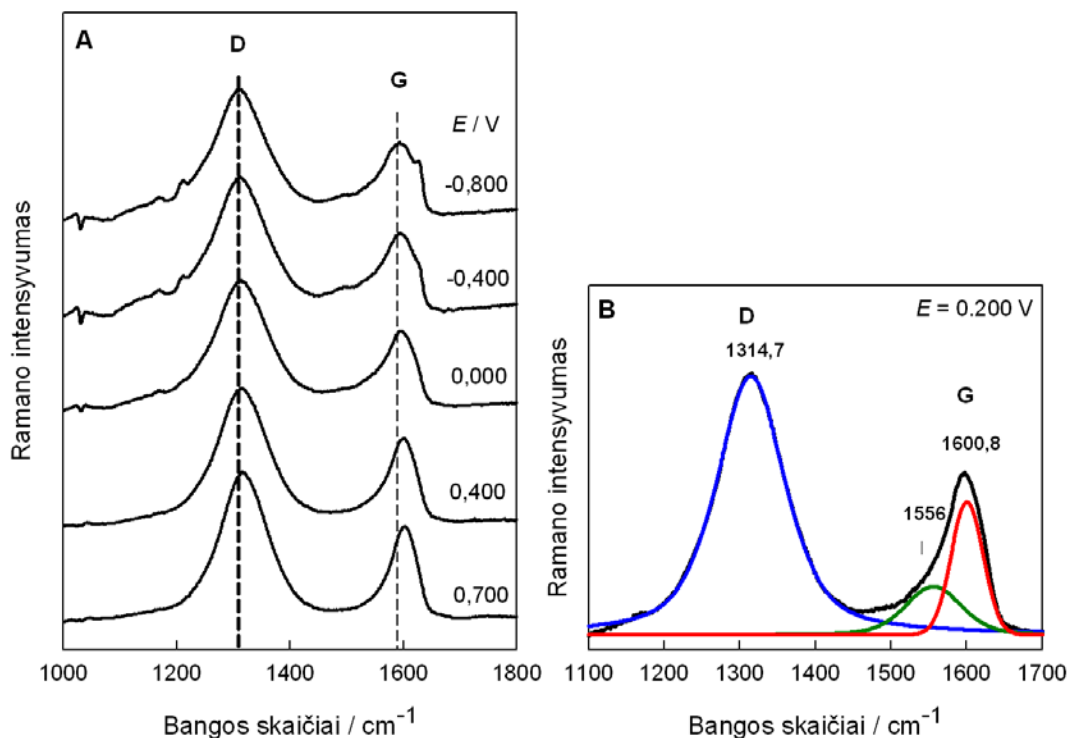


43 pav. Au/MHP PSRS spektrai gauti įvedus GO į sistemą (a) ir prieš įvedimą (b). Skirtuminis spektras (c). Skirtuminiai spektrai normalizuoti pagal ν_{12} modos ties 1028 cm^{-1} intensyvumą. Lazerinės spinduliuotės bangos ilgis 785 nm.

Lyginant mūsų spektrus su Ramano spektrais gautais naudojant kitą žadinančią spinduliuotę ($\lambda_L = 514,5\text{ nm}$) pastebėta, kad D juostos padėtis skiriasi. Juostos dažnis sumažėja nuo 1363 cm^{-1} ($\lambda_L=514,5\text{ nm}$) iki 1322 cm^{-1} ($\lambda_L=785\text{ nm}$). [142]. Taip yra, nes D smailės dažnis didėja, didėjant žadinančios spinduliuotės energijai su nuolinkiu $\sim 50\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ [144, 147]. Grafite nebuvo nustatyta tokios G juostos priklausomybės nuo žadinančios spinduliuotės energijos.

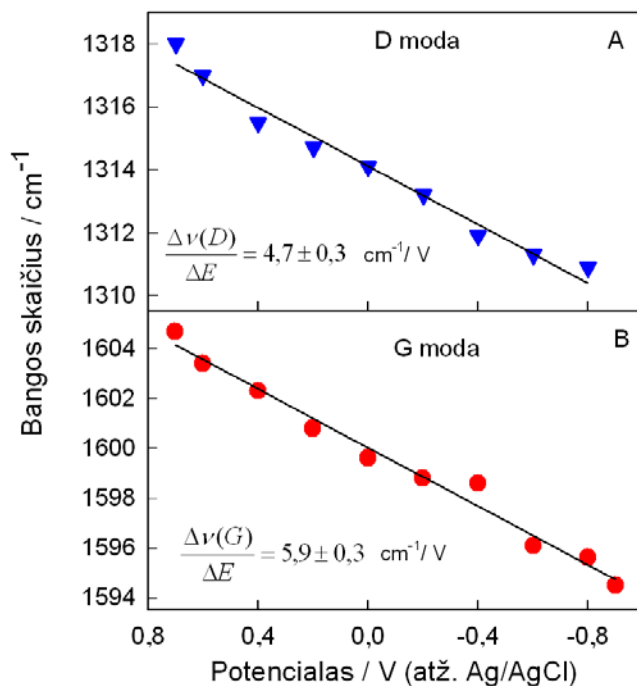
4. 5. 2. Elektrodo potencialo įtaka redukuoto grafeno oksido D- ir G- virpesinėms juostoms

Tiriant GO priklausomybę nuo elektrodo potencialo, PSRS matavimai buvo atliekami 0,01 M NaF vandeniniame tirpale. Pirmiausia, grafeno oksidas buvo pervestas į redukuotą formą (rGO). Tai buvo padaryta palaikant sistemoje neigiamą potencialą (-0,9 V, 600 s). Skirtuminiuose spektruose 1000–1800 cm⁻¹ dažnių ruože kartu su GO juostomis stebimos ir MHP piridinio žiedo juostos. Neigiamėjant potencialui MHP juostų intensyvumai išauga (44 pav., A), taip pat stebimi ir D, G juostų parametrų pokyčiai (44 pav., A). Tam, kad būtų galima detaliai išanalizuoti eksperimentinius GO skirtuminius spektrus, jie buvo aprašyti *Gauso-Lorencio* formos komponentėmis (44 pav., B). GO spektro aprašymui panaudotos trys komponentės. Kartu su D (1314,7 cm⁻¹) ir G (1600,8 cm⁻¹) juostomis stebima plati, neintensyvi juosta ties 1556 cm⁻¹. Ji gali būti priskirta modai, kurią sukelia gardelės defektai. Ankstesniame darbe, atliktame su 514,5 nm žadinančia spinduliuote, ši juosta buvo stebima ties 1500 cm⁻¹ [157].

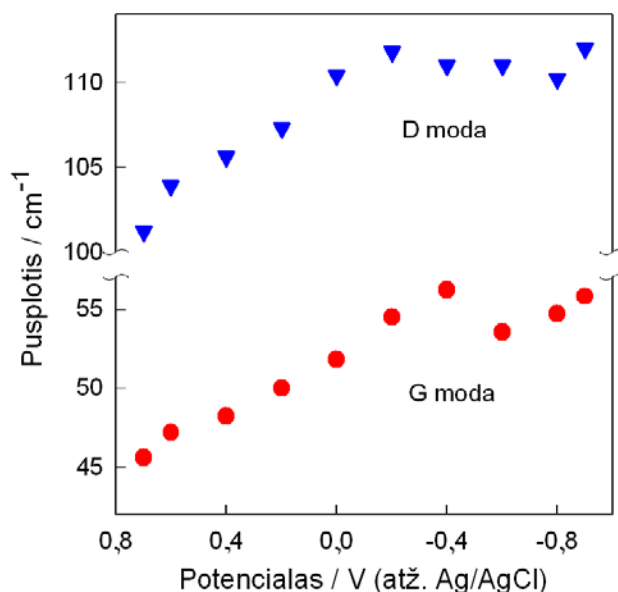


44 pav. Ant Au/MHP paviršiaus adsorbuoto rGO PSRS skirtuminių spektrų priklausomybė nuo elektrodo potencialo (A) ir PSRS spektro aprašymas *Gauso-Lorentz* formos komponentėmis (B). Matavimai atlikti vandeniniame 0,01 M NaF tirpale. Prieš atliekant matavimus GO pervestas į rGO katodiškai poliarizuojant ties $-0,900$ V. Skirtuminiai spektrai normalizuoti pagal ν_{12} modos ties 1028 cm^{-1} intensyvumą. Lazerinės spinduliuotės bangos ilgis 785 nm.

Neigiamėjant elektrodo potencialui buvo stebimi D ir G juostų poslinkiai (44 pav., A). Nustatyta, kad neigiamėjant elektrodo potencialui šių virpesinių juostų dažnis tiesiškai mažėja su $4,7 \pm 0,3$ cm^{-1}/V ir $5,9 \pm 0,3$ cm^{-1}/V nuolinkiu (45 pav.). Šių matavimų metu taip pat buvo stebimi GO virpesinių juostų pločio (46 pav.) ir intensyvumo pokyčiai. Nustatyta, kad neigiamėjant potencialui, D juostos pusplotis padidėjo 8 %, o santykinis intensyvumas (I_D/I_G) išaugo nuo 1,8 iki 2,1.



45 pav. Ant Au/MHP paviršiaus adsorbuoto rGO D (A) ir G (B) virpesinių juostų dažnių priklausomybė nuo elektrodo potencialo. Matavimai atlikti 0,01 NaF vandeniniame tirpale, potencialo sklaidymo ribos nuo $-0,9$ iki $0,7$ V. Eksperimentiniai taškai aproksimuoti tiesėmis naudojant mažiausių kvadratų funkciją. D ir G virpesinių modų dažnių polinkis $4,7 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$ ir $5,9 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$.



46 pav. Ant Au/MHP paviršiaus adsorbuoto rGO D ir G modų pusplotio priklausomybė nuo elektrodo potencialo. Matavimai atlikti 0,01 NaF vandeniniame tirpale, potencialo sklaidymo ribos nuo $-0,9$ iki $0,7$ V.

4. 5. 3. Redukuoto grafeno oksido virpesinių juostų dažnio priklausomybės nuo potencialo mechanizmas

D ir G juostų parametrų priklausomybę nuo elektrodo potencialo gali lemti keli faktoriai, iš kurių svarbiausi: 1) GO funkcinių grupių redukcija/oksidacija; 2) Elektrocheminis legiravimas. GO elektroaktyvumas buvo tirtas tiek elektrocheminiais [158–160], tiek ir Ramano spektroskopijos [145, 154, 161, 162] metodais. Buvo nustatyta, kad grupių, savo sudėtyje turinčių deguonį, elektrocheminė redukcija prasideda nuo $-0,6$ V [138, 158], o redukcijos smailė yra ties $-0,87$ V [156]. Ant stiklo anglies elektrodo elektrokemiškai redukuotam GO redukcijos srovė nebuvo stebima [158]. Šiame darbe Au/MHP/GO elektrodas redukuojamas ties $-0,9$ V išlaikant potencialą 600 s. Redukcija prie neigiamesnių potencialo verčių nebuvo daroma dėl MHP nestabilumo. Ankstesniuose darbuose yra parodyta, kad Ramano spektroskopijos metodu galima atskirti GO ir rGO [145, 161–166]. Tačiau šių darbų rezultatai skiriasi. Taip gali būti dėl skirtingų GO redukcijos būdų. Po GO redukcijos hidrazinu [145] D ir G, virpesinių juostų dažniai mažėjo ~ 10 – 11 cm^{-1} , taip pat mažėjo D juostos pusplotis. Elektroforetiškai nusodinto rGO G ir D juostų dažniai padidėjo atitinkamai 19 ir 11 cm^{-1} [165]. Po GO redukcijos elektros srove juostų dažniai nekito, tik sumažėjo jų puspločiai ir padidėjo I_D/I_G santykinis intensyvumas [166]. Panašūs rezultatai buvo gauti po GO redukcijos femtosekundiniu lazeriu, pagrindinis skirtumas – nežymus smailių susiaurėjimas [164]. Po redukcijos pikosekundiniu lazeriu, GO būdingų juostų dažniai ir puspločiai sumažėja [162]. Paruošus GO pagal *Langmuir-Blodgett* techniką ir redukavus, buvo stebėtas G virpesinės juostos dažnio padidėjimas 8–12 cm^{-1} ir D juostos puspločio sumažėjimas [163]. Tik elektrochemiškai redukuojant GO buvo stebėtas abiejų juostų dažnio sumažėjimas [161]. Visais šiais tyrimais buvo nustatytas D virpesinės juostos puspločio sumažėjimas. Visais šiais tyrimais buvo

nustatytas D virpesinės juostos pusplotio sumažėjimas. Šiame darbe buvo nustatyta, kad teigiamėjant elektrodo potencialui abiejų juostų (D ir G) pusplotiai mažėja (46 pav.). Tuo tarpu, ankstesni tyrimai rodo, kad, jeigu vyktų oksidacijos procesas, pusplotiai turėtų didėti. Vadinasi, keičiant elektrodo potencialą, ne GO oksidacijos/redukcijos procesas daro įtaką G ir D juostų parametrams. Toliau nagrinėsime kitą galimą mechanizmą – elektrocheminį legiravimą (rGO elektrocheminį užkrovimą, suteikiant gardelei neigiamą arba teigiamą krūvį).

Grafito junginių Ramano juostų dažniai priklauso nuo krūvio [146, 167]. Tiksliau, dėl elektronų–fononų sąveikos, priklausančios nuo Fermi lygmens [168–170] ir grafeno gardelės parametrų pokyčių, kurie atsiranda dėl krūvio pernašos [171]. Elektrocheminis legiravimas lemia dažnio pokyčius. Jo metu galimi du procesai: 1) fotonų energijos renormalizacija ir 2) C–C cheminio ryšio kitimas. Fononų energijos renormalizacija yra neadiabatinis arba dinaminis efektas, jis susijęs su optinių fononų ir krūvininkų sąveika (elektronas–fononas) [172]. Šio proceso metu vyksta fononų adsorbcija (emisija) ir susiformuoja elektronas–skylė pora (elektrono–skylės anihilacija). Antros eilės perturbacijos teorija teigia, kad emituotų fononų energija yra žemesnė nei pradinių [172]. Todėl dėl fononų ir krūvio nešėjų sąveikos mažėja G modos dažnis. Šis fenomenas vadinamas Kohn anomalija [173]. Didžiausia elektronų–fononų sąveika yra nelegiruotame grafene, jo G juostos dažniai yra mažiausi. Grafeno legiravimo metu Fermi lygmuo slenkasi iš *Dirac* (neutralumo) taško, sąveika tarp krūvininkų ir fononų sumažėja, o G modos dažnis padidėja. Ši teorija numato modų dažnio didėjimą tiek esant neigiamam, tiek teigiamam legiravimui [172] ir buvo sėkmingai pritaikyta monosluoksnio tyrimuose [146, 169, 174]. Šio darbo rezultatų fononų renormalizacijos teorija negali paaiškinti, nes D ir G juostų dažnių priklausomybė nuo elektrodo potencialo yra tiesinė (43 pav.). Tam, kad būtų galima paaiškinti gautus rezultatus, buvo analizuojamas mechanizmas, susijęs su C–C cheminio ryšio pokyčiais. Kai sistemoje palaikomas neigiamas potencialas, elektronai patenka į ardančiąją rGO orbitalę ir molekulės struktūra pakinta: C–C jungtys

pailgėja, o dažnis sumažėja [175]. Išanalizavę grafito intarpinius junginius *Pietronero* ir *Strässle*, pasiūlė modelį, kuris susieja C–C ryšio ilgį ir krūvio pernašą [173]:

$$\Delta r_{(C-C)} = 0,157\sigma_C + 0,146|\sigma_C|^{3/2} + 0,236\sigma_C^2, \quad (7)$$

kur $\Delta r_{(C-C)} = r - r_0$ – krūvio sukeltas C–C ryšio ilgio pokytis; σ_C – elektroninis krūvis, tenkantis vienam anglies atomui (priimta teigiama reikšmė). Kai grafito junginiai yra legiruojami elektronais, pailgėja C–C cheminis ryšys, todėl juostų dažnis mažėja.

Vienasluoksnių anglies nanovamzdelių spektroelektrocheminė analizė parodė, kad sistemoje pakeitus elektrodo potencialą 1 V, kiekvienam anglies atomui tenka krūvis – σ_C , kuris svyruoja nuo 0,005 iki 0,02 e⁻ [176]. Kai $\sigma_C \ll 1$, (7) formulėje dominuoja pirmasis narys, o $\Delta r_{(C-C)}$ įgauna tiesinę priklausomybę. Taigi, neigiamėjant potencialui, C–C cheminio ryšio virpesio dažnis palaipsniui mažėja [173]. Todėl rGO charakteringų D ir G virpesinių juostų dažnių tiesines priklausomybes nuo elektrodo potencialo galima paaiškinti C–C cheminio ryšio ilgio kitimu. Ramano spektroskopijos metodu ištyrus elektrochemiškai H₂SO₄ legiruotus grafito intarpinius junginius, nustatyta, $\sigma_C = -\Delta\nu(G)/460$, kur $\Delta\nu(G)$ legiravimo sukeltas dažnio poslinkis cm⁻¹ [177]. Taigi, žinant G virpesinės juostos poslinkį, galima apytiksliai apskaičiuoti σ_C vertę. Šiame darbe tirtoje sistemoje nustatyta, kad pakeitus elektrodo potencialą 1 V kiekvienam ant Au/MHP adsorbuoto rGO anglies atomui, krūvio pernaša yra $\sigma_C = 0,013$ e⁻. Ši reikšmė patenka į spektroelektrochemiškai vienasluoksniams anglies nanovamzdeliams nustatytą σ_C duomenų masyvą [176]. Žinant σ_C galima įvertinti elektrocheminės sistemos pernašos efektyvumą $k = \Delta E_F / \Delta E$, kur ΔE_F – Fermi lygmens poslinkis, kurį sukėlė elektrodo potencialo (ΔE) pokytis. ΔE_F apskaičiuojamas pagal šią formulę [178]:

$$\Delta E_F = \gamma_0 \sqrt{\pi \sigma_C \sqrt{3}}, \quad (8)$$

kur γ_0 *Slonczewski-Weiss-McClure* juostų modelio parametras (artimiausių kaimyinių orbitalių plokštumoje persidengimo integralas). Pasinaudojus $\gamma_0=3,12$ eV [179] buvo nustatytas Au/MHP/GO sistemos efektyvumas – $k=0,83$. Ši reikšmė yra didesnė nei k gauta vienasluoksniams anglies nanovamzdeliams (0,5–0,7) [180].

Atlikti tyrimai parodė, kad MHP monosluoksnis pritraukia neigiamo krūvio GO. Gauta struktūra yra stabili ir išlieka perkėlus elektrodą į tirpalą, kuriame nėra GO. Adsorbuotą GO galima elektrochemiškai redukuoti. Redukuoto GO virpesinių juostų D ir G dažnis tiesiškai mažėja neigiamėjant elektrodo potencialui. Reiškinyms paaiškintas taip, kad elektrochemiškai legiruojant (užkraunant) rGO kinta C–C cheminio ryšio ilgis. Kadangi elektroninė struktūra priklauso nuo gardelės parametrų, gauti rezultatai rodo, kad adsorbuoto rGO elektroninė struktūra gali būti keičiama, keičiant elektrocheminį potencialą. Dėl papildomo rezonansinio stiprinimo GO ir rGO pasižymi intensyviais Ramano sklaidos spektrais. Todėl, nustatyta tiesinė D ir G juostų priklausomybė nuo potencialo gali būti panaudota, siekiant įvertinti elektrocheminį potencialą sudėtingose sistemose (pvz.: biologinės arba dirbtinės membranose) Ramano spektroskopijos metodu. Šiame darbe sukurta ir išanalizuota Au/MHP/GO sistema gali būti naudojama įvairiuose elektrocheminiuose procesuose.

IŠVADOS

1) Adsorbuotos ant Au ir Ag elektrodų N-(6-merkpto)heksilpiridinio (MHP) molekulės formuoja stabilius savitvarkius teigiamo krūvio monosluoksnius, gebančius pritraukti neigiamo krūvio molekules iš tirpalo.

2) Remiantis izotopinio pakeitimo, kvantų chemijos skaičiavimo, adsorbcijos laiko ir temperatūriniais tyrimais nustatyti MHP molekulės struktūros ir orientacijos paviršiaus atžvilgiu Ramano sklaidos žymenys. Juosta ties 1083 cm^{-1} priskirta angliavandenilinės grandinės, esančios *trans* konformacijoje, C–C valentiniam virpesiui.

3) Neigiamėjant elektrodo potencialui, MHP orientacija elektrodo atžvilgiu pakinta taip, kad angliavandenilinės grandinės metileno grupės pradeda kontaktuoti su paviršiumi, atsiranda daugiau *goš* defektų, PSRS spektre padidėja santykinis piridinio žiedo ν_{8a} modos intensyvumas. Pasireiškia santykinio intensyvumo $I(\nu_{8a})/I(\nu_{12})$ priklausomybė nuo žadinančios spinduliuotės bangos ilgio. Šie reiškiniai rodo, kad Au/MHP sistemoje pasireiškia papildomas krūvio pernešimo rezonansinis Ramano spektrų stiprinimo mechanizmas.

4) MHP monosluoksnis elektrostatiškai pritraukia NH_2SO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , BF_4^- , ClO_4^- ir PF_6^- anijonus. Adsorbuotų anijonų pilnai simetrinio virpesio dažnis sumažėja, lyginant su tirpale esančiais anijonais. Dažnio sumažėjimas yra tuo didesnis, kuo didesnė anijono Gibso dehidracijos energija.

5) Aukso elektrodas modifikuotas MHP monosluoksniu leidžia patikimai nustatyti ClO_4^- anijonus pagal pilnai simetrinio valentinio virpesio juosta ties 932 cm^{-1} kai anijonų koncentracija tirpale yra 10^{-8} M. Priklausomybė nuo

koncentracijos yra artima tiesinei koncentracijų ruože nuo 10^{-8} iki 10^{-3} M. Pilnai simetrinio virpesio dažnio sumažėjimas lyginant su tirpalo spektru priklauso nuo koncentracijos ir didėja mažėjant koncentracijai. Tai rodo, kad anijono hidracinis apvalkalas daugiausiai deformuojasi esant mažoms koncentracijoms.

6) Sąveikaujant MHP monosluoksniui su dodecilosulfato (DS^-) anijonais fazių riboje susiformuoja bisluoksnis. DS^- anijonai gali būti užregistruoti PSRS metodu esant 10^{-6} M tirpalo koncentracijai. Sulfato grupės pilnai simetrinio virpesio dažnio sumažėjimas adsorbuotoje būsenoje ir santykinio intensyvumo padidėjimas PSRS spektre rodo, kad sąveika su MHP vyksta per šią grupę. Metileno grupių C–H simetrinių valentinių virpesių dažnis (2856 cm^{-1}) rodo, kad adsorbuoto DS^- angliavandenilinė grandinė turi daug goš defektų, monosluoksnis nėra kompaktškas.

7) MHP monosluoksnis elektrostatiškai pritraukia neigiamo krūvio grafeno oksidą. Adsorbuotas grafeno oksidas gali būti elektrochemiškai redukuojamas. Redukuoto grafeno oksido Au/MHP fazių riboje virpesinių juostų G ir D dažnis tiesiškai mažėja neigiamėjant elektrodo potencialui su nuolinkiu $5,9 \pm 0,3$ ir $4,7 \pm 0,3\text{ cm}^{-1}/V$, atitinkamai. Reiškiny pasiektas taip, kad elektrochemiškai užkraunant redukuotą grafeno oksidą kinta C–C cheminio ryšio ilgis.

PUBLIKUOTŲ DARBŲ SĄRAŠAS

Moksliniai straipsniai disertacinio darbo tema:

1. **I. Matulaitienė**, J. Barkauskas, R. Trusovas, G. Račiukaitis, R. Mažeikienė, O. Eicher-Lorka, G. Niaura. Potential dependence of SERS spectra of reduced graphene oxide on self-assembled monolayer at gold electrode. *Chemical Physics Letters*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2013.10.068>.

2. **I. Matulaitienė**, L. Abariūtė, Z. Kuodis, O. Eicher-Lorka, A. Matijoška, G. Niaura. Electrostatic binding of ions by self-assembled monolayer of N-(6-mercapto)hexylpyridinium on Ag electrode as probed by surface enhanced Raman spectroscopy. *Chemija*, (priimtas spausdinimui).

3. V. Voiciuk, G. Valincius, R. Budvytytė, A. Matijoška, **I. Matulaitienė**, G. Niaura. Surface-enhanced Raman spectroscopy for detection of toxic amyloid β oligomers adsorbed on self-assembled monolayers. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 95 (2012) 526–532.

Moksliniai straipsniai disertacijos tema įteikti redakcijoms:

1. **I. Matulaitienė**, Z. Kuodis, A. Matijoška, O. Eicher-Lorka, G. Niaura. SERS characterization of the positive charge bearing N-(6-mercapto)hexylpyridinium self-assembled monolayer on gold electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (išsiųsta redakcijai).

Kiti straipsniai:

1. **I. Matulaitienė**, Z. Kuodis, O. Eicher-Lorka, G. Niaura. SERS characterization of imidazole ring terminated self-assembled monolayer formed from lipoic acid histamide on silver electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 700 (2013) 77–85.

2. **E. Elijošiutė**, O. Eicher-Lorka, E. Griškonis, I. Matulaitienė, D. Jankūnaitė, G. Denafas. Molecular structure of mercury(II) thiocyanate complexes: experimental UV-electron spectroscopy and Raman studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 115 (2013) 574–582.

3. A. Valiūnienė, V. Antanavičius, Ž. Margarian, **I. Matulaitienė**, G. Valinčius. Electrochemical oxidation of cyanide using platinized Ti electrodes. *Materials Science (Medžiagotyra)*, (priimtas spausdinimui).

Tezės/ Konferencijų medžiaga disertacijos tema:

1. **I. Matulaitienė**, O. Eicher-Lorka, Z. Kuodis, L. Abariūtė, G. Niaura. SERS study of the interaction of anions with positive charge bearing mercaptohexylpyridinium monolayer on gold and silver electrodes. *Chemistry*. 2013, Rugsėjis. Vilnius.

2. **I. Kairytė**, Z. Kuodis, A. Matijoška, O. Eicher-Lorka, L. Abariūtė, G. Niaura. Merkaptoheksilpiridinio adsorbcijos ant aukso elektrodo tyrimas paviršiaus sustiprintos Ramano spektroskopijos metodu. *Organinė Chemija*. 2010, Balandis. Kaunas.

3. **I. Kairytė**, Z. Kuodis, A. Matijoška, O. Eicher-Lorka, G. Niaura. SERS study of the interaction of perchlorate anion with positive charge

mercaptohexylpyridinium monolayer on gold electrode. *Chemistry*. 2011, spalio. Vilnius.

4. **I. Kairytė**, Z. Kuodis, A. Matijoška, O. Eicher-Lorka, G. Niaura. Characterization of positive charge bearing mercaptohexylpyridinium SAM at gold electrode. *ERPOS-12*. 2011, liepa. Vilnius.

5. **I. Kairytė**, Z. Kuodis, A. Matijoška, O. Eichen-Lorka, L. Abariūtė, G. Niaura. Elektrosstatinės anijonų adsorbcijos ant merkaptoheksilpiridinio monosluoksnio tyrimas paviršiaus sustiprintos Ramano spektroskopijos metodu. *Organinė Chemija*. 2011, Balandis. Kaunas.

PADĖKA

Noriu padėkoti savo darbo vadovui habil. dr. Gediminui Niaurai už tai, kad supažindino ir įtraukė į Ramano spektroskopijos pasaulį. Esu dėkinga už jo kantrybę, įdomias pastabas ir naudingus patarimus ir neišsenkantį entuziazmą; už tai, kad suteikė galimybę atlikti įdomius mokslinius tyrimus, ir visokeriopą pagalbą rengiant disertaciją.

Už tiriamų medžiagų sintezę reiškiu padėką dr. A. Matijoškai, o virpesinių spektrų teorinį modeliavimą ir skaičiavimus dr. O. Eicher-Lorkai. Dr. Z. Kuodžiui, dr. I. Ignatjev, dr. R. Mažeikienei, L. Abariūtei dėkoju už jų sukurta gerą darbinę nuotaiką ir patarimus.

Dėkoju FTMC už suteiktą galimybę siekti daktaro laipsnio, įdomią darbo tematiką.

Dėkoju VU, *Biochemijos instituto Biospektroskopijos ir bioelektrochemijos skyriui* už galimybę pas juos atlikti dalį eksperimentų.

Taip pat šilčiausius žodžius skiriu savo šeimai bei draugams už pasitikėjimą ir palaikymą.

LITERATŪRA

1. A. Kudelski, W. Hill. Raman study on the structure of cysteamine monolayers on silver. *Langmuir*. 1999. **15**. 3162–3168.
2. B. Prieto-Simon, M. Campas, J-L. Marty. Biomolecule immobilization in biosensors development: tailored strategies based on affinity interactions. *Protein and Peptide Lett*. 2008. **15**. 757–763.
3. H-Y. Gu, A-M. Yu, H-Y. Chen. Direct electron transfer and characterization of hemoglobin immobilized on a Au colloid-cysteamine-modified gold electrode. *J. Electroanal. Chem*. 2001. **516**. 119–126.
4. A. Kudelski. Chemisorption of 2-mercaptoethanol on silver, copper, and gold: direct Raman evidence of acid-induced changes in adsorption/desorption equilibria. *Langmuir*. 2003. **19**. 3805–3813.
5. A. Michota, A. Kudelski, J. Bukowska. Molecular structure of cysteamine monolayers on silver substrates. Comparative studies by surface-enhanced Raman scattering. *Surface Science*. 2002. **502–503**. 214–218.
6. D. Zhou, X. Wang, L. Birch, T. Rayment, C. Abell. AFM study on protein immobilization on charged surfaces at the nanoscale: toward the fabrication of three-dimensional protein nanostructures. *Langmuir*, 2003. **19**. 10557–10562.
7. D. Zhou, A. Bruckbauer, M. Bachelor, D.-J. Kang, C. Abell, D. Klenerman. Influence of the foundation layer on the layer-by-layer assembly of poly-L-lysine and poly(styrenesulfonate) and its usage in the fabrication of 3D microscale features. *Langmuir*. 2004. **20**. 9089–9094.
8. D. Zhou, A. Bruckbauer, C. Abell, D. Klenerman, D.-J. Kang. Fabrication of three-dimensional surface structures with highly fluorescent quantum dots by surface templated layer-by-layer assembly. *Adv. Mater*. 2005. **17**. 1243-1248.
9. L. Porte-Peden, S. G. Kaamper, M. Vandr Wal, R. Blankespoor, K. Sinniah. Estimating kinetic and thermodynamic parameters from single molecule enzyme-inhibitor interactions. *Langmuir*. 2008. **20**. 11556–11561.
10. A. Smekal. Zur quantentheorie der dispersion. *Naturwissenschaften*. 1923. **11**. 873–875.
11. C. V. Raman, K. S. Krishnan. A new type of secondary radiation. *Nature*. 1928. **121**. 501–502.

12. E. Smith, G. Dent. Modern Raman spectroscopy – A practical approach. *John Wiley & Sons, Ltd.* 2005. pp. 210.
13. J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown. Introductory Raman spectroscopy. *Elsevier.* 2003. pp. 434
14. M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem. Phys. Lett.* 1974. **26**. 163–166.
15. R. P. Van Duyne. Applications of Raman spectroscopy in electrochemistry. *J. Physique.* 1977. **38**. 239–252.
16. M. G. Albrecht, J. Creighton. Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. *J. Am. Chem. Soc.* 1977. **99**. 5215–5217.
17. R. Contreras-Caceres, B. Siera-Martin, A. Frnandez-Barbero. Surface-enhanced Raman scattering sensors based on hybrid nanoparticles. *Microsensors.: InTech.* 2011. p. 249.
18. G. McNay, D. Eustace, E. Smith, K. Faulds, D. Graham. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) and surface-enhanced resonance Raman scattering (SERRS): A review of applications. *Appl. Spectrosc.* 2011. **8**. 825–837.
19. M. Moscovits. Surface-enhanced spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.* 1985. **57**. 783-826.
20. X. Jiang, A. Campion. Chemical effect in surface enhanced Raman scattering: pyridine chemisorbed on silver adatoms onRh (100). *Chem. Phys. Lett.* 1987. **140**. 95–100.
21. S. Nie, S. R. Ermony. Probing single molecules and single nanoparticles by surface enhanced Raman scattering. *Science.* 1997. **275**. 1102-1106.
22. K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld. Ultrasensitive chemical analysis by Raman spectroscopy. *Chem. Rev.* 1999. **99**. 2957–2975.
23. V. Vaičiškuskas, G.-J. Babonas, Z. Kuprionis, G. Niaura, V. Šablinskis Paviršiaus optinė spektroskopija. Vilnius : *TEV*, 2008. p. 186.
24. A. Panace, L. Kvitek, R. Prucek, M. Kolar, R. Večerova, N. Pizurova, V. K. Sharma, T. Nevečna, R. Zboril. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity. *J. Phys. Chem.* 2006. **110**. 16248–16253.
25. G. Wei, L. Wang, Z. Liu, Y. Song, L. Sun, T. Yang, Z. Li. DNA-network-templated self-assembly of silver nanoparticles and their applications in surface-enhanced Raman scattering. *J. Phys. Chem.* 2006. **109**. 23941–23947.
26. A. Damin, S. Usseglio, G. Agostini, S. Bordiga, A. Zecchina. Au nanoparticles as SERS probes of the silica surface layer structure in the absence and presence of adsorbates. *J. Phys. Chem.* 2008. **112**. 4932–4936.

27. D. Wei, W. Qian. Facile synthesis of Ag and Au nanoparticles utilizing chitosan as a mediator agent. *Colloids and Surfaces B*. 2008. **62**. 136–142.
28. H. Yin, T. Yamamoto, Y. Wada, S. Yanagida. Large-scale and size-controlled synthesis of silver nanoparticles under microwave irradiation. *Materials chemistry and Physics*. 2004. **83**. 66–70.
29. P. Galletto, P. F. Brevet, H. H. Girault. Enhancement of the second harmonic response by adsorbates on gold colloids: the effect of aggregation. *J. Phys. Chem.* 1999. **103**. 8706–8710.
30. I. Ojea-Jimenez, N. S. Bastus, V. Puentes. Influence of the sequence of the reagents addition in the citrate-mediated synthesis of gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*. 2011. **115**. 15752–15757.
31. S. Cintra, M. E. Abdelsalam, P. N. Bartlett, J. J. Baumberg, T. A. Kelf. Y. Sugawara, A. E. Russel. Sculpted substrates for SERS. *Farraday Discuss.* 2006. **132**. 191–199.
32. M. A. Abdelsalam. Surface enhances Raman scattering of aromatic thiols adsorbed on nanostructured gold surfaces. *Cent. Eur.J. Chem.* 2009. **7**. 446–453.
33. J-m. Moon. A. Wei. Uniform gold nanorod arrays from polyethylenimine-coated alumina templates. *J. Phys. Chem. B*. 2005. **109**. 23336–23341.
34. J. Morikawa, E. Hayakawa, T. Hashimoto, R. Buivydas, S. Juodkazis. Thermal imaging of a heat transport in regions structured by femtosecond laser. *OSA*. 2011. **19**. 20542–20550.
35. G. Liu., Y. Li, G. Duan, J. Wang, Changhao, Liang, W. Cai. Tunable surface plasmon resonance and strong SERS performances of Au opening-nanoshell ordered arrays. *ACC. Appl. Mater. Interfaces*. 2012. **4**. 1–5.
36. B. C. Galarrela, P.R. Norton, F. Lagugne-Labarthet. SERS of detection of streptavidin/biotin monolayers assemblies. *Langmuir*. 2011. **27**. 1494–1498.
37. N. Ji, W. Ruan, Z. Li, C. Wang, Z. Yang, B. Zhao. A potential commercial surface-enhanced Raman scattering-active substrate: stability and usability. *J. Raman Spectrosc.* 2013. **44**. 1–5.
38. R. Gupta. W. A. Weimer. High enhancement factor gold films for surface enhanced Raman spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* 2003. **374**. 302–306.
39. D. Gloria, J. J. Gooding, G. Moran, D. B. Hibbert. Electrochemically fabricated three dimensional nano-porous gold films optimised for surface enhanced Raman scattering. *J. Electroanal. Chem.* 2011. **656**. 114–119.

40. Y. Xia, Y. Xu, J. Zheng, W. Huang, Z. Li. Effects of electrolytes on the fabrication of three-dimensional nanoporous gold films by a rapid anodic potential step method for SERS. *J. Raman Spectrosc.* 2012. **43**. 842–847.
41. P. Gao, D. Gosztola, L.W. Leung, M. J. Weaver. Surface-enhanced Raman scattering at gold electrodes: dependence on electrochemical pretreatment conditions and comparisons with silver. *J. Electroanal. Chem.* 1987. **233**. 211–222.
42. G. Niaura, A. Malinauskas. Surface-enhanced Raman scattering from chloride on copper electrodes. *Chem. Phys. Lett.* 1993. **207**. 455–460.
43. A. Kudelski, J. Bukowska. Temporal evolution of Raman intensities on surface-enhanced Raman scattering active copper and gold electrodes at negative potentials. *Vibr. Spectrosc.* 1996. **10**. 335–339.
44. G. Xue, J. Dong, M. Zhang. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) and surface-enhanced resonance Raman scattering (SERRS) on HNO₃-roughened copper foil. *Appl. Spectrosc.* 1991. **45**. 756–759.
45. E. Podstawka, Y. Ozaki, L.M. Proniewicz. Part II: Surface-enhanced Raman spectroscopy investigation of methionine containing heterodipeptides adsorbed on colloidal silver. *Appl. Spectrosc.* 2004. **58**. 581–590.
46. I. Ignatjev, E. Podstawka-Proniewicz, G. Niaura, J. R. Lombardi, L. M. Proniewicz. Potential induced changes in neuropeptide B adsorption on Ag, Au, and Cu electrodes monitored by surface-enhanced Raman scattering. *J. Chem. Phys. B.* 2011. **115**. 10525–10536.
47. G. Niaura. Raman spectroscopy in analysis of biomolecules. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R. A. Meyers (Ed). 2008. pp.
48. D. A. Carter, J. E. Pemberton. Surface-enhanced Raman scattering of the acid-based forms of imidazole on silver. *Langmuir.* 1992. **8**. 1218–1225.
49. K. L. Davis, M. L. McGlashen, M. D. Davis. Surface-enhanced Raman scattering of histamine at silver electrodes. *Langmuir.* 1992. **8**. 1654–1658.
50. I. Matulaitienė, Z. Kuodis, O. Eicher-Lorka, G. Niaura. SERS characterization of imidazole ring terminated self-assembled monolayers formed from lipoic acid histamine on silver electrode. *J. Electroanal. Chem.* 2013. **700**. 77–85.
51. Z. Q. Tian, B. Ren. Adsorption and reaction at electrochemical interfaces as probed by surface-enhanced Raman spectroscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2004. **55**. 197–229.
52. B. Pettinger, B. Ren, G. Picardi, R. Schuster, G. Ertl. Nanoscale probing of adsorbed species by tip-enhanced Raman spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* 2004. **92**. 96–101.

53. A. Michota, A. Kudelski, J. Bukowska. Influence of electrolytes on the structure of cisteamine monolayer on silver studied by surface-enhanced Raman scattering. *J. Raman Spectr.* 2001. **32**. 345–350.
54. M. A. Bryant, J. E. Pemberton. Surface Raman scattering of self-assembled monolayers formed from 1-alkanethiols: behavior of films at Au comparison to films at Ag. *J. Am. Chem. Soc.* 1991. **113**. 8284–8293.
55. M. A. Bryant, J. E. Pemberton. Surface Raman scattering of self-assembled monolayers formed from 1-alkanethiols on Ag. *J. Am. Chem. Soc.* 1991. **113**. 3629–3637
56. A. Bulovas, N. Dirvianskytė, Z. Talaikytė, G. Niaura, S. Valentukonytė, E. Butkus, V. Razumas. Electrochemical and structural properties of self-assembled monolayers of 2-methyl-3-(ω -mercaptoalkyl)-1,4-naphthoquinones on gold. *J. Electroanal. Chem.* 2006. **591**. 175–188.
57. C. A. Szafranski, W. Tanner, P. E. Laibinis, R. L. Garrel. Surface-enhanced Raman spectroscopy of halogenated aromatic thiols on gold electrodes. *Langmuir*. 1998. **14**. 3580–3589.
58. S. W. Joo, S. W. Han, K. Kim. Adsorption characteristics of 1,3-propanedithiol on gold: surface-enhanced Raman scattering and ellipsometry Study. *J. Phys. Chem. B*. 2000. **104**. 6218–6224.
59. I. Langmuir. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II Liquids. *J. Am. Chem.*, 1917. **39**. 1848–1906.
60. K. B. Blodgett. Films Built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface. *J. Am. Chem.*, 1935. **57**. 1007–1022.
61. K. B. Blodgett, I. Langmuir. Built-up films of barium stearate and their optical properties. *J. Am. Chem.*, 1937. **51**. 964–982.
62. W. C. Bigelow, D. L. Pickett, W. A. Zisman. Oleophobic monolayers. I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids. *J. Colloid Interface Sci.*, 1946. **1**. 513–538.
63. F. Haree, G. Shafrin, W. A. Zisman. Properties of films of adsorbed fluorinated acids. *J. Phys. Chem.* 1954. **58**. 236-239.
64. E. G. Shafrin, W. A. Zisman. The adsorption on platinum and wettability of monolayers of terminally fluorinated octadecyl derivatives. *J. Phys. Chem.* 1957. **61**. 1046–1053.
65. H. Kuhn. Functionalized monolayer assembly manipulation. *Thin Solid Films*. 1983. **99**. 1-16.
66. H. Kuhn, D. Mobius. Systems of monomolecular layers-assembling and physico-chemical behavior. *Angew. Chem. internat. Edit.* 1971. **10**. 620–637.

67. R. G. Nuzzo, D. L. Allara. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *J. Am. Soc.* 1983. **105**. 4481–4483.
68. R. Maoz, J. Sagiv. On the formation and structure of self-assembling monolayers. I. A comparative wettability study of Langmuir-Blodgett and adsorbed films on flat substrates and glass microbeads. *J. Colloids Interface Sci.* 1984. **100**. 465–496.
69. F. Schreiber. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Progress in Surface Science.* 2000. **65**. 151–256.
70. A. Ulman. Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chem. Rev.* 1996. **96**. 1533–1554
71. R. H. Tredgold. Order in thin organic films. *Cambridge University Press.* 1994. p. 199.
72. N. K. Chaki, M. J. Sharma, K. Vijayamohan. Applications of self-assembled monolayers in materials chemistry. *Proc. Indian. Acad Sci.* 2001. **113**. 659–670.
73. D. K. Schwartz. Mechanisms and kinetics of self-assembled monolayer formation. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2001. **52**. 107–137.
74. J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whiteside, Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology, *Chem. Rev.*, 2005. **105**. 1103–1169.
75. R. Yamada, K. Uosaki. In Situ, real time monitoring of the self-assembly process of decanethiol on Au(111) in liquid phase. A scanning tunneling microscopy investigation. *Langmuir.* 1997. **13**. 5218–5221.
76. R. Yamada, K. Uosaki. In Situ scanning tunneling microscopy observation of the self-assembly process of alkanethiols on gold(111) in solution. *Langmuir.* 1998. **14**. 855–861.
77. K. A. Peterlinz, R. Georgianis. In situ kinetics of self-assembly by surface plasmon resonance spectroscopy. *Langmuir.* 1996. **12**. 4731–4740.
78. J. Dai., Z. Li, J. Jin, J. Cheng, J. Kong, S. Bi. Study of the solvent effect on the quality of dodecanethiol self-assembled monolayers on polycrystalline gold. *J. Electroanal. Chem.* 2008. **624**. 315–322.
79. C. D. Bain, J. Evall, G. M. Whitesides. Formation of monolayers by the coadsorption of thiols on gold: variation in the head group, tail group, and solvent. *J. Am. Chem. Soc.* 1989. **111**. 7155–7164.
80. C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. Nuzzo. Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold. *Am. Chem. Soc.* 1989. **111**. 321–335.

81. Q. Jin, J. A. Rodriguez, C. Z. Li, Y. Darici, N. J. Tao. Self-assembly of aromatic thiols on Au(111). *Surface Science*. 1999. **425**. 101–111.
82. D. Chen, J. Li. Interfacial design and functionalization on metal electrodes through self-assembled monolayers. *Surface Science Reports*. 2006. **61**. 445–463.
83. G. E. Poirier. Characterization of organosulfur molecular monolayers on Au(111) using scanning tunneling microscopy. *Chem. Rev.* 1997. **97**. 1117–1128.
84. L. Sun, R. M. Crooks. Indirect visualization of defect structures contained within self-assembled organomercaptan monolayers: combined use of electrochemistry and scanning tunneling microscopy. *Langmuir*. 1993. **9**. 1951–1954.
85. G. Socrates. Infrared and Raman characteristics groups and frequencies. *John Wiley & Sons*. 2004. p. 347.
86. C. D. Bain, G. M. Whitesides. Formation of monolayers by the coadsorption of thiols on gold: variation in the length of the alkyl chain. *J. Am. Chem. Soc.* 1989. **111**. 7164–7175.
87. P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y-T. Tao, A. N. Parikh, R. G. Nuzzo. Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of *n*-alkanethiols. *J. Am. Chem. Soc.* 1991. **1134**. 7152–7167.
88. P. E. Laibinis, G. M. Whitesides. ω -terminated alkanethiolate monolayers on surfaces of copper, silver, and gold have similar wettabilities. *J. Am. Chem. Soc.* 1992. **114**. 1990–1995.
89. S. Bloxham, O. Eicher-Lorka, R. Jakubėnas, G. Niaura. The C–S bond in ethylthiols: a study of the characteristic Raman vibrational spectral band. *Chemija*. 2002. **13**. 190–193,
90. P. E. Laibinis, G. M. Whitesides. ω -terminated alkanethiolate monolayers on surface of copper, silver, and gold have similar wettabilities. *J. Am. Chem. Soc.* 1992. **144**. 1990–1995.
91. R. G. Nuzzo, L. H. Dubois, D. L. Allara, Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 1. Formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* 1990. **112**. 558–569.
92. I. Razmutė–Razmė, Z. Kuodis, O. Eicher–Lorka, G. Niaura. SERS observation of soft C–H vibrational mode of bifunctional alkanethiol molecules adsorbed at Au and Ag electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. **12**. 4564–4568.
93. B. N. Rospendowski, K. Kelly, C. R. Wolf, W. E. Smith. Surface-enhanced resonance Raman scattering from cytochromes P-450 adsorbed on citrate-reduced silver sols. *J. Am. Chem. Soc.* 1991. **113**. 1217–1225.
94. R. E. Holmlin, X. Chen, R. G. Chapman, S. Takayama, G. M. Whitesides. Zwitterionic SAMs that resist nonspecific adsorption of protein from aqueous buffer. *Langmuir*. 2001. **17**. 2841–2850.

95. S. Chen, L. Liu, J. Zhou, S. Jiang. Controlling antibody orientation on charged self-assembled monolayers. *Langmuir*. 2003. **19**. 2859–2864.
96. L. Niu, R–M. Latonen, C. Kvarnstrom, A. Ivaska. Influence of charged tail groups of self-assembled monolayers on electrodeposition of polyaniline. *Electrochimica Acta*. 2004. **49**. 445–4460.
97. V. Silin, H. Weetall, D. Vanderah. SPR studies on the nonspecific adsorption kinetics of human IgG and BSA on gold surfaces modified by self-assembled monolayers (SAMs). *J. Colloid Interface Sci.* 1997. **185**. 94–103.
98. K. M. Marzec, S. Jaworska, K. Malek, A. Kaczor, M. Baranska. Substituent effect on structure and surface activity of N-methylpyridinium salts studied by FT-IR, FT-RS, SERS and DFT calculations. *J. Raman Spectrosc.* 2013. **44**. 155–165.
99. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Know, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenburg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
100. L. Riauba, G. Niaura, O. Eicher-Lorka, E. Butkus, A study of cysteamine ionization in solution by Raman spectroscopy and theoretical modeling, *J. Phys. Chem. A*. 2006. **110**. 13394–13404.
101. P.L. Polavarapu. Ab initio vibrational Raman and Raman optical activity spectra. *J. Phys. Chem.* 1990. **94**. 8106–8112.
102. G. A. Guirgis, P. Klaboe, S. Shen, D. L. Powell, A. Gruodis, V. Aleksa, C. J. Nielsen, J. Tao, C. Zheng, J. R. Durig. Spectra and structure of silicon-containing compounds. XXXVI–Raman and infrared spectra, conformational stability, ab *initio* calculations and vibrational assignment of ethyldibromosilane. *J. Raman Spectrosc.* 2003. **34**. 322–336.

103. C. A. Widrig, C. Chung, M. D. Porter. The electrochemical desorption of n-alkanethiol monolayers from polycrystalline Au and Ag electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 1991. **310**. 335–359.
104. D. W. Hatchett, R.H. Uibel, K.J. Stevenson, J.M. Harris, H.S. White. Electrochemical measurement of the free energy of adsorption of n-alkanethiols at Ag(111). *J. Am. Chem Soc.* 1998. **120**. 1062–1069.
105. M. I. Muglali, A. Erbe, Y. Chen, C. Barth, P. Koelsch, M. Rohwerder. Modulation of electrochemical hydrogen evolution rate by araliphatic thiol monolayers on gold. *Electrochim. Acta.* 2013. **90**. 17–26.
106. D. García-Raya, R. Madueno, J.M. Sevilla, M. Blazquez, T. Pineda. Electrochemical characterization of 1,8-octanedithiol self-assembled monolayer (ODT-SAM) on a Au(111) single crystal electrode. *Electrochim. Acta.* 2008. **53**. 8026–8033.
107. T. Kakiuchi, H. Usui, D. Hobara, M. Yamamoto. Voltammetric properties of the reductive desorption of alkanethiol self-assembled monolayers from a metal surface. *Langmuir.* 2002. **18**. 5231–5238.
108. Y. Kitagawa, D. Hobara, M. Yamamoto, T. Kakiuchi. Counterion binding induces attractive interactions between negatively-charged self-assembled monolayer of 3-mercaptopropionic acid on Au(111) in reductive desorption. *J. Solid State Electrochem.* 2008. **12**. 461–469.
109. G. Valincius, G. Niaura, B. Kazakeviciene, Z. Talaikyte, M. Kazemekaite, E. Butkus, V. Razumas. Anion effect on mediated electron transfer through ferrocene-terminated self-assembled monolayers. *Langmuir.* (2004). **20**. 6631–6638.
110. P. A. Mosier-Boss, S. H. Lieberman. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) and molecular modeling of the chromate interaction with 4-(2-Mercaptoethyl)pyridinium. *Langmuir.* 2003. **19**. 6826–6836.
111. V. Voiciuk, G. Valincius, R. Budvytyte, A. Matijoska, I. Matulaitiene, G. Niaura. Surface-enhanced Raman spectroscopy for detection of toxic amyloid β oligomers adsorbed on self-assembled monolayers. *Spectrochim. Acta A.* 2012. **95**. 526–532.
112. K. A. Bunting, M. I. Bell, R. A. Durst. The surface-enhanced Raman spectrum of N-methylpyridinium ion on a silver electrode. *Chem. Phys. Lett.* 1982. **89**. 54–58.
113. E. Koglin, A. Tarazona, S. Kreisig, M.J. Schwuger. In-situ investigation of coadsorbed cationic surfactants on charged surfaces a SERS microprobe study. *Coll. Surf. A.* 1997. **123–124**, 523–542.

114. S.M. Kreisig, A. Tarazona, E. Koglin, M.J. Schwuger. In situ analysis of cationic surfactants on electrode surfaces by FT-SERS microprobe spectroscopy. 1. Adsorption of cetylpyridinium bromide. *Langmuir*. 1996. **12**. 5279–5288.
115. L. Malysheva, Y. Klymenko, A. Onipko, R. Valiokas, B. Liedberg. Ab initio calculations of equilibrium geometries and vibrational excitations of helical ethylene-glycol oligomers: application to modeling of monolayer infrared spectra. *Chem. Phys. Lett.* 2003. **370**. 451–459.
116. J.A. Creighton, in: R.J.H. Clark, R.E. Hester (Eds.). In Spectroscopy of surface. Wiley&Sons. New York. 1988, pp. 37–89.
117. Y. Zhou, R. Valiokas, B. Liedberg. Structural characterization of microcontact printed arrays of hexa(ethylene glycol)-terminated alkanethiols on gold. *Langmuir*. 2004. **20**. 6206–6215.
118. K. A. Fossler, R.G. Nuzzo, P. S. Bagus, C. Wöll. The origin of soft vibrational modes of alkanes adsorbed on Cu: an experimental and theoretical investigation. *J. Chem. Phys.* 2003. **118**. 5115–5131.
119. X. Gao, J. P. Davies, M. J. Weaver. A Test of surface selection rules for surface-enhanced Raman scattering: the orientation of adsorbed benzene and monosubstituted benzenes on gold. *J. Phys. Chem.* 1990. **94**. 6858–6864.
120. I. Lopez-Tocon, S. P. Centeno, J. C. Otero, J. L. Marcos. Selection rules for the charge transfer enhancement mechanism in SERS: dependence of the intensities on the L-matrix. *J. Mol. Struct.* 2001. **565–566**. 369–372.
121. R.L. Birke, V. Znamenskiy, J. R. Lombardi. A charge-transfer surface enhanced Raman scattering model from time-dependent density functional theory calculations on a Ag10-pyridine complex. *J. Chem. Phys.* 2010. **132**. 214707.
122. P. Corio, M.L.A. Temperini, P.S. Santos. Contribution of the charge transfer mechanism to the surface-enhanced Raman scattering of the binuclear ion complex $[\text{Fe}_2(\text{Bpe})(\text{CN})_{10}]_6^-$ adsorbed on a silver electrode in different solvents. *Langmuir*. 1999. **15**. 2500–2507.
123. G. Niaura, A. Malinauskas. Surface-enhanced Raman spectroscopy of ClO_4^- and SO_4^{2-} anions adsorbed at a Cu electrode. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1988. **94**. 2205–2211.
124. A. Yuchi, S. Kuroda, M. Takagi, Y. Watanabe, S. Nakao, *Anal. Chem.*, **82**, 8611 (2010).

125. R. Pitt-Rivers, F. S. A. Impiobato. The binding of sodium dodecyl sulphate to various proteins. *Biochem. J.* 1968. **109**. 825–830.
126. R. Westermeier. Electrophoresis in practice. *John Willey & Sons*. 2006. p.426.
127. J. T. Kunjappu, P. Somasundaran. Raman spectroscopy of surfactant aggregates in solution and as adsorbates. *J. Indian Chem. Soc.* 1989. **66**. 639–646.
128. M. Picquart, M. Laborde. Raman scattering in aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate. *Surfactans in Solutions*. 1987. **4**. 189–201.
129. N. Sakmeche, S. Aeiyaeh, J.-J. Aaron, M. Jouini, J. C. Lacroix, P.-C. Lacaze. Improvement of the electrosynthesis and physicochemical properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) using sodium dodecyl sulfate micellar aqueous medium. *Langmuir*. 1999. **15**. 2566–2574.
130. A. R. Baby, A. C. L. Lacerda, Y. Kawano, M. V. R. Velasco, T. M. Kaneko. PAS-FTIR and FT-Raman qualitative characterization of sodium dodecyl sulfate interaction with an alternative stratum corneum model membrane. *Pharmazie*. 2007. **62**. 727–731.
131. Y. Mylonas, G. Staikos. Study of the complexation of sodium dodecyl sulfate with cationically charged acrylamide and *N*-isopropylacrylamide based copolymers: the role of the polymer chain hydrophobicity and of its charge density. *Langmuir*. 2001. **17**. 3586–3591.
131. L. L. Norma, A. Badia. Electrochemical surface plasmon resonance investigation of dodecyl sulfate adsorption to electroactive self-assembled monolayers via ion-pairing interactions. *Langmuir*. 2007. **23**. 10198–10208.
133. M. Picquart. Vibrational mode behavior of SDS aqueous solutions studied by Raman scattering. *J. Phys. Chem.* 1986. **90**. 243–250.
134. D. Ostrovskii, A.-L. Kjoniksen, B. Nystrom, L. M. Torell. Association and thermal gelation in aqueous mixtures of ethyl(hydroxyethyl)cellulose and ionic surfactant: FTIR and Raman study. *Macromolecules*. 1999. **32**. 1534–1540.
135. A. R. Paschoal, A. P. Ayala, R. C. F. Pinto, C. W. A. Paschoal, A. A. Tanaka, J. S. Boaventura Filho, N. M. Jose. About the SDS inclusion in PDMS/TEOS ORMOSIL: a vibrational spectroscopy and confocal Raman scattering study. *J. Raman Spectrosc.* 2011. **42**. 1601–1605.
136. C. M. Johnson, E. Tyrode. Study of the adsorption of sodium dodecylsulfate (SDS) at the air/water interface: targeting the sulfate headgroup using vibrational sum frequency spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. **7**. 2635–2640.

137. J. P. Rourke, P. A. Pandey, J. J. Moore, M. Bates, I. A. Kinloch, R. J. Young, N.R. Wilson. The real graphene oxide revealed: stripping the oxidative debris from graphene-like sheets. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. **50**. 3173–3177.
138. D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 2010. **39**. 228–240.
139. M. Wojtoniszak, E. Mijowska. Controlled oxidation of graphite to graphene oxide with novel oxidants in a bulk scale. *J. Nanopart. Res.* 2012. **14**. 1248.
140. J. Pyun, Angew. Graphene oxide as Catalyst: Application of carbon materials beyond nanotechnology. *Chem. Int. Ed.* 2011. **50**. 46–48.
141. I. P. Murray, S. J. Lou, L. J. Cote, S. Loser, C. J. Kadleck, T. Xu, J. M. Szarko, B. S. Rolczynski, J. . Johns, J. Huang, L. Yu, L. X. Chen, T. J. Marks, M. C. Hersam. Graphene oxide inter layers for robust, high-efficiency organic photovoltaics. *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. **2**. 3006–3012.
142. L. Wang, D.L. Wang. Preparation and electrochemical characterization of MnOOH nanowire-graphene oxide. *Electrochim. Acta.* 2011. **56**. 5010–5015.
143. M. Wojtoniszak, K. Urbas, M. Peruzynska, M. Kurzawski, M. Drozdziak, E. Mijowska. Covalent conjugation of graphene oxide with methotrexate and its antitumor activity. *Chem. Phys. Lett.* 2013. **568–569**. 151–156.
144. A. C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.* 2007. **143**. 47–57.
145. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon.* 2007. **45**. 1558–1565.
146. A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S.K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, A. K. Sood. Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemical top-gated graphene transistor. *Nat. Nanotech.* 2008. **3**. 210–215.
147. M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, R. Saito. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. **9**. 1276–1291.
148. K. K. Kim, A. Reina, Y. Shi, H. Park, L. J. Li, Y. H. Lee, J. Kong. Enhancing the conductivity of transparent graphene films via doping. *Nanotechnology.* 2010. **21**. 285205.

149. G. K. Ramesha, A. V. Kumara, H. B. Muralidhara, S. Sampath. Graphene and grapheno oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *J. Colloid Interface Sci.* 2011. **361**. 270–277.
150. L. Xiao, L. Liao, L. Liu. Chemical modification of graphene oxide with carbethoxycarbene under microwave irradiation. *Chem. Phys. Lett.* 2013. **556**. 376–379.
151. J. Balapanuru, J.X. Yang, S. Xiao, Q. Bao, M. Jahan, L. Polavarapu, J. Wei, Q. H. Xu, K.P. Loh, Angew. A graphite oxide-organic dye ionic complexes with DNA-sensing and optical-limiting properties. *Chem. Int. Ed.* 2010. **49**. 6549–6553.
152. C. W. Chang, M. H. Hon, I. C. Leu. Patterns of solution-processed graphene oxide produced by a transfer printing method. *J. Electrochem. Soc.* 2012. **159**. H605–H609.
153. R. Frost, G.E. Jönsson, D. Chakarov, S. Svedhem, B. Kasemo. Graphene oxide and lipid membranes: interactions and nanocomposite structures. *Nano Lett.* 2012. **12**. 3356–3362.
154. G.K. Ramesha, S. Sampath. Electrochemical reduction of oriented grapheme oxide films: an in situ Raman spectroelectrochemical study. *J. Phys. Chem. C.* 2009. **113**. 7985–7989.
155. S. Eigler, C. Dotzer, A. Hirsch. Visualization of defect densities in reduced graphene oxide. *Carbon.* 2012. **50**. 3666–3673.
156. W. Liang, X. Chen, Y. Sa, Y. Feng, Y. Wang, W. Lin. Graphene oxide as a substrate for Raman enhancement. *Appl. Phys. A.* 2012. **109**. 81–85.
157. A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa. Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films. *P.C. Eklund, Nano Lett.* 2006. **6**. 2667–2673.
158. H.S. Toh, A. Ambrosi, C.K. Chua, M. Pumera. Graphene oxide exhibits limited cathodic potential window due to their inherent electroactivity. *J. Phys. Chem. C.* 2011. **115**. 17647–17650.
159. Z. Wang, X. Zhou, J. Zhang, F. Boey, H. Zhang. Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase. *J. Phys. Chem. C.* 2009. **113**. 14071–14075.
160. E. Casero, A. M. Parra-Alfambra, M. D. Petit-Dominiguez, F. Pariente, E. Lorenzo, C. Alonso. Differentiation between grapheme oxide and reduced grapheme by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). *Electrochem. Commun.* 2012. **20**. 63–66.
161. E. Casero, C. Alonso, L. Vazquez, M. D. Petit-Dominguez, A. M. Parra-Alfambra, M. de la Fuente, P. Merino, S. Alvarez-Garcia, A. De Andrés, F. Pariente, E. Lorenzo. Comparative response of biosensing platforms based on synthesized grapheme oxide and electrochemically reduced grapheme. *Electroanalysis.* 2013. **25**.154–165.

162. R. Trusovas, K. Ratautas, G. Raciukaitis, J. Barkauskas, I. Stankevicienė, G. Niaura, R. Mazeikienė. Reduction of graphite oxide to graphene with laser irradiation. *Carbon*. 2013. **52**. 574–582.
163. D. S. Sutar, P. K. Narayanam, G. Singh, V. D. Botcha, S. S. Talwar, R. S. Srinivasa, S. S. Major. Spectroscopic studies of large sheets of graphene oxide and reduced graphene oxide monolayers prepared by Langmuir-Blodgett technique. *Thin Solid Films*. 2012. **520**. 5991–5996.
164. Y. Zhang, L. Guo, S. Wei, Y. He, H. Xia, Q. Chen, H. B. Sun, F. S. Xiao. Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction. *Nano Today*. 2010. **5**. 15–20.
165. S. J. An, Y. Zhu, S.H. Lee, M. D. Stoller, T. Emilsson, S. Park, A. Velamakanni, J. An, R. S. Ruoff. Thin films fabrication and simultaneous anodic reduction of deposited graphene oxide platelets by electrophoretic deposition. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. **1**. 1259–1263.
166. H. F. Teoh, Y. Tao, E.S. Tok, G. W. Ho, C. H. Sow. Electric current mediated interconversion between graphene oxide to reduced oxide. *Appl. Phys. Lett.* 2011. **98**. 173105.
167. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Intercalation compounds of graphite. *Adv. Phys.* 2002. **51**. 1–186.
168. S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A. C. Ferrari, J. Robertson. Kohn anomalies and electron-phonon interactions in Graphite. *Phys. Rev. Lett.* 2004. **93**. 185503.
169. J. Yan, Y. Zhang, P. Kim, A. Pinczuk. Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene. *Phys. Rev. Lett.* 2007. **98**. 166802.
170. L. M. Malard, R. L. Moreira, D. C. Elias, F. Plentz, E. S. Alves, M. A. Pimenta. Thermal enhancement of chemical doping in graphene: a Raman spectroscopy study. *J. Phys. Condens. Matter*. 2010. **22**. 334202.
171. L. Pietronero, S. Strässler. Bond-length change as a tool to determine charge transfer and electron-phonon coupling in graphite intercalation compounds. *Phys. Rev. Lett.* 1981. **47**. 593–596.
172. L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*. 2009. **473**. 51–87.
173. M. Lazzeri, F. Mauri. Nanodiabatic Kohn anomaly in a doped graphene monolayer. *Phys. Rev. Lett.* 2006. **97**. 266407.
174. C.A. Howard, M.P.M. Dean, F. Withers. Phonons in potassium-doped graphene: the effects of electron-phonon interactions, dimensionality, and adatom ordering. *Phys. Rev. B*. 2011. **84**. 241404(R).

175. M. Kalbac, A. Reina-Cecco, H. Farhat, J. Kong, L. Kavan, M. S. Dresselhaus. The influence of strong electron and hole doping on the Raman intensity of chemical vapor-deposition grapheme. *ACS Nano*. 2010. **4**. 6055–6063.
176. L. Kavan, L. Dunsch. Spectroelectrochemistry of carbon nanotubes. *ChemPhysChem*. 2011. **12**. 47–55.
177. B. L. V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, A. M. Rao, G. U. Sumanasekera, P. C. Eklund. Intercalated nanographite: structure and electronic properties. *Phys. Rev B*. 2001. **64**. 235407.
178. J. Blinowski, N. H. Hau, C. Rigaux, J. P. Vieren, R. L. Toullec, G. Furdin, A. Hérold, J. Melin. Band structure model and dynamical dielectric function in lowest stages of graphite acceptor compounds. *J. Physique*. 1980. **41**. 47–58.
179. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. E. Fisher. Graphite intercalation compounds: electronic properties in the dilute limit. *Phys. Rev. B*. 1977. **15**. 3180–3192.
180. M. Kalbac, L. Kavan, L. Dunsch. Effect of bundling on the tangential displacement mode in the Raman spectra of semiconducting single-walled carbon nanotubes during electrochemical charging. *J. Phys. Chem C*. 2009. **113**. 1340–1345.