

# Elektrocheminė Ramano spektroskopija

## Electrochemical Raman spectroscopy

Gediminas Niaura, Albertas Malinauskas

Fizinių ir technologijos mokslų centras, Savanorių pr. 231, 02300 Vilnius

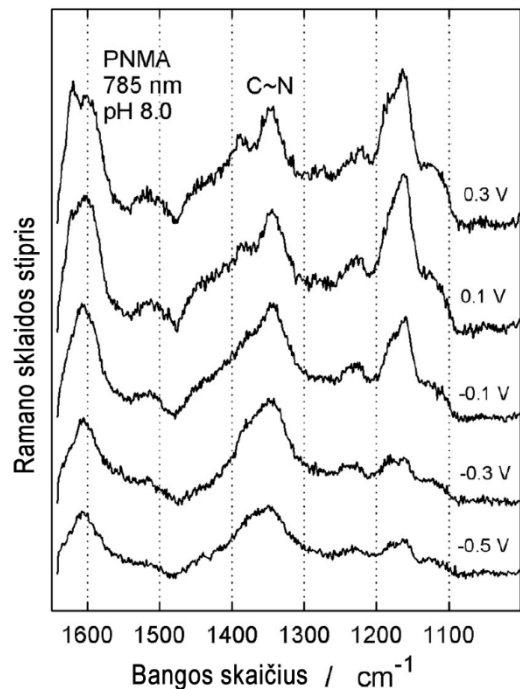
[gediminas.niaura@ftmc.lt](mailto:gediminas.niaura@ftmc.lt)

Mokslininkų domėjimasis elektrochemija didėja kadangi elektroniniai-cheminiai virsmai, vykstantys fazių riboje elektrodas-tirpalas, lemia daugelį procesų susijusių su katalize, energijos perdirstimu, gyvybės reiškiniams [1]. Siekiant suprasti elektrocheminės fazių ribos struktūrą ir procesus molekuliniam lygmenyje būtina taikyti metodus kurie pasižymi aukštu jautriu ir gali suteikti molekulinės informacijos. Šiomis savybėmis pasižymi paviršiaus sustiprinta Ramano spektroskopija (angl. SERS), nanodalelių padengtų apsauginiu sluoksniu sustiprinta Ramano spektroskopija (angl. SHINERS) ir rezonansinė Ramano spektroskopija (RR). Elektrocheminė Ramano spektroskopija apjungia įvairius Ramano spektroskopijos ir elektrocheminius tyrimo metodus ir leidžia atlikti spektrinius tyrimus *in-situ* esant kontroliuojamam elektriniam potencialui.

Pranešime bus palyginti skirtingi elektrocheminės Ramano spektroskopijos metodai ir aptarti jų privalumai ir trūkumai. Ypatingas dėmesys bus skiriamas specifinių Ramano sklaidos žymenų, nusakančių fazių riboje esančių molekulinę grupių struktūrą ir sąveikas, nustatymui [2]. Pavyzdžiui, metileno grupių tiesioginė sąveika (kontaktas) su metalo paviršiumi gali būti atpažinta pagal valentinio simetrinio dažnio  $\nu_s(\text{CH}_2)$  sumažėjimą  $20\text{--}30\text{ cm}^{-1}$  [3]. Baltymų denatūracija fazių riboje ir savitvarčių monosluoksnių (SAM) formavimosi stadijos gali būti spektriškai atpažintos naudojant šį žymenį. Svarbus elektrocheminės Ramano spektroskopijos privalumas yra galimybė tiesiogiai stebėti metalas-adsorbatas ryšio virpesį ir analizuoti elektrinio potencialo įtaką cheminio ryšio stipriui. Šiuose tyrimuose svarbu apjungti Ramano spektroskopijos ir adsorbcijos kompleksų teorinio modeliavimo metodus. Ypatingai didelę reikšmę virpesinių modų priskyrimams SERS ir SHINERS spektruose turi izotopinio pakeitimo metodas. Mūsų tyrimuose buvo naudojamos ne tik stabiliais izotopais modifikuotos adsorbuotos molekulės, bet ir metalo elektrodas ( $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ ). Svarbiausias kintamasis elektrocheminės Ramano spektroskopijos tyrimuose yra elektrinis potencialas. Potencialo sukelti struktūriniai pakitimai adsorbuotose molekulėse gali būti efektyviai iširti analizuojant potencialo-skirtuminius Ramano spektrus. Adsorbuotų molekulių virpesiniai spektrai gali kisti tiek dėl tiesioginės elektrinio lauko įtakos (virpesinis Štarko efektas) tiek ir dėl sąveikos su metalu ir kitomis adsorbuotomis molekulėmis bei tirpalo komponentais. Elektrocheminė Ramano spektroskopija leidžia efektyviai tirti joninių porų susidarymą fazių riboje.

Panaudodami daugiabangę rezonansinę Ramano spektroskopiją mes tyrėme plonų laidžiųjų polimerų

plėvelių, suformuotų ant Au elektrodo, struktūrą [4]. Keičiant lazerinės spinduliuotės bangos ilgį (325, 442, 532, 633 ir 785 nm), galima rezonansiškai tirti atskiras polimerines struktūras. Spektrus žadinat su 785 nm spinduliuote, galima nustatyti ar plėvelėje yra molekulinę struktūrą (poliaronų) garantuojančių elektrinį laidį. Poli(N-metilanilinas), skirtingai nei polianilinas pasižymi elektriniu laidžiu esant tirpalo  $\text{pH} > 4$ . Rezonansiniuose Ramano spektruose aiškiai matosi, kad poliaroninių struktūrų juosta ties  $1350\text{ cm}^{-1}$  egzistuoja plačioje potencialų srityje. Taigi šioje potencialų srityje plėvelė turėtų būti laidži.



1 pav. Poli(N-metilanilino) plėvelės rezonansiniai Ramano spektrai, esant skirtingiems Au elektrodo potencialams. Spektrai žadinti su 785 nm lazerine spinduliuote.

*Reikšminiai žodžiai: Ramano spektroskopija, potencialas, elektrocheminė fazių riba, SERS, SHINERS.*

### Literatūra

- [1] N.M. Sabanes, and K.F. Domke, *ChemElectroChem*, **4**, 1814 (2017).
- [2] I. Matulaitienė, Z. Kuodis, A. Matijoška, O. Eicher-Lorka, G. and Niaura, *J. Phys. Chem. C* **119**, 26481 (2015).
- [3] I. Razmutė-Razmė, Z. Kuodis, O. Eicher-Lorka, and G. Niaura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 4564 (2010).
- [4] R. Mažeikienė, G. Niaura and A. Malinauskas, *Spectrochim. Acta A* **262**, 120140 (2021).