ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

NGUYỄN VĂN HÙNG

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO NANO BẠC DẠNG CÀNH LÁ SỬ DỤNG CHÙM SÁNG KẾT HỢP ỨNG DỤNG TRONG TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

Thái Nguyên, năm 2019

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu và Công nghệ thông tin – Đại học Thái Nguyên http://lrc.tnu.edu.vn

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

NGUYỄN VĂN HÙNG

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO NANO BẠC DẠNG CÀNH LÁ SỬ DỤNG CHÙM SÁNG KẾT HỢP ỨNG DỤNG TRONG TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT

Ngành: VẬT LÝ CHẤT RẮN
Mã số: 8.44.01.04

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

Cán bộ hướng dẫn khoa học: TS. Đỗ Thùy Chi

Thái Nguyên, năm 2019

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu và Công nghệ thông tin – Đại học Thái Nguyên http://lrc.tnu.edu.vn

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan nội dung trong luận văn tốt nghiệp này là kết quả trong công trình nghiên cứu của tôi dưới sự hướng dẫn của TS. Đỗ Thùy Chi. Tất cả các số liệu được công bố là hoàn toàn trung thực và do chính tôi thực hiện trong quá trình nghiên cứu. Kết quả của luận văn chưa hề được công bố và bảo vệ. Các tài liệu tham khảo đều có trích dẫn rõ ràng về nguồn gốc xuất xứ và được nêu trong phần tài liệu tham khảo cuối luận văn.

Thái Nguyên, ngày 19 tháng 4 năm 2019

Học viên

Nguyễn Văn Hùng

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu và Công nghệ thông tin – Đại học Thái Nguyên http://lrc.tnu.edu.vn

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, em xin chân thành cảm ơn và bày tỏ lòng biết ơn chân thành, sâu sắc tới TS. Đỗ Thùy Chi đã tận tình hướng dẫn, giúp đỡ và định hướng cho em trong suốt thời gian học tập và thực hiện luận văn.

Em xin gửi lời cảm ơn tới các thầy cô giáo trong Khoa Vật lý – Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên đã tận tình giúp đỡ, truyền đạt kiến, thực kinh nghiệm và chỉ bảo cho em trong toàn khóa học.

Em xin trân trọng cảm ơn tới ThS. Phạm Thanh Bình và các anh chị, cô, chú đang công tác tại Phòng Vật liệu và Ứng dụng Quang sợi, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện tốt nhất, hướng dẫn chỉ bảo tận tình giúp đỡ em trong việc nghiên cứu thực nghiệm trong quá trình làm luận văn.

Cuối cùng, em xin gửi lời cảm ơn sâu sắc tới gia đình, bạn bè, đồng nghiệp, những người luôn bên cạnh hỗ trợ và động viên em có được những nỗ lực, quyết tâm để hoàn thành luận văn.

Thái Nguyên, ngày 19 tháng 4 năm 2019

Học viên

Nguyễn Văn Hùng

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu và Công nghệ thông tin – Đại học Thái Nguyên http://lrc.tnu.edu.vn

MỤC LỤC

Lời cam đoan i
Lời cảm ơn ii
Mục lục iii
Danh mục các từ viết tắt iiv
Danh mục các bảng v
Danh mục các hình vi
MỞ ĐẦU 1
1. Lí do chọn đề tài 1
2. Mục tiêu nghiên cứu 3
3. Phương pháp nghiên cứu 3
4. Nội dung nghiên cứu 4
5. Cấu trúc luận văn 4
Chương 1. TỔNG QUAN LÝ THUYẾT 5
1.1. Tổng quan về chất bảo vệ thực vật và các phương pháp phân tích 5
1.1.1 Định nghĩa chất bảo vệ thực vật 5
1.1.2. Phân loại chất Bảo vệ thực vật (BVTV) 5
1.1.3. Tác hại của hợp chất bảo vệ thực vật 9
1.1.4. Các phương pháp phân tích 10
1.2. Các phương pháp chế tạo nano Ag và ứng dụng 14
1.2.1. Một số phương pháp chế tạo hạt nano Ag 14
1.2.2. Một số ứng dụng của hạt nano bạc 17
1.3. Tán xạ Raman 21
1.3.1. Lý thuyết tán xạ cổ điển 22
1.3.2. Phổ Raman và các chế độ dao động 25
1.3.3. Lý thuyết tán xạ lượng tử 27
1.3.4. Phép đo phổ Raman trong thực tiễn 31
1.3.5. Tán xạ Raman tăng cường bề mặt 32

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu và Công nghệ thông tin – Đại học Thái Nguyên http://lrc.tnu.edu.vn

1.4. Các ứng dụng cảm biến sinh học dựa trên SERS 38
1.4.1. Đế SERS 38
1.4.2. SERS dựa trên hạt nano 39
Chương 2. THỰC NGHIỆM 40
2.1. Phương pháp chế tạo hạt nano bạc dạng cành lá bằng phương pháp sử dụng chùm sáng kết hợp 40
2.1.1 Quy trình thực hiện 40
2.1.2.Tổng hợp trực tiếp nano kim loại Ag trên bề mặt sợi quang 41
2.2. Các phương pháp sử dụng để phân tích tính chất quang và cấu trúc của hạt nano bạc 45
2.2.1. Phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) 45
2.2.2. Phương pháp đo phổ tán xạ Raman 48
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 52
3.1. Khảo sát hình dạng của các AgNP và hình thái bề mặt của các loại đế SERS theo thời gian chế tạo 52
3.2. Phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) của R6G và một số chất bảo vệ thực vật trên các đế chế tạo được 56
3.2.1. Phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt của R6G 56
3.2.2. Phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt của Chlorpyrifos 59
3.2.3. Phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt của Permethrin 60
3.2.4. Phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt của Dimethoate 62
KẾT LUẬN VÀ ĐỀ XUẤT HƯỚNG NGHIÊN CỨU 65
TÀI LIỆU THAM KHẢO 66

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu và Công nghệ thông tin – Đại học Thái Nguyên http://lrc.tnu.edu.vn

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tiếng Anh	Diễn giải
AgNP	Ag nanoparcticle	Hạt nano bạc
CCD	Charge Coupled Device	Đầu thu quang điện
EM	Electromagnetic fields	Trường điện từ
HF	Axit hydroflorua	Axit HF
LSPR	Localized surface plasmon resonance effect	Hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ
R6G	Rhodamine 6G	Thuốc nhuộm họ Rhodamine
SEM	Scanning electronmicroscope	Kính hiển vi điện tử quét
SERS	Surface-enhanced Raman scattering	Tán xạ Raman tăng cường bề mặt
SPR	Surface plasmon resonance effect	Hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt
HPLC	High-performance liquid chromatography method	Sắc khí lỏng hiệu năng cao
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	Quỹ đạo phân tử chiếm đóng cao nhất
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital	Quỹ đạo phân tử chiếm đóng thấp nhất
UV/Vis	Ultraviolet/Visible Absorbance Spectroscopy	Quang phổ hấp thụ tử ngoại / nhìn thấy được
MB	Myoglobin	Chất phát hiện màu
FBG	Fiber Bragg Grating	Cách tử Bragg sợi quang

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu và Công nghệ thông tin – Đại học Thái Nguyên http://lrc.tnu.edu.vn

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 3.1: Bảng kết quả hệ số tăng cường Raman của các mode đặc trưng của dung dịch R6G 10^{-2} M trên bề mặt sợi quang có đế SERS và trên bề mặt sợi quang không có đế SERS. 58

Bảng 3.2: Độ dịch Raman tương ứng với các mode dao động của Chlorpyrifos. 60

Bảng 3.3: Độ dịch Raman tương ứng với các mode dao động của Permethrin. 61

Bảng 3.4: Độ dịch Raman tương ứng với các mode dao động của Dimethoate. 63

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu và Công nghệ thông tin – Đại học Thái Nguyên http://lrc.tnu.edu.vn

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Cấu trúc hóa học của chlorpyrifos 5
Hình 1.2. Cấu trúc hóa học của Dimethoate 6
Hình 1.3. Một số thuốc trừ sâu có chứa Dimethoate 7
Hình 1.4. Các hợp chất hữu cơ phospho chuyển hóa..... 7
Hình 1.5. Cấu trúc hóa học của Pyrethroide. 8
Hình 1.6. Cấu trúc hóa học của carbamate..... 8
Hình 1.7. Tác động của ion bạc lên vi khuẩn 18
Hình 1.8. Ion bạc liên kết với ADN. 19
Hình 1.9. (A). Phổ Raman thường của Ag (500 ppm) và chất màu MB 20
Hình 1.10. Sơ đồ đầu dò SERS phát hiện vi khuẩn trong nước uống..... 21
Hình 1.11. Mô tả cổ điển về tán xạ Rayleigh..... 23
Hình 1.12. Mô hình cổ điển của tán xạ Raman..... 24
Hình 1.13. Ví dụ về quang phổ Raman..... 26
Hình 1.14. Các mode tích cực Raman của các nhóm chức thông thường. 27
Hình 1.15. Quá trình hấp thu photon..... 28
Hình 1.16. Sơ đồ Jablonski của các quá trình tán xạ và huỳnh quang..... 29
Hình 1.17. Cộng hưởng Plasmon bề mặt định xứ..... 33
Hình 1.18. LSPR và tiết diện dập tắt của các hạt nano..... 33
Hình 1.19. Hạt nano SERS bên trong và bên ngoài 39
Hình 2.1. Sơ đồ thí nghiệm tạo mầm Ag. 41
Hình 2.2. Sơ đồ thí nghiệm tổng hợp trực tiếp nano bạc trên nền sợi quang 42
Hình 2.3. Hình ảnh máy khuấy từ. 43
Hình 2.4. Máy cắt sợi chuyên dụng..... 43
Hình 2.5. Máy hàn sợi quang. 44
Hình 2.6. Kính hiển vi quang học 44
Hình 2.7. Ảnh các AgNP trên bề mặt sợi quang..... 45
Hình 2.8. Sơ đồ khối kính hiển vi điện tử quét 47

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu và Công nghệ thông tin – Đại học Thái Nguyên http://lrc.tnu.edu.vn

Hình 2.9. Máy FE-SEM S-4800. 48
Hình 2.10. Hệ phân tích quang phổ Raman LabRAM HR Evolution. 50
Hình 2.11. Sơ đồ hệ đo LabRAM HR Evolution. 51
Hình 3.1. Ảnh SEM bề mặt Sợi quang 62,5/125µm. 52
Hình 3.2. Ảnh FE-SEM của các AgNP trên bề mặt sợi quang khi thời gian chiếu sáng là 3 phút 30 giây. 53
Hình 3.3. Ảnh FE-SEM của các AgNP trên bề mặt sợi quang khi thời gian chiếu sáng là 6 phút. 53
Hình 3.4. Ảnh FE-SEM của các AgNP trên bề mặt sợi quang khi thời gian chiếu sáng là 8 phút. 54
Hình 3.5. Ảnh FE-SEM của các AgNP dạng cành lá trên bề mặt sợi quang khi thời gian chiếu sáng là 8 phút. 55
Hình 3.6. Ảnh FE-SEM của các AgNP dạng cành lá trên bề mặt sợi quang khi thời gian chiếu sáng là 8 phút. 55
Hình 3.7. Phổ Raman tăng cường bề mặt của R6G – 10^{-2} M trên đế thường. 57
Hình 3.8. Phổ Raman tăng cường bề mặt trên đế (SERS – cành lá) của Chlorpyrifos (đế SERS do chúng tôi chế tạo). 59
Hình 3.9. Phổ Raman tăng cường bề mặt của permethrin trên AgNP [19]. 60
Hình 3.10. Phổ Raman tăng cường bề mặt trên đế (SERS – cành lá) của Permethrin (đế SERS do chúng tôi chế tạo). 60
Hình 3.11. Phổ Raman tăng cường bề mặt trên đế (SERS – cành lá) của Dimethoate (đế SERS do chúng tôi chế tạo). 62
Hình 3.12. Phổ Raman tăng cường bề mặt của Dimethoate trên màng AgNP. 62

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu và Công nghệ thông tin – Đại học Thái Nguyên http://lrc.tnu.edu.vn