

Příprava ultracitlivých senzorů metodou samouspořádání

Jakub Celný, Adam Popelka, Petr Hanák
Gymnázium Teplice, Čs. Dobrovolců 11, Teplice
Gymnázium, Brno, Vídeňská 47
Gymnázium Bučovice, Součkova 500, Bučovice
Celnja1@centrum.cz, Adam.pope@seznam.cz,
Pedrohanak@seznam.cz

Abstrakt:

V našem projektu jsme se seznámili s problematikou Ramanovi spektroskopie a moderní metody povrchem zesíleného Ramanova rozptylu (SERS). Tato metoda má vizi budoucího uplatnění v medicíně při diagnostice závažných chorob, jelikož je velice přesná a specifická. Zatím se jedná o jedinou metodu, která je schopna dosáhnout tak přesných výsledků. Pro tuto metodu je typická nutnost substrátu (nanostrukturované povrchy z ušlechtilého kovu). V následujícím článku jsme se pokusili vytvořit vhodný substrát a ověřit jeho vlastnosti.

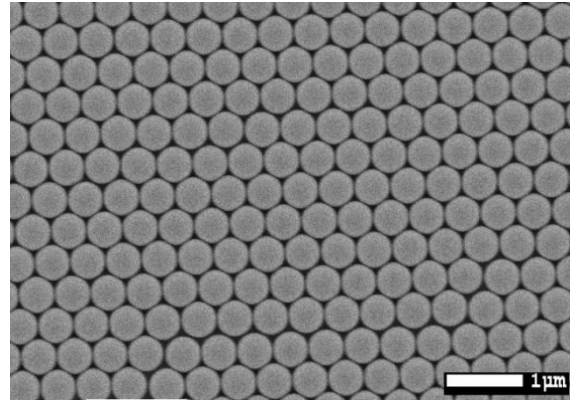
1 Úvod

Ramanův rozptyl objevil roku 1928 C. V. Raman, za což dostal v roce 1930 Nobelovu cenu za fyziku. Jev se dá definovat jako nepružný rozptyl na molekulách, při kterém dochází k přechodu mezi vibračně-rotacími stavy dané molekuly. Ramanova spektra molekul jsou charakteristická, a proto se dají molekuly podle této metody rozlišovat. Toho lze využít při rozeznávání složení různých látek. Ramanova rozptylu je využíváno ve spektroskopii k určení složení vzorku neznámých látek. Dnes je známa již modernější metoda SERS (surface-enhanced Raman scattering). Avšak zatím není využívána v komerční sféře. Její unikátnost spočívá v tom, že je velmi citlivá, ale zároveň i specifická. Proto je možné tuto metodu v budoucnu použít například k detekci některých vážných chorob. Nevýhodou je potřeba použití vhodného substrátu, který je schopen zařídit zesílení Ramanova signálu molekuly až 10^{11} krát. To nastává na kovových nanostrukturách, za předpokladu že jsou ozářeny paprskem o stejné frekvenci, která odpovídá rezonanční oscilaci elektronů v kovové nanostrukturu. Je vhodné vytvořit povrch, který by poskytoval homogenní zesílení, a měření by bylo reprodukovatelné, poté by byl použitelný pro komerční výrobu.

2 Postup

Nejprve jsme si připravili disperzi polystyrenových kuliček (253, 471, 940 nm – získané od firmy MicroParticles GmbH) a ethanolu. Následně jsme kuličky pomocí

ohnuté pipety nanášeli na hladinu ultračisté vody (kuličky na hladině drží pouze pomocí povrchového napětí vody, protože jsou těžší než voda). Byl to zdlouhavý proces, jehož účelem bylo vytvoření souvislé monovrstvy. Kuličky se samouspořádávají do hexagonální soustavy (viz obr. 1.0 – snímek ze SEM), protože v ní mají nejnižší energii. Poté jsme pomocí mastného stříbrného drátku oddělili monovrstvu polystyrenových kuliček od stěn, aby se spojily v celek uprostřed. Dále

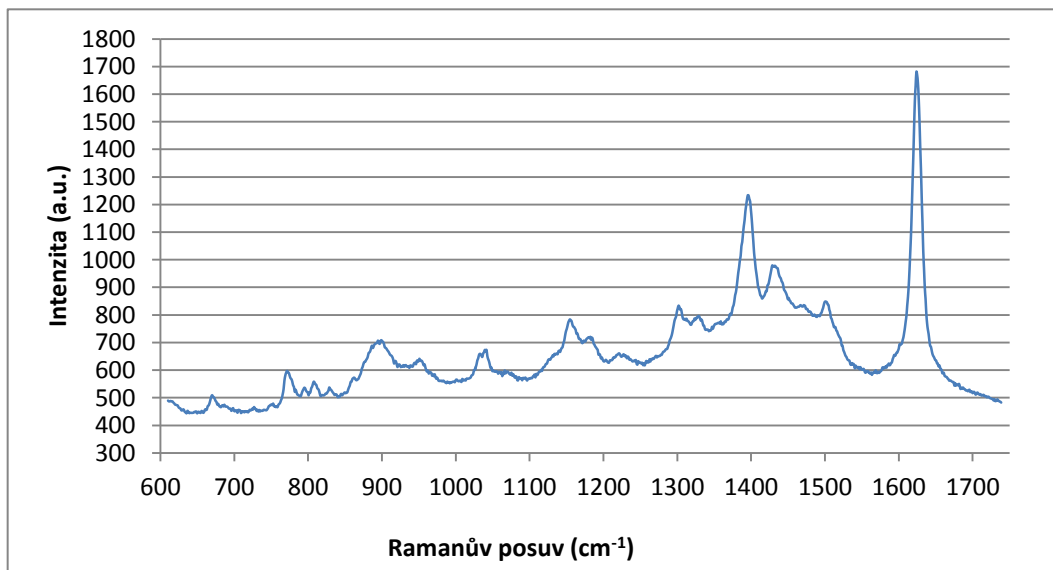


Obr. 1.0

jsme část struktury nabrali na odmaštěné sklíčko, které jsme osušili. Na vzorky jsme nanесли tenkou vrstvu kovu (v našem případě Au, vrstva byla 20 nm tlustá) pomocí magnetronového naprašování. Ten funguje na principu ostřelování zlatého terče ionty argonu. Následně jsme poprášené vzorky pozorovali pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (JEOL JSM-7500). Poté jsme namíchali roztoky methylenové modře ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) o koncentracích 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} mol/l. V těchto třech roztocích jsme poté nechali 1,5 hodiny vzorky ponořené, aby se mohla methylenová modř adsorbovat na zlato. Nakonec jsme měřili SERS spektrum daných vzorků (Ramanův mikroskop - LabRam HR800 od firmy HORIBA Jobin Yvon), intenzita naměřených spekter závisela na velikosti polystyrenových kuliček a koncentraci roztoku.

3 Výsledky

Zkušební měření jsme provedli na pracovišti Oddělení fyziky biomolekul na MFF UK. Zde jsme měřili spektrum na našich vzorcích.

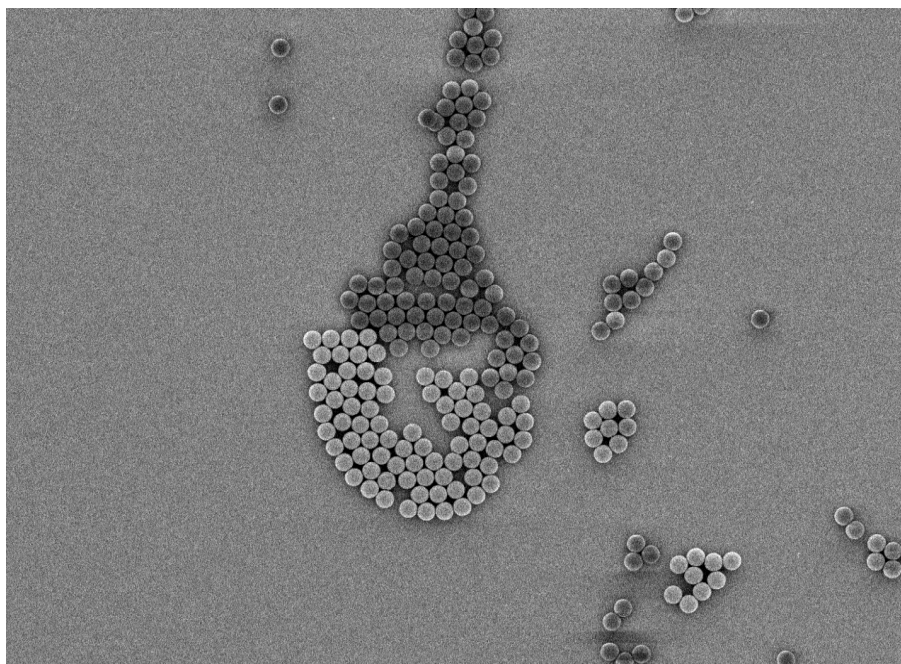


Obr. 1.1

Na grafu (viz obr. 1.1) je SERS spektrum methylenové modře. Zatímco methylenová modř vytvořila 2 nejzřetelnější píky a to na hodnotách Ramanova posuvu 1400 cm^{-1} (menší) a 1600 cm^{-1} (větší), což se shodovalo s pásy uvedenými v článku [4].

4 Shrnutí

V připravených monovrstvách byla jasně viditelná hexagonální soustava polystyrenových kuliček, které bylo dosaženo samouspořádáním na hladině vody. Metoda samouspořádání je oproti metodě litografické efektivnější a méně časově a finančně náročná. Následné měření Ramanova rozptylu na pokovených strukturách ukázalo pásy jednotlivých vibrací odpovídajících methylenové modři. Při měření spektra u různých koncentrací methylenové modře byl pozorovatelný zřejmý rozdíl ve velikosti intenzitních maxim Ramanova spektra a to přibližně o jeden řád, což odpovídalo změně koncentrace roztoku. Měření na více místech ukázalo, že zesílení na našem povrchu bylo homogenní. Pokud bychom nechali vzorky ponořené v roztoku déle, na zlatou vrstvu by se adsorbovalo více molekul methylenové modře a SERS spektrum by bylo měřitelné i pro nižší koncentrace.



Obr. 1.2, Struktura „lžička“ z nanočástic o velikosti 940 nm – snímek ze SEM

5 Poděkování

Velké poděkování patří pořadatelům akce Týden vědy za možnost účastnit se.

Zvláště bychom chtěli poděkovat Ing. Lucii Štolcové (FJFI), Doc. RNDr. Markovi Procházkovi, Dr.(MFF UK) a RNDr. Janu Proškovi (FJFI).

6 Reference:

- [1] Štolcová Lucie, Analýza a realizace nanostruktur pro povrchem zesílený Ramanův rozptyl 2010/2011
- [2] LE RU E., ETCHEGOIN P. Principles of surface enhanced Raman scattering and related plasmonic effect. 1st ed., Amsterdam: Elsevier, 2009. xxiii, 663 p. ISBN: 978-0-444-52779-0.
- [3] Ramanův jev. (3. 06. 2012). *Wikipedie: Otevřená encyklopedie*. Získáno 14:29, 19. 06. 2012 z http://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Raman%C5%AFv_jev&oldid=8614978
- [4] NAUJOK R.R., DUEVEL R.V., CORN R.M., Langmuir **9**, 1993, pp. 1771-1774