

Denumire proiect: STUDIUL SUPRAFETELOR NANOSTRUCTURATE BIOHIBRIDE DE TIPUL SILICIU-PROTEINA PENTRU APLICATII IN BIO(NANO)DETECTIE

Etapa: 2008 – Sinteza Lucrării

In aceasta etapa s-au obtinut urmatoarele rezultate:

Capitolul 1. Dezvoltarea unei metode experimentale de depunere electrochimica a nanoparticulelor de Au pe substrat de siliciu

1.1 Obținerea unei aranjament ordonat de nanoinsule de aur prin metoda electrochimica

Pentru obținerea unei aranjament ordonat de nanoparticule de aur este necesara ca suprafata de siliciu hidrogenat sa fie obtinuta cu terase plane fara defecte, separate de trepte monoatomice. In general, pentru hidrogenarea unei suprafete, deci pentru indepartarea stratului de oxid, se utilizeaza solutii pe baza de acid fluorhidric. In urma acestui proces de corodare chimica rezulta o suprafata saturata cu unul sau mai multi atomi de hidrogen. Daca hidrogenare siliciului de tip $n(111)$, dezorientata cu 2^0 grade in directia $\langle 11-2 \rangle$ spalat in solutie piranha 3:1 (98% H_2SO_4)/ (30% H_2O_2) timp de 30 de minute si clatit abundent cu apa ultrapura (18Mili Ω), se realizeaza in solutie de 40% NH_4F cu adaugare de $(NH_4)_2SO_3$

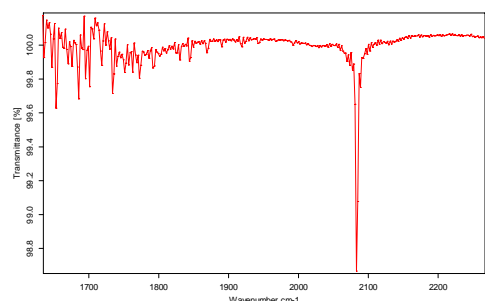


Fig. 1 Spectru FTIR a substratului de siliciu H-Si(111) monohidrogenat-polarizare p.

rezulta o suprafata acoperita cu monohidruuri.(Fig1)

Figura 1 prezinta spectrul FTIR al substratului monohidrogenat. Banda intensa de la 2083cm^{-1} corespunde vibratiei simetrice de intindere a legaturii Si-H. De remarcat ca banda de la 2083cm^{-1} nu este observata in polarizare s ci doar in p , deoarece legatura Si-H este perpendiculara pe trasele de siliciu.

Pe acest aranjament particular se electrodepune selectiv, nanoinsule de aur, daca se utilizeaza atat o suprafata de Si- $n(111)$ -H cat si o solutie de 1mM $KAu(CN)_2$ + 0.2mM NaCN + NaOH 2M de pH=14. Depunerea are loc daca se foloseste o celula electrochimica, conectata la un potentiostat. Electrocul de referinta folosit este sulfat de mercur si toate potentialele sunt raportate la acesta. Contraelectrodul a fost un fir de Au. Substratul de H-Si(111) prospat preparat a fost imersat in solutia de aur sub potential controlat.

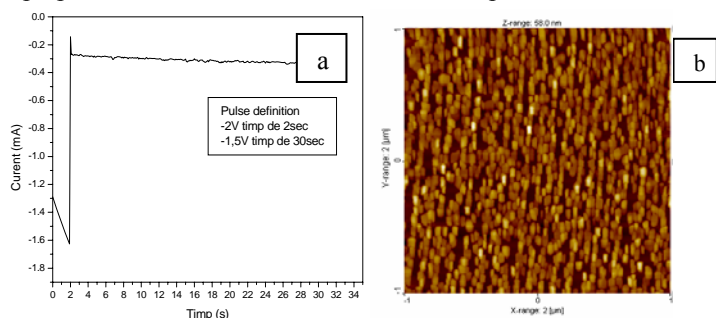


Fig 2. (a) Rezentare grafica a timpului in functie de curent pentru o depunere de 2sec la -2V si de 30sec la -1.5V; (b) Imagine AFM a depunerii reprezentate grafic in (a)

Se obseva ca la potentialul de -2V are loc depunerea nanoparticulelor de aur, adica reducerea complexului de aur $Au(CN)_2^-$ ($E(Au^+/Au)$), reactie care are loc paralel cu descompunerea apei in hidrogen molecular. Acste doua reactii cuplate, impreuna cu impeditentele sterice fac ca electrodepunerea sa aiba loc exclusiv pe pasii de siliciu. Daca potentialul de depunere scade are loc o crestere a insulelor de aur existente, fara nucleeri suplimentare(Fig 2-a). In urma acestui proces rezulta un aranjament bine definit, ordonat, controlat pe suprafata de H-Si(111). (fig2-b)

Daca in timpul procesului de depunere are loc o modificare a parametrilor stabiliti, nucleerea nu mai este selectiva, ea avand loc si pe terasele de siliciu (Fig3 –a, b)

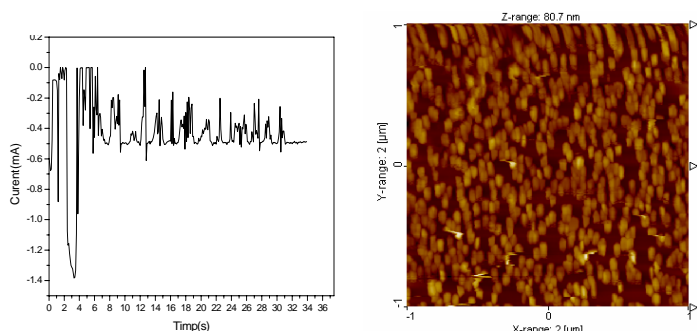


Fig 3. (a) Reprezentare grafica a timpului in functie de curent pentru o depunere de 2sec la -2V si de 30sec la -1.5V; (b) Imagine AFM a depunerii reprezentate grafic in (a)

Se observa o oscilatie a curentului in timp, aceasta conducand in final la depunere de nanoinsule de aur atat pe terasele cat si pe pasii de siliciu.

1.2. Obținerea unei densități optime de nanoinsule de aur prin modificarea parametrilor de depunere electrochimică

Am observat ca este foarte importanta controlarea procesului de hidrogenare si a parametrilor de depunere. Astfel, daca timpul de depunere necesar nucleerii este scurt (2-4 secunde) are loc o definire a densității de nanoparticule pe suprafata, aceste nanoparticule crescand odaca cu cresterea timpului de depunere la potentialul de -1.5V, care poate varia in functie de densitatea si de dimensiunea dorita.

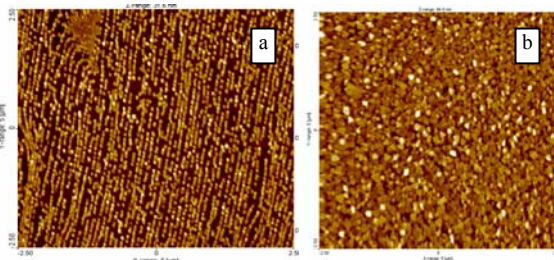


Fig.4 Imagini AFM (a) depunere -2V pentru 2sec si 1.5V pentru 50sec; (b) -2V pentru 2sec si -1.5V pentru 100sec

Astfel, in functie de aplicatia dorita se poate obtine o densitate optima de nanoparticule de aur prin modificarea potentialului si timpului de depunere.

Pentru SERS /SEIRS am lucrat cu urmatoarea secventa de potential de -2V MSE- pentru 2secunde, urmata de un al doilea impuls pentru 80 de secunde.

1.3. Caracterizarea MORFOLOGICA a substratului nanostructurat

Toate substraturile au fost caracterizate morfologic inainte si dupa procesarea chimica/electrochimica prin microscopie de forta atomica (AFM- atomic force microscopy). Aceasta tehnica s-a dovedit a fi o metoda descriptiva suficienta pentru caracterizarea diferitelor probe de siliciu sau aur nanostructurat pe siliciu. Au fost scanate diferite arii pentru a determina rugozitatea, uniformitatea substraturilor. Astfel, s-a observat ca substratul hidrogenat este despartit de trepte monoatomice (~3Å) si de terase plane de aproximativ 100nm. (fig.5). Pe aceste trepte sunt depuse selectiv

nanoparticule de aur, ale caror

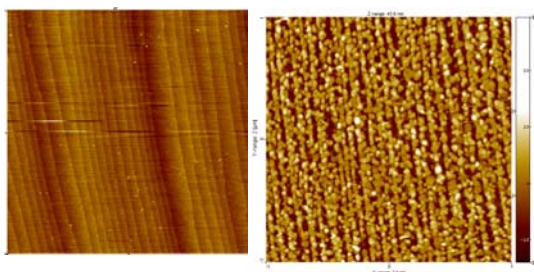


Fig. 5(a) imagine AFM a substratului de siliciu hidrogenat; (b) substratul de H-Si(111) modificat cu nanoparticule de aur depuse electrochimic. Secventa de potential: -2V=2sec si -1.5= 50sec

dimensiuni pot varia de la cativa nanometrii, este cazul timpurilor de depunere mici, pana la 90-100 nanometrii in cazul timpului de depunere lung.

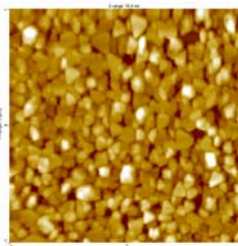


Fig.6 Substrat de Au/H- Si(111).
Secventa de potential : -2V=2sec, -
1.5V = 100sec

Daca timpul petrecut la ce-a de-a doua secventa de potential, care defineste dimensiunea nanoparticulelor este foarte lung, atunci are loc unirea nanoparticulelor si deci formarea unui strat continuu nanostructurat. (fig.6)

Capitolul 2 Elaborarea metodologiei de obtinere a unor sisteme nanostructurate de aur pe substrat de PS/ Siliciu si realizarea experimentală prin tehnica evaporării in vid

2.1. Obținerea de nanoparticule de Au pe PS/Si prin metoda evaporării in vid / 3. Caracterizarea topografică a substratului nanostructurat

Aurul a fost depus prin metoda pulverizării catodice in vid la presiune de 5×10^{-6} torr. Grosimea stratului de Au depus a fost de 100 nm.

Substratul utilizat a fost (i) siliciu macroporos/Si; (ii) siliciu mezoporos/Si; (iii) Si tip p (100) de rezistivitate 5-10 Ω cm.

(i) Preparare siliciu macroporos: plachete de Si tip p (100), de rezistivitate 5-10 Ω cm, avand un strat de Al de grosime 100 nm depus pe spatele pentru a asigura contactul ohmic, au fost porozificate anodic in celula AMMT-GBH, in solutie 4% HF in DMF, la o densitate de curent de 7.7 mA/cm².

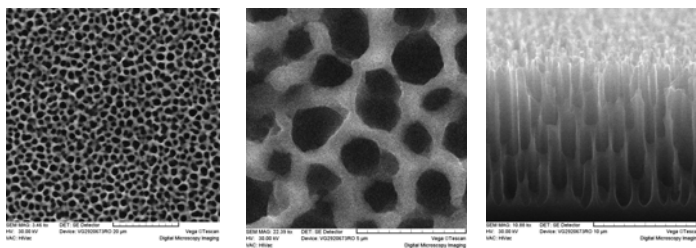


Fig. 7. Siliciu macroporos preparat prin porozificare electrochimica in solutie HF –DMF

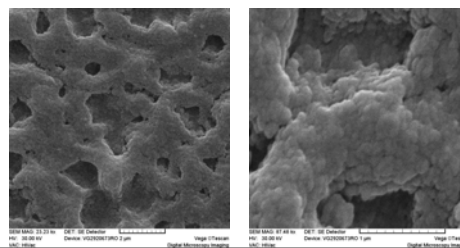


Fig. 8. Au depus prin procedeul pulverizării catodice pe substrat de siliciu macroporos.

Siliciu macroporos a fost tratat termic la 500- 900⁰C in atmosfera reductoare de 10% H₂ in N₂.

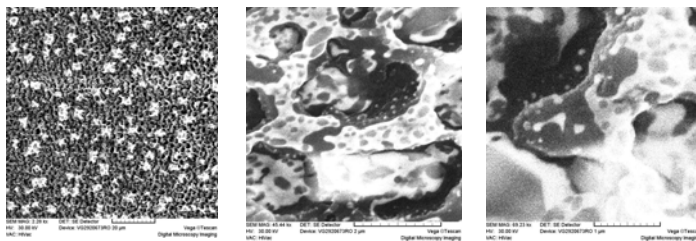


Fig. 9. Imagini SEM ale structurilor de Au/PS/Si tratate termic la 900⁰C.

Prin tratamentul termic se observa o aglomerare a particulelor de aur pe suprafata PS.

(ii) Preparare siliciu mezoporos. Substratul utilizat a fost Si tip p+, (100), de rezistivitate 0.007-0.015 Ω cm; porozificare electrochimica s-a realizat in urmatoarele conditii: HF 50 % ; d=20 mA/cm². Conditile de porozificare au fost astfel selectate incit sa se obtina PS de porozitate medie (50 %), cu pori de dimensiuni mici 5-50 nm, uniform distribuiti. In cazul utilizării siliciului dopat nu este necesara doparea spatelui plachetelor.

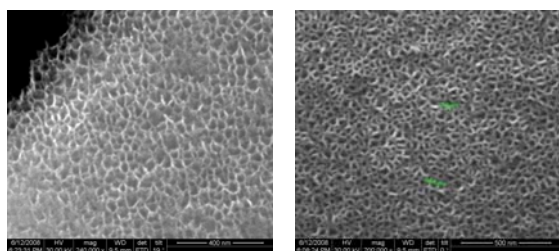


Fig. 10. Siliciu mezoporos realizat prin porozificare anodica in solutie 50% HF.

Au a fost depus in vid la presiune de 5×10^{-6} torr. Grosimea stratului de Au depus a fost de 100 nm.

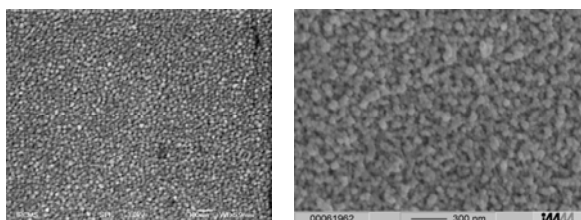


Fig. 11. Au depus pe siliciu mezoporos

(iii) Si de tip p, de orientare cristalografica (100) si rezistivitate 5–10 Ω cm au fost utilizate de asemenea ca substrat pentru depunerea de Au. Inainte de depunere plachetele de siliciu au fost spalate in solutie piranha. 11-mercaptoundecanoic acid (11-MUA) a fost autoasamblat pe toate substratele investigate prin imersia acestora in 2mM MUA in solutie .

2.2. Studiarea / optimizarea procesului de depunere prin evaporare in vid a nanoparticulelor de Au

Prin difracție de raze X s-au stabilit parametrii de rețea (d_{hkl}), a fazelor constituente și a orientării acestora, utilizând spectrul de difracție de raze X pentru probele de Au depuse pe siliciu mezoporos.

Pentru determinarea marimii si orientarii cristaline predominante a nanoparticulelor de Au depuse, s-a folosit metoda difracției cu dublu cristal. S-au analizat două grupe de probe de Aur depuse pe siliciu poros (PS cu porozitate mica si cu porozitate mare) si s-a urmărit determinarea influenței condițiilor de porozificare a substratului de Si (400), precum și a tratamentelor termice ulterioare (fără tratament, 500 și 900°C), asupra texturii și dimensiunii de cristalit a stratului de Au nanostructurat de grosime $t=100$ nm depus prin pulverizare catodica in vid.

Analizele de raze X (XRD) efectuate pe probele de Au/PS cu porozitate 38 % (Fig. 1a), au evidenciat urmatoarele aspecte: (i) in cazul filmelor de Au depuse si netratate nucleerea initiala incepe pe planele Au(220); acest proces este rapid blocat si se observa valori mici ale intensitatii maximului de difracție; procesul de cristalizare continua si devine predominant maximul Au(111); (ii) in cazul probelor de Au/PS tratate termic la 500°C, continua procesul de cristalizare pe planele (111), se obtine o textura predominanta (111) cu un maxim (220) al dimensiunii nanocristalitelor; (iii) tratamentul termic la 900°C induce o crestere a cristalitelor (111) indicand o clara cristalizare pe planele (111), deci o texturare (111) a suprafetei.

Analizele de raze X (XRD) efectuate pe probele de Au/PS cu porozitate 50 % (Fig. 1.b), au evidenciat urmatoarele aspecte:

(i) in filmele de Au/PS depuse si netratate termic cat si in filmele tratate la 500°C cristalizarea incepe pe planele Au(220), apoi este stopata si nucleerea incepe pe planele Au(111) mult mai rapid decat la probele de Au depuse pe PS cu porozitate mica; (ii) Toate probele de Au/PS cu porozitate 50 %, prezinta intensitati XRD mai mici decat cele din grupul anterior pe directiile (111), (220) and (200). Dimensiunea cristalitelor creste semnificativ cu tratamentul termic, de la 5-8 nm la 500°C, atngand 25-28 nm la 900°C cu exceptia cristalitelor (220) and (311) care dispar. Tratamentul la 900°C, produce o crestere a cristalitelor de Au atingand un maxim pentru planele (111), simultan cu descresterea orientarii (111).

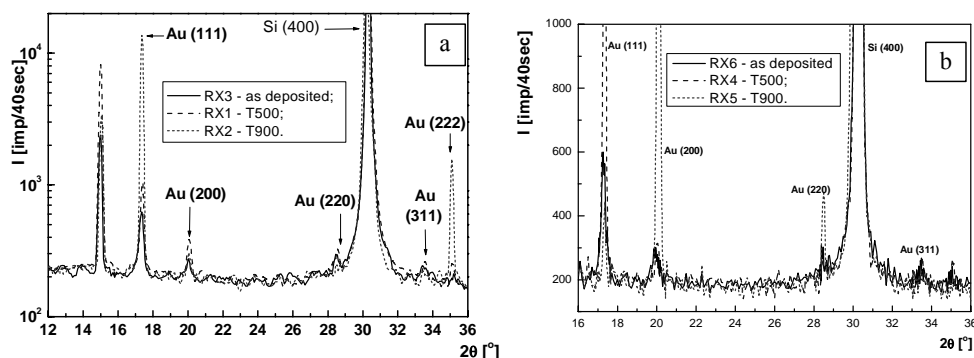


Fig. 12. Spectre de raze X pentru Au/PS (porozitate 38 %) (a) si Au/PS (porozitate 50 %) (b) Group 1 (a) and group 2 (b) , x-Ray spectra of Au/PS for as-deposited and annealed samples, MoK $_{\alpha 1}$

Capitolul 3 Funcionalizarea rețelelor de nanoinsule de Au obținute experimental prin electrodepunere, prin tehnica auto-asamblării moleculare cu molecule de tioli

3.1. Dezvoltarea unei metode experimentale de funcționalizare prin auto-asamblare moleculară cu diferite molecule de tioli a nanoparticulelor de Au electrodepusse pe suportul de siliciu

Imobilizarea moleculelor de tiol pe substratul de tip rețea de nanoinsule de aur pe treptele de Si (111)-H permite caracterizarea monostratului organic cu o sensibilitate IR marită, datorită fenomenului de rezonanță electromagnetică colectivă care apare în cazul unor nanoparticule metalice în IR.

Ancorarea moleculelor de 11-mercaptoundecanoic acid pe nanoparticulele de aur se realizează prin imersarea substratului proaspăt preparat în soluție diluată de tiol (2mM) timp de 24 de ore.

Eficiența imobilizării moleculei de 11-MUA a fost monitorizată prin măsurătorile electrochimice. Acestea au fost realizate într-o celulă electrochimică cu 3 electrozi având Pt ca și contra-electrod iar ca referință Ag/AgCl. Electrocul de lucru folosit a fost un esanțion nanostructurat de Au/ siliciu. Electrocul de platina, înainte de fiecare experiment a fost introdus pentru câteva minute în acid azotic concentrat și apoi a fost spălat din abundență cu apă deionizată. Înainte de fiecare depunere plăchetele de Au/Si au fost polarizate în 0.5 M H₂SO₄ prin baleierea potențialului între -0.2V și 1.0V. Astfel se oxidează impuritățile de pe suprafață, în același timp îndepărtându-se câteva monostraturi de Au. Pentru monitorizarea proceselor redox, inițial se înregistrează voltamograma ciclică a suprafeței de aur în soluție “blank”, adică în soluție etalon(etanol), care conține numai electrolitul soluției.

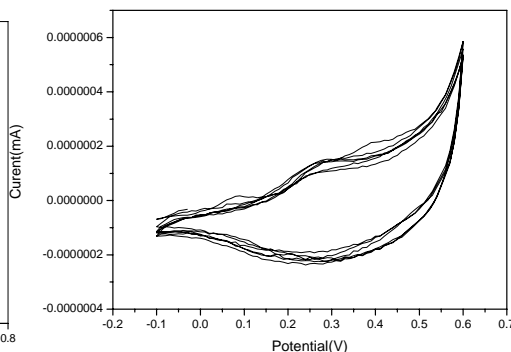
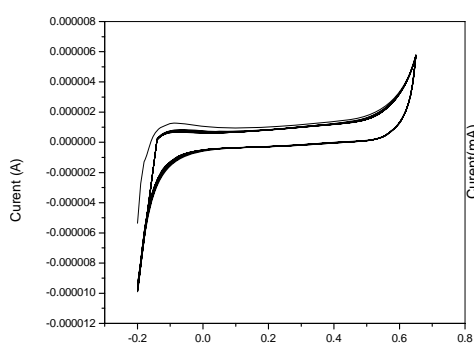


Fig .13. Voltamograma suprafeței de aur, viteza de scanare 50mVs-1

Fig. 14. Voltamograma suprafeței de aur modificată cu molecule de tiol, viteza de scanare 25mV/sec

Se observă că, după mai multe cicluri succesive nu apar picuri de interes. Modificarea suprafeței nanostructurate de aur cu 11-MUA conduce la modificarea voltamogramei după cum se observă în figura de mai jos (fig. 14)

După scanări succesive se observă o modificare a profilului voltamogramei, aceasta conducând la concluzia că moleculele de tiol s-au adsorbit pe suprafața de aur.

3.2. Caracterizarea IR, Raman, a structurilor experimentale

Tehnicile SERS (*Surface enhanced Raman spectroscopy*) și SEIRS (*surface enhance infrared spectroscopy*) și-au câștigat reputația ca fiind cele mai sensibile instrumente de spectroscopie disponibile, pentru detectarea unui număr mare de molecule organice adsorbite. În ultimii ani, s-au concentrat destul de multe cercetări pentru dezvoltarea de substraturi SERS și SEIRS capabile să detecteze monostraturi moleculare.

Studiul realizat asupra substraturilor realizate experimental a demonstrat faptul că furnizează informații cheie care validează eficiența imobilizării moleculelor de tiol pe suprafețele nanostructurate.

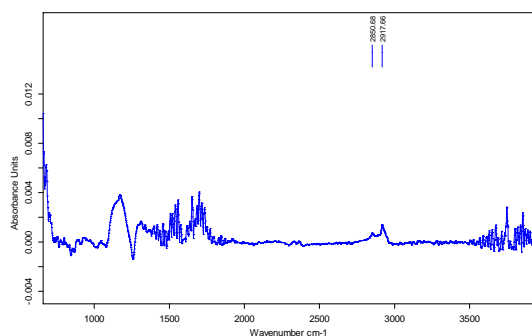


Fig. 15: Spectru IR al unei suprafețe funcționalizate de Au/Si cu acid 11-mercaptopundecanoic

Pentru a investiga creșterea sensibilității IR și Raman pe substraturile preparate s-a adsorbit o moleculă de tiol, 11-MUA. Ancorarea moleculelor de tiol pe substraturile de aur a fost demonstrată prin prezența benzilor caracteristice moleculei de tiol. Astfel, în spectrul IR au putut fi identificate vibrațiile de întindere caracteristice lanțului alchil la 2851 și 2918 cm^{-1} precum și vibrația caracteristică grupării carboxil la 1717 cm^{-1} . Măsurătorile Raman au fost realizate cu ajutorul unui spectrometru Raman- Renishaw InVia, care are atașat un microscop Leica. Pentru direcționarea și colectarea fasciculului laser s-a folosit un obiectiv x50. Pentru iradierea suprafeței s-a folosit atât un laser cu lungimea de undă de 785 nm cât și 514 nm.

Analizele SERS au permis investigarea atât a regiunii de amprentă de la 500-100 cm^{-1} cât și regiunea de la 100-1800 cm^{-1} . Astfel, figura de mai jos (Fig. 16) prezintă spectrul monostratului de 11-MUA format pe suprafața nanoinsulelor de aur în domeniul 500-1800 cm^{-1} . În regiunea spectrală de 700 cm^{-1} se pot observa benzi separate corespunzătoare vibrației de deformare σ (C-S) gauche și trans. La numere de undă scăzute 644.7 cm^{-1} se observă vibrația de întindere a moleculelor adsorbite. Din literatură, această vibrație poate fi atribuită conformerului gauche în timp ce vibrația de la 689,1 cm^{-1} este tipică pentru conformerul trans.

Molecula imersată în etanol prezintă conformații diferite de aceea intensitatea benzii alternează. Totuși s-a observat că intensitatea benzii C-S (G) este crescută față de intensitatea conformerului trans. Aceasta poate fi explicată dacă se acceptă că conformerul gauche este preferențial adsorbit. Probabil concentrația de conformer gauche crește pe suprafața când concentrația de MUA scade. Conformerul gauche are nevoie de mai mult spațiu decât conformerul trans.

Regulile de selecție spun că o vibrație a moleculelor adsorbite perpendicular sunt mult mai intense decât cele adsorbite paralel. Deci, vibrațiile legăturilor C-H și COO- vor trebui să fie afectate. Această creștere de intensitate relativă a legăturii gauche este acompaniată de creșterea intensității vibrației C-H de deformare (1160,8 cm^{-1}). De asemenea, banda de la 823 cm^{-1} poate fi asociată cu vibrațiile de deformare ale acizilor carboxilici disociați, aceasta ducându-ne la concluzia că moleculele sunt aranjate pe suprafața paralel și nu perpendicular.

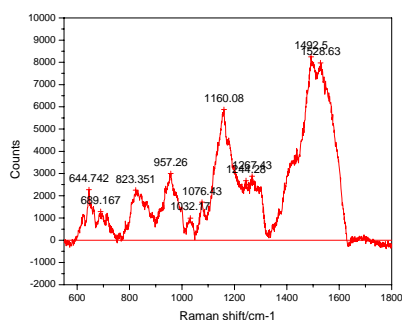


Fig. 16. Spectru Raman a molecule 11-MUA adsorbita pe un substrat cu nanoparticule de aur (-2V 4sec, -1,5 pentru 80sec)-785nm

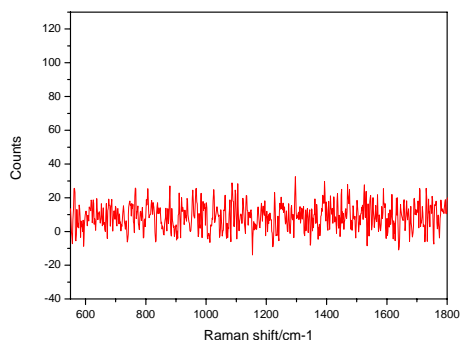


Fig. 17 Spectru Raman al esanționului cu nanoparticule

Spectrul de mai sus corespunde excitației cu laserul cu lungimea de undă de 714 nm.

Probabil banda intensă de la 957,2 cm^{-1} din spectrul Raman provine de la vibrația C-COOH în timp ce banda slabă de la 1076,4 cm^{-1} provine de la vibrațiile lanțului intern ν (C-C) hidrocarbonat, alchil. Pe lângă acestea, semnalele observate la 1244 cm^{-1} și 1267 cm^{-1} sunt atribuite vibrațiilor de balansare CH. Următorul observat la 1416 cm^{-1} poate proveni de la vibrațiile ν (CO) and δ (OH).

Cele două vibrații de la 1492cm⁻¹ and 1528cm⁻¹ pot fi asociate cu vibrațiile simetrice (νs) COO⁻ sau antisimetrice νas (OCO) și respective vibrația antisimetrică (νas)COO⁻.

Dacă se folosește laserul cu lungimea de undă de 514nm nu se observă nici o vibrație caracteristică moleculei de 11-MUA.(fig. 17)

Cap. 4 Modificarea chimică a suprafețelor de Au/PS obținute prin evaporare in vid cu molecule de tiol

4.1 Dezvoltarea unei metode experimentale de funcționalizare prin auto-asamblare moleculară cu tioli a suportului nanostructurat de Au ; Caracterizarea structurilor experimentale

Semnalul Raman înregistrat prezintă picurile caracteristice monostratului organic imobilizat pe substratul poros acoperit cu aur. Astfel, dacă la 604,7cm⁻¹ se observă vibrația gauche □C-S, la 730,4cm⁻¹ se observă vibrația trans □C-S a moleculei de tiol. De asemenea, cele două vibrații de la 1410cm⁻¹ poate fi asociată cu vibrația νas (OCO) și cele două benzi

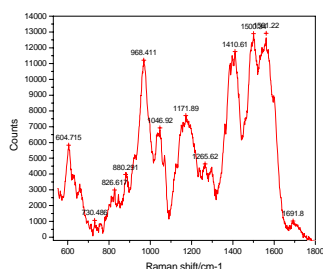


Fig. 18. Spectru SERS al

esantionului cu Au/PS - 785nm

de la 1500 și 1560 cm⁻¹ cu (νs) COO⁻ or și respectiv (νas) COO⁻. În spectru de poate identifica și vibrația ν(C=O) la 1691cm⁻¹ aceasta fiind atribuită prezentei formei carboxil protonate pe suprafață. Măsurătorile realizate cu laserul de 514nm nu au arătat rezultate vibraționale pentru molecula de 11-MUA adsorbită pe suprafață. Laserul a fost poziționat în diferite regiuni de pe suprafața de aur modificată cu molecula de tiol. Nici o vibrație caracteristică nu a fost evidențiată.

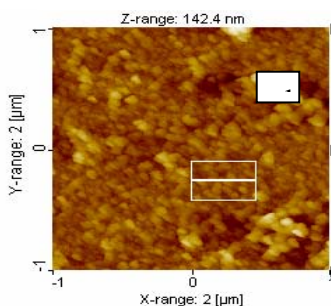


Fig. 19. Imagine AFM a substratului de siliciu neporozificat și

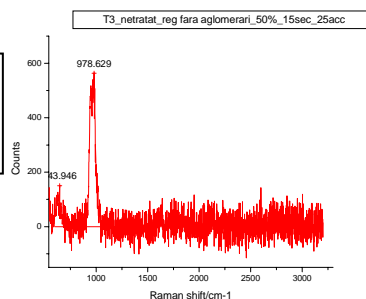


Fig. 20. Spectru Raman al substratului neporozificat

Măsurătorile de spectrometrie Raman realizate atât cu laserul de 785nm cât și cu cel de 514nm, pe acest suport nu au demonstrat prezența moleculei de 11 MUA pe suprafață. (Fig. 20) .

Capitolul 5. Monitorizarea efectului SEIRS pentru moleculele de tioli adsorbite

5.1. Investigarea efectului de creștere a semnalului IR pentru moleculele de tiol adsorbite

Am observat că intensitatea vibrațiilor moleculelor acidului mercaptoundecanoic imobilizat pe suprafața nanostructurată realizată prin depunerea electrochimică este influențată de polarizarea luminii radiației incidente. Astfel, are loc o creștere a câmpului electric local dacă radiația incidentă este polarizată paralel cu liniile de nanoparticule electrodepusă. Această concluzie este în concordanță cu așteptările deoarece distanța între două nanoparticule electrodepusă pe același pas este mai mică decât distanța între două nanoparticule electrodepusă pe doi pași diferiți.

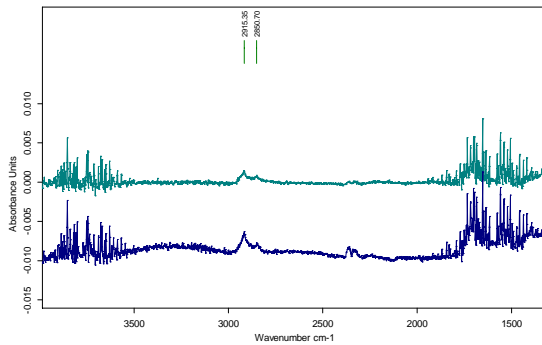


Fig. 21. Spectru IR ale moleculei de 11-MUA imobilizata pe nanoparticulele de aur electrodepuse. Spectrul de sus(verde) corespunde polarizarii perpendiculare cu liniile de nanoparticule iar spectrul de mai jos polarizarii paralele cu nanoparticulele de aur.

5.2. Elaborarea unui model teoretic si experimental pentru efectul SERS/SEIRS

In principiu lumina incidenta pe o suprafata poate fi reflectata, transmisa, absorbita sau imprastiata elastic sau inelastic. Imprastierea Raman are un enorm potential pentru analiza speciilor adsorbite pe suprafata sau pentru analiza situsurilor si unghiurilor de legatura.

Spectroscopia Raman este o metoda spectroscopica vibrationala si are aplicatii importante in analiza de suprafata si in cataliza heterogena.

Domeniul de cercetare care are la baza interactiia lumină-metal este cunoscut ca “plasmonică”. *Plasmonii de suprafata sunt oscilatii coerente ale electronilor din banda de conductie ale metalelor excitati de radiatie electromagnetica, la interfata metal-dielectric.* Acest domeniu a atras atenta datorita potentialelor aplicatii in dispozitivele optice, senzori dar si in diagnosticul medical si terapeutica.

Sunt folosite doua tipuri de rezonante plasmonice:

- Plasmoni-polaritroni care se propaga pe suprafata (SPP-surface plasmon polariton)
- plasmoni polaritroni localizati, care nu se propaga (LSP –local surface plasmons)

In cazul SPP, plasmoni se propaga de la zeci la sute de microni de-a lungul suprafetei metalice cu un camp electric asociat care scade exponential fata de suprafata (normal la suprafata metal-dielectric).

Astfel, pentru o suprafata plana: $E_s^{surf} = E_s^i (1-r_s)$; $E_{p,y}^{surf} = E_{p,y}^i (1-r_p) \cos \varphi$; $E_{p,z}^{surf} = b E_{p,z}^i (1-r_p) \sin \varphi$

Unde s si p indica influenta polarizarii iar z si y componenta campului E paralel cu axele z si y.

PSPP sunt excitatii plasmonice care nu se propaga, care pot fi excitati rezonant la suprafata nanoparticulelor sau in jurul nanogaurilor/nanoparticulelor.

Pozitia spectrala si magnitudinea depinde de dimensiune, forma, compozitie si mediu dielectric.

Astfel campul E_R este dat de: $E_R(r,\omega) = \exp(ikr)/r \{ (p1+p2) + r[p1+p2] \} k^2$

Cresteri ale campului magnetic asociaza aceste rezonante plasmonice, acest fenomen stand la baza spectrometriilor de suprafata (SERS-surface enhance Raman spectroscopy si SEIRS- surface enhance infrared spectroscopy)

Se poate spune ca materialele care posedo o constanta dielectrica reala negativa si imaginara pozitiva mica sunt capabile sa posede rezonanta plasmonica de suprafata.

Modelul experimental propus

Modelul experimental cel mai adecvat care sa poata fi adaptat usor unor cerinte cat mai variate de analiza, SERS/SEIRS/SEF, este realizat pe substrat de siliciu poros (PS), iar ca metal am ales Au. Siliciul poros prezinta avantajul ca poate fi avea in functie de conditiile de preparare diferite marimi de pori, de la 2-3 nm la sute de nm. Suprafata sa este mare (sute de m^2 pe cm^3), ceea ce-i confera posibilitatea atasarii unui numar mare de moleculele. Orientarea porilor in PS poate fi de asemenea selectata, de exemplu atunci cand substratul initial de Si are orientarea cristalina (100), porii vor fi orientati perpendicular pe suprafata, pe cand in cazul Si (111) porii sunt orientati la un anumit unghi.

Aurul a fost ales ca metal in structurile SERS deoarece nu se oxideaza si poate fi preparat in diferite moduri, film depus prin evaporare in vid sau prin pulverizare catodica sau nanoparticule depuse electrochimic sau obtinute chimic si atasate prin intermediul unui linker organic.

Verificarea modelului de amplificare de catre suprafatele realizate experimental a semnalului Raman se prezinta Fig. 22.

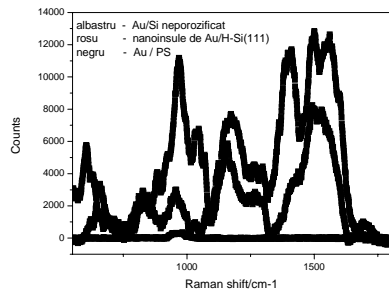


Fig. 22. Spectre SERS ale Au/Siliciu neporozificat (verde); Au/PS (negru) si Au nanoparticule/ H-Si(111)

Figura prezinta influenta morfologiei substratului porozificat si modificat cu 11-MUA asupra semnalului Raman. Daca spectrul verde este raspunsul dat de substratul modificat cu 11-MUA/Au-PVD, spectrul negru reprezinta raspunsul dat de substratul de siliciu porozificat si functionalizat cu molecula de tiol.

Concluzii

Contributia principala a efectului SERS porneste de la cresterea campului electromagnetic local din apropierea suprafetelor metalice dupa excitarea cu o radiatie electromagnetica potrivita a plasmonilor locali de suprafata.

In aceasta etapa am observat ca atat dimensiunea nanoparticulelor metalice, morfologia substratului cat si lungimea de unda a radiatiei electromagnetice influenteaza raspunsul Raman si deci aparitia efectului SERS

Astfel, in aceasta etapa am dezvoltat metode experimentale de nanostructurare a suprafetei de siliciu. Atat metoda electrochimica, de depunere de nanoparticule de aur pe Si(111)-H cat si metoda pulverizarii in vid pe siliciu poros au condus la substrate active SERS. Functionalizarea acestor substrate cu 11-MUA a permis monitorizarea electului SERS/SEIRS. Aceste morfologii unice au condus la o amplificare semnificativa a semnalului moleculei de 11-MUA. In particular, morfologia 11-MUA/Au/PS a condus la dublarea intensitatii semnalului aceleasi molecule adsorbite pe substratul nanostructurat prin metoda electrochimica.

Bibliografie

- [1] Otto A., Phys.Status Solidi, 188, 1455 (2001).
- [2] R. Aroca, Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy, John Wiley & Sons, 2006.
- [3] S. Nie, S.R. Emory, Science 275 (1997) 1102.
- [4] A.M. Michaels, M. Nirmal, L.E. Brus, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 9932.
- [5] J.M. McLellan, Z.-Y. Li, A.R. Siekkinen, Y. Xia, Nano Lett. 7 (2007) 1013.
- [6] N. Liver, A. Nitzan, J.I. Gersten, Chem. Phys. Lett. 111 (1984) 449.
- [7] M.I. Stockman, V.M. Shalaev, M. Moskovits, R. Botet, T.F. George, Phys. Rev. B 46 (1992) 2821.
- [8] D.P. Tsai, J. Kovacs, Z. Wang, M. Moskovits, V.M. Shalaev, J.S. Suh, R. Botet, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 4149.
- [9] H. Xu, E.J. Bjerneld, M. Käll, L. Börjesson, Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 4357.
- [10] H. Xu, J. Aizpurua, M. Käll, P. Apell, Phys. Rev. E 62 (2000) 4318.
- [11] F. Svedberg, Z. Li, H. Xu, M. Käll, Nano Lett. 6 (2006) 2639.
- [12] E.C. Le Ru, P.G. Etchegoin, M. Meyer, J. Chem. Phys. 125 (2006) 204701.