



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

**ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΣΚΕΔΑΣΗΣ RAMAN (SERS)
ΜΟΡΙΩΝ ΡΟΔΑΜΙΝΗΣ ΑΠΟ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΡΓΥΡΟΥ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μαρία Κ. Τσαμποδήμου

Επιβλέπων: Ι.Ράπτης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα
2011

Μαρία Κ. Τσαμποδήμου

© (2011) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Οπτικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του ΕΜΠ. Με την ολοκλήρωσή της θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ.Ιωάννη Ράπτη για την υπομονή του, την καθοδήγηση που μου προσέφερε στα πειράματα και στην συγγραφή του παρόντος, και την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το φαινόμενο SERS. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ.Κων/νο Ράπτη που με ενθάρρυνε και που συνέβαλλε στο να ξεκινήσω αυτή την διπλωματική, τους διδάκτορες Tang Jun και Παναγιώτη Φωτόπουλο για τα δείγματα που ανέπτυξαν στον ‘καθαρό χώρο’ του Τομέα για τις ανάγκες αυτής της εργασίας αλλά και για τις παρατηρήσεις τους, καθώς επίσης και την Αλίκη Γαβριηλέλλη, κάτοχο ΜΔΕ, για τις υποδείξεις της σε πρακτικά θέματα της πειραματικής διαδικασίας. Τέλος, δεν θα μπορούσα να μην αναφέρω τους γονείς μου και τα αδέρφια μου για την στήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου και πιο πολύ κατά την διάρκεια αυτής της διπλωματικής, την εποχή της ‘περίφημης’ εθνικής κρίσης! Η περάτωση αυτής της εργασίας αυτή καθαυτή και μέσα στο ‘βαρύ κλίμα’ της εποχής θα μου θυμίζει πάντα ότι η εξέλιξη είναι αδύνατο να σταματήσει και ότι ο άνθρωπος, με όσα μέσα κι αν διαθέτει, πάντα για κάτι θα προσπαθεί...

Περίληψη

Η φασματοσκοπία Raman είναι ένα σπουδαίο εργαλείο χαρακτηρισμού υλικών συστημάτων και παράλληλα με την εφαρμογή της φασματοσκοπίας υπερύθρου μπορεί να προβεί στον ακριβή προσδιορισμό μοριακών συστημάτων μέσω δονήσεων χαρακτηριστικών ομάδων. Ωστόσο το φαινόμενο σκέδασης Raman είναι κατά κανόνα ασθενές και η παρατήρηση μικροσυστημάτων μπορεί να είναι αδύνατη. Το πρόβλημα μπορεί να ξεπεραστεί με την τεχνική της επιφανειακής ενίσχυσης Raman (SERS) που μπορεί να αυξήσει την σκέδαση κατά αρκετές τάξεις μεγέθους και να καταστήσει εφικτή ακόμη και την παρατήρηση μεμονωμένων μορίων. Το φαινόμενο SERS παρατηρείται με την προσρόφιση χημικών ουσιών σε μεταλλικές νανοδομημένες επιφάνειες και έχει βρει εφαρμογές στους κλάδους της βιοανάλυσης και της νανοτεχνολογίας ως μέσο ανίχνευσης μορίων. Οι εφαρμογές αυτές θεωρείται ότι θα πολλαπλασιαστούν μόλις ο μηχανισμός πίσω από την SERS γίνει πλήρως κατανοητός.

Στην παρούσα διπλωματική γίνεται μια ακόμη προσπάθεια κατανόησης της επίδρασης μεταλλικών νανοσωματιδίων στο φαινόμενο της επιφανειακής ενίσχυσης Raman από ουσίες βιολογικού ενδιαφέροντος. Πιο συγκεκριμένα, μελετώνται δείγματα νανοσωματιδίων αργύρου με επικάλυψη μορίων της χρωστικής ροδαμίνη 6G εναποτεθειμένων σε διαφορετικά στερεά υποστρώματα Si, SiO₂ και γυαλιού, υπό τις ίδιες συνθήκες εναπόθεσης με μέθοδο ιοντοβολής σε συνδυασμό με συσσωμάτωση σε αδρανή ατμόσφαιρα. Οι παράμετροι που εξετάζονται αφορούν την κατάσταση της δέσμης laser που χρησιμοποιείται για την διέγερση των δειγμάτων, τον χρόνο ανάπτυξης των νανοσωματιδίων που εναποτίθενται σε αυτά τα δείγματα, καθώς και την συγκέντρωση του αναλύτη R6G. Η γεωμετρία σκέδασης που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα ήταν αυτή των 180° (οπισθοσκέδαση) και η συλλογή των φασμάτων πραγματοποιήθηκε στην περιοχή σχετικών συχνοτήτων 500-1700 cm⁻¹.

Από τον απολογισμό των πειραμάτων συμπεραίνεται η μεγάλη ευαισθησία του φαινομένου της SERS στους χειρισμούς προετοιμασίας των δειγμάτων και στην μεταχείρησή τους με την πάροδο του χρόνου και κρίνεται αναγκαία η διεξοδικότερη μελέτη των ιδιοτήτων τους σε μελλοντικά πειράματα συναφούς περιεχομένου παράλληλα με μελέτες μέσω άλλων οπτικών τεχνικών (π.χ. SEM, AFM). Ωστόσο, κάποιες παρατηρήσεις στα φάσματα που συλλέχθηκαν δείχνουν κάποια εξάρτηση από τον τρόπο που έχουν προσκολληθεί τα νανοσωματίδια στις διαφορετικές μεταξύ τους υποστρωματικές επιφάνειες. Ο απώτερος σκοπός των ερευνών SERS είναι η πλήρης ταυτοποίηση των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στις διεπιφάνειες των διαφορετικών υλικών που μελετώνται, τόσο στο επίπεδο υποστρώματος-μετάλλου όσο και στο επίπεδο μετάλλου-αναλύτη, και κατ' επέκταση ο τρόπος που μπορούν να επηρεάσουν αυτές οι αλληλεπιδράσεις τον συντονισμό των επιφανειακών πλασμονίων κατόπιν ακτινοβολήσης.

Λέξεις κλειδιά: Επιφανειακή ενίσχυση σκέδασης Raman (SERS), νανοσωματίδια αργύρου, συντονισμός επιφανειακών πλασμονίων (LSPR), μηχανισμοί EM και CE, μόρια ροδαμίνης R6G, τρόποι ταλάντωσης, υποστρώματα Si, laser ιόντων Ag⁺, εναπόθεση με ιοντοβολή.

Abstract

Raman spectroscopy is a versatile tool for material characterization and, when it is used in parallel with IR spectroscopy, it can determine exactly molecular systems through the vibrations of characteristic groups. However, the Raman scattering effect is normally weak and, therefore, the study of many microsystems could be very difficult due to limited scattering volume. This obstacle can be overcome by means of the surface enhanced Raman scattering (SERS) technique which can increase the scattered intensity by several orders of magnitude and make even possible the observation of individual molecules. The SERS effect is observed when chemical substances are adsorbed onto metallic nanostructured surfaces and it has found applications in fields like bioanalysis and nanotechnology as a mean for molecular detection. Understanding of the SERS mechanism and the critical parameters involved, will result in further evolution of the related applications.

The subject of the present diploma thesis is the systematic study of the influence, on the SERS efficiency, of several parameters related to the metallic nanoparticles system and the spectroscopic procedure. Specifically, we studied silver nanoparticles covered by rhodamine 6G molecules and deposited on substrates of Si, SiO₂ and glass through sputtering based deposition in combination with inert-gas aggregation, where the deposition has been made under the same conditions. The parameters studied were the excitation wavelength and power density, the duration of the sputtering deposition of the nanoparticles as well as the type of the substrates and the concentration of the R6G solutions. The scattering geometry that we used for our experiments was that of 180° and all spectra we collected were in the region of 500-1700 cm⁻¹ (Raman shift).

From the evaluation of our experiments, it can be concluded that SERS effect is very sensitive in the way we prepare the samples and their treatment as time passes. So, in future experiments, it is necessary to examine the properties of the samples, and especially those of the nanoparticles, with other optical techniques (e.g. SEM, AFM etc.). However, analysis of the collected spectra shows some dependence from the way that the nanoparticles are attached onto the different substrate surfaces. The ultimate purpose of SERS experiments is the complete identification of the interactions among the different interfaces which are studied, both in substrate-metal level and metal-analyte level, and therefore the way that these interactions can affect the surface plasmon resonances under laser radiation.

Key words: Surface Enhanced Raman Scattering (SERS), Ag nanoparticles (Ag NPs), Localized Surface Plasmon Resonances (LSPR), EM and CE mechanisms, Enhancement Factor (EF), rhodamine 6G (R6G) molecules, vibration modes, Si substrates, Argon ion laser, sputtering based deposition.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	1
Περίληψη.....	3
Abstract.....	4
Περιεχόμενα.....	5
Εισαγωγή	7
Κεφάλαιο 1: Πλασμόνια νανοσωματιδίων	9
1.1 Η κατάσταση πλάσματος	9
1.2 Ταλαντώσεις πλάσματος.....	10
1.2.1 Πλασμόνια όγκου (Volume plasmons).....	10
1.2.2 Επιφανειακά πλασμόνια (Surface plasmons)	12
1.2.3 Πλασμόνια νανοσωματιδίων	15
Αναφορές 1 ^{ου} κεφαλαίου	20
Κεφάλαιο 2: Φασματοσκοπία Raman	21
2.1 Εισαγωγή	21
2.2 Περιγραφή του φαινομένου σκέδασης Raman	22
2.3 Ερμηνεία της σκέδασης Raman	23
2.3.1 Κλασική θεωρία Raman.....	23
2.3.2 Κβαντική θεωρία Raman	26
2.3.3 Πολωσιμότητα	27
2.3.4 Εντάσεις Raman.....	28
2.4 Συντονισμός Raman (Resonance Raman Theory).....	29
2.4.1 Βασική θεωρία	30
2.4.2 Η κατάσταση συντονισμού	31
Αναφορές 2 ^{ου} κεφαλαίου	32
Κεφάλαιο 3: Επιφανειακή ενίσχυση Raman από πλασμόνια μεταλλικών νανοσωματιδίων.....	33
3.1 Εισαγωγή	33
3.2 Η θεωρία της SERS	34
3.2.1 Τραχύτητα μεταλλικών επιφανειών και SERS.....	35
3.3 Ηλεκτρομαγνητικός μηχανισμός SERS.....	36
3.3.1 Hot spots	37
3.3.2 Παράγοντας ενίσχυσης σκέδασης Raman	38
3.4 Χημικός μηχανισμός SERS	41
3.5 SERS-ενεργά υποστρώματα	44
3.6 Κανόνες επιλογής SERS	45
3.7 Η προσαρμοστικότητα των νανοσωματιδιακών στρωμάτων Ag (Adaptive silver films, ASFs)	47
Αναφορές 3 ^{ου} κεφαλαίου	49

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διάταξη και υλικά	51
4.1 Εναπόθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων.....	51
4.1.1 Sputtering.....	52
4.1.2 Εναπόθεση νανοσωματιδίων μετάλλων σε στερεά υποστρώματα με μέ- θοδο ιοντοβολής σε συνδυασμό με συσσωμάτωση σε αδρανή ατμόσφαιρα.....	53
4.2 Επικάλυψη μεταλλικών νανοσωματιδίων με διάλυμα ροδαμίνης R6G	55
4.2.1 Ροδαμίνη 6G (R6G)	56
4.2.2 RRS και SERRS φάσματα ροδαμίνης 6G	57
4.3 Διάταξη φασματοσκοπίας Raman.....	61
4.3.1 Ar ⁺ laser	63
4.3.2 Γεωμετρία σκέδασης.....	64
4.3.3 Φασματόμετρο	64
4.3.4 Φωτοπολλαπλασιαστής.....	66
4.3.5 Καταγραφή φασμάτων.....	66
Αναφορές 4 ^ο κεφαλαίου	69

Κεφάλαιο 5: Πειραματικά αποτελέσματα και ανάλυση φασμάτων.....	71
5.1 Εισαγωγή	71
5.1.1 Μέθοδος ανάλυσης και συστηματική διαδικασία μετρήσεων.....	72
5.2 SERS από νανοσωματίδια Ag εναποτεθειμένα σε διαφορετικά υποστρώματα	74
5.2.1 Πειραματικά δεδομένα.....	75
5.2.2 Εξάρτηση από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας laser	76
5.2.3 Εξάρτηση από την διάρκεια ανάπτυξης των προς εναπόθεση νανοσωματιδίων Ag σε υποστρώματα Si, SiO ₂ και γυαλιού	86
5.3 SERS από νανοσωματίδια Ag εναποτεθειμένα σε υποστρώματα Si.....	90
5.3.1 Πειραματικά δεδομένα.....	90
5.3.2 Εξάρτηση από την διάρκεια ανάπτυξης των προς εναπόθεση νανοσωματιδίων Ag σε υποστρώματα Si	91
5.3.3 Ομοιομορφία δειγμάτων	93
5.3.4 Εξάρτηση από την πόλωση της δέσμης laser	94
5.3.5 Εξάρτηση από την συγκέντρωση του δ/τος R6G-μεθανόλης.....	96
5.3.6 Παράγοντας ενίσχυσης	100
Αναφορές 5 ^ο κεφαλαίου	102

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα και μελλοντική έρευνα	103
---	------------

Εισαγωγή

Το φαινόμενο της επιφανειακής ενίσχυσης Raman παρατηρήθηκε για πρώτη φορά το 1974 από μόρια πυριδίνης που είχαν προσροφηθεί στην τραχεία επιφάνεια ηλεκτροδίων αργύρου. Η σκεδαζόμενη ένταση ήταν αρκετά αυξημένη σε σύγκριση με τις ως τότε συνηθισμένες εντάσεις που μπορούσε κανείς να συναντήσει σε πειράματα Raman. Ως αρχική αιτία για την απόδοση του φαινομένου προτάθηκε η υψηλή ενεργός επιφάνεια που οφείλεται στην τραχύτητα των επιφανειών των ηλεκτροδίων, όμως σύντομα έγινε κατανοητό ότι δεν αρκούσε από μόνη της να εξηγήσει το φαινόμενο. Σήμερα πιστεύεται ότι η ενίσχυση των εντάσεων Raman οφείλεται κυρίως στον συντονισμό, των επιφανειακών πλασμονίων των μεταλλικών υποστρωμάτων στα οποία επικάθονται τα μόρια του αναλύτη που εξετάζεται, με την συχνότητα της ακτινοβολίας διέγερσης laser. Δηλαδή για την εξήγηση της SERS έχει αναπτυχθεί μια ηλεκτρομαγνητική θεωρία που όμως, αν και υπερισχύει σαν μηχανισμός ενίσχυσης, θεωρείται ότι δεν δρα αυτόνομα αλλά παράλληλα με έναν μηχανισμό χημικής ενίσχυσης. Η χημική ενίσχυση οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις των μεταλλικών υποστρωμάτων με τα μόρια των χημικών ουσιών και, παρόλο που δεν είναι τόσο ισχυρή όσο η ηλεκτρομαγνητική ενίσχυση, μπορεί να επηρεάσει το λόγο ενίσχυσης καθώς δεν ευνοούνται όλες οι γεωμετρίες των μοριακών ταλαντώσεων στον ίδιο βαθμό όταν αυτό προσροφάται στην μεταλλική επιφάνεια.

Παρόλο που η εξήγηση του φαινομένου SERS είναι ένα θέμα γύρω από το οποίο γίνονται ακόμη έντονες συζητήσεις, το φαινόμενο έχει βρει ήδη εφαρμογές. Αυτό μπορεί να συμβεί σε πολλούς επιστημονικούς κλάδους με την έννοια ότι πολλά πράγματα δεν μπορούν να εξηγηθούν ακριβώς, μπορούν όμως να χρησιμοποιηθούν. Το φαινόμενο SERS μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση πολλών μορίων. Για παράδειγμα, η βενζοτρίαζόλη χρησιμοποιείται ευρέως κατά της διάβρωσης του χαλκού και κατά της αμαύρωσης του αργύρου. Επομένως, η SERS σε αυτή την περίπτωση αποκτά εμπορική σημασία καθώς επιτρέπει την ανίχνευση των στρωμάτων της βενζοτρίαζόλης στις επιφάνειες αυτών των μετάλλων. Επίσης η SERS μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μέσο ανίχνευσης συστημάτων στην χρωματογραφία ή ακόμη και για μη μεταλλικά συστήματα όπως είναι τα πολυμερή.

Οι εφαρμογές της SERS επεκτείνονται ακόμη περισσότερο με την τεχνική του συντονισμού της επιφανειακής ενίσχυσης Raman (SERRS). Η τελευταία μπορεί να ξεπεράσει το πρόβλημα του φθορισμού από χρωμοφόρες ουσίες και να αυξήσει ακόμα περισσότερο την σκέδαση Raman. Οι οξείες κορυφές και οι υψηλές εντάσεις που παρατηρούνται στα φάσματα SERRS επιτρέπουν την ανίχνευση ακόμη και μεμονωμένων μορίων. Αυτή η παρατήρηση μπορεί να δώσει σε κάποιον να καταλάβει γιατί με την SERRS μπορούν να βελτιωθούν μέθοδοι ιατρικής πρόγνωσης και θεραπείας. Για παράδειγμα, με την SERRS μπορούν να αναλυθούν συγκεντρώσεις

μιτοξανδρόνης στο αίμα. Η μιτοξανδρόνη είναι μια χρωμοφόρα ουσία που χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση της σκλήρυνσης κατά πλάκας και μερικών μορφών καρκίνου. Επίσης με την SERS μπορεί να πραγματοποιηθεί η ανίχνευση και η ταυτοποίηση αλυσίδων DNA.

Ένα ενεργό πεδίο ερευνών SERS με τεράστιο ενδιαφέρον είναι η κατασκευή ενεργών υποστρωμάτων SERS. Για τον σκοπό αυτό απαιτείται μεγάλη τεχνογνωσία καθώς και εμπειρία. Οι πρώτες ύλες αυτών των υποστρωμάτων ποικίλλουν, όπως και οι διαδικασίες κατασκευής τους. Οι επιστημονικοί κλάδοι που εμπλέκονται είναι η φυσική, η χημεία, η βιολογία, η επιστήμη των κolloειδών, καθώς και τεχνολογικοί κλάδοι που εμπλέκονται με αυτούς. Επιπλέον, κάποιος πρέπει να γνωρίζει καλά τις τεχνικές φασματοσκοπίας και τις δυνατότητές τους ώστε να μπορεί να προβλέψει το πώς τα διαφορετικής φύσης υλικά αποδίδουν κάτω από τις τεχνικές αυτές.

Σε αυτή την εργασία προτεραιότητα είχε η καταγραφή και η ανάλυση φασμάτων Raman ενεργών υποστρωμάτων νανοσωματιδίων αργύρου που κατασκευάστηκαν με την τεχνική του sputtering (εναπόθεση με μέθοδο ιοντοβολής σε συνδυασμό με συσσωμάτωση σε αδρανή ατμόσφαιρα). Στα κεφάλαια που ακολουθούν έγινε προσπάθεια ανάδειξης των βασικών αρχών και εννοιών που συνδέονται με το φαινόμενο SERS και που πρέπει να κατανοήσει κάποιος σε πρώτο στάδιο. Πιο αναλυτικά, στο πρώτο κεφάλαιο δίνονται κάποια στοιχεία για τις ταλαντώσεις πλάσματος και τα επιφανειακά πλάσμονια που κυρίως ευθύνονται για την ενίσχυση της σκέδασης Raman. Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι βασικές αρχές της φασματοσκοπίας Raman. Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφεται η βασική θεωρία της SERS και οι μηχανισμοί ενίσχυσης. Η τελευταία παράγραφος αυτού του κεφαλαίου αφιερώθηκε σε κάποιες παρατηρήσεις από άλλες έρευνες σχετικά με τα νανοσωματίδια αργύρου που, αν και δεν σχετίζονται άμεσα με τα δικά μας πειράματα, καλό είναι να τα γνωρίζει κάποιος για μελλοντική έρευνα. Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε και οι πειραματικές διατάξεις. Στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται η ανάλυση των πειραμάτων και στο έκτο και τελικό κεφάλαιο δίνονται κάποια γενικά συμπεράσματα.

Κεφάλαιο 1

Πλασμόνια νανοσωματιδίων

1.1 Η κατάσταση πλάσματος

Το πλάσμα γενικά είναι μια μορφή της μακροσκοπικής ύλης και μπορεί να περιγραφεί ως ένα ιονισμένο αέριο το οποίο στην κατάσταση ισορροπίας του περιέχει ίσα θετικά και αρνητικά φορτία ανά μονάδα όγκου, οπότε, κατά μέσο όρο, είναι ηλεκτρικά ουδέτερο. Στα στερεά μέταλλα το πλάσμα αποτελείται από το νέφος των ελεύθερων ηλεκτρονίων και των ιόντων του πλέγματος. Τα ηλεκτρόνια αυτά δεν συνδέονται με μεμονωμένα άτομα αλλά κινούνται μέσα στο πεδίο των θετικών ιόντων του πλέγματος (από τα οποία και αποσπάστηκαν) και των άλλων ηλεκτρονίων. Το θετικά φορτισμένο υπόβαθρο των ιόντων (ελκτικό δυναμικό) συγκρατεί το νέφος των ηλεκτρονίων στις διαστάσεις του υπό μελέτη δείγματος και εξασφαλίζει την ουδετερότητα του δείγματος αυτού.

Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια είναι υπεύθυνα για τις ιδιότητες των μετάλλων, όπως η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και η υψηλή οπτική ανακλαστικότητα. Ποιοτικά, το πλάσμα των ελεύθερων ηλεκτρονίων μπορεί να διεγερθεί κατόπιν ακτινοβολήσης ώστε να δημιουργηθούν διαδιδόμενες συλλογικές ταλαντώσεις ή αλλιώς ταλαντώσεις πλάσματος. Οι ταλαντώσεις αυτές είναι διαμήκη κύματα ηλεκτρονιακού φορτίου και τα κβάντα αυτών των κυμάτων είναι γνωστά με τον όρο πλασμόνια. Δηλαδή τα πλασμόνια είναι συλλογικές ταλαντώσεις ολόκληρου του νέφους των ελεύθερων φορέων του μετάλλου (ή του ημιαγωγού), γύρω από το «ακίνητο» πλέγμα των θετικών ιόντων, και μπορούν να μελετηθούν με τρόπο πολύ παρόμοιο με εκείνο των ηχητικών κυμάτων σε ένα ουδέτερο ρευστό. Τα πλασμόνια υφίστανται σε δύο μορφές :

- i) τα πλασμόνια στο εσωτερικό του όγκου ενός αερίου πλάσματος (volume plasmons), και
- ii) τα επιφανειακά πλασμόνια (surface plasmons) τα οποία βρίσκονται στην διεπιφάνεια του πλάσματος και του διηλεκτρικού μέσου που περιβάλλει το μέταλλο.

Να πούμε εδώ ότι από την σύζευξη της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα οπτικά φωνόνια ενός μετάλλου προκύπτουν συλλογικές ταλαντώσεις άλλου τύπου (π.χ. πολαριτόνια) που δεν μας απασχολούν στην παρούσα εργασία. Για το φαινόμενο της

επιφανειακής ενίσχυσης Raman καθώς και τις βασικές αρχές λειτουργίας των πλασμονικών βιοαισθητήρων, σημαντική είναι η κατανόηση της συμπεριφοράς των πλασμονίων νανοσωματιδίων και των συγγενών τους, των πλασμονίων όγκου και των επιφανειακών πλασμονίων. Σε αυτά λοιπόν εστιάζεται το υπόλοιπο του κεφαλαίου.

1.2 Ταλαντώσεις πλάσματος¹

Όπως προαναφέρθηκε, τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας στα μέταλλα μπορούν να κινούνται στα πλαίσια μιας συντονισμένης ταλάντωσης που ονομάζεται ταλάντωση πλάσματος. Τα ηλεκτρόνια αυτά θεωρούνται συμβατικά ελεύθερα καθώς η παρουσία των περιοδικά κατανεμημένων θετικών πυρήνων του πλέγματος περιλαμβάνεται στην ενεργό μάζα m_{eff}^2 των ηλεκτρονίων. Το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο ενός διερχόμενου κύματος φωτός καθορίζει την πόλωση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Αυτό σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια μετατοπίζονται σε σχέση με τα κατά πολύ βαρύτερα θετικά ιόντα του πλέγματος. Οι τύποι των πλασμονικών ταλαντώσεων καθορίζονται από τις διαστάσεις του μεταλλικού σώματος. Π.χ. σε ένα σχετικά μεγάλο μεταλλικό δείγμα τριών διαστάσεων υπάρχουν τα πλασμόνια όγκου (volume plasmons). Τα φαινόμενα συντονισμού με επιφανειακά πλασμόνια (surface plasmon resonances, SPRs) είναι υψίστης σημασίας σε μια διεπιφάνεια μετάλλου-διηλεκτρικού, και τα φαινόμενα συντονισμού σε νανοσωματιδιακά πλασμόνια (nanoparticle plasmon resonances, NPPRs) επηρεάζουν σημαντικά το οπτικό φάσμα νανοσκοπικών μεταλλικών σωματιδίων. Μερικές φορές τα NPPRs ονομάζονται επίσης και LSPRs (localized surface plasmonic resonances), όμως ο όρος NPPRs είναι πιο κατάλληλος καθώς τα NPPRs έχουν σημαντικές διαφορές από τα επιφανειακά πλασμόνια όπως θα δούμε στην συνέχεια.

Συχνά στην βιβλιογραφία οι όροι ‘πλασμονικός συντονισμός’ (plasmon resonance) και ‘πλασμόνιο’ (plasmon) θεωρούνται συνώνυμοι και αυτή την τακτική θα χρησιμοποιήσουμε και εδώ. Ωστόσο ο όρος ‘πλασμονικός συντονισμός’ αντικατοπτρίζει μια έννοια ηλεκτροδυναμική ενώ ο όρος ‘πλασμόνιο’ μια κβαντομηχανική έννοια. Με έναν πιο αυστηρό ορισμό και τα δυο κβάντα θα έπρεπε να αναφέρονται ως πολαριτόνια πλασμονίων (plasmon-polaritons) όμως αυτό δεν θα προσέφερε τίποτα στην κατανόηση των βιοαισθητήρων νανοσωματιδίων.

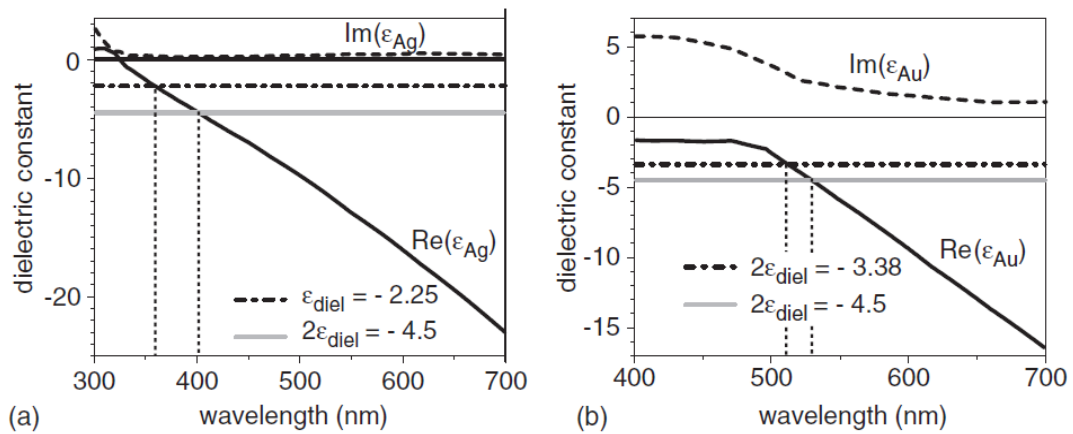
1.2.1 Πλασμόνια όγκου (Volume plasmons)

Η διηλεκτρική απόκριση ενός μετάλλου στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μπορεί να δοθεί από τον τύπο της διηλεκτρικής σταθεράς:

$$\mathcal{E}_{\text{met}} = \mathcal{E}'_{\text{met}} + i\mathcal{E}''_{\text{met}}, \quad (1.1)$$

όπου το πραγματικό μέρος, $\mathcal{E}'_{\text{met}}$, ορίζει τον βαθμό στον οποίο το μέταλλο πολώνεται με την εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και το φανταστικό μέρος, $\mathcal{E}''_{\text{met}}$,

δείχνει την σχετική αλλαγή φάσης αυτής της επαγόμενης πόλωσης σε αντιστοιχία με το εξωτερικό πεδίο και τις απώλειες που υπάρχουν. Οι διηλεκτρικές σταθερές των μετάλλων συχνά προσεγγίζονται από το μοντέλο Drude-Sommerfeld. Ωστόσο για τα ευγενή μέταλλα, τα οποία είναι τα πιο σημαντικά μέταλλα που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές βιοαισθητήρων, το μοντέλο Drude-Sommerfeld πρέπει να διορθωθεί για την επίδραση των ηλεκτρονίων των τροχιακών d. Ειδικά στην περίπτωση του χρυσού, οι ηλεκτρονιακές μεταβάσεις από τα d στα sp τροχιακά δημιουργούν μεγάλες αποκλίσεις από το μοντέλο Drude-Sommerfeld. Έτσι, είναι πιο πρακτικό να χρησιμοποιούνται πειραματικές μετρήσεις για την τιμή ϵ_{met} απ' ό,τι θεωρητικά υπολογισμένες τιμές. Πειραματικές τιμές της ϵ_{met} έχουν δοθεί από τους Johnson και Christy³ και τον Palik⁴. Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς των ευγενών μετάλλων όπως το ασήμι και ο χρυσός είναι αρνητικό για την ορατή και την εγγύς υπέρυθρη περιοχή όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.1³.



Σχήμα 1.1 (a) Η διηλεκτρική σταθερά του αργύρου (συνεχείς και ασυνεχείς γραμμές) και το αρνητικό της διηλεκτρικής σταθεράς ενός διηλεκτρικού ($n=1.5$; $\epsilon=2.25$) που ικανοποιεί την κατάσταση SPR $\epsilon'_{Ag} = -\epsilon_{diel}$ (ασυνεχής γραμμή από τελείες-παύλες) και η κατάσταση NPPR $\epsilon'_{Ag} = -2\epsilon_{diel}$ (γκρι γραμμή). (b) Η διηλεκτρική σταθερά του χρυσού (συνεχείς και ασυνεχείς γραμμές) και το αρνητικό των διηλεκτρικών σταθερών δυο διηλεκτρικών ($n=1.3$; $\epsilon=1.69$, ασυνεχής γραμμή από τελείες) και ($n=1.5$; $\epsilon=2.25$, γκρι γραμμή), όπου και οι δύο ικανοποιούν την κατάσταση NPPR $\epsilon'_{Au} = -2\epsilon_{diel}$.

Μια σημαντική ποσότητα για την διηλεκτρική απόκριση ενός μετάλλου είναι η συχνότητα πλασμονίου. Σε ένα μέταλλο δεν διαδίδεται ακτινοβολία με συχνότητες μικρότερες αυτής του πλασμονίου που βρίσκεται στον εσωτερικό όγκο του μετάλλου, ενώ γίνεται διαπερατό για μεγαλύτερες συχνότητες. Η συχνότητα ενός volume plasmon ω_p δίνεται από την εξίσωση :

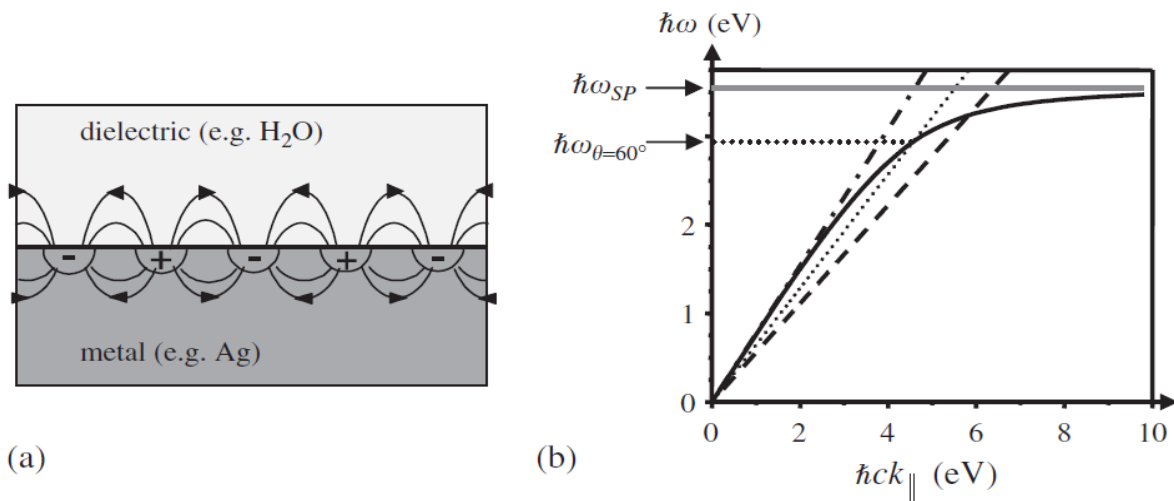
$$\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{m_{eff} \epsilon_0} , \quad (1.2)$$

όπου n_e είναι η πυκνότητα των ηλεκτρονίων, e είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου, ϵ_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού, και m_{eff} η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου.

Επειδή ένα πλασμόνιο όγκου αφορά θεωρητικά σε έναν άπειρο σε διαστάσεις μεταλλικό κρύσταλλο, δεν σχετίζεται άμεσα με εφαρμογές αισθητήρων με νανοσωματίδια, αλλά θεωρήθηκε σκόπιμο να αναφερθεί ώστε να κατανοηθούν οι έννοιες που ακολουθούν και αφορούν τα επιφανειακά πλασμόνια και τα πλασμόνια νανοσωματιδίων, τα οποία έχουν άμεση σχέση με την τεχνολογία αισθητήρων.

1.2.2 Επιφανειακά πλασμόνια (Surface plasmons)

Οι εξισώσεις Maxwell επιτρέπουν την εξήγηση ενός ξεχωριστού τρόπου ταλάντωσης των πλασμονίων στην διεπιφάνεια ενός μεταλλικού και ενός διηλεκτρικού μέσου. Αυτά τα επιφανειακά πλασμόνια μπορούν να διαδίδονται κατά μήκος της διεπιφάνειας και να φθίνουν εκθετικά και στα δυο μέσα. Είναι διαμήκη κύματα και προέρχονται από διακυμάνσεις της πυκνότητας φορτίου και τα συναφή πεδία αυτών των διακυμάνσεων (Σχήμα 1.2a)¹. Στην πρώιμη βιβλιογραφία (αρχές 20^{ου} αιώνα) γίνεται λόγος για αυτά από τους Zenneck⁵ και Sommerfeld⁶ πάνω στο θέμα της αναμετάδοσης των ραδιοφωνικών κυμάτων. Ενώ εκείνοι στην θεώρησή τους χρησιμοποίησαν το έδαφος (σαν μέσο διάδοσης των ραδιοφωνικών κυμάτων) και τον αέρα, στην θεώρηση που ακολουθεί¹ χρησιμοποιείται η διεπιφάνεια μεταξύ ενός μετάλλου και του νερού λόγω της σύνδεσής τους με τους βιοαισθητήρες. Τα μαθηματικά ωστόσο είναι τα ίδια.



Σχήμα 1.2. (a) Αναπαράσταση συντονισμού επιφανειακού πλασμονίου (SPR). (b) Σχέση διασποράς ενός SPR (συνεχής μαύρη γραμμή) που συγκλίνει στην τιμή $\hbar\omega_{SP}$ (γκρι γραμμή) για μεγάλο k . Το νερό ($n=1.3$) επελέγη ως διηλεκτρικό και ως μέταλλο ο άργυρος. Η σχέση διασποράς για φωτόνια (‘γραμμή ακτινοβολίας’, αγγλ. light line) σε νερό (ασυνεχής γραμμή από τελείες-παύλες) δεν διασταυρώνεται με την σχέση διασποράς του SPR. Η γραμμή ακτινοβολίας για φωτόνια σε ένα γυαλί με υψηλό δείκτη διάθλασης ($n=1.8$, ασυνεχής γραμμή) διασταυρώνεται με την σχέση διασποράς του SPR. Η ασυνεχής γραμμή είναι επίσης η γραμμή ακτινοβολίας για τα φωτόνια που εισέρχονται από το πρίσμα ($n=1.8$) στην αναπαράσταση του Kretschmann (Σχήμα 1.3) για γωνία $\theta=90^\circ$. Με την εστιγμένη γραμμή (από τελείες) απεικονίζεται η γραμμή ακτινοβολίας κατά την αναπαράσταση του Kretschmann για $n=1.8$ και $\theta=60^\circ$.¹

Μια απλοποιημένη αναπαραγωγή της κατάστασης του πλασμονιακού συντονισμού μπορεί να δοθεί ως εξής: Αρχικά θεωρούμε ένα σύστημα συντεταγμένων με την διεύθυνση του z-άξονα κάθετη στην μελετούμενη επιφάνεια και την διεύθυνση του x-άξονα να είναι αυτή της διεύθυνσης των διαδιδόμενων επιφανειακών κυμάτων. Σύμφωνα με τις οριακές συνθήκες για το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο σε μια διεπιφάνεια, οι εξισώσεις που ακολουθούν ισχύουν για τα κυματάνυσματα k_{met}^z (κυματάνυσμα με διεύθυνση στον z-άξονα πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου), k_{diel}^z (κυματάνυσμα με διεύθυνση στον z-άξονα πάνω στην επιφάνεια του διηλεκτρικού (π.χ. νερό)), k_{met}^x (κυματάνυσμα με διεύθυνση παράλληλη στην διεπιφάνεια πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου), και k_{diel}^x (κυματάνυσμα με διεύθυνση παράλληλη στην διεπιφάνεια πάνω στην επιφάνεια του διηλεκτρικού):

$$(a) \ k_{diel}^x = k_{met}^x, \quad (b) \ k_{diel}^z \cdot \varepsilon_{met} = k_{met}^z \cdot \varepsilon_{diel} \quad (1.3)$$

όπου ε_{diel} είναι η διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού. Από τις σχέσεις (1.3) και τις καθιερωμένες σχέσεις της διάδοσης κυμάτων (όπου c η ταχύτητα του φωτός στο κενό),

$$(k_{diel}^x)^2 + (k_{diel}^z)^2 = \varepsilon_{diel} \left(\frac{\omega}{c} \right)^2, \quad (k_{met}^x)^2 + (k_{met}^z)^2 = \varepsilon_{met} \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \quad (1.4)$$

μπορεί να προκύψει η σχέση διασποράς για το κυματάνυσμα $k_{||}$ (παράλληλο στο επίπεδο της διεπιφάνειας) του επιφανειακού πλασμονίου:

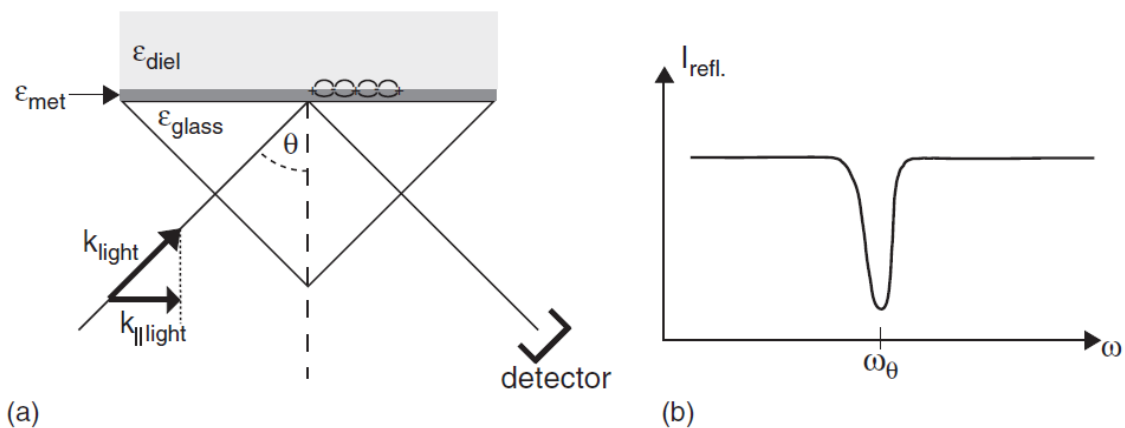
$$k_{||} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_{met} \cdot \varepsilon_{diel}}{\varepsilon_{met} + \varepsilon_{diel}}}. \quad (1.5)$$

Αυτή η σχέση διασποράς απεικονίζεται στο σχήμα 1.2b (συνεχής γραμμή) για την διεπιφάνεια μεταξύ αργύρου και νερού. Είναι σημαντικό όμως το γεγονός ότι η ε_{met} εξαρτάται από την συχνότητα (Σχήμα 1.1) και γι' αυτό η σχέση διασποράς δεν είναι μια ευθεία γραμμή. Επίσης, το πραγματικό μέρος ε'_{met} είναι αρνητικό για μήκη κύματος στην ορατή περιοχή του φάσματος και έτσι ο παρονομαστής στην εξίσωση (1.5) μπορεί να γίνει πολύ μικρός (στην πραγματικότητα όμως δεν μπορεί να μηδενιστεί λόγω του πεπερασμένου φανταστικού μέρους ε''_{met}). Παρ' όλα αυτά όμως, η κατάσταση όπου ισχύει $-\varepsilon'_{met} = \varepsilon_{diel}$ υποδηλώνει έναν συντονισμό στην συχνότητα της οριζόντιας ασύμπτωτης (γκρι γραμμή στο σχήμα 1.2b) όπου συγκλίνει και η σχέση διασποράς για μεγάλες τιμές του $k_{||}$.

Η ασυνεχής γραμμή (από τελείες-παύλες) στο σχήμα 1.2 υποδηλώνει την 'γραμμή ακτινοβολίας', η οποία είναι η σχέση διασποράς της ακτινοβολίας (φωτονίου) στο διηλεκτρικό μέσο:

$$\omega_{light} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_{diel}}} \cdot k_{light} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_{diel}} \cdot \sin \theta} \cdot k_{||light}, \quad (1.6)$$

όπου $k_{\parallel light}$ είναι η συνιστώσα του κυματανύσματος της ακτινοβολίας που είναι παράλληλο στην διεπιφάνεια και θ είναι η γωνία που σχηματίζει η εισερχόμενη ακτινοβολία με την κάθετη στην επιφάνεια. Η γραμμή ακτινοβολίας που απεικονίζεται στο σχήμα 1.2b (ασυνεχής γραμμή από τελείες-παύλες) ισχύει για $\sin\theta=1$, δηλαδή για σχεδόν παράλληλη πρόσπτωση στην επιφάνεια. Σ' αυτή την περίπτωση η πρόσπτωση είναι τέτοια ώστε η γραμμή ακτινοβολίας να έχει την μικρότερη δυνατή κλίση. Σε οποιαδήποτε άλλη γωνία, η γραμμή ακτινοβολίας έχει μεγαλύτερη κλίση από την περίπτωση όπου ισχύει $\sin\theta=1$. Από τις σχέσεις (1.5) και (1.6) φαίνεται ότι και οι δυο σχέσεις διασποράς δεν τέμνονται για οποιαδήποτε τιμή της γωνίας θ κι αν επιλέξουμε. Η φυσική συνέπεια αυτού είναι ότι ένα SPR μεταξύ του μετάλλου και του διηλεκτρικού δεν μπορεί να διεγερθεί με ακτινοβολία που προσκρούει από την πλευρά του διηλεκτρικού. (Η σύμπτωση των σχέσεων διασποράς παίζει έναν παρόμοιο ρόλο στην φυσική στερεάς κατάστασης όπως η ενέργεια και η διατήρηση της ορμής στην κλασική μηχανική. Μόνο αν και οι δυο, η ορμή $\hbar k$ και η ενέργεια $\hbar\omega$, διατηρούνται ένα φωτόνιο μπορεί να διεγείρει ένα επιφανειακό πλασμόνιο).



Σχήμα 1.3. (a) Η αναπαράσταση του Kretschmann για διεγερμένα SPRs. Ένα λεπτό μεταλλικό στρώμα (film) εξατμίζεται πάνω σε γυαλί και ακτινοβολείται μέσω του γυαλιού. Παροδικά κύματα-τρόποι ταλάντωσης εισχωρούν στο λεπτό μεταλλικό φιλμ και διεγείρουν SPRs στην διεπιφάνεια μετάλλου-διηλεκτρικού, με την προϋπόθεση ότι η συχνότητα της ακτινοβολίας και η γωνία ακτινοβολήσης θ ικανοποιούν την σχέση διασποράς. Το διηλεκτρικό πάνω από το μεταλλικό φιλμ πρέπει να έχει μικρότερη διηλεκτρική σταθερά από το γυαλί (π.χ. αυτό το ρόλο μπορεί να παίξει το νερό). (b) Αναπαράσταση της σκεδαζόμενης έντασης. Όταν χρησιμοποιείται λευκή πηγή φωτός για ακτινοβολήση υπό μια καθορισμένη γωνία, η σκέδαση είναι συνήθως μεγάλη. Στην συγκεκριμένη συχνότητα όπου τα επιφανειακά πλασμόνια μπορούν να διεγερθούν, η σκέδαση είναι μικρή γιατί η ενέργεια απορροφάται από τα SPRs.

Μια διέξοδος από αυτό το δίλημμα προτάθηκε από τον Kretschmann και απεικονίζεται στο σχήμα 1.3⁷. Η ακτινοβολία δεν εστιάζεται στην διεπιφάνεια από την πλευρά του διηλεκτρικού, αλλά από την πιο ασυνήθιστη πλευρά, την πλευρά του μετάλλου. Αυτό απαιτεί βέβαια το στρώμα του μεταλλικού φιλμ να έχει πάχος της

τάξης του βάθους διείσδυσης της ακτινοβολίας στο μέταλλο, δηλαδή μερικές δεκάδες νανόμετρα, που εξαρτάται από το είδος του μετάλλου κάθε φορά. Το λεπτό φιλμ εναποτίθεται με εξάτμιση πάνω από ένα γυάλινο πρίσμα του οποίου ο δείκτης διάθλασης είναι μεγαλύτερος από τον δείκτη διάθλασης του διηλεκτρικού από πάνω ($n_{glass} = \sqrt{\epsilon_{glass}} > \sqrt{\epsilon_{diel}} = n_{diel}$). Σε αυτή την περίπτωση, η γραμμή ακτινοβολίας (ασυνεχής γραμμή στο σχήμα 1.2b) είναι λιγότερο απότομη από την προηγούμενη γραμμή ακτινοβολίας όπου η ακτινοβολία προσέκρουε από την πάνω πλευρά της διεπιφάνειας (ασυνεχής γραμμή από τελείες-παύλες στο σχήμα 1.2b). Έτσι προκύπτει μια τομή με την σχέση διασποράς του SPR. Η ασυνεχής γραμμή στο σχήμα 1.2b αναπαριστά την περίπτωση της πρόσπτωσης σχεδόν παράλληλα στην επιφάνεια ($\theta=90^\circ$). Η γραμμή ακτινοβολίας και η σχέση διασποράς του SPR τέμνονται σε μια πολύ καλά καθορισμένη συχνότητα $\omega(\theta=90^\circ)$. Αν η τιμή της θ μειωθεί, η τομή θα μεταφερθεί σε μικρότερη συχνότητα επειδή, σύμφωνα με την εξίσωση (1.6) (εναλλάσσοντας τους όρους *diel* και *glass* μεταξύ τους), η γραμμή ακτινοβολίας γίνεται πιο απότομη. Η περίπτωση όπου $\theta=60^\circ$ απεικονίζεται από την ασυνεχή γραμμή (από τελείες) στο σχήμα 1.2b.

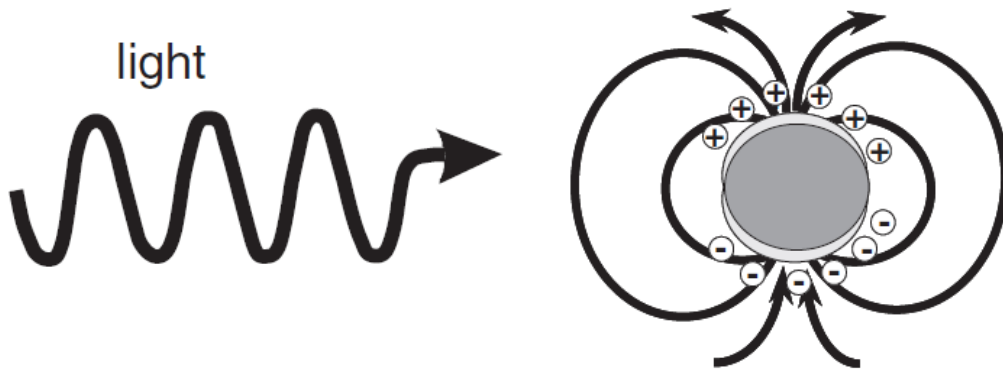
Το νόημα αυτής της θεώρησης είναι απλό: Υποθέτουμε ότι η ακτινοβολία προσπίπτει από την κάτω πλευρά υπό μια ορισμένη γωνία θ (Σχήμα 1.3), και ότι η συχνότητά της (ω_θ) είναι τέτοια ώστε η γραμμή ακτινοβολίας και η σχέση διασποράς του SPR να τέμνονται. Επειδή έχει επιλεγεί ένα λεπτό μεταλλικό φιλμ, η ακτινοβολία θα διαπεράσει το μεταλλικό φιλμ και θα μπορέσει να διεγείρει ταλαντώσεις επιφανειακών πλασμονίων στην διεπιφάνεια μετάλλου-νερού. Η ανακλώμενη ακτινοβολία συχνότητας ω_θ θα έχει τότε μειωμένη ένταση γιατί κάποιο ποσοστό της έντασης της προσπίπτουσας δέσμης χρησιμοποιείται για να διεγείρει ένα SPR με συχνότητα ω_θ . Η ακτινοβολία διαφορετικών συχνοτήτων (στην ίδια όμως γωνία θ) δεν μπορεί να διεγείρει SPRs επειδή η γραμμή ακτινοβολίας και η σχέση διασποράς του SPR δεν ταυτίζονται για $\omega \neq \omega_\theta$, και έτσι ακτινοβολία συχνοτήτων $\omega \neq \omega_\theta$ θα ανακλάται πλήρως. Δηλαδή, ρίχνοντας λευκό φως σε ένα δείγμα υπό γωνία θ παίρνουμε ένα φάσμα σκεδαζόμενης ακτινοβολίας όμοιο με αυτό που απεικονίζεται στο σχήμα 1.3b.

1.2.3 Πλασμόνια νανοσωματιδίων

Εν συνεχεία αναφέρονται κάποια πράγματα για τις πλασμονικές διεγέρσεις μεταλλικών νανοδομών. Οι διαστάσεις των μεταλλικών νανοσωματιδίων είναι τόσο μικρές που ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μπορεί εύκολα να διαπεράσει όλο το νανοσωματίδιο και να επηρεάσει όλα τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μετατοπιστεί το αέριο των ελεύθερων ηλεκτρονίων ως προς το θετικά φορτισμένο μεταλλικό πλέγμα των ιόντων (Σχήμα 1.4)¹. Το ηλεκτρικό δίπολο που σχηματίζεται τότε στο νανοσωματίδιο αντιπροσωπεύει μια δύναμη επαναφοράς και το νανοσωματίδιο μπορεί να θεωρηθεί, κατά μια πρώτη προσέγγιση, σαν ένας αρμονικός ταλαντωτής, οδηγούμενος από ένα κύμα ακτινοβολίας που ταυτόχρονα όμως υφίσταται απώλειες ωμικές (αποβολή θερμότητας) και σκεδάσεις ακτινοβολίας. Οι απώλειες

λόγω σκέδασης είναι ανάλογες της επανεκπομπής φωτονίων λόγω της διέγερσης του πλασμονίου του νανοσωματιδίου (NPP). Μόνο η ακτινοβολία με μήκος κύματος που συντονίζεται με τον τρόπο ταλάντωσης του NPP ταλαντωτή είναι ικανή να διεγείρει τα NPPRs. Έτσι, το NPPR υποδηλώνει την παρουσία του με δυο διαφορετικούς τρόπους στο οπτικό φάσμα διαλυμάτων ή γυαλιών που περιέχουν μεταλλικά νανοσωματίδια: πρώτον, υπάρχει μια έντονη ζώνη απόσβεσης στο φάσμα απόσβεσης και δεύτερον, υπάρχει μια σημαντική ποσότητα σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Και οι δυο αυτές συνέπειες είναι εκμεταλλεύσιμες στην ανίχνευση από βιοαισθητήρες.

Μία σημαντική διαφορά μεταξύ των SPRs και των NPPRs έχει να κάνει με το γεγονός ότι η διέγερση των SPRs δεν είναι και τόσο απλή. Πρέπει να εφαρμοστούν πειραματικά τεχνάσματα όπως η αναπαράσταση του Kretschmann για να διεγερθούν τα SPRs. Το σημαντικότερο πράγμα στην διέγερση των SPRs είναι ότι τα κυματανύσματα των διαδιδόμενων SPRs και των φωτονίων πρέπει να ταιριάζουν απόλυτα. Σε αντίθεση με αυτό, τα NPPRs δεν διαδίδονται. Στην κλίμακα του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, είναι απόλυτα στάσιμα (localized), και γι' αυτό τα NPPRs ονομάζονται και LPRs (localized plasmon resonances). Δηλαδή, δεν υπάρχει ανάγκη να ελέγχουμε τα κυματανύσματα για την διέγερση των NPPRs. Ένα NPPR ενός σφαιρικού μεταλλικού νανοσωματιδίου μπορεί πάντα να διεγερθεί ανεξάρτητα από την κατεύθυνση της ακτινοβολίας που προσπίπτει πάνω του. Το μόνο που πρέπει να προσέξει κανείς είναι η επιλογή του κατάλληλου μήκους κύματος (και της πόλωσης για μη σφαιρικά νανοσωματίδια) για τον συντονισμό με τον NPP ταλαντωτή. Αυτό είναι και ένα τεράστιο πλεονέκτημα των NPPR βιοαισθητήρων σε σύγκριση με τους SPR βιοαισθητήρες.



Σχήμα 1.4. Συντονισμός πλασμονίου σε ένα μεταλλικό νανοσωματίδιο, με διέγερση από κύμα ακτινοβολίας.

Ο Gustav Mie έλυσε τις εξισώσεις Maxwell για την περίπτωση της αλληλεπίδρασης ενός επίπεδου εισερχόμενου κύματος με ένα μεταλλικό σωματίδιο⁸. Κατ' ουσίαν, τα ηλεκτρομαγνητικά πεδία αναπτύσσονται σε συνεισφορές πολυπλών και οι συντελεστές διαστολής βρίσκονται από την εφαρμογή των οριακών συνθηκών για ηλεκτρομαγνητικά πεδία στην διεπιφάνεια του μεταλλικού νανοσωματιδίου και των γειτόνων του. Για πολύ μικρά σφαιρικά σωματίδια (διαμέτρου < 30 nm) αρκεί να

θεωρήσουμε τον πρώτο όρο του αναπτύγματος, δηλαδή τον διπολικό όρο. Αυτή η λύση ονομάζεται όριο Rayleigh και θα χρησιμοποιείται αντί του πλήρους αναπτύγματος Mie γιατί είναι πολύ πιο σαφής και είναι αρκετή για την κατανόηση των αρχών λειτουργίας των βιοαισθητήρων που χρησιμοποιούν μεταλλικά νανοσωματίδια.

Οι ενεργές διατομές της σκέδασης, της απόσβεσης και της απορρόφησης ενός σφαιρικού νανοσωματιδίου στο όριο Rayleigh δίνονται από τις ακόλουθες εκφράσεις^{9,10}:

$$\sigma_{sca} = \frac{3}{2\pi} \left(\frac{\omega}{c} \right)^4 \varepsilon_{diel}^2 V^2 \frac{(\varepsilon'_{met} - \varepsilon_{diel})^2 + (\varepsilon''_{met})^2}{(\varepsilon'_{met} + 2\varepsilon_{diel})^2 + (\varepsilon''_{met})^2}, \quad (1.7)$$

$$\sigma_{ext} = 9 \frac{\omega}{c} (\varepsilon_{diel})^{3/2} V \frac{\varepsilon''_{met}}{(\varepsilon'_{met} + 2\varepsilon_{diel})^2 + (\varepsilon''_{met})^2}, \quad (1.8)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{sca}, \quad (1.9)$$

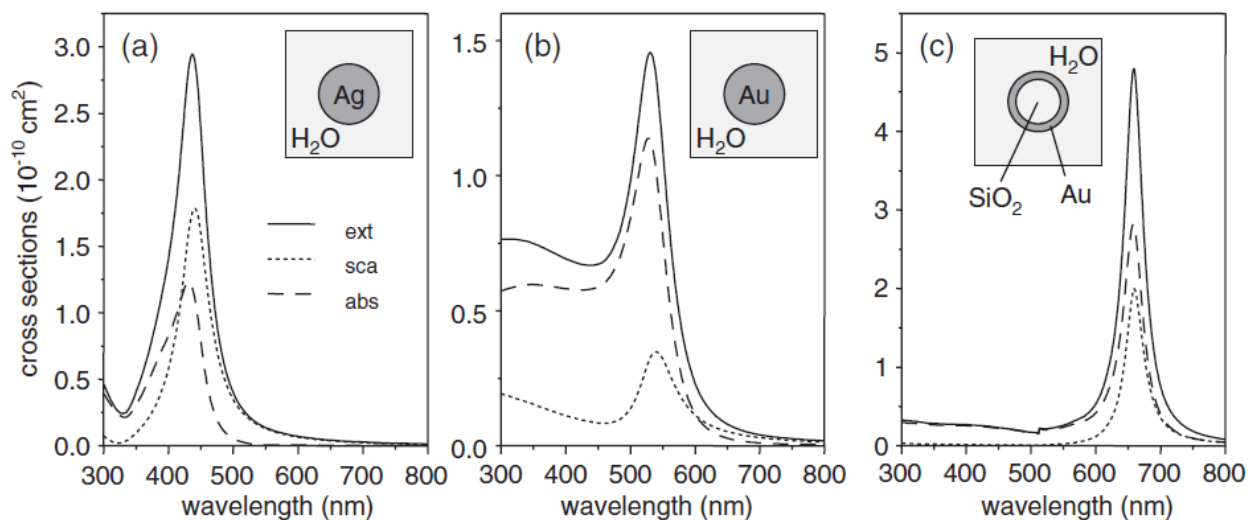
όπου ω είναι η συχνότητα της ακτινοβολίας, c η ταχύτητα του φωτός στο κενό, V ο όγκος του νανοσωματιδίου, ε_{diel} η διηλεκτρική σταθερά του περιβάλλοντος μέσου (έχει μόνο πραγματικό μέρος), και $\varepsilon_{met} = \varepsilon'_{met} + i \varepsilon''_{met}$ η διηλεκτρική σταθερά του μεταλλικού νανοσωματιδίου. Να σημειωθεί ότι η χρήση των τιμών της ε_{met} στις σχέσεις (1.7)-(1.9), όπως προσδιορίζονται για συμπαγή μέταλλα, μπορούν να δώσουν αξιόπιστα αποτελέσματα για νανοσωματίδια διαμέτρου τουλάχιστον 20 nm. Και αυτό επειδή για μικρά μεμονωμένα μεταλλικά σωματίδια, με μέγεθος ανάλογο του βάθους διείσδυσης ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου σε ένα μέταλλο (π.χ. ~20 nm για τον άργυρο στην ορατή περιοχή του φάσματος) δεν μπορεί να γίνει πλήρης διαχωρισμός μεταξύ των επιφανειακών πλασμονίων και των πλασμονίων όγκου.

Ο παρονομαστής στα κλάσματα των εξισώσεων (1.7) και (1.8) ελαχιστοποιείται στην περίπτωση που ισχύει $\varepsilon'_{met} + 2\varepsilon_{diel} = 0$ γιατί το πραγματικό μέρος του δείκτη διάθλασης των ευγενών μετάλλων είναι αρνητικό στην ορατή περιοχή του φάσματος ακτινοβολίας (Σχήμα 1.1). Η κατάσταση συντονισμού των NPPRs είναι παρόμοια, αλλά όχι η ίδια, με την κατάσταση που περιγράφεται από την εξίσωση (1.5) για τα SPRs. Οι δυο αυτές περιπτώσεις απεικονίζονται για το παράδειγμα του αργύρου στο σχήμα 1.1a: για ένα διηλεκτρικό με δείκτη διάθλασης $n=1.5$, η κατάσταση συντονισμού για ένα SPR επέρχεται στο μήκος κύματος 359 nm, ενώ ο συντονισμός για ένα NPPR επέρχεται στο μήκος κύματος 401 nm (ασυνεχής γραμμή -τελείες κ'παύλες- και γκρι γραμμή στο σχήμα 1.1a, αντίστοιχα).

Στα σχήματα 1.5a και 1.5b φαίνονται οι ενεργές διατομές της απόσβεσης*, της σκέδασης και της απορρόφησης για μια σφαίρα αργύρου και μια χρυσού αντίστοιχα.

* Με τον όρο απόσβεση εδώ (αγγλ. extinction) εννοείται η μείωση της έντασης της ακτινοβολίας ως αποτέλεσμα της απορρόφησης ή της σκέδασης από την ύλη.

Τα φάσματα βασίζονται σε υπολογισμούς με την χρήση της θεωρίας Mie. Οι διάμετροι και των δύο σφαιρών είναι 60 nm καθώς αυτές περιβάλλονται από νερό (διηλεκτρικό).



Σχήμα 1.5. Ενεργές διατομές απόσβεσης, σκέδασης, και απορρόφησης (a) σφαίρας αργύρου διαμέτρου 60 nm, (b) σφαίρας χρυσού διαμέτρου 60 nm και, (c) ενός κελύφους χρυσού πάχους 5 nm γύρω από έναν πυρήνα SiO₂ διαμέτρου 50 nm. Και τα τρία νανοσωματίδια περιβάλλονται από νερό.¹

Στα όρια πολύ μικρών νανοσωματιδίων (εξ. 1.7 και 1.8), το φάσμα συντονισμού εξαρτάται από το σχήμα των νανοσωματιδίων γιατί κανένας γεωμετρικός παράγοντας δεν επηρεάζει τον παρονομαστή. Ο μόνος γεωμετρικός παράγοντας που υπεισέρχεται είναι ο όγκος, όμως αυτός είναι μόνο δείκτης του μεγέθους των ενεργών διατομών της σκέδασης και της απορρόφησης και όχι των φασμάτων τους. Επίσης η ενεργός διατομή της σκέδασης εξαρτάται τετραγωνικά από τον όγκο, ενώ ο όγκος επηρεάζει γραμμικά την ενεργό διατομή της απόσβεσης η οποία είναι το άθροισμα των ενεργών διατομών της σκέδασης και της απορρόφησης. Έτσι, για πολύ μικρά νανοσωματίδια (μικρότερης διαμέτρου από 20 nm) είναι πολύ δύσκολο να δούμε σκεδαζόμενη ακτινοβολία γιατί το μεγαλύτερο μέρος αυτής απορροφάται. Ωστόσο, αν η διάμετρος μεγαλώσει περισσότερο του επιθυμητού, το φάσμα σκέδασης γίνεται πολύ ευρύ και το εύρος αυτό δεν είναι κατάλληλο για εφαρμογές βιοαισθητήρων.

Μια διαφορετική γεωμετρία από αυτή της στερεάς σφαίρας είναι αυτή της κυψελίδας των ευγενών μετάλλων^{11,12}. Τα φάσματα σκέδασης, απορρόφησης και εκπομπής μιας νανοσωματιδιακής κυψελίδας που αποτελείται από έναν διηλεκτρικό πυρήνα διαμέτρου 50 nm και ένα περίβλημα-κελί πάχους 5 nm απεικονίζεται στο σχήμα 1.5c¹. Τα φάσματα προσδιορίστηκαν με χρήση της θεωρίας Mie για συμπαγείς σφαίρες. Στο σχήμα αυτό φαίνεται καθαρά η μετατόπιση του φάσματος στο ερυθρό, προσεγγίζοντας το ‘φασματικό παράθυρο’ μεταξύ 700 και 1000 nm όπου η απορρόφηση από ουσίες όπως η αίμη (δακτυλιοειδής χημική δομή) και το νερό είναι χαμηλή. Μεγάλο ενδιαφέρον όμως έχει το ότι τα εύρη στο μισό του φασματικού μεγίστου των χρυσών κυψελίδων είναι στενότερα από τα φάσματα των συμπαγών

σφαιρών χρυσού συγκρίσιμης διαμέτρου. Αυτό συμβαίνει επειδή η φασματική μετατόπιση προς το ερυθρό ελαχιστοποιεί την απόσβεση του NPP λόγω της απορρόφησης, και επειδή η μείωση του περιεχομένου της κυψελίδας σε μέταλλο σε σύγκριση με μια συμπαγή σφαίρα οδηγεί σε μείωση της απόσβεσης της ακτινοβολίας¹³.

Οι ενεργές διατομές της σκέδασης και της απόσβεσης μη-σφαιρικών νανοσωματιδίων είναι πολύ πιο περίπλοκο να προσδιοριστούν και γι' αυτό προτείνονται πιο αναλυτικές λύσεις. Για παράδειγμα, η ενεργός διατομή νανοσωματιδίων που μοιάζουν πιο πολύ με ελλείψεις μπορεί να δοθεί στο ημιστατικό όριο^{10,14}. Για πιο πολύπλοκες δομές είναι αναγκαίο να χρησιμοποιηθούν αριθμητικές προσομοιώσεις.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ 1^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- ¹ V.M. Shalaev and S. Kawata, *Nanophotonics with Surface Plasmons*, Elsevier (2007).
- ² Ashcroft N.W., Mermin N.D., *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia (1976).
- ³ Johnson P.B., Christy R.W., *Phys. Rev. B* **6**, 4370–4379, (1972).
- ⁴ Palik E.D., *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, New York (1985).
- ⁵ Zenneck J., *Ann. Phys.* **23**, 846, (1907).
- ⁶ Sommerfeld A., *Ann. Phys.* **28**, 665–736, (1909).
- ⁷ E. Kretschmann, *Optics Commun.* **6**, 185 (1972).
- ⁸ Mie G., *Ann. Phys.* **3**, 25, (1908).
- ⁹ Kreibig U., Vollmer M., *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer-Verlag, Berlin (1995).
- ¹⁰ Bohren C., Huffmann D., *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley & Sons, New York (1983).
- ¹¹ Zhou H.S., Honma I., Komiyama H., Haus J.W., *Phys. Rev. B Condens. Matter* **50**, 12052–12056 (1994).
- ¹² Averitt R.D., Sarkar D., Halas N.J., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4217–4220 (1997).
- ¹³ Raschke G., Brogl S., Susha A.S., Rogach A.L., Klar T.A., Feldmann J., Fieres B., Petkov N., Bein T., Nichtl A., Kurzinger K., *Nano Lett.* **4**, 1853–1857 (2004).
- ¹⁴ Gans R., *Ann. Phys.* **76**, 29–38 (1925).
- ¹⁵ K.U. Ingard, *Κύματα και ταλαντώσεις: Αρχές και εφαρμογές*, Πανεπιστημιακές εκδόσεις ΕΜΠ (2008).
- ¹⁶ Otto A., *Surface-enhanced Raman Scattering: ‘Classical’ and ‘Chemical’ Origins*, Springer, Berlin (1984).

Κεφάλαιο 2

Φασματοσκοπία Raman

2.1 Εισαγωγή

Η δονητική φασματοσκοπία, που αποτελεί μία μη καταστροφική μέθοδο χαρακτηρισμού δομής και ιδιοτήτων υλικών συστημάτων, βασίζεται στον μηχανισμό αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα μόρια της ύλης. Όταν τα φωτόνια της ακτινοβολίας προσπίπτουν πάνω σε ένα υλικό (στερεό, υγρό ή αέριο), μπορεί να απορροφηθούν ή να σκεδαστούν από το υλικό αυτό, να διαδοθούν σε αυτό, ή ακόμη και να μην αλληλεπιδράσουν καθόλου με αυτό. Αυτό που κυρίως ενδιαφέρει τη δονητική φασματοσκοπία (υπερύθρου και Raman), και δίνει πληροφορίες για ένα σύστημα που μελετάται, είναι οι ταλαντώσεις και οι περιστροφές των ατόμων των μορίων λόγω διέγερσης από τα φωτόνια.

Το φαινόμενο της μη-ελαστικής σκέδασης φωτός προβλέφθηκε θεωρητικά, μέσω της κλασικής κβαντικής θεωρίας, από τον A. Smekal¹ το 1923 και παρατηρήθηκε πειραματικά για πρώτη φορά το 1928 από τους C.V. Raman και K.S. Krishnan². Από τότε το εν λόγω φαινόμενο αποτελεί τη βάση της φασματοσκοπίας Raman.

Στα πρώτα του πειράματα ο Raman εστίαζε την ηλιακή ακτινοβολία μέσω ενός απλού τηλεσκοπίου πάνω σε δείγματα υγρών. Ένας δεύτερος φακός τοποθετημένος δίπλα στο δείγμα συγκέντρωνε την σκεδαζόμενη από το δείγμα ακτινοβολία σε ένα σύστημα οπτικών φίλτρων. Τα φίλτρα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για να δείξουν την παρουσία σκεδαζόμενης ακτινοβολίας της οποίας η συχνότητα διέφερε από την συχνότητα της προσπίπτουσας ηλιακής. Αυτή η διαφορά είναι και το βασικό χαρακτηριστικό της φασματοσκοπίας Raman.

Η σημαντικότερη συμβολή στην εξέλιξη της τεχνικής σκέδασης Raman ήταν η ανάπτυξη των συστημάτων laser, στις αρχές της δεκαετίας του '60, που χρησιμοποιούνται ως φωτεινές πηγές διέγερσης των εξεταζόμενων δειγμάτων. Αυτό οφείλεται στις μοναδικές ιδιότητες αυτών των πηγών που είναι η μονοχρωματικότητα, η συμφωνία, η ένταση και η υψηλή παραλληλία (κατευθυντικότητα) της δέσμης. Ως προς αυτές τις ιδιότητες υστερούσαν σημαντικά οι λυχνίες (όπως π.χ. υδραργύρου, βισμούθιου κλπ.) που χρησιμοποιούνταν ως πηγές ακτινοβολίας πριν τα συστήματα laser. Επίσης, σημαντική ήταν η εξέλιξη των μέσων ανάλυσης και ανίχνευσης της

σκεδαζόμενης ακτινοβολίας όπως οι φακοί συλλογής, οι πολωτές, οι διαχωριστές δέσμης, τα φασματόμετρα (μονοί, διπλοί και στη συνέχεια τριπλοί μονοχρωμάτορες), φωτοπολλαπλασιαστές, ηλεκτρονικά καταγραφικά και όργανα μετασχηματισμών Fourier.

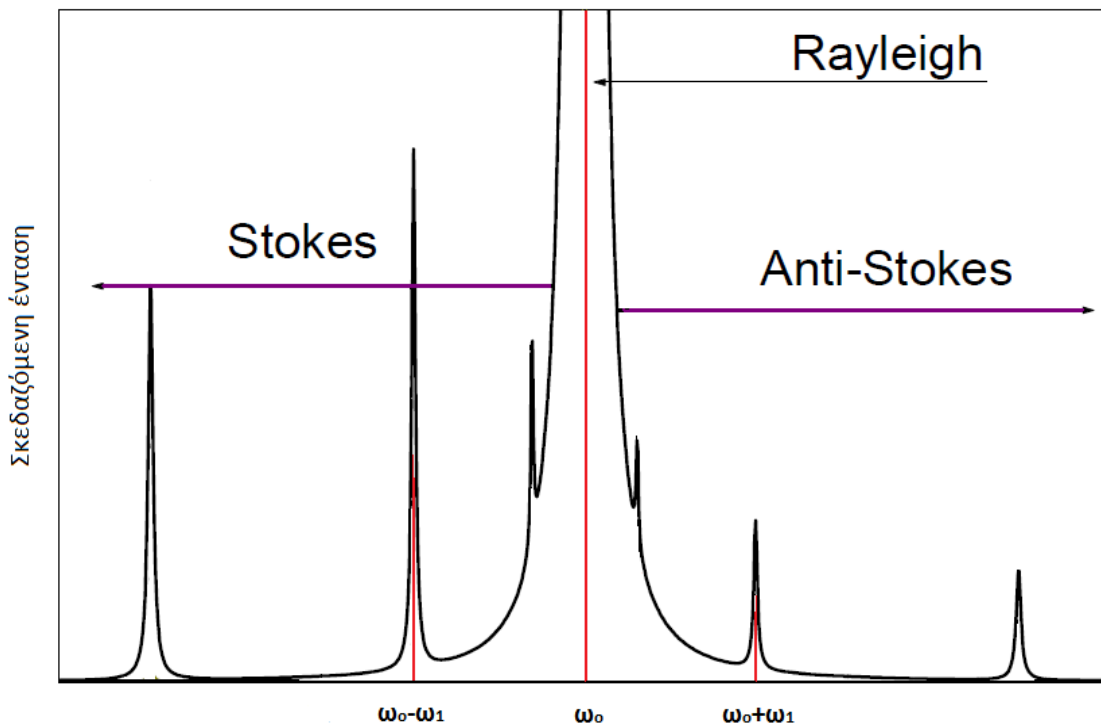
2.2 Περιγραφή του φαινομένου σκέδασης Raman

Όταν μια μονοχρωματική δέσμη φωτός με συχνότητα ω_0 (που ανήκει συνήθως στο ορατό φάσμα της ακτινοβολίας) κατευθύνεται πάνω σε ένα μόριο, τα φωτόνια μπορεί να σκεδαστούν ή να απορροφηθούν. Αν η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά μεταξύ της θεμελιώδους κατάστασης του μορίου και μιας διεγερμένης κατάστασης, το φωτόνιο μπορεί να απορροφηθεί και το μόριο να μεταβεί στην διεγερμένη κατάσταση. Αυτή η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο καταστάσεων είναι που προσδιορίζεται στην φασματοσκοπία απορρόφησης, με την ανίχνευση της απώλειας αυτής της ενέργειας από την ακτινοβολία διέγερσης. Ωστόσο, είναι επίσης πιθανό το φωτόνιο να αλληλεπιδράσει με το μόριο και να σκεδαστεί από αυτό. Σε αυτή την περίπτωση δεν είναι αναγκαίο το φωτόνιο να έχει ενέργεια που να ταιριάζει με την διαφορά μεταξύ των δύο ενεργειακών καταστάσεων του μορίου. Τα σκεδαζόμενα φωτόνια μπορούν να παρατηρηθούν από την συλλογή της ακτινοβολίας σε κάποια γωνία ως προς την προσπίπτουσα δέσμη, και με την προϋπόθεση ότι δεν συντελείται απορρόφηση από κάποια (οποιαδήποτε) ηλεκτρονική μετάβαση της οποίας η ενέργεια είναι παρόμοια με αυτή της προσπίπτουσας δέσμης. Η απόδοση αυτής της διαδικασίας αυξάνει ανάλογα με την τέταρτη δύναμη της συχνότητας της προσπίπτουσας δέσμης³.

Τα περισσότερα από τα σκεδαζόμενα φωτόνια έχουν την ίδια συχνότητα με την συχνότητα της προσπίπτουσας δέσμης ω_0 . Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται σκέδαση Rayleigh ή ελαστική σκέδαση. Ωστόσο, ένα μικρό ποσοστό της δέσμης (περίπου 1 στα 10^6 - 10^8 φωτόνια)⁴ σκεδάζεται μη ελαστικά (σε διευθύνσεις που δεν συμπίπτουν κατ' ανάγκη με την διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης) σε συχνότητες που διαφέρουν από την ω_0 κατά μια τιμή ω_1 . Έχουμε δηλαδή την δημιουργία ζωνών με συχνότητες $\omega_0 - \omega_1$ και $\omega_0 + \omega_1$. Οι αντίστοιχες ονομασίες των ζωνών αυτών είναι Stokes και Antistokes. Η τιμή της ω_1 αντιστοιχεί στην ενέργεια ταλάντωσης των ατόμων του μορίου και η διαδικασία αυτής της ανταλλαγής ενέργειας μεταξύ των μορίων και της φωτεινής δέσμης ονομάζεται σκέδαση Raman.

Οι εντάσεις των ζωνών Stokes είναι υψηλότερες από αυτές των ζωνών anti-Stokes. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί απλά ως εξής: Η ζώνη σκέδασης Stokes αντιστοιχεί σε μία διαδικασία κατά την οποία ένα φωτόνιο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας προσφέρει ένα μέρος της ενέργειάς του στο μοριακό συγκρότημα με το οποίο αλληλεπιδρά και το διεγείρει από την θεμελιώδη στην πρώτη διεγερμένη ταλαντωτική κατάσταση. Τα σκεδαζόμενα φωτόνια της διαδικασίας Stokes έχουν ενέργεια ελαττωμένη κατά την ενέργεια ταλάντωσης και η ένταση της αντίστοιχης ζώνης είναι ανάλογη με τον πληθυσμό των μοριακών συγκροτημάτων που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση. Η ζώνη σκέδασης Antistokes αντιστοιχεί σε μία διαδικασία κατά την οποία ένα

φωτόνιο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας συναντά ένα μοριακό συγκρότημα σε διεγερμένη ταλαντωτική κατάσταση και το αποδιηγείρει στη θεμελιώδη κατάσταση. Τα σκεδαζόμενα φωτόνια της διαδικασίας Antistokes έχουν ενέργεια αυξημένη κατά την ενέργεια ταλάντωσης ενώ η ένταση της αντίστοιχης ζώνης είναι ανάλογη με τον πληθυσμό των μοριακών συγκροτημάτων που βρίσκονται στη διεγερμένη κατάσταση. Επειδή, σε πεπερασμένη θερμοκρασία, ο πληθυσμός της θεμελιώδους κατάστασης είναι στατιστικά μεγαλύτερος από τον πληθυσμό της διεγερμένης κατάστασης, η έντασης της ζώνης Stokes (I_S) είναι υψηλότερη από την ένταση της ζώνης Antistokes (I_A). Συμβατικά αυτές οι εντάσεις μετρούνται σε αυθαίρετες μονάδες, που σχετίζονται με το μέγιστο ύψος των αντίστοιχων ζωνών. Αποδεικνύεται ότι $I_S/I_A = \exp(\hbar\omega_p/KT)$, όπου k η σταθερά του Boltzmann, T η απόλυτη θερμοκρασία του σκεδάζοντος μέσου και ω_p η συχνότητα των μοριακών ταλαντώσεων⁵. Στο σχήμα 2.1 φαίνεται ένα τυπικό φάσμα Raman με όσα περιγράφονται ως εδώ⁶.



Σχήμα 2.1 Οι ζώνες Stokes και Antistokes ενός συνηθισμένου φάσματος Raman. Με ω_0 συμβολίζεται η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο υλικό σύστημα.

2.3 Ερμηνεία της σκέδασης Raman

2.3.1 Κλασική θεωρία Raman

Η κλασική προσέγγιση της σκέδασης Raman θεωρεί το μόριο που σκεδάζει σαν μια ομάδα ατόμων που υπεισέρχονται σε αρμονικές ταλαντώσεις και δεν λαμβάνει υπόψιν την κβάντωση των δονητικών επιπέδων.

Όταν ένα μόριο τοποθετείται σε ένα ηλεκτρικό πεδίο, τα ηλεκτρόνια του μετατοπίζονται σε σχέση με τον πυρήνα αναπτύσσοντας έτσι μια ηλεκτρική διπολική ροπή. Για μικρά πεδία, η επαγόμενη διπολική ροπή μ_i είναι ανάλογη της έντασης του πεδίου ε .

$$\mu_i = \alpha \varepsilon \quad (2.1)$$

όπου η σταθερά αναλογίας α είναι η ηλεκτρονική πολωσιμότητα του μορίου, η οποία δείχνει την ευκολία με την οποία το νέφος ηλεκτρονίων του μορίου μπορεί να διαταραχθεί/ παραμορφωθεί.

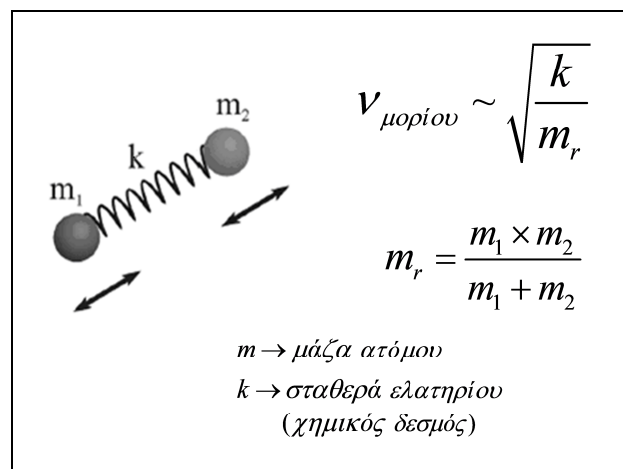
Ένα μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο δίνει μια μεταβαλλόμενη διπολική ροπή ίδιας συχνότητας με αυτό. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία παράγει ένα ηλεκτρικό πεδίο που περιγράφεται ως εξής:

$$\varepsilon = \varepsilon_o \cos \omega_o t \quad (2.2)$$

όπου ε_o είναι το πλάτος του πεδίου και ω_o η γωνιακή συχνότητα της ακτινοβολίας. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μπορεί να επάγει με αυτό τον τρόπο ένα ταλαντευόμενο δίπολο συχνότητας ω_o στο μόριο. Αυτό το δίπολο με την σειρά του θα σκεδάζει ακτινοβολία συχνότητας ω_o (σκέδαση Rayleigh).

Στη συνέχεια θεωρούμε την ειδική περίπτωση ενός διατομικού μορίου (Σχήμα 2.2)⁷ που ταλαντώνεται με συχνότητα ω_v . Αν τα άτομα του μορίου πραγματοποιούν απλές αρμονικές ταλαντώσεις τότε η συντεταγμένη q_v κατά μήκος του άξονα της ταλάντωσης σε χρόνο t δίνεται από την σχέση:

$$q_v = q_o \cos \omega_v t \quad (2.3)$$



Σχήμα 2.2 Αναπαράσταση του χημικού δεσμού διατομικού μορίου με ελατήριο που υπακούει τον νόμο του Hooke. Η διαφορική εξίσωση της ταλάντωσης είναι: $m_r \cdot (d^2 q_v / dt^2) = -k q_v$, όπου m_r είναι η ανηγμένη μάζα του μορίου. Η λύση αυτής της διαφορικής είναι η εξίσωση (2.3).

Αν η πολωσιμότητα αλλάζει κατά την διάρκεια της ταλάντωσης, η τιμή της για μικρά πλάτη ταλάντωσης δίνεται από την σχέση:

$$\alpha = \alpha_o + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_v} \right)_o q_v \quad (2.4)$$

όπου α_o είναι η πολωσιμότητα στην κατάσταση ισορροπίας και $(\partial \alpha / \partial q_v)_o$ είναι ο ρυθμός μεταβολής της α σε συνάρτηση με την αλλαγή της q_v .

Αντικαθιστώντας την εξ. (2.3) στην (2.4) έχουμε:

$$\alpha = \alpha_o + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_v} \right)_o q_o \cos \omega_o t \quad (2.5)$$

Όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία συχνότητας ω_o αλληλεπιδρά με το μόριο τότε από τις εξ. (2.1) και (2.2) έχουμε:

$$\mu_i = \alpha \varepsilon = \alpha \varepsilon_o \cos \omega_o t \quad (2.6)$$

Με αντικατάσταση της εξ. (2.5) στην (2.6) έχουμε:

$$\mu_i = \alpha_o \varepsilon_o \cos \omega_o t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_v} \right)_o \varepsilon_o q_o \cos \omega_o t \cos \omega_o t \quad (2.7)$$

η οποία μπορεί να ξαναγραφεί ως εξής:

$$\mu_i = \alpha_o \varepsilon_o \cos \omega_o t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_v} \right)_o \frac{\varepsilon_o q_o}{2} \times [\cos(\omega_o + \omega_v)t + \cos(\omega_o - \omega_v)t] \quad (2.8)$$

Ο πρώτος όρος της εξίσωσης (2.8) περιγράφει τη σκέδαση Rayleigh ενώ οι υπόλοιποι όροι περιγράφουν την σκέδαση Raman, Stokes και anti-Stokes. Δηλαδή η εξίσωση (2.8) δείχνει ότι ακτινοβολία σκεδάζεται με συχνότητες:

$$\begin{aligned} \omega_o &= \text{Σκέδαση Rayleigh} \\ \text{και} \\ \omega_o \pm \omega_v &= \text{Σκέδαση Raman, (- για Stokes, + για anti-Stokes)} \end{aligned}$$

Η σχέση (2.8) δείχνει επίσης ότι για να παρατηρηθεί το φαινόμενο της σκέδασης Raman πρέπει να ισχύει:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_v} \right)_o \neq 0 \quad (2.9)$$

Δηλαδή η πολωσιμότητα του μορίου πρέπει να αλλάζει κατά την διάρκεια της ταλάντωσης προκειμένου η ταλάντωση αυτή να είναι ενεργή κατά Raman.

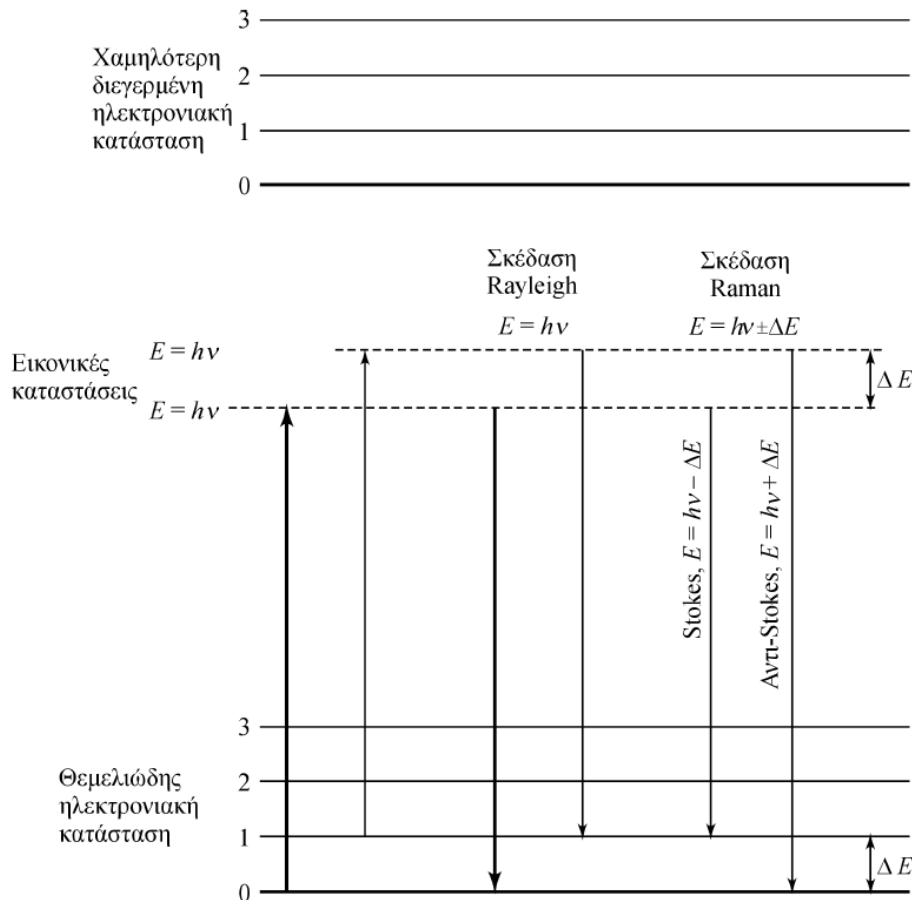
2.3.2 Κβαντική θεωρία Raman

Η κβαντική προσέγγιση της σκέδασης Raman αναγνωρίζει ότι η δονητική ενέργεια ενός μορίου είναι κβαντισμένη. Ένα μη-γραμμικό μόριο έχει $3N-6$ βαθμούς ελευθερίας που συνδέονται με συγκεκριμένες ταλαντωτικές κινήσεις ο καθένας, ενώ ένα γραμμικό έχει $3N-5$, όπου N είναι ο αριθμός των ατόμων στο μόριο. Η ενέργεια καθενός από αυτούς τους ταλαντωτές είναι κβαντισμένη σύμφωνα με την σχέση:

$$E_n = h\nu(n + 1/2), \quad (2.10)$$

όπου ν ($=\omega/2\pi$) η συχνότητα της ταλάντωσης και n ο κβαντικός αριθμός που προσδιορίζει την ενέργεια της συγκεκριμένης ταλάντωσης και έχει ακέραιες τιμές ($n=0,1,2,3,\dots$ κλπ.).

Η εισαγωγή της κβάντωσης στην θεωρία της σκέδασης Raman γίνεται με χρήση της θεωρίας διαταραχών⁸. Σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση, η ακτινοβολία αλληλεπιδρά με το ταλαντωτικό φάσμα του συστήματος μέσω οιονεί (εικονικών, virtual) ηλεκτρονιακών διεγέρσεων. Με αυτό τον τρόπο, η μετάβαση από μια θεμελιώδη ταλαντωτική στάθμη σε μία διεγερμένη ταλαντωτική στάθμη μπορεί να θεωρηθεί ότι επιτυγχάνεται μέσω μιας εικονικής διέγερσης–αποδιέγερσης προς/από διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3 Διάγραμμα ενεργειακών μεταβάσεων για σκέδαση Raman.

Η σκέδαση Rayleigh προκύπτει από μεταβάσεις που ξεκινούν και τελειώνουν στο ίδιο ενεργειακό επίπεδο. Η σκέδαση Raman Stokes προέρχεται από μεταβάσεις που ξεκινούν από το επίπεδο της θεμελιώδους ενεργειακής κατάστασης και τελειώνουν σε υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο ταλάντωσης, ενώ η σκέδαση Raman anti-Stokes περιλαμβάνει μεταβάσεις από υψηλότερο σε χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο ταλάντωσης. Σε πεπερασμένη θερμοκρασία, οι διαδικασίες Stokes είναι περισσότερο πιθανές από τις διαδικασίες Antistokes, δεδομένου ότι, σε ένα στατιστικό σύνολο, η θεμελιώδης ταλαντωτική κατάσταση έχει μεγαλύτερο πληθυσμό ενώ οι διηγευμένες καταστάσεις έχουν προοδευτικά μικρότερους πληθυσμούς. Για τον λόγο αυτό συνήθως μελετώνται τα φάσματα Raman στην περιοχή Stokes, κάτι που κάναμε και εμείς στα πειράματά μας.

2.3.3 Πολωσιμότητα

Ο ορισμός της πολωσιμότητας δόθηκε στην παράγραφο 2.2.1 και την εξίσωση (2.1):

$$\mu_i = \alpha \varepsilon$$

Η πολωσιμότητα είναι ένα τανυστικό μέγεθος δεύτερης τάξης. Ως συνέπεια, μια συνιστώσα του ηλεκτρικού πεδίου σε κάποια κατεύθυνση μπορεί να επάγει μια διπολική συνιστώσα σε διαφορετική κατεύθυνση, που περιγράφεται από τις παρακάτω σχέσεις :

$$\mu_x = \alpha_{xx} \varepsilon_x + \alpha_{xy} \varepsilon_y + \alpha_{xz} \varepsilon_z$$

$$\mu_y = \alpha_{yx} \varepsilon_x + \alpha_{yy} \varepsilon_y + \alpha_{yz} \varepsilon_z$$

$$\mu_z = \alpha_{zx} \varepsilon_x + \alpha_{zy} \varepsilon_y + \alpha_{zz} \varepsilon_z$$

οι οποίες μπορούν να γραφούν σε συμβολισμό πινάκων:

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

ή

$$\vec{\mu} = \tilde{\alpha} \vec{\varepsilon} \quad (2.12)$$

όπου, $\tilde{\alpha}$: ο τανυστής της πολωσιμότητας.

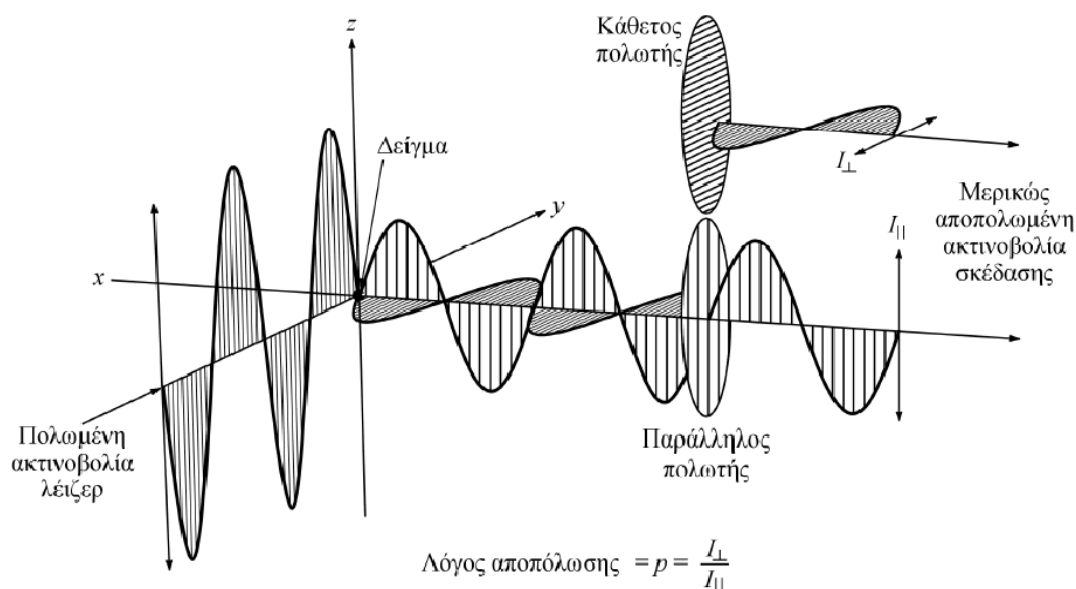
Κανονικά ισχύει $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ και ως εκ τούτου υπάρχουν έξι γραμμικώς ανεξάρτητα στοιχεία αυτού του τανυστή. Με βάση της σχέσεις (2.5)–(2.8), ο (τρίτης τάξης) τανυστής Raman ορίζεται, κατ' αναλογία, ως

$$R_{ij,\nu} = \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_\nu} \right)_{q_\nu=0}$$

Όπως φαίνεται από τη σχέση αυτή, μία εισερχόμενη ακτινοβολία (ακτινοβολία διέγερσης) με διάνυσμα πόλωσης κατά τον άξονα j μπορεί να δώσει σκεδαζόμενη ακτινοβολία Raman με διάνυσμα πόλωσης κατά τον άξονα i , μόνον όταν υπάρχει ταλάντωση q_n τέτοια ώστε το στοιχείο πολωσιμότητας a_{ij} να έχει μη μηδενική παράγωγο, γύρω από την κατάσταση ισορροπίας, ως προς το πλάτος αυτής της ταλάντωσης. Η ταλάντωση τότε λέγεται ενεργός κατά Raman.

Με βάση καθιερωμένες μεθόδους θεωρίας ομάδων αποδεικνύεται ότι μία ταλάντωση μπορεί να λάβει μέρος σε μία διαδικασία σκέδασης Raman πρώτης τάξης μόνο όταν η μη-αναγώγιμη αναπαράστασή της είναι ίδια με μία από τις μη-αναγώγιμες αναπαραστάσεις οι οποίες προκύπτουν κατά την αναγωγή της αναπαράστασης του τανυστή της πολωσιμότητας⁸. Κάνοντας χρήση της θεωρίας ομάδων με αυτό τον τρόπο μπορεί να προβλεφθεί ποικιλία τρόπων ταλάντωσης ενός μορίου που είναι ενεργοί κατά Raman (**Κανόνες επιλογής, Selection Rules**⁹).

Οι πιο συνηθισμένες γεωμετρίες σκέδασης είναι αυτή των 90° (Σχήμα 2.4) και η γεωμετρία οπισθοσκέδασης, ή 180° , κατά την οποία διεγείρουσα και σκεδαζόμενη ακτινοβολία οδεύουν σε αντίθετες κατευθύνσεις. Την τελευταία χρησιμοποιήσαμε εμείς για τα πειράματά μας.



Σχήμα 2.4 Η γεωμετρία σκέδασης των 90° .

Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι ανάλογη του τετραγώνου της επαγόμενης διπολικής ροπής, όπως αναλύεται στην επόμενη παράγραφο.

2.3.4 Εντάσεις Raman⁸

Μια μεγάλη προσπάθεια έχει γίνει για τον προσδιορισμό ρεαλιστικών εκφράσεων για τις εντάσεις Raman στα πλαίσια της κβαντομηχανικής θεωρίας. Εδώ ωστόσο παρουσιάζεται μια ημικλασική προσέγγιση βασισμένη στη θεωρία του Placzek για την

πολωσιμότητα, και είναι αρκετή για την κατανόηση των βασικών παραγόντων που υπεισέρχονται σε αυτή. Η θεωρία εφαρμόζεται σε μη περιστρεφόμενα μόρια με μονήρη θεμελιώδη στάθμη (singlet) που προσαρμόζεται στην προσέγγιση Born-Oppenheimer και περιλαμβάνει συχνότητες ακτινοβολίας διέγερσης που είναι πολύ πιο χαμηλές από οποιαδήποτε άλλη ηλεκτρονιακή συχνότητα του μορίου. Αυτό το μοντέλο μπορεί να εφαρμοστεί στην πλειοψηφία των μορίων που υπάρχουν.

Η συνολική ένταση μιας ζώνης Stokes Raman με μετατόπιση συχνότητας ν , η οποία σκεδάζεται σε μια στερεά γωνία 4π από ένα τυχαία προσανατολισμένο μόριο που διαταράσσεται από ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και μεταβαίνει από μια αρχική ενεργειακή κατάσταση m σε μια τελική n , δίνεται από την έκφραση:

$$I_{mn} = \frac{2^7 \pi^5}{3^2 C^4} I_o (\nu_o - \nu)^4 \sum_{ij} |(\alpha_{ij})_{mn}|^2 \quad (2.13)$$

όπου I_o είναι η προσπίπτουσα ένταση και α_{ij} αναπαριστά τις συνιστώσες του ταυιστή πολωσιμότητας που σχετίζονται με την μετάβαση $m \rightarrow n$.

Οι συνιστώσες α_{ij} μπορούν να αναπτυχθούν σε σειρά Taylor :

$$[\alpha_{ij}]_{mn} = \alpha_o \int \gamma_m \gamma_n dt + \frac{\partial \alpha}{\partial Q_{mn}} \int \gamma^* Q_{mn} \gamma_n dt. \quad (2.14)$$

συναρτήσει των κανονικών συντεταγμένων δόνησης Q_{mn} . Ο πρώτος όρος εδώ είναι υπεύθυνος για Rayleigh ενώ ο δεύτερος για Raman σκέδαση. Αν ο δεύτερος όρος συνδυαστεί με την εξίσωση (2.13) προκύπτει μια σχέση για την ένταση σκέδασης Raman από N μόρια:

$$I_{mn} = \frac{2^4 \pi^3}{3^2 C^4} \cdot \frac{h I_o N (\nu_o - \nu)^4}{m_r \nu (1 - e^{-h\nu/kT})} \sum_{ij} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)^2 \quad (2.15)$$

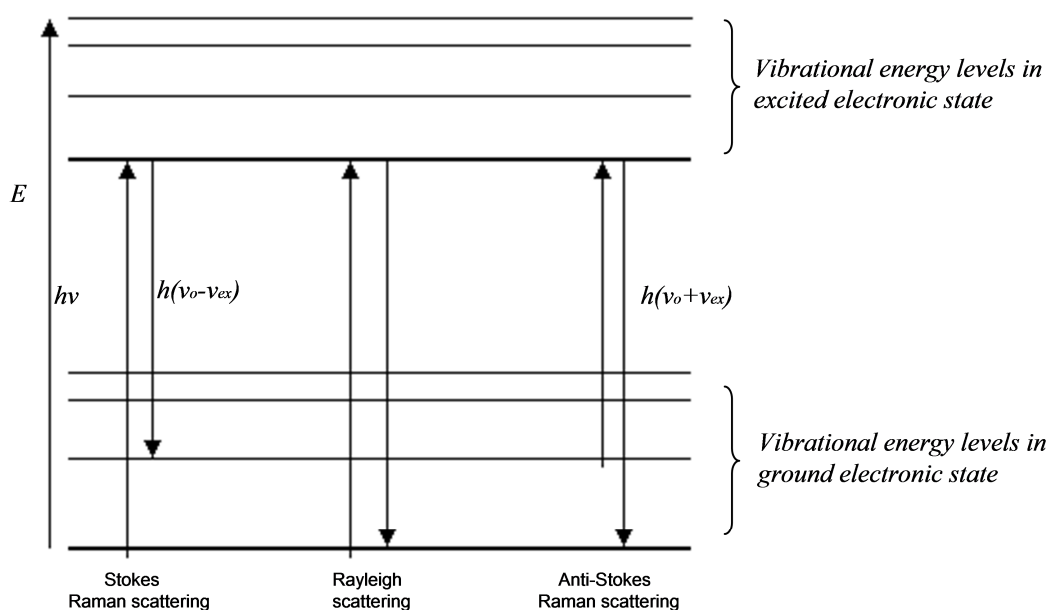
2.4 Συντονισμός Raman (Resonance Raman Theory)

Όταν η συχνότητα της ακτινοβολίας laser είναι πολύ κοντά στην συχνότητα μιας ηλεκτρονιακής μετάβασης, μπορεί να παρατηρηθεί ενίσχυση της σκέδασης τάξεως 10^6 και πιο σπάνια της τάξης 10^3 - 10^4 . Αυτό σημαίνει ότι η φασματοσκοπία Raman μπορεί να γίνει μια τεχνική με μεγαλύτερη ευαισθησία, και από την στιγμή που μόνο χρωμοφόρα μόρια δίνουν πιο αποδοτική σκέδαση, η τεχνική αυτή είναι επιλεκτική για τα τμήματα μορίων με περιεκτικότητα σε χρωμοφόρα. Όταν λαμβάνει χώρα αυτό το φαινόμενο του συντονισμού είναι δυνατή η μελέτη των ηλεκτρονιακών και δονητικών ιδιοτήτων του δείγματος που μελετάται. Ένας λόγος που η τεχνική του συντονισμού έχει γίνει πολύ σημαντική στις μέρες μας είναι ότι τα μόρια δίνουν καλή ποιότητα σκέδασης Raman παρά τον ισχυρό φθορισμό.³

2.4.1 Βασική θεωρία

Για την παρατήρηση της σκέδασης συντονισμού Raman αρχικά πρέπει να επιλεγεί μια δέσμη laser της οποίας η συχνότητα πρέπει να είναι κοντά σε αυτή μιας ηλεκτρονιακής μετάβασης. Ιδανικά αυτό θα συνέβαινε χρησιμοποιώντας μια πηγή με συχνότητα που θα συνέπιπτε ακριβώς με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ της θεμελιώδους ενεργειακής κατάστασης και της πρώτης ή δεύτερης ηλεκτρονιακής-δονητικής κατάστασης (αγγλ. vibronic state, από τις λέξεις vibrational και electronic) της διεγερμένης κατάστασης (Σχήμα 2.5)³. Ευτυχώς όμως δεν απαιτείται ο μέγιστος συντονισμός για την παρατήρηση του φαινομένου ή την απόδοση ενισχυμένης σκέδασης. Μας αρκεί, και είναι πρακτικά αρκετή, η χρήση των υπαρκτών γραμμών laser των οποίων οι συχνότητες είναι πολύ κοντά στην πραγματική συχνότητα συντονισμού.

Το σχήμα 2.5 μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την εξήγηση της φύσης της διαδικασίας απορρόφησης στην φασματοσκοπία απορρόφησης. Δείχνει μια μετάβαση από την θεμελιώδη κατάσταση σε μια διεγερμένη. Κάτι που δεν μπορεί να παρατηρηθεί ωστόσο σε αυτό το διάγραμμα είναι ο χρόνος που παραμένει το μόριο σε αυτή την διεγερμένη κατάσταση. Γνωρίζουμε ότι η διαδικασία της σκέδασης (αποδιέγερση με τα βέλη που δείχνουν προς τα κάτω στο διάγραμμα) είναι γρήγορη και συμβαίνει πριν προλάβει ο πυρήνας να έρθει σε ισορροπία στην διεγερμένη κατάσταση. Σε αντίθεση, στην απορρόφηση, η μετάβαση στην διεγερμένη κατάσταση (τα βέλη δείχνουν προς τα πάνω) είναι επίσης γρήγορη αλλά το φωτόνιο απορροφάται από το μόριο και ο πυρήνας ηρεμεί στην γεωμετρία ισορροπίας της διεγερμένης κατάστασης. Έτσι γίνεται σαφές ότι οι διαδικασίες της απορρόφησης και της σκέδασης συντονισμού Raman διαφέρουν ως προς τον χρόνο, μια μεταβλητή που δεν απεικονίζεται στο διάγραμμα.



Σχήμα 2.5 Διάγραμμα της βασικής διαδικασίας της σκέδασης συντονισμού Raman.

Γενικά, με μια ακτινοβολία συχνότητας που μπορεί να προκαλέσει συντονισμό, θα προκληθούν επίσης απορρόφηση όσο και σκέδαση. Στην περίπτωση που έχουμε απορρόφηση, η ενέργεια μπορεί να χαθεί είτε με μεταφορά στο πλέγμα με τη μορφή θερμότητας είτε με φθορισμό. Ο λόγος της σκέδασης προς την απορρόφηση είναι μια ιδιότητα του μορίου και είναι πολύ δύσκολο να προσδιοριστεί. Από μια πρακτική σκοπιά, η επίδραση του φθορισμού ελαχιστοποιεί τον αριθμό των μορίων που είναι κατάλληλα για εξέταση με την τεχνική της σκέδασης συντονισμού Raman.

2.4.2 Η κατάσταση συντονισμού

Η εξίσωση (2.13) μας δείχνει πως η ένταση μιας ζώνης Raman σχετίζεται με τον τανυστή της πολωσιμότητας. Χρησιμοποιώντας την τρίτης τάξης θεωρία χρονοεξαρτούμενων διαταραχών μπορεί να εξαχθεί η ακόλουθη έκφραση για τον τανυστή της πολωσιμότητας, όπου εμφανίζονται και οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις του μορίου.

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{h} \sum_{ef} \frac{(M_j)_{ge} h_{ef}^{\Delta\nu} (M_i)_{fg}}{(v_e - v_o)(v_f - v_s)} + \frac{(M_i)_{ge} h_{ef}^{\Delta\nu} (M_j)_{fg}}{(v_e + v_s)(v_f + v_o)} \quad (2.16)$$

Σε αυτή την σχέση το άθροισμα έχει γίνει για όλα τα ζεύγη των διεγερμένων καταστάσεων e και f του μορίου. Η θεμελιώδης ηλεκτρονιακή κατάσταση είναι η g και M_i και M_j είναι οι ηλεκτρικές διπολικές ροπές μετάβασης στις διευθύνσεις i και j μεταξύ των επιπέδων που δείχνουν οι δείκτες. Ο όρος $h_{ef}^{\Delta\nu}$ συνδέει τις καταστάσεις e και f μέσω της δόνησης ν και είναι ανάλογος της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρονιακών και των πυρηνικών κινήσεων του μορίου (vibronic coupling). Με ν_o συμβολίζεται η συχνότητα της ακτινοβολίας διέγερσης. Οι όροι (απωλειών-απόσβεσης) που εμποδίζουν τον παρονομαστή να μηδενιστεί, καθώς η ν_o πλησιάζει την ν_e , έχουν παραληφθεί. Από την εξίσωση (2.16) φαίνεται καθαρά ότι καθώς η συχνότητα διέγερσης ν_o πλησιάζει την ν_e , οι τιμές των συνιστωσών του τανυστή της πολωσιμότητας αυξάνονται ραγδαία. Αυτή είναι η κατάσταση συντονισμού και έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της έντασης Raman κατά αρκετές τάξεις μεγέθους.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ 2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- ¹ A. Smekal, *Naturwiss.*, 11, 873 (1923).
- ² C.V. Raman and K.S. Krishnan, *Nature*, 121, 501 (1928).
- ³ Ewen Smith and Geoffrey Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*, J. Wiley & Sons (2005).
- ⁴ G. Gauglitz and T. Vo-Dinh, *Handbook of Spectroscopy*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim (2003).
- ⁵ Ευάγγελος Αναστασάκης, *Σύγχρονη Πειραματική Οπτική*, Πανεπιστημιακές εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα (2002).
- ⁶ Ιωάννης Ράπτης, *Συμπληρωματικές σημειώσεις για το εργαστήριο «Φασματοσκοπία Raman» του μαθήματος «Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών»*, ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ (2010).
- ⁷ Shan Jiang, *Surface Enhanced Raman Scattering Spectroscopy*
http://mit.edu/sjiang2/www/Resources/Term%20Paper_SERS.pdf
- ⁸ D.J. Gardiner, P.R. Graves, *Practical Raman Spectroscopy*, Springer-Verlag (1989).
- ⁹ John R. Ferraro and Kazuo Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press (1994).

Κεφάλαιο 3

Επιφανειακή ενίσχυση Raman από πλασμόνια μεταλλικών νανοσωματιδίων

3.1 Εισαγωγή

Η τεχνική της φασματοσκοπίας Raman, όπως την είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, μπορεί να δώσει πολλές πληροφορίες για τη δομή και τις ιδιότητες στερεών υλικών συστημάτων. Ωστόσο, ένα μειονέκτημά της είναι ότι έχει πολύ χαμηλή ευαισθησία για πολλά άλλα συστήματα, όπως π.χ. τα διαλύματα. Με την τεχνική της επιφανειακής ενίσχυσης Raman (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS), της οποίας ο μηχανισμός δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητός, μπορεί να ξεπεραστεί αυτό το εμπόδιο, καθώς μπορεί να παρέχει μεγάλη ενίσχυση της σκέδασης, και κυρίως σε συστήματα βιομορίων που αλληλεπιδρούν με μεταλλικές επιφάνειες και χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιοεφαρμογές. Επίσης, πολύ ενισχυμένη ένταση μπορεί να δώσει και το φαινόμενο της επιφανειακής ενίσχυσης της σκέδασης Raman υπό συντονισμό (Surface Enhanced Resonance Raman Scattering, SERRS). Η τεχνική του SERRS χρησιμοποιείται κυρίως για την μελέτη χρωμοφόρων ουσιών όταν αλληλεπιδρούν με μεταλλικές επιφάνειες προκειμένου να αντιμετωπιστεί το φαινόμενο του φθορισμού, κάτι που δεν είναι εφικτό να γίνει με την SERS. Η *in situ* ταυτοποίηση ενός συγκεκριμένου μορίου από συγκεκριμένα χαρακτηριστικά του φάσματος είναι πιο σίγουρη διαδικασία με την SERRS. Γι'αυτό και η τεχνική αυτή, αν και δεν έχει εξελιχθεί αρκετά, χαρακτηρίζεται ιδιαίτερα δυναμική για τους τομείς της βιοανάλυσης και της νανοτεχνολογίας.

Η επιφανειακή ενίσχυση Raman παρατηρήθηκε πρώτη φορά από τους Fleischman et al.¹ το 1974. Στο σχετικό άρθρο γίνεται αναφορά για πολύ ισχυρή σκέδαση Raman από μόρια πυριδίνης υγρού διαλύματος τα οποία είχαν προσροφηθεί στην τραχιά επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου αργύρου μέσω οξειδοαναγωγικών κύκλων. Οι συγγραφείς απέδωσαν το φαινόμενο στην αύξηση του εμβαδού της επιφάνειας του ηλεκτροδίου λόγω της τράχυνσής της, με το σκεπτικό ότι έτσι περισσότερα μόρια πυριδίνης μπορούσαν να προσροφηθούν στην επιφάνεια. Ωστόσο, οι ομάδες των Jeanmarie και

Van Duyn² και Albrecht και Creighton³ αργότερα, έδειξαν ότι η σκεδαζόμενη ένταση οφειλόταν σε κάτι παραπάνω από την τράχυνση της επιφάνειας. Αυτό γιατί η τραχιά επιφάνεια μπορούσε να αυξήσει την ένταση κατά έναν παράγοντα 10 ενώ η συνολική ενίσχυση ήταν της τάξης 10^6 .

Κατόπιν της τελευταίας διαπίστωσης, οι θεωρίες που προτείνονται σήμερα για την εξήγηση της SERS, η οποία μπορεί να αγγίζει και τάξεις μεγέθους 10^{10} - 10^{15} , είναι δυο⁴ και πιστεύεται ότι καθεμιά συνεισφέρει στην παρατήρηση του φαινομένου. Ωστόσο είναι πολύ πιθανόν η SERS να μπορεί να εξηγηθεί από μια ενοποιημένη θεωρία, κάτι που μπορεί να συμβεί στο μέλλον, όταν δηλαδή καταστεί πλήρως κατανοητός ο μηχανισμός της προσρόφησης-αλληλεπίδρασης των βιομορίων στις μεταλλικές επιφάνειες.

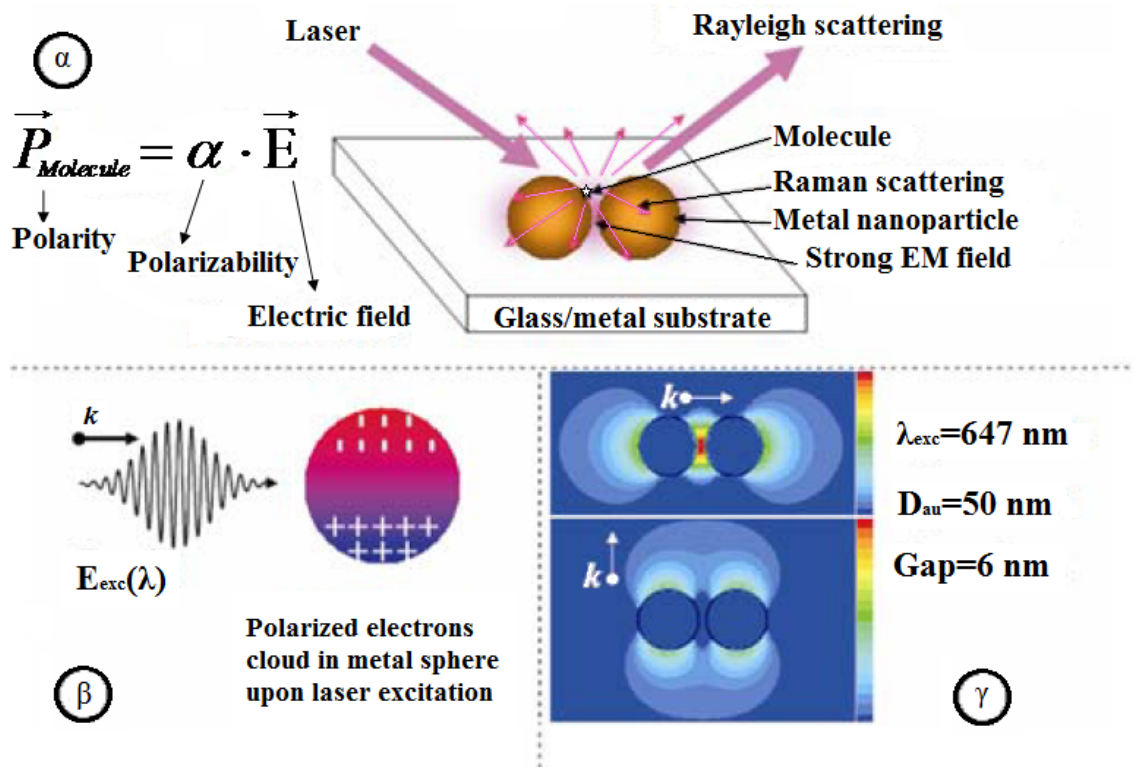
3.2 Η θεωρία της SERS

Όπως προαναφέρθηκε, η SERS είναι μια ειδική περίπτωση φασματοσκοπίας Raman, όπου κάποιες ομάδες μορίων όταν προσροφηθούν σε ειδικά κατεργασμένες μεταλλικές επιφάνειες αποδίδουν ένα φάσμα Raman εντάσεων ενισχυμένων κατά έναν παράγοντα $\sim 10^{10}$ σε σχέση με ένα συνηθισμένο φάσμα. Μια απλή σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου παρουσιάζεται στο σχήμα 3.1α⁵. Όταν το SERS ενεργό υπόστρωμα εκτίθεται σε ακτινοβολία laser, ο αναλύτης που έχει προσροφηθεί στην επιφάνειά του πολώνεται και εκπέμπει ενισχυμένο σήμα Raman. Το φαινόμενο ανταποκρίνεται στον συντονισμό επιφανειακών πλασμονίων (SPRs) και συνεπώς την επαγωγή μιας ισχυρής κατανομής ηλεκτρομαγνητικού πεδίου (EM) στο χείλος των αιχμηρών κορυφών (γενικά, περιοχές ισχυρής τοπικής καμπυλότητας) των SERS-ενεργών υποστρωμάτων. Το σχήμα 3.1β⁵ απεικονίζει την κατανομή του νέφους ηλεκτρονίων τυπικών σφαιρικών νανοσωματιδίων και η ταλάντωση του είναι σύμφωνη με αυτή των φωτονίων διέγερσης. Το σχήμα 3.1γ⁵ δείχνει ότι κατανομή τοπικού EM (κεφ.1) εμφανίζεται μόνο για την διεύθυνση του κυματανύσματος διάδοσης k που είναι παράλληλη στην διεύθυνση σύνδεσης των νανοσωματιδίων και όχι κάθετη σε αυτή. Τα μόρια αναλύτη που βρίσκονται στο κέντρο αυτής της κατανομής θα επηρεαστούν περισσότερο από τα γειτονικά τους και θα δώσουν μεγαλύτερη SERS.

Οι μηχανισμοί που διέπουν την SERS δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως. Αρκετά πειράματα έχουν δείξει κατά καιρούς ότι ίσως διαφορετικά φαινόμενα συμβάλλουν στην παρατήρηση της επιφανειακής ενίσχυσης και η επιστημονική κοινότητα συγκλίνει σε δυο επεξηγηματικούς μηχανισμούς.

Αφού η σκεδαζόμενη ένταση Raman είναι ανάλογη του τετραγώνου της επαγόμενης διπολικής ροπής ($P=\alpha \cdot E$), οποιαδήποτε ενίσχυση θα πρέπει να προέρχεται από μια ενίσχυση της α (μοριακή πολωσιμότητα) ή από το ηλεκτρικό πεδίο E (λόγω της ακτινοβολίας διέγερσης). Η ενίσχυση που συνδέεται με τον παράγοντα E ονομάζεται ηλεκτρομαγνητική ενίσχυση και αυτή που συνδέεται με τον παράγοντα α ονομάζεται χημική ενίσχυση. Στην πρώτη, μόρια αναλύτη προσροφώνται στην

μεταλλική επιφάνεια (ή στέκονται σε ελάχιστη απόσταση από αυτή) και μια αλληλεπίδραση αναπτύσσεται μεταξύ του αναλύτη και των επιφανειακών πλασμονίων. Στην δεύτερη, ο αναλύτης σχηματίζει χημικούς δεσμούς με την μεταλλική επιφάνεια. Σε αυτή την περίπτωση έχουμε διέγερση μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων από το μέταλλο στο μόριο και ξανά πίσω στο μέταλλο.



Σχήμα 3.1 α) Απλοποιημένο διάγραμμα της διαδικασίας SERS, β) η πόλωση του ηλεκτρονιακού νέφους σε μια μεταλλική επιφάνεια κάτω από ακτινοβολία διέγερσης, και γ) ανάλυση πεπερασμένων διαφορών στο πεδίο του χρόνου ενός διμερούς μεταλλικών νανοσωματιδίων.

Πριν παρουσιαστούν πιο αναλυτικά όμως οι δυο μηχανισμοί είναι σημαντικό να καταλάβει κανείς τον ρόλο που παίζει η τραχύτητα των μεταλλικών επιφανειών στην παρατήρηση του φαινομένου.

3.2.1 Τραχύτητα μεταλλικών επιφανειών και SERS

Οι επιφάνειες αργύρου, όπως και οι επιφάνειες άλλων μετάλλων, είναι καλυμμένες από το νέφος των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Με την πρόσπτωση ακτινοβολίας τα ηλεκτρόνια αρχίζουν να ταλαντώνονται συλλογικά στην περιοχή της επιφάνειας (διέγερση επιφανειακών πλασμονίων).

Σε μια λεία επιφάνεια οι ταλαντώσεις πραγματοποιούνται κατά μήκος του επιφανειακού επιπέδου, επιτρέποντας την απορρόφηση αλλά όχι την σκέδαση της

ακτινοβολίας. Για να υπάρξει σκέδαση πρέπει να διεγερθεί κάποια ταλάντωση κάθετη στο επίπεδο της επιφάνειας και οι κάθετες ταλαντώσεις επιτυγχάνονται κάνοντας την επιφάνεια τραχιά. Κατά την πρόσπτωση ενός Η/Μ κύματος σε μία τραχεία μεταλλική επιφάνεια, τα πλασμόνια που εντοπίζονται στις κοιλάδες της επιφάνειας συνεισφέρουν στην απορρόφηση του Η/Μ κύματος, ενώ η σκέδαση προκαλείται από τα πλασμόνια που διεγείρονται σε περιοχές με κεκλιμένη (ως προς το ηλεκτρικό πεδίο) επιφάνεια. Οι κορυφές αυτές που θεωρούνται υπεύθυνες για την σκέδαση καλούνται «αλεξικέραυνα» (lightning rods).

Τα μέταλλα μπορούν να σκεδάσουν και να απορροφήσουν την ακτινοβολία που προσπίπτει πάνω τους. Το πηλίκιο σκέδαση/απορρόφηση εξαρτάται από την φύση του μετάλλου κάθε φορά και συγκριτικά με άλλα μέταλλα, το πηλίκιο αυτό στην περίπτωση του αργύρου ευνοεί την σκέδαση. Η διηλεκτρική σταθερά ενός μετάλλου χωρίζεται σε δύο μέρη, το πραγματικό και το φανταστικό. Η σκέδαση συνδέεται με το πραγματικό ενώ η απορρόφηση με το φανταστικό. Παράλληλα με το πηλίκιο που προκύπτει από τις δυο διαδικασίες, η φύση της τραχείας επιφάνειας παίζει σπουδαίο ρόλο. Συνήθως για μια μεταλλική επιφάνεια που σχηματίζεται είτε με ηλεκτροχημική τράχυνση του ηλεκτροδίου είτε εναποθέτοντας σωματίδια αργύρου σε κάποιο βοηθητικό υπόστρωμα, υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκάστοτε διαδικασία τράχυνσης (π.χ. ρυθμός εναπόθεσης, πυκνότητα μάζας, θερμική ανόπτηση) και επομένως τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας ποικίλλουν. Σαν αποτέλεσμα ένα επιφανειακό πλασμόνιο συνήθως καλύπτει μια ευρεία περιοχή συχνοτήτων και είναι εύκολο να το καταλάβει κανείς συλλέγοντας το φάσμα απορρόφησης του πλασμονίου. Επομένως, για την απόδοση ‘καλής’ SERS, η επιφάνεια θα πρέπει να είναι καθαρή ή τουλάχιστον η στρώση του οξειδίου να μην είναι πολύ πυκνή, καθώς επίσης και η τράχυνση να πραγματοποιείται με τρόπο που οι ιδιότητες των τελικών επιφανειών να είναι χρονικά ανεξάρτητες. Επιπλέον, η επιφάνεια πρέπει να είναι από υλικό του οποίου τα πλασμόνια συντονίζονται με την συχνότητα του διεγείροντος laser.

3.3 Ηλεκτρομαγνητικός μηχανισμός SERS

Μια απλοποιημένη περιγραφή της ηλεκτρομαγνητικής θεωρίας SERS βασίζεται στο μοντέλο της μικρής μεταλλικής σφαίρας. Αν και αυτή η προσέγγιση δεν αρκεί να εξηγήσει και την τραχύτητα των μεταλλικών επιφανειών που παίζει σπουδαίο ρόλο στο φαινόμενο, χρησιμοποιείται μόνο για την κατανόηση των βασικών αρχών.

Όταν πάνω σε μια μικρή μεταλλική σφαίρα εφαρμόζεται το ηλεκτρικό πεδίο μιας δέσμης laser, το πεδίο στην επιφάνειά της μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση:

$$E_r = E_0 \cos \theta + g \left(\frac{a^3}{r^3} \right) E_0 \cos \theta \quad (3.1)$$

όπου E_r είναι το ηλεκτρικό πεδίο σε μια απόσταση r από την επιφάνεια της σφαίρας, α είναι η ακτίνα της σφαίρας, θ είναι η γωνία ως προς την κατεύθυνση του ηλ.πεδίου, g είναι μια σταθερά που δίνεται από τον τύπο:

$$g = \left(\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_o}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_o} \right), \quad (3.2)$$

ε και ε_o είναι οι διηλεκτρικές σταθερές της μεταλλικής σφαίρας και του περιβάλλοντος μέσου αντίστοιχα, και ω είναι η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Στο σημείο που ο παρονομαστής της σχέσης (3.2) ελαχιστοποιείται, η τιμή του g μεγιστοποιείται. Η ε_o συνήθως ισούται με τη μονάδα και συνεπώς το μέγιστο επιτυγχάνεται όταν η ε ισούται με -2. Σε αυτή τη συχνότητα, που είναι η συχνότητα του πλασμονίου σε συντονισμό, η διέγερση του επιφανειακού πλασμονίου αυξάνει πάρα πολύ την ένταση του τοπικού πεδίου στο οποίο βρίσκεται ένα μόριο που έχει προσροφηθεί στην μεταλλική επιφάνεια. Στην ουσία, το μόριο περιβάλλεται από ένα ελεύθερα κινούμενο σύννεφο ηλεκτρονίων και αυτή η κίνηση εντείνει την πόλωση των επιφανειακών ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια του μορίου αναλύτη που έχει προσροφηθεί στην επιφάνεια του μετάλλου, αλληλεπιδρούν με το νέφος αυξάνοντας την πόλωση γύρω από το μόριο.

Σε οποιοδήποτε σημείο της επιφάνειας το ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να περιγραφεί από δύο συνιστώσες, την κάθετη στην επιφάνεια και την παράλληλη στην επιφάνεια. Η σταθερά g εξαρτάται από τις διηλεκτρικές σταθερές του μετάλλου και του περιβάλλοντος μέσου, καθώς και από την συχνότητα του laser. Αφού η διηλεκτρική σταθερά του μετάλλου είναι περίπου ίση με 1, με αντικατάσταση στις σχέσεις (3.1) και (3.2) μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το ηλεκτρικό πεδίο είναι ισχυρότερο στην κάθετη κατεύθυνση προς την επιφάνεια από ότι στην παράλληλη κατεύθυνση. Η εξάρτηση από την γωνία είναι κοινός παράγοντας ($\cos\theta$) και δεν εξαρτάται από το g , άρα ούτε και από το ε . Έτσι, η ισχυρότερη ενίσχυση παρατηρείται για ένα μόριο προσροφημένο στην επιφάνεια και όταν είναι πολωμένο κάθετα σε αυτή. Επίσης, αφού το πεδίο είναι αντιστρόφως ανάλογο του r^3 , το μέγεθος της ενίσχυσης SERS πέφτει απότομα με την απόσταση από την επιφάνεια.

3.3.1 Hot spots ⁶

Από πολλά πειράματα σε μικρά σωματίδια που προσροφώνται σε επιφάνειες έχει γίνει γνωστό ότι, η ισχυρότερη ενίσχυση δεν παρατηρείται ομοιόμορφα γύρω από κάθε απομονωμένο νανοσωματίδιο αλλά σε σημεία μεταξύ κάποιων σωματιδίων που έρχονται σε επαφή ή συμπλεγμάτων τέτοιων σωματιδίων. Ενίσχυση από απομονωμένα νανοσωματίδια έχει παρατηρηθεί ιδιαίτερα με την τεχνική SERS. Ωστόσο, η ισχυρότερη ενίσχυση παρατηρείται κατά την αλληλεπίδραση μεταξύ σωματιδίων. Όταν νανοσωματίδια αργύρου προσροφώνται σε μια επιφάνεια προς σχηματισμό ενός

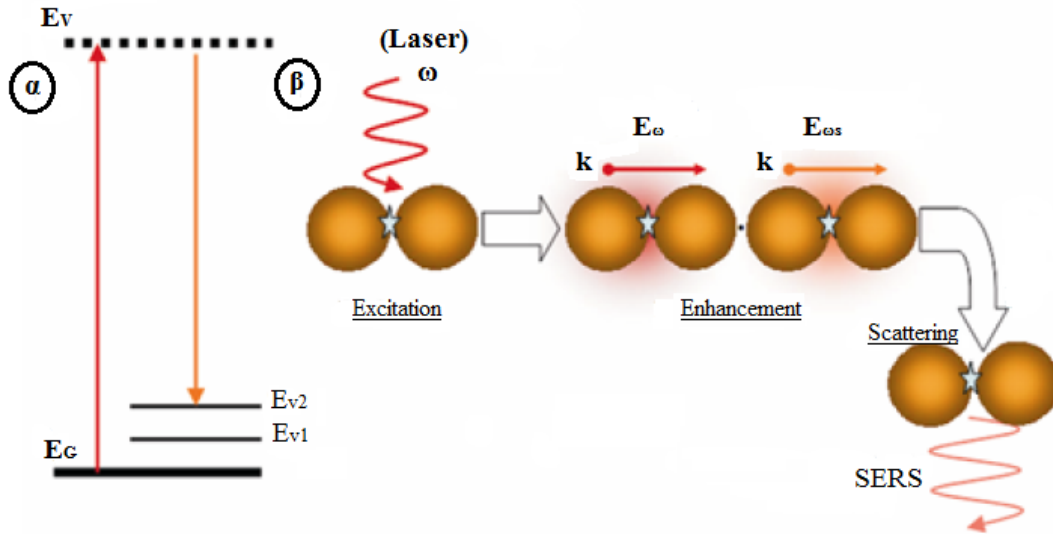
στρώματος ανάλογης κλίμακας, είναι δυνατό να μελετηθεί η κατανομή της ενίσχυσης σε όλη την επιφάνεια. Με οποιασδήποτε συγκεκριμένης συχνότητας δέσμη laser, κάποια σημεία της επιφάνειας δείχνουν μεγάλη ενεργητικότητα σε αντίθεση με κάποια άλλα που παραμένουν ανενεργά. Τα ενεργά αυτά σημεία ονομάζονται 'hot spots' και οι περιοχές που είναι ενεργές εξαρτώνται από την διεγείρουσα συχνότητα. Μπορεί επίσης να δειχτεί ότι οι συγκεκριμένες ενεργές θέσεις είναι σε σημεία μεταξύνανωσωματιδίων. Οι λόγοι που συμβαίνει αυτό εξακολουθούν ακόμη να ερευνώνται αλλά οι βασικές τους αρχές περιλαμβάνονται στην θεωρία που περιγράφηκε πριν. Κάθε απομονωμένο σωματίδιο θα έχει ένα πλασμόνιο για το οποίο η κατάσταση συντονισμού ικανοποιείται μόνο από μια μικρή περιοχή μηκών κύματος. Ωστόσο, τα ηλεκτρόνια συγκρατούνται με αόριστο τρόπο και είναι ελεύθερα να προσδένονται σε γειτονικά σωματίδια κάνοντας στην πραγματικότητα το πλασμόνιο να ανήκει σε περισσότερα από ένα σωματίδια. Έτσι αυτό το πλασμόνιο αποκτά μια νέα περιοχή συχνοτήτων μέσα στην οποία μπορεί να επιτευχθεί ο συντονισμός. Η πραγματική συχνότητα του πλασμονίου για απομονωμένα σωματίδια μειώνεται όσο το μέγεθος του σωματιδίου αυξάνει και ανάλογα διμερή, τριμερή κλπ. σωματιδίων επιδέχονται πλασμονιακό συντονισμό σε χαμηλότερες συχνότητες. Στο σημείο όπου δυο σωματίδια έρχονται σε επαφή θα κάνουν την εμφάνισή τους τεράστια ηλεκτρικά πεδία και η αποδοτικότητα του φαινομένου SERS θα είναι μεγάλη. Άλλα χαρακτηριστικά, με πιο τοπικό χαρακτήρα, μπορούν επίσης να επιφέρουν μεγάλες αυξήσεις στην συνολική σκέδαση. Κάπως έτσι λοιπόν, η χαμηλή συχνότητα που επιλέγεται για την διέγερση, το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων και ο τρόπος που αυτά οργανώνονται σε σύμπλοκα θα συνεισφέρουν ανάλογα στην ενίσχυση SERS.

3.3.2 Παράγοντας ενίσχυσης σκέδασης Raman ⁷

Ας υποθέσουμε ότι ενεργά κατά Raman μόρια τοποθετούνται πάνω σε φιλμ μετάλλου-διηλεκτρικού, όπου μπορούν να διεγερθούν πλασμονιακές ταλαντώσεις και να συμβάλλουν στην ενίσχυση του τοπικού πεδίου. Η σκέδαση Raman (RS) ενός προσπίπτοντος κύματος συχνότητας ω επιφέρει ένα σκεδαζόμενο πεδίο σε μια διαφορετική συχνότητα ω_s . Η διαφορά $\omega - \omega_s$ είναι ίση με την συχνότητα ταλάντωσης ενός από τα μόρια, και ο συνδυασμός όλων αυτών των συχνοτήτων ταλάντωσης προδίδει την ταυτότητα του μορίου. Η αυθόρμητη σκέδαση Raman είναι μια γραμμική, ασύμφωνη οπτική διαδικασία. Επειδή οι ταλαντώσεις των πλασμονίων καλύπτουν μια ευρεία φασματική περιοχή, τα πεδία στις συχνότητες ω και ω_s μπορούν να 'αισθανθούν' την ενίσχυση που προέρχεται από τον συντονισμό των πλασμονιακών ταλαντώσεων⁸. Σαν αποτέλεσμα, ο παράγοντας ενίσχυσης για την επιφανειακή ενίσχυση σκέδασης Raman, G_{RS} , δίνεται από το γινόμενο των ενισχύσεων για τα δύο πεδία στις συχνότητες ω και ω_s ⁹ (Σχήμα 3.2)⁵:

$$G_{RS} \sim \left\langle \left| \frac{E_{\omega}}{E_{\omega}^0} \right|^2 \left| \frac{E_{\omega_s}}{E_{\omega_s}^0} \right|^2 \right\rangle, \quad (3.3)$$

όπου οι παρενθέσεις συμβολίζουν την κατά μέσο όρο ενίσχυση σε όλη την επιφάνεια του φιλμ. Στην εξίσωση (3.3) οι E_{ω} και E_{ω_s} είναι τα τοπικά ενισχυμένα πεδία στις συχνότητες ω και ω_s αντίστοιχα, και οι E_{ω}^0 και $E_{\omega_s}^0$ είναι τα μη-ενισχυμένα πεδία που προσπίπτουν στις αντίστοιχες συχνότητες.



Σχήμα 3.2 α) Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων για την αναπαράσταση της σκέδασης Raman, και β) σχηματικό διάγραμμα της διπλής ενίσχυσης ηλεκτρομαγνητικού πεδίου για SERS. Η ενίσχυση προέρχεται από την αλληλεπίδραση προσπίπτοντος φωτονίου-LSPR, και από την αλληλεπίδραση σκεδαζόμενου φωτονίου-LSPR.

Στην συνέχεια, για λόγους απλοποίησης, τα μη-ενισχυμένα μεγέθη θέτονται ίσα με τη μονάδα έτσι ώστε οι $|E_{\omega}|^2$ και $|E_{\omega_s}|^2$ να αντιπροσωπεύουν τις τοπικές ενισχύσεις για τις εντάσεις των πεδίων στις συχνότητες ω και ω_s . Έτσι ο παράγοντας ενίσχυσης της RS στην εξίσωση (3.3) μπορεί να ξαναγραφεί ως:

$$G_{RS} \sim \langle |E_{\omega} E_{\omega_s}|^2 \rangle. \quad (3.4)$$

Υπάρχουν δύο οριακές περιπτώσεις για την εξίσωση (3.4). Αν η διαφορά της συχνότητας Stokes (από την διεγείρουσα) είναι μικρότερη από το εύρος του πλασμασιακού συντονισμού Γ , τότε τα hot spots στις δύο συχνότητες εκδηλώνονται στις ίδιες χωρικές θέσεις έτσι ώστε η ενίσχυση να μπορεί να γραφεί ως:

$$G_{RS} \sim \langle |E|^4 \rangle, \quad (3.5)$$

όπου τα πεδία των ω και ω_s θεωρήθηκαν ίσα μεταξύ τους διότι οι δύο ενισχύσεις συνδέονται άμεσα μεταξύ τους. Κάτω από τις βέλτιστες αυτές συνθήκες, η ενίσχυση SERS είναι ανάλογη της τέταρτης δύναμης της κατά μέσο όρο ενίσχυσης του τοπικού πεδίου στο φιλμ. Αυτή η μη γραμμική εξάρτηση για την ενίσχυση δεν πρέπει να συγχέεται με το σήμα Raman, το οποίο εξακολουθεί να είναι ανάλογο της έντασης του πεδίου επειδή είναι ένα γραμμικό φαινόμενο.

Μια πιο κλασική περίπτωση, ωστόσο, είναι εκείνη στην οποία η διαφορά $\omega - \omega_s$ υπερβαίνει το εύρος Γ του πλασμονιακού συντονισμού. Για μεγάλες διαφορές, οι θέσεις των hot spots στις δυο συχνότητες προσεγγιστικά μπορούν να θεωρηθούν στατιστικά ανεξάρτητες. Τότε, ο παράγοντας της ενίσχυσης από την εξ. (3.4) μπορεί να γραφεί ως:

$$G_{RS} \sim \langle |E_\omega|^2 \rangle \langle |E_{\omega_s}|^2 \rangle. \quad (3.6)$$

Η εξίσωση (3.6) είναι σε συμφωνία με την θεωρία^{10, 11} και το πείραμα^{11, 12} κάνοντας σαφές ότι η ενισχυμένη ένταση Raman είναι ανάλογη του γινομένου των απορροφήσεων στις συχνότητες του laser και της σκέδασης, δηλ. ανάλογη του $A(\omega)A(\omega_s)$ ^{10,11,12,13} (με την απορρόφηση A να είναι ανάλογη του $\langle |E|^2 \rangle$). Αυτό το γεγονός βοηθά στην εκτίμηση πολλών υποστρωμάτων για την πιθανή τους χρήση ως SERS ενεργών υποστρωμάτων.

Για ευγενή μέταλλα, που θεωρούνται κατάλληλα υποστρώματα για SERS, η διηλεκτρική σταθερά ϵ περιγράφεται από τον τύπο του Drude:

$$\epsilon = \epsilon_o - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\tau^{-1})}, \quad (3.7)$$

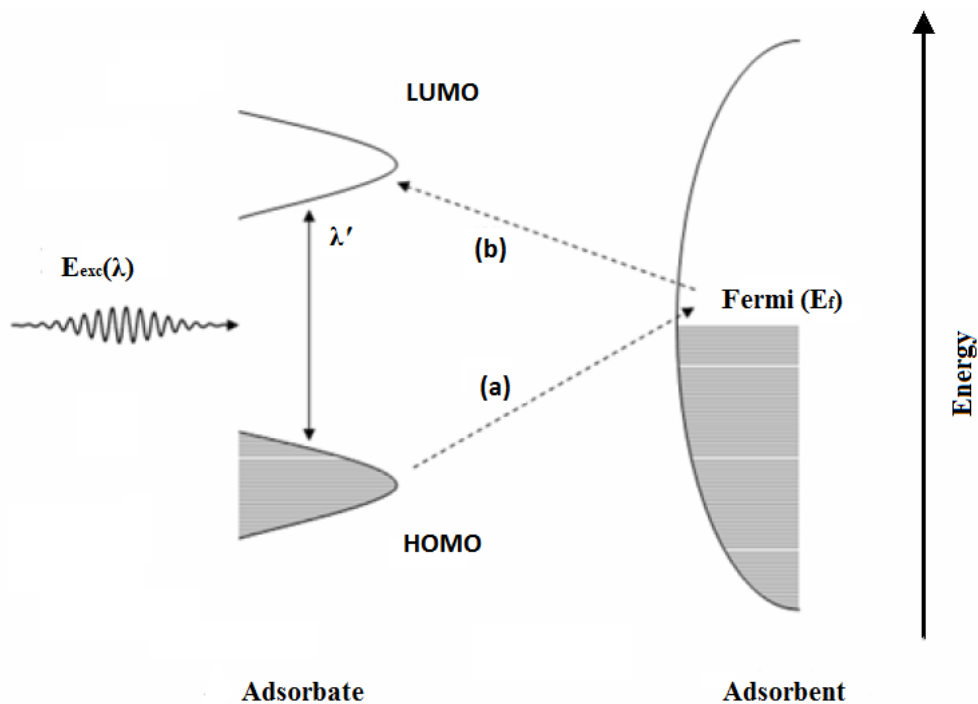
όπου $\tau = \Gamma^{-1}$ είναι ο χρόνος χαλάρωσης (ή χρόνος ζωής) των πλασμονίων, ϵ_o είναι η συνεισφορά των διαζωνιακών μεταβάσεων στην διηλεκτρική σταθερά και ω_p είναι η πλασμονιακή συχνότητα. Τα μεγέθη αυτά μπορούν επίσης να δώσουν μια εικόνα για το αν ένα μέταλλο είναι ιδανικό για SERS. Μερικά παραδείγματα είναι:^{14, 15} ο άργυρος Ag ($\omega_p=9.1$ eV, $\tau^{-1}=0.021$ eV), ο χρυσός Au ($\omega_p=9.0$ eV, $\tau^{-1}=0.066$ eV) και ο χαλκός Cu ($\omega_p=8.8$ eV, $\tau^{-1}=0.09$ eV).

3.4 Χημικός μηχανισμός SERS

Η χημική ενίσχυση ή ενίσχυση από μεταφορά φορτίου (charge transfer, CT) είναι ένας μηχανισμός που θεωρείται ότι δρα ανεξάρτητα από τον ηλεκτρομαγνητικό (EM) και έχει την δική του επίδραση στο φαινόμενο SERS. Σύμφωνα με αυτό το μηχανισμό, μια συγκεκριμένη αλληλεπίδραση μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας (adsorbate) και της επιφάνειας νανοσωματιδίων οδηγεί σε μεταφορά φορτίου από την ουσία στα άδεια επίπεδα της μεταλλικής επιφάνειας ή από τα κατειλημμένα επίπεδα της επιφάνειας στην προσροφούμενη ουσία (Σχήμα 3.3)⁵. Παρόλο που πειραματικά αποτελέσματα κάνουν λόγο για ενίσχυση που προέρχεται αποκλειστικά από τον μηχανισμό EM τάξεως 10^6 - 10^8 , είναι επίσης αληθές ότι η πολωσιμότητα Raman ενισχύεται στην ουσία (κατά έναν παράγοντα 10-1000) όταν οι συχνότητες της προσπίπτουσας ή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας Raman σχεδόν συντονίζονται με τις διεγέρσεις μεταφοράς φορτίου των συζευγμένων συστημάτων προσροφημένης ουσίας-μετάλλου^{16, 17}.

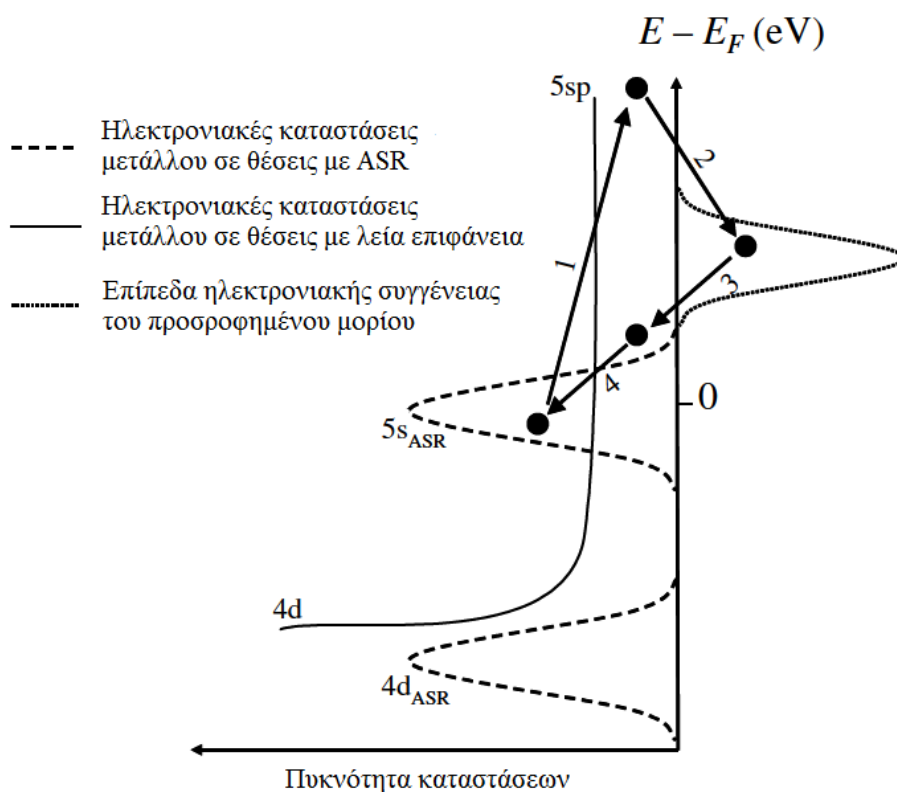
Βασισμένη στις συνδέσεις φωτονίων-ηλεκτρονίων, η πρώτη πλήρης θεωρία επαγόμενης σκέδασης Raman από προσρόφηση αναλύτη (γνωστή ως CT μηχανισμός) προτάθηκε από την ερευνητική ομάδα του Otto^{18, 19}. Η ιδέα είναι η δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών σε συγκεκριμένες θέσεις της μεταλλικής επιφάνειας και η διέγερσή τους. Μετά την ενεργοποίησή τους, η επιφάνεια αλληλεπιδρά με τα μόρια του αναλύτη σε αυτές τις θέσεις. Οι νέες ηλεκτρονιακές καταστάσεις που προκύπτουν από αυτή τη διαδικασία πιστεύεται ότι είναι συντονισμένες ενδιάμεσες καταστάσεις που επιφέρουν σκέδαση Raman. Αν μια συντονισμένη κατάσταση προέρχεται από τον μετασχηματισμό ενός ηλεκτρονίου μεταξύ του μετάλλου και του αναλύτη, η ενεργός διατομή της σκέδασης Raman μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά.

Ο μηχανισμός CT όπως περιγράφηκε ως τώρα περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια⁵: α) ένα προσπίπτον φωτόνιο ενέργειας λ επάγει μια ενδοζωνιακή μετάβαση δημιουργώντας μια οπή, β) μια μεταφορά ηλεκτρονίου μεταξύ του μετάλλου και του διεγερμένου ηλεκτρονιακού επιπέδου του αναλύτη μέσω tunneling για φυσιρροφημένους αναλύτες και μέσω υβριδοποίησης για χημιρροφημένους αναλύτες και, γ) εκπομπή φωτονίου ενέργειας λ' καθώς το ηλεκτρόνιο επανασυνδέεται με την οπή κάπου κατώτερα της ενέργειας Fermi. Καθώς το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) του αναλύτη και το χαμηλότερο μη-κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO) είναι συμμετρικά διατεταγμένα ως προς την ενέργεια Fermi του μετάλλου, η μεταφορά φορτίου μπορεί να συμβεί στην μισή περίπου ενέργεια των εγγενών διαμοριακών διεγέρσεων του προσροφημένου μορίου-αναλύτη.



Σχήμα 3.3 Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων του συστήματος μέταλλο-προσροφημένου μορίου. Τα μοριακά τροχιακά HOMO και LUMO του προσροφημένου μορίου διευρύνονται κατά το συντονισμό λόγω των αλληλεπιδράσεων με την μεταλλική επιφάνεια. Πιθανή μεταφορά φορτίου επισημαίνεται από τα βέλη a και b. Το διπλής κατεύθυνσης βέλος δείχνει την πιθανή ενδιάμεση διαδικασία συντονισμού Raman ανάμεσα σε μοριακές καταστάσεις.

Σύμφωνα με τον χημικό μηχανισμό, η πολωσιμότητα Raman του προσροφημένου μορίου σε μεταλλική επιφάνεια ενισχύεται σημαντικά²⁰. Για παράδειγμα, παρόλο που τα διατομικά μόρια CO και N₂ έχουν παρόμοιες ενεργές διατομές Raman, οι εντάσεις Raman αυτών των δύο μπορεί να διαφέρουν⁴, σε συνθήκες SERS, κατά έναν παράγοντα 200. Στο σχήμα 3.4 φαίνεται το μοντέλο μεταφοράς φορτίου (CT) για την εξήγηση της προηγούμενης παρατήρησης, καθώς απεικονίζεται η μεταφορά ηλεκτρονίου για μέταλλο με επιφανειακή τραχύτητα ατομικής κλίμακας (atomic scale roughness, ASR) με προσρόφηση αναλύτη^{21, 22}. Όταν ένα φωτόνιο προσπίπτει σε ένα μέταλλο, ένα ηλεκτρόνιο του μετάλλου διεγείρεται και κινείται προς μοριακά επίπεδα της προσροφημένης ουσίας στο μέταλλο με ηλεκτρονιακή συγγένια. Έτσι, η κατάσταση ηρεμίας του μορίου επέρχεται μέσω μιας νέας διαφορετικής κατάστασης ισορροπίας, η οποία διαφέρει από την κατάσταση ηρεμίας του μορίου όταν αυτό δεν έρχεται σε επαφή με κάποιο μέταλλο²¹. Το μόριο μπορεί να μείνει στην νέα διεγερμένη κατάσταση ακόμη και μετά την επιστροφή του ηλεκτρονίου στο μέταλλο και, καθώς τότε συνδέεται με μια μεταλλική οπή, αποδίδει ένα Raman σκεδαζόμενο φωτόνιο²¹. Με αυτό τον τρόπο, η διαφορά στην παρατήρηση του φαινομένου SERS μεταξύ CO και N₂ μπορεί να εξηγηθεί από τα ανόμοια επίπεδα προσρόφησης των CO και N₂ στο μεταλλικό υπόστρωμα⁴. Προκειμένου για υπόστρωμα αργύρου, το CO προσροφάται σχετικά καλύτερα από το N₂ και η μεταφορά φορτίου μεταξύ μετάλλου και αναλύτη οδηγεί σε χημική ενίσχυση και επομένως ενίσχυση SERS²¹.



Σχήμα 3.4 Μοντέλο μεταφοράς φορτίου. Η μεταφορά ηλεκτρονίου για μέταλλα με τραχύτητα επιφάνειας ατομικής κλίμακας (ASR) και προσρόφηση αναλύτη.^{21, 22}

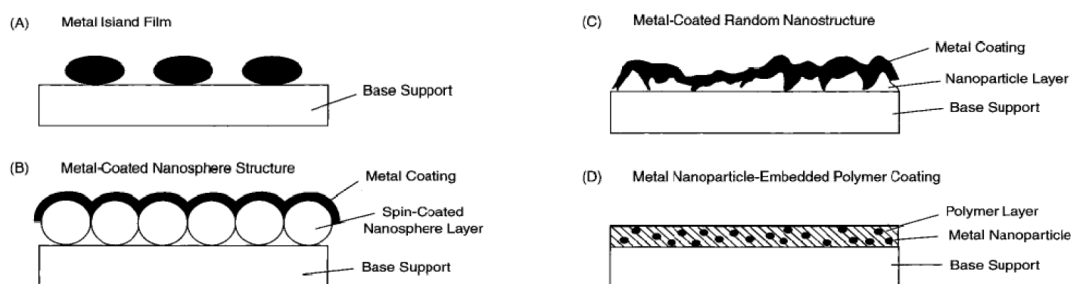
Εκτός του μοντέλου της μεταφοράς φορτίου, οι κανόνες επιλογής, η ανελαστική σκέδαση Mie, η διαμόρφωση της ανακλαστικότητας μιας μεταλλικής επιφάνειας, η συνεκτική παραμετρική διέγερση, η διασπορά της επιφανειακής πολωσιμότητας, και άλλα φαινόμενα συνεργίας είναι παραδείγματα μοντέλων που συμβάλλουν στην χημική ενίσχυση και κατά συνέπεια στην ενίσχυση Raman.²²

Οι δυο θεωρίες που φέρεται ότι συνεισφέρουν στην SERS είναι πολύ δύσκολο να διακριθούν μεταξύ τους. Κανονικά, η χημική ενίσχυση θα πρέπει να παρατηρείται μόνο από μόρια που συνδέονται άμεσα με την μεταλλική επιφάνεια και συνεπώς η αύξησή της θα πρέπει να φτάνει μέχρι το επίπεδο της μονοστρωματικής κάλυψης. Επίσης, η ηλεκτρομαγνητική ενίσχυση, αν και είναι ένα φαινόμενο ευρύτερης κλίμακας, μειώνεται κατά έναν παράγοντα $1/r^3$ με την απόσταση r από την επιφάνεια του μετάλλου. Έτσι, το μεγαλύτερο μέρος της ενίσχυσης EM θα προέρχεται από μόρια προσροφημένης ουσίας που φτάνουν επίσης το επίπεδο της μονοστρωματικής κάλυψης. Η πλειοψηφία των στοιχείων έρευνας σε παγκόσμιο επίπεδο δείχνει ότι και τα δυο φαινόμενα συνεισφέρουν στην SERS, με την EM θεωρία όμως να θεωρείται ευρέως ότι δίνει μεγαλύτερη ενίσχυση από την θεωρία CT.⁶

3.5 SERS-ενεργά υποστρώματα

Έχει αποδειχθεί ότι ο άργυρος (Ag) είναι ένα ιδιαίτερα καλό υπόστρωμα για SERS όπως και ο χρυσός (Au) με τον χαλκό (Cu)⁶. Άλλα μέταλλα που είναι επίσης αποδοτικά είναι το λίθιο (Li) και το νάτριο (Na)⁶. Υπάρχει μια αρκετά μεγάλη ποικιλία δομών που είναι κατάλληλες για SERS (Σχήμα 3.5)²³ και περιλαμβάνει μεταλλικά ηλεκτρόδια με τραχιές επιφάνειες, συγκεντρωμένα κολλοειδή αιωρήματα, μεταλλικά φιλμς, μεταλλικές νησίδες σε διάφορες μορφολογίες, επιμεταλλωμένες δομές και περιοδικές δομές νανοσωματιδίων. Ανάμεσα σε αυτά τα υποστρώματα, τα μεταλλικά νανοδομημένα φιλμς που κατασκευάζονται με τη μέθοδο της εξάτμισης κενού είναι από τα πιο κατάλληλα για μελέτες SERS και έχουν μεγάλη δυναμική σε εφαρμογές²⁴.

Η πιο προηγμένη τάση στην προετοιμασία υποστρωμάτων SERS είναι ο σχεδιασμός βέλτιστων νανοδομών με ελεγχόμενο σχήμα (π.χ. τριγωνικές, κελύφη κλπ.)^{25,26} ή με κανονική διεύθυνση που μπορεί να επιτευχθεί με λιθογραφία νανοσφαιρών²⁵ και λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων²⁷, ή μέσω επικάλυψης διηλεκτρικών σφαιρών με μέταλλα²⁸. Έχει αποδειχθεί ότι το μέγιστο τοπικό πεδίο παρατηρείται ανάμεσα σε ένα ζεύγος σωματιδίων που έχει σχήμα παρόμοιο με φλόγγο^{29,30}. Πιο συγκεκριμένα, ο μεγαλύτερος παράγοντας μακροσκοπικής ενίσχυσης συναρτήσει της μονάδας επιφάνειας επικαλυμμένης με μέταλλο έχει παρατηρηθεί σε δομή τριγωνικών σωματιδίων²⁵ (όπως αναφέρεται στην αναφορά 7). Πολύ ισχυρή ενίσχυση SERS δίνουν και οι περιοδικές δομές μεταλλικών νανοσωματιδίων³¹.



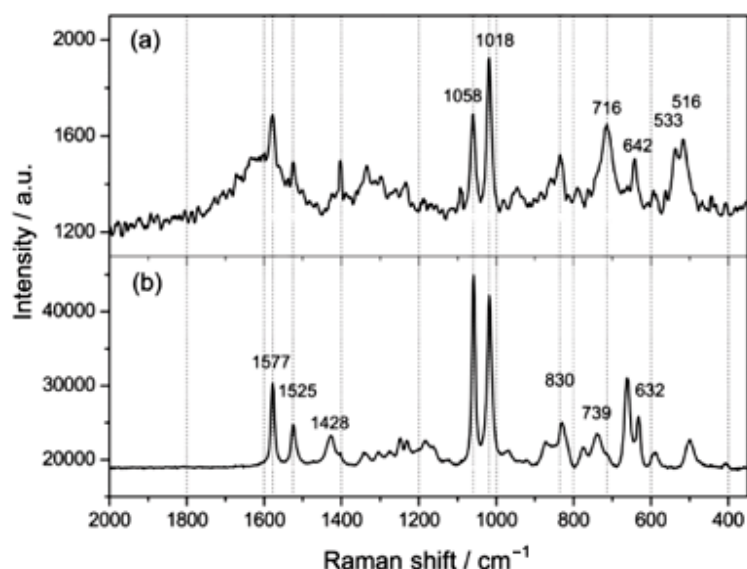
Σχήμα 3.5 Τυπικά SERS ενεργά υποστρώματα.

Για να είναι μια επιφάνεια ενεργή κατά SERS είναι σημαντική η αποτελεσματική προσρόφηση του αναλύτη στην μεταλλική επιφάνεια. Αν αυτό δεν συμβεί τα αποτελέσματα των φασμάτων δεν είναι αξιολογήσιμα. Επίσης σημαντικές είναι οι περιβαλλοντικές συνθήκες κάτω από τις οποίες διεξάγεται ένα πείραμα. Αυτές μπορεί να κυμαίνονται από έναν ελεγχόμενο θάλαμο κενού που περιέχει μικρές ποσότητες αναλύτη, μέχρι κυβέτες ανοιχτές στον ατμοσφαιρικό αέρα που περιέχουν βιολογικά μέσα και αναλύτες. Είναι πιθανό να φτιαχτεί τραχιά επιφάνεια από σίδηρο και να αποδώσει κάποια επιφανειακή ενίσχυση, αλλά συνήθως ο σίδηρος δεν είναι αποδοτικό

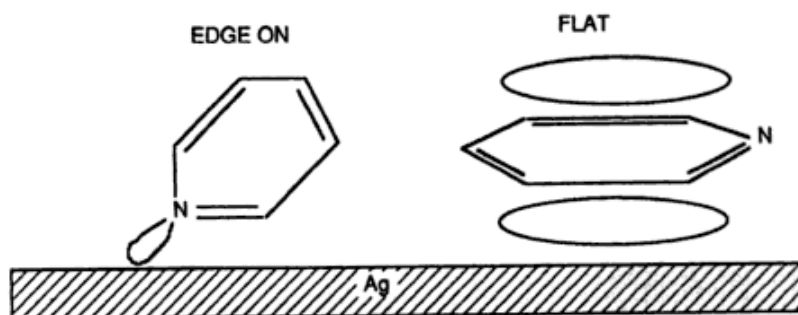
υπόστρωμα. Ο χαλκός μπορεί να είναι αποδοτικός στην SERRS αλλά όχι πάντα. Ο λόγος της αποτυχίας αυτών των δύο μετάλλων είναι ότι οι τραχιές επιφάνειες σχηματίζουν πολύ γρήγορα πολλαπλά στρώματα οξειδίου με την παρουσία οξυγόνου στην ατμόσφαιρα. Αυτό μπορεί να αλλάξει την φύση της επιφάνειας και να οδηγήσει σε ανόπτηση και απώλεια στην τραχύτητα της επιφάνειας. Επιπλέον, η απόσταση μεταξύ της μεταλλικής επιφάνειας και του εξώτατου στρώματος οξειδίου δρα σαν εμπόδιο, απομακρύνει τον αναλύτη από την μεταλλική επιφάνεια και συνεπώς μειώνει την SERS. Οι φυσαλίδες οξυγόνου ή η εξαγωγή αερίου αζώτου μέσω διαλυμάτων έχει αποδειχθεί επίσης ότι έχουν σημαντική επίδραση στην SERRS λόγω κάποιας χημικής ή φυσικής συνέπειας. Έτσι, φαίνεται πόσο πολύ πρέπει να προσέξει και να επισημάνει κανείς την χημεία μεταξύ των αντιδρώντων πριν ξεκινήσει ένα πείραμα SERS, και κατόπιν αυτού να διαλέξει και να τραχύνει το καταλληλότερο μέταλλο που απαιτεί το συγκεκριμένο πείραμα.⁶

3.6 Κανόνες επιλογής SERS

Ένα φάσμα SERS δεν είναι εύκολο να ερμηνευτεί. Νέες κορυφές που δεν εμφανίζονται στην συνηθισμένη σκέδαση Raman μπορούν να παρατηρηθούν στην SERS και αντίστροφα, κάποιες κορυφές που είναι ισχυρές στην κανονική σκέδαση Raman μπορεί να γίνουν πολύ αδύναμες στην SERS ή να εξαφανιστούν εντελώς (Σχήμα 3.6)³². Επιπλέον, οι αλλαγές της έντασης που παρατηρούνται για διαφορετικές συγκεντρώσεις μπορεί να είναι μη-γραμμικές. Ένα κλασικό παράδειγμα είναι αυτό της πυριδίνης. Αρκετά πιο μακριά από το πρώτο στρώμα κάλυψης, το φάσμα της πυριδίνης είναι πολύ αδύναμο αλλά αυξάνει σε ένταση όσο πιο κοντινή γίνεται η προσέγγιση της μονοστρωματικής κάλυψης. Στις χαμηλές συγκεντρώσεις τα μόρια πάνω στην μεταλλική επιφάνεια έχουν το επίπεδο του δακτυλίου πυριδίνης παράλληλο με το επίπεδο της επιφάνειας. Καθώς η συγκέντρωση μεγαλώνει το επίπεδο του δακτυλίου πυριδίνης εξαναγκάζεται σε προσανατολισμό κάθετο στην μεταλλική επιφάνεια επιτρέποντας την στοίβαξη περισσότερων μορίων (Σχήμα 3.7)³³. Αυτό επιφέρει οξεία αύξηση στην σκέδαση SERS, καθώς η σκέδαση απαιτεί η συνιστώσα της πολωσιμότητας να είναι κάθετη στην επιφάνεια. Όταν ακτινοβολία αλληλεπιδρά με την επιφάνεια, το αποτέλεσμα μπορεί να περιγραφεί από δυο ηλεκτρικές διπολικές συνιστώσες: την μια παράλληλη και την άλλη κάθετη στην επιφάνεια. Η σκέδαση από την τραχιά επιφάνεια προέρχεται από την κάθετη συνιστώσα της μοριακής πολωσιμότητας. Για την πυριδίνη, το επίπεδο του δακτυλίου θα επιφέρει τις μεγαλύτερες αλλαγές στην πολωσιμότητα. Έτσι, αν το μόριο στέκεται με το επίπεδο παράλληλο στην επιφάνεια, το μεγαλύτερο μέρος της πολωσιμότητας θα είναι παράλληλο στην επιφάνεια και συνεπώς δεν θα συνεισφέρει στην σκέδαση. Όταν το επίπεδο είναι κάθετο στην επιφάνεια η σκέδαση είναι πιο αποδοτική.



Σχήμα 3.6 α) Φάσμα SERS ($\lambda_{exc}=785$ nm) συμπλόκων pzt-Au NPs, και β) φάσμα Raman σκέτου pzt. [pzt = $(Pb[Zr_xTi_{1-x}]O_3, 0 < x < 1)$, πιεζοηλεκτρικό κεραμικό υλικό].



Σχήμα 3.7 Πιθανοί προσανατολισμοί πυριδίνης σε μεταλλική επιφάνεια.

Η εμφάνιση νέων ζωνών σκέδασης μπορεί να περιπλέξει περισσότερο την υπογραφή ενός SERS φάσματος. Αυτό συμβαίνει πιο συχνά όταν ένα μόριο έχει κέντρο συμμετρίας. Η προσρόφηση ενός μορίου σε μια μεταλλική επιφάνεια τότε, θα εξαλείψει το κέντρο συμμετρίας επιτρέποντας σε κάποιες ζώνες ενεργές στο υπέρυθρο να εμφανιστούν στο φάσμα. Ωστόσο η κατάσταση μπορεί να περιπλακεί ακόμα περισσότερο. Μερικοί τύποι ζωνών είναι πιο έντονοι στην SERS απ'ότι στην κανονική σκέδαση Raman. Τα γεγονότα αυτά οδήγησαν τον Creighton³⁴ να προτείνει κανόνες επιλογής που να επιτρέπουν την εξαγωγή συμπερασμάτων για τις περισσότερες περιπτώσεις. Θεωρητικά οι κανόνες αυτοί αναφέρονται στην ηλεκτρομαγνητική ενίσχυση αλλά η ισχύς τους καλύπτει και άλλες περιπτώσεις. Το πρόβλημα με την χημική ενίσχυση είναι ότι η φύση των σχηματιζόμενων συμπλόκων μεταξύ του αναλύτη και της επιφάνειας δεν είναι σαφώς ορισμένη. Στην πραγματικότητα, οι

κανόνες επιλογής θα έπρεπε να αναφέρονται στα επιφανειακά σύμπλοκα που σχηματίζονται από τα μέταλλα και τα προσροφημένα άτομα. Ωστόσο, στην πράξη, είναι αποδοτικότερο στις περισσότερες περιπτώσεις να θεωρείται το μόριο του αναλύτη σαν μια ξεχωριστή οντότητα και να αγνοείται η επίδραση των μεταλλικών ατόμων στην αλλαγή της μοριακής συμμετρίας. Αυτοί οι απλοί κανόνες επιλογής έχουν αποδειχθεί πολύ χρήσιμοι στην ταυτοποίηση του προσανατολισμού ενός μορίου σε μια επιφάνεια και εξηγούν κάποιες από τις διαφορές μεταξύ SERS φασμάτων και συνηθισμένων Raman φασμάτων. Πάντως υπάρχουν ακόμα πολλά που πρέπει να εξηγηθούν για τις εντάσεις και τις μορφές των SERS ενεργών κορυφών.

3.7 Η προσαρμοστικότητα των νανοσωματιδιακών στρωμάτων Ag (Adaptive silver films, ASFs)

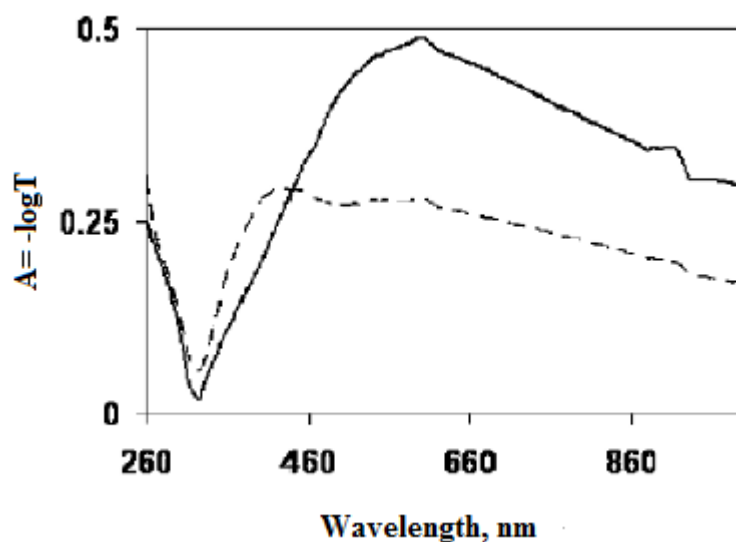
Έχει παρατηρηθεί ότι η εναπόθεση νανοσωματιδίων Ag σε φιλμ με την τεχνική της εξάτμισης σε θάλαμο κενού (vacuum evaporation)*, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες εξάτμισης, επιτρέπει την ανακατάταξη και αναπροσαρμογή των νανοδομών μετά την προσθήκη μορίων κάποιας πρωτεΐνης^{9, 35, 36, 37, 38}. Έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές οπτικές μέθοδοι για την μελέτη του μηχανισμού αυτής της αναδόμησης (που συνοδεύεται και από αλλαγές στο χρώμα κλπ.) όπως φασματοσκοπίες UV-Vis, Raman και X-ray, ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ωστόσο οι φυσικές και χημικές διαδικασίες που την επιφέρουν δεν έχουν κατανοηθεί πλήρως.

Η τεχνική σχηματισμού τέτοιων υποστρωμάτων, γνωστών με την ονομασία *adaptive*, βασίζεται στην εναπόθεση των νανοσωματιδίων αργύρου πάνω σε ένα διηλεκτρικό υλικό (π.χ. γυαλί) μέσα σε θάλαμο κενού με χρήση δέσμης ηλεκτρονίων και σε αρχικές συνθήκες πίεσης περίπου 10^{-7} Torr³⁵. Κατά την διάρκεια της εναπόθεσης, σχηματίζονται μικροί κόκκοι μετάλλου πάνω στο διηλεκτρικό υπόστρωμα. Καθώς η κάλυψη από άργυρο αυξάνεται, οι κόκκοι ενώνονται, καταλήγοντας σε διάφορα μεγέθη σωματιδίων και συμπλόκων.

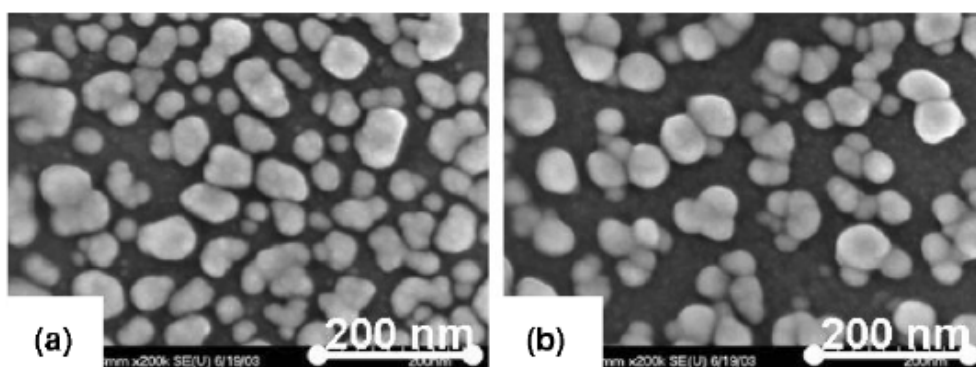
Η διέγερση των επιφανειακών πλασμονίων σε μια μεταλλική νανοδομή επιφέρει ισχυρές αλληλεπιδράσεις ακτινοβολίας-μεταλλικών σωματιδίων ώστε τελικά να αυξάνεται η απορρόφηση της δομής ανάλογα και με το πάχος της. Τα τυπικά φάσματα απορρόφησης και ανάκλασης ενός ASF υποστρώματος έχουν παρόμοια μορφή και το μέγιστό τους προσδιορίζεται στα 500 nm περίπου (Σχήμα 3.8 συνεχής γραμμή). Η ανάκλαση είναι γενικά συγκρίσιμη ή λίγο ισχυρότερη της απορρόφησης κατά έναν παράγοντα 1-1,4 όταν η σύγκριση των φασμάτων γίνεται σε ποσοστιαία κλίμακα. Το χρώμα της δομής καθώς και το φάσμα απορρόφησης αλλάζουν μετά την εναπόθεση της πρωτεΐνης (Σχήμα 3.8, ασυνεχής γραμμή-προσθήκη ινσουλίνης)³⁷. Το φάσμα στο σημείο που εναποτίθεται ο αναλύτης δείχνει μια μετατόπιση του μεγίστου στο

* Η εξάτμιση σε θάλαμο κενού είναι μια τεχνική φυσικής εναπόθεσης ατμών (physical vapor evaporation, PVD), όπως και το sputtering with inert gas aggregation technique (κεφ.4), που χρησιμοποιείται για την δημιουργία λεπτών στρωμάτων διαφόρων υλικών πάνω σε επιφάνειες άλλων.

υπεριώδες, μείωση της απορρόφησης στην περιοχή 300-1100 nm και μείωση της κλίσης στην ίδια περιοχή. Μία FE SEM εικόνα σημείου της δομής με ινσουλίνη (Σχήμα 3.9b)³⁸ δείχνει την αναδόμηση των νανοσωματιδίων, όπου κάποια από αυτά συνενώνονται σε ομάδες. Η εικόνα αυτή διαφέρει από εκείνη του σχήματος 3.9a όπου δεν έχει προστεθεί ακόμη η ινσουλίνη και τα νανοσωματίδια είναι πιο διαχωρισμένα μεταξύ τους³⁸.



Σχήμα 3.8 Φάσμα απορρόφησης τυπικού ASF υποστρώματος. Η συνεχής γραμμή αντιπροσωπεύει φάσμα όπου απουσιάζει ο αναλύτης, ενώ η ασυνεχής φάσμα μετά την προσθήκη αναλύτη.³⁷



Σχήμα 3.9 Εικόνες FE SEM ενός ASF υποστρώματος εκτός (a) και εντός (b) αναλύτη.³⁸

ΑΝΑΦΟΡΕΣ 3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- ¹ M. Fleischman, P.J. Hendra and A.J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.*, **26**, 163 (1974).
- ² D.C. Jeanmarie and R.P. Van Duyne, *J. Electroanal. Chem.*, **84**, 1 (1977).
- ³ M.G. Albrecht and J.A. Creighton, *J. Am. Chem.Soc.*, **99**, 5215 (1977).
- ⁴ Moskovits M., *Rev. Mod. Physics*, **57**, 783-826 (1985).
- ⁵ Mohammad Kamal Hossain and Yukihiro Ozaki, *Current Science*, **97**, 2, (2009).
- ⁶ Ewen Smith and Geoffrey Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*, J. Wiley & Sons (2005).
- ⁷ Mark L. Brongersma and Pieter G. Kik, *Surface Plasmon Nanophotonics*, Springer, (2007).
- ⁸ S.L. McCall, P.M. Platzman, P.A.Wolff, *Phys. Lett.* **77A**, 381–383 (1980).
- ⁹ V.P. Drachev, V.C. Nashine, M.D. Thoreson, D. Ben-Amotz, V.J. Davisson, V.M. Shalaev, *Langmuir*, **21(18)**, 8368–8373 (2005).
- ¹⁰ C.Y. Chen, E. Burstein, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1287–1291 (1980).
- ¹¹ J.G. Bergman, D.S. Chemla, P.F. Liao, A.M. Glass, A. Pinczuk, R.M. Hart, D.H. Olson, *Opt. Lett.* **6**, 33–35 (1981).
- ¹² C.Y. Chen, E. Burstein, S. Lundquist, *Solid State Commun.* **32**, 63–66 (1979).
- ¹³ D.A. Weitz, S. Garoff, T.J. Gramila, *Opt. Lett.* **7**, 168–170 (1982).
- ¹⁴ P.B. Johnson, R.W. Christy, *Phys. Rev. B* **6**, 4370–4379 (1972).
- ¹⁵ C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 1995).
- ¹⁶ Persson, B. N. J., *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **82**, 561–565.
- ¹⁷ Arenas, J. F., Woolley, M. S., Tocon, I. L., Otero, J. C. and Marcos, J. I., *J. Chem. Phys.*, **112**, 7669–7983, (2000).
- ¹⁸ Billmann J., Kovakcs G. and Otto A., *Surf. Sci.*, **238**, 192–198, (1990).
- ¹⁹ Otto A., *J. Raman Spectrosc.*, **22**, 743–752, (1991).
- ²⁰ Wu, D. Y., Li, J. F., Ren, B. and Tian, Z. Q., *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1025–1041 (2008).
- ²¹ Otto, A., Billmann, J., Eickmans, J., Erturk, U. and Pettenkofer, C., *Surf. Sci.* **138**, 319–338 (1984).

-
- ²² C. Yuen, W. Zheng & Z. Huang, *J. Innovative Opt. Health Sci.*, Vol. **1**, No. 2, 267–284, (2008).
- ²³ T. Vo-Dinh, D. L. Stokes, G. D. Griffin, M. Volkan, U. J. Kim and M. I. Simon, *J. Raman Spectrosc.*, **30**, 785, (1999).
- ²⁴ I. Pockrand, A. Otto, *Solid State Commun.* **35**, 861–865 (1980).
- ²⁵ C.L. Haynes, R.P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **107**, 7426–7433 (2003).
- ²⁶ E. Prodan, C. Radloff, N.J. Halas, P. Nordlander, *Science* **302**, 419–422 (2003).
- ²⁷ J.R. Krenn, A. Dereux, J.C. Weeber, E. Bourillot, Y. Lacroute, J.P. Goudonnet, G. Schider, W. Gotschy, A. Leitner, F.R. Aussenegg, C. Girard, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2590–2593 (1999).
- ²⁸ T. Vo-Dinh, *Trends Anal. Chem.* **17**, 557–582 (1998).
- ²⁹ E. Hao, G.C. Schatz, *J. Chem. Phys.* **120**, 357–366 (2004).
- ³⁰ D.P. Fromm, A. Sundaramurthy, P.J. Schuck, G. Kino, W.E. Moerner, *Nano Lett.*, **4**, 957–961 (2004).
- ³¹ D.A. Genov, A.K. Sarychev, V.M. Shalaev, A. Wei, *Nano Lett.*, **4**, NL-0343710 (2004).
- ³² Henrique E. Toma, Vitor M. Zamarion, Sergio H. Toma, Koiti Araki, *J. Braz. Chem. Soc.*, **21**, 7, (2010).
- ³³ Robert J. Gale, *Spectroelectrochemistry: theory and practice*, Plenum Press, NY (1988).
- ³⁴ J.A. Creighton, *Spectroscopy of Surfaces*, R.J.H. Clark and R.E. Hester (eds), Wiley, p. 27, (1998).
- ³⁵ V.P. Drachev, M.D. Thoreson, E.N. Khaliullin, V.J. Davisson, V.M. Shalaev, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 18046–18052 (2004).
- ³⁶ V.P. Drachev, M.D. Thoreson, E.N. Khaliullin, A.K. Sarychev, D. Zhang, D. Ben-Amotz, V.M. Shalaev, *SPIE Proc.*, **5221**, 76–81 (2003).
- ³⁷ V.P. Drachev, M.D. Thoreson, V.C. Nashine, E.N. Khaliullin, D. Ben-Amotz, V.J. Davisson, V.M. Shalaev, *J. Raman Spectrosc.*, **36**(6–7), 648–656 (2005).
- ³⁸ V.P. Drachev, M.L. Narasimhan, H.-K. Yuan, M.D. Thoreson, Y. Xie, V.J. Davisson, V.M. Shalaev, *SPIE Proc.*, **5703**, 13 (2005).

Κεφάλαιο 4

Πειραματική διάταξη και υλικά

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται η προετοιμασία των δειγμάτων που μελετήσαμε και η διαδικασία συλλογής των φασμάτων Raman. Όλα τα πειράματα, και οι προετοιμασίες των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια του τομέα φυσικής του ΕΜΠ. Συνοπτικά, η βασική πειραματική διαδικασία αφορούσε την εναπόθεση λεπτών φιλμς νανοσωματιδίων αργύρου σε στερεά υποστρώματα Si, SiO₂ και γυαλιού (με παράμετρο τον χρόνο ανάπτυξης των νανοσωματιδίων κατά την παραγωγή τους και την εναπόθεσή τους στα υποστρώματα), την επικάλυψή τους με διάλυμα ροδαμίνης (R6G)/μεθανόλης (ορισμένης περιεκτικότητας κάθε φορά) και την τοποθέτησή τους στην διάταξη Raman όπου κατόπιν των τελικών ρυθμίσεων της κατάστασης της δέσμης laser γινόταν η συλλογή των αντίστοιχων φασμάτων στην περιοχή σχετικών συχνοτήτων 500-1700 cm⁻¹.

4.1 Εναπόθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων

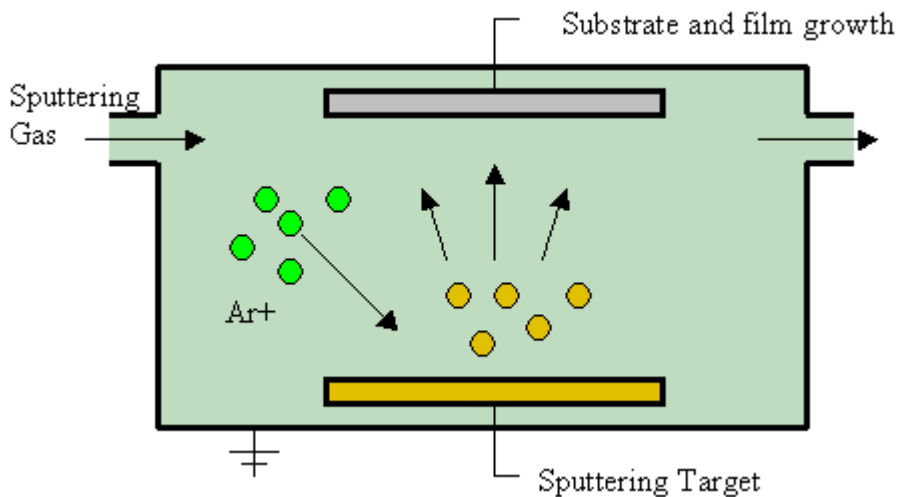
Λόγω των μοναδικών καταλυτικών, ηλεκτρονικών, μαγνητικών και οπτικών ιδιοτήτων τους, που διαφέρουν από εκείνες των μετάλλων όταν βρίσκονται σε συμπαγή μορφή, τα μεταλλικά νανοσωματίδια συνεχίζουν να τραβούν το ενδιαφέρον των ερευνητών¹. Και αυτό γιατί αυτές τους οι ιδιότητες τα έχουν καταστήσει ιδιαίτερα χρήσιμα σε εφαρμογές ηλεκτρικών και μη-γραμμικών οπτικών συσκευών^{2,3,4,5,6,7}, στερεών διηλεκτρικών υλικών⁸, νανο-βιοϋλικών⁹ κ.ά. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια (NPs) παράγονται συνθετικά εδώ και πολλά χρόνια^{10,11,12,13,14,15,16}. Όπως επισημαίνεται στο 1^ο κεφάλαιο, σήμερα πιστεύεται ότι η απορρόφηση της ακτινοβολίας από μεταλλικά νανοσωματίδια οφείλεται στον συντονισμό των επιφανειακών πλασμονίων (SPR) που αλλάζει τις στατικές και δυναμικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων. Αυτές και άλλες ιδιότητες εξαρτώνται από το μέγεθος, την κατανομή μεγεθών, το σχήμα και την δομή των νανοσωματιδίων σε συνδυασμό με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των επιφανειών των νανοσωματιδίων. Γι'αυτό το λόγο είναι αναγκαία η ανάπτυξη τεχνικών παρασκευής και στίβαξης νανοσωματιδίων με μεγάλη ακρίβεια. Μια τέτοια τεχνική

είναι η εναπόθεση με μέθοδο ιοντοβολής σε συνδυασμό με συσσωμάτωση σε αδρανή ατμόσφαιρα (sputtering based deposition in combination with inert-gas aggregation), η οποία είναι αρκετά διαδεδομένη και την οποία χρησιμοποιήσαμε κι εμείς για την παρασκευή των δειγμάτων μας.

Η εναπόθεση των νανοσωματιδίων Ag στα υποστρώματα Si, SiO₂ και γυαλιού έγινε στον ‘καθαρό χώρο’ (Clean Room) του τομέα από ένα σύστημα που κάνει χρήση της τεχνικής *sputtering* (RF/DC sputtering deposition), ή πιο συγκεκριμένα για τα δικά μας δείγματα της μεθόδου εναπόθεσης με ιοντοβολή σε συνδυασμό με συσσωμάτωση σε αδρανή ατμόσφαιρα. Το σύστημα αυτό είναι εξοπλισμένο με δύο ακροφύσια ψεκασμού (sputtering guns) και μια πηγή νανοσωματιδίων που επιτρέπουν την εναπόθεση νανοσωματιδίων μεγεθών από 2 nm-14 nm και μεταβλητών πυκνοτήτων που ορίζονται παραμετρικά από την εκάστοτε διαδικασία.

4.1.1 Sputtering

Το sputtering είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για την εναπόθεση λεπτών φιλμ ενός υλικού πάνω σε κάποια επιφάνεια (υπόστρωμα). Το αποτέλεσμα μπορεί να είναι η δημιουργία ενός στρώματος πάχους ανάλογου της νανομετρικής κλίμακας με τραχεία επιφάνεια. Αυτό είναι και το ζητούμενο των δικών μας πειραμάτων μιας και η SERS προϋποθέτει την ύπαρξη τέτοιων επιφανειών.



Σχήμα 4.1 Απλοποιημένη απεικόνιση της τεχνικής sputtering.¹⁷

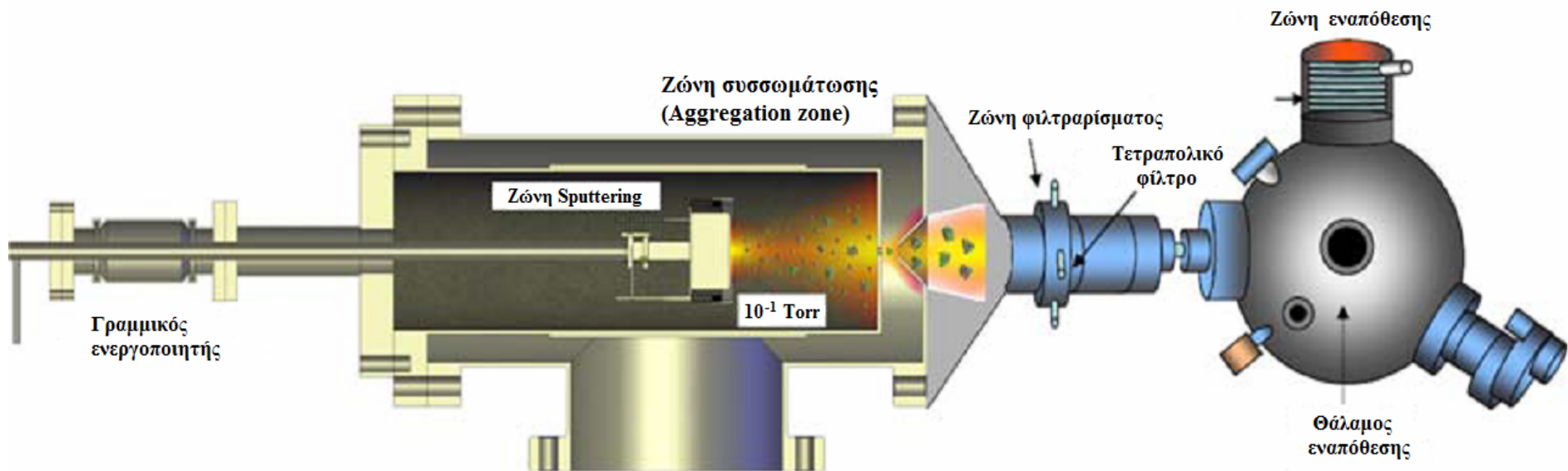
Μια απλοποιημένη απεικόνιση της βασικής διαδικασίας των διαφόρων τεχνικών sputtering φαίνεται στο σχήμα 4.1. Αρχικά έχουμε την δημιουργία ενός αερίου πλάσματος και την επιτάχυνση των ιόντων αυτού του πλάσματος (π.χ. Ar⁺) προς τον στόχο, δηλαδή το υλικό που αποτελεί την πηγή των νανοσωματιδίων που εναποτίθενται στο φιλμ (Ag). Ο στόχος λοιπόν διαβρώνεται από τα ιόντα του πλάσματος λόγω της κινητικής ενέργειας που μεταφέρεται και τελικά από αυτόν αποσπώνται νανοσωματίδια ουδέτερου φορτίου (άτομα, μόρια ή σύμπλοκα αυτών των

δύο). Με την απόσπασή τους αυτά τα σωματίδια θα κινηθούν σε ευθείες τροχιές (λόγω των συνθηκών του κενού που επικρατούν στον θάλαμο) αλλά προς διάφορες κατευθύνσεις. Η πορεία τους διακόπτεται όταν συγκρουστούν με το υπόστρωμα που θέλουμε να τα εναποθέσουμε και την προσκόλλισή τους σε αυτό. Έτσι έχουμε την δημιουργία των λεπτών φιλμς.

4.1.2 Εναπόθεση νανοσωματιδίων μετάλλων σε στερεά υποστρώματα με μέθοδο ιοντοβολής σε συνδυασμό με συσσωμάτωση σε αδρανή ατμόσφαιρα

Η εναπόθεση των νανοσωματιδίων αργύρου στα υποστρώματα Si, SiO₂ και γυαλιού που μελετήθηκαν σε αυτή την εργασία πραγματοποιήθηκε με ένα σύστημα sputtering της Mantis Deposition Ltd¹⁸. Μια απλή αναπαράσταση της διάταξης εναπόθεσης απεικονίζεται στο σχήμα 4.2¹⁹. Η καρδιά του συστήματος αυτού είναι μια πηγή νανοσυναθροίσεων από τις οποίες εν συνεχεία προέρχονται τα νανοσωματίδια του μετάλλου, και αποτελείται κυρίως από μια συσκευή όπου παράγονται τα νανοσύμπλοκα που διοχετεύονται κατόπιν στον κύριο θάλαμο εναπόθεσης ώστε να στιβαχτούν στο εκάστοτε επιλεγμένο υπόστρωμα (Si, SiO₂ ή γυαλί) όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2. Η εναπόθεση των νανοσωματιδίων πραγματοποιείται σε τέσσερα βασικά στάδια: α) το sputtering κατά το οποίο αποσπώνται νανοσύμπλοκα από το υλικό στόχο (άργυρος), β) τη συσσωμάτωση (aggregation) των νανοσυμπλόκων, γ) το φιλτράρισμά τους και δ) την εναπόθεση στο υπόστρωμα.

Πιο περιγραφικά, μια εκκένωση τύπου dc magnetron χρησιμοποιείται για την παραγωγή συναθροίσεων από το υλικό στόχο το οποίο επικοινωνεί με την συνδεσμολογία magnetron. Η πηγή magnetron sputtering έχει ένα σημαντικό πλεονέκτημα, έναντι άλλων τύπων πηγών συναθροίσεων, που έχει να κάνει με την δυνατότητα παραγωγής συναθροίσεων με ποικιλία μεγεθών που μπορεί να εκτείνεται από ένα έως μερικές δεκάδες νανόμετρα. Μετά την εξαγωγή τους από το στόχο, οι συναθροίσεις κατευθύνονται στην περιοχή συσσωμάτωσης ($\sim 10^{-1}$ Torr) από αέρια αργού και ηλίου όπου πυρηνώνονται σε κατανομές νανοσυναθροίσεων διαφόρων μεγεθών (Σχ.2). Ελέγχοντας το μήκος της περιοχής συσσωμάτωσης και τον χρόνο διαμονής των συναθροίσεων σε αυτή, μπορεί κανείς να ελέγξει την κατανομή των μεγεθών των νανοσυναθροίσεων σε αυτή την περιοχή. Η πυρήνωση και η αύξηση των διαστάσεων των συναθροίσεων σταματά μετά την εξάπλωσή τους, μέσω ενός μικρού ανοίγματος, στην περιοχή φιλτραρίσματος, η οποία διατηρείται σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα πίεσης ($\sim 10^{-4}$ Torr). Η διαφορά πίεσης μεταξύ των περιοχών συσσωμάτωσης και φιλτραρίσματος είναι υπεύθυνη για την προώθηση των σχηματιζόμενων νανοσυναθροίσεων στο θάλαμο εναπόθεσης που έπεται της περιοχής φιλτραρίσματος.



Σχηματική αναπαράσταση της πηγής νανοσυναθροίσεων και της εναπόθεσης των νανοσωματιδίων σε υποστρώματα.

Σχήμα 4.2

Με την παρεμβολή ενός φίλτρου μάζας μεταξύ της περιοχής φιλτραρίσματος και του θαλάμου εναπόθεσης μπορεί κάποιος να στενέψει τα όρια της περιοχής μεγεθών της κατανομής των νανοσυναθροίσεων, που εμφανίζεται πιο διευρυνμένη στην περιοχή συσσωμάτωσης. Τελικά, η εστιασμένη δέσμη των μεταλλικών νανοσωματιδίων συλλέγεται από ένα φασματόμετρο μάζας και, αφού επιταχυνθεί μέσω μιας υψηλής τάσης, εναποτίθεται σε ένα υπόστρωμα (π.χ. Si) σε έναν θάλαμο με συνθήκες υψηλού κενού ($\sim 10^{-8}$ Torr).

Για τις ανάγκες αυτής της εργασίας οι παράμετροι ανάπτυξης των νανοσωματιδίων ήταν πάντα οι ίδιες εκτός, όπως θα δούμε και στο επόμενο κεφάλαιο, αυτής του χρόνου ανάπτυξης των νανοσωματιδίων αργύρου στα υποστρώματα. Αν και για το σκοπό των πειραμάτων μας το ακριβές μέγεθος των νανοσωματιδίων δεν μας ενδιέφερε άμεσα, καθώς προσπαθήσαμε να δούμε ποιοτικά κάποια πράγματα, αυτό που πρέπει να επισημάνουμε, προς βελτίωση μελλοντικών πειραμάτων, είναι ότι πρέπει να ελαχιστοποιήσουμε τις διακυμάνσεις στα μεγέθη των νανοσωματιδίων κατά τη διάρκεια του sputtering και της εναπόθεσης. Δηλαδή να πάψουμε να μελετάμε τα νανοσωματίδια ως προς το χρόνο ανάπτυξής τους χωρίς ενδείξεις για το πώς αυτός ο χρόνος επιδρά στο μέγεθός τους, και με τη βοήθεια και άλλων τεχνικών (SEM, TEM κλπ.) να προσπαθήσουμε να δούμε πως το πραγματικό μέγεθος, το σχήμα και η πυκνότητα των νανοσωματιδίων μπορούν να μεταβάλλουν τις οπτικές, θερμικές και ηλεκτρονικές τους ιδιότητες.

4.2 Επικάλυψη μεταλλικών νανοσωματιδίων με διάλυμα ροδαμίνης R6G

Μετά το στάδιο της εναπόθεσης των νανοσωματιδίων αργύρου σε φιλμς ακολουθούσε η επικάλυψή τους με διάλυμα ροδαμίνης (R6G)/μεθανόλης, καθώς η χρωστική R6G παίζει το ρόλο του αναλύτη, του μορίου που εξετάζεται, σε όλα τα πειράματα αυτής της εργασίας. Για κάθε δείγμα που η εναπόθεση των νανοσωματιδίων είχε διαρκέσει ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, όπως θα δούμε στην ανάλυση του επόμενου κεφαλαίου, η επικάλυψη με το διάλυμα της ροδαμίνης έπρεπε να είναι καλά ορισμένη ως προς την περιεκτικότητα αυτού του διαλύματος. Και αυτό επειδή για την εξαγωγή κάποιων πρώτων ποιοτικών τουλάχιστον συμπερασμάτων για τον παράγοντα ενίσχυσης SERS, πρέπει να υπάρχει μια εικόνα της ποσότητας των μορίων του αναλύτη της ροδαμίνης που αλληλεπιδρά με τα νανοσωματίδια. Έτσι, η παρασκευή των υγρών διαλυμάτων γινόταν με ζύγιση μικρής ποσότητας κόκκων ροδαμίνης (μάζας m) σε ζυγαριά ακριβείας (10^{-4} gr) ώστε να προσδιοριστεί ο αριθμός των n mol της R6G ($n=m/MB_{R6G}$) που επρόκειτο να διαλυθούν στην συνέχεια σε συγκεκριμένο όγκο V μεθανόλης. Γνωρίζοντας το μοριακό βάρος της R6G ($MB_{R6G} = 479.02$ gr/mol) αρχικά παρασκευάσαμε διάλυμα συγκέντρωσης $c=n/V=10^{-2}$ Molarity και όγκου 20 ml. Διαλύματα μικρότερων συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν προέκυψαν με αραιώση αυτού του πρώτου διαλύματος ανά τάξη μεγέθους (2 ml διαλύματος της

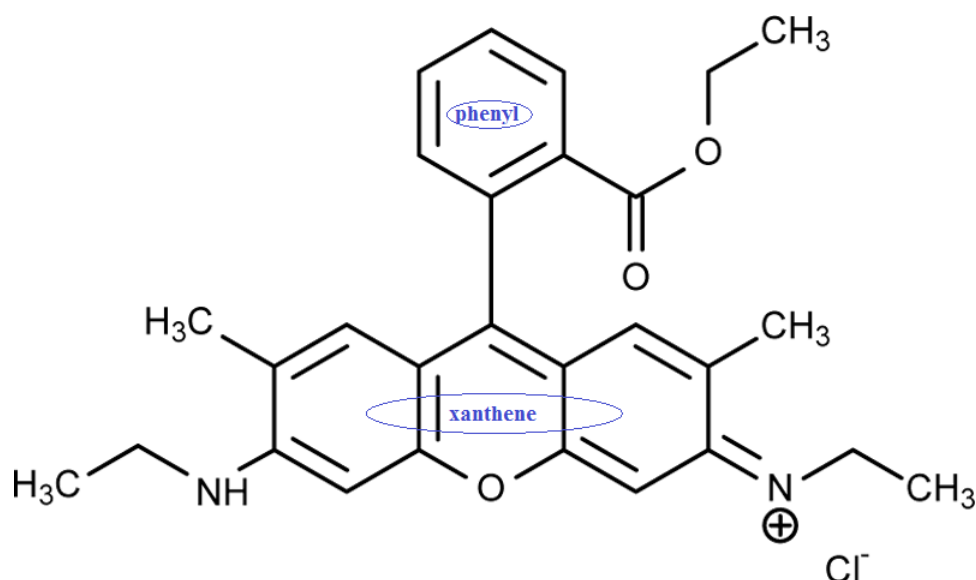
αμέσως μεγαλύτερης τάξης μεγέθους, σε 18 ml καθαρής μεθανόλης). Έτσι, παρασκευάστηκαν διαλύματα τάξεων 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} και 10^{-7} M.

Όταν ένα υπόστρωμα νανοσωματιδίων αργύρου έβγαине από το κενό, δηλαδή από το σύστημα του sputtering, τοποθετούνταν σε διάλυμα αναλύτη για 15 ώρες περίπου. Μετά το πέρας αυτών των ωρών έβγαине στην ατμόσφαιρα και ακολουθούσε η ρίψη μιας σταγόνας του ίδιου διαλύματος στην επιφάνεια του υποστρώματος ώστε να επιτευχθεί καλύτερη ομοιομορφία στην στρώση της ροδαμίνης. Όταν τελικά η μεθανόλη εξατμιζόταν το δείγμα τοποθετούνταν απευθείας στην διάταξη Raman (με γεωμετρία οπισθοσκέδασης) όπου και συλλεγόταν το αντίστοιχο φάσμα. Περισσότερες λεπτομέρειες για τον τρόπο διαχείρισης μεμονωμένων δειγμάτων που αποκλίνει από όσα περιγράφησαν σε γενικές γραμμές ως τώρα παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο παράλληλα με τα πειραματικά μας αποτελέσματα.

Πριν γίνει η παρουσίαση της πειραματικής διάταξης Raman, είναι αναγκαία η περιγραφή της εξεταζόμενης ουσίας, δηλαδή της ροδαμίνης (R6G), ώστε να κατανοηθεί ο λόγος που προσπαθούμε να μελετήσουμε τις αλληλεπιδράσεις της με τα νανοσωματίδια αργύρου και του πως αυτές οι αλληλεπιδράσεις δίνουν σήμα SERS.

4.2.1 Ροδαμίνη 6G (R6G)

Η R6G (ή rhodamine 590) είναι μια πολυκρυσταλλική χημική ένωση, μια χρωστική σκούρου κοκκινωπού χρώματος με ευρείες εφαρμογές στο πεδίο των dye-lasers. Ο μοριακός της τύπος είναι $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ (Σχήμα 4.3)²⁰. Η διαλυτότητά της στην μεθανόλη είναι 400 gr/l και στην αιθανόλη 80 gr/l. Η επιλογή της στον ρόλο του αναλύτη σε πειράματα SERS οφείλεται στην πολυπλοκότητα του μορίου που, λόγω της ποικιλίας των δεσμών που υπεισέρχονται σε αυτό (άρα και την αναμενόμενη εμφάνιση πολλών κορυφών Raman), μπορεί να καταστήσει εφικτή την SERS ακόμη και από μεμονωμένα μόρια. Η διάλυσή της σε διάλυμα μεθανόλης βοηθά στην αποτελεσματικότερη προσρόφησή της στις διεπιφάνειες των νανοσωματιδίων, καθώς η δημιουργία ελεύθερων άκρων στα μόριά της, κατά την εξάτμιση της μεθανόλης, καθιστά εφικτή την δημιουργία δεσμών με τα νανοσωματίδια στο επίπεδο των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Παρ' ότι η μεθανόλη, όπως φαίνεται ανατρέχοντας σε διάφορες βιβλιογραφικές πηγές, είναι ο διαλύτης της R6G που χρησιμοποιείται συνηθέστερα, μετρήσεις SERS μπορούν να ληφθούν και με διαλύματα R6G σε νερό. Τα μόρια της R6G ήταν από τα πρώτα που χρησιμοποιήθηκαν στην SMSERS (single-molecule SERS) και μελέτες^{21, 22} αναφέρουν παράγοντες ενίσχυσης που αγγίζουν ακόμη και τις τάξεις 10^{14} - 10^{15} . Έχει δειχθεί ότι ο τόσο υψηλός παράγοντας ενίσχυσης μπορεί να συνδέεται με τον πλασμονιακό συντονισμό των νανοσωματιδίων, την συχνότητα διέγερσης του laser, καθώς και την συχνότητα ταλάντωσης των μορίων της χρωστικής^{23, 24}. Ωστόσο, ο μηχανισμός SMSERS δεν έχει κατανοηθεί πλήρως και έτσι κρίνεται αναγκαία η μελέτη της σύζευξης των συντονισμένων μορίων ροδαμίνης με τα LSPRs των νανοσωματιδίων.



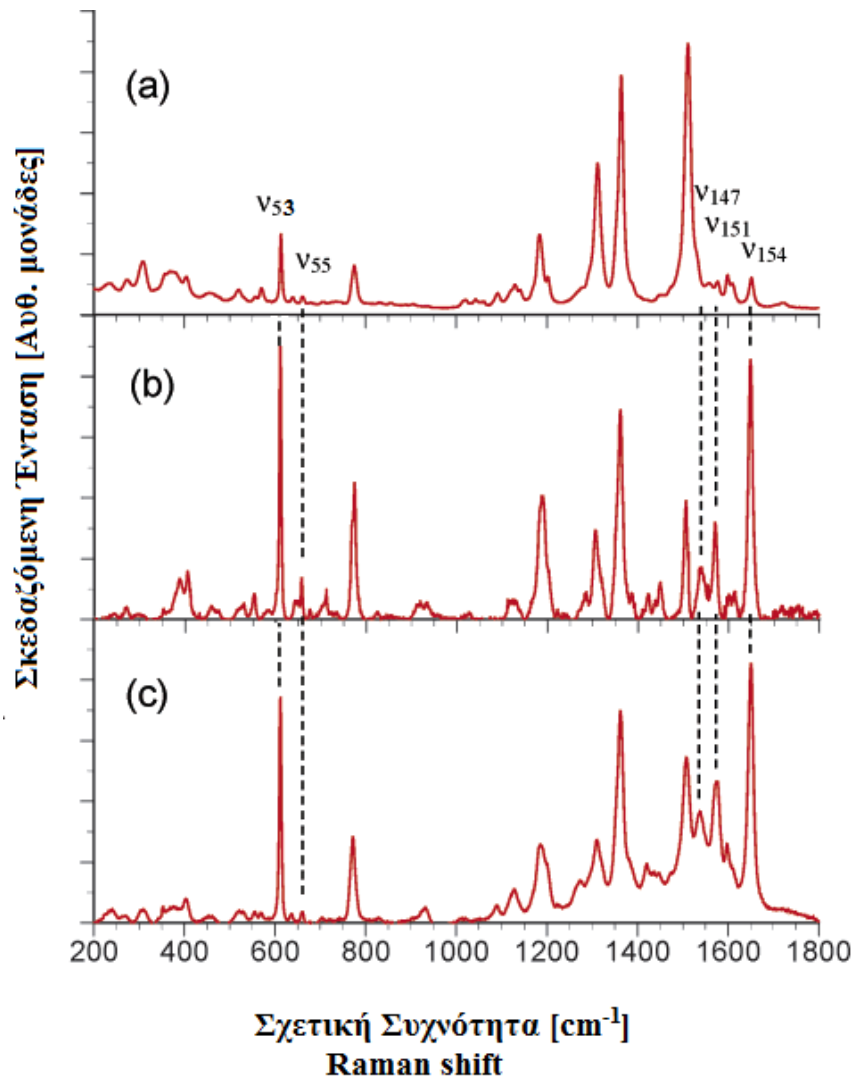
Σχήμα 4.3 Μοριακή δομή ροδαμίνης R6G.²⁰

4.2.2 RRS και SERRS φάσματα ροδαμίνης 6G

Στο σχήμα 4.4 φαίνονται τα RRS, SERRS φάσματα και το εκτός συντονισμού Raman φάσμα της R6G όπως προέκυψαν από μελέτες που έχουν γίνει²⁵. Το RRS φάσμα της R6G σε διάλυμα αιθανόλης (laser διέγερσης = 488 nm), το SERRS φάσμα προσροφημένων μορίων ροδαμίνης 6G σε φιλμ νησίδων αργύρου (laser διέγερσης = 488 nm), καθώς και το εκτός-συντονισμού Raman φάσμα μορίων R6G σε υδατικό διάλυμα αιθανόλης (laser διέγερσης = 1064 nm) έχουν σχεδιαστεί συναρτήσει των αντίστοιχων συχνοτήτων στην περιοχή 200-1800 cm^{-1} . Όλες αυτές οι συχνότητες και οι αντίστοιχες σχετικές εντάσεις Raman συνοψίζονται στον πίνακα 4.1 που ακολουθεί²⁵. Επίσης, στον πίνακα 4.2 αντιπαρατίθενται οι συχνότητες δόνησης της R6G κατά Raman με τις εκτός-συντονισμού Raman (σε διάλυμα αιθανόλης, διέγερση: 1064 cm^{-1}), καθώς επίσης και οι συχνότητες απορρόφησης στο υπέρυθρο²⁵. Στον ίδιο πίνακα αναλύεται και η κατανομή της δυναμικής ενέργειας (PED, potential energy distribution) των τρόπων δόνησης του μορίου R6G. Το ποσοστό επί τοις εκατό του PED κατανέμεται σε τέσσερις περιοχές του μορίου R6G: το 'X' αναπαριστά την κίνηση του ξανθενίου, τα 'A' την κίνηση των ομάδων NHC_2H_5 , το 'M' των μεθυλίων - CH_3 και το 'P' αυτή του φαινυλίου μαζί με το σύμπλοκο COOC_2H_5 . Είναι φανερό δηλαδή ότι οι τρόποι ταλάντωσης της R6G είναι αρκετά περίπλοκοι από τη στιγμή που το μόριο είναι μεγάλο και περιέχει πολλά άτομα.

Παρατηρούμε ότι το RRS φάσμα (Σχ. 4.4b) διαφέρει από το εκτός συντονισμού Raman φάσμα (Σχ. 4.4a). Πιο συγκεκριμμένα, οι ζώνες του RRS φάσματος στις συχνότητες 612 cm^{-1} (ν_{53}), 657 cm^{-1} (ν_{55}), 1577 cm^{-1} (ν_{151}) και 1652 cm^{-1} (ν_{154}) επιδεικνύουν ειδική ενίσχυση έντασης σε αντίθεση με τις αντίστοιχες ζώνες του εκτός-συντονισμού φάσματος Raman. Ανάμεσα σε αυτές τις συγκεκριμμένες RRS ζώνες, η ζώνη ν_{154} οφείλεται κυρίως στην συμμετρική έκταση (stretch) $\text{C}=\text{C}$ του ξανθενικού

δακτυλίου του μορίου της ροδαμίνης (Σχήμα 4.3). Οι δονήσεις που αντιστοιχούν στις ζώνες ν_{55} και ν_{151} εντοπίζονται στον φαινυλικό δακτύλιο του μορίου. Μάλιστα, η ν_{55} οφείλεται σε κάποια συμμετρική παραμόρφωση και η ν_{151} οφείλεται στην συμμετρική κίνηση έκτασης C=C.



Σχήμα 4.4 Σύγκριση Raman φασμάτων της R6G και η υπογραφή μερικών σημαντικών κορυφών (ν_{52} , ν_{55} , ν_{147} , ν_{151} , ν_{154}). a) Το εκτός-συντονισμού Raman φάσμα (διέγερση: 1064 nm) της R6G σε διάλυμα αιθανόλης. b) RRS φάσμα κρυστάλλων R6G (διέγερση: 488 nm), και c) SERRS φάσμα (διέγερση: 488 nm) μορίων R6G προσροφημένων σε κολλοειδές αργύρου.²⁵

Γενικά, οι εντάσεις των ζωνών του RRS φάσματος εξαρτώνται από την φύση της διεγερμένης κατάστασης σε συντονισμό. Αυτό σημαίνει ότι μόνο ένας τρόπος ταλάντωσης που είναι ενεργός σε δονητικές μεταβάσεις με διεγέρσεις ηλεκτρονίων μεταξύ της θεμελιώδους και της διεγερμένης κατάστασης σε συντονισμό επιδεικνύει RRS ενισχυμένη ένταση. Πιο συγκεκριμένα, απόλυτα συμμετρικές δονήσεις που συμπίπτουν με την αλλαγή της μοριακής γεωμετρίας κάτω από ηλεκτρονιακές

διεγέρσεις επιδεικνύουν ισχυρή ενίσχυση. Σύμφωνα με TD-DFT (Time-Dependent Density Functional Theory) υπολογισμούς²⁵ μιας ηλεκτρονιακής μετάβασης ενός μορίου R6G που έχει διεγερθεί με ακτινοβολία 488 nm (για Raman), η υπολογισμένη ($S_0 \rightarrow S_1$) ενέργεια διέγερσης (2.913 eV) αντιστοιχεί στην ηλεκτρονιακή απορρόφηση ($\lambda_{\max} \approx 520$ nm) της R6G σε διάλυμα αιθανόλης. Αυτή η $S_0 \rightarrow S_1$ διέγερση αντιστοιχεί στο άθροισμα δύο διαφορετικών μεταβάσεων. Η πρωτεύουσα μετάβαση αντιστοιχεί στον προώθηση ενός ηλεκτρονίου από το υψηλότερο κατειλημένο τροχιακό π (ϕ_{118}) στο χαμηλότερο μη-κατειλημένο ξανθενικό τροχιακό π (ϕ_{119}), και η δευτερεύουσα αντιστοιχεί σε μια CT μετάβαση από ένα κατειλημένο ξανθενικό τροχιακό π (ϕ_{117}) σε ένα μη-κατειλημένο φαινυλικό τροχιακό π (ϕ_{121}). Έτσι, τα τρία RRS σήματα ν_{55} , ν_{151} , ν_{154} είναι ισχυρά ενισχυμένα επειδή οι αντίστοιχοι τρόποι ταλάντωσης αντικατοπτρίζουν τις αλλαγές στις μοριακές τους γεωμετρίες μεταξύ της θεμελιώδους και της διεγερμένης κατάστασης σε συντονισμό.

mode	experiment ^b						
	calc ^a ν (cm ⁻¹)	off-res Raman		RRS		SERRS	
	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	rel int	ν (cm ⁻¹)	rel int	ν (cm ⁻¹)	rel int
53	615	613	0.32	611	1.00	612	0.87
54	631	639	0.00	641	0.00	637	0.03
55	664	660	0.03	657	0.13	660	0.04
56	673	679	0.07	675	0.03		
58	702	705	0.09	712	0.11	704	0.02
59	705						
65	771	775	0.16	775	0.58	772	0.33
70	819	833	0.01	826	0.03	830	0.01
78	895	903	0.01	912	0.05	902	0.01
80	923	936	0.00	934	0.03	931	0.04
86	1014	1022	0.00	1025	0.03	1022	0.01
90	1047	1061	0.01			1054	0.002
91	1049						
93	1084	1091	0.03			1090	0.07
96	1125	1130	0.04	1127	0.06	1127	0.08
103	1175	1184	0.25	1178	0.51	1185	0.31
105	1192	1202	0.07	1200	0.07		
111	1273	1278	0.03	1275	0.04	1275	0.05
112	1291	1294	0.07	1284	0.06		
115	1307	1312	0.47	1310	0.38	1311	0.31
117	1351	1364	0.80	1361	0.88	1361	0.82
122	1388	1389	0.07	1385	0.08	1383	0.08
124	1390						
127	1419	1422	0.04	1422	0.10	1420	0.05
131	1458	1450	0.04	1450	0.15	1448	0.07
146	1505	1512	1.00	1505	0.50	1508	0.44
147	1530	1533	0.11	1536	0.22	1538	0.33
151	1577	1577	0.07	1577	0.41	1575	0.60
152	1601	1599	0.09	1600	0.09	1598	0.10
153	1615	1609	0.08	1612	0.06		
154	1652	1651	0.13	1649	1.00	1650	1.00
155	1716	1722	0.04	1720	0.03		

Πίνακας 4.1 Θεωρητικές (a) και πειραματικές (b) συχνότητες Raman και οι αντίστοιχες εντάσεις τους για την R6G. Οι σχετικές εντάσεις (rel. int.) Raman έχουν προκύψει από κανονικοποίηση με την πιο ισχυρή ζώνη της καταγεγραμμένης φασματικής περιοχής.²⁵

Το SERRS φάσμα μορίων R6G προσροφημένων σε λεπτό στρώμα σωματιδίων αργύρου (Σχήμα 4.4c) μοιάζει αρκετά με το RRS φάσμα του σχήματος 4.4b, και όπως φαίνεται και στο κεφάλαιο 5, και με τα φάσματα που καταγράψαμε στα πειράματά μας.

Μόνο μια ζώνη SERRS στην συχνότητα 235 cm^{-1} δεν έχει αντίστοιχη κορυφή στο RRS φάσμα. Αυτή η κορυφή θεωρείται²⁶ ότι αντιστοιχεί στην ταλάντωση έκτασης Ag-N και, από τη στιγμή που ο ηλεκτρομαγνητικός μηχανισμός ενίσχυσης θεωρείται ότι υπερισχύει, η προσρόφηση της ροδαμίνης στις μεταλλικές επιφάνειες μέσω του δεσμού Ag-N θα περίμενε κανείς να είναι αδύναμη. Όσον αφορά τις συχνότητες Raman, δεν παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές συγκρίνοντας τα RRS και SERRS φάσματα. (Πιο λεπτομερής περιγραφή των φασμάτων της R6G δίνεται στην αναφορά 25).

mode	B3LYP/6-311++G(d,p) ^a			experimental ν (cm ⁻¹)		PED% ^b X,A,M,P	mode	B3LYP/6-311++G(d,p) ^a			experimental ν (cm ⁻¹)		PED% ^b X,A,M,P
	ν (cm ⁻¹)	Raman int.	IR int.	Raman	IR			ν (cm ⁻¹)	Raman int.	IR int.	Raman	IR	
52	610	1.9	43.8		611	X(65),A(20),P(12)	104	1191	26.2	43.9	1181	X(88),A(11)	
53	615	9.7	12.1	613	615	X(49),P(48)	105	1192	135.7	10.4	1202	X(40),A(10),P(47)	
54	631	14.4	3.9	639		X(85),P(14)	106	1239	12.0	177.5	1235	A(13),P(87)	
55	664	7.9	5.6	660		X(20),P(80)	107	1259	37.8	380.8	1250	X(39),P(55)	
56	673	0.1	2.0	679		X(93)	108	1263	20.6	241.3	1255	X(42),A(11),P(47)	
57	697	2.0	1.0			X(86)	109	1265	5.4	27.0		X(71),A(28)	
58	702	2.7	0.6	705		X(46),P(52)	110	1271	3.5	4.1		P(95)	
59	705	1.6	9.9	705		X(11),P(83)	111	1273	5.2	2.4	1278	P(100)	
60	714	1.0	2.1			X(95)	112	1291	149.6	16.2	1294	X(53),A(40)	
61	723	1.9	27.0	725	730	X(57),A(33)	113	1301	10.5	38.2		A(17),P(76)	
62	737	1.5	17.7	735	740	X(42),P(39)	114	1301	5.9	188.4	1296	X(28),A(72)	
63	753	18.5	7.4	741		X(92)	115	1307	119.1	26.9	1312	X(30),A(48),P(21)	
64	757	16.6	0.0	746		X(41),A(52)	116	1314	13.9	1197.8	1313	X(59),A(38)	
65	771	12.4	0.9	775		X(75),A(11),M(12)	117	1351	351.7	1.4	1364	X(70),A(17)	
66	778	1.4	11.1			X(20),A(14),P(60)	118	1360	61.4	93.1	1367	X(17),A(80)	
67	794	0.2	0.1			P(98)	119	1365	6.5	11.5		X(43),A(53)	
68	803	0.4	14.2			X(16),A(62),P(22)	120	1373	4.7	9.6		P(100)	
69	810	0.4	0.1			P(89)	121	1373	20.0	16.4		X(57),A(40)	
70	819	6.2	1.7	833		X(35),A(45),P(11)	122	1388	68.0	19.6	1389	1387 A(94)	
71	830	0.1	0.2			X(98)	123	1388	23.1	2.6	1389	A(99)	
72	830	0.3	42.8		845	X(97)	124	1390	65.0	1.9	1389	M(87)	
73	851	11.6	6.2	856		P(95)	125	1392	19.3	2.8	1389	M(95)	
74	865	5.1	7.1			P(92)	126	1400	7.0	10.3		P(100)	
75	887	11.3	0.3	885		A(86)	127	1419	141.1	119.1	1422	1421 X(69),M(17)	
76	891	2.7	4.6			X(10),A(86)	128	1432	17.1	71.0	1446	X(55),A(26),M(17)	
77	895	0.4	0.1			X(40),P(51)	129	1445	10.4	7.0		P(96)	
78	895	2.7	17.0	903		X(93)	130	1457	9.1	9.0		P(100)	
79	897	0.4	0.1			X(54),P(42)	131	1458	37.9	40.4	1450	1452 X(16),A(42),M(42)	
80	923	3.8	2.6	936		X(54),A(14),P(32)	132	1458	8.1	16.2		M(97)	
81	952	1.3	1.9			X(66),M(20)	133	1459	28.7	21.7		A(15),M(77)	
82	978	0.0	0.3			P(97)	134	1462	3.5	1.8		A(95)	
83	1004	21.2	1.7	1013		M(79),X(20)	135	1464	5.8	4.9		X(10),A(53),M(37)	
84	1007	2.4	46.6		1019	P(100)	136	1466	9.0	29.6		A(94)	
85	1011	0.3	2.4			P(98)	137	1467	24.8	0.5	1472	A(97)	
86	1014	11.7	94.2	1022	1027	M(58),A(11),P(28)	138	1468	9.8	3.8		P(100)	
87	1036	67.8	4.8	1042		X(20),A(68),P(10)	139	1476	2.7	56.3	1477	X(49),A(30),M(21)	
88	1042	0.3	1.2			X(21),M(78)	140	1480	46.2	6.5	1490	X(19),M(54),P(20)	
89	1042	0.3	0.0			X(21),M(78)	141	1482	44.6	13.0	1490	A(91)	
90	1047	20.8	5.2	1061		P(91)	142	1482	4.7	22.8		X(11),A(89)	
91	1049	37.7	6.1	1061		X(20),A(78)	143	1486	8.8	11.7		X(10),M(13),P(77)	
92	1077	12.1	65.8		1081	A(54),P(36)	144	1488	14.4	3.8		P(94)	
93	1084	19.3	130.9	1091		A(37),P(57)	145	1500	7.0	768.8	1501	X(80),M(13)	
94	1085	9.0	60.9			A(92)	146	1505	692.0	32.8	1512	X(69),A(25)	
95	1110	8.9	8.0	1121	1119	P(98)	147	1530	109.3	369.4	1533	1529 X(87),A(12)	
96	1125	47.3	5.7	1130	1129	X(44),A(32),P(14)	148	1554	16.2	77.8		X(72),A(26)	
97	1131	3.3	8.0			X(31),A(67)	149	1559	8.2	377.0	1566	X(46),A(54)	
98	1137	7.9	17.7	1141		X(21),A(70)	150	1567	89.3	197.1	1559	1557 X(66),A(33)	
99	1148	4.1	111.0		1142	P(99)	151	1577	39.0	17.9	1577	P(99)	
100	1151	0.3	2.3			P(100)	152	1601	95.0	5.0	1599	P(100)	
101	1160	17.8	1.2	1168		X(62),A(22),M(16)	153	1615	103.4	1105.5	1609	1608 X(96)	
102	1170	7.9	2.4			P(100)	154	1652	67.7	312.7	1651	1647 X(98)	
103	1175	45.4	1.6	1184		X(82),A(14)	155	1716	50.3	292.5	1722	1718 P(100)	

Πίνακας 4.2 Θεωρητικές (a) και πειραματικές συχνότητες Raman, IR και οι αντίστοιχες εντάσεις τους για την R6G. (b) Κατανομή δυναμικής ενέργειας (PED) στο μόριο της R6G.²⁵

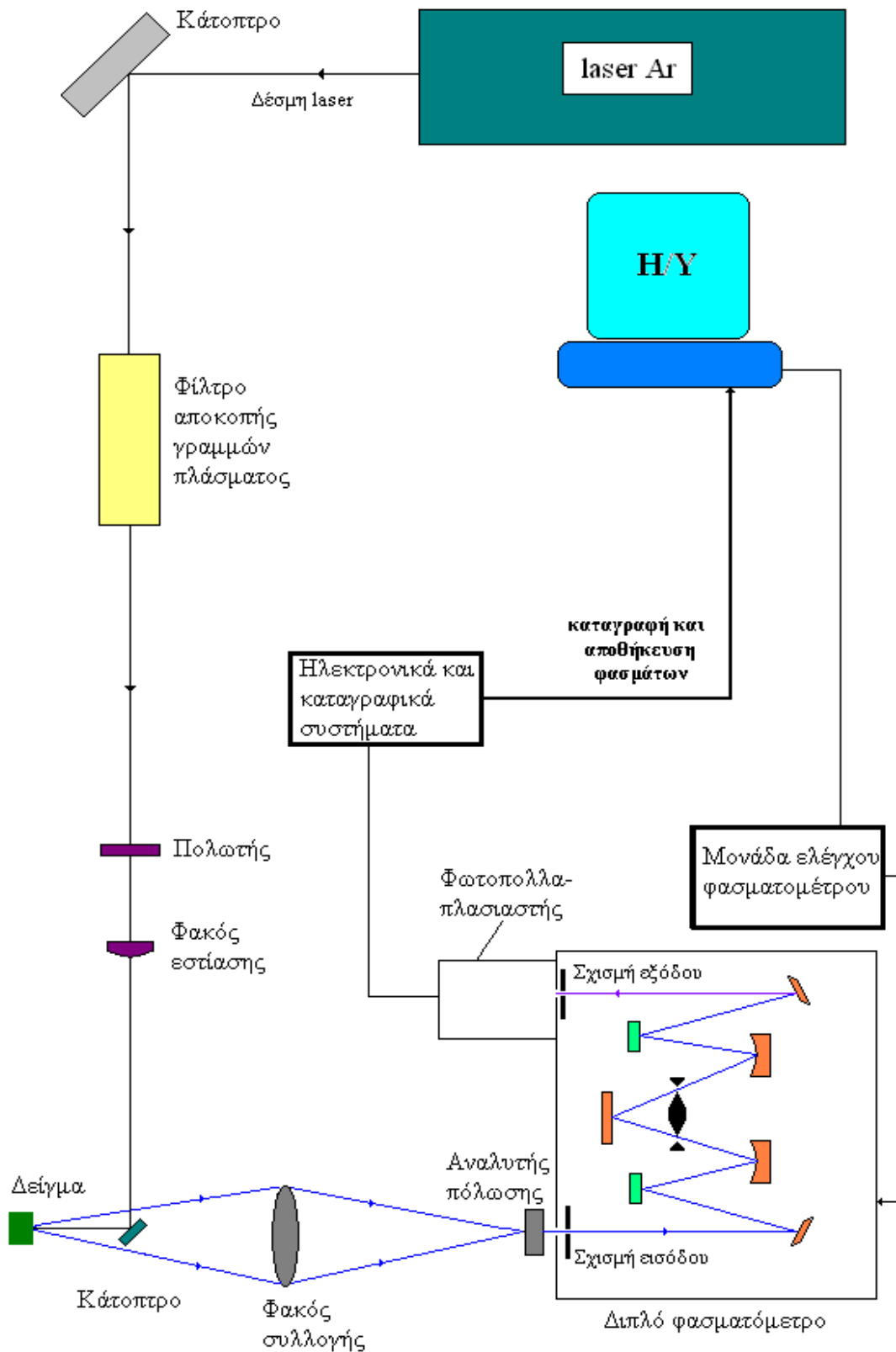
4.3 Διάταξη Φασματοσκοπίας Raman

Αν και το φαινόμενο σκέδασης Raman μπορεί να περιγραφεί απλά και σύντομα, η πειραματική διαδικασία καταγραφής ενός φάσματος Raman, δηλαδή της γραφικής αναπαράστασης της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει της συχνότητάς της, η οποία προϋποθέτει μία πειραματική διάταξη με τεχνικά χαρακτηριστικά που περιγράφονται στη συνέχεια., δεν είναι και ότι πιο εύκολο. Απαιτείται μεγάλη εμπειρία και δεξιότητα για τον χειρισμό μιας πειραματικής διάταξης φασματοσκοπίας Raman ώστε να μην υπάρχει απώλεια σήματος. Και αυτό γιατί η ακτινοβολία που σκεδάζεται είναι κατά κανόνα ασθενής.

Αυτό που χρειάζεται είναι η προσπίπτουσα δέσμη να έχει μεγάλη ένταση, να εστιάζεται προσεκτικά πάνω στο υπό μελέτη δείγμα και να συλλέγεται, καθώς και να επεξεργάζεται, μετά την σκέδασή της με την ίδια προσοχή.

Η χρήση των laser στις μέρες μας έχει βοηθήσει σε μεγάλο βαθμό την τεχνική σκέδασης Raman. Όπως έχει προαναφερθεί, η μονοχρωματικότητα, η συμφωνία, η πόλωση, το μικρό εύρος δέσμης και η κατευθυντικότητα αυτών των πηγών, τις έχει καταστήσει ως τις ιδανικότερες. Τόσο ώστε να είναι δυνατή και η παρατήρηση δειγμάτων μικροσκοπικών διαστάσεων. Η ποικιλία των πηγών είναι αρκετά μεγάλη. Για την μελέτη με Raman φασμοσκοπία χρησιμοποιούνται laser στο ορατό φάσμα και είναι συνεχούς εκπομπής. Τέτοια παραδείγματα είναι τα laser του He-Ne (εκπομπή στα 632,8 nm), του Ar^+ και του Kr^+ με 10 περίπου διακριτικές συχνότητες για το καθένα.

Κάθε φορά που εξετάζεται ένα υλικό (στερεό, υγρό, αέριο, άμορφο ή κρυσταλλικό), το μήκος κύματος της πηγής επιλέγεται με τρόπο που να μεγιστοποιείται η απόδοση στο φάσμα σκέδασης, ελαχιστοποιώντας παράλληλα τον παράγοντα της εκπεμπόμενης φωταύγειας. Επειδή οι ζώνες Raman δεν μεταβάλλονται ως προς την σχετική τους απόσταση από την διεγείρουσα συχνότητα, με αλλαγή του μήκους κύματος του laser μπορεί να επιβεβαιωθεί αν μία ζώνη που σκεδάζεται είναι Raman ή όχι. Γιατί, όπως είναι γνωστό, σε ένα φάσμα Raman μπορεί να εμπλακούν διεγέρσεις από εξωτερικούς παράγοντες και να το αλλοιώσουν (π.χ. φωταύγεια, πλάσμα laser). Έτσι είναι επιπλέον απαραίτητη η διεξαγωγή των πειραμάτων σε σκοτεινές αίθουσες. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για αυτή την εργασία απεικονίζεται στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 4.5)²⁷.



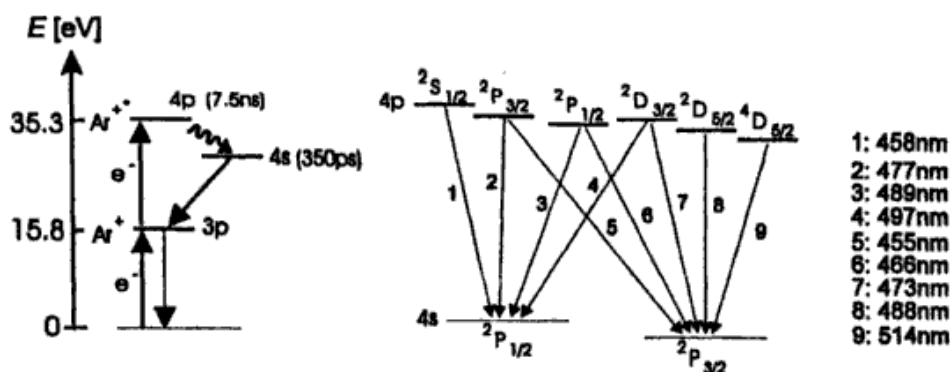
Σχήμα 4.5 Πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας Raman.

Όπως μπορεί να δει κανείς με μια πρώτη ματιά, τα βασικά στοιχεία αυτής είναι: μια πηγή μονοχρωματικού φωτός (laser ιόντων Ar^+) ικανή να διεγείρει το υπό εξέταση δείγμα, διάφορα οπτικά εξαρτήματα (κάτοπτρα, φακοί, πρίσματα, πολωτές) και ένα σύστημα καταγραφής και ανάλυσης της σκεδαζόμενης από το δείγμα ακτινοβολίας. Ας τα δούμε όμως λίγο πιο αναλυτικά.

4.3.1 Ar^+ laser

Το ενεργό υλικό του laser είναι χαμηλής πίεσης αέριο αργού (Ar) στο οποίο έχουμε τη δημιουργία πλάσματος (εκκένωση). Η πυκνότητα ρεύματος, που απαιτείται για την αυτοδιέγερση της εκκένωσης, είναι αρκετά υψηλή και για να επιτευχθεί χρησιμοποιούνται ειδικοί σωλήνες εκκένωσης μικρής διαμέτρου (1-4 mm), οι οποίοι συνήθως κατασκευάζονται από κεραμικό υλικό BeO ή από γραφίτη. Επειδή όμως η υψηλή θερμοκρασία του πλάσματος είναι ικανή να καταστρέψει έναν τέτοιο σωλήνα, εφαρμόζεται ένα στατικό μαγνητικό πεδίο, παράλληλο προς τον άξονα του σωλήνα, στην περιοχή εκκένωσης. Μ' αυτήν τη διάταξη η δύναμη Lorentz ελαττώνει το ρυθμό διάχυσης των ηλεκτρονίων προς τα τοιχώματα, οπότε και αυξάνεται ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων στο κέντρο του σωλήνα. Έτσι έχουμε αύξηση του ρυθμού άντλησης και συνεπώς της ισχύος εξόδου. Επίσης, ο περιορισμός της εκκένωσης προς το κέντρο του σωλήνα οδηγεί σε περιορισμό της καταστροφής των τοιχωμάτων.

Μέσα στην εκκένωση, τα άτομα του Ar , αφού πρώτα ιονιστούν λόγω συγκρούσεων με τα ηλεκτρόνια, διεγείρονται στις καταστάσεις $4p$. Κατά την διαδικασία αποδιέγερσης στις καταστάσεις $4s$, εκπέμπονται φωτόνια τα οποία ενισχύονται μέσα στο αντηχείο (Σχήμα 4.6)²⁸. Οι καταστάσεις $4s$ ηρεμούν για ελάχιστο χρόνο (350 ps) ούτως ώστε να εξασφαλίζεται πολύ εύκολα μεγάλη αντιστροφή πληθυσμών. Εντούτοις το laser Ar^+ έχει πολύ χαμηλή αποδοτικότητα ($n=10^{-4}$) και αυτό οφείλεται στην μικρή πιθανότητα ιονισμού. Οι πιο έντονες γραμμές αυτού του laser βρίσκονται στις μπλε-πράσινη (351.1-514.5 nm) και υπεριώδη φασματικές περιοχές, οι οποίες είναι περιοχές μεγάλης ενέργειας. Να σημειωθεί ότι εάν χρησιμοποιηθούν εκκενώσεις άλλων αερίων (π.χ., κρυπτού [Kr]) μπορούμε να έχουμε την παραγωγή δεσμών laser στην ερυθρή περιοχή του φάσματος (647.1 nm).



Σχήμα 4.6 Απλοποιημένο διάγραμμα των πιο δυνατών μεταβάσεων του laser Ar^+ . Στις παρενθέσεις σημειώνονται οι χρόνοι ημιζωής των αντίστοιχων διεγερμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων.

Τα lasers ιόντων Ar^+ χρησιμοποιούνται ευρύτερα για την τροφοδότηση-άντληση laser χρωστικών (dye lasers) συνεχούς λειτουργίας, στους εκτυπωτές laser, στη χειρουργική και στην ψυχαγωγία laser.

4.3.2 Γεωμετρία σκέδασης

Καθώς η δέσμη laser εξέρχεται από την πηγή της, υφίσταται «φιλτράρισμα» από έναν μονοχρωμάτορα (ένα φίλτρο διασποράς στενής ζώνης διέλευσης, ~ 10 Angstrom). Με αυτόν τον τρόπο αποκόπονται από το τελικό φάσμα συχνότητες άσχετες με την ονομαστική συχνότητα του laser. Οι γραμμές αυτές είναι ασύμφωνη ακτινοβολία (πλάσμα), δηλαδή παρασιτικές γραμμές που προέρχονται από τον μηχανισμό λειτουργίας του laser.

Κατόπιν, η δέσμη κατευθύνεται σε έναν περιστροφέα πόλωσης και καθορίζεται ανάλογα η πόλωσή της. Ακολουθεί ένας φακός που εστιάζει την δέσμη στο εστιακό του επίπεδο και καθορίζει την ακτίνα της δέσμης. Κριτήρια για την εστιακή απόσταση αυτού του φακού είναι η πυκνότητα ισχύος του laser στο δείγμα που εξετάζεται (για μετρήσεις Raman δεν υπερβαίνει τα 500 mW σε επιφάνεια της τάξης του 10^3 - 10^5 μm^2 , αφού τόση είναι η τυπική επιφάνεια εστίασης ενός σφαιρικού φακού για την προσπίπτουσα δέσμη), και η χωρική διακριτική ικανότητα στην περιοχή σκέδασης.

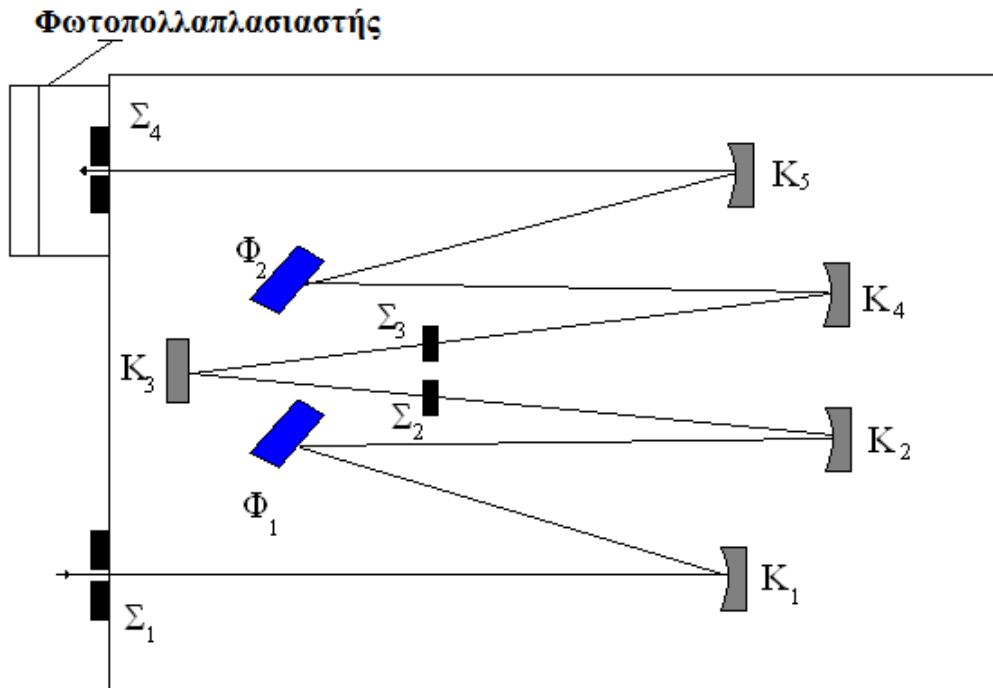
Στη συνέχεια η εστιασμένη δέσμη προσπίπτει στο υλικό σύστημα που θέλουμε να μελετήσουμε, αφού πριν ανακλαστεί από ένα μικρό κάτοπτρο που είναι τοποθετημένο πολύ κοντά στο δείγμα και ελέγχει έτσι την γεωμετρία σκέδασης. Η σκεδαζόμενη δέσμη ακολουθεί την αντίστροφη πορεία (οπισθοσκέδαση, 180°) μέσω ενός φακού συλλογής (ο οποίος στις διατάξεις micro-Raman συμπίπτει με τον φακό εστίασης της δέσμης που προαναφέρθηκε, όπου η διαχείριση της δέσμης του laser και της σκεδαζόμενης δέσμης πραγματοποιείται με την χρήση κατάλληλων διαχωριστών δέσμης-beam splitters) και καταλήγει στο σύστημα ανάλυσης (σχισμή εισόδου φασματομέτρου).

Πριν το φασματόμετρο όμως υπάρχει ένας δεύτερος πολωτής, ο αναλυτής πόλωσης, που σε συνδυασμό με τον πολωτή και με ορισμένη κάθε φορά γεωμετρία σκέδασης, επιτρέπει την εφαρμογή κανόνων επιλογής της σκέδασης Raman και έτσι την ταυτοποίηση ενεργών κατά Raman τρόπων ταλάντωσης (μονοσωματιδικές ή συλλογικές κινήσεις του πλέγματος του υλικού που μελετάται).

4.3.3 Φασματόμετρο

Το φως αναλύεται με περίθλαση από ανάκλαση. Μετά τον αναλυτή πόλωσης το σκεδαζόμενο φως κατευθύνεται στην σχισμή εισόδου Σ_1 του φασματομέτρου (Σχήμα 4.7). Το πλάτος αυτής της σχισμής μπορεί να ρυθμιστεί. Το φασματόμετρο είναι ένας μονοχρωμάτορας (SPEX 1403). Εκεί αναλύεται η σκεδαζόμενη ακτινοβολία με τη

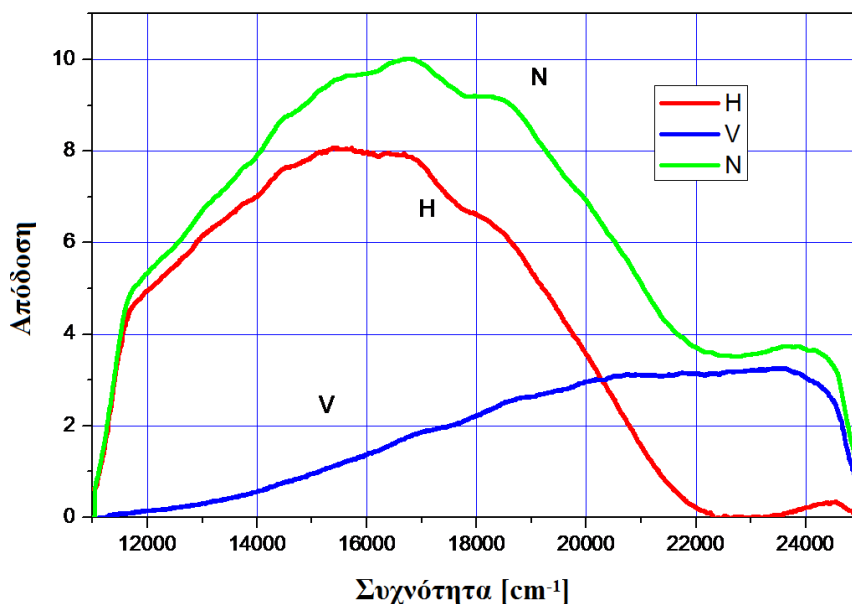
χρήση δύο ολογραφικά χαραγμένων οπτικών φραγμάτων. Η πυκνότητα χάραξης αυτών των φραγμάτων, σε συνδυασμό με τα μικρά ανοίγματα των ενδιάμεσων σχισμών, αποκόπτουν την ακτινοβολία υποβάθρου. Στην ανάλυση συμβάλλουν επίσης άλλες τρεις σχισμές (Σ_2 , Σ_3 , Σ_4) και πέντε κάτοπτρα (K_1 , K_2 , K_3 , K_4 , K_5). Στο σχήμα 4.7 περιγράφεται η πορεία της δέσμης μέσα στο φασματοόμετρο.



Σχήμα 4.7 Διάταξη φασματομέτρου SPEX 1403. Η εισερχόμενη δέσμη από την σχισμή Σ_1 αναλύεται μέσω των κατόπτρων K_1 , K_2 , K_3 , K_4 , K_5 , των σχισμών Σ_2 , Σ_3 (αποκοπή υποβάθρου) και των ολογραφικών φραγμάτων Φ_1, Φ_2 . Τελικά εξέρχεται από την σχισμή Σ_4 και ανιχνεύεται από τον φωτοπολλαπλασιαστή.

Τα φράγματα του φασματομέτρου έχουν πυκνότητα χαραγών 1800 γραμμές/mm και ενεργό επιφάνεια 10cm*10cm. Επειδή δε αυτό αποτελείται από δύο πανομοιότυπες βαθμίδες στη σειρά, ονομάζεται «διπλό φασματοόμετρο». Η εσωτερική διάταξη του φασματομέτρου έχει ως αποτέλεσμα την βελτίωση της διακριτικής του ικανότητας ($\lambda/\Delta\lambda$) αλλά και την αποκοπή διάχυτου φωτός (υπόβαθρο) που εισέρχεται από την σχισμή εισόδου υπό γωνία ως προς το κάτοπτρο K_1 .

Στο σχήμα 4.8 που ακολουθεί απεικονίζεται η απόδοση του φασματομέτρου SPEX 1403 στο φάσμα συχνοτήτων για διαφορετικές πολώσεις τις εισερχόμενης (σκεδαζόμενης από το υπό μελέτη δείγμα) δέσμης.



Σχήμα 4.8 Η απόδοση του φασματομέτρου SPEX 1403 στο φάσμα για διάφορες πολώσεις της εισερχόμενης δέσμης. H: οριζόντια πόλωση, V: κάθετη πόλωση, N: το άθροισμα των H και V.

4.3.4 Φωτοπολλαπλασιαστής

Μετά την ανάλυση της δέσμης στο φασματόμετρο, αυτή εξέρχεται από την σχισμή εξόδου Σ_4 (Σχ. 4.7) και ανιχνεύεται από έναν ευαίσθητο φωτοπολλαπλασιαστή που βρίσκεται μετά από αυτήν την σχισμή. Εκεί το οπτικό σήμα ενισχύεται και μετατρέπεται σε ηλεκτρικό αποκτώντας την μορφή αρνητικών παλμών (λόγω του αρνητικού φορτίου των φωτοηλεκτρονίων). Για τον περιορισμό του θερμικού θορύβου το σύστημα του φωτοπολλαπλασιαστή ψύχεται στους $-10\text{ }^\circ\text{C}$, με αποτέλεσμα να έχει χαμηλό ρεύμα σκότους.

Αφού το σήμα της δέσμης μετατραπεί σε ρεύμα, οδηγείται έπειτα σε ένα σύστημα ηλεκτρονικών και καταγραφικών μονάδων. Εκεί πρώτα ενισχύεται και μετά μετατρέπεται σε τετραγωνικό παλμό. Ένα ρυθμόμετρο μετρά τους παλμούς αυτούς ανά μονάδα χρόνου και ένας απαριθμητής προσαρτημένος σε έναν H/Y καταγράφει τον χρόνο καταμέτρησής τους. Παράλληλα ελέγχεται και η κίνηση του φασματομέτρου γιατί η σάρωση των φασμάτων επιτυγχάνεται με τη μηχανική κίνηση των οπτικών φραγμάτων. Ανάλογα με την θέση των φραγμάτων φτάνει διαφορετική συχνότητα στη σχισμή εξόδου του φασματομέτρου, η ένταση της οποίας δίνει ανάλογο σήμα προς τα ηλεκτρονικά της διάταξης.

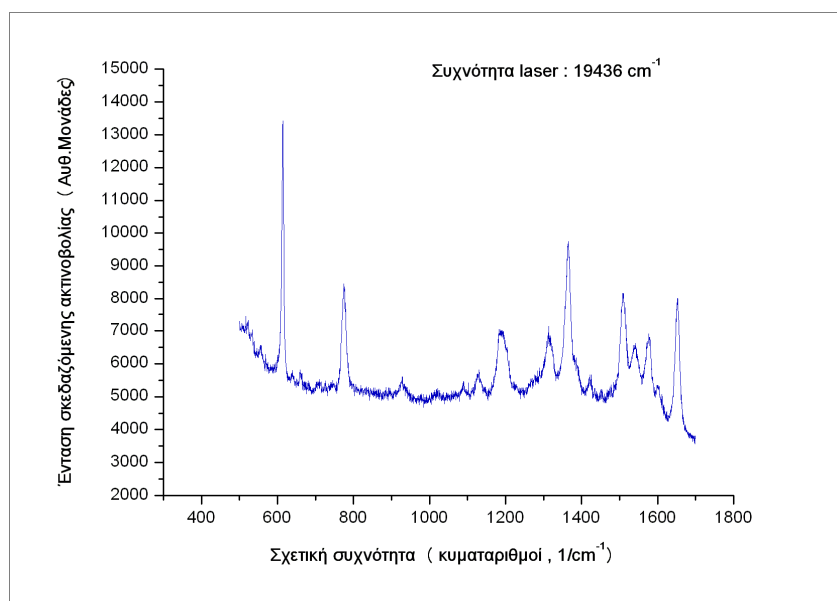
4.3.5 Καταγραφή φασμάτων

Η σκεδαζόμενη από ένα δείγμα ακτινοβολία καταγράφεται σε ένα φάσμα γραμμικά ως προς την συχνότητά της. Δηλαδή η ένταση I της δέσμης (εκφραζόμενη σε αυθαίρετες μονάδες) απεικονίζεται συναρτήσει της συχνότητάς της ω (σε κυματαριθμούς: $1/\text{cm}^{-1}$).

Στο φασματόμετρο υπάρχουν δύο κλίμακες συχνοτήτων σε cm^{-1} . Η μία είναι η απόλυτη και η άλλη η σχετική. Με την επιλογή της απόλυτης κλίμακας, στο καταγραφόμενο φάσμα ο άξονας των συχνοτήτων αντιστοιχεί στις τιμές της ονομαστικής συχνότητας της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε κάθε βήμα της σάρωσης. Στην δεύτερη περίπτωση όμως, της σχετικής κλίμακας, ο άξονας των συχνοτήτων δίνει τις τιμές (κατά απόλυτη τιμή) που είναι αποτέλεσμα της αφαίρεσης της απόλυτης συχνότητας της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από την απόλυτη συχνότητα του laser σε κάθε βήμα σάρωσης.

Εμείς στα πειράματά μας χρησιμοποιήσαμε την σχετική κλίμακα του φασματομέτρου. Στο σχήμα 4.9 φαίνεται ένα από τα καταγραφόμενα φάσματα Raman. Το φάσμα που φαίνεται σε αυτό το σχήμα αντιστοιχεί στην περιοχή σκέδασης Stokes (σε χαμηλότερες συχνότητες ως προς την συχνότητα ελαστικής σκέδασης). Προέκυψε με ακτινοβολία του δείγματος με δέσμη laser μήκους κύματος 514,5 nm, δηλαδή συχνότητας 19436 κυματαριθμών.

Μέσω του H/Y μπορούμε να καθορίσουμε διάφορες παραμέτρους στο φασματόμετρο για τον τρόπο που θα ληφθεί ένα φάσμα. Μπορεί να ελεγχθεί το βήμα μεταβολής της συχνότητας (step) και ο χρόνος παραμονής-απαρίθμησης σε κάθε συχνότητα (time/step). Η επιλογή αυτών καθορίζεται ανάλογα με την ένταση του σήματος και την διακριτική ικανότητα που θέλουμε να έχει το φάσμα. Η τελευταία επηρεάζεται επίσης από τη διακριτική ικανότητα των φραγμάτων και το εύρος διέλευσης του φασματομέτρου. Καθώς το εύρος των σχισμών μειώνεται, η διακριτική ικανότητα του φασματομέτρου αυξάνεται αλλά ταυτόχρονα μειώνεται και το σήμα. Οπότε, λαμβάνοντας υπόψιν το αν τα φάσματα αναμένεται να έχουν οξείες ή πλατιές ζώνες σκέδασης και ισχυρή ή ασθενή ένταση, επιλέγονται ανάλογα οι παράμετροι σάρωσης και το άνοιγμα των σχισμών. Έτσι επιτυγχάνεται μια ικανοποιητική αναλογία σήματος-θορύβου και καλή διακριτική ικανότητα.



Σχήμα 4.9 Τυπικό φάσμα Raman στην περιοχή ζωνών Stokes. Η σάρωση έγινε σε ένα εύρος σχετικών συχνοτήτων από 500 έως 1700 cm^{-1} .

Στα πειράματα αυτής της εργασίας κρίθηκε ικανοποιητικό το άνοιγμα των σχισμών στα 250 μm. Επίσης, για τα περισσότερα φάσματα, το βήμα μεταβολής της συχνότητας επιλέχθηκε να είναι $0,5 \text{ cm}^{-1}$ και ο χρόνος παραμονής σε κάθε συχνότητα ήταν 2 δευτερόλεπτα. Όσον αφορά τις τιμές της διεγείρουσας ακτινοβολίας αυτές ήταν στα 514.5, 501.7, 496.5 και 488 nm. Η ισχύς της δέσμης ήταν 20 mW, αφού σύμφωνα με παλαιότερα πειράματα που έγιναν βρέθηκε ότι είναι η βέλτιστη επιλογή για SERS.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ 4^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- ¹ V.F. Puentes, K.M. Krishnan, A.P. Alivisatos, *Science* **291**, 2115 (2001).
- ² M.L. Wu, D.H. Chen, T.C. Huang, *Chem. Mater* **13**, 599 (2001).
- ³ N.R. Jana, Z.L. Wang, T.K. Sau, T. Pal, *Curr. Sci.* **19**, 1367 (2002).
- ⁴ F. Kim, J.H. Song, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14316 (2002).
- ⁵ N.R. Jana, L. Gearheart, C.J. Murphy, *Chem. Commun.* **7**, 617 (2001).
- ⁶ X. Liu, W. Cai, H. Bi, *J. Mater. Res.* **17**, 1125 (2002).
- ⁷ C. Huang, C.Z. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1692 (1999).
- ⁸ K. Akamatsu, S. Deki, *J. Mater. Chem.* **7**, 1773 (1997).
- ⁹ M. Kogiso, K. Yoshida, K. Yase, T. Shimizu, *Chem. Commun.* 2492 (2002).
- ¹⁰ F.S. Diana, S.H. Lee, P.M. Petroff, E.J. Kramer, *Nano Lett.* **3**, 891 (2003).
- ¹¹ L. Qi, J. Ma, J. Shen, *J Colloid Interf. Sci.* **186**(2), 498 (1997).
- ¹² P. Chen, X. Wu, J. Lin, K.L. Tan, *J. Phys. Chem. B* **103**(22), 4559 (1999).
- ¹³ N. Arul Dhas, C. Paul Raj, A. Gedanken, *Chem. Mater.* **10**(5), 1446 (1998).
- ¹⁴ H.T. Zhu, C.Y. Zhang, Y.S. Yin, *J Cryst. Growth* **270**, 722 (2004).
- ¹⁵ H. Ohde, F. Hunt, C.M. Wai, *Chem.Mater.* **13**(11), 4130 (2001).
- ¹⁶ S.S. Joshi, S.F. Patil, V. Iyer, S. Mahumuni, *Nanostruct. Mater.* **10**(7), 1135 (1998).
- ¹⁷ Wikipedia: Sputter deposition, http://en.wikipedia.org/wiki/Sputter_deposition
- ¹⁸ Mantis Deposition Ltd. Oxford, England., www.mantisdeposition.com
- ¹⁹ M. Gracia-Pinilla, E. Martínez, G. Silva Vidaurri, E. Perez-Tijerina, *Nanoscale Res. Lett.*, **5**,180–188, (2010).
- ²⁰ Wikipedia: Rhodamine 6G, http://en.wikipedia.org/wiki/Rhodamine_6G
- ²¹ Nie S, Emory SR. *Science.*, **275**: 1102 (1997).
- ²² Kneipp K., Wang Y., Kneipp H., Perelman L. T., Itzkan I., Dasari R., Feld M. S., *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1667, (1997).
- ²³ Shasha Liu, Songbo Wan, Maodu Chen and Mengtao Sun, *J. Raman Spectrosc.* **39**,1170–1177 (2008).
- ²⁴ Jon A. Dieringer et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 849–854 (2009).

-
- ²⁵ Watanabe H., Hayazawa N., Inouye Y., Kawata S., *J. Phys. Chem. B.*, **109**, (2005).
- ²⁶ P. Hildebrandt, M. Stockburger, *J. Phys. Chem.*, **88** (1984).
- ²⁷ Ιωάννης Ράπτης, *Συμπληρωματικές σημειώσεις για το εργαστήριο «Φασματοσκοπία Raman» του μαθήματος «Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών»*, ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ (2010).
- ²⁸ H.-G. Rubahn, *Laser applications in surface science and technology*, Wiley (1999).
- ²⁹ S. Kawata and V.M. Shalaev, *Tip Enhancement*, Elsevier (2007).
- ³⁰ Ευάγγελος Αναστασάκης, *Σύγχρονη Πειραματική Οπτική*, Πανεπιστημιακές εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα (2002).
- ³¹ J.A.S Carruth and A.L. Mc Kenzie, *Ιατρικά LASERS*, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα (1994).

Κεφάλαιο 5

Πειραματικά αποτελέσματα και ανάλυση φασμάτων

5.1 Εισαγωγή

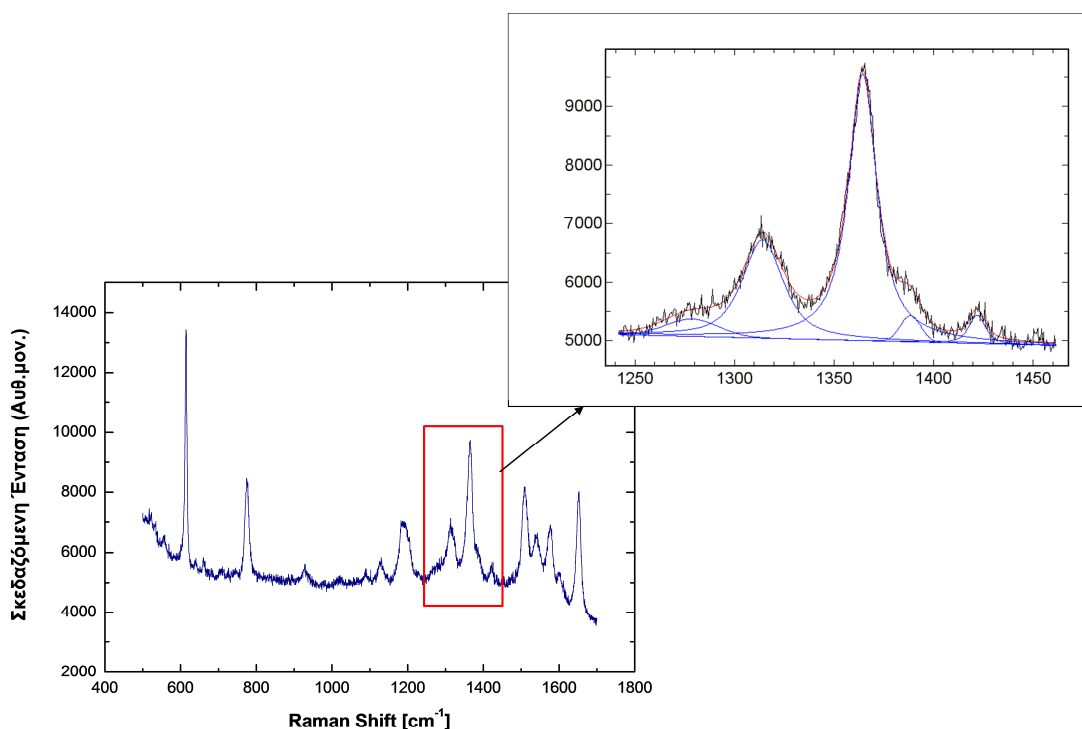
Η τεχνική της επιφανειακής ενίσχυσης Raman (SERS), όπως προαναφέρεται και στα προηγούμενα κεφάλαια, είναι μια ισχυρή μικροαναλυτική τεχνική που τυγχάνει ευρείας χρήσης εξαιτίας της δυναμικής της για εφαρμογή σε μια μεγάλη περιοχή προβλημάτων. Πιο συγκεκριμένα, είναι πολύ διαδεδομένη στο πεδίο της βιοϊατρικής¹, στον χαρακτηρισμό λεπτών υμενίων² και στην ανίχνευση ουσιών³. Οι ραγδαίες εξελίξεις που παρατηρούνται στα πλαίσια της νανοεπιστήμης και καθοδηγούνται από εφαρμογές στην βασική επιστημονική έρευνα και την νανοτεχνολογία, δεν θα μπορούσαν λοιπόν να αγνοήσουν την δυναμική της SERS. Και αυτό γιατί η SERS είναι χαμηλού κόστους και χαρακτηρίζεται για την υπερευαισθησία της στην χωρική ανάλυση δομών και το πλούσιο περιεχόμενο των πληροφοριών που μπορεί να δώσει για την επιφανειακή δομή υλικών. Για την ακρίβεια, η SERS, καθώς και η επιφανειακή ενίσχυση υπό συντονισμό (SERRS), έχουν αναγνωριστεί ως οπτικές τεχνικές για τον χαρακτηρισμό νανοϋλικών⁴.

Με την βασική θεωρία της SERS να παραμένει ακόμη σε σημαντικό βαθμό υπό διερεύνηση, αλλά το πεδίο των εφαρμογών της να εμπλουτίζεται ακόμη όσο περνάει ο χρόνος, και το ενδιαφέρον να παραμένει έντονο για την περαιτέρω βελτίωση της τεχνικής ως μέσο ανίχνευσης ουσιών, πραγματοποιήθηκε αυτή η εργασία. Στα πλαίσια αυτής μελετήθηκαν νανοσωματίδια αργύρου ως νανοαισθητήρες για μόρια ροδαμίνης (R6G). Η βασική περιγραφή των πειραμάτων μας δίνεται στην αρχή του προηγούμενου κεφαλαίου. Η επιλογή της ροδαμίνης ως ουσίας προς ανίχνευση αναλύεται επίσης στο προηγούμενο κεφάλαιο. Η επιλογή του αργύρου ως υλικό που βοηθά στην ανίχνευση των μορίων ροδαμίνης είναι προφανής βάσει όσων αναφέρονται στο κεφάλαιο 3 και σχετίζονται με την παρατήρηση του φαινομένου από ευγενή μέταλλα. Το βασικό μειονέκτημα του αργύρου σε εφαρμογές SERS έχει να κάνει με την υποβάθμιση του μετάλλου στην επαφή του με την ατμόσφαιρα. Ίσως να μπορεί να ξεπεραστεί με την χρήση αντί αυτού π.χ. χρυσού, όμως σε αυτή την περίπτωση τίθεται θέμα κόστους και χαμηλότερης απόδοσης.

Ο άργυρος και η ροδαμίνη, ως προς την επιλογή των υλικών, αποτέλεσαν σταθερές παραμέτρους στα πειράματά μας. Στα υποκεφάλαια που ακολουθούν, όπου γίνεται η ανάλυση και αξιολόγηση των φασμάτων που καταγράψαμε, παρουσιάζονται αναλυτικά τα στοιχεία που μεταβάλλαμε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, καταδεικνύεται η σημασία αυτών των μεταβολών και επομένως ο σκοπός των πειραμάτων περαιτέρω.

5.1.1 Μέθοδος ανάλυσης και συστηματική διαδικασία μετρήσεων

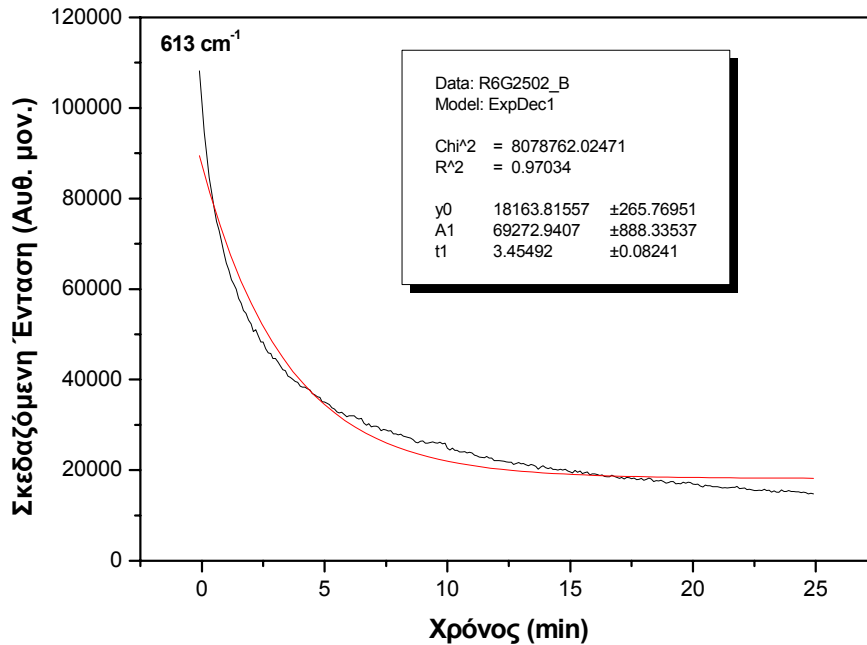
Η ολοκλήρωση των κορυφών που απεικονίζονται στα σχήματα των παραγράφων 5.2 και 5.3 αυτού του κεφαλαίου, και η κάθεμια σχετίζεται με διαφορετικούς τρόπους ταλάντωσης στο μόριο της R6G (κανόνες επιλογής), έγινε με προσαρμογή ενός μείγματος κορυφών Lorentzian-Gaussian και αφαίρεση υποβάθρου (Σχήμα 5.1).



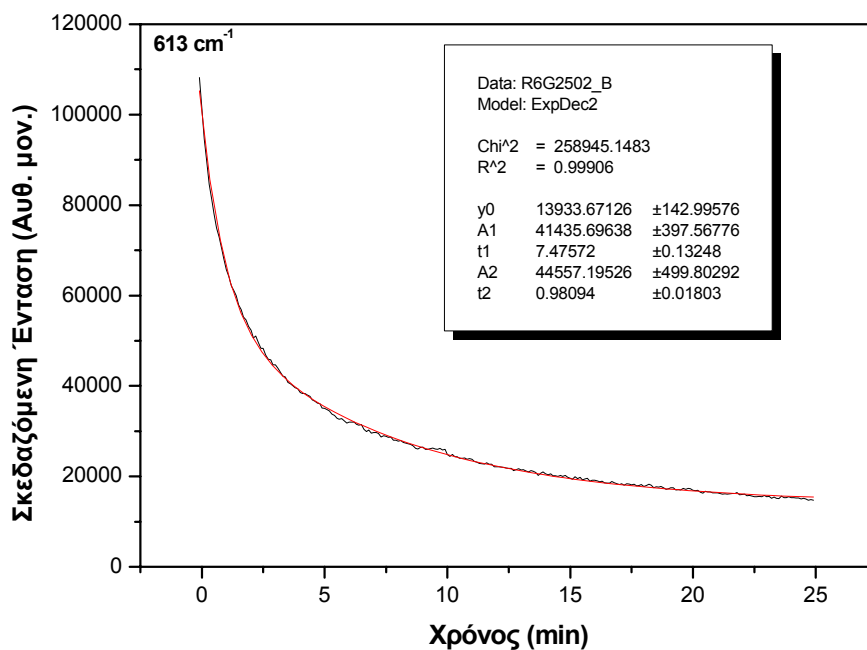
Σχήμα 5.1 Η ολοκλήρωση των κορυφών της R6G.

Οι πρώτες μετρήσεις έγιναν στα δείγματα των 8 και 4 min χρόνων ανάπτυξης των NPs (§5.2.1). Πριν τα δείγματα των 6 min (τα οποία μετά την εναπόθεση παρέμειναν για 5 μέρες στο κενό πριν μετρηθούν) και 15 min, ακολούθησαν τα δείγματα των 25 min (Si, laser: 514.5 nm) όπου παρατηρήθηκε μια μείωση του σήματος κατά τα πρώτα 16-20 min έκθεσής τους στην ακτινοβολία όπως φαίνεται στο σχήμα 5.2 που ακολουθεί. Έκτοτε, σε όλες τις σειρές μετρήσεων που ακολούθησαν η έναρξη λήψης όλων των φασμάτων ήταν μετά το πέρασμα αυτών των 16 min περίπου. Αυτή η μείωση

στο σήμα ίσως συνδέεται με το φαινόμενο της φωτολεύκανσης που περιγράφεται παρακάτω. Η προσαρμογή εκθετικών μοντέλων (Σχ. 5.2a,b) στην πειραματική καμπύλη δείχνει ότι ίσως συνεισφέρουν στο φαινόμενο δυο μηχανισμοί με διαφορετικές χρονικές σταθερές (Σχ.5.2b).



(a)



(b)

Σχήμα 5.2 Η μείωση του σήματος κατά τα πρώτα λεπτά έκθεσης των δειγμάτων στην ακτινοβολία laser 514.5 nm. Η σκέδαση καταγράφεται σταθερά στην σχετική συχνότητα 613 cm^{-1} συναρτήσει του χρόνου.

Κάτι άλλο που πρέπει επίσης να επισημανθεί είναι ότι για την μελέτη των δειγμάτων σε όλα τα επιλεγμένα μήκη κύματος απαιτούνταν αρκετές μέρες. Η φύλαξη

τους όμως κατά το διάστημα αυτών των ημερών δεν έγινε για όλα με επανατοποθέτησή τους στα διαλύματα R6G/μεθανόλης και πρέπει να ληφθεί υπόψη στην εκτίμηση των φασμάτων που παρουσιάζονται στη συνέχεια. Αφού, όπως θα δούμε πιο κάτω, η επανατοποθέτηση ενός δείγματος στο διάλυμα για 10-15 ώρες περίπου αλλάζει λίγο την σκεδαζόμενη ένταση (Σχήμα 5.20). Αυτό όμως, όπως μαρτυρούν άλλες έρευνες, σε συνάρτηση με το γεγονός ότι μετά την παρέλευση αρκετών ημερών τα δείγματα υποβαθμίζονται λόγω της αλλοίωσης των επιφανειών των Ag NPs (π.χ. οξειδωση)^{5, 6}. Ένα παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση του σχήματος 5.4b όπου η μέτρηση με την γραμμή laser 496.5 nm έγινε 12 μέρες μετά την παρασκευή του δείγματος και για όλο αυτό το διάστημα το δείγμα παρέμενε συνεχώς εκτεθειμένο στην ατμόσφαιρα. Ωστόσο, σε έναν έλεγχο που έγινε στο δείγμα του SiO₂, με 8 min χρόνο ανάπτυξης, 5 μέρες μετά την συλλογή του φάσματος στην γραμμή 514.5 nm, είδαμε ότι το σήμα δεν είχε μειωθεί για αυτό το μήκος κύματος και έτσι προχωρήσαμε στην εξέταση του δείγματος με άλλη γραμμή laser (488 nm). Κάτι άλλο που πρέπει να πούμε για τα δείγματα είναι ότι σε κάποια από αυτά, προκειμένου να πάρουμε το φάσμα τους σε διαφορετικά μήκη κύματος, δεν τα μετακινούσαμε καθόλου ώστε η ακτινοβολία laser έπεφτε πάντα στο ίδιο σημείο. Αυτό δεν μπορούμε να εκτιμήσουμε με σιγουριά πως μπορούσε να επηρεάσει το φάσμα καθώς η έκθεση του δείγματος στο laser διαρκούσε ακόμη και ώρες και μπορεί κάποιος να υποθέσει ότι η υπερέκθεση έχει συνέπειες, π.χ. φωτολεύκανση (photobleaching). Η σημασία της φωτολεύκανσης σε πειράματα επισημαίνεται σε πολλές έρευνες^{7, 8, 9}. Πιο συγκεκριμένα, κάτω από συνθήκες υψηλής έντασης laser μόρια πολλών χρωστικών ουσιών, όπως η ροδαμίνη, είναι ασταθή και φωτο-αποχωρίζονται (photo-dissociate)^{10, 11, 12}. Αυτός ο αποχωρισμός ενεργών μορίων από το σύνολο των μορίων που εκτίθενται σε ακτινοβολία μειώνει το διαθέσιμο σήμα SERS με το χρόνο. Η ύπαρξη τέτοιων φαινομένων είναι κάτι που πρέπει να μελετηθεί πιο διεξοδικά. Ωστόσο, σε ένα μικρό τεστ που πραγματοποιήσαμε στο δείγμα του SiO₂, με χρόνο ανάπτυξης 8 min, είδαμε ότι η μείωση που μπορεί να επέλθει δεν επηρεάζει σημαντικά την εξαγωγή ποιοτικών τουλάχιστον συμπερασμάτων. Στα πειράματα τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στην παράγραφο 5.3 ήμασταν πιο συνεπείς στην ακτινοβολία των δειγμάτων σε διαφορετικά σημεία κάθε φορά και επίσης στην φύλαξη τους στα διαλύματα ροδαμίνης προκειμένου να λειφθούν τα φάσματά τους την επόμενη ημέρα. Κατόπιν αυτών των παρατηρήσεων κρίνεται αναγκαίο, για μελλοντικά πειράματα, η μεταχείριση των δειγμάτων να είναι πάντα η ίδια ως προς αυτές τις παραμέτρους ώστε τα αποτελέσματα να είναι πιο αντικειμενικά.

5.2 SERS από νανοδομημένα Ag εναποτεθειμένα σε διαφορετικά υποστρώματα

Ένα από τα βασικότερα ζητήματα που προσπαθήσαμε να εξετάσουμε σε αυτή την εργασία είχε να κάνει με την επίδραση της φύσης των υλικών, που μπορούν να

χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα εναπόθεσης των μεταλλικών νανοσωματιδίων, στην παρατήρηση του φαινομένου SERS από αυτά τα νανοσωματίδια (Ag).

Σαν υποστρώματα εναπόθεσης των νανοσωματιδίων αργύρου επιλέξαμε λεπτά στρώματα πυριτίου (Si), διοξειδίου του πυριτίου (SiO₂) και πυριτικού γυαλιού. Η επιλογή αυτών των πυριτικών υλικών έγινε με βάση τη σημασία τους στις σύγχρονες εφαρμογές (ηλεκτρονικά, τεχνολογία wafer, υπολογιστές, επικοινωνίες) και το γεγονός ότι αποτελούνται από πυρίτιο και οξείδιο του πυριτίου που εξακολουθούν να αποτελούν τα βασικά δομικά στοιχεία της μικροηλεκτρονικής και της νανοτεχνολογίας.

5.2.1 Πειραματικά δεδομένα

Στα πρώτα πειράματα λοιπόν, τα δείγματα που μελετήσαμε για τον εντοπισμό SERS ήταν τα ακόλουθα: Πάνω σε στερεά υποστρώματα Si, SiO₂ και γυαλιού έγινε εναπόθεση νανοσωματιδίων Ag (Ag NPs) με μια μέθοδο που βασίζεται στην τεχνική του sputtering (βλ. κεφ. 4). Κατόπιν της εναπόθεσης όλα τα δείγματα βυθιζόταν για διάστημα 12-15 h σε διάλυμα ροδαμίνης (R6G)/μεθανόλης συγκέντρωσης 10⁻⁴ Molarity. Λίγα δευτερόλεπτα μετά την έκθεσή τους στην ατμόσφαιρα, μια σταγόνα του ίδιου διαλύματος απλωνόταν στην επιφάνεια του στρώματος των NPs και, μετά την εξάτμισή της, τα δείγματα τοποθετούνταν στη διάταξη για συλλογή φάσματος Raman. Η τιμή της ισχύος της δέσμης laser επιλέχθηκε στα 20 mW για όλα τα μήκη κύματος που χρησιμοποιήθηκαν, η πόλωση της προσπίπτουσας δέσμης ήταν οριζόντια (HA) ενώ της σκεδαζόμενης δεν υπέστει περιορισμούς, και ο φακός εστίασης του laser ήταν κυλινδρικός. Αυτές οι επιλογές βασίστηκαν σε παλαιότερα πειράματα¹³ και κρίθηκαν βέλτιστες.

Πιο αναλυτικά για κάθε υπόστρωμα :

- 1) Πάνω σε 5 παρόμοια σε διαστάσεις υποστρώματα Si έγινε εναπόθεση Ag NPs. Το χρονικό διάστημα ανάπτυξης των NPs για κάθε δείγμα ήταν διάρκειας 4, 6, 8, 15 και 25 min αντίστοιχα (σύνολο 5 δείγματα). Στον πίνακα 1 δε, φαίνονται τα μήκη κύματος των δεσμών laser με τα οποία μελετήσαμε το κάθε δείγμα.

Πίνακας 1

Υπόστρωμα Si					
Ακτινοβολία laser - Μήκος κύματος (nm)	Χρόνος ανάπτυξης των Ag NPs (minutes)				
488	4		8		
496.5			8		
501.7			8		
514.5	4	6	8	15	25

- 2) Πάνω σε 5 επίσης παρόμοια σε διαστάσεις υποστρώματα SiO₂ έγινε εναπόθεση Ag NPs. Το χρονικό διάστημα ανάπτυξης των NPs για κάθε δείγμα ήταν διάρκειας 4, 6, 8, 15 και 25 min αντίστοιχα (σύνολο 5 δείγματα). Στον πίνακα 2, φαίνονται τα μήκη κύματος των δεσμών laser με τα οποία μελετήσαμε το κάθε δείγμα.

Πίνακας 2

Υπόστρωμα SiO ₂					
Ακτινοβολία laser - Μήκος κύματος (nm)	Χρόνος ανάπτυξης των Ag NPs (minutes)				
488	4		8		
501.7					25
514.5	4	6	8	15	25

- 3) Πάνω σε 4 επίσης παρόμοια σε διαστάσεις υποστρώματα γυαλιού έγινε εναπόθεση Ag NPs. Το χρονικό διάστημα εναπόθεσης των NPs για κάθε δείγμα ήταν διάρκειας 6, 8, 15 και 25 min αντίστοιχα (σύνολο 4 δείγματα). Στον πίνακα 3, φαίνονται τα μήκη κύματος των δεσμών laser με τα οποία μελετήσαμε το κάθε δείγμα.

Πίνακας 3

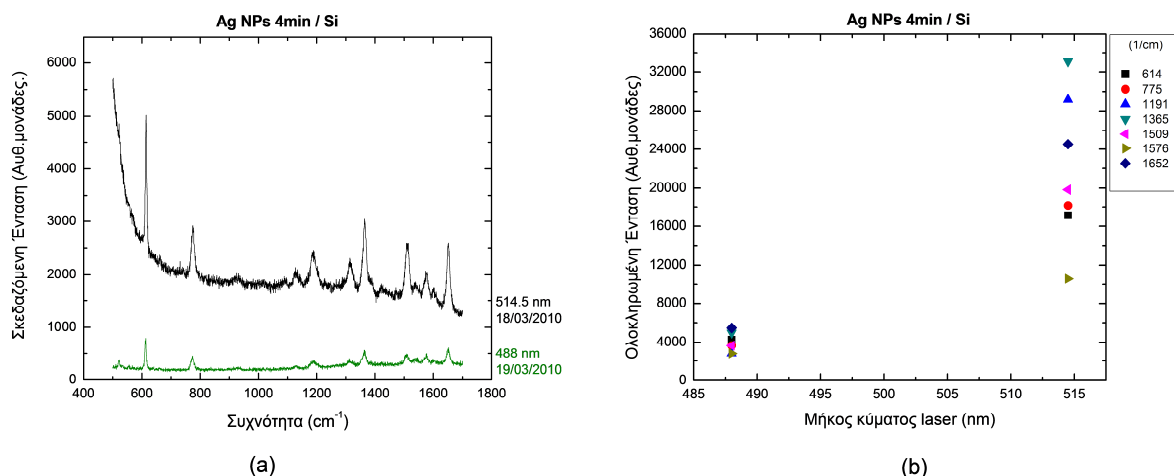
Υπόστρωμα Γυαλιού					
Ακτινοβολία laser - Μήκος κύματος (nm)	Χρόνος ανάπτυξης των Ag NPs (minutes)				
488			8		
496.5			8		
501.7			8		25
514.5		6	8	15	25

5.2.2 Εξάρτηση από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας laser

Με βάση τα στοιχεία που προκύπτουν από τα δεδομένα των πινάκων 1, 2 και 3 της προηγούμενης παραγράφου είμαστε σε θέση να ελέγξουμε, μέσω γραφικών αναπαραστάσεων, την εξάρτηση του σήματος SERS από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης για κάθε υπόστρωμα ξεχωριστά και για συγκεκριμένο χρόνο ανάπτυξης των νανοσωματιδίων για το υπόστρωμα αυτό.

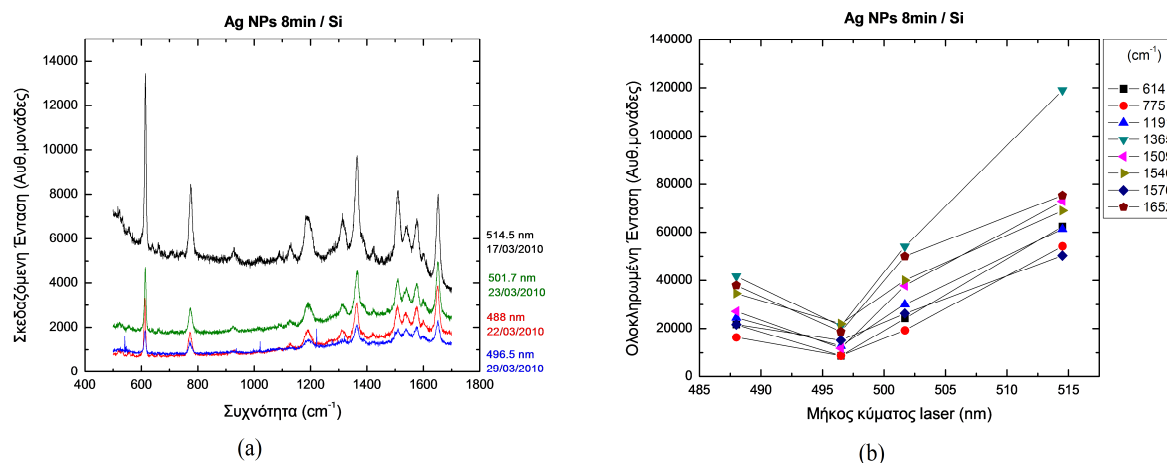
• Υπόστρωμα Si

Στο σχήμα 5.3b που ακολουθεί παρατηρείται ότι με εναπόθεση νανοσωματιδίων Ag σε στρώμα πυριτίου (πάχους ~nm) και για χρόνο ανάπτυξης 4 min επιτυγχάνεται καλύτερος συντονισμός όταν η διέγερση πραγματοποιείται με ακτίνα laser στα 514.5 nm απ' ότι σε μικρότερο μήκος κύματος (488 nm). Αν και οι δυο μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με διαφορά μιας ημέρας (Σχήμα 5.3a), όπου κατά το διάστημα αυτό το δείγμα έμεινε εκτεθειμένο στην ατμόσφαιρα, μπορούμε να πούμε ότι η εικόνα είναι αξιόπιστη, τουλάχιστον ποιοτικά.



Σχήμα 5.3 a) Η σκεδαζόμενη ένταση από το δείγμα Ag NPs σε Si με 4 min χρόνο ανάπτυξης συναρτήσει της συχνότητάς της για δυο διαφορετικές δέσμες διέγερσης και, b) η ολοκληρωμένη σκεδαζόμενη ένταση σε 7 διαφορετικές συχνότητες (κορυφές) σκέδασης συναρτήσει του μήκους κύματος της διεγείρουσας ακτινοβολίας.

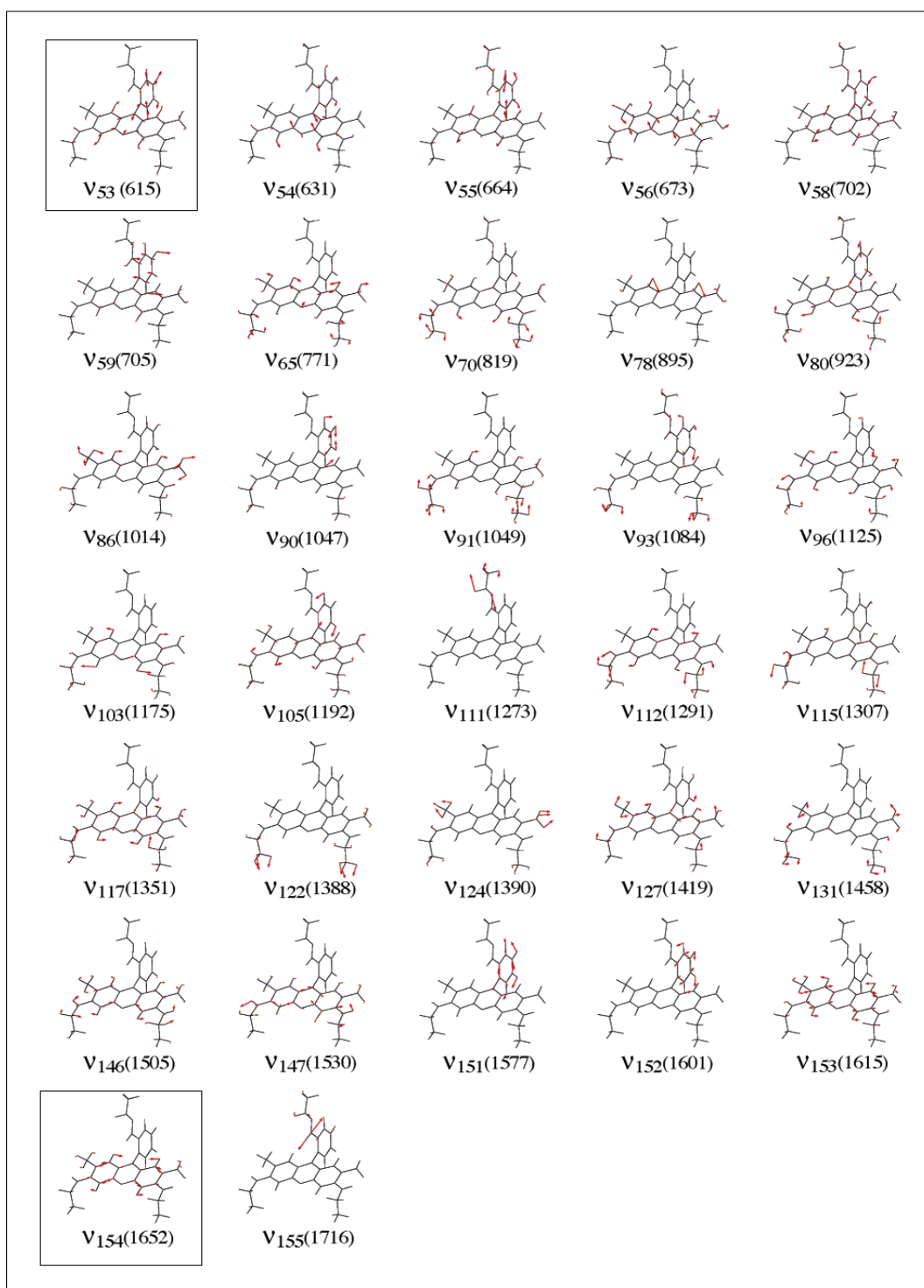
Παρόμοια ποιοτικά με την προηγούμενη είναι η εικόνα του σχήματος 5.4., δηλ. ως προς την αύξηση της σκέδασης με την αύξηση του μήκους κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης. Σ' αυτή την περίπτωση το μόνο που διαφέρει σε σχέση με αυτή του σχήματος 5.3 είναι ότι ο χρόνος ανάπτυξης των NPs για εναπόθεση στο Si ήταν 8 min αντί 4 min. Επίσης πήραμε μετρήσεις με δυο επιπλέον δέσμες ακτινοβολίας και η σκέδαση μπορούμε να πούμε ότι έχει αυξηθεί κατά μια τάξη μεγέθους περίπου σε σχέση με πριν, δηλ. σε σχέση με το δείγμα χρόνου ανάπτυξης 4 min.. Στο σχήμα 5.4, για τις τέσσερις μετρήσεις που αφορούν τα τέσσερα μήκη κύματος διέγερσης, η χρονική σειρά μέτρησης σε σχέση με την χρονική στιγμή εναπόθεσης των NPs στα δείγματα επισημαίνεται από τις αναγραφόμενες ημερομηνίες (Σχήμα 5.4a). Η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε την προηγούμενη της πρώτης ημέρας μέτρησης, δηλαδή στις 16/03/2010. Έκτοτε, για όλες τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο δείγμα των 8 min σε Si στο διάστημα των 12 ημερών, αυτό ήταν σε συνεχή επαφή με την ατμόσφαιρα. Με την πάροδο 12 περίπου ημερών (496.5 nm) όμως ενδέχεται το δείγμα να έχει αλλοιωθεί, όπως προαναφέρθηκε λόγω της οξείδωσης του Ag, και γι' αυτό η μέτρηση αυτή μπορεί να μην ληφθεί σοβαρά υπόψιν.



Σχήμα 5.4 a) Η σκεδαζόμενη ένταση από το δείγμα Ag NPs σε Si με 8 min χρόνο ανάπτυξης συναρτήσκει της συχνότητάς της για τέσσερις διαφορετικές δέσμες διέγερσης και, b) η ολοκληρωμένη σκεδαζόμενη ένταση σε 8 διαφορετικές συχνότητες (κορυφές) σκέδασης συναρτήσκει του μήκους κύματος της διεγείρουσας ακτινοβολίας.

Όπως φαίνεται στα προηγούμενα σχήματα, αλλά και στα σχήματα που ακολουθούν, για το υπόστρωμα Si και όλα τα μήκη κύματος διέγερσης που μετρήθηκαν και τους χρόνους ανάπτυξης, η πιο οξεία ζώνη σκέδασης SERS είναι εκείνη των $612 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$. Σύμφωνα με άλλες βιβλιογραφικές πηγές (Σχήμα 4.4, πίνακες 4.1 και 4.2 - Κεφ.4) η ζώνη αυτή είναι ενδεικτική ταλαντώσεων των δακτυλίων του ξανθενίου και του φαινυλίου στο μόριο της ροδαμίνης (Σχήμα 4.3 - Κεφ.4). Επίσης, αρκετά ενισχυμένη παρουσιάζεται και η ζώνη σκέδασης SERS των 1652 cm^{-1} η οποία φέρεται να σχετίζεται αποκλειστικά με τις ταλαντώσεις του ξανθενίου της R6G (Σχήμα 5.5)¹⁴. Στο σχήμα 5.5 που ακολουθεί απεικονίζονται οι ταλαντώσεις και άλλων ζωνών σκέδασης SERS στο μόριο της ροδαμίνης¹⁴.

Επίσης, για το υπόστρωμα Si, όπως φαίνεται σε κάθε μήκος κύματος και για κάθε χρόνο ανάπτυξης, η περιοχή εντάσεων σκέδασης για τις διάφορες κορυφές έχει εύρος $\pm 50\%$ της μέσης έντασης. Επιπλέον, η ιεραρχία των διαφορετικών ζωνών σκέδασης, ως προς την ένταση βλέπουμε ότι γενικά διατηρείται (Σχήμα 5.4b).

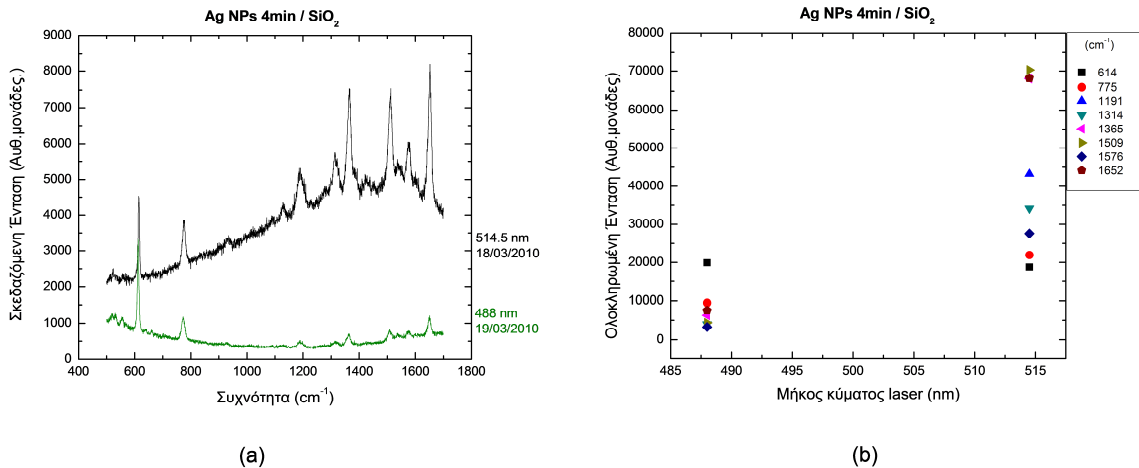


Σχήμα 5.5 Τρόποι ταλάντωσης στο μόριο της ροδαμίνης R6G. Κάθε τρόπος αντιστοιχεί στην σχετική συχνότητα σκέδασης που αναγράφεται στην παρένθεση σε cm^{-1} .

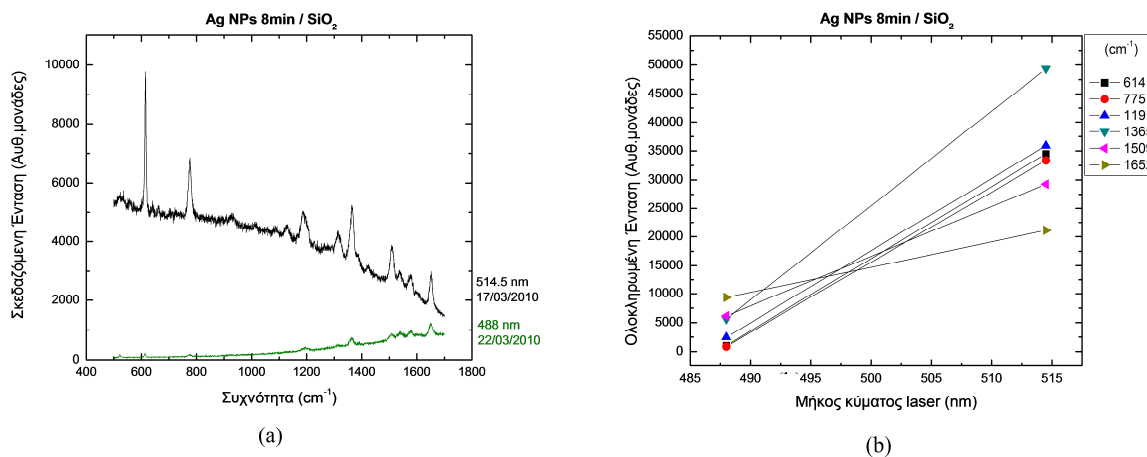
• Υπόστρωμα SiO_2

Η περίπτωση με εναπόθεση Ag NPs σε SiO_2 για 4 min χρόνο ανάπτυξης (Σχήμα 5.6) δίνει σχεδόν τα ίδια αποτελέσματα με την εικόνα 5.3, όμως με αυξημένη την σκεδαζόμενη ένταση κατά έναν παράγοντα ~ 2 . Όπως προκύπτει από τη σύγκριση των σχημάτων 5.6b και 5.7b που ακολουθούν, σε αντίθεση με το υπόστρωμα πυριτίου Si,

στην περίπτωση του υποστρώματος SiO₂ παρατηρείται μια τάση αντιστροφής στην εξάρτηση της σκεδαζόμενης έντασης από το χρόνο ανάπτυξης, με το δείγμα των 4 min να παρουσιάζει ελαφρώς μεγαλύτερη σκέδαση από το δείγμα των 8 min. Και σε αυτή την περίπτωση όμως, του υποστρώματος SiO₂, η μεγαλύτερη ένταση σκέδασης παρατηρείται κατά την διέγερση με ακτίνα μήκους κύματος $\lambda=514.5$ nm.



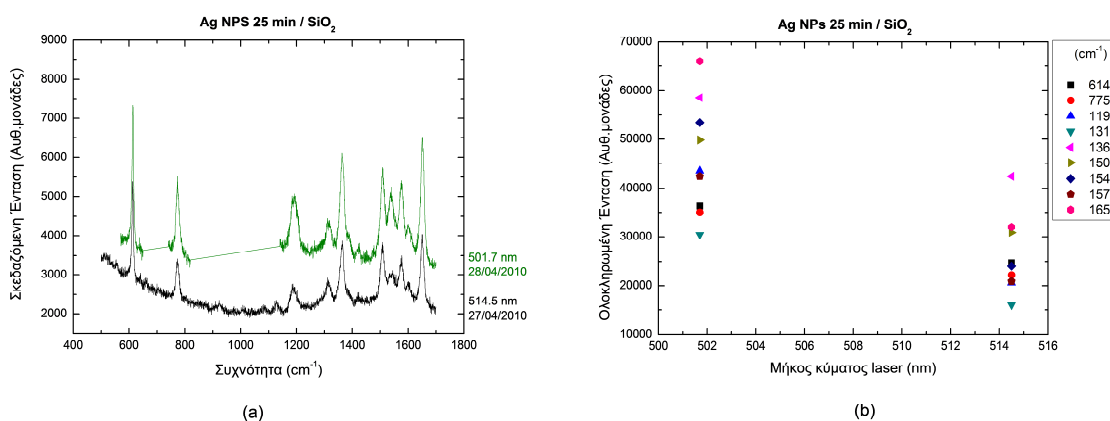
Σχήμα 5.6 a) Η σκεδαζόμενη ένταση από το δείγμα Ag NPs σε SiO₂ με 4 min χρόνο ανάπτυξης συναρτήσει της συχνότητάς της για δυο διαφορετικές δέσμες διέγερσης και, b) η ολοκληρωμένη σκεδαζόμενη ένταση σε 8 διαφορετικές συχνότητες (κορυφές) σκέδασης συναρτήσει του μήκους κύματος της διεγείρουσας ακτινοβολίας.



Σχήμα 5.7 a) Η σκεδαζόμενη ένταση από το δείγμα Ag NPs σε SiO₂ με 8 min χρόνο ανάπτυξης συναρτήσει της συχνότητάς της για δυο διαφορετικές δέσμες διέγερσης και, b) η ολοκληρωμένη σκεδαζόμενη ένταση σε 6 διαφορετικές συχνότητες (κορυφές) σκέδασης συναρτήσει του μήκους κύματος της διεγείρουσας ακτινοβολίας.

Στο σχήμα 5.8 παρουσιάζεται μια επιπλέον σχέση εξάρτησης της σκέδασης από το μήκος κύματος διέγερσης για την περίπτωση που ως υπόστρωμα εναπόθεσης των νανοσωματιδίων αργύρου χρησιμοποιείται το SiO₂ και με χρόνο ανάπτυξης των NPs τα 25 min. Εδώ, και σε αντίθεση με όσα είδαμε στα τέσσερα προηγούμενα σχήματα 5.3,

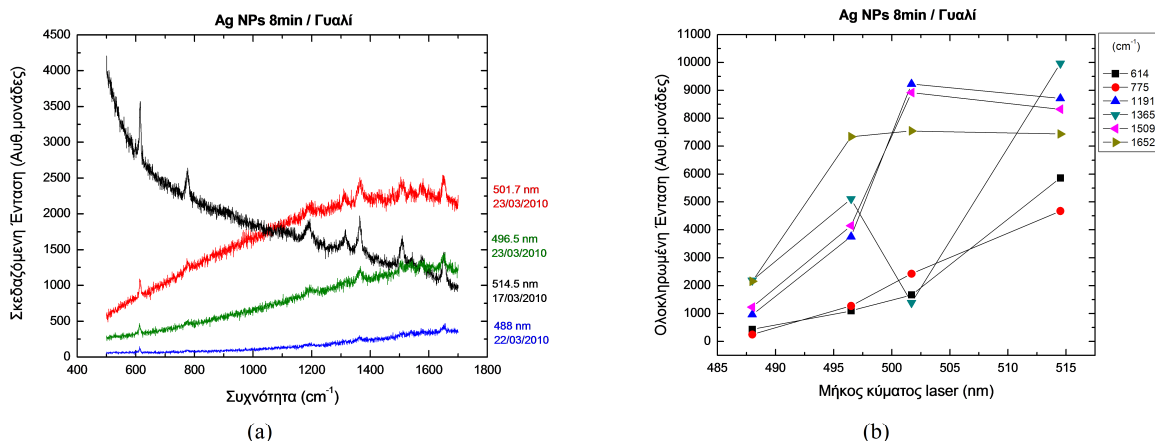
5.4, 5.6 και 5.7, φαίνεται ότι η σκεδαζόμενη ένταση μειώνεται με αύξηση του μήκους κύματος της δέσμης διέγερσης. Άρα συμπεραίνουμε ότι η σχέση σκέδασης-μήκους κύματος διέγερσης δεν είναι γραμμική με παράλληλη αύξηση του χρόνου ανάπτυξης των NPs στο υπόστρωμα, τουλάχιστον για την περίπτωση του SiO₂. Η παρατήρηση αυτή μάλλον σχετίζεται με το γεγονός ότι, για μήκος κύματος διέγερσης λ=514.5 nm, το μέγιστο της έντασης παρατηρείται για χρόνο ανάπτυξης 15 min (βλ. Σχ. 5.15b) για το συγκεκριμένο υπόστρωμα.. Για χρόνο ανάπτυξης Ag NPs σε SiO₂ 25 min, φαίνεται ότι τα νανοσωματίδια συσσωματώνονται στο υπόστρωμα με τέτοιο τρόπο ώστε να μειώνεται η ένταση του μηχανισμού ενίσχυσης για λ=514.5 nm, ενώ για λ=501.7 nm να μεγαλώνει. Επιπλέον, στην περίπτωση του υποστρώματος SiO₂ η ιεραρχία των εντάσεων για τις διάφορες ζώνες σκέδασης δεν παραμένει η ίδια για όλα τα μήκη κύματος διέγερσης (Σχήμα 5.7b), κάτι που είδαμε να συμβαίνει με το Si (Σχήμα 5.4b).



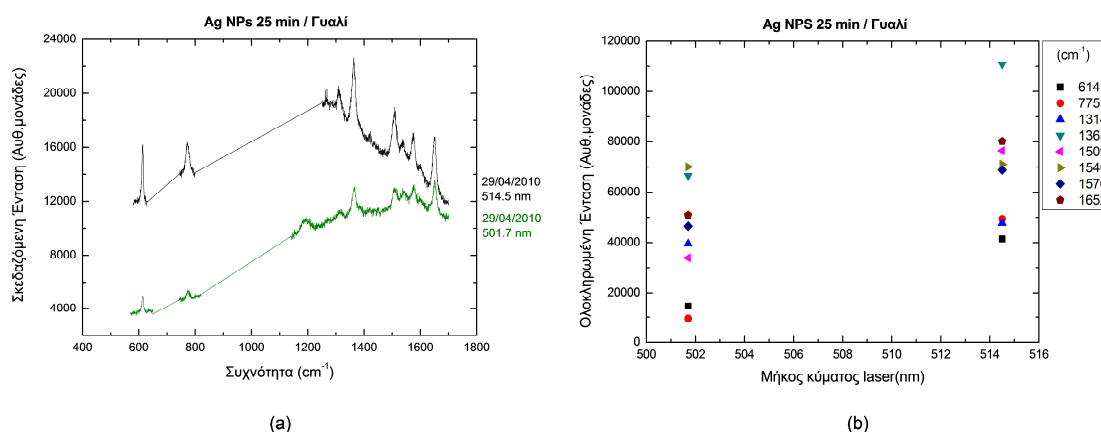
Σχήμα 5.8 a) Η σκεδαζόμενη ένταση από το δείγμα Ag NPs σε SiO₂ με 25 min χρόνο ανάπτυξης συναρτήσε της συχνότητάς της για δυο διαφορετικές δέσμες διέγερσης και, b) η ολοκληρωμένη σκεδαζόμενη ένταση σε 9 διαφορετικές συχνότητες (κορυφές) σκέδασης συναρτήσε του μήκους κύματος της διεγείρουσας ακτινοβολίας.

• Υπόστρωμα γυαλιού

Στα σχήματα 5.9 και 5.10 που ακολουθούν παρουσιάζεται η εξάρτηση της σκέδασης από την ακτινοβολία διέγερσης για χρόνο ανάπτυξης των NPs 8 και 25 min αντίστοιχα και σε υπόστρωμα γυαλιού. Και στις δυο περιπτώσεις η σκέδαση αυξάνει με αύξηση του μήκους κύματος διέγερσης, μόνο που οι διαφορές στην σκέδαση μεταξύ των διαφορετικών δεσμών διέγερσης δεν είναι τόσο διακριτές όσο στις περιπτώσεις του Si και του SiO₂. Επίσης, όπως και στην περίπτωση του SiO₂, το γυαλί σαν υπόστρωμα φαίνεται να επηρεάζει με τέτοιο τρόπο τα νανοσωματίδια ώστε η ιεραρχία των ενισχυμένων εντάσεων για τις διάφορες ζώνες σκέδασης να μην παραμένει η ίδια για όλα τα μήκη κύματος διέγερσης (Σχήμα 5.9b).



Σχήμα 5.9 a) Η σκεδαζόμενη ένταση από το δείγμα Ag NPs σε γυαλί με 8 min χρόνο ανάπτυξης συναρτήσε της συχνότητάς της για τέσσερις διαφορετικές δέσμες διέγερσης και, b) η ολοκληρωμένη σκεδαζόμενη ένταση σε 6 διαφορετικές συχνότητες (κορυφές) σκέδασης συναρτήσε του μήκους κύματος της διεγείρουσας ακτινοβολίας.



Σχήμα 5.10 a) Η σκεδαζόμενη ένταση από το δείγμα Ag NPs σε γυαλί με 25 min χρόνο ανάπτυξης συναρτήσε της συχνότητάς της για δυο διαφορετικές δέσμες διέγερσης και, b) η ολοκληρωμένη σκεδαζόμενη ένταση σε 8 διαφορετικές συχνότητες (κορυφές) σκέδασης συναρτήσε του μήκους κύματος της διεγείρουσας ακτινοβολίας.

Τα φάσματα που παρουσιάσαμε πριν προέρχονται από δείγματα που μελετήθηκαν ως προς το μήκος κύματος της δέσμης διέγερσης και μια άλλη παράμετρο, που συνδέεται πιο πολύ με την κατάσταση των NPs, αυτή της διάρκειας ανάπτυξής τους και κατ' επέκταση του τρόπου εναπόθεσής τους στα αντίστοιχα υποστρώματα. Όσον αφορά την πρώτη παράμετρο, αυτή ήταν σταθερή ως προς την πόλωσή της (οριζόντια πόλωση προσπίπτουσας δέσμης) και την ισχύ της (20 mW) για όλα τα μήκη κύματος. Για την δεύτερη παράμετρο όμως δεν είμαστε αρκετά σίγουροι ως προς τον ρυθμό ανάπτυξης των NPs και την τελική διαμόρφωσή τους πριν την εναπόθεση. Ίσως να είχαμε μια καλύτερη εικόνα αν γνωρίζαμε ακριβώς το πάχος του στρώματος των νανοσωματιδίων, το μέγεθος τους, το σχήμα τους και τις αποστάσεις μεταξύ τους, ή την συγκέντρωσή τους ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος.

Στα σχήματα 5.3, 5.4 και 5.6-5.10 που απεικονίζεται η εξάρτηση της σκέδασης από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης (για καθορισμένο χρόνο ανάπτυξης των νανοσωματιδίων πριν την εναπόθεση σε κάθε υποστρώμα), παρατηρείται ότι αυτή αυξάνεται με την αύξηση του μήκους κύματος για όλα τα υποστρώματα και για όλους τους χρόνους ανάπτυξης των νανοσωματιδίων εκτός από την περίπτωση του σχήματος 5.8, και φαίνεται να ακολουθεί το φάσμα απορρόφησης της R6G¹³ (Σχήμα 5.10)¹⁵ στην περίπτωση του σχήματος 5.4b. Στο σχήμα 5.8 απεικονίζεται η ανωτέρω εξάρτηση για υποστρώμα SiO₂ και 25 min χρόνο ανάπτυξης των NPs, και παρατηρείται μείωση της σκέδασης με αύξηση του μήκους κύματος! Όσον αφορά τις μετατοπίσεις των συχνοτήτων σκέδασης, αυτές προσδιορίζονται με αβεβαιότητα $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ που είναι το τυπικό σφάλμα των μετρήσεών μας. Από τα ίδια σχήματα επίσης παρατηρούμε ότι στην περίπτωση του Si η ιεραρχία εντάσεων για τις διάφορες ζώνες σκέδασης παραμένει η ίδια, για όλα τα μήκη κύματος, κάτι που δεν ισχύει για τα υποστρώματα του SiO₂ και του γυαλιού. Θα μπορούσε να υποθέσει κάποιος ότι ορισμένες από τις διαφορές αυτές, και κυρίως όσες σχετίζονται με τις πρώτες συχνότητες που καταγράφονται (σχήμα 5.6b) μπορεί να οφείλονται στην χρονική εξάρτηση που περιγράφεται στο σχήμα 5.2 μιας και δεν είχε τηρηθεί αυστηρά η αναμονή των 15 min, ωστόσο αυτό ισχύει και στην περίπτωση του Si (σχήμα 5.4b) που ούτε κι εκεί είχε τηρηθεί η αναμονή. Μια πιθανή εξήγηση λοιπόν για τα ερωτήματα που αναδύονται από την παρατήρηση των προηγούμενων σχημάτων αφορά την ανομοιομορφία στο στρώμα της ροδαμίνης που επικάθεται στα νανοσωματίδια, ωστόσο και πάλι δεν μοιάζει να αρκεί γιατί τα σφάλματα που μπορεί να επιφέρει δεν παρατηρούνται με το Si. Μια άλλη υπόθεση σαν πιθανή εξήγηση της παρατήρησης αφορά την κατανομή των νανοσωματιδίων στις διαφορετικής φύσης υποστρωματικές επιφάνειες και την σταθερότητά της σε αυτές, που με τη σειρά της ίσως να μπορεί να μεταβάλλει και τον τρόπο προσρόφησης της R6G. Δηλαδή, οι ενδείξεις είναι τέτοιες ώστε να μπορεί κάποιος να υποθέσει ότι τα νανοσωματίδια δεν οργανώνονται στις ίδιες δομές κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ανάπτυξής τους ή/και κατά την εναπόθεσή τους στα διαφορετικά υποστρώματα. Ακόμη και αν δεν ισχύει αυτό όμως, δηλ. ακόμη και αν οι δομές των NPs είναι οι ίδιες στα διαφορετικά υποστρώματα, ίσως η ρήψη του διαλύματος ροδαμίνης στη συνέχεια να μπορεί να επιφέρει αναδόμηση των NPs σε κάποια από τα υποστρώματα αυτά (κυρίως στο γυαλί), όπως στην περίπτωση των adaptive επιφανειών που περιγράφονται στο κεφάλαιο 3 (βλ. §3.7). Αν και φαινόμενα που να σχετίζονται με την αναπροσαρμογή των φιλμ αργύρου κάτω από την εναπόθεσή τους μέσω sputtering δεν αναφέρονται σε έρευνες (ή τουλάχιστον τόσο εκτεταμένα ώστε να το γνωρίζουμε την παρούσα στιγμή), δεν είναι πολύ μακριά να τα αναζητήσουμε μιας και η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι μια φυσική μέθοδος εναπόθεσης νανοσωματιδίων όπως και η εξάτμιση σε κενό με την οποία παρατηρούνται φαινόμενα αναπροσαρμογής νανοσωματιδίων αργύρου που επικάθονται σε διηλεκτρική επιφάνεια (§3.7).

Ας υποθέσουμε λοιπόν ότι οι διαφορές στις ενισχύσεις των κορυφών της R6G οφείλονται σε ανομοιομορφίες και διαφορές των νανοδομών αργύρου στα διαφορετικά υποστρώματα οι οποίες μπορεί να πραγματοποιήθηκαν είτε κατά την διάρκεια του

sputtering και της ανάπτυξης των NPs, είτε κατά την εναπόθεση των διαλυμάτων της R6G. Έτσι δημιουργείται το ερώτημα ποιοι παράγοντες μπορεί να προκάλεσαν αυτές τις διαφορές. Κάτι που θα μπορούσε να εξετάσει κανείς γι' αυτό είναι οι διαφορές στη δομή και στις κατανομές των ελεύθερων ηλεκτρονίων στα διαφορετικά υποστρώματα. Δηλαδή πώς ίσως αυτές να μπορούν να επηρεάσουν τις κατανομές των ελεύθερων ηλεκτρονίων, τα επιφανειακά πλασμόνια, στα νανοσωματίδια αργύρου και κατά συνέπεια επαγωγικά να επιφέρουν τέτοιες αλλαγές στην προσρόφηση των μορίων της R6G ώστε να παρατηρούνται διαφορές στη σκέδαση για κάθε διαφορετικό υπόστρωμα.

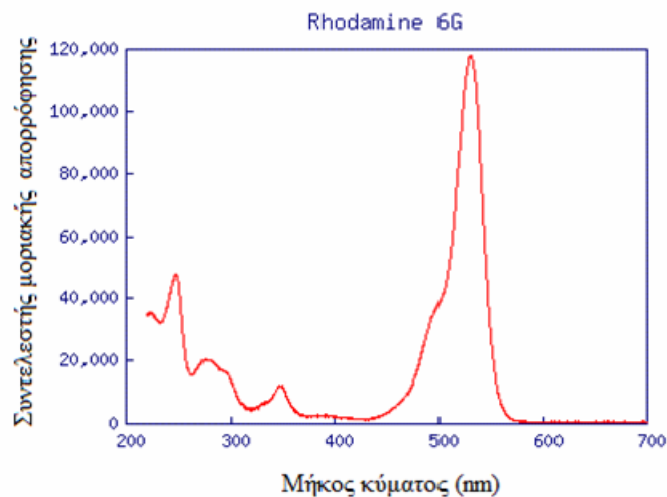
Στην εικόνα 5.11¹⁶ φαίνεται η κλίμακα των αγωγιμοτήτων διαφόρων στερεών και μεταξύ αυτών και των υποστρωμάτων που μελετήσαμε. Φαίνεται καθαρά ότι το Si διαθέτει αρκετά μεγάλο αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων σε αντίθεση με τα SiO₂ και γυαλί που είναι κακοί αγωγοί. Επίσης, όσον αφορά τη δομή των τριών υποστρωμάτων, το Si έχει καλά οργανωμένη δομή με χαρακτηριστική θεμελιώδη κυψελίδα, το SiO₂ αν και δομείται από κανονικά τετράεδρα είναι μόνο τοπικά μη-άμορφο, ενώ το γυαλί είναι εντελώς άμορφο¹⁷. Άρα το Si, που διαθέτει μια πιο οργανωμένη δομή σε σχέση με τα άλλα δυο υποστρώματα, περισσότερα ελεύθερα ηλεκτρόνια, και συνεπώς άλλες οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, ίσως να μπορεί να επάγει τέτοιες διαμορφώσεις στην κατανομή των επιφανειακών πλασμονίων των νανοσωματιδίων αργύρου ώστε αυτά να επιφέρουν με τη σειρά τους πιο σταθερά διαμορφωμένα φαινόμενα σκέδασης από τα μόρια της R6G στο χρόνο, κάτι που δεν κάνουν το SiO₂ και το γυαλί.

Η σταθερή σχετική ενίσχυση των κορυφών-ταλαντώσεων στα μόρια της ροδαμίνης όπως αποτυπώνονται στο σχήμα 5.4 με μεταβολή του μήκους κύματος διέγερσης δίνει την εντύπωση ότι καταδεικνύεται περισσότερο η ηλεκτρομαγνητική φύση της SERS στην περίπτωση του Si και όχι τόσο η χημική. Αν ισχυριστούμε ότι η πιο άτακτη δομή του SiO₂ και του γυαλιού δεν είναι ικανή, λόγω ακριβώς αυτής της αμορφίας που προσδίδει διαφορετικές ιδιότητες στα υλικά, να επιβάλλει στα πλασμόνια των γειτονικών μεταλλικών νανοσωματιδίων κάποια πιο εύρυθμη κίνηση, τότε ίσως μπορούμε να υποθέσουμε ότι αυτά τα δυο υποστρώματα επιτρέπουν πιο εύκολα την εκδήλωση του χημικού μηχανισμού της SERS από ότι το Si. Και αυτό γιατί μια πιο ακανόνιστη και τυχαία κίνηση του νέφους των ηλεκτρονίων στα νανοσωματίδια μέσα στο χρόνο αφήνει υπόνοια για μεταφορά φορτίου (πρόσδεση των ελεύθερων άκρων των μορίων της ροδαμίνης στα άτακτα κινούμενα ελεύθερα ηλεκτρόνια). Με λίγα λόγια, η φύση του υποστρώματος στα οποία επικάθονται τα νανοσωματίδια ίσως μπορεί να επηρεάσει τον μηχανισμό ενίσχυσης (EM ή CT) της σκέδασης των μορίων του αναλύτη.

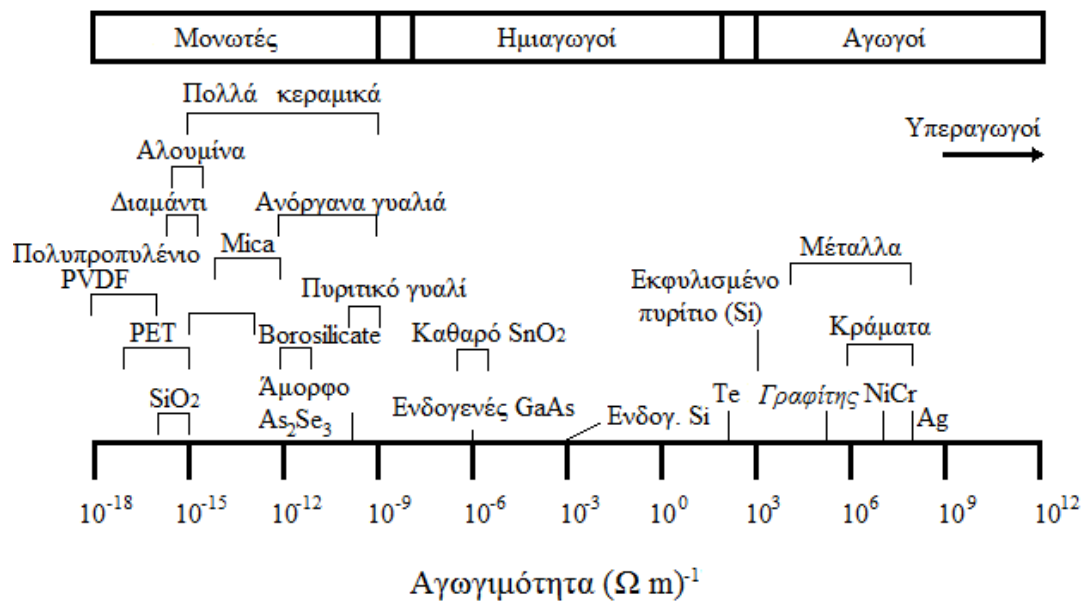
Όσον αφορά τις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των υποστρωμάτων και των νανοσωματιδίων αργύρου που επικάθονται σε αυτά, σε άλλες μελέτες¹⁸ αναφέρονται αποτελέσματα που δείχνουν δραματικές ποιοτικές αλλαγές στην δομή συντονισμού ενός νανοσωματιδιακού στρώματος λόγω της σύζευξης του με διεπιφάνειες που φέρουν επιφανειακές οπτικές ιδιότητες διάδοσης (δηλ. επιφανειακά πλασμόνια ή τρόπους κυματοδότησης). Σύμφωνα με αυτές τις μελέτες οι επιφανειακές ιδιότητες των υποστρωμάτων μεσολαβούν ώστε να ενισχύεται η αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου ανάμεσα σε δυο ξεχωριστά νανοσωματίδια. Αυτό που μένει ωστόσο,

στην περίπτωση των δικών μας υποστρωμάτων, είναι να μελετήσουμε με λεπτομέρεια αυτές τις αλληλεπιδράσεις υποστρώματος-νανοσωματιδίων και σε συνάρτηση με πιο εκτεταμένη έρευνα σε βιβλιογραφικές πηγές.

Επίσης να πούμε ότι παρόλο που η συνάφεια της σκέδασης συναρτήσει του μήκους κύματος της δέσμης (Σχ. 5.4) με το φάσμα της απορρόφησης δείχνει να δυσκολεύει την συσχέτιση του μήκους κύματος με τον συντονισμό των LSPRs και των μορίων της R6G, μπορεί να θεωρηθεί ότι το βέλτιστο μήκος κύματος συντονισμού από τα διατειθέμενα είναι τα 514,5 nm.



Σχήμα 5.10 Φάσμα απορρόφησης της R6G σε διάλυμα αθανόλης.



Σχήμα 5.11 Η αγωγιμότητα διαφόρων υλικών.

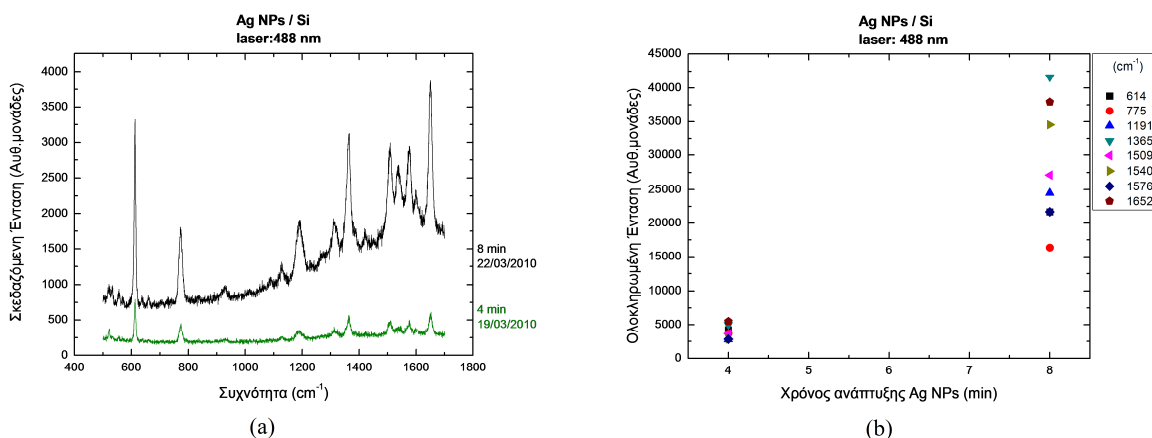
5.2.3 Εξάρτηση από την διάρκεια ανάπτυξης των προς εναπόθεση νανοσωματιδίων Ag σε υποστρώματα Si, SiO₂ και γυαλιού

Σε αυτή την παράγραφο, πάλι με τα δεδομένα των πινάκων 1-3 (§5.2.1), παρουσιάζεται η εξάρτηση της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από τον χρόνο ανάπτυξης των νανοσωματιδίων αργύρου πριν την εναπόθεσή τους στα τρία διαφορετικά υποστρώματα, και για συγκεκριμένο μήκος κύματος της δέσμης διέγερσης κάθε φορά. Κάποια πρώτα στοιχεία προς αυτή την κατεύθυνση προέκυψαν ήδη στην προηγούμενη παράγραφο (5.2.2), ωστόσο κρίθηκε αναγκαία η γραφική αναπαράσταση σκέδασης-χρόνου ανάπτυξης νανοσωματιδίων για μια πιο σαφή εξαγωγή συμπερασμάτων. Στην συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα για τα τρία διαφορετικά υποστρώματα.

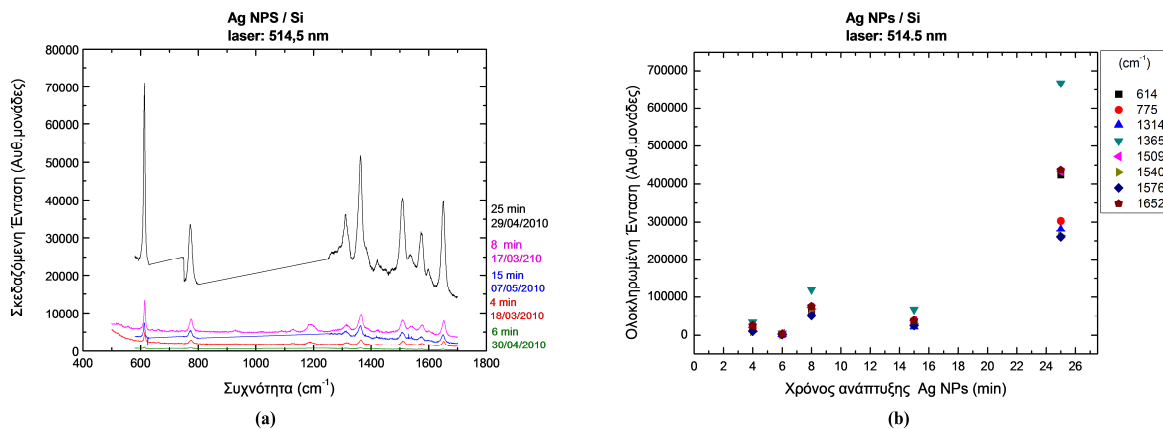
• Υπόστρωμα Si

Στα σχήματα 5.12 και 5.13 έχουμε τις περιπτώσεις σκέδασης από δείγματα NPs σε υποστρώματα Si, με δέσμη διέγερσης laser 488 nm και 514.5 nm αντίστοιχα, για κάποιους χρόνους ανάπτυξης των NPs αργύρου. Στο σχήμα 5.12 φαίνεται ότι η σχέση αυτή θα μπορούσε να είναι αναλογική σε κάποιο πεδίο χρόνων ανάπτυξης, όμως παρατηρώντας το σχήμα 5.13 κάτι τέτοιο διαψεύδεται. Οπότε συμπεραίνουμε ότι οι σχηματισμοί των νανοσωματιδίων Ag στα υποστρώματα, έτσι όπως μορφοποιούνται κατά την διαδικασία ανάπτυξής τους, μάλλον δεν επηρεάζονται ανάλογα με το χρόνο που διαρκεί αυτή η διαδικασία.

Παρατηρούμε ότι, και για τα δυο μήκη κύματος, η ένταση αυξάνει με το χρόνο ανάπτυξης για υπόστρωμα Si, με κάποιες αυξομειώσεις ωστόσο να παρατηρούνται στην περιοχή χρόνων 4-15 min για laser διέγερσης στα 514.5 nm. Η μέγιστη ένταση καταγράφεται στα 8 min και στα 25 min αντίστοιχα για τα δυο μήκη κύματος, χωρίς ωστόσο να έχει εξαντληθεί το περιθώριο μελέτης για μεγαλύτερους χρόνους.



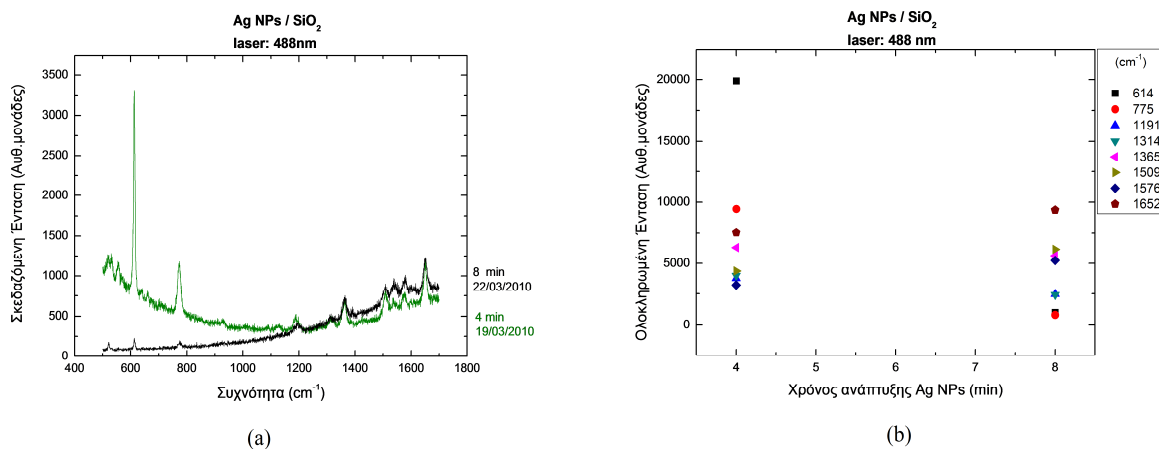
Σχήμα 5.12 α) Η σκεδαζόμενη ένταση από δείγματα Ag NPs σε Si με δέσμη διέγερσης στα 488 nm για δυο διαφορετικές διάρκειες ανάπτυξης νανοσωματιδίων Ag και, β) η ολοκληρωμένη σκεδαζόμενη ένταση σε 8 διαφορετικές συχνότητες (κορυφές) σκέδασης συναρτήσει του χρόνου ανάπτυξης των νανοσωματιδίων αργύρου και διεγείρουσα ακτινοβολία στα 488 nm.



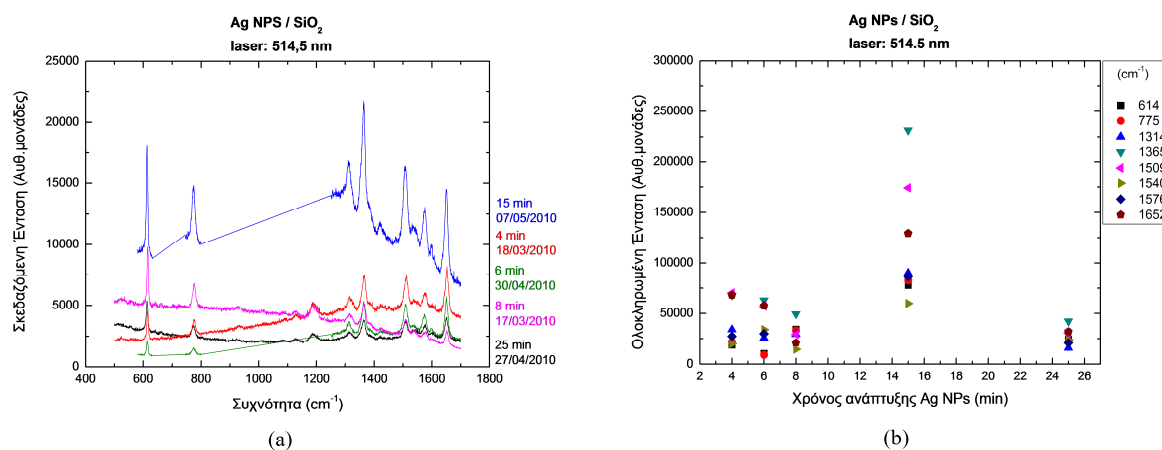
Σχήμα 5.13 a) Η σκεδαζόμενη ένταση από δείγματα Ag NPs σε Si με δέσμη διέγερσης στα 514.5 nm για πέντε διαφορετικές διάρκειες ανάπτυξης νανοσωματιδίων Ag και, b) η ολοκληρωμένη σκεδαζόμενη ένταση σε 8 διαφορετικές συχνότητες (κορυφές) σκέδασης συναρτήσει του χρόνου ανάπτυξης των νανοσωματιδίων αργύρου και διεγείρουσα ακτινοβολία στα 514.5 nm.

• Υπόστρωμα SiO₂

Όπως και στην περίπτωση του Si, και όταν χρησιμοποιείται SiO₂ ως υλικό υποστρώματος, για μήκη κύματος ακτινοβολίας διέγερσης 488 nm και 514.5 nm, η σχέση σκεδαζόμενης έντασης-χρόνου ανάπτυξης δεν είναι αναλογική (Σχήματα 5.14 και 5.15). Μάλιστα προβαίνοντας σε συγκρίσεις μεταξύ των σχημάτων 5.12 κ' 5.14 και 5.13 κ' 5.15 φαίνεται ότι το σήμα SERS μπορεί να επηρεάζεται από το υπόστρωμα εναπόθεσης των νανοσωματιδίων, καθώς στην περίπτωση του Si ο μέγιστος συντονισμός επιτυγχάνεται για δέσμη διέγερσης τα 514.5 nm και χρόνο ανάπτυξης τα 25 min, ενώ στην περίπτωση του SiO₂ ο μέγιστος συντονισμός επιτυγχάνεται για δέσμη διέγερσης τα 514.5 nm και χρόνο ανάπτυξης τα 15 min.



Σχήμα 5.14 a) Η σκεδαζόμενη ένταση από δείγματα Ag NPs σε SiO₂ με δέσμη διέγερσης στα 488 nm για δυο διαφορετικές διάρκειες ανάπτυξης νανοσωματιδίων Ag και, b) η ολοκληρωμένη σκεδαζόμενη ένταση σε 8 διαφορετικές συχνότητες (κορυφές) σκέδασης συναρτήσει του χρόνου ανάπτυξης των νανοσωματιδίων αργύρου και διεγείρουσα ακτινοβολία στα 488 nm.



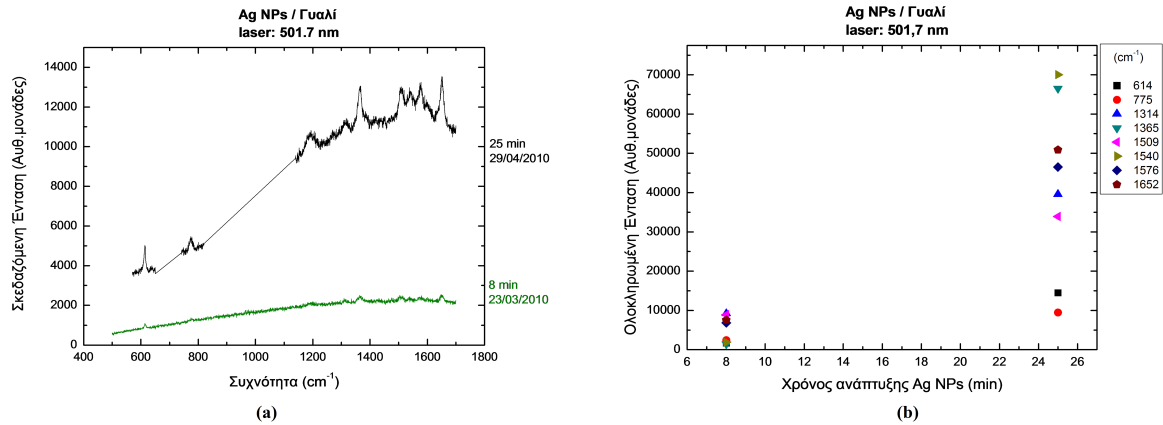
Σχήμα 5.15 a) Η σκεδαζόμενη ένταση από δείγματα Ag NPs σε SiO₂ με δέσμη διέγερσης στα 514.5 nm για πέντε διαφορετικές διάρκειες ανάπτυξης νανοσωματιδίων Ag και, b) η ολοκληρωμένη σκεδαζόμενη ένταση σε 8 διαφορετικές συχνότητες (κορυφές) σκέδασης συναρτήσει του χρόνου ανάπτυξης των νανοσωματιδίων αργύρου και διεγείρουσα ακτινοβολία στα 514.5 nm.

Κάπου εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρόνους ανάπτυξης 6 και 25 min και για τα τρία υποστρώματα (Σχ. 5.13, 5.15 και 5.17 που ακολουθεί), παρασκευάστηκαν την ίδια ημέρα. Ωστόσο τα δείγματα των 6 λεπτών παρέμειναν στο κενό για 5 μέρες περίπου και μετρήθηκαν την πέμπτη ημέρα. Όσον αφορά τα δείγματα των 25 min, αυτά βγήκαν από το κενό την ημέρα που παρασκευάστηκαν και ενώ αυτό που είχε ως υπόστρωμα SiO₂ μετρήθηκε την επομένη, τα αλλά δυο (σε Si και γυαλί) έμειναν στο διάλυμα της ροδαμίνης για δυο μέρες περισσότερο πριν μετρηθούν.

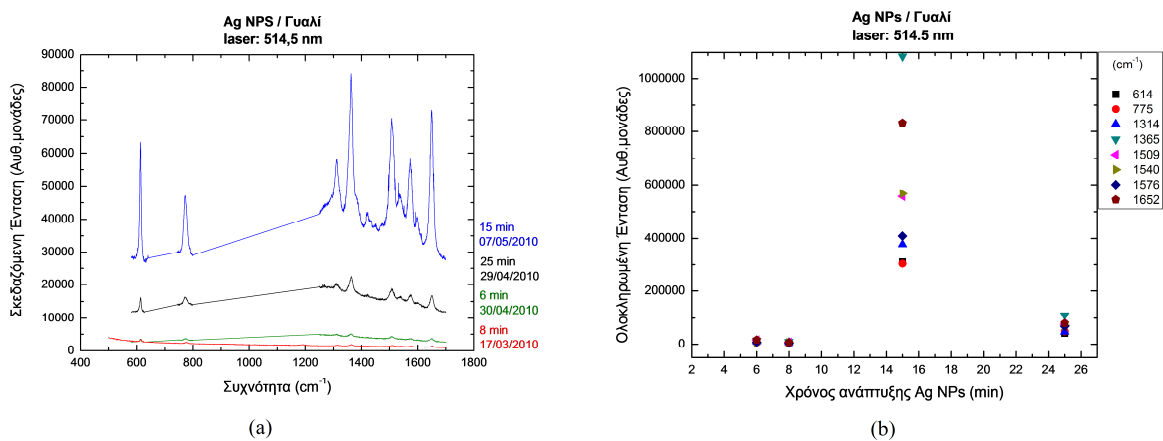
Παρατηρώντας το προηγούμενο σχήμα, για υπόστρωμα SiO₂, φαίνεται ότι για το χρόνο ανάπτυξης παρουσιάζεται τοπικό μέγιστο στην ένταση SERS (15 min). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι για μεγαλύτερη διάρκεια ανάπτυξης (25 min) έχουμε έναρξη συσσωμάτωσης των NPs με αποτέλεσμα την μείωση των φαινομένων νανοδιάστασης στις ακτίνες καμπυλότητας που καθορίζουν και τα πλασμαονικά χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων αυτών.

• Υπόστρωμα γυαλιού

Όταν χρησιμοποιείται το γυαλί σαν υλικό υποστρώματος παρατηρείται ότι ο μέγιστος συντονισμός των πλασμονίων των Ag NPs πραγματοποιείται για δέσμη διέγερσης laser στα 514.5 nm και για χρόνο ανάπτυξης των NPs τα 15 min (σχήματα 5.16 και 5.17), όπως και στην περίπτωση του SiO₂ αλλά όχι όπως στην περίπτωση του Si. Άρα επιβεβαιώνεται η παρατήρηση ότι το υλικό του υποστρώματος των μεταλλικών νανοσωματιδίων μπορεί να επηρεάσει το σήμα SERS και ότι υπό ορισμένες συνθήκες κάποια υλικά μπορούν να θεωρηθούν βέλτιστα (ως υποστρώματα) για την δημιουργία νανοαισθητήρων.



Σχήμα 5.16 a) Η σκεδαζόμενη ένταση από δείγματα Ag NPs σε γυαλί με δέσμη διέγερσης στα 501.7 nm για δυο διαφορετικές διάρκειες ανάπτυξης νανοσωματιδίων Ag και, b) η ολοκληρωμένη σκεδαζόμενη ένταση σε 8 διαφορετικές συχνότητες (κορυφές) σκέδασης συναρτήσει του χρόνου ανάπτυξης των νανοσωματιδίων αργύρου και διεγείρουσα ακτινοβολία στα 501.7 nm.



Σχήμα 5.17 a) Η σκεδαζόμενη ένταση από δείγματα Ag NPs σε γυαλί με δέσμη διέγερσης στα 514.5 nm για τεσσερις διαφορετικές διάρκειες ανάπτυξης νανοσωματιδίων Ag και, b) η ολοκληρωμένη σκεδαζόμενη ένταση σε 8 διαφορετικές συχνότητες (κορυφές) σκέδασης συναρτήσει του χρόνου ανάπτυξης των νανοσωματιδίων αργύρου και διεγείρουσα ακτινοβολία στα 514.5 nm.

Στα σχήματα 5.12-5.17 απεικονίζεται η εξάρτηση της σκέδασης από τον χρόνο ανάπτυξης των νανοσωματιδίων, πριν την εναπόθεσή τους στα διαφορετικά υποστρώματα, και για διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης. Είναι φανερό ότι αυτή η εξάρτηση σε καμία περίπτωση δεν μπορεί να θεωρηθεί γραμμική και επιβεβαιώνεται με μια απλή παρατήρηση ότι οι παράμετροι ανάπτυξης των νανοσωματιδίων σε συνάρτηση με το υπόστρωμα μπορούν να επιφέρουν άνισα αποτελέσματα σκέδασης. Στην περίπτωση του υποστρώματος Si η μέγιστη σκέδαση μεταξύ όσων παρατηρήσαμε επέρχεται για μήκος κύματος διέγερσης 514.5 nm και για χρόνο ανάπτυξης 25 min, ενώ για τα υποστρώματα SiO₂ και γυαλιού η μέγιστη σκέδαση επέρχεται στα 15 min χρόνου ανάπτυξης στο ίδιο μήκος κύματος. Μεταξύ των τριών αυτών μεγίστων το μεγαλύτερο είναι αυτό στο υπόστρωμα του γυαλιού (τάξη μεγέθους σκέδασης 1×10^6),

ακολουθεί αυτό του Si (τάξεως 7×10^5) και τρίτο έρχεται του SiO₂ (τάξεως 3×10^5). Να σημειωθεί ότι η σκέδαση στα 25 min ανάπτυξης στα υποστρώματα των SiO₂ και γυαλιού, για την ίδια δέσμη διέγερσης, είναι μια τάξη μεγέθους πιο κάτω των μεγίστων που παρατηρούνται στα 15 min.

Αυτό που συμπεραίνουμε δηλαδή είναι ότι η βέλτιστη παρατηρούμενη διεγείρουσα δέσμη για τον καλύτερο συντονισμό των συμπλόκων που μελετάμε πρέπει να αναφέρεται παράλληλα με το βέλτιστο χρόνο ανάπτυξης των νανοσωματιδίων και για το εκάστοτε υπόστρωμα. Για παράδειγμα συγκρίνοντας τα σχήματα 5.12 και 5.14, με δέσμη διέγερσης τα 488 nm, παρατηρούμε ότι η σκέδαση στα 4 min χρόνο ανάπτυξης στο SiO₂ είναι πιο ισχυρή απ' ό τι στα 8 min, ενώ η σχέση αυτή στο Si αντιστρέφεται και παράλληλα ισχύει ότι τα 4 min στο SiO₂ σκεζάζουν πιο πολύ από τα 4 min στο Si. Σε ανάλογα συμπεράσματα καταλήγει κανείς παρατηρώντας όλα τα σχήματα. Αυτό που πρέπει να μελετηθεί όμως είναι ποιοι παράγοντες μπορεί να μεταβάλλουν την κατάσταση των νανοσωματιδίων ανάλογα με το χρόνο ανάπτυξής τους και την μετέπειτα εναπόθεσή τους στα διαφορετικά υποστρώματα με αποτέλεσμα η σκέδαση να μεταβάλλεται δυσανάλογα με αυτό το χρόνο.

5.3 SERS από νανοσωματίδια Ag εναποτεθειμένα σε υποστρώματα Si

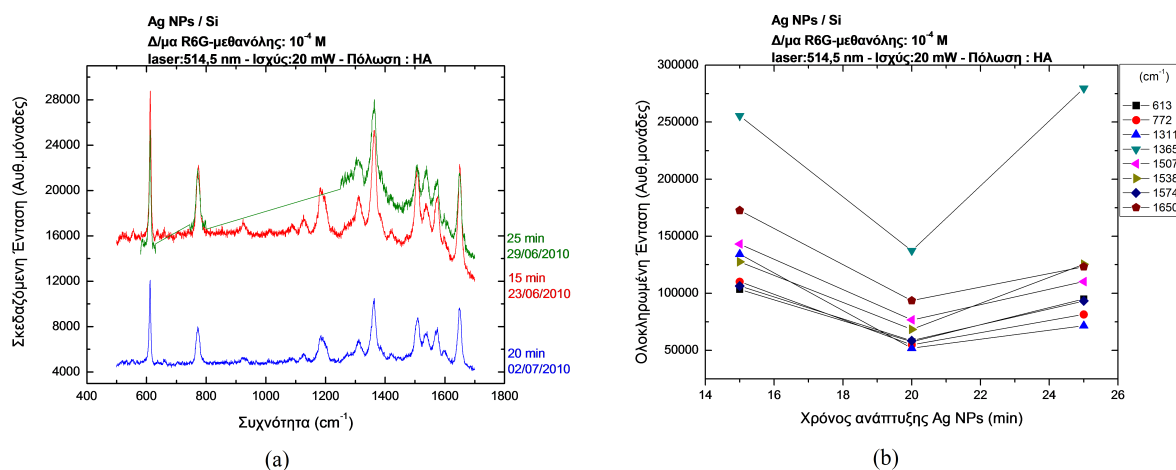
Σε ένα δεύτερο κύκλο πειραμάτων ασχοληθήκαμε μόνο με την περίπτωση του Si ως υλικού εναπόθεσης των νανοσωματιδίων του αργύρου μιας και αυτό έχει ιδιαίτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον και κρίνεται σκόπιμη η μελέτη του για την κατασκευή SERS ενεργών υποστρωμάτων. Ακολουθεί λοιπόν η ανάλυση μιας σειράς πειραμάτων που περιλαμβάνει κυρίως την εξάρτηση της SERS από την πόλωση της δέσμης διέγερσης σε συνδυασμό με τον χρόνο ανάπτυξης των μεταλλικών νανοσωματιδίων και την κατόπιν εναπόθεσή τους στο Si, καθώς και την επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος της ροδαμίνης στο σήμα SERS.

5.3.1 Πειραματικά δεδομένα

Στα πειράματα που ακολούθησαν τα δείγματα που μελετήσαμε ήταν μόνο σε υπόστρωμα Si και για χρόνους ανάπτυξης νανοσωματιδίων 15, 20 και 25 min. Η δέσμη του laser ήταν στα 514.5 nm, αφού αποδείχθηκε ότι επιφέρει τον καλύτερο συντονισμό από όσες γραμμές laser εξετάσαμε, η ισχύς της σταθερή στα 20 mW και ο φακός που χρησιμοποιήθηκε ήταν κυλινδρικός. Για τις μετρήσεις αυτές παρασκευάστηκε νέο διάλυμα R6G/μεθανόλης και κάθε φάσμα συλλέχθηκε από σημείο που δεν είχε ακτινοβοληθεί προηγουμένως με την ίδια ή διαφορετική γραμμή laser.

5.3.2 Εξάρτηση από την διάρκεια ανάπτυξης των προς εναπόθεση νανοσωματιδίων Ag σε υποστρώματα Si

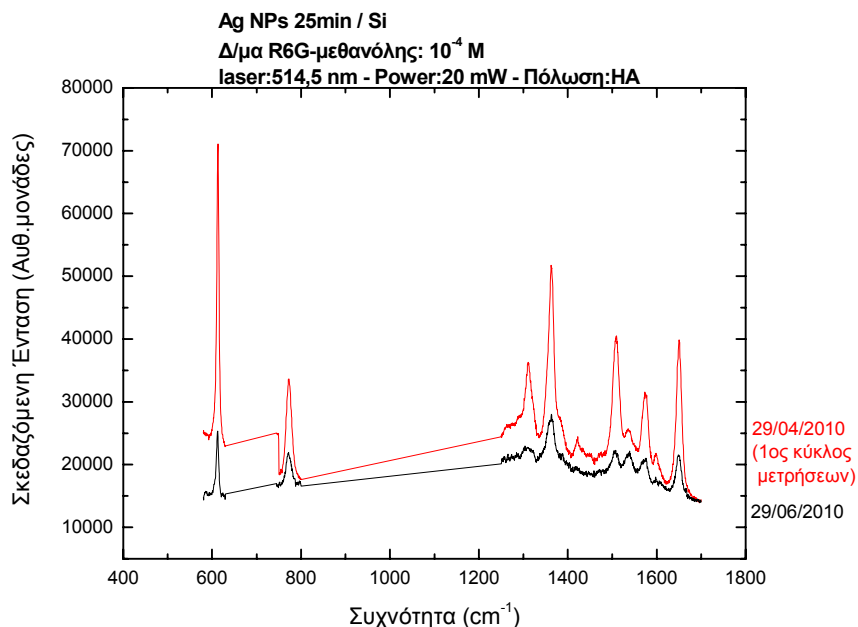
Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζεται η εξάρτηση της σκέδασης από τον χρόνο ανάπτυξης των Ag NPs σε Si, με την κατάσταση της δέσμης laser όμοια με εκείνη του σχήματος 5.13. Με αυτό το σχήμα έχουμε την πρόθεση να συγκρίνουμε το σχήμα 5.18. Τα δείγματα των 15 και 25 min που μελετήσαμε δεν είναι τα ίδια με εκείνα του σχήματος 5.13. Η εναπόθεση έγινε σε νέα υποστρώματα και επιπλέον παρασκευάστηκε και δείγμα με 20 min χρόνο ανάπτυξης με το οποίο επιβεβαιώνεται ότι η σκέδαση δεν εξαρτάται γραμμικά από το χρόνο ανάπτυξης. Στο σχήμα 5.18 βλέπουμε αυτό που συμπεράναμε και πιο πριν για το υπόστρωμα του Si και αφορά την σταθερή ιεραρχία των ζωνών σκέδασης ως προς την ένταση για κάθε χρόνο ανάπτυξης. Η ιεραρχία αυτή επαναλαμβάνουμε ότι διατηρείται και κατόπιν διέγερσης με διαφορετικό μήκος κύματος ακτινοβολίας για το υπόστρωμα του Si.



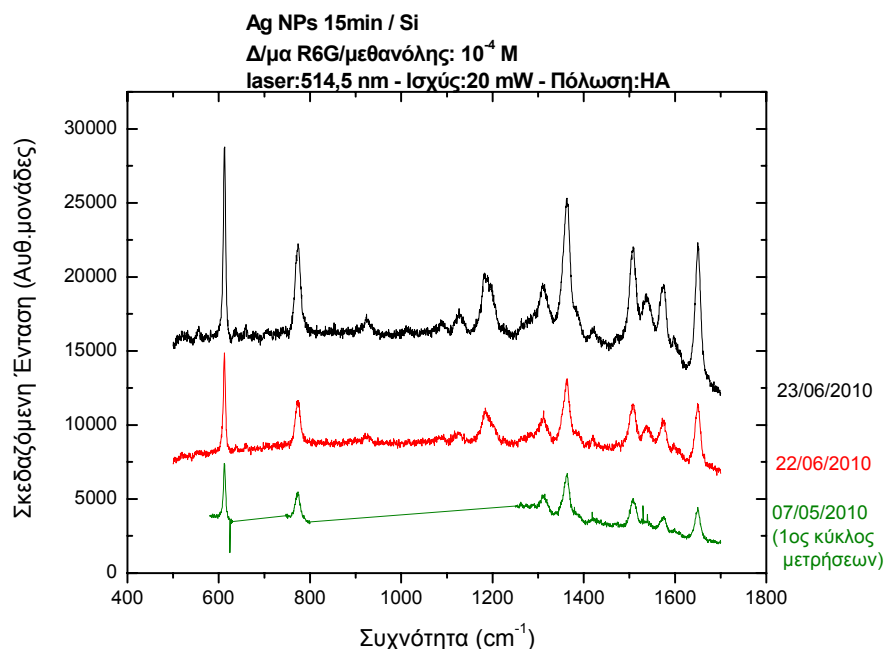
Σχήμα 5.18 a) Η σκεδαζόμενη ένταση από δείγματα Ag NPs σε Si με δέσμη διέγερσης στα 514.5 nm για τρεις διαφορετικές διάρκειες ανάπτυξης νανοσωματιδίων Ag και, b) η ολοκληρωμένη σκεδαζόμενη ένταση σε 8 διαφορετικές συχνότητες (κορυφές) σκέδασης συναρτήσει του χρόνου ανάπτυξης των νανοσωματιδίων αργύρου και διεγείρουσα ακτινοβολία στα 514.5 nm.

Αυτό που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι ότι με τα νέα δείγματα φαίνεται ότι και το πυρίτιο μεγιστοποιεί την σκέδαση των συμπλόκων για χρόνο ανάπτυξης στα 15 min, όπως και τα άλλα υποστρώματα, ενώ συγκρίνοντας τα δείγματα των 25 min στα δυο σχήματα βλέπουμε ότι στο νέο δείγμα η σκέδαση έχει μειωθεί τέσσερις φορές περίπου. Αυτό αφήνει ερωτήματα για τα σφάλματα που μπορεί να την επηρεάζουν (σχήμα 5.19), όμως πρέπει να αναφερθεί ότι σε αυτό το δείγμα δεν παρατηρήσαμε ανακλώμενη δέσμη μετά την εστίαση της διάταξης κάτι που μπορεί να οφείλεται στην τραχύτητα του δείγματος. Επίσης, στο νέο δείγμα των 15 min (23/06/2010, Σχ. 5.20) η σκέδαση έχει διπλασιαστεί σε σχέση με αυτή του σχήματος 5.13 όμως αυτό μάλλον οφείλεται στην επανατοποθέτηση του δείγματος στο διάλυμα της R6G και την προσρόφηση περισσότερων μορίων R6G. Πριν γίνει αυτή η επανατοποθέτηση, δηλαδή την

προηγούμενη ημέρα (22/06/2010, Σχ. 5.20), το φάσμα έδειξε να είναι πιο κοντά στη μέτρηση που είχε γίνει στο παλαιότερο δείγμα (Σχήμα 5.13). Με αυτή τη θεώρηση το δείγμα των 25 min είναι το βέλτιστο για το υπόστρωμα Si.



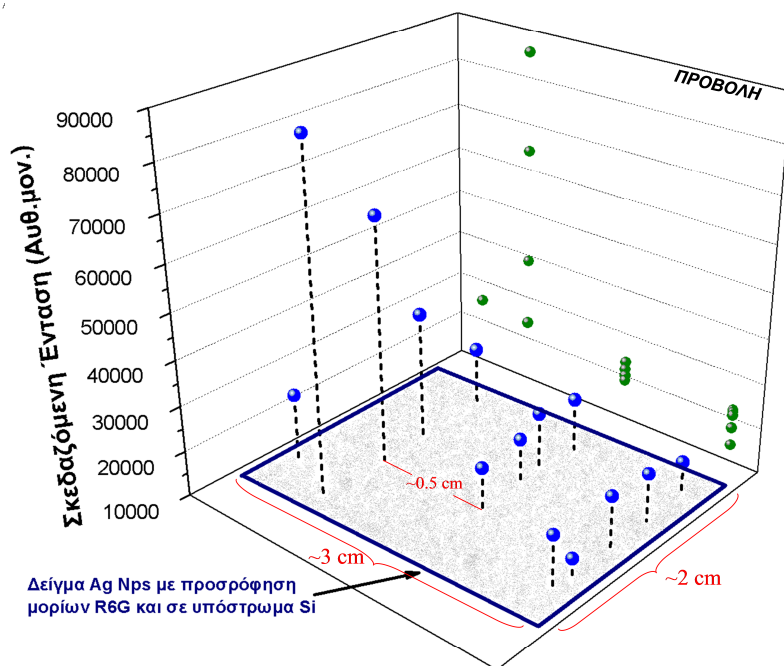
Σχήμα 5.19 Η σκεδαζόμενη ένταση για δυο δείγματα που αναπτύχθηκαν στις ίδιες συνθήκες προκειμένου να επαληθευθεί η ομοιότητά τους.



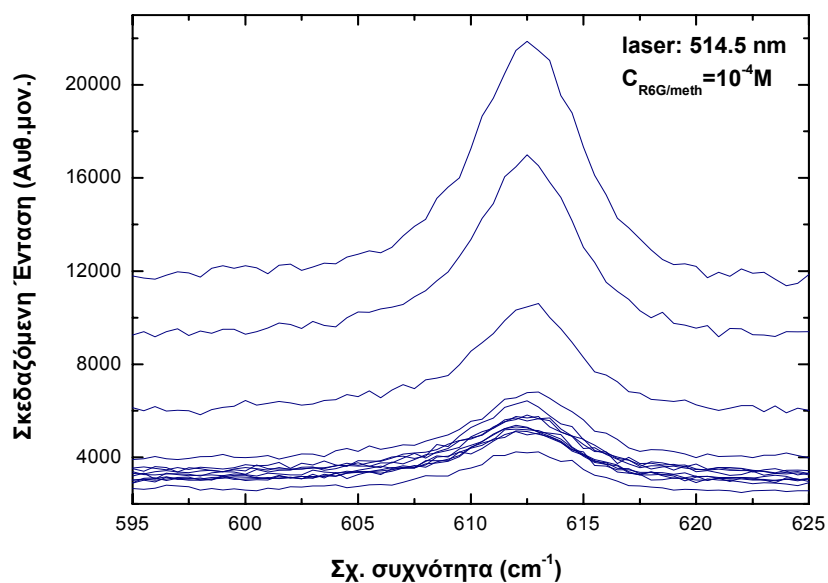
Σχήμα 5.20 Η σκεδαζόμενη ένταση για δυο δείγματα που αναπτύχθηκαν στις ίδιες συνθήκες προκειμένου να επαληθευθεί η ομοιότητά τους. Τα δυο φάσματα που λήφθηκαν στις 22/6 και 23/6 αντίστοιχα ανήκουν στο ίδιο δείγμα, με την παρατήρηση ότι κατά τη μέρα που μεσολαβεί μεταξύ των λήψεών τους το δείγμα επανατοποθετήθηκε στο δ/μα ροδαμίνης στο οποίο είχε εμβαπτιστεί αρχικά.

5.3.3 Ομοιομορφία δειγμάτων

Σε μια προσπάθεια να εκτιμήσουμε το σφάλμα που υφίσταται στις μετρήσεις μας σχετικά με την ομοιομορφία του στρώματος της R6G στα νανοσωματίδια, μετρήσαμε το δείγμα των 15 min σε Si σε διαφορετικά σημεία (Σχήμα 5.18) και συλλέξαμε το φάσμα στην περιοχή σχετικών συχνοτήτων $595\text{-}625\text{ cm}^{-1}$, δηλαδή για την κορυφή 613 cm^{-1} . Το σύνολο αυτών των φασμάτων απεικονίζεται στο σχήμα 5.21.



Σχήμα 5.21 Η σκέδαση από διαφορετικά σημεία του δείγματος.



Σχήμα 5.22 Φάσματα της κορυφής 612 cm^{-1} από διαφορετικά σημεία του δείγματος Ag Nps σε Si.

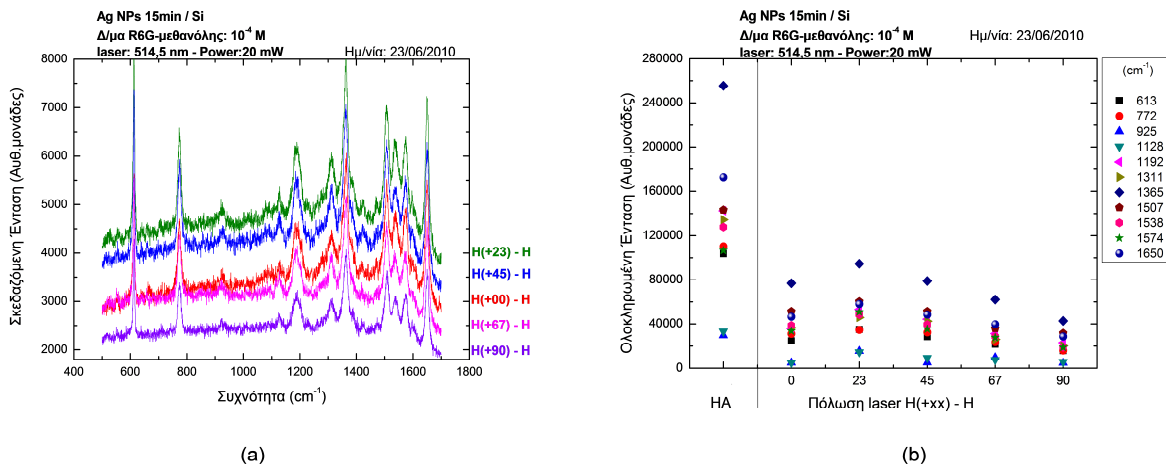
Από τα προηγούμενα δύο σχήματα φαίνεται ότι υπήρξε σημείο του δείγματος που έδωσε τετραπλάσια σκέδαση από τα υπόλοιπα. Από αυτό συμπεραίνει κανείς ότι σε κάποιες περιπτώσεις το σφάλμα στην ομοιομορφία του στρώματος της ροδαμίνης μπορεί να ξεπεράσει και την τάξη μεγέθους με αντίκτυπο στα συμπεράσματα που μπορεί κάποιος να βγάλει ακόμα και σε ποιοτικό επίπεδο. Ωστόσο, το σημείο αυτό, στο οποίο φαίνεται να συσσωρεύτηκαν περισσότερα μόρια ροδαμίνης, είναι ευδιάκριτο, και στις περιπτώσεις που ένα δείγμα εξεταστεί με παρόμοιο τρόπο, δηλαδή με συλλογή πολλαπλών φασμάτων από διαφορετικά σημεία, μπορεί να αγνοηθεί. Αν και εμείς στα πειράματά μας προσπαθήσαμε να μην καταγράφονται σημεία όπου η ροδαμίνη ήταν εμφανώς συσσωρευμένη, για λόγους οικονομίας χρόνου μελετήσαμε πεπερασμένο αριθμό σημείων και ενδέχεται τα σφάλματα που οφείλονται στην ανομοιομορφία του στρώματος της ροδαμίνης να είναι σε κάποιες περιπτώσεις πολύ σημαντικά.

5.3.4 Εξάρτηση από την πόλωση της δέσμης laser

Στα τρία σχήματα που ακολουθούν απεικονίζονται τα φάσματα που συλλέξαμε και σχετίζονται με την κατάσταση πόλωσης της δέσμης διέγερσης όσο και της σκεδαζόμενης δέσμης από δείγματα Ag Nps σε Si. Πιο συγκεκριμένα, στο σχήμα 5.23 απεικονίζεται η εξάρτηση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, η πόλωση της οποίας επιλέγεται να είναι οριζόντια με την παρεμβολή κατάλληλου πολωτή, από την γωνία πόλωσης της προσπίπτουσας δέσμης. Η ένδειξη H(xx)-H σημαίνει ότι η πόλωση της προσπίπτουσας δέσμης γίνεται σε γωνία xx ως προς την οριζόντια πόλωση και παράλληλα η πόλωση της σκεδαζόμενης επιλέγεται να είναι οριζόντια (H). Ανάλογα ερμηνεύεται η ένδειξη H(xx)-V όπου το V υποδηλώνει την κατακόρυφη πόλωση της σκεδαζόμενης δέσμης στα σχήματα 5.24 και 5.25.

• 15 min χρόνος ανάπτυξης Ag NPs σε υπόστρωμα Si

Σε δείγμα σε υπόστρωμα πυριτίου και για χρόνο ανάπτυξης 15 min προσπαθήσαμε να μελετήσουμε την επίδραση της πόλωσης της εξωτερικής δέσμης διέγερσης laser στο σήμα SERS. Στο σχήμα 5.23, όπου αναφέρονται όλες οι λεπτομέρειες ως προς τις συνθήκες του πειράματος, φαίνεται ότι η ενίσχυση των τρόπων ταλάντωσης δεν επηρεάζεται από την πόλωση της δέσμης. Όλες οι κορυφές ακολουθούν τις ίδιες αυξομειώσεις γεγονός που δηλώνει την τυχαία κατανομή προσανατολισμών για τα μόρια της ροδαμίνης που έχουν προσκολληθεί στα νανοσωματίδια αργύρου.

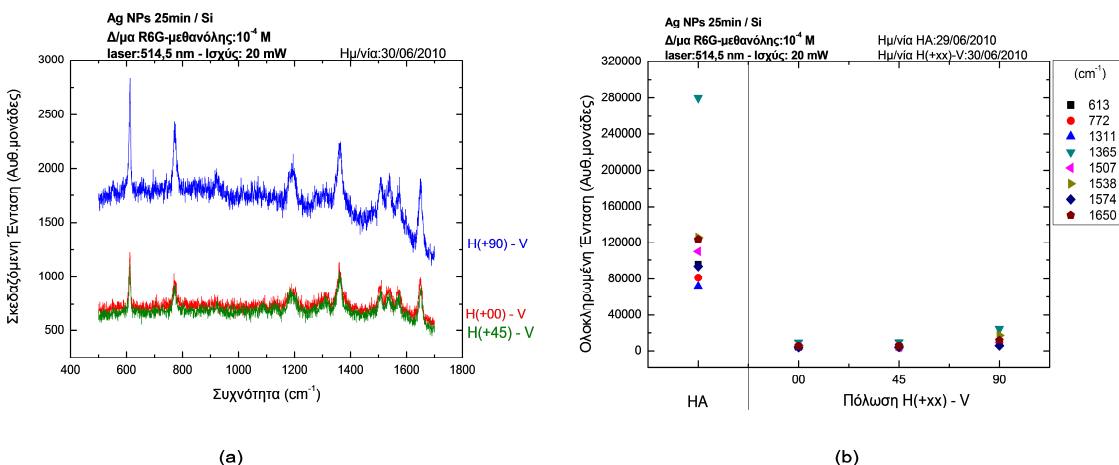


Σχήμα 5.23 Η επίδραση της πόλωσης της εξωτερικής δέσμης διέγερσης laser στο σήμα SERS. Όλες οι μετρήσεις προήλθαν από το ίδιο δείγμα.

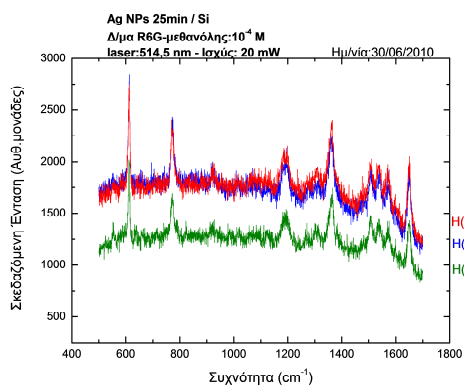
• **25 min χρόνος ανάπτυξης Ag NPs σε υπόστρωμα Si**

Σε δείγμα επίσης σε υπόστρωμα πυριτίου και για χρόνο ανάπτυξης 25 min αυτή τη φορά, προσπαθήσαμε να μελετήσουμε με τον ίδιο περίπου τρόπο την επίδραση της πόλωσης της εξωτερικής δέσμης διέγερσης laser στο σήμα SERS.

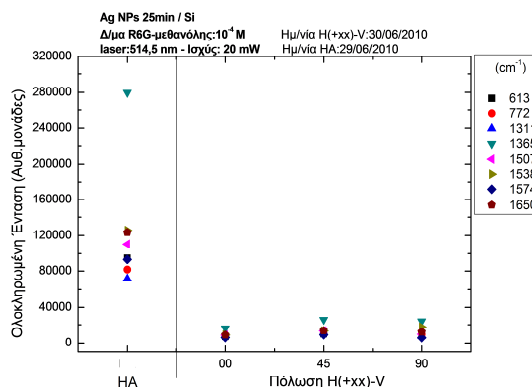
Από το σχήμα 5.24, του οποίου επανάληψη αποτελεί το σχήμα 5.25, συμπεραίνουμε ότι η τάξη μεγέθους της σκέδασης σε σχέση με αυτή του σχήματος 5.23 έχει μειωθεί λόγω της πόλωσης. Η διαφορά στα σχήματα 5.24 και 5.25, αν και μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα, παρατηρήθηκε μετά από ακτινοβολή σε διαφορετικά σημεία του δείγματος και ίσως οφείλεται στις συγκεντρώσεις της R6G. Γι' αυτό το λόγο τα αποτελέσματα δεν θεωρούνται και τόσο αξιόπιστα. Τελικά, αυτό που παρατηρείται για την πόλωση της δέσμης στην περίπτωση του υποστρώματος του Si είναι ότι η ένταση μεγιστοποιείται για παράλληλες πολώσεις 'διέγερσης-σκέδασης', ενώ η διαφορά στις απόλυτες εντάσεις ανάμεσα στην HH του δείγματος των 15 min και στην VV του δείγματος των 25 min οφείλεται κυρίως στον διαφορετικό τρόπο εναπόθεσης και στην διαφορετική απόδοση του φασματομέτρου στις διαφορετικές πολώσεις (βλ. σχήμα 4.8, Κεφ. 4).



Σχήμα 5.24 Η επίδραση της πόλωσης της εξωτερικής δέσμης διέγερσης laser στο σήμα SERS.



(a)

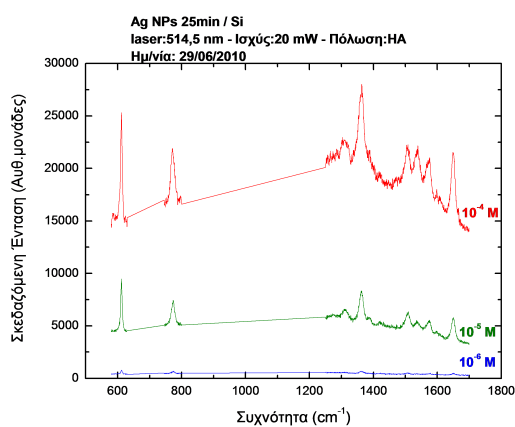


(b)

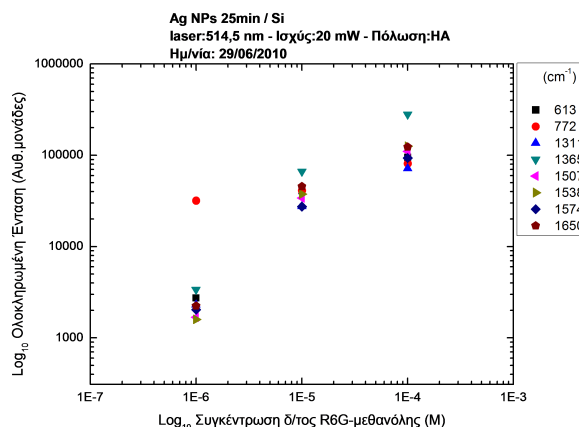
Σχήμα 5.25 Επανάληψη των μετρήσεων του σχήματος 5.21 για επαλήθευση των αποτελεσμάτων από διαφορετικά σημεία του δείγματος.

5.3.5 Εξάρτηση από την συγκέντρωση του δ/τος R6G-μεθανόλης

Στο σχήμα 5.26 απεικονίζεται η εξάρτηση της σκέδασης από την συγκέντρωση του διαλύματος ροδαμίνης/μεθανόλης. Το διάλυμα που παρασκευάστηκε αρχικά ήταν συγκέντρωσης 1.05×10^{-3} Molarity που όμως δεν χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την συγκεκριμένη τιμή για την μελέτη κάποιου δείγματος. Το διάλυμα αραιώθηκε σταδιακά για την παρασκευή διαλυμάτων χαμηλότερης συγκέντρωσης (2 ml δ/τος ανά 18 ml μεθανόλης για πτώση της συγκέντρωσης ανά τάξη μεγέθους). Έτσι παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκεντρώσεων 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} και 10^{-7} M. Τα δείγματα αυτά εναποτέθηκαν σε τέσσερα πανομοιότυπα δείγματα με υπόστρωμα Si και με φιλμ νανοσωματιδίων αργύρου 25 min χρόνου ανάπτυξης. Για πρώτη φορά μετρήθηκε το πάχος αυτών των φιλμ με AFM και βρέθηκε 150 nm. Αυτό που παρατηρείται στο σχήμα 5.26 είναι μείωση της σκέδασης με πτώση της συγκέντρωσης.



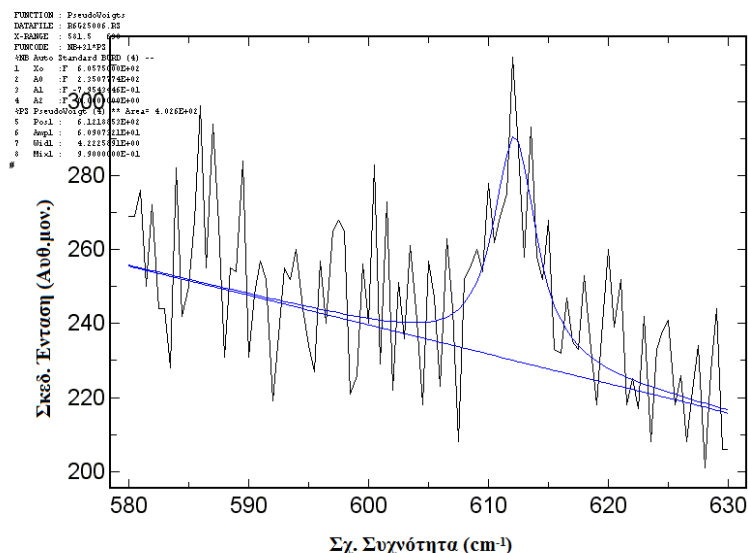
(a)



(b)

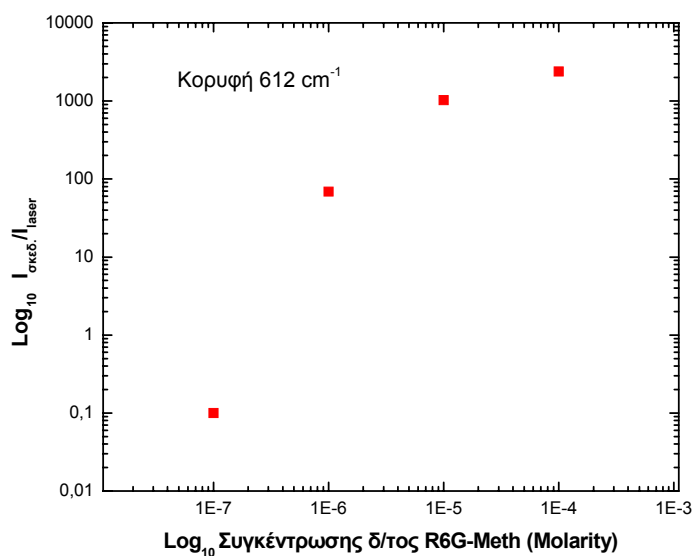
Σχήμα 5.26 Η εξάρτηση της σκέδασης από την συγκέντρωση του δ/τος ροδαμίνης-μεθανόλης.

Από το προηγούμενο σχήμα απουσιάζει το φάσμα με διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-7} M. Η προσπάθεια που έγινε για την συλλογή αυτού του φάσματος με την συνηθισμένη ισχύ του laser (20 mW) ήταν αποτυχημένη. Δεν παρατηρήθηκε τίποτα. Αυτό που καταφέραμε να δούμε μόνο όταν αυξήσαμε την ισχύ της δέσμης 514.5 nm στα 200 mW, ήταν η κορυφή 613 cm^{-1} (Σχήμα 5.27).



Σχήμα 5.27 Η κορυφή 613 cm^{-1} της R6G από διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-7} M σε υπόστρωμα Ag NPs.

Από τις κορυφές 613 cm^{-1} των σχημάτων 5.26 και 5.27 κατόπιν κανονικοποίησης σύμφωνα με τον τύπο: $I_{\text{σκεδ.}}/I_{\text{laser}}$ προκύπτει το σχήμα 5.28 που ακολουθεί.

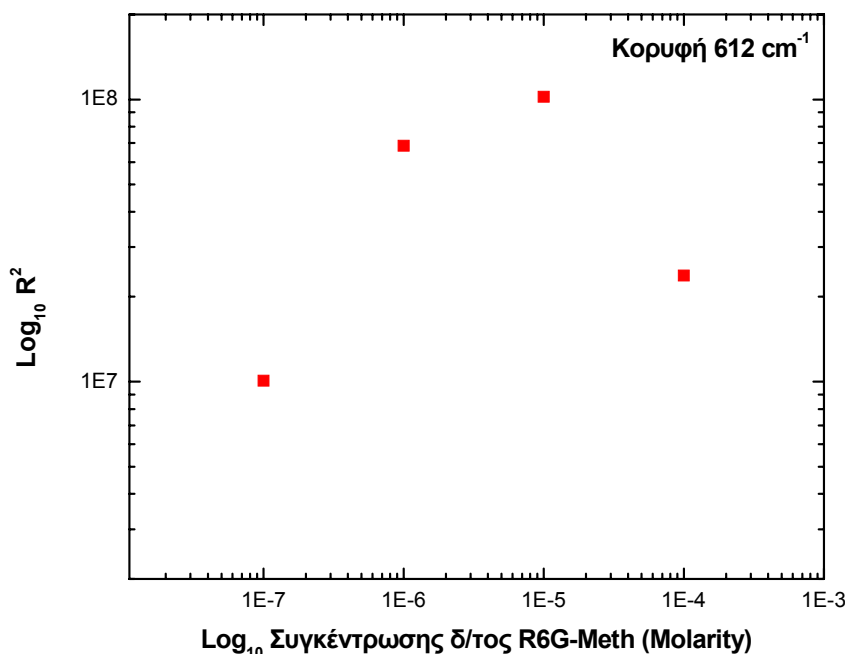


Σχήμα 5.28 Το πηλίκιο $I_{\text{σκεδ.}}/I_{\text{laser}}$ συναρτίζει της συγκέντρωσης του δ/τος ροδαμίνης-μεθανόλης σε λογαριθμική κλίμακα..

Επίσης κατόπιν κανονικοποίησης των ίδιων κορυφών σύμφωνα με την σχέση:

$$R^2 = \frac{I_{\Sigma κεδ.}}{C_{R6G/meth}(M) \cdot I_{laser} \cdot step(cm^{-1}) \cdot \frac{time}{step}(sec)}, \quad (5.1)$$

προκύπτει το ακόλουθο σχήμα (5.29) για την εξάρτηση από την συγκέντρωση του διαλύματος. Στο σχήμα αυτό έχουν διαιρεθεί οι τιμές του R^2 με τον παράγοντα 10^7 για λόγους καλύτερης ευκρίνειας. Παρατηρώντας το μπορούμε να συμπεράνουμε ότι για συγκεντρώσεις μικρότερες ή ίσες της τιμής 10^{-5} M ο παράγοντας R^2 αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης. Δηλαδή αυτή η περιοχή συγκεντρώσεων ($< 10^{-5}$ M) μπορεί να χαρακτηριστεί ως η περιοχή άμεσης παρατήρησης της SERS με R6G.

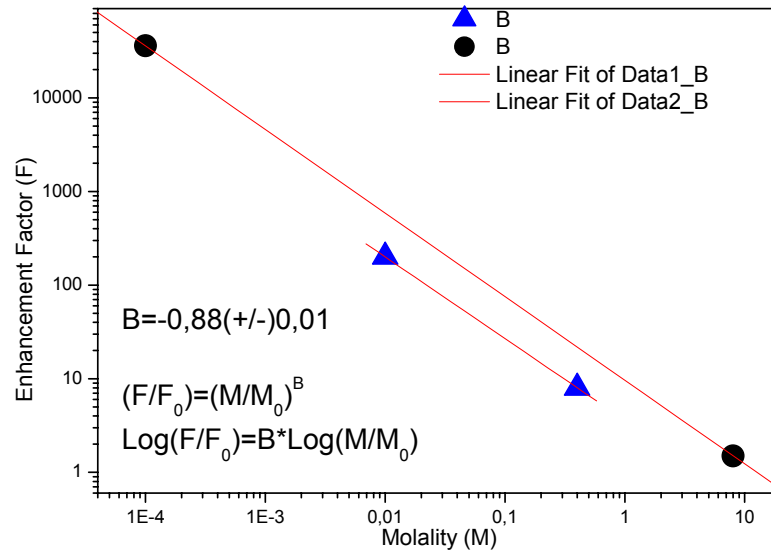


Σχήμα 5.29 Ο παράγοντας R^2 όπως προκύπτει από την σχέση 5.1 συναρτήσει της συγκέντρωσης του δ/τος ροδαμίνης-μεθανόλης.

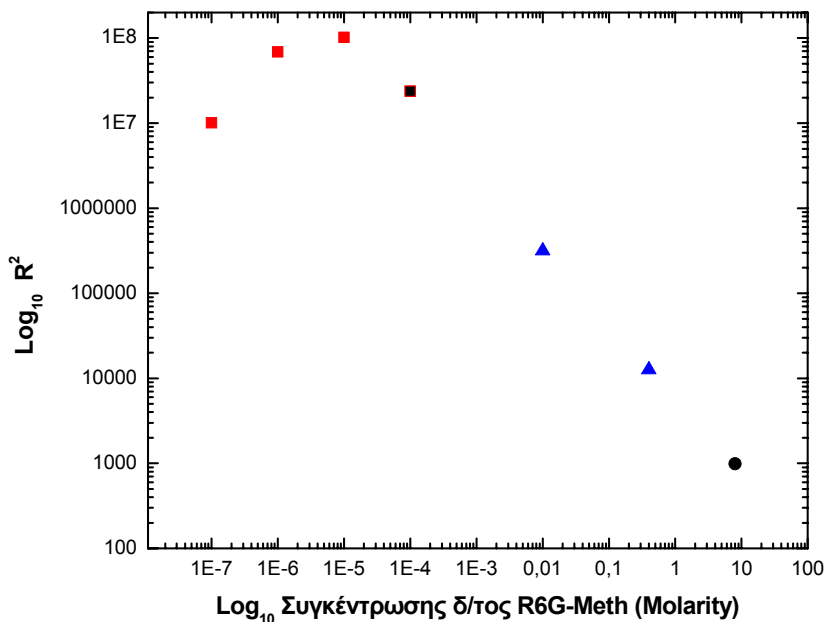
Στο σχήμα 5.30 που ακολουθεί απεικονίζεται ο παράγοντας ενίσχυσης συναρτήσει της συγκέντρωσης διαλύματος R6G/Meth για διαφορετικό δείγμα ενεργού υποστρώματος¹⁹ από το δείγμα στο οποίο βασίζεται το σχήμα 5.29. Κατόπιν κανονικοποίησης των τιμών του σχήματος 5.30 ως προς τις τιμές του σχήματος 5.29, παρατηρούμε ότι η κανονικοποιημένη απόδοση ανά Molarity (βλ.σχήμα 5.31) παρουσιάζει μέγιστο για την τιμή της συγκέντρωσης του δ/τος R6G/Meth 10^{-5} M.

Η εξάρτηση αυτή μπορεί να ερμηνευθεί με το εξής σχήμα. Για χαμηλές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων ροδαμίνης, υπάρχουν επιφανειακές περιοχές των μεταλλικών νανοσωματιδίων που είναι ακόμη ακάλυπτες από μόρια ροδαμίνης. Με την αύξηση της συγκέντρωσης, καλύπτεται όλο και μεγαλύτερο ποσοστό της επιφάνειας

των νανοσωματιδίων με μόρια ροδαμίνης. Από μία τιμή συγκέντρωσης και πάνω, φαίνεται να έχουν καλυφθεί όλες οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης μορίων ροδαμίνης επί των μεταλλικών νανοσωματιδίων, με αποτέλεσμα τα επιπλέον μόρια που είναι διαθέσιμα, με την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης, να επικάθονται απλώς επί των προσροφημένων μορίων, χωρίς άμεση σύνδεση με τα μεταλλικά νανοσωματίδια. Αυτή η μη-άμεση σύνδεση με τα μεταλλικά νανοσωματίδια, καθιστά αυτά τα επιπλέον μόρια αναίσθητα στους μηχανισμούς επιφανειακής ενίσχυσης (ηλεκτρομαγνητικό και χημικό μηχανισμό ενίσχυσης).



Σχήμα 5.30 Ο παράγοντας ενίσχυσης συναρτήσει της συγκέντρωσης διαλύματος R6G/Meth για διαφορετικό δείγμα ενεργού υποστρώματος από αυτό του σχήματος 5.29.¹⁹



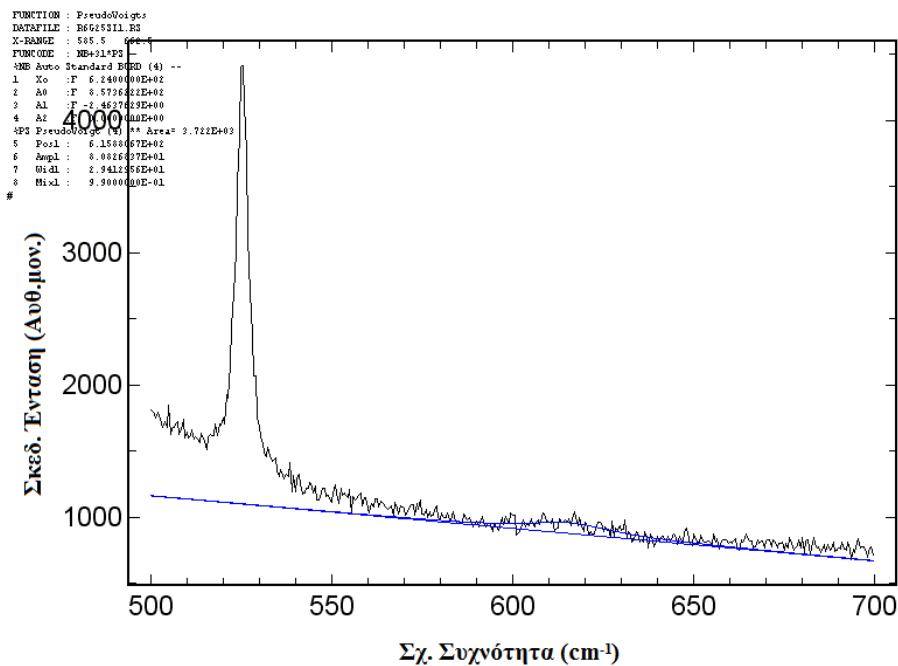
Σχήμα 5.31 Η κανονικοποιημένη απόδοση ανά Molarity παρουσιάζει μέγιστο για την τιμή της συγκέντρωσης του δ/τος R6G/Meth 10^{-5} M.

5.3.6 Παράγοντας ενίσχυσης

Για μια εκτίμηση του παράγοντα ενίσχυσης χρησιμοποιήσαμε την επόμενη σχέση:

$$EF = \frac{R^2_{(R6G-Ag Nps)}}{R^2_{(R6G-Si)}} \quad (5.2)$$

Ο αριθμητής αντιπροσωπεύει τον συντελεστή R^2 (όπως περιγράφεται από την σχέση 5.1) για την κορυφή 613 cm^{-1} των δειγμάτων που αναπτύχθηκαν στα 15,20 και 25 min της δεύτερης σειράς μετρήσεων, για συγκέντρωση δ/τος 10^{-4} M και δέσμη laser στα $514,5 \text{ nm}$ με πολώσεις πρόσπτωσης-ανίχνευσης = HA. Αυτό γιατί μόνο για αυτή την κορυφή ανιχνεύσαμε σήμα σε δομή Si (χωρίς NPs) με εναπόθεση δ/τος R6G ίδιας συγκέντρωσης και για τα ίδια χαρακτηριστικά δεσμής laser (σχήμα 5.32). Έτσι, μόνο η ένταση αυτής της κορυφής θα μπορούσε να αντιπροσωπεύσει τον συντελεστή R^2 του παρονομαστή της προηγούμενης σχέσης.



Σχήμα 5.32 Το Raman φάσμα από μόρια R6G σε υπόστρωμα Si χωρίς νανοσωματίδια Ag στην περιοχή της κορυφής 613 cm^{-1} .

Έγινε δηλαδή η προσπάθεια να υπολογίσουμε τον συντελεστή ενίσχυσης από το πηλίκο της σκέδασης SERS προς την σκέδαση RRS της ροδαμίνης. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 4

Χρόνος ανάπτυξης στρώματος Ag NPs / Si (min)	Συντελεστής ενίσχυσης EF
15	$6,95 \times 10^2$
20	$3,87 \times 10^2$
25	$6,39 \times 10^2$

Οι τιμές του πίνακα 4 είναι πολύ μικρές για τον συντελεστή ενίσχυσης που θα ανέμενε κανείς. Ίσως δεν θα έπρεπε να λάβουμε σοβαρά υπόψιν την ολοκλήρωση της κορυφής στο σχήμα 5.32 λόγω σφαλμάτων, και να προβούμε απλά σε συγκρίσεις φασμάτων ώστε να δούμε για τι τάξεις μεγέθους μιλάμε. Πράγματι, παρατηρώντας τις εντάσεις του σχήματος 5.13 παρατηρούμε ότι είναι της τάξεως 10^5 και, παρόλο που και πάλι θεωρείται μικρή για SERS, είναι καλύτερη από τις τιμές του πίνακα 4.

Ένας τύπος που αναφέρεται συχνά σε έρευνες^{20, 21} για τον υπολογισμό ενίσχυσης Raman είναι ο επόμενος:

$$G = \frac{I_{SERS}}{I_{REF}} \cdot \frac{N_{REF}}{N_{SERS}} \quad (5.3)$$

όπου I_{SERS} η σκεδαζόμενη ένταση των προσροφημένων μορίων αναλύτη στα υποστρώματα SERS, I_{REF} η σκεδαζόμενη ένταση Raman των μορίων αναλύτη εκτός υποστρώματος SERS, N_{REF} ο αριθμός των μορίων αναλύτη που διεγείρονται από την δέσμη laser χωρίς όμως να υφίστανται ενίσχυση και N_{SERS} ο αριθμός των μορίων που απλώνονται ομοιόμορφα στην επιφάνεια SERS κάτω από την δέσμη laser. Για να είναι αποτελεσματικός αυτός ο τύπος όμως πρέπει να γνωρίζουμε με αρκετή ακρίβεια το άνοιγμα της δέσμης, πόσα μόρια 'βλέπει' και πόσα μόρια προσροφώνται αποτελεσματικά από το υπόστρωμα, κάτι το οποίο είναι δύσκολο.

Η καλύτερη τιμή σκεδαζόμενης έντασης που επιτύχαμε στα πειράματά μας ήταν στην περίπτωση ενός δείγματος σε υπόστρωμα γυαλιού και έφτανε έως 10^6 , τιμή ανάλογη των εντάσεων SERS. Η εκτίμηση θα μπορούσε να βελτιωθεί για όλα τα δείγματα με ελάττωση των σφαλμάτων που υπεισέρχονται στα πειράματα και επεκτείνονται σε όλα τα επίπεδα των πειραμάτων. Ωστόσο δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι δεν γνωρίζουμε πολλά πράγματα για τον συντονισμό των νανοσωματιδίων και δεν αποκλείεται να μην επιτεύχθηκε στα πειράματά μας. Επιβάλλεται λοιπόν να μελετηθούν εντατικά οι ιδιότητες των νανοσωματιδίων, ποιές από αυτές βελτιστοποιούν την SERS και υπό ποιές συνθήκες.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ 5^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- ¹ Kneipp K., Kneipp H., Itzkan I., Dasari R. R., Feld M. S., *Curr. Sci.*, **77**, 915-926, (1999).
- ² Del Cano T., Aroca R., De Saja J. A., Rodriguez-Mendez M. L., *Langmuir*, **19**, 3747-3751 (2003).
- ³ Moskovits M., Tay L. L., Yang J., Haslett T. L., *Optical Properties of Nanostructured Random Media*, Shalaev, V. M. Ed., Springer: New York, pp 215-226, (2001).
- ⁴ Roy D., Fendler J., *Adv. Mater.*, **16**, 479-508 (2004).
- ⁵ Erol M., Han Y., Stanley S. K., Stafford C. M., Du H., Sukhishvili S., *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7480-7481, (2009).
- ⁶ Yin Y., Li Z. Y., Zhong Z., Gates B., Xia Y., Venkateswaran S., *J. Mater. Chem.*, **12**, 522-527, (2002).
- ⁷ N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat and S. Kawata, *Opt. Commun.*, **183**, 333, (2000).
- ⁸ T. S. Chen, S. Q. Zeng, W. Zhou and Q. M. Luo, *Chin. Phys. Lett.*, **20**, 1940, (2003).
- ⁹ C. Eggeling, A. Volkmer and C. A. M. Seidel, *ChemPhysChem*, **6**, 791, (2005).
- ¹⁰ A. Nitzan and L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **75**, 2205, (1981).
- ¹¹ G. M. Goncher, C. A. Parsons and C. B. Harris, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4200, (1984).
- ¹² S. K. Gray, *Plasmonics*, **2**, 143, (2007).
- ¹³ Θεοδωράκος Ιωάννης, *Επιφανειακή Ενίσχυση Φασματοσκοπίας Raman SERS*, Διπλωματική Εργασία ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ, Αθήνα (2010).
- ¹⁴ Watanabe H., Hayazawa N., Inouye Y., Kawata S., *J. Phys. Chem. B.*, **109**, (2005).
- ¹⁵ Rhodamine 6G,
<http://omlc.ogi.edu/spectra/PhotochemCAD/html/rhodamine6G.html>
- ¹⁶ S.O. Kasap, *Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων 2^η Έκδοση*, Εκδόσεις Παπασωτηρίου.
- ¹⁷ William D. Callister, Jr., *Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών 5^η Έκδοση*, Εκδόσεις Τζιόλα.
- ¹⁸ H.R. Stuart, D.G. Hall, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5663-5666, (1998).
- ¹⁹ Γαβριηλέλλη Αλίκη, *Μελέτη της ενίσχυσης σήματος νανοαισθητήρων SERS*, Μεταπτυχιακή Εργασία, ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ, Αθήνα (2010).
- ²⁰ Walsh RJ, Churmanov G., *Appl. Spectrosc.*, **55** (2001).
- ²¹ Xiao GN, Man SQ, *Chem. Phys. Lett.*, **447** (2007).

Κεφάλαιο 6

Συμπεράσματα και μελλοντική έρευνα

Τα πειράματα αυτής της εργασίας, όπως φαίνεται και από την ανάλυση του προηγούμενου κεφαλαίου, αποτελούν μέρος μιας ευρύτερης έρευνας γύρω από το φαινόμενο της επιφανειακής ενίσχυσης Raman. Η εστίασή τους περιορίστηκε αρχικά στην επίδραση της δέσμης που χρησιμοποιήθηκε για την διέγερση/μέτρηση διαλυμάτων ροδαμίνης επί νανοσωματιδίων αργύρου, τα οποία τοποθετήθηκαν σε υποστρώματα που διέφεραν μεταξύ τους ως προς την ιδιότητα της αγωγιμότητας. Οι ενδείξεις ήταν τέτοιες ώστε να συμπεράνουμε ότι η αγωγιμότητα, και γενικότερα η δομή και οι ιδιότητες, αυτών των υποστρωμάτων μπορεί να επηρεάσει την SERS αντιστρέφοντας την εξάρτησή της από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας σε κάποιες περιπτώσεις. Φάνηκε δηλαδή ότι υποστρώματα με διαφορετικές ιδιότητες, όπως η ιδιότητα της αγωγιμότητας, μπορούν να έχουν διαφορετική επίδραση στον μηχανισμό ενίσχυσης από τα νανοσωματίδια που επικάθονται σε αυτά τα υποστρώματα, επιτρέποντας άλλοτε την ηλεκτρομαγνητική φύση του μηχανισμού και άλλοτε την χημική. Επίσης, η αγωγιμότητα των υποστρωμάτων ίσως επηρεάζει και την προσαρμογή των νανοσωματιδίων στα υποστρώματα είτε κατά την διάρκεια του sputtering είτε κατόπιν της προσρόφησης του αναλύτη (R6G). Το τελευταίο αυτό ενδεχόμενο θα μπορούσε να ελεγχθεί πειραματικά με τη βοήθεια απεικονιστικών τεχνικών (SEM, TEM, AFM κλπ.). Είναι δηλαδή αναγκαίο να μελετηθούν διεξοδικά οι ιδιότητες των νανοσωματιδίων στα διαφορετικά υποστρώματα ανεξάρτητα από την τεχνική Raman και να διαπιστωθεί στην συνέχεια πως μπορούν αυτές να επηρεάσουν και την απόδοση της σκέδασης Raman. Με άλλα λόγια, δεν αρκεί να χαρακτηρίζουμε τα δείγματα μόνο με βάση τη διάρκεια ανάπτυξης των νανοσωματιδίων σε αυτά, καθώς ο χρόνος αυτός μπορεί να επιφέρει διαφορετικά αποτελέσματα ως προς την μορφοποίηση των νανοσωματιδίων στα υποστρώματα. Σε μία μελλοντική εργασία θα πρέπει να μελετηθούν, ανεξάρτητα, το σχήμα και η πυκνότητα των νανοσωματιδιακών στρωμάτων.

Όσον αφορά την χρονική μεταβολή (εκθετική μείωση) της σκεδαζόμενης έντασης, κατά την ακτινοβολία των δειγμάτων με δέσμη laser, από τη σχετική βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι μπορεί να συνδέεται με το φαινόμενο της φωτολεύκανσης. Η εξάρτηση αυτή πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, κατά τη μελέτη των φαινομένων SERS,

ώστε οι αντίστοιχες μετρήσεις και αναλύσεις να μην αλλοιώνονται λόγω αυτού του παράγοντα.

Όσον αφορά στην επίπτωση που έχει η συγκέντρωση του διαλύματος της ροδαμίνης στην ένταση της σκέδασης SERS, μελετήθηκε, συναρτήσει της μοριακότητας (molarity=M), η ανηγμένη ως προς την μοριακότητα ένταση SERS, η οποία αποτελεί ένα μέτρο της σκεδαζόμενης έντασης ανά μόριο. Ως προς το συγκεκριμένο μέγεθος, φαίνεται ότι η ανηγμένη ένταση είναι αύξουσα συνάρτηση, για την περιοχή συγκεντρώσεων $10^{-7}M - 10^{-5}M$, και φθίνουσα συνάρτηση για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Η επίδραση της συγκέντρωσης πρέπει να εξεταστεί διεξοδικότερα και ως προς την αγωγιμότητα του υποστρώματος. Επίσης, ανάλογα με το υπόστρωμα και το είδος των μεταλλικών νανοσωματιδίων, θα πρέπει να προσδιορίζεται, (ως ένα είδος πρωτοκόλλου μετρήσεων), ο βέλτιστος χρόνος εμφάνισης των νανοσωματιδίων στο διάλυμα ροδαμίνης καθώς και το χρονικό διάστημα φωτολεύκανσης, κατά τα πρώτα στάδια της ακτινοβολίας, ώστε η μελέτη άλλων φαινομένων να αποσυμπλέκεται με συστηματικό τρόπο από αυτές τις εξαρτήσεις.

Η μελέτη της εξάρτησης της έντασης SERS από την πόλωση της ακτινοβολίας διέγερσης, για τυχαία κατανομή νανοσωματιδίων οδηγεί σε αναμενόμενα αποτελέσματα, που έχουν σχέση με την απόδοση του συστήματος ανάλυσης-ανίχνευσης στις διαφορετικές πολώσεις. Αυτό σημαίνει ότι θα είχε ενδιαφέρον, στην περίπτωση κατανομής νανοσωματιδίων με συγκεκριμένες κατευθύνσεις διάταξης, να μελετηθεί η επίπτωση της διάταξης στα χαρακτηριστικά πόλωσης της SERS.

Πέραν των δομημένων υποστρωμάτων που είναι μία περιοχή με ενδιαφέρον προς μελέτη, η χρήση άλλων οργανικών μορίων τα οποία είναι επίσης ενεργά κατά SERS, καθώς και η μελέτη νανοσωματιδίων από διαφορετικό είδος μετάλλου, αποτελούν ενδεχόμενες περιοχές για μελλοντικές μελέτες, οι οποίες μπορούν να συμπληρωθούν με απεικονιστικές μελέτες των συστημάτων των μεταλλικών νανοσωματιδίων, με στόχο την κατανόηση της επίπτωσης που έχει η μορφολογία των νανοσωματιδίων στα χαρακτηριστικά της σκέδασης SERS (ένταση, πόλωση, χωρική κατανομή).