

dr inż. Beata Brożek-Pluska

SERS

**Laboratorium
Laserowej
Spektroskopii
Molekularnej
PŁ**

SERS

Powierzchniowo wzmocniona spektroskopia Ramana
SERS
(*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*)

SERS

- Cząsteczki zaadsorbowane na chropowatych powierzchniach niektórych metali (Ag, Au, Cu) dają bardzo intensywny sygnał ramanowski.
- Wzmocnienie rozpraszania ramanowskiego w stosunku do zwykłych warunków rejestracji widma jest rzędu 10^6 lub większe.
- 1974- Pierwsza wzmianka o zaskakująco silnym rozproszeniu ramanowskim: Fleischmann *et al.* - rejestracja widm ramanowskich pirydyny zaadsorbowanej na elektrodzie srebrowej poddanej uprzednio kilkukrotnemu cyklowi utlenianie-redukcja
- 1977 - Jeanmaire & Van Duyne oraz Albrecht & Creighton wykazują, że obserwowane w tych warunkach silne wzmocnienia sygnału ramanowskiego nie da się wyjaśnić zwiększoną powierzchnią adsorpcyjną metalu.

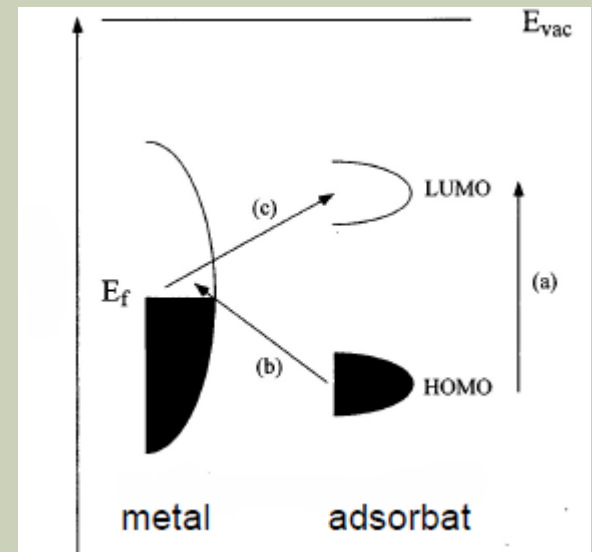
SERS

Obecnie przyjmuje się, że obserwowane wzmocnienie sygnału jest wypadkową dwóch mechanizmów: **wzmocnienia chemicznego** oraz **wzmocnienia pola elektromagnetycznego**.

SERS

- **Wzmocnienie chemiczne** w wyniku nałożenia się na siebie orbitali walencyjnych cząsteczki zaadsorbowanej oraz pasma przewodnictwa metalu możliwe staje się przeniesienie ładunku (**charge transfer**) z adsorbatu do metalu (lub na odwrót). Proces ten może zostać spowodowany absorpcją fotonu o energii $h\nu_0$, jeśli energia ta odpowiada różnicy $E_r - E_m$. Taka absorpcja rezonansowa powoduje wyraźny wzrost składowej tensora rozproszenia:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = \sum_r \left(\frac{(M_{\sigma})_{mr} (M_{\rho})_{rn}}{E_r - E_m - h\nu_0} + \frac{(M_{\rho})_{mr} (M_{\sigma})_{rn}}{E_r - E_n - h\nu_0} \right)$$

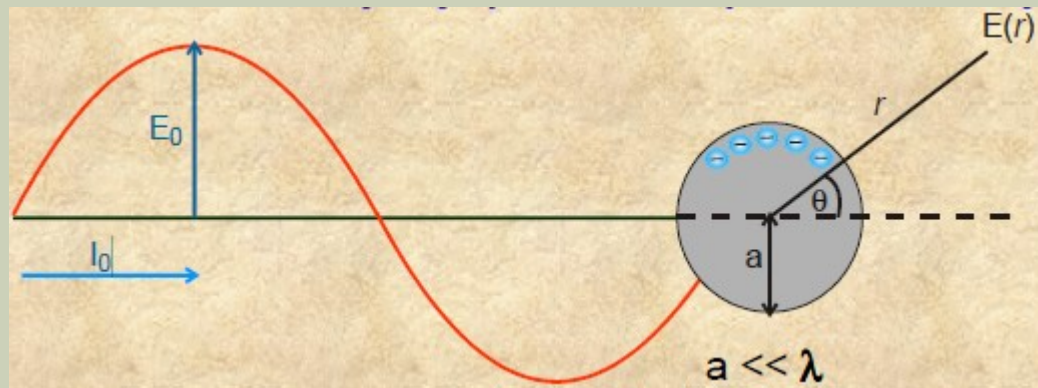


SERS

- **Charakterystyka wzmocnienia chemicznego**
- wzmocnienie natężenia światła rozproszonego ramanowsko w stosunku do zwykłych warunków rejestracji widma jest rzędu 10^2
- wzmocnienie występuje jedynie dla cząsteczek bezpośrednio oddziałujących z metalem - zasięg ograniczony do monowarstwy adsorbentu (duża specyficzność powierzchniowa)
- wzmocnienie chemiczne nie zależy od właściwości optycznych metalu, tylko od natury oddziaływań metal-adsorbat; obserwuje się je również w przypadku innych metali niż Ag, Au czy Cu
- wielkość wzmocnienia chemicznego zależy od położenia poziomu Fermiego metalu i zmienia się w zależności od przyłożonego do elektrody potencjału.

SERS

- **Wzmocnienia pola elektromagnetycznego - rezonansowa oscylacja plazmonów powierzchniowych**



Oddziaływanie wektora E fali padającej o $\lambda \gg a$ na swobodne elektrony powierzchniowe metalu powoduje ich przemieszczanie się, z określoną częstością, w kierunku „góra-dół”.

Ten kolektywny ruch elektronów powierzchniowych nazywany jest **plazmonem powierzchniowym**.

Oscylujący dipol (plazmon) jest źródłem fali elektromagnetycznej, której kierunek propagacji jest zgodny z kierunkiem rozchodzenia się fali wzbudzającej $\Rightarrow$ następuje lokalne wzmocnienie pola elektrycznego

SERS

Całkowite natężenie pola elektrycznego w odległości r od powierzchni metalicznej sfery wynosi;

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

$$g = \frac{\epsilon_m(\nu_0) - \epsilon_0}{\epsilon_m(\nu_0) + 2\epsilon_0}$$

gdzie: $\epsilon_m(\nu_0)$ - przenikalność dielektryczna (zespolona) metalu

ϵ_0 - przenikalność dielektryczna ośrodka

W przypadku, gdy ośrodkiem jest próżnia lub powietrze ($\epsilon_0=1$), maksymalną wartość współczynnika g (a zatem maksymalną wartość $E(r)$) uzyskuje się dla częstości ν_r , spełniającej warunek:

$$\epsilon_m(\nu_r) = -2$$

$$\text{/ściślej - } \operatorname{Re}\{\epsilon_m(\nu_r)\} = -2 \text{ /}$$

ν_r - częstość rezonansowa oscylacji plazmonów

SERS

Charakterystyka wzmocnienia pola elektromagnetycznego

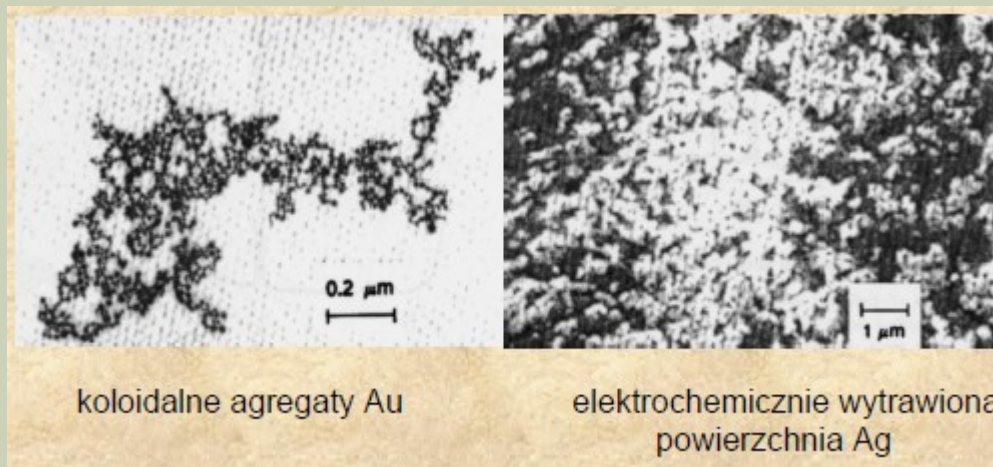
- efekt wzmocnienia pola zależy głównie od właściwości optycznych metalu i jest najsilniejszy dla Ag, Au i Cu
- wzmocnienie pola powoduje wzrost natężenia rozproszenia ramanowskiego rzędu 10^4 w stosunku do zwykłych warunków rejestracji
- jest odczuwalny w odległości do kilkudziesięciu nm od powierzchni metalu (obejmuje swym zasięgiem kilka warstw atomowych)
- wielkość efektu silnie zależy od rozmiaru i kształtu chropowatości, morfologii powierzchni metalu lub rozmiarów agregatów atomów metalu

SERS

Największe wzmocnienie uzyskuje się, gdy ziarnistość metalu ma rozmiary rzędu 10-100nm.

Powierzchnię o takiej strukturze można spreparować na kilka sposobów:

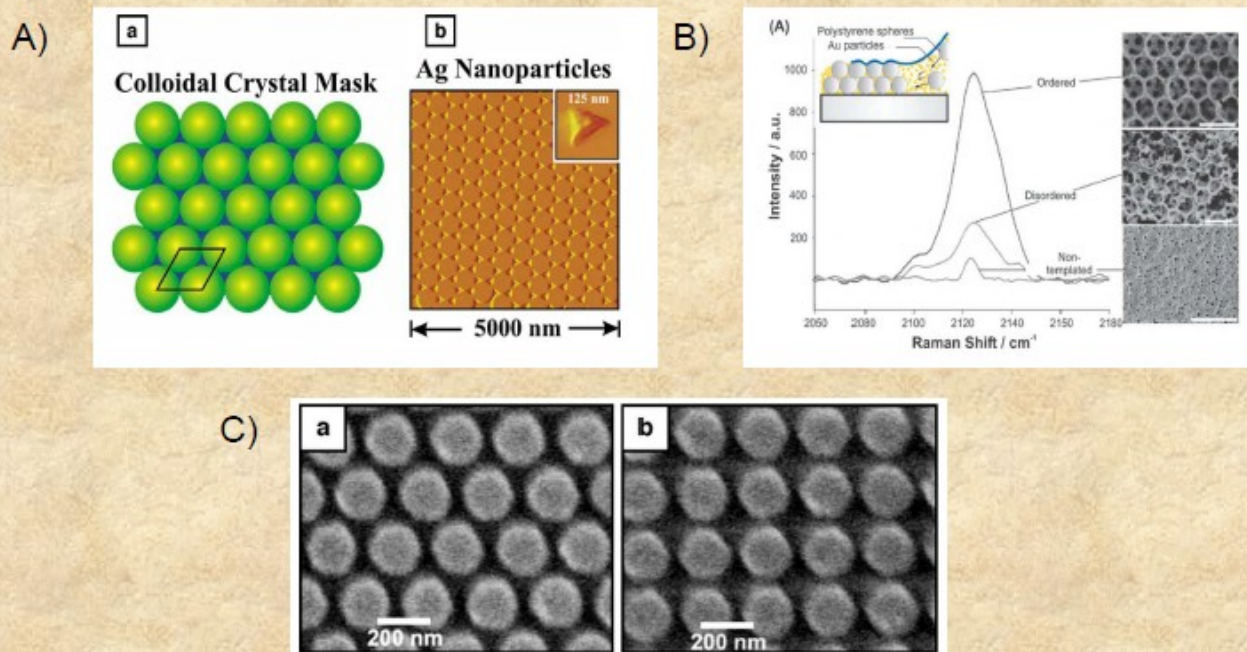
- poddanie elektrody kilkukrotnemu cyklowi reakcji utleniania-redukcji
- osadzenie par metalu na odpowiednio oziębionym podłożu
- ścieranie gładkich powierzchni metalu za pomocą wysokoenergetycznych jonów
- utworzenie koloidalnych agregatów atomów metalu (zole metali)



SERS

Nowoczesne techniki projektowania uporządkowanych powierzchni do SERS

- A) nanolitografia
- B) osadzanie koloidu na matrycy
- C) litografia z użyciem wiązki elektronów



SERS

Problemy metody SERS

- widma SERS na ogół różnią się od tradycyjnych widm ramanowskich - inne reguły wyboru oraz złamanie symetrii cząsteczki w wyniku adsorpcji może spowodować zmianę względnych intensywności poszczególnych pasm (zanik niektórych pasm lub pojawienie się innych)
- intensywność pasma nie daje się w prosty sposób powiązać ze stężeniem cząsteczek
- trudność uzyskania powierzchni wzmacniających o identycznej morfologii (problem z powodzeniem rozwiązywany przez nanotechnologię)