

Országos Tudományos Diákköri Dolgozat

A felületerősített Raman-spektroszkópia (SERS) alkalmazási lehetőségei a kriminalisztikai anyagvizsgálatokban

Készítette:

KALÁCSKA SZILVIA

Témavezető:

Károly Istvánné

(Bűnügyi Szakértői és Kutatóintézet)

2012. január



Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
1.1. A Raman-spektroszkópia alapjai	3
1.1.1. Molekulák optikai spektroszkópiája	3
1.1.2. Optikai abszorpció, szórási folyamatok	5
1.1.3. A Raman-spektrum	6
1.2. Felületerősített Raman-spektroszkópia	6
1.2.1. Elméletek	7
2. A kutatás	9
2.1. A használt műszer	9
2.1.1. Kalibrálás	9
2.2. Az oldat	10
2.2.1. Elvárások az oldattal	10
2.2.2. Nehézségek	11
2.2.3. Előállítás: Lee - Meisel formula	11
2.2.4. Röntgen vonalprofil analízis (XPA)	12
2.2.5. Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálat	13
3. Az oldat alkalmazása textilszálon és színezéken	19
4. Az eredmények összefoglalása	30
5. Köszönetnyilvánítás	31

1. Bevezetés

A különböző kriminalisztikai anyagmaradványok – textilszálak, festékek, tinták stb. – színezőanyagainak meghatározására az eddigiekben alkalmazott analitikai technikák (pl. *spektrofotometria* [1]) mellett egyre szélesebb körben használják a mikroszkópi Raman-spektroszkópiát. A *SERS* (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) módszer a legújabban kifejlesztett Raman vizsgálati technikák egyike, a benne lévő hatalmas lehetőségek miatt igen aktív kutatási területnek számít napjainkban.

Dolgozatom célja a módszer mélyebb elméletével való megismerkedés, a megfelelő mértékben reprodukálható ezüst-kolloid oldat sikeres előállítása és a kívánatos paraméterek meghatározása, a minta előkészítés technikájának és a gyakorlati alkalmazás protokolljának előkészítése, a Raman-spektroszkópiai mérések jellemzőinek meghatározása, az eredmények elméleti hátterének feltárása.

Ezen dolgozat eredményei alapján a további kutatásaink iránya is körvonalazódik. A méréseket a **Bűnügyi Szakértői és Kutatóintézet Fizikai-Kémiai Osztályán** végeztem.

1.1. A Raman-spektroszkópia alapjai

A jelenség felfedezése C. V. Raman nevéhez kötődik, aki 1928-ban megjelent cikkében [2] közölte megfigyeléseit a mai szemmel igen kezdetleges eszközökkel. Akkoriban még fényforrásként a Napot használták, detektornak pedig a szemüket. 1930-ban ezért Raman Nobel-díjat is kapott munkájáért és a róla elnevezett effektus felfedezéséért, amit ma *Raman-szórásként* [3] ismerünk.

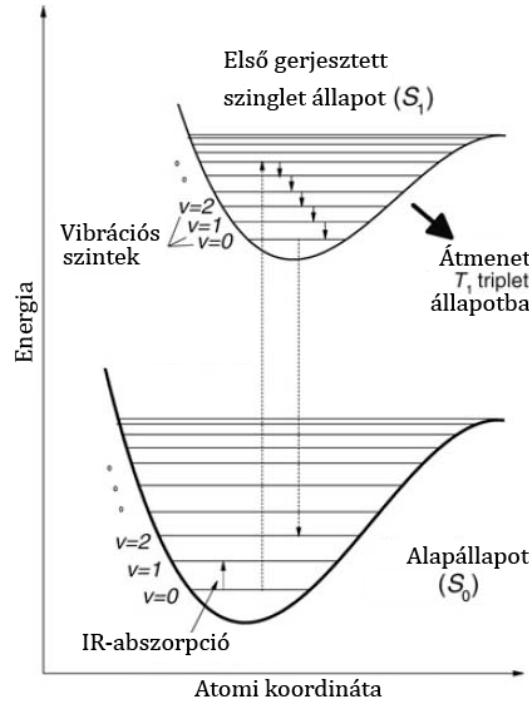
Azóta sokat fejlődött a technika, megjelentek a lézerek, amelyek nagy intenzitású monokromatikus fényforrásként üzemelnek, továbbá detektorként a legtöbb helyen CCD-ket használnak.

A Raman-spektroszkópia nagy előnye, hogy nem-destruktív módszer lévén a kriminalisztikai anyagmaradványokon kiválóan alkalmazható, továbbá *in situ* és *in vivo* vizsgálatokhoz is megfelelő. A kapott információ a mintában lévő molekulák azonosítására alkalmazható, 3 dimenziós struktúra változásokról értesülünk (orientáció és konformáció váltása), valamint a molekulák közötti kölcsönhatásokról szerezhetünk ismereteket.

1.1.1. Molekulák optikai spektroszkópiája

Mint más optikai módszereknél, ebben az esetben is a fény kölcsönhatása az anyaggal az alapmechanizmus. Az energiaszintek az elektronok vagy az atomok mozgásával (vibráció, rotáció, transláció) vannak kapcsolatban. Ezeket az energiaszinteket a legszemléletesebben az ún. *Jablonski-diagrammal* [4] jelelni lehetjük meg (*1. ábra*).

A diagramon az elektronállapotokat görbékkel jelenítjük meg (vagyis az energia az atomi pozíciók koordinátáinak funkcionálja, amelynek minimuma jelöli az egyensúlyi helyzetet), a nyilak a szintek közötti átmeneteket reprezentálják, a vízszintes sávok pedig a rezgési (vibrációs) energiaszinteknek felelnek meg. A legalacsonyabb energiaállapot az alapállapot (S_0), ahol az elektronok igyekeznek a legmélyebb szintet betölteni (a Pauli-elv szerint egy ilyen szinten egyszerre két, ellentétes spinű elektron tartózkodhat). Innen gerjesztődhetnek a szinglet



1. ábra: Jablonski-diagram [4]: az elektronállapotok és rotációs-vibrációs szintek vázlatja. A lehetséges átmenetek nyilakkal lettek reprezentálva: a pöttyözöttek jelentik a radiatív, a folytonosak pedig a nem-radiatív átmeneteket ábrázolják.

S_1 állapotba, amelyben a teljes spin értéke nulla. Energiában lejjebb, a vízszintes tengelyen távolabb helyezkedik el a T_1 triplet állapot, amely háromszorosan degenerált, a teljes spin értéke 1.

Átmenet keletkezhet energia felvétellel (abszorpció) illetve kisugárással (emiszió). Átmenetek lehetnek radiatívák és nem-radiatívák, vagyis a foton kibocsátással járó folyamat során a tiltott átmenetek gyengén megengedetté válnak és spin-relaxáció történik, vagy a különböző kölcsönhatások miatt nagyon rövid idő alatt a gerjesztett állapotból az alapállapotba történik a relaxáció. A triplet-szinglet vagy szinglet-triplet átmeneteket összefoglaló néven *inter-system crossing*-nak (ISC) hívjuk. A vibrációs átmenetek az állapotok szubstruktúráján belül következnek be.

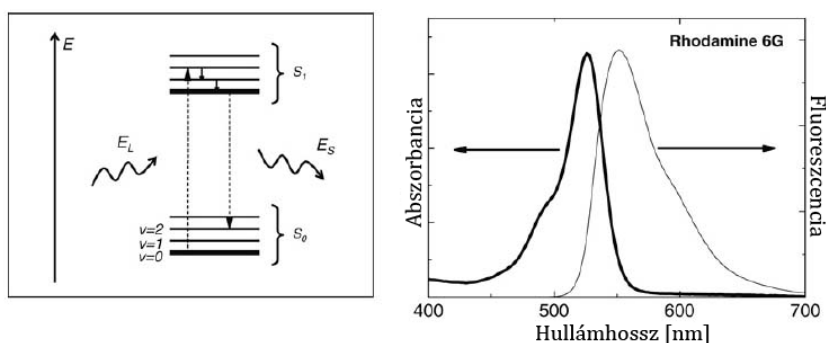
A spektroszkópiában használt egységeket a következő képletekkel mutatom be: a foton energiája $E[J]$, körfrekvenciája $\omega[rad/s]$, frekvenciája $\nu[Hz]$ vagy $1/s] = \omega/(2\pi)$, hullámhossza $\lambda[m] = c/\nu$, (abszolút) hullámszáma $k[m^{-1}]$ vagy $cm^{-1}] = 1/\lambda$, illetve az effektív hőmérséklet $T[K]$. Ezek alapján az átváltások az alábbi módon végezhetők el:

$$E = h\nu = \hbar\omega = \frac{hc}{\lambda} = hck = k_B T, \quad (1)$$

ahol $h \approx 6.63 \cdot 10^{-34} J/s$ ($\hbar = h/(2\pi)$) a Planck-állandó, $c \approx 3 \cdot 10^8 m/s$ a fénysebesség és $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} J/K$ a Boltzmann-állandó.

1.1.2. Optikai abszorpció, szórási folyamatok

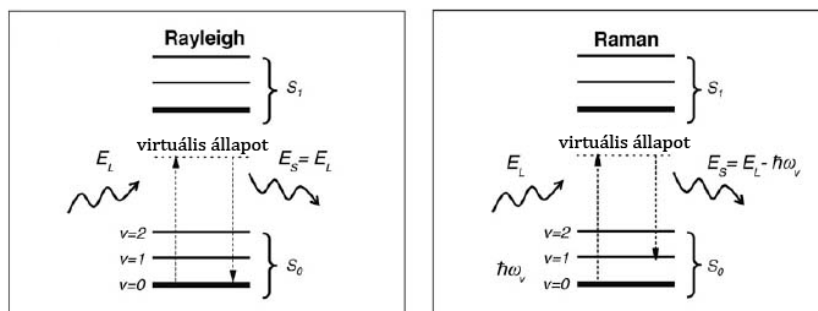
Amikor egy foton gerjeszt egy molekulát, az alacsonyabb E_a energiáról a magasabb E_b szintre kerül. Ilyenkor a foton energiája könnyen adódik: $E_\gamma = E_b - E_a$. Emisszió bekövetkezésekor az előbbi folyamat fordítottja játszódik le: a magasabb energiaszintről legerjesztődő elektron a szintek közötti energiakülönbségű fotont bocsát ki. Előfordul, hogy az elnyelt foton energiája (E_L) nagyobb, mint a kisugárzott fotoné (E_S), ilyenkor *fluoreszcenciáról* beszélünk. A folyamatról egyszerűsített vázlat látható a 2. ábrán [4].



2. ábra: Bal oldalon: egyszerűsített Jablonski-diagram [4] a fluoreszcencia szemléltetésére. A beérkező foton (E_L) az alapállapotból gerjeszt S_1 valamelyik szintjére, ahonnan gyors nem-radiatív sugárzás után radiatív átmenettel E_S energiájú foton kibocsátásával visszatér az S_0 szintek valamelyikére. Jobb oldalon: a Rhodamine 6G nevű anyag abszorpciós spektruma és a fluoreszcencia ábrázolása a hullámhossz függvényében.

Ha ábrázoljuk az elnyelt és kisugárzott fotonok energiáját a hullámhossz függvényében, akkor a két spektrum maximuma nem esik egybe. A két maximum közötti eltérést szokás *Stokes-eltolódásnak* (Stokes-shift) nevezni. Az ábrán az is látható, hogy hosszabb hullámhosszakhoz alacsonyabb energia tartozik.

Szórási folyamat lehet rugalmas és rugalmatlan (3. ábra). *Rugalmas szórás* esetén azonnali foton elnyelésről beszélünk, ahol a bejövő és a szórt energiák megegyeznek, csupán a szórt nyaláb iránya vagy polarizációja változik meg. Egyik tulajdonsága, hogy a szerkezet belső struktúrájáról ennek vizsgálatával nem kapunk információt. Ezt a folyamatot hívjuk *Rayleigh-szórásnak*. *Rugalmatlan szórás* során a bejövő és a szórt foton energiája nem egyezik meg, vagyis a különbség az átmenetre jellemző mennyiség. Az ilyen folyamat a *Raman-szórás*, ezt használjuk fel a molekulákról való információ gyűjtésekor. A diagramokon bevezethetünk ún. virtuális állapotokat, amelyek olyan matematikai konstrukciók, amelyeket maga a kölcsönhatás hoz létre, nem megengedett nívók alap- és gerjesztett állapotban. Ezek segítségével magyarázhatóak a szórások: a gerjesztés hatására az elektron egy virtuális szintre gerjesztődik, majd onnan tér vissza alapállapotba (anti-Stokes folyamat). A 3. ábrán látható a Rayleigh- és Raman (Stokes-folyamat) szórások közötti különbség [4]. Előfordulhat, hogy egy virtuális állapot egybeesik egy valóssal, olyankor a szórási folyamatot rezonánssnak nevezzük.



3. ábra: Egyszerűsített Jablonski-diagram [4]: a Rayleigh- és Raman-szórások (Stokes-folyamat) vizualizációja a virtuális állapotok segítségével.

1.1.3. A Raman-spektrum

A Raman-szórásnak két változata lehetséges: amikor a szórt foton energiája nagyobb, mint a beesőé (*anti-Stokes sugárzás*) és fordítva (*Stokes-sugárzás*). A két folyamatról készült a 4. ábra [4], amely kiválóan szemlélteti a kettő közötti különbséget. Ábrázolhatjuk továbbá a Raman-intenzitás nagyságát az eltolódás függvényében, ekkor megfigyelhető, hogy a csúcsok a 0 eltolódás körül tükröszimmetrikusan helyezkednek el, de mivel az anti-Stokes folyamat bekövetkezésének valószínűsége jóval kisebb, ezért az intenzitáscsúcsok is alacsonyabbak a negatív eltolódási értékeknél.

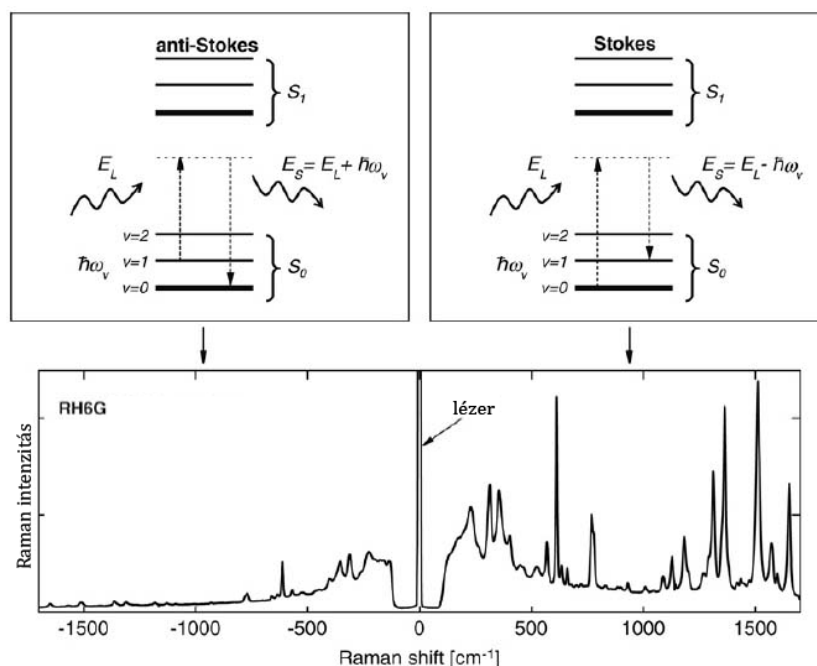
1.2. Felületerősített Raman-spektroszkópia

A felületerősített Raman-spektroszkópia (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS*) felfedezése Fleischmann 1974-es cikkéhez [5] köthető, amelyben először számoltak be érdesített ezüst felületen nagy intenzitás-erősödéssel. Ekkor még úgy gondolták, hogy a megnövelt felület felelős ezért a jelenségért, így sokan nem ezt a cikket, hanem két másikat [6,7] tekintenek a kezdetnek. Ezek a cikkek egymástól függetlenül egyszerre jelentek meg 1977-ben, és a jelenség magyarázatát a Raman-szórás hatékonyságának növekedésében látták.

A jelenség röviden a következő: molekulákat adszorbeálunk fém felszínre (vagyis ~ 10 nm-nél közelebb kerülnek egymáshoz). Ehhez még szükséges valamilyen szonda vagy szubsztrát előállítása, amely a detektálásban segít. Ennek hatására ugyanis a Raman-intenzitás megnövekedik, így a molekulák azonosítására szolgáló csúcsok a spektrumon jobban kiemelkednek a fluoreszcens háttérből. Az erősödés nagysága legalább 10^6 faktort jelent az irodalomban, ám megfelelő szubsztrát készítésével ennek sokszorosa is elérhető.

Ennek a technikának az alkalmazásakor felületi rétegekről beszélhetünk: a *monolayer*ek kb. 10 Å, a *multilayer*ek pedig több molekula vastagságúak. Ilyen esetekben problémát jelenthet a szubsztrát spektrumban megjelenő potenciális háttér, amely hozzáadódhat a jelhez és módosíthatja az eredményeket, így erre a mérések során külön figyelemmel kell lenni, az oldat hatását vizsgálni kell.

A módszerhez leginkább alkalmazható fémek az ezüst- és aranytartalmú anyagok, de több kísérlet folyik réz illetve szén használatára is. A *SERS* módszer igen változatos tudományterületeken bevethető, többek között a biofizikában



4. ábra: Egyszerűsített Jablonski-diagram [4]: anti-Stokes- és Stokes-folyamatok. Alatta a Rhodamine 6G anyag spektruma: az intenzitás a Raman-eltolódás függvényében 633 nm-es lézert használva. A csúcsok a 0 körül tükröszimmetrikusan helyezkednek el, de mivel az anti-Stokes folyamat bekövetkezésének valószínűsége jóval kisebb, ezért az intenzitás csúcsok is alacsonyabbak a negatív eltolódási értékeknél.

[8], a törvényszéki tudományokban [9], továbbá igen aktív kutatási területnek számít manapság a *Tip-Enhanced Raman Spectroscopy (TERS)* [10,11] és a nagy lehetőségekkel kecsegtető *Single Molecule SERS (SMSERS)* [12].

1.2.1. Elméletek

Ugyan a *SERS* elméletének még nem tisztázott minden részlete, a legtöbb megegyeznek abban, hogy két fő effektus játszik szerepet az intenzitás növekedésében. Ez a kettő elmélet a térerősítés (*field enhancement*) és a kémiai erősítés (*chemical enhancement*).

A térerősítés alapfeltételezése, hogy olyan, gömb alakú részecskékről beszélünk, amelyek átmérője jóval kisebb, mint a beeső sugárzás hullámhossza (tehát a görbületi sugara nagyon kicsi). A bejövő tér ugyanis a fémbe lévő elektronokat polarizálja, és ez a polarizáció követi a teret. Mivel a fém nagy vezetőképességű az optikai frekvenciákon, az elektronjai a térrel együtt oszcillálnak (ezeket hívják dipoláris felületi plazmonoknak (DSP)). Ez a lokalizált elektronpolarizáció a részecskében lokális elektromos teret kelt, ami az optikai térrel szinkronizált, de annál sokkal nagyobb. Az erősített tér függeni fog a fém optikai vezetőképességétől, valamint a fémrészecske méretétől és alakjától.

A térerősítés a két effektus közül a nagyobb, amely akkor történik, amikor

a fémrészecskék (vagy az egyenetlenségek a fém felületén) a megfelelő hullámhosszú lézerténynek vannak kitéve. Ekkor a beeső fény elektromos tere erősödik a szemcsék felszínén, vagyis megnövekedett intenzitást tapasztalunk. Az irodalmi érték erre kb. 10^4 faktor.

A kémiai erősítés a molekula és a fém között meglévő kölcsönhatások miatt lép fel. Általában elektromos effektusokat értenek alatta (pl. töltésátadás). A térerősítéssel szemben ez a hatás rövid távú, gyakran csupán a legfelső rétegre limitált, irodalmi értéke pedig 10^2 faktor erősítés.

Fontos tudni arról, mekkora erősítést könyvelhetünk el sikernek. Az 1.0 erősítés nélküli esethez képest ugyanis már akár az 1.1 értéknek is örülhetnénk, ám ez nem teszi lehetővé részletgazdagabb spektrumok előállítását. Monolayer esetén az oldat jelenléte hatással lehet a Raman-spektrum megfigyelésére. Megfelelő eredmények eléréséhez a zajokat a minimális szintre kell redukálni, tehát a szobavilágítást, a detektor sötét zaját elhanyagolható szintre kell csökkenteni a mérés során. Esetenként a lézer energiasűrűségét is minimalizálni kell, hogy a lehetséges mintasérülést elkerüljük, és a szubsztrát hőhatásra történő átalakulását csökkentsük. A szubsztrátok felépítése nagyon komplex is lehet, ezért fontos vizsgálatokat végezni, hogy ismerjük, hogy a paraméterek változtatása mennyiben befolyásolja a globális jelenségeket.

2. A kutatás

A kutatás célja a *SERS* módszerének gyakorlati megvalósítása a Bűnügyi Szakértői és Kutatóintézet számára. Az igény olyan módon merült fel, hogy a helyszíneken nagyon gyakran előforduló anyagmaradványok (textilszálak, festékanyagok) vizsgálata nehézkes, Raman-spektrumuk nem ad jól elkülöníthető csúcsokat.

Okmányok vizsgálatánál a hamisítványok eldöntéséhez fontos tudni, hogy például hány tollat használtak az írat elkészítéséhez, esetleg módosították-e bármely részét utólag egy ugyanolyan színű, de különböző íróeszkővel. Ilyenkor szintén segítségünkre lehet a Raman-spektroszkópia, ám a tinták esetében kellemetlenül magasra nőhet a fluoreszcens háttér, valamint a gyakori közös összetevők lehetetlenné tehetik az egyértelmű elkülönítést.

Külföldi bűnügyi laboratóriumok már kezdik rendszeresen alkalmazni ezt az újfajta technológiát, hiszen a számtalan publikációban változatos megoldásokat dolgoztak ki az elmúlt évek során. Bizonyos cégektől megvásárolhatók külön erre a célra kidolgozott „kit”-ek, ám ezek ára szinte megfizethetetlen, pedig az igény nagy lenne rá hazánkban is. A Raman-műszer az intézetben már adott, a módszer pedig gyorsabb és eredményesebb bűnüldözéssel kecsegtet.

2.1. A használt műszer

A méréseket a HORIBA Jobin Yvon cég LabRAM ARAMIS típusú Raman-eszközzel készítettem (5. ábra). Az eszköz három fajta lézerrel rendelkezik: egy 532 nm-es, egy 633 nm-es (He-Ne) és egy 785 nm-es hulláhhosszú monokromatikus fényforrással. A kísérletek elején leginkább az 532 nm hullámhosszúságú lézert használtam, ám nyár elején sajnos ez és a 785 nm-es elromlottak, és a javítás csak októberben fejeződött be. Így nem maradt sok idő a különböző lézerekkel felvett spektrumok összehasonlítására, ez a feladat is szerepel a jövőbeli vizsgálatok között.

Az eszköz mikroszkópi része négyfajta objektívlencsével (3 féle nagyítással) rendelkezik: 10-szeres, 50-szeres (és egy hosszú munkatávolságú 50-szeres, rövid: 50xLWD) valamint egy 100-szoros nagyítású objektívvel. A gyárilag meghatározott térbeli felbontás a 100-szoros objektívre a 633 nm-es lézerrel $\sim 1 \mu m$, a konfokális mélységi felbontás pedig $\sim 2 \mu m$. Üveg vagy fém tárgylemezen, továbbá zselatin fólián készítjük elő a mintát. Textilszálak válogatásánál csipeszt, bontótűt használunk, külön reagens nem szükséges az alap Raman-vizsgálatokhoz. A műszer rezgésmentes asztalon található, üzemi működéshez a megfelelő környezeti feltételek fennállását (hőmérséklet, páratartalom) rendszeresen ellenőrizni és dokumentálni kell.

A berendezés a lézerből érkező foton és a molekula rugalmatlan ütközése során keletkező szórt fényvonalak (Raman-vonalak) távolságát méri a Rayleigh-vonaltól, ezt nevezzük Raman-eltolódásnak (Raman-shift). Ezek függvényében ábrázolva a megfelelő Raman-vonalak intenzitását kapjuk a Raman-spektrumot.

2.1.1. Kalibrálás

A hullámszám-skála ellenőrzését minden mérési nap elején el kell végezni minden olyan lézerre és rácsra, amelyet használni szeretnénk. A kalibrálást szilícium minta spektrumának felvételével végezzük, aminek a hullámhossz-skálán 0 nm-re



5. ábra: A HORIBA Jobin Yvon cég LabRAM ARAMIS típusú Ramam eszköze, amellyel a méréseimet végeztem.

kell centralizálva lennie. Ha ettől eltérés látható, addig módosítjuk a beállításainkat, amíg a feltétel teljesül. Ezután ellenőrizhetjük a hullámszámskálán is a szilícium vonalának helyét (520 cm^{-1}). Az eltérésnek általában kisebbnek kell lennie egy előre meghatározott értéknél, különben értesíteni kell a szervízt.

Az eredményeket befolyásoló tényezők az alábbiak lehetnek. Fontos a spektrumpfelvétel optimális mérési paramétereinek meghatározása. Ebben segítségül lehetnek a mintáról szerzett előzetes ismeretek, gyakorlati tapasztalatok, amelyeket különböző kísérleti úton határozhatunk meg. Fontos tényező a hőmérséklet, ugyanis mind a relatív hullámszám-skála pontossága, mind pedig a nulla vonal pontossága függ ettől a paramétertől. Ennek hatására a csúcsok maximuma lineáris eltolódást szenvedhet, így a labor szobában igyekszünk állandó hőmérsékletet kialakítani. A fluoreszcencia nagysága természetesen függ a mintától, mégis igyekezni kell olyan területeket keresni a mikroszkópi képen, ahol várhatóan alacsonyabb háttérrel kapunk. Ez természetesen gyakorlat és többszöri próbálkozás kérdése. Figyelembe kell venni a minta méretét is, hiszen a laterális felbontásnál kisebb méretű minta csupán a környezetével együtt mérhető. Ha a vizsgált anyag nagyobb mértékben szennyezett a meghatározó anyagtól idegen összetevőkkel, akkor a szennyezőre jellemző csúcsok is megjelennek a spektrumban, ami tovább nehezíti az analízis elvégzését.

2.2. Az oldat

Rövid utánajárás után az irodalomban fellelhető egyik legelterjedtebb oldat az 1982-ben publikált **Lee – Meissel féle ezüst-kolloid oldat** [13]. Nagyon sok kísérlet és leírás található róla, elkészítése is egyszerűnek mondható, így az a döntésünk született, hogy ezzel a módszerrel szeretnénk részletesebben foglalkozni.

2.2.1. Elvárások az oldattal

Viszonylag sok elvárásunk lehet egy ilyen precízen kidolgozott szubsztráttal kapcsolatban. Elsősorban a *SERS* elveire kell gondolni. Fontos, hogy az oldatban

lévő részecskék nagy fényvisszaverő képességgel rendelkezzenek, ennek eleget tesz pl. az ezüst, az arany és a réz.

Az erősítés nagysága függ a fém optikai tulajdonságaitól és a lézer hullámhosszától (pl. ezüst esetében ajánlott az 532 nm-es lézer használata, aranyra és rézre a 600 nm-nél nagyobb hullámhosszúságú lézert alkalmaznak). Erősen módosulhat az erősítés nagysága a részecskék alakjától függően [14]. Általában négy csoportot szokás emlegetni: a gömbi, az elliptikus, szabálytalan és egyéb (nanocsillag, nanovirág [15], nanokocka [16]) alakúakat.

Az erősítés nagysága és az ehhez tartozó háttér limitálja az érzékelhetőség határát egy adott oldatra. Továbbá a különböző módokon előállított szubsztrátok nagyban különbözhetnek egymástól a preparációt figyelembe véve. Ezért törekedni kell a legegyszerűbben és legolcsóbban elkészíthető megoldás kiválasztására, szem előtt tartva a tömeggyártás lehetőségét. Az erősítésnek reprodukálhatónak kell lennie bármilyen szükséges szinten, ez az oldatok stabilitásáról és az oldat megfelelő ismeretéről árulkodik. Előkerül az elkészítés utáni stabilitás kérdése is. Ideális esetben ugyanis határozatlan az ún. „polc-idő”, vagyis az erősítésvesztés nélkül eltelt idő végtelen. Ez nem valósul meg reális esetben, a legtöbb felhasználó igyekszik minél fiatalabb szubsztráttal dolgozni, nem ritka, hogy néhol 1-2 hétben határozzák meg az oldat szavatosságát. Szükséges, hogy a szubsztrátok kellően módosíthatóak legyenek, hogy mindig a megfelelőt lehessen használni, tekintettel a minta tulajdonságaira. Nem utolsó szempont a kiválasztásban, hogy a szubsztrátok optimalizáltak bizonyos hullámhosszakra, így a választásunk függ a meglévő Raman-műszertől, vagyis a benne foglalt lézerektől.

A teljesség igénye nélkül felsorolnék párat az igen változatos *SERS* megvalósítási módok közül: elektrokémiailag érdesített ezüst [17], fémgőz lerakódás, fém kolloid oldatok, maratott fémfelületek, fotoredukált fémrészecskék, stb. Az általunk használt módszer tehát a fém kolloid oldatok alkalmazása, amely kémiai reakcióval lett előállítva vizes környezetben.

2.2.2. Nehézségek

Az előállítás előtt érdemes megkeresni a legolcsóbban és legegyszerűbben előállítható oldatot, ami megfelel az összes elvárásunknak. Nem megoldott probléma számunkra, hogy hogyan nyerhetjük ki a textilszálakból a színezéket úgy, hogy nem rongáljuk meg azzal a bizonyítékot. Az oldatban lévő fémrészecskéket ugyanis a színezék molekuláihoz szeretnénk minél közelebb vinni. Vizsgálandó probléma lehet az is, hogyan függ az erősítés nagysága a befedtség mértékétől [18], vagyis mennyire kell besűríteni a szubsztrátot, mielőtt a felületre vinnénk.

A paraméterek meghatározásához többféle módszert is használhatunk. Lehetőségeink a szemcseméret nagyságának és eloszlásának meghatározására a röntgen vonalprofil analízis [19] és a pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) [20] volt.

2.2.3. Előállítás: Lee - Meisel formula

Az 1982-es cikkben [13] a következő recept található. Minden eszközt, amit a készítés során használunk, háromszorosan desztillált vízzel kell alaposan kimosni a szennyeződések eltávolítása céljából. 90 mg ezüst-nitrátot ($AgNO_3$) feloldunk 500 ml desztillált vízben (H_2O), és folyamatos keverés közben forrásig melegítjük. Ekkor 1%-os nátrium-citrát vizes oldatot adunk hozzá (10 ml, vagyis 0.1

g oldott anyaggal). Az oldatot ezután kb 1 óráig forrásponton tartjuk, közben a keverés folyamatos, az elpárolgott vizet pedig úgy adagoljuk hozzá, hogy vég-eredményben fél litert kapjunk. Az így kapott ezüst-kolloid oldat zöldessárga színű, és az abszorpciós maximuma 420 nm -nél van.

A receptet néhány ponton módosítottuk. A fordulatszámától függött, hogy mekkora hőmérsékletet tudtunk elérni, maximális fordulatszámon (1500 1/perc -en) nem értük el a 100°C -ot, így a sebességet visszavettem 500 1/perc -re, ami még elég intenzív keverésnek számított, és a megfelelő hőmérsékletet is elértem. A keverést kb. 70 percig tartottuk, ezután pedig fagyásponton lévő vízbe helyeztem az üveget, és a gyors hűtés alatt is állandó volt a keverés. Egyes receptek ioncserélt vizet javasolnak oldószerként, mi azonban maradtunk az eredeti leírásnál ebben a tekintetben.

A folyamatról készült a 6. ábra, és az eredmény valóban megfelel a cikkben leírtaknak.



6. ábra: A Lee - Meisel oldat elkészítésének fázisai. Az ezüst-nitrát és a desztillált víz keveréke teljesen átlátszó, majd a nátrium-citrát hozzáadása után először borostyánszínűvé válik (a), aztán pár percen belül sárgászöld (b) és végül zöldes színű (c) lesz.

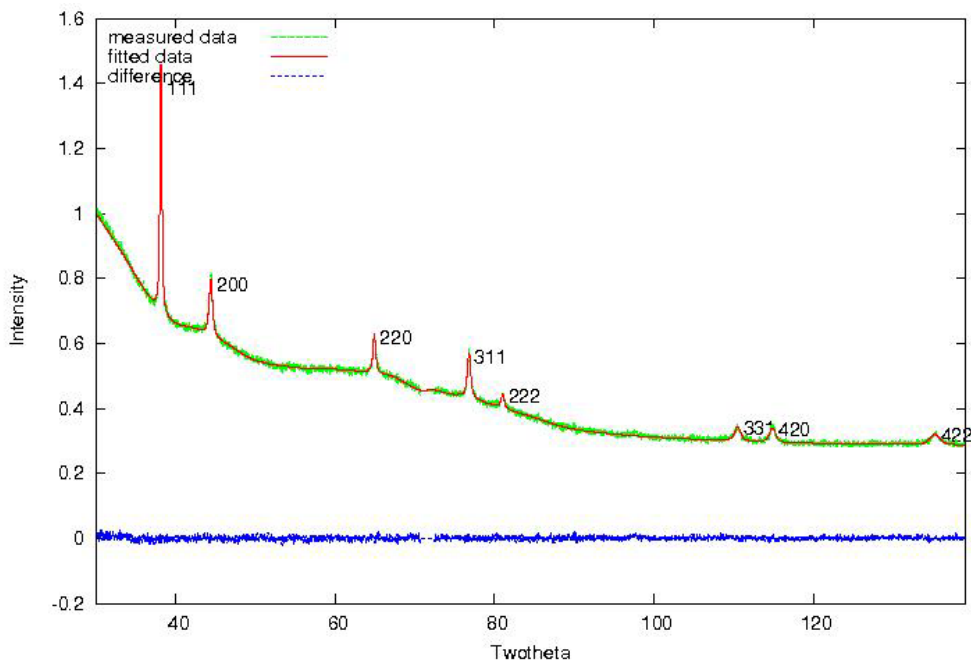
Az elkészítéshez szükséges eszközöket (fűthető keverőgép és precíziós mérleg) a Központi Kémiai Kutatóintézetben használhattam. Az oldatot ezután hűtőben tároljuk kb. 2°C hőmérsékleten, hogy redukáljuk a hőmozgásból származó esetleges átalakulási folyamatokat.

Ezzel olyan nanoméretű szemcséket tartalmazó szubsztrátot kaptam, amely alkalmas a SERS gyakorlati megvalósítására. Az oldat stabilnak mondható, ám az ülepedési folyamat már pár napon belül megfigyelhető. Ennek ellenére ha felrázzuk a folyadékot, a részecskék újra elkeverednek és viszonylag homogénnek tekinthető a szemcsék eloszlása.

2.2.4. Röntgen vonalprofil analízis (XPA)

Az elkészült oldatot először XPA [19] segítségével vizsgáltuk meg. Ezzel a módszerrel a mikroszerkezetről kapunk információt. Ha végtelen nagy kiterjedésű és hibátlan kristályunk lenne, akkor a diffrakciós csúcsok Dirac-delta alakúak lennének. Ez azonban nem valósul meg a szemcseméret és rácshibák miatt, így a csúcsok kiszélesednek. Ezek alapján határoztuk meg az oldat fontosabb paramétereit. A konvolúciós teljes profil illesztés (CMWP) magyarázatát a [19]

hivatkozás részletesen tartalmazza, így abba bővebben nem megyek bele. A kapott illesztés és kiértékelés a 7. ábrán látható. A használt eszköz az *ELTE Anyagfizikai Tanszékének* forgóanódos diffraktométere volt.



7. ábra: A CMWP illesztés eredménye: a mért intenzitás nagysága a 2θ függvényében. Zöld színnel a mért, pirossal az illesztett adatsor látható, kékkel pedig a kettő közötti eltérést ábrázolta a kiértékelő program.

A kiértékeléshez feltételezni kellett, hogy a szemcsék gömb alakúak és log-normális méreteloszlást használunk, aminek mediánja és varianciája kijön az illesztésből. $m = 40 \text{ nm}$ a szemcseméret eloszlásának közepe, vagyis az a méret, aminél kisebb vagy nagyobb szemcsék egyenlő valószínűséggel vannak az eloszlásban. $\sigma = 0.265$ a szemcseméret eloszlásának szórása, ez az adat az eloszlás szélességét jellemzi. Ezen adatokból kapjuk a felülettel súlyozott szemcseméretet:

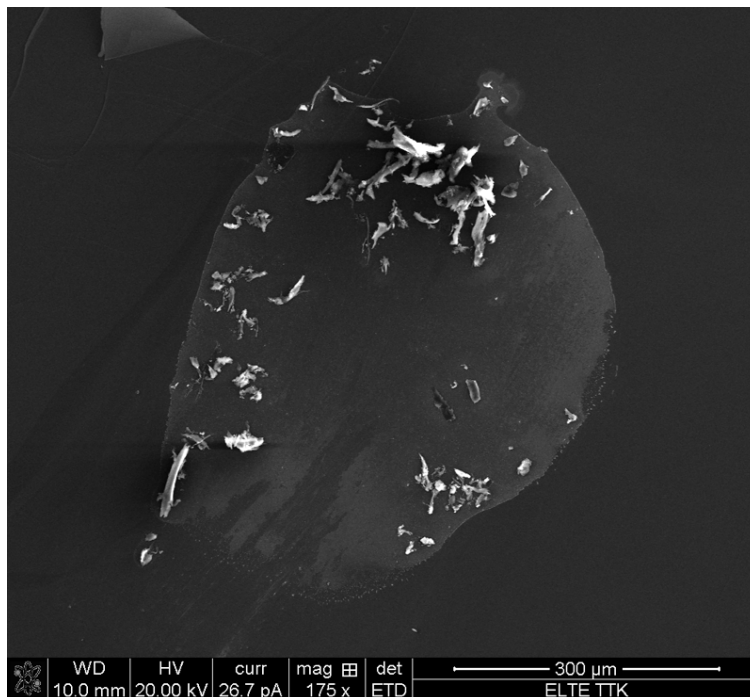
$$x_{area} = m \cdot \exp(2.5 \cdot \sigma^2) = 47.7 \text{ nm}. \quad (2)$$

A kiértékelésből az is kiderült számunkra, hogy a vonalak szélesedését javarészt a szemcseméret okozza, vagyis a diszlokációs szélesedés elenyésző mértékben jelentkezik.

2.2.5. Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálat

Az ELTE új SEM-készülékével is volt szerencsénk megvizsgálni a szubsztrátot. A 8. ábrán látható a tárgyasztalra cseppentett oldat. A szemléletesség kedvéért a csepp átlagos átmérője $460 \mu\text{m}$. A nagyobb fehér szerkezetek valószínűleg szennyeződések, amelyek vagy a felviteli folyamat során kerültek rá, vagy maga az oldat is tartalmazza őket és a készítés vagy tárolás során keveredett

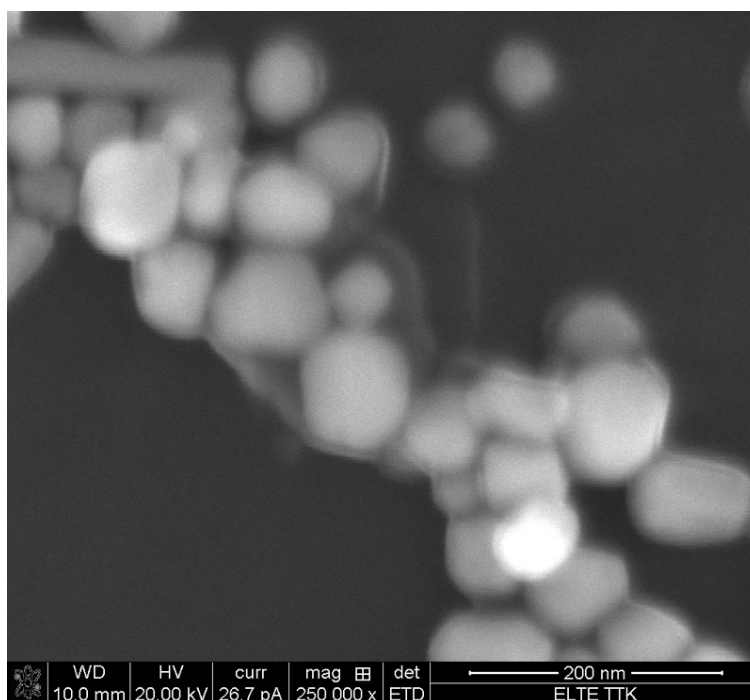
bele. Megoldást jelenthet a későbbi mérések során, ha a cseppet nem az oldat felszínéről választjuk le, hiszen ott nagyobb valószínűséggel találunk idegen anyagot, hanem egy tű segítségével a folyadék belsejéből mintavételezünk. Sajnos a dolgozat beadásáig nem sikerült többet megtudni erről. A szennyezések méreteloszlása is igen változatos, a kisebb ($10\ \mu\text{m}$ -es) méretűektől az egészen jelentősekig ($90\ \mu\text{m}$).



8. ábra: Az oldatról készült SEM-felvétel. Ezen a képen a teljes csepp látható, a fehéres részek valószínűleg szennyeződések.

A 9. ábrán belenagyítottunk egy szennyeződésmentes részbe a cseppen belül. Ezen a képen már jól megfigyelhetők az ezüst részecskék, amelyeket egyfajta burok vesz körül. A szemcseméretetek átlagos eloszlása ezen a képen $60 - 90\ \text{nm}$ között változik, a burok átlagos átmérője pedig $10\ \text{nm}$ körül mozog. A burok nem befolyásolja az oldat viselkedését, sőt, stabilizálja a kolloid részecskéket, mert megakadályozza azok aggregálódását. Ebben az oldatban a nátrium-citrát tölti be mind a redukálószer, mind pedig a stabilizáló hatóanyag szerepét. A képről már az is egyértelműen látszik, hogy a szemcsék alakja gömbölyű, apróbb egyenetlenségekkel, tehát a röntgen vonalprofil analízis kiértékelésekor vett feltételezések helyesek voltak.

A 10. ábra azért fontos, mert innen kaphatjuk meg a szemcsék átlagos sűrűségét. A kép egy viszonylag homogén részről készült a csepp belsejében, a fényképezett terület $30.82\ \mu\text{m}^2$, és erre a területre $83\ \text{db}$ gömb alakú szemcse és kb. $3\ \text{db}$ pálcika alakú ezüst részecske jut. Ez alapján tehát az átlagos szemcsesűrűség ebben az oldatban száradás után $\sim 2.7\ 1/\mu\text{m}^2$. Ezen a képen válik először láthatóvá, hogy nem csupán szférikus, de csőszerű ezüst szemcsék is keletkeznek az oldatban, amelyeknek egyébként sokkal rosszabb az erősítési



9. ábra: A csepp belsejének szennyeződésmentes része az ezüst részecskékkal és az azokat körülvevő burokkal. A szemcsék átlagos mérete 60 – 90 nm körüli érték.

hatásuk, mint az egyéb alakúaknak [14].

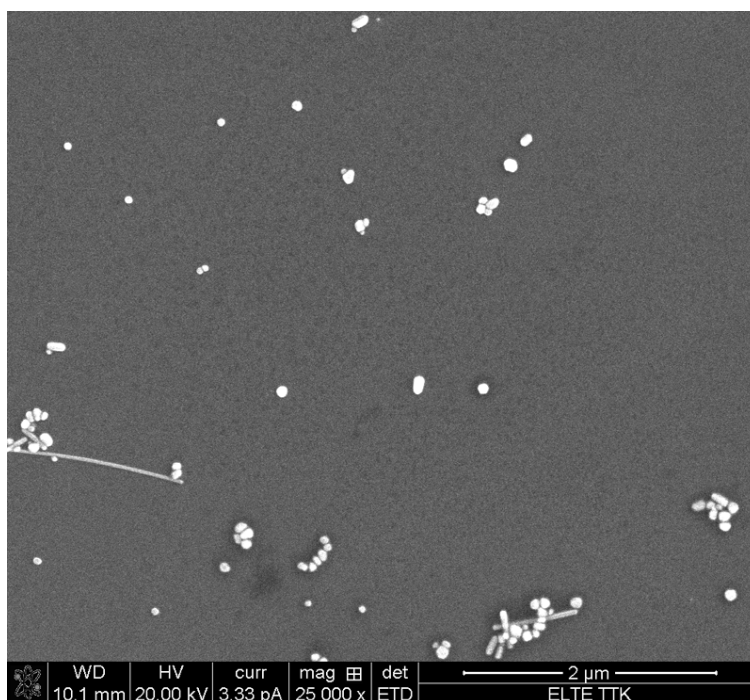
A 11. ábrán néhány különálló szemcse méretét is megmértük szoftveresen. Ennek a képnek a segítségével tudtam ellenőrizni a saját méréseim helyességét, amelyeket az *ImageJ* nevű programmal végeztem.

A 12. ábra csupán érdekességgépp készült. Megvizsgáltuk a nagyobb szennyeződéseket, amelyek felszínén is láthatóak voltak az ezüst szemcsék. A szennyeződés jól láthatóan üreges szerkezetű.

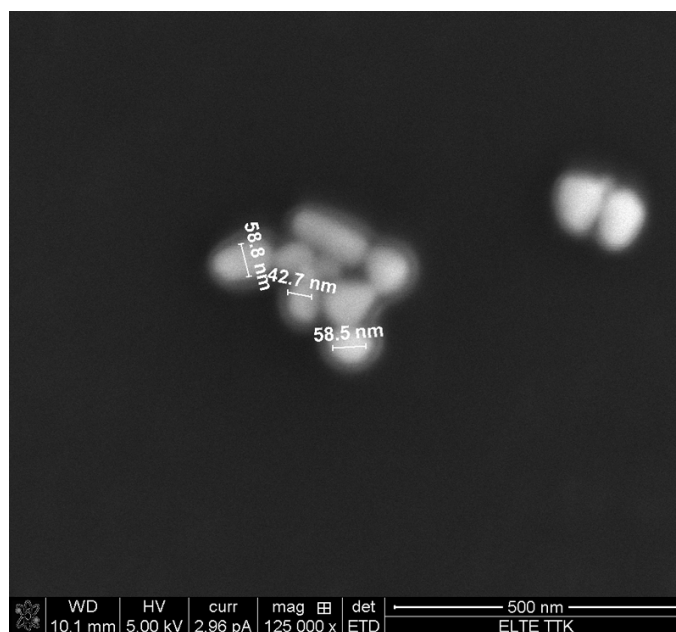
A 13. ábra a csepp széléről készült, jól látható, hogy a beszáradás következtében úgynevezett front alakul ki, ahol az ezüst szemcsék sokkal sűrűbben helyezkednek el, mint a csepp belsejében. Meg lehet figyelni tehát azt is, hogy egy mintára csöppentéssel viszem fel az odatot – akkor a beszáradási fronton jóval nagyobb lehet a szemcsék sűrűsége –, vagy áztatom a mintát. A 13. ábrán is megfigyelhetők a hosszúkas pálcikák, amelyek szintén a fronttal párhuzamosan helyezkednek el.

Végző mérésként az elemanalízist végeztük el röntgen fotonok segítségével, az eredmény a 14. ábrán látható. A detektált foton energiájának függvényében ábrázoltuk a beütésszámot. Jól kiemelkednek az ezüst $L - \alpha$ és $L - \beta$ vonalai, továbbá egy kis rezet is gyaníthatunk felfedezni. A *Mg* és *Na* $K - \alpha$ vonalai valószínűbbnek tűntek, mint a nehezebb elemek, így azokat is bejelöltük. Az oxigén jelenléte kétséges, inkább csak találgatás mint biztos adat. A magas szén a hordozó miatt jelenik meg.

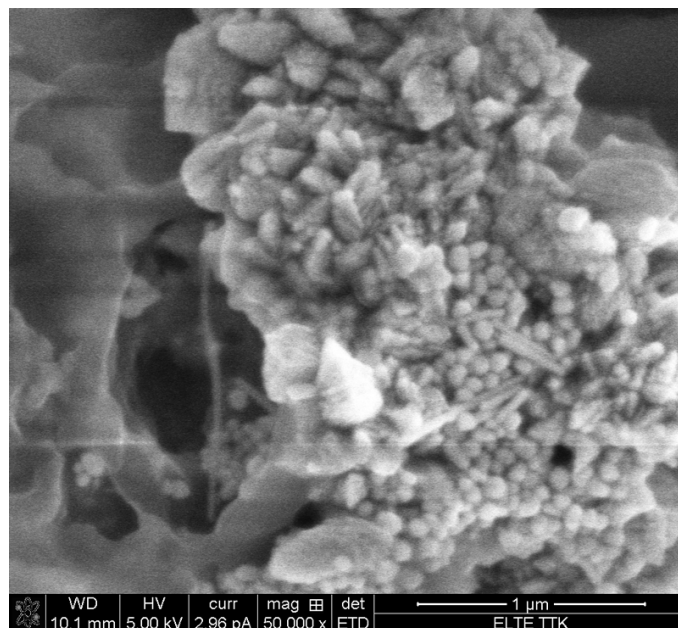
A számadatokat az 1. táblázatban foglaltam össze.



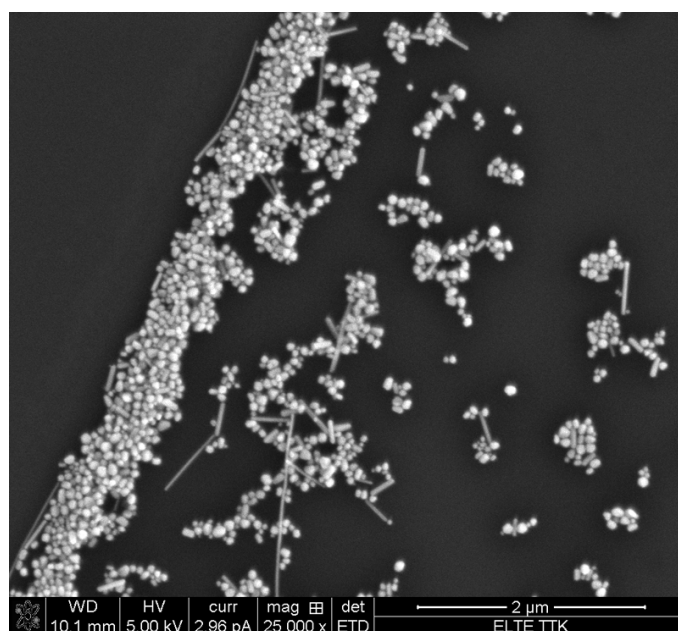
10. ábra: A szemcsék felületi sűrűségének meghatározásához használt kép a csepp belsejében készült, ahol a szemcsék eloszlása homogénnek volt tekinthető.



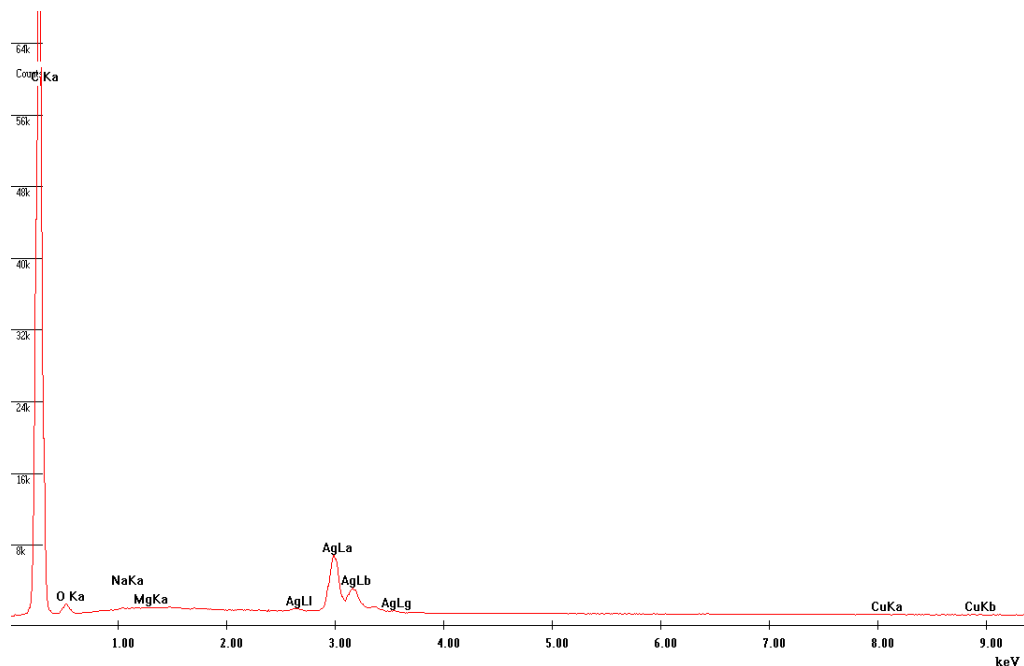
11. ábra: Az ábrán látható értékeket a műszerhez készült program segítségével illesztettük a fotóra.



12. ábra: Egy nagyobb szennyeződésről készült felvétel. Az idegen üreges szerkezetű anyag felszínére kiültek az ezüstrészecskék.



13. ábra: A csepp széléről készült képen látható, hogy a beszáradás következtében frontvonal alakul ki, ahol a szemcsék sűrűbben oszlanak el, mint a csepp belsejében.



14. ábra: Az oldat röntgen fotonok általi elemanalízise. Jól láthatóak az ezüst csúcsai, ezen felül bejelöltük a réz, a magnézium és a nátrium kevsésbé bizonytalan csúcsait.

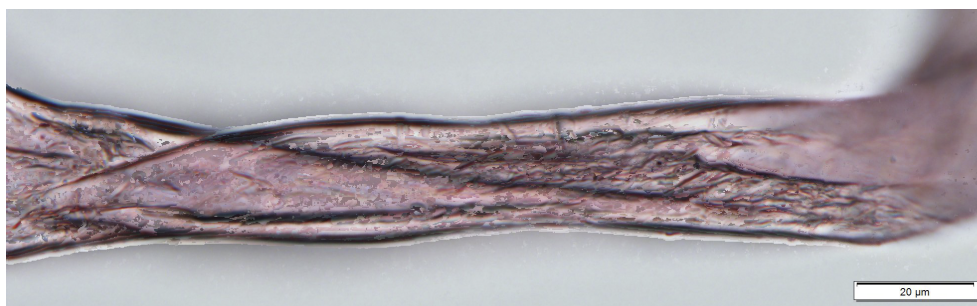
Elem, vonal	Tömegszázalék [%]	Atomszázalék [%]	Csúcs/háttér arány
C, K	85.34	94.50	382.42
O, K	5.14	4.28	3.35
Na, K	0.07	0.04	0.11
Mg, K	0.04	0.02	0.07
Ag, L	9.37	1.15	9.67
Cu, K	0.03	0.01	0.06
Összesen:	100.00	100.00	-

1. táblázat: A SEM eszközzel készült analízis adatai

3. Az oldat alkalmazása textilszálon és színezéken

Az elkészült oldatot az előzetes vizsgálatok után végre a gyakorlatban is kipróbálhattam. Mintát egy textilgyűjteményből választottunk, ami nemcsak a megfestett pamutszálát tartalmazta, hanem a szál színezéséhez alkalmazott festékpont is. Ez azért előnyös, mert ha a színezéket és a pamutszálát külön-külön is megvizsgáljuk, kiderülhet, hogy a textilben lévő festékhez kevésbé tudunk hozzáférni, ezért rosszabb spektrumot kaphatunk, szükséges lehet egy olyan módszer kidolgozása, ami lehetővé teszi, hogy jobb információkat nyerjünk.

A választott minta *Durofast* márkájú direkt színezékkal (**57-es színezék**) színezett bordó színű pamutszál (**13-as pamutszál**) volt. A kezeletlen textilszálról készült az a mikroszkópos kép, amelyet a 15. ábrán láthatunk. Minden mérést ezen a mintán a 100x-os nagyítású objektívvel végeztem.



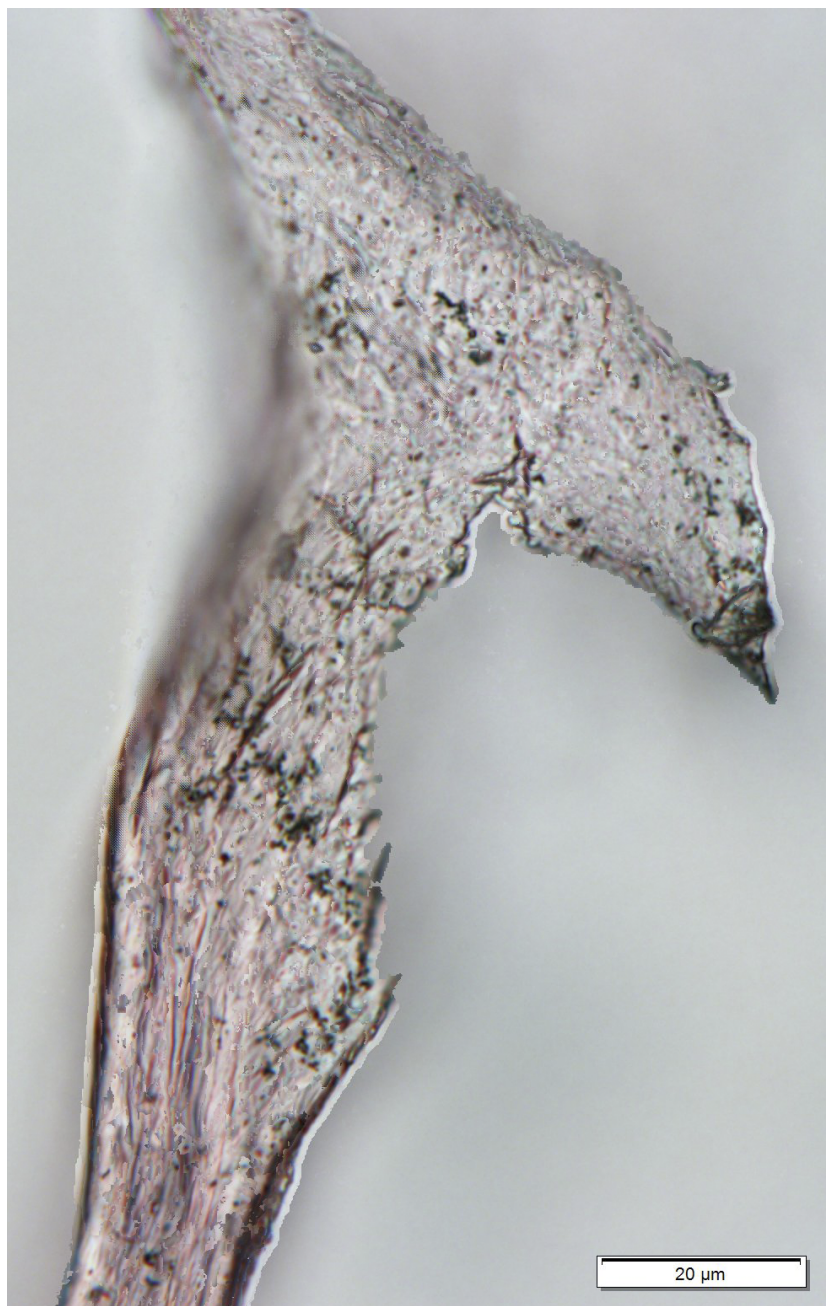
15. ábra: A 13-as pamutszál – 57-es színezék mikroszkópi képe. Az oldat gyakorlatban történő kipróbálását ezen a mintán hajtottuk végre.

Az oldattal való kezelés után is lefényképeztük a szálát, az eredmény látható a 16. ábrán.

Két tárgylemezt használtam: fémlamezt és zselatin fóliát. A rácsok kiválasztása attól függött, hogy milyen részletesen szeretném felvenni a spektrumot. Leggyakrabban a 300-as ráccsal mértem, ezzel rövidebb ideig tart a mérés, viszont a spektrum nem lesz olyan részletgazdag, mint a 600-assal. A mintán végzett méréseket többször is elvégeztem azonos körülmények között, több különböző helyen is mérve, ám a dolgozatomban csak a legjobban sikerült, legjellegzetesebb spektrumokat válogattam össze.

A szűrőket is a mérésekhez igazítottam. Szűrő nélkül ($D - -$) a fény áteresztése 100%, $D0.3$ szűrőre az áteresztés 50%, $D0.6$ -ra 25%, $D1$ -re 10%, $D2$ -re 1%, $D3$ -ra 0.1% és $D4$ -re pedig 0.01% az áteresztés.

A 17. ábrán három Raman-spektrumot ábrázoltam. A *piros* és *fekete* spektrumok a 785 nm-es ill. az 532 nm-es lézerekkel, a *kék* spektrum a 633 nm-es lézerrel készült a textilszálról. Jól látható, hogy kitartó próbálkozással jobb minőségű felvételek is készíthetők. Összehasonlíthatjuk, hogy a fő csúcsok kb. azonos eltolódási értékeknél helyezkednek el, mindössze az intenzitások nagyságában van különbség. Szembetűnő a különbség a 300–600 cm^{-1} -es és 1000–1200 cm^{-1} -es intervallumok környékén. Ez az eltérés főleg abból adódik, hogy a minta különbözőképpen reagál a különböző hullámhosszú fényekre, ezért érdemes mindhárom lézerrel mérni, hogy a legjellemzőbb spektrumot vehessük fel.



16. ábra: A pamutszál mikroszkópi képe az oldattal való kezelés után.

Fontos adatok továbbá, hogy mennyi ideig készült a spektrum (*exposition time*, t_{exp}), hogy melyik rácsot használtuk, illetve hogy mekkora szűrőt választottunk. A spektrumokat a könnyebb összehasonlítás végett alapvonal-korrigálva ábrázoltam, vagyis a zavaró fluoreszcens háttérrel leválasztottam a csúcsokat.

A 633 nm-es (fekete) spektrum adatai: $t_{exp} = 15 \text{ sec}$, rács: 600, szűrő: $D - -$.

A 785 nm-es (piros) spektrum adatai: $t_{exp} = 60 \text{ sec}$, rács: 300, szűrő: $D0.3$.

Az 532 nm-es (kék) spektrum adatai: $t_{exp} = 1 \text{ sec}$, rács: 300, szűrő: $D0.3$.

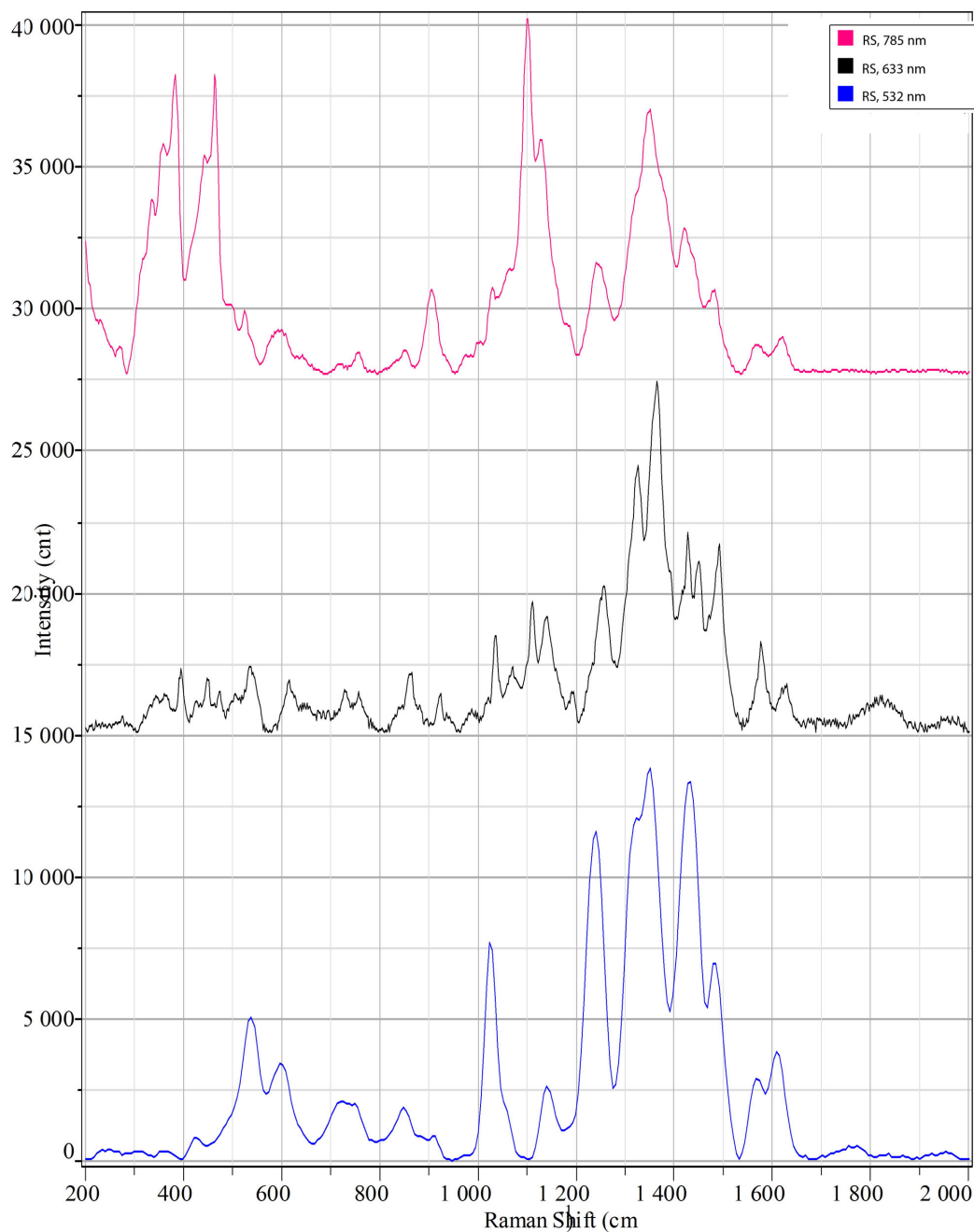
Az eredeti Raman-spektrumok felvételét követően a textilszálatokat kezeltük az oldattal. Ez kétféle módszert jelent: a tárgylemezre kikészített szála injekciós tűvel rácseppentettem és a folyadékot hagytam megszáradni (20 – 30 percig), a másik módszerrel pedig egy nagyobb cseppbe áztattam óvatosan a szálat (ügyelve a szennyezés elkerülésére), majd azt is száradni hagytam.

A 18. ábrán látható fekete spektrum zselatin fólia tárgylemezen készült csöppentéssel, $t_{exp} = 3 \text{ sec}$, lézer: 532 nm, rács: 300, szűrő: $D2$. Rögtön szembeütő, hogy sokkal nagyobb szűrőt kellett választanom, amely csak a fotonok 1%-át engedi át a korábbi 50% helyett, ez igen nagy intenzitás növekedést jelent. Mindkét spektrum az 532 nm-es lézerrel készült. A csúcsok az oldat nélküli spektrumokkal összevetve közel azonos helyen vannak, kevés eltolódás ugyan tapasztalható, ám erre többek között a [4] is figyelmeztet. Az oldat tehát nem okoz gyökeres változást a spektrumban, az intenzitás valóban drasztikusan megemelkedett a kezeletlen esethez képest.

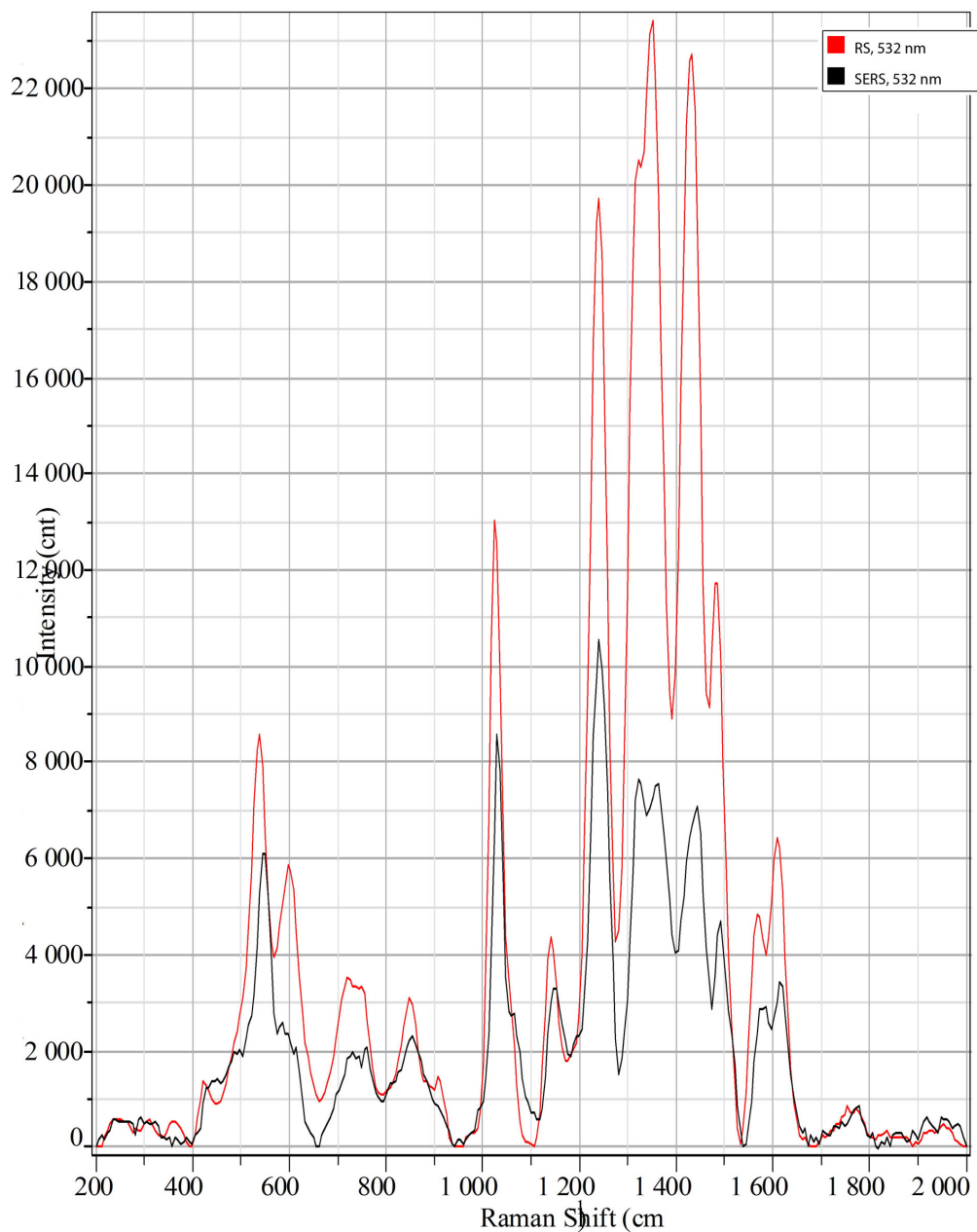
A 19. ábrán ugyanezt a textilszálat vizsgáltam, de két különböző sűrűségű oldattal. Ennél a mérésnél már két különböző sűrűségű oldattal dolgoztam. A besűrítés centrifugában történt, 1 órán keresztül 3100 rpm-en tartott, ami után az üveg aljára ülepedett oldatrészt használtam. Hogy mennyivel sűrűbb ez az oldat, arról pontos adatokkal nem szolgálhatok, hiszen ezekhez a vizsgálatokhoz nem kaptam mérési időt a SEM-hez. Apró eltérések itt is megfigyelhetők. A legszembetűnőbb a sűrűbb oldattal kezelt szál esetében jóval alacsonyabb alapvonal jelentkezik, mint az sűrítetlen oldattal kezeltnél. A hordozó jelenlétéről a kék spektrumon a 250 cm^{-1} körül megjelenő csúcs árulkodik, amely fém tárgylemez esetén minden alkalommal megfigyelhető. A zselatin fólián preparált mintán ez a csúcs hiányzik. Az 1450 cm^{-1} érték körül a sűrített oldattal jobban szétválik a csúcs, mint az alap oldattal kezelt esetben, vagy akár a kezeletlen Raman-spektrumon. A fekete spektrum adatai: $t_{exp} = 3 \text{ sec}$, lézer: 532 nm, rács: 300, szűrő: $D2$, zselatin fólián. A piros spektrum adatai: $t_{exp} = 1 \text{ sec}$, lézer: 532 nm, rács: 300, szűrő: $D0.3$.

A 20. ábrán megfigyelhető az a jelenség, ami miatt a zselatin fólia mégsem mindig a megfelelő választás. Mindkét spektrum magáról a beszárított oldatról készült. A fekete spektrum a sűrített oldatról készült fém lemezen. Itt is jól látható a korábban említett, kb. 250 cm^{-1} -nél megjelenő csúcs, amely a fém tárgylemezre jellemző. Az is látszik, hogy az oldatnak van saját spektruma, a SERS méréseknél azonban ez mégsem zavar minket. A kék spektrum zselatin fólián készült, és a jellegzetes szén-csúcs látszik rajta. Ez azt jelenti, hogy a mérés alatt a lézer hatására nemcsak az oldat, de még a hordozó is elégett, így a csúcsok közül csak a szén azonosítható be. A fekete spektrum adatai: $t_{exp} = 1 \text{ sec}$, lézer: 532 nm, rács: 300, szűrő: $D0.3$, sűrített oldat fém lemezen. A kék spektrum adatai: $t_{exp} = 1 \text{ sec}$, lézer: 532 nm, rács: 300, szűrő: $D1$, sűrített oldat zselatin fólián.

Ezekből a spektrumokból látszik, hogy legtöbb információt a fém lemezen készített spektrumok adták, tehát a továbbiakban előnyösebb lehet ezeken végezni a kutatásokat. Közrejátszhat ugyanis a plazmonok viselkedésében és az intenzitások növekedésében a fém hordozó, ám ez csak akkor jelentős, ha a minta, amit vizsgálunk, valóban közvetlen kapcsolatban áll a felülettel, ellenben



17. ábra: A kezeletlen pamutszárlól készült Raman-spektrumok. A piros spektrum a 785 nm-es lézerrel, a fekete a 633 nm-es lézerrel, a kék pedig az 532 nm-es lézerrel készült.



18. ábra: A fekete spektrum csöppentéssel készült, $t_{exp} = 3 \text{ sec}$, lézer: 532 nm, rács: 300, szűrő: D2. A piros spektrum adatai: $t_{exp} = 1 \text{ sec}$, lézer: 532 nm, rács: 300, szűrő: D0.3.

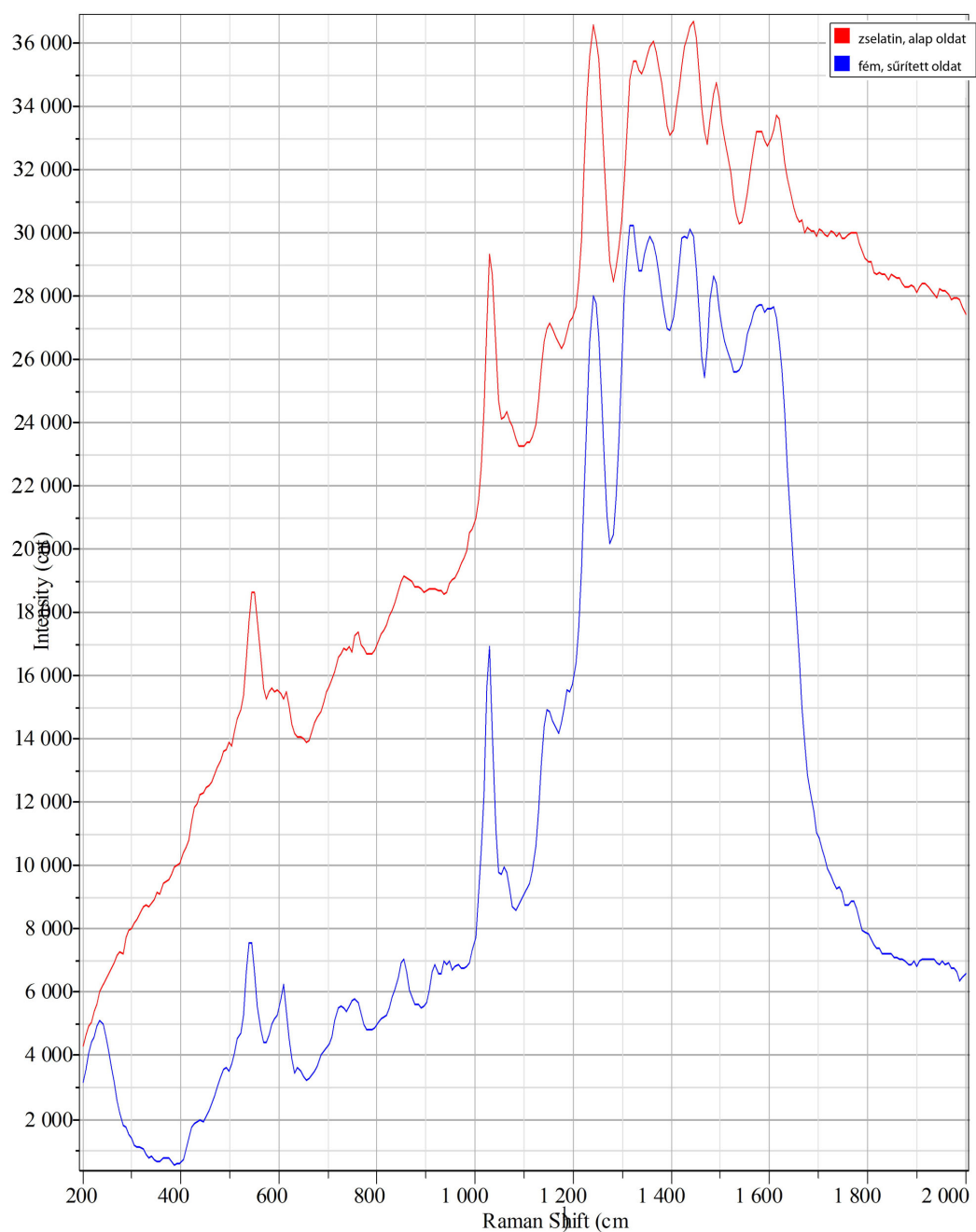
pl. egy textilszál esetén nincs kontaktus a színezék és a fém hordozó között, így ekkor nem tapasztalható ebből származó növekedés. Látható, hogy a sűrűbb

oldat nem feltétlenül ad jobb spektrumot, de mindenképpen megéri további kutatásokat végezni ennek pontosabb megértéséhez. Itt is igaz, hogy a megfelelő eredményhez több kísérlet szükséges.

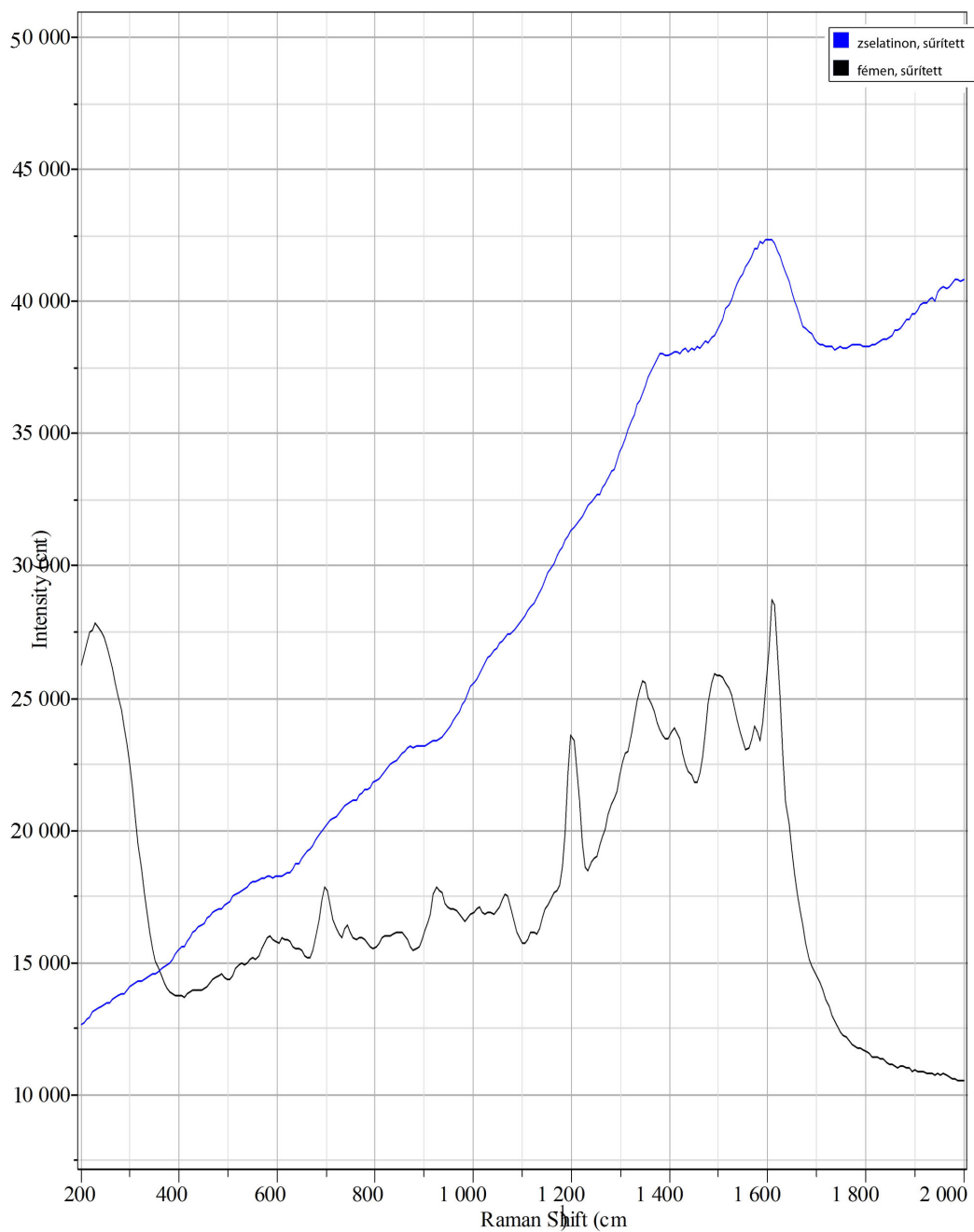
A 21. ábrán össze lehet vetni a különböző lézerek hatását. A piros és a kék spektrum is ugyanarról a textilszálról készült, de az előbbi az 532 nm-es lézerrel, utóbbi pedig a 732 nm-essel. A kék spektrum sokkal gazdagabb csúcsokban az alacsonyabb eltolódási értékeknél, ám a piros spektrumon jobban elkülönülnek az 1200–1600 cm^{-1} környéki csúcsok. Az ábrán látható fekete spektrum már a SERS módszerrel készült, ugyanazzal a lézerrel, mint a piros spektrum. Látható, hogy a csúcsok azonos helyen vannak, ám a fluoreszcens háttér jóval alacsonyabb, mint a Raman-spektrum esetén. Itt érdemes lenne a továbbiakban nagyobb ráccsal felvenni a spektrumot, hogy még részletgazdagabb képet kaphassunk a csúcsok helyéről. A spektrumok adatai: *fekete spektrum* adatai: $t_{exp} = 5 \text{ sec}$, lézer: 532 nm, rács: 300, szűrő: D1, fém lemezen, sűrített oldattal. A *piros spektrum* adatai: $t_{exp} = 1 \text{ sec}$, lézer: 532 nm, rács: 300, szűrő: D0.3. A *kék spektrum* adatai: $t_{exp} = 60 \text{ sec}$, lézer: 785 nm, rács: 300, szűrő: D0.3.

A 22. ábrán a piros adatsor zselatin fólián készült, sűrű oldatban áztatással. Az adatok: $t_{exp} = 4 \text{ sec}$, lézer: 532 nm, rács: 300, szűrő: D1, sűrű oldat, zselatin fólián, áztatva. A fekete adatsor fém lemezen készült, adatai: $t_{exp} = 5 \text{ sec}$, lézer: 532 nm, rács: 300, szűrő: D1, sűrű oldat, fém tárgylemezen, csöppentve. Azt olvashatjuk le, hogy a csöppentés fém lemezzel kombinálva előnyösebb, mint a zselatin fólia – áztatás kombináció.

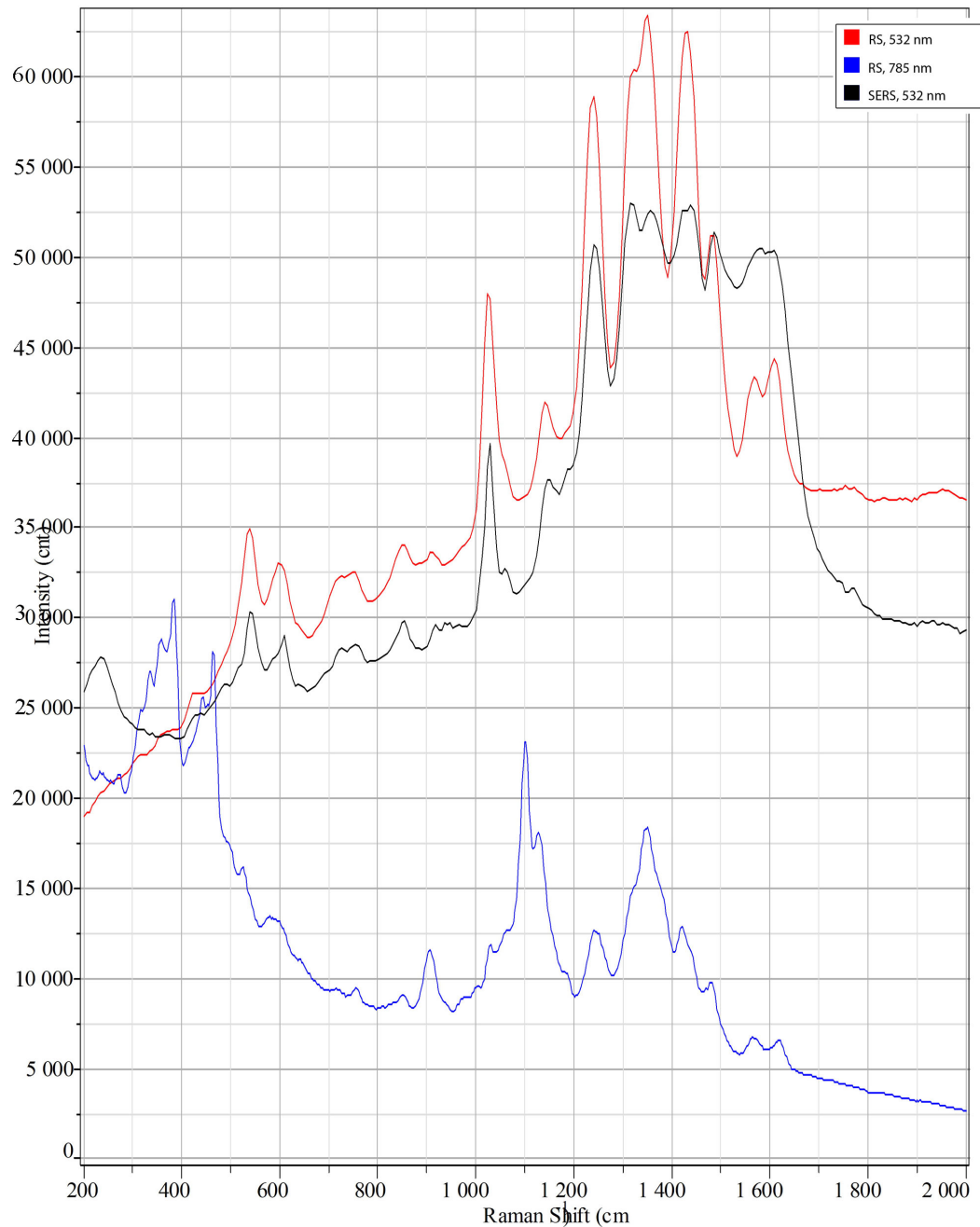
A 23. ábrán a színezék Raman-spektruma látható két különböző helyen mérve. A kék adatai: $t_{exp} = 10 \text{ sec}$, lézer: 633 nm, rács: 300, szűrő: D – –. A piros adatai: $t_{exp} = 15 \text{ sec}$, lézer: 633 nm, rács: 600, szűrő: D0.3. Az adatokból leolvashatjuk, hogy a felvétel elkészítéséhez több idő kellett és kisebb szűrő, tehát nem olyan nagy intenzitásokkal dolgozunk, mint az oldat hozzáadásakor.



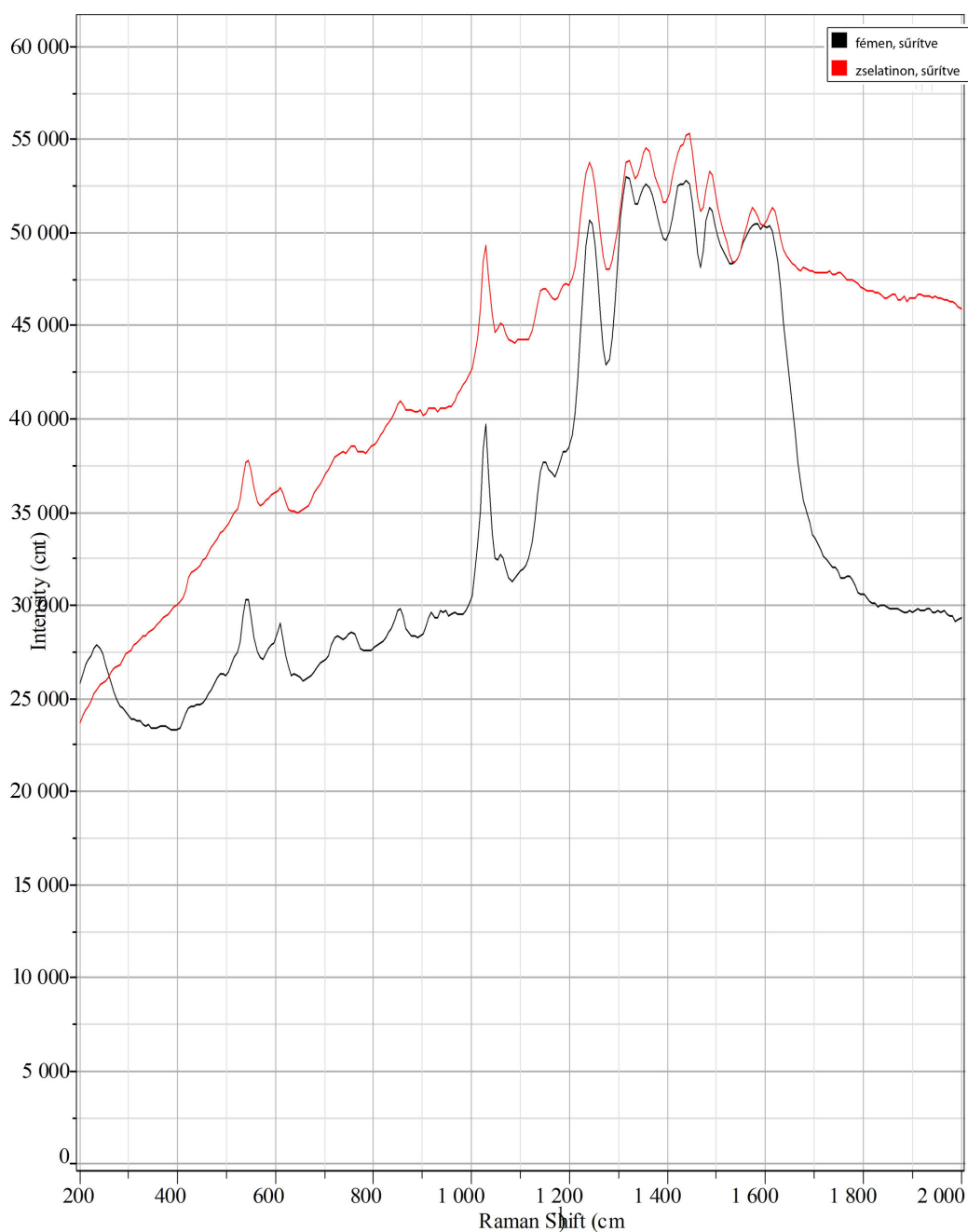
19. ábra: A minta vizsgálata két különböző sűrűségű oldattal. A piros spektrum adatai: $t_{exp} = 3 \text{ sec}$, lézer: 532 nm , rács: 300, szűrő: D2, zselatin fólián. A kék spektrum adatai: $t_{exp} = 1 \text{ sec}$, lézer: 532 nm , rács: 300, szűrő: D0.3, fém lemezen.



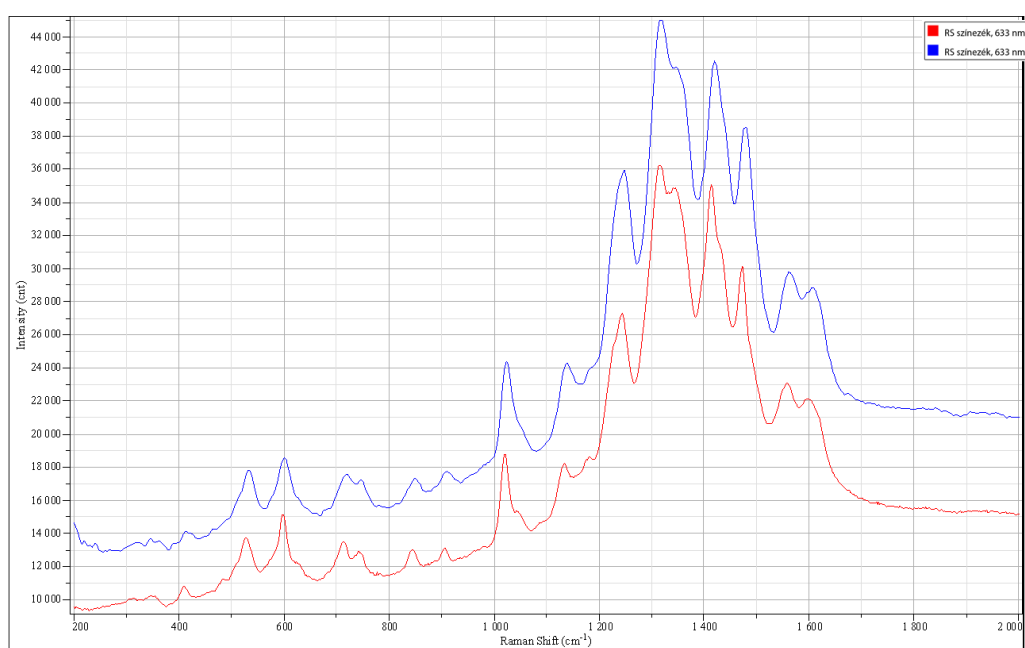
20. ábra: Mindkét spektrum magáról a beszárított oldatról készült. A fekete spektrum adatai: $t_{exp} = 1 \text{ sec}$, lézer: 532 nm , rács: 300, szűrő: D0.3, sűrített oldat fém lemezen. A kék spektrum adatai: $t_{exp} = 1 \text{ sec}$, lézer: 532 nm , rács: 300, szűrő: D1, sűrített oldat zselatin fólián.



21. ábra: A különböző lézerek hatása, valamint a SERS és Raman-spektrumok összehasonlítása. Az adatok: *fekete spektrum*: $t_{exp} = 5 \text{ sec}$, lézer: 532 nm , rács: 300, szűrő: D1, fém lemezen, sűrített oldattal. A *piros spektrum* adatai: $t_{exp} = 1 \text{ sec}$, lézer: 532 nm , rács: 300, szűrő: D0.3. A *kék spektrum* adatai: $t_{exp} = 60 \text{ sec}$, lézer: 785 nm , rács: 300, szűrő: D0.3.



22. ábra: A csöppentés és az áztatás összehasonlítása fém lemezzel és zselatin fóliával kombinálva. A *piros* adatsor zselatin fólián készült, sűrű oldatban áztatással. Az adatok: $t_{exp} = 4 \text{ sec}$, lézer: 532 nm , rács: 300, szűrő: D1, sűrű oldat, zselatin fólián, áztatva. A *fekete* adatsor fém lemezen készült, adatai: $t_{exp} = 5 \text{ sec}$, lézer: 532 nm , rács: 300, szűrő: D1, sűrű oldat, fém tárgylemezen, csöppentve.



23. ábra: A színezék Raman-spektruma két különböző helyen mérve. A kék spektrum adatai: $t_{exp} = 10$ sec, lézer: 633 nm, rács: 300, szűrő: D – –. A piros spektrum adatai: $t_{exp} = 15$ sec, lézer: 633 nm, rács: 600, szűrő: D0.3.

4. Az eredmények összefoglalása

A kísérletsorozat a közölt adatok alapján sikeresnek mondható. Elsősorban sikerült egy olyan oldatot kiválasztani, amely elkészítése egyszerű és rövid ideig tart, nem utolsósorban pedig a hozzá szükséges alapanyagok olcsók és könnyedén beszerezhetőek.

Sikeresen meghatároztuk a szubsztrát legfontosabb paramétereit, megmértem a szemcseméretet, azok eloszlását, valamint az alakjukról is információkat nyertünk.

A mérések valóban olyan eredménnyel szolgáltak, amelyeket reméltünk, tehát az oldat hozzáadása nagyban megnövelte a spektrumok intenzitásának nagyságát. Rájöttem, hogy gyakran a kitartástól és a gyakorlottságtól függ, mennyire jó ábrát sikerül felvenni. Ez azt jelentheti, hogy a cikkekben közölt óriási erősödés valóban elérhető, de erősen függ a minta felszíni adottságaitól és a használt beállításoktól. Erre leginkább a 17. ábra volt szemléletes.

Megfigyelhettem, hogy az oldat jelenléte valóban hatással lehet a csúcsokra, ugyanis mint a 18. ábrán tapasztaltam, eltolódhatnak, de csupán kis mértékben. Azt is megfigyelhettük, hogy az oldatnak bizony van saját Raman-spektruma, a kísérletek során azonban a lényeges részeken nem láttuk, hogy ez befolyásolta volna az eredményeket, tehát ez is egy nagy előnynek számít (20. ábra).

Továbbá bizonyítottuk, hogy ügyesen választott tárgylemezzel további erősödés érhető el, ha a vizsgált anyag közvetlen kontaktusban van annak felületével. Sikerült kipróbálni a sűrített oldatot is a gyakorlatban, ami ígéretes vizsgálódási területként jelentkezik a későbbiekben.

Azt is megtanultam, hogy a szoftveres alapvonal korrekció néha félrevezető lehet, ezért mindig figyelni kell, hogy a korrekció nélküli spektrum jellemzői összeegyeztethetők-e a korrigálttal.

Eredményeim további kutatásokra ösztönöznek. A textilszálakon ugyan szintén jelentős eredményeket értünk el, ám egy új oldat talán jobban illeszkedhet ehhez az anyagfajtához. Vizsgálni kell továbbá, hogy a most alkalmazott oldat határfoka mennyire növelhető a sűrítési folyamattal, és hol következik be az az effektus, amikor a kritikus értéknél sűrűbb szubsztrát már nem hogy fokozza, hanem nagy mértékben lerontja a spektrum készítését.

Érdemes kipróbálni az anyagot különböző textilek, festékek, stb. vizsgálatára, hiszen másik minta más előkészítési módszereket igényelhet.

5. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani a Bűnügyi Szakértői és Kutatóintézet Fizikai-Kémiai Osztályának minden munkatársának, különösképpen témavezetőmnek, **Károly Istvánné** bűnügyi szakértőnek, valamint **Dr. Gál Tamás** osztályvezető úrnak és **Sándorné Kovács Judit** vegyészszakértőnek a kutatási lehetőségem megteremtéséért.

Köszönet illeti továbbá az oldat elkészítésében nyújtott segítségéért **Dr. Jemnitz Katalin** laborvezetőt, a Központi Kémiai Kutatóintézet munkatársát, továbbá a kezdeti tanácsokért **Dr. Horváth Erzsébetet**, a Pannon Egyetem Környezetmérnöki Intézetének vegyészmérnök munkatársát.

Az Eötvös Loránd Tudományegyetemről **Groma Istvánnak**, Fizikai Intézet Igazgatójának szeretném megköszönni az egyetemi méréseim lehetővé tételét, továbbá **Gubicza Jenő** egyetemi docensnek és **Hegedűs Zoltán** doktorandusz hallgatónak a röntgendiffrakciós mérés elvégzését és kiértékelését. Köszönöm **Havancsák Károly** egyetemi docensnek és **Varga Gábor** tanszéki mérnök úrnak a *SEM* képek elkészítését.

Hivatkozások

- [1] <http://en.wikipedia.org/wiki/Spectrophotometry>
- [2] C. V. Raman, K. S. Krishnan, *A new type of secondary radiation*. Nature, 121:501-502, 1928.
- [3] D. A. Long, *The Raman effect, a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*. John Wiley and Sons Ltd., Chichester, 2002.
- [4] Eric Le Ru, Pablo Etchegoin, *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects*. Elsevier, 2009.
- [5] M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan, *Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode*. Chem. Phys. Lett., 26:163-166, 1974.
- [6] D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne, *Surface Raman spectroelectrochemistry Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode*. J. Electroanal. Chem., 84:1-20, 1977.
- [7] M. G. Albrecht and J. A. Creighton, *Anomalously intense Raman-spectra of pyridine at a silver electrode*. J. Am. Chem. Soc., 99:5215-5217, 1977.
- [8] T. Huser, *Introduction to Surface-enhanced Raman Spectroscopy*. UC Davis, 2007.
<http://cbst.ucdavis.edu/education/courses/winter-2007-ead-bim-289/huser.pdf>
- [9] I. Geiman, M. Leona, J. R. Lombardi, *Application of Raman Spectroscopy and Surface-Enhanced Raman Scattering to the Analysis of Synthetic Dyes Found in Ballpoint Pen Inks*. J. Forensic Sci., Vol. 54. 4:947-952, 2009.
- [10] D. Graham, R. Goodacre, *Chemical and bioanalytical applications of surface enhanced Raman scattering spectroscopy*. Chem. Soc. Rev., 37:883-884, 2008.

- [11] U. Kumar Sur, *SERS. Recent Advancement of Raman Spectroscopy*. Resonance, Feb. 2010.
- [12] K. Kneipp, H. Kneipp, *Surface-Enhanced Raman Scattering. Physics and Applications*. Springer, 2006.
- [13] P. C. Lee and D. Meisel, *Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols*. J. Phys. Chem., 86:3391-3395, 1982.
- [14] W. C. Zhang *et al*, *Surface-enhanced Raman scattering from silver nanostructures with different morphologies*. Appl. Phys. A, 100:83-88, 2010.
- [15] V. Giannini, R. Rodríguez-Oliveros, J. A. Sánchez-Gil, *Surface plasmon resonances of metallic nanostars/nanoflowers for surface-enhanced Raman scattering*. Plasmonics, 5:99-104, 2010.
- [16] M. Yi, D. Zhang *et al*, *Plasmonic interaction between silver nano-cubes and silver ground plane studied by surface-enhanced Raman scattering*. Plasmonics, 6:515-519, 2010.
- [17] J. Zheng, X. Li, R. Gu, T. Lu, *Comparison of the surface properties of the assembled silver nanoparticle electrode and roughened silver electrode*. J. Phys. Chem. B, 106:1019-1023, 2002.
- [18] Z. Wang, L. J. Rothberg, *Silver nanoparticle coverage dependence of surface-enhanced Raman scattering*. Appl. Phys. B, 84:289-293, 2006.
- [19] Gubicza Jenő, *Röntgen vonalprofil analízis*
http://szft.elte.hu/gubicza/rontgen_vonalprofil_analízis.pdf
- [20] Havancsák Károly, Dankházi Zoltán, *Pásztázó elektronmikroszkópia*
<http://szft.elte.hu/oktat/hkaroly/Mscfizikalabor/meresleirasok/SEM3.pdf>
<http://submicro.elte.hu>