

# **Povrchová plasmonová rezonance v blízké infračervené oblasti pro studium tvorby multivrstev polyelektrolytů**

**K. Záruba**

## **1 Úkoly**

1. Seznamte se s ovládáním měřicího přístroje (demonstruje asistent: montáž čipu do měřící cely, nastavení vlnové délky maxima absorpce (ca 9000 cm<sup>-1</sup> pro vodu), ovládací software OMNIC; studentská činnost: práce s peristaltickou pumpou, záznam spektra pozadí, záznam SPR křivek, odečet dat, vyhodnocení).
2. Naměřte rezonanční křivky při střídavé změně vody a roztoku NaCl (0,15 mol/l).
3. Nastavení programu pro záznam série experimentů (s asistentem).
4. Sledujte změnu vlnočtu minima rezonanční křivky po postupné modifikaci povrchu roztokem anionického polymeru (PSS, poly(styrensulfonát sodný)) a roztokem kationického polymeru (PDADMA, poly(diallyldimethylammonium chlorid)).
5. Vyhodnoťte získanou časovou závislost vlnočtu maxima.

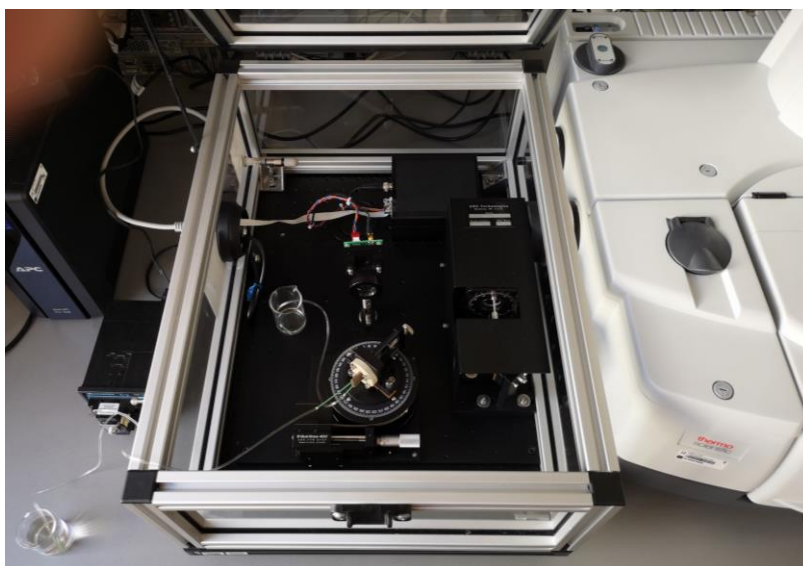
## **2 Teoretická část**

### **2.1 Povrchová plasmonová rezonance**

Povrchová plasmonová rezonance (SPR) je děj, při kterém dochází ke změně úhlu odrazu záření od povrchu zlata, stříbra a dalších prvků. Tento jev je důsledkem vzniku rezonance mezi zářením a povrchovými elektrony kovu (vznik tzv. povrchových plasmonů na rozhraní hranol/kov/dielektrikum). Měření se nejčastěji provádí sledováním intenzity odraženého monochromatického záření na úhlu odrazu nebo sledováním intenzity odraženého polychromatického záření v konstantním úhlu v závislosti na vlnové délce (resp. vlnočtu). V této laboratorní práci použijeme druhý způsob měření – polychromatický zdroj a konstantní úhel. Záření bude navíc polarizováno, neboť pouze vlny kolmé na rovinu povrchu (tzv. *p*-polarizace) mohou vyvolat SPR.

## 2.2 SPR modul k absorpčnímu spektrometru

K měření použijeme infračervený spektrometr s Fourierovou transformací Nicolet iS50 FT-IR (Thermo, USA) (dále jen FT-IR spektrometr) s připojeným modulem pro měření SPR. Přístroj umožňuje rychlé měření křivek SPR při sérii experimentů, při nichž je povrch zlata modifikován vrstvami PSS a PDADMA.



**Spektrometr Nicolet NEXUS s modulem SPR**

Aby bylo měření s SPR modulem možné, musí být FT-IR spektrometr přepnut do režimu měření s halogenovou žárovkou jako zdrojem záření, s děličem paprsků z  $\text{CaF}_2$  a detektorem InGaAs (nastavuje asistent, probíhá automaticky volbou měřicí metody *SPR*). Dílčí křivky budou zaznamenávány v rozsahu vlnočtů  $11\,000\text{--}6\,000\text{ cm}^{-1}$ , což odpovídá vlnovým délkám  $909\text{--}1667\text{ nm}$ . (Měříme v tzv. blízké infračervené oblasti.)

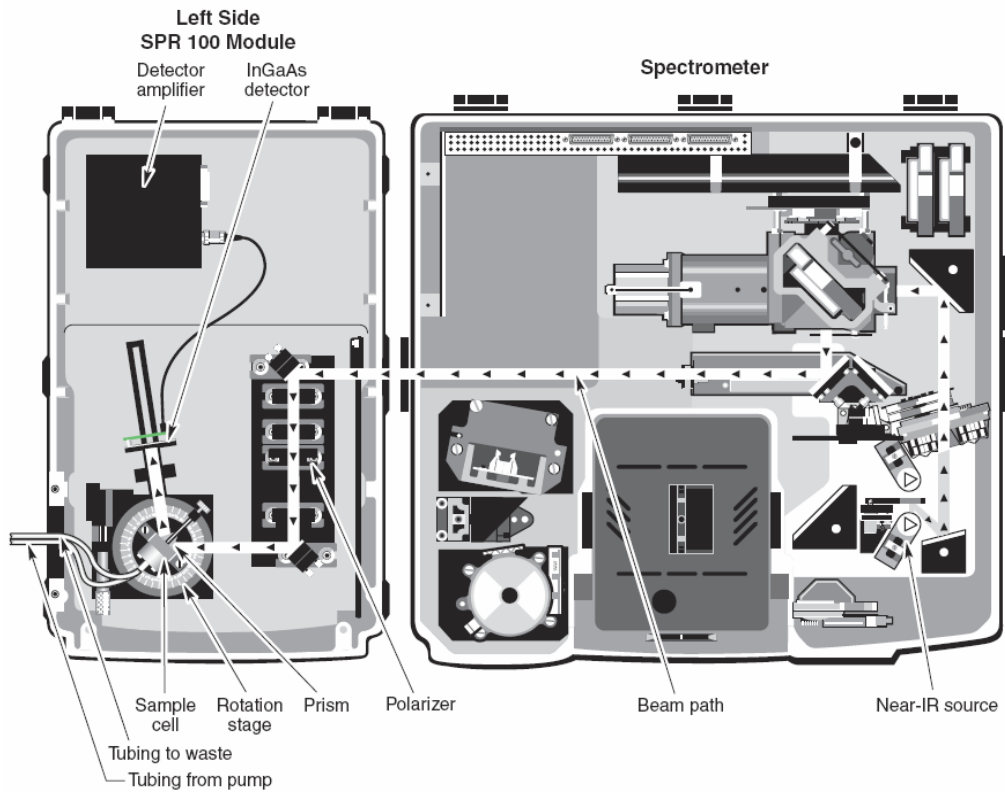
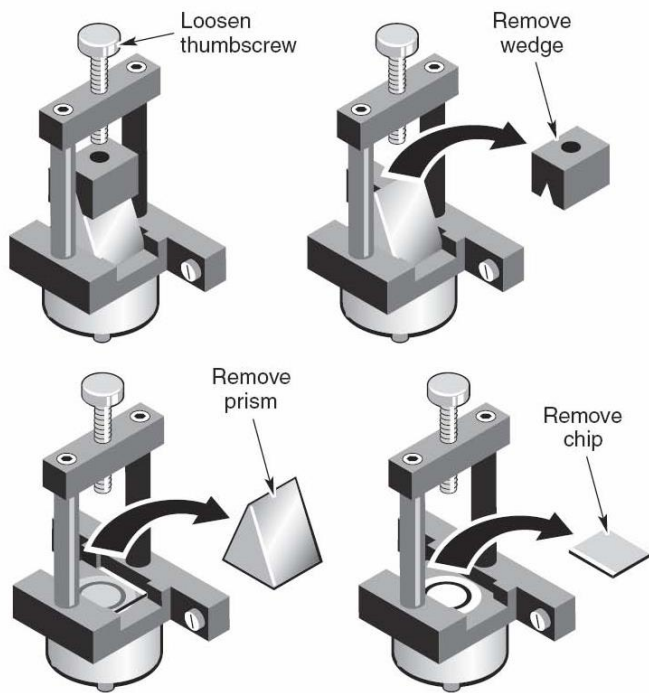


Schéma spektrometru s modulem SPR



Výměna čipu v měřící cele



SPR čip v originálním obalu

Ve spektrometru prochází záření polychromatického zdroje interferometrem a vstupuje do SPR modulu. Poté, co projde polarizátorem, dopadá v určitém úhlu na měřící celu se vzorkem. Z jedné strany je k měřící cele přitlačován optický hranol a SPR čip o rozměrech 18 x 18 mm s tenkou vrstvou zlata (GWC Comp., Thermo, USA, kat. č. 268-795400). Interakcí záření s rozhraním hranol/zlato/dielektrikum dochází k plasmonové rezonanci, která zeslabuje intenzitu odraženého záření (intenzita  $I$ ). Při znalosti intenzity odraženého záření, kdy k rezonanci nedochází (hodnota  $I_0$  zjištěná při nastavení polarizátoru tak, aby propouštěl pouze záření polarizované rovnoběžně s rovinou povrchu zlaté vrstvy (s-polarizace), které nevyvolává SPR), program automaticky počítá hodnoty absorbance ( $A = -\log(I/I_0)$ ) a v absorpčním spektru se objeví maximum.

Poloha (vlnočet) maxima SPR závisí na následujících parametrech: nastavený úhel dopadu, index lomu hranolu, tloušťka vrstvy zlata a jeho dielektrická konstanta a dielektrická konstanta (index lomu) vrstvy v měřící cele. Tuto vrstvu budou tvořit sorbované vrstvy ionizovaných polymerů.

### **2.3 Povrchová modifikace zlaté vrstvy, multivrstvy polyelektrolytů**

Tvorba uspořádaných vrstev je základem řady technologických aplikací vyvíjejících kompozitní materiály různých vlastností. Příkladem mohou být tenké filmy polyelektrolytů (polymerů s ionizovanými funkčními skupinami). Tenký film polyelektrolytu je tvořen několika vrstvami molekul, ve výsledné struktuře se střídá kationická vrstva s vrstvou anionickou a naopak. Skládáním těchto vrstev jsou vyvíjeny polopropustné membrány, tenké filmy emitující záření, vrstvy s katalytickými účinky apod. Jednou z možností sledování postupné tvorby vícevrstvého systému je analýza tvorby vrstev na zlatě metodou SPR.

Aby došlo k interakci zlata s polyelektrolytem, je nutné zlatý povrch modifikovat ionizovanými funkčními skupinami s opačným nábojem, než bude mít první další vrstva. Poly(ethylenimin) představuje látku, jejíž kationická forma se přímo sorbuje na zlatý povrch. Jiná možnost využívá reakce thiolových derivátů, které se váží na zlatý povrch atomem síry. Reakcí s aminoalkyliem vznikne kationický povrch (po protonizaci aminu na amoniovou sůl), reakcí s merkaptokarboxylovou kyselinou vznikne anionický povrch (po disociaci karboxylové kyseliny na karboxylát).

V této laboratorní úloze byl využit první způsob – sorpce poly(ethyleniminu). Tenký film bude tvořen střídajícími se vrstvami anionického poly(styrenulfonátu) a kationického poly(diallyldimethylammonium chloridu).

Technika SPR umožňuje tento proces sledovat v každém kroku vrstvení jednoho polymeru na druhý a na základě teoretických modelů popisujících interakci záření s rozhraním dvou

prostředí o různých indexech lomu (dielektrických konstantách) vyhodnotit tloušťku jednotlivých vrstev.

### 3 Nastavení přístroje a programu OMNIC pro měření SPR

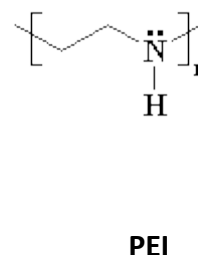
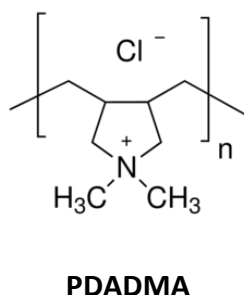
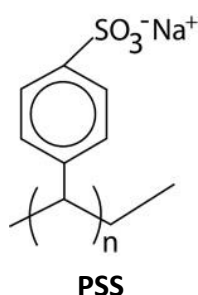
**Zvýrazněné body** plní studenti, s ostatními pomůže asistent.

- 1) připravit čip a měřící celu; proplach destilovanou vodou
- 2) v programu OMNIC zvolit: *Experiment* – „SPR“
- 3) změnit výchozí nastavení:
  - změna četnosti měření pozadí [*Collect–Experiment Setup* – měření pozadí po 1000 min]
  - změna délky záznamu série měření [*Collect–Series* – délka zaznamenávané série 80 min]
  - metoda vyhodnocení série měření [*Analyze–Quant setup* – „My Documents\OMNIC\Reference\SPR\_Shift9000.qnt“]
- 4) **ovládání peristaltické pumpy: zapnutí přesunutím vypínače ze střední polohy nahoru (kapalina ze zásobníku do cely a dále do odpadu nikoliv naopak!!!), nastavení regulátoru otáček: „2“ vlastní měření (ca 0,2 ml/min), „6“ promývání (ca 0,6 ml/min); během experimentů měňte pouze otáčky, pumpu nevypínejte**
- 5) **měření pozadí: v přístroji přetočit polarizátor, v OMNIC: *Collect-Background...*, po měření polarizátor vrátit do původní polohy**
- 6) nastavení rezonančního úhlu na maximální absorpci  $9000\text{ cm}^{-1}$ : v měřící cele je destilovaná voda, polarizátor v poloze pro měření SPR, v OMNIC: *Collect Sample...*, mikrometrickým šroubem nastavujeme maximum na požadovanou hodnotu; pokud maximum není patrné, došlo nejspíše k vyschnutí spojovacího roztoku mezi hranolem a čipem, méně pravděpodobně byl nastaven mikrometrem zcela chybný úhel; nastavování ukončíme tlačítkem Stop
- 7) **během měření se při rychlosti sání „2“ přendá nasávací kapilára pumpy do požadovaného roztoku (rychle se osuší, aby se roztoky nemísily), regulátorem se zvýší průtok na „6“ a sleduje se pohyb nasáté bublinky; jakmile projde měřící celou a opustí box modulu, otočí se regulátorem průtoku na „2“**
- 8) **na závěr propláchnout čip regeneračním roztokem a destilovanou vodou, vypnout pumpu přepnutím vypínače do střední polohy, před vypnutím OMNIC zvolit *Experiment: MIR-základ*, jakmile program zareaguje lze ho vypnout.**

## 4 Návod

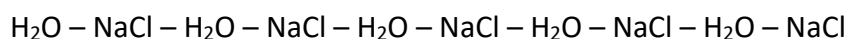
### 4.1 Činidla

Destilovaná voda, roztok NaCl o koncentraci 0,15 mol/l, regenerační roztok 1 (1M NaCl), regenerační roztok 2 (0,1M NaOH v 1M NaCl), roztok PSS (koncentrace 1 mg/ml v 0,15M NaCl), roztok PDADMA (koncentrace 1 mg/ml v 0,15M NaCl) a roztok poly(ethyleniminu) (PEI, 1 mg/ml v 0,15M NaCl).



### 4.2 Opakovatelnost záznamu při střídání roztoků

Při spuštěném sériovém záznamu (*Collect-Series* – jméno souboru (formát dle pokynu asistenta, např. *MMDDJmeno*)) zaznamenejte změny absorpčního maxima při střídavém nasávání vody a roztoku NaCl o koncentraci 0,15 mol/l. Každých 5 min zaměníte měřený roztok, měřená sekvence bude



Nejprve bude v cele voda, potom NaCl, potom voda atd. Jako poslední nechte čerpat roztok 0,15M NaCl.

Vyhodnoťte opakovatelnost polohy vlnočtu maximální absorbance při měření roztoku NaCl. Ze záznamu odečtěte polohu absorpčního maxima  $A_i$  v čase odpovídajícím vždy 1 min před skokovou změnou. Získaných pět hodnot  $A_i$  zprůměrujte ( $A_{\text{průměr}}$ ) a pro  $n = 5$  vypočítejte výběrovou směrodatnou odchylku  $s_{n-1}$ , která je mírou opakovatelnosti.

$$s_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - A_{\text{průměr}})^2}{n-1}}$$

### 4.3 Tvorba multivrstvy PSS/PDADMA

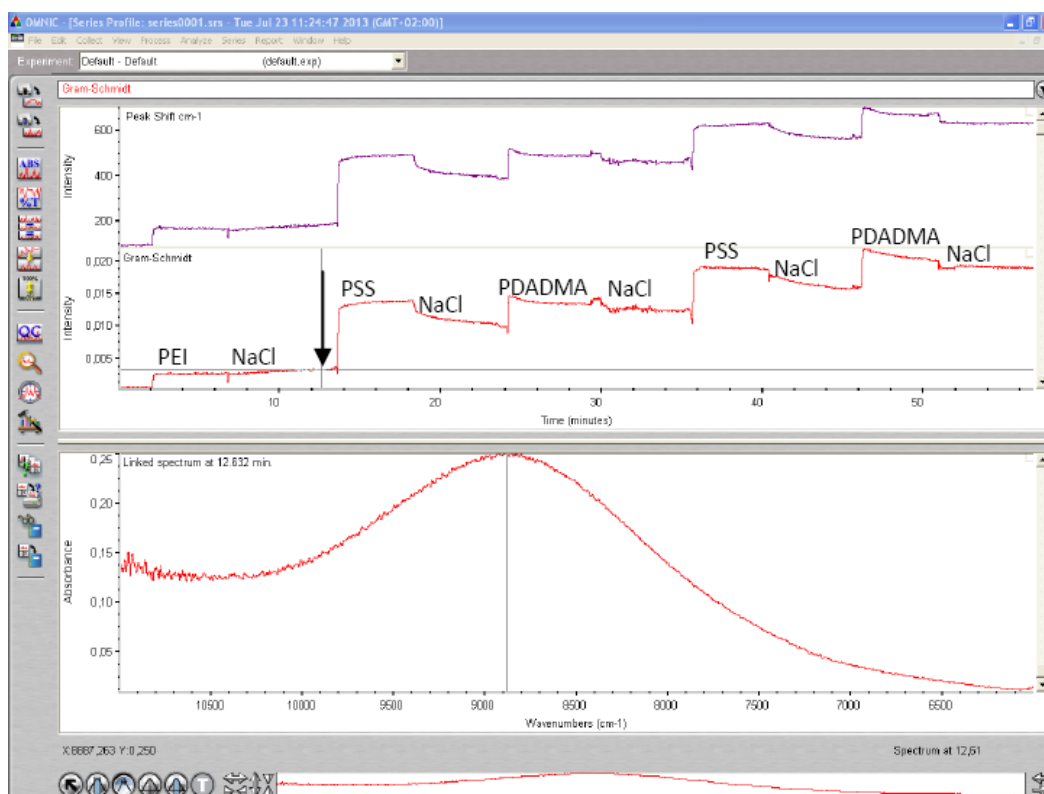
Před měřením byl čistý zlatý povrch aktivován sorpcí PEI. Nyní je tedy kladně nabitý.

Sledujte tvorbu multivrstvy (PSS/PDADMA)<sub>2</sub> tím, že při spuštěném sériovém záznamu (OMNIC) budete do měřicí cely nasávat postupně polymer-NaCl-polymer-NaCl-polymer atd. až na povrchu {Au/PEI} vytvoříte dvě dvojice vrstev PSS/PDADMA. Mezi každými dvěma roztoky polymerů se 5 min promývá roztokem 0,15M NaCl, aby na povrchu zůstala jen vrstva nejpevněji vázaných molekul. Modifikace polymerem probíhá 4 min při rychlosti nasávání „2“, promývání roztokem 0,15M NaCl po dobu 5 min při rychlosti nasávání „2“.

Jeden pracovní cyklus: nastavit rychlost nasávání „2“, přendání nasávací kapiláry do požadovaného roztoku (rychle otřít buničinou), regulátor nasávání „6“, sledovat bublinku, až se objeví za měřicí celou, regulátor nasávání „2“, záznam času, po uplynutí 4 min (promývání polymerem) nebo 5 min (promývání 0,15M NaCl) vše od začátku. Měřená sekvence vyplývá z popisků v záznamu na obrázku dole.

Po skončení měření nechte celou promývat rychlostí „6“ 10 min regeneračním roztokem 1 (1M NaCl), 10 min regeneračním roztokem 2 (0,1M NaOH v 1M NaCl) a 10 min vodou. Dojde k uvolnění elektrostaticky vázaných vrstev polymerů a čip bude připraven pro novou sérii experimentů.

Ze záznamu odečtete polohu absorpčního maxima v čase odpovídajícím vždy 1 min před skokovou změnou. První odečtení je na záznamu vyznačeno šipkou. Do grafu vynesete závislost polohy maxima proti číslu vrstvy (1=PEI, 2= PSS, ...)



**Záznam okna OMNIC po proběhlém měření**

## 5 Protokol

Do protokolu uveďte: 1) princip měření (stručně), 2) kapitola 4.2: naměřená data a výpočet výběrové směrodatné odchylky, 3) kapitola 4.3: naměřená data (tabulka), 4) závěr: stručné shrnutí výsledků.

## 6 Kontrolní otázky

1. Jaký jev způsobuje změnu úhlu odrazu paprsku procházejícího optickým hranolem po dopadu na rozhraní hranol/zlato/dielektrikum?
2. Jsou povrchové plasmony polarizovány? Pokud ano, jak?
3. Co je zdrojem záření?
4. Jak ze zadaného vlnočtu záření vypočítáte vlnovou délku a naopak?
5. Jak je definována absorpance?
6. Co sledujeme v průběhu experimentů?
7. Jaká bude struktura vytvořené multivrtvy?