

Badanie zmienności sygnału w zjawisku powierzchniowo-wzmocnionej spektroskopii Ramana

Spektroskopia Ramana jest optyczną spektralną techniką pomiarową, wykorzystującą efekt Ramana, w którym wiązka światła pobudzenia zostaje rozproszona powodując generację nowych fal, których energia zależy od właściwych wiązań molekularnych występujących w oświetlanej próbce. Te fale, nazywane falą Stokes'a i anti-Stokes'a, jedna będąca sumą energii lasera i energii wiązania, a druga różnicą, są mierzone i niosą informacje o składzie chemicznym (molekularnym) badanego obiektu. Ponieważ różnica energii jest zawsze taka sama dla konkretnego wiązania chemicznego, mówi się, że jest to swoisty "odcisk palca" danej substancji chemicznej. Metoda ta jest dlatego szeroko wykorzystywana w chemii, inżynierii materiałowej, fizyce, naukach biologicznych oraz innych dziedzinach, gdzie ważny jest skład próbki. Jednym z czynników ograniczających jej użyteczność jest słaba wydajność kwantowa efektu Ramana, co oznacza, że średnio tylko jeden foton na milion ulega rozproszeniu Ramana. Powoduje to niski stosunek sygnału do szumu. Limit detekcji (minimalne wykrywalne stężenie substancji) jest znacząco ograniczony w praktyce przez szumy oraz interferencje sygnału powodowane innymi molekułami występującymi w próbce.

Jednym ze sposobów poprawy wydajności tej metody jest wykorzystanie tzw. lokalnych plazmonów powierzchniowych (lokalnych oscylacji chmury elektronowej usytuowanej przy powierzchni metalu szlachetnego) występujących podczas zjawiska powierzchniowo-wzmocnionej spektroskopii Ramana (ang. Surface-Enhanced Raman spectroscopy – SERS). Gdy molekula znajdzie się odpowiednio blisko powierzchni metalu szlachetnego, pole elektromagnetyczne generowane przez laser zostaje znacząco wzmacnione w wyniku rezonansu z plazmonami, powodując wielkie wzmocnienie sygnału pochodzącego z owej molekuly. W metodzie SERS intensywność sygnału jest ok. 10^6 - 10^8 razy większa niż w zwyczajnej spektroskopii Ramana, co pozwala na detekcję ekstremalnie niskich stężeń substancji, np. leki, białka, czy znaczniki chorobowe. Metoda SERS, łącząca chemiczną selektywność spektroskopii Ramana i bardzo wysoką czułość wynikającą z powierzchniowego rezonansu plazmonowego jest obiecującą techniką dla diagnostyki medycznej. Aby uzyskać wzmocnienie należy wykorzystać materiały metaliczne których, właściwości pozwalają na uzyskiwanie jak największego wzmocnienia. Jednakże mimo błyskawicznego rozwoju nanotechnologii i pojawienia się szerokiej gamy podłoży i nanocząstek powodujących SERS, istnieje poważny problem powtarzalności wyników pomiarów. Obecnie nie jest to jedynie problem niedokładnych materiałów, lecz swoista cecha zjawiska SERS.

Przewidujemy, że aby poprawić czułość i powtarzalność metody SERS, przyjrzymy się dokładnie mechanizmom odpowiedzialnym za fakt powstawania wzmocnienia i przebadamy ich wpływ na stabilność sygnału, a co za tym idzie dokładność i powtarzalność pomiarów. Przyjrzymy się bliżej charakterystyce i właściwościom fluktuacji sygnału w zależności od różnorodnych parametrów materiałów, badanych molekuł i parametrów pomiarowych, gdyż każdy z nich ma wpływ na zmienność sygnału pomiarowego w metodzie SERS. Przewidujemy wykorzystanie zarówno nanocząstek srebra i złota jak i srebrnego nano-porowatego podłoża. Oba przedstawione materiały pozwalają uzyskać bardzo powtarzalne wyniki, więc obserwowana zmienność jest głównie wynikiem mechanizmów rządzących powstawaniem wzmocnienia. Charakter zmienności określimy stosując szereg metod statystycznych i przetwarzania pomiarów, oraz opracujemy modele matematyczne wyjaśniające zmienność w metodzie SERS. Ta nowa wiedza umożliwi opracowanie narzędzi do optymalizacji warunków pomiarowych w metodzie SERS dla wybranych obiektów badawczych.

Planowane badania mają charakter interdyscyplinarny, a ich wyniki będą miały wpływ na następujące dziedziny: optoelektronika, chemia, fizyka, nanotechnologia i inżynieria biomedyczna. Podejmujemy się próby rozwiązania przedstawionego problemu badawczego ze względu na duże znaczenie tych badań dla rozwoju metody SERS i poprawy jej czułości oraz selektywności, również w złożonych układach jak obiekty biologiczne. Może to być podstawą do opracowania znacznie dokładniejszej diagnostyki medycznej bazującej na efekcie SERS, pozwalając na szybkie i dokładne badania przesiewowe wielu chorób, w tym cywilizacyjnych.