



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem  
Villamosmérnöki és Informatikai Kar



# **Arany nanorészecskék szintézise és bioszenzorként történő alkalmazása**

Készítette:

Tarpataki Nóra

Konzulensek:

Borók Alexandra  
doktorandusz

Dr. Bonyár Attila  
egyetemi docens

Budapest, 2023

# Tartalomjegyzék

Jelölésjegyzék.....	2
Absztrakt.....	3
Abstract.....	4
<b>1. Bevezetés.....</b>	<b>5</b>
<b>2. Irodalmi áttekintés.....</b>	<b>6</b>
<b>2.1. A plazmon rezonancia.....</b>	<b>6</b>
<b>2.2. Biológiai érzékelők.....</b>	<b>7</b>
<b>2.3. LSPR érzékelőként való alkalmazhatósága.....</b>	<b>8</b>
<b>2.4. Nanorészecskék szintézise.....</b>	<b>10</b>
<b>2.5. Nanorészecskék fázistranszfere.....</b>	<b>11</b>
<b>2.6. Nanorészecskék immobilizálása.....</b>	<b>12</b>
<b>3. Kísérleti eszközök és módszerek.....</b>	<b>14</b>
<b>3.1. Referencia minták.....</b>	<b>14</b>
<b>3.2. Szintézis.....</b>	<b>15</b>
<b>3.3. Optikai spektroszkópia.....</b>	<b>18</b>
<b>3.4. Pásztázó elektronmikroszkópia.....</b>	<b>18</b>
<b>3.5. Fázistranszfer.....</b>	<b>19</b>
3.5.1. <i>Park.....</i>	19
3.5.2. <i>Soliwoda.....</i>	20
3.5.3. <i>Kittler.....</i>	21
<b>3.6. Immobilizálás.....</b>	<b>22</b>
3.6.1. <i>APTES.....</i>	22
3.6.2. <i>MPTMS.....</i>	24
<b>4. Eredmények és értékelésük.....</b>	<b>25</b>
<b>4.1. Optikai spektroszkópia.....</b>	<b>25</b>
4.1.1. <i>A referencia minták spektrumai.....</i>	25
4.1.2. <i>Az általam szintetizált minták spektrumai.....</i>	26
<b>4.2. Pásztázó elektronmikroszkópia.....</b>	<b>33</b>
<b>4.3. Fázistranszfer.....</b>	<b>37</b>
<b>4.4. Immobilizálás.....</b>	<b>39</b>
<b>5. Összefoglalás és jövőbeli tervek.....</b>	<b>41</b>
<b>6. Irodalomjegyzék.....</b>	<b>42</b>

## Jelölésjegyzék

**AA** – L-aszorbinsav

**APTES** – 3-amino-propil-trietoxi-szilán

**CTAB** – hexadecil-trimetil-ammónium-bromid

**CTAC** – hexadecil-trimetil-ammónium-klorid

**FOM** – figure of merit

**LSPR** – lokalizált felületi plazmon rezonancia

**MPTMS** – 3-merkaptó-propil-trimetoxi-szilán

**n** – törésmutató

**PDMS** – poli(dimetilsziloxán)

**S** – szenzitivitás

**SEM** – pásztázó elektronmikroszkópia

**SPR** – felületi plazmon rezonancia

$\epsilon$  – dielektromos állandó

$\lambda$  - hullámhossz

## Absztrakt

A nanorészecskék változatos és szabályozható tulajdonságaiknak köszönhetően számos szerteágazó felhasználási területtel rendelkeznek. A konkrét alkalmazások közé tartoznak – a teljesség igénye nélkül – a napelemek egyes fajtái, víz tisztítására/szűrésre használt membránok, gyógyszerhatóanyag leadó rendszerek, katalizátorok, öntisztító- és antireflexiós felületet biztosító filmek (pl.: ablaküvegen, szemüvegen). Az egyik legjelentősebb területet azonban az egészségügyi és orvosi biológiai felhasználások alkotják, különös tekintettel a biológiai érzékelőkre.

A munkám célja a biológiai érzékelőkben alkalmazott fém nanorészecskék – elsődlegesen az arany nanoprizmák – szintézisének megismerése. Ehhez kapcsolódóan szükséges a bioérezékelők működésének megértése, a nanorészecskéknek- és szintézisük módszereinek tanulmányozása, a szintézis hatása a tulajdonságokra (hiszen ez határozza meg az alkalmazhatóságot). Az érzékelés alapját a lokalizált felületi plazmon rezonancia jelenti, ezért ezen jelenség megismerésére, valamint a nanorészecskék fizikai tulajdonságaival való kapcsolatának tanulmányozására is figyelmet fordítottam. Munkám során a szintézis elvégzését és optimalizálását követően az arany nanoprizmákat optikai spektroszkópiával vizsgáltam és pásztázó elektronmikroszkóppal karakterizáltam, majd fázistranszfert valósítottam meg, valamint szilárd hordozóra történő rögzítéssel kísérleteztem, melynek kapcsán ligandcsere is szükségeltetett.

A dolgozat további részeiben egy rövid bevezetőt nyújtok a témához, áttekintem a munkám szempontjából releváns irodalmat (nanorészecskék, szintézisük, fázistranszfer, ligandcsere és rögzítésük; lokalizált felületi plazmon rezonancia jelensége, biológiai érzékelők) ismertetem az elvégzett méréshez szükséges kísérleti eszközöket és módszereket, értékelem a kapott eredményeket, végezetül pedig kitérek a kutatómunka folytatásának lehetséges irányaira.

## Abstract

Nanoparticles have a wide range of applications due to their diverse and controllable properties. Specific applications include, but are not limited to: some types of solar cells, membranes used for water purification/filtering, drug delivery systems, catalysts, self-cleaning and anti-reflective films (e.g. on windows, glasses). However, health and biomedical applications, in particular biological sensors are one of the most important areas.

The aim of my work is to understand the synthesis of metallic nanoparticles – primarily gold nanoprisms – used in biological sensors. In this context, it is necessary to understand the functioning of biosensors, to study the nanoparticles and their synthesis methods, and to investigate the impact of synthesis on their properties (as this determines their applicability). The sensing is based on localized surface plasmon resonance, and therefore I have also focused on understanding this phenomenon and its relationship with the physical properties of nanoparticles. After synthesis and its optimization had been carried out, I investigated the gold nanoprisms by optical spectroscopy and scanning electronmicroscopy, then executed phase transfer and experimented with their deposition on a solid surface, this required ligand exchange.

In the rest of this thesis I will give a brief introduction to the topic, review the literature relevant to my work (nanoparticles, their synthesis, phase transfer, ligand exchange and deposition; localized surface plasmon resonance, biological sensors), describe the experimental tools and methods used for the measurements, evaluate the results obtained and finally discuss possible directions for further research.

# 1. Bevezetés

A nanorészecskék – jellemzően azokat a részecskéket sorolják ebbe a kategóriába, melyek mérete legalább az egyik dimenzióban 100 nm alá esik – fizikai és kémiai tulajdonságai gyakran jelentős eltérést mutatnak a tömbi anyaghoz képest. Ezek a sajátságok tervezhetők és befolyásolhatók, így a nanorészecskék egy adott alkalmazáshoz testre szabhatók; az ezzel foglalkozó tudományágat nevezik nanotechnológiának.

A nanorészecskék változatossága abból ered, hogy a jellemzőikre számos paraméter van hatással. Ilyen például az anyaguk (lehetnek polimerek, szerves anyagok, fémek és vegyületeik, kerámiák, zeolitok, vagy szén alapúak), a méretük (ellentétben a tömbi anyagokkal), az alakjuk (egyszerűbbektől, mint a gömbök vagy rudak egész komplex formákig terjedhet, például prizmák, bipiramisok vagy csillagok) és hidrofóbicitásuk. Ezek a tulajdonságok a szintézis módszerével szabályozhatók.

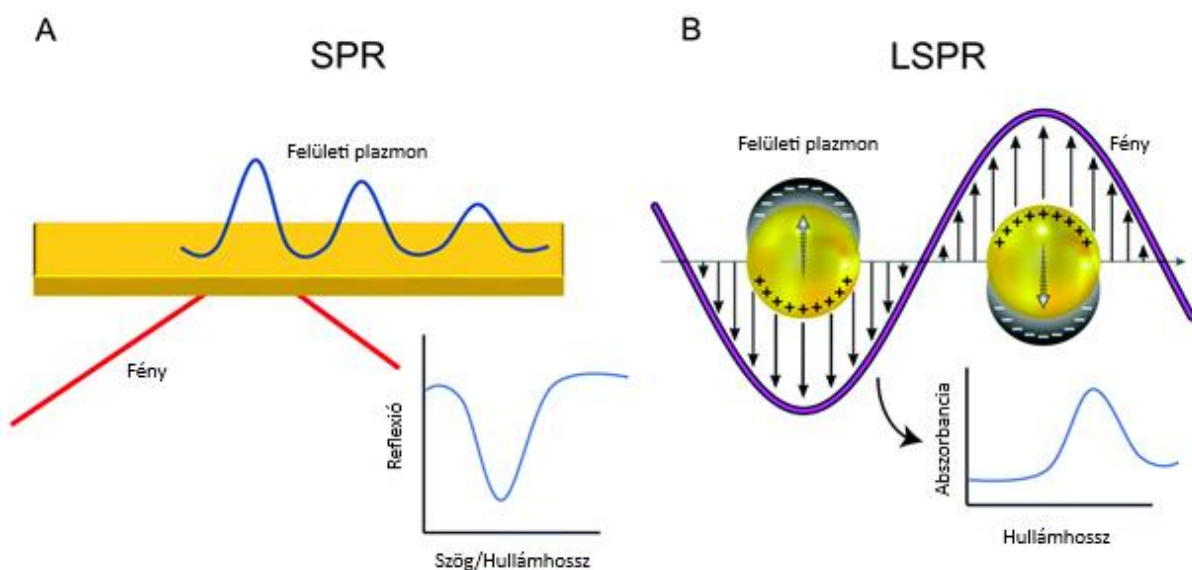
A kis méretükön és ebből fakadó nagy fajlagos felületükön túl további jellegzetes jelenségek is megfigyelhetők a nanorészecskék esetében, ilyen például a lokalizált felületi plazmon rezonancia, mely kizárólag fémes nanorészecskék esetén figyelhető meg. A plazmon rezonanciát, azon belül is a lokalizált felületi plazmon rezonanciát már hosszú ideje tanulmányozzák, a közelmúltban pedig jelentős érdeklődés alakult ki a téma iránt. Ez elsősorban az elmúlt évtizedben elért szignifikáns előrelépéseknek köszönhető, melyek a fémes nanorészecskék előállításának fejlődésére vezethetők vissza.

Változatosságuk és egyedi tulajdonságaik következtében a nanorészecskék számos különböző területen alkalmazhatók. Ezek közül kiemelt fontossággal bír az orvosbiológiai felhasználás, azon belül is az optikai bioérzékelőként történő felhasználás. A bioérzékelők olyan eszközök, melyek alapvető elemei gyógyszerkutatásnak, az orvosi diagnosztikának, a kezelések és betegségek nyomonkövetésének, valamint az élelmiszeripari- és környezeti analitikai méréseknek, vizsgálatoknak.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. A plazmon rezonancia

Ha egy nemesfém atomot elektromágneses sugárzás ér, akkor az kölcsönhatásba lép az elektronfelhőjével. A jelenség hasonlít a plazmaoszcillációhoz, megfelelő frekvenciájú sugárzás esetén (nemesfémeknél ez a frekvencia a látható tartományba esik) rezonancia lép fel, az elektronok a rögzített atommaghoz képest oszcillálnak, innen ered a plazmon rezonancia elnevezés. Amennyiben a plazmon a fém felületén található, felületi plazmon rezonanciának nevezzük (SPR – surface plasmon resonance), ha azonban a mérete nem haladja meg a gerjesztő fény hullámhosszát – tehát a nanorészecskék esetében – lokalizált felületi plazmon rezonanciáról beszélhetünk (LSPR – localized surface plasmon resonance). A különbséget az 1. ábra szemlélteti. A megkülönböztetést az eltérő viselkedés indokolja: SPR esetén a rezonancia feltétele a megfelelő hullámhosszon (frekvencián) túl a megfelelő beesési szög, míg LSPR esetén elegendő az adott hullámhosszt biztosítani. [1]



1. ábra SPR (A) és LSPR (B) összehasonlítása [2]

A plazmon rezonancia jelensége leírható a klasszikus fizika eszköztárával. A XX. század elején Gustav Mie kidolgozott egy analitikus megoldást a Maxwell-egyenletekhez, mely a gömb alakú részecskék fényszórását és elnyelését írja le. Feltéve, hogy a részecske jelentősen kisebb a gerjesztő fény hullámhosszánál (szigorúan véve  $<10$  nm), levezethető a rezonancia feltétel:

$$\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m \quad (1)$$

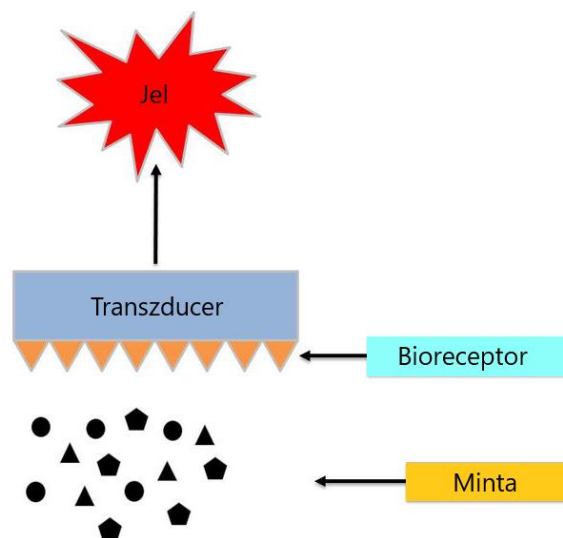
ahol  $\varepsilon_1$  a fém komplex dielektromos állandójának reális része,  $\varepsilon_m$  pedig a közeg dielektromos állandója. Ez azt jelenti, hogy az elnyelés annál a hullámhossznál lesz maximális, amelynél a

fenti egyenlet – a rezonancia feltétel – teljesül. A dielektromos állandó összefüggésben áll a törésmutatóval, tehát az abszorpciós maximum helye függ a közeg dielektromos állandóján keresztül a törésmutatójától is. A közeli infravörös, illetve a látható tartományban, kis törésmutató különbségek esetén ez az összefüggés közel lineárisnak tekinthető.

A törésmutatóváltozás tehát LSPR-rel detektálható, ami lehetővé teszi a biológiai érzékelőként történő alkalmazását, hiszen a célmolekula feldúsulása a közeg törésmutatójának megváltozását eredményezi. [1]

## 2.2. Biológiai érzékelők

A biológiai érzékelők, vagy másnéven bioszenzorok olyan analitikai eszközök, melyek egy biológiai érzékelő elem (bioreceptor) segítségével teszik lehetővé a kérdéses anyag jelenlétének vizsgálatát a mintában. A bioreceptor – mely lehet például antigén, enzim, nukleinsav, sejt, mikroorganizmus, stb. – a vizsgált anyaggal kölcsönhatásba lépve jelet ad, melyet a transzducer alakít át mérhető, kvantitatív elektromos jellé. Ezt a folyamatot a 2. ábra szemlélteti. [3]

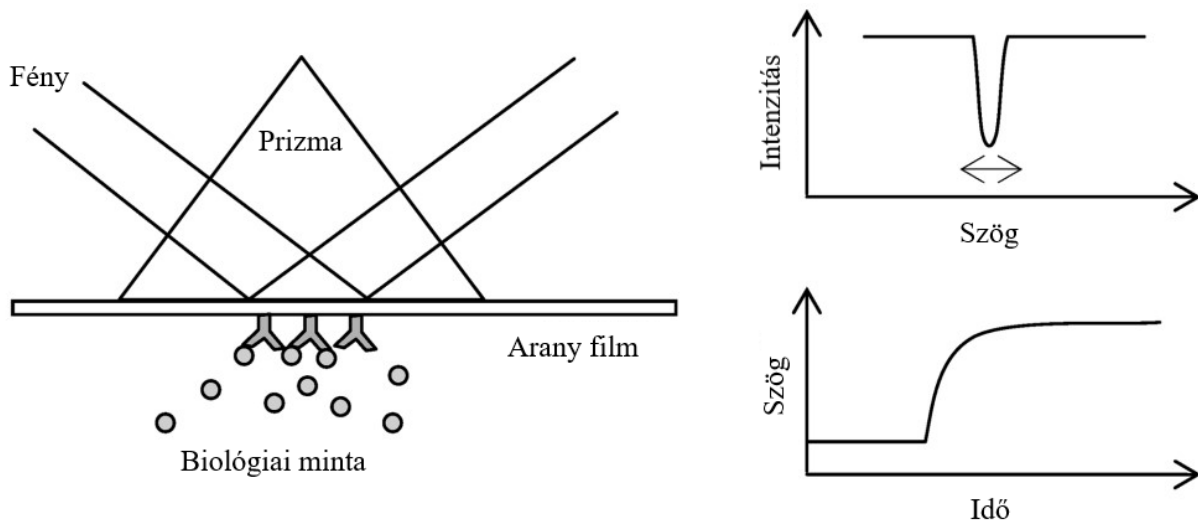


2. ábra Biológiai érzékelők általános felépítése [3]

A biológiai érzékelőket alapvetően két csoportra oszthatjuk: jelöléses és jelölésmentes módszerek. Utóbbi esetén a jelet kizárólag a célmolekula jelenléte okozza; ebbe a csoportba tartozik az SPR és az LSPR is, mivel közvetlenül a célmolekula által kiváltott törésmutatóváltozást detektálják. Ezzel szemben a bioszenzorok döntő többsége jelölő molekulát használ (ez módszertől függően lehet pl. enzim, radioaktív izotóp, fluoreszcens vegyület stb.), mely a célmolekulához kötődik és így generálja, illetve erősíti a mérhető jelet. Ide tartoznak például a széles körben elterjedt immunpróbák (immunoassay). Ezen módszerek egyik legnagyobb előnye, hogy rendkívül kis mennyiségű minta detektálást is lehetségessé



teszik, azonban a jelölő molekulák befolyásolhatják a kölcsönhatásokat. Jelölésmentes módszereknél ez a probléma értelemszerűen nem áll fenn, ráadásul előbbiekkal szemben gyorsabb és egyszerűbb mérések valósíthatók meg, melyek kinetikai és termodinamikai adatokkal is szolgálhatnak a molekuláris felismerésről. [1]



**3. ábra** SPR szenzor sematikus ábrája [1]

Az SPR szenzorok működési elvének megértéséhez a 3. ábra nyújt segítséget. A mérés során egy aranyfilmet egy prizmán áthaladó lézernyalábbal világítanak meg, majd a visszaverődő fény spektrumát veszik fel. A rezonancia bekövetkezéséhez szükséges a lézernyaláb beesési szögének pontos beállítása. Ekkor a spektrumon abszorpciós sávok figyelhetők meg, melyek helyzete többek között a közeg dielektromos állandójától függ, ami lehetővé teszi az érzékelőként való alkalmazást. A módszer széles körben való elterjedésének gátat szab a bonyolult optika, a pontos hőmérséklet szabályozás szükségessége, valamint a jelöléses technikákhoz viszonyított alacsonyabb érzékenység. Az LSPR ezzel szemben nem igényel komplex műszereket és a hőmérsékletre sem érzékeny, továbbá egyszerűségéből fakadóan olcsóbb; a legfőbb korlátozó tényező a kisebb szenzitivitás. [1]

### 2.3. LSPR érzékelőként való alkalmazhatósága

Ahogy azt a 2.1 fejezetben említettem, az abszorpciós csúcsához tartozó hullámhossz ( $\lambda_p$ ) a vizsgált tartományban lineárisan függ a közeg törésmutatójától ( $n$ ). A szenzitivitás ( $S$ ) ennek az egyenesnek a meredekségeként definiálható (2):

$$S = \frac{d\lambda_p}{dn} \quad (2)$$

Az érzékelés a spektrális csúcsok eltolódásán alapszik, ezért a pontosság a szenzitivitáson kívül a csúcshélességtől is függ. A nagyobb nanorészecskék jellemzően nagyobb szenzitivitással rendelkeznek, ám a csúcsaik is szélesebbek [1]. Ezért az érzékelés szempontjából történő egzaktabb összehasonlítás érdekében Sherry és társai egy új mérőszám (*FOM* – figure of merit) bevezetését javasolták (3):

$$FOM = \frac{S}{\Delta\lambda} \quad (3)$$

ahol  $\Delta\lambda$  a csúcs félértékszélessége. [4] Ezt az értéket a fém komplex dielektromos állandójának képzetes része befolyásolja. Minél kisebb az imaginárius rész, annál kisebb csillapítás lép fel a plazmon rezonancia során, így annál keskenyebb lesz a csúcs. Az állandó valós része a szenzitivitásra van hatással, növelésével nő az érzékenység. A dielektromos állandó az anyagi minőségtől függ, tehát a nanorészecskék anyaga döntően befolyásolja az érzékelőként történő alkalmazhatóságot. A gyakorlatban nemesfémeket használnak, mivel a rezonancia hullámhosszuk a látható tartományba esik. A legnagyobb szakirodalommal az arany- és ezüst nanorészecskék rendelkeznek. Az ezüst dielektromos állandójának valós része nagyobb, képzetes része pedig kisebb, mint az aranyé, így érzékelőként történő alkalmazása elviekben előnyösebb; a gyakorlatban mégis az arany nanorészecskék az elterjedtebbek, mivel kémiaiilag stabilabbak és kevésbé hajlamosak az oxidációra. [1]

Az anyagi minőségen túl a részecskék méretének és alakjának is jelentős szerepe van. Mie gömb alakú részecskékre vonatkozó leírását Gans bővítette ki szferoidális részecskékre, az egyenleteiben így már az alak is szerepel. Két fontos hatása van: növelésével a rezonancia csúcs nagyobb hullámhosszok felé tolódik (red shift) valamint növeli a szenzitivitást [1]. A kísérletek alátámasztják az elméleti számításokat, példaként említhető Lee és társainak munkája, akik többek között az alak tényező és a méret szenzitivitásra gyakorolt hatását tanulmányozták. Méréseik szerint a 20 nm effektív sugarú arany nanorészecskék esetén a 3,4 alak tényezővel rendelkező nanorudak szenzitivitása közel háromszorosa volt az azonos méretű nanogömbökének (491,4 nm/RIU, illetve 153,92 nm/RIU). A gömbök sugarának 20 nm-ről 60 nm-re növelésével a szenzitivitás 331,35 nm/RIU-ra nőtt. [5]

A nanorudak mellett a bipiramisokat is jól leírják a szferoidális modellek, ám a komplexebb formákra ez már nem teljesül. Ezeknek a szenzitivitásra gyakorolt hatása analitikusan nem írható le, azonban az elektrodinamikai szimulációk és kísérleti úton nyert eredmények alapján ez jelentős. Az éles hegyekkel rendelkező részecskék jellemzően nagyobb szenzitivitást eredményeznek, mint amekkora az alak tényező alapján várható lenne. [1]

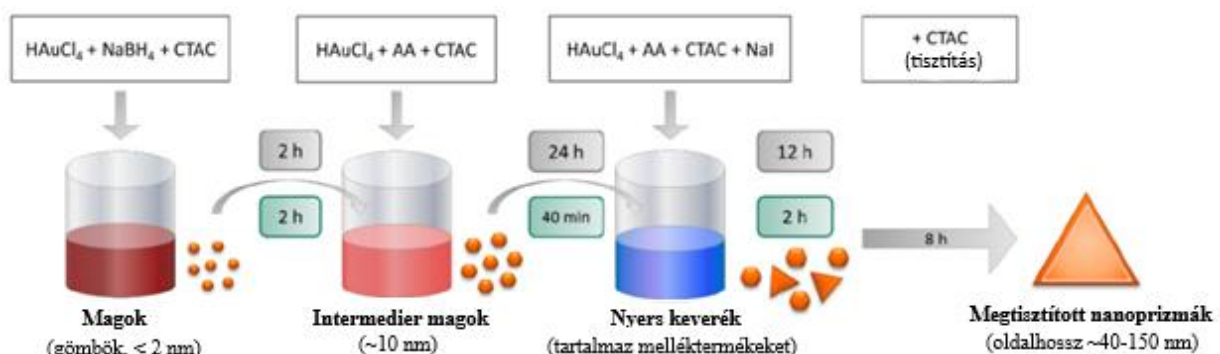
## 2.4. Nanorészecskék szintézise

A nanorészecskék előállítása két fő módon történhet: top-down vagy bottom-up módszerrel. Előbbi a rendszer fokozatos lebontását jelenti nanoméretű egységekre, míg utóbbi során a nanorészecskét atomokból vagy molekulákból építik fel. A top-down megközelítés hátránya, hogy a folyamat paramétereinek (hőmérséklet, nyomás stb.) pontos szabályozását követeli meg, ráadásul az így előállított részecskék jellemzően nagyobb méret-, felület- és alakbeli eltéréseket mutatnak, mint bottom-up módszerrel előállítottak. [6]

A bottom-up szintézis sokféle módszert foglal magába: léteznek oldat alapú eljárások, mint amilyen koprecipitáció (együttes kicsapás) vagy a szol-gél szintézis; gázfázisú módszerek, ilyen például a kémiai- illetve fizikai gőzfázisú leválasztás (chemical vapour deposition – CVD, physical vapour deposition - PVD); valamint a zöldkémiai alapokon nyugvó bioasszisztált szintézisek. [6]

Az arany nanorészecskék bottom-up szintézise további két kategóriára bontható: az ún. „one-pot”, illetve a „seed-mediated” megközelítés, melyet magyarul beoltásos technikának is neveznek. Az első csoportba tartozó módszerek, mint például a klasszikus Turkevich-szintézis, gyorsabbak és kevésbé munkaigényesek, azonban a beoltásos technika különválasztja a nukleációs- és növekedési folyamatot, ezáltal pontosabb méret szabályozást tesz lehetővé. [7]

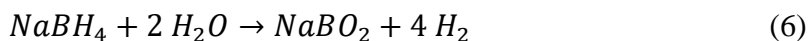
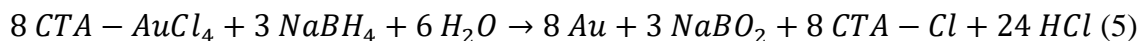
Szustakiewicz és társai munkájának nyomán [8] Podlesnaia és társai kifejlesztettek egy arany nanoprizmák előállítására alkalmas módszert, mely az eredeti 3 napos szintézist 24 órára rövidítette [7]. Ennek a cikknek az alapján kezdem meg én is a kísérleti munkát, ezért a következőkben röviden ismertetem az eredményeiket.



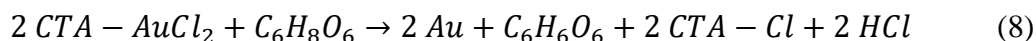
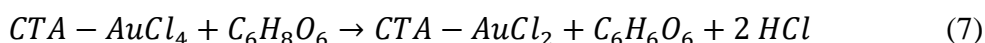
4. ábra Arany nanoprizmák szintézisének folyamatábrája [7]

A folyamat főbb lépéseit a 4. ábra mutatja. Elsőként az ún. magokat állították elő, ehhez hidrogén-tetrakloro-aurát(III) ( $\text{HAuCl}_4$ ) vizes oldatát hexadecil-trimetil-ammónium-klorid (CTAC) oldattal keverték össze, majd nátrium-borohidridet ( $\text{NaBH}_4$ ) adták az elegyhez és

2 órán keresztül kevertették. Ekkor a komplexképződést követően (4) a  $\text{NaBH}_4$  redukálja a komplexben található  $\text{Au}^{3+}$  ionokat (5), a felesleg pedig hidrolizál (6).



A következő lépés az intermedier magok előállítása volt,  $\text{HAuCl}_4$ -et, CTAC-t és L-aszkorbinsavat (AA) elegyítettek, majd intenzív kevertetés mellett hozzáadták az előzőleg szintetizált magokat és 40 percig állni hagyták. A komplexképződés után ebben az esetben is az arany ionok redukciója történik, azonban csak  $\text{Au}^+$ -ig (7), a teljes redukció a magok hozzáadását követően következik be (8). A növekvő nanorészecskéken az  $\text{Au}^+$  redukciója gyorsabb, mint a nukleáció (új magok keletkezése), ez biztosítja a szűk méreteloszlást.



A végtermék előállításához AA és nátrium-jodid (NaI) elegyéhez adtak CTAC-t, majd az intermedier magokat, és 45 másodpercig kevertették a rendszert. Ezt követően egy NaI-ot és  $\text{HAuCl}_4$ -et tartalmazó, előre elkészített oldatot adagoltak intenzív kevertetés mellett az elegyhez, majd 2 óráig állni hagyták. A NaI a nanorészecskék kívánt alakját (háromszög/prizma) biztosítja. Az utolsó lépés a tisztítás volt, melynek során CTAC-t adtak a rendszerhez és 8 órán keresztül állni hagyták. Ez idő alatt az arany nanorészecskék kicsapódtak, a felülúszót leöntötték, a csapadékot pedig vízben diszpergálva tiszta terméket nyertek. [7]

## 2.5. Nanorészecskék fázistranszfere

A nanorészecskék felhasználása során elképzelhető, hogy az előállítás során alkalmazott közegtől eltérő tulajdonságú környezet szükséges a továbbiakban. Ilyen esetekben lehet célszerű a fázistranszfer, melynek során a nanorészecskéket az egyik közegből (jellemzően poláris, pl.: víz) a másikba (jellemzően apoláris, szerves oldószerek, pl.: toluol, hexán) juttatják át. A konkrét megvalósításra számos módszer létezik, ezek közül mutatok be néhányat a továbbiakban. [9]

Park és munkatársai arany nanorudakat állítottak elő és ezek növekedését vizsgálták. Annak érdekében, hogy a különböző stádiumokban elvégezhesék a méréseket, a növekedés megállítására volt szükségük, melyet fázistranszferrel biztosítottak. A vizes közegen

szintetizált nanorészecskékhez tetrahidrofuránban oldott tiol végű polisztirolt adtak. Ez a módosított polisztirol a kéntartalmú funkciós csoportja révén képes kötődni az arany felületéhez, a hosszú apoláris szénlánc pedig drasztikusan csökkenti a részecskék oldhatóságát a poláris víz-tetrahidrofurán elegyben, ennek eredményképp kicsapódtak és az üveg falára tapadtak. A tiszta, szintelen felülúszó eltávolítását követően nitrogén fűjattással szárították a fiolákat, majd toluolba diszpergálták a nanorészecskéket. [10]

Soliwoda és munkatársai kifejezetten a szénlánc hosszának és a funkciós csoport szterikus hozzáférhetőségének a fázistranszfer hatékonyságára gyakorolt hatását tanulmányozták. Az arany nanorészecskéket itt is vizes közegben állították elő, és ebből transzferálták toluolba tiol csoportot tartalmazó ágensek segítségével (1-dekántiol, 1,1-dimetildekántiol, 1-dodekántiol, 1-tetradekántiol, 1-oktadekántiol). Ehhez először a tiolokat oldották toluolban, majd a vizes közegben lévő nanorészecskékhez adták acetonnal együtt, a felületi feszültség csökkentésének érdekében. Intenzív kevertetést követően a rendszer két fázisra vált szét és a módosított felületű nanorészecskék szerves fázisba való diffundálását az alsó (vizes) fázis elszíntelenedése kísérte. [11]

Kittler és munkatársai hasonló eljárást alkalmaztak: a vizes közegben előállított arany nanorészecskéket dodekántiol és aceton segítségével transzferálták toluolba. A kivitelezés azonban több ponton is eltér: első lépésként a nanorészecskékhez közvetlenül a dodekántiolt adták, majd kevertetés után felváltva adtak acetont és toluolt a rendszerhez, az apoláris fázist pedig dekantálták. Ezt követően ismét a szerves oldószereket adagolták a kiindulási elegyhez, amit újabb dekantálás követett, egészen addig, amíg az alsó vizes fázis elszíntelenedése jelezte a sikeres transzfert. [12]

## **2.6. Nanorészecskék immobilizálása**

Bioérzékelőként történő felhasználás során nanorészecskék felületi immobilizálása kiemelt jelentőségű feladat, melyre számos lehetőség van. A mikrofluidikai rendszerbe való beépítés miatt az üveg és a poli(dimetilsziloxán), azaz a PDMS a legfontosabb hordozók. Felületükön oxigén plazmás kezeléssel reaktív hidroxil csoportok (-OH) alakíthatók ki, ami lehetővé teszi más molekulák kovalens kötással történő hozzákapcsolását. Utóbbi lépést nevezik funkcionálizálásnak. [13]

Ez jellemzően szilán típusú vegyületekkel történik, melyek előnyei közé tartozik, hogy változatos funkciós csoportokkal rendelkezhetnek (pl. amino, tiol, epoxi) – ami különféle anyagok kapcsolódását teszi lehetővé – továbbá áruk is kedvező. Az általam használt

3-amino-propil-trietoxi-szilán (APTES), illetve 3-merkaptó-propil-trimetoxi-szilán (MPTMS) is az organoszilánok csoportjába tartozik [14]. Ezeknek az általános összegképlete:  $R'(CH_2)_nSi(OR)_3$ , ahol R az említett szerves funkciós csoport, R' pedig egy hidrolizálható alkoxi csoport. [13]

### 3. Kísérleti eszközök és módszerek

Munkám során az első lépés az arany nanorészecskék előállítása volt, ezt követte a vizsgálatuk optikai spektroszkópiával és pásztázó elektronmikroszkópiával, majd az így kapott eredmények összevetése referencia mintákkal. Végül megkíséréltem a részecskék üveg, illetve PDMS felületre történő rögzítését. A következőkben az ezekhez felhasznált eszközöket és módszereket ismertetem.

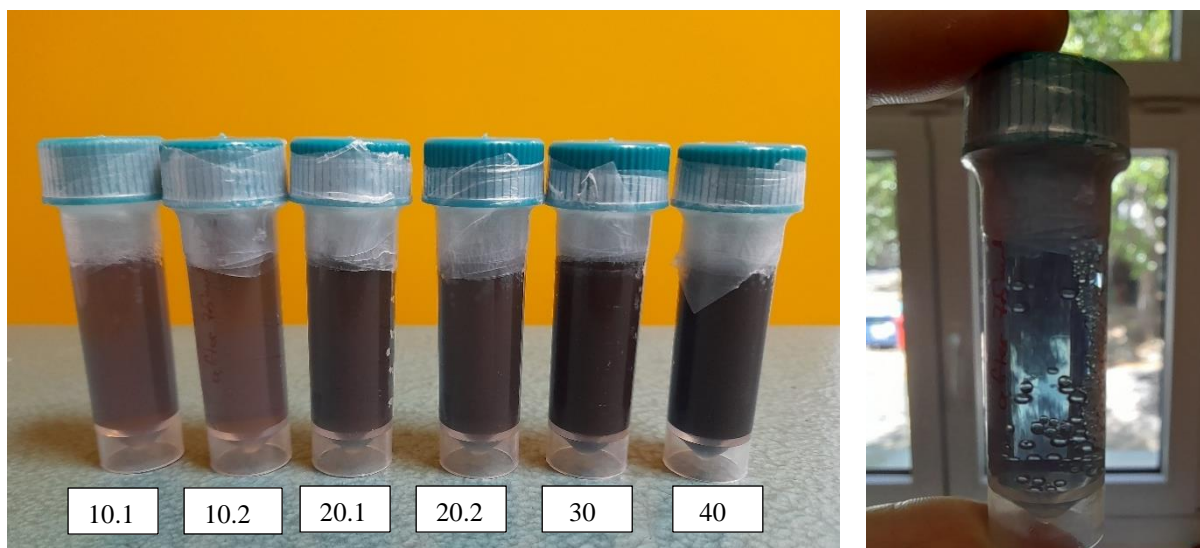
#### 3.1. Referencia minták

Ebben a fejezetben a rendelkezésemre bocsátott arany nanoprizma minták (5. ábra) vizsgálatát tárgyalom. A minták 2022. május 2-5 között kerültek szintetizálásra, a szakirodalomban tárgyalt módon (lásd 2.4. fejezet: Nanorészecskék szintézise) a Leibniz Fotonikai Technológiai Intézetben (Jéna, Németország). A mintákat a hozzáadott közepes méretű magok (intermediate seed) mennyisége alapján nevezték el, ahol a 10.1 és 10.2-es a legnagyobb méretű nanoprizmákat tartalmazza, míg a 40-es a legkisebb méretűeket (1. táblázat). Ennek oka, hogy ha kevesebb a góc, akkor azok nagyobbra nőnek, ha több, kisebbek maradnak. A későbbiekben a saját szintézisek során eszerint a séma szerint neveztem el én is a mintákat.

*1. táblázat A szintetizált nanoprizmák élhosszúsága a hozzáadott „intermediate seed”-ek függvényében*

Hozzáadott gócok mennyisége (µl)	Kialakuló prizma élhossz (nm)
10	152
20	140
30	101
40	87

Annak érdekében, hogy a saját munkám során legyen egy összehasonlítási alapom, felvettem ezeknek a mintáknak a spektrumát. Az ehhez felhasznált eszközöket, valamint a mérés menetét a 3.3 fejezetben mutatom be.



5. ábra Arany nanoprizma minták

### 3.2. Szintézis

Az arany nanorészecskék szintézisét többször is elvégeztem, kisebb eltérésekkel. Jellemzően az utolsó lépésnél – melynek során a nanoprizmák a kémcső aljára süllyedve elkülönülnek az egyéb alakzatoktól – merült fel, hogy nem ment teljesen végbe a folyamat, ezért kísérleteztem megnövelt CTAC koncentrációkkal. A másik lényegi különbséget az jelentette, hogy az első szintézis kivételével a munka megkezdése előtt a használt eszközöket egy szigorú előtisztítási protokollnak vettem alá, mely az alábbiakat foglalta magában:

- desztillált vizes öblítés
- acetonos öblítés
- izopropil-alkoholos öblítés
- etanos öblítés
- desztillált vizes öblítés
- királyvizes (3 HCl : 1 HNO<sub>3</sub>) öblítés
- ultra tiszta vizes öblítés
- 30 perces szárítás 60°C-on.

A szintézis maga a 2.4 fejezetben bemutatott sémát követve történt. A felhasznált oldatok előállítása során az oldott anyag tömegét analitikai mérlegen mértem ki, majd a szükséges mennyiségű ultra tiszta vízzel oldottam. A higroszkópos HAuCl<sub>4</sub> számára az előírt argon atmoszférát nem tudtam biztosítani, azonban a felnyitását követően és zárását megelőzően nitrogéngázzal fűjattam.

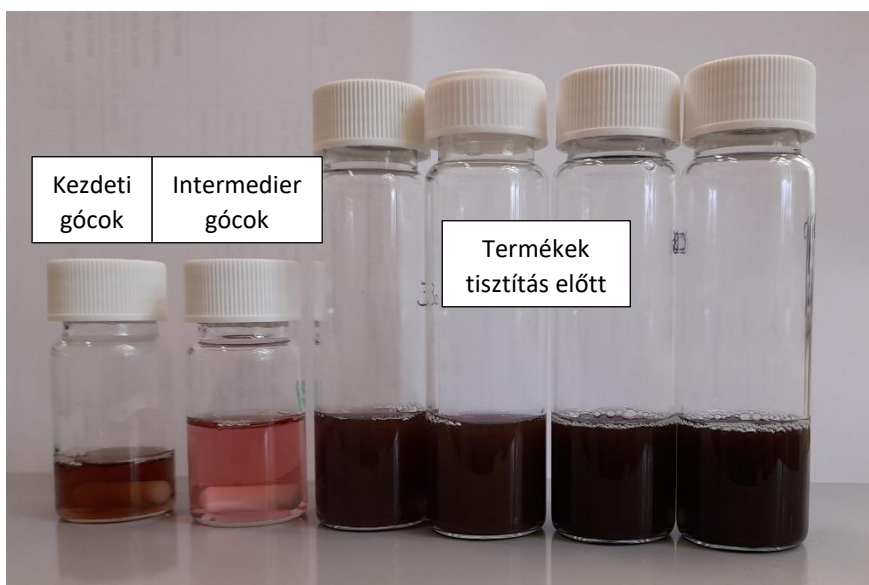


A szintézis során felhasznált anyagok:

- hidrogén-tetrakloro-aurát(III) ( $\text{HAuCl}_4$ )
- L-aszkorbinsav (AA)
- hexadecil-trimetilammónium-klorid (CTAC)
- nátrium-borohidrid ( $\text{NaBH}_4$ )
- nátrium-jodid ( $\text{NaI}$ )

A kezdeti magok (gócok) előállításához  $25 \mu\text{L}$   $50 \text{ mM}$ -os  $\text{HAuCl}_4$  oldatot mértem össze  $4,7 \text{ mL}$   $100 \text{ mM}$ -os CTAC oldattal, amit 5 percig kevertetem mágneses keverővel. Ez idő alatt készítettem a  $10 \text{ mM}$ -os  $\text{NaBH}_4$  oldatot, melyből  $300 \mu\text{L}$ -t adtam a rendszerhez, folyamatos kevertetés mellett. Az így világos barna színűvé váló reakcióelegyet (6. ábra balról az első üvegcsé) további 2 órán át kevertetem.

Az intermedier magok előállítása során  $16,6 \mu\text{L}$   $50 \text{ mM}$ -os  $\text{HAuCl}_4$  oldathoz adtam  $20 \mu\text{L}$   $100 \text{ mM}$ -os aszkorbinsavat., majd ezt elegyítettem  $10 \text{ mL}$   $25 \text{ mM}$ -os CTAC oldattal, végül pedig a kezdeti gócot tartalmazó oldatból mértem hozzá  $100 \mu\text{L}$ -t intenzív kevertetés mellett. Az így kapott színtelen elegy másodperceken belül rózsaszínné vált (6. ábra, balról a második). Ezt követően 40 percet állni hagytam.

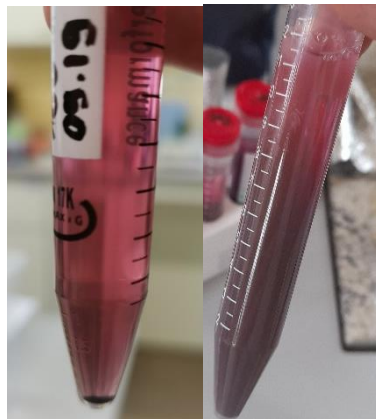


**6. ábra** A szintézis során előállított elegyek, balról jobbra: kezdeti magok, intermedier magok, termékek tisztítás előtt

A végtermék szintéziséhez  $104 \mu\text{L}$   $100 \text{ mM}$ -os aszkorbinsav- és  $40 \mu\text{L}$   $10 \text{ mM}$ -os  $\text{NaI}$  oldatot adtam  $10,2 \text{ mL}$   $50 \text{ mM}$ -os CTAC-hoz, majd az intermedier gócot tartalmazó oldatból különböző mennyiségeket ( $30$ ,  $40$ ,  $80$ , illetve  $100 \mu\text{L}$ ) mértem hozzá az elvárt élhosszúságoknak megfelelően.  $45$  másodpercig intenzíven kevertetem a reakcióelegyet,

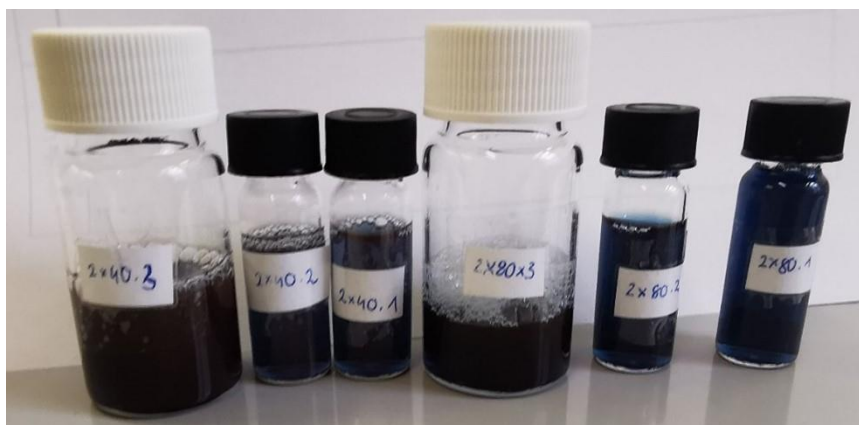
ennek a folyamatnak a végén egy előre elkészített oldatot (130  $\mu\text{L}$  50 mM-os  $\text{HAuCl}_4$ , 40  $\mu\text{L}$  10 mM-os NaI, 390  $\mu\text{L}$  desztillált víz) adtam hozzá, ezt követően félretettem 2 órára. Az elegy az első pár percben világos, majd sötétlila színt vett fel (6. ábra, balról 3-6.).

A tisztítás során az intermedier oldat mennyiségének – és ezáltal a nanorészecskék méretének – függvényében különböző mennyiségű CTAC-ot adtam az egyes elegyekhez és másnapig (minimum 8 óra) állni hagytam. Ez idő alatt csapadék keletkezett a rendszer alján, a felülúszó pedig lilából rózsaszínbe ment át. A felülúszó eltávolítását követően a csapadékot vízben újra diszpergálva nyertem ki a megtisztított arany nanoprizmákat. Ezzel a tisztítási lépéssel adódott probléma több esetben is, a nanorészecskék nem mindig képeztek jól elkülönülő csapadékot. A 7. ábra mutatja, hogy mi a különbség a két eset között.



**7. ábra** Bal: tisztítás során megfelelően leülepedő nanoprizmák és a rózsaszín felülúszó, jobb: nincs megfelelő szétválás

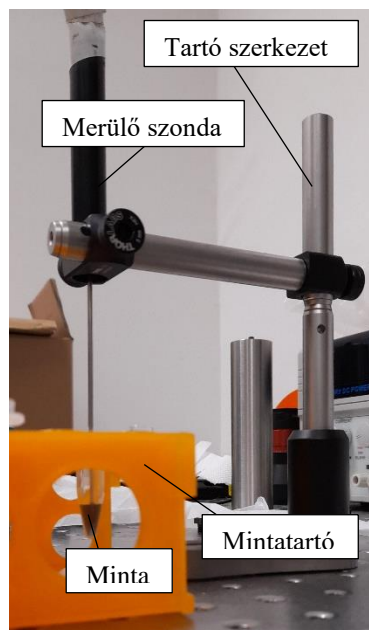
A folyamat végén a részecskék rediszpergálásával sötétkék kolloid nyerhető. A 8. ábra mutatja a szintézis eredményét.



**8. ábra** A szintézis végtermékei

### 3.3. Optikai spektroszkópia

Az optikai spektroszkópia mérések során egy Aventes Avaspec 2048-4DT spektrofotométer és Aventes Avalight DHS halogén fényforrás segítségével mértem az abszorpciós spektrumot, 584 nm és 1096 nm között, 50 ms integrálási idővel és 150 spektrum átlagolásával, merülő szondával (9. ábra).



9. ábra Merülő szondás mérési elrendezés

Először a háttérrel vettem fel (ekkor nem volt bekapcsolva a halogén lámpa), majd a referenciát, mely desztillált víz vagy toluol volt a mért mintának megfelelően. Ezt követően a mintákból automata pipetta segítségével megfelelő mennyiséget (200-200  $\mu$ l) pipettáztam át a mérés során használt mintatartókba, és ezeknek is rögzítettem a spektrumát.

### 3.4. Pásztázó elektronmikroszkópia

A szintézis termékeit pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatnak vetettük alá. Ehhez a minták előkészítését a következőképp végeztem: egy etanollal mosott szilícium lapra pipetta segítségével 1,5  $\mu$ L kolloidot cseppentettem, megvártam míg megszárad, majd ismét azonos mennyiséget vittem fel és ennek is megvártam a száradását.

Az előkészítést követően Himics László közreműködésével történtek a mérések.

### 3.5. Fázistranszfer

Felhasznált anyagok:

- aceton
- toluol
- tetrahidrofurán
- 1-dodekántiol
- tiol végződésű polisztirol

A 2.5 fejezetben részletesebben leírt fázistranszferek (Park [10], Soliwoda [11], Kittler [12]) kísérleti részét fogom most bemutatni.

#### 3.5.1. Park

A polisztirolt tetrahidrofuránban oldva  $4 \cdot 10^{-4}$  M-os oldatot készítettem és azonos térfogatú vizes közegű arany nanorészecskékkel elegyítettem. A keveredés elősegítésére vortexes keverést alkalmaztam. A zavarossá vált oldatból kiváltak a részecskék és egy részük kitapadt a falra, azonban jelentős volt az aggregálódás (10. ábrán látható apró fekete képződmények).

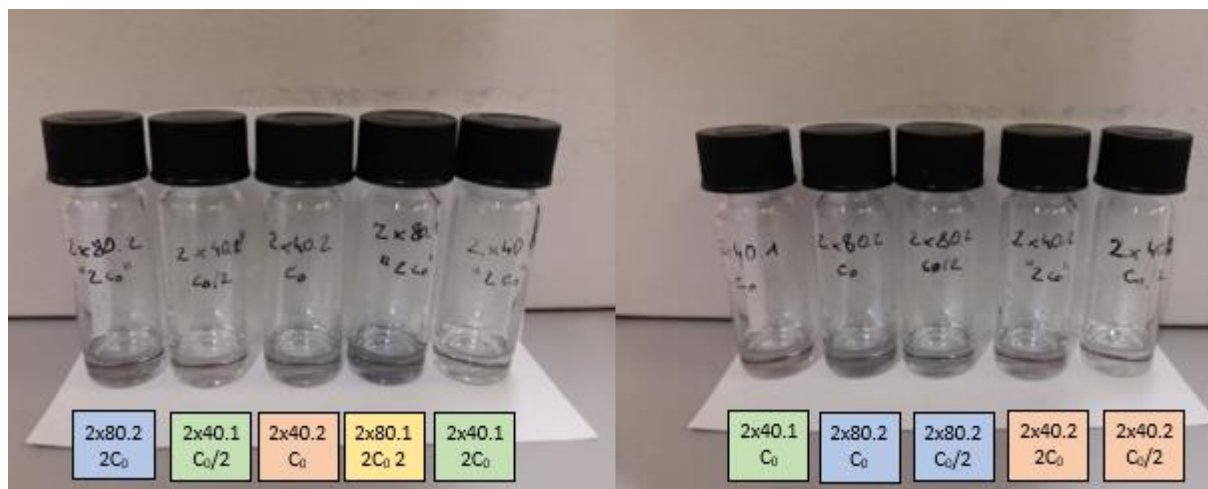


**10. ábra** Fázistranszfer során aggregáló nanorészecskék

A folyadékfázis eltávolítását követően levegőn szárítottam  $60^\circ\text{C}$ -on 30 percig, majd megkísértem a toluolos visszaoldást.

Az első alkalommal ez sikertelen volt, a második kísérlet során koncentráció sort készítettem az arany nanorészecske kolloidokból ( $c_0$ -lal jelölve az eredeti koncentrációt, lásd 2. táblázat),

ekkor jobb eredményeket kaptam, az aggregáció is visszaszorult. A fázistranszfert követően készült képek a 11. ábra láthatók.



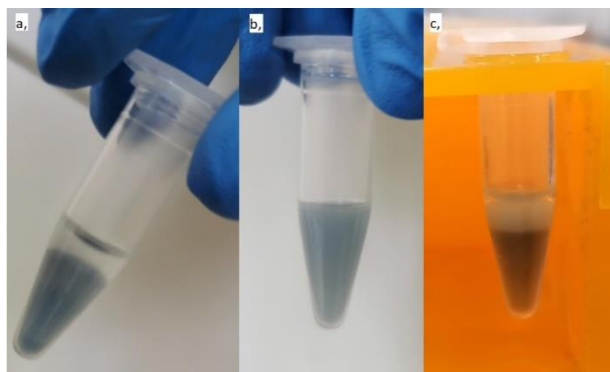
11. ábra Minták a fázistranszfert követően

2. táblázat Fázistranszfer során alkalmazott mennyiségek

Minta név	Kolloid [ml]	THF [ml]	PS-SH [M]
2c0 1	1	0,5	$4 \cdot 10^{-4}$
2c0 2	0,5	0,5	$2 \cdot 10^{-4}$
c0	0,5	0,5	$4 \cdot 10^{-4}$
c0/2	0,25 + 0,25 víz	0,5	$4 \cdot 10^{-4}$
c0/4	0,125 + 0,375 víz	0,5	$4 \cdot 10^{-4}$
c0/8	0,0625 + 0,4375 víz	0,5	$4 \cdot 10^{-4}$
40.1_2c0	0,5	0,5	$2 \cdot 10^{-4}$
40.1_c0	0,5	0,5	$4 \cdot 10^{-4}$
40.1_c0/2	0,25 + 0,25 víz	0,5	$4 \cdot 10^{-4}$
40.2_2c0	0,5	0,5	$2 \cdot 10^{-4}$
40.2_c0	0,5	0,5	$4 \cdot 10^{-4}$
40.2_c0/2	0,25 + 0,25 víz	0,5	$4 \cdot 10^{-4}$
80.2_2c0	0,5	0,5	$2 \cdot 10^{-4}$
80.2_c0	0,5	0,5	$4 \cdot 10^{-4}$
80.2_c0/2	0,25 + 0,25 víz	0,5	$4 \cdot 10^{-4}$

### 3.5.2. Soliwoda

Az 1-dodekántiolból 0,01 m/m%-os toluolos oldatot állítottam elő és a leírtaknak megfelelően 2:1:1 tömegarányú vizes közegű kolloid:aceton:toluol elegyet készítettem, melyet vortex segítségével 60 másodpercig kevertettem, majd hagytam szétválni. A 12. ábra mutatja a kísérlet különböző fázisait.

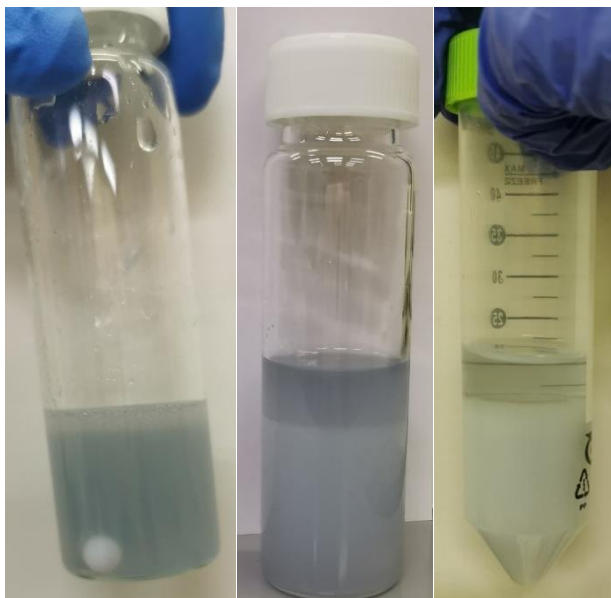


**12. ábra** A kolloid/aceton/toluolos dodekántiol elegy **a**: vortex előtt, **b**: vortexet követően, **c**: 5 perc elteltével

Az elvárakkal ellentétben nem történt meg az alsó vizes fázis elszíntelenedése, a fázistranszfer nem valósult meg. Elvégeztem még egyszer 1 m/m%-os toluol oldattal, ám ekkor sem jártam sikerrel.

### 3.5.3. Kittler

1 ml arany kolloidhoz adtam 10 ml vizet, majd ehhez 0,55 ml 1-dodekántiolt és 30 percen keresztül keverttem mágneses keverővel. Ezt követően felváltva adtam 2,75 ml acetont, illetve toluolt a rendszerhez. Az aceton második hozzáadását követően dekantáltam a szerves fázist, majd folytattam a fentebb leírt lépésekkel. A folyamatot a 13. ábra szemlélteti.



**13. ábra** Balról jobbra: összekevert arany kolloid és 1-dodekántiol, fázisszeparáció első adag aceton és toluol hozzáadása után, második aceton és toluol hozzáadás után

Az eddigiekkel ellentétben a kezdetben szintelen felső fázis elkékült, jelezve a nanorészecskék sikeres transzferét. Néhány nap elteltével azonban a minták elszíntelenedtek, nem voltak stabilak.

### 3.6. Immobilizálás

#### 3.6.1. APTES

A nanorészecskék szilárd hordozó felületre való rögzítéséhez Soares és társai munkáját vettem alapul [14]. A szintézishez hasonlóan a legelső lépés itt is a tisztítás, az üveget, melyre kötni kívántam az arany nanoprizmákat, az alábbi oldószerekkel mostam át:

- aceton
- metanol
- etanol
- ultra tiszta víz.

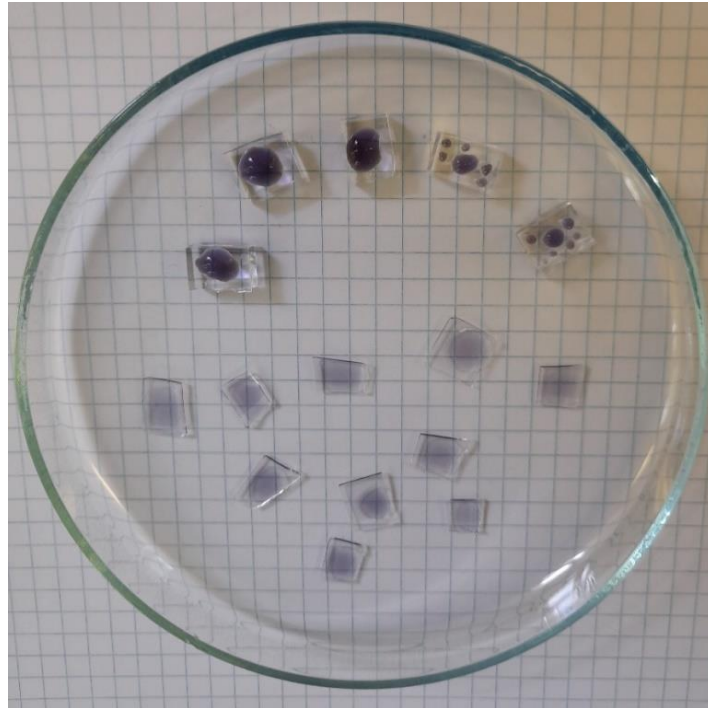
Ezt követően az üveglapot ultrahangos tisztítókádba helyeztem 10 percre, majd szárítószekrényben szárítottam szintén 10 percig, 60°C-on. Az előkészítés utolsó lépéseként oxigén plazmás kezelésnek vettem alá, ehhez Diener Atto kis nyomású plazmakamrát használtam (14. ábra), az alábbi beállításokkal: 240 W, 25 perc, 0,2 mbar, oxigén plazma 99,99% gázból.



14. ábra Oxigén plazmás kezeléshez használt készülék

Eközben az APTES 1 térfogat%-os oldatát készítettem el, 1 mM koncentrációjú ecetsavban oldva, majd ebben áztattam az üveglapot 10 percig. Az idő leteltével ultra tiszta vízzel mostam

és UH kádba helyeztem újbbr 5 percre. A szárítószekrényben 60°C-on történő száradás után rácseppenttem a kolloidot a felületre (15. ábra).



*15. ábra Üveg, illetve PDMS lapkákra cseppentett arany nanoprizmák*

A nanorészecskéket előzetesen centrifugáltam (7500 RPM, 10 perc, Eppendorf® MiniSpin®), a centrifugacső alján összegyűlt prizmákat ultra tiszta vízben rediszpergáltam, majd ezt használtam a továbbiakban. A centrifuga a 16. ábra látható. PDMS-re rögzítéskor ugyanígy jártam el, annyi különbséggel, hogy a szerves oldószereket kihagytam a tisztítás során.



*16. ábra Centrifuga*



### 3.6.2. *MPTMS*

Az APTES-es kísérlethez hasonlóan az első lépés itt is az üveglapok megtisztítása volt, melyet az oxigén plazma kezelés követett. Innen két eltérő protokoll került kipróbálásra.

Az első során Göthe cikke szerint dolgoztam: az *MPTMS*  $0,005 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú toluolos oldatát készítettem el és ebbe helyeztem az üveglapokat 30 percre, melyeket utána toluollal majd metanollal mostam és nitrogén gáz alatt szárítottam [15]. Ezekre cseppenttem az arany kolloidból, majd mostam le ultratiszta vízzel.

A másik módszer Addison és társainak munkáján alapszik, itt az *MPTMS*-t metanolban oldottam (5 V/V%) és 12 órára hagytam benne az üveglapokat. Az ezt követő mosásukat metanollal, majd ultratiszta vízzel végeztem, és az előzőhöz hasonlóan nitrogénnel szárítottam. A lapokat 24 órára a kolloidban áztattam, majd ismét ultratiszta vízzel mostam. [16]

## 4. Eredmények és értékelésük

A következőkben a mérési eredményeket mutatom be, melyek elsősorban a spektrumokat és SEM felvételeket jelentik saját mintákról, de kitérek a referenciákkal való összehasonlításra és a nanorészecskék felületre kötésének eredményére is.

### 4.1. Optikai spektroszkópia

Bioérzékelőként történő felhasználás szempontjából a spektrum törésmutató-változás hatására végbemenő eltolódása fontos információ, ehhez lényeges első lépés a spektrumok felvétele vizes közegben. Ezen eredményeket mutatom be ebben a fejezetben.

#### 4.1.1. A referencia minták spektrumai

Az arany nanoprizmák abszorbanciáját vizsgáltam, a mért spektrumokat csúcsait a 3. táblázat tartalmazza. A minták elnevezése a szintézis során alkalmazott magok (gócok, seed-ek) mennyiségére utal, mely fordítottan arányos a képződő nanorészecskék méretével. A 10.1 és 10.2, illetve a 20.1 és 20.2 minták egyazon magmennyiséget tartalmaztak, és ugyanabban a szintetizálási eljárásban készültek.

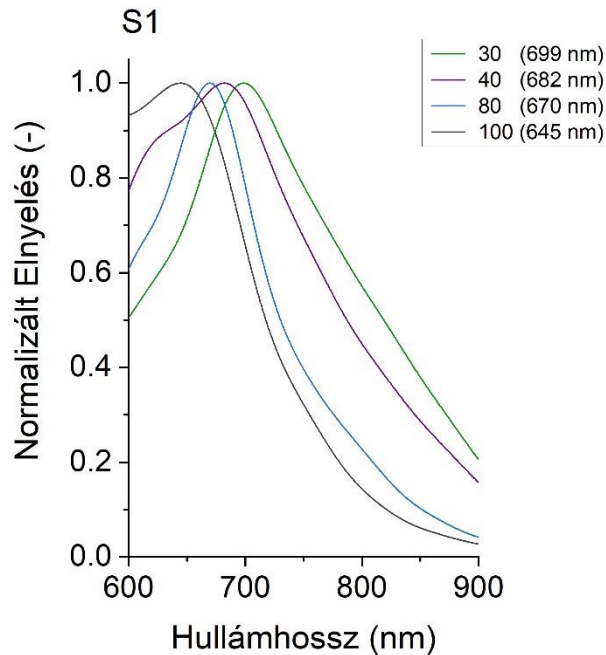
Megfigyelhető, hogy az abszorpciós maximumok a 610-700 nm tartományba esnek, tehát elsősorban a vörös szín nyelődik el. Ez összhangban áll azzal, hogy a minták kékes színűek. Megállapítható, hogy a nagyobb nanorészecskék (10.1 és 10.2 minták) esetén az elnyelési csúcsok a magasabb hullámhosszok felé tolódnak. Ezt nevezik redshift-nek is.

3. táblázat Referencia minták spektrális csúcsainak helyzete

Minta neve	Abszorpciós csúcs [nm]
10_1	692
10_2	700
20_1	673
20_2	668
30	612
40	617

#### 4.1.2. Az általam szintetizált minták spektrumai

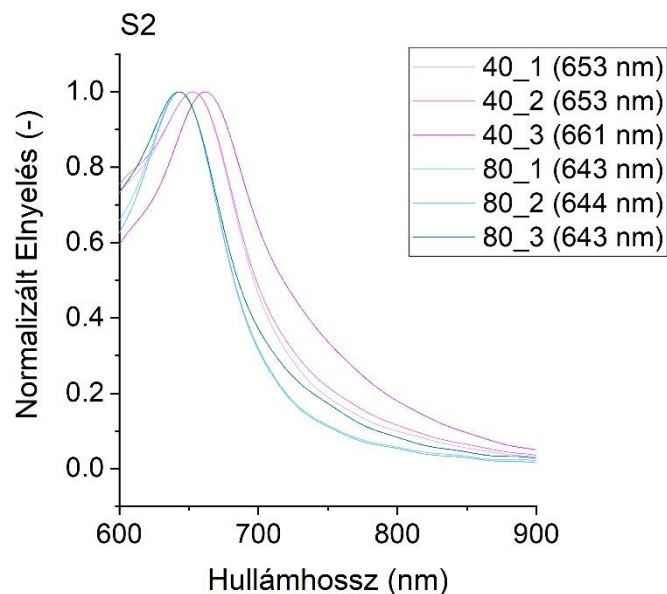
A nanorészecskék előállítása kilenc különálló szintézis során történt, melyek nevei rendre S1-S9. Ezek spektrumai láthatók a 17. ábra a 25. ábraig. A minták névadása most is a hozzáadott intermedier góccok térfogata alapján történt.



**17. ábra** Az első szintézis során előállított minták spektrumai

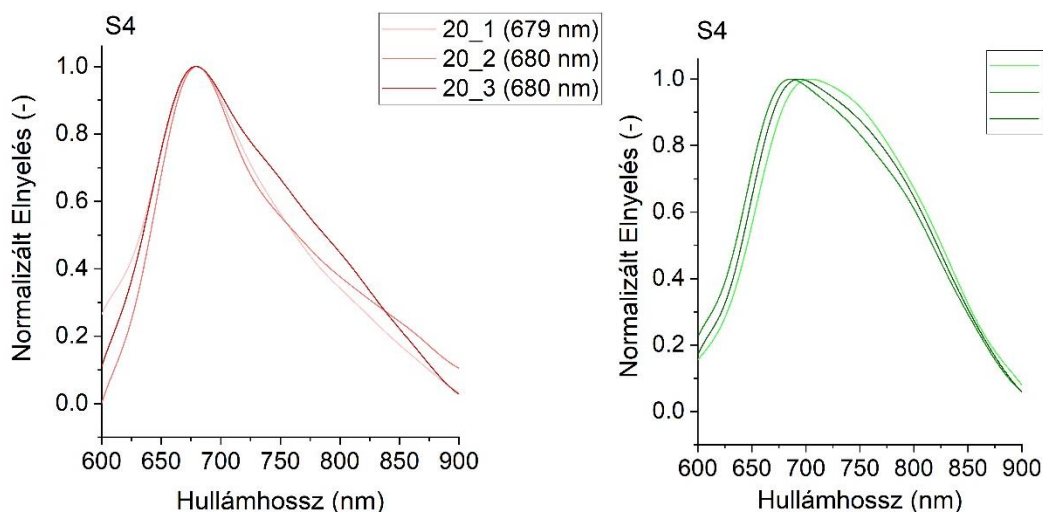
A 17. ábra alapján megfigyelhető, hogy a referenciához hasonlóan és a várakozásnak megfelelően a kevesebb góc nagyobb prizmákhoz vezet, melyeknek a spektruma a nagyobb hullámhosszok felé tolódik.

Látható, hogy az első szintézis (17. ábra) során előállított 40-es mintákhoz képest a második (18. ábra) során előállítottak abszorpciós csúcsa közelebb helyezkedik el a Jénából kapott referenciához viszonyítva, ami arra utal, hogy pontosabban sikerült reprodukálni az ottani eredményeket. Feltételehető, hogy ez az előtisztítási protokollnak köszönhető.



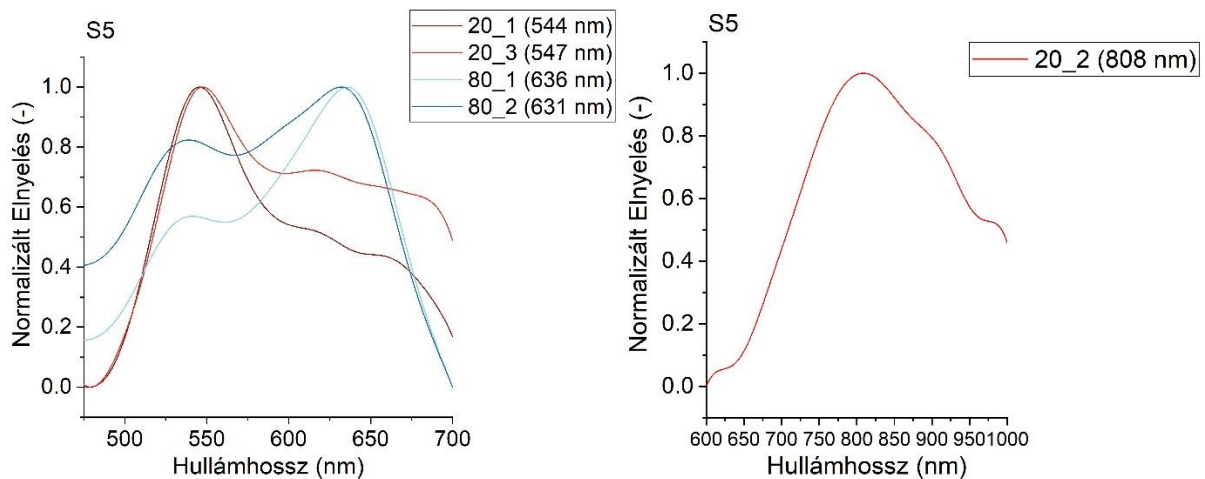
**18. ábra** A második szintézis során előállított minták spektrumai

A harmadik szintéziskor az utolsó lépésnél jelentkező ülepedési probléma kiküszöbölésére egy új módszert próbáltam ki, amely a CTAC mellett ugyanazon vegyület bromid sóját (hexadecil-trimetil-ammonium-bromid, CTAB) is alkalmazta [17], azonban nem jártam sikerrel és a minták használhatatlanná váltak.



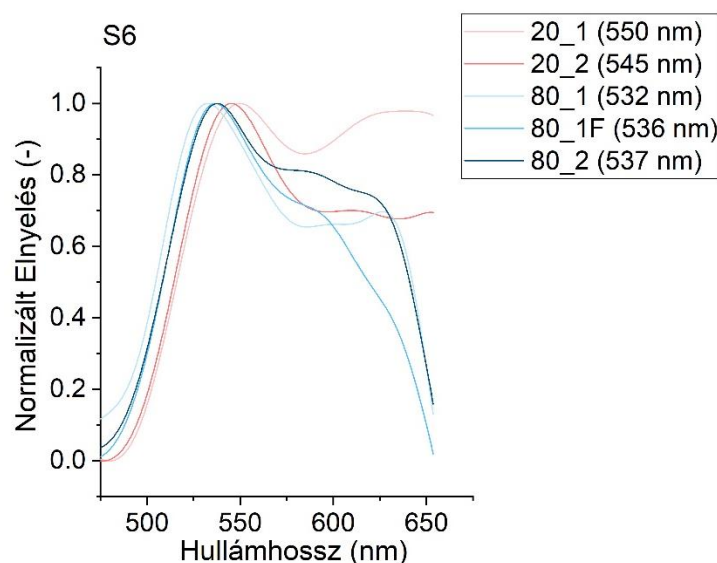
**19. ábra** A negyedik szintézis során előállított minták spektrumai

A negyedik szintézis során nagyobb nanoprizmák előállítása volt a cél, 30-as és 20-as minták mellett döntöttem. A 19. ábra mutatja a spektrumokat. A 20-as minták csúcsai a várkozással ellentétben kisebb hullámhosszoknál voltak megfigyelhetők, mint a 30-asokéi.



**20. ábra** Az ötödik szintézis során előállított minták spektrumai

Az ötödik szintéznél a 20-as minták mellett 80-as mintákat állítottam elő, mert azok az eddigiéknél minden alkalommal az elvárt eredményeket nyújtották, így egyfajta referenciaként szolgáltak: ha a 80-as spektruma se hasonlít az eddigiékhöz, akkor tudhatom, hogy nem a 20 jelenti a problémát, hanem a szintézis során máshol van hiba.

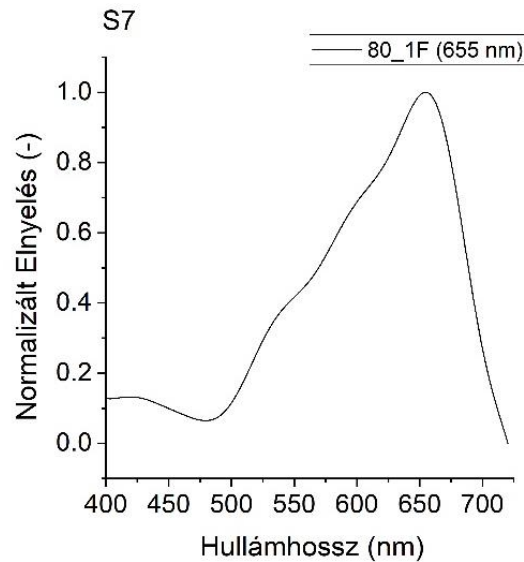


**21. ábra** A hatodik szintézis során előállított minták spektrumai

A 20. ábra látható, hogy az eddigiéktől eltér a spektrumok alakja: megjelenik egy váll, vagy némely esetben egy teljesen új, második csúcs 520-560 nm környékén. A hatodik szintéznél (21. ábra) hasonló problémák adódtak.

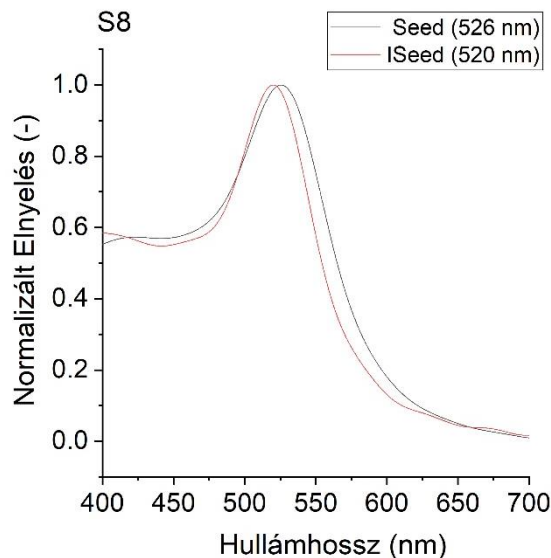
Ennek oka feltehetőleg az, hogy a góccok egy része nem nőtt meg és alakult háromszögekké, és ezek elnyelése jelenik meg újabb csúcsként a spektrumban. Ezzel összhangban áll, hogy a folyamat végén nem volt egy egyértelműen elkülönülő kék csapadék, ami rediszpergálható lett volna, hanem egy színátmenet volt megfigyelhető a kék és rózsaszín részek között.

A hetedik szintézis során ismét előállt a probléma, nem ülepedtek le rendesen a részecskék. Ennek ellenére lepipettáztam a felülúszót és rediszpergáltam a maradékot, ez azonban egyik esetben sem adott értékelhető eredményt. A 80.1-es minta felülúszójának egy része (5,25-5,5 ml) kék volt, ezt félretettem és kísérletképp adtam hozzá 0,5 ml 25 m/m%-os CTAC-ot. Ez sikeresnek bizonyult, a spektrum a 22. ábra látható, így a következő szintézis során ebből indultam ki.



**22. ábra** A hetedik szintézis során előállított minta spektruma

A nyolcadik szintéziskor felvettem a kezdeti- és intermedier gócek spektrumát (23. ábra), ami alátámasztja azt a feltevést, hogy ezek a kisebb arany nanorészecskék okozzák a vállakat a spektrumban. Fontos megjegyezni azonban, hogy nem azonnal történt a mérés, hanem pár nappal később, így némi bizonytalansággal számolni kell.

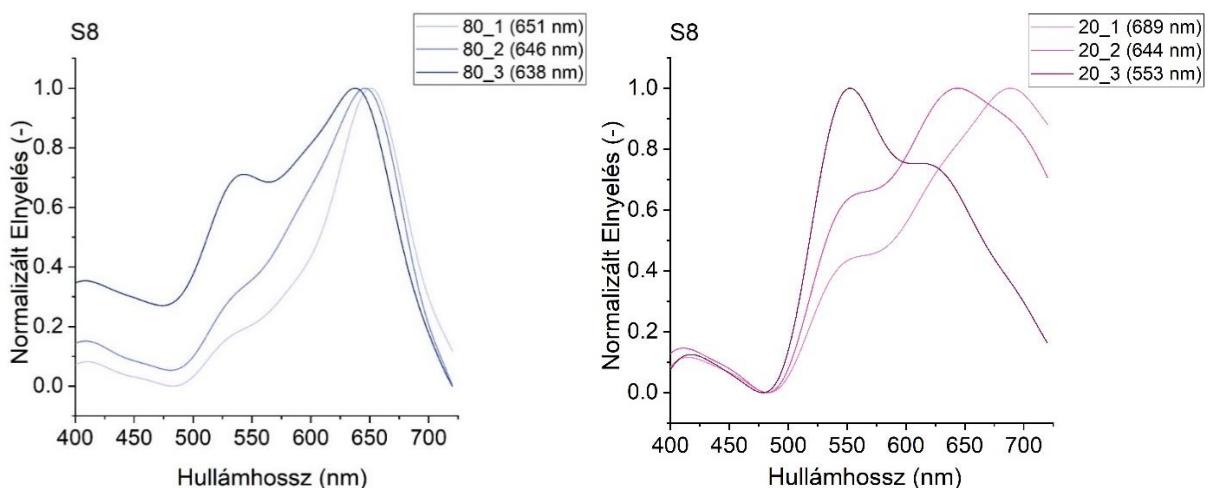


**23. ábra** A kezdeti- (Seed) és intermedier (ISeed) gócek spektruma

A tisztítási lépés során az előző szintézisből kiindulva az előírtnál nagyobb mennyiségű CTAC-ban kerestem a megoldást. Erre két lehetőség kínálkozott: egyfelől eleve több CTAC-ot adni a mintákhoz, másfelől ahogy azt legutóbb tettem, plusz lépésként hozzáadni. Mindkét módszert kipróbáltam.

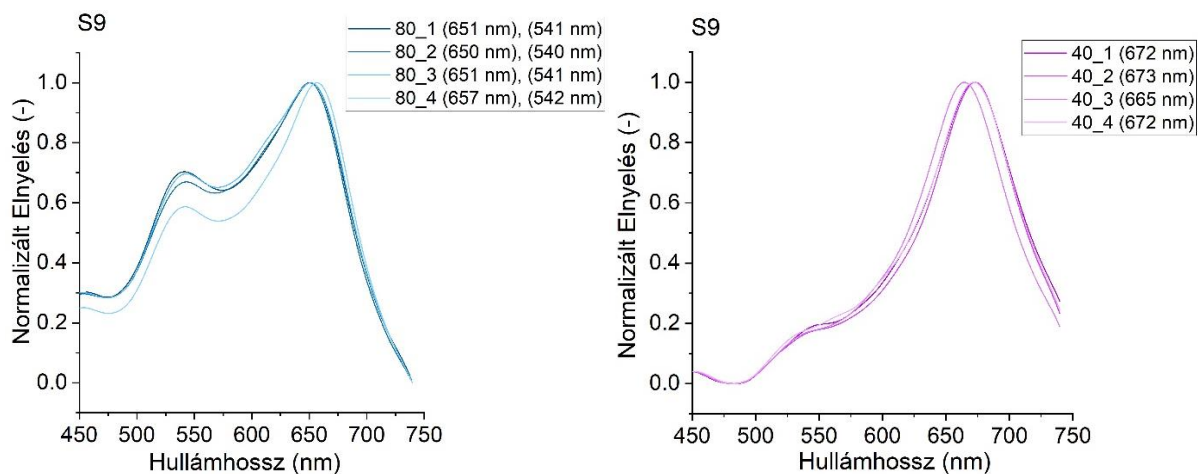
A 20.1 és 80.1 mintáknál kezdetben követtem a protokollt, a 20.2-nél a 30-as, 20.3-nál a 40-es, a 80.2-nél a 100-as, 80.3-nál a 300-as protokoll szerint jártam el (tehát minél nagyobb volt a sorszama, annál több CTAC-ot adtam hozzá). 2 nap elteltével a várakozásnak megfelelően nem ülepedtek le teljesen a részecskék, azonban megfigyelhető volt, hogy a nagyobb mennyiségű CTAC-ot tartalmazó mintáknál kisebb térfogatra koncentráálódtak. Lepipettáztam a szintelen és rózsaszín felülúszót, a kékhez pedig ismét CTAC-ot adtam, olyan mennyiségben mintha most kezdeném a tisztítási szakaszt (természetesen figyelembe vettem, hogy csökkentek a térfogatok, arányosan kevesebbet adtam hozzá). Ez a 80.2 és 80.3 minták esetében elegendőnek bizonyult, harmadnap úgy nézett ki a 80.2 ahogy az irodalomban le van írva, a 80.3-nál szintén kiülepedtek a részecskék, a felülúszó viszont teljesen szintelen volt, ami arra utal, hogy az összes maradék részecske kicsapódott. A többi mintánál folytattam az eddigi eljárást és következő alkalommal azok is begyűjthetők lettek.

A spektrumok a 24. ábra láthatók, szépen látszik a tendencia: a túl sok CTAC hatására túl sok részecske csapódik ki (nem csak a megfelelő háromszögek), ami kisebb hullámhosszok felé tolja a maximumot, illetve vállak megjelenését is előidézi. A 20-as minták esetén ez nagyobb mértéket ölt, mint a 80-asoknál.



**24. ábra** A nyolcadik szintézis során előállított minták spektrumai

A kilencedik szintézis során 40-es és 80-as mintákat készítettem és miután nem ülepedtek ki az első adag CTAC után, a már ismertetett módon arányosan többet adtam hozzájuk. Ez a procedúra ismét sikeresnek bizonyult, a spektrumokat a 25. ábra mutatja.



**25. ábra** A kilencedik szintézis során előállított minták spektrumai

Az áttekinthetőség érdekében készítettem egy táblázatot (4. táblázat), mely a szintézisek fontosabb adatait tartalmazza: minta neve, irodalom alapján a névleges elnyelési csúcs helye, az elnyelési csúcs a mérések alapján, a tisztítási protokoll (eredeti vagy módosított, megnövelt CTAC mennyiséggel), valamint a megjegyzés oszlopban bármely további fontos információ, pl. váll megjelenése a spektrumban.



4. táblázat Szintézisek eredményeinek összefoglalása

Minta neve	Névleges elnyelési hely [nm] [7]	Mért elnyelési hely [nm]	Tisztítási protokoll	Megjegyzés
S1 30	nincs adat	699	eredeti	
S1 40	668	682	eredeti	
S1 80	649	670	eredeti	
S1 100	644	645	eredeti	
S2 40.1	668	653	eredeti	
S2 40.2	668	653	eredeti	
S2 40.3	668	661	eredeti	
S2 80.1	649	643	eredeti	
S2 80.2	649	644	eredeti	
S2 80.3	649	643	eredeti	
S4 20.1	nincs adat	679	eredeti	várakozással
S4 20.2	nincs adat	680	eredeti	ellentétben kisebb
S4 20.3	nincs adat	680	eredeti	hullámhossznál
S4 30.1	nincs adat	704	eredeti	van a 20-asok
S4 30.2	nincs adat	685	eredeti	csúcsa, mint a
S4 30.3	nincs adat	692	eredeti	30-asoké
S5 20.1	nincs adat	544	eredeti	váll
S5 20.2	nincs adat	808	eredeti	
S5 20.3	nincs adat	547	eredeti	váll
S5 80.1	649	636	eredeti	kis váll
S5 80.2	649	631	eredeti	kis váll
S6 20.1	nincs adat	550	eredeti	váll
S6 20.2	nincs adat	545	eredeti	váll
S6 80.1	649	532	eredeti	váll
S6 80.1F	649	536	eredeti	váll
S6 80.2	649	537	eredeti	váll
S7 80.1F	649	655	módosított	
S8 20.1	nincs adat	689	módosított	kis váll
S8 20.2	nincs adat	644	módosított	kis váll
S8 20.3	nincs adat	553	módosított	váll
S8 80.1	649	651	módosított	
S8 80.2	649	646	módosított	
S8 80.3	649	638	módosított	kis váll
S9 40.1	668	672	módosított	
S9 40.2	668	673	módosított	
S9 40.3	668	665	módosított	
S9 40.4	668	672	módosított	
S9 80.1	649	651	módosított	kis váll (541)
S9 80.2	649	650	módosított	kis váll (540)
S9 80.3	649	651	módosított	kis váll (541)
S9 80.4	649	657	módosított	kis váll (542)

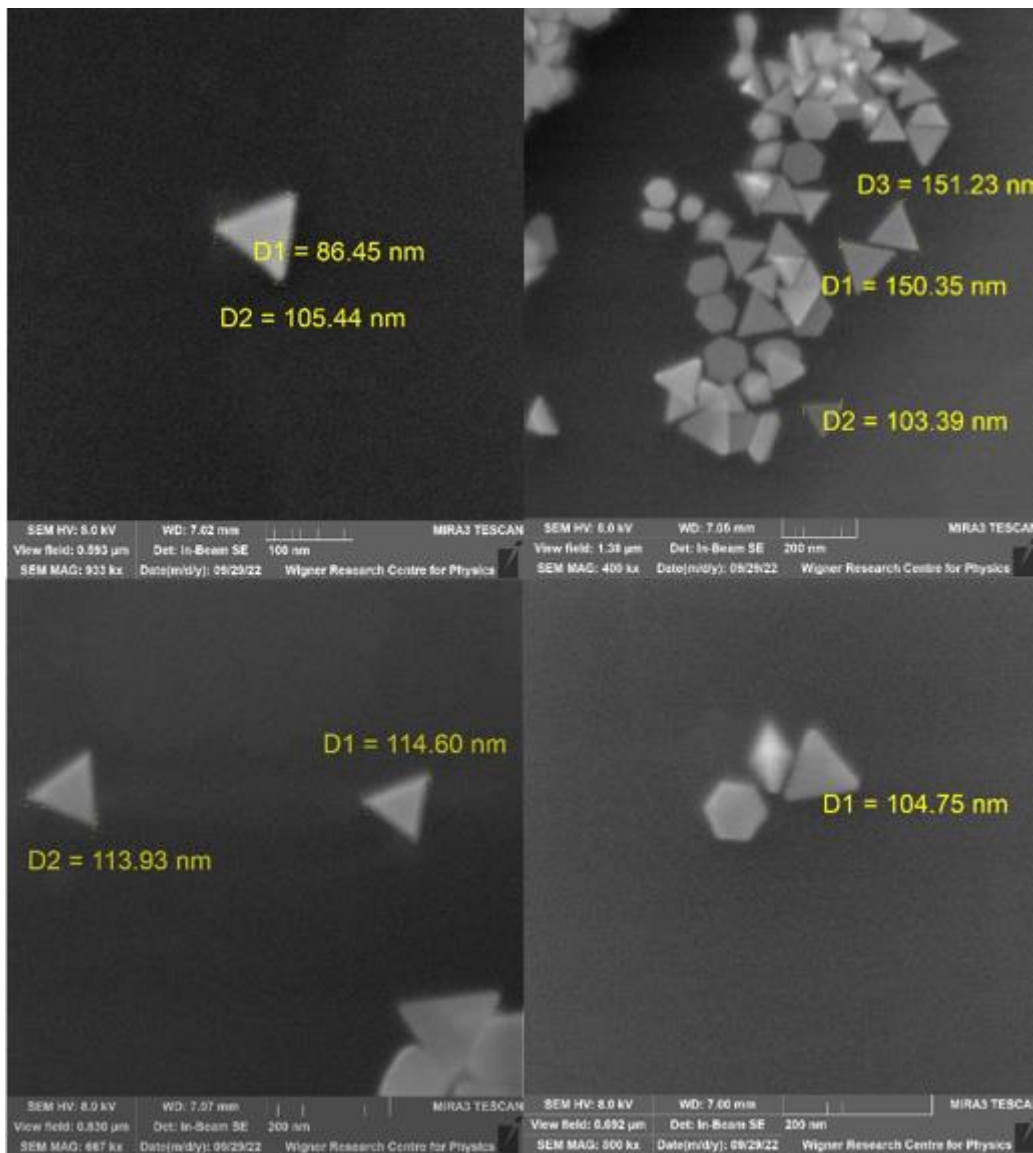
## 4.2. Pásztázó elektronmikroszkópia

A SEM felvételek két fontos célt szolgáltak: a nanorészecskék alakjainak és méreteinek vizsgálatát. Az első szintézis során előállított minták jellemzően nagyobbak lettek (26. ábra), mint a referencia értékek (5. táblázat), a második szintézis mintái (27. ábra) viszont jobban közelítették ezeket az értékeket.

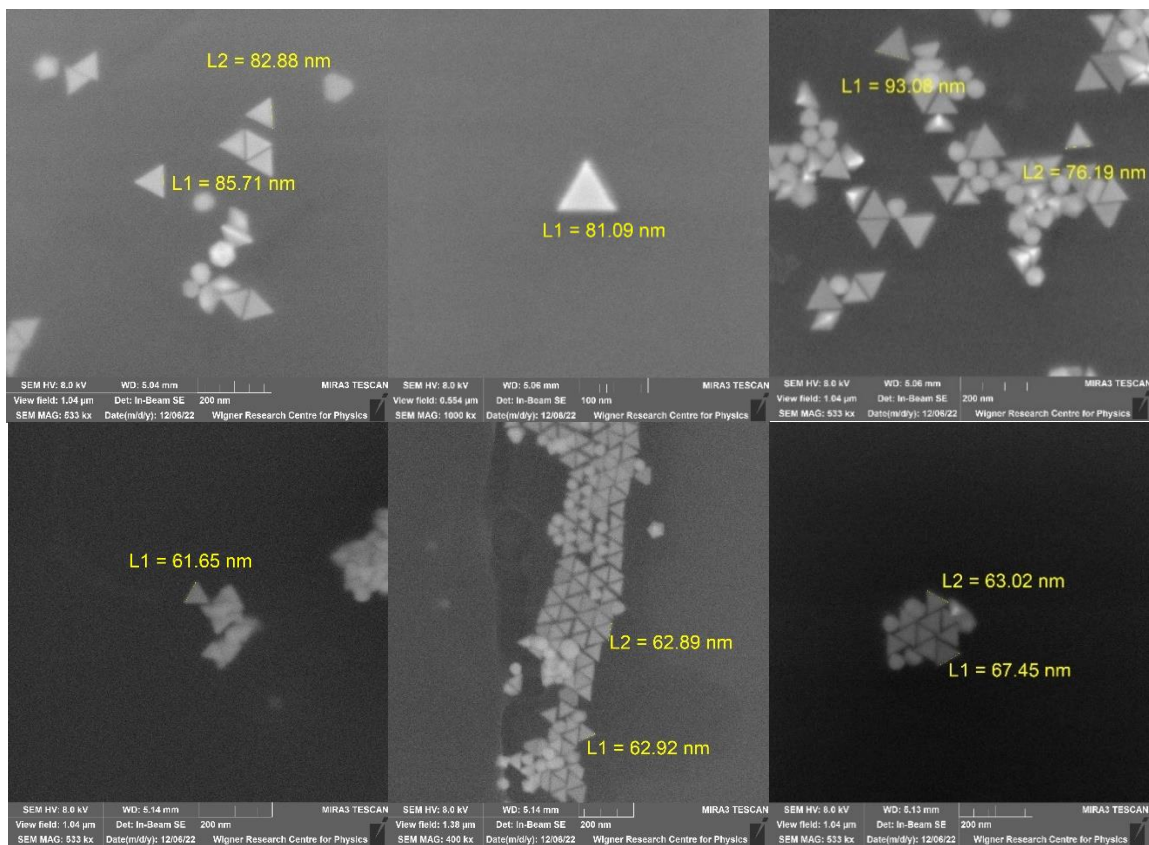
*5. táblázat Referencia méretek*

<b>Intermedier gócok [<math>\mu\text{L}</math>]</b>	<b>Átlagos élhossz [nm]</b>
300	45
100	60
80	78
40	87
30	101
20	140
10	152

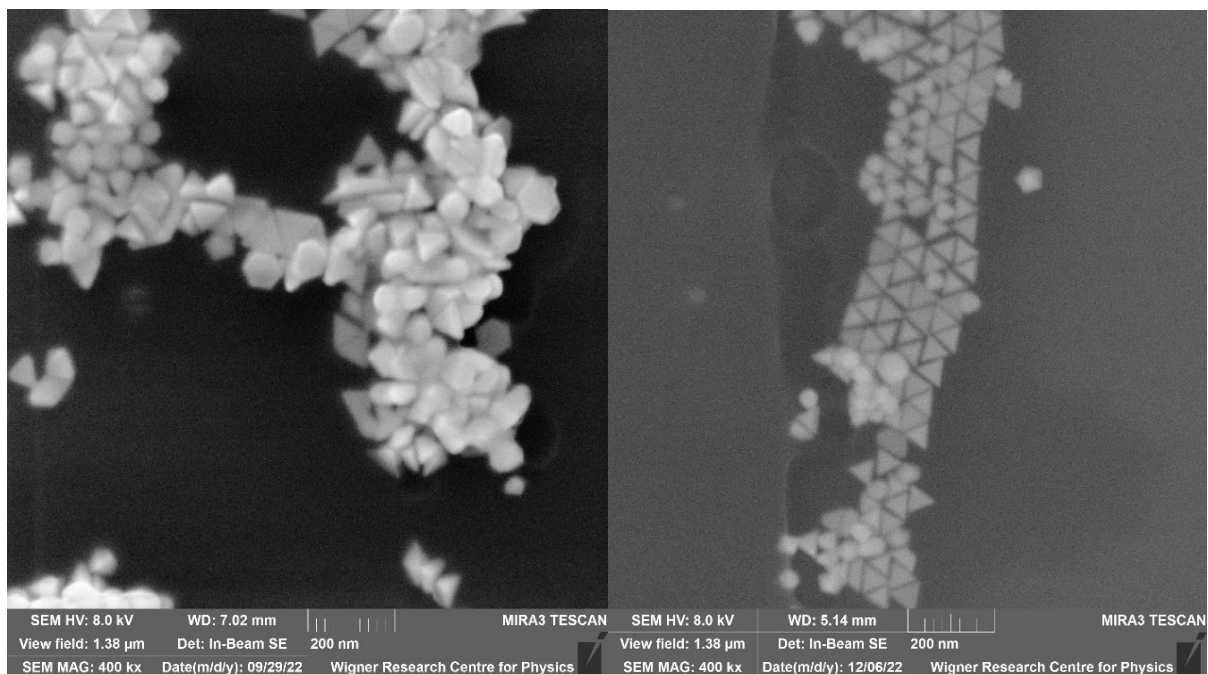
A 28. ábra két jellemző felvétel látható az első, illetve második szintézis azonos mennyiségű intermedier oldattal készült mintáiról. Ezek alapján látható, hogy a második alkalommal sikerült a háromszögek arányát növelni a többi alakzathoz (elsősorban hatszögek, gömbök) képest, ami a tisztítási protokoll fontosságára mutat rá.



26. ábra Első szintézis méretei, bal fent: 80-as minta, jobb fent: 40, bal lent: 30, jobb lent: 100

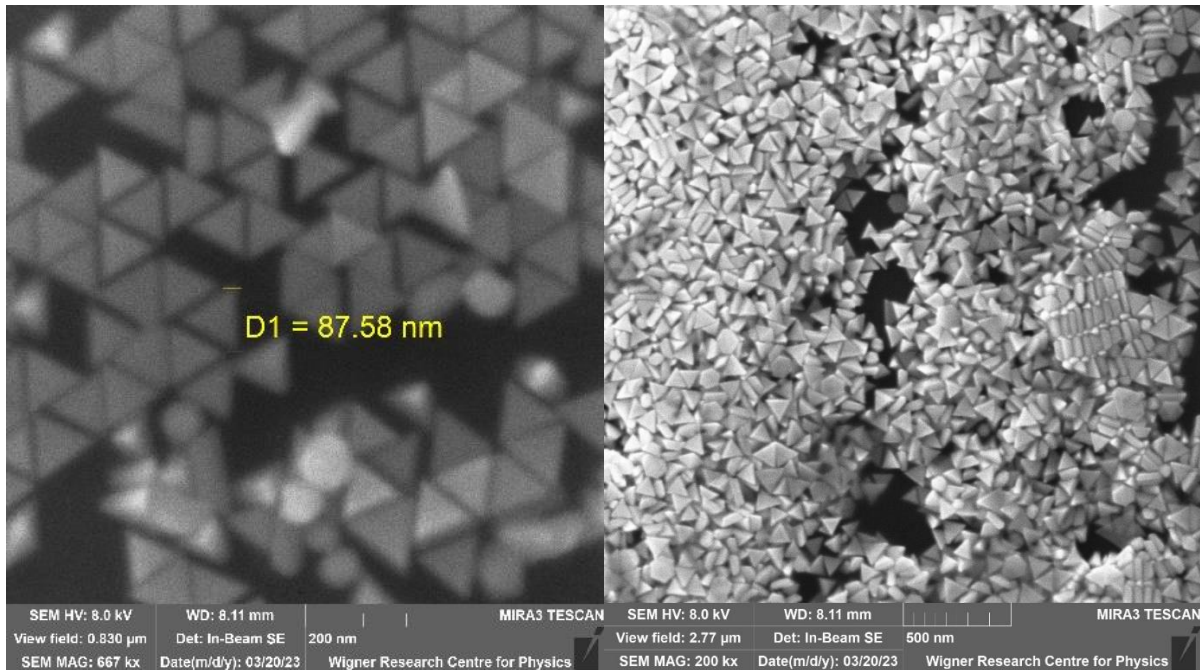


27. ábra Második szintézis méretei, felső sor balról jobbra: 40.1, 40.2, 40.3, alsó sor balról jobbra: 80.1, 80.2, 80.3



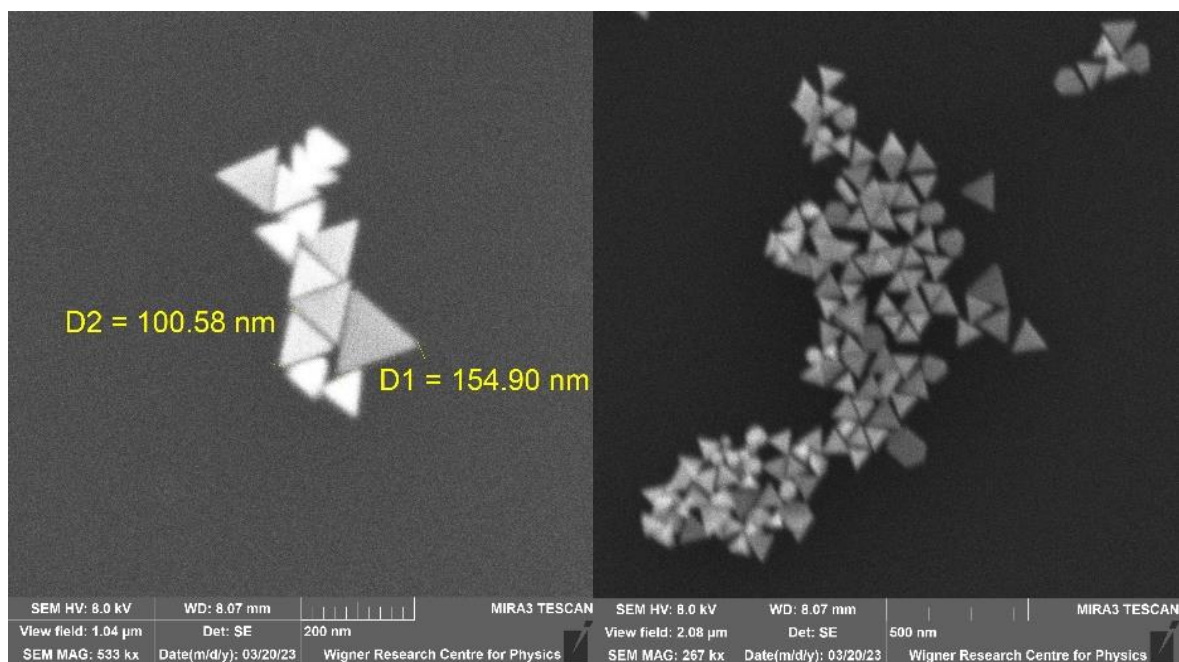
28. ábra Jellemző kép az első szintézis 80-as mintájáról (bal) és a második szintézis 80-as mintájáról (jobb)

A negyedik szintézis 20-as mintáinál a spektrum (19. ábra) alapján már lehetett arra következtetni, hogy a háromszögek kisebb méretűek, mint ami várható lett volna, ezt a 20.1-esnél a SEM felvételek is igazolták (29. ábra). Pozitívum viszont, hogy döntő többségében háromszögek keletkeztek és a méreteloszlás is szűk volt (kb. 87-90 nm).



**29. ábra** Negyedik szintézis, 20.1 minta

A 20.3 mintánál (30. ábra) ezzel szemben nagyobb volt a polidiszperzitás, azonban a referencia 140 nm is belesett ebbe a tartományba. A többi szintézisről (még) nem készült SEM felvétel.



**30. ábra** Negyedik szintézis, 20.3 minta

A 6. táblázat összegzi a SEM-mel lemért minták adatait, az élhosszok becslések néhány mérés alapján.

**6. táblázat: Jellemző élhossz és abszorpciós csúcs**

Minta neve [-]	Jellemző élhossz [nm]	Abszorpciós csúcs [nm]
S1 30	~115	699
S1 40	100-150	682
S1 80	~105	670
S1 100	~100	645
S2 40.1	80-85	653
S2 40.2	80-85	653
S2 40.3	75-95	661
S2 80.1	60-65	643
S2 80.2	~63	644
S2 80.3	60-70	643
S4 20.1	87-90	679
S4 20.3	87-155	680

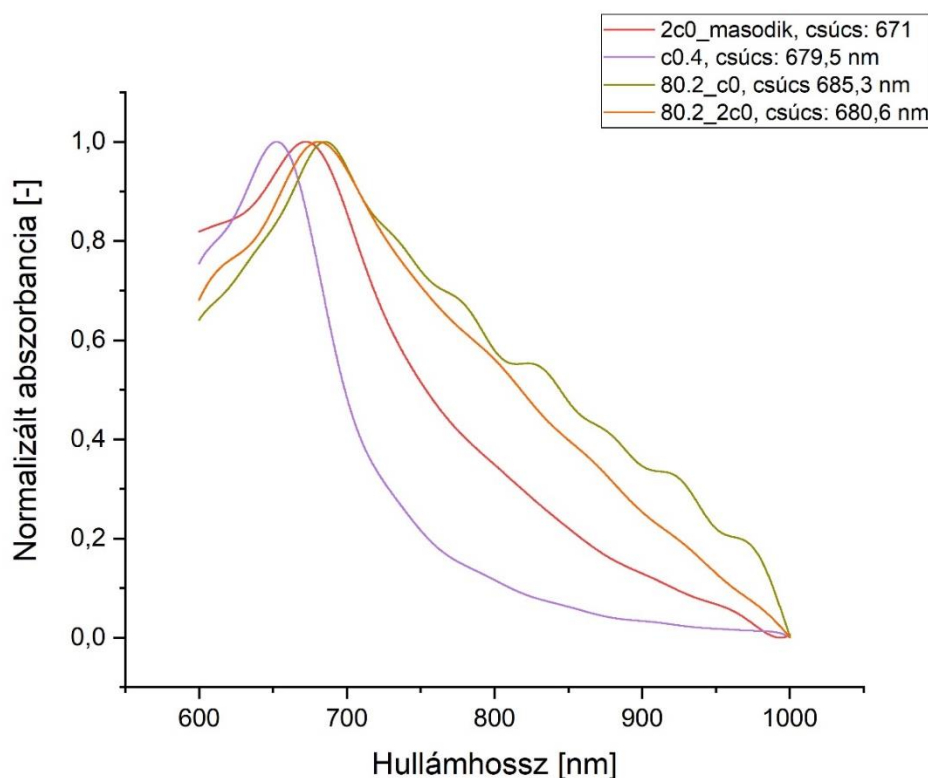
### 4.3. Fázistranszfer

A fázistranszfer során az elsődleges céloom az volt, hogy kidolgozzak egy olyan protokollt, mely eredményes az arany nanoprizmák esetében. A szakirodalomban egyszerűbb formákra (gömbök, rudak) több ilyen eljárás is létezik, melyek közül hármát ismertettem a 2.5 illetve 3.5 fejezetekben. Ezek közül egy teljesen sikertelennek bizonyult (Soliwoda), egynél nem voltak stabilak a fázistranszferált kolloidok (Kittler), egy pedig a koncentrációk módosítása után stabil, reprodukálható eredményeket hozott (Park).

A kipróbált módszerek mérsékelt sikerességét több tényező is okozhatta. Az egyik a koncentráció, ugyanis a felületmódosító anyagnak megfelelő mennyiségben kell jelen lennie, mind a túl sok, mind a túl kevés megghiúsíthatja a fázistranszfert. Az irodalomban leírt koncentráció értékek az általuk használt kolloid koncentrációhoz vannak optimalizálva, amely nem feltétlen egyezik az általam előállított nanorészecskék koncentrációjával. Ezért készítettem koncentráció sort a Park-féle módszer esetén.

A másik fontos tényező a részecskék mérete: ahogy az az előző fejezetből kiderült, az általam szintetizált nanoprizmák mérete széles tartományban, 60-150 nm között változott, ezzel szemben Soliwoda 10 nm-nél kisebb részecskékkel végezte a méréseket, Park a növekedésüket vizsgálta, tehát különböző, de feltehetőleg szintén kisebb méretűekkel hajtotta végre a fázistranszfert. Kittler mintái elérték a 40 nm-t, ám ez még mindig lényeges eltérés.

Ezen a két lényeges (koncentráció és méret) paraméteren kívül egyéb tényezők is befolyásolhatták a fázistranszfer sikerességét, mint a részecskék alakja (egyik cikkben sem dolgoztak háromszögekkel) vagy esetenként az irodalomban leírtaktól való szükségszerű eltérés.



31. ábra Toluolos (fázistranszferált) minták spektrumai

A 31. ábra a Park-féle fázistranszfernek alávetett minták közül azoknak a spektrumát mutatja, amelyek kiértékelhetők voltak (2c0\_2, c0/4, 80.2\_c0, 80.2\_2c0). Ezek alapján arra lehet következtetni, hogy a koncentrációnak van jelentősége, azonban nem ez az egyetlen tényező, amely a fázistranszfer sikerességét befolyásolja.

Megfigyelhető továbbá, hogy a spektrumok eltolódtak a vizes közegben felvettekhez képest, az összehasonlítást a 7. táblázat tartalmazza. Az irodalomban leírtak alapján [10] ez egy várható esemény.

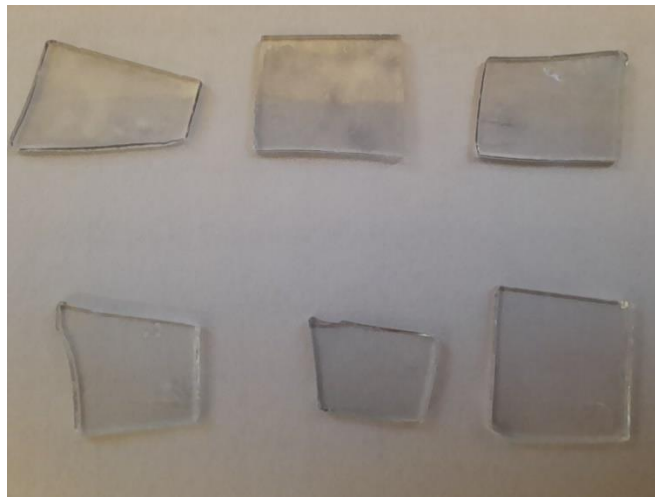
7. táblázat Spektrumok csúcsa fázistranszfer előtt és után

Minta	Eredeti csúcs [nm]	Transzfer utáni csúcs [nm]
2c0_2	642	671
c0/4	642	679,5
80.2_c0	643	685,3
80.2_2c0	643	680,6

#### 4.4. Immobilizálás

A következő lépés annak érdekében, hogy bioérzékelőt lehessen előállítani a nanorészecskékből, az utóbbiak rögzítése szilárd felületre. Ezt a már ismertetett módokon (3.6 fejezet) kíséreltem véghez vinni, elsőre azonban egyik protokollal sem jártam teljes sikerrel.

A lehetséges okok közül kizárható volt, hogy a plazmás kezelés nem érte el hatását, hiszen a felület hidrofillá vált (a vízcsepp kontaktszöge jóval kisebb volt a kezelt felületen, mint a kezeletlenen). Feltételezhető volt, hogy a CTAC-kal körbevett nanorészecskék pH-ja befolyásolja az MPTMS-hez való kötődést, ezért megkíséreltem NaOH-dal eltolni, ekkor sikerült is rögzítést elérni, ahogy az a 32. ábra megfigyelhető.

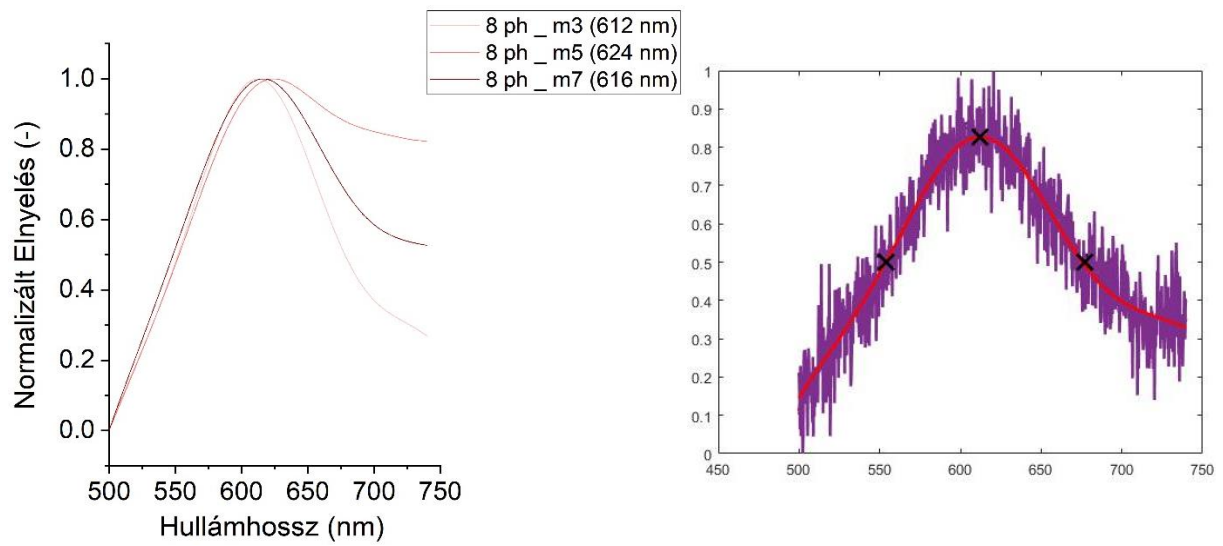


**32. ábra** Üveglapra rögzített arany nanoprizmák

Mivel a CTAC jelentette a problémát, ezért a másik lehetőség ennek lecserélése volt citrátra, majd megkísérelni a ligandcserének alávetett nanorészecskéknél az immobilizálását. Ezek a kísérletek jelenleg még folyamatban vannak.

Az immobilizált részecskék spektruma a 33. ábra látható, emellett szerepel az eredeti jel és az illesztés is, hogy szemléltessem, hogy az adatok hibával terheltek és aránylag alacsony pontosságúak. Ennek elsődleges oka, hogy az üvegen kialakult arany nanorészecske réteg nem homogén (ahogy a 32. ábra megfigyelhető).





**33. ábra** Bal: az üvegfelületre rögzített nanorészecskék spektruma, jobb: az illesztés

## 5. Összefoglalás és jövőbeli tervek

Munkám során megismerkedtem a fémes nanorészecskék fontosabb fizikai tulajdonságaival, előállítási módszereivel – különös tekintettel az arany nanoprizmákra – felületre rögzítésükkel és fázistranszferükkel, a bioszenzorok működésének alapelveivel és a lokalizált felületi plazmon rezonancia jelenségével.

A laboratóriumi munka során első lépéseként optikai spektroszkópiával vizsgáltam az előzetesen szintetizált nanoprizmákat, majd saját kezűleg is előállítottam őket és optimalizáltam szintézisüket, valamint megvalósítottam fázistranszferüket. Az optikai spektroszkópián túlmenően pásztázó elektronmikroszkóppal is tanulmányoztam a részecskéket. Megkíséréltem rögzítésüket üveg, illetve PDMS felületre.

Összesen kilenc szintézist végeztem el, mely ötven kolloid mintát foglal magába, beleértve a harmadik szintézis kilenc darab használhatatlan mintáját, a maradék negyvenegynek felvettem a spektrumát és tizenkettőt vizsgáltam pásztázó elektronmikroszkópia segítségével. Fázistranszferre három protokollal végeztem kísérleteket, a Park-féle módszerrel sikeresen transzferált négy mintának felvettem a spektrumát. A nanorészecskéket megkíséréltem szilárd felületre kötni, APTES-sel tíz üveg- és öt PDMS lapka esetén volt ez sikertelen. Az MPTMS-es eljárások során toluolos- (nyolc üveglapka) és metanolos (tizennégy üveglapka) oldatokat készítettem, utóbbiaknál azon hat minta esetében sikerült a rögzítés, amelyeknél nátrium-hidroxidot is adtam a rendszerhez.

Következő lépés a részecskék reprodukálható és megbízható immobilizálása, akár ligandcsere segítségével. Ezt követheti majd a funkcionálizálásuk és bioérzékelőként történő alkalmazásuk, valamint implementálásuk mikrofluidikai rendszerekbe.

## 6. Irodalomjegyzék

- [1] K. M. Mayer and J. H. Hafner, “Localized surface plasmon resonance sensors,” *Chemical Reviews*, vol. 111, no. 6, pp. 3828–3857, Jun. 08, 2011. doi: 10.1021/cr100313v.
- [2] J. F. Masson, “Portable and field-deployed surface plasmon resonance and plasmonic sensors,” *Analyst*, 2020, doi: 10.1039/D0AN00316F.
- [3] Tetyana Phumlani, Shumbula Poslet Morgan, and Njengele-Tetyana Zikhona, “Biosensors: Design, Development and Applications,” in *Nanopores*, Ameen Sadia, Akhtar M. Shaheer, and Shin Hyung-Shik, Eds., IntechOpen, 2021.
- [4] L. J. Sherry, S. H. Chang, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, B. J. Wiley, and Y. Xia, “Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver nanocubes,” *Nano Lett*, vol. 5, no. 10, pp. 2034–2038, Oct. 2005, doi: 10.1021/nl0515753.
- [5] K. S. Lee and M. A. El-Sayed, “Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: Sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 39, pp. 19220–19225, Oct. 2006, doi: 10.1021/jp062536y.
- [6] A. Selmani, D. Kovačević, and K. Bohinc, “Nanoparticles: From synthesis to applications and beyond,” *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 303, p. 102640, May 2022, doi: 10.1016/j.cis.2022.102640.
- [7] E. Podlesnaia, A. Csáki, and W. Fritzsche, “Time optimization of seed-mediated gold nanotriangle synthesis based on kinetic studies,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 4, 2021, doi: 10.3390/nano11041049.
- [8] P. Szustakiewicz, G. González-Rubio, L. Scarabelli, and W. Lewandowski, “Robust Synthesis of Gold Nanotriangles and their Self-Assembly into Vertical Arrays,” *ChemistryOpen*, vol. 8, no. 6, pp. 705–711, Jun. 2019, doi: 10.1002/open.201900082.
- [9] J. Yang, J. Y. Lee, and J. Y. Ying, “Phase transfer and its applications in nanotechnology,” *Chem Soc Rev*, vol. 40, no. 3, pp. 1672–1696, Feb. 2011, doi: 10.1039/b916790k.
- [10] K. Park *et al.*, “Growth mechanism of gold nanorods,” *Chemistry of Materials*, vol. 25, no. 4, pp. 555–563, Feb. 2013, doi: 10.1021/cm303659q.
- [11] K. Soliwoda, E. Tomaszewska, B. Tkacz-Szczesna, M. Rosowski, G. Celichowski, and J. Grobelny, “The influence of the chain length and the functional group steric accessibility of thiols on the phase transfer efficiency of gold nanoparticles from water to toluene,” *Polish Journal of Chemical Technology*, vol. 16, no. 1, pp. 86–91, 2014, doi: 10.2478/pjct-2014-0015.
- [12] S. Kittler, S. G. Hickey, T. Wolff, and A. Eychmüller, “Easy and fast phase transfer of CTAB stabilised gold nanoparticles from water to organic phase,” *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 229, no. 1–2, pp. 235–245, Feb. 2015, doi: 10.1515/zpch-2014-0647.

- [13] M. Sypabekova, A. Hagemann, D. Rho, and S. Kim, “Review: 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) Deposition Methods on Oxide Surfaces in Solution and Vapor Phases for Biosensing Applications,” *Biosensors*, vol. 13, no. 1. MDPI, Jan. 01, 2023. doi: 10.3390/bios13010036.
- [14] L. Soares *et al.*, “Localized surface plasmon resonance (LSPR) biosensing using gold nanotriangles: Detection of DNA hybridization events at room temperature,” *Analyst*, vol. 139, no. 19, pp. 4964–4973, Aug. 2014, doi: 10.1039/c4an00810c.
- [15] P. K. Gothe, D. Gaur, and V. G. Achanta, “Mptms self-assembled monolayer deposition for ultra-thin gold films for plasmonics,” *J Phys Commun*, vol. 2, no. 3, Mar. 2018, doi: 10.1088/2399-6528/aaaedd.
- [16] C. J. Addison and A. G. Brolo, “Nanoparticle-containing structures as a substrate for surface-enhanced raman scattering,” *Langmuir*, vol. 22, no. 21, pp. 8696–8702, Oct. 2006, doi: 10.1021/la061598c.
- [17] F. Zhang, J. Zhu, H. Q. An, J. J. Li, and J. W. Zhao, “A two-step approach to realize size- and shape-selective separation of crude gold nanotriangles with high purification,” *J Mater Chem C Mater*, vol. 4, no. 3, pp. 568–580, 2016, doi: 10.1039/c5tc03389f.