

Die nächste Generation moderner Spektroskopie: oberflächenverstärkte Raman-Streuung durch Metallnanopartikel

Duncan Graham*

Nanopartikel · Oberflächenanalyse · Oberflächen-
verstärkte Raman-Streuung · Raman-Spektroskopie

Seit der Entdeckung der oberflächenverstärkten Raman-Streuung (surface enhanced Raman scattering, SERS) ist die Zahl an Veröffentlichungen, in denen dieser Effekt genutzt und studiert wird, exponentiell gestiegen.^[1] SERS ist eine Weiterentwicklung der Raman-Streuung und überwindet einige ihrer Einschränkungen. Die Raman-Spektroskopie ist eine Schwingungsspektroskopie, die molekülspezifische Informationen liefert. Der Nachteil der Raman-Streuung ist, dass sie ein schwacher Prozess ist; dennoch eignet sie sich zur Analyse und Erforschung von Molekülen, einschließlich Biomolekülen, in wässriger Lösung, da Wasser ein schwacher Raman-Streuer ist. Ein weiterer großer Nachteil ist die Fluoreszenz, die oft bei Raman-Streuung auftritt und die manchmal die Banden im Spektrum überlagert, was das jeweilige Experiment unbrauchbar macht. Das Phänomen der oberflächenverstärkten Raman-Streuung kann zur Überwindung dieser Hürden dienen.

Für SERS wird eine metallene Oberfläche benötigt (üblicherweise aus Gold oder Silber), um die Raman-Streuung mithilfe zweier Mechanismen – chemischer Verstärkung und elektromagnetischer Verstärkung – zu intensivieren.^[2] Physiker und Chemiker haben unterschiedliche Sichtweisen bezüglich der chemischen Verstärkung; sicher ist immerhin, dass es sich um eine Wechselwirkung des Moleküls mit der Oberfläche des verstärkenden Metalls handelt, aus der sich ein neuer Ladungsübertragungszustand ergibt, der die Intensität der Raman-Streuung erhöht. Die elektromagnetische Verstärkung andererseits resultiert aus der Wechselwirkung des Plasmonbandes des metallischen Nanopartikels und dem Molekül, wodurch die Raman-Streuung intensiviert wird. Es wird von Verstärkungsfaktoren von bis zu 10^{14} berichtet.^[3] Einzelne Moleküle können mit einer hervorragenden molekularen Genauigkeit verlässlich detektiert werden.^[4] Außer dieser molekularen Genauigkeit besteht ein weiterer Hauptvorteil der SERS in ihrer außerordentlichen Empfindlichkeit,

sei es bei der Untersuchung von Molekülen anhand ihrer Schwingungen oder bei der Verwendung für die Analytik. Ohne Auftrennung können Komponenten in Mischungen identifiziert werden, was die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie für komplexere Analysen geeigneter macht als die ebenso empfindliche Fluoreszenzspektroskopie.^[5] Um SERS nutzen zu können, muss das zu analysierende Molekül auf einer geeigneten, angerauten Metalloberfläche adsorbiert sein. Die metallischen Oberflächen sind traditionell entweder Elektroden, aus der Gasphase abgeschiedene Filme oder – gebräuchlicher – Nanopartikel.^[6] All diese Oberflächenarten bringen jedoch Probleme mit sich: Zum einen adsorbieren Analyten nicht ausreichend spezifisch an die Oberflächen, und zum anderen lässt sich eine bestimmte Oberfläche nicht allgemein auch für die Verstärkung schwer zu adsorbierender Spezies verwenden, d.h. eine einzige Oberfläche wird nicht für alle SERS-Experimente eingesetzt werden können.

In letzter Zeit stieg die Zahl der Untersuchungen und Anwendungen von metallischen Nanoteilchen, die mit einer Schutzschicht überzogen waren. Solche Partikel können bei einer Reihe von ausgeklügelten Methoden eingesetzt werden.^[7] Etliche Beschichtungen wurden untersucht; dieses Highlight wird sich jedoch auf eine Siliciumbeschichtung konzentrieren. Eine elegante Methode namens „shell isolated nanoparticle enhanced Raman spectroscopy“ (SHINERS; svw.: durch mit einer isolierenden Schale versehene Nanopartikel verstärkte Raman-Spektroskopie) wurde von Tian et al. entwickelt.^[8] Bei diesem Ansatz werden Goldnanopartikel mit einer sehr dünnen, oft weniger als 2 nm dicken Siliciumdioxid- oder Aluminiumoxidschicht ummantelt (Abbildung 1). Diese Teilchen können dann entweder als verstärkende Nanopartikel-Monoschicht auf einer Oberfläche abgeschieden oder auf das gewünschte Zielobjekt, z.B. eine Zelle, aufgetragen werden. Die Siliciumoxid- oder Aluminiumoxidschale dient dabei als Schutzschicht, um unerwünschte, nichtspezifische Wechselwirkungen zwischen anderen Spezies und dem Goldkern zu verhindern; zugleich wird jedoch eine Adsorption des Zielanalyten in ausreichender Nähe zum Goldkern ermöglicht, sodass es zu einer elektromagnetischen Verstärkung und damit zu einer Intensivierung der Raman-Streuung kommen kann.

Die Autoren demonstrieren die Eignung dieses Ansatzes anhand der Detektion der Adsorption von Wasserstoff auf

[*] Prof. D. Graham
Centre for Molecular Nanometrology, WestCHEM,
Pure and Applied Chemistry, University of Strathclyde
Glasgow, G1 1XL (Großbritannien)
E-Mail: duncan.graham@strath.ac.uk
Homepage:
http://www.chem.strath.ac.uk/people/academic/duncan_graham

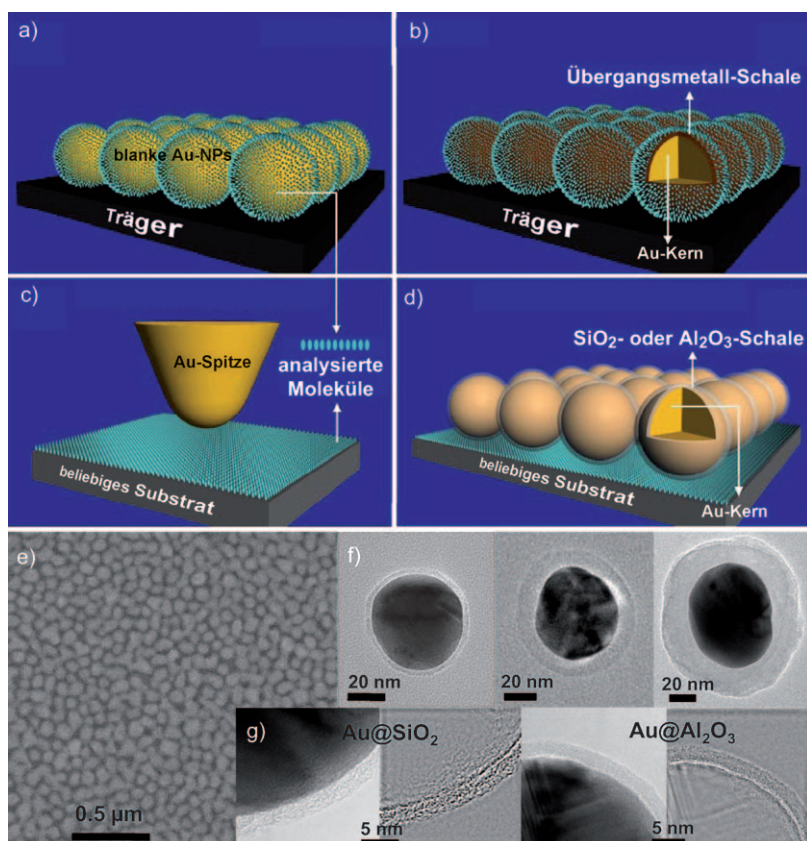


Abbildung 1. Das Arbeitsprinzip von SHINERS im Vergleich zu anderen Verfahren. Schema des Kontaktverfahrens: a) Bunte Goldnanopartikel: Kontaktmodus. b) Nanopartikel mit Goldkern und Übergangsmetallschale sowie adsorbierten Analytmolekülen: Kontaktmodus. c) Spitzenverstärkte Raman-Spektroskopie: berührungsloses Verfahren. d) SHINERS: Verfahren mit isolierender Nanopartikelschale. e) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer Monoschicht aus Au/SiO₂-Nanopartikeln auf einer glatten Au-Oberfläche. f) Hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM)-Aufnahmen von Au-SiO₂-Kern-Schale-Nanopartikeln mit unterschiedlichen Schalenschichtdicken. g) HR-TEM-Aufnahmen von Au-SiO₂-Nanopartikeln und Au-Al₂O₃-Nanopartikeln mit einer durchgängigen, vollständig gepackten (etwa 2 nm dicken) Schale.^[8]

Einkristall-Platinoberflächen, die mithilfe konventioneller Schwingungsspektroskopie nicht gemessen werden kann. Bei einer weiteren Anwendung von SHINERS wurde eine einzelne Hefezelle den Gold-Siliciumdioxid-Nanoteilchen ausgesetzt und Raman-Spektren der Zellen gesammelt. Dabei wurden Banden von Proteingerüsten und Aminosäuren registriert, die stärker waren als jene in normalen Raman-Spektren dieser Hefezellen. Dies demonstriert das Potenzial der Methode für die Untersuchung lebender Zellen auf biomolekularem Niveau mit hohem Informationsgehalt. Ein abschließendes Beispiel für die erweiterten Anwendungsmöglichkeiten von SERS in anspruchsvollen Analysesituationen war der Einsatz von SHINERS zur Oberflächenanalyse von Zitrusfrüchten. Die Frage war, ob Oberflächenablagerungen von Pestizidrückständen wie Parathion auf Zitrusfrüchten detektiert werden können. Nach Anwendung von SHINERS-Partikeln bei einer frischen Orange und deren Untersuchung mithilfe eines tragbaren Raman-Spektrometers wurde anhand der Spektren eindeutig Parathion nachgewiesen, während in Kontrollversuchen mit normaler Raman-Streuung das Pestizid nicht eindeutig identifiziert werden konnte. Diese drei Beispiele zeigen bereits das große Potenzial und die Vielseitigkeit dieser neuen Raman-verstärkenden Oberflächen und demonstrieren deren einfache

Anwendung in Testsituationen, die durch konventionelle Raman-Spektroskopie nicht abgedeckt werden können.

Anstatt die Metallnanopartikel als rein verstärkende Oberfläche für die Zielspezies zu verwenden, kann man sie auch als SERS-Marker einsetzen. Dafür funktionalisiert man die Nanopartikel mit einem Reportermolekül, das ein starkes, charakteristisches Raman-Spektrum der Spezies liefert, die auf der Oberfläche des Metallnanoteilchens adsorbiert ist. Über diese Reportermoleküle kann nun eine Siliciumdioxidschicht gelegt werden, was das SERS-Signal dauerhaft sichert und das Nanoteilchen vor der Umwelt schützt.^[7b] Mehrere Gruppen arbeiten an diesem Ansatz, um SERS-aktive Nanopartikel für den Einsatz in der Bioanalytik bereitzustellen; Schlücker und Mitarbeiter berichteten kürzlich über die Synthese von SERS-Markern für NIR-Laseranregung.^[9] Die Autoren setzten eine selbstorganisierte Monoschicht auf einer individuellen kolloidalen Gold-Silber-Nanoschale ein, die eine ansteuerbare Plasmonresonanz in Richtung des Nah-IR-Bereichs des elektromagnetischen Spektrums aufweist. Diese Schale kann anschließend mit einer biomolekularen Sonde funktionalisiert werden (Abbildung 2). Dies ist für biologische Analysen wichtig, da es die Eigenfluoreszenz von Zellen oder Gewebe minimiert – die drastische Auswirkungen auf das Signal/Rausch-Verhältnis

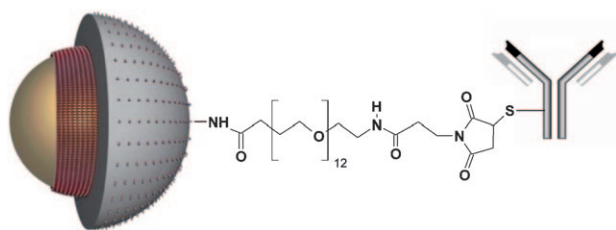


Abbildung 2. Die Struktur von biofunktionalisierten SERS-Markern mit Siliciumdioxidschale. Links: Gold-Silber-Nanopartikel mit einer selbstorganisierten Monoschicht aus Raman-Markern (rot) und einer Siliciumdioxidschutzschicht mit Aminogruppen (grau). Mitte: Heterodifunktionaler Polyethylenglycol-Spacer. Rechts: Monoklonale Antikörper zur Erkennung von Antigenen.^[9]

haben kann – und Analysen im spektroskopisch-biologischen Fenster ermöglicht.

Ein Goldnanopartikel wurde mit einer Silberschale und einer selbstorganisierten Monoschicht des Raman-Markers (Mercaptonitrobenzoesäure) versehen; anschließend wurden Schicht für Schicht Polyelektrolyte aufgetragen, gefolgt von einer Siliciumdioxidschale, die nach einer modifizierten Stöber-Methode abgeschieden wurde. Danach wurde die Oberfläche des Siliciumdioxids mit einem Antikörper funktionalisiert, der prostataspezifisches Antigen (prostate specific antigen, PSA) erkennt, und die SERS-aktiven Nanomarker wurden in einer Gewebeprobe zur Abbildung des PSA verwendet. Bei einem aktuelleren Versuch synthetisierte die Gruppe ein Silan-funktionalisiertes Reportermolekül, das sich auf einer Nanopartikelschicht anordnet und nachfolgend durch die Vernetzung mit Tetraethylorthosilicat (TEOS) ein Siliciumdioxid-verkapseltes Nanopartikel bildet, wobei sich das Verhältnis von Reportermolekül zu Nanopartikel gut steuern lässt.^[10] Dies ist ein wichtiger Schritt auf dem Weg zu einstellbaren SERS-Markern, die anschließend funktionalisiert werden können, um eindeutige Schwingungscodes für eine Reihe von Analyten zu liefern. Die Eignung der Me-

thode wurde anhand eines Antikörpers demonstriert, der sein Antigen in einer Gewebeprobe adressiert; es gibt jedoch viele Alternativen, die basierend auf dieser ersten Arbeit eingesetzt werden können.

Auf dem SERS-Gebiet wurden in den letzten Jahren einige bemerkenswerte Fortschritte erzielt, die den Zugang zu neuen Methoden der Oberflächenverstärkung eröffnen; die verwendeten Nanopartikel lassen sich darüber hinaus als Marker für bestimmte Zielspezies einsetzen. Diese Beispiele lassen uns darauf vertrauen, dass auf diesem Gebiet weitere Innovationen zu erwarten sind und dass es zunehmend von der wissenschaftlichen Gemeinschaft akzeptiert werden wird.

Eingegangen am 10. Mai 2010

Online veröffentlicht am 7. Oktober 2010

- [1] D. Graham, R. Goodacre, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 883.
- [2] M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57, 783.
- [3] X. M. Qian, S. M. Nie, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 912.
- [4] a) J. A. Dieringer, R. B. Lettan, K. A. Scheidt, R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 16249; b) E. C. Le Ru, M. Meyer, P. G. Etchegoin, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 1944.
- [5] a) K. Faulds, R. Jarvis, W. E. Smith, D. Graham, R. Goodacre, *Analyst* **2008**, 133, 1505; b) K. Faulds, F. McKenzie, W. E. Smith, D. Graham, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1861; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1829.
- [6] A. Campion, P. Kambhampati, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 241.
- [7] a) L. M. Liz-Marzan, M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir* **1996**, 12, 4329; b) S. P. Mulvaney, M. D. Musick, C. D. Keating, M. J. Natan, *Langmuir* **2003**, 19, 4784.
- [8] J. F. Li, Y. F. Huang, Y. Ding, Z. L. Yang, S. B. Li, X. S. Zhou, F. R. Fan, W. Zhang, Z. Y. Zhou, D. Y. Wu, B. Ren, Z. L. Wang, Z. Q. Tian, *Nature* **2010**, 464, 392.
- [9] B. Küstner, M. Gellner, M. Schütz, F. Schöppler, A. Marx, P. Ströbel, P. Adam, C. Schmuck, S. Schlücker, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1984; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1950.
- [10] M. Schütz, B. Küstner, M. Bauer, C. Schmuck, S. Schlücker, *Small* **2010**, 6, 733.

Neue Hochdruckreaktoren 345 bar bei 500°C von Parr

Die kleinsten Rührreaktoren von Parr Instrument mit dem großen Leistungsspektrum. Hochdruck-/Hochtemperaturreaktoren bis max. 345 bar bei 500°C mit Volumina von 25 - 100 ml



Kalorimeter, Druckbehälter, Reaktoren, Aufschlußsysteme



Parr Instrument (Deutschland) GmbH
Zeilweg 15 · D - 60439 Frankfurt a. M.
Tel. 069 / 57 10 58 · Fax 069 / 5 87 03 00
info@parrinst.de · www.parrinst.de