

SOŇA HALÁSZOVÁ^{1*}, DUŠAN VELIČ^{1,2}

¹Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina, 842 15, Bratislava

²Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 841 04, Bratislava, Slovakia

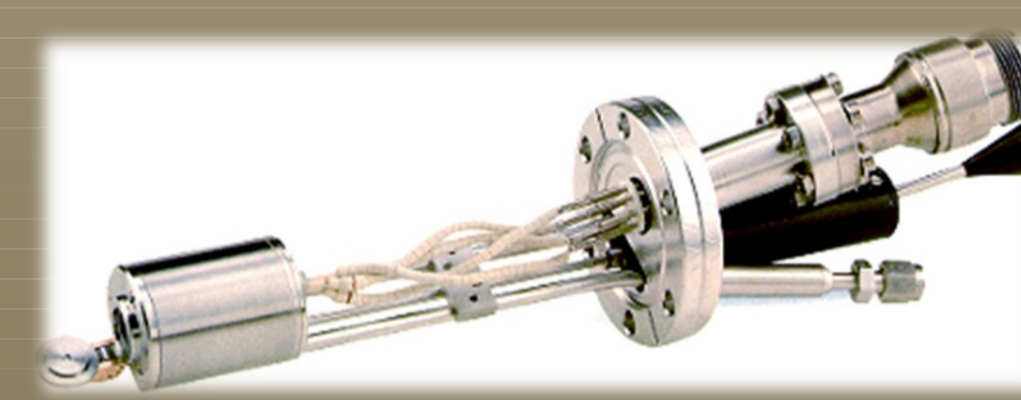
*sona.halaszova@gmail.com

MOTIVÁCIA

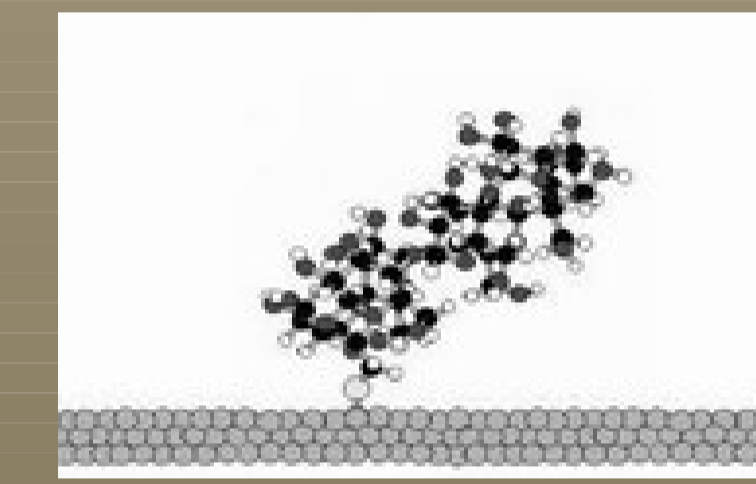
Štúdium supramolekulových povrchových nanoštruktúr je dôležité z hľadiska ich využitia v priemysle, napr. nanočastice sa používajú v oblasti výpočtovej techniky. Náš systém sa skladá z hosťiteľskej molekuly β-cyklodextrínu ($C_{42}H_{70}O_{35}$), do ktorého sú implementované nanočastice železa (host'). Celý supramolekulový komplex je umiestnený na zlatom substráte. V našom projekte pracujeme s monotiolovaným β-cyklodextrínom ($C_{42}H_{70}O_{34}S$), ktorý sa skladá zo siedmich α-1,4-D glukopyranózových jednotiek. Cyklodextríny boli vybrané zámerné, pretože dokážu tvoriť inklúzne komplexy a taktiež sú schopné vytvárať štruktúry podobné samosporiadaným monovrstvám. Na štúdium vzniku týchto supramolekulových povrchových nanoštruktúr sa používa hmotnostná spektrometria sekundárnych iónov. Pomocou tejto techniky možno skúmať fragmentáciu monotiolovaného β-cyklodextrínu a prítomnosť supramolekulového komplexu na zlatom povrchu. Pozorované fragmenty monotiolovaných cyklodextrínových filmov možno rozdeliť do troch skupín: $Au_xH_yS_z$, fragmenty pochádzajúce z molekuly cyklodextrínu asociovanej s Au. Boli identifikované fragmenty ako $(C_{42}H_{70}O_{34}S)Na^+$, $(C_{42}H_{70}O_{35})Na^+$ a $(AuC_{42}H_{69}O_{34}S)Na^+$ a taktiež fragmenty v kationizovanej forme s K^+ . Hlavným cieľom tohto projektu je podrobné štúdium a príprava supramolekulových nanoštruktúr pozostávajúcich z komplexu host'-hostiteľ' (hostiteľ' - monotiolovaný β-cyklodextrín, host' - železo) a zlatého substrátu.

EXPERIMENT

Tvorbu a správanie sa vzniknutých supramolekulových povrchových nanoštruktúr sme sledovali technikou hmotnostnej spektrometrie sekundárnych iónov. Princípom hmotnostnej spektrometrie sekundárnych iónov s detekčným systémom založeným na separácii hmotností podľa doby letu iónov je bombardovanie povrchu vzorky pulzným fokusovaným zväzkom primárnych iónov na báze tekutého kovu (Ga+, Au+, Bi+) s energiou 15 až 25 keV. Primárny ión preniká vzorkou a prenáša svoju kinetickú energiu na zasiahnuté atómy vo vnútri vzorky, čoho výsledkom je emisia atómov, molekúl alebo klastrov z povrchu. Emitovaným sekundárnym iónom s rôznymi hmotnosťami sa udelí jednotným elektrostatickým potenciálom rovnaká kinetická energia a ióny sa separujú na základe rôznej doby letu. Čím nižšia je hmotnosť iónu, tým rýchlejšie letí kolónou doby letu k detektoru a naopak. Vďaka vysokej citlivosti tejto techniky je možné analyzovať všetky elementy obsiahnuté vo vzorke a taktiež zaznamenať izotopové zastúpenie prvkov. Pomocou tejto techniky sme schopní skúmať fragmentáciu monotiolovaného β-cyklodextrínu, výskyt supramolekulového komplexu na zlatom povrchu. Merania možno uskutočniť v pozitívnej aj negatívnej polarite. Veľkou výhodou tejto techniky je, že experiment tvorby inklúzneho komplexu monotiolovaný β-cyklodextrín + Fe možno vykonávať priamo v predkomore hmotnostného spektrometra pomocou Knudsenovej efúznej cely. Ďalšou výhodou je vysoké vákuum v hlavnej komore, rovnako ako aj v predkomore, čo zaručuje inertné prostredie merania aj prípravy. Naparovanie Fe sa uskutoční pomocou Knudsenovej efúznej cely. Efúzna cely sa skladá z ohrievacieho telesa, do ktorého sa vkladá kvveta z Al_2O_3 . Maximálny príkon ohrievacieho telesa je 200W, rozsah pracovných teplôt je 200-1600°C, čo nám umožňuje meniť experimentálne podmienky v širokom rozmedzí a tým optimalizovať proces prípravy smerom k požadovaným výsledkom.

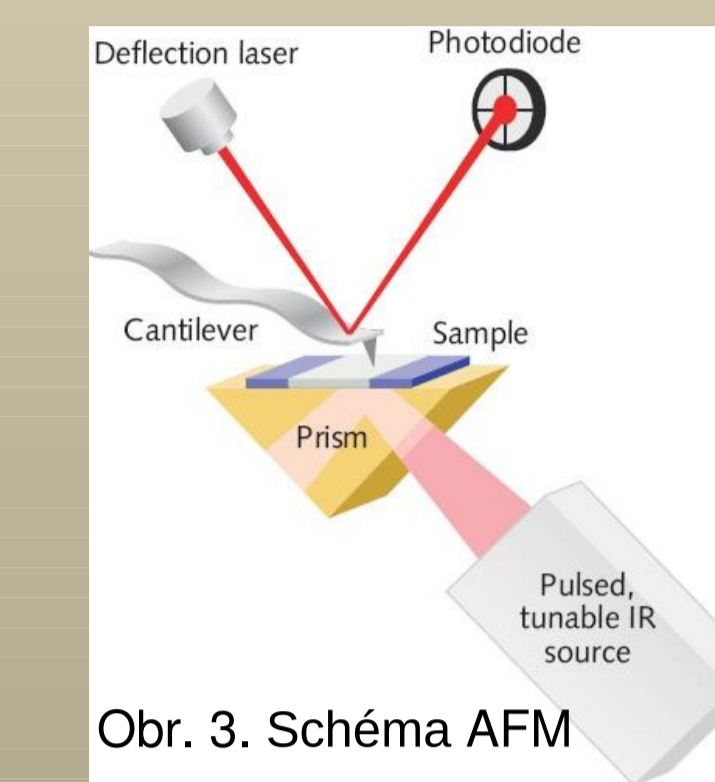


Obr. 1. Knudsenova efúzna cely

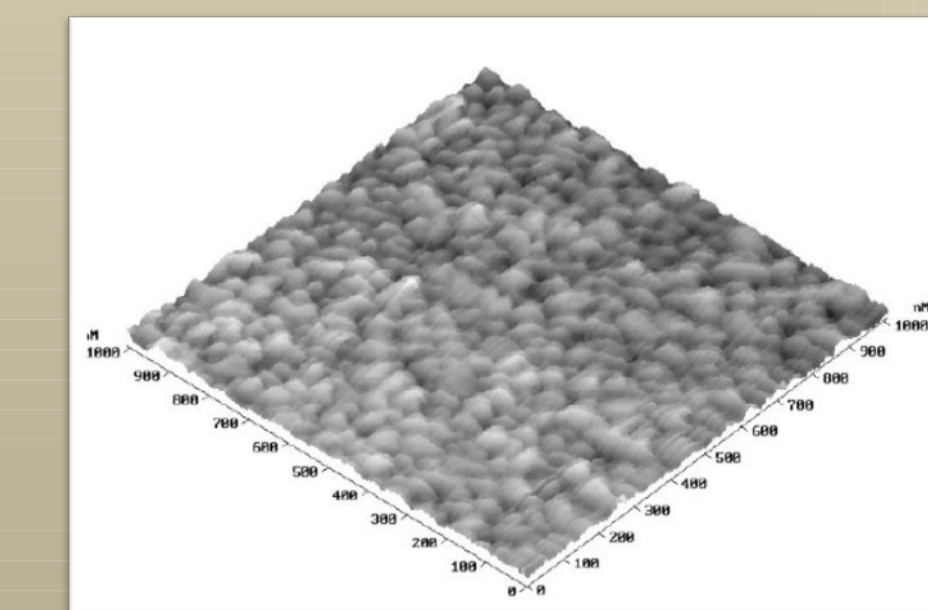


Obr. 2. SH-β-CD na zlatom substráte

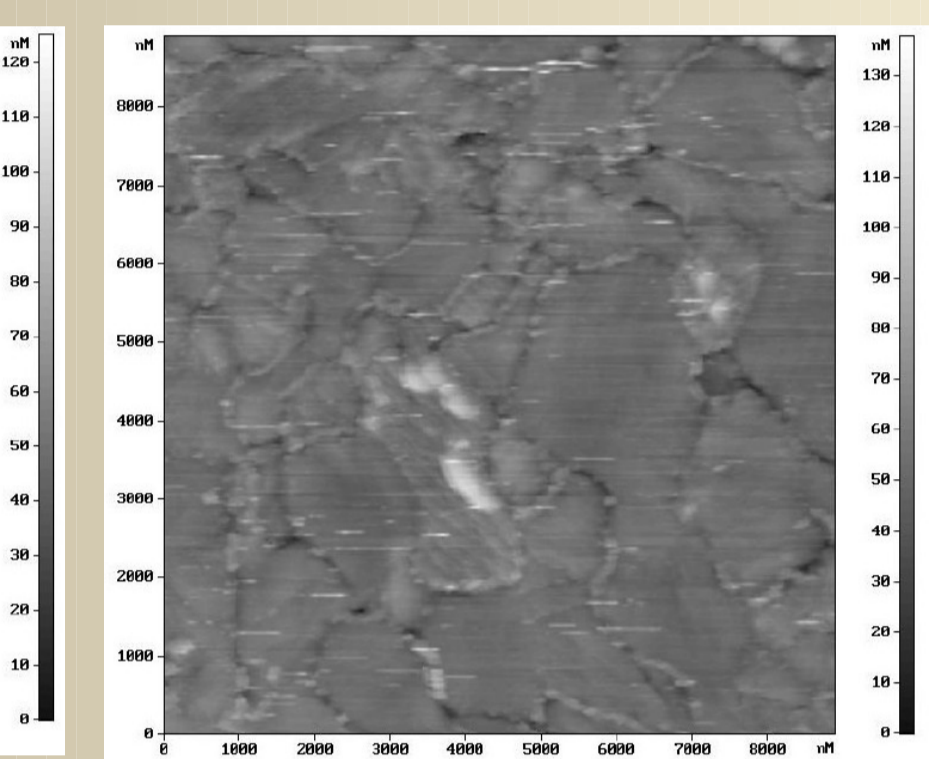
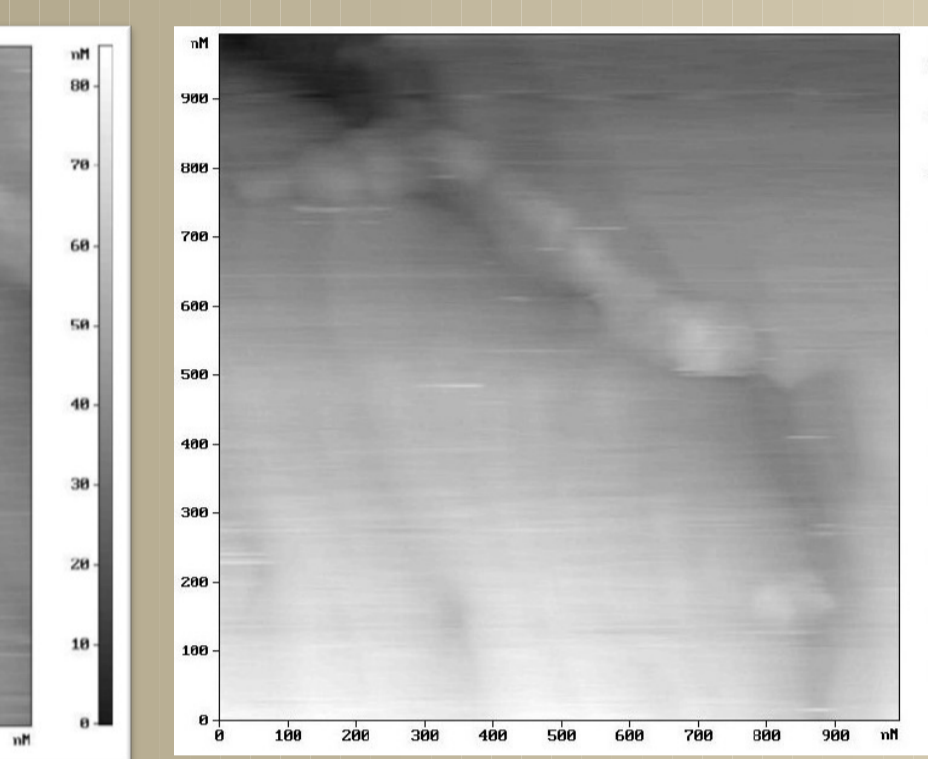
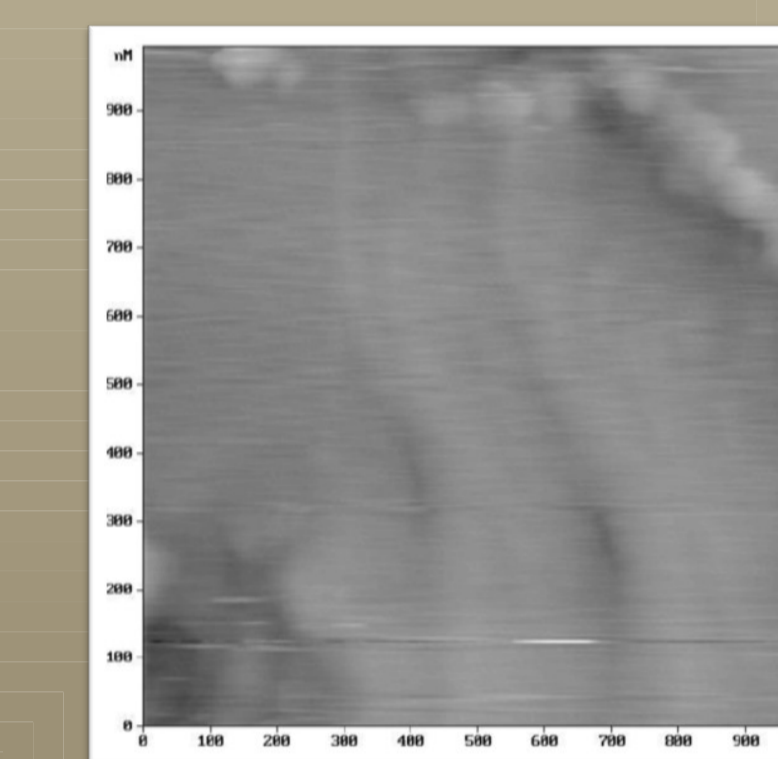
IDENTIFIKÁCIA ZLATÉHO SUBSTRÁTU*



Obr. 3. Schéma AFM



Obr. 4. AFM topografia zlatého substrátu

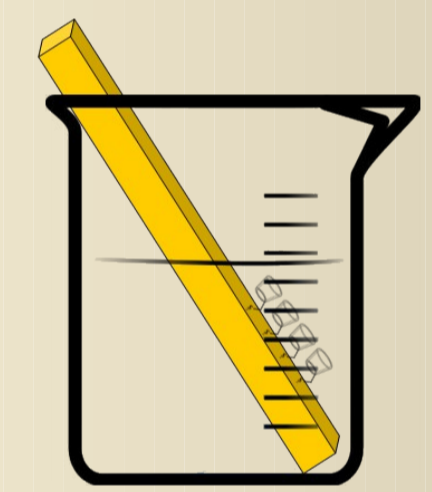


Obr. 5. AFM topografia žihaného zlatého substrátu

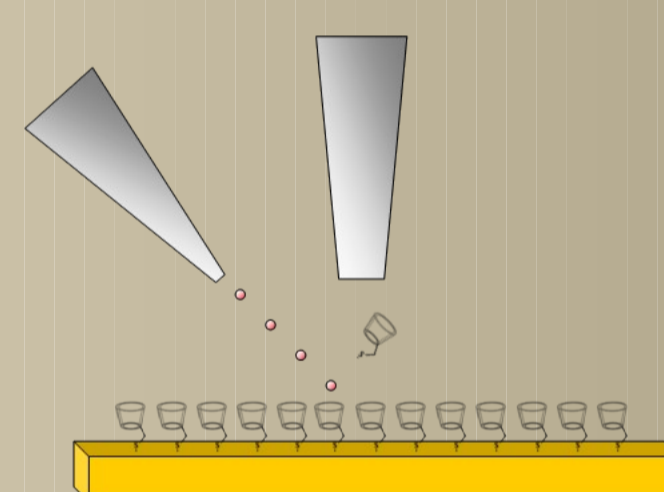
Štruktúra povrchu žihaného substrátu je viditeľne odlišná od nezihaného substrátu, čo potvrdzujú aj AFM skeny. Zrná zlata sa žiňaním zliali a vytvorili terasy s nepatrným zvlňnením. Na prechodoch medzi terasami sa ukázali štruktúrne zlomy, ktoré sú obzvlášť viditeľné v režime skenu laterálnych síl.

*Rábara, L. (2010). Preparation and Characterization of Supramolecular Surface Structures based on Cyclodextrine (Dissertation work, Comenius University, 2010)

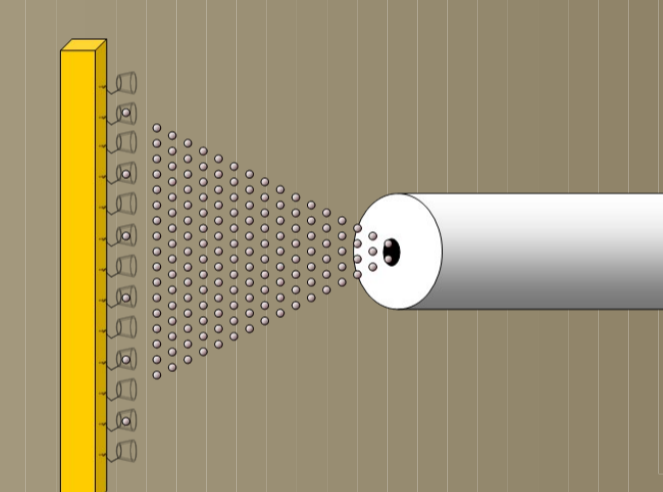
PRINCÍP EXPERIMENTU



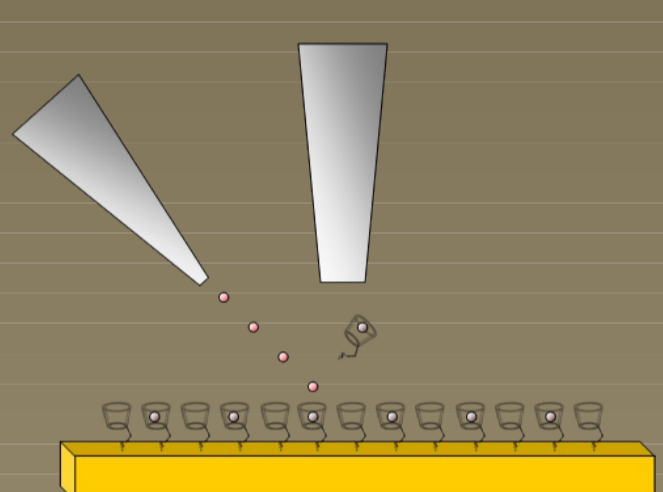
Obr. 6.



Obr. 7.



Obr. 8.



Obr. 9.



Obr. 10.

Obr. 6. Formovanie samosporiadaných monovrstiev β-cyklodextrínu na zlatom

substráte.

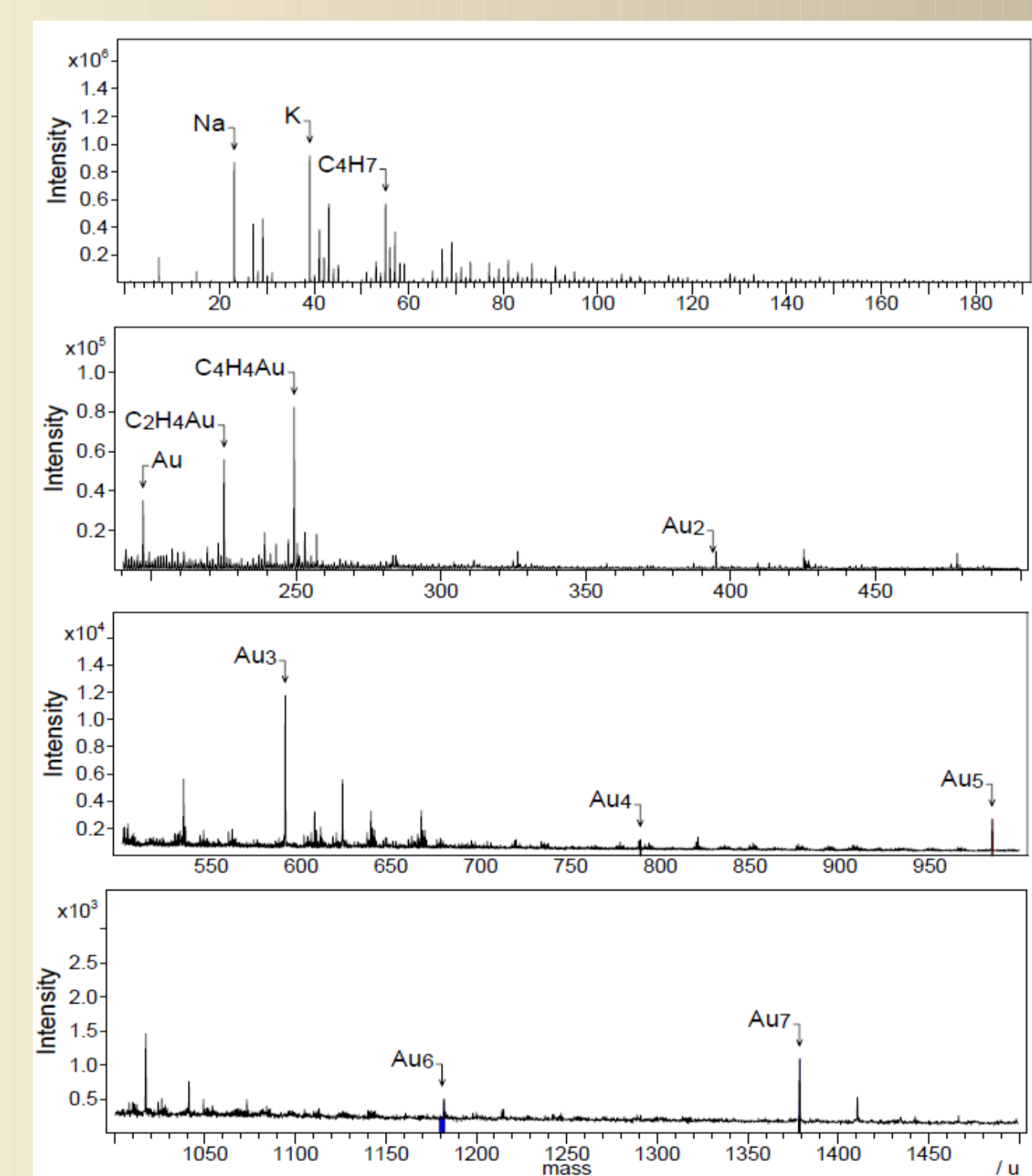
Obr. 7. SIMS charakterizácia samosporiadaných monovrstiev.

Obr. 8. Formovanie komplexu host-hostiteľ' (β-cyklodextrín + železo).

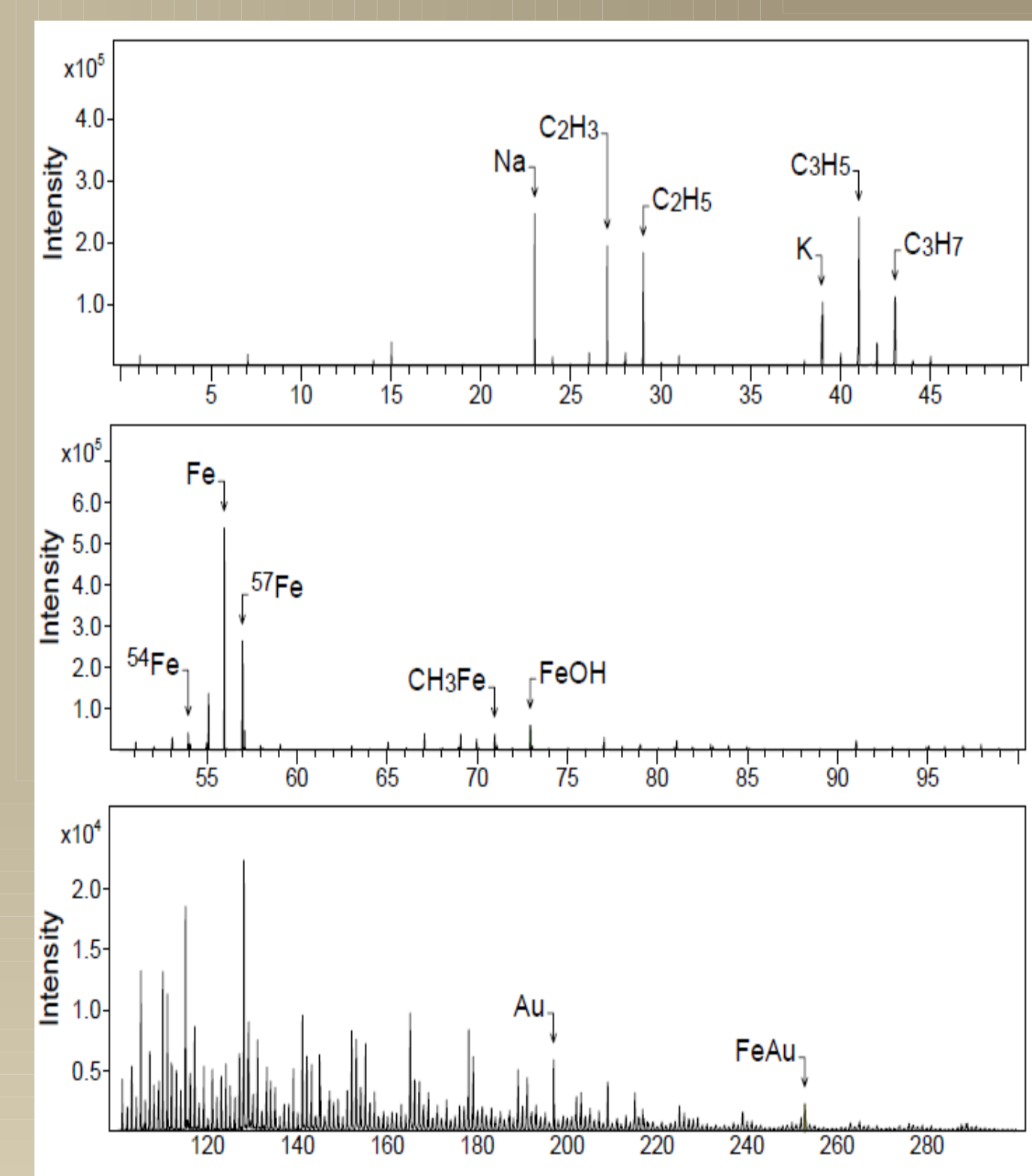
Obr. 9. SIMS charakterizácia komplexu host-hostiteľ'.

Obr. 10. Využitie získaných poznatkov v nanotechnológii.

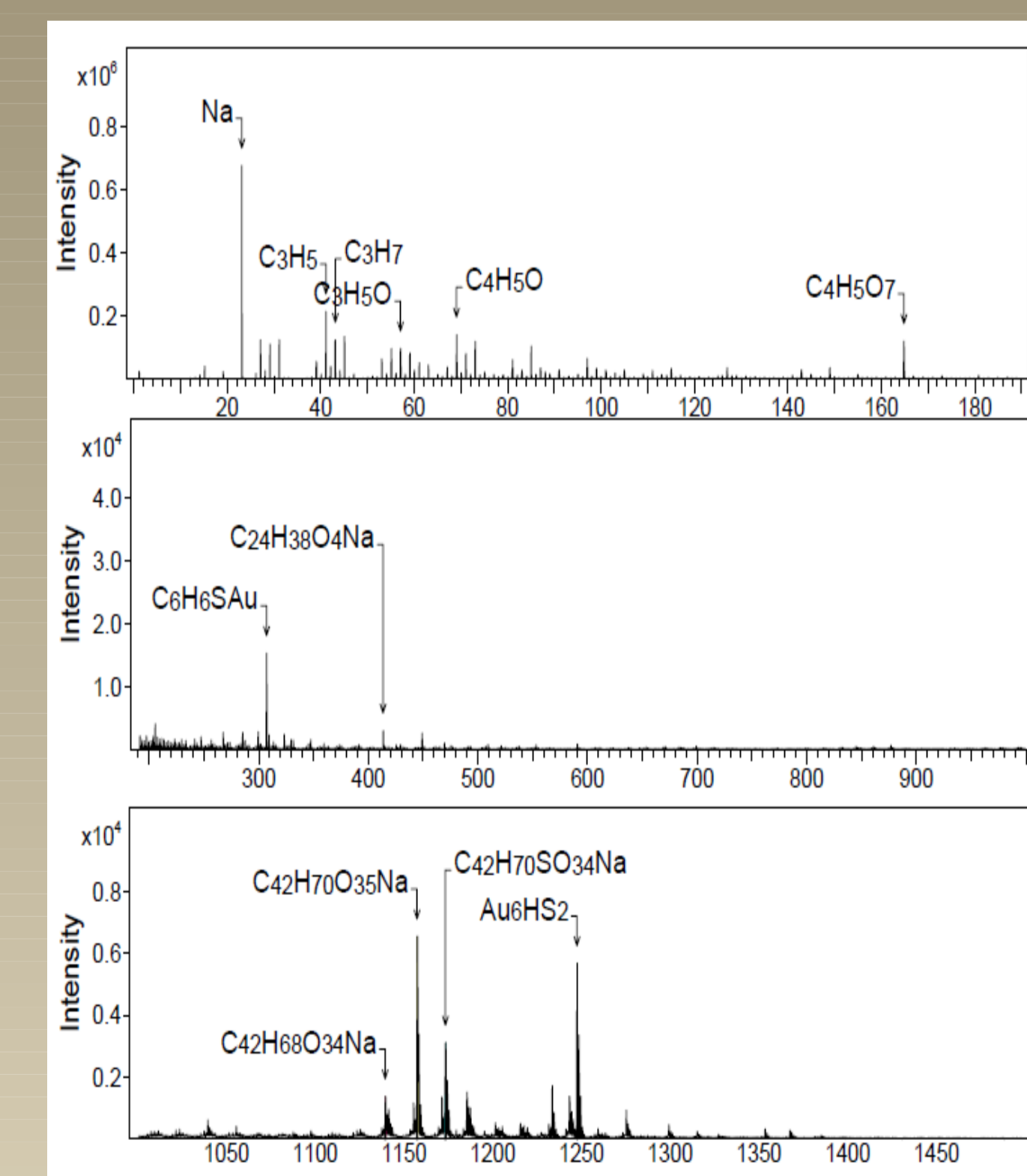
SIMS SPEKTRÁ (pozitívna polarita)



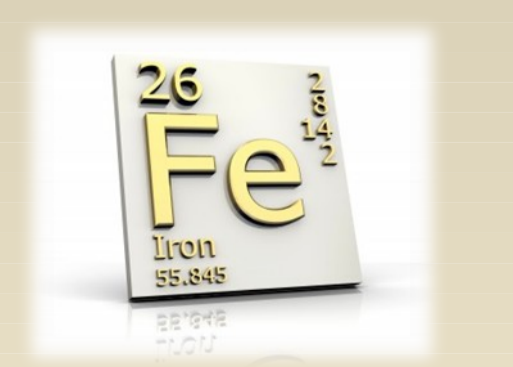
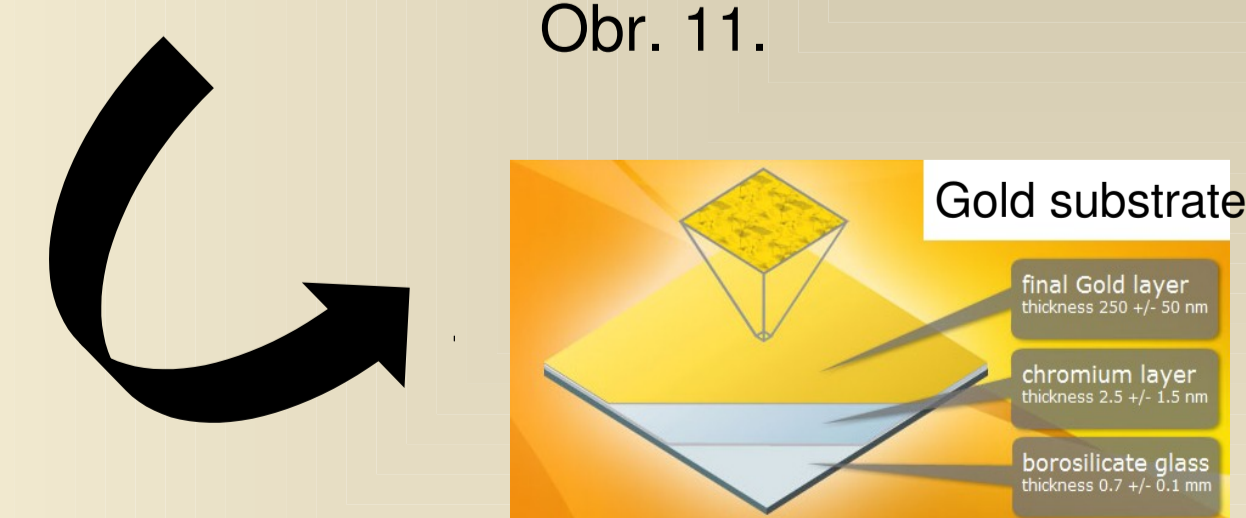
Obr. 11.



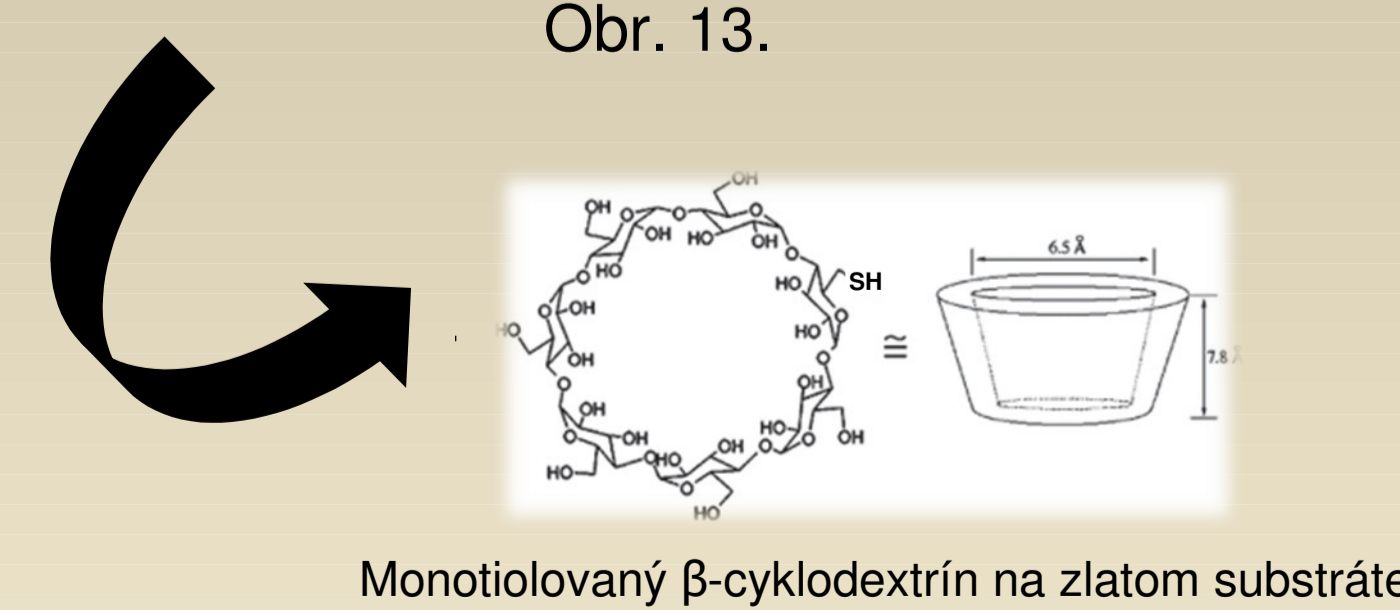
Obr. 12.



Obr. 13.



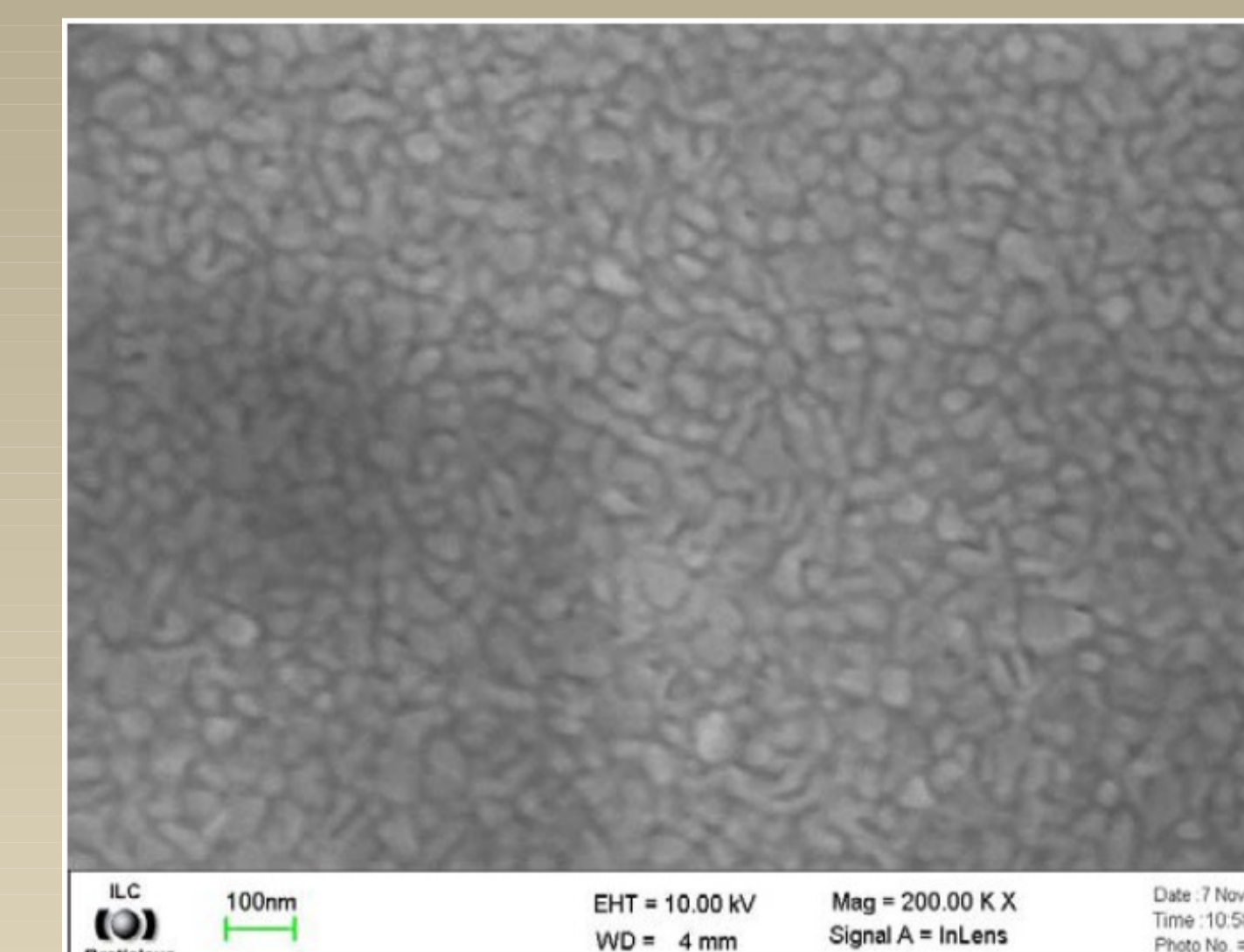
Nanočastice železa na zlatom substráte



Monotiolovaný β-cyklodextrín na zlatom substráte

VYHODNOTENIE

Technika SIMS bola použitá na určenie vlastností CD-SH SAM a zmien pri vzniku filmu na substráte Au v závislosti od prípravy. Molekulárny vzorec CD-SH je $C_{42}H_{70}O_{34}S$ s hmotnosťou 1150. Všimnite si, že molekula CD-SH je chemisorbovaná na povrchu Au cez väzbu medzi S-Au odstránením H. Najprv boli namerané hmotnostné spektrá čistého zlatého substrátu bez CD-SH, ktoré slúžili ako referencia na sledovanie zmien pri tvorbe SAM. Získané poznatky možno zhrnúť nasledovne:



Obr. 14. SEM zlatého substrátu



Obr. 15. CD-SH SAM

- Optimalizácia podmienok naparovania Fe.
Identifikované píky: Fe^+ , $FeAu^+$.
- SAM SH-β-CD na zlatom substráte.
Identifikované píky: $C_6H_5SAu^+$, $HS_3Au_3^+$.
- Identifikácia iónov SH-β-CD kationizovaných Na^+ → kationizácia Fe^+ ?
Identifikované píky: $C_{24}H_{36}O_4Na^+$, $C_{42}H_{70}O_{35}Na^+$, $C_{42}H_{70}SO_{34}Na^+$.

POĎAKOVANIE:

Táto práca vznikla za podpory grantov ERDF OP R&D, Project 'meta-QUTEcentrum excelentnosti kvantových technológií', APVV-0491-07 a UK/461/2013.