

استفاده از حسگر پلاسمونیکی رامان ارتقا یافته سطحی ساخته شده بر پایه نانوساختارهای

دندریتی نقره برای شناسایی غلظتهای بسیار کم از آمینواسید لایزین، موثر در بروز

بیماریهای متابولیکی در نوزادان

راحله ابوالتمن^۱، زینب کیامهر^۲
^۱دانشگاه اراک، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک
^۲دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار، دانشکده علوم دریایی، گروه علوم پایه

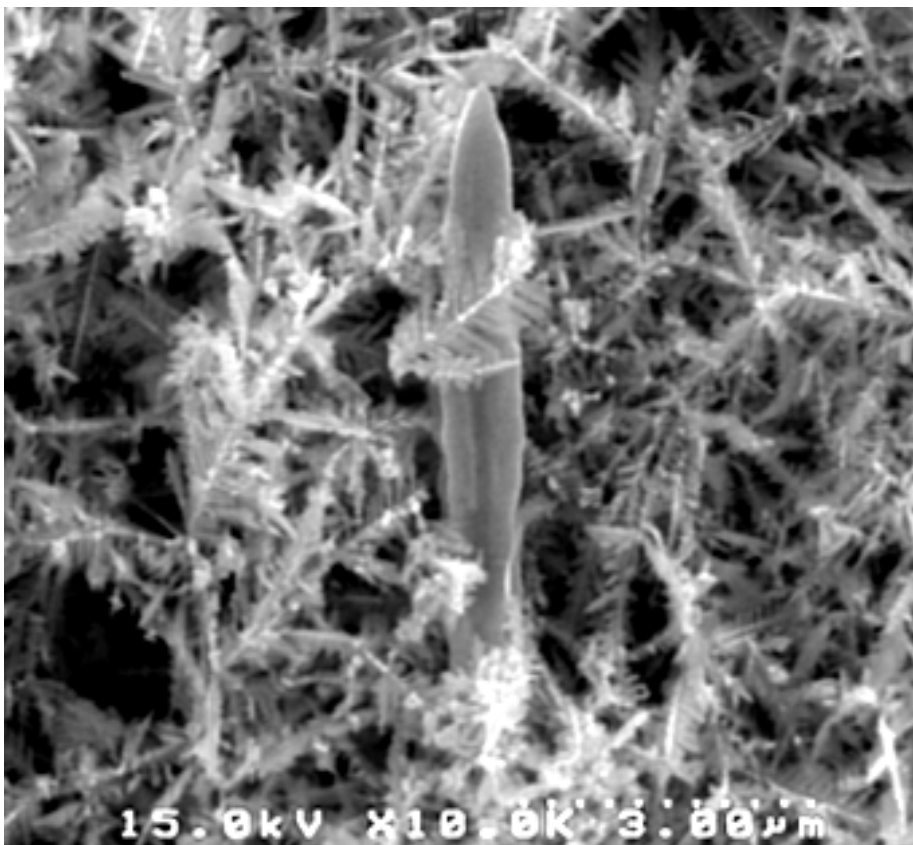
مقدمه

پراکندگی رامان ارتقا یافته سطحی (SERS)، یک روش حساس و با دقت بالا، غیرمخرب و تکرارپذیر است که در آن سیگنال ناشی از پراکندگی رامان برای مولکولهایی که بر روی نانوذرات فلزی جذب سطحی شده اند افزایش می یابد و امکان آشکارسازی مواد در غلظتهای کم و حتی تک مولکول شامل انواع ویروسها، باکتریها، DNA و ... را میسر می سازد [۱و۲]. اثر رامان ناشی از پراکندگی ناکشسان بین فوتونهای فرودی و مولکولهای ماده هدف است و به عنوان یک طیف ارتعاشی منحصر بفرد و همچنین مانند اثر انگشتی از مواد مختلف شناخته می شود و میتوان اطلاعات بسیار جزئی در مورد ساختار مولکولی مواد، جهت جذب مولکول و فرایند برهم کنش مولکول با سطح زیر لایه را توسط نوفه و اثر فلورسانس پوشیده می شود. در نتیجه برای مطالعه غلظتهای پایین از ماده هدف، لزوم تقویت سیگنال رامان آن به وضوح احساس می شود. یکی از روش های سودمند و کارآمد برای ارتقاء سیگنال رامان مواد، استفاده از نانو ذرات فلزی است. با جذب سطحی (فیزیکی) ماده هدف بر روی نانوذرات فلزی، به علت برهمکنش مولکول و پلاسمونهای سطحی (حرکت دسته جمعی الکترونهای رسانش تحت تاثیر میدان نوسانی موج فرودی) نانو ذرات، افزایش شدتی در سیگنال رامان روی می دهد. در میان نانوذرات فلزاتی نظیر طلا، نقره، مس و پلاتین، فلز نقره به علت داشتن تشدید پلاسمونی پهن در ناحیه مرئی و فروسرخ نزدیک، پایداری بالا و روش تهیه آسان بیشترین استفاده را داشته است. از آنجاییکه غیریکنواختی و زبری سطح در بروز پراکندگی رامان ارتقاء یافته سطحی (SERS) بسیار مهم است، در این پژوهش با استفاده از روش جانشینی گالوانی و لایه نشانی نانو ذرات نقره بر بستر ITO (نانوساختارهای دندریتی نقره) حسگر پلاسمونیکی SERSای ساخته ایم که قادر به آشکارسازی آمینو اسید لایزین تا غلظت⁻⁷ 10 مولار می باشد. وجود مقادیر کم لایزین با ساختار (C₆H₁₄N₂O₂)، در خون نوزادان نشانی از نقص در سیستم سوخت و ساز بدن آنها و گویای ابتلا به بیماری متابولیکی است که با تشخیص زودهنگام و با استفاده از رژیم درمانی مناسب و هورمون درمانی به موقع تا حد زیادی از بروز عوارض فاجعه بار این بیماری در آنها جلوگیری می شود[۴]. این مهم، ارزشمندی نتایج این پژوهش را بیش از پیش آشکار می نماید.

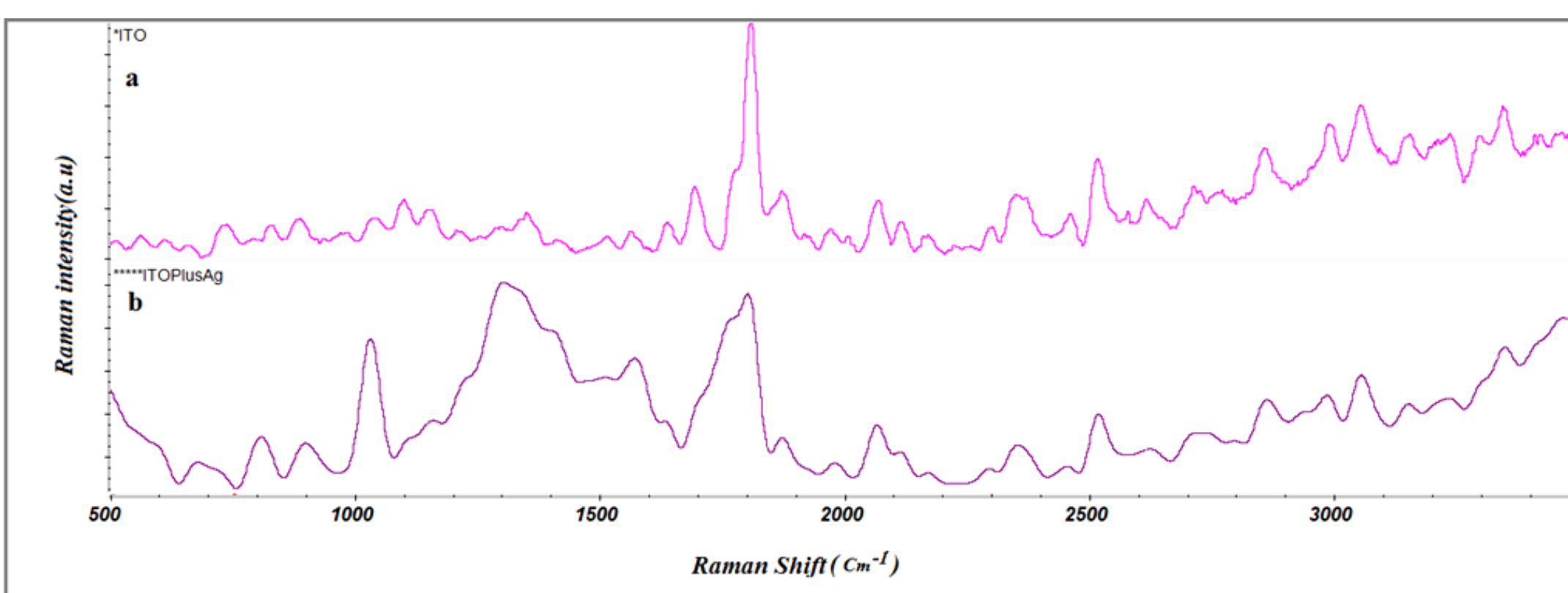
روش آزمایش

اکسید ایندیم آلاینده شده با قلع به اختصار ITO نامیده می شود و به دلیل چسبندگی خوب روی زیرلایه، بازتاب زیاد در محدوده مادون قرمز، شفافیت در ناحیه نور مرئی، هدایت الکتریکی خوب، خواص شیمیایی پایدار و قابلیت طراحی آسان از معروفترین اکسیدهای رسانای شفاف می باشد. وجود آلودگی بر روی سطح زیرلایه، سبب عدم چسبندگی مناسب ماده لایه نشانی شده بر روی سطح زیرلایه وکنده شدن آن می شود، در نتیجه پاکسازی زیرلایه با آب مقطر، اتانول و استون در دستگاه اولتراسونیک و هر کدام به مدت ۱۰ دقیقه ضروری است. سپس از یک قطعه شیشه ITO به عنوان کاتد و از قطعه ای دیگر به عنوان آند استفاده می شود. در این روش، بستری که نانوذرات روی آن قرار می گیرند به عنوان منبع الکترون برای احیای یونهای فلزی (نقره) عمل می کند. ماده الکترولیت شامل محلول ۰/۰۲ مولار نیترات نقره و ولتاژ اعمالی ۱۲ ولت است (منبع تغذیه DC). مدت زمان انجام واکنش به ترتیب ۲۲، ۳۲، ۴۲ و ۵۲ ثانیه می باشد. در این حالت نقاط خاکستری بر روی کاتد شکل می گیرند که با تصویربرداری SEM مشخص شد که این نقاط همان نانوساختارهای نقره هستند. ابتدا ذرات نقره بر روی زیر لایه رشد می کنند و سپس به شکل شاخه ای امتداد می یابند و در نهایت شاخه، شاخه می شوند و ساختار دندریتی را تشکیل می دهند. با تغییر زمان واکنش به سمت ۵۲ ثانیه به یک ساختار دندریتی ریزتر و قویتر با انبوهش زیاد بر روی بستر می رسیم. با افزایش زمانی بیشتر از ۵۲ ثانیه، اندازه دندریتها بزرگ شده و احتمال فروریزی ساختار آنها وجود دارد. در ولتاژ پایین و زمان کوتاه عملاً دندریتها فرصت رشد و شکل گیری ندارند. در زمان ۵۲ ثانیه و ولتاژ ۱۲ ولت، این آزمایش برای دو غلظت محلول ۰/۰۱ و ۰/۰۵ مولار مجدد انجام شد، در حالت اول به علت غلظت کم ساختارهای دندریتی تشکیل نشدند و در حالت دوم به علت نشست پی در پی یونهای نقره فرصت تشکیل دندریت وجود نداشت و ساختارهای کلوخه ای از نقره بر روی بستر ایجاد شد. در ولتاژ بالاتر از ۱۲ ولت نیز تنها ساقه ها شکل گرفتند و بجای دندریتها، ساختار شبکه ای از نانوذرات نقره ایجاد شد. شکل ۱، تصویر SEM نحوه نشست و توزیع نقره بر روی زیر لایه ITO تهیه شده در مقادیر بهینه زمان واکنش ۵۲ ثانیه، غلظت ۰/۰۲ مولار و ولتاژ اعمالی ۱۲ ولت را نشان می دهد. این تصویر در مقیاس ۳ میکرومتر گرفته شده است. در ادامه مقدار ۳ میکرولیتر از غلظتهای مختلف آمینو اسید لایزین را توسط سمپلر جداگانه بر روی بسترهایی که ساختیم (حسگر پلاسمونیکی SERS) میچکانیم و اجازه می دهیم در زیر هود خشک شوند. سپس توسط دستگاه رامان، طیف SERS آنها را می گیریم نتایج آشکارسازی به صورت طیف ارتعاشی لایزین در شکل ۳ نمایش داده شده است.

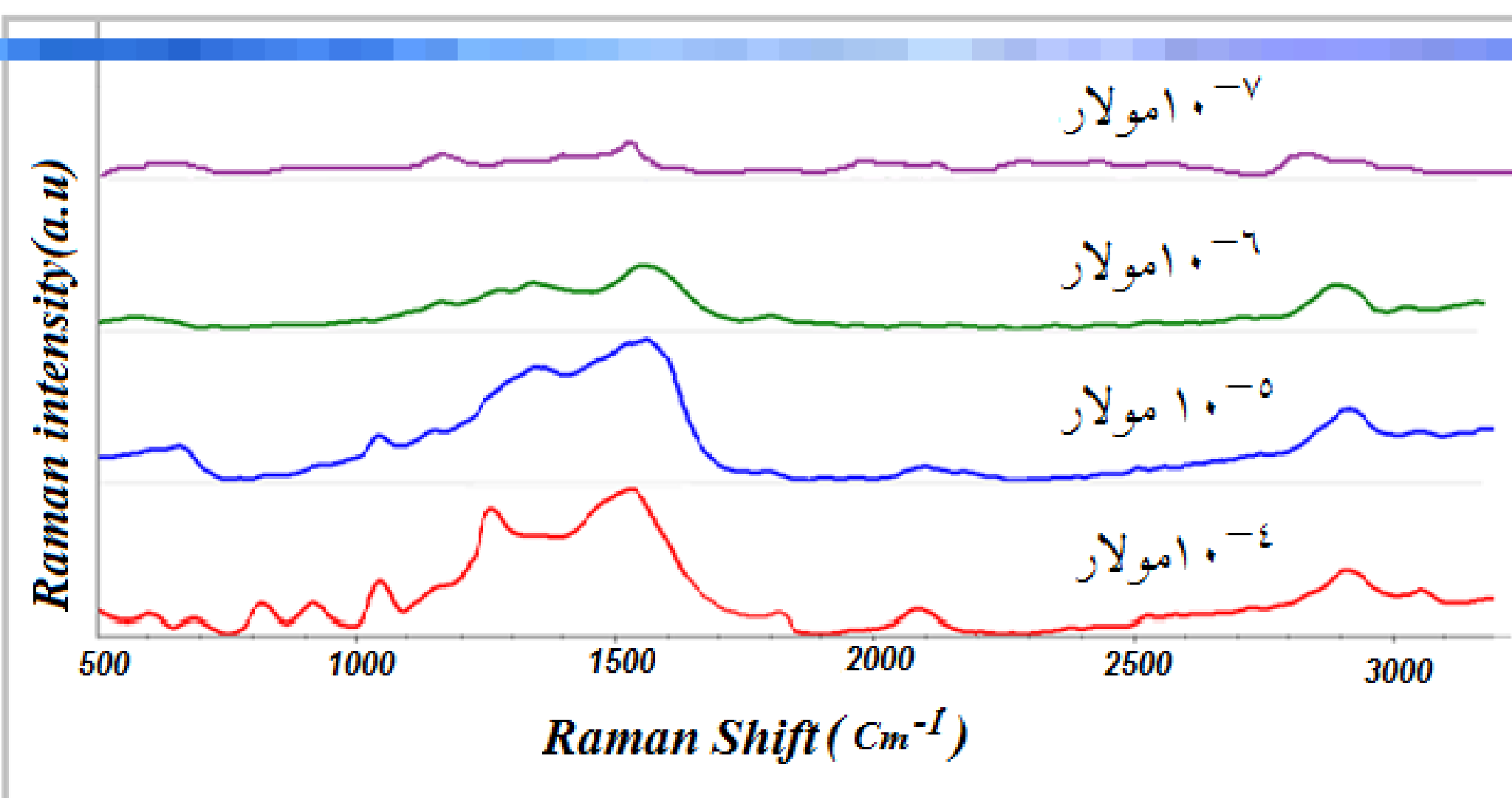
نتایج بدست آمده



شکل ۱: تصویر نانوساختارهای دندریتی نقره بر بستر ITO.



شکل ۲: طیف رامان ITO (a). طیف رامان ITO با پوششی از نانوساختارهای دندریتی نقره بدون حضور مولکول لایزین (b).



شکل ۳: طیف SERS مولکول لایزین جذب شده بر روی نانوساختارهای دندریتی نقره رشد یافته بر بستر ITO.

با مقایسه شکل ۲ و ۳ دیده می شود که پس از جذب لایزین بر روی نانوساختارهای دندریتی، طیف رامان از شکل ۲ به ارتعاشات مربوط به لایزین که در شکل ۳ در غلظتهای مختلف نشان داده شده است، تبدیل می گردد و این همان آشکارسازی مولکول هدف توسط حسگر پلاسمونیک است. در شکل ۳ ارتعاشات کششی آلفاتیک هیدروکربنی (C-H)، کشش متقارن گروه کربوکسیل (COO⁻)، ارتعاشات گروه آمینو به صورت مدهای خمشی و پیچشی، ارتعاش (N-H) و ارتعاشات اسکلتی آلفاتیک (C-N) یا (C-C) و با متعلق به ارتعاشات آروماتیک مربوط به گروه کربوکسیل به خوبی مشهود هستند.

نتیجه گیری

پارامترهای زمان و غلظت مهمترین عامل در تشکیل ساختارهای دندریتی هستند و دارای مقادیر بهینه ایی می باشند که با کم و زیاد کردن آن ها ساختار دندریتی تغییر می کند. همچنین با توجه به داده های ارائه شده در این تحقیق، می توان ادعا نمود که استفاده از حسگر زیستی SERS ساخته شده بر پایه نانوساختارهای دندریتی نقره بر بستر ITO، به علت سادگی فرایند ساخت، کم هزینه بودن و قابلیت تکرارپذیری آزمایش و آشکارسازی مواد در غلظتهای کم روش نوینی برای تشخیص زودهنگام بیماریهای متابولیکی ارائه داده است.

مراجع

- Liang, X., et al., *NPG Asia Materials*, 2021, **13**, 8, 1-36.
- Ambartsumyan, O., et al., *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, **21**, 3373.
- Wang, L.R.; Fang, Y. *Spectrochimica Acta Part A*, 2006, **63**, 614-618.
- Ding, M., et al.; *A case report and a literature review. Medicine*, 2020, **99**, 11.