Abschlussbericht

Zuwendungsempfänger:	Förderkennzeichen:
Laser-Laboratorium Göttingen e.V. Hans-Adolf-Krebs-Weg 1 37077 Göttingen	InnoNet 16 IN0463
Vorhabensbezeichnung: Verbundprojekt: NanoSens - Nanostrukturierte photonische Gassensoren Teilvorhaben: Evaluierung der Grenzen und Möglichkeiten der Explosivstoff-detektion mit oberflächenverstärkter Ramanstreuung	
Laufzeit des Vorhabens: 01.10.2006 – 30.09.2009; kostenneutrale Verlängerung bis 31.12.2009	
Berichtszeitraum: 01.10.2006 – 31.12.2009	

Projektleiter:

Dr. Hainer Wackerbarth

Inhalt

1 Zielsetzung 3

2 Ausgangslage und Stand der Technik 3

3 Detaillierter Arbeitsplan und Arbeitspakete 5

4 Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich- technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Erkenntnisse 8

4.1 Aufbau und Charakterisierung des Raman-Messsystems 12

4.2 Evaluierung der Verstärkungseigenschaften verschiedener SERS-Substrate 15

4.3 SERS-Untersuchungen in der Analyseeinheit 19

4.3.1 SERS-Untersuchungen an TNT und TATP 19

4.3.2 SERS-Untersuchungen an Pyrolyseprodukten 23

4.4 Funktionstests und Optimierung der Apparatur für den Feldeinsatz 24

5 Zusammenfassung 28

5.1 Vergleich des Standes des Vorhabens mit der ursprünglich (bzw. mit Zustimmung des Zuwendungsgebers geänderten) Arbeits-, Zeit- und Ausgabenplanung 28

5.2 Haben sich die Aussichten für die Erreichung der Ziele des Vorhabens innerhalb des angegebenen Ausgabenzeitraums gegenüber dem ursprünglichen Antrag geändert (Begründung)? 28

5.3 Sind inzwischen von dritter Seite Ergebnisse bekannt geworden, die für die Durchführung des Vorhabens relevant sind? (Darstellung der aktuellen Informationsrecherche nach Nr. 2.1 BNBest- BMBF 98) 28

5.4 Sind oder werden Änderungen in der Zielsetzung notwendig 28

5.5 Fortschreibung des Verwertungsplans 29

5.6 Präsentationsmöglichkeiten 30

6 Referenzen 30

1 Zielsetzung

Das Ziel des Teilprojektes des Laser-Laboratoriums Göttingen e.V. ist die Entwicklung und die Charakterisierung eines hochempfindlichen und hochselektiven photonischen Gassensorsystems basierend auf oberflächenverstärkter Ramanstreuung. Das Sensorsystem soll insbesondere für die empfindliche und selektive Erfassung luftgetragener Explosivstoffspuren optimiert werden. Eine spätere Ausweitung der Applikationsgebiete auf andere forensisch relevante Spurenstoffe wie z.B. Drogen ist vorgesehen.
Im Vordergrund der Arbeiten steht die technische Umsetzung aktueller Forschungsergebnisse und weiterer, im Projekt erarbeiteter neuer wissenschaftlich/technischer Erkenntnisse in ein neuartiges innovatives Sensorsystem für vielfältige Überwachungsapplikationen.

2 Ausgangslage und Stand der Technik

Raman-spektroskopische Verfahren haben sich in den letzten Jahren immer mehr zu einem interessanten neuen Labor-Werkzeug zur Erkennung von Explosivstoffen, chemischen Kampfstoffen und anderen potentiell gefährlichen Wirkstoffen entwickelt. Allerdings war diese Technologie aufgrund ihrer extrem geringen Signalausbeute bisher nur in der Lage, diese Stoffe in größeren Gebinden und nicht in Form von luftgetragenen Spurenstoffen zu identifizieren. In einer kürzlich durchgeführten Studie wurde gezeigt, dass die Raman-Spektroskopie geeignet ist, schnell und verlässlich unbekannte Spezies in konzentrierter Form durch den Einsatz einer geeigneten Spektrendatenbank zu identifizieren [1-4].
Neueste wissenschaftliche Erkenntnisse zeigen jedoch, dass durch die Kombination des hohen analytischen Potentials der Ramanstreuung mit den Signal-verstärkenden Eigenschaften optisch angeregter Oberflächenplasmonen auf nanostrukturierten Oberflächen eine extreme Signalintensitätssteigerung bei gleichzeitiger Erhaltung der spektralen Selektivität zu erzielen ist. Es wurde bereits gezeigt, dass die oberflächenverstärkte Raman Streuung (engl. Surface Enhanced Raman Scattering = SERS) Signalintensitätssteigerungen um einen Faktor von bis zu 10^{14} ermöglicht

[5-7]. Mit diesem Verfahren wurden unter Laborbedingungen bereits Spurenkonzentrationen von Explosivstoffen, chemischen Kampfstoffen und Bakterien sowohl in der Gasphase als auch in wässriger Lösung nachgewiesen [8-11]. Bei SERS wird der Analyt auf einer SERS-aktiven Oberfläche adsorbiert – normalerweise nanostrukturiertes Silber, Kupfer oder Gold. Die Wellenlänge des Anregungslasers wird so gewählt, dass sie in Resonanz mit den Oberflächenplasmonen ist. Durch die besondere Struktur der Oberfläche werden so lokal begrenzt extreme Feldstärkeüberhöhungen direkt an der Oberfläche generiert. Erfahren adsorbierte Analytmoleküle auf der Oberfläche diese Feldstärkeüberhöhungen, so kommt es zu einer ausgesprochen großen Verstärkung des Ramansignals. Da SERS direkt die molekulare Struktur des Analyten bestimmt, werden eindeutige spektrale Analyt-Signaturen detektiert und falsch-positive Identifizierungen minimiert. Der große Vorteil dieser Technik ist, dass keine Probenpräparation notwendig ist, sodass auch im Feld schnelle online und *in-situ*-Messungen möglich werden.

Die Detektion von Explosivstoffen ist seit den Anschlägen in Madrid (2004) und London (2005) und dem vereitelten Versuch der Herstellung von Sprengstoff in großen Mengen, der so genannten Sauerland-Bomber (2007), sowie dem zu Weihnachten 2009 versuchten Anschlag auf einen Flug von Amsterdam nach Detroit, aktueller denn je. Zum Schutz von Zivilpersonen und Soldaten in Krisengebieten ist das Aufspüren von Explosivstoffen versteckt an Personen, in Fahrzeugen oder Gebäuden ein sicherheitsrelevanter Faktor, der in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen hat.

Häufig zum Einsatz kommen bei terroristischen Anschlägen die Sprengstoffe Trinitrotoluol (TNT) und Triacetontriperoxid (TATP). Der Detektor sollte daher insbesondere auf die Detektion von TNT und TATP hin optimiert werden. Die bisher marktüblichen Sensorsysteme zeigen bei TNT oft zu hohe Querempfindlichkeiten gegenüber Parfums, die Nitroverbindungen enthalten. Daher treten Fehlalarme auf wie wir es am 20. Januar 2010 auf dem Flughafen in München verfolgen durften. Der Flughafen musste nach einem Fehlalarm evakuiert werden. TATP wird von vielen Sensorsystemen nur unzureichend erfasst. Schwerpunkt der Detektionsmethodenentwicklung ist daher die Eliminierung der Querempfindlichkeiten bei der TNT-Analyse und die sichere Erfassung von TATP-Spuren.

3 Detaillierter Arbeitsplan und Arbeitspakete

Für einen erfolgreichen Abschluss des Vorhabens wurden folgende Arbeitsschwerpunkte formuliert. Im Folgenden ist die geplante Vorgehensweise in Form von klar definierten Arbeitspaketen (AP) beschrieben.

AP 1: Aufbau und Charakterisierung des Raman-Messsystems

Da die nachzuweisenden Spurenstoffe in der Umwelt nie in reiner Form sondern stets in einem komplexen Gemisch aus Gasen, Dämpfen und mit verschiedensten Substanzen beladenen Aerosolen vorkommen, ist die Vermeidung bzw. die Unterdrückung von Querempfindlichkeiten extrem wichtig. Eine beim Einsatz von Ramanmessverfahren häufig auftretende Problematik ist die ungewollte Erzeugung von Laser Induzierter Fluoreszenz (LIF), die relativ zur Ramanstreuung sehr intensiv sein kann, und das Ramansignal stark überlagert. Da LIF von biologischen Substanzen (z.B. organische Dämpfe, Zellen, Pollen, auf Staubpartikeln adsorbierte organische Kohlenwasserstoffe) im Wesentlichen im ultravioletten bzw. sichtbaren Spektralbereich der elektromagnetischen Strahlung zur Fluoreszenz angeregt wird, fällt der Wahl der eingesetzten Laserwellenlänge erhebliche Bedeutung zu. Es hat sich gezeigt, dass durch den Einsatz von nahinfrarotem Licht (z.B. bei 785nm) ungewollte LIF effizient unterdrückt werden kann.

Ein weiterer Aspekt dieses APs ist die Optimierung der Nachweiseffizienz hinsichtlich des hier angestrebten Entwicklungszieles. Insbesondere die Nutzung des SERS-Effektes ist derzeit noch nicht in akzeptabler Form in kommerzielle Raman-Messsysteme integriert. Aus diesem Grund soll in diesem AP ein kommerzielles Ramansystem gezielt weiterentwickelt werden.

AP 2: Evaluierung der Verstärkungseigenschaften verschiedener SERS-Substrate

Der Ausnutzung oberflächenverstärkender Effekte kommt in diesem Vorhaben besondere Bedeutung zu. Nach Kenntnis des Antragstellers sind derzeit weltweit erst zwei Substrattypen kommerziell verfügbar. Ein wesentlicher Aspekt dieses APs ist die genaue Charakterisierung dieser Substrattypen hinsichtlich Verstärkungsverhalten, Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität unter den projektrelevanten Umgebungsbedingungen. Zusätzlich soll durch Nutzung der am

LLG und beim Forschungspartner TU Clausthal (Prof. Schade) vorhandene Expertise bei der Generierung von Nanostrukturen auf Oberflächen genutzt werden, um maßgeschneiderte SERS-Substrate mit hohen Verstärkungsfaktoren herzustellen.

AP3: Untersuchung der Anreicherungseffizienz und der Steigerung der Signalausbeute durch zusätzliche Oberflächenbeschichtungen

Aufgrund der extrem geringen Konzentrationen der nachzuweisenden Stoffe in der Umgebungsluft ist eine effiziente Anreicherungsstrategie essenziell. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe Prof. Waldvogel (Uni Bonn) soll daher die Einsatzfähigkeit der in Bonn entwickelten und hinsichtlich der erzielbaren Nachweisempfindlichkeiten optimierten Rezeptorbeschichtungen für SERS-Untersuchungen evaluiert werden. Zur photometrischen Analyse sowie deren Auswertung werden seit langer Zeit Farbreaktionen benutzt. Diese basieren meist auf der Ausbildung kovalenter chemischer Bindungen zum Analyten, welche den Farbstoff aufbauen. Der Analyt wird dabei irreversibel gebunden. Somit ist nur eine akkumulierende Messung über die Zeit möglich. Für eine schnelle und zeitaufgelöste Messung ist jedoch eine reversible Bindung des Analyten erforderlich. Zur Detektion von Brandherden sowie zum Aufspüren von Explosivstoffen ist der Nachweis kleiner organischer Moleküle notwendig. Biologische Methoden für einen farbgebenden Nachweis versagen hier meist, da die Auflösung der Affinitätsmatrices – bestehend aus Peptiden bzw. Nukleinsäuren – zu gering ist. Als wertvolle Ergänzung bieten sich hier starre und wohl definierte supramolekulare Rezeptoren an. Mithilfe von Calixarenen gelingt erfolgreich die Bindung von Verbrennungsgasen wie z.B. Kohlenstoff- sowie Stickstoffoxiden. Das von der AG Waldvogel entwickelte Rezeptorsystem eignet sich für eine Reihe von sehr elektronenarmen Molekülen, in Verbindung mit dem SERS-Nachweisverfahren werden Nachweisgrenzen bis in den ppt-Konzentrationsbereich erwartet. Damit werden völlig neue Einsatzbereiche in den Anwendungsfeldern Brandschutz und Sicherheitstechnik erschlossen.

Ein wesentlicher Aspekt der in diesem AP durchgeführten Arbeiten ist die Generierung der Kompatibilität der Rezeptorbeschichtungen mit den empfindlichen SERS-Substraten. Hier sind umfangreiche Arbeiten bzgl. der Evaluierung der erzielbaren Analytanreicherung, der Selektivität, der Anreicherung und der Langzeitstabilität durchzuführen.

AP 4: Entwicklung eines kryogenen Anreicherungsverfahren für Explosiv- und Brandstoffspuren

Neben der in AP3 beschriebenen selektiven Anreicherung des Analyten mittels speziell designter Rezeptorbeschichtungen soll zusätzlich eine vorgeschaltete kryogene Anreicherung realisiert werden. Dabei wird ausgenutzt, dass alle Stoffe bei extrem niedrigen Temperaturen in den festen Aggregatzustand übergehen und sich an entsprechend gekühlten Oberflächen niederschlagen. Wird also ein komplexes Gasgemisch über eine extrem herunter gekühlte Oberfläche geleitet, so frieren alle Substanzen, deren Gefrierpunkt über der der Oberflächentemperatur liegt an dieser Oberfläche aus und akkumulieren über die Zeit. Durch geeignete Wahl der Oberflächentemperatur knapp unterhalb des Gefrierpunktes des interessierenden Analyten kann bereits eine Vorselektion realisiert werden.

Der Einsatz feinster Partikelfilter vermeidet die Akkumulation störender Aerosole auf der Oberfläche. Um eine Vereisung zu vermeiden, wird eine chemische Gastrocknung vorangeschaltet.

Die durchzuführenden Arbeiten befassen sich demgemäß mit der Entwicklung eines effizienten Kühlers mit möglichst kleinem Volumen, möglichst großer Oberfläche und möglichst hohem Luftdurchsatz. Die Einstellung einer definierten Oberflächen-temperatur soll durch den Einsatz von Peltier-Elementen und entsprechenden Steuereinheiten realisiert werden. Nach erfolgter Akkumulation aller in der Luft vorhandenen Substanzen mit Gefrierpunkten, die oberhalb der Oberflächentemperatur liegen, soll in einem weiteren Schritt die Oberflächentemperatur gezielt bis knapp über den Gefrierpunkt des interessierenden Analyten erhöht werden, sodass dann selektiv nur der Analyt abdampft. Mit dieser Vorgehensweise ist bereits eine gute Vorseparation erreichbar. Die selektierten und in hoher Konzentration abgedampften Analytmoleküle können sodann gezielt auf den in AP3 entwickelten Rezeptorbeschichtungen deponiert werden.

AP 5: Kombination und Optimierung von kryogener mit chemischer Anreicherungsstrategie

Um eine weitere Steigerung der Nachweiseffizienz zu erzielen, sollen das kryogene und das chemische Anreicherungsverfahren miteinander kombiniert werden. Ein wesentlicher Aspekt dabei ist, die nachzuweisenden Moleküle auf einer möglichst kleinen Fläche zu konzentrieren, da das Nachweisvolumen des SERS-Systems

nahezu punktförmig ist. Dazu soll eine entsprechende Strömungsführung realisiert werden, die eine gezielte Deponierung des Analyten auf einer sehr kleinen Fläche der Rezeptorschicht realisiert. Dabei sollen insbesondere geheizte Kapillaren zum Einsatz kommen.

AP 6: Systemintegration, Darstellung eines Prototyps für den Feldeinsatz

Nachdem die Grenzen und Möglichkeiten der einzelnen Komponenten des Messsystems unter definierten Laborbedingungen ausgelotet wurden und das bevorzugte Einsatzgebiet der Technik in enger Kooperation mit den Anwendungspartnern identifiziert wurde, wird ein funktionsfähiger Prototyp für den Feldeinsatz realisiert.

AP 7: Funktionstests und Optimierung im Feldeinsatz

In enger Kooperation mit den Anwendungspartnern wird der Prototyp unter realistischen, jedoch wohl definierten Feldeinsatzbedingungen getestet und gegebenenfalls verbessert. Die im Rahmen dieser Arbeiten gewonnenen Erfahrungen bilden die Grundlage für die nachfolgende industrietaugliche Geräteversion, die vom Systemintegrator Systektum GmbH realisiert wird.

AP 8: Berichterstellung

Die im Rahmen des Vorhabens gewonnenen Erkenntnisse werden in Form eines Abschlussberichtes zusammenfassend dargestellt.

4 Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Erkenntnisse

Ziel dieses Projekts ist es eine Apparatur zu entwickeln, bei der luftgetragene Sprengstoffmoleküle und Schwelbrandprodukte auf einem nanostrukturierten Substrat resublimieren und auf Basis der SERS-Spektroskopie detektiert werden. Das Prinzip der Abscheidung beruht auf dem „Festfrieren“ der Moleküle an der SERS-aktiven Oberfläche. Dazu wurde ein modularer Aufbau, schematisch dargestellt in Abb. 1, bestehend aus

1) Detektionseinheit
2) Anreicherungseinheit
3) Analyseeinheit

entwickelt.

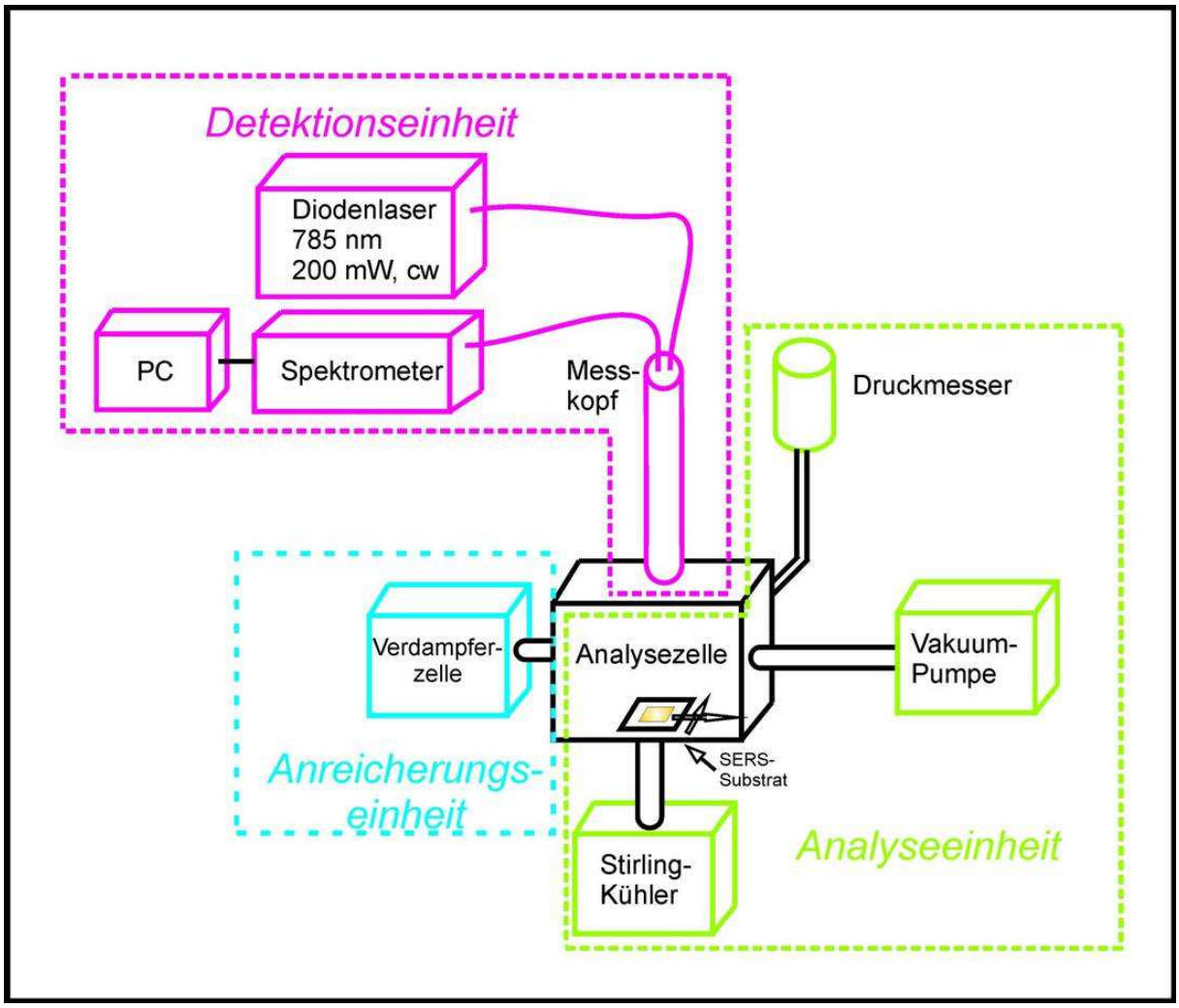


Abb. 1: Schematische Darstellung des modularen Aufbaus

Der modulare Aufbau ermöglicht parallel an den unterschiedlichen Einheiten zu arbeiten. So wurde bei der Realisierung der Anreicherungseinheit und Analyseeinheit zunächst ein kommerzielles Ramansystem verwendet. Dafür wurden als optische Komponenten ein sehr schmalbandiger Diodenlaser (Invictus 785 nm NIR Laser) sowie ein Spektrometer, an das eine CCD-Kamera angeschlossen ist, verwendet. Das Spektrometer ist mit einem holographischen Gitter ausgestattet, das eine hohe spektrale Auflösung erreicht. Laser und Spektrometer sind von der Firma Kaiser-Optical Systems Inc. Die CCD-Kamera (iDus der Firma Andor Technology PLC)

verfügt über eine Quanteneffizienz von 95 %, wodurch eine hohe Sensitivität erreicht wird. Verbunden sind Laser, Spektrometer und Messkopf über eine Multimode-Faser (MR Probe, Kaiser-Optical Systems Inc.). Dieses System wurde hauptsächlich für die in diesem Projekt durchgeführten SERS-Untersuchungen eingesetzt.

Zunächst wurde der Kammeraufbau realisiert (siehe Abb. 2). Dabei wurden zwei beheizbare Kammern konstruiert. In der Anreicherungseinheit wird der Sprengstoff in die Gasphase überführt. Der Anteil des Sprengstoffs in der Gasphase lässt sich über die Temperatur der Kammer regeln.

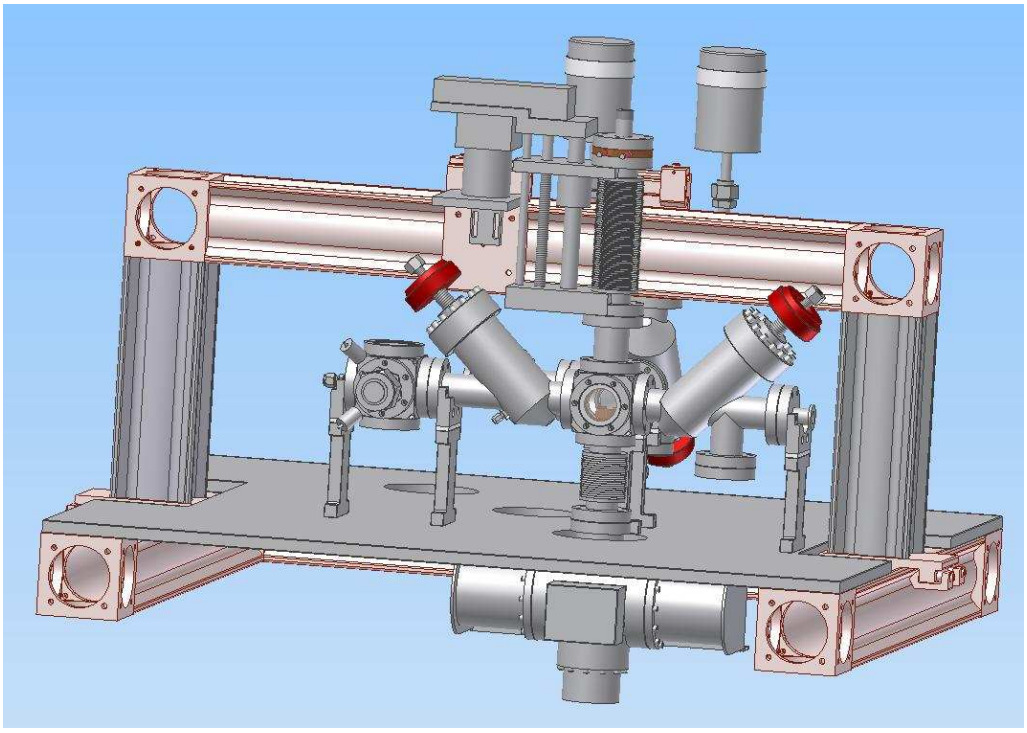
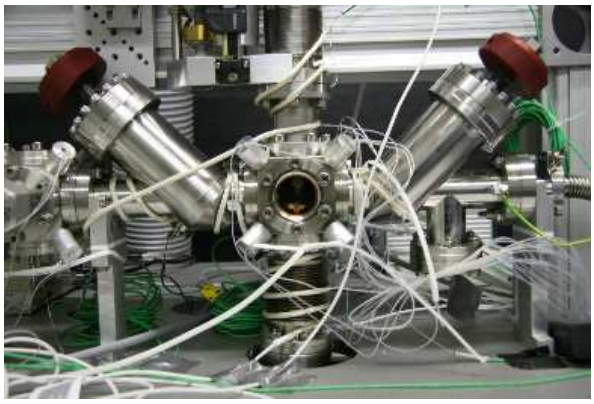


Abb. 2: Gesamtkonzeption des Aufbaus mit Halterung

Für die Anreicherungseinheit und Analyseeinheit wurde auf Komponenten der Ultra-Hochvakuum (UHV) Technik zurückgegriffen, da sich diese bis auf 400°C ausheizen lassen, rückstandsfreie Metalldichtungen eingesetzt werden können und somit definierte, reine Bedingungen gewährleisten. Die Apparatur besteht aus quadratischen Vakuumzellen, die durch beheizbare Spezialventile getrennt sind. In der Analysekammer ist das SERS-Substrat auf dem Kühlfinger (Abb. 3) eines leistungsfähigen Stirlingkühlers befestigt, wodurch die gasförmigen Analytmoleküle lokal resublimiert werden. Der Kühlfinger ist ferner mit einer Heizspirale ausgestattet, so dass man das SERS-Substrat bis ca. 100°C aufheizen kann. Das Heizen kann für die thermische Desorption der Analyten und damit zur Reinigung eingesetzt werden. Zwischen Stirlingkühler und Kühlfinger wurde ein Saphirverbindungsstück integriert,

das bei nur bei geringen Temperaturen eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt, so dass beim Heizen des Kühlfingers der Stirlingkühler nicht beschädigt wird.

Abb. 3: SERS-Substrat befestigt auf dem beheizbaren Kühlfinger



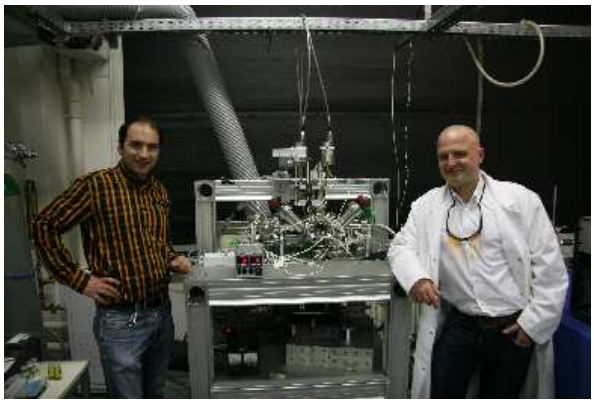


Abb. 4: Bilder des Aufbaus

In Abb. 4 werden Fotos des Aufbaus gezeigt. Die Bilder spiegeln die Dimensionen des Aufbaus wieder.Mit dem Stirlingkühler können Temperaturen bis -200°C an der Spitze des Kühlfingers erzielt werden. Der Druck in der Analysekammer wird über die montierten Manometer bestimmt. Durch die Kenntnis von Druck, Temperatur und Dampfdruck der Sprengstoffe lässt sich deren Konzentration in der Gasphase berechnen. In Abb. 5 ist eine Funktionsansicht des Aufbaus dargestellt. Die Analysekammer ist durch ein Ventil mit einer Vakuumpumpe verbunden, mit dieser Drücke von ca. 10^{-4} mbar erzeugt werden können. Dabei ist dieses Vakuum und die Erwärmung der Analysenkammer hauptsächlich für die Reinigung eingesetzt worden. Über dem SERS-Substrat ist die Faseroptik des Raman-Spektrometers positioniert, welche durch Einsatz eines Z-Translators in die notwendige Fokusebene gebracht werden kann.

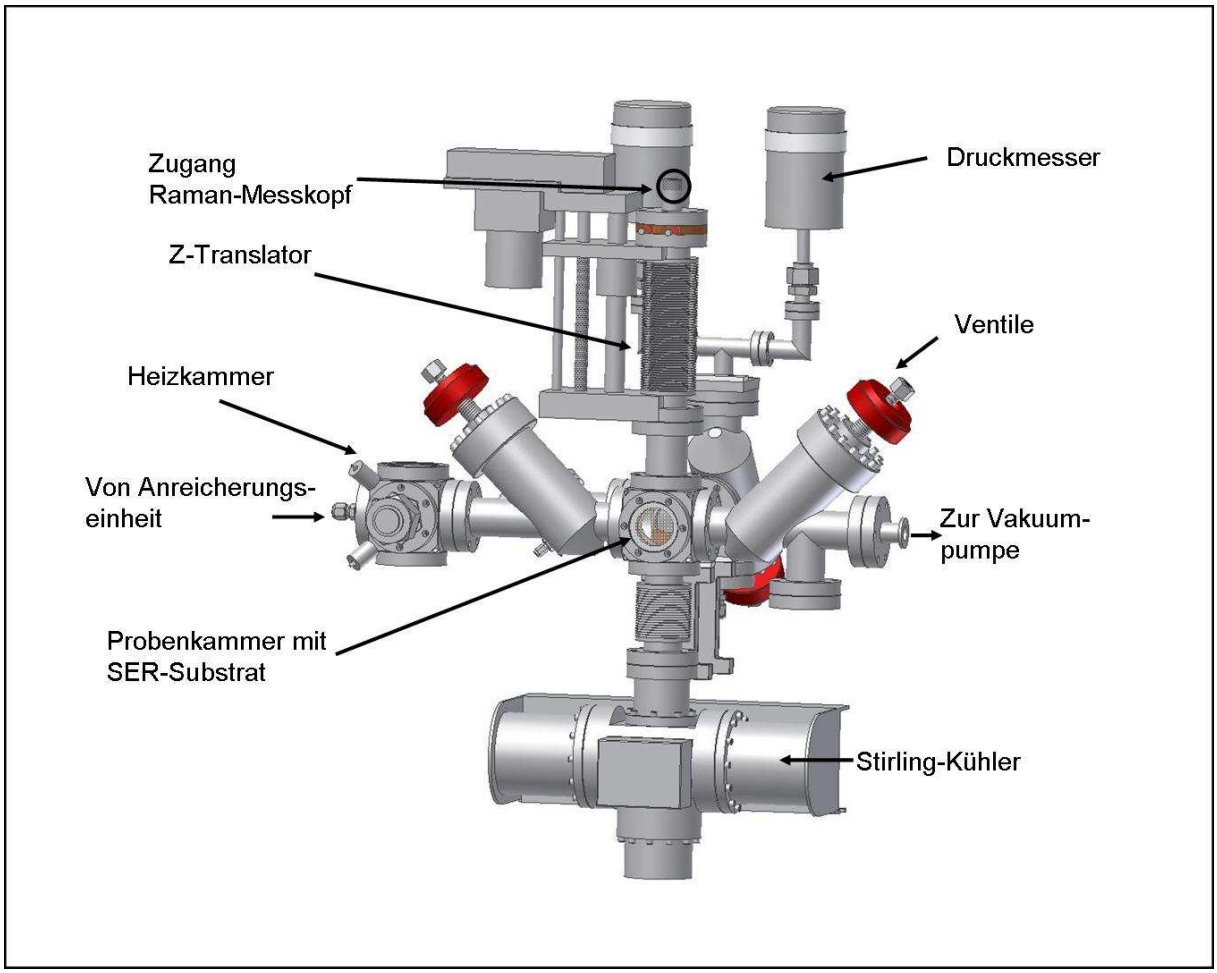


Abb. 5: Funktionsansicht des Aufbaus

4.1 Aufbau und Charakterisierung des Raman-Messsystems

Da die nachzuweisenden Spurenstoffe in der Umwelt nie in reiner Form sondern stets in einem komplexen Gemisch aus Gasen, Dämpfen und mit verschiedensten Substanzen beladenen Aerosolen vorkommen, ist die Vermeidung bzw. die Unterdrückung von Querempfindlichkeiten extrem wichtig. Eine beim Einsatz von Raman-Messverfahren häufig auftretende Problematik ist die ungewollte Erzeugung von Laser Induzierter Fluoreszenz (LIF), die relativ zur Ramanstreuung sehr intensiv sein kann, und das Ramansignal stark überlagert. Da LIF von biologischen Substanzen (z.B. organische Dämpfe, Zellen, Pollen, auf Staubpartikeln adsorbierte organische Kohlenwasserstoffe) im Wesentlichen im ultravioletten bzw. sichtbaren Spektralbereich der elektromagnetischen Strahlung zur Fluoreszenz angeregt wird, fällt der Wahl der eingesetzten Laserwellenlänge erhebliche Bedeutung zu. Es hat sich gezeigt, dass durch den Einsatz von nahinfrarotem Licht (z.B. 785 nm)

ungewollte LIF effizient unterdrückt werden kann. Ein weiterer wichtiger Aspekt des Vorhabens ist die Optimierung der Nachweiseffizienz hinsichtlich des hier angestrebten Entwicklungszieles. Insbesondere die Nutzung des SERS-Effektes ist derzeit noch nicht in akzeptabler Form in kommerzielle Raman-Messsysteme integriert. Aus diesem Grund wurde ein kommerzielles Ramansystem gezielt weiterentwickelt.

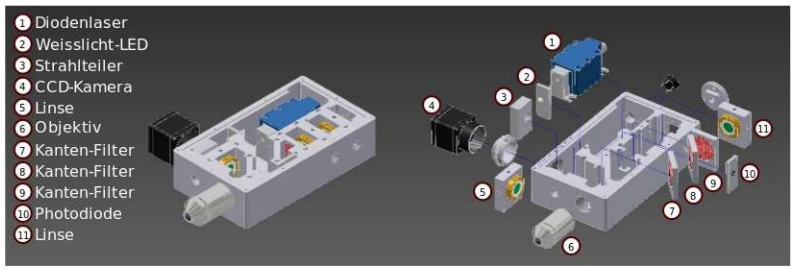


Abb. 6: 3D CAD-Darstellung des im Projekt entwickelten miniaturisierten Ramansensors

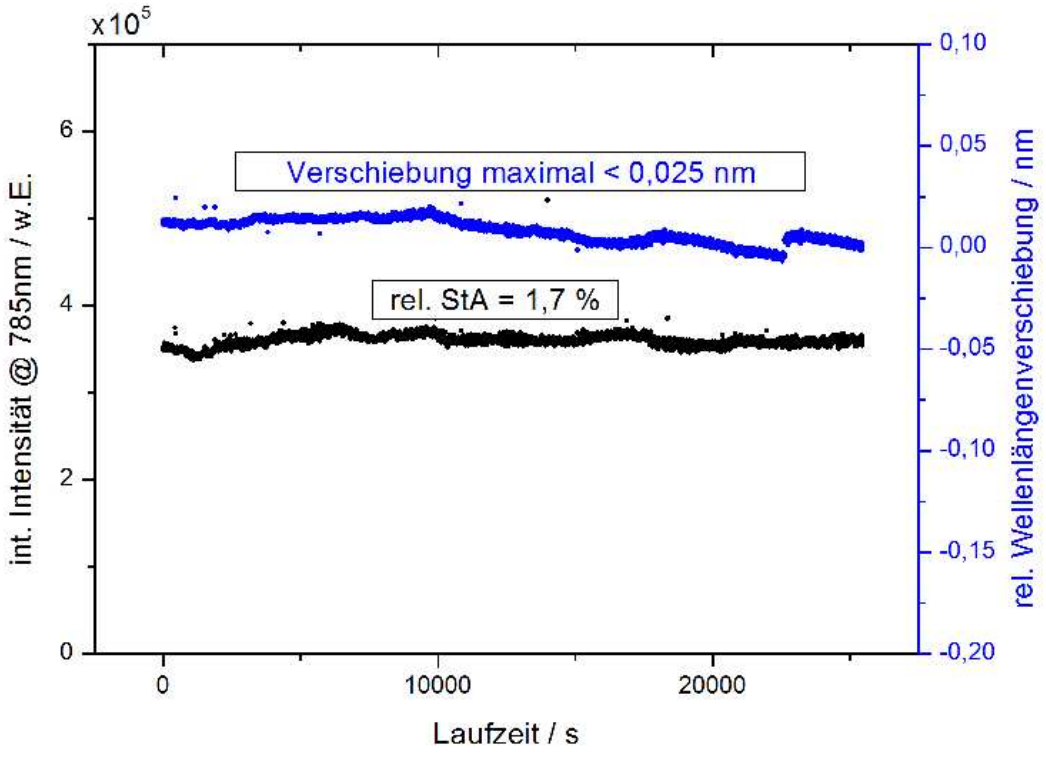


Abb.7: Merkmale des eingesetzten 785 nm Lasers

Im Rahmen des Projekts wurde der Prototyp eines hochsensitiven selbst entwickelten Ramanspektrometers miniaturisiert. Besonderer Schwerpunkt lag dabei auf einer portablen und kompakten Bauform mit vollem Funktionsumfang, die in

Abbildung 6 mit Hilfe der dreidimensionalen CAD-Zeichnung dargestellt ist. Zentrales Element ist ein sehr kompaktes, frequenzstabilisiertes und temperaturkompensiertes Diodenlasermodul (Emissionswellenlänge 785 nm, max. Leistung 150 mW), das den Anforderungen der Ramanspektroskopie sowohl bezüglich der Linienbreite von kleiner 0,2 nm als auch in Bezug auf die Leistungs- und Wellenlängenstabilität (17% STA, < 0,025nm) - gemessen über 7 Stunden Laufzeit - ausreichend genügt (s. Abbildung 7).

Durch eine spezielle Anordnung von Spiegeln, Linsen und verschiedenartigen optischen Filterelementen, die für den nah-infraroten (NIR) Spektralbereich optimiert sind, wird mit dieser Bauform eine effektive Unterdrückung des Rayleighstreulichtes um 12 Größenordnungen gegenüber des um etliche Größenordnungen schwächeren Ramanstreulichtes realisiert. Darüber hinaus ist der miniaturisierte Ramansensor mit einer Laserleistungsüberwachungstechnologie, eine Kombination aus Kantenfilter und Photodiode, ausgerüstet, die die Laserleistung simultan zur Ramanstreulichtmessung aufzeichnet. Damit kann jedes Ramanspektrum hinsichtlich möglicher auftretender Leistungsschwankungen nachträglich korrigiert werden. Für die oberflächenverstärkte Ramanstreulichtmessung ist der Sensor außerdem mit einer dem Mikroskop ähnlichen Optik ausgerüstet, die die Aufsicht auf die SERS-aktiven Substrate und die Bestimmung der exakten Messposition erlaubt. Dazu ist sowohl eine Weisslichtquelle und Optik als auch die entsprechende CCD-Kamera im Ramansensor integriert. Sowohl die Laserleistungsüberwachungstechnologie als auch die Aufsichtoptik stellen ein Novum für die neue Generation von miniaturisierten Ramansensoren dar. Über eine universelle Schnittstelle (SMA-Steckverbinder) können problemlos unterschiedliche Fasertechnologien, wie z.B. einzelne Fasern bis hin zu komplexen Faserbündeln adaptiert werden, die das Ramanstreulicht an die entsprechenden von der Applikation abhängigen spektral auflösenden Spektrometer weiterleitet.

Insgesamt stellt der im LLG e.V. entwickelte, miniaturisierte und hoch sensitive Ramansensor eine kompakte, portable und für den nah-infraroten Spektralbereich optimierte Lösung dar, die einen problemlosen Einsatz für unterschiedlichste Bauformen SERS-aktiver Substrate garantiert.

4.2 Evaluierung der Verstärkungseigenschaften verschiedener SERS-Substrate

Der Ausnutzung oberflächenverstärkender Effekte kommt in diesem Vorhaben besondere Bedeutung zu. 1974 wurde von Fleischmann et al. eine außergewöhnliche intensive Raman-Streuung von Pyridin, adsorbiert an einer Silberelektrode, entdeckt, infolgedessen dieses Phänomen intensiv untersucht wurde [12]. Bei dem SERS-Effekt handelt es sich um ein Grenzschichtenphänomen. Neben dem Elektrode/Elektrolyt-System konnte dieser auch an Metall/Flüssigkeit (kolloidale Suspensionen [13], Metall/Gas bzw. Ultrahochvakuum [14] oder Metall/Festkörper [15] Systemen beobachtet werden. Trotz dieser unterschiedlichen Systeme lassen sich einige gemeinsame Voraussetzungen und Eigenschaften finden. Der SERS-Effekt tritt nur bei einigen wenigen Metallen auf. Er konnte für Silber, Kupfer, Gold, Platin, Lithium, Natrium und Kalium nachgewiesen werden. Diese Metalle zeichnen sich größtenteils durch ein hohes Reflexionsvermögen im sichtbaren Bereich des Spektrums aus. Hinsichtlich der Adsorbate sind keine Einschränkungen bekannt [16]. Entscheidend für die Verstärkung des SERS-Effektes ist die Oberflächenrauhheit. Für eine optimale Verstärkung sind je nach Metall Rauigkeiten von 10 bis 100 nm RMS ideal. Die Reichweite des Effektes beläuft sich auf ca. 10 nm RMS. Bei der Adsorption kann die Symmetrie eines Moleküls gestört werden, wodurch für das gelöste Molekül Raman-verbotene Schwingungen SERS-aktiv werden können. Prinzipiell lassen sich die Ansätze zur Beschreibung der Ursachen des SERS-Effektes entsprechend der Raman-Theorie einerseits auf die Verstärkung des elektromagnetischen Feldes, andererseits auf eine Erhöhung des Streutensors durch die Bildung von resonanten intermediären Adsorbat-Metall-Komplexen zurückführen. An nanostrukturierten Oberflächen, wie sie in dem Projekt hergestellt werden, wird der SERS-Effekt primär auf die Verstärkung des elektrischen Feldes zurückgeführt.
Es sind zahlreiche elektromagnetische Modelle entwickelt worden. Dabei kann man noch mal unterteilen in die Anregung von Oberflächenplasmonen und „Blitzableiter Effekte“. Bei Letzteren handelt es sich um eine generelle Eigenschaft von Verengungen und Rauhigkeiten, die kleiner als die Wellenlänge des einfallenden Lichtes sind. Dabei kann das elektromagnetische Feld beispielsweise nicht merkbar in benachbarte Metallpartikel eindringen und wird daher in der Lücke zwischen

diesen komprimiert. Dieser Effekt wird bei allen Metallen im IR- und Terahertzbereich beobachtet [17].

Ein einfaches und sehr gut untersuchtes Modell betrachtet Moleküle an einem einzelnen Metallpartikel (Kugel oder Ellipsoid) in einem homogenen Medium [18]. Eine Anforderung an die Größe des Metallpartikels ist durch die Rayleigh-Näherung gegeben, wonach der Radius des Partikels kleiner als die Wellenlänge des anregenden Lichtes sein muss. Das elektrische Feld der anregenden Strahlung induziert in der Metallkugel einen elektrischen Dipol, der im Inneren der Kugel die Bildung eines homogenen elektrischen Feldes, des Lorentz-Mie-Feldes bewirkt. Außerhalb nimmt dieses elektrische Feld entsprechend der Dipolwechselwirkungen mit dem Abstand von der Oberfläche ab. Die Erzeugung dieses Feldes kann als kollektive Schwingung der Elektronen gegenüber den Atomrümpfen gedeutet werden. Diese Schwingungen werden als Oberflächenplasmonen bezeichnet.

Neben den Dielektrizitätskonstanten der Metalle und des umgebenden Mediums hängt die Größe der Verstärkung außerdem von der Form des Partikels ab. In Modellrechnungen konnte gezeigt werden, dass andere geometrische Körper wie Ellipsoide zu einer größeren Verstärkung als Kugeln führen können [19, 20]. Besonders hohe Feldverstärkungen werden an stark gekrümmten Oberflächen erwartet [21], insofern sind SERS-Substrate basierend auf nanoskaligen Goldpartikeln nach der Theorie prädestiniert für hohe Verstärkungen.

Nach Kenntnis des Antragstellers sind derzeit weltweit erst zwei Substrattypen kommerziell verfügbar. Ein wesentlicher Aspekt dieses Projekts ist die genaue Charakterisierung dieser Substrattypen hinsichtlich Verstärkungsverhalten, Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität unter den projektrelevanten Umgebungsbedingungen. Zusätzlich soll die am LLG und beim Forschungspartner TU Clausthal (Prof. Schade) vorhandene Expertise bei der Generierung von Nanostrukturen auf Oberflächen genutzt werden, um maßgeschneiderte SERS-Substrate mit hohen Verstärkungsfaktoren herzustellen. Das bisher einzige kommerziell erhältliche ramanstreulichtverstärkende Substrat, das in der wissenschaftlichen Landschaft Verwendung findet und hinreichend präzise charakterisiert ist, wird unter dem Namen Klarite™ von der Firma D3-Technologies vertrieben [22]. Es handelt sich dabei um eine periodische Anordnung pyramidaler Vertiefungen in Silizium, die mit einer ca. 100 nm dicke Goldschichten bedampft sind. Sie weisen eine Basislänge von 1,4 µm und eine Tiefe von ca. 800 nm auf.

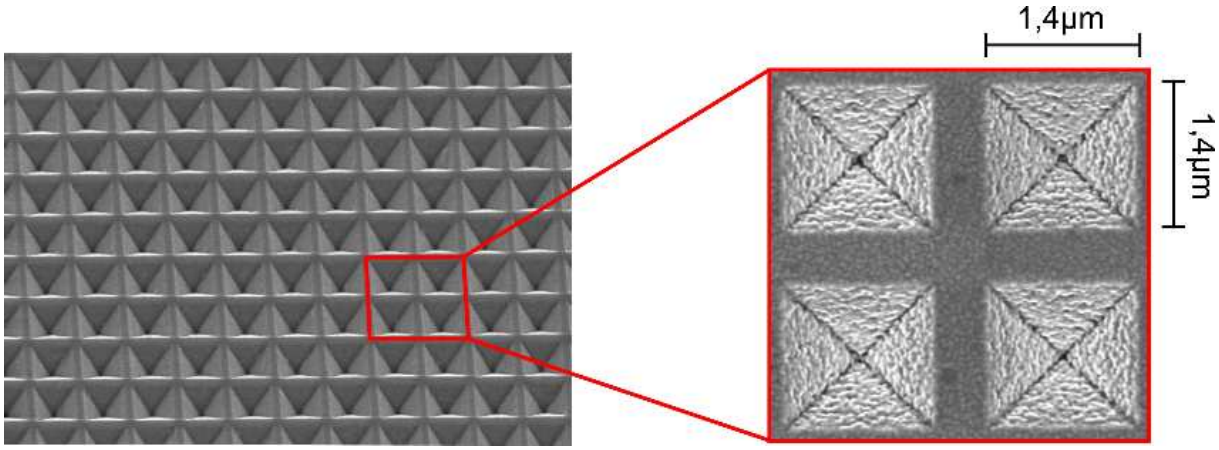


Abb. 8: AFM-Aufnahme eines nanostrukturierten Bereiches vom Klarite™ Substrat.

In Abbildung 8 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Oberflächenausschnittes der Klarite™-Oberfläche dargestellt. In dem vorliegenden Projekt wurden derartige Substrate verwendet und mit Hilfe der Self-Assembled-Monolayer (SAM) Technik vermessen [23]. Die Ergebnisse zeigen auf, dass eine ortsabhängige Signalschwankung des SERS-Signals von Thiophenol von kleiner 5% (relative Standardabweichung) und ein Thiophenol spezifischer Verstärkungsfaktor von 10^5 mit dem Klarite™-Substrat erreicht werden.

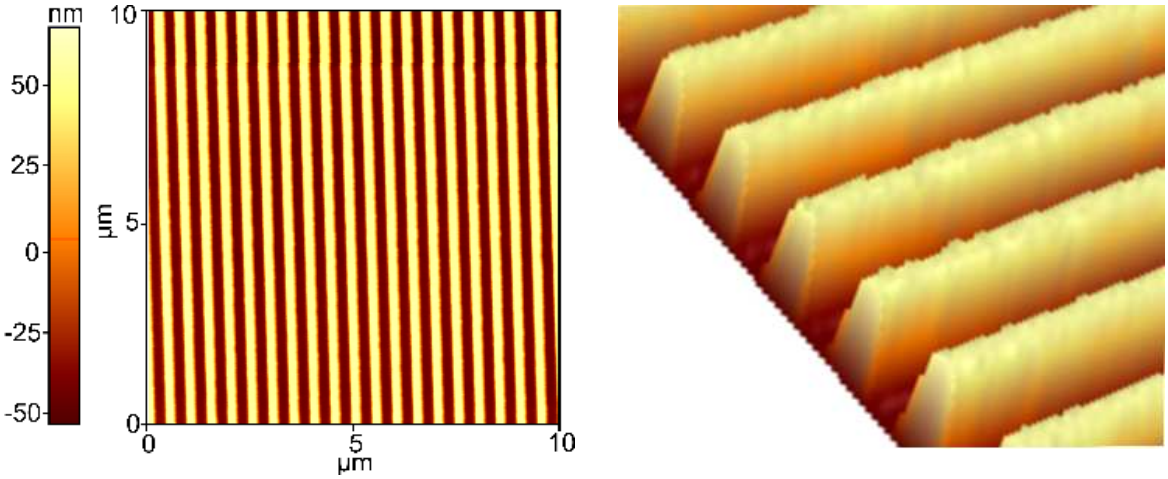


Abb. 9: AFM-Aufnahme eines 100 µm² großen Teilbereiches einer Liniengitterstruktur hergestellt mit dem UV-Nanoimprint Lithographie Verfahren. (links: Aufsicht, rechts: 3D-Darstellung)

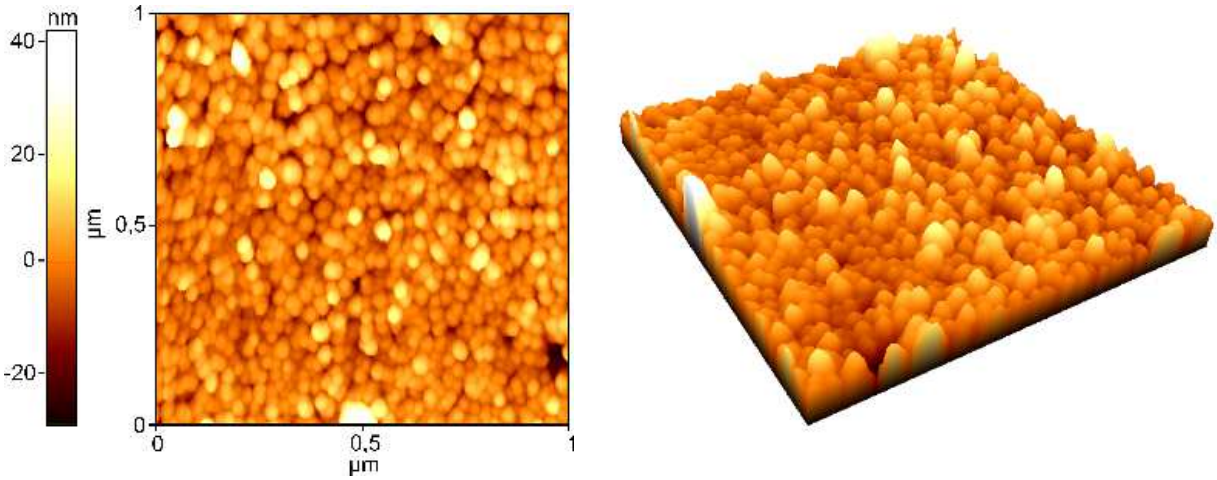


Abb. 10: AFM-Aufnahme eines 1 µm^2 großen Teilbereiches der Helios Oberfläche. (links: Aufsicht, rechts: 3D-Darstellung)

Aufgrund der hohen Anschaffungskosten und der im Projekt vorhandenen Expertise wurden innovative Strategien zur Erzeugung eigener SERS-aktiver Oberflächen sowohl durch die UV-Nanoimprint Lithographie als auch mittels Laserbeschuss von dünnen Goldfilmen verfolgt und erfolgreich realisiert. Beispielhaft sind in Abbildung 9 und 10 die erzeugten SERS-aktiven Oberflächen dargestellt.

Auch diese Substrate wurden mit Hilfe der SAM Technologie zunächst bezüglich der ortsabhängigen Signalschwankung charakterisiert und darüber hinaus unter Verwendung der von McFarland et al. entwickelten Methode Verstärkungsfaktoren abgeschätzt [24]. Eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse ist in Tabelle 1 dargestellt.

Oberfläche	**Verstärkungsfaktor**	**Reproduzierbarkeit innerhalb eines Substrates (relative Standardabweichung)**
Klarite™	≈ 10^5	≈ 5%
Liniengitter	≈ 10^5	≈ 2%
Laserbestrahltes Substrat	≈ 10^6	≈ 5%

Tab. 1: Vergleich der Verstärkungsfaktoren und Reproduzierbarkeiten der in dem vorliegenden Projekt untersuchten SERS-aktiven Substrate.

Als Fazit lässt sich festhalten, dass ein preiswertes Herstellungsverfahren für SERS-Substrate basierend auf Goldpartikeln entwickelt wurde [25]. Diese Substrate zeigen eine höhere Verstärkung bei dem kovalent adsorbierenden Thiophenol, wohingegen physissorbierte Substanzen wie TNT und TATP eine schlechtere Verstärkung aufweisen. Die Ursachen des unterschiedlichen Verhaltens konnten leider im Rahmen dieses Projekts nicht erforscht werden. Der Befund lässt sich vermutlich mit der Adsorption der Moleküle an der Oberfläche erklären, d. h. die physissorbierten Moleküle adsorbieren nicht an den lokalen Stellen höchster Feldüberhöhungen an den Goldpartikeln. Die Reproduzierbarkeit der des laserbestrahlten Substrats ist vergleichbar der des kommerziellen, die des Strichgitters deutlich besser.

4.3 SERS-Untersuchungen in der Analyseeinheit

In diesem Abschnitt werden die wesentlichen Ergebnisse der SERS-Untersuchungen dargestellt. Dabei wurde das kommerzielle SERS-Substrat (Klarite™) der Firma 3D Technologies Ltd. eingesetzt sowie das kommerzielle Ramansystem von Kaiser Optical Systems mit der Anregungswellenlänge von 785 nm verwendet. Da parallel noch an den eigenen Substraten sowie der Optimierung es Ramansystems gearbeitet wurde.

4.3.1 SERS-Untersuchungen an TNT und TATP

Aufgrund der großen Menge von Sprengstoffen und ihren verschiedenen physikalischen Eigenschaften detektieren herkömmliche Sprengstoffdetektoren lediglich nur spezifische Sprengstoffe und versagen bei der Detektion von den restlichen. Zum Beispiel sind viele Detektoren in der Lage Sprengstoffe, die organische Nitro- oder Nitratgruppen besitzen, nachzuweisen, während anorganische Nitrat oder Nitrat freie Verbindungen nicht identifiziert werden können. *Per se* scheitern viele dieser Nitrat-Detektoren (z. B. auf Basis der Chemilumineszenz) bei dem Nachweis von Triacetontriperoxid (TATP). Die Verbindung ist somit bislang praktisch außerhalb von Laboren nicht nachweisbar. Zudem besitzt diese Verbindung nicht nur eine vehemente Sprengkraft, sondern ist

auch noch recht einfach aus kommerziell erhältlichen Produkten herzustellen. Die drei Charakteristika, die Sprengkraft, die schlechte Nachweisbarkeit sowie die einfache Herstellung haben zu einem vermehrten Gebrauch bei terroristischen Anschlägen geführt.

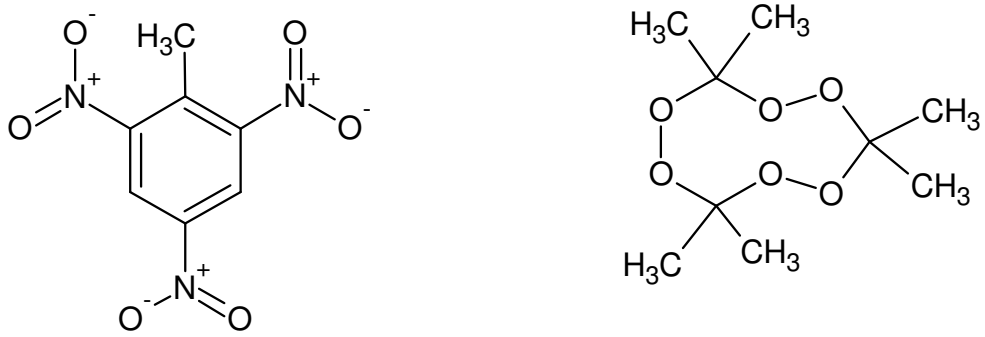


Abb. 11: Struktur von Trinitrotoluol (TNT, links) und Triacetontriperoxid (TATP, rechts)

TNT wurde entweder in Form eines Echtstoff-Mikromengen-Prüfkörpers oder gelöst in Acetonitril erworben. Zunächst wurden SERS Referenzmessungen durchgeführt. Dazu wurde die TNT-Lösung auf das SERS-Substrat getropft. Abb. 11 zeigt, die Spektren von Acetonitril und von TNT. Eindeutig geht aus der Abbildung hervor, dass das Acetonitril verdampft ist, da die charakteristischen Banden nahezu vollständig verschwunden sind und lediglich das SERS-Spektrum von TNT detektiert wird. Mit Hilfe dieser Daten konnte eine detaillierte Schwingungsspektroskopische Analyse durchgeführt werden und die Moden anhand von aktuellen theoretischen Berechnungen aus der Literatur zugeordnet werden [26-28].

Anschließend wurde die Verdampferzelle mit einem Echtstoff-Mikromengen-Prüfkörper beladen und das TNT (0,5 mg) auf dem SERS-Substrat resublimiert. Das Spektrum erreicht zwar nicht ganz die Qualität des SERS-Referenzspektrums, allerdings lassen sich die TNT Banden eindeutig identifizieren. Damit ist das Messprinzip validiert und es wurde gezeigt, dass Fluoreszenz oder Quereinflüsse keine signifikanten Hindernisse darstellen.

Die Ramanspektroskopie erweist sich als ein sehr nützliches Instrument bei der Identifikation von Peroxiden [29-31]. Für die Untersuchungen wurden TATP Echtstoff-Mikromengen-Prüfkörper (0,5 mg) eingesetzt, allerdings variierten die Ergebnisse mit diesen Probenkörpern sehr stark, so dass nach Dubnikova et al. selbst TATP sicher in kleinsten Mengen hergestellt wurde [32]. Erst kürzlich wurde eine Zuordnung der TATP Moden in der Literatur durchgeführt [33]. Die Zuordnung

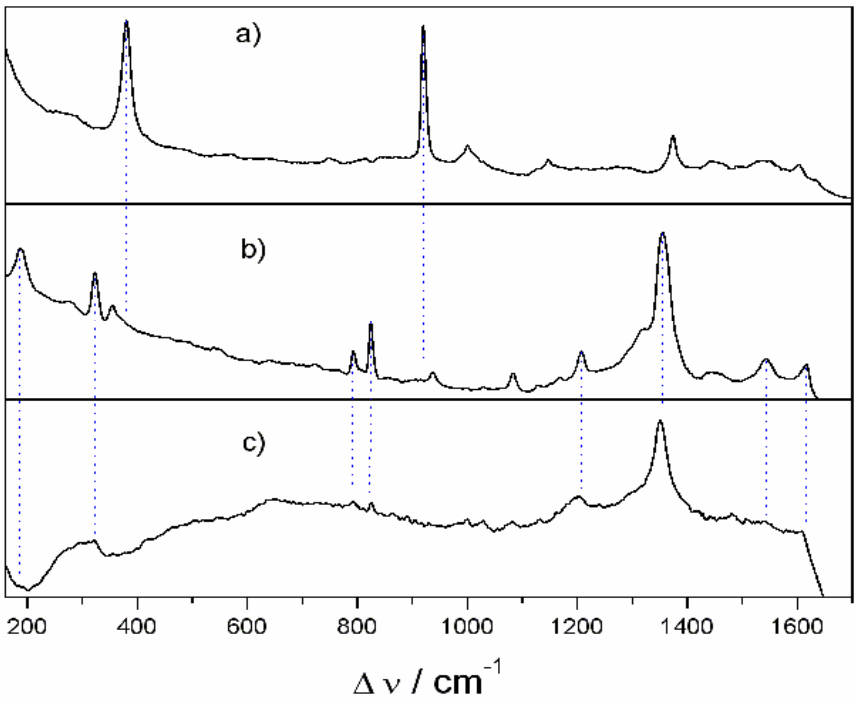


Abb. 12: SERS-Spektren von a) Acetonitril, b) TNT gelöst in Acetonitril und c) TNT resublimiert.

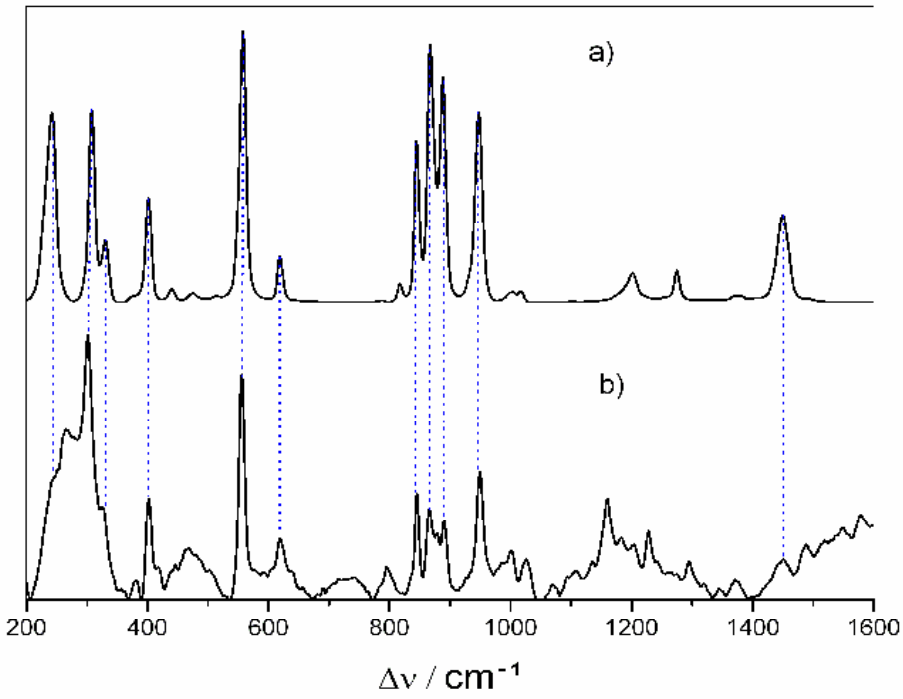


Abb. 13: TATP a) Raman Spektrum und b) SERS-Spektrum

stimmt sehr gut mit den Banden der aufgenommen Spektren überein. Für die Untersuchungen wurde das TATP in die Verdampferzelle gegeben, auf Grund des Dampfdrucks ist die Konzentration ca. 70 ppm in der Kammer. Nach Öffnen des Ventils strömte das gasförmige TATP in die Analyseeinheit, wo es auf dem SERS-Substrat bei 220 K resublimierte. Das erstmalig aufgenommene SERS-Spektrum von TATP stimmt wiederum sehr gut mit dem Raman Spektren der TATP Kristalle überein (Abb. 12). Die markantesten Banden werden bei 866 cm^{-1} und 556 cm^{-1} gefunden. Damit kann festgehalten werden, dass sich TATP einwandfrei anhand des SERS-Spektrums identifizieren lässt.
Als nächstes wurde die Temperaturabhängigkeit der Adsorption untersucht. Dazu wurde das SERS Substrat schrittweise von 270 bis 120 K abgekühlt.

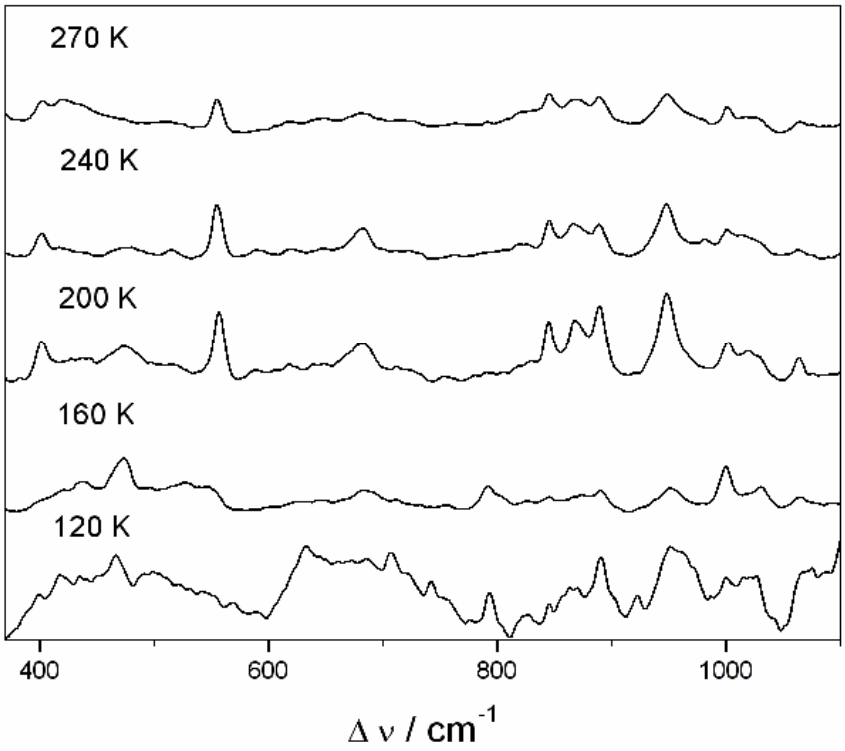


Abb. 14: SERS-Spektren von TATP bei unterschiedlichen Substrat Temperaturen

Wie in Abbildung 14 zu sehen beobachtet man bis 200 K wie erwartet bei sinkender Temperatur des Substrats eine Zunahme der Ramanintensität der charakteristischen SERS-Banden. Unterhalb von 200 K verschwinden die typischen TATP Ramansignale, welches wir auf eine Vereisung der Substratoberfläche und damit eine Verdrängung der TATP Moleküle von der Oberfläche zurückführen. Für die Zunahme der Intensität gibt es zwei plausible Erklärungen. Die erste beruht auf der

Zunahme der Anzahl der Moleküle an der Oberfläche und damit der Erhöhung der Intensität. Bei der zweiten geht man davon aus, dass die Anzahl der Moleküle konstant ist, die Zunahme der Intensität auf die Temperaturabhängigkeit des SERS-Effekts zurückzuführen ist [34-37]. Die Größenordnung der Zunahme lässt keine Differenzierung zu. Zudem können auch beide Effekte in Kombination auftreten. Grundlegende Untersuchungen zu der Temperaturabhängigkeit des SERS-Effekts werden zurzeit mit der konstruierten Apparatur durchgeführt.
Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine Apparatur entwickelt wurde, mit der basierend auf der SERS-Spektroskopie die Sprengstoffe TNT und TATP detektiert werden können. Dabei werden die Sprengstoffmoleküle an einer gekühlten Substratoberfläche adsorbiert dann das Spektrum in 7 s aufgenommen. Der Laserstrahl führte zu keiner nennenswerten Zerstörung des sehr empfindlichen TATP, wie es bei anderen Methoden vorkommt und daher der Nachweis nur schwerlich möglich ist. Somit wurde das Messprinzip validiert. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde die Apparatur für den Feldeinsatz weiterentwickelt (siehe Kapitel 4.4).

4.3.2 SERS-Untersuchungen an Pyrolyseprodukten

Neben den Explosivstoffen ist ein weiteres Ziel die Detektion von Schwelbrandprodukten. Dazu wurde Polyvinylchlorid thermisch zersetzt und die Zersetzungsprodukte auf dem Substrat ausgefroren. Als Pyrolyseprodukt konnte durch Referenzmessungen 1,3-Dichlorbenzol identifiziert werden. Im Spektrum (Abb. 15 A) des Polyvinylchloridpyrolyseprodukts sind Ramanbanden an vergleichbaren Frequenzen wie die des reinen 1,3-Dichlorbenzol zu beobachten. In Abb. 15 B wurde eine vorläufige Bandenzuordnung durchgeführt. Dabei wurden die aromatischen C-H-Deformationsschwingungen in der Ebene (in-plan def. vib) der Bande bei ca. 1000 cm^{-1} zugeordnet. Die Bande bei 1582 cm^{-1} wird der aromatischen Kohlenstoffdoppelbindung zugeordnet und die breite Bande bei 3070 cm^{-1} der aromatischen C-H-Streckschwingungsbanden.

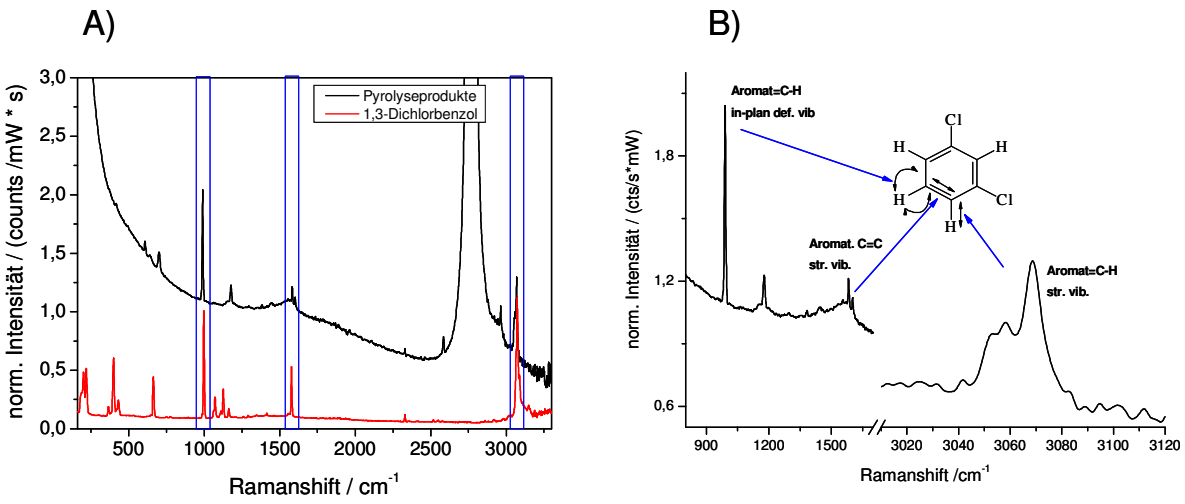


Abb. 15: SER-Spektren a) Polyvinylpyrolyseprodukte und 1,3-Dichlorbenzol b) Ramanbanden und Zuordnung von 1,3-Dichlorbenzol. Anregungswellenlänge 785 nm.

Sowohl Explosivstoffe als auch Pyrolyseprodukte können damit durch das Resublimieren aus der Gasphase auf einem SERS-Substrat abgeschieden und mit der entwickelten Apparatur identifiziert werden.

4.4 Funktionstests und Optimierung der Apparatur für den Feldeinsatz

Im Luftstromversuch wird ein mit Sprengstoff angereicherter Luftstrom über das SERS-Substrat geleitet. Dazu werden die Proben als Reinstoff oder Gemisch in eine Rundhalsflasche (V=500 ml) gegeben. Die Ein- und Auslässe der Flasche werden verschlossen damit sich die Dampfdrücke der Analyten einstellen konnten. Dann wurde ein konstanter Luftstrom von 25 l/h mit einheitlicher Luftfeuchte eingestellt und in die Flasche eingeführt. Über ein Glasrohr wird der Luftstrom aus der Rundhalsflasche auf das SERS-Substrat geleitet. Hierfür eignet sich ein aus Glas gefertigtes Rohr besser als beispielsweise eines aus Kunststoff, wie Versuche des Projektpartners der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn gezeigt haben. So wurde herausgefunden, dass durch die Adsorption von Sprengstoffen an Kunststoffen die Messergebnisse verfälscht werden können.
Die zweite große Veränderung ist die Kühlung des SERS-Substrates mit Hilfe eines Peltier-Elements. Die Untersuchungen mit dem Kammeraufbau haben gezeigt, dass bei Temperaturen unterhalb von 0°C die Luftfeuchtigkeit auf dem Substrat

auskondensiert und so die Adsorption der Sprengstoffmoleküle verhindert wird. Ferner führten niedriger Substrattemperaturen nicht zu drastischen Verbesserungen. Untersuchungen haben gezeigt, dass bei Substrattemperaturen von ca. 5°C sehr gute Ergebnisse erzielt werden können. Zur Reinigung kann das Substrat mit Hilfe des Peltier-Elements kurz erwärmt werden. Der entwickelte minimalistische Aufbau kommt einer robusten Anwendung entgegen. Schematisch ist der Luftstromversuch in Abbildung 16 gezeigt.

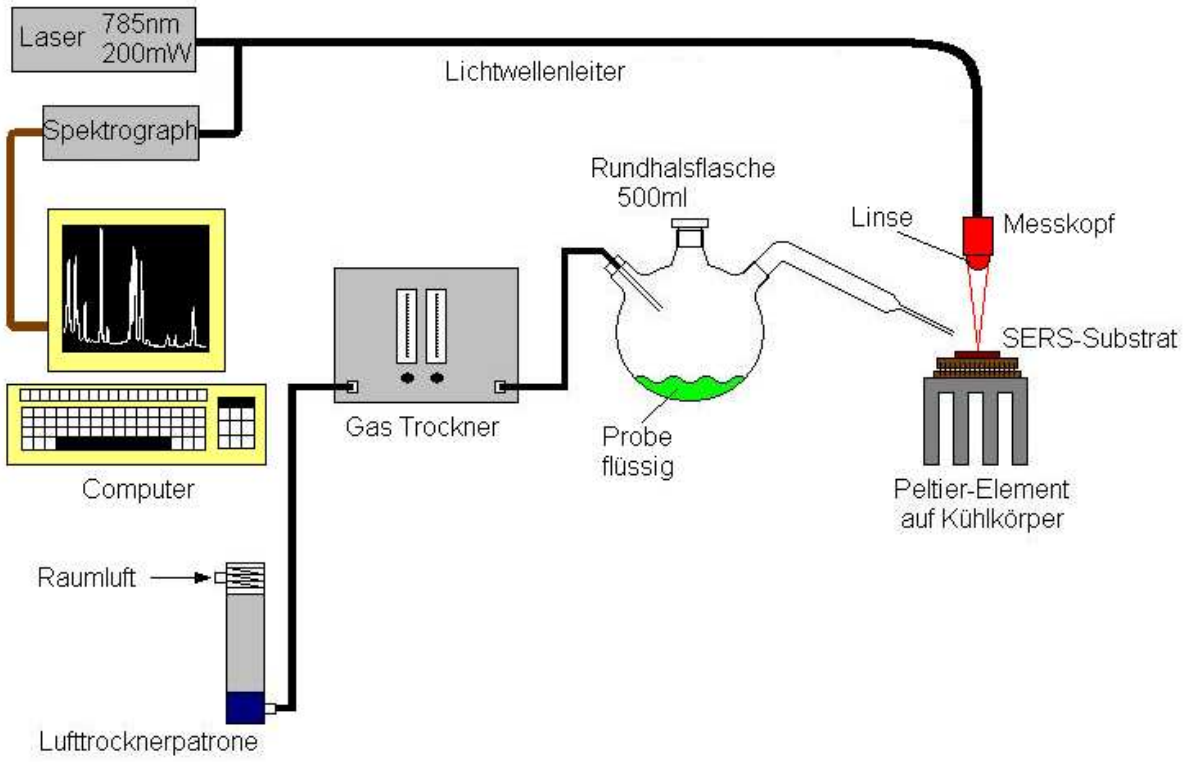


Abb. 16: Schema Luftstromaufbau

Mit Hilfe dieses Aufbaus wurde untersucht, ob das Messprinzip in der Lage ist sprengstoffähnliche Verbindungen von Sprengstoffen zu unterscheiden. Erst im Januar 2010 musste der Münchner Flughafen aufgrund eines Fehlalarms gesperrt werden. Als Substanzen wurden Moschus Keton und Moschus Xylol eingesetzt. Beide Stoffe sind häufig verwendete Komponenten in Parfums, insofern sind die Untersuchungen sehr nahe an realistischen Bedingungen.

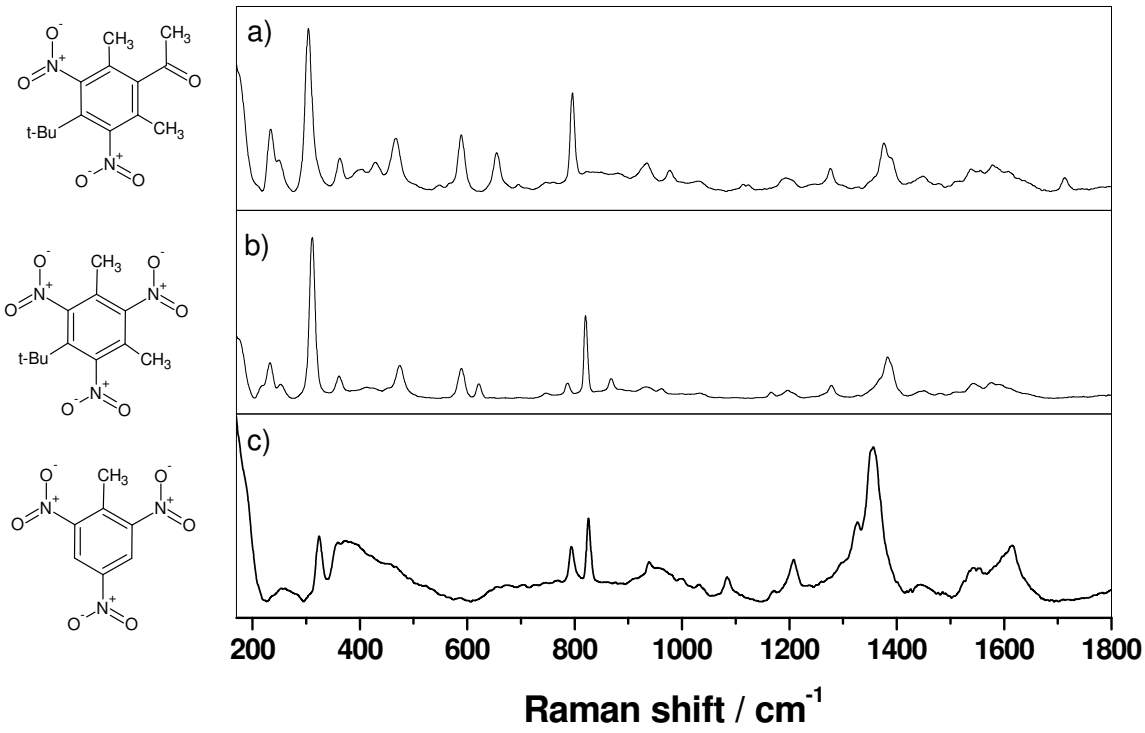


Abb. 17: Chemische Struktur (links) und SERS-Spektren von a) Moschus Keton, b) Moschus Xylol und c) TNT

Die Frequenzen der drei dominierenden Banden der aromatischen Nitroverbindungen sind in Tabelle 2 dargestellt. Die charakteristische symmetrische NO_2 Streckschwingung, welche bei TNT bei 1357 cm^{-1} lokalisiert ist, variiert signifikant. Die NO_2 Scherschwingung nimmt bei Xylol um 6 und bei Moschus Keton sogar um 30 cm^{-1} gegenüber TNT ab. Schließlich verschieben sich die Frequenzen der Parfumzusatzstoffe gegenüber der TNT Bande bei 324 cm^{-1} zu deutlich niedrigeren Wellenzahlen. Bei einer chemometrischen Analyse können zusätzlich noch die Bandenbreite und die Intensitätsverteilung der Banden zur Unterscheidung hinzugezogen werden. Deutlich sind die unterschiedlichen Intensitäten der NO_2 Streckschwingung in Abb. 17 zu erkennen. Anhand der SERS-Spektren sind somit Moschus Keton, Moschus Xylol und TNT eindeutig voneinander zu unterscheiden.

Raman shift [cm^{-1}]		
TNT	Moschus Xylol	Moschus Keton
324	311	304
826	820	796
1357	1383	1376

Tab. 2: Vergleich der dominierenden Banden von aromatischen Nitroverbindungen

Neben der Identifikation sind zudem auch die Frequenzverschiebungen von theoretischem Interesse. So könnten diese Verbindungen die grundlegenden elektronischen Einflüsse der Substituenten auf die Position der Frequenzen erklären. Erst 2007 erschien neue *ab initio* Berechnungen von J. Castillo-Chará zu Ramanfrequenzen von TNT-Derivaten [28].

Nachdem das Prinzip der Apparatur überprüft worden war, wurde die Apparatur für den Feldeinsatz weiterentwickelt. Dazu wurde die Detektion und die elektrische Versorgung aller Komponenten in einem kompakten Gerät untergebracht Abb. 18. Die rechnergesteuerte Datenauswertung und Steuerung der Komponenten findet in einem Laptop statt. Dazu wurde eine bedienerfreundliche Software entwickelt, bei der in einer einfachen Version das Vorliegen einer bestimmten Bande zur Identifizierung eines Sprengstoffs genutzt wurde.

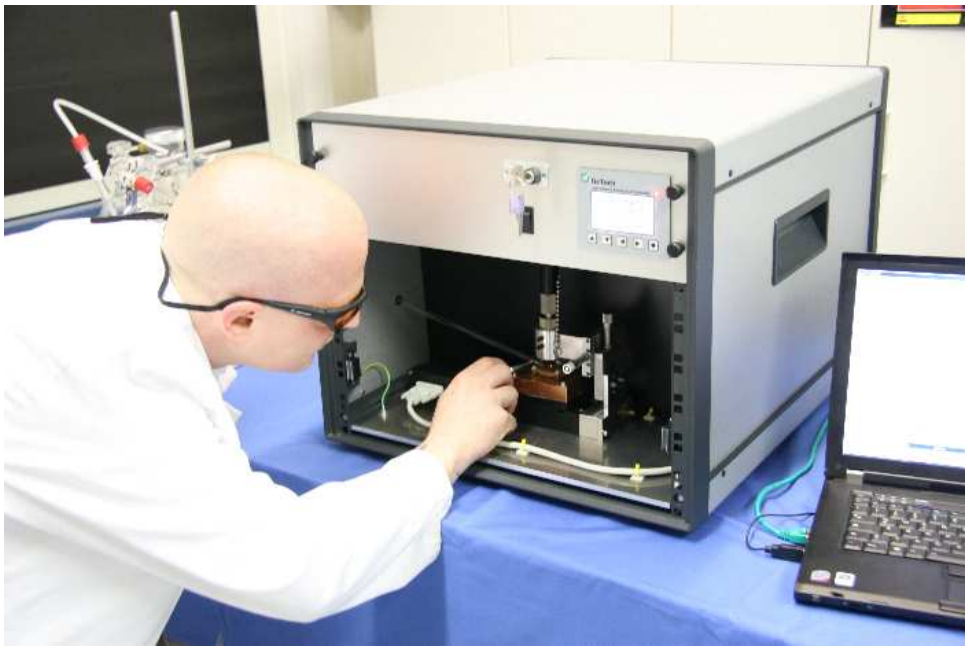


Abb. 18: Bild der optimierten Apparatur

5 Zusammenfassung

5.1 Vergleich des Standes des Vorhabens mit der ursprünglich (bzw. mit Zustimmung des Zuwendungsgebers geänderten) Arbeits-, Zeit- und Ausgabenplanung

Aus privaten Gründen verließen zwei Mitarbeiter, die das Projekt nacheinander bearbeiteten, das LLG. Zudem erkrankte der Projektleiter Dr. Volker Beushausen schwer, aufgrund dessen Dr. Hainer Wackerbarth die Projektleitung übernahm. Trotz dieser erheblichen personellen Fluktuationen konnte dieses Projekt mit Hilfe der kostenneutralen Verlängerung erfolgreich abgeschlossen werden.

Das übergeordnete Ziel war die Evaluierung und Konstruktion eines Sprengstoffdetektors basierend auf oberflächenverstärkter Raman Spektroskopie. Dieses Ziel wurde erreicht; es steht ein Funktionsmuster für den Feldeinsatz zur Verfügung.

5.2 Haben sich die Aussichten für die Erreichung der Ziele des Vorhabens innerhalb des angegebenen Ausgabenzeitraums gegenüber dem ursprünglichen Antrag geändert (Begründung)?

Ja, aufgrund von personellen Veränderungen wurde eine kostenneutrale Verlängerung des Projektes bis zum 31.12.2009 beantragt, innerhalb derer die wesentlichen Ziele erreicht wurden.

5.3 Sind inzwischen von dritter Seite Ergebnisse bekannt geworden, die für die Durchführung des Vorhabens relevant sind? (Darstellung der aktuellen Informationsrecherche nach Nr. 2.1 BNBest- BMBF 98)

Nein.

5.4 Sind oder werden Änderungen in der Zielsetzung notwendig

Nein.

5.5 Fortschreibung des Verwertungsplans

i) Erfindungen und Schutzrechtsanmeldungen

Es kam zu einer Patentanmeldung mit dem Titel: "SERS-Substrat, Verfahren zu seiner Herstellung und Verfahren zum Detektieren eines Analyten mittels SERS" (DE 10 2008 048 342.7-52)

ii) Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Der Projektpartner HKS hat großes Interesse daran das Funktionsmuster zu einem Produkt weiterzuentwickeln. Auch die Öffentlichkeit wurde von der lokalen Presse über die Arbeiten am LLG bereits informiert. So berichtete das Göttinger Tageblatt am 15.08.2009: *Hochleistungsdetektor erschnüffelt Sprengstoffe* (siehe Anhang). Infolgedessen signalisierten potentielle Kunden aus dem Nahen Osten Interesse an der Technologie. Insofern hat das Projekt bezüglich der Verwertbarkeit die Erwartungen übertroffen.

iii) Wissenschaftlich und/oder technische Erfolgsausichten nach Projektende

Dipl.-Ing. (FH) Lars Gundrum fertigte seine Diplomarbeit „Nachweis von TNT und TATP mit oberflächenverstärkter Ramanstreuung“ im Rahmen dieses Projekts an. Schließlich wurde bereits eine Veröffentlichung „Detection of Explosives Based on Surface Enhanced Raman Spectroscopy“ akzeptiert sowie eine weitere „The Challenge of False Alarm in Nitro Aromatic Explosive Detection – A Detection Devise Based on Surface Enhanced Raman“ kürzlich bei der international angesehenen Fachzeitschrift Applied Optics eingereicht. Eine weitere Veröffentlichung ist in Vorbereitung.

Weiterhin sind Zusammenarbeiten mit den Projektpartnern Diehl und Uni Bonn, AG Waldvogel geplant.

iv) Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase

Es wurde ein EFRE-Antrag bei der AGIP zur Förderung auf eine Firmenausgründung basierend auf den Ergebnissen dieses Teilprojekts gestellt.

5.6 Präsentationsmöglichkeiten

Das Poster “Surface Enhanced Raman Spectroscopy for Detection of Explosives and Hazardous Gases” wurde auf der “Safety & Security Systems in Europe”-Konferenz in Potsdam 2009 vorgestellt. Zudem wurde der Vortrag: ”Surface Enhanced Raman Spectroscopy for the Detection of Explosives and Pyrolytic Products” auf der Nanoeurope Konferenz in Berlin gehalten. Im Anschluss an den Vortrag bat der Deutschlandfunk um ein Interview.

6 Referenzen

[1] S.D. Harvey, M.E. Vucelik, R.N. Lee, B.W. Wright, “Blind Field Test Evaluation of Raman Spectroscopy as a Forensic Tool”, Foren. Sci. Int., **125**, 12-21(2002).

[2] G.A. Buttigieg, A.K. Knight, S. Denson, C. Pommier, M.B. Denton, “Characerization of the explosive triacetone triperoxide and detection by ion mobility spectroscopy” Forensic. Sci. Int. **135**, 53-59 (2003).

[3] I.R. Lewis, N.W. Daniel Jr., N.C. Chaffin, P.R. Griffiths, M.W. Tungol, “Raman spectroscopic studies of expolsive materials: towards a fieldable explosives detector” Spectrochim. Acta A **51**, 1985-2000 (1995).

[4] M.L. Lewis, I.R. Lewis, P.R. Griffiths, “Raman spectroscopy of explosives with a no-moving-parts fiber coupled spectrometer: A comparison of excitation wavelength” Vib. Spectrosc. **38**, 17-28 (2005).

[5] S. Nie, S.R. Emory, “Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering” Science **275** 1102-1106 (1997).

[6] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L.T. Perelman, I. Itzkan, R.R. Dasari, M.S. Feld, “Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)” Phys. Rev. Lett. **78** 1667-1670 (1997).

[7] M. Moskovits, D. H. Jeong, “Engineering nanostructures for giant optical fields” Chemical Physics Letters **397** 91–95 (2004).

[8] K. Kneipp, Y. Wang, R.R. Ramachandra, M.S. Feld, B.D. Gilbert, J. Janni, J.I. Steinfeld, “Near-infrared surface-enhanced Raman scattering of trinitrotoluene on colloidal gold and silver“ Spectrochimica Acta Part A **51**, 2171-2175 (1995).

[9] F.T. Docherty, P.B. Monaghan, C.J. McHuge, D. Graham, W.E. Smith, J.M. Cooper, “Simultaneous Multianalyte Identification of Molecular Species Involved in Terrorism Using Raman Spectroscopy” IEEE Sensors Journal **5**, 632-639 (2005).

[10] K.M. Spencer, J.M. Sylvia, P.J. Marren, J.F. Bertone, S.D. Christesen, “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for Homeland Defense” Chemical and Biological Point Sensors for Homeland Defense, edited by A.J. Sedlacek III, S.D. Christesen, R. Colton, T. Vo-Dinh, Proc. of SPIE, **5269**, 1 – 8 (2004).

[11] K.M. Spencer, J.M. Sylvia, J.A. Janni, J.D. Klein, “Advances in Landmine Detection using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy” SPIE, **3710**, 373-379 (1999).

[12] M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan, “Raman-spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode” Chem. Phys. Lett. **26**, 163-166 (1974).

[13] J. A. Creigthon, C. G. Blatchford, M. G. Albrecht, “Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength” J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, **75,** 790 (1979).

[14] T. H. Wood, M. V. Klein, “Raman scattering from carbon monoxide adsorbed on evaporated silver films” J. Vac. Sci. Technol. **16**, 459 (1979)

[15] J. C. Tsang, J. Kirtley, “Anomalous surface enhanced molecular Raman scattering from inelastic tunneling spectroscopy junctions” Solid State Comm. **30**, 617 (1979).

[16] M. Moskovits, ”Surface Enhanced Spectroscopy” Rev. Mod. Phys. **57**, 783-826 (1985).

[17] S. Lal, N.K. Grady, J. Kundu, C.S. Levin, J.B. Lassiter, N.J. Halas, “Tailoring plasmonic substrates for surface enhanced spectroscopies” Chemical Society Reviews 37, **5**, 898-911 (2008).

[18] M. Kerker, D. S. Wang, H. Chew, “Surface enhanced Raman scattering (SERS) by molecules adsorbed at spherical particles” Appl. Opt. **19**, 4159-4174 (1980).

[19] P.W. Barber, R. K. Chang, H. Massoudi, “Electrodynamic calculations of the surface-enhanced electric intensities on large Ag speriods” Phys. Rev. B **27**, 7251-7261 (1983).

[20] J. Gersten, “The effect of surface roughness on surface enhanced Raman scattering” J. Chem. Phys. **72**, 5779 (1980).

[21] J. Gersten, A. Nitzan, “Electromagnetic theory of enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on rough surfaces” J. Chem. Phys. **73**, 2023 (1980).

[22] N.M.B. Perney, J.J. Baumberg, M.E. Zoorob, M.D.B. Charlton, S. Mahnkopf, C.M. Netti, “Tuning localized plasmons in nanostructured substrates for surface-enhanced Raman scattering” Optics Express **14**, 847-857 (2005).

[23] H. Wackerbarth, A. P. B. Tofteng, K. J. Jensen, I. Chorkendorff, J. Ulstrup, “Hierarchical self-assembly of designed 2x2-α-helix bundle proteins on Au(111) surfaces, Langmuir, **22**, 6661-6667 (2006).

[24] A.D. McFarland, M.A. Young, J.A. Dieringer, R.P. Van-Duyne, “Wavelength-scanned surface-enhanced Raman excitation spectroscopy” Journal of Physical Chemistry **109,** 11279-11285 (2005).

[25] K. Christou, „Proteinanalytik mit oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie“ Südwestdeutscher Verlag für Hochschulschriften, ISBN: 978-3-8381-1509-2. (2010)

[26] J.J.P. Stewart, S.R. Bosco, W.R. Carper, “Vibrational spectra of 2,4,6-trinitrotoluene and its isotopically substituted analogues” Spectrochim. Acta **42A**, 13-21 (1986).

[27] J. Clarkson, W.E. Smith, D.N. Batchelder, D.A. Smith, A.M. Coats, “A theoretical study of the structure and vibrations of 2,4,6-trinitrotolune Journal of Molecular Structure” Journal of Molecular Structure, **648**, 203–214 (2003).

[28] J. Castillo-Chará, C. Manrique-Bastidas, N. Mina, M.E. Castro, S.P. Hernández-Rivera, "Ab initio calculation of Raman vibrational signatures of 2,4-dinitrotoluene, 2,6-dinitrotoluene and 2,4,6-trinitrotoluene" Proceedings of SPIE, **6756**, 560 (2007).

[29] V. Vacque, B. Sombret, J.P. Huvenne, P. Legrand, S. Suc, “Characterisation of the O-O peroxide bond by vibrational spectroscopy” Spectrochim. Acta **53A**, 55-66 (1997).

[30] P. Jacob, B. Wehling, W. Hill, D. Klockow, “Feasibility study of Raman spectroscopy as a tool to investigate the liquid-phase chemistry of aliphatic organic peroxides” Appl.
Spectrosc. **51,** 74-80 (1997).

[31] G. Socrates, “Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Table and Charts” Third Edition, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2001.

[32] F. Dunikova, R. Kosloff, J. Almog, Y. Zeiri, R. Boese, H. Itzhaky, A. Alt, E Keinan, “Decomposition of Triacetone Triperoxide Is an Entropic Explosion” J. Am. Chem. Soc. **127,** 1146-1159 (2005).

[33] B. Brauer, F. Dubnikova, Y. Zeiri, R. Kosloff, R.B. Gerber, “Vibrational spectroscopy of triacetone triperoxide (TATP): Anharmonic fundamentals, overtones and combination bands” Spectrochimica Acta A **71**, 1438-1445 (2008).

[34] Y.S. Pang, H.J. Hwang, M.S. Kim, “Reversible temperature dependence in surface-enhanced Raman scattering of 1-propanethiol adsorbed on a silver island film” J. Phys. Chem **102**, 7203-7209 (1998).

[35] J. Gersten, A. Nitzan, “Electromagnetic theory of enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on rough surfaces” J. Chem. Phys. **73**, 3023 (1980).

[36] H.P. Chiang, P.T. Leung, W.S. Tse, “The surface Plasmon enhancement effect on adsorbed molecules at elevated temperatures” J. Chem. Phys. **108**, 2659-2660 (1998).

[37] H.P. Chiang, P.T. Leung, W.S. Tse, “Remarks on the substrate – temperature dependence of surface-enhanced Raman scattering” J. Phys. Chem. B **104**, 2348-2350 (2000).