

**Szakmai zárójelentés**  
**Biológiai eredetű fotonikus nanoszerkezetek alkalmazása**  
**szelektív gáz-, gőzérzékelésre**  
**OTKA PD 83483**

**Témavezető: Kertész Krisztián Imre**

A projekt során megjelent nemzetközi referált publikációk száma 10, összesített impakt faktor értéke 10,59. A konferenciákra is kiterjedő részletes publikációs jegyzék az OTKA rendszerében megtalálható, a referált cikkek pedig az MTMT-ben is.

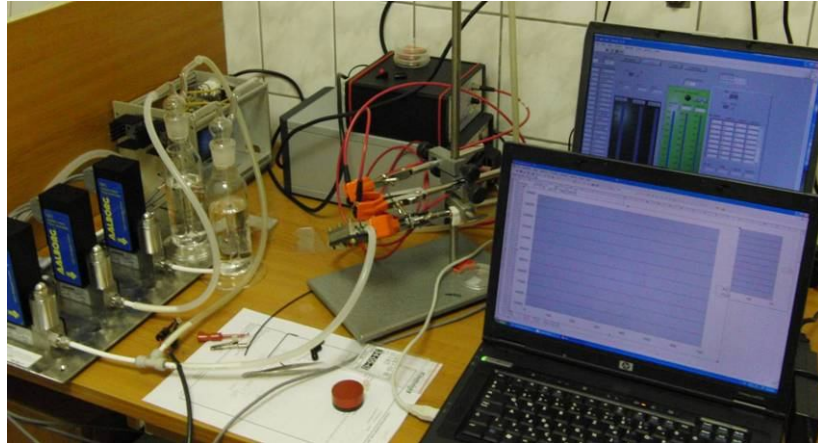
A kutatás témája volt megvizsgálni a különböző lepkéken fellelhető fotonikus kristály típusú nanokompozitok fényvisszaverési tulajdonságainak változását különböző gáz-, vagy gőzkörnyezet (jellemzően szerves oldószerek gőzei) hatására. Tekintettel a kutatás eszközigényére, az elvégzett munka jelentős része volt a szükséges mérési összeállítás megtervezése és megépítése. A zárójelentés első részében a mérésekhez szükséges készülékek ismertetése következik, majd a gázérzékelési mérések, valamint egyéb, a pályázathoz kapcsolódó eredmények, végül a pályázat ideje alatt megjelent referált folyóiratcikkek listája.

### **1. Kísérleti berendezések fejlesztése**

A kutatás elvégzéséhez egy gázkeverő rendszerből, optikai spektrométerből, Peltier hűtőből és ezek vezérléséből álló rendszert építettem fel. Megterveztem a digitális hozammérőkön (Aalborg DFC) alapuló gázkeverő rendszert. Ennek segítségével a szintetikus levegő, mint vivőgáz és másik két anyag (folyadékon át buborékolatással készített telített gőz) arányainak beállításával a kívánt gőzkoncentrációt elő lehet állítani. Mivel gyakran ismételt, és időben akár órákon át tartó folyamatok vizsgálata is cél, nagyban segíti a munkát a folyamatok automatizálása. Ezért elkészítettem a rendszert vezérlő szoftvert (LabView környezetben) ami alkalmas akár azonnali beavatkozásra, vagy a folyamatot leíró értékeket megadva, program szerinti vezérlésre. A gázkeverő rendszer kalibrálását etanol gőzeire végeztük el, gázkromatográfiával (MTA TTK Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Dr. Jakab Emma).

Méréseink másik legfontosabb részét optikai eszközök adják. Lebonyolítottam egy új, nagyobb érzékenységű spektrométernek és tartozékainak a beszerzését. A korábbi készülékünk hullámhossz-tartományával (200 – 1100 nm) megegyező új hűtött detektorral rendelkezik, érzékenyebb, így ugyanannyi idő alatt sokkal kevésbé zajos eredményeket szolgáltat. Ehhez járul hozzá az új fényforrás is, melynek sugárzási spektruma kiegyenlítettebb. Később olyan tartozékokat szereztünk be, amelyek tovább bővítik a lehetséges mérési elrendezéseket, illetve a vastagabb üvegszalak szintén a zajmentes méréseket szolgálják.

Mivel vizsgáltuk a szárnyak hőmérsékletének hatását a gázérzékelésre, Peltier elemeket építettem a gázmérő cellába. Kezdetben ezek vezérlése és a hőmérséklet mérése is kézi eszközökkel történt, de mivel követelmény a pontos megismételhetőség, ezért elkészítettem ennek az egységnek is a hardveres részét és a LabVIEW alapú vezérlését.

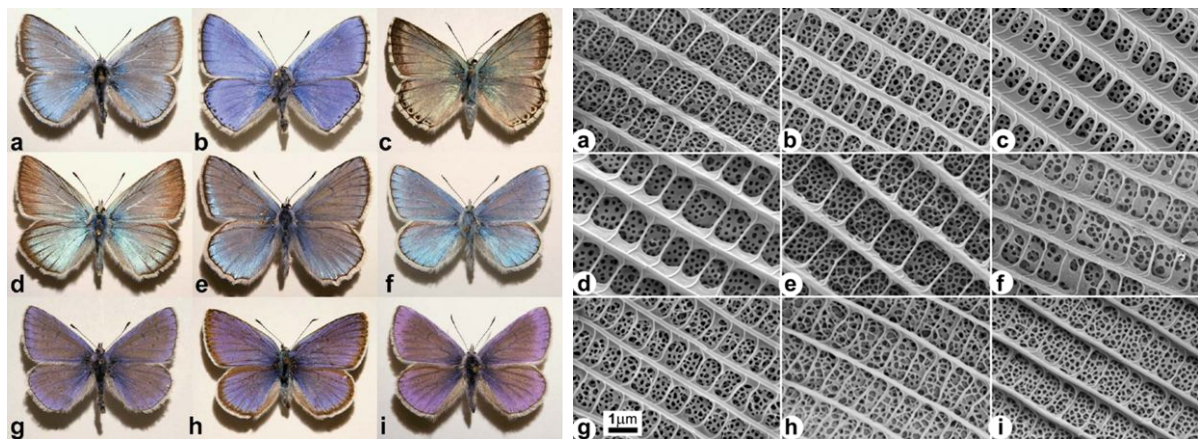


Gázkeverő, spektrométer, mintatartó, vezérlő és mérő számítógépek

## 2. Elért eredmények

### 2.1. Boglárkalepkék szárnyának színe és pikkelyeinek szerkezete közötti összefüggések

A projekt elején elsősorban közeli rokon boglárkalepke fajok közötti szerkezeti és spektrális hasonlóságokkal foglalkoztunk. Folyamatosan gyarapodó adatbázisunkból válogatva összesen kilenc, Magyarországon is elterjedt fajt választottunk ki. Ezek ún. „pepper-pot” nanoszerkezettel rendelkeznek, és szárnyuk felszíne a kékeszöld tartományon ver vissza. Egy korábban fejlesztett módszer segítségével roncsolásmentesen el tudtuk végezni a spektrumok rögzítését viszonylag nagy számú egyedén, hogy az eredmények állandóságát is teszteljük. A mentett spektrumok szisztematikus elemzésével kimutattuk, hogy az azonos fajhoz tartozó lepkék spektruma kis változatosságtól eltekintve megegyezik [1]. Ez akkor is így van, ha egymástól nagy földrajzi távolságra élő populációt tekintünk, vagy nagy időintervallum választja el a minták gyűjtését. Ez igazolja annak a lehetőségét, hogy a lepkeszárnyak alkalmasak lehetnek a szenzorként való alkalmazásra. Továbbá, az egyes fajok jól meghatározott spektrummal rendelkeznek, így egy megfelelően megszerkesztett mesterséges neurális hálózat segítségével a szárnyon mért visszaverési spektrum alapján azonosítható az egyedek faja [1, 2].



A vizsgált kilenc faj képe és a pikkelyek pásztázó elektronmikroszkópos felvétele

Az egyes fajok előfordulását időben tekintve, repülési időre (az adott faj élőhelyén lepke formájában való megtalálhatósági ideje) vonatkozó statisztikát készíthetünk. Ezt összevetve a spektrumok eltéréseivel, megfigyelhető, hogy a nagyon hasonló spektrumú („ránézésre” összekeverhető) fajok nem repülnek egy időben [3], elősegítve a megfelelő párválasztást. A szárnyak elektronmikroszkópos (SEM és TEM) felvételei alapján hasonló nanoszerkezetet

lehet felfedezni a pikkelyekben. Részletesen elemeztük a szerkezet jellemző méreteit, hasonlóan mint a spektrális adatok esetében, és igazoltuk, hogy egy neurális hálózat alkalmas egy nanoszerkezetre vonatkozó adatsort a fajhoz rendelni [3]. Megfelelő adatfeldolgozással megközelítve, egyértelmű megfeleltetést lehet kimutatni a szárny színe, szerkezete és a faj között [4, 8, 9].

## 2.2. Boglárkalepkék csoportokra osztása gázérzékelés szempontjából

A továbbiakban a fenti kilenc fajt, valamint a jelentősen eltérő, de nagyon jól ismert szerkezetű és erőteljes kék színnel rendelkező *Morpho aega* lepkefajt hasonlítottuk össze gázérzékelési szempontból. A mérőcellába helyezett szárnyak felett minden mérésnél azonos, rögzített protokoll szerint különböző koncentrációjú gőzöket vezettünk át, és ezzel párhuzamosan rögzítettük a szárny felszínéről visszaverődött fény spektrumának változásait. Megmutattuk, hogy a kilenc faj kémiai érzékelés szempontjából három csoportra osztható [6], és ez a felosztás a szárnyak színének spektrális tulajdonságait követi.

## 2.3. Az érzékelés hőmérsékletfüggése és a kapilláris kondenzáció

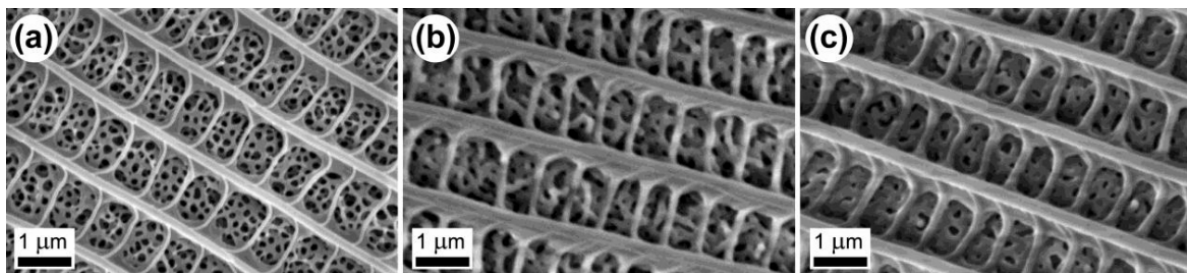
További kísérleti eredmények arra utaltak, hogy a gőzök hatása a minta hőmérsékletének is függvénye. Ennek vizsgálatára Peltier elemeket építettem a mintatartó cellába közvetlenül a szárny alá, hogy az optikailag mért lepkeszárny hőmérséklete növelhető vagy csökkenhető legyen. Méréseket végeztem 20, 40, 60, 80 és 100 % koncentrációjú etanol, aceton és víz gőzeivel úgy, hogy a minta hőmérsékletét szobahőmérsékleten (kb. 25°C), illetve két csökkentett értéken (19 és 17°C-on) tartottam. A munkahipotézisnek megfelelően a célzott kísérletek azt igazolták, hogy a lepkeszárnyak válaszjele erőteljes hőmérsékletfüggést mutat. A csökkenő szárnyhőmérséklet a válaszjel amplitúdójának növekedését eredményezi [7, 13]. A hőmérsékletet folyamatosan változtatva és a gőzök koncentrációját állandó értéken tartva, találtunk olyan hőmérséklet értéket, ahol a visszaverési spektrumban gyors és erőteljes változás áll be, ami esetenként a hőmérséklet visszaállítása után is csak késve, vagy magasabb hőmérsékleten regenerálódik. Többféle gőzre, illetve a több *Polyommatus* fajra és a *Morpho aega* fajra is elvégezve a kísérleteket megállapítottuk, hogy a gyors változások háttérében a szerkezetbe kondenzálódott gőzök, tehát folyadék hatása áll [12]. Sikeresült magyarázatot adnunk arra a kérdésre, miért alkalmasak a szerkezeti színnel rendelkező lepkeszárnyak szelektív gőzérzékelésre, annak ellenére, hogy a gőzök optikai törésmutatói csak elenyésző mértékben különböznek: a pikkelyt alkotó kitin olyan nanométeres tartományon pórusos közeget alkot, melyben kapilláris kondenzáció zajlik le, ha a külső hőmérséklet és gőznyomás megfelelő. Ezt a jelenséget figyelembe kell venni a szenzorok alkalmazásakor, mivel egy szobahőmérsékleten (vagy magasabb hőmérsékleten) lineárisnak mutatkozó érzékelő lehűtve egészen rendellenes válaszjelet produkálhat.

## 2.4. Lepkeszárnyak telített vízgőzben

Felületi szerkezetének köszönhetően a lepkeszárny szuperhidrofób viselkedést mutat, a kitin görbülete miatt a vízcseppek gömböt formálnak és leperregnek a szárnyról. Vízgőzzel telített közegben a szárny (vagy akár egy részének) lehűtése a vízgőzt a szerkezetben kondenzációra készíti, és ez a szárny színének jelentős megváltozását okozhatja [5, 10]. Szélsőséges esetben percek alatt el lehet áztatni a szárnyat, ami normál körülmények között csak nehézkesen kivitelezhető - a múzeumi preparátorok napokon keresztül végzik a vízgőzzel telített légkörben a szárnyak lágyítását. Figyelemre méltó a jelenség visszafordíthatósága, az eredeti szín visszatér, amint a víz lassú kipárolgása lezajlik, mivel a szerkezet méretei nem változnak meg, és így csak a résztvevő anyagok törésmutatója határozza meg a visszavert spektrumot. A lokálisan alkalmazott hűtéssel akár „kijelzőkké” is alakíthatók a szerkezeti színnel rendelkező lepkeszárnyak [10].

## 2.5. Lepkepikkelyek szerkezetmódosításának hatása

Vizsgáltuk a természetes nanoszerkezetek anyagtudományi módszerekkel történő módosításának hatásait. Az eddigi mérések tapasztalata szerint a kilenc korábban vizsgált magyarországi boglárkalepke faj közül a *Polyommatus icarus* lepke mutat jó reprodukálhatóságot és nagy válaszjelet, tehát az atomi rétegleválasztással (ALD) való módosítást (MTA TTK MFA Mikrotechnológia Osztály közreműködésével) is erre a fajra végeztük. Mint kontroll, itt is vizsgáltuk a *Morpho aega* lepkeszárnyat, valamint szilika gömbökből létrehozott különböző vastagságú jól rendezett rétegeket. Ez utóbbiak, mint mesterséges fotonikus kristályok, további kutatómunka tárgyát képezik, részletes vizsgálatuk és a természetes szerkezetekkel való összevetésük folyamatban van. A vizsgált lepkeszárnyakon alumínium oxid ALD leválasztását végeztük 5, 10, 20, 30, 40 nm vastagságban.



*Polyommatus icarus* pikkelyek eredeti állapotukban majd 20 és 40 nm ALD bevonattal

Amint az elméleti számítások alapján is erre következtettünk, a réteg vastagságának növelése a minta fényvisszaverési kék maximumát a vörös felé tolja el, a számítások szerint a leválasztott réteg vastagságával lineárisan a *P. icarus* és a *M. aega* lepke esetén is. Pásztázó elektronmikroszkópos felvételek alapján a 40 nm vastag ALD réteg a „pepper-pot” szerkezet felső rétegén a nyílások nagy részét leszűkíti, vagy be is zárja, tehát nagyobb vastagság már teljesen megakadályozná a mérendő gőzök szerkezetbe jutását. A korábban említett gázérzékelési kísérleteket is elvégezve azt tapasztaltuk, hogy az ALD réteg vastagságával csökken az érzékenység, viszont megmarad a különböző gőzökre mutatott eltérő válaszjel, vagyis a szelektivitás [11]. Amint a szárny visszaverési spektruma vörös felé tolódik, ugyanúgy az érzékeléskor mutatott spektrális változások csúcsai is eltolódnak. A módosított és eredeti szárnyak együttesen egy nagyobb könyvtárat alkotnak, amelyik segíti a szelektívebb gázfelismerést. Az utóbbi években összeállított laboratóriumi eszközök segítségével eredményesen tudjuk tovább folytatni a természetes, felületében módosított és mesterséges fotonikus szerkezetek vizsgálatát.

## 3. A pályázat hozzájárulása az oktatáshoz

A BSc második évétől folyamatosan a témavezetésemmel végzett kutatómunkát Piszter Gábor (BME fizika szak) diák, 2013 őszétől a BME doktori iskola hallgatója Prof. Biró László Péter és az én vezetésemmel. Hozzájárult a mérések gyakorlati kivitelezéséhez ugyanúgy, mint az adatfeldolgozáshoz vagy a publikációk előkészítéséhez. MSc diplomamunkájában a gázérzékelési tulajdonságok kiértékelése területén végzett eredményes munkát (publikáció előkészületben). Megállapítottuk, hogy a korábban fajok elkülönítésére használt színmérésen alapuló módszer [3] alkalmas az ugyanolyan fajhoz tartozó, de különböző oldószerek gőzeinek kitett minták gőzök szerinti és koncentráció szerinti szétválasztásához. Piszter Gábor több TDK díjat és nemzetközi konferenciákon legjobb poszter díjat is kapott.

Munkája részeként fejlesztett MATLAB alkalmazás segítségével egyszerűbben elvégezhető a spektrométer hosszú idejű mérési adatainak szűrése és ábrázolása, valamint a 3D grafikonok

metszeteinek elkészítése is felhasználóbarát lesz. Ez különösen fontos, mivel az egyes mérési protokollok nagyszámú mintán elvégezve annyira sok adatot eredményeznek, hogy azokat automatizálás nélkül feldolgozni aránytalanul sok időt venne igénybe.

Az ösztöndíj mindhárom évében az MFA szervezésében középiskolás diákok számára kiírt Nyári iskola (<http://alag3.mfa.kfki.hu/mfa/nyariiskola/>) keretében évente két-két diák munkáját vezettem. Megismerkedtek a színek mérésével, lepkeszárnyak szerkezetével, optikai mikroszkóp és spektrofotométer használatával, elektronmikroszkóp működésével. Mivel az iskola egyik célja a fiatalok tudományos érdeklődésének felkeltése és megerősítése, fontos megjegyezni, hogy vannak közülük, akik már egyetemi tanulmányaikat folytatják (BBTE Kolozsvár, Fizika szak). Különdíjat kaptak az erdélyi TUDEK diákkonferencián, valamint egyikük a XIX. Bolyai konferencián előadást tartott 2014-ben a lepkéken végzett méréseikről.

2011 decemberében MFA posztdoktori díjat kaptam fotonikus nanoszerkezetek kutatásáért és diákok vezetéséért.

2011-ben (Piszter Gábor és Vértesy Zofia munkatársakkal) a „Nanocsodák mozgásban” pályázaton ötletdíjat nyertünk, és az elkészült anyag látható az országot járó Nanobusz (<http://www.mfa.kfki.hu/hu/nanobusz>) részeként illetve a Csodák Palotája is felhasználta

[1] Piszter G, **Kertész K**, Vértesy Z, Bálint Zs, Biró LP: Color based discrimination of chitin–air nanocomposites in butterfly scales and their role in conspecific recognition, *Analytical Methods* 3, 78-83, 2011

[2] Piszter G., **Kertész K.**, Vértesy Z., Bálint Zs., Biró L. P.: Photonic nanoarchitectures in butterfly scales allowing species identification, *Procedia Computer Science* 7, 200-201, 2011

[3] Bálint Zs., **Kertész K.**, Piszter G., Vértesy Z., Biró L. P.: The well-tuned Blues: the role of structural colours as optical signals in species recognition of a local butterfly fauna (Lepidoptera: Lycaenidae: Polyommatainae), *Journal of the Royal Society Interface* 9, 1745-1756, 2012

[4] Piszter G, **Kertész K**, Vértesy Z, Mark GI, Balint Z, Biro LP: Structure-Color-Species Correlation in Photonic Nanoarchitectures Occurring in Blue Lycaenid Butterfly Scales, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 12: (11) pp. 8822-8828, 2012

- [5] Tamáska I, **Kertész K**, Vértesy Z, Bálint Zs, Kun A, Yen SH, Biró LP: Color Changes upon Cooling of Lepidoptera Scales Containing Photonic Nanoarchitectures, *Key Engineering Materials* 543: pp. 18-21, 2013
- [6] **Kertész K.**, Piszter G., Jakab E., Bálint Zs., Vértesy Z., Biró L. P.: Selective optical gas sensors using butterfly wing scales nanostructures, *Key Engineering Materials* 543 pp. 97-100, 2013
- [7] **Kertész K.**, Piszter G., Jakab E., Bálint Zs., Vértesy Z., Biró L. P.: Color change of Blue butterfly wing scales in an air - Vapor ambient, *Applied Surface Science* 281: pp. 49-53, 2013
- [8] **Kertész Krisztián**, Piszter Gábor, Vértesy Zofia, Biró László Péter, Bálint Zsolt: SZÍNEK HARMÓNIAJA: A BOGLÁRKALEPKÉK SZERKEZETI KÉK SZÍNÉNEK FAJFELISMERÉSI SZEREPE: I. RÉSZ, *FIZIKAI SZEMLE* 7-8: pp. 231-235. (2013)
- [9] **Kertész Krisztián**, Piszter Gábor, Vértesy Zofia, Biró László Péter, Bálint Zsolt: SZÍNEK HARMÓNIAJA: A BOGLÁRKALEPKÉK SZERKEZETI KÉK SZÍNÉNEK FAJFELISMERÉSI SZEREPE: II. RÉSZ, *FIZIKAI SZEMLE* 9: pp. 293-298, 2013
- [10] Tamáska I., **Kertész K.**, Vértesy Z., Bálint Zs., Kun A., Yen S-H., Biró L. P.: Colour changes upon cooling of Lepidoptera scales containing photonic nanoarchitectures, and a method for identifying the changes, *Journal of Insect Science* 13, 87, 2013
- [11] **Kertész K.**, Piszter G., Baji Zs., Jakab E., Bálint Zs., Vértesy Z., Biró L. P.: Gas sensing on bare and modified Blue butterfly wing scales, *Chemical Sensors* 4: 17, 2014
- [12] **Kertész K.**, Piszter G., Jakab E., Bálint Zs., Vértesy Z., Biró L. P.: Temperature and saturation dependence in the vapor sensing of butterfly wing scales, *Materials Science and Engineering C* 39, 221-226, 2014
- [13] Piszter Gábor, **Kertész Krisztián**, Vértesy Zofia, Jakab Emma, Biró László Péter: LEPKESZÁRNYAKON TALÁLHATÓ FOTONIKUS NANOARCHITEKTÚRÁK GÁZÉRZÉKELÉSI TULAJDONSÁGAI, *FIZIKAI SZEMLE* 4: 120-125, 2014