

نانوحسگر زیستی فوق حساس براساس تشدید پلاسمون سطحی در محدوده طیف مادون قرمز

مریم سلیمی نسب^۱

فرزاد شیرزادی تبار^۲

علیرضا بهرامپور^۲

ا'کارشناسی ارشد، گروه فوتونیک، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی کرمان، کرمان، ایران
استادیار فیزیک، گروه فیزیک، دانشگاه رازی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران
آستاذ فیزیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

نویسنده* مسئول: مریم سلیمی نسب، تلفن: ۰۹۱۷۳۰۳۳۶۰۸
پست الکترونیک: m.saliminasab@yahoo.com

خلاصه

مقدمه: با استفاده از نانوذرات نقره با خاصیت اپتیکی منحصربه‌فرد و قابل تنظیم، نانوحسگرهای زیستی طراحی و ساخته می‌شوند. در این مقاله یک نانوپوسته کروی دولایه شامل دی‌الکترونیک و نقره براساس تشدید پلاسمون سطحی به‌عنوان حسگری زیستی معرفی شده است.

روش بررسی: با تاباندن نور بر نانوپوسته کروی، بر اثر برهمکنش قوی بین پلاسمون‌های سطحی پوسته و حفره داخلی کره، طیف جذبی شدیدی در گستره طول موج ۴۰۰-۱۴۰۰ نانومتر خواهیم داشت که در طول موج تشدید پلاسمون سطحی دارای یک قله است و این طول موج نسبت به تغییرات غلظت محیط اطراف نانوپوسته حساس می‌باشد.

نتیجه‌گیری: با افزایش شعاع هسته دی‌الکترونیک یا کاهش ضخامت نقره، طول موج تشدید تا ناحیه مادون قرمز جابه‌جا می‌شود و حسگر زیستی به یک حالت بهینه خواهد رسید که حساسیت سیستم در همین حالت محاسبه شده است.

واژه‌های کلیدی: پلاسمون سطحی، نانوذرات نقره، نانوحسگر

مقدمه

با ظهور و پیشرفت سریع علوم و فناوری نانو و فراهم شدن امکان ساخت الکترودهایی در مقیاس بسیار کوچک، امکان طراحی و ساخت حسگرهایی در ابعاد نانومتر نیز فراهم شد. این حسگرها به‌جهت دارا بودن ابعاد نانومتری و کاربردشان در محیط‌های زیستی، نانوحسگر زیستی نام‌گذاری شدند. از فناوری نانوحسگرهای زیستی در ردیابی میکروارگانیزم‌ها و آسیب‌های بافتی مثل سرطان استفاده می‌شود. با استفاده از لیزر تراپی، تبدیل انرژی نور به گرما در محدوده پیکواتانیه انجام می‌شود. از این ویژگی که فوتوترمال کنسر تراپی^۱ نامیده می‌شود، برای از بین بردن سلول‌های سرطانی استفاده می‌شود [۱].

از بین نوساختارهای مختلف، نانوذرات طلا و نقره به‌دلیل خاصیت اپتیکی و الکترونیک منحصربه‌فرد که مربوط به تشدید پلاسمون‌های سطحی^۲ می‌باشد، از سال‌ها پیش مورد توجه دانشمندان بوده است. پلاسمون سطحی که به نوسان

دسته‌جمعی الکترون‌های رسانش فلز تحت تأثیر موج الکترومغناطیسی گفته می‌شود، وابسته به اندازه، شکل، ساختار و جنس نانوذرات و محیط دی‌الکترونیک اطراف آن می‌باشد. اگر فرکانس موج فرودی با فرکانس پلاسمون‌ها برابر شود، تشدید پلاسمون سطحی رخ می‌دهد که منجر به تقویت میدان در خارج و در ناحیه میدان نزدیک^۳ اطراف نانوذره می‌شود.

با پیشرفت‌های اخیر در زمینه نانوتکنولوژی، ساختارهای مختلفی از نانوذرات نظیر نانولوله^۴، نانومیله^۵، نانواستوانه^۶ و نانوپوسته^۷ طراحی و ساخته شده‌اند. تقویت میدان الکترونیک در نانواستوانه دو لایه نقره-سیلیکون در طول موج ۶۳۳ نانومتر به‌روش المان محدود^۸ بررسی شده است. نتایج آن بررسی نشان می‌دهد با کاهش ضخامت سیلیکون، میدان الکترونیک پراکنده‌شده شدیدی ایجاد می‌شود و حساسیت سیستم بالا می‌رود. اما، طیف پراکنده حسگر نانواستوانه دولایه نقره-سیلیکون در ناحیه مادون

³Near-field

⁴nanotube

⁵nanorod

⁶nanocylinder

⁷nanoshell

⁸Finite-element method

¹Photo thermal cancer therapy

²Surface plasmon resonance

ϵ_3 است. تابع دی‌الکتریک نانوذرات فلزی که وابسته به فرکانس و اندازه نانوذره و شامل دو قسمت حقیقی و موهومی است، طبق رابطه زیر بیان می‌شود [4]:

$$\epsilon(a, \omega) = \epsilon_{JC} + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_{bulk}} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} \quad (1)$$

که ϵ_{JC} مقادیر اندازه‌گیری شده تجربی برای توده¹ نقره [5]، $\omega_p = 1.37 \times 10^{16}$ Hz فرکانس پلاسمون توده نقره، $\omega = 2\pi c/\lambda$ فرکانس زاویه‌ای نور ورودی لیزر و $\gamma_{bulk} = 3.23 \times 10^{13}$ Hz میرایی بر اثر برخورد الکترون‌ها² است. Γ مربوط به دیگر میرایی-میرایی‌ها است و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\Gamma = \gamma_{bulk} + A \frac{V_F}{a} + (k_3 R_2)^3 \quad (2)$$

که $A \approx 1$ ضریب سرعت فرمی، $V_F = 1.4 \times 10^6$ m/s سرعت فرمی، $a = R_2 - R_1$ و $k_3 = \epsilon_3^{1/2} \omega/c$ عدد موج در محیط بیرون است. عبارت دوم و سوم در رابطه 2 به ترتیب ثابت‌های میرایی مربوط به پراکندگی الکترون در مرز فلز و میرایی تابشی هستند. هنگامی که نانوپوسته دی‌الکتریک/نقره در معرض میدان الکتریکی خارجی $E_0(\lambda)$ قرار بگیرد، با حل معادله لاپلاس میدان الکتریکی در هر ناحیه (داخل هسته دی‌الکتریک، لایه نقره و محیط اطراف نانو پوسته) عبارت‌اند از [6]:

$$\vec{E}_1 = A_1 (\sin \varphi \hat{\varphi} - \cos \varphi \hat{r}) \quad (3)$$

$$\vec{E}_2 = A_2 (\sin \varphi \hat{\varphi} - \cos \varphi \hat{r}) + \frac{B_2}{r^3} (\sin \varphi \hat{\varphi} + 2 \cos \varphi \hat{r}) \quad (4)$$

$$\vec{E}_3 = A_3 (\sin \varphi \hat{\varphi} - \cos \varphi \hat{r}) + \frac{B_3}{r^3} (\sin \varphi \hat{\varphi} + 2 \cos \varphi \hat{r}) \quad (5)$$

که ضرایب میدان‌ها عبارت‌اند از:

$$A_1 = \frac{-9\epsilon_2\epsilon_3R_2^3}{(2\epsilon_3 + \epsilon_2)(2\epsilon_2 + \epsilon_1)R_2^3 + 2(\epsilon_3 - \epsilon_2)(\epsilon_2 - \epsilon_1)R_1^3} E_0 \quad (6)$$

$$A_2 = \frac{2\epsilon_2 + \epsilon_1}{3\epsilon_2} A_1 \quad (7)$$

$$A_3 = -E_0 \quad (8)$$

¹ bulk

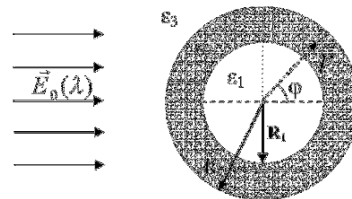
² Electron collision damping

قرمز دارای قله نیست بنابراین نمی‌توان از آن به‌عنوان حسگر زیستی استفاده کرد [2]. نانوپوسته‌های کرومی دو لایه طلا و نقره شامل هسته‌ای از جنس دی‌الکتریک است که توسط یک پوسته طلا یا نقره احاطه شده است که در مقایسه با دیگر ساختارها تشدید پلاسمون قابل تنظیم‌تری را از خود نشان می‌دهند. با استفاده از این ویژگی تنظیم‌پذیری نانوپوسته‌های فلزی طلا و نقره در ناحیه مادون قرمز، کاربردهای وسیعی در زمینه‌های تشخیص‌های پزشکی، ساخت حسگرهای زیستی و مطالعه سلول-های زنده و باکتری‌ها معرفی شده است [3].

در این مقاله خواص اپتیکی قابل تنظیم نانوپوسته کرومی دولایه شامل هسته‌ای از جنس دی‌الکتریک و پوسته‌ای از جنس نقره براساس تقریب شبه استاتیک مورد بررسی قرار گرفته است. با تاباندن نور بر نانوپوسته کرومی بر اثر برهمکنش قوی بین پلاسمون‌های سطحی پوسته و حفره داخلی کره، طیف جذبی شدیدی خواهیم داشت که در طول موج تشدید پلاسمون سطحی دارای یک قله است. نتایج محاسبات نشان می‌دهد قله طیف جذبی نانوپوسته نسبت به تغییرات ضریب شکست محیط اطراف حساس می‌باشد. با بهینه‌کردن هندسه سیستم و جابه‌جایی طیف جذبی سیستم به سمت محدوده مادون قرمز، امکان شناسایی دقیق‌تر غلظت بیومولکول‌های اطراف نانوپوسته که می‌تواند به‌عنوان مثال نمونه خون انسان باشد، فراهم می‌آید. بنابراین از این سیستم می‌توان به‌عنوان حسگر زیستی قابل تنظیم و حساس در ناحیه مادون قرمز بهره جست.

طراحی نانو حسگر زیستی

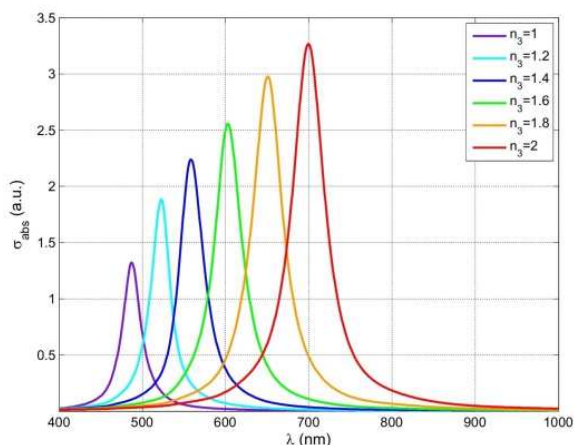
سیستم حسگر طراحی شده نانوپوسته کرومی دولایه نقره در شکل 1 نشان داده شده است.



شکل 1: هندسه حسگر نانوپوسته کرومی دولایه دی‌الکتریک-نقره

همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، سیستم حسگر شامل هسته داخلی از جنس دی‌الکتریک با شعاع R_1 و ثابت دی‌الکتریک ϵ_1 ، پوسته نقره با ضخامت $R_2 - R_1$ و تابع دی‌الکتریک مختلط ϵ_2 می‌باشد. ثابت دی‌الکتریک محیط اطراف

حساس می‌باشد. بنابراین امکان طراحی حسگر نانوپوسته دی‌الکتریک-نقره براساس جابه‌جایی طول موج تشدید پلاسمون سطحی با حساسیت بالا فراهم می‌شود.



شکل ۲: طیف جذبی نانوپوسته کرووی دولایه دی‌الکتریک-نقره ($R_1 = 35$ نانومتر، $R_2 = 45$ نانومتر)

نانوپوسته‌های کرووی دولایه خواص اپتیکی قابل تنظیمی از خود نشان می‌دهند. از طرفی محدوده قابل استفاده برای حسگرهای زیستی در ناحیه مادون قرمز در محدوده ۱۲۰۰-۸۰۰ نانومتر قرار دارد [۱۷]. بنابراین برای داشتن یک حسگر زیستی دقیق و حساس با بهینه‌کردن هندسه سیستم نانوپوسته می‌توان قله طیف جذبی را از طول موج‌های مرئی به طول موج‌های مادون قرمز جابه‌جا کرد. شکل ۳ طیف جذبی را برای چهار سیستم نانوپوسته کرووی دولایه با شعاع خارجی ثابت $R_2 = 45$ نانومتر و شعاع داخلی متغیر ۴۴، ۴۲، ۴۰، ۳۸ $R_1 = 35$ نانومتر نشان می‌دهد. ضریب شکست محیط اطراف ۱ و ۲ در نظر گرفته شده است. نتایج نشان می‌دهد با افزایش شعاع داخلی دی‌الکتریک یا کاهش ضخامت نقره، طیف جذبی به سمت طول موج‌های بلندتر (ناحیه مادون قرمز) جابه‌جا می‌شود. در شکل (۳-الف) و (۳-ب) جابه‌جایی قله طیف جذبی در ناحیه مادون قرمز قرار نمی‌گیرد. جابه‌جایی طیف جذبی شکل (۳-ج) در ناحیه مادون قرمز است. اما در شکل (۳-د) که ضخامت لایه نقره ۱ نانومتر است، در ناحیه مادون قرمز قله‌ای وجود ندارد. بنابراین نانوپوسته دولایه با هندسه $R_1 = 42$ نانومتر و $R_2 = 45$ نانومتر به‌عنوان حالت بهینه برای حسگر زیستی در ناحیه مادون قرمز معرفی می‌شود.

$$B_2 = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{3\epsilon_2} R_1^3 A_1 \quad (9)$$

$$B_3 = \frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{3\epsilon_3} R_2^3 A_2 + \frac{\epsilon_3 + 2\epsilon_2}{3\epsilon_3} B_2 \quad (10)$$

میدان الکتریکی خارج از سطح نانوپوسته کرووی در $r=R_2$ و $\phi=0$ برابر است با:

$$E_3 = (-A_3 + \frac{2B_3}{R_2^3}) \quad (11)$$

در حضور میدان الکتریکی، نانوپوسته کرووی نقره در راستای میدان فرودی قطبیده می‌شود و همانند یک دوقطبی الکتریکی نوسان می‌کند. بنابراین، قطبش‌پذیری نانوپوسته کرووی طبق رابطه زیر بیان می‌شود [۴]:

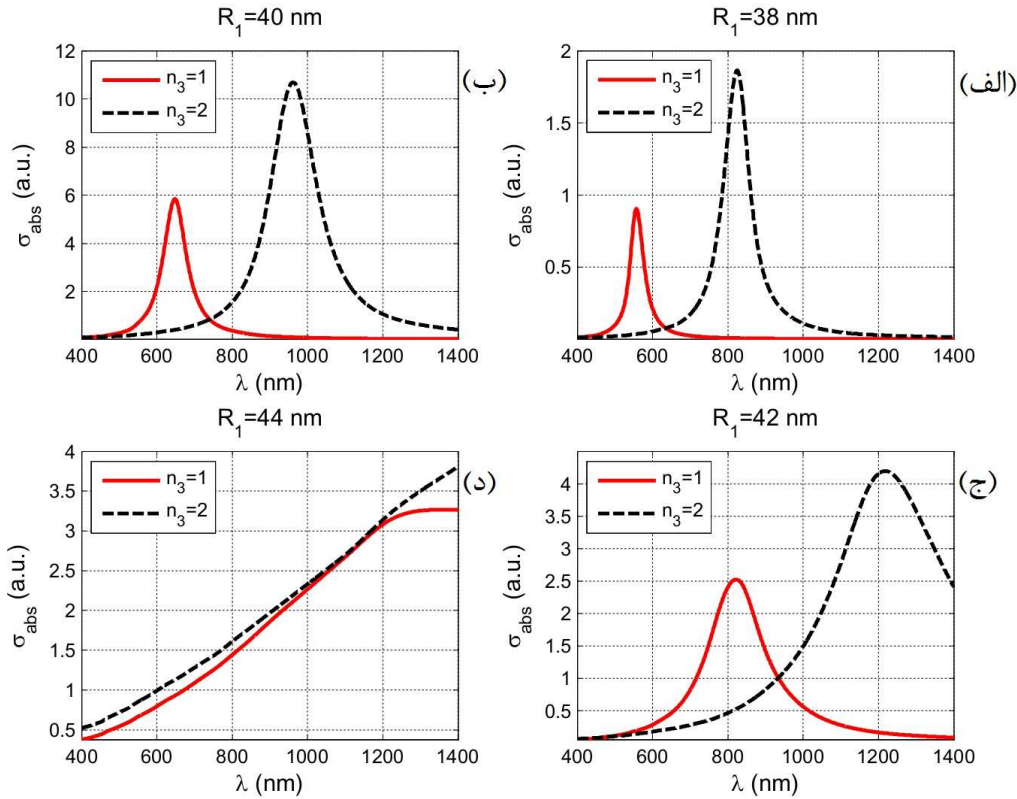
$$\alpha = 2\pi\epsilon_0 R_2^3 \left(\frac{E_3 - E_0}{E_0} \right) \quad (12)$$

که $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m ثابت گذردهی خلأ است. در این حالت سطح مقطع جذبی طبق رابطه زیر به دست می‌آید [۴]:

$$\sigma_{abs} = \frac{k}{\epsilon_0} \text{Im}(\alpha) \quad (13)$$

طیف جذبی حسگر نانوپوسته نقره

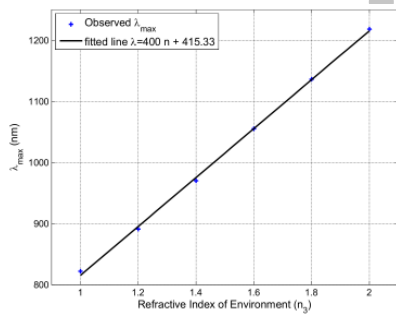
شکل ۲ طیف جذبی نانوپوسته کرووی دولایه دی‌الکتریک نقره به شعاع داخلی $R_1 = 35$ نانومتر و شعاع خارجی $R_2 = 45$ نانومتر را برحسب طول موج نشان می‌دهد. ضریب شکست محیط اطراف نانوپوسته $n_3 = \sqrt{\epsilon_3}$ از ۱ تا ۲ تغییر می‌کند. همان‌طور که در نمودار دیده می‌شود، طیف جذبی در فضای آزاد ($n_3=1$) دارای یک قله در طول موج تشدید پلاسمون $\lambda = 487$ نانومتر در ناحیه مرئی است که ناشی از برهمکنش قوی بین پلاسمون‌های سطحی خارج از لایه نقره و حفره داخلی کره می‌باشد. تشدید پلاسمون سطحی در نانوپوسته کرووی دی‌الکتریک-نقره یک قله جذب شدیدی را ایجاد می‌کند که برای شناسایی یک مولکول خاص مورد استفاده قرار می‌گیرد. هنگامی که بیومولکولی روی سطح حسگر نانوپوسته قرار گیرد، ضریب شکست یا غلظت محیط اطراف نانوپوسته تغییر و قله طیف جذبی نیز تغییر می‌کند. با افزایش ضریب شکست محیط اطراف، قله طیف جذبی به سمت طول موج‌های بلند جابه‌جا می‌شود (شکل ۲). به عبارت دیگر، طیف جذبی نانوپوسته نسبت به تغییرات ضریب شکست محیط اطراف



شکل ۳: طیف جذبی برای چهار سیستم نانوپوسته کروی دولایه با شعاع خارجی ثابت $R_2=45$ نانومتر و شعاع داخلی متغیر $R_1=44, 42, 40, 38$ نانومتر

حساسیت حسگر نانوپوسته نقره

شکل ۴ تغییرات طول موج تشدید پلاسمون سیستم (λ_{max}) نانوپوسته نقره برحسب ضریب شکست محیط اطراف (n_3) را نشان می‌دهد که در آن $R_1=42$ نانومتر، $R_2=45$ نانومتر و ضریب شکست از ۱ تا ۲ تغییر می‌کند. نقاط بیشینه طول موج (λ_{max}) با علامت + نشان داده شده‌اند و یک نمودار خطی بین تغییرات طول موج با ضریب شکست به دست آمده‌است. با افزایش ضریب شکست محیط اطراف نانوپوسته، طول موج تشدید نیز افزایش می‌یابد. حساسیت سیستم نانوپوسته دولایه دی‌الکتریک-نقره به صورت شیب نمودار طول موج تشدید پلاسمون برحسب ضریب شکست محیط بیرون تعریف می‌شود $(\frac{\Delta\lambda_{max}}{\Delta n})$ که این حساسیت برای سیستم با هندسه ذکر شده محاسبه می‌شود. مقدار حساسیت حسگر نانوپوسته دولایه دی‌الکتریک-نقره برابر با $400 \text{ nm}/RIU$ محاسبه شده است.



شکل ۴: تغییرات طول موج تشدید پلاسمون سیستم (λ_{max}) نانوپوسته کروی نقره برحسب ضریب شکست محیط اطراف (n_3)

بحث و نتیجه‌گیری

در این مقاله از یک نانوپوسته کروی دولایه دی‌الکتریک-نقره براساس تشدید پلاسمون سطحی به‌عنوان حسگر زیستی استفاده شده است. خواص اپتیکی قابل تنظیم نانوپوسته نظیر طیف جذبی براساس تقریب شبه استاتیک مورد بررسی قرار گرفته است. با تاباندن نور بر نانوپوسته کروی، بر اثر برهمکنش قوی بین پلاسمون‌های سطحی پوسته و حفره داخلی کره، طیف جذبی

زیستی استفاده نمی‌شود. بنابراین با بهینه‌کردن سیستم، حسگر زیستی قابل تنظیمی در ناحیه مادون قرمز خواهیم داشت که در مقایسه با نانواستوانه نقره-دی‌الکترونیک حساسیت بیشتری دارد. حساسیت سیستم نانوپوسته کروی دولایه دی‌الکترونیک-نقره که به صورت شیب نمودار طول موج تشدید پلاسمون برحسب ضریب شکست محیط بیرون تعریف می‌شود، 400 nm/RIU محاسبه شده است. با توجه به ابعاد نانومتری حسگر نانوپوسته کروی، اتلاف‌هایی در اثر برخورد الکترون‌ها به وجود می‌آید که باعث پهن شدن طیف جذبی خواهد شد. برای جبران این اتلاف‌ها پیشنهاد می‌شود که حسگر توسط یک میدان الکترونیکی با توان بالا برانگیخته شود.

شدیدی خواهیم داشت که در طول موج تشدید پلاسمون سطحی دارای یک قله است که نسبت به تغییرات ضریب شکست یا غلظت محیط اطراف حساس می‌باشد. به عبارتی با افزایش ضریب شکست محیط اطراف، قله طیف جذبی به سمت طول موج‌های بلند جابه‌جا می‌شود که از آن می‌توان به عنوان حسگر استفاده کرد. با افزایش شعاع هسته دی‌الکترونیک یا کاهش ضخامت نقره، جابه‌جایی طول موج تشدید تا ناحیه مادون قرمز کشیده می‌شود که این خاصیت در نانواستوانه نقره-دی‌الکترونیک دیده نمی‌شود. در نانوپوسته کروی، این حالت زمانی رخ می‌دهد که ضخامت لایه نقره ۳ نانومتر باشد. اگر ضخامت لایه نقره کمتر از این مقدار شود از ناحیه مادون قرمز خارج می‌شود که از آن به عنوان حسگر

References

1. Cheng FY, Chen CT, Yeh CS. Comparative efficiencies of photothermal destruction of malignant cells using antibody-coated silica@Au nanoshells, hollow Au/Ag nanospheres and Au nanorods, *Nanotechnology*. 2009; 20(42): 425104.
2. Sung MJ, Ma YF, Chau YF, Huang DW. Plasmon field enhancement in silver core-protruded silicon shell nanocylinder illuminated with light at 633 nm, *Applied optics*. 2010; 49(32): 6295.
3. Wu DJ, Liu XJ. Optimization of the bimetallic gold and silver alloy nanoshell for biomedical applications in vivo. *Applied physics letters*. 2010; 97(6): 061904.
4. Bystrov AM, Gildenburg VB. Dipole resonances of an ionized cluster. *J. Exp. Theor. Phys*. 2005; 100(2): 428-39.
5. Johnson PB, Christy RW. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*. 1972; 6(12): 4370-9.
6. Hausa JW, Zhou HS, Takami S, Hirasawa M, Honma I, Komiyama H. Enhanced optical properties of metal-coated nanoparticles. *J. Appl. Phys*. 1993; 73(3): 1043.
7. Larsson EM, Alegret J, Käll M, Sutherland DS. Sensing characteristics of NIR localized surface plasmon resonances in gold nanorings for application as ultrasensitive biosensors. *Nano Lett*. 2007; 7: 1256-63.