

# مدل‌سازی پاسخ حسگر زیستی تشدید پلاسمون سطحی پایه گرافنی

حمید طلوع<sup>۱</sup> | بهار مشگین قلم<sup>۲</sup> | محمدتقی احمدی<sup>۱،۲\*</sup> | Anthony Centeno<sup>۱</sup>

۱. موسسه بین‌المللی تکنولوژی مالزی-ژاپن، دانشگاه تکنولوژی مالزی، مالزی

۲. گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

## چکیده

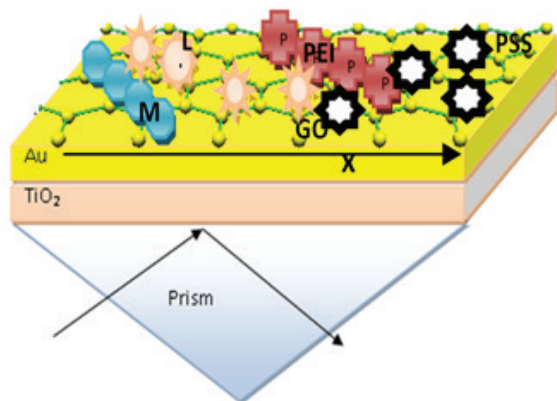
با وجود همه این تلاش‌ها، هنوز هم حساسیت، عمده‌ترین مسئله در حسگر (SPR) است. از طرف دیگر گرافن با پهنای باریک (رفتار نانو نواری)، باند گاف کوچکی را نشان می‌دهد، بنابراین تغییر کوچکی در تراکم حامل‌ها، رسانندگی آن را به شدت تغییر می‌دهد. به علاوه اکسید گرافن (GO) با گروه عاملی اکسیژنش می‌تواند خواص الکتریکی و نوری گرافن را بهبود بخشد [۸]. این خواص استثنایی توجه محققان را برای استفاده از (GO) به منظور افزایش حساسیت حسگرهای زیستی SPR جلب کرده است [۹] و به همین سبب چیدمان پیشنهادی ما نیز بر پایه (GO) بنا شده است. در نهایت مدلی نظری برای پیش‌بینی رفتار منحنی SPR ارائه شده و درستی آن توسط داده‌های تجربی تایید می‌شود، بنابراین تغییرات منحنی SPR برای هر ماده‌ای با فرمول شیمیایی معلوم، بدست می‌آید.

مواد پایه گرافنی با ویژگی‌های برجسته نوری و الکتریکی به‌منظور بهبود حساسیت و در نتیجه عملکرد واحد پذیرنده در حسگر زیستی تشدید پلاسمون سطحی (SPR) مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. در این مقاله تغییرات تراکم حامل‌ها ناشی از عناصر عامل دار، به صورت تغییرات رسانندگی در حسگر زیستی (SPR) پایه گرافنی مدل‌سازی شده است. خواص مولکولی مانند الکترون‌گانگاتیویته، جرم مولکولی و گروه جدول تناوبی موثر در نظر گرفته شده‌اند. معادله تغییر ضریب شکست تعریف و ضرایب مربوطه ارائه شده‌اند و در نهایت مدل تئوری از روی داده‌های تجربی برای تفسیر تغییرات منحنی SPR، ارائه شده است.

**واژگان کلیدی:** تشدید پلاسمون سطحی، حسگر زیستی، گرافن، مدل‌سازی

## ۲ مدل‌سازی

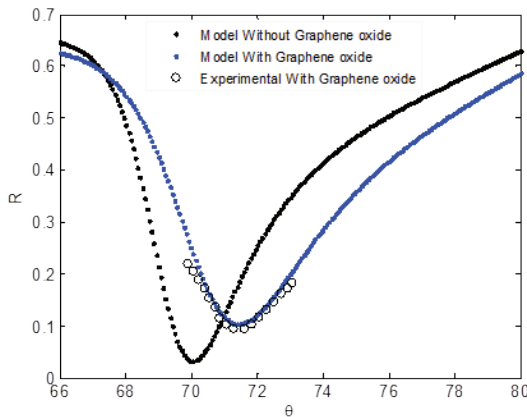
شکل ۱ سیستم SPR پایه گرافنی پیشنهادی را نشان می‌دهد که در آن سطح GO با مولکول‌های مانوز، لاکتوز و پلیمرهای PEI و PSS پوشانده شده است.



شکل ۱ | طرح حسگر زیستی تشدید پلاسمون سطحی پایه گرافنی

## ۱ مقدمه

پلاسمون، توصیف کوانتومی نوسان الکترون‌های آزاد در شبکه فلزی است و پلاسمون‌های سطحی آنها هستند که بر روی سطح ساختار فلز موجودند [۱]. در حضور نور قطبیده نوع P، پلاسمون سطحی در فصل مشترک فلز-دی‌الکتریک تحریک شده و باعث تشدید پلاسمون سطحی (SPR) می‌شود [۲، ۳]. در سال‌های اخیر، حسگر تشدید پلاسمون سطحی (SPR) برای اندازه‌گیری تغییرات ضریب شکست به صورت گسترده مورد استفاده قرار گرفته است [۴]. کاربردهای فراوانی از حسگر (SPR) در حوزه‌های مختلف نظیر تشخیص پزشکی، نظارت بر محیط زیست و ایمنی مواد غذایی گزارش شده است [۵، ۶]. این طیف وسیع کاربرد، محققان را بر آن داشته است که با روش‌های مختلف اقدام به افزایش حساسیت این حسگر نمایند [۷].



شکل ۲ | منحنی SPR در حضور GO و بدون آن در مقایسه با داده‌های تجربی

کمبود مدل نظری برای تفسیر تغییرات منحنی‌های SPR، موجب ترغیب نویسندگان به ارائه مدلی از روی داده‌های تجربی شد. در این مقاله تغییر ضریب شکست بر اساس تغییر رسانندگی توسط مشخصات مولکولی ماده [۱۴] مانند الکترون‌گاتیوی، جرم مولکولی، گروه جدول تناوبی و تعداد عناصر موثر لایه آخر با ضرایب  $a, b, c, d$  توصیف و توسط معادله‌ای که معادله تغییر ضریب شکست می‌نامیم، مدل‌سازی شده‌اند.

$$Xa + Yb + Zc + Vd = n' \quad (5)$$

$X, Y, Z, V$  در رابطه (۵) به ترتیب الکترون‌گاتیوی، جرم مولکولی، گروه موثر جدول تناوبی و تعداد عناصر موثر لایه آخر هستند.

### ۳ نتایج و بحث

بایستی این معادله برای مانوز، لاکتوز و پلیمرهای PEI و PSS نوشته شده و معادلات حاصل به طور همزمان حل شوند و پارامترهای موثر بدست آیند. برای مثال در حضور مولکول مانوز، با فرمول شیمیایی  $C_6H_{12}O_6$  شماره گروه موثر به دلیل گروه عاملی اکسیژن، ۶ است، جرم مولکولی، ۱۸۰٫۱۶ و تاثیر الکترونی‌های لایه آخر ۳ است و از طرف دیگر مانوز الکترون‌ها را از سطح GO جذب می‌کند و سطح مانند سطح نوع p عمل می‌کند که منجر به معادله تغییر ضریب شکست زیر می‌شود:

$$3a + 180b + 6c = 0.0015 \quad (6)$$

منحنی SPR در حالت عمومی با در نظر گرفتن روابط بازتاب کلی برای سیستم N لایه‌ای [۱۰] مطابق روابط زیر رسم می‌شود:

$$R = \left| \frac{(M_{11} + M_{11}q_N)q_1 - (M_{21} + M_{22}q_N)}{(M_{11} + M_{11}q_N)q_1 + (M_{21} + M_{22}q_N)} \right|^2 \quad (1)$$

$$M_k = \begin{bmatrix} \cos \beta_k & -i \sin \beta_k / q_k \\ -iq_k \sin \beta_k & \cos \beta_k \end{bmatrix} \text{ و } M_{ij} = \left( \prod_{k=2}^{N-1} M_k \right)_{ij} \quad i, j = 1, 2 \quad (2)$$

$$q_k = \frac{(\epsilon_k - n_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{\epsilon_k} \quad (3)$$

$$\beta_k = d_k \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right) (\epsilon_k - n_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (4)$$

R شدت نور بازتابی و M، ماتریس انتقال را نشان می‌دهد و ضرایب  $q$  و  $\beta$  توسط روابط (۳) و (۴) به ضخامت و ضریب شکست لایه‌های موجود مرتبط می‌شوند. برای چیدمان‌های مختلف با تعداد و جنس لایه‌های متفاوت، می‌توان از روابط سیستم N لایه‌ای بهره برد. برای مثال در چیدمان شکل ۱، سیستم ۵ لایه‌ای است ( $N=5$ ) و طول موج نور فرودی ۶۷۰ nm است و ضرایب شکست لایه‌های مختلف موجود در شکل ۱ به صورت زیر در نظر گرفته شده‌اند [۱۱]:

$$n_1 = 1.52$$

$$n_{Au} = 0.197 + 3.67i \quad (d = 50 \text{ nm})$$

$$n_{Ti} = 2.36 + 3.47i \quad (d = 5 \text{ nm})$$

$$n_{\text{graphene oxide}} = 2.1 + 0.56i$$

شکل ۲ منحنی حاصل از مدل بازتاب کلی سیستم N لایه‌ای را در حضور GO و بدون آن، در مقایسه با داده‌های تجربی نشان می‌دهد [۱۲، ۱۳].

حل همزمان این معادلات، ضرایب  $a, b, c$  و  $d$  را به صورت زیر بدست می‌دهد.

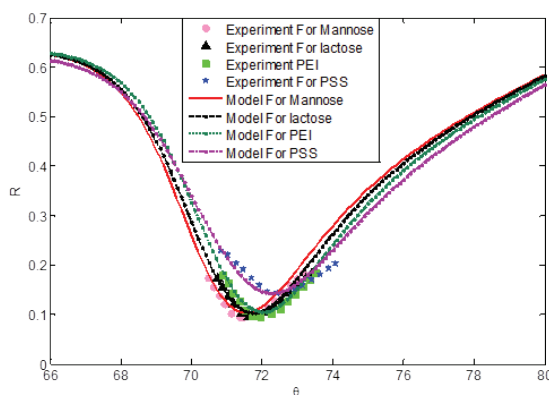
$$a = -0.916648$$

$$b = 0.0000092$$

$$c = -0.458351$$

$$a = -3.20602777$$

از بین ضرایب بدست آمده، تنها ضریب  $b$  دارای واحد عکس جرم مولکولی یا ( $1/\text{amu}$ ) است تا رابطه کلی بدون واحد شود. در نهایت، شکل ۴ نتایج حاصل از مقایسه مدل  $N$  لایه‌ای با داده‌های تجربی را برای هر چهار مولکول به طور همزمان نشان می‌دهد و توافق خوب مدل با داده‌های تجربی [۱۱] مشخص است.

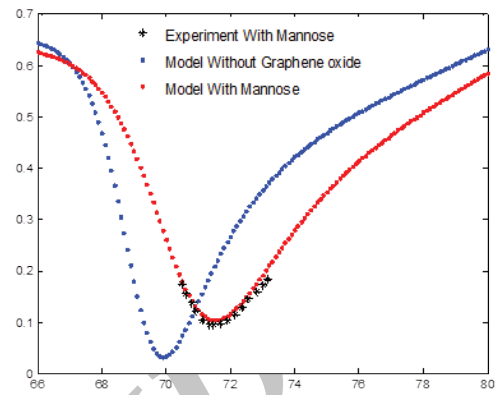


شکل ۴ | توافق مدل ارائه شده با داده‌های تجربی

#### ۴ نتیجه‌گیری

اکسید گرافن به دلیل ساختار عاملدارش گاف انرژی کوچکی را نشان می‌دهد که باعث حساسیت بیشتر آن به مواد زیست محیطی می‌شود به همین دلیل بر روی ساختار متعارف حسگر SPR قرار می‌گیرد. امروزه حسگر SPR پایه گرافنی با مکانیزم سنجش بسیار حساس در ضد راه یافتن به حوزه بیوتکنولوژی است. در این پژوهش مدل تحلیلی از روی داده‌های تجربی برای تفسیر تغییرات منحنی‌های SPR ارائه شده است. این مدل بر اساس اثر عنصر عامل‌دار در تجمع حامل‌ها در حسگر SPR پایه گرافنی بنا شده است. همچنین توانایی مولکول در ایجاد بار سطحی در اثر الکترون‌گاتیویته که منجر به تغییر منحنی SPR می‌شود، مورد بررسی قرار گرفته است. علاوه بر این معادله تغییر ضریب شکست در حضور مولکول، معرفی شده و خواص مولکولی مانند جرم مولکولی، شماره گروه و الکترون‌گاتیویته در نظر گرفته شده‌اند. بر اساس این پارامترها، مجموعه‌ای از معادلات به طور همزمان تجزیه و تحلیل شده و عوامل مؤثر گزارش شده‌اند.

تغییر  $n' = 0.0015$  ضریب شکست در اثر حضور مولکول مانوز را نشان می‌دهد. از طرف دیگر، شکل ۳ توافق خوبی را بین مدل  $N$  لایه‌ای ارائه شده و داده‌های تجربی نشان می‌دهد.



شکل ۳ | ضریب شکست به دلیل وجود مانوز بر روی لایه GO به اندازه ۰.۰۰۱۵ تغییر می‌کند.

در مورد مولکول لاکتوز  $C_{12}H_{22}O_{11}$  شماره گروه موثر ۶ است و جرم مولکولی ۳۴۲،۳۰ است در حالیکه پارامتر مربوط به الکترون‌های لایه آخر ۳ خواهد بود. بنابراین معادله تغییر ضریب شکست با در نظر گرفتن ۰.۰۰۳۰ تغییر در ضریب شکست، به صورت زیر در می‌آید.

$$-3a + 342.30b + 6c = 0.0030 \quad (7)$$

در مورد پلیمر PEI با فرمول شیمیایی  $(C_2H_5N)_x$  معادله تغییر ضریب شکست به شکل مقابل خواهد بود:

$$-2a + 50000b + 5c = 0.0045 \quad (8)$$

انجام محاسبات برای پلیمر PSS ادامه می‌یابد و با در نظر گرفتن فرمول شیمیایی آن به صورت  $C_{12}H_7NaO_3S$  معادله تغییر ضریب شکست نوشته می‌شود.

$$-10a + 182b + 6c + 2d = 0.006 \quad (9)$$

به این ترتیب، معادلات تغییر ضریب شکست برای هر چهار مولکول بدست می‌آید.

$$\begin{cases} -3a + 180b + c = 0.0015 \\ -3a + 342b + 6c = 0.0030 \\ -2a + 50000b + 5c = 0.0045 \\ -10a + 182b + 6c + 2d = 0.0060 \end{cases} \quad (10)$$

## مراجع

- [1] L. J. Sherry, S.-H. Chang, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, B. J. Wiley, and Y. Xia, "Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver nanocubes," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 10, pp. 2034–2038, 2005.
- [2] M. Cittadini, M. Bersani, F. Perrozzini, L. Ottaviano, W. Wlodarski, and A. Martucci, "Graphene oxide coupled with gold nanoparticles for localized surface plasmon resonance based gas sensor," *Carbon N. Y.*, vol. 69, pp. 452–459, 2014.
- [3] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. Van Duyne, "Biosensing with plasmonic nanosensors," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 6, pp. 442–453, 2008.
- [4] J. Homola, *Surface plasmon resonance based sensors*, vol. 4. Springer Science & Business Media, 2006.
- [5] C. A. Keller and B. Kasemo, "Surface specific kinetics of lipid vesicle adsorption measured with a quartz crystal microbalance," *Biophys. J.*, vol. 75, no. 3, pp. 1397–1402, 1998.
- [6] M. Piliarik and J. Homola, "Surface plasmon resonance (SPR) sensors: approaching their limits?," *Opt. Express*, vol. 17, no. 19, pp. 16505–16517, 2009.
- [7] J. R. Lakowicz, "Radiative decay engineering 5: metal-enhanced fluorescence and plasmon emission," *Anal. Biochem.*, vol. 337, no. 2, pp. 171–194, 2005.
- [8] J. Aizpurua, P. Hanarp, D. S. Sutherland, M. Käll, G. W. Bryant, and F. J. G. De Abajo, "Optical properties of gold nanorings," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. 5, pp. 57401, 2003.
- [9] P. K. Jain, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, "Au nanoparticles target cancer," *Nano Today*, vol. 2, no. 1, pp. 18–29, 2007.
- [10] L. Wu, H. S. Chu, W. S. Koh, and E. P. Li, "Highly sensitive graphene biosensors based on surface plasmon resonance," *Opt. Express*, vol. 18, no. 14, pp. 14395–14400, 2010.
- [11] P. Subramanian, F. Barka-Bouaifel, J. Bouckaert, N. Yamakawa, R. Boukherroub, and S. Szunerits, "Graphene-coated surface plasmon resonance interfaces for studying the interactions between bacteria and surfaces," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 8, pp. 5422–5431, 2014.
- [12] F. Valentini, M. Carbone, and G. Palleschi, "Graphene oxide nanoribbons (GNO), reduced graphene nanoribbons (GNR), and multi-layers of oxidized graphene functionalized with ionic liquids (GO-IL) for assembly of miniaturized electrochemical devices," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 405, no. 11, pp. 3449–3474, 2013.
- [13] Y. Wan, Y. Wang, J. Wu, and D. Zhang, "Graphene oxide sheet-mediated silver enhancement for application to electrochemical biosensors," *Anal. Chem.*, vol. 83, no. 3, pp. 648–653, 2010.
- [14] P.-Y. Chang, W.-M. Huang, and H.-H. Lin, "Impurity-induced conductance anomaly in zigzag carbon nanotubes," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, vol. 150, no. 2, pp. 22007.

# Graphene Based Surface Plasmon Resonance Bio-sensor Response Modeling

H. Toloue<sup>1</sup> | B. Meshginqalam<sup>2</sup> | M.T. Ahmadi<sup>1,2\*</sup> | A. Centeno<sup>1</sup>

1.Nanoi-kohza, Malaysia- Japan International Institute of Technology (MIIT), University Technology Malaysia, Malaysia

2.Physics Department, Faculty of Science, Urmia University, Urmia, Iran

## Abstract

Graphene based materials with outstanding optical and electrical characteristics attract substantial interest of the researchers to improve sensitivity and performance of sensing element of surface Plasmon resonance (SPR) based biosensors. In this research carrier density variation because of functionalized element on graphene based SPR biosensor modeling is employed. The molecular specifications such as electro-negativity, molecular mass and periodic table group effect are engaged. The refractive index shift equation is defined and related coefficients are proposed. Finally a semi-empirical model for interpretation of changes in SPR curve is suggested.

## Keywords

Surface Plasmon Resonance, Bio-sensor, Graphene, Modeling.