

زیست حسگر LSPR با استفاده از نانوساختار پلاسمونی دمبل شکل

محبوبه هاشمی^۱، محمدجواد باورصادیان خواه^۱، دکتر مجید ابن علی حیدری^۱، دکتر علی اکبر ابن علی حیدری^۲

^۱ دانشگاه شهرکرد - دانشکده فنی و مهندسی - گروه برق

^۲ دانشگاه فرهنگیان - گروه فیزیک

چکیده - در این مقاله، طراحی یک زیست حسگر بر اساس تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده LSPR در نانو ساختار پلاسمونی ارائه شده است. تغییر ضریب شکست در محیط پیرامون نانوساختارهای پلاسمونی منجر به جابجایی طیف LSPR می شود. با افزایش ضریب شکست محیط، طیف تشدید LSPR این ساختارها جابجایی قرمز پیدا می کند. با استفاده از این ویژگی، می توان اتصال ملکول ها در سطح را بدون نیاز به برچسب گذاری قبلی شناسایی کرد. در این مقاله نانوساختار دمبل شکل جدیدی معرفی و امکان استفاده از آن در زیست حسگر نوری بررسی شده است. نتایج شبیه سازی عددی به روش FDTD دستیابی به حساسیت $1323\text{nm}/\text{RIU}$ با شاخص شایستگی $5/6$ را نشان داده است.

حسگر پلاسمونی، تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده، زیست حسگر، نانوساختار کلید واژه- زیست

LSPR Biosensor Using a Dumbbell-Form Plasmonic Nanostructure

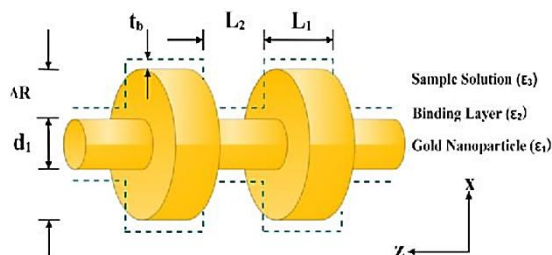
M.Hashemi¹, M.J.Bavarsadiankhah¹, M.Ebnali-heidari¹, A.A.Ebnali-heidari²

¹ Faculty of Engineering, University of Shahrekord, Shahrekord

² Farhangian University

Abstract-In this paper, design of biosensor structure based on localized surface plasmon (LSPR) of plasmonic nanostructures is presented. Change in refractive index at boundary of metal-dielectric lead to a shift in resonance peak of LSPR structures. Plasmonic nanostructures are very sensitive to changes of surrounding environment. Increasing refractive index of surrounding environment cause a red shift in LSPR spectrum of these structures. Thus with this feature we can distinguish absorption or connection of molecules to the surface without prelabeling (Label Free). In this article we introduced a new dumbbell shape nanoparticle and its ability in biosensing is investigated. Numerical simulations show that a high sensitivity of $1323\text{nm}/\text{RIU}$ for refractive index changes of surrounding the suspended gold nanostructure with a figure of merit (FOM) of 5.6.

Keywords:optical biosensing, localized surface plasmon resonance, biosensor, nono structure



شکل ۱: نمای سه بعدی مدل زیست حسگر مبتنی بر نانوذرات معلق در محلول. d_1 قطر نانوسیم مرکزی، ΔR اختلاف شعاع نانو میله با نانودیسک‌های موضعی، L_1 ضخامت نانودیسک‌ها و L_2 فاصله بین آن‌ها و t_b ضخامت لایه اتصال زیست‌ملکولی در سطح زیست حسگر است. ثابت دی‌الکتریک هر لایه در شکل مشخص شده است.

۳- شبیه سازی نانو ساختار پیشنهادی

برای تحلیل آثار میدان الکترومغناطیسی، از داده‌های تجربی مدل جانسون و کریستی مربوط به بخش‌های حقیقی و موهومی پذیرفتاری مختلط طلا در مدل‌سازی حسگر پلاسمونی به روش تفاضل محدود حوزه زمان (FDTD) استفاده شده است [۱۱-۱۳]. ضخامت لایه‌ی اتصال زیست‌ملکولی به طور یکنواخت در سطح زیست‌حسگر، $t_b = 10 \text{ nm}$ در نظر گرفته شده است که به طور تقریبی کمتر از طول محوشوندگی میدان LSPR نانو ساختار است [۱۴]. محلول‌های زیستی غیرجاذب و غیرمغناطیسی هستند در نتیجه برای شبیه‌سازی اثر تغییر ضریب شکست محیط در اثر برقراری اتصالات زیست‌ملکولی سطحی، ضریب شکست کلی محیط پیرامون نانو ساختار را در محدوده‌ی ضریب شکست محلول‌های زیستی تغییر می‌دهیم. شبیه‌سازی با استفاده از نرم افزار numerical، برای حل معادلات ماکسول به روش FDTD در حالت سه بعدی و با استفاده از یک منبع موج تخت در گستره طول موج $200\text{ nm} - 400\text{ nm}$ انجام شده است. برای محاسبه‌ی طیف خاموشی، از نمایه میدان پراکنده شده و شدت میدان استفاده می‌کنیم [۱۵]. برای اینکه انرژی الکترومغناطیسی تابیده شده به مرز جذب شود و بازتاب مرز کاهش یابد، از شرایط مرزی PML استفاده شده است. نوسان الکترون‌های نوار رسانش با بسامدی برابر با بسامد موج الکترومغناطیسی تابشی منجر به ایجاد یک تشدید قوی LSPR در طیف نوری می‌گردد. طول موج این تشدید به شکل نانو ساختار، محیط پیرامون آن و جنس فلز به کار رفته بستگی دارد [۱۶، ۱۷]. تغییر ضریب شکست محلول پیرامون نانو ساختار را می‌توان معادل با جابجایی محل طول موج تشدید LSPR در نظر گرفت [۱۷]. شکل ۲ مشخصه برانگیختگی نانو ساختار با قطبش TM- موج تخت را نشان می‌دهد. در این شکل پیکان با رنگ ارغوانی، جهت تابش فرودی و پیکان با رنگ آبی، قطبش میدان را نشان می‌دهد. شکل ۳ طیف سطح خاموشی نانو ساختار پیشنهاد شده را با مشخصات $d_1 = 40 \text{ nm}$ ، $L_1 = 40 \text{ nm}$ ، $L_2 = 50 \text{ nm}$ ، $\Delta R = 60 \text{ nm}$ و $d_1 = 40 \text{ nm}$ و همچنین برای یک نانوکره طلای منفرد با شعاع 50 nm در هوا ($RI=1$) برای مقایسه را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، در طیف خاموشی نانو ساختار طراحی شده یک قله در طول موج 507 nm و یک قله‌ی قوی‌تر در طول موج 856 nm وجود دارد. در حالی که در شکل ۳-ب، وجود یک تشدید قابل توجه و غالب در محدوده‌ی طول موج‌های بلندتر، 1910 nm کاملاً مشهود است. در شکل ۴-الف نتایج شبیه‌سازی جابجایی طیف خاموشی در نانو ساختار پیشنهادی نسبت به

۱- مقدمه

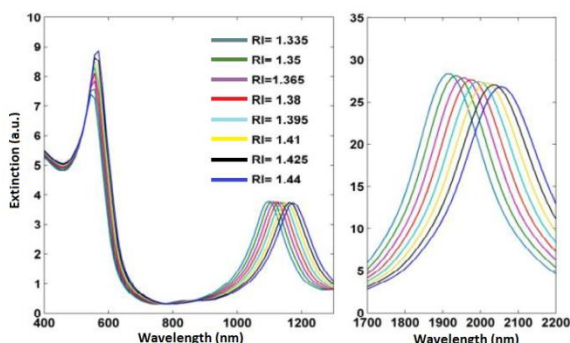
زیست حسگرها با قابلیت شناسایی سریع زیست‌ملکول‌ها در کاربردهای مختلف پزشکی مورد نیاز هستند [۱]. زیست حسگرهای نوری به علت قدرت تشخیص و حساسیت بالا، اندازه‌ی کوچک و صرفه‌ی اقتصادی جایگزین مناسبی برای روش‌های شناسایی سنتی هستند. یکی از زیست حسگرهای نوری که با پیشرفت‌های روز کاملاً سازگار بوده و می‌تواند گام بزرگی در توسعه شناسایی ملکول‌های زیستی محسوب شود، زیست حسگر مبتنی بر تشدید پلاسمون سطحی است که طی سال‌های اخیر توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است [۲ و ۱]. در حوزه نانو ساختارهای پلاسمونی، برهم‌کنش‌های نور و ماده در ساختارهای فلزی در ابعاد کمتر از طول موج نور بررسی می‌شود. برهم‌کنش موج الکترومغناطیسی با نانو ساختار از طریق جفت‌شدگی با الکترون‌های آزاد سبب القا نوسانات جمعی می‌شود. هنگامی که بسامد تابش الکترومغناطیسی با بسامد نوسان‌های جمعی هم‌خوانی داشته باشد، منجر به ایجاد مدهای پلاسمون مقید سطحی موسوم به تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده LSPR می‌شود. نانو ساختارهای پلاسمونی شامل یک لایه فلز و یک لایه دی‌الکتریک پوشاننده هستند که در طیف خاموشی (پراکندگی و جذب) آن‌ها قله‌هایی دیده می‌شود. قله‌های تشدید LSPR به نوع فلز و دی‌الکتریک، شکل نانو ساختار و به محیط پیرامون آن حساس هستند و تغییرات ضریب شکست ناشی از برهم‌کنش‌های زیست‌ملکولی در سطح حسگر نانو ساختار پلاسمونی باعث جابجایی طیف تشدید LSPR آن می‌شود، بنابراین اگر بتوان لایه‌ای جاذب بر سطح نانو ساختار پلاسمونی نشان داد که زیست‌ملکول‌های هدف در محلول را جذب کند، می‌توان از میزان تغییر ضریب شکست در سطح که وابسته به غلظت زیست ملکول‌های هدف است برای شناسایی و تعیین میزان غلظت و حتی برهم‌کنش‌های زیست‌ملکولی در محلول استفاده کرد [۶]. در حوزه‌ی رو به رشد پلاسمونیک، پژوهش‌های گسترده‌ای برای کاربردهای جدید در حوزه فناوری انجام شده است. از جمله این کاربردها، می‌توان به استفاده از نانوذره‌ها و نانو ساختارهای پلاسمونی در فناوری سلول‌های خورشیدی، نانو اپتیک، زیست حسگرها و بسیاری از کاربردهای دیگر اشاره کرد [۷-۹]. در این مقاله، با بررسی مشکلات پیش رو، نانو ساختار دمبل شکل جدیدی معرفی و اثرات تقویت میدان نوری در حسگر نوری مبتنی بر تغییرات ضریب شکست محیط پیرامون آن بررسی شده است.

۲- ساختار نانو ساختار پیشنهادی

شکل ۱، طرح واره‌ای از حسگر پلاسمونی مبتنی بر نانو ساختار معلق در محلول را نشان می‌دهد. در این ساختار از طلا برای مدل‌سازی زیست-حسگر پلاسمونی استفاده شده است. با وجود این که نانو ساختارها از جنس نقره حساسیت بهتری نسبت به تغییر ضریب شکست محیط نشان می‌دهند [۱۰] اما به علت این که این فلز در محلول‌های آبی اکسید می‌شود و ترکیباتی ایجاد می‌کند که رفتار پلاسمونی قابل قبولی از خود نشان نمی‌دهند، در این زیست حسگر از نانو ساختار از جنس طلا استفاده شده است.

$$S = \frac{\Delta\lambda_{LSP}}{\Delta n} \quad (1)$$

در این رابطه، $\Delta\lambda_{LSP}$ (nm) جابجایی قله‌ی تشدید LSPR ناشی از تغییر ضریب شکست محیط به اندازه‌ی Δn است. بیشتر مطالعات در این زمینه، نشان داده‌اند که جابجایی قله‌های تشدید در طول موج‌های مشابه منجر به حساسیت مشابه نسبت به تغییرات ضریب شکست محیط پیرامون نانوساختار می‌شوند [۱۸]. بنابراین پیش‌بینی می‌شد که حساسیت تشدید اول به علت نزدیکی طول موج تشدید آن به طول موج تشدید نانوکره، در حدود حساسیت نانوکره طلا با شعاع ۵۰ nm خواهد بود و نتایج شبیه‌سازی نیز این موضوع را تایید کرد.

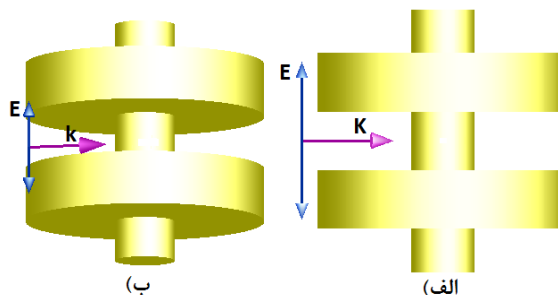


شکل ۴: جابجایی طیف خاموشی نانو ساختار پیشنهادی نسبت به تغییر ضریب شکست محیط در محدوده ۱/۴۴-۱/۳۳۵ الف) قله‌ی اول و دوم تشدید LSPR در محدوده طول موج ۴۰۰-۱۴۰۰ nm ب) تشدید سوم LSPR در محدوده طول موج ۱۷۰۰-۲۲۰۰ nm نشان داده شده است.

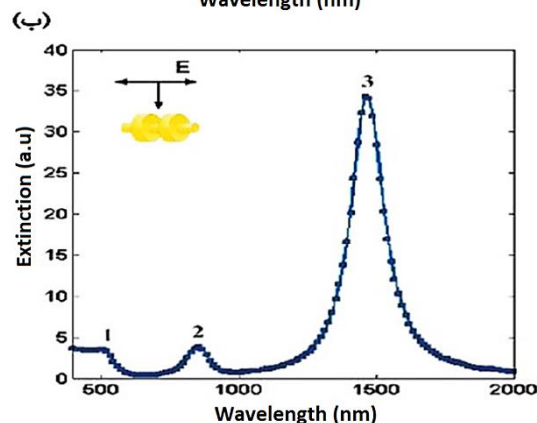
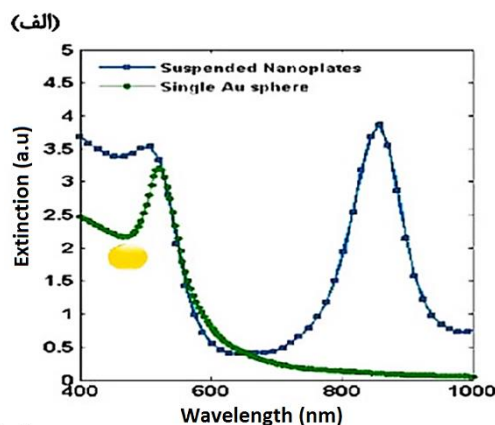
نمودار حساسیت زیست‌حسگر طراحی شده نسبت به تغییر ضریب شکست محلول زیستی پیرامون، در شکل ۵ نشان داده شده است. برای قله‌ی اول تا سوم در طیف سطح مقطع خاموشی نانوساختار پیشنهادی، به ترتیب حساسیت‌های ۱۳۴ nm/RIU (خاکستری)، ۶۵۲ nm/RIU (آبی) و ۱۳۵۲ nm/RIU (قرمز) محاسبه شده است. برای نانوکره طلا با شعاع ۵۰ nm حساسیت ۱۶۲ nm/RIU (سبز) به دست آمده است که مطابق با نتایج تجربی می‌باشد [۱۷-۲۰]. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که هرچه طول موج تشدید بزرگتر باشد، حساسیت بهتری را نسبت به تغییر ضریب شکست محیط پیرامون از خود نشان می‌دهد. به این ترتیب نتایج بسیار بهتر در قسمت سوم طیف و در طول موج‌های بلندتر دیده می‌شود. شکل ۳-ب محل و شدت این تشدید را نشان می‌دهد. اختلاف دامنه‌ی طیف سطح مقطع خاموشی سه قله به وضوح مشخص است و بهبود قابل توجه حساسیت شناسایی ملکول‌های زیستی در قله-ی سوم طیف، مورد انتظار می‌باشد. قله‌ی تشدید سوم به علت دارا بودن طول موج بالا و FWHM اندک در طیف باعث شده است که این نانوساختار به شاخص شایستگی (FOM) ۵/۶ دست یابد. شاخص شایستگی، نسبت حساسیت زیست‌حسگر به پهنای خط طیف تشدید (FWHM) است و از رابطه‌ی زیر حاسبه می‌شود [۲۱]:

$$FOM = \frac{\Delta\lambda_{LSP} / \Delta n}{FWHM} \quad (2)$$

تغییر ضریب شکست محلول زیستی در محدوده‌ی ۱/۴۴ - ۱/۳۳۵، شامل جابجایی قله‌ی اول و دوم و در شکل ۴-ب جابجایی قله‌ی تشدید سوم، نشان داده شده است. همان‌طور که جهت جابجایی طیف نشان می‌دهد، افزایش ضریب شکست محیط سبب جابجایی قله‌های تشدید LSPR به سمت طول موج‌های بلندتر (جابجایی قرمز) می‌شود.



شکل ۵: مدل نانوساختار شبیه‌سازی شده در نرم‌افزار Lumerical همراه با نمایش جهت انتشار (K) و قطبش منبع نوری (E). الف) نمای دو بعدی ب) نمای سه بعدی

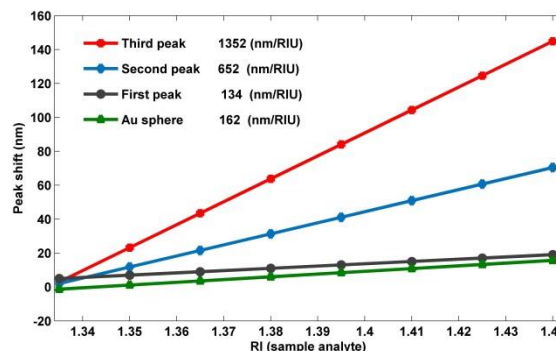


شکل ۶: الف) نتایج شبیه‌سازی طیف سطح مقطع خاموشی نانوساختار پیشنهادی (آبی) و نانوکره با شعاع ۵۰ nm (سبز)، در هوا (RI=۱) با $L_2=50$ nm، $L_1=40$ nm و $\Delta R=60$ nm، و $d_1=40$ nm. قله‌های تشدید در طول موج‌های $\lambda_1=507$ nm و $\lambda_2=856$ nm ب) و سومین قله‌ی تشدید LSPR غالب در $\lambda_3=1460$ nm رخ می‌دهد.

۴- حساسیت زیست‌حسگر طراحی شده

حساسیت زیست‌حسگر، نسبت جابجایی قله‌ی تشدید به میزان تغییر ضریب شکست محیط می‌باشد و طبق رابطه زیر تعریف می‌شود:

- [18] Z. Yu and S. Fan, "Extraordinarily high spectral sensitivity in refractive index sensors using multiple optical modes", *Optics express*, vol. 19, pp. 10029-10040, 2011.
- [19] A. B. Evlyukhin, et al., "Collective resonances in metal nanoparticle arrays with dipole-quadrupole interactions", *Physical Review B*, vol. 85, pp. 245411, 2012.
- [20] Z. Yong, D. Y. Lei, C. H. Lam, and Y. Wang, "Ultra-high refractive index sensing performance of plasmonic quadrupole resonances in gold nanoparticles", *Nanoscale research letters*, vol. 9, pp. 1-6, 2014.
- [21] Sherry, L.J., et al., "Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver nanocubes", *Nanoletters*, (10)5, pp. 2034-2038, 2005.



شکل ۵: نمودار جایجایی قله‌های تشدید LSPR بر حسب تغییر ضریب شکست محلول زیستی پیرامون نانوساختار. طبق شکل به ترتیب برای قله‌ی اول تا سوم در طیف سطح مقطع خاموشی نانوساختار پیشنهادی حساسیت‌های ۱۳۴ nm/RIU (خاکستری)، ۶۵۲ nm/RIU (آبی)، ۱۳۵۲ nm/RIU (قرمز) و برای نانوکره طلا با شعاع ۵۰ nm حساسیت ۱۶۲ nm/RIU (سبز) به دست آمده است.

۵- نتیجه گیری

در این مقاله زیست‌حسگری مبتنی بر تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده با استفاده از نانوساختار دمبرل شکلی از جنس طلا معرفی شد. نتایج نشان دادند که قله‌های تشدید مرتبه بالاتر نانو ساختار پیشنهادی، دارای حساسیت بیشتری نسبت به تغییر ضریب شکست محیط پیرامون هستند. تشدید در طول موج ۱۸۷۴ nm منجر به حساسیت بالای ۱۳۲۳ nm/RIU همراه با شاخص شایستگی بالای ۵/۶ شده است. با تغییر اندک ابعاد نانوساختار، طول موج تشدید سوم به طول موج بلند ۱۹۱۰ nm تغییر کرد و توانستیم به حساسیتی برابر با ۱۳۵۲ nm/RIU با شاخص شایستگی ۵/۴ دست یابیم.

مراجع

- [1] Martin, J., et al. "Ultra-sensitive plasmonic nanosensors for biochemical detection. in SPIE BiOS", International Society for Optics and Photonics, 2011.
- [2] Aydin, D., "Functionalization of Photonic Crystal Slab Biosensors", King's College, 2013.
- [3] Branton, D., et al., "The potential and challenges of nanopore sequencing". *Nature biotechnology*, 26(10): pp. 1146-1153, 2008.
- [4] Shendure, J.A., et al., "Overview of DNA sequencing strategies". *Current Protocols in Molecular Biology*, pp. 7.1. 1-7.1. 23, 2008.
- [5] Gramotnev, D.K. and S.I. Bozhevolnyi, "Plasmonics beyond the diffraction limit". *Nature Photonics*, 4(2), pp. 83-91, 2010.
- [6] Lu, X., et al., "Chemical synthesis of novel plasmonic nanoparticles". *Annual review of physical chemistry*, 60, pp. 167-192, 2009.
- [7] S. A., Maier, "Plasmonics: fundamentals and applications". Springer, 2007.
- [8] C. Escobedo, "On-chip nanohole array based sensing: a review". *Lab on a Chip*, 13(13), pp 2445-2463, 2013.
- [9] M. Janipour, T. Pakizeh, and F. Hodjat-Kashani. "Strong optical interaction of two adjacent rectangular nanoholes in a gold film", *Optics express*, 21(26), pp31769-31781, 2013.
- [10] Haes, A.J., et al., "Nanoscale optical biosensor: short range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles". *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(22), pp. 6961-6968, 2004.
- [11] Rodríguez-Lorenzo, Laura, et al. "Plasmonic nanosensors with inverse sensitivity by means of enzyme-guided crystal growth." *Nature materials*, 11., pp 604-607, 2012.
- [12] Johnson, P.B. and R.-W. Christy, "Optical constants of the noble metals". *Physical Review B*, 6(12), pp. 4370-4379, 1972.
- [13] Palik, E.D., "Handbook of optical constants of solids." Academic press, Vol. 3, 1998.
- [14] Hutter, E., et al., "Role of substrate metal in gold nanoparticle enhanced surface plasmon resonance imaging." *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(1), pp 12-18, 2001.
- [15] J. Becker, "Plasmons as sensors", Springer Science & Business Media, 2012.
- [16] C. L. Nehl, H. Liao, and J. H. Hafner, "Optical properties of star-shaped gold nanoparticles", *Nano letters*, vol. 6, pp. 683-688, 2006.
- [17] A. Jakab, C. Rosman, Y. Khalavka, J. Becker, A. Trügler, U. Hohenester, et al., "Highly sensitive plasmonic silver nanorods", *ACS nano*, vol. 5, pp. 6880-6885, 2011.