

СЕНСОР ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА

Е. В. Кузьмин¹, Р. В. Дюкин², Г. Д. Шандыбина¹

¹Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: corchand@gmail.com

²АО „ЛОМО“, 194044, Санкт-Петербург, Россия

Рассмотрены сенсоры поверхностного плазмонного резонанса в конфигурации Кречманна, работающие в параллельном, расходящемся и сходящемся волновых пучках. Статистические измерения угла полного внутреннего отражения призмы, выполненные в параллельном волновом пучке при пошаговом изменении угла падения излучения на образец, показали высокую точность этого метода. Показано, что метод измерения по всей апертуре расходящегося пучка позволяет за одно измерение охватить больший диапазон углов полного внутреннего отражения и поверхностного плазмонного резонанса (ППР), тем самым существенно повысить производительность процесса измерения по сравнению с дискретным методом без потерь в точности. При этом экономически более выгодным оказалось устройство, работающее в сходящемся волновом пучке. Измерены резонансные кривые ППР в золотых пленках. Показано, что сенсор ППР в сходящемся волновом пучке обеспечивает высокую повторяемость и точность измерений. Изменение формы резонансной кривой при переходе от дискретного к апертурному методу измерений связано с изменением условий возбуждения поверхностных плазмонов. Вследствие большой ширины резонансной кривой чувствительность метода снижается, но при этом значительно уменьшается время измерений.

Ключевые слова: *поверхностный плазмонный резонанс, лазерное излучение, биохимические сенсорные устройства*

Введение. За последние годы количество работ, посвященных эффекту поверхностного плазмонного резонанса (ППР), неуклонно растет, это свидетельствует о том, что исследования ППР представляют большой интерес как с общезначимой точки зрения, так и для различных практических применений. Сенсоры ППР широко применяются в биологии [1, 2] и химии [3, 4] из-за их простоты, высокой чувствительности, минимального потребления реагентов и возможности работать в реальном времени. Технологии ППР непрерывно развиваются. Возрастает потребность в ППР биосенсорах для выявления опасных токсинов и обнаружения патогенных микроорганизмов в регионах, не имеющих доступа к лабораторному оборудованию.

Наиболее распространены сенсоры, основанные на геометрии Кречманна [5—8]. Обычно в этих устройствах используется метод дискретного измерения оптического сигнала при изменении угла падения излучения на образец, измерения весьма трудоемки, а сами устройства громоздки. Отказ от дискретности измерений и переход к апертурным измерениям может привести к снижению чувствительности устройства, в то же время обеспечивая скорость анализа результата измерения. Подобные устройства ППР необходимы при исследовании динамических процессов, они позволяют безопасно обнаруживать штаммы малярии или биотоксины в зараженной воде.

В настоящей статье предлагается улучшенная функциональная схема установки ППР по конфигурации Кречманна, представлены результаты сравнительного исследования кривых поверхностного плазмонного резонанса при дискретном и апертурном методах измерения.

Условия наблюдения поверхностного плазмонного резонанса. Явление ППР — резонансное возбуждение коллективных колебаний электронов проводимости в металлах, локализованное в достаточно малом приповерхностном слое. Наблюдать это явление достаточно сложно, так как волновой вектор света $k_c = \omega/c$ и волновой вектор поверхностного плазмона

(ПП) $k_{ПП} = k_c \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}}$ не совпадают [9]. Преобразование света в ПП методом Кречманна основано на явлении нарушенного полного внутреннего отражения при падении поляризованного излучения на металлизированную поверхность призмы со стороны оптически более плотной среды. Угол падения θ выбирается из известного в оптике условия:

$$\begin{cases} \theta > \arcsin\left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon_3}\right)^{1/2}, \\ \epsilon_1 < \epsilon_3, \end{cases} \quad (1)$$

где ω — частота падающего излучения; c — скорость света в вакууме; $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ — диэлектрическая проницаемость среды, металлической пленки и материала призмы соответственно.

В большинстве случаев источниками света в устройствах возбуждения ПП являются лазеры. Эффективность преобразования падающего излучения в ПП в геометрии Кречманна для видимого света практически доходит до единицы. Для этой частоты излучения и параметров устройства возбуждение ПП является резонансным и проявляется в снижении интенсивности отраженного сигнала на углах, соответствующих условиям ППР.

Установка ППР по конфигурации Кречманна в параллельном волновом пучке. Основным методом исследования является измерение отраженного сигнала при последовательном переборе углов падения света на образец.

На рис. 1 представлена функциональная схема установки, которая состоит из непрерывного He-Ne-лазера (1) с длиной волны $\lambda = 632,8$ нм; нейтрального светофильтра (2); электро-механического модулятора (3), преобразующего непрерывное излучение в квазипрямоугольные импульсы с регулируемой частотой следования; оптического кубика (4), разделяющего лазерный луч на два луча; стеклянной призмы (5), установленной вдоль оптической оси первого луча и расположенной на угловой подвижке; зеркала (6), направляющего отраженный сигнал на фотоприемник ФП-1 (7); синхронного детектора (8), электронный ключ которого открывается оптическим сигналом с фотоприемника ФП-2 (9), на который, в свою очередь, направлен второй лазерный луч; осциллографической приставки Velleman HPS-40 (10), на которую выводится сигнал с синхронного детектора.

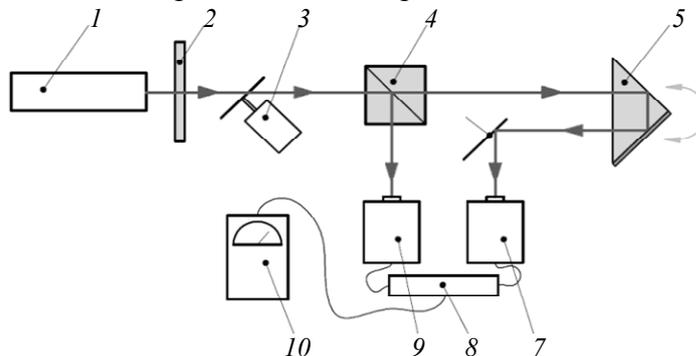


Рис. 1

В ходе измерений происходит вращение поворотного столика с точностью перемещения $1'$, образец облучается в диапазоне $\pm 9^\circ$ от угла полного внутреннего отражения (ПВО). По полученным данным строится зависимость интенсивности отраженного сигнала от угла падения на исследуемый образец.

Проверка работоспособности установки осуществлялась путем сравнения статистических измерений угла ПВО 90° призмы (стекло К8, показатель преломления $n = 1,515$) с рассчитанным по формулам Френеля [10] углом на $\lambda=632,8$ нм. Разброс значений составил 1,5 %.

В рассмотренной установке используется малорасходящееся излучение лазера, размер облученной области образца практически равен размеру лазерного пучка 0,7 мм. Пошаговое снятие показаний достаточно трудоемко и происходит сравнительно медленно (с шагом $0,1^\circ$), что не позволяет использовать угловую установку ППР для диагностики быстротекущих процессов.

Принцип установки ППР в расходящемся волновом пучке. Авторами работы [11] было предложено проводить измерения в расходящемся лазерном пучке. На рис. 2 представлена принципиальная схема установки. Источником излучения является лазерный генератор линии (632,8 нм). Угол расхождения лазерного пучка составляет 65° . Одним измерением захватывается большой диапазон углов (углы ПВО и плазмонного резонанса), нет необходимости вращать призму. Свет, отражаясь от образца, попадает на линейную ПЗС-матрицу. Специализированное устройство снимает значение интенсивности с каждого пиксела и определяет минимальную интенсивность на определенном угле, который характеризует резонанс.

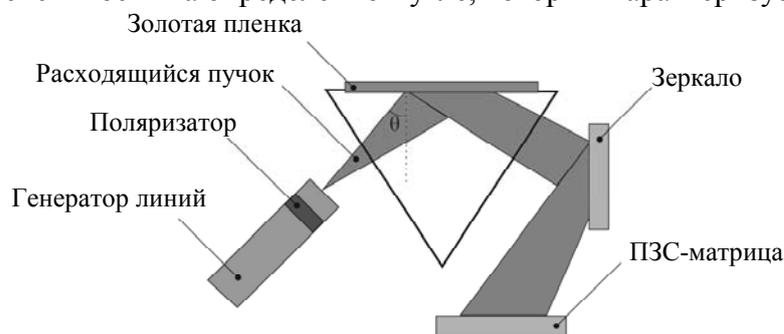


Рис. 2

Установка ППР в сходящемся волновом пучке. Альтернативной схемой, пригодной для детектирования тех или иных химических веществ в исследуемой среде, является схема ППР, использующая сходящийся лазерный пучок. При этом существенно упрощаются требования к размерам ПЗС-матрицы, что многократно снижает ее стоимость.

На рис. 3 представлена функциональная схема установки, работающей в сходящемся волновом пучке. Пучок лазера (1) расширяется с помощью телескопической системы (2) с 0,7 до 27 мм; далее сфокусированное линзой (3) излучение направляется зеркалом (4) на расположенный на гипотенузной грани призмы (5) образец (6). Отраженный сигнал поступает на ПЗС-матрицу (7). Падающий на металлическую пленку сфокусированный световой пучок содержит, как и в работе [11], лучи с разными углами падения, включающими угол ПВО и угол плазмонного резонанса, что позволяет за одно измерение охватить диапазон углов в 16° .

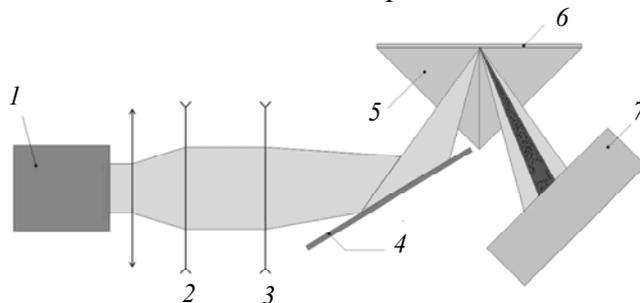


Рис. 3

Сравнительные измерения ППР. Измерения ППР проводились на установках в параллельном и в сходящемся волновых пучках на одинаковых образцах: золотых пленках толщиной 47 нм, напыленных на стеклянные подложки ТФ-1.

Измерения угла полного внутреннего отражения показали высокую повторяемость результатов. На рис. 4 представлено восемь резонансных кривых, полученных на ПЗС-матрице с интервалом 15 с. Повторяемость результатов составила 99,9 %.

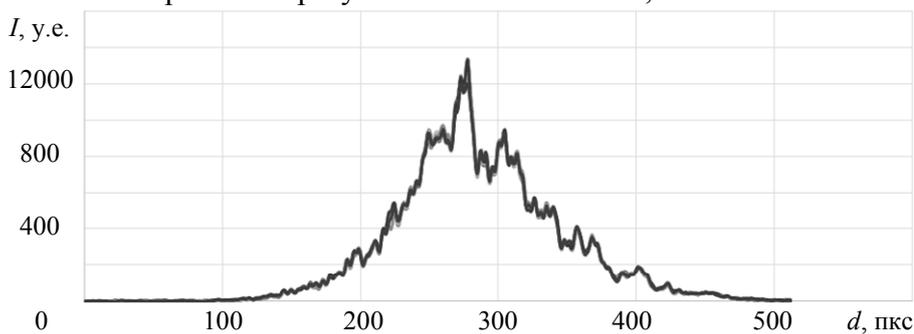


Рис. 4

На рис. 5 представлены резонансные кривые, полученные на золотых пленках толщиной 47 нм, напыленных на стеклянные подложки ТФ-1: кривая 1 рассчитана по формулам Френеля; кривая 2 получена на установке ППР в параллельном волновом пучке; кривая 3 получена на установке ППР в сходящемся пучке.

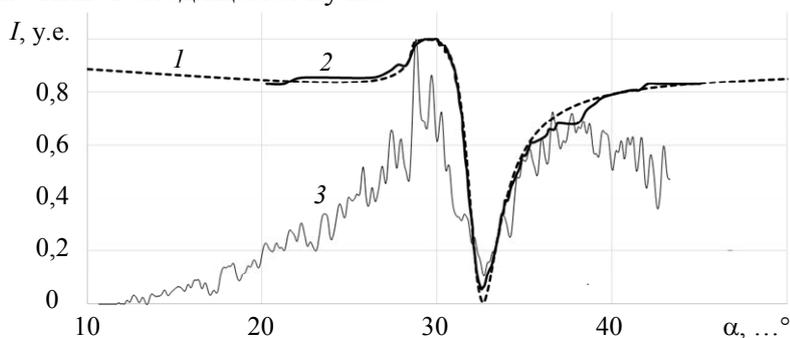


Рис. 5

Сравнение результатов измерений на двух установках показало, что резонансные углы совпадают с рассчитанными $32,61^\circ \pm 0,07$, что подтверждает работоспособность установки в сходящемся пучке. В то же время амплитуда резонансной кривой снижается с 0,96 для установки в параллельном пучке до 0,90 для установки в сходящемся пучке, а ширина резонансной кривой увеличивается на 23 %. Изменение формы резонансной кривой при переходе от дискретного к апертурному методу связано как с цифровой обработкой сигнала, так и с изменением условий возбуждения ППР: поверхностные плазмоны возбуждаются не при определенном угле падения, а в интервале углов. Большая ширина резонансной кривой соответствует меньшему времени жизни поверхностных плазмонов, что ведет к снижению чувствительности метода.

Заключение. Разработан и создан макет установки поверхностного плазмонного резонанса по конфигурации Кречманна на базе He-Ne-лазера в сходящемся пучке. Проведенные сравнительные измерения резонансных кривых на золотых пленках показали, что сенсор ППР в сходящемся пучке обеспечивает высокую повторяемость и точность измерений. В то же время при переходе от дискретного к апертурному методу измерений изменяются условия возбуждения поверхностных плазмонов, что способствует уширению резонансной кривой и снижению чувствительности метода. Простота и экономичность установки, а также уменьшение времени измерений с 30—90 мин до долей секунд позволяют использовать устройство для диагностики динамических процессов и экспресс-анализа сред.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mullett W. M., Lai E. P., Yeung J. M. Surface plasmon resonance-based immunoassays // *Methods*. 2000. Vol. 22. P. 77—91.
2. Homola J. Present and future of surface plasmon resonance biosensors // *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. Vol. 377. P. 528—539.
3. Jorgenson R., Yee S. A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance // *Sensors and Actuators B: Chem.* 1993. Vol. 12. P. 213—220.
4. Chen K. P., Lin C. W., Lee C. K., Lin S. M., Hsiao T. C. // *Conf. Proc. of Ann. Intern. Conf. of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society*. 2004. Vol. 3. P. 1972.
5. Chen S., Lin C. High-performance bimetallic film surface plasmon resonance sensor based on film thickness optimization // *Optik*. 2016. Vol. 127. P. 7514—7519.
6. Devanarayanan V. P., Manjuladevi V., Gupta R. K. Surface plasmon resonance sensor based on a new opto-mechanical scanning mechanism // *Sensors and Actuators B*. 2016. Vol. 227. P. 643—648.
7. Sadrolhosseini A. R., Naseri M., Kamari H. M. Surface plasmon resonance sensor for detecting of arsenic in aqueous solution using polypyrrole-chitosan-cobalt ferrite nanoparticles composite layer // *Optics Communications*. 2017. Vol. 383. P. 132—137.
8. Paliwal A., Gaur R., Sharma A., Tomar M., Gupta V. Sensitive optical biosensor based on Surface Plasmon Resonance using ZnO/Au bilayered structure // *Optik*. 2016. Vol. 127. P. 7642—7647. DOI: 10.1016/j.ijleo.2016.05.103.
9. Либенсон М. Н. Поверхностные электромагнитные волны оптического диапазона // *Сорос. образов. журн.* 1996. № 10. С. 92—98.
10. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1973. 719 с.
11. Chen R., Wang M., Wang S., Liang H., Hu X., Sun X., Zhu J., Ma L., Jiang M., Hu J., Li J. A low cost surface plasmon resonance biosensor using a laser line generator // *Optics Communications*. 2015. Vol. 349. P. 83—88.

Сведения об авторах

- Евгений Викторович Кузьмин** — аспирант; Университет ИТМО, кафедра лазерных технологий и систем; E-mail: kuzmin_evg@live.ru
- Роман Владимирович Дюкин** — канд. техн. наук; АО „ЛОМО“; инженер-технолог; E-mail: r.dyukin@gmail.com
- Галина Дмитриевна Шандыбина** — канд. физ.-мат. наук, доцент; Университет ИТМО, кафедра лазерных технологий и систем; E-mail: corchand@gmail.com

Рекомендована кафедрой
лазерных технологий и систем

Поступила в редакцию
24.12.16 г.

Ссылка для цитирования: Кузьмин Е. В., Дюкин Р. В., Шандыбина Г. Д. Сенсор поверхностного плазмонного резонанса для экспресс-анализа // *Изв. вузов. Приборостроение*. 2017. Т. 60, № 4. С. 375—380.

SURFACE PLASMON-RESONANCE SENSOR FOR EXPRESS ANALYSES

E. V. Kuzmin¹, R. V. Dukin², G. D. Shandybina¹

¹*ITMO University, 197101, St. Petersburg, Russia*
E-mail: corchand@gmail.com

²*LOMO JSC, 194044, St. Petersburg, Russia*

Surface plasmon resonance sensors are considered in Kretzmann configuration with different types of wave beams: parallel, diverging, and converging. Statistical measurements of the angle of total internal reflection of prism carried out in parallel wave beam with stepwise variation of the incidence angle, demonstrate high measurement accuracy of the method. Conversion from a discrete method to the measures of the entire diverging beam aperture allows to cover large range of angles, including the angles of total internal reflection and surface plasmon resonance, with a single measure. Therefore, the productivity of measurement process significantly increases without loss of accuracy. Changing the shape of the resonance curve in the transition from discrete to the aperture method is correlated with changes in the conditions of surface plasmons excitation. The large width of the resonance curve leads to a decrease in sensitivity of the method, and at the same time reduces significantly the time of measurements.

Keywords: surface plasmon resonance, laser irradiation, biochemical sensor devices

Data on authors

- Evgeny V. Kuzmin** — Post-Graduate Student; ITMO University, Department of Laser Technologies and Systems; E-mail: kuzmin_evg@live.ru
- Roman V. Dukin** — PhD; LOMO JSC; Engineer-Technologist; E-mail: r.dyukin@gmail.com
- Galina D. Shandybina** — PhD, Associate Professor; ITMO University, Department of Laser Technologies and Systems; E-mail: corchand@gmail.com

For citation: *Kuzmin E. V., Dukin R. V., Shandybina G. D.* Surface plasmon-resonance sensor for express analyses // Journal of Instrument Engineering. 2017. Vol. 60, N 4. P. 375—380 (in Russian).

DOI: 10.17586/0021-3454-2017-60-4-375-380