

УДК 53.082.56

В.К. Литвин, м.н.с.; А.М. Лопатинський, к.ф.-м.н., с.н.с.;

В.І. Чегель, д.ф.-м.н., пров.н.с.

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

КОМПАКТНИЙ ФЛЮОРИМЕТР ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛАЗМОН-РЕГУЛЬОВАНОЇ ФЛЮОРЕСЦЕНЦІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ МАСИВІВ ВИСОКОПРОВІДНИХ НАНОСТРУКТУР

Анотація. В роботі представлено метод флюориметрії з використанням явища локалізованого поверхневого плазмонного резонансу в масивах непорядкованих наноструктур золота та срібла. Для апробації такого методу проведено дослідження флюоресцентних властивостей системи «наноструктури-діелектричне покриття-модельний барвник» з використанням розробленого в рамках роботи компактного лазерного флюориметра.

Ключові слова: флюориметр, локалізований поверхневий плазмонний резонанс, наночипи.

ВСТУП

На сьогодні, число робіт, пов'язаних з вивченням явища флюоресценції – одного з найбільш тонких і складних оптичних явищ, невпинно зростає. Флюоресценція знайшла широке практичне застосування в біології та медицині. Так, реєстрація флюоресцентного випромінювання використовується для якісного та кількісного аналізів, вивчення будови та функцій біологічних систем. Проте, необхідний подальший розвиток методів та засобів для дослідження флюоресценції, направлений як на розробку потужніших універсальних інструментів так і на розробку економічних спеціалізованих аналізаторів. Особливої актуальності набуло використання наночастинок високопровідних металів як підсилювачів флюоресценції органічних барвників [1]. Для підсилення сигналу найчастіше використовуються наночастинки, в яких виникає явище локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР) – золото, срібло [2]. Таке підсилення дозволяє отримати сигнал флюоресценції на порядки вищий, що є важливою характеристикою чутливості флюоресцентного методу.

1. ОПИС ПРОТОТИПУ ФЛЮОРИМЕТРА

З врахуванням останніх тенденцій до використання високопровідних наноматеріалів в якості регуляторів сигналу флюоресценції, було вирішено створити прилад, який би дозволяв роботу з наночипами, тобто масивами високопровідних наноструктур на прозорій підкладинці. Використання сенсорного наночипа в біосенсорних та флюоресцентних дослідженнях має свої переваги перед вимірами з використанням класичних рідинних кювет, такі як здешевлення вимірів за рахунок використання меншої кількості флюоресцентного барвника та підвищення чутливості вимірів за рахунок підсилення сигналу високопровідними наночастинками. Результатом вирішення поставлених задач стало виготовлення прототипу портативного флюориметра. Його характеристики вказано в Таблиці 1.

Таблиця 1. Характеристики розробленого флюориметра

Тип джерела опромінення	Лінійка світлодіодів (360, 465, 525, 635 нм) лінійка лазерів (405, 532, 660 нм), білий світлодіод-опціонально
Тип детектора	ПЗС-матриця
Діапазон реєстрації флюоресценції	350-900 нм
Наявність монохроматора	ні
Мінімальний крок реєстрації флюоресценції	0.5 нм
Поріг детектування модельного барвника (Родамін 6Ж)	1 нмоль/л
Мін. час одного вимірювання	5 сек
Можливість використання планарних чутливих елементів (наночипів)	так
Автосамплер (автоматична подача проби)	ні
Напруга живлення	12 В
Вага	2 кг

Основними вузлами приладу є: джерела опромінення (набір світлодіодів – ультрафіолетовий, синій та зелений; блок напівпровідникових лазерів – фіолетовий, зелений, червоний), портативний реєстратор спектрів (спектрометр на дифракційній ґратці), тримач зразків, робоча кювета з прозорого матеріалу, сенсорний чип (встановлений в робочій кюветі), електронний блок керування джерелами опромінення (лазерами, світлодіодами). На рис. 1 приведено фото прототипу портативного флюориметра Fluorotest-Nano.



Рисунок 1. Прототип приладу Fluorotest-Nano.

Прилад дозволяє проводити дослідження як рідких, так і твердих (наприклад, тонкі плівки) зразків.

2. ВИГОТОВЛЕННЯ ЗРАЗКІВ

У якості плазмон-генеруючих елементів використовувались неупорядковані масиви наноструктур та срібла з діелектричним покриттям (SiO_2) різної

товщини, розташовані на поверхні скляної підкладки. Наноструктури золота були виготовлені шляхом термічного відпалу (450 °С, 2 год.) острівцевих плівок золота з масовою товщиною 12 нм. Наноструктури срібла були виготовлені шляхом термічного відпалу (250 °С, 1 год.) острівцевих плівок срібла з масовою товщиною 8 нм. Досліджувались зразки з товщиною роздільного шару діелектрику близько 10, 15, 20 та 25 нм, на кожний з яких був нанесений шар полімерного композиту, що складався з водного розчину барвника родаміну 6Ж (Р6Ж) та поліакрилової кислоти. Концентрація Р6Ж в полімерній матриці дорівнювала 10^{-5} моль/л.

3. ЕКСПЕРИМЕНТ

За допомогою прототипу флюориметра проведені експериментальні дослідження по визначенню рівня сигналу флюоресценції органічного барвника Р6Ж в полімерній матриці поблизу наноструктур золота та срібла в залежності від відстані молекул флюорофора до наночастинок.

Наноструктури золота (Au НС) та срібла (Ag НС) з різною товщиною діелектричного покриття опромінювалися лазером з довжиною хвилі 532 нм та вимірювалися спектри флюоресценції Р6Ж. Результати вимірювань показали (рис. 2, а), що для всіх зразків спостерігалось підсилення сигналу флюоресценції барвника поблизу наночастинок золота в порівнянні з сигналом, отриманим на подібних зразках без наночастинок. Максимальне підсилення сигналу флюоресценції (~22 рази) було отримане для зразків з ефективною товщиною шару діелектрику близько 20 нм, а залежність інтенсивності флюоресцентного сигналу від товщини діелектрику мала нелінійний характер (рис. 2, б).

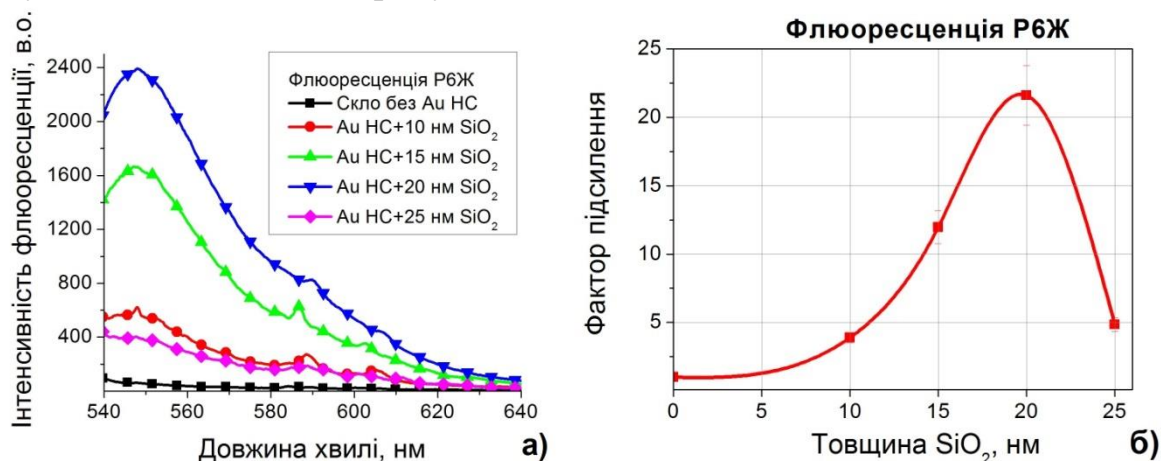


Рисунок 2. Спектральні залежності інтенсивності флюоресценції барвника Р6Ж для різних товщин діелектричного покриття SiO₂ на наноструктурах золота (а) та залежність фактору підсилення флюоресценції від товщини діелектричного покриття (б).

Результати вимірювань флюоресценції у випадку наноструктур срібла показали, що для всіх зразків (крім зразка з товщиною діелектрика 25 нм) спостерігалось підсилення сигналу флюоресценції барвника поблизу наночастинок срібла в порівнянні з сигналом, отриманим на подібних зразках без наночастинок (рис. 3, а). Максимальне підсилення сигналу флюоресценції (~2 рази) було отримане для зразків з ефективною товщиною шару діелектрику

близько 10 нм, а залежність інтенсивності флюоресцентного сигналу від товщини діелектрику мала характер, приведений на рис. 3, б.

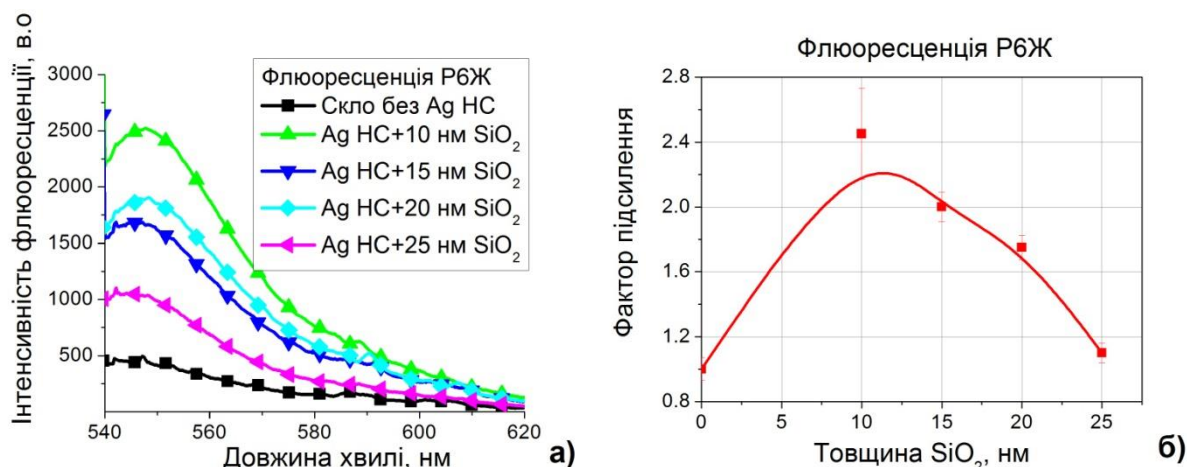


Рисунок 3. Спектральні залежності інтенсивності флюоресценції барвника Р6Ж для різних товщин діелектричного покриття SiO₂ на наноструктурах срібла (а) та залежність фактору підсилення флюоресценції від товщини діелектричного покриття (б).

4. ВИСНОВКИ

Спроековано та виготовлено прототип компактного флюориметра з можливістю регулювання сигналу флюоресценції. За результатами розробки отримано патент України на корисну модель [3]. Розроблений прилад та методика забезпечують швидкі (впродовж 5-10 хв.) та високочутливі флюоресцентні вимірювання. Прилад може бути використаний як для якісного біохімічного аналізу, так і в навчальних цілях, в університетських та дослідницьких лабораторіях.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Iosin M. Plasmon-enhanced fluorescence of dye molecules / M. Iosin, P. Baldeck, S. Astilean // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. – 2009. – Vol. 267. – P. 403-405.
- [2] Климов В.В. Наноплазмоника / В.В. Климов. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 480 с.
- [3] Патент 75984 UA, МПК G01N 21/00, G01N 21/64 (2006.01). Оптоелектронний біосенсор-флюориметр / Чегель В. І., Демченко О. П., Назаренко В. І., Литвин В. К., Лопатинський А. М., Кукла О. Л., Павлюченко О. С.; заявник Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова Національної академії наук України. – № у 201204938; заявл. 19.04.2012; опубл. 25.12.2012, бюл. № 24, 2012 р.

Наук. керівник – д.ф.-м.н., пров.н.с. Чегель В.І.