

آزمایشگاه بر روی فیبرنوری نوک مقعر مبتنی بر تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده برای حسگری همزمان ضریب شکست و دما

محمد مهدی باباخانی فرد، محمد اسماعیل زیبائی*، سروش رستمی.

پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.

چکیده

اطلاعات مقاله

زیست حسگرهای فیبرنوری به دلیل حساسیت بسیار بالا و قابلیت شناسایی تغییرات کوچک در نمونه های زیستی، ابزاری مؤثر برای تشخیص زودهنگام بیماری ها محسوب می شوند. حسگرهای غیرنشان دار مبتنی بر اندازه گیری تغییرات ضریب شکست، با ادغام فناوری پلاسمون سطحی جایگزیده عملکرد بسیار بهتری از نظر حساسیت و انتخاب پذیری به دست می آورند. در این مقاله حسگر فیبرنوری LSPR دوگانه مبتنی بر ساختار نوک مقعر با استفاده نانو ذرات ترکیبی از نانو ذرات طلا و نانو ذرات هسته @ پوسته طلا@ نقره برای اندازه گیری ضریب شکست و دما توسعه داده شده است. حساسیت ضریب شکستی حسگر مبتنی بر نانو ذرات طلا و هسته/پوسته در بازه ضریب شکستی RIU ۱/۳۶۰۴-۱/۳۳۳۲ به ترتیب برابر با ۱۸۴۵/۷۱ nm/RIU و ۱۹۸۴/۵۸ nm/RIU بدست آمده است. همچنین حساسیت ضریب شکستی مربوط به حالت LSPR نانوذرات طلا و هسته/پوسته در مبدل پیشنهادی عامل دار شده به نانوذرات ترکیبی، بترتیب ۱۵۶۷/۶۷ nm/RIU و ۱۷۸۷/۷۳ nm/RIU ارزیابی شده است. کاهش حساسیت ضریب شکستی نسبت به ساختار یگانه نانو ذرات بدلیل کاهش چگالی سطحی هر یک از نانو ذرات است که قابل چشمپوشی می باشد. یکی از چالش های مهم در عملکرد دقیق حسگرهای فیبرنوری، تأثیر تغییرات دمایی بر نتایج اندازه گیری است. حساسیت دمایی LSPR دوگانه در بازه دمایی ۲۰-۵۰°C، برای نانو ذرات طلا و هسته/پوسته بترتیب $S_{Au} = -1.2 \frac{nm}{^\circ C}$ و $S_{CS} = -1.32 \frac{nm}{^\circ C}$ بدست آمده است. برای کاهش حساسیت متقابل، از ماتریس حساسیت استفاده شده است که امکان اندازه گیری همزمان دقیق ضریب شکست و دما را فراهم می کند. نتایج بدست آمده نشان می دهد حسگر توسعه یافته بعنوان آزمایشگاه بر روی نوک فیبرنوری کاندیدی بسیار مناسبی برای پایش های دوگانه کاربردهای زیست حسگرهای فیبرنوری غیرنشان دار است.

واژگان کلیدی: آزمایشگاه بر روی نوک فیبر نوری، غیرنشان دار، ضریب شکست، دما، تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده، نانو ذرات هسته/پوسته.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۸/۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۹/۶

تاریخ چاپ: ۱۴۰۴/۹/۱۱

شاپای چاپی: 2588-493x

شاپای الکترونیکی: 2588-4921

* نویسنده مسئول

m_zibaye@sbu.ac.ir



مقدمه

امروزه تشخیص زودهنگام و درمان مدرن برپایه غلظت سنجی المان های زیستی و آشکارسازی ویروس ها و باکتری های بیماری زا در بدن انسان از جایگاه ویژه ای برخوردار هستند [۱-۳]. روش های متداول حسگری شامل فلورسانس، رنگ سنجی، طیف سنجی جذبی و الکتروشیمیایی بدلیل حساسیت و دقت پایین، زمان تشخیص بالا، عدم مقرون بصرفگی و پیچیدگی و زمان بر بودن روند حسگری، کارآمدی لازم برای پایش در لحظه سطوح مؤلفه های زیستی را ندارند [۳، ۴]. این در حالی است که روش حسگری بدون برچسب زنی با کنار گذاشتن برچسب زنی رنگدانه های فلئوروفوری و رادیواکتیو که ماهیت زیستی مولکول های هدف را دستخوش تغییر قرار می دهند، با اتکا به شناسایی تغییرات ضریب شکست مربوط به تغییرات غلظت نمونه، چالش ها و معایب روش های زیست حسگری اسبق را رفع کرده و بنابراین گزینه مناسبی برای حسگری غیرنشان دار لحظه ای زیستی با حساسیت و دقت بسیار بالا هستند [۴].

حسگرهای فیبرنوری به عنوان یکی از پیشرفته ترین فناوری های اندازه گیری در علوم زیستی و پزشکی، به دلیل ویژگی هایی مانند کوچکی ابعاد، حساسیت بالا، ایمنی الکتریکی، عدم تداخل الکترومغناطیسی، سازگاری زیستی و توانایی عملکرد در محیط های پیچیده فیزیولوژیکی، نقش مهمی را در توسعه سیستم های پایش دقیق و بلندرنگ ایفا می کنند. آزمایشگاه بر روی نوک فیبرنوری که یکی از انواع منحصر بفرد زیست حسگرهای فیبرنوری می باشد، بخاطر این که ناحیه حسگری آن بر روی نوک مبدل فیبر نوری است و عملیات حسگری خود را بر اساس سیگنال های بازتابی انجام می دهد و از این بابت حسگری درون کاشتی را محقق می سازد، سرآمد سایر زیست حسگرهای فیبرنوری است که پایش لحظه ای غلظت مؤلفه های زیستی در بدن و همچنین دمای بیولوژیکی بدن را تحقق می بخشد [۳-۵].

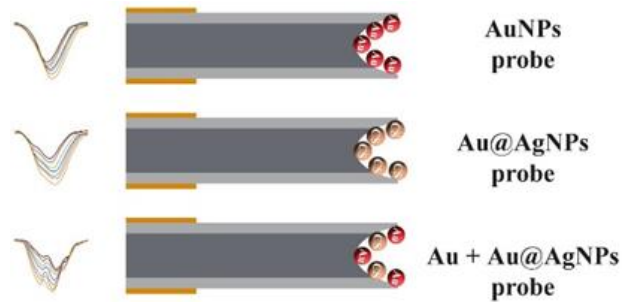
توسعه فناوری نانو، راه را برای افزایش حساسیت، انتخاب پذیری و کارایی حسگرهای فیبرنوری هموار کرده است. نانومواد با ویژگی های

فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد خود، از جمله نسبت سطح به حجم بالا، خواص الکترونی و نوری قابل تنظیم، و قابلیت عملکرد سطحی بالا، نقش کلیدی را در بهبود عملکرد حسگرهای نوری ایفا می کنند.

حسگرهای فیبرنوری مبتنی بر پلاسمون سطحی جایگزیده (LSPR) با استفاده از نانو ذرات فلزی مانند طلا یا نقره، امکان تشخیص سریع، دقیق و حساس نمونه های زیستی و شیمیایی را فراهم می کنند. در این حسگرها، نوسان الکترون ها در سطح نانو ذرات با نور ورودی برهم کنش کرده و پدیده ی LSPR را ایجاد می کند که نسبت به تغییرات ضریب شکست محیط اطراف بسیار حساس است. این حسگرها به دلیل ابعاد کوچک، عدم نیاز به تجهیزات نوری پیچیده و قابلیت عملکرد غیرنشان دار و بلندرنگ، برای کاربردهایی مانند تشخیص بیماری ها و پایش زیستی بسیار مناسب اند [۳، ۶-۷].

اهمیت پایش آنی سطوح مؤلفه های زیستی و همچنین دمای زیستی بدن انسان موجب شد که در این مقاله به گزارش ساخت سه آزمایشگاه بر روی نوک فیبرنوری که بترتیب عامل دار به نانو ذرات طلا ($AuNPs^1$)، هسته @ پوسته طلا@ نقره ($CSNPs^2$) و ساختار ترکیبی $AuNPs$ و $CSNPs$ شده اند پرداخته شود که طرحواره آن ها در شکل (۱) نشان داده شده است. لازم بذکر است که پس از ارزیابی پاسخدهی ضریب شکستی هر یک زیست حسگرهای اشاره شده، حساسیت دمایی دو قعر تشدیدی طیفی آزمایشگاه بر روی نوک فیبر نوری پیشنهادی که عامل دار به $AuNPs$ و $CSNPs$ شده بود مورد سنجش قرار گرفت و پس از تشکیل ماتریس مشخصه، حسگری همزمان ضریب شکستی و دمایی تحقق پیدا کرد.

² Core@Shell nanoparticles (CSNPs)¹ Au nanoparticles (Au NPs)



شکل ۱: طرحواره مبدل‌های فیبرنوری نوک مقعر عامل‌دار شده به نانوذرات AuNPs و CSNPs بمنظور حسگری ضریب‌شکستی و دما بصورت همزمان.

۱- تئوری عملکرد حسگری

حالت LSPR مبدل فیبر نوری در واقع نوسانات تشدید شده ابرالکترونی نانوذرات فلزی تثبیت شده بر فیبرنوری است که برهمکنش بسیار بالایی با مولکول‌های حسگری دارد، مخصوصاً این- که میدان این حالت فوتونیکی در بین نانوذرات فلزی بدام افتاده و اثر نقطه داغ بوقوع پیوسته شود [۳، ۶]. بر اساس تئوری تزویج حالتی، تحریک حالت LSPR هنگامی رخ می‌دهد که ثابت انتشار حالت هسته (β_{core}) که میدان میراثونده آن به نانوذرات نفوذ پیدا کرده است، برابر با ثابت انتشار موج منفصل پلاسمون سطحی جایگزیده (β_{LSPW}) نانوذرات تثبیت شده شود که مطابق رابطه‌های (۱) و (۲) بیان می‌شود:

$$\beta_{core} = \frac{2\pi}{\lambda} \times n_c \times \sin \theta_g = \frac{2\pi}{\lambda} \times n_{eff}^{core} \quad (1)$$

$$\beta_{LSPW} = \frac{2\pi}{\lambda} \times \sqrt{\frac{\epsilon_m \times n_{ext}^2}{\epsilon_m + n_{ext}^2}} = \frac{2\pi}{\lambda} \times n_{eff}^{LSPW} \quad (2)$$

که λ ، n_c و θ_g به ترتیب طول موج فضای آزاد، ضریب شکست هسته فیبرنوری و زاویه هدایت حالت هسته بوده و همچنین ϵ_m و n_{ext} به ترتیب گذردهی الکتریکی نانوذرات فلزی و ضریب شکست محیط اطراف نانوذرات هستند که n_{eff}^{LSPW} و n_{eff}^{core} نیز به ترتیب ضرایب شکست مؤثر حالت هسته و حالت موج منفصل پلاسمون سطحی جایگزیده می‌باشند.

در این حالت تطبیق فازی، حالت نوری هسته که با تمرکز بسیار بالایی در هسته فیبر نوری محبوس و طی پدیده بازتاب داخلی کلی هدایت می‌شود، از هسته فیبرنوری محو شده و تبدیل به حالت LSPR می‌شود و بخاطر همین، اتلاف نوری مبدل در طول موج تشدیدی λ_{res} تطابق فازی، بیشینه است [۳، ۶]. فورمول‌های β_{LSPW} و β_{core} در روابط (۱) و (۲) آورده شده‌اند [۳].

همان‌طور که در رابطه (۲) مشهود است، β_{LSPW} وابسته به ضریب شکست محیط حسگری n_{ext} است که با تغییرات غلظت نمونه، β_{LSPW} دستخوش تغییر قرار گرفته و λ_{res} تطابق فازی جابه‌جا می‌شود که این پدیده اساس حسگری حسگرهای فوتونیکی مبتنی بر LSPR است [۳، ۶]. لازم بذکر است که تغییرات دما نیز با تحت تاثیر قرار دادن ضریب شکست نمونه، λ_{res} حالت LSPR مبدل حسگری را جابه‌جا می‌کند، پس بنابراین مبدل‌های فیبرنوری مبتنی بر LSPR، گزینه مناسبی برای پایش لحظه‌ای دمای نمونه‌های زیستی نیز هستند.

۲- طراحی و ساخت

۲-۱ شبیه‌سازی و ساخت مبدل

فیبر نوری چندمدی با هسته سیلیکایی آلائیده به ژرمانیوم و با جنس غلاف سیلیکای خالص، وقتی در معرض خوردگی اسیدی با اسید هیدروفلوئوریک (HF^3) قرار می‌گیرد بدلیل بالا بودن نرخ خوردگی هسته نسبت به غلاف فیبر نوری یک میکرو لنز مقعر در نوک فیبر نوری ایجاد می‌شود. این ساختار موجب تمرکز نور در ناحیه نوک فیبر شده و برانگیزش پلاسمون سطحی ناشی از نانوذرات فلزی را تقویت می‌کند، که به نوبه خود برهمکنش نور- ماده بالایی را برای کاربردهای زیست حسگری فراهم می‌آورد. برای این منظور نوک فیبرنوری برای مدت ۵ دقیقه در ۴۰٪ HF قرار داده شده، سپس سریعاً با آب دیونیزه شستشو داده می‌شود و در دمای اتاق خشک

³ Hydrofluoric

پراکندگی دست کم از مرتبه $\frac{\lambda}{10}$ هستند، بیشینه اندازه شبکه-بندی ساختار مبدل به اندازه $\frac{\lambda}{10}$ در نظر گرفته شد [۸]. همچنین با توجه به این که جنس هسته و پوشش فیبر نوری مورد استفاده بترتیب از جنس سیلیکای آلائیده به ژرمانیوم و سیلیکای خالص بود، ضرایب شکست هسته و پوشش مبدل فیبرنوری نوک مقعر پیشنهادی بر اساس روابط سلمایر (۳) و (۴) تنظیم شد [۹].

$$n_{\text{core}}(\lambda) = \left(1 + \frac{(0.7028554)\lambda^2}{\lambda^2 - (0.0727723[\mu\text{m}])^2} + \frac{(0.4146307)\lambda^2}{\lambda^2 - (0.1143085[\mu\text{m}])^2} + \frac{(0.8974540)\lambda^2}{\lambda^2 - (9.896161[\mu\text{m}])^2}\right)^{1/2} \quad (3)$$

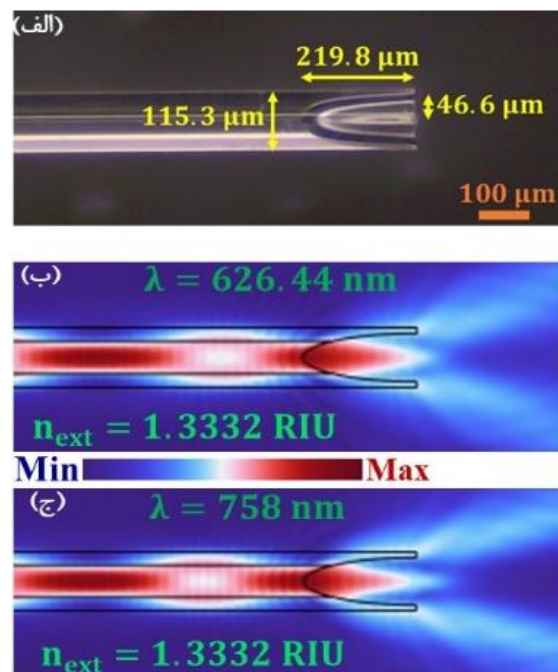
$$n_{\text{clad}}(\lambda) = \left(1 + \frac{(0.6961663)\lambda^2}{\lambda^2 - (0.0684043[\mu\text{m}])^2} + \frac{(0.4079426)\lambda^2}{\lambda^2 - (0.1162414[\mu\text{m}])^2} + \frac{(0.8974794)\lambda^2}{\lambda^2 - (9.896161[\mu\text{m}])^2}\right)^{1/2} \quad (4)$$

۲-۲ سنتز و مشخصه‌یابی نانوذرات

حالت LSPR آزمایشگاه بر روی فیبر نوری نوک مقعر پیشنهادی مبتنی بر Au NPs و CSNPs بوده است که بترتیب بر اساس روش کاهش مبتنی بر سدیم سیترات و اسکوربیک اسید سنتز شدند [۱۰-۱۱].

برای سنتز AuNPs در ابتدا مقدار ۱ میلی‌مولار HAuCl₄ و مقدار ۴۹/۵ میلی‌لیتر آب در حمام آب داغ در دمای ۱۰۰ °C همزده می‌شود و در حین همزدن مقدار ۰/۵ میلی‌لیتر محلول سدیم سیترات ۳۸/۸ میلی‌مولار به آن اضافه شده و محلول ترکیبی بمدت ۲۰ دقیقه همزده می‌شود تا برنگ قرمز سرکه‌ای درآید. پس از آنکه محلول محتوی AuNPs در دمای اتاق سرد شده و در دمای ۴ °C نگهداری می‌شود [۱۰]. آنالیز DLS^۷ مطابق شکل (۳. الف)، نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که میانگین اندازه AuNPs کروی سنتز شده تقریباً ۴۱/۳۶ nm است. همچنین طیف UV-Vis^۸ مطابق شکل

می‌شود که تصویر میکروسکوپی مبدل نوک مقعر ساخته شده در شکل (۲. الف) قابل مشاهده است.



شکل ۲: (الف) تصویر میکروسکوپی مبدل فیبرنوری نوک مقعر ساخته‌شده به‌مراه نمایه‌های میدان آن برای طول‌موج‌های تشدیدی LSPR (ب) Au NPs و (ج) CSNPs تثبیت‌شده.

نمایه‌های میدان شکل (۲. ب و ج) که مبتنی بر محاسبات روش المان محدود هستند، حاکی از آن است که نور خروجی مبدل فیبرنوری نوک مقعر ساخته شده، تمرکز بالایی را برای برهمکنش نور-ماده پیدا کرده است. بنابراین با تثبیت نانوذرات فلزی بر سطح نوک این مبدل می‌توان به حالت LSPR شدید برای امر زیست-حسگری دسترسی پیدا کرد.

شبیه‌سازی دوبعدی المان محدود انجام شده مبتنی بر فیزیک EWB^۴ و مطالعه BMA^۵ بوده و تحریک حالت نوری نیز توسط درگاه عددی صورت گرفته است؛ همچنین شرایط مرزی در نظر گرفته شده SBC^۶ بوده است تا مرزهای در نظر گرفته شده برای موج-های نوری وارده شفاف باشد؛ نظریه‌ای که پراکندگی غالب فیبرهای نوری، پراکندگی رایلی است و المان‌های پراکننده در این نوع

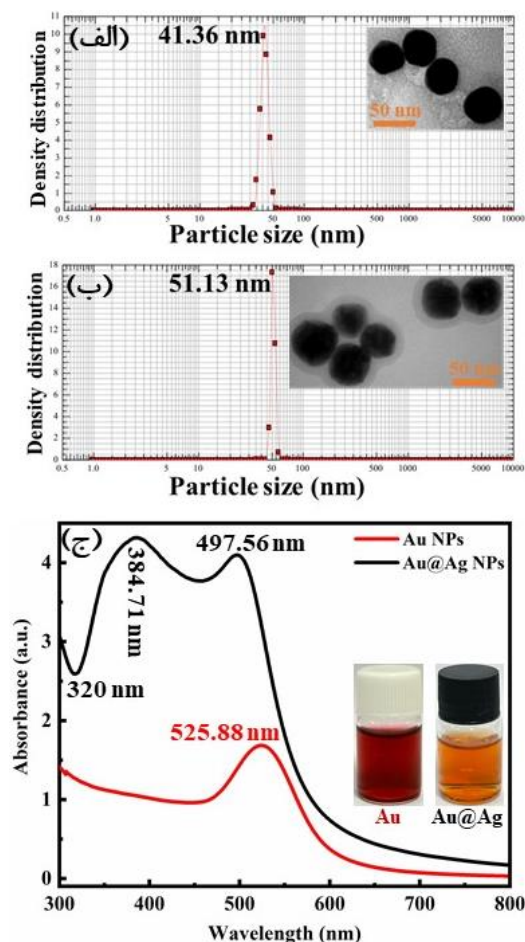
^۷ Dynamic light scattering

^۸ Ultraviolet-Visible

^۴ Electromagnetic waves beam envelopes

^۵ Boundary mode analysis

^۶ Scattering boundary condition



شکل ۳: آنالیزهای DLS و تصاویر TEM ذرات سنتز شده (الف) AuNPs، (ب) CSNPs و (ج) طیف‌های UV-Vis ذرات AuNPs و CSNPs.

۳-۲ ساخت حسگر LSPR

برای ساخت حسگر LSPR، نانو ذرات با استفاده از روش کووالانسی بر روی مبدل فیبرنوری تثبیت می‌شود. برای این منظور مطابق طرحواره شکل ۴، نوک مبدل بمدت ۳۰ دقیقه در محلول پیرانه‌ها (ترکیب H_2SO_4 و H_2O_2 با نسبت ۷ به ۳ حجمی) غوطه‌ور می‌شود تا گروه عاملی هیدروکسیل بر روی سطح پراب فعال شود و پس از شستن پراب با آب دیونیزه و خشک کردن آن در آن، برای فعال سازی گروه‌های عاملی سولفیدریل (تیول) بر روی سطح فیبرنوری، پراب عامل‌دار به هیدروکسیل بمدت ۱۲ ساعت در محلول $9 MPTMS$ ۲٪ غوطه‌ور و پس از شستشو و خشک شدن آن، مبدل در

(۳. ج)، بیشینه جذب AuNPs سنتز شده در طول موج nm ۵۲۵/۸۸ اتفاق می‌افتد.

برای سنتز CSNPs مقدار ۱۰ میلی‌لیتر AuNPs، ۱۵ میکرولیتر محلول ۲۵۳ میلی‌مولار $AgNO_3$ ، ۶۰ میکرولیتر محلول اسکوربیک اسید ۲۵۳ میلی‌مولار و ۷۷ میکرولیتر محلول NaOH ۲۵۳ میلی‌مولار در یک بشر ترکیب شده و بمدت ۳۰ دقیقه همزن مغناطیسی همزده می‌شود تا محلول برنگ قهوه‌ای پررنگ تبدیل شود. سپس برای حذف عوامل اضافی محلول بمدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شده و پس از عملیات جداسازی، به محلول نانو ذرات تولید شده CSNPs مقدار ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شده تا نانوذرات سنتز شده پایدارتر شوند [۱۱]. طیف DLS و تصویر TEM مطابق شکل (۳. ب) نشان می‌دهد که نانو ذرات CSNPs کروی سنتز شده دارای میانگین اندازه ۵۱/۱۳ نانومتر هستند. با توجه به طیف UV-Vis شکل (۳. ج)، طول‌موج‌های ۴۷۹/۵۶ نانومتر و ۳۸۴/۷۱ نانومتر بترتیب مربوط به بیشینه باند جذبی LSPR هسته طلا و پوسته نقره CSNPs هستند و همچنین طول‌موج دره ۳۲۰ نانومتر نیز مربوط به خصوصیت ذاتی گذارات الکترونی درون‌باندی پوسته نقره است که مستقل از سایز و هندسه نانوذرات می‌باشد [۳، ۱۱].

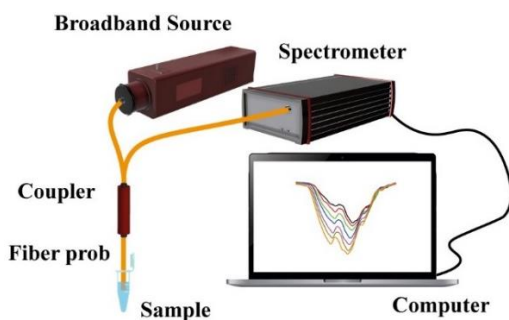
لازم بذکر است که با توجه به طیف‌های UV-Vis شکل (۳. ج)، برهمکنش دو قطبی هسته طلا و پوسته نقره CSNPs موجب شده است که بیشینه باند جذب LSPR نانوذرات طلا از طول‌موج ۵۲۵/۸۸ نانومتر به ۴۹۷/۵۶ نانومتر جابه‌جا شود [۳، ۱۱]. با توجه به تصویر TEM شکل (۳. ب)، ناحیه تاریک مرکزی نانوذرات مربوط به هسته طلا و ناحیه روشن اطراف آنها مربوط به پوسته نقره نانو ذرات CSNPs سنتز شده می‌باشد [۳، ۱۲].

⁹ 3-mercaptopropyltrimethoxysilane

۳- نتایج تجربی

۳-۱ چیدمان نوری حسگری

برای سنجش حساسیت و حد تشخیص ضریب شکست سنجی حسگر LSPR، طبق طرحواره شکل (۶)، نور یک چشمه پهن‌بند (Thorlabs, SLS201L/M) بداخل یکی از درگاه‌های کوپلر فیبرنوری 1×2 تزویج شده و سپس وارد درگاه حسگری می‌شود و نور بازتابی از طریق درگاه سوم کوپلر فیبرنوری توسط طیف سنج نوری (Avantes, Avaspec-3648) ثبت می‌شود. برای انجام فرایند سنجش حسگر LSPR در داخل محلول غوطه‌ور می‌شود. برای ارزیابی و اعتبارسنجی فرایندهای حسگری هر آزمایش به تعداد ۴ مرتبه تکرار شده تا خطای آزمایش نیز محاسبه شود. محلولهای ضریب شکستی با استفاده از محلول اتانول در بازه غلظتی ۰-۶۰٪ با محدوده ضریب شکست 1.3604 RIU^{12} -۱/۳۳۳۲ تهیه شده است [۳]. تست‌های دماسنجی در بازه دمایی $20-50^\circ \text{C}$ در دستگاه انکوباتور انجام شده است [۶].



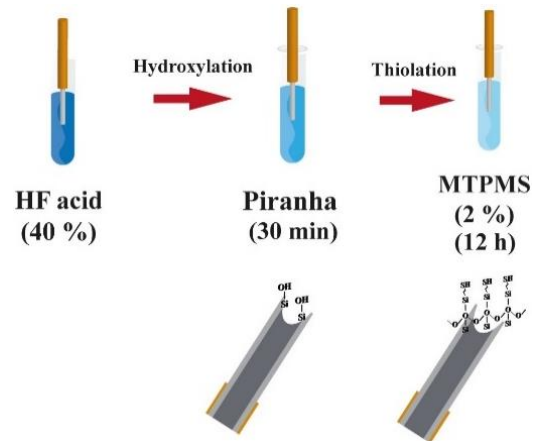
شکل ۶: طرحواره چیدمان نوری برای سنجش عملکرد حسگری.

۳-۲ مشخصه‌یابی حساسیت ضریب شکست-

سنجی و دمائی

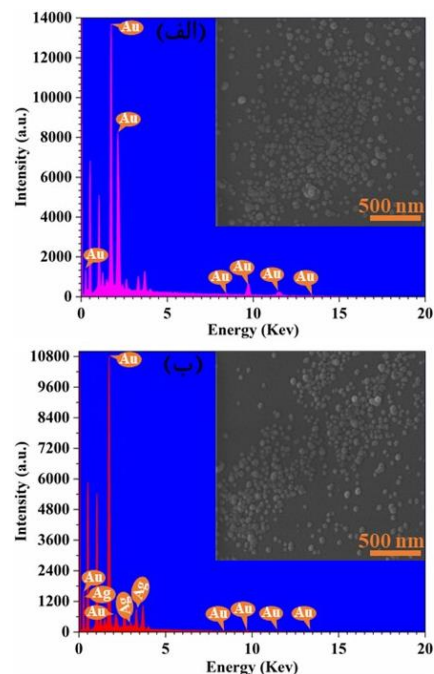
برای اندازه‌گیری حساسیت ضریب شکست سنجی حسگرهای مبتنی برنانوذرات Au NPs (مبدل ۱)، CSNPs (مبدل ۲) و ساختار ترکیبی (مبدل ۳)، پاسخ حسگری در بازه

محلول‌های AuNPs، CSNPs و ترکیب نانو ذرات بمدت ۱۲ ساعت غوطه‌ور شده تا نانوذرات بر روی سطح مبدل فیبرنوری تثبیت شوند [۳].



شکل ۴: طرحواره مراحل ساخت مبدل فیبرنوری نوک مقعر و فرآیند عامل‌دار کردن سطح حسگر.

طیف‌های EDS¹⁰ و تصاویر FESEM¹¹ نشان داده شده در شکل‌های (۵، الف و ب)، تثبیت AuNPs و CSNPs را روی سطح مبدل فیبرنوری را تایید می‌کنند [۳، ۶].

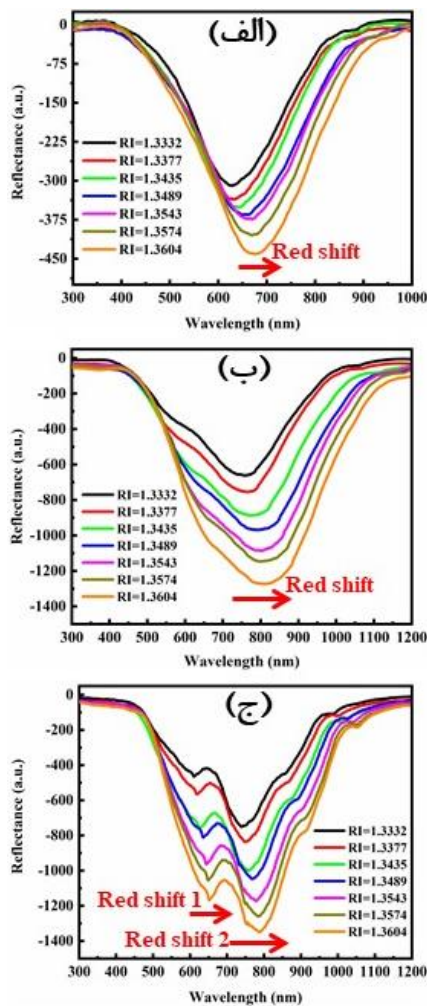


شکل ۵: آنالیزهای EDS و تصاویر FESEM مربوط به نوک پراب (الف) عامل‌دار شده به AuNPs و (ب) CSNPs.

¹² Refractive index unit

¹⁰ energy-dispersive X-ray spectroscopy

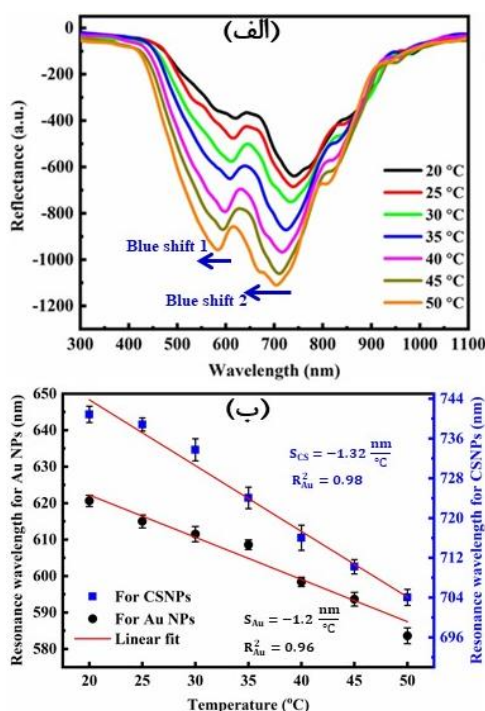
¹¹ Field emission scanning electron microscopy



شکل ۷: پاسخ طیفی حسگرهای LSPR مبتنی بر نانو ذرات الف) AuNPs، ب) CSNPs و ج) نانوذرات تلفیقی CSNPs و AuNPs در بازه ضریب شکستی ۱/۳۶۰۴ - ۱/۳۳۳۲.

ضریب شکستی RIU ۱/۳۳۳۲ تا ۱/۳۶۰۴ ارزیابی شده است. پاسخ طیفی هریک از حسگرها در شکل (۷. الف-ج) نشان داده شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که طول موج تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده (λ_{res}) با افزایش ضریب شکست برای مبدل ۱ به میزان ۴۸/۳۷ nm و مبدل ۲ به میزان ۵۲/۸۶ nm جابجایی داشته است. مطابق شکل (۸. الف و ب) حساسیت ضریب شکستی با استفاده از برازش خطی نمودار طول موج تشدید بر حسب ضریب شکست برای حسگرهای ۱ و ۲ به ترتیب برابر با ۱۸۴۵/۷۱ nm/RIU و ۱۹۸۴/۵۸ nm/RIU بدست می‌آید. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که حساسیت ضریب شکستی حسگر ۲ به میزان ۷/۵٪ افزایش یافته است که بخاطر تاثیر پوسته نقره می‌باشد. با توجه به اینکه تفکیک طول موجی طیف‌سنج مورد استفاده در حدود $\Delta\lambda \sim 0.34$ nm می‌باشد میزان حد تشخیص حسگری بر اساس نسبت تفکیک طیف‌سنج بر حساسیت S حسگر ($LOD = \frac{\Delta\lambda}{S}$) [۱۳]، مقدار RIU $10^{-4} \times 1/71$ بدست می‌آید.

در حسگر ۳ بدلیل تثبیت نانو ذرات ترکیبی مطابق شکل (۷. ج) دو طول موج تشدید LSPR بدست می‌آید. بطوریکه با افزایش ضریب شکست بطور همزمان هر دو λ_{res} ناشی از AuNPs و CSNPs قعر ۱ و ۲ طیفی بترتیب از ۶۱۱/۶۲ nm به ۶۵۳/۴۸ nm و از ۷۳۹/۹۴ nm به ۷۸۷/۹۱ nm جابه‌جایی قرمز پیدا می‌کنند. طبق شیب برازش خطی نمودار شکل (۸. ج)، قعرهای طول موج تشدید Au و CS. حساسیت‌های ضریب شکستی بترتیب ۱۵۶۷/۶۷ nm/RIU و ۱۷۸۷/۷۳ nm/RIU را دارا هستند. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که حساسیت ضریب شکستی برای حالت ترکیبی برای هریک از نانو ذرات به نسبت ۰/۹ کاهش یافته است که ناشی از کاهش چگالی سطحی هر یک از نانوذرات در حالت ترکیبی است. پاسخ طیفی دوگانه حسگر توسعه داده شده مبتنی بر نانوذرات ترکیبی می‌تواند کاندیدای بسیار مناسبی برای سنجش دو پارامتر حسگری باشد. با توجه به اینکه در فرایندهای زیست‌حسگری دما می‌تواند پارامتر مداخله‌گر باشد بنابراین می‌توان با سنجش همزمان ضریب شکست و دما فرایند جبران‌سازی حسگری انجام شود.

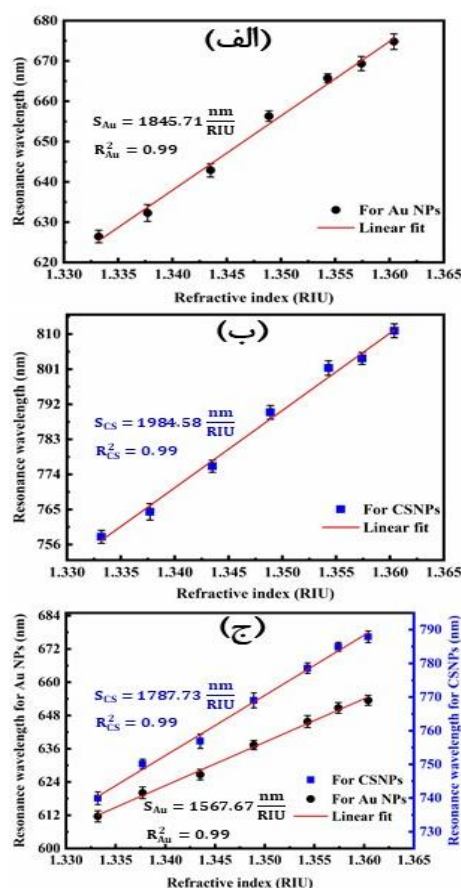


شکل ۹: الف) طیف های بازتابی و ب) λ_{res} حسگرعامل دار به نانوذرات ترکیبی NPs Au و CSNPs در بازه $20-50^{\circ}\text{C}$.

۳-۴ سنجش همزمان ضریب شکست و دما

در زیست حسگرهای فیبرنوری، تغییرات دما می تواند بر سیگنال نوری تأثیر گذاشته و موجب خطا در اندازه گیری ضریب شکست و یا غلظت شود. برای جبران این اثرات و افزایش دقت حسگر، تشکیل ماتریس مشخصه ضروری است. ماتریس مشخصه به عنوان مدل ریاضی، ارتباط بین تغییرات سیگنال نوری، دما و پارامتر ضریب شکست را توصیف می کند. با استفاده از این ماتریس، می توان اثرات دمایی را از سیگنال حسگر جدا کرده و تنها مقدار واقعی پارامتر هدف را استخراج کرد [۷، ۵].

برای این منظور با توجه به اینکه در ساختار حسگری با نانوذرات ترکیبی با ایجاد دو طیف LSPR و مشخص بودن حساسیت ضریب شکستی و دمایی هر یک از طول موج های تشدید می توان با استفاده از رابطه های (۵-۶) ماتریس مشخصه حسگر را توسعه داد [۷، ۵]. در این روابط $\Delta\lambda_1$ و $\Delta\lambda_2$ بترتیب جابه جایی طول موج های تشدید LSPR ۱ و



شکل ۸: نمودار حساسیت ضریب شکستی حسگرهای LSPR مبتنی بر الف) Au NPs، ب) CSNPs و ج) نانو ذرات تلفیقی Au NPs و CSNPs برحسب ضرایب شکست گوناگون نمونه.

برای اندازه گیری حساسیت دمایی، پاسخ طیفی حسگر LSPR دوگانه در بازه $20-50^{\circ}\text{C}$ با قرار دادن حسگر در داخل انکوباتور اندازه گیری شده است. پاسخ های طیفی حسگر با افزایش دما در شکل (۹الف) نشان داده شده است. نتایج بدست آمده نشان می دهد که با افزایش دما هر یک از طول موج های تشدید پلاسمونی به سمت طول موج های کوتاه تر جابجا می شوند. مطابق شکل (۹ب)، حساسیت دمایی مربوط به Au NPs و CSNPs حسگر دوگانه LSPR، بترتیب برابر با $1/2^{\circ}\text{C}$ و $1/32^{\circ}\text{C}$ است.

فرآیند مرکاپتوسیلان نانو ذرات بر روی نوک فیبرنوری تثبیت شده است. نانوذرات سنتز شده توسط آنالیزهای UV-Vis و TEM مشخصه‌یابی شده و فرایند تثبیت توسط آنالیزهای EDS و FESEM ارزیابی شده است. حساسیت ضریب شکستی برای حسگر LSPR مبتنی بر AuNPs و CSNPs به ترتیب برابر با $1845/71$ nm/RIU و $1984/58$ nm/RIU بدست آمده است. در حسگر LSPR مبتنی بر نانوذرات ترکیبی به دلیل تثبیت دو نانو ذره متفاوت، دو طول موج تشدیدی LSPR بدست می‌آید. حساسیت ضریب شکستی برای نانو ذرات طلا و هسته/پوسته در ساختار LSPR دوگانه به ترتیب برابر با $1567/67$ nm/RIU و $1845/71$ nm/RIU بدست می‌آید. کاهش حساسیت نسبت حالت یگانه به دلیل کاهش چگالی سطحی نانو ذرات تثبیت شده بر روی فیبرنوری است. حسگر LSPR دوگانه قابلیت همزمان‌سنجی دو پارامتر را دارد. با توجه به اینکه دما در فرایند زیست حسگری بعنوان یک عامل مداخله‌گر باید جبران سازی شود حساسیت دمایی حسگر نیز اندازه‌گیری شده است. با استفاده از تشکیل ماتریس مشخصه بصورت همزمان ضریب شکست و دما اندازه‌گیری شده است. بنابراین حسگر فیبرنوری توسعه داده شده می‌تواند بعنوان یک آزمایشگاه بر روی نوک فیبرنوری برای کاربردهای زیست حسگری مورد استفاده قرار گیرد.

منابع

- [۱] J. He, H. Pan, L. Feng, and W. Feng, "Dual-channel fiber-optic biosensors based on LSPR and SPR for the trace detection of rabies virus," *Applied Physics Letters*, vol. 126, no. 7, 2025.
- [۲] Y. Li et al., "Sandwich method-based sensitivity enhancement of Ω -shaped fiber optic LSPR for time-flexible bacterial detection," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 201, p. 113911, 2022.
- [۳] M.-M. Babakhani-Fard, M. I. Zibaii, S. Rostami, and H. Latifi, "Lab on-tip fiber based on dual side hole LSPR for vitamin K1 detection," *Sensors and Actuators Reports*, vol. 10, p. 100342, 2025.

۲. Δn و ΔT به ترتیب تغییرات ضریب شکست و دما، S_{n1}, S_{T1} و S_{n2}, S_{T2} به ترتیب حساسیت‌های ضریب شکستی و دمایی برای طول موجهای تشدید ۱ و ۲ و $|S|$ دترمینان ماتریس مشخصه S است.

$$\begin{pmatrix} \Delta\lambda_1 \\ \Delta\lambda_2 \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} \Delta n \\ \Delta T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{n1} & S_{T1} \\ S_{n2} & S_{T2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta n \\ \Delta T \end{pmatrix} \quad (5)$$

$$\begin{pmatrix} \Delta n \\ \Delta T \end{pmatrix} = \frac{1}{|S|} \begin{pmatrix} S_{T2} & -S_{T1} \\ -S_{n2} & S_{n1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta\lambda_1 \\ \Delta\lambda_2 \end{pmatrix} \quad (6)$$

بنابراین ماتریس مشخصه آزمایشگاه بر روی نوک فیبرنوری مبتنی بر ساختار LSPR دوگانه عامل‌دار به AuNPs و CSNPs برای حسگری همزمان ضریب شکست و دما، مطابق رابطه (۷) بدست می‌آید.

$$\begin{pmatrix} \Delta n \\ \Delta T \end{pmatrix} = \frac{1}{75.95} \begin{pmatrix} -1.32 & 1.2 \\ -1787.73 & 1567.67 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta\lambda_1 \\ \Delta\lambda_2 \end{pmatrix} \quad (7)$$

نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که ساختار پراب فیبرنوری با ساختار مقعر کاندیدای مناسبی برای افزایش میدان میراشونده در نوک فیبرنوری است که باعث تحریک پذیری بیشتر نانوذرات فلزی برای تشدید پلاسمون سطحی می‌شود. تلفیق نانوذرات ترکیبی با ساختار توسعه یافته قابلیت ساخت زیست حسگرهای فیبرنوری بعنوان آزمایشگاه بر روی نوک فیبرنوری برای پایش همزمان‌سنجی دو کمیت و یا جبران سازی دمائی را دارد.

۴- نتیجه گیری و بحث

زیست حسگرهای فیبرنوری مبتنی بر حالت LSPR بواسطه مزایای منحصر بفردی نظیر حساسیت و دقت بالا، آشکارسازی سطوح مولکول‌های زیستی بصورت غیرنشان‌دار، پاسخدهی زمانی فوق العاده کوتاه، کوچکی ابعاد و مصون بودن از نویزهای الکترونیکی خارجی، چالش‌ها و ایرادات روش‌های زیست حسگری مرسوم را رفع کرده و کاندیدای بسیار مناسبی برای پایش در لحظه سطوح مؤلفه‌های زیستی هستند. در این مقاله با تغییر ساختار هندسی نوک فیبرنوری با استفاده از خوردگی شیمیایی، میزان میدان میرا شونده در نوک فیبرنوری برای تحریک پلاسمون‌های سطحی جایگزیده افزایش داده شده است. برای بررسی میزان حساسیت حسگری سه ساختار مبتنی بر نانو ذرات AuNPs، CSNPs و نانوذرات ترکیبی توسعه داده شده است. نانوذرات بروش کاهش شیمیایی سنتز و با

- [۴] A. Cusano, M. Consales, A. Crescitelli, and A. Ricciardi, *Lab-on-fiber technology*. Springer, 2015.
- [۵] Rostami, M. I. Zibaii, M.-M. Babakhani-Fard, A. Layeghi, and H. Latifi, "Sensitivity enhancement and thermal compensation of LSPR-based optical fibre refractive index sensor using annealing of Au nanoparticles," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 395, p. 117015, 2025.
- [۶] S. Rostami, M. I. Zibaii, M.-M. Babakhani-Fard, A. Layeghi, and H. Latifi, "Sensitivity enhancement and thermal compensation of LSPR-based optical fibre refractive index sensor using annealing of Au nanoparticles," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 395, p. 117015, 2025.
- [۷] M. Li et al., "Cascaded Ω -shaped fiber-optic-based LSPR coated with hybridized nanolayers for refractive index and temperature simultaneous measurement," *Optics Letters*, vol. 50, no. 6, p. 1803, 2025.
- [۸] R. W. Pryor, *Multiphysics modeling using COMSOL®: a first principles approach*. Jones & Bartlett Publishers, 2009.
- [۹] R. A. Kadhim, L. Yuan, H. Xu, J. Wu, and Z. Wang, "Highly Sensitive D-Shaped Optical Fiber Surface Plasmon Resonance Refractive Index Sensor Based on Ag- α -Fe₂O₃ Grating," *IEEE Sensors Journal*, vol. 20, no. 17, pp. 9816–9824, 2020.
- [۱۰] J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold," *Discussions of the Faraday Society*, vol. 11, p. 55, 1951.
- [۱۱] A. K. Samal, L. Polavarapu, S. Rodal-Cedeira, L. M. Liz-Marzán, J. Pérez-Juste, and I. Pastoriza-Santos, "Size Tunable Au@Ag Core-Shell Nanoparticles: Synthesis and Surface-Enhanced Raman Scattering Properties," *Langmuir*, vol. 29, no. 48, pp. 15076–15082, 2013.
- [۱۲] N. Tran Truc Phuong et al., "Application of hybrid Au@Ag nanostructures in fiber optic biosensor for rapid detection of C-reactive protein," *Optical Materials*, vol. 143, p. 114184, 2023.
- [۱۳] R. Tabassum and B. D. Gupta, "Simultaneous estimation of vitamin K1 and heparin with low limit of detection using cascaded channels fiber optic surface plasmon resonance," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 86, pp. 48–55, Dec. 2016.

Concave-Tip Lab-on-Fiber Based on Localized Surface Plasmon Resonance for Simultaneous Refractive Index and Temperature Sensing

Mohammad-Mahdi Babakhani-Fard, Mohammad Ismail Zibaii*, Soroush Rostami.

Laser and Plasma Research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.

Article details

Received: 2025/10/25

Accepted: 2025/11/27

Published: 2025/12/02

ISSN: 2588-493x

eISSN: 2588-4821

Correspondence email:
m_zibaye@sbu.ac.ir



Abstract

Fiber optic biosensors are highly effective tools for early disease diagnosis due to their exceptional sensitivity and low detection limit of biological samples. Label-free sensors based on refractive index (RI) variation measurements exhibit enhanced sensitivity and selectivity when integrated with localized surface plasmon resonance (LSPR) technology. In this study, a dual LSPR fiber optic sensor based on a concave-tip structure combined with hybrid nanoparticles (NPs) of gold nanoparticles (AuNPs) and gold@silver core-shell NPs (CSNPs) is developed for simultaneous detection of RI and temperature. The RI sensitivity of sensors functionalized with AuNPs and CSNPs was measured at 1845.71 nm/RIU and 1984.58 nm/RIU within the RI range of 1.3332 to 1.3604 RIU, respectively. Also, the refractive index sensitivity of the LSPR mode for gold and core/shell nanoparticles within the proposed transducer functionalized with composite nanoparticles, has been evaluated as 1567.67 nm/RIU and 1787.73 nm/RIU, respectively. The slight reduction in sensitivity compared to single NP configurations is due to a decrease in surface NP density, which is negligible. A critical challenge in fiber optic sensor operation is the influence of temperature fluctuations on measurement accuracy. To address this issue, the temperature sensitivity of the dual LSPR sensor was measured in the range 20–50°C, resulting $S_{Au} = -1.2$ nm/°C and $S_{CS} = -1.32$ nm/°C for AuNPs and CSNPs, respectively. To mitigate cross-sensitivity, a sensitivity matrix was employed, enabling accurate simultaneous measurement of RI and temperature. These results demonstrate that the developed lab-on-fiber sensor is a promising candidate for dual-parameter monitoring in label-free fiber optic biosensing applications.

Keywords: Lab-on-fiber, label-free, refractive index, temperature, localized surface plasmon resonance (LSPR), core-shell nanoparticle.