# SLEDOVÁNÍ VLIVU KONCENTRACE ALKOHOLŮ NA ODEZVU MĚŘENOU METODOU PLASMONOVÉ REZONANCE

**MICHAL LESŇÁK[a], FRANTIŠEK STANĚK[a], JAROMÍR PIŠTORA[a] a MARIE STAŇKOVÁ[b]**

[a] *Institut fyziky, Hornicko-geologická fakulta, VŠB – Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/2171, 708 33 Ostrava,* [b] *Ústav soudního lékařství Fakultní nemocnice Ostrava, 17. listopadu 1790, 708 52 Ostrava*
*michal.lesnak@vsb.cz*

Došlo 19.10.11, přepracováno 19.6.12, přijato 14.9.12.

Klíčová slova: plasmonová rezonance, alkoholy, koncentrace roztoků

## Úvod

Metoda excitace povrchových plasmonů (Surface Plasmon Resonance – SPR) patří mezi moderní optické metody, které v posledních desetiletích nalezly uplatnění při měření pevných a kapalných látek a také při studiu různých povrchů. Extrémní citlivost[1] SPR na malé změny indexu lomu (až $10^{-8}$) je dosud úspěšně využívána zejména v senzorových aplikacích, především pro velmi citlivé detektory různorodých látek v chemii a biologii (například ke studiu kinetiky chemických reakcí)[2]. Další velkou skupinou aplikací SPR je měření materiálových a konstrukčních parametrů tenkých vrstev adsorbovaných na vhodné podložce.

Fyzikální jev excitace povrchových plasmonů byl pozorován již v roce 1902 Woodem[3,4], který zaregistroval neočekávaný pokles intenzity světla odraženého od zrcadla s mřížkou, neobjasnil však princip. Fyzikální podstatu začal zkoumat Lord Rayleigh[5], k pochopení jevu pak výrazně přispěl Fano[6], který jej vysvětlil pomocí excitace elektromagnetických povrchových vln. Úplné objasnění tohoto jevu podal až roku 1968 Otto[7] a v témže roce Kretschmann a Raether[8,9], když popsali dvě odlišné konfigurace vhodné pro excitaci povrchových plasmonů. Zhruba od konce 70. let minulého století se SPR využívá při studiu tenkých vrstev a jevů na rozhraní kov–dielektrikum. V počátcích 80. let minulého století se tato metoda začala uplatňovat také pro konstrukci biosenzorů, v současné době se široce používají senzory na principu SPR pro rychlou identifikaci řady biologicky aktivních látek, jako jsou proteiny, DNA, drogy, jedy apod.[10,11]. Perspektivní se jeví využití SPR v oblasti magnetooptiky[12].

Jako povrchové plasmony označujeme hromadné excitace elektronů, které jsou vázány na rozhraní mezi vodičem a izolantem[13]. Experimentálně lze povrchové plasmony generovat v planární multivrstvě nebo na periodickém rozhraní (mřížce). Plasmonové vlny (oscilace) mohou být vyvolány průchodem elektronového svazku nebo reakcí na elektromagnetickou vlnu. Elektromagnetická vlna dopadající na prostředí obsahující dostatečné množství volných nábojů (nejčastěji zlato), např. elektronů v kovu, se částečně odráží od této vrstvy a částečně proniká do prostředí pod vodivou vrstvou. Prošlá vlna má maximum své intenzity v rovině rozhraní a její intenzita exponenciálně klesá s kolmou vzdáleností od rozhraní (je označována jako evanescentní vlna). Tato vlna může za určitých podmínek vybudit v této oblasti oscilace volných nábojů.

Šíření elektromagnetické vlny kovem je možné pouze pro frekvence menší než plasmonová frekvence daného kovu[2]. V oblasti viditelného a blízkého infračerveného záření podmínku pro použití SPR splňují jen hliník, stříbro a zlato[2]. K vybuzení plasmonových oscilací lze využít polarizované světlo (p-polarizací) a musí být splněna podmínka rovnosti vlnových vektorů dopadajícího záření a plasmonů v rovině rozhraní kov–dielektrikum. Jelikož je vlnový vektor světla ve vzduchu (vakuu) menší než minimální kritická vlnová délka nutná pro excitaci plasmonů v kovu, není možné vybudit plasmony dopadem světla přímo ze vzduchu.

Existuje několik způsobů vybuzení povrchových plasmonů. V praxi se nejčastěji využívá vazebného hranolu v Ottově anebo Kretchmannově-Raetherově konfiguraci nebo periodické mřížky, viz obr. 1. U prvních dvou variant se nejčastěji používá zlatá vrstva, protože zlato je proti stříbru chemicky stabilnější.

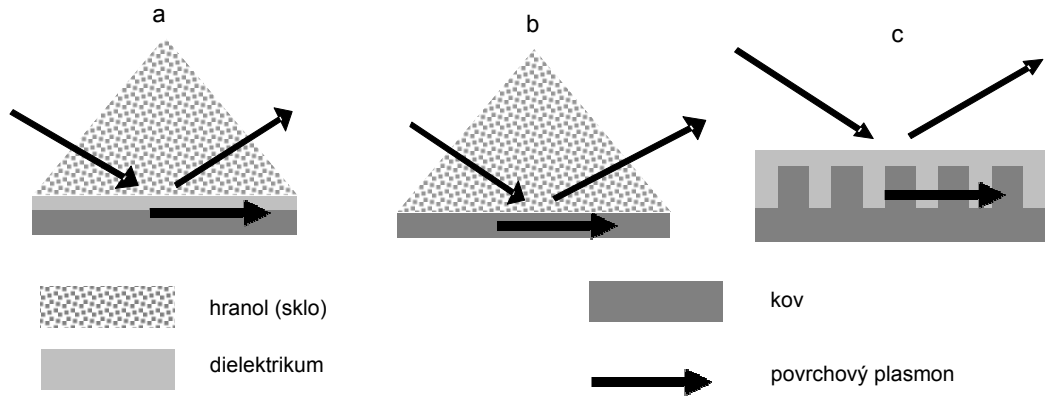
V prvním případě se využívá úplného odrazu na rozhraní mezi opticky hustším prostředím a prostředím opticky řidším. Povrchová (evanescentní) vlna může vyvolat vznik plasmonu na povrchu kovu (Ottova konfigurace – obr. 1a) nebo přímo v tenkém kovovém filmu excitací elektronů (Kretschmannova-Raetherova konfigurace – obr. 1b). Je-li vodivá vrstva dostatečně tenká (řádově desítky nm), povrchové plasmony mohou být vybuzeny na vzdálenějším rozhraní této vrstvy (ve směru dopadu světelné vlny vůči rovině dopadu). V případě mřížky dochází k difrakci na rozhraní majícím periodicitu srovnatelnou s vlnovou délkou dopadajícího svazku. Přitom jsou v důsledku interference produkovány jednak reflektované a transmitované módy, jednak módy evanescentní šířící se podél rozhraní, které mohou rovněž vybudit povrchové plasmony[25] (obr. 1c).

Evanescentní vlna je vybuzena při totálním odrazu (total internal reflection – TIR) na rozhraní mezi vazebním hranolem a navazující vrstvou, kterou je buď ultratenká dielektrická vrstva (vazební mezera), nebo přímo kov.

Pro případ planární homogenní izotropní struktury lze polohu rezonančního minima vyjádřit úhlem[14]:

$$\phi_{\mathrm{SP}} = \sqrt{\frac{\varepsilon^{(s)} \cdot \varepsilon^{(m)}}{\varepsilon^{(s)} + \varepsilon^{(m)} \varepsilon^{(d)}}} \qquad (1)$$

kde $\varepsilon^{(d)}$ je permitivita hranolu, $\varepsilon^{(m)}$ charakterizuje elektric-




Obr. 1. **Experimentální konfigurace pro excitaci povrchových plasmonů:** Ottovo uspořádání (a), Kretchmannovo-Raetherovo uspořádání (b), kovová mřížka (c)

ké vlastnosti kovu (v našem případě Au) a $\varepsilon^{(s)}$ je permitivita podložky.

Při optimalizaci optické odezvy senzorů fyzikálních veličin využívajících rezonance povrchových plasmonů se uplatňují dvě hlavní strategie a jejich kombinace: optimalizace geometrie senzoru a optimalizace volby konstrukčních materiálů. Např. v práci[15] autoři dosahují zlepšení odezvy SPR struktury přidáním dielektrické nanovrstvy na metalickou tenkou vrstvu. Stejného efektu bylo dosaženo použitím lamelární mřížky[16]. Speciálně u SPR systémů s hranolovou vazbou na rozhraní mezi vazebním hranolem a prostředím, v němž je buzena plasmonová vlna, se vkládají kovové mřížky s binárním nebo kosinovým profilem[17]. Uplatnily se i geometricky složitější struktury, např. tzv. "T" a "⊥" lamely[18] nebo periodicky uspořádané nanodráty[19].

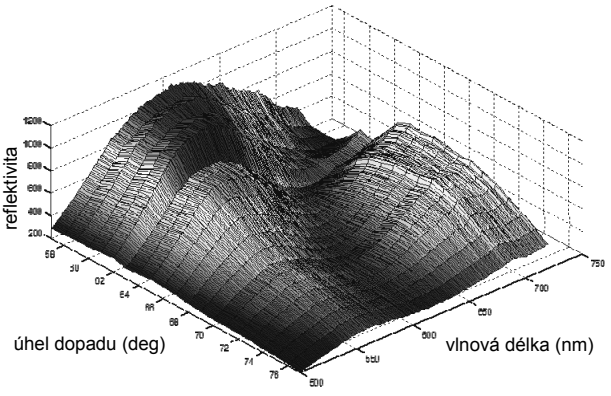
## Experimentální část

Při klasickém SPR měření se zaznamenává změna intenzity světla dopadajícího na detektor (reflektivita) v závislosti na úhlu dopadu. Tato měření jsou popisována v publikacích[20–23]. Měření je možno provádět nejenom na jediné vlnové délce, ale i spektrálně (v určitém rozsahu vlnových délek). Pak je možno zobrazit trojrozměrné grafy závislostí úhlu dopadu světelného paprsku, vlnové délky a intenzity dopadajícího světla na detektor[21]. Při jednom z experimentů jsme použili spektrální aparaturu se zdrojem bílého světla 75 W xenonovou výbojkou a jako detektor byl použit spektrometr USB650 Red Tide Spectrometer s měřícím rozsahem 350–1000 nm. Byl měřen kapalný vzorek (voda) pomoci Kretchmannovy-Raetherovy konfigurace. Průtoková cela byla umístěna na dvojném rotačním goniometru. Měření bylo prováděno v rozsahu 500 až 750 nm a v rozmezí 55° až 75° úhlu dopadu. Výsledek měření je zobrazen na obr. 2.

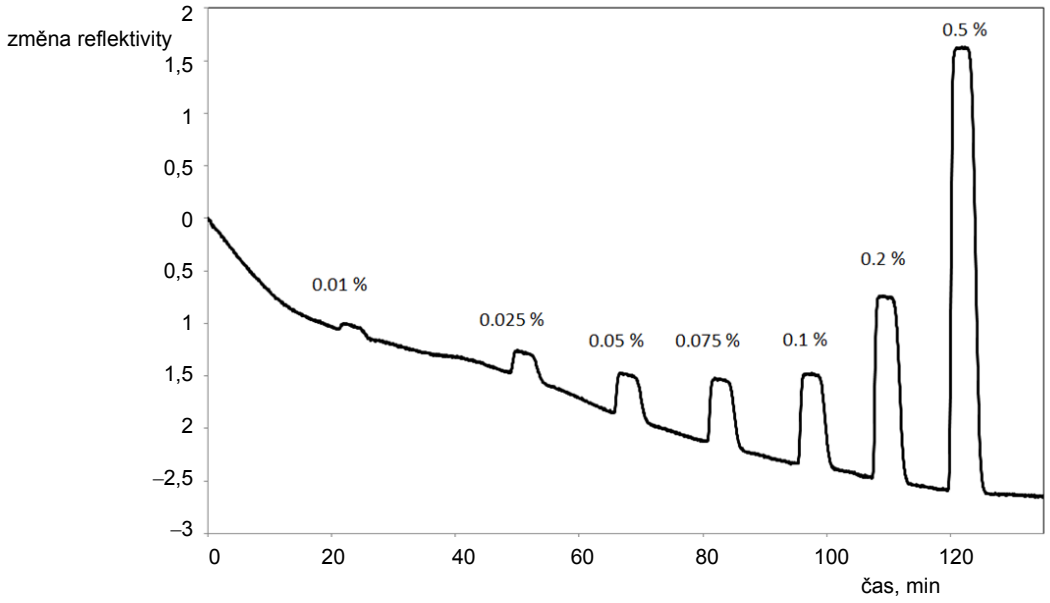
### Aparatura

Ke studiu možnosti měření koncentrace alkoholu bylo použito zařízení SPRi-Lab+™ od firmy JY-Horiba (Genoptics-Horiba Scientific, Orsay, France). Zařízení je založeno na měření reflektivity dopadajícího monochromatického p-polarizovaného světla (635 nm) na pevném úhlu dopadu. To umožňuje velmi rychlé získávání senzogramu (změna reflektivity v závislosti na čase) při neměnném úhlu dopadu. Při měření se používá Kretschmannova konfigurace.

Při experimentu bylo použito zařízení SPRi pro sledování vlivu koncentrace alkoholů na odezvu měřenou metodou plasmonové rezonance. Použit byl čip pouze se zlatou vrstvou. Použitá nosná kapalina byla demineralizovaná




Obr. 2. **Závislost reflektivity na vlnové délce a úhlu dopadu při měření SPR.** Měřená látka je voda, hranol je z materiálu SF10 (druh skla) s vrstvou 44 nm Au, je použita Kretchmannova-Raetherova konfigurace




Obr. 3. **Závislost změny reflektivity na čase pro stanovení *n*-butanolu,** originální měření

voda. Do této nosné kapaliny byly přidávány jednotlivé měřené vzorky diagnostikovaných látek prostřednictvím 200µl smyčky. Měření byla prováděna při teplotě 20 °C. Teplota byla udržována pomocí regulátoru od firmy Thorlabs. Pro dopravu kapaliny bylo používáno peristaltické čerpadlo (Minipuls 3M312, Gilson), rychlost průtoku kapaliny byla seřízena na 50 µl $min^{-1}$.

## Pracovní postup

Měření byla provedena na deseti vzorcích roztoků v následujícím pořadí: glycerol, ethanol, isopropanol, isobutanol, *n*-butanol, methanol, *n*-hexanol, ethylenglykol, sekundární butanol a terciální butanol. Měření každého vzorku bylo pětkrát opakováno za stejných podmínek. Na základě těchto opakování byl spočítán odhad nejistoty.

Tabulka I
Přehled naměřených parametrů koncentrací alkoholů

| Alkohol | Parametr[a] | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | a | b | tg β[$^0$] | korelační koeficient | odhad nejistoty | index lomu |
| Methanol | -0,015 | 1,54 | 57,04 | 0,994 | 0,038 | 1,329 |
| Ethanol | 0,10 | 5,02 | 78,73 | 0,997 | 0,070 | 1,3611 |
| Propan-2-ol | -0,013 | 5,62 | 79,96 | 0,997 | 0,073 | 1,377 |
| Propan-1,2,3-triol | -0,029 | 11,23 | 84,91 | 0,999 | 0,041 | 1,4593 |
| Butan-1-ol | 0,0014 | 8,42 | 83,32 | 0,999 | 0,032 | 1,3973 |
| 2-Methylpropan-1-ol | 0,074 | 7,61 | 82,51 | 0,999 | 0,056 | 1,39908 |
| Butan-2-ol | -0,011 | 8,56 | 83,33 | 0,999 | 0,079 | 1,3761 |
| 2-Methylpropan-2-ol | -0,10 | 7,75 | 82,64 | 0,998 | 0,092 | 1,3671 |
| Ethan-1,2-diol | -0,025 | 7,61 | 82,51 | 0,999 | 0,035 | 1.43854 |
| *n*-Hexan-1-ol | -0,16 | 17,69 | 86,76 | 0,999 | 0,15 | 1,4158 |

[a] Parametry a, b jsou koeficienty aproximace přímkou (f(x) = a.x+b) závislosti reflektivity na koncentraci. Parametr tg β udává úhel směrnice proložené přímky viz obr. 5

Koncentrace testovaných vzorků byla zvolena následovně (v gramech látky na 100 gramů roztoku, v hm.%): 0,5; 0,2; 0,1; 0,075; 0,05; 0,025; 0,01 (vstřikování testované látky do měřicí cely). Příslušná množství alkoholu byla odvážena pomocí analytických vah (zn. ADAM od firmy Schoeller) s citlivostí 0,000 1 g. Roztoky tvořily demineralizovaná voda a příslušný alkohol p. a. kvality.

Měření jsme prováděli při optimálním konstantním úhlu dopadu na hranol. Konkrétně naměřený senzogram je uveden na obr. 3. Na počátku byla prováděna kalibrace, a pak byla prováděna příslušná měření. K měření byl použit software dodaný firmou Genoptics-Horiba Scientific. Zpracování bylo prováděno pomocí programů MS Excel a Matlab.

## Výsledky

Výsledky měření jsou znázorněny pro *n*-butanol na obr. 3. Experimentální data byla signálově filtrována, abychom odstranili vliv protékající nosné látky (výsledný průběh zachycuje obr. 4). Na počátku je oblast stabilizace děje. Graf na obr. 3 dokumentuje lineární závislost mezi signálovou odezvou při aplikaci SPR a koncentrací sledované látky. Dosažené výsledky pro celý soubor testovaných látek jsou shrnuty v tabulce I.

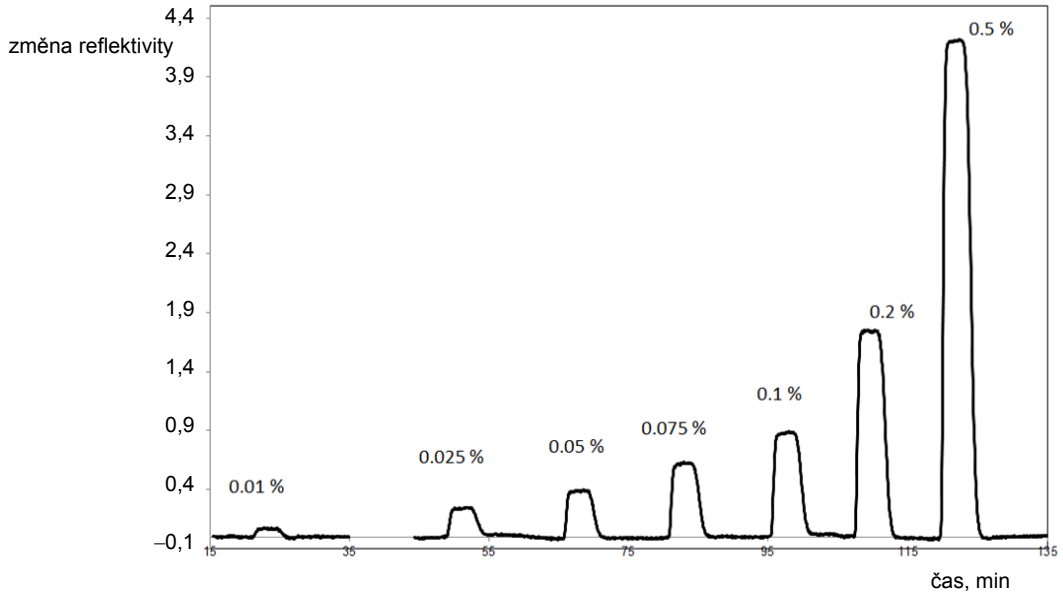
Při měření se měnilo pozadí, které se postupně v průběhu experimentu ustálilo. Obr. 4 zobrazuje průběh měření po odečtení pozadí. Na obr. 5 jsou zobrazeny naměřené výsledky změny reflektivity v závislosti na koncentraci.

## Závěr

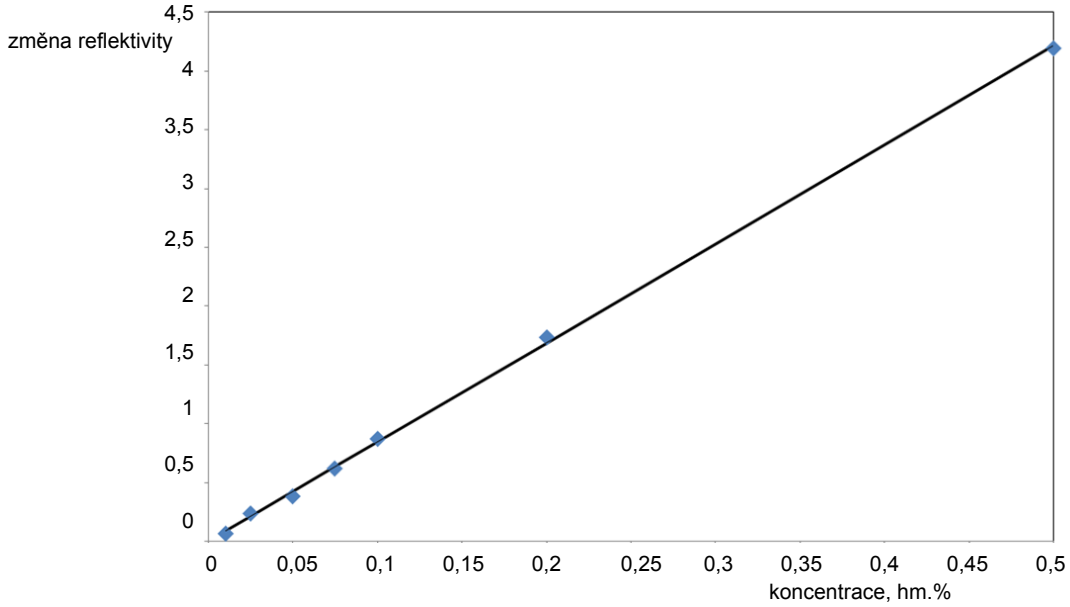
Lineární odezva SPR detektoru byla ověřena na standardních roztocích alkoholů v rozsahu koncentrací 0,01 až 0,5 hm.%. Příslušná směrnice přímkové závislosti závisí na počtu uhlíků a struktuře alkoholu a je závislá na indexu lomu kapaliny. Z námi testovaných látek nejnižší směrnice bylo dosaženo u methanolu, naopak jako nejcitlivější se použitá metoda projevila u hexanolu (přibližně řádový rozdíl). Z obr. 2 vyplývá, že námi použitá experimentální sestava jednoznačně reaguje na koncentraci 0,01 % *n*-butanolu. V aplikovaném roztoku to odpovídá změně indexu lomu $3 \cdot 10^{-6}$. Tato hodnota je ve shodě s údaji publikovanými pro konstrukci sériových a paralelních senzorů na bázi SPR pro analýzu kapalných látek[12]. Ukazuje se, že maticové uspořádání tenkovrstvých oblastí se zlatým pokrytím v nanoměřítku jako SPR senzoru umožňuje jednak studium nízkých koncentrací látek v roztoku, jednak přináší i informace o prostorovém rozložení diagnostikovaného média v roztoku. Uvedená geometrie senzoru SPR je cestou ke zvýšení citlivosti měřicí techniky na bázi plasmonových vln pro studium koncentrace alkoholů v daném roztoku.

Metoda SPR slouží k detekci a identifikaci daného alkoholu v roztoku a jeho kvantifikaci díky lineární závislosti na koncentraci. Nevýhodou je nutnost znát druh alkoholu, který je testován v nosné kapalině, kterou je voda.

*Příspěvek byl podpořen projektem RMTVC No. CZ.1.05/2.1.00/01.0040.*




Obr. 4. **Závislost změny reflektivity na čase pro stanovení *n*-butanolu,** po odečtení pozadí




Obr. 5. **Závislost změny reflektivity na koncentraci pro stanovení *n*-butanolu**

LITERATURA

1. Raether H.: *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer, Berlin 1988.
2. Homola J. (ed.): *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*. Springer, New York 2006.
3. Wood R. W.: Philos. Mag. *4*, 396 (1902).
4. Wood R. W.: Philos. Mag. *23*, 310 (1912).
5. Rayleigh J. W.: Proc. R. Soc. London, Ser. A *79*, 399 (1907).
6. Fano U.: J. Opt. Soc. Am. *31*, 213 (1941).
7. Otto A.: Z. Phys. *216*, 398 (1968).
8. Kretschmann E., Raether H.: Z. Naturforsh., A *23*, 2135 (1968).
9. Kretschmann E.: Z. Phys. *241*, 313 (1971).
10. Schasfoort R. B.M., Tudos A. J.: *Handbook of Surface Plasmon Resonance*. Royal Society of Chemistry, Cambridge 2008.
11. Liedberg B., Nylander C., Lundstorm I.: Sens. Actuators *4*, 299 (1983).
12. Lesňák M., Vlček J., Pištora J.: Hutnické Listy *3, 73* (2011).
13. Kretschmann E., Raether H.: Z. Naturforsch *A23*, 2135 (1968).
15. Iwata T., Komoda G.: Appl. Opt. *47*, 2386 (2008).
16. Abdulhalim I.: *The 2nd Mediterranean Conference on Nano-Photonics, MediNano-2, Athens, Greece, 26 – 27. Oct. 2009.*
17. Wu B., Wang Q.-K.: Chin. Phys. Lett. *25*, 1668 (2008).
18. Alleyne C. J.: Opt. Express *15*, 8163 (2007).
19. Byun K. M., Kim S. J.: Opt. Express *13*, 3737 (2005).
20. Talik A., Lesňák M., Pištora J.: *16th Polish-Slovak-Czech Optical Conference on Wave and Quantum Aspects of Contemporary Optics, Polanica Zdroj; 8. Sept. – 12. Sept. 2008*, Book of Abstracts (Agnieszka Popiolek-Masajada, ed.), str. 73.
21. Wang Y., Pištora J., Lesňák M., Vlček J., Staněk, F.: GeoSci. Eng. *4*, 53 (2009).
22. Vlček J., Pištora J., Lesňák M.: Proc. SPIE *7356*, 735622 (2009).
23. Talík A., Lesňák O., Pištora J.: GeoSci. Eng. *1*, 54 (2008).

**M. Lesňák[a], F. Staněk[a], J. Pištora[a], and M. Staňková[b]** *([a] Department of Physics, Mining-Geological Faculty, Mining University, Technical University, Ostrava, [b] Department of Forensic Medicine, University Hospital, Ostrava):* **Observation of the Influence of Alcohol Concentration on Plasmon Resonance Response**

Detection, identification and quantification of alcohol in aqueous solution by surface plasmon resonance is described.