UNICHECK

Власник документу:
Бевза Олег Миколайович

ID перевірки:
1004162731

Дата перевірки:
20.06.2020 13:54:55 EEST

Тип перевірки:
Doc vs Internet + Library

Дата звіту:
20.06.2020 13:55:57 EEST

ID користувача:
90740

Назва документу: 2020-bachelor-EDD_Mosiychuk_plazmonnyy_sensor_fch

ID файлу: 1004175171 **Кількість сторінок:** 27 **Кількість слів:** 9336 **Кількість символів:** 72084 **Розмір файлу:** 87.39 KB

18.2% Схожість

Найбільша схожість: 7.9% з джерело https://ivstem.kpi.ua/wp-content/uploads/2016/04/%D0%A1%D0%B5%D0%BD%D1%..

17.6% Схожість з Інтернет джерелами	25	Page 29
4.07% Текстові збіги по Бібліотеці акаунту	78	Page 29

0% Цитат

Не знайдено жодних цитат

0% Вилучень

Вилучений текст відсутній

Підміна символів

Заміна символів	29

Мосійчуку Олексію Васильовичу

Газовий плазмонний сенсор

РЕФЕРАТ

Ключові слова: поверхневий плазмонний резонанс, локалізований поверхневий плазмонний резонанс, поляритон, сенсор, теорія Мі, чутливий матеріал

Короткий зміст роботи: Дана дипломна робота присвячена дослідженню газового плазмонного сенсору. Розглянуто основні проблеми плазмоніки. У першому розділі описано оптичні сенсори, їх відмінності та властивості. Другий розділ присвячений локалізованому поверхневому резонансу, третій – сенсорам на поверхневому плазмонному резонансі, його характеристикам. У четвертому розділі розглянуто матеріали, які використовують в таких сенсорах.

АНОТАЦІЯ

Дана дипломна робота присвячена дослідженню можливості побудови газового сенсора на основі поверхневого плазмонного резонансу.

Робота складається з таких розділів: вступ, аналіз літератури, теоретичної частини, розрахунків та висновків. У вступі сформульована головна задача роботи і показана її актуальність. В аналізі літератури представлений огляд науково-технічної інформації по оптичним сенсорам, проблематика їхньої роботи та способи покращання характеристик. В теоретичній частині розглянуто фізичні принципи функціонування сенсорів на основі поверхневого плазмонного резонансу.

SUMMARY

This thesis is devoted to the study of the possibility of constructing a gas sensor based on surface plasmon resonance.

The work consists of the following sections: introduction, analysis of the literature, theoretical part, calculations and conclusions. The introduction formulates the main task of the work and shows its relevance. The analysis of the literature presents a review of scientific and technical information on optical sensors, the problems of their work and ways to improve performance. In the theoretical part the physical principles of functioning of sensors on the basis of surface plasmon resonance are considered.

Вступ

З кінця XX ст. інтенсивно розвиваються нові напрямки в електроніці та нанооптиці, котрі пов’язані з вивченням і застосуванням поверхневих електромагнітних хвиль. Такі хвилі називають поверхневими поляритонами, а поверхневі електромагнітні хвилі на межі середовищ з високою провідністю (з металом чи високолегованим напівпровідником) і повітрям – поверхневими плазмон-поляритонами, рідко - поверхневими плазмонами, тим самим виражаючи значний внесок електронної плазми (вільних носіїв заряду) у їх формування.

Вперше були описані поверхневі електромагнітні хвилі (ПЕХ) А. Зоммерфельдом у 1899 р. для випадку поширення хвилі вздовж циліндричного провідника. У 1902 р. фізик Р. Вуд зміг виявити темні лінії у спектрах дифракції білого світла на металевій гратці так називаємої аномалії Вуда: тобто світло деяких довжин хвиль не відбивалося і це означало, що його поглинала ґратка. Вуд не зміг пояснити причину такої аномалії, а лише констатував факт її існування.

Математично описав поширення електромагнітних хвиль уздовж поверхні Землі як провідника для пояснення далекого радіозв'язку І. Ценніке у 1907 р. Ролєй обґрунтував аномалію Вуда в 1907 р. Динамічна теорія гратки Релея була основана на розкладанні розсіяного електромагнітного поля тільки вихідними хвилями. Пізніше У. Фано припустив, що енергія світла, яке не відбивалося від ґратки, витрачалася на збудження поверхневої хвилі в ній. Фано також обґрунтував метод збудження поверхневих електромагнітних хвиль з використанням поверхневої дифракційної ґратки.

Вже у п'ятидесяті роки більшість експериментальних досліджень було присвячено саме втратам енергії електронів в газах і на тонких плівках.

Великим досягненням у дослідженні ПЕХ були роботи, в яких автори пояснювали аномалії Вуда втратами енергії через збудження електронів провідності, що створювало коливання в плазмі. Колективні коливання електронів провідності отримали назву плазмон.

Е. Кретчман та А. Отто продемонстрували наприкінці шістдесятих, оптичне збудження поверхневих плазмонів за методом порушеного повного внутрішнього відбиття. Збудження ПЕХ широко застосовувалося для визначення характеристик тонких плівок і хімічного зондування. В. Кноль та Б. Ротенхойсер запропонували схему у 1988 р. і реалізували мікроскоп на поверхневих хвилях. Цей мікроскоп був більш точним. Вони провели дослідження при використанні дифракційних решіток для збудження поверхневих плазмонів та зондування поверхні в якості альтернативи системі на основі призм повного внутрішнього відбиття. Потужний імпульс у дослідженні поверхневих плазмових хвиль дала праця французького фізика Т. Еббесена, який досліджував спектри пропускання металевих плівок з отворами, діаметр яких $d << \lambda$: якщо положення отворів було періодичним, то пропускання світла через таку систему зростало в кілька разів. Він пояснював тим, що те світло, яке падає на металеву плівку та проходить крізь отвори, збуджує поверхневі плазмони, які на іншому боці отвору і отже, вони знову перетворювалися у світло. Ця праця стала вихідною сформувала новий напрям фотоніки – "наноплазмоніка" .

У 1980 році найцікавіша шведська компанія Pharmacia почала досліджувати можливості використання поверхневих плазмонів в аналізаторах, що відкрило нову область досліджень - біосенсори. Біосенсорика - це найновіша перспективна галузь науки в галузі техніки, яка спрямована на розробку

високочутливих та експресивних аналітичних методів, розроблених спеціально для біомедичних досліджень. Окрім інших перспективних галузей, вони використовують фармакологію, виробництво харчових продуктів, екологічний контроль та природні ресурси для сільськогосподарського виробництва, тобто там, де має бути визначена концентрація певних хімічних та біологічних речовин, так званих аналітиків (компоненти, що визначаються) у різних середовищах. У 1984 р. Були розроблені перші аналітичні прилади на основі поверхневого плазмону та розроблені відповідні поверхні чутливих елементів цих інструментів.

1. Оптичні сенсори

Оптичні сенсори мають багато переваг перед електрохімічними та механічними методами. Перевага - висока швидкодія, точність вимірювання параметрів аналіту, висока чутливість та широкий діапазон застосування, але також є недолік - висока вартість вимірювального обладнання. Найбільш часто використовувані оптичні методи: абсорбція, флуоресценція, хемілюмінесценція та поверхневий плазмонний резонанс (ППР).

1.1.1. Хемілюменісцентні сенсори

Хемілюмінесценція - це дуже на сьогоднішній день перспективний оптичний метод виявлення аналіту, в якому джерелом вторинних фотонів є пряма фотохімічна реакція або реакція мітки ферменту, яка індукована хімічною реакцією. Плюсом цього методу полягає в тому, що не потрібно використовувати ні джерело збуджених вторинних фоторевертів, ні фільтри вторинних фоторевертів, а це суттєво зменшує внесок інструментальної помилки. Метод виявлення хімічних та біологічних реакцій таких датчиків не потребує складних приладів, що с сильно зменшує вагу, габарити та збільшує транспортабельність аналітичних інструментів. Хемілюмінесценція пропонує простий метод виявлення аналіту і особливістю даних пристроїв є необхідність використання високочутливих фотодетекторів з низьким внутрішнім шумом, що значно збільшує витрати не тільки на датчики, але і на все вимірювальне обладнання.

1.1.2.Абсорбційні сенсори

Адсорбційні датчики використовують методи вимірювання оптичної щільності, котрі передбачають визначення концентрації аналіту вимірюванням ослаблення інтенсивності світла певної довжини хвилі, що пройшла через аналіт. У лабораторії вимірювання ослаблення світла проводять за допомогою УФ-спектроскопії. Поглинання ультрафіолету вперше спробував застосував Густафссон. Основним недоліком даного методу виявлення поглинання на основі мікрофлюїдів є те, що в міру зменшення обсягів вибірки довжина оптичного шляху через зразок зменшується, а отже і зменшує чутливість згідно закону Ламберта. Тому головним недоліком адсорбційних датчиків є великий розмір та вузький спектральний діапазон змін.

1.1.3.Флуоресцентні сенсори

Флуоресцентні сенсори використовують явище флуоресценції, яке полягає у емісії вторинних фотонів продуктами реакції взаємодії аналіту з рецептором під впливом збуджуючого випромінювання. Тривалість флуоресценції - це і є час життя електронів в збудженому стані.

Флуоресцентний барвник має молекулу, білок або квантову крапку, які можуть мітити аналіти як білки, нуклеїнові кислоти, ліпіди тощо. Наявність високоякісних методів флуоресцентного маркування дозволяє використовувати флуоресценцію в мікроміниатюрних вимірювальних системах, які широко застосовуються. На сьогоднішній день флуоресцентний сенсор має такі компоненти: джерело збуджуючого випромінювання; фторофор; фільтри для довжини хвилі вторинних фотонів для ізоляції їх від фотонів збудження; фотоприймач, який виявляє вторинні фотони і може видати відповідний електричний сигнал, пропорційний інтенсивності випромінювання вторинного фотона.

Для підвищення чутливості вимірювання та зниження межі виявлення сенсор виготовляється двома вимірювальними оптичними каналами: опорними та реєструючим (рис.1.1).

Рис. 1.1. Структурна схема двохканального флуорометра

Світло падає від джерела випромінювання збудження 1 через модулятор інтенсивності 2 на напівпрозору пластину 3, яка ділить оптичний сигнал на два однакові компоненти: одна йде до фотодетектора опорного каналу 5, а інша складова, що відображається зразком 4, переходить до фотоприймача. Канал запису 6. Сигнали порівнюються в компараторі 7, різниця між опорним і записуючим сигналами змінює стан індикатора 8. Інформаційний сигнал є або відношенням амплітуд інтенсивності цих компонентів, або зсувом фаз між ними. Розмір зсуву фази φ та відношення амплітуд опорного і записуючого сигналів A0 / A залежать як від довжини хвилі (частоти коливань) випромінювання збудження, так і від затримки часу τ між фазою флуоресценції та фазою випромінювання збудження.Проте незважаючі на широке коло застосування флуоресцентних сенсорів основним їх недоліком є не можливість вимірювати низькорівневі сигнали.

1.2. Резонансні механізми збудження локалізованих поверхневих плазмонів у кластерних плівках золота

Якщо зменшити товщину плівки неперервність структури поступово порушується, і особливості морфології починають відігравати значну роль у плазмонових ефектах. Зокрема, взаємодія світла з ультратонкими острівцями Au-плівки при товщині dm = 5 нм проявляється резонансним збудженням локалізованих поверхневих плазмонів (ЛПП), що на рис.1.2. представлено що у спектрах поляризаційної різниці та коефіцієнтів відбивання *s*- та p-поляризованого випромінювання, а відповідно R_s^2 та R_p^2, при куті падіння θ = 60º.Обумовлене від'ємне значення амплітуди резонансним збудженням ЛПП

одночасно *s*- та p-станами поляризації. Внаслідок цієї взаємодії електромагнітного поля і Au-плівки поглинання s-поляризованого випромінювання збільшується порівняно з p-поляризованим,а отже зменшується амплітуда R_s^2 в порівнянні з R_p^2.

На рис. 1.2 показані результати дослідження у широкому діапазоні кутів падіння спектрів $\rho(\lambda)$ для цієї ж плівки. Всі представлені спектри $\rho(\lambda)$ мають від'ємне значення амплітуди та зсув екстремуму близько λ = 570 нм у довгохвильову область спектру при збільшенні кута падіння випромінювання.

Рис. 1.2. Спектральні характеристики поляризаційної різниці ρ(λ) та коефіцієнтів відбивання *s*- та *p*-поляризованого випромінювання, відповідно R^2 та R_p^2 при куті падіння світла 60º для Au-плівки при $d_м$ = 5 нм

Рис. 1.3. Спектральні залежності поляризаційної різниці ρ(λ) при різних кутах падіння світла θ для Au-плівки при $d_м$ = 5 нм

Проведення спектрального аналізу кривих ρ(λ), зображених на рис. 1.3, показано на рис. 1.4 на даному прикладі розкладу експериментальної характеристики ρ(λ) при куті падіння θ = 55º. Вона приведеної до частотного вигляду ρ(ω). На підставі апроксимації поляризаційної різниці функціями нормального розподілу Гауса криву ρ(ω) розклали на компоненти, які характеризують прояв локалізованого поверхневого плазмонного резонансу різної природи: на ізольованих наночастинках з екстремумами в діапазоні $\omega_{лпп}$ = (4.34 ÷ 4.36)·10^{15} Гц та дипольної або електродинамічної природи з екстремумами близько $\omega_{лпп}$ = 3.33·10^{15} Гц .

Рис. 1.4. Частотна характеристика поляризаційної різниці ρ(ω) при куті падіння θ = 55º (суцільна крива) та апроксимація експериментальної кривої функціями Гауса для Au-плівки при $d_м$ = 5 нм

Отримані основні частоти ЛПП різних мод було використано для побудови експериментальної дисперсійної характеристики ω(k), яка показана на рис. 1.5. Вона пов'язує частоту електромагнітного випромінювання та хвильовий вектор також вказує на різні механізми резонансного збудження ЛПП: на ізольованих Au-плівка (високочастотна гілка) та між наночастинками (низькочастотна гілка) за рахунок їх дипольної взаємодії. Зокрема, нахил низькочастотної ω(k) вказує на від'ємне значення групової швидкості поверхневих плазмонних збуджень, що пов'язане з проявом просторової дисперсії, а отже залежністю діелектричної проникності не лише від частоти, але й від хвильового вектора.

Рис. 1.5. Дисперсійні залежності ω(k) локалізованих поверхневих плазмонів для Au-плівки $d_м$ = 5 нм

Висновок 1 розділу

За даний розділ було розглянуто різні сенсори види та їх частотні характеристики, спектральні залежності, Резонансні механізми збудження локалізованих поверхневих плазмонів у кластерних плівках золота та їх характеристики.

2. Локалізований поверхневий плазмонний резонанс (ЛППР) в наноструктурах золота та срібла

2.1 Теоретичне підґрунтя методу ЛППР

Наночастинки дорогоцінного металу виявляють властивість підтримувати локалізований резонанс поверхні плазмону. Конфігурація збуджених локалізованих плазмонів та їх частота залежатимуть від розміру, форми та оптичних констант наночастинок, а також завжди діелектричних властивостей середовища. У найпростішому випадку сферичної частинки, розмір якої значно менший за довжину хвилі світла, поляризація частинки визначається співвідношенням:

де R – радіус наночастинки, εa – діелектрична функція матеріалу частинки, ε – діелектрична функція середовища, що оточує частинку. Коли частота ω падаючого світла збігається з частотою, яка є мінімальним значенням абсолютного значення знаменника & epsi; + 2? а відповідає збудженню дипольного режиму локалізованої поверхневої плазмони, що проявляється піком поляризаційного спектру.

Виникнення ЛППР призводить до посилення згасання світла наночастинками. Загальноприйнятим теоретичним методом моделювання оптичних властивостей, зокрема вимирання наночастинок, є теорія розсіювання Мі для сферичних частинок. Спектр поперечного перерізу згасання металевої сфери, розмір якої значно менший за довжину хвилі світла, у дипольному наближенні описується спрощеною формулою Мі:

де V - об’єм наночастинки, ε′(ω) та ε′′(ω) - дійсна та уявна частини діелектричної функції матеріалу частинки.

Потрібно враховувати моди локалізованого плазмона вищих мультипольних порядків у випадку більших сферичних наночастинок.

Відповідно до розміру наночастинки, діелектрична функція золота змінюється в межах моделі скорочення середнього вільного шляху електронів. Ця модифікація здійснюється шляхом впровадження ефективного часу релаксації електронів

де $\tau bulk$ = 9,3·10–15 с – час релаксації електронів для масивного золота,

V_F = 1,4·10$_6$ м/с це швидкість Фермі, R – радіус сферичної наночастинки; A – константа, яка для досліджуваних сферичних наночастинок та ізотропного поверхневого розсіяння електронів може бути прийнята рівною =1. Час релаксації електронів Залежний від розміру, використовується для модифікації значень діелектричної функції у моделі Друде-Лоренца:

де ω_p = 1,37·10$_{16}$ рад/с плазмова частот для масивного золота.

Скориговані відносно розміру оптичні константи наночастинок золота розраховуються відповідно до наступних співвідношень:

2.2. Особливості відгуку ЛППР-біосенсора на базі наночастинок золота

Особливістю формування оптичної відповіді ЛППР-біосенсора є її

залежність від набору властивостей чутливого елемента біосенсора, досліджуваних біооб'єктів та їх середовища.

Незважаючи на інтенсивні дослідження щодо реакції на ЛППР, деякі конкретні поведінки біосенсорів цього типу повинні бути детально вивчені для більш повного розуміння цього пристрою при розробці справжнього біосенсору ЛППР. Зокрема, вплив геометричних та оптичних параметрів системи "наночастинка-біомолекулярний шар" на оптичну реакцію біосенсора залишається недостатньо вивченим. У цьому розділі представлені результати теоретичних досліджень оптичної реакції біосенсора ЛППР на основі сферичних наночастинок золота в рамках Мі-теорії розсіювання світла на сферичній немагнітній частинці з оболонкою.

Оскільки принцип дії біосенсора на основі ЛППР полягає у зміні оптичних властивостей поглинання світла та розсіювання наночастинками високопровідних металів під час адсорбції біомолекул або біомолекулярного процесу на їх поверхні, розробити теоретичний апарат для опису наночастинок-біомолекул ", який є чутливим елементом біосенсора. Для цього необхідно вказати оптичні та геометричні параметри наночастинки, біомолекулярного компонента та середовища.

Оптичні властивості сферичних наночастинок золота та срібла були змодельовані за допомогою підходу, заснованого на теорії розсіювання світла Мі. Введення біомолекулярного компонента в модель чутливого елемента біосенсора ЛППР проводили шляхом додавання діелектричного шару певної товщини, який утворював покриття на поверхні золотої наночастинки. Біомолекулярний шар інтерпретували як насичений моношар кульових біомолекул, близьких до твердих сфер (рис. 2.1).

Рис. 2.1. Схематичне зображення моделі чутливого елемента ЛППР-біосенсора із біомолекулярним шаром у вигляді щільного моношару глобулярних біомолекул

Для опису оболонки, що складається з моношару щільно упакованих кульових біомолекул, для визначення ефективного значення показника заломлення оболонки n2 була використана теорія Брюггемена щодо симетричного ефективного середовища (ТЕК), що є рішенням рівняння

де f – фактор заповнення оболонки біомолекулами, n_m – показник заломлення біомолекул, який був вибраний таким, що дорівнює 1,46 незалежно від довжини хвилі світла, n_0 показник заломлення навколишнього середовища (води), який був розрахований за формулою (λ в нанометрах)

Видно, що коефіцієнт наповнення насиченого моношару сферичних молекул залежить від співвідношення між діаметром наночастинки та товщиною оболонки. Ця залежність для сферичної наночастинки була отримана з наступних причин. Уявіть поверхню сфери радіуса R + r (де r - радіус біомолекули), на якій розташовані центри біомолекул, і порахуйте кількість перетинів біомолекул з цією поверхнею. Якщо порівняти розташування цих

перерізів щільною квадратною решіткою кіл радіуса r на площині, ми можемо отримати вираз для кількості біомолекул на поверхні наночастинки:

Фактор заповнення розраховується як відношення об'єму, зайнятого біомолекулами, і загального об'єму оболонки

За допомогою ефективної теорії навколишнього середовища можна ввести такий параметр біомолекулярного шару, як кількість молекул у шарі який можна обчислити відповідно до співвідношення. Розраховано залежність зрушення пікового вимивання ЛППР від товщини біомолекулярної оболонки та кількості біомолекул для золотих наночастинок різного радіусу, що представлено у Рис. 2.2.

Рис. 2.2. Залежність зсуву ЛППР-піка екстинкції від товщини біомолекулярної оболонки та кількості біомолекул для золотих наночастинок радіусом 5, 20 та 50 нм

Важливою з практичної точки зору величиною, котру можна закласти в модель біосенсора, є поверхнева концентрація біомолекул на поверхні наночастинки, що для насиченого моношару яка дорівнює

Ці параметри можуть бути використані для опису субмоношарових біомолекулярних покриттів. Для дослідження чутливості ЛППР сферичних золотих наночастинок із біомолекулярною оболонкою проведено моделювання екстинкції для наночастинок різних розмірів та/або біомолекулярних шарів різної товщини. На рис. 2.3 показані езультати моделювання зрушення положення вздовж довжини хвилі піку ЛППР в спектрі згасання (відповідь ЛППР. Аналогічні результати були отримані в діапазоні товщини від 0 до 15 нм. Однак поведінка реакції ЛППР з товщиною оболонки більше 15 нм відрізняється від такої очікується: що зсув піку ЛППР в спектрі вимирання не виявляється плато, а для наночастинок з радіусом 5 нм реакція починає зменшуватися, коли товщина оболонки вище 20 нм.

Рис. 2.3. Відгук ЛППР-біосенсора на базі золотої наночастинки радіусом 5, 10, 15 та 20 нм в залежності від товщини однорідної оболонки поліметилметакрилату (n = 1,496)

Для уточнення даної особливості поведінки залежності зсуву піку ЛППР від товщини біомолекулярного шару було змодельовано реакцію ЛППР сферичної наночастинки золота з широким радіусом 1, 5,20 та 50 нм. Біомолекулярне покриття на поверхні наночастинок розглядалося як щільно упакований моношар кульових біомолекул. Розміри біомолекул і, відповідно, товщина оболонки варіювали в межах від до 20 нм, що включає характерні0 розміри більшості кульових біомолекул, вивчених за допомогою ЛППР.

Зсуви піка екстинкції представлені на рис. 2.4. На ньому є декілька виразних рис, котрі варто виділити та обсудить.

Рис. 2.4. Відгук ЛППР-сенсора на базі золотої наночастинки радіусом 1, 5, 20 та 50 нм в залежності від товщини біомолекулярного шару

По-перше, швидкість зсуву ЛППР при малих товщинах оболонки

залежить від розміру наночастинки: менша наночастинка забезпечує швидший ріст реакції ЛППР, що відповідає результатам. Однак реакція на наночастинку з радіусом 50 нм збільшується швидше, ніж реакція на наночастинку з радіусом 20 нм, що не збігається із загальною тенденцією. По-друге, наночастинки з радіусами 5, 20 і 50 нм виявляють нормальну реакцію, яка має тенденцію до насичення при d> R, де d = 2r - товщина біомолекулярного шару. Що стосується реакції ЛППР на наночастинки золота радіусом 1 нм, то є дві суттєві особливості: дуже швидкий ріст при товщині покриття 0 ÷ 2 нм порівняно з наночастинками інших розмірів і значне зниження при великих товщинах покриття навіть до негативні зрушення довжини хвилі положення піку ЛППР. бути результатом невідповідності застосування обчислених оптичних констант наночастинок золота радіусом 1 нм до обраної теоретичної моделі.

Висновок до другого розділу

В даному розділі було розглянуто локалізований поверхневий плазмонний резонанс його теорію і дію, та особливісттьвідгуку ЛППР біосенсора на базі наночастинок золота. Також було продемонстровано залежність зсуву ЛПППРпіка від тов=щини біомолекулярної оболонки, також побачили відміності відгуку ЛППР біосенсора на базі золотої наночастинки різними раудісами, в залежності від товщини однорідної оболонки поліметилметакрилату, та в залежності від товщини біоморлекулярного шару

3. Сенсори на поверхневому плазмонному резонансі

Поверхневий плазмонний резонанс(ППР) – це таке фізичне явище, яке порушує умови повного внутрішнього відбиття на межі поділу саме двох середовищ: більш оптично-щільного та менш оптично-щільного. Під час виникнення резонансу велика частина енергії падаючого світла на поверхню металевої плівки чутливого елементу ППР-сенсору перетворюється в плазмонну енергію і внаслідок чого інтенсивність відбитого від її поверхні світла різко падає. Електричне поле цієї хвилі буде падати за експонентою у напрямку, який перпендикулярний межі поділу.

Найбільш ефективним є Метод вимірювання на основі ППР, так як не потребує використання міток та видає результат в реальному часі та місці.

Як і більшість різних датчиків, біосенсори складаються з чутливого біологічного чи хімічного елемента або первинного перетворювача, який з'єднує фізичний перетворювач з ним. Останній призначений для генерування вихідного сигналу, який показує реакцію чутливого елемента на присутність відповідного аналіту. Такі аналітичні системи використовують явище поверхневого плазмонового резонансу для реалізації функції такого перетворювача, останнім часом широко застосовуються при дослідженні високоспецифічних біомолекулярних реакцій ("біорозпізнавання"), які включають реакції антиген-антитіло, фермент-субстрат, рецептор-ліганд, а також їх взаємодії молекул фармакологічних препаратів або токсинів з відповідними мішенями.

Більш розповсюджена оптична конфігурація, котру можемо застосовувати

у біосенсорах на основі поверхневого плазмонного резонансу, схематично показана на Рис.3.1.

Рис. 3.1. Схема збудження поверхневого плазмонного резонансу в геометрії Кретчмана.

Схема складається з призми відбиття повного внутрішнього з нанесенням на робочу поверхню тонкою (50 нм) плівкою золота. У даній системі, котра дістала назву конфігурації Кретчмана, випромінювання електромагнітне, спрямоване на робочу поверхню під певним кутом θ так, як і показано на схемі, та має бути поляризованим у площині падіння (р-поляризоване), воно буде викликати збудження поверхневих плазмових хвиль.

Вимірюється експериментально кутова залежність коефіцієнту відбиття, на якій куту θ_r, котрий відповідає зменшення інтенсивності відбитого світла (при правильній товщині золотої або металевої плівки – буде йти до нульового значення). Значення резонансного кута буде залежати від показників заломлення призми і зовнішнього середовища, а також від наявності на поверхні металу покриття, показник заломлення n_s який відрізнеяється від показника заломлення зовнішнього середовищиа. Мається на увазі що при збільшенні n_s та/або товщини цього покриття значення резонансного кута буде сильно зростати, при цьому, він за завжди перевищує кут повного внутрішнього відбиття у цій системі.

Для створення біосенсору на основі такої схеми на поверхні металевої плівки буде формується шар біочутливих молекул (антитіл, антигенів тощо), нанесених хімічним шляхом за допомогою розроблених на сьогодні технологій. Спочатку робоча поверхня призми приводиться у контакт із пробою, інколи, певна біологічна рідина. Якщо вона буде містить молекули, котрі здатні селективно зв’язуватися з нанесеним біочутливим шаром, тоді і буде відбуваєтися збільшення товщини молекулярного покриття на поверхні плівки золота. В експериментальних умовах це і викликає зсув мінімума кутової залежності відбиття у вимірювальних системах у зростання кутів.маємо дві групи рецепторів: на основі ферментів і на основі антитіл. Поверхневі плазмонні резонансні сенсори з біорецептором на даній основі антитіл називають ще «ППР іммуносенсором».

Рецептор - це такий шар органічних молекул, які частково взаємодіють з аналітом – з молекулами, концентрацію яких в розчині треба виміряти. На рис.1.2. показано схема спостереження зсуву кривої ППР при наявності аналіта. Світло, яке проходить через прозоре середовище 1 з високим показником заломлення буде падати на тонку металеву плівку 2, на яку нанесений чутливий шар ліганду 3. В свою чергу з лігандом буде взаємодіять молекули аналіту 4.

Рис. 3.2. Схема спостереження характеристик ППР при наявності рецептору на поверхні чутливого елементу ППР-приладу .

Коли молекули (частинки) аналіту будуть приєднуватися до молекул рецептора, то створюване лігандом електричне поле на поверхні металу відразу

змінюється, внаслідок чого резонансний мінімум ППР зміщуватиметься

Рис. 3.3. Резонансні криві, отримані за допомогою сенсора на основі ППР.

Найважливіше що чим більше молекул аналіта приєдналися до ліганду, тим буде більший зсув, який залежить від концентрації аналіта в досліджуваному розчині та від кінетики процесів біохімічної взаємодії аналіта з лігандом.

Дана технологія застосування буде можливо. як для біологічних сенсорів так і для хімічних. Різниця лише в тому, що ліганд не використовують для хімічних сенсорів. В такому випадку треба вимірювати зміну показників заломлення шляхом послідовного заміщення над плазмонносійнним металевим шаром (ПНШ) буфера і даного розчину хімічної речовини або газу. Буферний розчин або буферний газ використовується для його очищення ПНШ. Також ці буфери можна використовати і для біологічних сенсорів.

Можемо розглянути типову технологію застосування ППР для біологічного сенсору, яка поки відома на наш час. На чутливу поверхню ППР сенсору спочатку встановлюють спеціальну протічну чарунку (flow cell), яка через патрубки буде приєднуватиметься до системи регулювання потоку досліджуваної рідини з пріорітетом використання перистальтичного насосу й ін'єкційного клапану. Так як протічна чарунка і патрубки дуже тонкі то усі рідини пропускають лише через 0,2 мкм фільтр і ретельно дегазують. Перед вимірювань протічна чарунка й чутлива поверхня спочатку промиваються декілька хвилин буферним розчином (рис. 3.4, фаза I).

Рис. 3.4. Часова залежність (кінетика) зсуву резонансу ППР

Для біохімічних досліджень зазвичай краще виконати підготовчий цикл. Мається на увазі, що білковий розчин спочатку закачується через проточну клітинку, яка осідає мономолекулярним шаром на поверхні золотої плівки. Потім необхідно закачати розчин тих біохімічних молекул або антитіл, які будуть взаємодіяти з молекулами або частинками аналіту. Вони ж і приєднуються до білка та утворюють біорецепторний шар (ліганд). Ця процедура займає 1-2 години. Ця процедура не потрібна для хімічних датчиків.

Після першої процедури через свердловину прокачується заданий об'єм рідини з аналізованим аналітом, і починається вимірювання мінімального положення (II фаза).

Частинки аналіту будуть приєднуватися до ліганду не одразу. Тому криву ППР треба вимірювати багаторазово, кожен раз вираховуючи за результатом вимірювання точне положення мінімуму ППР, і побудувати графік його залежності від часу. Такий графік називається «сенсограмою» або «кінетикою». Мікропроцесор всім керує автоматично.

Під час наступної фази (III) впорскування аналіту припиняється і відкачування чистої рідини продовжується. Процеси приєднання зупинені, є лише процеси дисоціації. Хід цієї кривої на цьому етапі дозволяє обчислити константи дисоціації, які ми знаємо за результатами II фази. Тобто обчисліть

константи реакції приєднання. Під час IV фази через клітину прокачують розчин елюентів, рідини, яка різко послаблює хімічну зв'язок між аналітом і лігандом. Елюент вимиває аналіт і не впливає на ліганд.

Під час мінімального положення ППР має повернутися у вихідне положення. Це треба для подальшої регенерації біочутливої поверхні. Тоді можна розпочати вже новий цикл вимірювань хімічної взаємодії ліганду з іншим або з таким самим аналітом, але тільки за різних умов. Таким чином, ви можете провести більше 50 різних досліджень з одним і тим же лігандом.

Збільшення мінімального зміщення ППР покаже кінетику хімічних реакцій приєднання аналізованого речовини до ліганду. Стабільний стан є результатом динамічної рівноваги між хімічними процесами додавання та дисоціації аналіту і завжди залежить від констант відповідних реакцій, а також від концентрації аналізованого речовини, температури розчину, умов перемішування та навіть інших факторів.

Тому, вимірюючи величину зсуву мінімальних характеристик відбиття та залежність його кутового положення від часу, ми можемо:

1. Визначте наявність хімічних, біохімічних речовин та мікрочастинок (вірусів, бактерій, антитіл, токсинів тощо) у розчинах.

2. Визначте концентрацію хімічних, біохімічних речовин та мікрочастинок (вірусів, бактерій, антитіл, токсинів ...) у розчинах.

3. Дослідження кінетики біохімічних взаємодій та їх залежність від різних факторів.

Таким чином, датчики ППР можна використовувати для досліджень в біохімії також для виявлення будь-яких небезпечних забруднень, токсичних та шкідливих домішок у питній воді, для контролю різних інгредієнтів у різних напоях, бензині, моторних оліях тощо. Таким чином можна дуже швидко ідентифікують шкідливі віруси, бактерії, токсини, генетично модифіковані організми, біохімічні речовини в рідинах, як в лабораторії, так і в польових умовах і дуже швидко.

Аналіз існуючих типів датчиків показав, що більш перспективним напрямком розвитку аналітичного приладобудування є вдосконалення існуючих та створення нових пристроїв щодо явища ППР, оскільки цей метод ППР дозволяє отримати найнижчу межу виявлення на 2 порядки нижче ніж для інших оптичних датчиків. становить ± 2 · 10-6 при вимірюванні оптичного показника заломлення досліджуваних речовин.

Плазмово-резонансні датчики на основі ПППР та ЛППР надзвичайно чутливі до змін показника заломлення середовища біля поверхні металевої плівки або наночастинок через локалізацію даних про нанорозмір і посилення поля ЕМ. Вимірювання кутових спектрів спектрів ПППР або ЛППР в режимі загасання або розсіювання світла реєструють зміни локального показника заломлення, викликані наявністю молекул. Зокрема, кутове положення ПППР або пікова довжина хвилі ЛППР може корелювати з молекулярною адсорбцією,

десорбцією або конформаційними змінами, що викликають зміни показника заломлення. Висока чутливість ближнього ЕМ-поля наночастинок у поєднанні з перевагами світла (неруйнівна дія, висока швидкість і напрямок) робить датчики ППППР та ЛППР (плазмон) перспективними для вивчення біологічних молекул та реакцій. Важливим кроком у створенні функціональних датчиків ППППР є розробка фізичних критеріїв для визначення складного показника заломлення та геометричних параметрів шаруватих структур та запису змін цих параметрів.Процеси збудження поверхневого поляритон-плазмонового резонансу в датчиках, побудованих за схемою Кречмана, добре описані одновимірною моделлю багатошарової системи на основі матриці ефективних оптичних констант та товщини шару з урахуванням наявності шару переходу і геометричні дефекти поверхні. Завдяки цьому було розроблено підхід, що дозволяє визначити з форми кутового спектру ППППР математичним аналізом принаймні три параметри (ефективні показники заломлення та поглинання, товщина) досліджуваної структури.

Важливим напрямом досліджень ППППР є розробка нових сенсорних методик, задля розширення можливостей та підвищення межі виявлення сенсорних пристроїв. Наприклад, цікавий експеримент був проведений Лавігнем та його колегами, осадив гранули з молекулярним відбитком слабо зшитого N-(н-пропіл) акриламіду на скляній пластині, покриті тонким шаром золота (ППППР-чіп), готуючи тонкий органічний шарів центрифугуванням (прядінням) та використанням гранул. для вимірювання концентрації теофіліну. Габай та інші. вимірювали концентрацію глюкози за допомогою сополімерних плівок "борна кислота / акриламід" на поверхні мікросхеми ППППР, виготовленої методом електрополімеризації. Відомо, що кутовий спектр відбивної здатності мікросхеми ППППР (крива ППППР) багато в чому залежить від електромагнітної взаємодії між поверхневим плазмоном-поляритоном, який збуджується на поверхні металу, та локалізованою плазмоною металевих наночастинок, розташованих на ній, що виражається в зміщенні посиленого відбиття. Показано використання цього фізичного ефекту для посилення подій молекулярного розпізнавання та біокаталітичних перетворень із застосуванням золотих або срібних наночастинок як міток. Для створення новітніх сенсорних приладів, багатообіцяючої техніки електрохімічної спектроскопії ППППР, суть якої полягає в поєднанні вимірювань ППППР з електрохімічним контролем молекулярних процесів, що відбуваються на межі метал-електроліт.

Зокрема, метод ППППР був використаний для виявлення молекул кофакторів, глюкози та перекису водню. Показано придатність методу ППППР для вивчення впливу електричного поля на властивості молекулярних систем. У роботі з використанням спектроскопії ППППР вивчався ефект Старка в молекулярних адсорбатах при різній довжині хвилі світла. Вплив застосованого електростатичного поля на процеси гібридизації та денатурації ДНК досліджували з використанням ППППР у роботі. Залежність ступеня іммобілізації

пероксидази сої на золотому субстраті від величини прикладеного електричного поля реєстрували вимірюванням відбивної здатності. Як і у випадку з ППРР, на початковому етапі розробки ЛППР-датчика необхідно провести математичне моделювання для оцінки потенційної чутливості датчика та оптимізації його параметрів. Лі та ElSaed провели дослідження чутливості спектру ЛППР металевих нанородів до змін показника заломлення навколишнього середовища залежно від їх розміру, форми та типу металу, з якого вони складаються. Ян та ін. показали, що положення піку поглинання ЛППР, його половина ширини та інтенсивності збільшуються нелінійно зі збільшенням товщини оболонки наноструктур, таких як «золоте ядро - діелектрична оболонка». Су та ін. розроблено теоретичні підходи для врахування взаємодії частинка-частинка та частинка-субстрат у моделі ЛППР-сенсора на основі золотих наночастинок. Весткотт та ін. вивчали спектральні властивості вимирання наноструктур ЛППР типу "діелектричне ядро - металева оболонка". У праці Hayes et al. показали, що збільшення співвідношення геометричних розмірів наноструктури срібла у вигляді усіченого тетраедра забезпечує більші зрушення піку ЛППР у спектрі згасання світла при утворенні діелектричного покриття на його поверхні. Мюррей та ін. встановлено, що золоті нанороди забезпечують більшу чутливість до змін локального показника заломлення навколишнього середовища, ніж наночастинки у вигляді дисків. Малінський та його колеги теоретично досліджували чутливість положення пікового вимирання наночастинок срібла LPR до змін показника заломлення навколишнього середовища в моделі, заснованій на теорії Мі. Властивості ЛППР багатошарових наночастинок різної геометрії та складу активно вивчаються, результати яких можна використовувати для створення високочутливих датчиків ЛППР. Зокрема, Хлебцов та інші. продемонстрували, що чутливість кварцових наносфер, покритих шаром золота, до біомолекулярного покриття може бути вищою порівняно з чутливістю сферичних наночастинок золота однакового об’єму. У своїх роботах ті ж автори запропонували багатошарову модель наночастинок золота та срібла, яка дозволяє описати взаємодію біомолекул, іммобілізованих на поверхні наночастинок, та аналізувати молекули в розчині. Ву та ін. виявили значну чутливість трикомпонентних наноструктур типів SiO2-Ag-Au та SiO2-Au-Ag до діелектричних властивостей середовища. Практичній реалізації датчиків на основі явища ЛППР передували експериментальні дослідження оптичних властивостей наноструктур металу. У 1995 році Крабіг продемонстрував, що оптична щільність іммобілізованого моношару колоїдних наночастинок золота залежить від показника заломлення рідкого середовища. Опубліковано ряд експериментальних робіт, в яких розглянуто вплив параметрів наноструктурованих систем (наприклад, форми, розміру та відстані між частинками) на властивості вимирання та оптичний дихроїзм. Van Dyne та ін. , Натан та інші. показали, що наносферну літографію (NSL) (див. додаток A) можна використовувати для виготовлення моношарів срібла або золота

наноструктури на поверхні слюди або скла, які дозволяють реєструвати біомолекулярні взаємодії. Г. Чуманов та його колеги показали можливість створення стійких моношарів наночастинок срібла, отриманих із колоїдних розчинів на твердих або гнучких підкладках, використовуючи перехідний шар полімеру (див. Додаток А). Такі масиви срібних наноструктур демонструють надзвичайно вузькі піки в спектрах вимирання, що може бути перспективним для створення високочутливих біосенсорів. Джонсон та його колеги вивчали зв'язок конконаваліну А та функціональних манозою наночастинок у режимі реального часу. Хейс та інші використовували датчик БПК для вимірювання лігандів, амілоїдних похідних, здатних до дифузії в біологічні тканини, в концентрації 100 фМ. Алівізатос та його колеги розробили своєрідну плазмонову молекулярну лінію, яка вимірює модуляцію спектру ЛППР залежно від змін електромагнітної взаємодії, викликаних зміною відстані між парою металевих наночастинок для виявлення гібридизації олігонуклеотидів ДНК до одноланцюгової ДНК. Останнім часом були розроблені 3D-молекулярні лінії плазмону на основі зв'язаних наборів наночастинок (плазмонові олігомери); 3D-лінійки дозволяють отримати повну просторову конфігурацію біологічних процесів та їх динамічний розвиток. Ethereum та його колеги розробили еластичні плазмонні матеріали. Інтеграція розрізнених кільцевих резонаторів у полідиметилсилоксан передбачена для використання певних деформацій полімерів, які застосували електромагнітну силу між резонаторами, що вимагає регулювання оцінки метаматеріалу. Виходячи з того, що молекулярні реконструкції досягають спектрально селективного оптичного поглинання молекули та використовують електронний дім між їх молекулярним резонансом та наночастинками ЛППР, використовуючи відомі результати значущості в серії ЛППР для перекладу важливих результатів. Ця сила чутливості до молекулярного поглинання відкриває шлях до створення високочутливих резонансних біосенсорів. Широрехт та інші працювали над гібридизацією в комплексах Агрегат - металева наносфера. Халас та його колеги використали затримку від тривалої поведінки гібридних наноструктур, виявлених у Au nano оболонок та J-агрегатів. Нанопокриття дозволяють легко регулювати довжину напруженого ЛППР в широкому спектральному діапазоні діапазону пікових поглинань J-одиниці. Ван та його колеги використовували Au-наномери для резонансної дії з H-агрегатами на різних сильних позиціях нанородів ЛППР. Для розширення проблем, що використовуються з нерухомим елементом ЛППР в металевих наночастинках, Zeng та інші розробили плазмонові системи, які розвиваються, намагаючись мати кут падіння світла, змінюючи спектр ЛППР.

Явище ЛППР у високопроменевих наноструктурах може також використовуватися для локалізації та посилення електромагнітного поля для використання ефективності оптичного переходу в молекулярних системах. Ймовірно, можна побачити більшу кількість високоефективних металів, розмістивши молекули фторофору, для деяких можна досягти інших реальних

результатів, коли вони викидаються порівняно з можливістю використання наноструктури. Сенсори, побудовані за цим принципом, дозволяють досягти чудодійних флуоресцентних змін (які, записуючи сигнал від активних молекул), які мають свій потенціал для використання в біохімії та медицині. Однак під час розвитку флуоресценції барбуси на наноструктурах срібла та золота були фактично видалені за рахунок резонансної передачі енергії коренів плазмону від наноструктурованого металевого захисту до молекули барвника, що залишається поруч. Тому необхідно активно проводити дослідження впливу посилення флуоресценції, формуючи та розміщуючи самі металеві наноструктури, розкриваючи молекули фторофору та історію генерування плазмону, а також такі особливості молекули, як її квантова форма та час використання. Сорокін та його колеги показали, що посилення флуоресценції в J-агрегаті ціанінових прутків повинно використовуватися під дією посилення сигналу колоїдних наночастинок срібла (2 числа) та масивного наноструктурованого золота (у 8 разів), а саме з поліелектролітних шарів. В обох найкращих тонах товщина полімерних шарів становила 16 нм. Моделювання випромінювання шару флуоресцентних молекул товщиною 5 нм на сферичній наночастинці золота діаметром 80 нм показано найменшою, що існує між фторофором та надійним матеріалом, якщо це необхідно, за умови впливу 20 нм одночасно. В експериментальному дослідженні було встановлено, що бруски на наноструктурах срібла та золота були відхилені, що спостереження є флуоресцентним, можливо, між барвниками та металевою історією 24-25 нм, а флуоресцентний захист застосовується при 15 нм. Теоретичні довідники показали, що найбільше збільшення флуоресценції можливе, коли розділяються монети молекул робляться перпендикулярно площі, що існує, і використовують їх між тим, що існує в мові.

Висновок 3 розділу

Велика посилююча інтенсивна молекулярна флуоресценція, яку можна зберегти, зберігається, використовуючи літературні дані, від багатьох до десятків разів. Поліпшення краси та селективності плазмових датчиків досягається завдяки прогресу в таких аспектах: моделювання та виготовлення металевих наноструктур; функціоналізація безпеки; реальна реальність між надійними плазмонами та молекулами.

4.Чутливий матеріал

В якості чутливих матеріалів сенсорного масиву краще використовувати об'ємно-пористі сорбенти - каліксарени (терт-бутил- каліксарени(C[4]A, C[6]A, C[8]A) і тетра-пентил-калікрезорціноларен(C[4]Re), отримані методом термічного випаровування у вакуумі. Для кожного каліксарену досліджені кінетичні концентраційні характеристики взаємодії з парами етанолу, пентанол і изопропанола. Експериментальний багатоелементний ППР прилад побудований на основі одноканального приладу з використанням розширювача лазерного пучка, масиву фотодіодів.

Устаткування. Для дослідження адсорбційних властивостей чутливих тільних органічних плівок сенсорного масиву використовували автоматизований ний одноканальний прилад BIOSUPLAR-321, розроблений в Інституті фізики напівпровідників НАНУ спільно з Mivitec GmbH-Analytical Systems (www.micro-systems.de). Прилад забезпечує вимір повної ППР кривої в кутовий конфігурації за схемою Кречман з механічною розгорткою кута падіння в межах 18° на повітрі (12° в склі) і точністю 5′′ кутових, а також віз тю абсолютної калібрування за кутом. Порушення поверхневих плазмонів (ПП) в тонкій плівці золота здійснюється за допомогою лазерного променя р- поляризованого світла (λ = 650 нм) і скляної призми (показник преломлення n = 1,61, базовий кут 65°, базова грань 20×20 мм). Це дозволяє реєструвати криві ППР в діапазоні кутів падіння 56—68° (у склі). Саме в цей діапазон потрапляє мінімум ППР при нанесенні на золото чутливої органічної плівки товщиною 50-200 нм. В експерименті вимірювали кутову пози- цію мінімуму ППР в часі при адсорбції і десорбції молекул-аналітів.

Ідея створення багатоканального ППР сенсора полягає в тому, щоб розширити лазер пучок в горизонтальній площині і здійснити вимір ППР кривої від кожного з датчиків за допомогою масиву фотодіодів. Оптична схема багато-канального ППР аналізатора показана на рис. 1. Центральним вузлом експериментальної установки є скляна призма (n = 1,51) з базовим кутом 50° і базової гранню 15×27 мм. На базовій грані призми через іммерсійну рідину закріплюється ППР-чіп, що містить кілька сенсорних матеріалів, і проточна кювета для введення-виведення досліджуваної проби. Призма розташована на обертовому столику, що забезпечує кути падіння і відображення в діапазоні 46°—57°. Вся система сенсорів висвітлюється розширеним в горизонтальній площині однорідним світловим пучком р-поляризованого світла (0,65 мкм). Світло, відбите від чутливої по- поверхні сенсора фіксується за допомогою масиву з 32-х фотодіодів. Таким чином, за допомогою багатоканальної установки можна вимірювати послідовно 32 резонансні ППР криві протягом 60 с (вимір однієї кривої відбувається за 1,6 с. Це дозволяє не тільки визначати зміни положення мінімуму ППР кривої в ході експерименту, а й виконувати подальший аналіз всієї кривої за допомогою спеціально розробленого програмного забезпечення.

Як чутливий елемент ППР сенсора застосовували плівки золота товщиною (45Х5) нм на скляній підкладці. Підкладки піддавали механічними ської очищення, хімічній обробці з наступним промиванням у дистильованій воді і використанням ультрозвуковий ванни, а також остаточної обробки в тліючому розряді безпосередньо перед нанесенням золота. Шар металу наносили методом термічного випаровування у вакуумі. Для поліпшення адгезії застосовували тонкий шар хрому (близько 1 нм). Для підвищення стабільності чіпи отжігали при Т 120 ° С. Поверх шару золота наносили тонкі органічні

плівки каліксаренів. Оптичного контакту ППР чіпів зі скляною призмою досягали за допомогою імерсійної рідини.

4.1 Вибір чутливих матеріалів.

Чутливі матеріали сенсорного масиву мають здатність змінювати свої оптичні властивості при взаємодії з досліджуваними аналітом. Для побудови газових сенсорів використовуються такі матеріали, як: фталоцианинов, макроциклічні з'єднання, металопротеїни, каліксарени. Об'емнопористие сорбенти - каліксарени, відрізняються пористою структурою і значним коефіцієнтом розширення при адсорбції молекуланалітов . При цьому, незалежно від методу нанесення плівок каліксаренів, адсорбційна здатність до молекул спирту при товщині 50-1000 нм залишається приблизно однаковою і пропорційної обсягом плівки.

В якості чутливих матеріалів мультисенсорного масиву були досліджені тонкі плівки каліксаренів: терт-бутил-каліксарени[4,6,8] - C[4]A, C[6]A, C[8]A і тетра-пентил-калікс резорцінаренів, синтезізованні в Інституті органічної хімії (Київ, Україна). Молекули даних матеріалів є замкнуті освіти з декількох фенольних кілець з розміром порожнини від 0,63 нм

Оптимальною обрана товщина плівки близько 100 нм. Оскільки цей клас каліксаренів є термічно стабільним, плівки наносили методом термічного випаровування у вакуумі без підігріву підкладки. Калібрування плівок по товщині здійснювали з використанням Атомної силової мікроскопії.

Аналіти. В якості аналітів були використані спирти: етанол, пентанол і ізопропанол. Для дослідження концентраційних залежності застосовували насичені пари спиртів, розбавлені сухим очищеним повітрям. Розведення здійснювали за допомогою шприца-судини ємністю 20 мл з матеріалу, інертного до досліджуваних речовин.

4.2 Результат

Розробку багатоелементного ППР сенсора для розпізнавання спиртів ми почали з дослідження чутливості і специфічності органічних плівок каліксаренів по відношенню до вибраних аналітичних. Для цього зразки з плівками каліксаренів (C[4]A, C[6]A, C[8]A, C[4]Re) поміщали послідовно в осередок одноканального приладу BIOSUPLAR-321 і записували кінетику зміни кутового положення мінімуму ППР кривої у часу при напуску парів етанолу, пентанол і изопропанола в різної концентрації, а також при прокачуванні чистим повітрям. Отримані криві кінетики ППР сигналу наведено на рис. 2.

Як бачимо, ППР відгук при адсорбції спиртів плівками каліксаренів C[4]Re і C[8]A має форму близьку до прямокутної: сигнал збільшується до деякого значення і повертається до свого початкового стану після прокачування чистим повітрям. При малих тисках парів (велике розбавлення) вершина сигналу досить плоска. Однак при збільшенні концентрації молекул форма відгуку ускладнюється, демонструючи виражений пік. Такий пік може бути пов'язаний зі зміною пружних констант плівки при адсорбції. На відміну від C[4]Re і

C[8]A, плівки C[6]A практично не демонструють максимуму в середині імпульсу дії парів. Їх відгук повільно повели чивается в часі аж до моменту прокачування чистим повітрям. Така поведінка може бути пов'язано з більшою адсорбційною ємністю і більшою енергією молекулярних зв'язків для цього чутливого шару. Максимальні амплітуди зсуву мінімуму ППР під впливом парів досліджуваних спиртів отримані для каліксарену C[4]Re.

Мал. 2. Зміна положення резонансного кута ППР від часу при напуску і відкачування парів етанолу, пентанол і изопропанола в різної концентрації для плівок каліксаренів: *а* — C[4]Re; *б* — C[8]A; *в* — C[6]A. Зміна концентрації аналітів досягали розведенням насичених парів спиртів чистим повітрям: 1 - плівка каліксарену під впливом повітря; 2 - розведення 1/10; 3 - розведення 2/10; 4 - розведення 3/10; 5 - розведення 4/10; 6 - розведення 6/10

Мал. 3. Амплітудні значення зсуву резонансного ППР кута від концентрації досліджуваних спиртів при їх впливі на плівки каліксарену C [4] Re. Позначення такі ж, як і на рис. 2

На рис. 3 представлені концентраційні залежності амплітуди ППР від- кліка плівки каліксарену C [4] Re на вплив летючих молекул етанолу, пентано- ла і изопропанола. Амплітуда ППР відгуку зростає практично лінійно зі збільшенням концентрації молекул спиртів. Відзначимо, що ППР відгук на молекули пентанол пов'язаний з нижчим тиском насичених парів (5 мм рт. Ст.) Цього важкого спирту в порівнянні з ізопропанолом (40 мм рт. Ст.) І етанолом (44 мм рт. Ст.). Аналогічні залежності були отримані для плівок каліксаренів C[6]A і C[8]A. Результати цих вимірювань наведені в таблиці.

На основі експериментальних результатів серії вимірювань ППР відгуку плівок C[4]Re, C[8]A и C[6]A на адсорбцію молекул изопропанола, етанолу і пентанол можна провести процедуру розпізнавання, застосовуючи який-небудь математичний спосіб класифікації, наприклад використовувати статистичні методи або нейронні мережі. Для цього достатньо уявити амплітудні значення отриманих ППР відгуків в тривимірному просторі досліджених сенсорів і розглянути відстані між ними. Для попередньої оцінки селективності необхідно досліджувати дискриминант матриці S з елементами c_{ij} - розмірністю 3×3 (елементи c_{ij} - коефіцієнти лінійної апроксимації концентраційних залежностей (такі дані для C [4] Re можна отримати з рис. 3)):

Отриманий результат свідчить про те, що розглянута матриця добре обумовлена, тобто відгуки сенсорів лінійно незалежні. Це дозволяє нам теоретично вирішити задачу розпізнавання сумішей зазначених аналітів з невідомими концентраційним складом методом побудови зворотного перетворення S-1. Однак в загальному випадку задача кількісного аналізу складу багато-компонентних сумішей є досить трудомісткою.

ППР відгук плівок **C[4]Re, C[8]A, C[6]A** на адсорбцію досліджуваних молекул, кут. С

5.Принцип роботи приладів на основі резонансу поверхневого плазмону

Принцип роботи пристроїв ППР полягає у визначенні зміни показника заломленого аналіту шляхом вимірювання зміщення мінімальних характеристик відбиття R (θ) внаслідок цієї зміни. Переважно більшість пристроїв ППР побудовані на геометрії Кречмана (рис. 3.1., А), Вона складається з джерела збудження поверхневих плазмонів 1, призми ПВВ 2 (більш оптично щільного середовища), чутливих елементів 3 та фотоприймача 4.

Рис. 3.1. Оптична схема ППР-пристрій з геометрією Кречмана (а) та залежністю інтенсивності відбитого світла від кута падіння від ЧЕ(б).

Найпоширенішим джерелом збудження поверхневих плазмонів є лазер. Характеристика відбиття R (θ) - залежність інтенсивності відбитого світла ІЧ-лазера від кута падіння цього світла θ на поверхню ЕЧ в діапазоні кутів, більших за кут PVV На межі середньочутливий елемент-аналіт Значення програмного забезпечення аналіту пов'язане зі значенням мінімальні характеристики відбиття θsp через такі параметри елементів оптичного ланцюга, які підходять, такі як довжина хвилі лазера та показники заломлення чутливих елементів, ПВЛ-тролі та аналіт. В якості плазмоносної сфери чутливих елементів в основному використовують золото або срібло.

Якщо металева плівка чутливих елементів досить тонка (<200 нм), то значна частина затухаючої в електромагнітній хвилі металу досягає протилежної поверхні цієї плівки. Саме тоді ППР стає дуже чутливим до різних властивостей середовища, яке контактує з металом (іноді золото). Від електричної поляризації цього середовища, тобто від його діелектричної постійної (яка в діелектриках дорівнює квадрату сертифіката № заломленого світла), положення мінімальної характеристики відбиття.

При зміні властивостей металевої плівки або сертифіката на них заломлене середовище, розташоване над плівкою, мінімальні характеристики відображення істотно зміщуються. Тому спочатку вимірювання кривих PPR розглядали лише як дуже чутливий метод вивчення оптичних властивостей та стану металевих поверхонь, оптичних характеристик металевих плівок. За даними використовується як один з найбільш точних методів рефрактометрії, тобто визначення заломлених рідин і газів. Саме завдяки останньому методу ППР почали застосовувати для визначення концентрації в рідинах розчинених речовин, які незначно змінюють продуктивність заломленого світла в рідких розчинниках.

Характеристики відображення в ППР можна спостерігати в одному з двох режимів. Якщо при постійному куті падіння випромінювати металеву плівку світлом широкого діапазону хвиль, то, розкладаючи відбите світло на спектр, ППР буде спостерігатися як резонансний мінімум при розподілі спектральної інтенсивності відбитого світла (рис. 3.2.а). По горизонтальній вісі відкладено значення хвильового числа $\boldsymbol{k}$ в $см^{-1}$, по вертикальній вісі – коефіцієнт відбиття R. Чутливість визначення змін показника заломлення в даному випадку визначається мінімальними спектральними зсувами мінімуму ППР, які можна

зареєструвати.

Рис. 3.2. Режими спостереження характеристики відбиття при ППР

Якщо застосувати монохромне опромінення металевої плівки, то виникає резонансний мінімум у кутовій залежності інтенсивності відбиття (рис. 3.2.б). Чутливість визначення змін у цьому випадку визначається найменшим кутовим зміщенням мінімальних характеристик відображення

які можна зареєструвати. В обох випадках суцільна лінія показує відбивні характеристики у відсутності, а пунктирна - при наявності діелектричного шару на золотої плівці (рис. 3.2). Мінімуми відбиття позначені пунктирними лініями.

На відміну від рефрактометрів, які вимірюють зміну об’єму лише в об'ємі досліджуваної речовини, прилади ППР "відчувають" зміну показника заломлення на поверхні, при цьому немає зміни обсягу.

Таким чином, зміна показника заломлення досліджуваної середовища, яка була викликана хімічною, біологічною реакцією або зміною концентрації аналіту, створює пропорційний кутовий зсув характеристики мінімального відбиття внаслідок зміни частоти поверхневої плазмони.

Виміряне значення кутового або спектрального зсуву мінімуму можна перетворити у відповідне зміна показника заломлення.

У пристроях ППР для вимірювання зміни показника заломлення досліджуваної середовища (аналіту) поверхневий плазмон збуджується на межі між цим середовищем та металевою плівкою чутливого елемента. Зміна показника заломлення середовища спричиняє зміну постійного поширення поверхневого плазмону, що призводить до зміни стану резонансного зв’язку між електромагнітною хвилею та поверхневим плазмоном, що може спостерігатися як зміна один із параметрів випромінювання [2]. Залежно від того, за яким параметром вимірюється електромагнітна хвиля, ППР-пристрої можна класифікувати на пристрої з кутовим скануванням, спектральним скануванням, вимірюванням інтенсивності, фазової або поляризації випромінювання.

У пристроях з кутовим скануванням монохроматична електромагнітна хвиля збуджує поверхневий плазмон у певному діапазоні кутів падіння на межі чутливого до середовища елемента-аналіту. Хвиля, що падає, передає енергію фотонів до електронів у металевій плівці з мінімумом інтенсивності відбитої хвилі (рис. 3.3, а) [3]. Вихідний сигнал датчика може бути відкалібрований у значеннях показника заломлення. У пристроях PPR зі спектральним скануванням поверхневий плазмон збуджується коліматованою світловою хвилею, що містить кілька довжин хвиль.

Кут, під яким падає світлова хвиля на металеву плівку, зберігається постійним. Сила адгезії між падаючою хвилею та поверхневим плазмоном спостерігається при різній довжині хвилі, а значення довжини хвилі, яке відповідає найбільш ефективному переносу енергії фотона та спостережуваній мінімальній інтенсивності відбитої хвилі, використовується як сигнал датчика (рис. 3.3, б) [4].

Рис. 3.3. Кутова (а) та спектральна (б) залежність інтенсивності відбитого світла від межі чутливого елемента-аналіту до (-) та після (---) змін показника заломлення аналіту на значення Δn [3].

Вихідний сигнал датчика може бути відкалібрований у значеннях показника заломлення. У пристроях PPR зі спектральним скануванням поверхневий плазмон збуджується коліматованою світловою хвилею, що містить кілька довжин хвиль. Кут, під яким падає світлова хвиля на металеву плівку, зберігається постійним. Сила адгезії між падаючою хвилею та поверхневим плазмоном спостерігається на різній довжині хвилі, а значення довжини хвилі, яке відповідає найбільш ефективному переносу енергії фотона та спостережуваній мінімальній інтенсивності відбитої хвилі, використовується як сигнал датчика (рис. 3.3, б) [4].

ППР-пристрої, в яких вимірюється зміна інтенсивності відбитого світла (рис.3.4, а), працюють під постійним кутом падіння та постійною довжиною хвилі електромагнітного випромінювання, що збуджує поверхневий плазмон [5]. У пристроях, що визначають зсув фази [6] (рис. 3.4, б) та змінюють поляризацію [7] світлової хвилі, вимірювання проводяться під постійними кутами падіння та довжиною хвилі [8].

Вищезазначені характеристики залежать від постійної

поверхневий плазмоновий розподіл. Причина зміни константи

Розподіл в біосенсорах - це зміна показника заломлення аналіту через процес з'єднання рецептора з пов'язаним аналітом (утворення комплементарної пари). Коли розчин, що містить молекули аналіту, контактує з чутливим елементом датчика PPR, молекули аналізованого речовини в розчині зв'язуються з рецепторами, що збільшує показник заломлення на поверхні чутливого елемента.

Рис. 3.4. Кутові залежності інтенсивності відбитого світла від межі чутливий елемент-аналіт при вимірюванні зміни інтенсивності відбиття (а) та зміни фази (б) до (—) та після (---)зміни показника заломлення аналіту Δn [8].

Інтегральна зміна показника заломлення Δn_b молекул аналіту, що зв'язалися з рецептором залежить від приросту об’ємного індексу рефракції $(dn/dc)_{vol}$ і може бути виражена як [9]:

Де Δcb - концентрація зв'язаного аналіту, г / мл

Значення показника об'ємного заломлення залежить від структури молекул аналіту і коливається від 0,1 до 0,3 мл / г [10]. Якщо зв'язування рецептора з аналітом відбувається тонким шаром на поверхні чутливого елемента з товщиною шару h, то інтегральне зміна показника заломлення можна виразити так:

Де, Г – поверхнева концентрація, мг/мм^2 [11].

Методи реєстрації біомолекулярних взаємодій на основі плазмонового резонансу використовують вимірювання точного положення кута резонансу плазмону в пристроях з монохроматичним променем [12-14] - Biacore (Швеція),

TISPR (США), BIOSUPLAR (Німеччина), Nano-spr (США) або хвилі вимірювання довжини, що відповідають збудженню плазмону при використанні джерела білого світла [15, 16]. Останнім часом кількість спроб залучення інших фізичних впливів не зменшилася - поляризація падаючого променя [17, 18], поширення хвилеводного світла [19, 20], залучення додаткових шарів на поверхні металу-носія плазмонового збудження [21, 22]. У роботі [21] кремнієву пластину використовували як призму та досліджували можливість запису парів летких речовин шляхом зміни показника заломлення тонкого шару хроматографічної фази на поверхні золота. Автори [22] заявили про можливість використання оптичних хвилеводів із шаром діоксиду срібла та цирконію на його поверхні для реєстрації змін показника заломлення навколишнього середовища, однак дані цієї роботи свідчать про низьку чутливість методу, хоча зручність оптичних волокон для контролю водного середовища. Використання срібла в цьому випадку видається недостатньо виправданим, оскільки саме у водних середовищах срібло не є стійким.

Описаний у [23] біосенсор працює на основі резонансу поверхневого плазмону. Світло в біосенсорі зазнає стану повного внутрішнього відбиття від внутрішньої поверхні прозорого блоку. На поверхню прозорого відбивача, який є робочим елементом біосенсора, наноситься шар срібла товщиною 45-60 нм.

Біосенсор реєструє зміну показника заломлення шару досліджуваного матеріалу, нанесеного на шар срібла, який є робочим елементом. Це стає можливим завдяки створенню умов для резонансу поверхневих плазмонів з повним внутрішнім відбиттям світла. Для цього слід змінити кут падіння лазерного променя на внутрішню поверхню прозорого блоку. Крива поверхні резонансу Плазмону для срібла як робочого елемента характеризується невеликою півшириною, що дозволяє визначити положення кривої мінімального резонансу з високою точністю за допомогою математичних методів. Недоліками використання срібла як робочого елемента біосенсора є те, що він зберігає свої властивості протягом короткого часу завдяки окисленню і не чутливий до змін показника заломлення світла у досліджуваному матеріалі, нанесеному на шар срібла.

Відомий також оптичний датчик [24], який містить поверхневий плазмонний резонансний детектор, робочий елемент якого виконаний у вигляді повної внутрішньої відбивної призми із нанесеною на нього золотою плівкою товщиною 45-60 нм. Ця товщина обумовлена фізичними умовами збудження плазмону в металевих плівках. Оптичний датчик використовує поверхневий плазмоновий резонанс для виявлення специфічного матеріалу, наприклад антигену в крові. Розбіжний промінь світла внутрішньо відбивається від поверхні призми, покритої плівкою із золота, і реєструється фотодетектором. Діелектричні властивості досліджуваного матеріалу, що прилягає до золотої плівки, визначають кут відображення, при якому внаслідок резонансу поверхневого плазмону інтенсивність відбитого світла зменшується.

Золото, як робочий елемент поверхневого резонансного детектора плазмону, забезпечує високу чутливість до змін діелектричних властивостей досліджуваного матеріалу, що прилягає до плівки, і має високу стійкість.

Недоліком цього детектора є відносно велика половина ширини резонансної кривої, що знижує точність визначення мінімуму шляхом наближення характеристик відбиття до мінімуму.

Відомі датчики для виявлення та визначення концентрації біомолекул та молекулярних комплексів у рідкому аналіті [25, 26]. У цих датчиках межа розподілу між скляною призмою (оптично щільнішою середовищем) та досліджуваним розчином (оптично менш щільна середовище) опромінюється більш щільною середовищем; вимірювання випромінювання, відбитого від шару, в якому збуджується резонанс поверхневого плазмону; виявлення та визначення концентрації аналіту шляхом зміни інтенсивності відбитого світла під фіксованим кутом падіння. Цей датчик використовує джерело світла збудження, що працює в діапазоні інфрачервоних хвиль.

Два вищезгадані датчики для виявлення та визначення концентрації хімічних речовин, біомолекул та молекулярних комплексів використовуються для отримання експериментальних даних - вимірювання зміни кута мінімального поверхневого резонансу плазмону або інтенсивності відбитого світла при постійному куті падіння. Можуть виникати помилки внаслідок впливу перерахованих вище шкідливих факторів, наприклад, зміни показника заломлення аналізованої середовища через коливання температури навколишнього середовища. Ці помилки важко знайти на етапі вимірювання, що знижує надійність та надійність отриманої інформації.

Висновок 5 розділу

У даному розділі було обгрунтовано та показано принцип дії приладів на основі резонансу поверхневого плазмону, з яких головних елементів він складається та його характеристики

Розробка конструкції друкованої плати вимірювального модуля

Передача даних на комп'ютер відбувається за допомогою вимірювального модуля, який є одним з найважливіших елементів датчика, який слід розробити. Модуль використовується для вимірювання кількості світла, відбитого призмою, і для передачі даних на комп'ютер. Щоб можна було точно виміряти зміну показника заломлення середовища, необхідно забезпечити точне перетворення світлового потоку в електричний сигнал, який можна проаналізувати за допомогою різних програмних засобів.

Рис. 3.1. Блок-схема роботи вимірювального модуля

Фотодіод SAE500VS, який використовується для вимірювання світлового потоку, має темний струм 10 нА та шумовий струм 0,6 пА.

Щоб забезпечити гасіння різних шумів, ми використовуємо схему підключення фотодіоду до двох перетворювачів напруги струму, виходи яких

підключені до входів диференціального підсилювача INA105 (рис. 3.2). Струм фотодіоду протікає через два однакові резистори, на які діє однаковий електростатичний шум. Діодний струм видає диференціальний сигнал на носіях, а шум-сигнал виробляє загальний режим сигналу. При проходженні через INA105 ці сигнали відокремлюються: діодний сигнал переходить до виходу, а сигнал шуму гасить.

Рис. 3.2. Підсилювач з диференціальними входами, який має широку смугу КОСС і підсилення

Неінвертуючі входи двох перетворювачів струму напруги заземлені, так що два входи діода встановлені на нульову напругу. Крім того, ця схема виключає виникнення сигналу на пофазних вхідних конденсаторах, так що смуга посилення сигналу та ослаблення електростатичних перешкод збільшується.

Для подальшої обробки сигналу його необхідно оцифровувати та подавати в послідовний інтерфейс комп'ютера. Для цього використовуйте 12-бітний MCP3201 ADC та драйвер MAX232 для надсилання сигналу в порт COM на комп'ютері. Ця частина схеми показана на рис. 1. 3.3.

Рис. 3.3. Подача сигналу на COM-порт комп’ютера

Встановку друковану плату на рис. 3.4, враховуючи простір і тримач для фокусуючої лінзи фотодіода. Дизайн цієї картки розроблений в CAD OrCAD.

Друкована плата являє собою ізольовану плату обмеженого розміру з провідниками доріжок, виготовлених з електричного струму та контактних поверхонь, які передбачені для з'єднання поворотних електронних елементів та металізованих (перехідних) та неметалізованих (кріпильних) отворів. Гетинакс, текстоліт, скловолокно тощо використовуються як матеріал для друкованих плат.

Рис. 3.4. Електрична схема вимірювального модуля

Основний електричний ланцюг, на основі якого розроблена плата, показаний на рис. 1. 3.4. Перелік елементів цієї схеми наведено в специфікації.

Розрахунок конструкції друкованої плати

Основні вимоги до електричних параметрів друкованих плат сформульовані в ГОСТ 23751 - 68. Ми вибираємо хімічний метод виготовлення друкованої плати. Розроблена плата, буде двосторонньою.

Максимальний струм, який протікає по ланцюгу. Це струм операційного підсилювача INA105, який може виводити до 20 мА. Виходячи з цього значення, ми виконуємо мінімальний розрахунок для прийняття числових значень провідника, відстані між провідниками та розміру контактного поля. Струм, що протікає в платі, можна визначити за допомогою формули

де ΔI – щільність електричного струму в друкованому провіднику, яка не повинна перевищувати $20 \cdot 10^6$ А/м^2 ; $h_ф$ – товщина фольги, мм; t – ширина провідника, мм. Приймемо за мінімальне значення товщини фольги $h_ф = 20$ мкм . Тоді ширина провідника матиме значення:

Якщо прийняти п’ятий клас точності, ширина провідника повинна бути не менше 0,1 мм, відстань між провідниками - не менше 0,1 мм, гарантійний ремінь - понад 0,025 мм. Однак виробництво панелей четвертого та п’ятого класів вимагає спеціального обладнання, спеціальних матеріалів та ідеальної чистоти у виробничих приміщеннях. Проте зупинимось на третьому класі точності, оскільки в масовому виробництві плит третьої точності переважає маса вітчизняних компаній.

Значення ширини провідників і відстані між ними знаходиться в межах прийнятої ширини. Візьміть ширину сходів і відстань між ними 0,25 мм.

Вибір розмірів отворів залежить від товщини пластини. Діаметр отворів обчислюється за формулою: d = d_vyv + 0,2 мм. Діаметр штифтів елементів ланцюга Ріні: d = 0,51 + 0,2 = 0,71 мм (усі мікросхеми типу DIP).

Розріджуючи ланцюг, слід намагатися зберегти довжину провідників якомога коротше, оскільки використання складної форми провідника призводить до паразитарної індуктивності та ємності. Якщо ширина провідника становить 0,25 мм, а відстань між провідниками також 0,25 мм, паразитна ємність на 10 мм довжини провідника може бути обчислена за такою формулою: де $\varepsilon = 0{,}5 \cdot (1 + \varepsilon_{осн})$ – діелектрична проникність. Для текстоліту $\varepsilon_{осн} = 8$ нФ/см. Підставляємо ці значення отримаємо:

Паразитна взаємна індукція між друкованими провідниками для плати без щитової пластини характеризується коефіцієнтом взаємної індукції і відповідає формулі:

Ця формула для паралельних провідників лише однакової товщини. Підставимо отриманні числові значення, отримаємо:

Точність розрахунку за цією формулою становить (20… 30)%, що цілком достатньо на практиці. Результат витончення пластини показаний на рис. 1. 3.5. і інжир. 3.6. Розмір тарілки - 10х6 див.

Рис. 3.5. Вигляд плати знизу

Рис. 3.6. Вигляд плати зверху

Висновок

У цій частині розроблена загальна структурна схема біосенсора для поверхневого плазмового резонансу. Показана можливість його використання в лабораторних умовах для вимірювання показника заломлення діелектричного середовища.

Також розроблено електричну схему вимірювального модуля, основною метою якої є посилення сигналу фотодіоду при придушенні сторонніх шумів (це досягається за допомогою схеми на диференційному підсилювачі), перетворення його в цифрову форму і потім передача на ПК. Підключення до комп'ютера.

Розроблена схема має розміри 100 х 60 мм і містить не тільки всі необхідні компоненти електричного кола, але і місце для кріплення безпосередньо перед фотодіодом системи фокусування лазерного променя. Така

конструкція забезпечує компактність вимірювального модуля та просте управління.

Схожість

Схожість із джерелами з Інтернету 25

1	https://ivstem.kpi.ua/wp-content/uploads/2016/04/%D0%A1%D0%B5%D0%BD%D1%81%D0%BE%D1%80%D0%BD%D1%96-%...		7.9%
2	https://www.isp.kiev.ua/images/Page_Image/Desertation-Rada-N1/Dissertation/Chegel/Rozdil_1-6.PDF		4.39%
3	https://www.isp.kiev.ua/images/Page_Image/Desertation-Rada-N1/Dissertation/Stetsenko/Dissertation_Stetsenko.pdf		2.67%
4	https://www.isp.kiev.ua/images/Page_Image/Jornals/opt/Vol53/2-Chegel-38-59.pdf		2.09%
6	https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/30574/1/Boiko_magistr.pdf		1.61%
10	http://uapatents.com/3-46512-detektor-poverkhnevogo-plazmonnogo-rezonansu.html		0.37%
11	http://uapatents.com/4-118599-sensornijj-prilad-polyariton.html		0.36%
12	https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/28923/1/Zhyhanovskyi_bakalavr.pdf	2 Джерело	0.31%
13	https://revolution.allbest.ru/physics/00401133_0.html	4 Джерело	0.13%
15	http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/116791/13-Kostyukevych.pdf?sequence=1	2 Джерело	0.11%
17	https://www.BiblioFond.ru/view.aspx?id=870059	2 Джерело	0.1%
19	https://otherreferats.allbest.ru/physics/00377160_0.html		0.09%
20	https://docplayer.net/79635724-Dniprovskiy-nacionalniy-universitet-imeni-olesya-gonchara-ministerstvo-osviti-i-nauk	5 Джерело	0.09%
21	http://ees.kdu.edu.ua/wp-content/uploads/2019/02/23.pdf	2 Джерело	0.09%

Схожість по Бібліотеці акаунту 78

5	**2019_Бойко Юрій_ Біосенсори на поверхневому плазмовому резон**	**ID файлу:** 1000783285	Institution: **Nation...**		1.65%
7	**Студентська робота**	**ID файлу:** 1000706380	Institution: **National University of Life and Environmental Sciences of...**		1.22%
8	**2020-bachelor-EDD_Sahan_kontrol_uvahy_fch**	**ID файлу:** 1004048809	Institution: **National Technical Univers**	10 Джерело	0.6%
9	**Стаття Гармаш. А.Р**	**ID файлу:** 11124152	Institution: **National Technical University of Ukraine "Kyiv Polyte**	2 Джерело	0.39%
14	**Panichkin_bakalavr**	**ID файлу:** 1000062621	Institution: **National Technical University of Ukraine "Kyiv Polyt**	40 Джерело	0.12%

16	**Студентська робота**	ID **файлу**: **1000054870**	Institution: **Lviv Polytechnic National University**	23 Джерело	**0.1%**
18	**Студентська робота**	ID **файлу**: **1001113965**	Institution: **Lviv Polytechnic National University**		**0.09%**