



Ústav fotoniky
a elektroniky

OPTICKÉ SENZORY

VLASTIMIL MATĚJEC

***Ústav fotoniky a elektroniky AV ČR, v.v.i.
Chaberská 57, 182 51 Praha 8-Kobylisy
Tel.: 266 773 511; e-mail: matejec@ufe.cz***

- **ÚVOD**

- Optické senzory základní pojmy, uspořádání
- Optické zdroje, detektory
- Optické detekční prvky – vlnovody-vedení světla, planární vlnovody, optická vlákna
- Optické převodníky, detekční membrány

- **VLNOVODNÉ SENZORY**

- Senzory využívající evanescentní vlnu
- Senzory reflexní
- Senzory využívající luminiscence



OBSAH

- **SPECIÁLNÍ VLNOVODNÉ SENZORY**
 - Senzory s optickými mřížkami
 - Senzory s mikrostrukturními vlákny
 - Senzory s povrchovými plazmony (SPR)
 - Senzory s optickými mikrorezonátory na principu vidů šeptající galerie WGM - „Whispering Gallery Mode“
- **OPTICKÉ MIKROSENZORY**
 - Kónicky zúžená vlákna (Tapers)
 - Luminiscenční nanočástice (PEBBLE-Probes Embedded in Biologically Localized Environment)
- **ZÁVĚRY** – Nové směry



Literatura

- M.Pospíšilová, I. Kašík, V.Matějec:
Vláknová optika pro biologii a medicínu,
skripta ČVUT, 2011
- SENZORY, 2007,
<http://www.vscht.cz/anl/paci/PAC/prezentace/senzory.pdf>
- Odkazy při přednáškách
- Průsvitky z přednášek
<http://www.ufe.cz/sites/default/files/matejec/>



ÚVOD

Senzor

***Senzor* je přístroj, který reaguje na vnější fyzikální nebo chemický podnět (změna teploty, tlaku, přítomnosti chemikálie, její koncentrace) a převádí ho na fyzikální signál (světlo, elektřina), který je detekován pozorovatelem nebo přístrojem.**



Definice - Cambridge

Chemický senzor

Chemický Senzor je miniaturizovaný analytický přístroj, který poskytuje informaci o přítomnosti specifických sloučenin nebo iontů v reálných vzorcích a to on-line a v reálném čase.

Pozn.: Definice nepožaduje vratnost

The Cambridge Definition of Chemical Sensors:

by K. Cammann, G. G. Guilbault, E. A. H. Hall, R. Kellner and O. S. Wolfbeis, 1996

For a review see:

Optical Chemical Sensors. McDonagh, C.; Burke, C. S.; MacCraith, B. D.
Chemical Reviews (2008), 108, 400-422.



IUPAC DEFINICE

Biosenzor

***Biosenzor* je plně integrovaný přístroj schopný poskytovat specifické kvantitativní nebo semikvantitativní analytické informace s využitím biologického rozpoznávacího prvku (biopřevodníku), který je v přímém kontaktu s detekčním-převodníkovým prvkem.**

- For a review on optical biosensors see:

Optical Biosensors. Borisov, S. M.; Wolfbeis, O. S. *Chemical Reviews* (2008), 108, 423-461



Optický senzor

Senzor tedy umožní rozpoznat a kvantifikovat vnější podnět na základě odpovídajících změn fyzikálního signálu v detekčním místě.

Optický senzor využívá jako fyzikální signál světlo a to

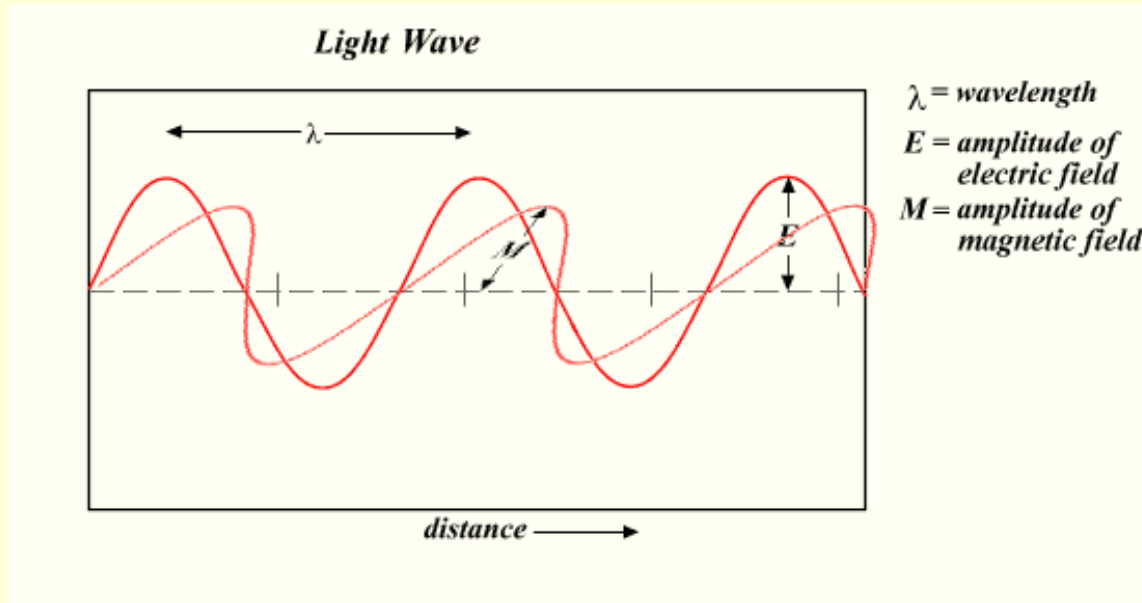
od: ultrafialové oblasti ($0,2 \mu\text{m} - 1,5 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$)

po: střední IČ oblast ($10 \mu\text{m} - 3 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$).

Optický senzor využívá změn amplitudy, fáze, frekvence (vlnové délky) světla způsobených měřenou veličinou



Příčné elektromagnetické vlnění

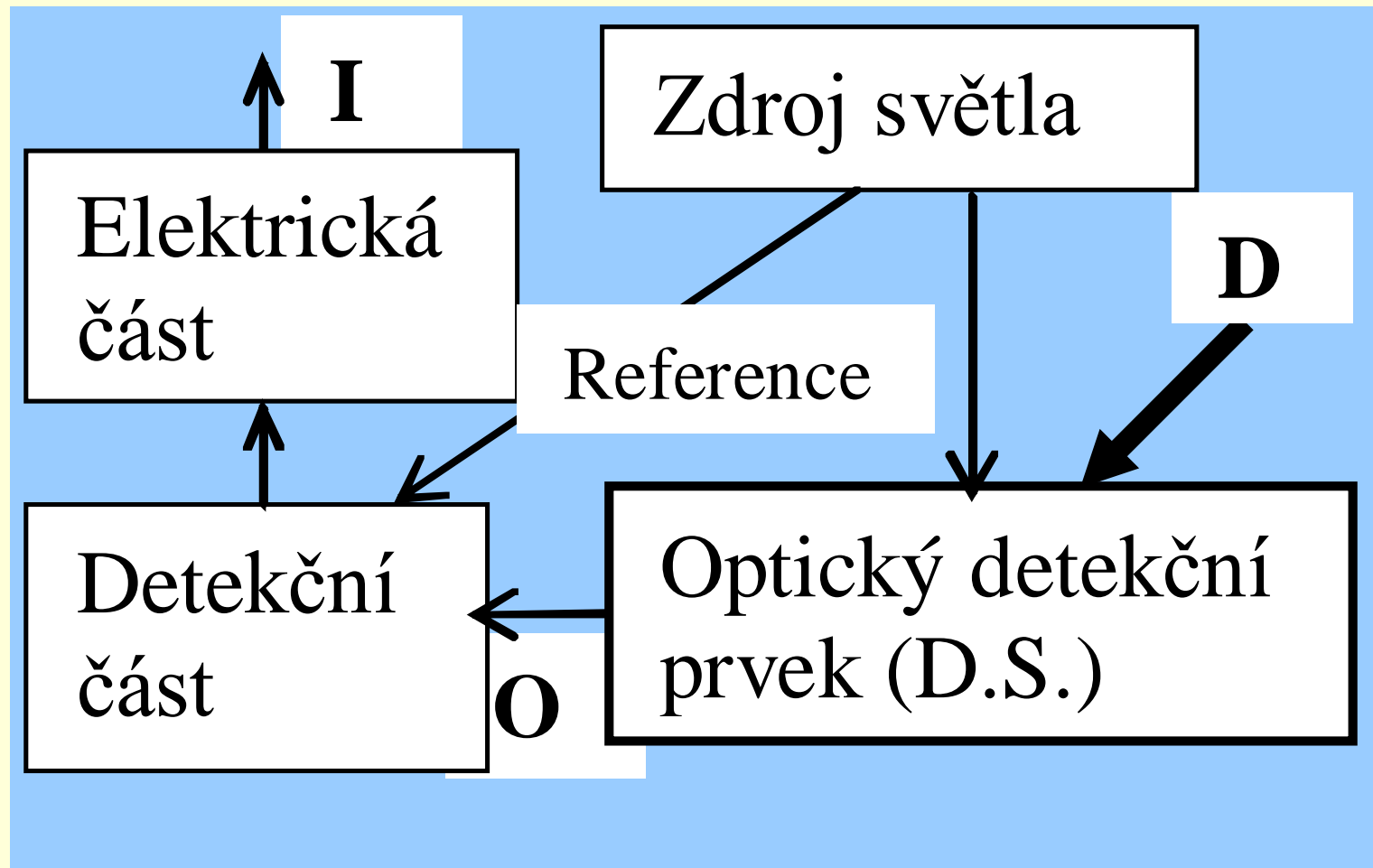


Polarizace

V přirozeném světle vektor E kmitá náhodně ve všech směrech kolmých na směr šíření. Některé materiály umožňují vybrat jeden směr kmitání, tj. polarizovat světlo



Uspořádání optického senzoru



D.S. – Detekční místo („Detection site“)



Senzorový efekt

V optickém senzoru detekovaná veličina D mění v detekčním místě vlastnosti světla (intenzitu, fázi, polarizaci, vlnovou délku) Q a tyto změny jsou detekovány ve výstupním elektrickém signálu senzoru I.



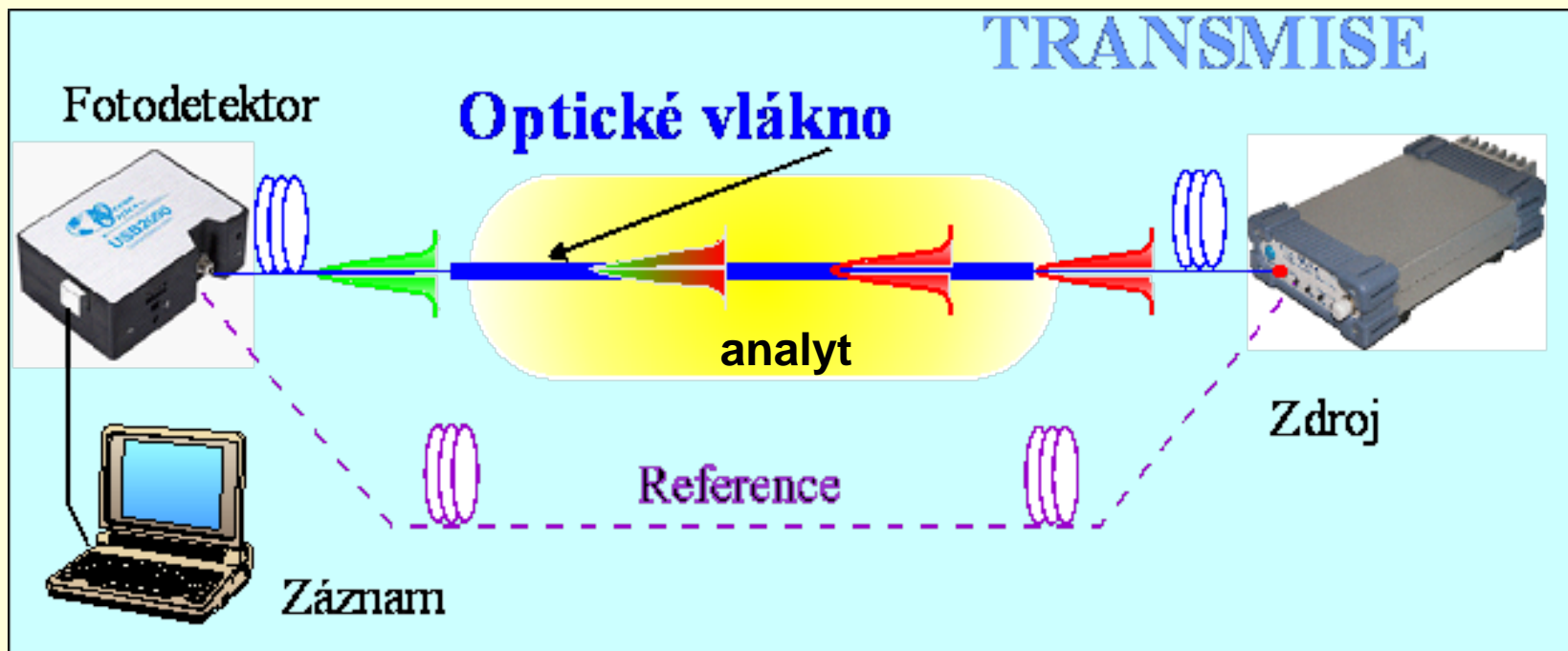
Optický senzor – nezbytné části

- Zdroj světla (žárovka, LED, laser, ...)
- Detekční prvek (vlnovod, mřížka, folie , ..)
- Detektor (fotodioda, lavinová fotodioda, ..)
- Elektrická část pro napájení a zpracování optického signálu)

Všechny tyto části musí být integrovány v jednom systému.



Vláknově-optický transmisní senzor



Detekční pH
papírky



Senzory - Základní pojmy

Senzor přímý:

Detekovaná veličina \leftrightarrow Světelná vlna \Rightarrow Změna parametrů vlny

Př.: Detekce toluenu při 1690 nm, kde má toluen absorpční pás

Senzor nepřímý:

I. Detekovaná veličina \leftrightarrow Převodník \Rightarrow Změna parametrů převodníku

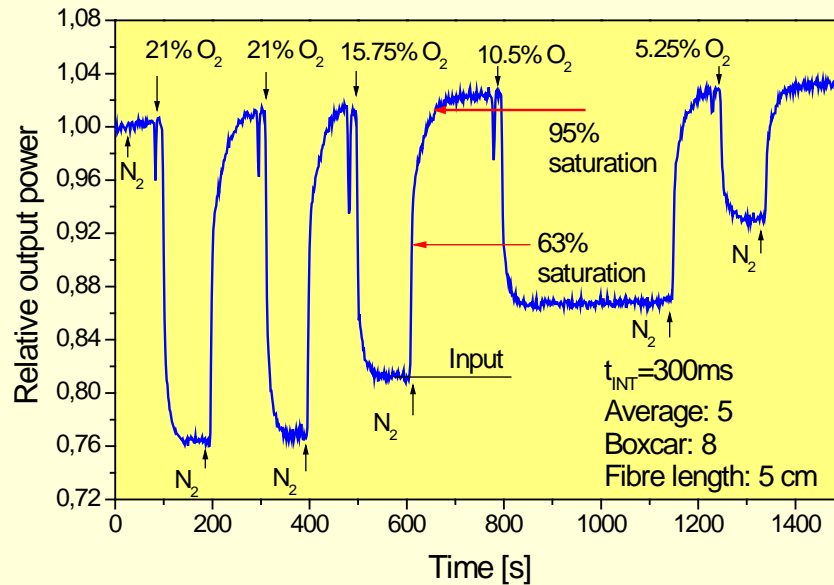
II. Převodník \leftrightarrow Světelná vlna \Rightarrow Změna parametrů vlny

Př.: detekce pH s využitím kolorimetrických indikátorů, které mění svoji optickou absorpci působením H_3O^+



Parametry senzoru dynamické

Časová odezva senzoru = čas potřebný, aby se výstup senzoru změnil z aktuálního stavu do konečného stavu v rámci určitého tolerančního rozmezí (např. 5%)



$$I = I_s \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \right)$$

I_s ustálená hodnota

τ - časová konstanta
(pro $I=0.632 I_s$)

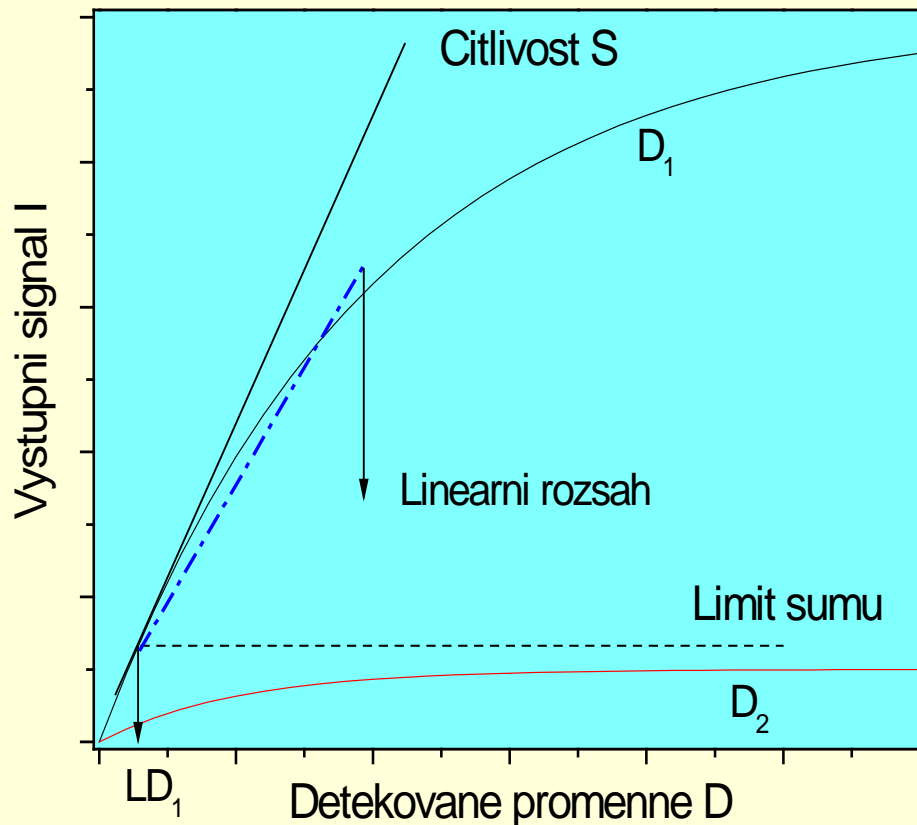
Odezvy s - min

Detekce kyslíku zhášením fluorescence
Ru komplexu



Parametry senzoru - Statické

Kalibrační křivka



Proměnná D_1 detekovaná v rozsahu $LD_1 \rightarrow$

Proměnná D_2 nemůže být senzorem detekována



Citlivost (**S**) of optického senzoru

$$S_i = \left(\frac{\partial O}{\partial D_i} \right) \left(\frac{\partial I}{\partial O} \right)$$

Selektivita k proměnné **D**

Schopnost senzoru detekovat jen veličinu **D**

S je vysoké pro detekovanou veličinu **D**

$I < \text{limit šumu}$ nebo $S \rightarrow 0$ (pro další detekované proměnné v detekčním místě)



Základní pojmy – Statické parametry

Přesnost senzoru:

Charakterizuje odchylku od skutečné hodnoty

Př.: Vliv interferujících látek, systematické chyby – iontové síly, složení roztoku

Reprodukovatelnost

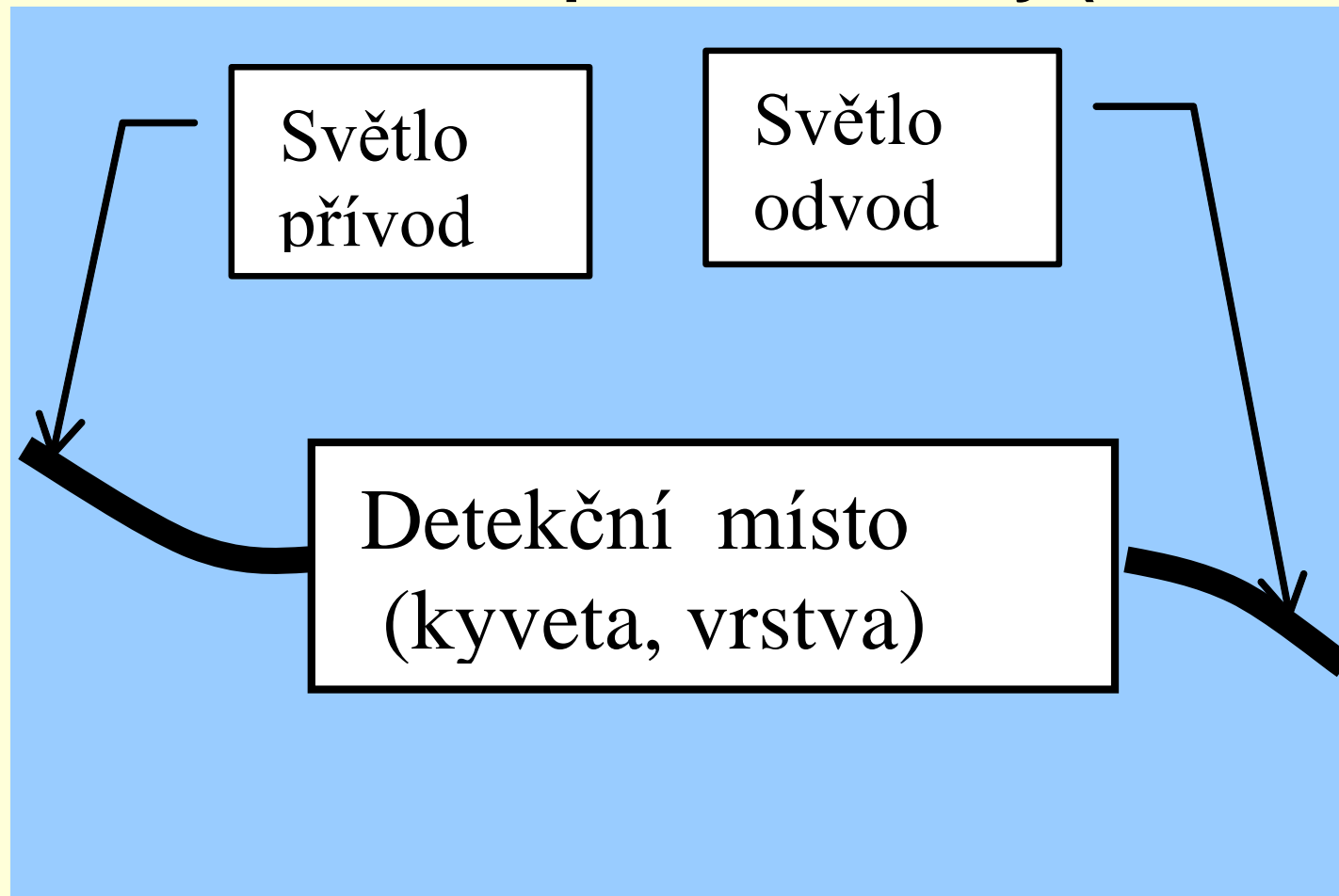
Charakterizuje rozdílnost výsledků při pokusech opakovaných za stejných podmínek

Limit detekce LD

Nejmenší hodnota detekované proměnné, kterou lze ještě v šumu detekovat.



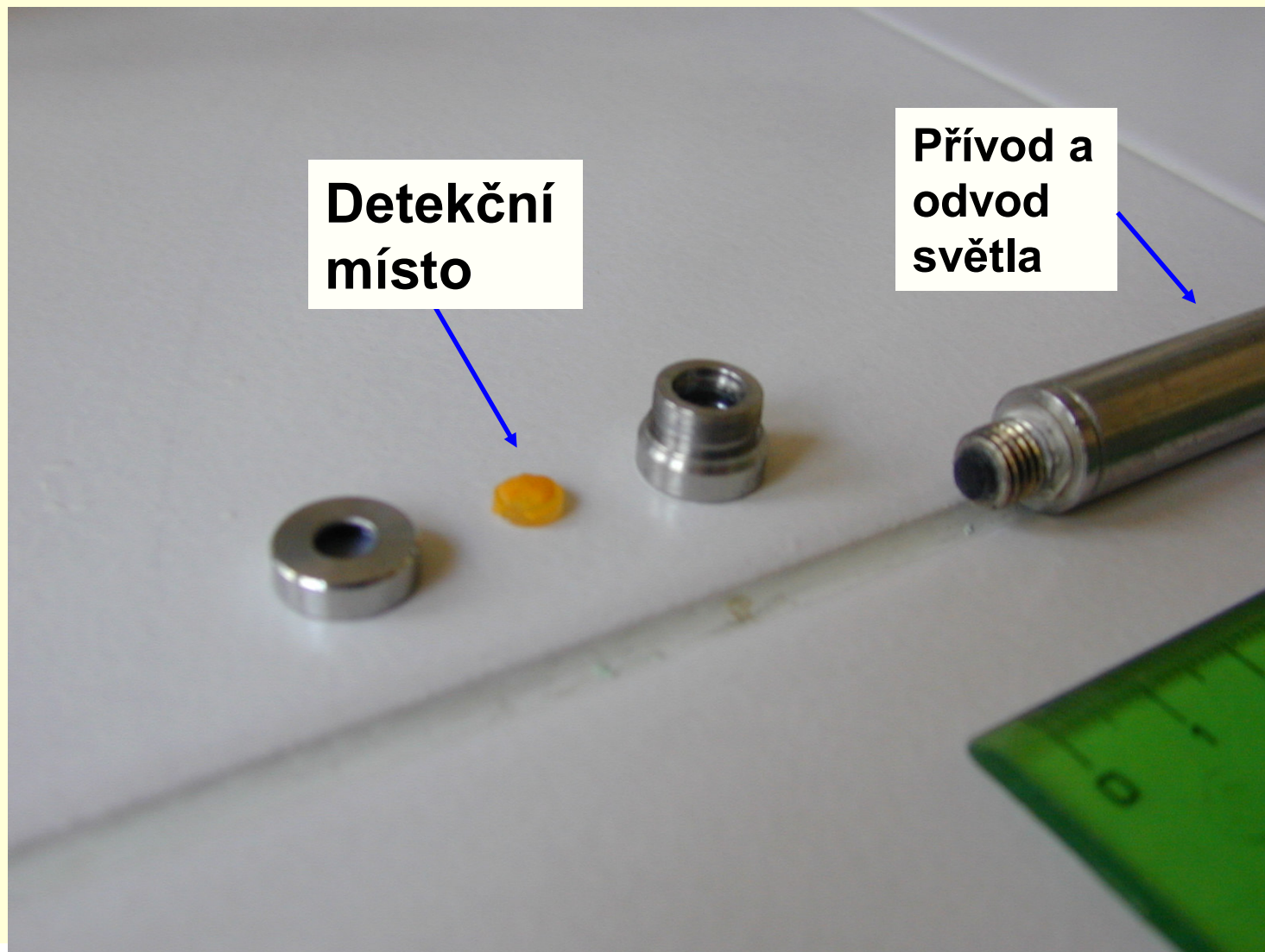
Nevlastní vláknově-optické senzory (Extrinsic)



Světlo je přivedeno do detekčního místa, zde změní své vlastnosti a je odvedeno do detektoru. **Vlastní detekce je mimo vlnovod, tj. oddělena od přívodu a odvodu světla**



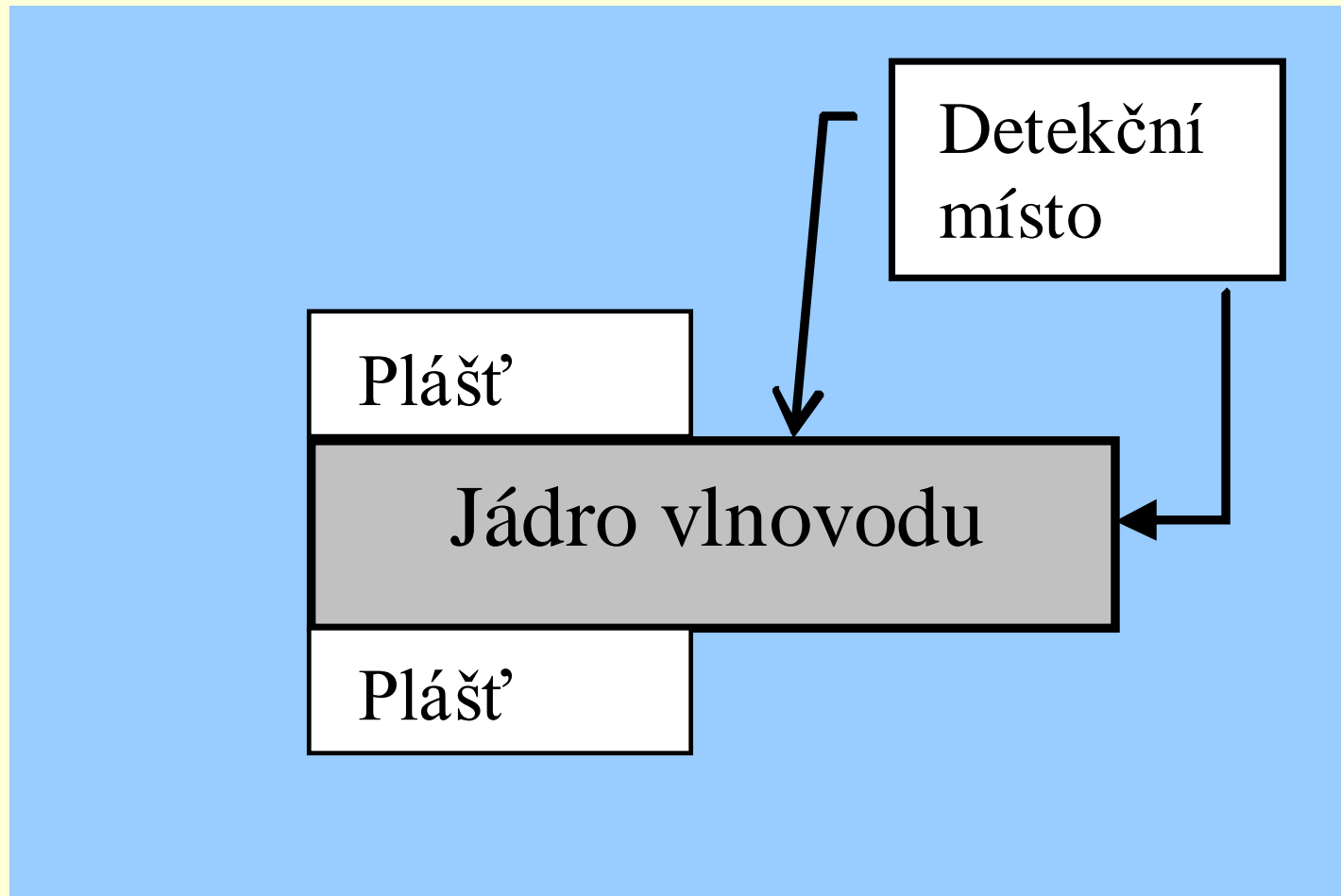
Nevlastní senzor kyslíku



**Detekční
místo**

**Přívod a
odvod
světla**

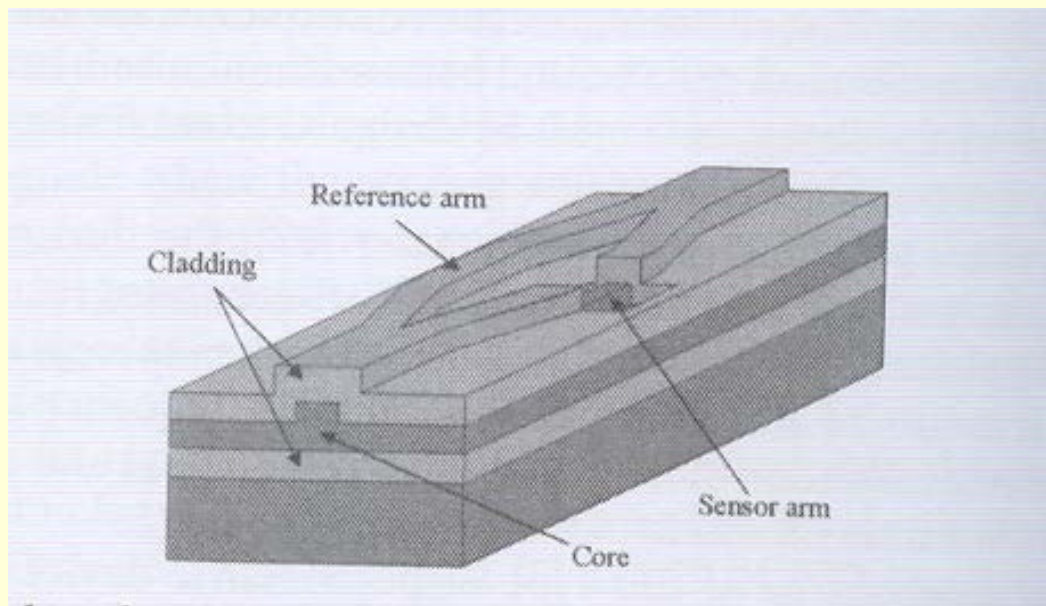
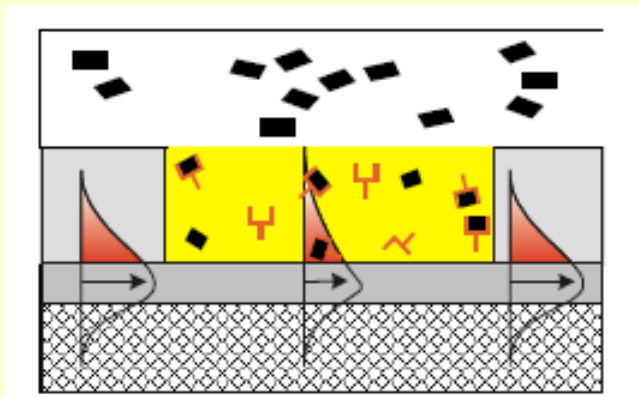
Vlastní vlnovodné senzory (Intrinsic)



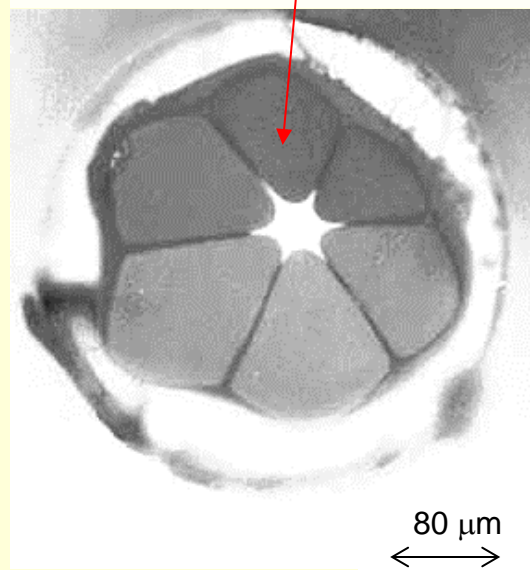
Světlo je měněno při jeho přenosu vlnovodem; **Přívod, detekce a odvod světla jsou v jednom prvku-vlnovodu**



Vlastní senzory



Detekční místo v
děrách vlákna



DETEKOVANÉ PROMĚNNÉ

Fyzikální: teplota, tlak, mechanické deformace, mechanická napětí, elektrické napětí, proud, jaderné záření

Chemické: přítomnost molekul, koncentrace

Biologické: přítomnost látek, koncentrace

- Book on optical sensors see e.g.:

Optical Sensors. Narayanaswamy R., Wolfbeis, O. S.- Editors, *Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors 01, (2004)*



VÝHODY OPTICKÝCH SENZORŮ

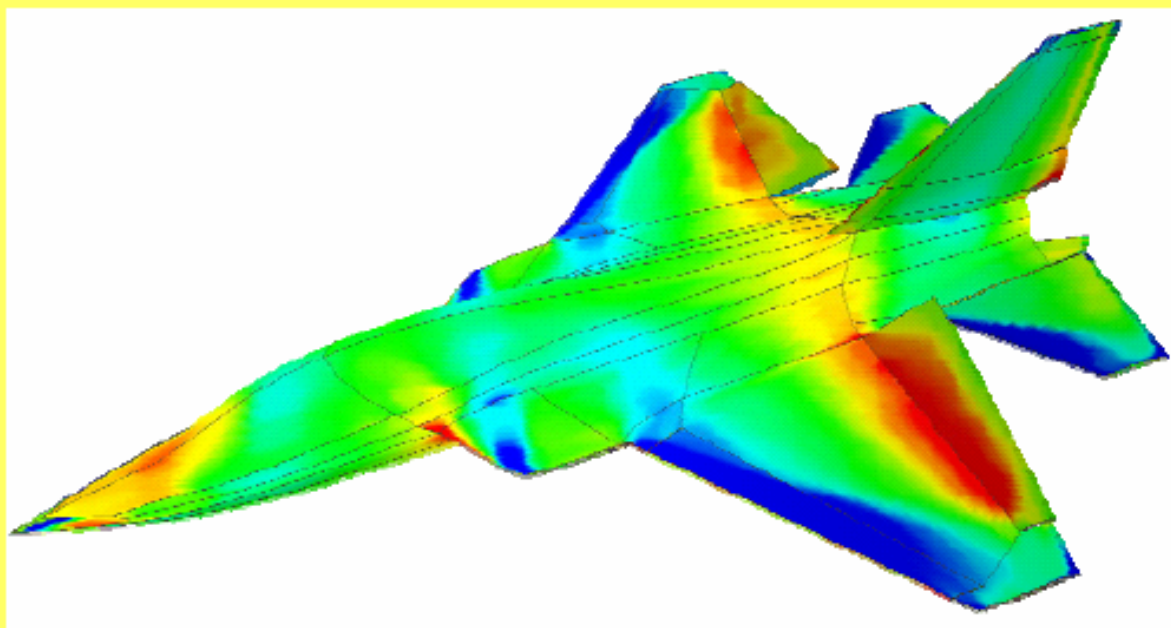
- **Malé rozměry a váha**
- **Nízká spotřeba energie („green photonics“)**
- **Odolnost k rušení vnějšími elektrickými a magnetickými poli**
- **Vysoká citlivost v širokém rozsahu detekovaných proměnných**
- **Odolnost k nespecifickým vlivům okolí**
- **Možnost využít telekomunikační součásti**



Využití – Automobily, letadla

- * Pressure-sensitive Paints (PSPs) and
- * Temperature-Sensitive Paints (TSPs)

Used to "photograph"
pressure (in fact oxygen)
or temperature



Book: T. Liu, J. P. Sullivan, Pressure and Temperature Sensitive Paints, 2005, Springer.

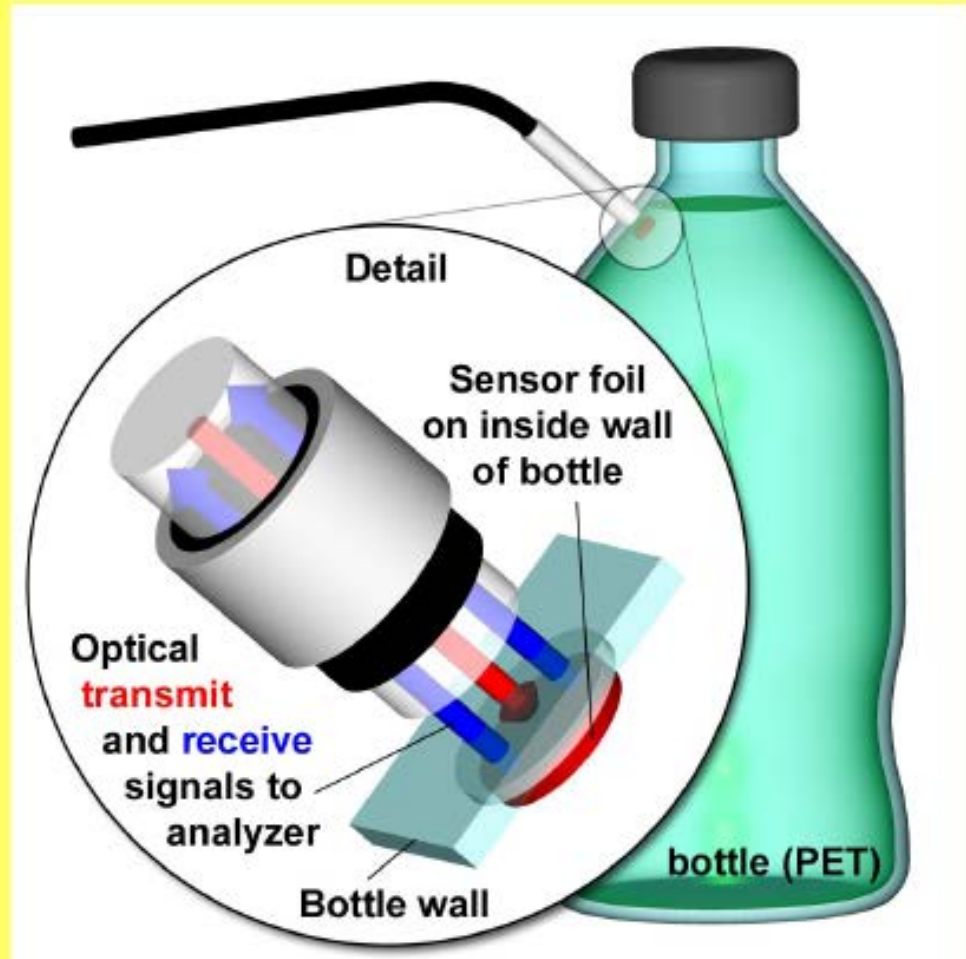


Využití – Potravinářství, Farmacie

PET is permeable to oxygen and CO₂

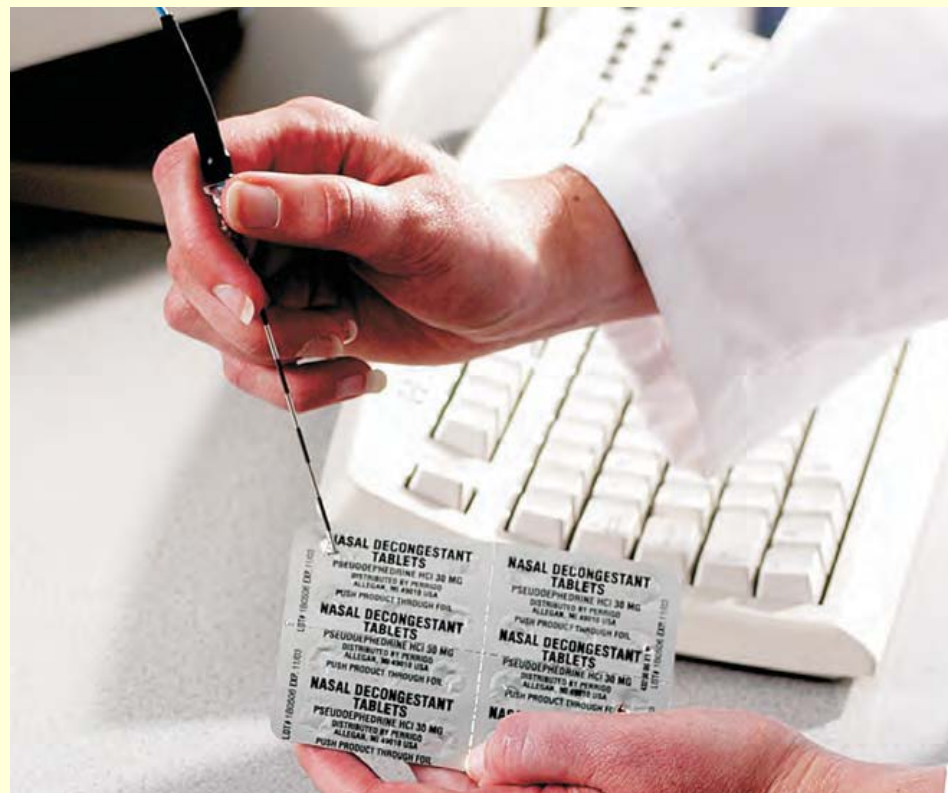
- * CO₂ diffuses out
- * O₂ diffuses in

Sensor Spots Placed Inside the Bottle



This is a large market that cannot be covered by electrochemical sensors

Využití – Farmacie

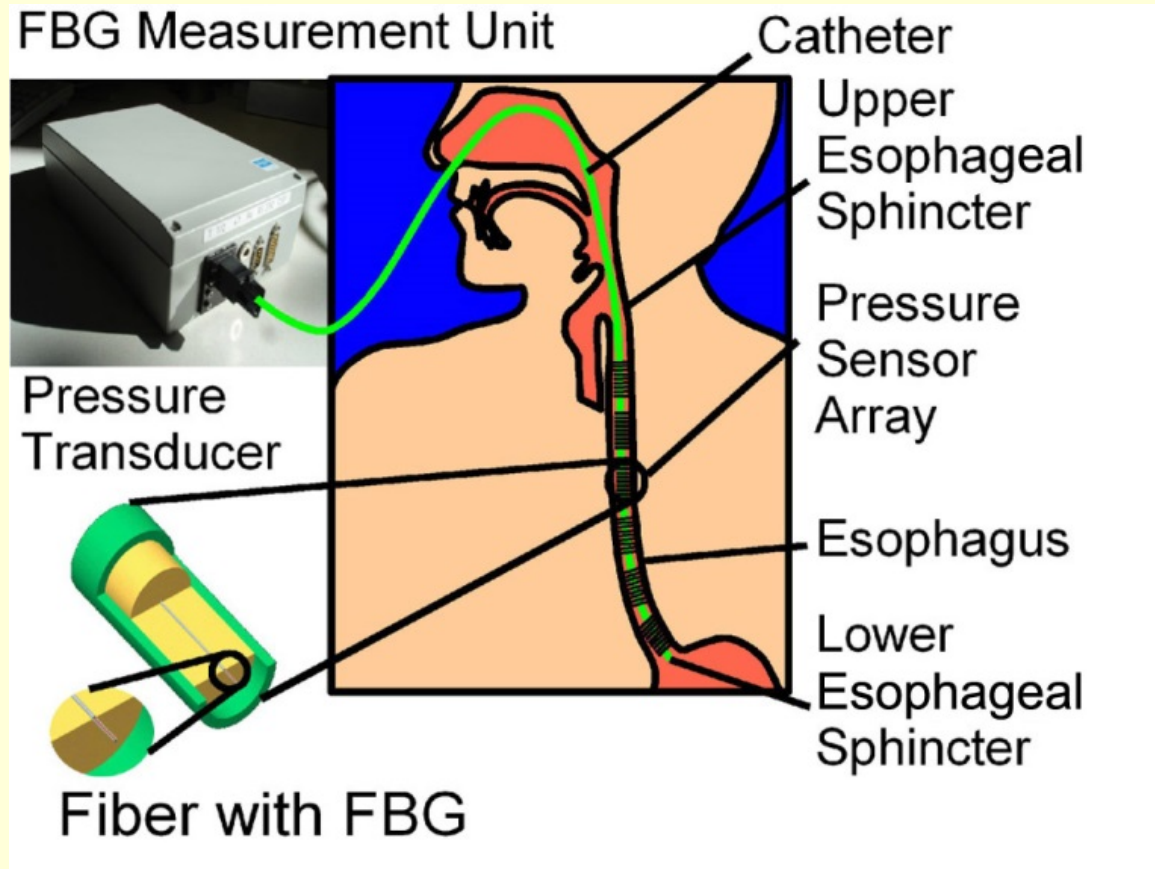


Měření úplnosti produktu

Měření obsahu



Využití - Lékařství



Vláknově-optický sensor s Braggovskými mřížkami pro tlakové změny jícnu

M. Becker et al., 10 July 2012, SPIE Newsroom. DOI: [10.1117/2.1201206.004243](https://doi.org/10.1117/2.1201206.004243)

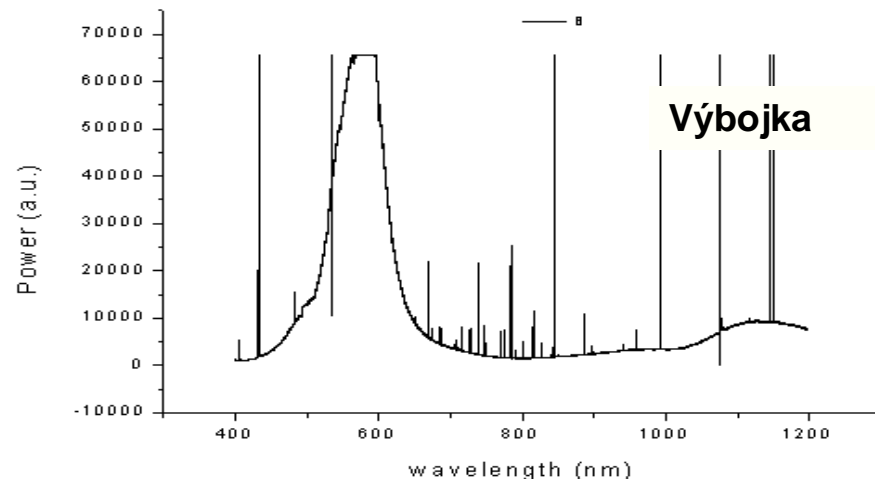
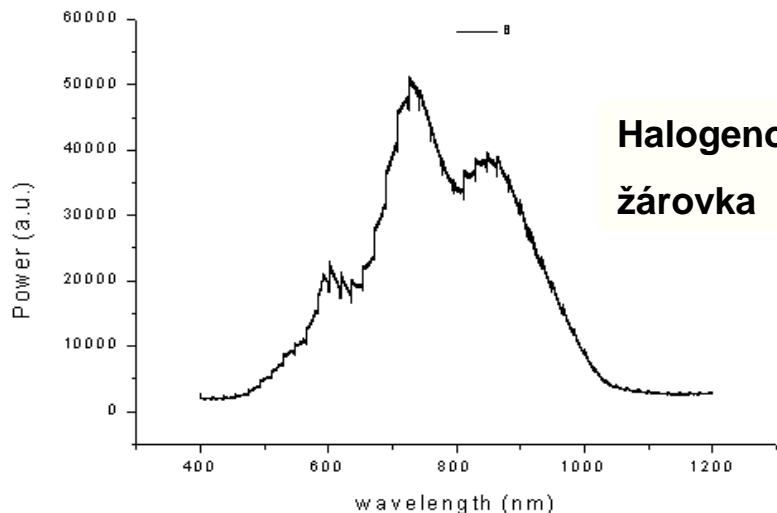


Zdroje světla

- Širokopásmové žárovky, výbojky
- LED – „Light emitting diode“, LD- „Laser diode“
- Lasery zejména polovodičové
- QCL – „Quantum cascade laser“



Žárovky a výbojky

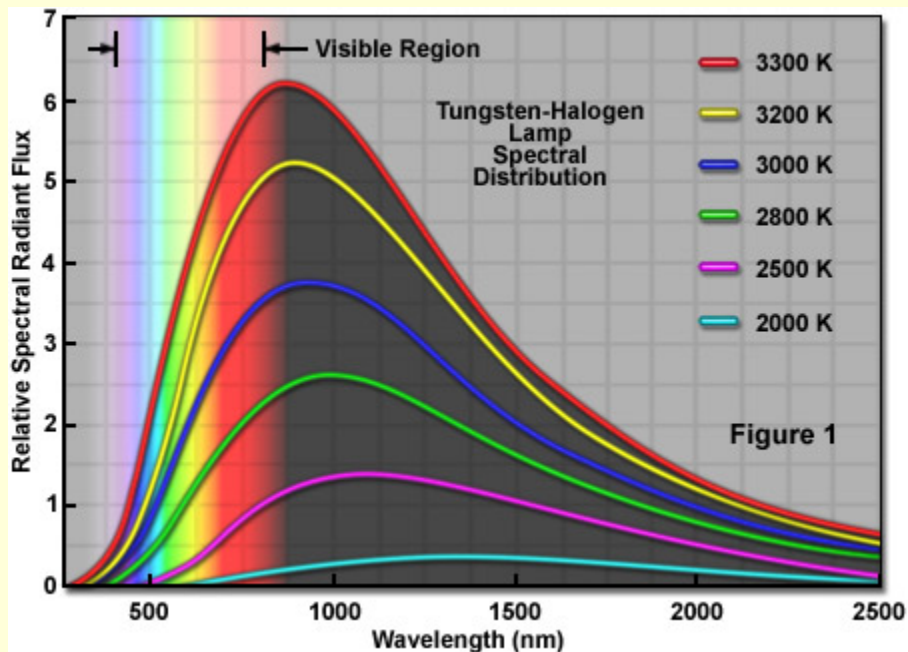


Využívají záření elektricky zahřátého emisního prvku (W spirála) nebo výboje v el. oblouku (Hg výbojka)

Intenzivní, širokopásmové zdroje, nutné kombinovat se spektrometry nebo filtry; finančně dostupné



Žárovky a výbojky



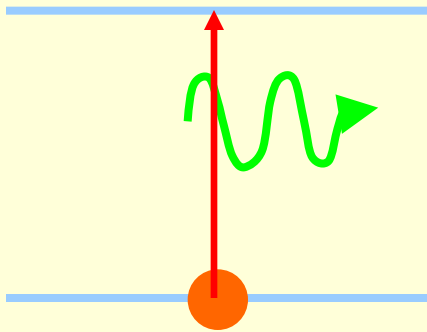
Halogenová lampa HL-2000
360-2400 nm

Halogenová žárovka je vhodná i do blízké IČ oblasti

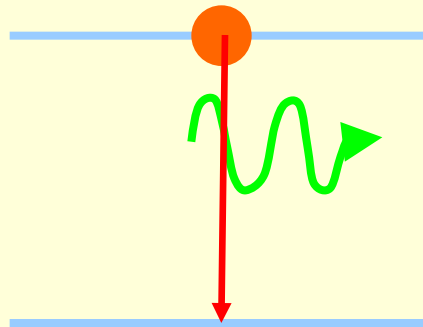


Luminiscenční zdroje – LED

Čerpání (elektrické,
optické)



Spontánní
emise (LED)

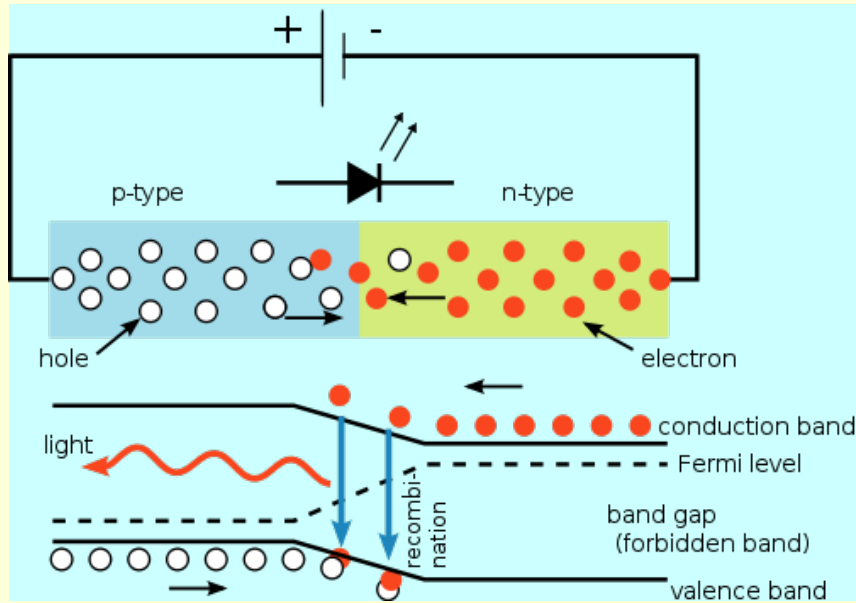


LED využívají spontánní emise fotonu vzniklé při přechodu elektronu z vyšší na nižší energetickou hladinu.

Dnes jsou LED tvořeny polovodivými materiály

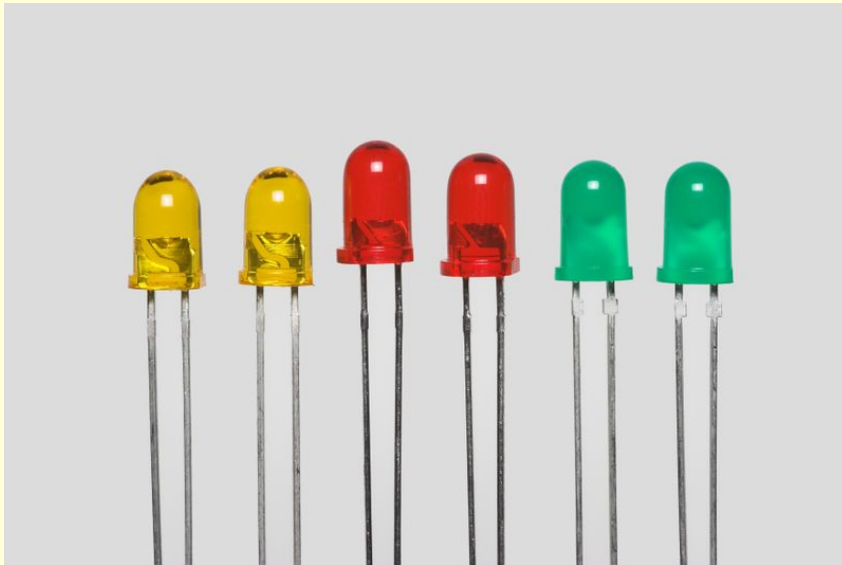


LED



$$h^+ + e^- = h\nu + \text{světlo}$$

Elektroluminiscence
elektrony jsou elektricky
vyčerpány do
vodivostního pásu
polovodiče, rekombinací s
děrami dojde k vyzáření
fotonu



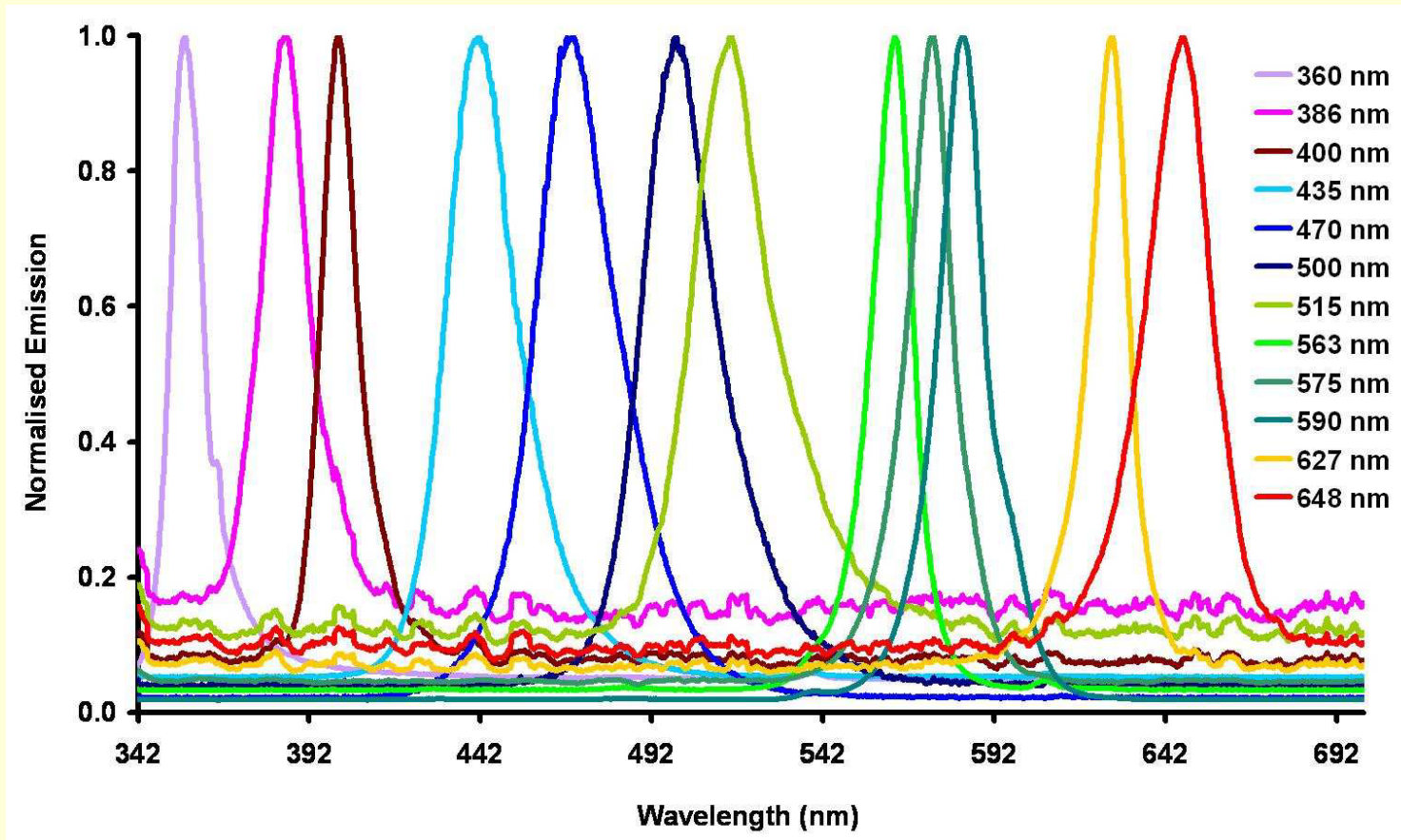
LED-materiály

Barva	Vlnová délka [nm]	Napětí [V]	Materiál
IČ	>760	< 1,9	GaAs, AlGaAs
Červená	610 – 760	1,63-2,03	AlGaAs, GaAsP, AlGaInP, GaP
Oranžová	590-610	2,03-2,10	GaAsP, AlGaInP, GaP
Žlutá	570-590	2,10-2,18	GaAsP, AlGaInP, GaP
Zelená	500-570	1,90-4,00	InGaN/GaN, GaP, AlGaInP, AlGaP
Modrá	450-500	2,48-3,7	ZnSe, InGaN, SiC, Si
Fialová	400-450	2,76-4,00	InGaN, Červená/modrá LED + fialový luminofor
UV	<400	3,10-4,40	Diamant (215 nm), AlN (210 nm), AlGaInN (<210 nm)

Bílé LED – kombinace modrá, zelená, červená LED nebo modrá LED s vhodným emitujícím materiálem



LED emise



Pološířka emitovaného pásu ~ 30-50 nm

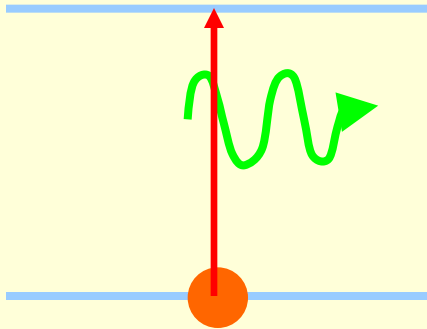
- see e.g.:

M. O'Tool, D. Diamond, Absorbance based light emitting diode optical sensors and sensing devices, *Sensors* 8, 2453-2479, 2008

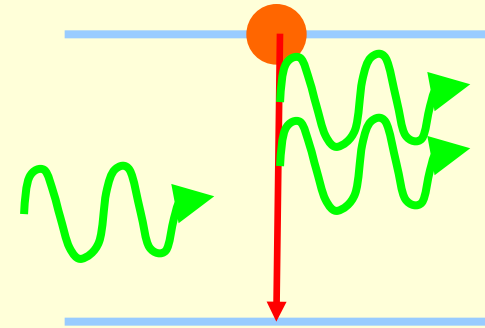


Lasery, laserové diody - LD

Čerpání (elektrické,
optické)



Stimulovaná
emise (LD)



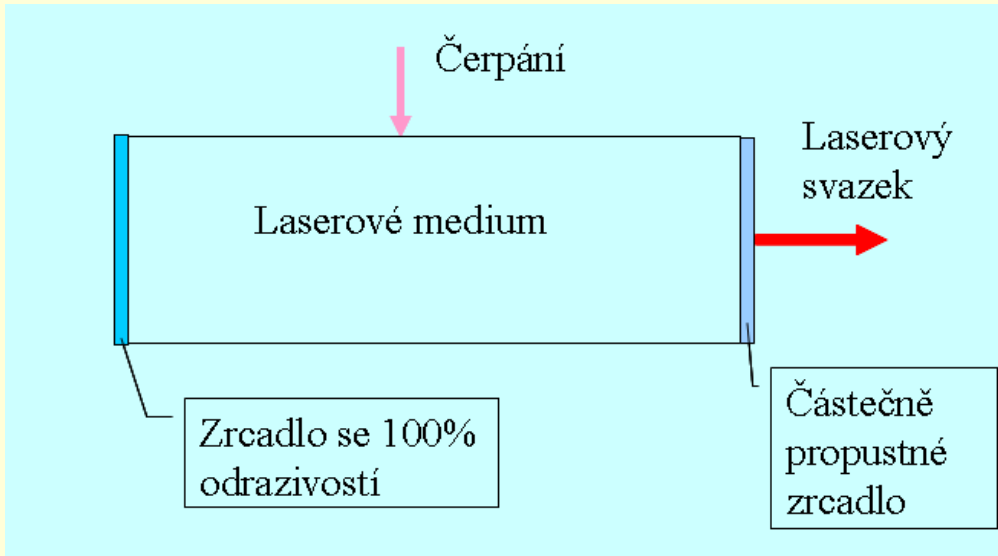
Stimulovaná emise: elektron z vyšší hladiny přejde na nižší interakcí s fotonem. Výsledkem jsou dva fotony se stejnou frekvencí, polarizací a fází – využití lasery

Podmínky pro laserovou akci:

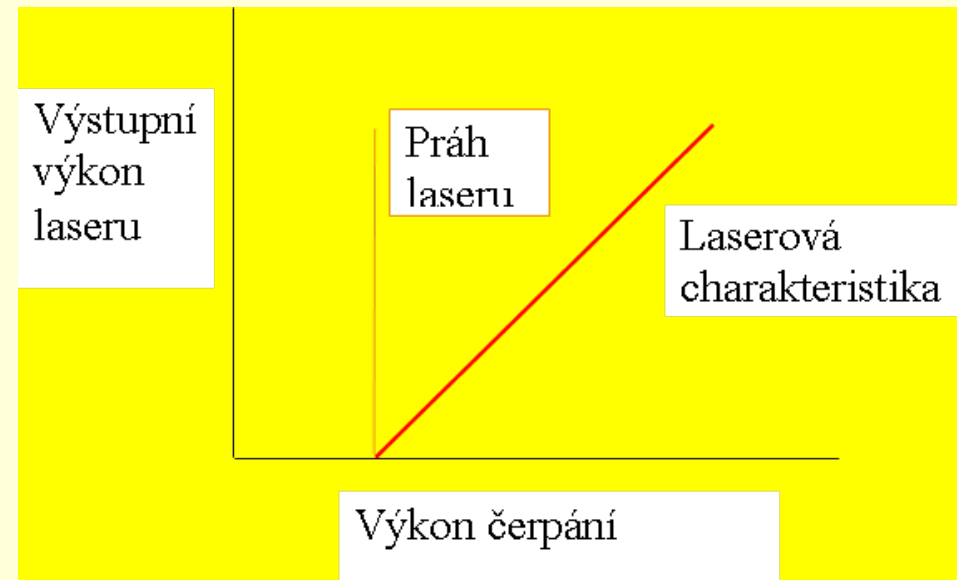
1. Inverzní populace (více elektronů ve vodivostním pásu, než ve valenčním).
2. Zdroj fotonů pro stimulovanou emisi - resonátor.



Laserový resonátor

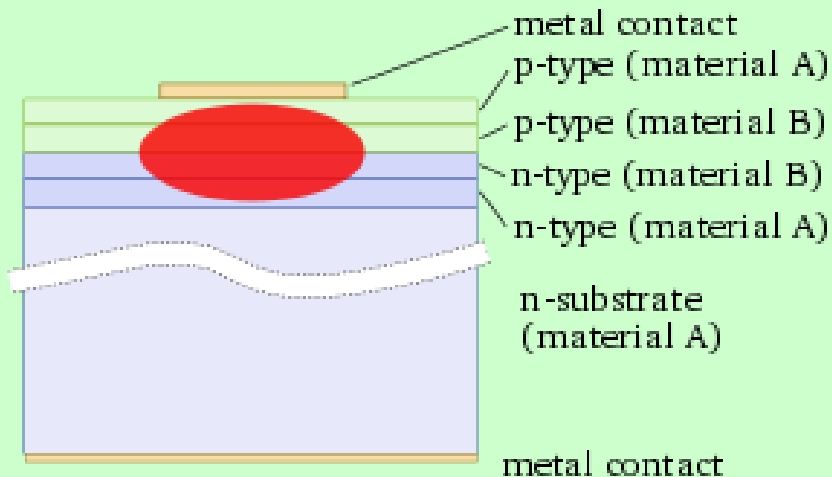


Odraz fotonů od zrcadel resonátoru poskytuje fotony pro stimulovanou emisi. Laserový výstup je možný až po pokrytí ztrát resonátoru, tj. po překročení prahu laseru.



Polovodičové lasery - LD

DH laser



485 nm – excitation of GFP and other fluorescent dyes

760 nm – AlGaInP sensor: O₂

1512 nm – InGaAsP sensor: NH₃

1654 nm – InGaAsP sensor: CH₄

1877 nm – GaSbAs sensor: H₂O

2004 nm – GaSbAs sensor: CO₂

2330 nm – GaSbAs sensor: CO

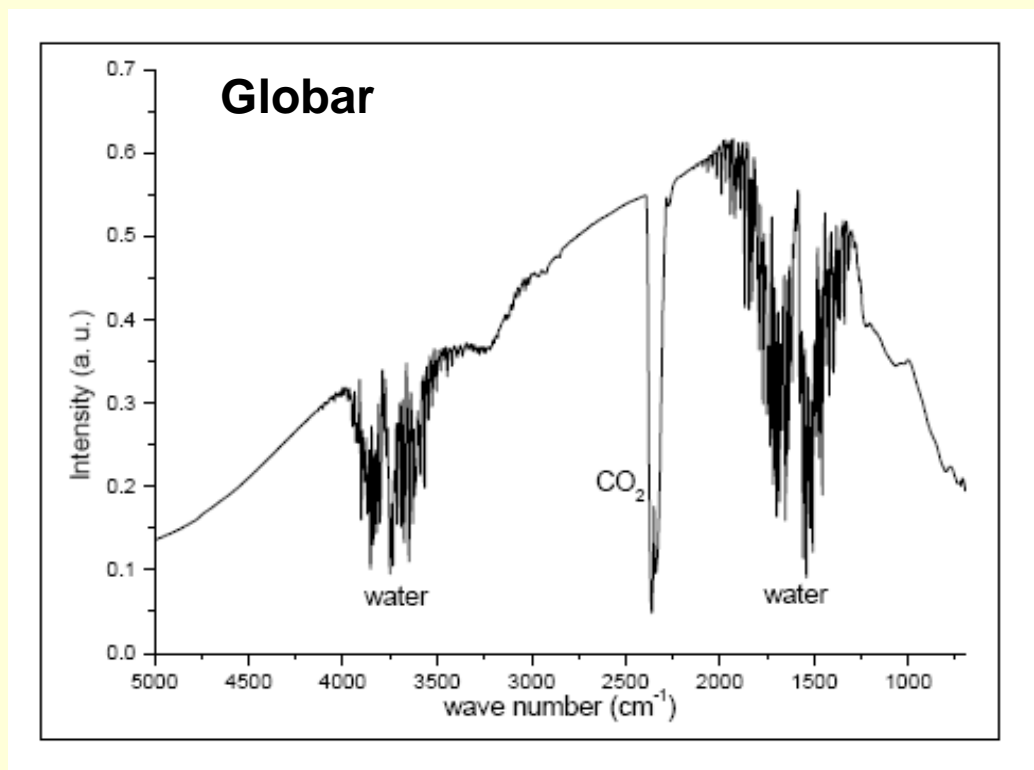
2680 nm – GaSbAs sensor: CO₂

Stimulovaná emise na rozhraní p- a n- polovodiče. Podstatně užší spektrum výstupního svazku než u LED (~nm), koherentní záření

- see e.g.: http://en.wikipedia.org/wiki/Laser_diode



Zdroje pro střední IČ oblast (Globalar, vysokotlaká Hg výbojka)



**Globalar: - SIC žhavený asi na 1550 K -
širokopásmový zdroj k němuž je nutný IČ
spektrometr (FTIR) nebo vhodné filtry.**

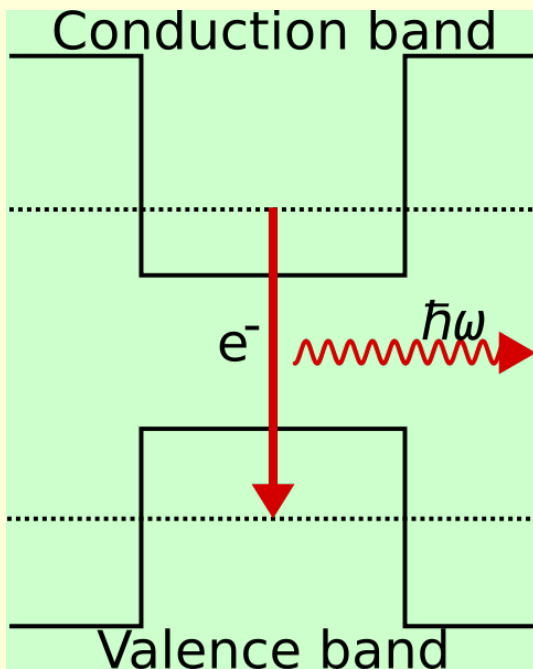


Lasery pro střední IČ oblast

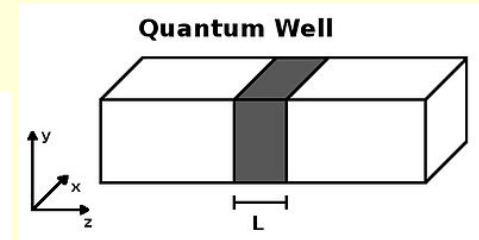
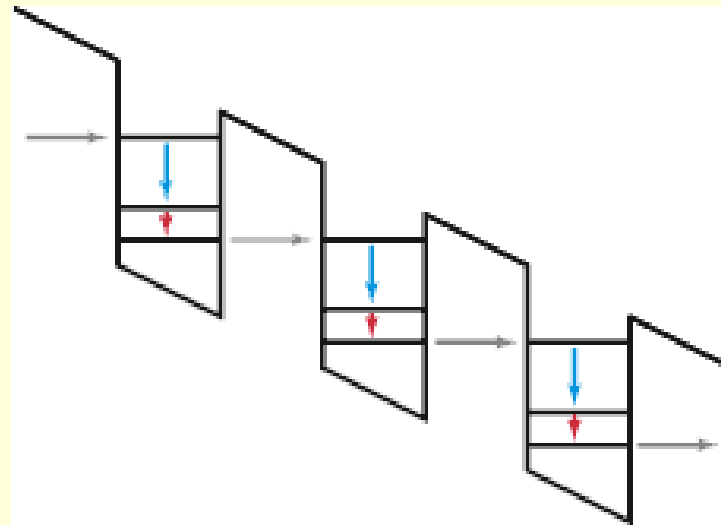
Polovodiče: $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ ($\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-z}$). Zakázaný pás 0.5 eV., funkce pod 200 K (nutné chladiče s kapalným dusíkem). Proto se používají kvantové kaskádové lasery (QCL).

Ne objemové materiály, ale 10-100 velmi tenkých vrstev s různými energetickými hladinami (kvantové jámy) v sérii. Mezi vrstvami mohou elektrony tunelovat

Standardní LD



QCL



Polovodič s nižším zakázaným pásem mezi dvěma s vyšším zak. pásem

-- zářivý přechod, -- nezářivý přechod,
-- tunelování elektronů



Kvantové kaskádové lasery

Široké rozmezí vlnových délek:

InGaAs/AlInAs 3,5-24 μm

Ladění, tj. vlnová délka, tloušťkou vrstvy

Vysoké optické výkony $\sim 1\text{W}$

Výstupní paprsek je polarizovaný

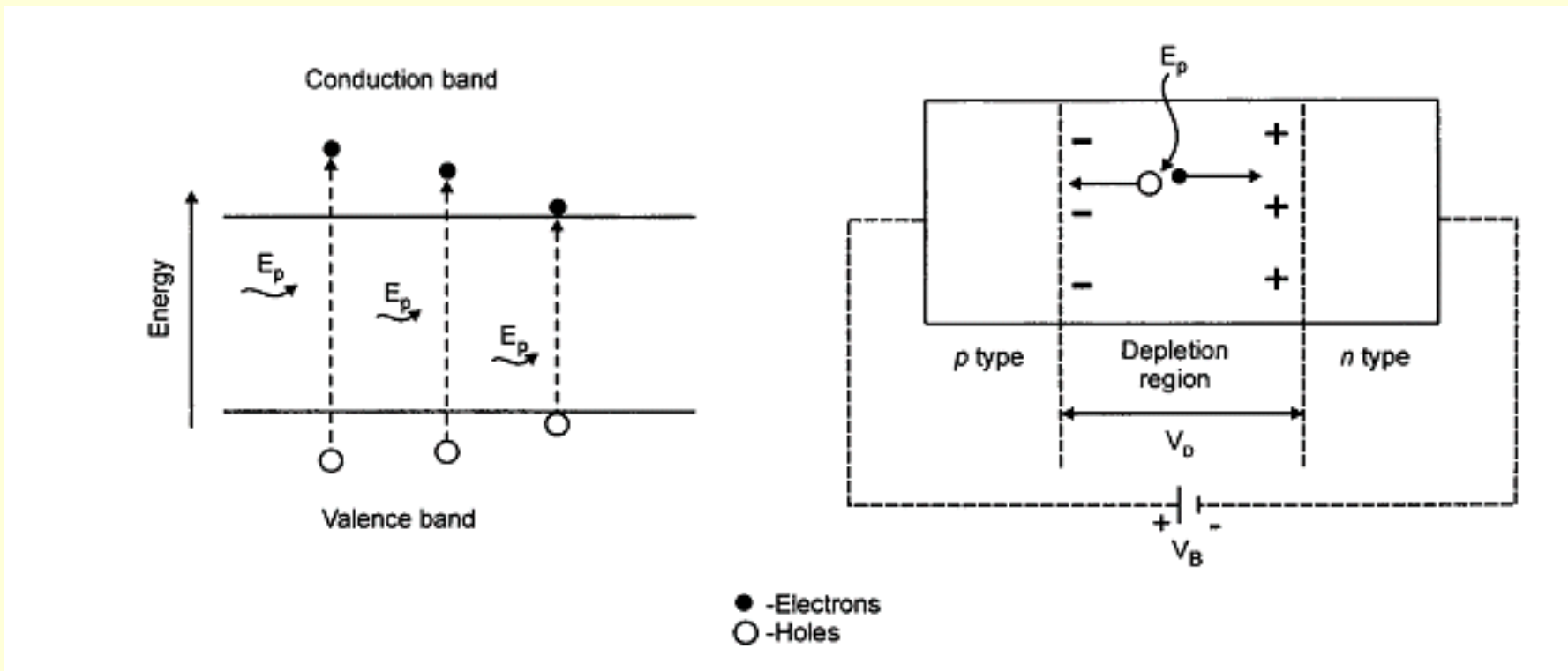
**Pracují při teplotách dosažitelných
elektrickým chlazením**



Detektory

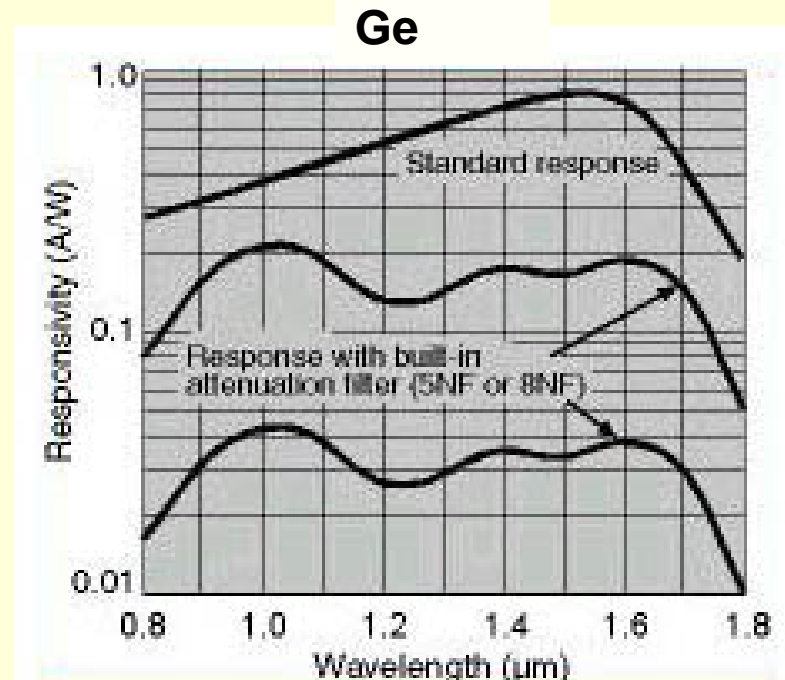
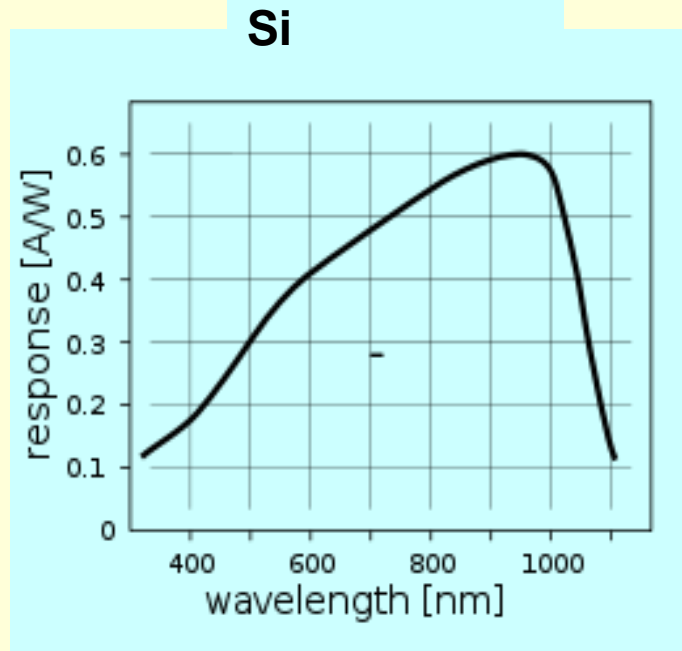
Polovodičové fotodiody (Si, Ge, InGaAs)

Tvorba páru **elektron – díra** při ozáření polovodiče , vliv připojeného vnějšího napětí



Detektory

Fotodiody (Si, Ge, InGaAs) – levné, mechanicky stabilní; šum

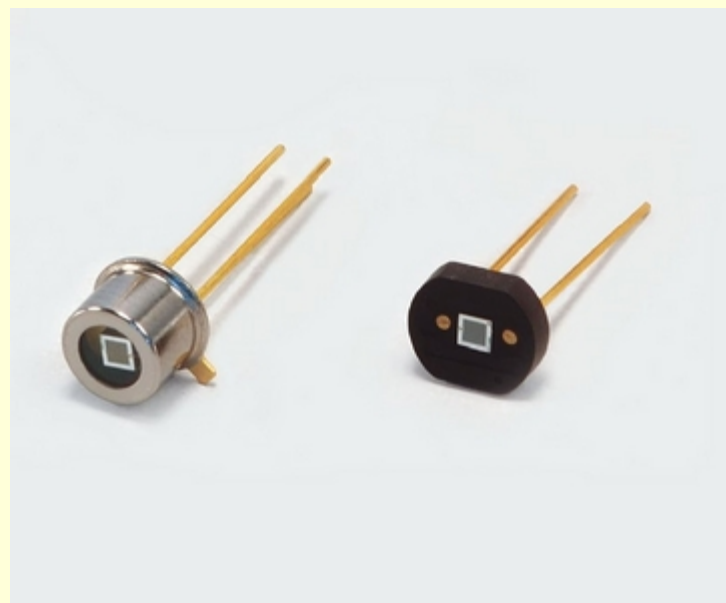
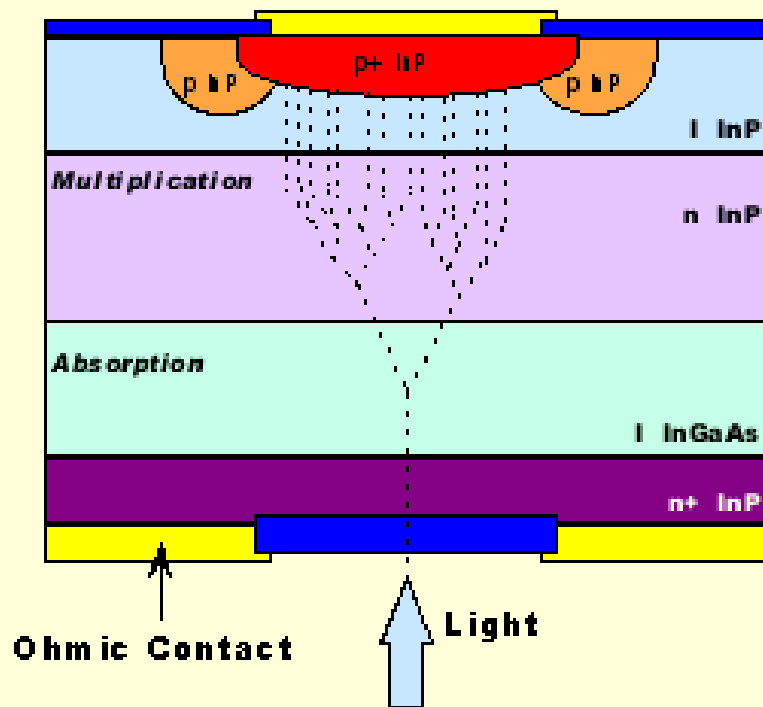


Materiál	Si	Ge	InGaAs
Rozsah λ [nm]	190-1100	400-1700	800-2600



Detektory

Lavinové fotodiody (polovodiče) – menší šum, citlivější než standardní fotodiody – zesílení 100-1000

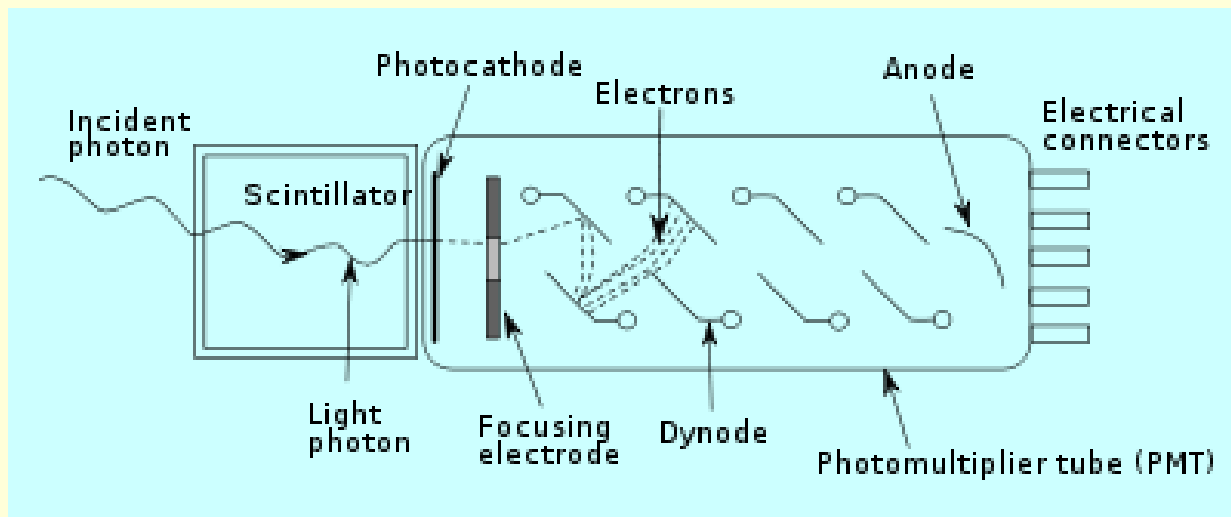


Foton způsobí tvorbu elektron-díra páru. Přiložené napětí (spád $>10^5$ V/cm) urychluje elektrony, které při energiích $>$ ionizační potenciál působí ionizaci dalších elektronů - lavinový jev.



Detektory

Fotonásobiče – vysoce citlivé, zesílení až 10^6



**Fotoelektrický jev
a sekundární
emise elektronů z
dynod
urychlenými
elektrony**



Detektory pro IČ

Blízká IČ (NIR), 0.7 - 1.0 μm . – Si fotodetektory

Krátko-vlnná IČ (Short-wave IR) 1.0 - 3 μm ; Ge fotodetektory do 1.8 μm InGaAs asi do 2.6 μm ; méně citlivé sloučeniny olova do 3 μm

Střední IČ (Mid IR), 3 - 5 μm ; InSb HgCdTe, PbSe

Dlouhovlnná IČ (Long-wave IR): 8 – 12 nebo 7- 14 μm ; HgCdTe a mikrobolometry (tepl. závislé odpory)

Tyto detektory využívají záření z celého spektrálního pásma, v němž jsou citlivé. Pro detekci na užším spektrálním pásmu se musí doplnit filtry, spektrometry

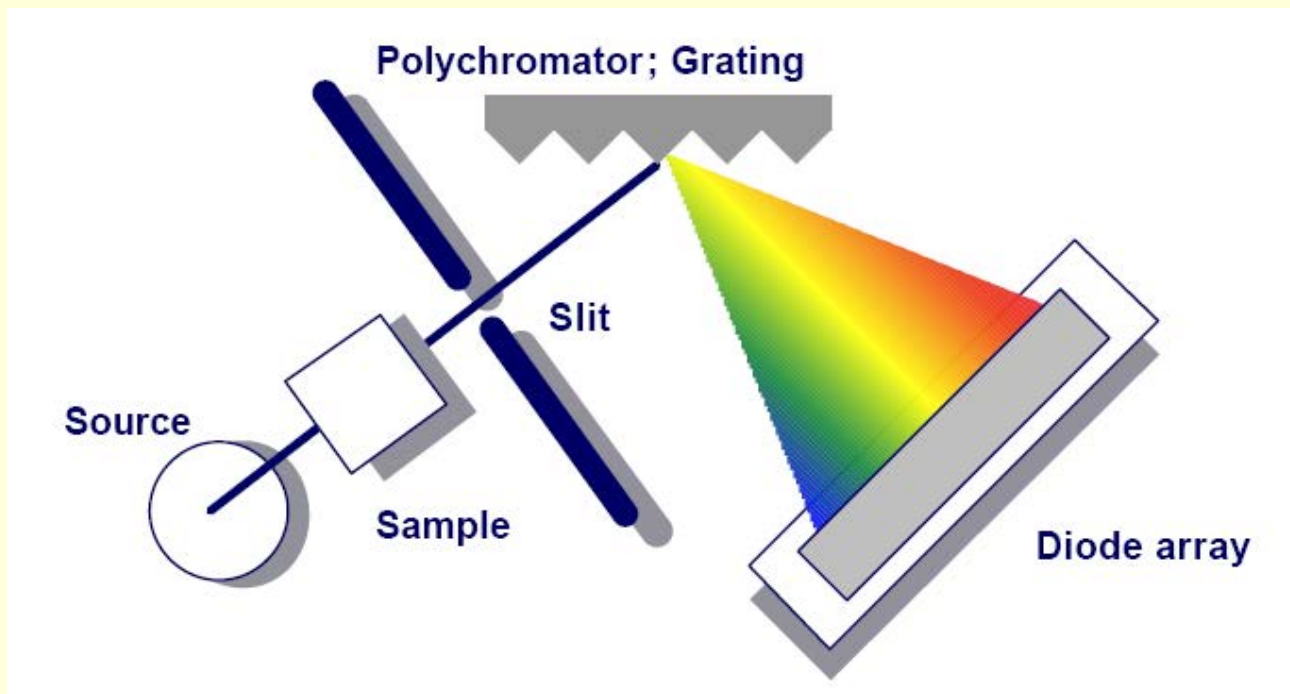
- see e.g.:

M. O'Tool, D. Diamond, Absorbance based light emitting diode optical sensors and sensing devices, *Sensors* 8, 2453-2479, 2008



Detektory

Spektrometry mřížkové s diodovými poli (UV-VIS, NIR)



**Pole fotodiod elektronicky
vyhodnocované**



Spektrometry – UV-VIS, NIR



200-1100 nm/0,3 nm



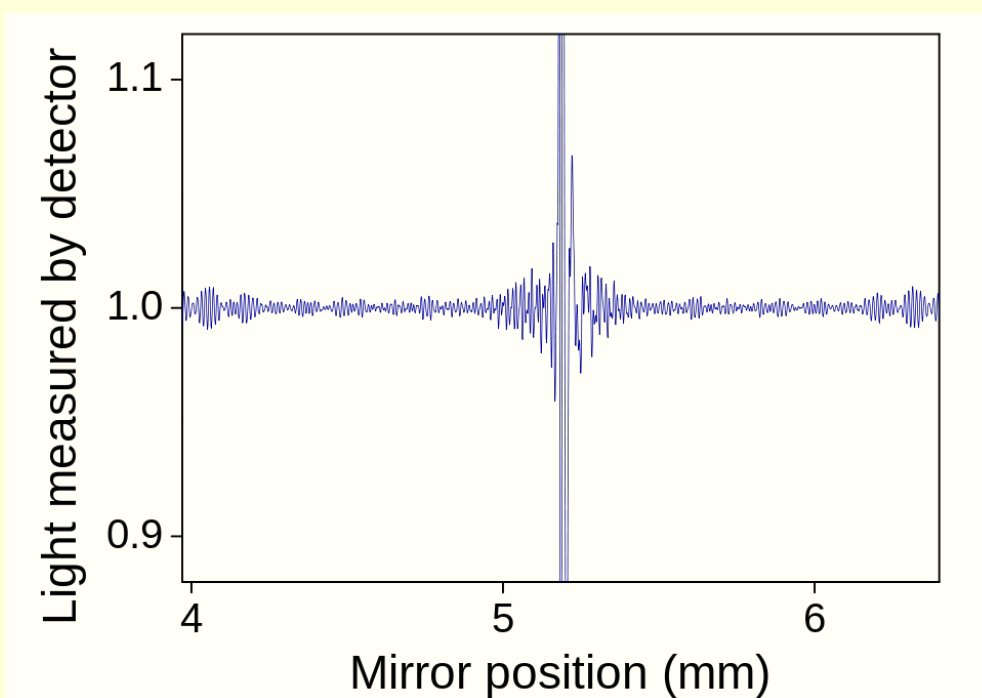
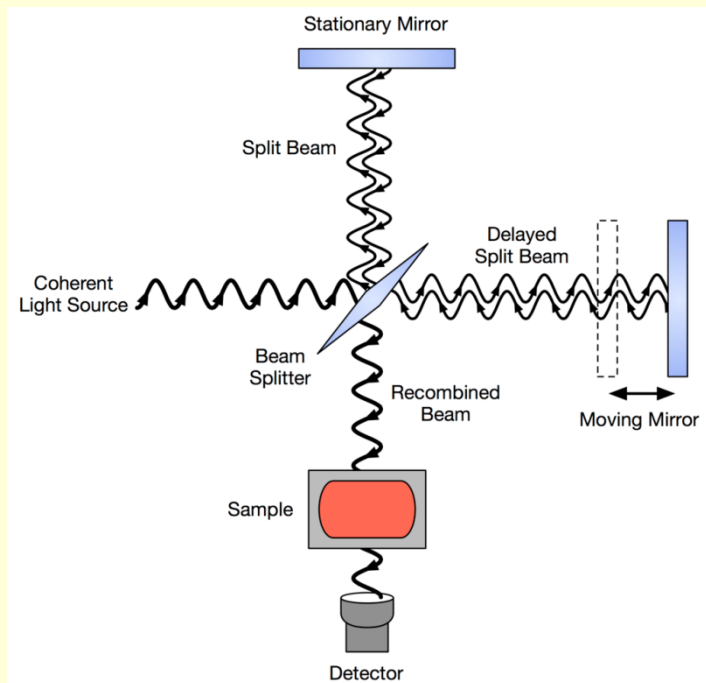
900-2100 nm (typ 256)

**Cenově dostupné, rozměrové malé, vstup
pro optická vlákna, výstup na PC**



FTIR spektrometr – MIR

IR spektrometr na základě Fourierovy transformace - FTIR
 Michelsonův interferometr + referenční laser (He-Ne)



Fourierova transformace naměřeného interferogramu

Výhody: Velký poměr S/N a žádný efekt vstupní a výstupní štěrbiny monochromátoru



Detekční prvky

Část senzoru, kde dochází k interakci světla a detekované veličiny

Optické vlnovody

- planární vlnovody,
- optická vlákna,
- optické rezonátory (WGM mikrorezonátory)
- optická kónická vlákna - tapery

Objemové optické prvky

- optické hranoly
- folie, sklíčka

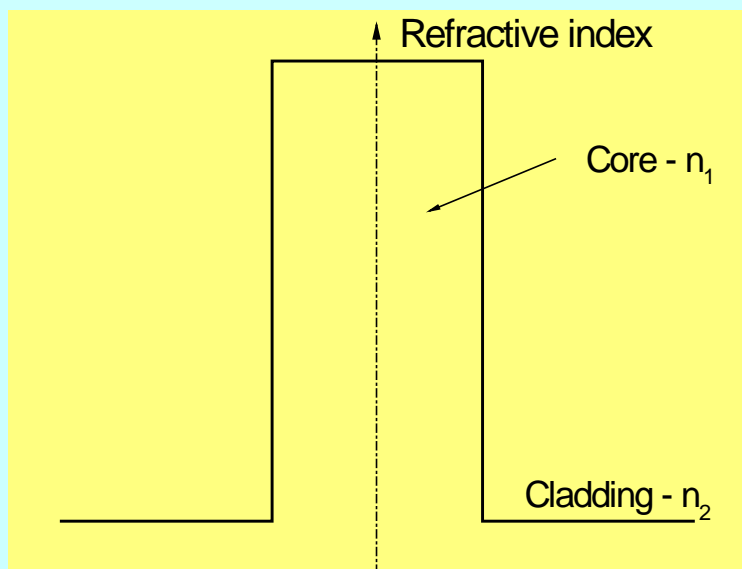


Vlnovody

Struktury (prvky) vedoucí elektromagnetické nebo zvukové vlny na vzdálenosti $L(\text{cm-km}) \gg$ příčné rozměry (μm).

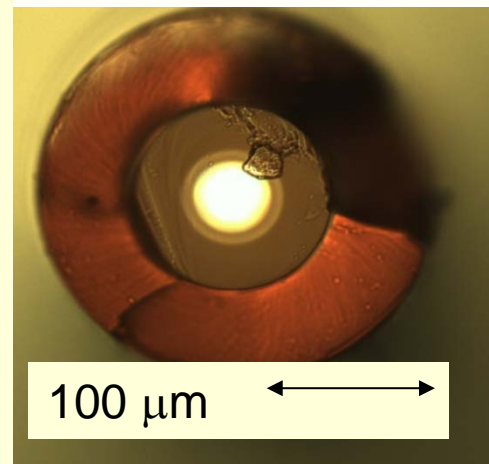
Optické vlnovody sestávají z oblasti s vyšším indexem lomu – **jádro (core)** obklopené materiálem s nižším indexem lomu – **optický plášť (cladding)**. **Světlo je z více než 99% vedeno v jádře vlnovodu.**

Profil indexu lomu



Distance from the center

Řez vláknem
mikroskop



100 μm



Optický vlnovod - Fyzika

- Světlo ve vlnovodu se vede ve formě **optických vidů**
- Přesný popis šíření světla ve vlnovodu se získá řešením **Maxwellových rovnic elmg. pole** pro materiál bez zdrojů náboje. Určují vektory **E, B**.

Předpoklady

- Dielektrický nemagnetický materiál, harmonické časové změny pole (sin, cos), spojitost elektrického a magnetického pole na rozhraní jádro/plášť; malé rozdíly indexu lomu mezi jádrem a pláštěm

Viz: A.W. Snyder, J.D. Love, Optical waveguide theory, Chapman and Hall, 1987



Skalární vlnová rovnice (SWE) (válcový vlnovod – optické vlákno)

$$\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + k_{rn}^2 \right) \begin{pmatrix} E_z \\ H_z \end{pmatrix} = 0$$

$$k_{rn}^2 = n(r, \varphi)^2 k^2 - \beta^2$$

r, φ - válcové souřadnice, $n(r, \varphi)$ – profil indexu lomu (refractive-index profile), $k=2\pi / \lambda$ - vlnový vektor, λ - vlnová délka, β - fázový parameter-konstanta šíření

E_z (H_z) spojitě na rozhraní jádro/plášť. V důsledku malých rozměrů vlnovodů jsou dovolené jen některé hodnoty β (vlastní hodnoty) pro něž E_z (H_z) je soustředěno v jádře

$$\beta = F(n, \text{rozměrů}, \lambda)$$

$$k n_2 < \beta < k n_1$$

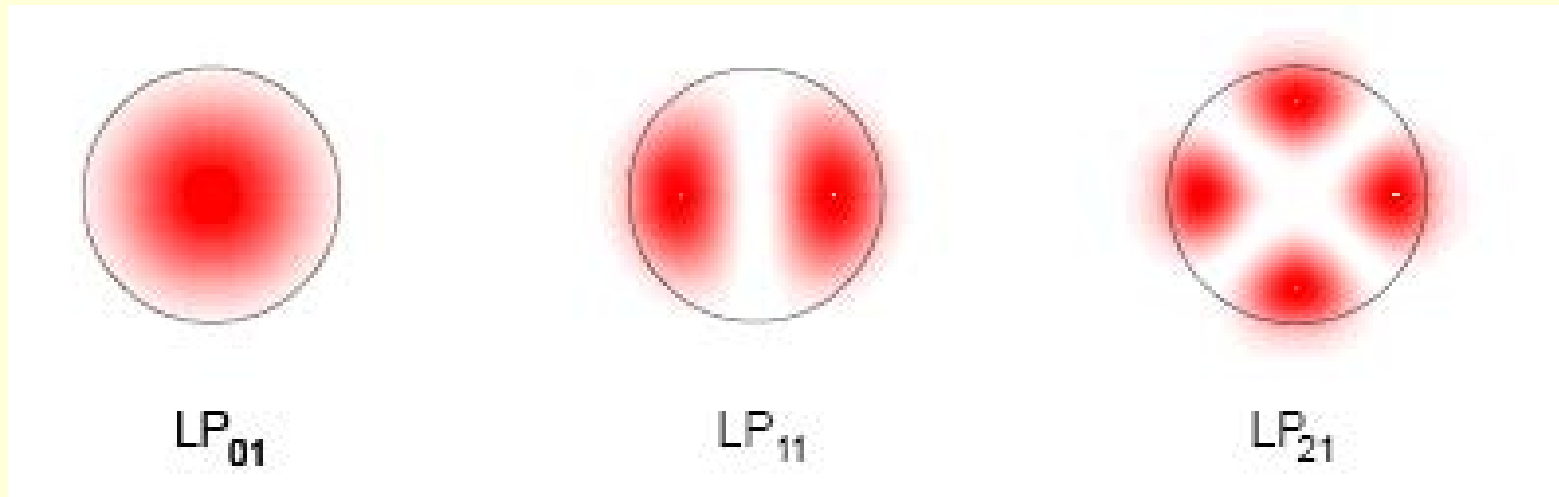


Řešení SWE

$$E_z, (H_z) = F(r, \varphi, \beta)$$

vlastní funkce („eigenfunctions“) – vedené optické vidy („mode“), tj. způsoby šíření světla, pro vlastní hodnoty („eigenvalues“) β .

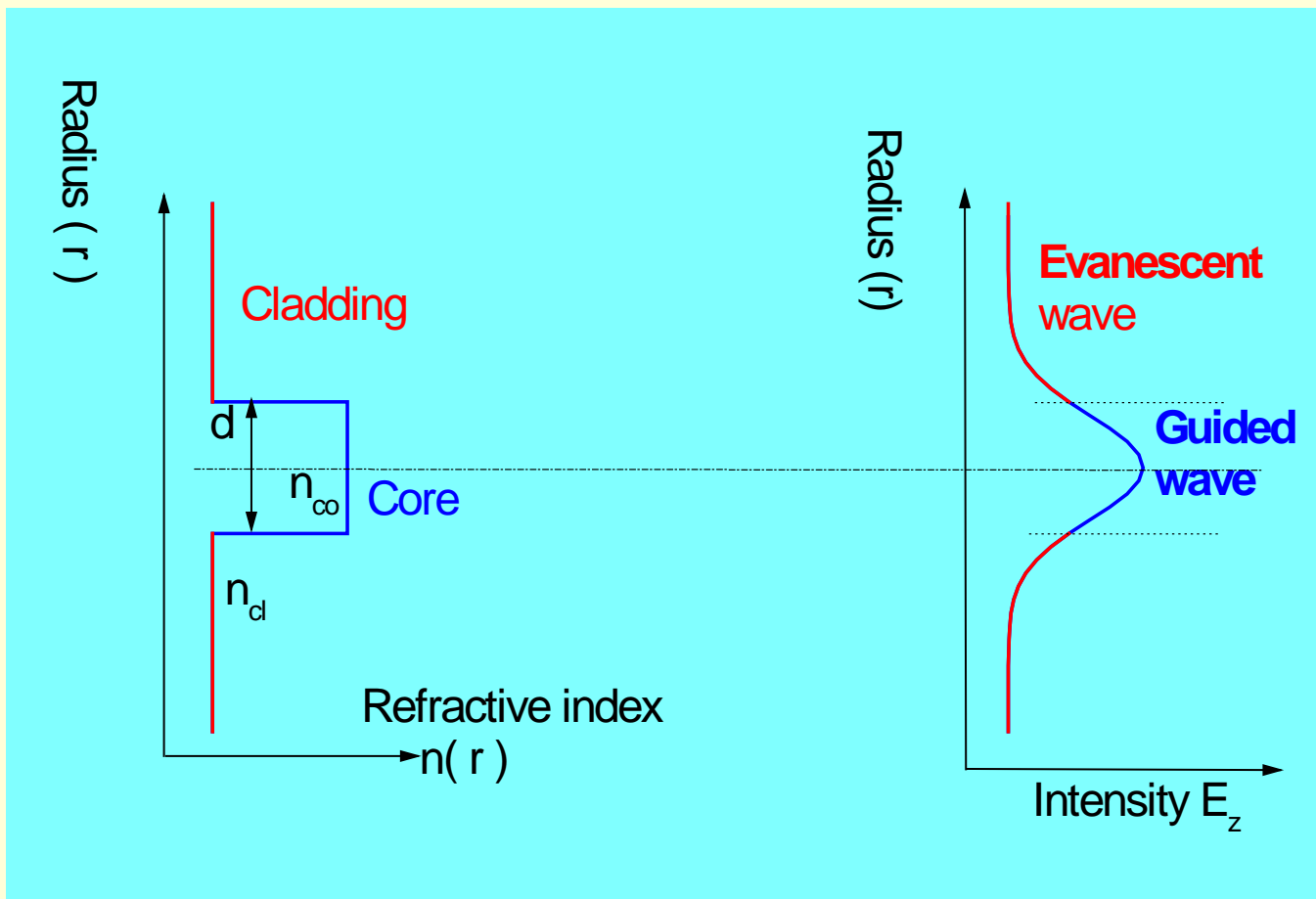
Příklady vidů optického vlákna



Optický vid zasahuje i mimo jádro



Základní vid – Gaussova křivka



Optický vid=vedená vlna + evanescentní vlna

Exponenciální pokles amplitudy vlny od hranice jádro/plášť (evanesc. Vlna) . **Více než 99% výkonu vedeno v jádře**



Vlastnosti vedených vidů

- Konečný počet (N_g)

optických vidů = vedená vlna + evanescentní vlna

s konstantami šíření β

Vlastní funkce jsou vyjádřeny goniometrickými a exponenciálními funkcemi u planárních vlnovodů a Besselovými funkcemi u vláknových vlnovodů.

- See e.g. :

A.W. Snyder, J.D. Love, „Optical waveguide theory“, Chapman and Hall, 1987



Optické vidy

$$N_g \approx \frac{V^2}{2} = \frac{k^2 a^2}{2} NA^2 = \frac{\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 a^2}{2} (n_1^2 - n_2^2)$$

a – poloměr jádra, NA - numerická apertura (definuje limitní úhel pro excitaci vedených vidů),

V - normalizovaná frekvence

e.g. $a=50 \mu m$, $NA=0.21$, $\lambda=1 \mu m$, $N_g \approx 2200$.

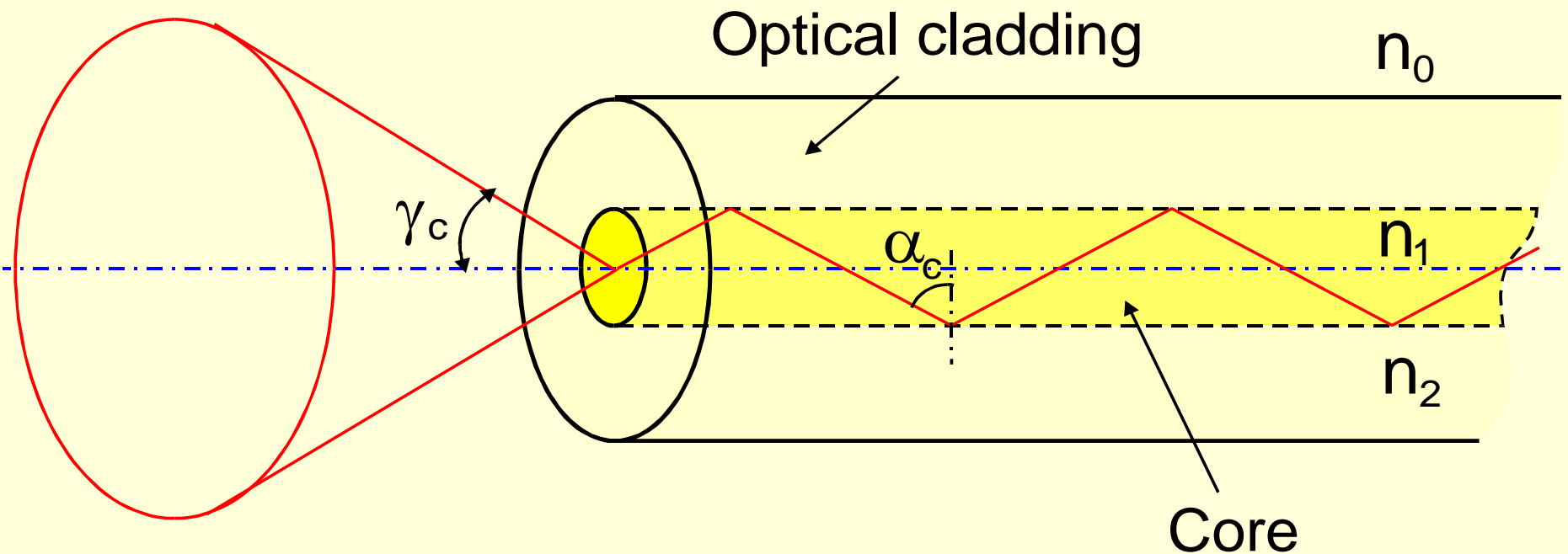
$N_g > 1$ – Mnohavidové vlnovody

$N_g = 1$ – Jednovidové vlnovody



Numerická apertura

maximální úhel pod kterým světlo navázané do jádra vlnovodu je vedeno v jádře.



$$NA = n_0 \sin \gamma_c = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}$$

Typické hodnoty NA: 0.10 – 0.5

Paprsková optika

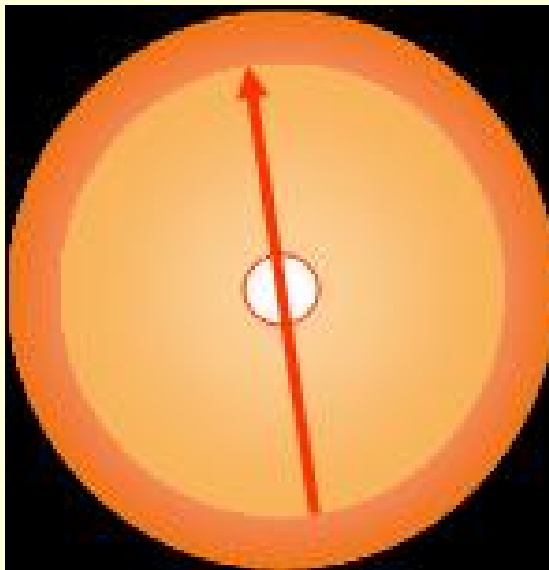
- Pro $N_g \gg 1$ and $a \gg 1$ E_z (*optický vid*) může být aproximován rovinnou vlnou, jejíž šíření je reprezentováno optickým paprskem (mód je reprezentován paprskem).
- V paprskové optice je vedení světla v optickém vlnovodu popsáno **úplným odrazem světla** (total reflection of light) na rozhraní jádro/plášť.



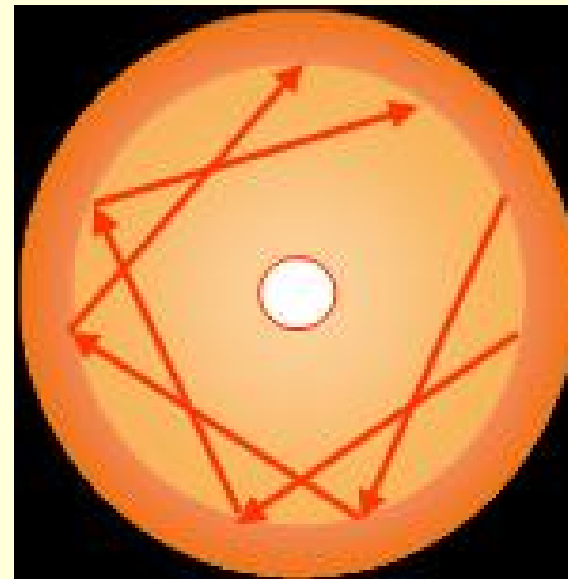
Typy optických paprsků

- Dva typy paprsků – osově (meridional) a kosé (skew); Kosé neprocházejí středem vlnovodu

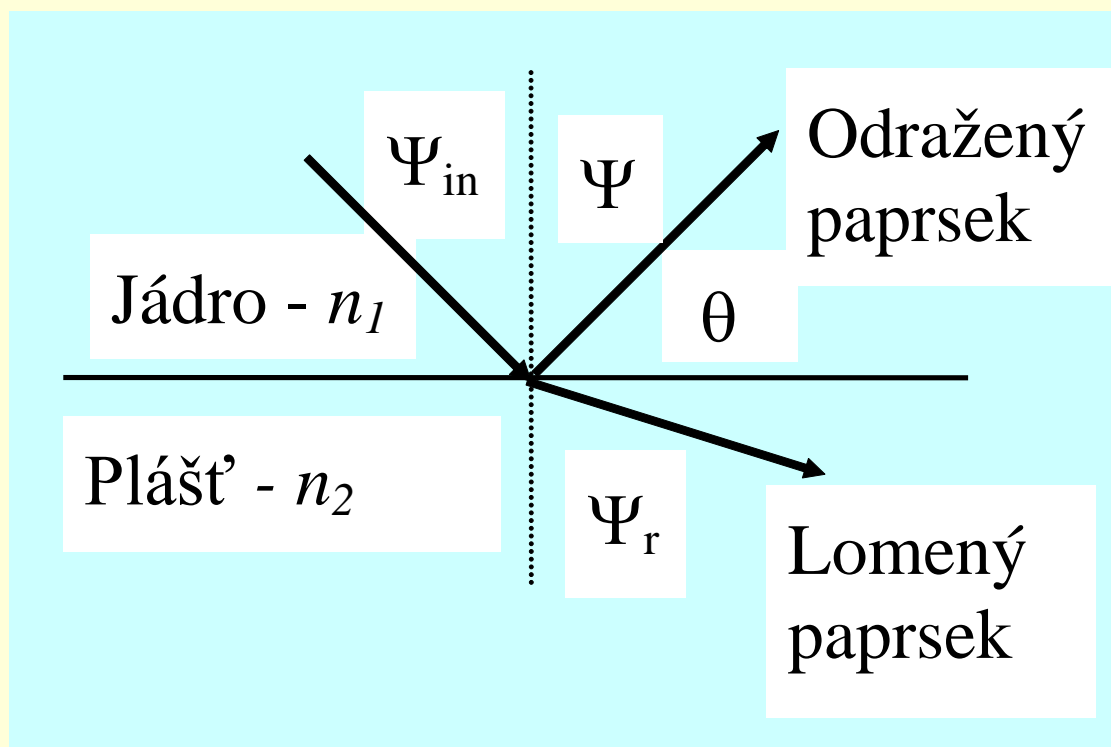
Meridional



Skew



Odraz (lom) světla



$\theta = 90 - \Psi$ – osový úhel („angle of incidence“)

Snellovy zákony

Odraz:

$$\Psi_{in} = \Psi$$

Lom: $n_1 \sin \Psi_{in} = n_2 \sin \Psi_r$



Podmínka vedení paprsku – Úplný odraz

- Úplný odraz světla – $n_2 < n_1$

$$\Psi_r = 90^\circ \Rightarrow \Psi_{in} = \Psi_c$$

$$n_1 \sin \Psi_c = n_2$$

Paprsky s Ψ_{in} mezi 90° a Ψ_c jsou vedeny v jádře úplným (totálním odrazem).

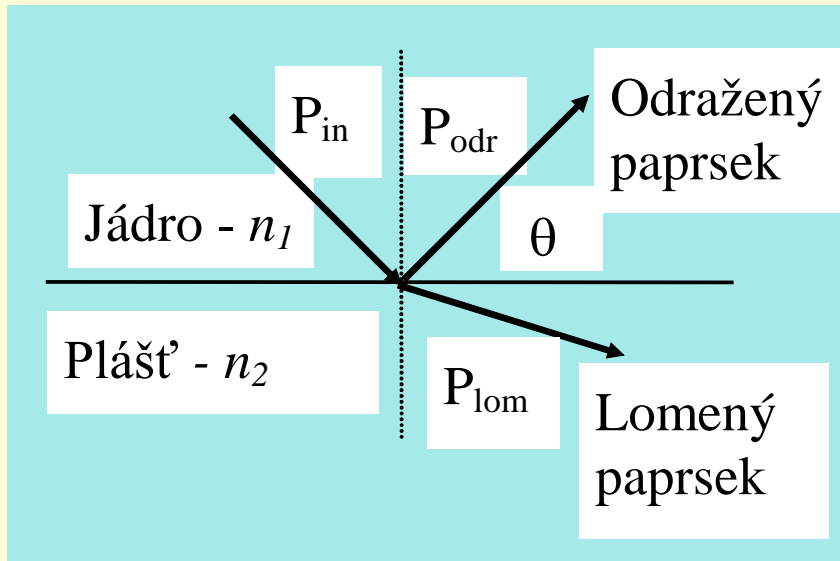
Konstanty šíření:

$$\beta_i = n_1 \cos \theta_i$$

- Rozdělení optického výkonu mezi odražený a lomený paprsek určuje **odrazivost R** (energetický koeficient odrazu, reflexní koeficient).



Energetické změny při odrazu (lomu) světla – odrazivost R



$$R_{TE, TM} = \frac{P_{odr}}{P_{in}} < 1$$

P - výkon

Odrazivost závisí na polarizaci paprsku
TE (s) = vektor elektrického pole kmitá kolmo na rovinu dopadu
TM(p) – kmitá paralelně s touto rovinou

$$R = \frac{R_{TE} + R_{TM}}{2}$$

Odraz na rozhraní - plášť má tloušťku $> 8\mu\text{m}$
Odraz na vrstvě



Odraz na rozhraní, vliv ztrát materiálu

$$R=R(n_1, n_2, \text{ztrát v plášti, jádře})$$

Pro prostředí s optickými ztrátami se zavádí index lomu jako komplexní číslo

$$n = n_r + i n_i$$

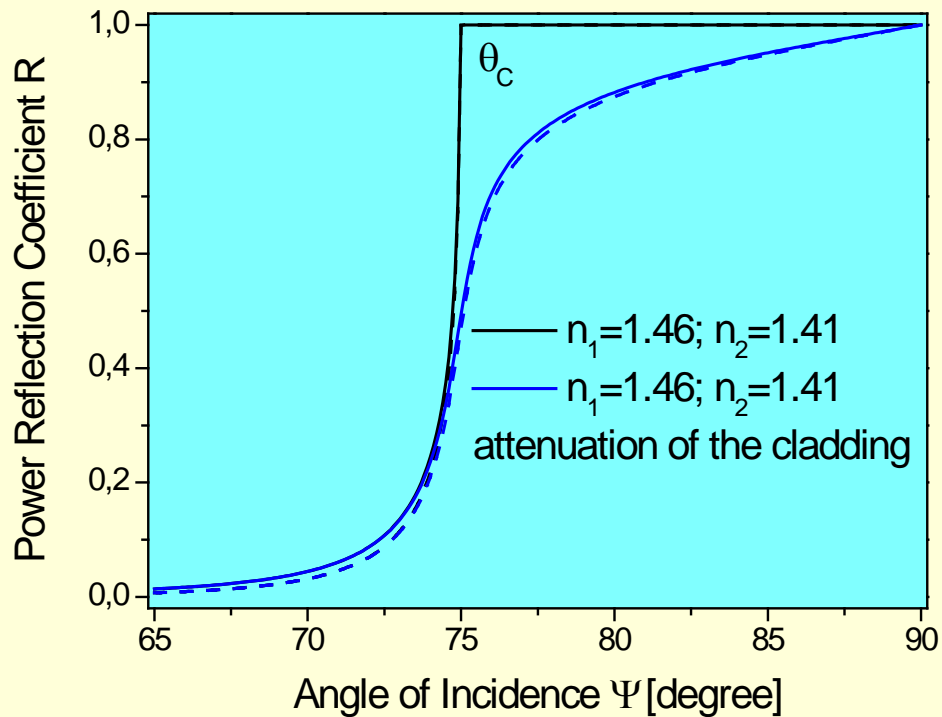
n_r je reálná část indexu lomu

n_i je imaginární část indexu lomu související s optickými ztrátami ε vztahem

$$\varepsilon = \frac{4\pi}{\lambda} n_i$$



Odrazivost R na rozhraní

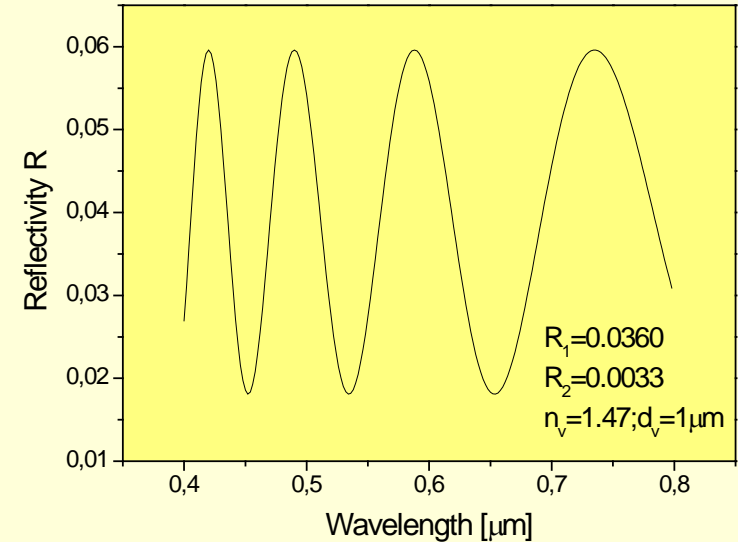
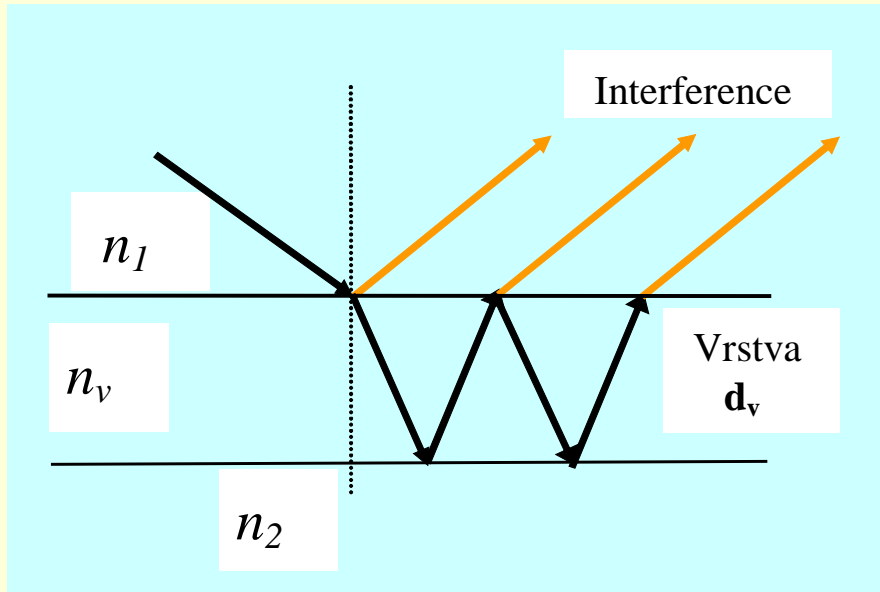


R na rozhraní lze vypočítat z Fresnelových vzorců

A.N. Matvejev, Optics, p. 140, Mir Publishers, 1988



Odraz světla na vrstvě

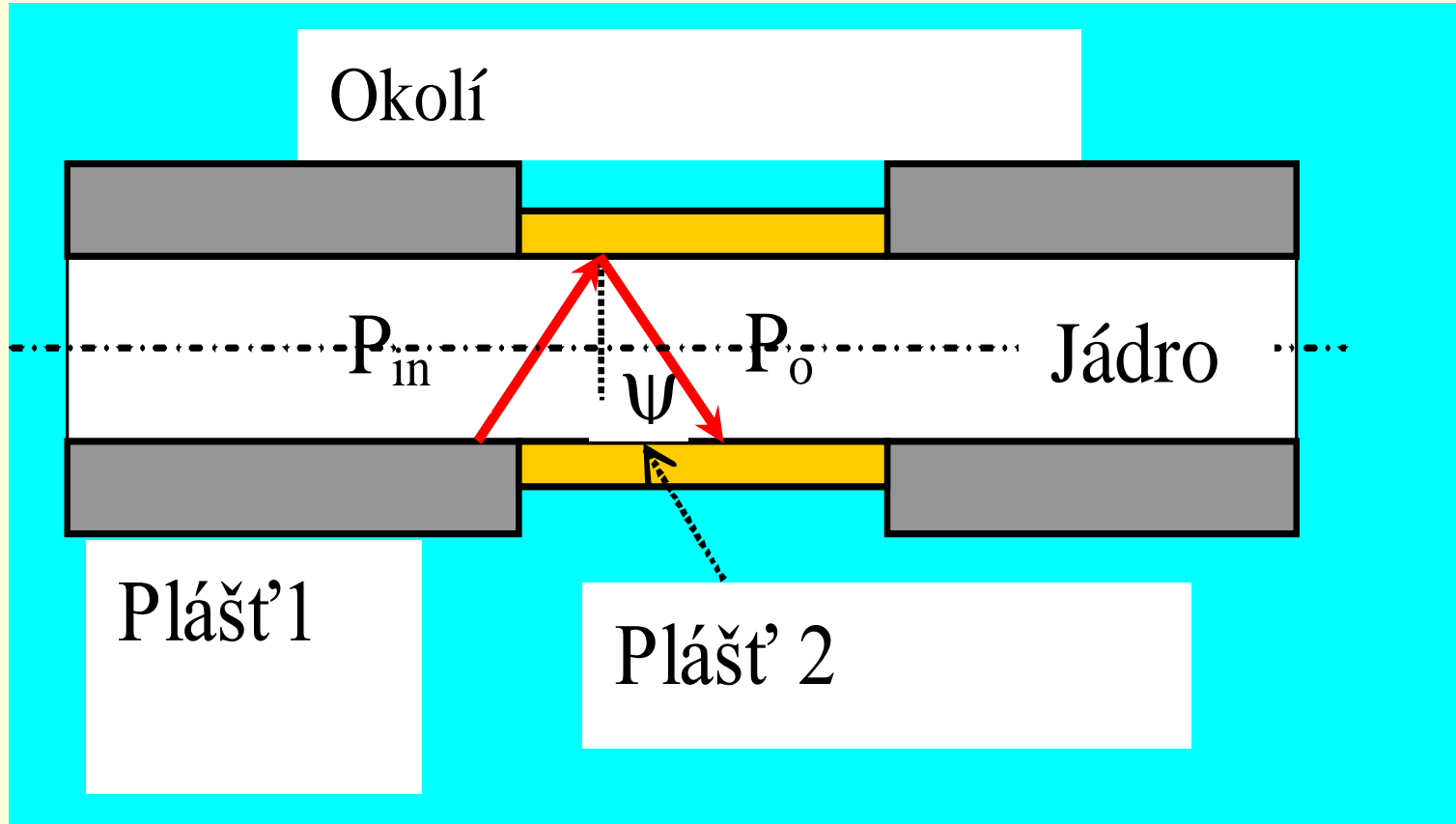


Odrazivost na vrstvě je dána interferencí světla, výsledkem jsou interferenční pásy (modulace R) ve spektru

Viz např. A.Thelen, “Design of optical interference coatings”, Ed. McGraw-Hill, 1989, p.5-17.



Vedení světla ve vlnovodu – odrazy na rozhraní



$$P_o = P_{in} R$$

$$P = P_{vst} R^N$$

R – Odrazivost $R \leq 1$, N – počet odrazů; $N \sim L/d$



Výkon přenesený optickým paprskem

$$P_{iout} = P_{i0} R(\Psi_i, n, \varepsilon)^{N_i}$$

P_{iout} je optický výkon přenesený paprskem i

P_{i0} je optický výkon navázaný do paprsku i

N_i je počet odrazů paprsku i na rozhraní

n representuje indexy lomu na rozhraní jádro plášť, tj. n_1 a n_2

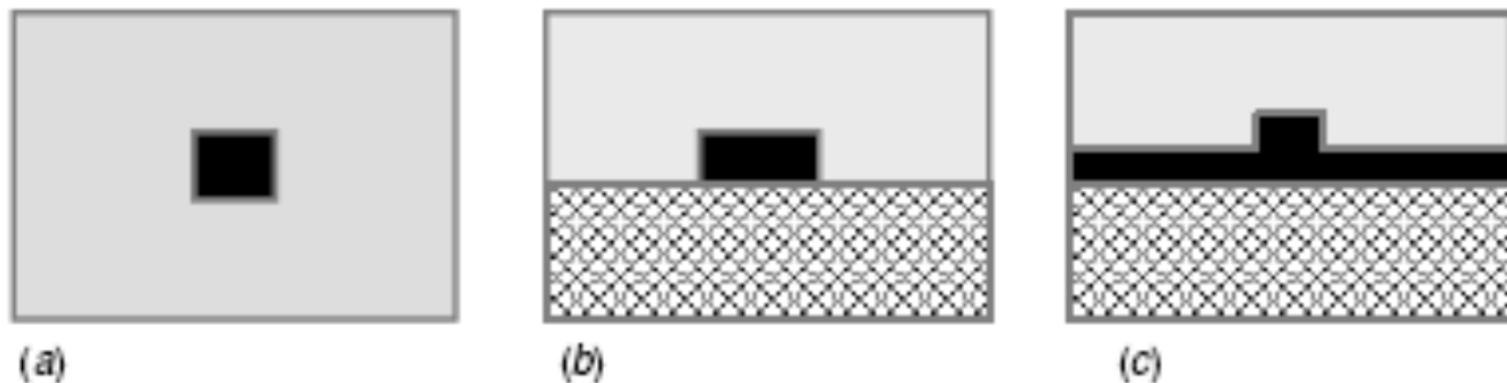
ε je objemový absorpční koeficient v plášti

$$P_{iout} \approx P_{i0} \exp(-\gamma(\Psi_i, n, d)\varepsilon L)$$

L je délka vlnovodu, γ - podíl světla přeneseného paprskem i v plášti vlnovodu < 1 , d - rozměry vlnovodu



Planární vlnovody

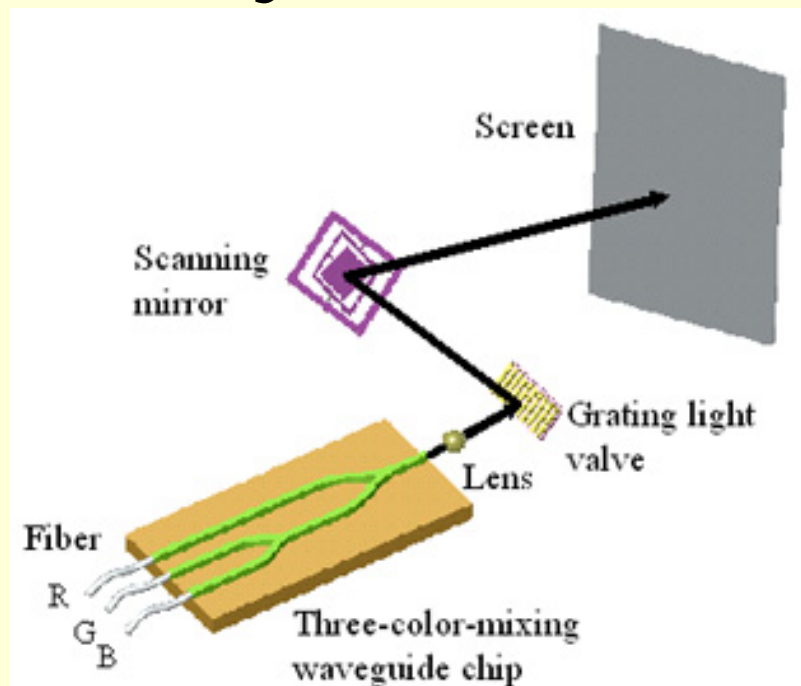
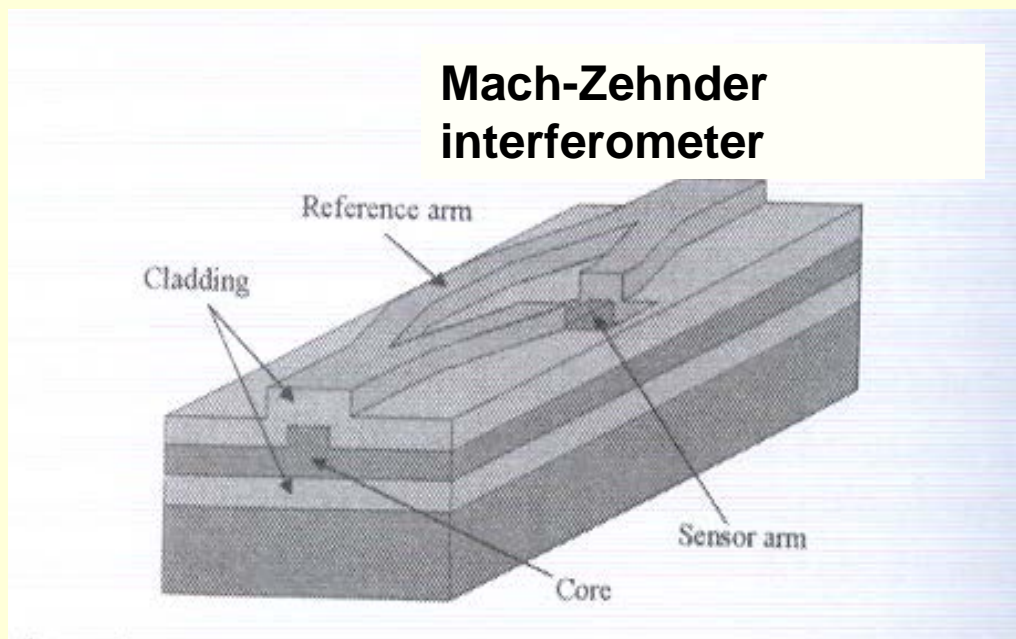


a) Vnořený (embedded); b) kanálkový (raised strip); c) kanálkový (strip)

Připravovány iontovou výměnou ve skle (VŠCHT Praha), metodami přípravy polovodičových struktur z plynné fáze, nanášením tenkých vrstev z roztoku s vytvářením mikrostruktur litografickými metodami



Planární vlnovody

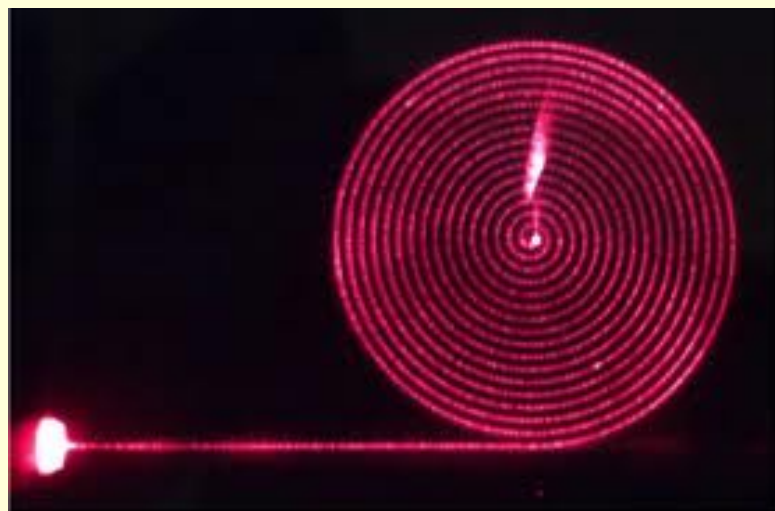


Kombinace svazků

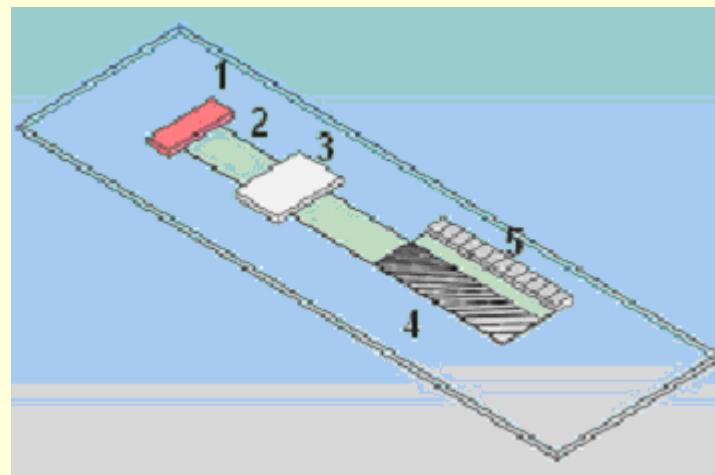
Útlum ~ dB/cm, mechanicky stabilní, ale dražší,
komplikovanější navázání a vyvázání optického signálu



Planární vlnovody



Spirální planární vlnovod

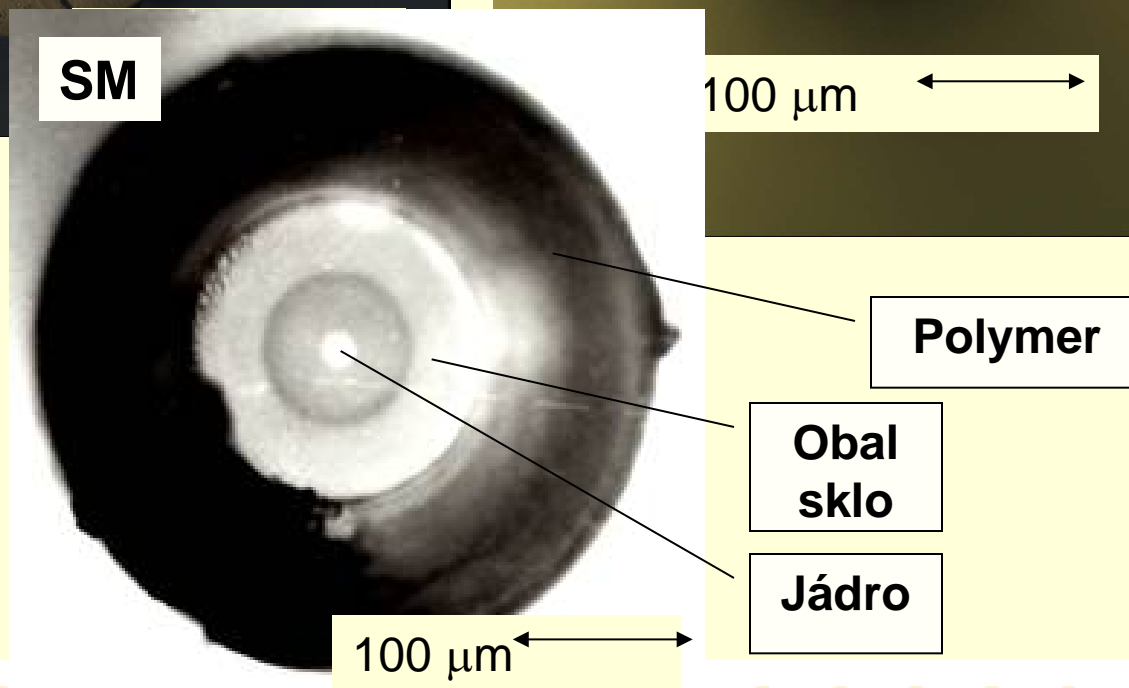
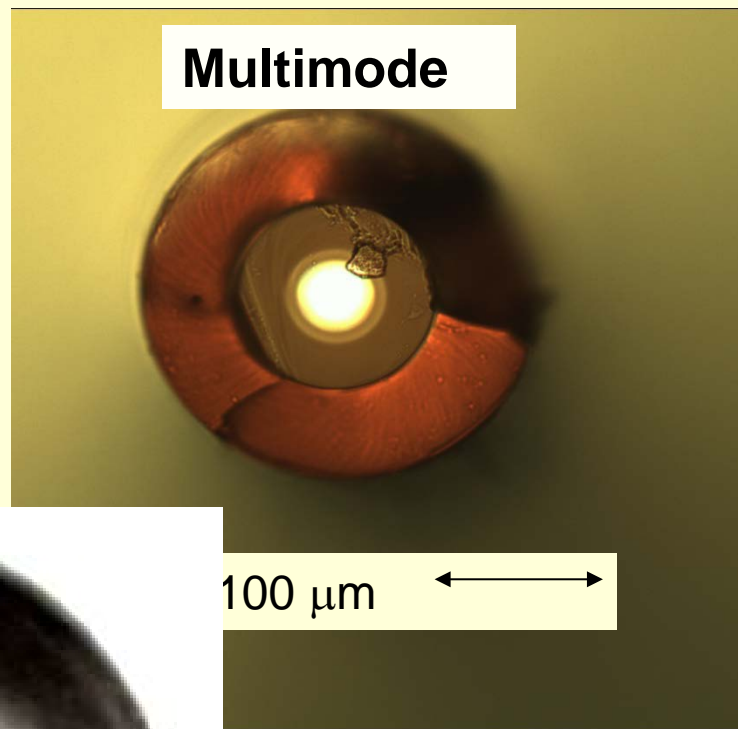
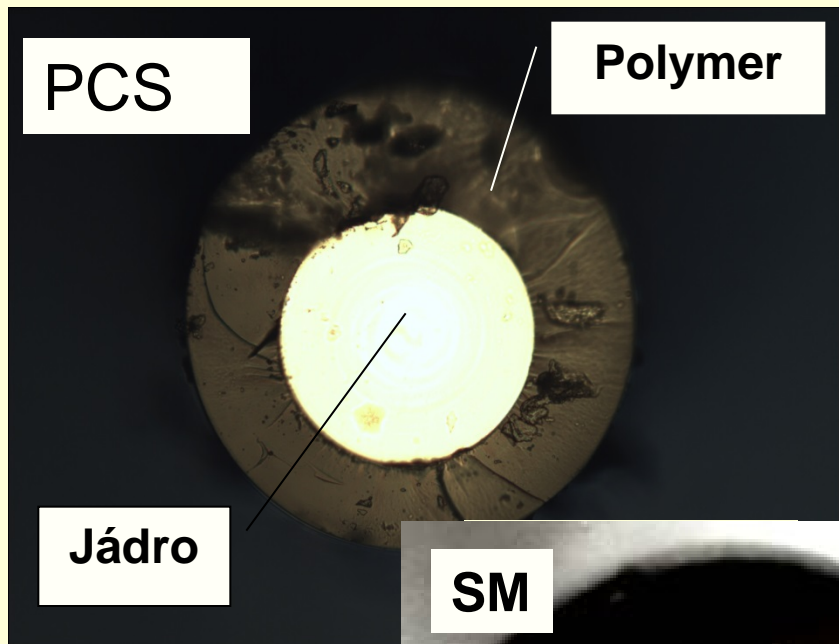


Optical integration- (1) LED; (2) planar waveguide; (3) detection site; (4) spectrometer; (5) optical grating

- For a review on IO-sensors see e.g.:
 Integrated optical sensors for chemical domain, Lambeck P.V.,
Measurement Science Technol. (2006), 17, R93-R116



Optická vlákna

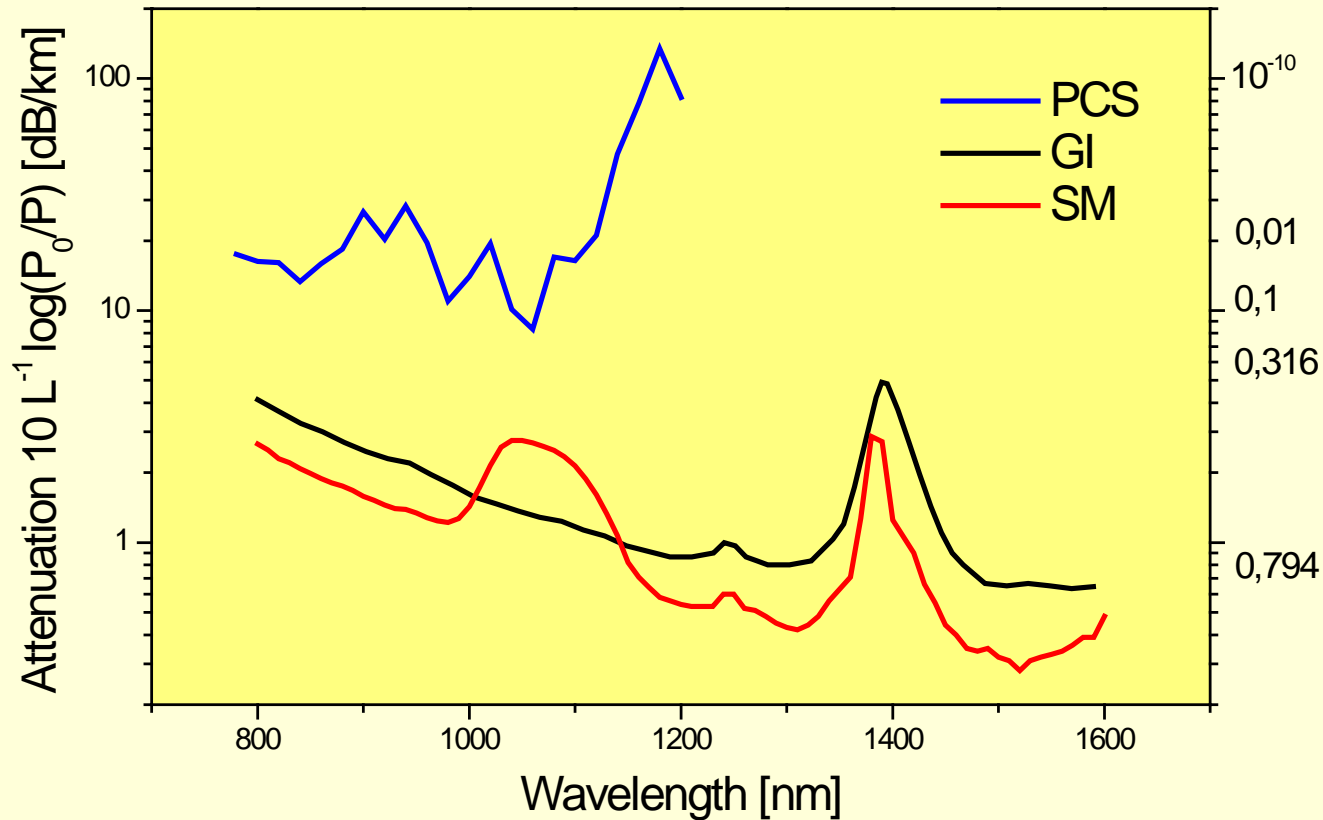


PCS –
Polymer Clad
Silica

SM – Single
Mode



Útlum vláken



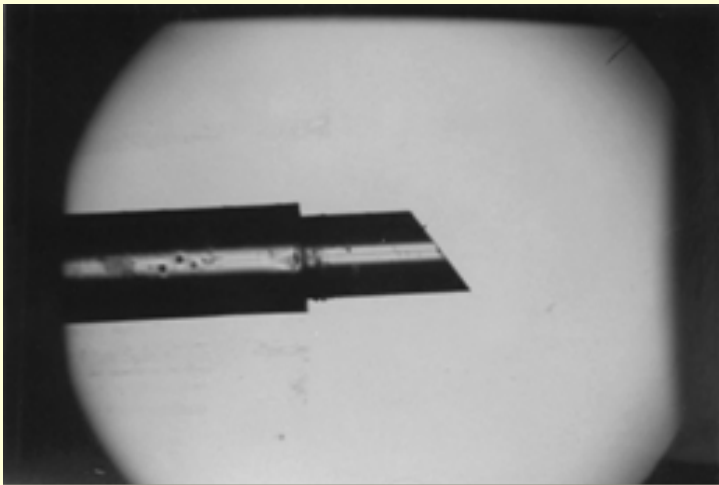
V senzorech obvykle používána PCS vlákna nebo polymerní vlákna se strukturou podobnou PCS vláknům

- laciná, polymer lze jednoduše sejmout a odkrýt tak jádro,

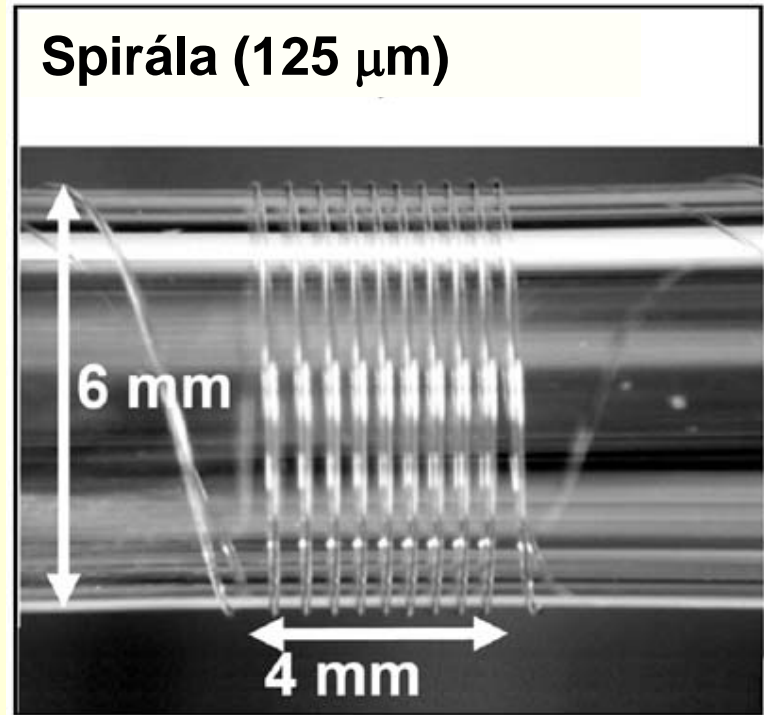


Optická vlákna zbroušená a navinutá

Šikmé vlákno



Spirála (125 μm)



- For a review on fiber-optic sensors see e.g.:
Fiber-Optic Sensors, D. A. Jackson; J. D. C. Jones, *Journal of Modern Optics*, 1362-3044, Volume 33, Issue 12, 1986, Pages 1469 – 1503

Optická vlákna pro senzory - materiál

- **200 – 2000 nm**
 - vlákna křemenná nebo dopovaného křemene ($n_1 = 1,46-1,48$); telekomunikační vlákna PCS, (SM a mnohavidová vlákna jen ve speciálních případech)
 - Vlákna z optických skel (např. Schott F2, $n_1 = 1,5$)
 - Vlákna polymerní (PMMA, $n_1 = 1,6$) větší flexibilita než u vláken skleněných, nižší cena, menší chemická odolnost, vyšší útlum než u PCS
- **2000 – 10000 nm**
 - Vlákna chalkogenidová (AsS, AsSe) , fluoridová (fluoridy Zr, Al, La, Ga), ale zejména z halogenidů stříbra (AgCl, AgBr) – větší útlum, vyšší cena

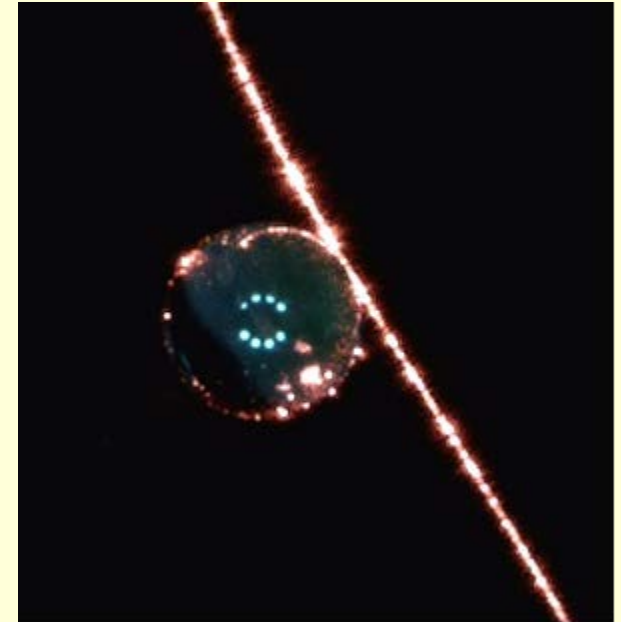
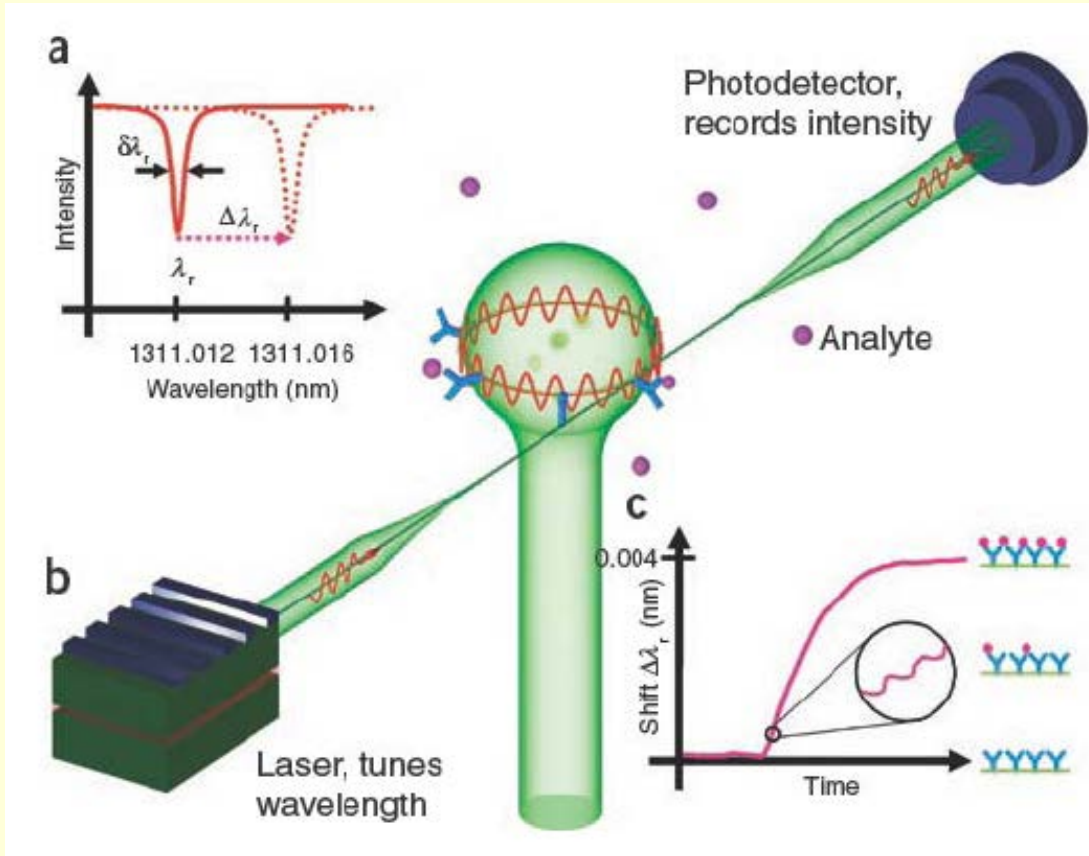


Optická vlákna

- Dostupná lépe než planární vlnovody – vlákna telekomunikační, tj. PCS, jednovidová i mnohavidová vlákna, vlákna polymerní
- Útlumy jsou nižší než u planárních vlnovodů (dB/km pro vlákna oproti dB/cm).
- Do vláken se jednodušeji navazuje světlo.
- Obvykle i ceny jsou nižší
- Mechanická stabilita vláken může být nižší než u planárních vlnovodů v důsledků malých průměrů



WGM mikroresonátory

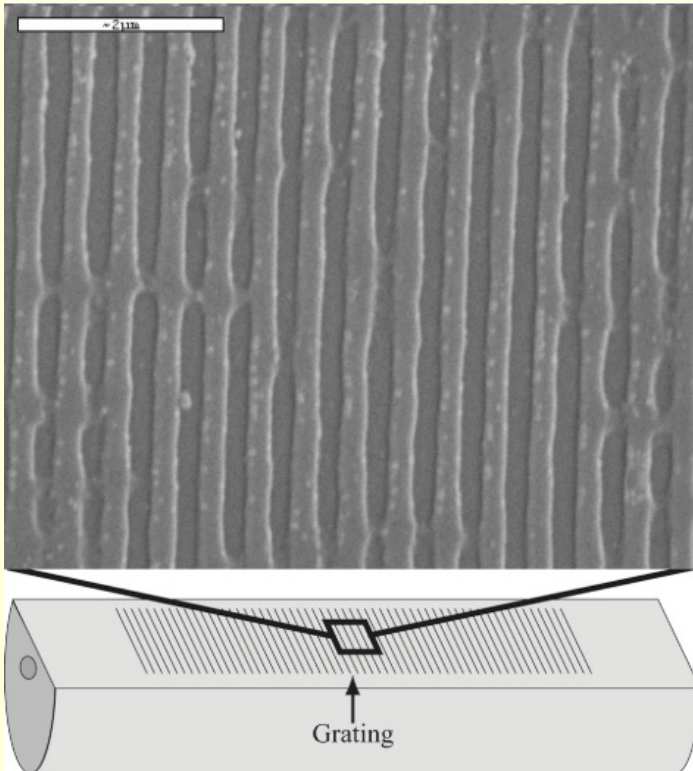


WGM – whispering gallery mode (mody šeptající galerie)

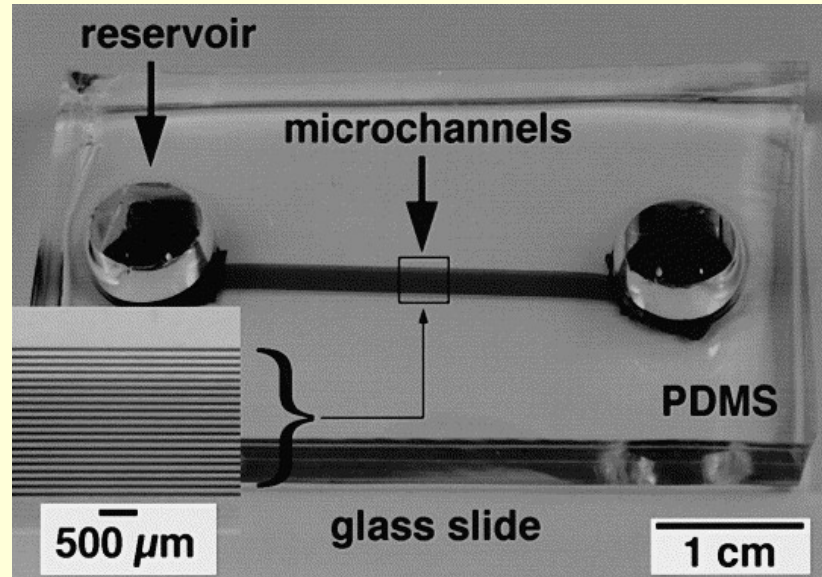


SPECIALNI DETEKČNÍ PRVKY

Optické mřížky



**Braggovská mřížka
v D vláknu**

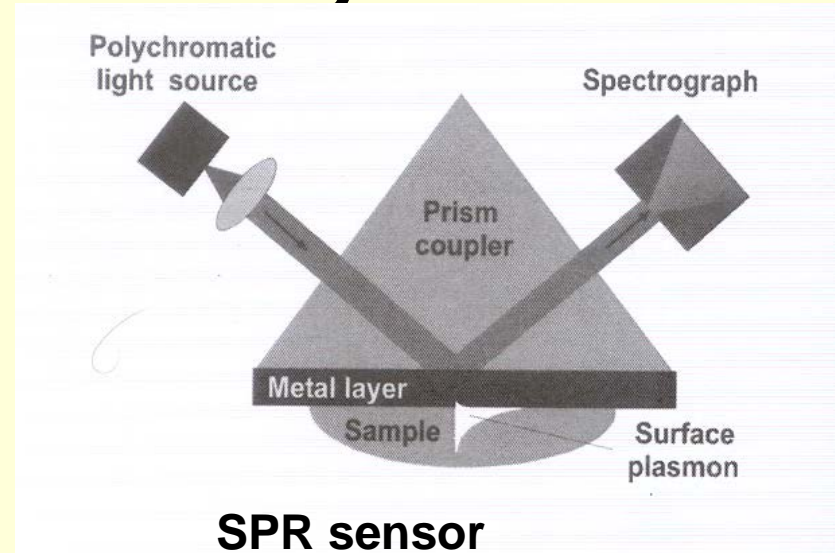
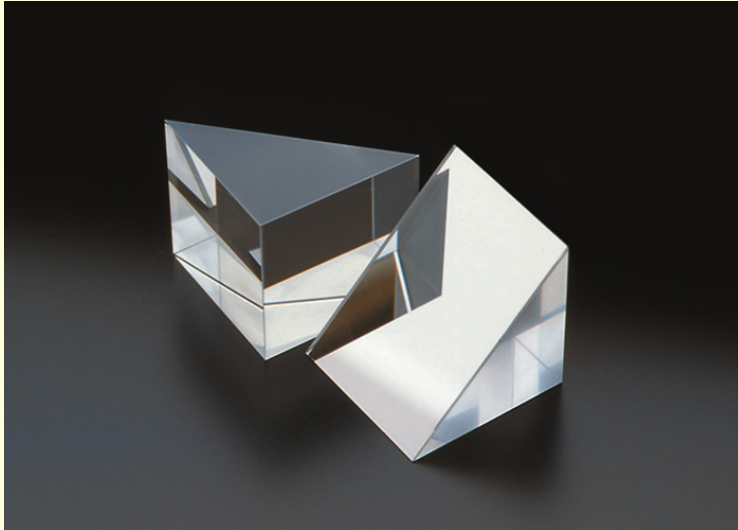


**Difrakční mřížka tvořená
mikrokanálky v PDMS**

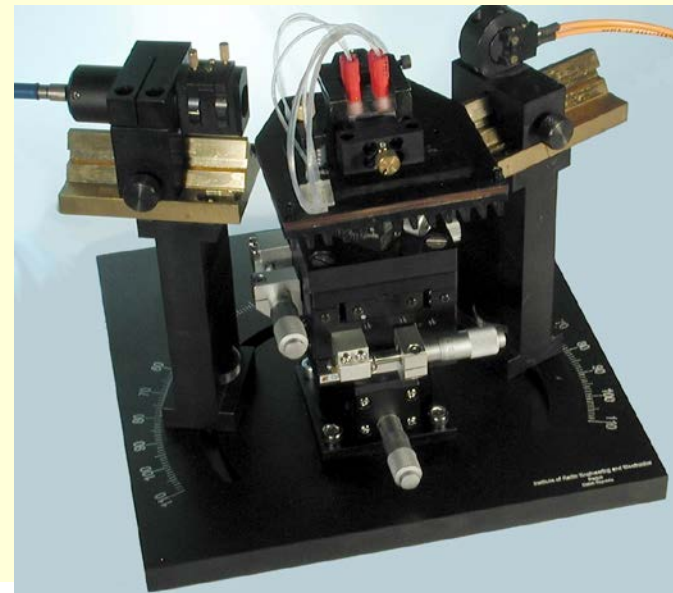


OBJEMOVÉ DETEKČNÍ PRVKY

Optické hranoly

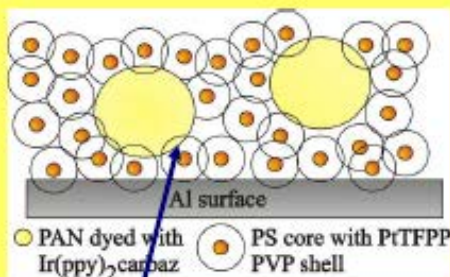


**Optická excitace
oscilací volných
elektronů v kovové
vrstvě (Au, Ag, Cu, Al).**



Optické folie

Water-based sprayable paints for simultaneous sensing pressure and temperature on aircrafts



Paint for pressure and T

blank surface



surface covered with red paint



paint removed with water



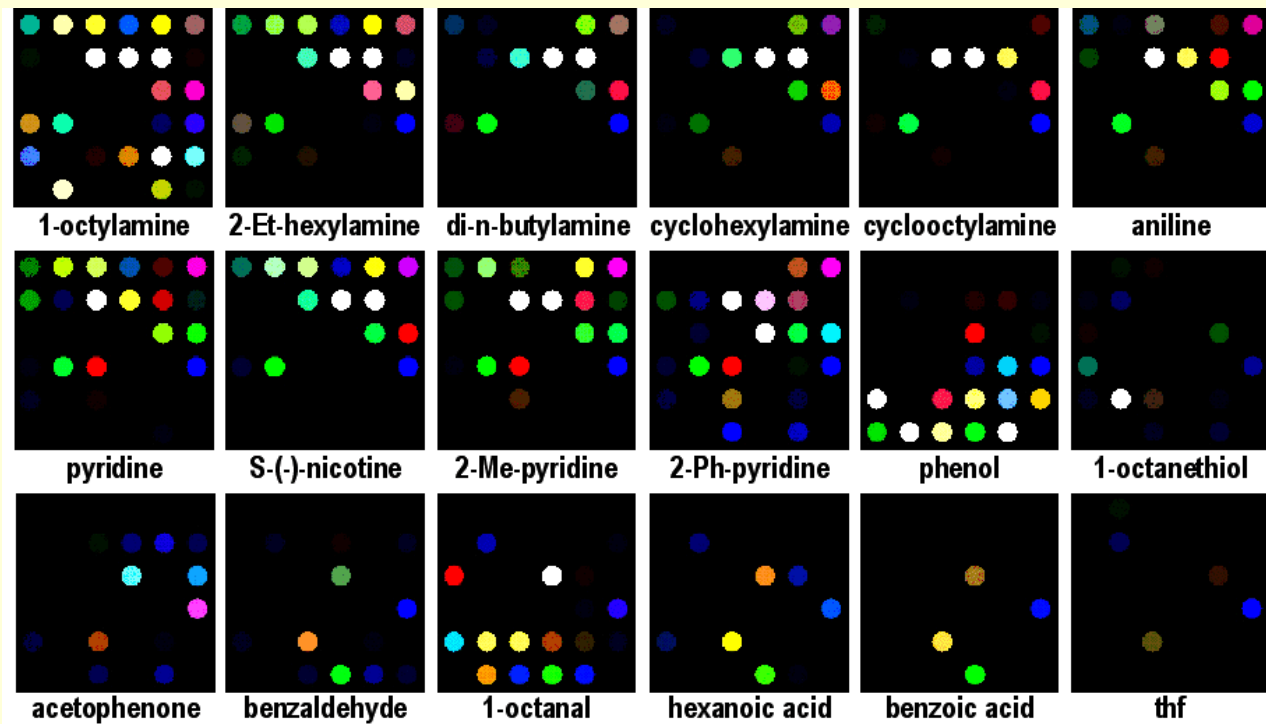
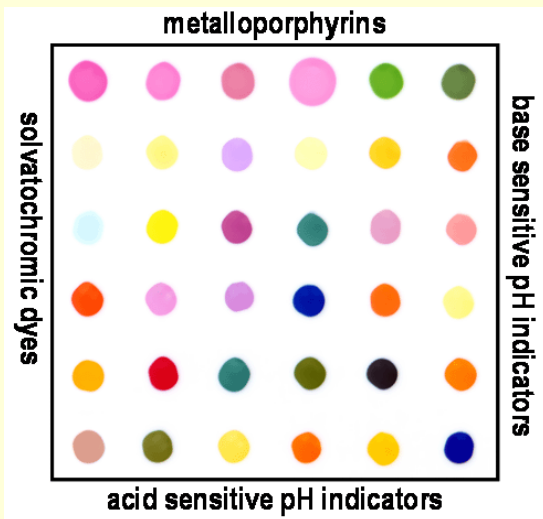
L. H. Fischer, S. M. Borisov, I. Klimant, O. S. Wolfbeis,
Analyst, (2010), in press). DOI: 10.1039/B927255K (highlight article)



OBJEMOVÉ DETEKČNÍ PRVKY

Mikroskopická skla

Zobrazovací-“imaging“ senzory



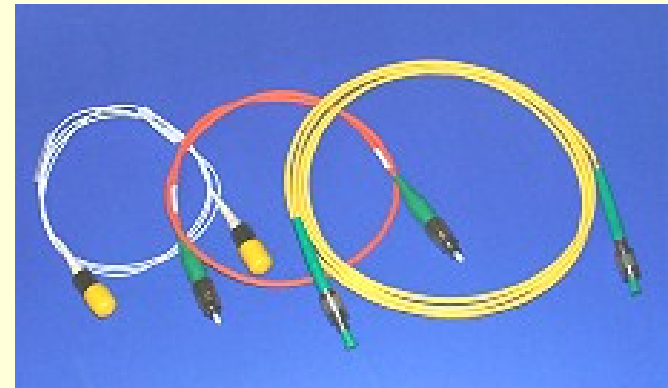
Body („spots“)- Obvykle fluorescenční indikátory

Vyhodnocení mikroskopické, nebo pomocí svazku vláken

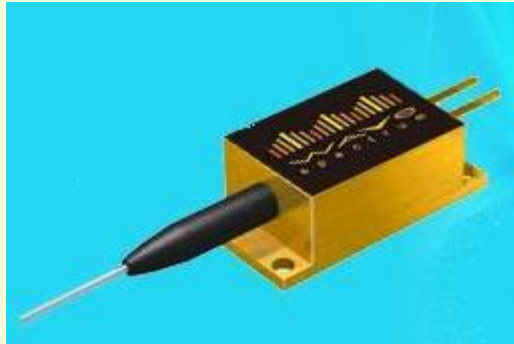


DOPLŇKOVÉ OPTICKÉ PRVKY

Spojování: konektory, konektorovaná vlákna



Navazování světla: vlnovody, LED, LD



Optické změny v detekčním místě senzoru – Přímé senzory



Detekované látky („analyte“- A)

Index lomu

Plyny – $n \sim 1$

Voda - $n \sim 1,33$; Etanol - $n \sim 1,37$

Silikonové polymery, fluorované akryláty $n \sim 1,4$

Křemenné sklo – $n \sim 1,46$

Toluen - $n \sim 1,5$

PMMA - $n \sim 1,49$, PVC – $n \sim 1,54-1,56$

Optické sklo F2 – $n \sim 1,51$

Histidin – $n=1,7$

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}$$

R_M – molární refrakce, M – molární hmotnost, ρ - hustota



Změny indexu lomu

Detekované látky ve směsi nebo látky s porozitou P_v

$$n^2 = \sum_{i=1}^{latky} x_i n_i^2 \quad n^2 = n_s^2 (1 - P_v) + P_v$$

Změna indexu lomu je nespecifická

Detekci indexu lomu lze použít pro kontrolu čistoty

Pro zvýšení specifity nutný převodník umožňující v detekčním místě zachytit jen detekovanou látku nebo projít jen detekční membrána propouštějící do detekčního místa jen detekovanou látku

See e.g. M.N. Velasco Garcia, „Optical biosensors for probing at the cellular level“, Seminars in Cell & Developmental Biology 20 (2009) 27–33



Optické změny v detekčním místě

Detekované látky

Absorpční koeficient

Pro senzory, obvykle platí modifikovaný Lambertův-Beerův zákon pro absorbanci A

$$A = \gamma L \sum_{i=1}^{latky} \varepsilon_i c_i$$

γ může být pro evanescentní senzory < 0.01

Vlnodné sensory využívají UV, VIS a blízkou IČ oblast (asi do 2000 nm – křemenná skla), pro střední IČ oblast (2-10 μm tj. 5000-1000 cm^{-1}) pak chalkogenidové a halogenidové materiály



Absorpční koeficient detekované látky střední IČ oblast 1000-4000 cm⁻¹ (10-2,5 μm)

Bond	Type of Compound	Frequency Range, cm ⁻¹	Intensity
C—H	Alkanes	2850–2970	Strong
		1340–1470	Strong
C—H	Alkenes (>C=C<H)	3010–3095	Medium
		675–995	Strong
C—H	Alkynes (—C≡C—H)	3300	Strong
C—H	Aromatic rings	3010–3100	Medium
		690–900	Strong
O—H	Monomeric alcohols, phenols	3590–3650	Variable
	Hydrogen-bonded alcohols, phenols	3200–3600	Variable, sometimes broad
	Monomeric carboxylic acids	3500–3650	Medium
	Hydrogen-bonded carboxylic acids	2500–2700	Broad
N—H	Amines, amides	3300–3500	Medium
C=C	Alkenes	1610–1680	Variable
	Aromatic rings	1500–1600	Variable
C≡C	Alkynes	2100–2260	Variable
C—N	Amines, amides	1180–1360	Strong
C≡N	Nitriles	2210–2280	Strong
C—O	Alcohols, ethers, carboxylic acids, esters	1050–1300	Strong
C=O	Aldehydes, ketones, carboxylic acids, esters	1690–1760	Strong
NO ₂	Nitro compounds	1500–1570	Strong
		1300–1370	Strong

Blízká IČ:

CH ~ 1600-1700 nm, NH ~ 1500 nm, OH ~ 1400 nm
široké pásy kombinace základních IČ frekvencí 2900-3600 cm⁻¹



Absorpční koeficient detekované látky UV oblast 200-400 nm

Chromophore	System	λ_{\max}	ϵ_{\max}
Amine	—NH ₂	195	2,800
Ethylene	—C=C—	190	8,000
Ketone	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \end{array}$	195	1,000
		270–285	18–30
Aldehyde	—CHO	210	Strong
		280–300	11–18
Nitro	—NO ₂	210	Strong
Nitrite	—ONO	220–230	1,000–2,000
		300–400	10
Azo	—N=N—	285–400	3–25
Benzene		184	46,700
		202	6,900
		255	170
Naphthalene		220	112,000
		275	5,600
		312	175
Anthracene		252	199,000
		375	7,900

ϵ [1/(M.cm)]

Použito např. pro detekci mateřských buněk pomocí kónických optických vláken – taperů nebo v imunosenzorech

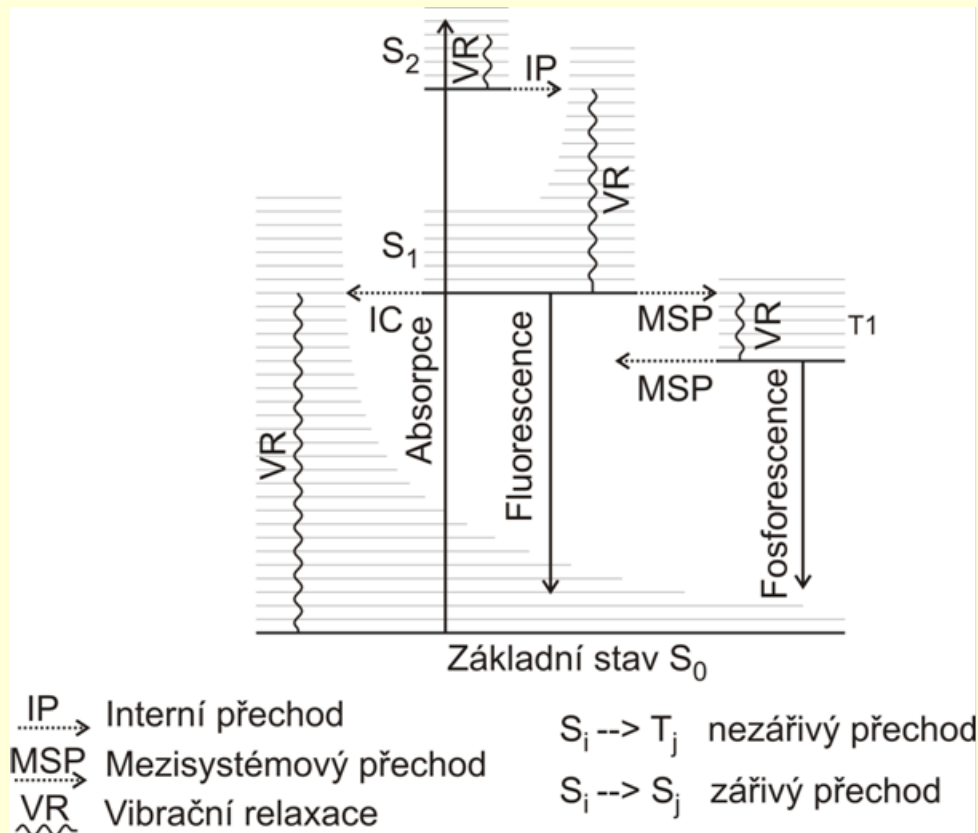
See e.g.: A. Leung et al. *Sensors and Actuators B* 125 (2007) 688–703



Optické změny v detekčním místě

Detekované látky

Luminiscence -
fluorescence nebo
fosforescence



Fluorescenční přechod: beze změny spinu, dovolený a rychlý – doznívání (doba života ~ μs – ns)

Fosforescenční přechod: se změnou spinu, zakázaný a pomalý – doznívání ~ s – ms



Luminiscence

$$P \approx P_0 \varepsilon(\lambda) Q c L$$

$\varepsilon(\lambda)$ – objemový absorpční koeficient $\sim 10^5$ l/mol/cm Q –kvantová účinnost <1 , c-koncentrace luminoforu

Podle způsobu excitace: elektroluminiscence, photoluminiscence, bioluminiscence, chemoluminiscence

Bioluminiscence excitována např. při enzymatické reakci

luciferin + kyslík \rightarrow světlo (žlutozelené-červené),

Katalyzátor enzym luciferáza.

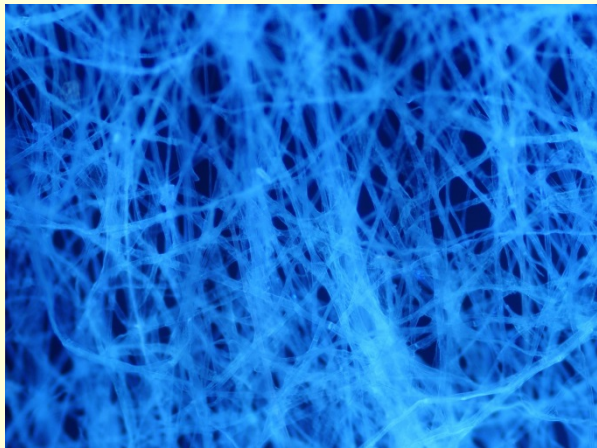
Chemoluminiscence např. pro reakci luminol + peroxid při katalýze Fe (Cu) solemi.

See e.g.: C.L. Morgan et al. Clinical Chemistry 42, No. 2, 1996



Příklady látek s fluorescencí

Chinin, fluorescein, rhodamin B (nemrznoucí směsi, fluorescenční značky), antracén, perylén, komplexy vzácných zemin (detekce kyslíku), porfyriny (detekce nádorů), autofluorescence buněk, biologicky aktivních molekul



Molekula	Excitace	Emise	Organismus
NAD(P)H	340	450	Veškeré
Chlorofyl	465, 665	673, 726	Rostliny
Kolagen	270-370	305-450	Živočichové
Flavin	380-490	520-560	Veškeré
Melanin	340-400	360-560	Živočichové
Porphyryns	400-450	590-700	Nádory

UV excitace papíru

NADP - Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate

I.Georgakoudi et al. , *Cancer Res.* 62 (3): 682–687.

J.M. Gallas et al., *Photochem. and Photobiol.* 45 (5): 595–600.

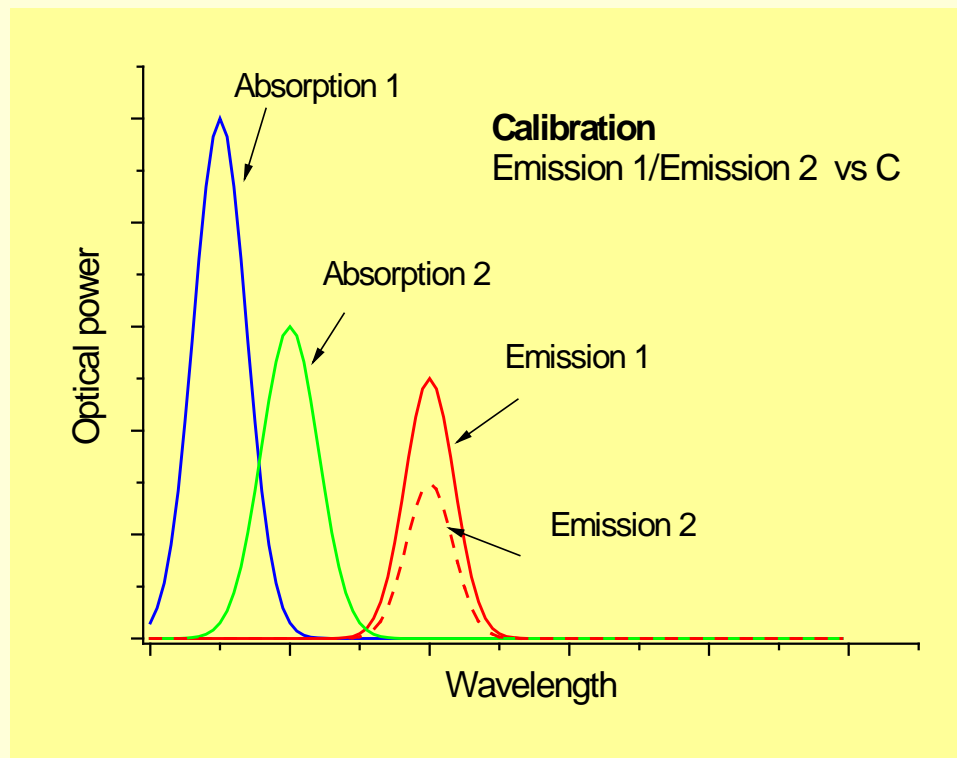
M. Fritzsche et al., *Anal Bioanal Chem* 398 (1): 181–91.



Luminiscence

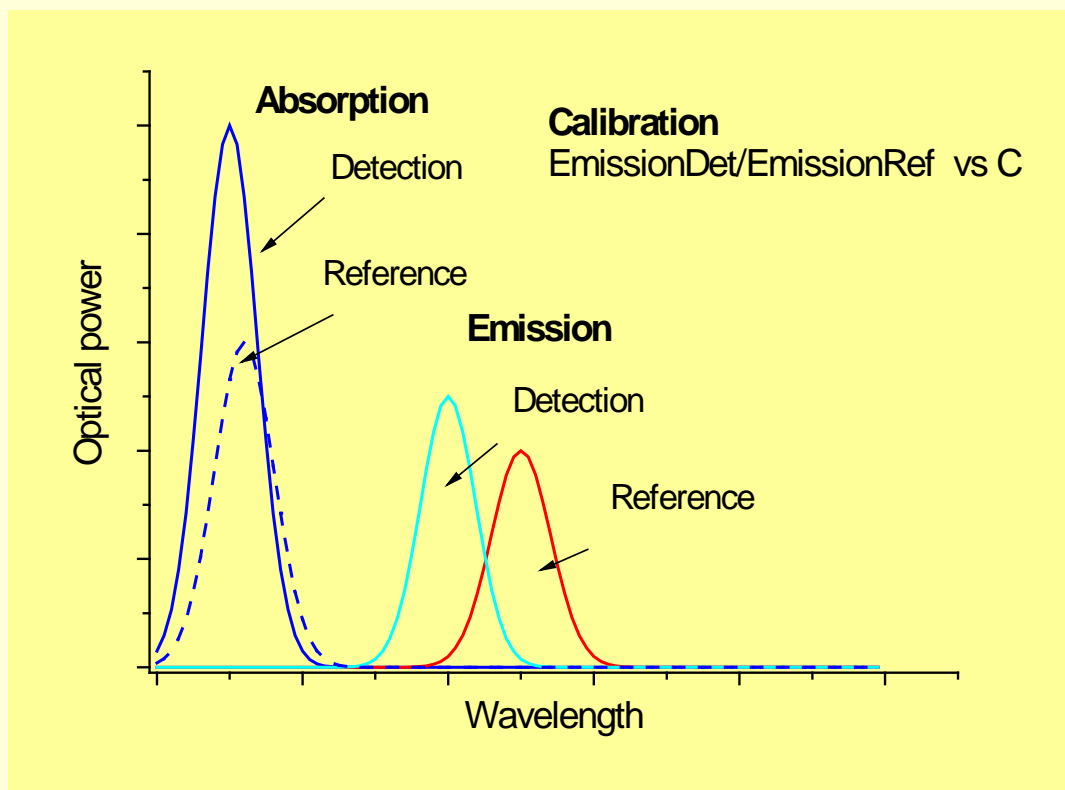
Intenzita luminiscence P je často časově nestabilní,
proto se používají referenční (poměrové) metody:

1. Excitace při dvou vlnových délkách, detekce emise při jedné vlnové délce (např. při pH detekci)



Luminiscence

2. Přídavek referenčního převodníku, jehož luminiscence se nemění s koncentrací analytu a má přítom absorpci blízkou detekčnímu převodníku

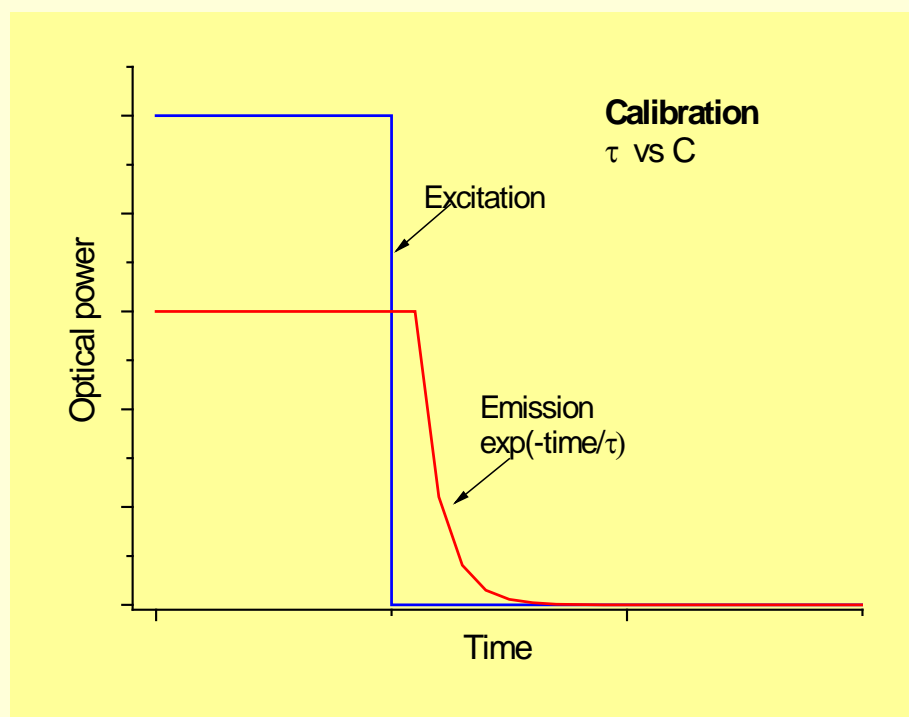


Dual Lifetime Referenced Fluorometry for the Determination of Doxo-rubicin in Urine.
 F. Martínez Ferreras, O. S. Wolfbeis, H. H. Gorris, *Anal. Chim. Acta* (2012), 729, 62-66.



Luminiscence

3. Měření doby života luminiscence τ . Ta je na fluktuacích prakticky nezávislá. Některé látky (kyslík, oxid uhličitý) luminiscenci mohou zhášet



Sternova-Volmerova rovnice

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{SV} [Q]$$

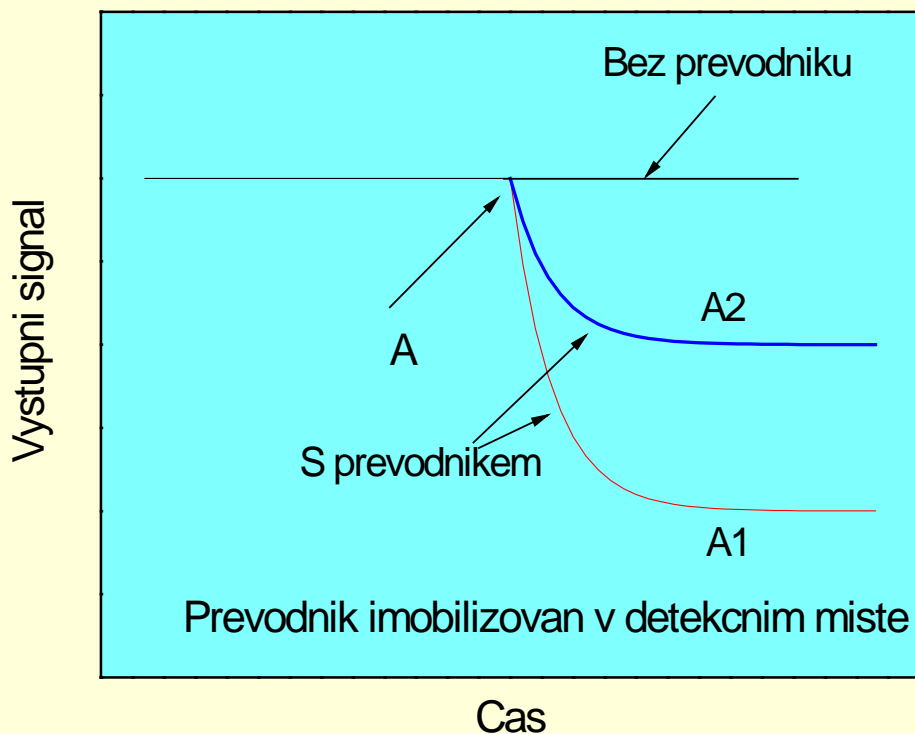
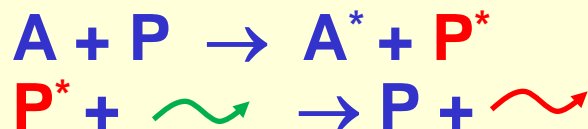
Q je koncentrace zhášející látky (Quencher)

http://www.jh-inst.cas.cz/~fluorescence/support/Lectures/UFCH_fluor04.pps



OPTICKÉ PŘEVODNÍKY

Nepřímé senzory



Optické změny v detekčním místě jsou způsobeny (zesíleny) interakcí detekované veličiny A s optickým převodníkem P.

Změny převodníku jsou detekovány opticky.

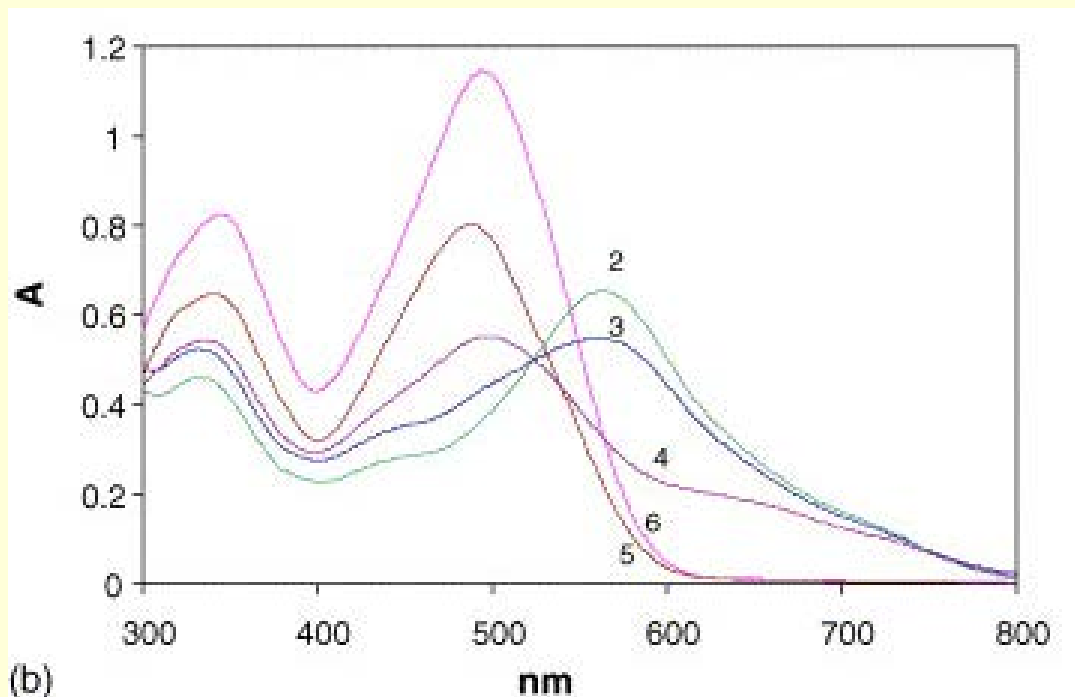
Chemické převodníky
Biopřevodníky



Chemické převodníky - Absorpční

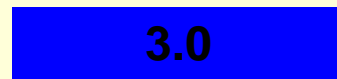
Absorpční koeficient

pH indikátory: $B_{Ind} + H_3O^+ \rightarrow A_{Ind} + H_2O$



below pH 3.0

above pH 5.2



Absorpční spektra „Congo red“ pro různé pH

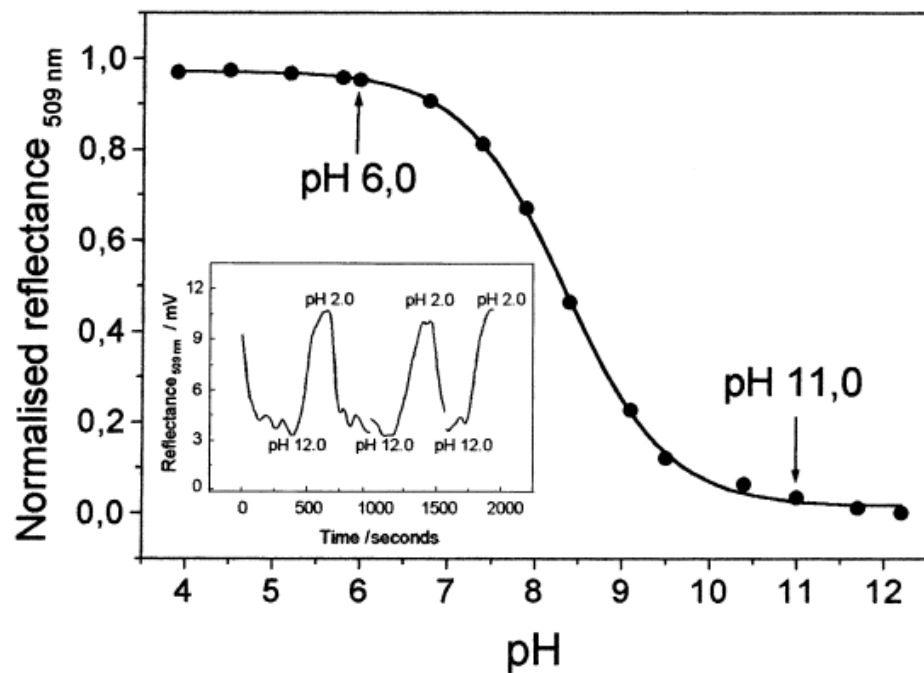
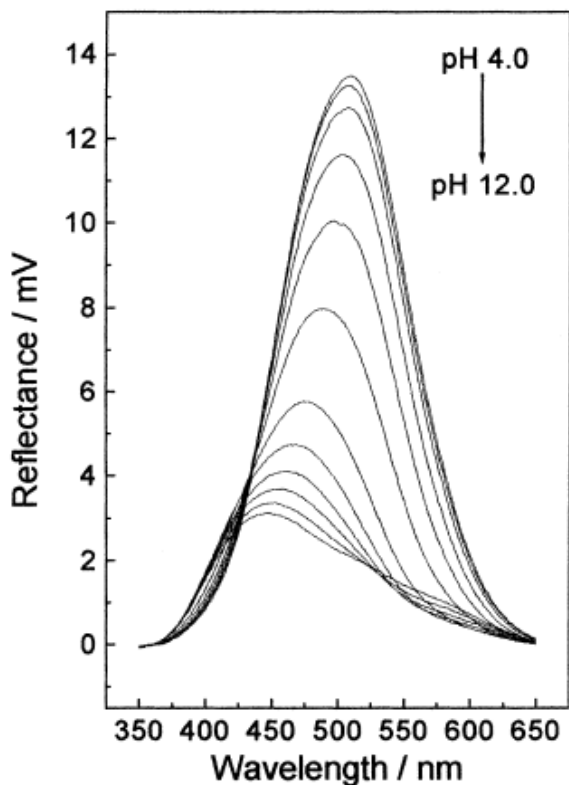
P. Hashemi et al., *Sens. Act. B115*, 49-53 (2006)



Opto-chemické převodníky

Absorpční koeficient

pH indikátory: polyanilin v pórézním skle



P. T. Sotomayor et al., Sens. Act B74, 157-162 (2001)



pH indikátory - vlastnosti

Common name	Chemical name	pH range (pKa)	Color in Acid	Color in Alkaline
Bromo-phenol blue	tetrabromophenol-sulphone-phthalein	3.0-4.6 (4.1)	yellow	blue
Methyl yellow	Dimethylamino-azo-benzene	2.9-4.0 (3.3)	red	yellow
Methyl orange	Dimethylamino-benzene sodium sulphonate	3.1-4.4 (3.7)	red	orange
Congo red	Diphenyl-bis-azo-1-naphthylamino-4-sulphonic acid	3.0-5.0	blue	red
Bromo-cresol green	Tetrabromo-m-cresol-sulphone-phthalein	3.8-5.4 (4.7)	yellow	blue
Methyl red	o-Carboxybenzene-azodimethyl-aniline	4.2-6.3 (5.0)	red	yellow
Chlorophenol red	Dichloro-phenol-sulphone-phthalein	4.8-6.4 (6.1)	yellow	red
4-Nitrophenol	4-Nitrophenol	5.6-7.6 (7.1)	colorless	yellow
Bromocresol purple	Dibromo-o-cresol-sulphone-phthalein	5.2-6.8 (6.1)	yellow	purple
Bromo-thymol blue	Dibromo-thymol-sulphone-phthalein	6.0-7.6 (7.1)	yellow	blue
Phenol red	Phenol-sulphone-phthalein	6.8-8.4 (7.8)	yellow	red
Cresol red	1-Cresolsulphone-phthalein	7.2-8.8 (8.2)	yellow	red
Thymol blue	Thymol-sulphone-phthalein	8.0-9.6 (8.9)	yellow	blue
Phenol-phthalein	Phenolphthalein	8.3-10.0 (9.6)	colorless	red

Tekutina

pH

Žaludeční šťávy

1-2

Moč

5-6,5

Sliny

7-8

Krev

7,31-7,42

Vláknově-optický sensor pH v žaludku – bromofenolová a bromothymolová modř (pH 1-8)

F. Baldini, A. N. Chester, J. Homola, S. Martelluci: „*Optical chemical sensors*“, Springer (2006)



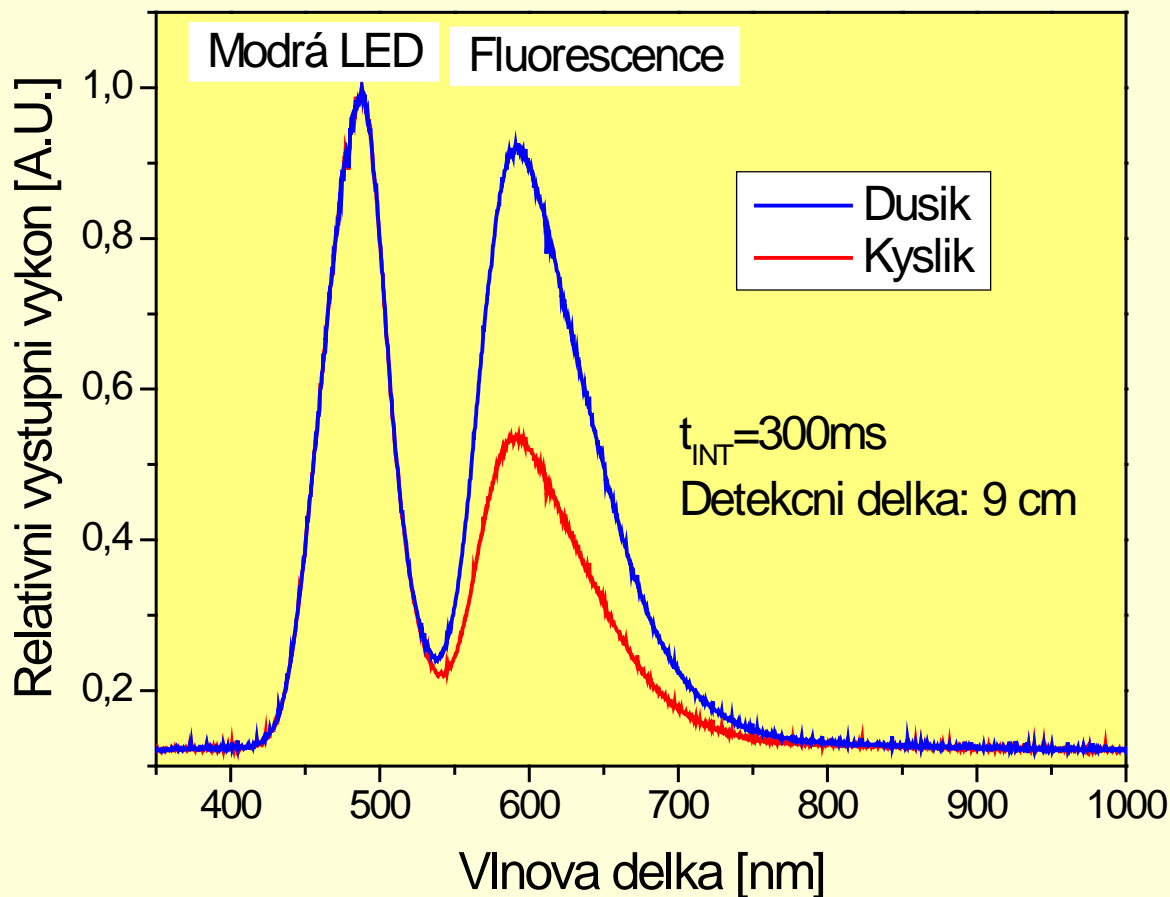
Chemické převodníky - Luminiscence

- Ru komplexy s fluorescencí zhasenou kyslíkem
- Fluorescenční pH indikátory pro biologii a medicinu – BCECF, HPTS
- Fluorescenční značky na IgG, enzymech, DNA řetězcích



Fluorescenční detekce kyslíku

Kyslík \leftrightarrow Ru(phen)₂Cl₂ \Rightarrow zhášení fluorescence



$$\frac{P_0}{P} = 1 + K_{SV} [C_{oxygen}]$$

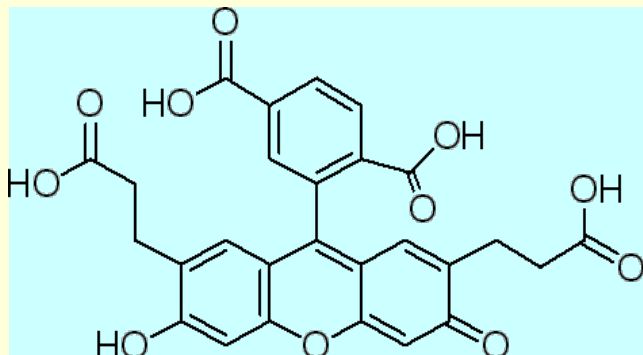
**Detekce v
plynu i v
roztocích**



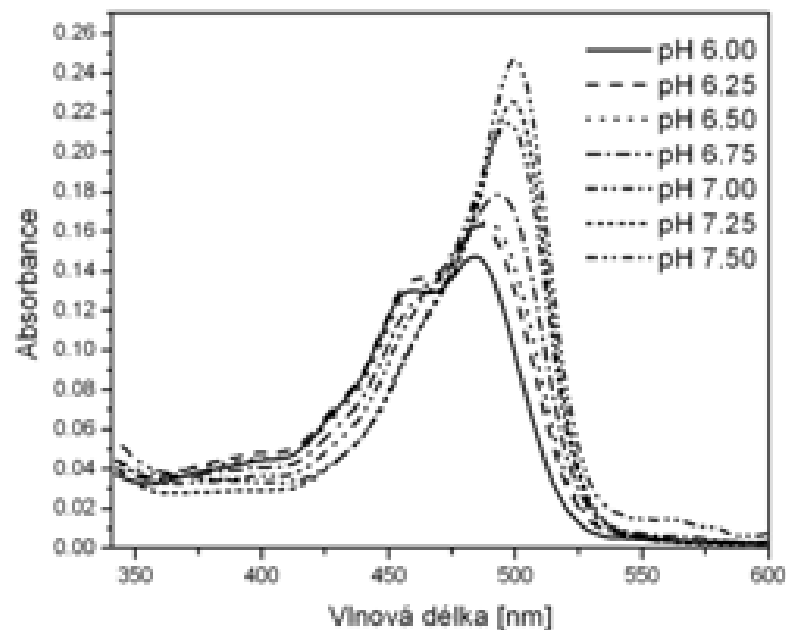
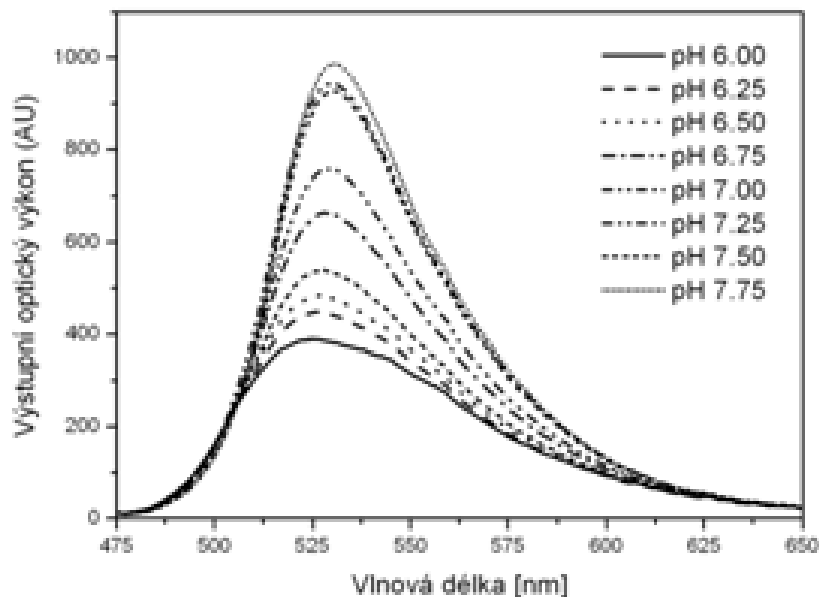
Fluorescenční detekce pH -biosenzory

2',7'-Bis(2-carbonylethyl)-5(6)-
carboxyfluorescein

BCECF (Aldrich 14560)



Emise



Excitace 473 nm, Emise 530 nm
Reference 430 nm



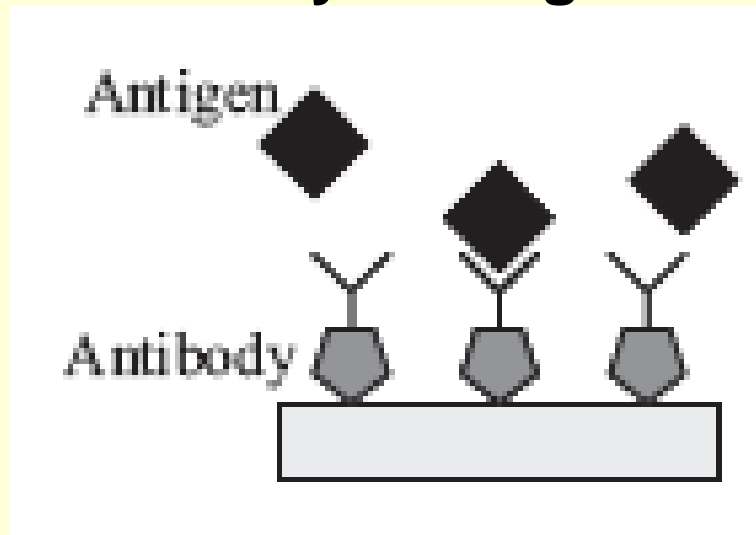
Biopřevodníky

Index lomu

Imunopřevodníky = biopřevodníky

Využívají imunitní (afinitní) reakce protilátek (antibody) ke specifickému zachycení analyzovaných látek (antigen) → změna n ($10^{-4} - 10^{-7}$) v důsledku zvýšení hustoty

Antibody + Antigen → Komplex



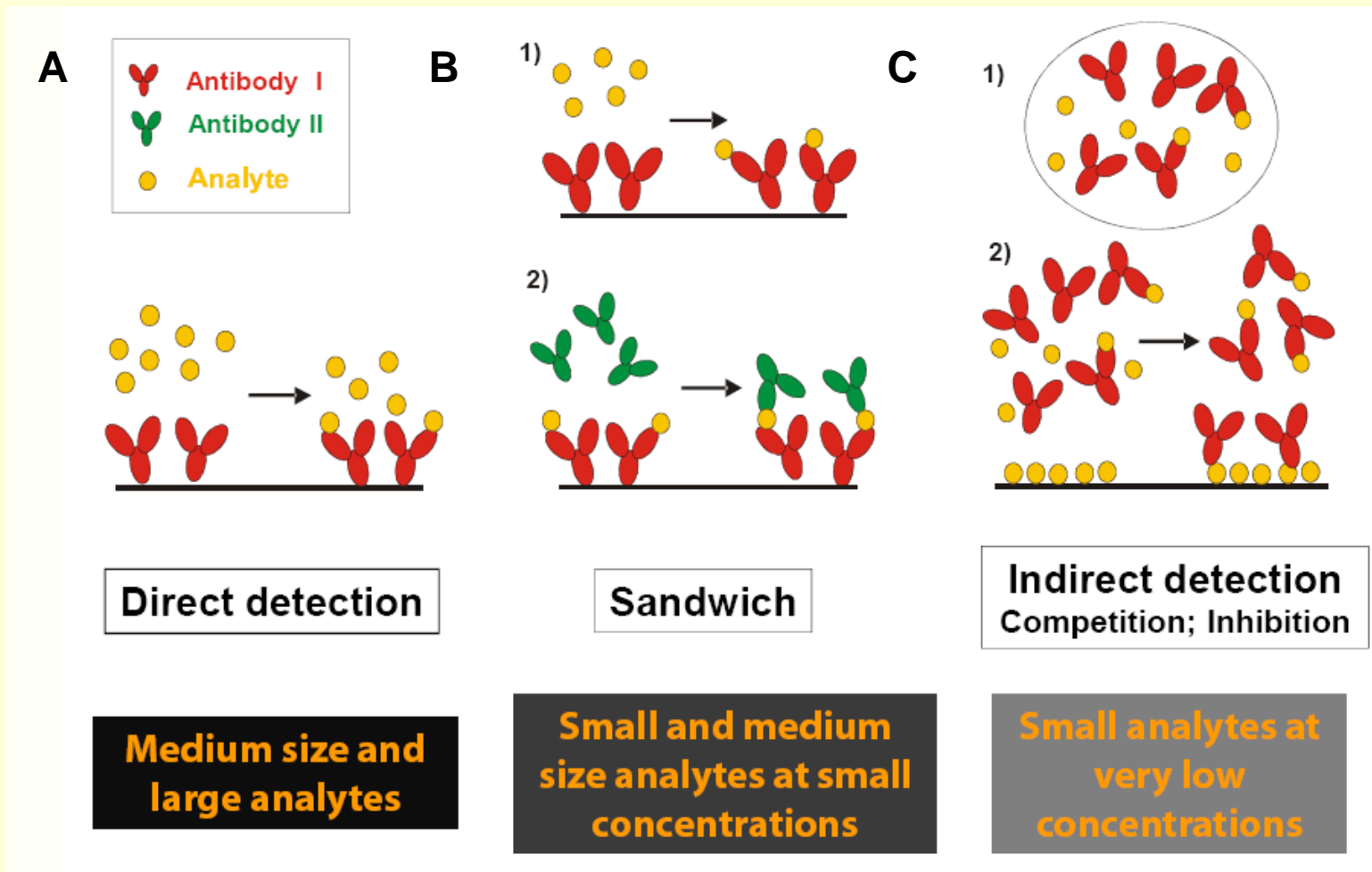
Gamaglobuliny Ig
5 druhů – G,M,A,E,D

IgG

See e.g.: D.W.G. Morrison et al., „Clinical application of micro- and nanoscale biosensors“, Biomedical Nanostructures, Ed. K.E. Gonsalves, C.L. Laurencin, C.R. Halberstadt, L.S. Nair, 433-453, Ch. 17, 2008



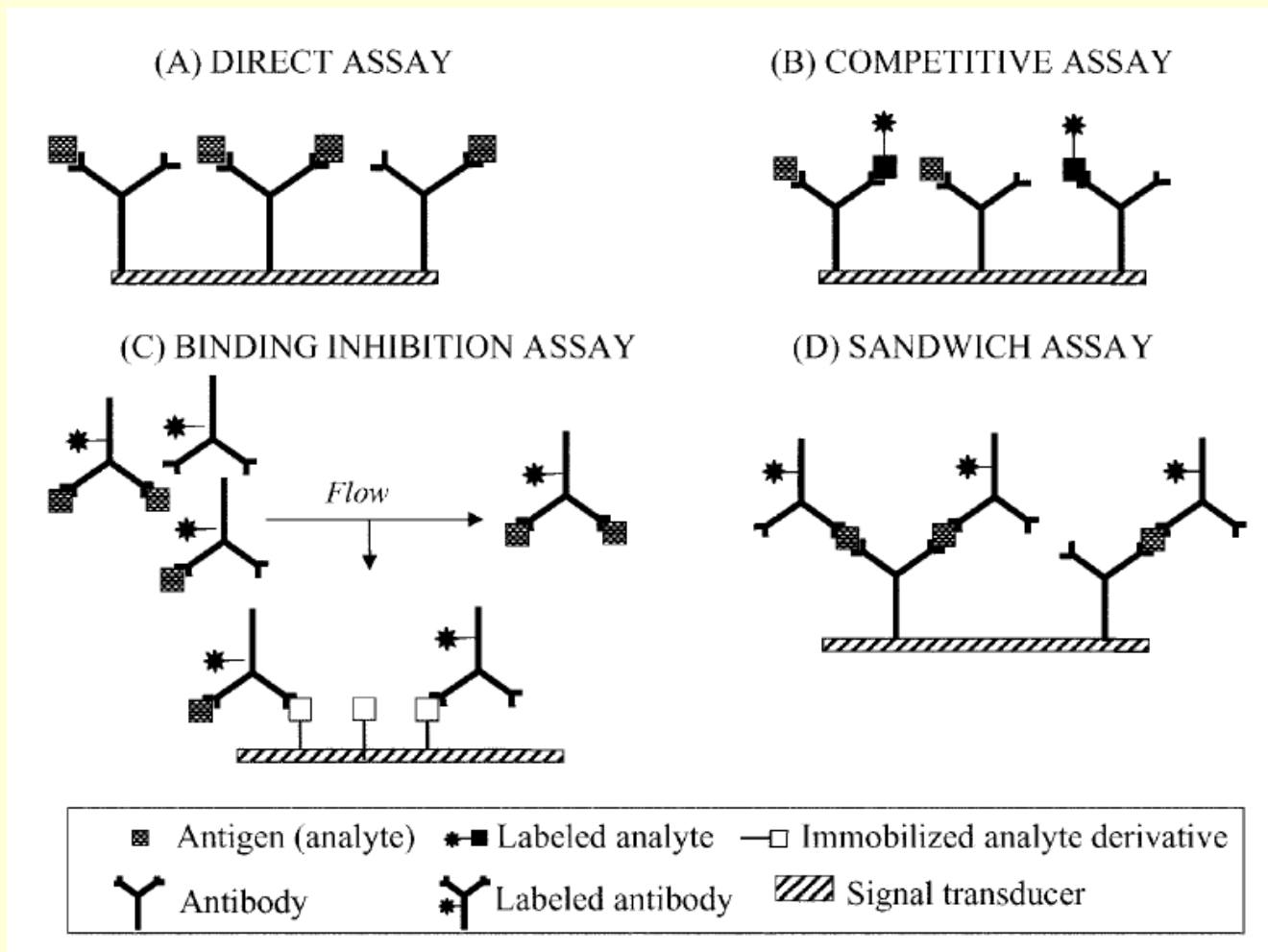
Imunopřevodníky – „label-free“ změna indexu lomu



A - přímé, B – sendvičové, C – inhibiční, konkurenční



Imunopřevodníky s fluorescenčními značkami excitovanými senzorem



A – přímé (bez značky) , B – konkurenční,
C – inhibiční, D - sendvičové



Příklady imunopřevodníků (měření fluorescence)

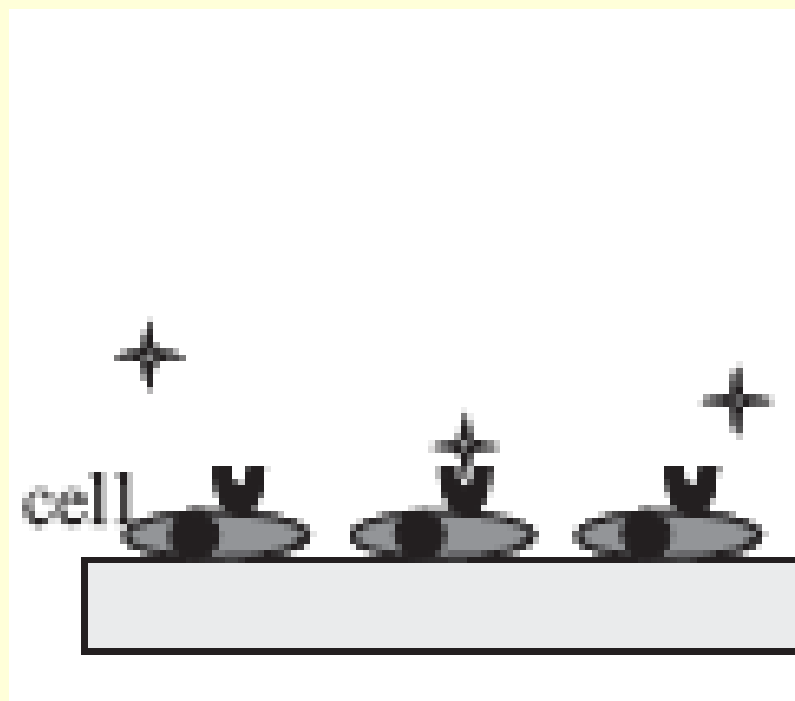
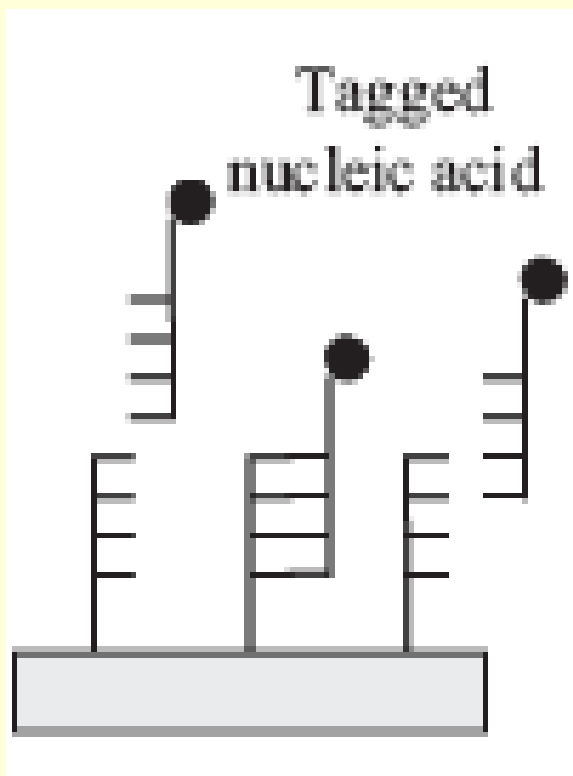
Analyt	Značka	Uspořádání
Kokain	Protilátka značená Cy5	Konkurenční
Alkaloidy koky	Antigen značený fluoresceinem	Konkurenční
Benzo(a)pyren (rakovina)	-	Přímé (325 nm)
Protein C (tromboza)	Protilátka značená Cy5	Sendvič
Dimer D (seps)	Protilátka značená Cy5	Sendvič
Salmonella spp.	Protilátka značená fluoresceinem	Sendvič
Enterotoxin B	Protilátka značená Cy5	Sendvič

Cy5 (Cy3) kyaninová barviva λ_a do 550 nm, $\lambda_e \sim 570$ nm.

Fluorescein (obvykle fluorescein isokyanát) excitace ~ 490 nm, emise ~ 520 nm.



DNA řetězce, buňky



Navázání doplňkových řetězců DNA – změna indexu lomu nebo fluoresce značky – detekce poruch DNA

Bioluminescence geneticky modifikované Escherichia coli měněná přítomností analytu



Biopřevodníky - enzymy

Enzymy = biokatalyzátory pro reakci

Substrát (analyt) $\xrightarrow{\text{enzym}}$ Produkt

Substrát = glukóza, fruktoza, pesticidy,
močovina

Produkt nebo substrát může mít vhodné optické vlastnosti nebo je nutné přidat další převodník pro jejich detekci



Optická detekce glukosy

Kombinace enzymatického a luminiscenčního převodníku

Reakce glukosy s kyslíkem v přítomnosti enzymu glukozaoxidázy (katalyzátor)



1. Spotřeba kyslíku se detekuje pomocí fluorescence Ru komplexů
2. Vznik peroxidu vodíku lze detekovat pomocí chemiluminiscence luminolu



Opto-chemické a biopřevodníky

Absorpční koeficient (pH detekce u biopřevodníků enzymů)

Enzymatické převodníky a pH převodník

Cholinesteráza + methyl červeň

Acetylcholin + voda → cholin + kyselina octová

Detekce organofosforových látek pro vojenství a zemědělství.

Cholinesteráza zachycena na silikagelu, acetylcholin a pH indikátor v ampulce.

Nervově paralytická látka inhibuje cholinesterázu ⇒ žádná změna pH.



Průkazník CHP71



Příklady enzymatických převodníků

Analyt	Enzym	Matrice	Detekován	Převodník
Glukóza	Glukosaoxidáza	Akrylamid	Kyslík	Ru(phen) ₂ Cl ₂
Bilirubin	Bilirubinoxidáza	Akrylamid	Kyslík	Ru(phen) ₂ Cl ₂
Cholesterol	Cholesteroxidáza	Grafit	Kyslík	Ru(phen) ₂ Cl ₂
Penicilin	Penicilináza/penicilin G amidáza	Polyvinyl alkohol	pH	Aminofluorescein
Močovina	Ureáza	Polyvinyl alkohol	pH	Aminofluorescein
Cholin	Cholinoxidáza	PVA gel	H ₂ O ₂	Luminol

M.D. Marazuela et al., Anal Bioanal Chem (2002) 372 :664–682



Biopřevodníky

Vyžadují fyziologické podmínky (pH, rozpouštědlo, teplota) jinak denaturace

K řízení pH

PBS- „phosphate buffered saline“ pH=7,4

(g/l – 8,01-NaCl, 0,20 KCl, 1,78 Na₂HPO₄ 2H₂O, 0,27 KH₂PO₄)

V imunosensorech je pro zvýšení signálupoužíván

BSA – „Bovine serum albumin“



Detekční membrány

Princip působení

- *Nastavují index lomu v detekčním místě*
- *Zvyšují koncentraci detekovaných chemikálií v detekčním místě (určují rozdělovací koeficient K_p analytu v objemové fázi a v detekčním místě)*

$$K_p = \frac{C_{site}}{C_{external}}$$



Detekční membrány

$K_p \rightarrow \infty$ (pro detekovanou látku)

$K_p \rightarrow 0$ (ostatní látky ve vzorku)

Zachycují opticko-chemické převodníky v detekčním místě (absorpční, fluorescenční indikátory), které interagují s detekovanými látkami, čímž se mění objemový absorpční koeficient a index lomu.



Xerogelové detekční membrány

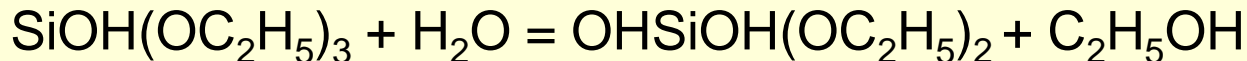
Příprava

Sol-gel metoda vycházející z alkoxidů

Sol = koloidní roztok (částice, řetězce) v rozpouštědle (alkoholy, voda). **Gel = trojrozměrná mřížka** s rozpouštědlem mezi řetězci

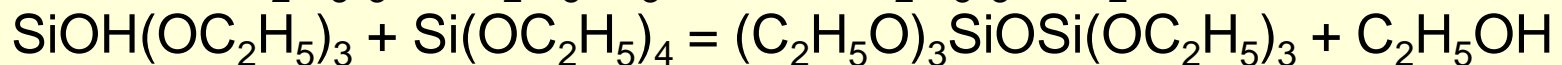
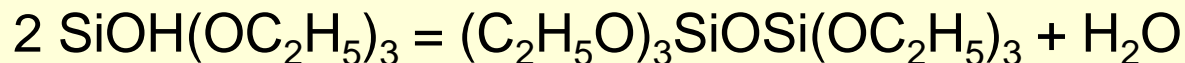
A) Příprava solů - řetězců z výchozích alkoxidů (tetraethoxysilan - TEOS, methyltriethoxysilan - MTES, fenyltriethoxysilanu - PTES, rozpouštědla (alkoholy), katalyzátoru (HCl, amoniak), modifikátoru (2-methoxyethanol, cetylamoniumbromid - CTAB).

Hydrolysa:



Tvorba 2 a více OH skupin žádoucí jen u objemových materiálů, ne u tenkých vrstev – závisí na R_w = moly vody/moly alkoxidu.

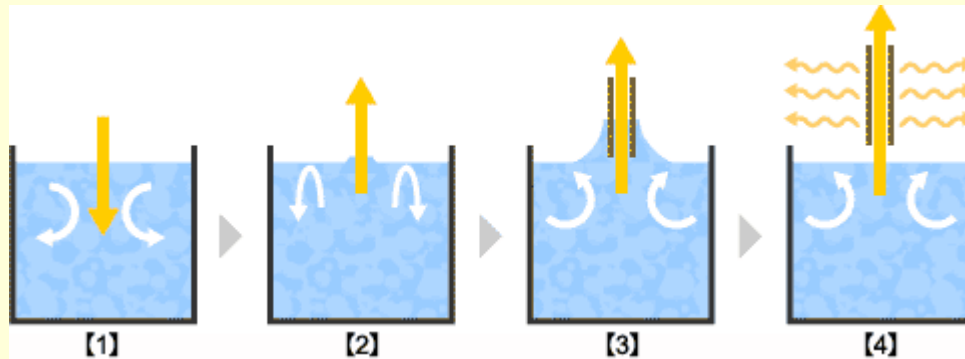
Polykondensace



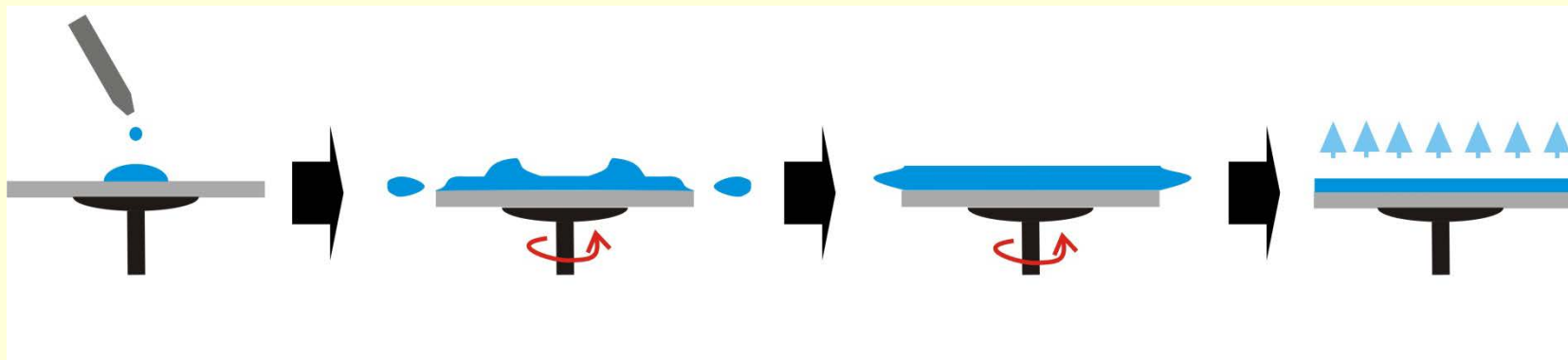
Xerogelové detekční membrány

B) Nanesení solů na substráty → Vrstva gelu

Dip-coating (namáčení): $H \sim U^k$; $k \sim 0.5 - 0.66$; Tloušťka $H \uparrow \leftrightarrow$ Rychlost $U \uparrow$



Spin-coating (za rotace) : $H \sim \Omega^{-k}$; $k \sim 0.5 - 1$; Tloušťka $\downarrow \leftrightarrow$ Otáčky \uparrow



Xerogelové detekční membrány

C) Sušení gelové vrstvy za tvorby pórézní vrstvy (xerogel) – Obvykle do 100 °C. Tloušťky pod 1 μm

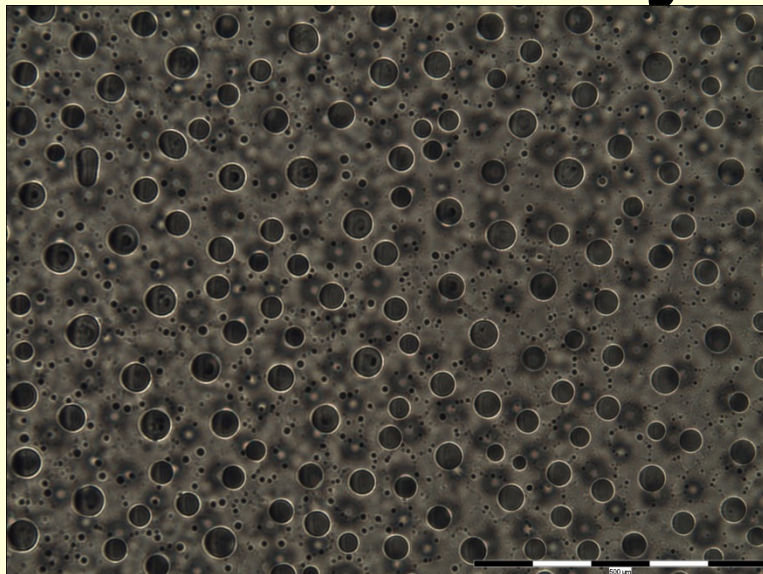
Výsledné vrstvy – mikroporézní (<2 nm)-mesoporézní (2-50 nm) s hydrofobními (lyofóbními), hydrofilními vlastnostmi

https://cdr.lib.unc.edu/indexablecontent?id=uuid:3ead4934-c1c5-4440-a4e1-d04c1add967e&ds=DATA_FILE (biosensors)

Handbook of sol-gel science and technology 1-3, Ed. S. Sakka, 2005

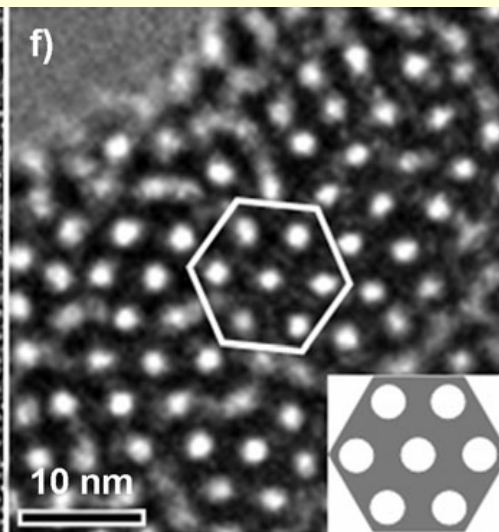
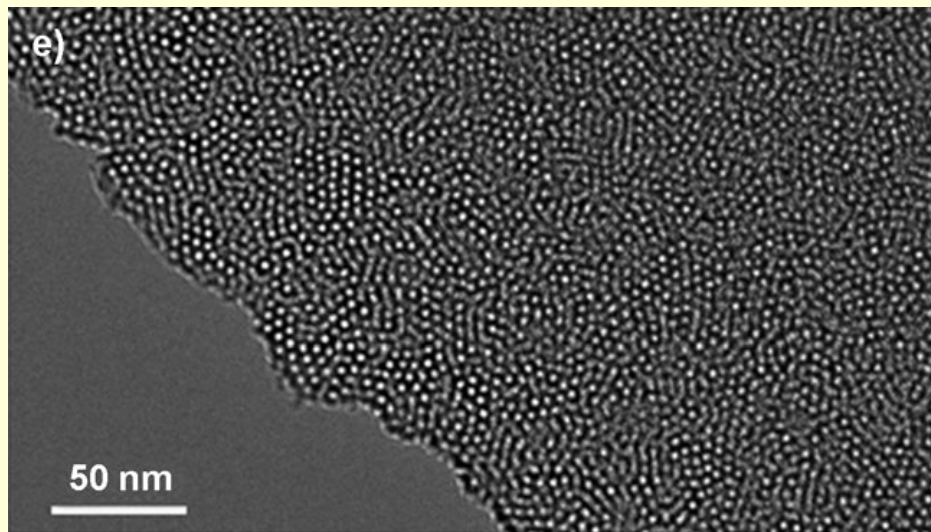


Příklady vrstev na sklech



TEOS + PTES (1:1)

$$R_w = 5$$



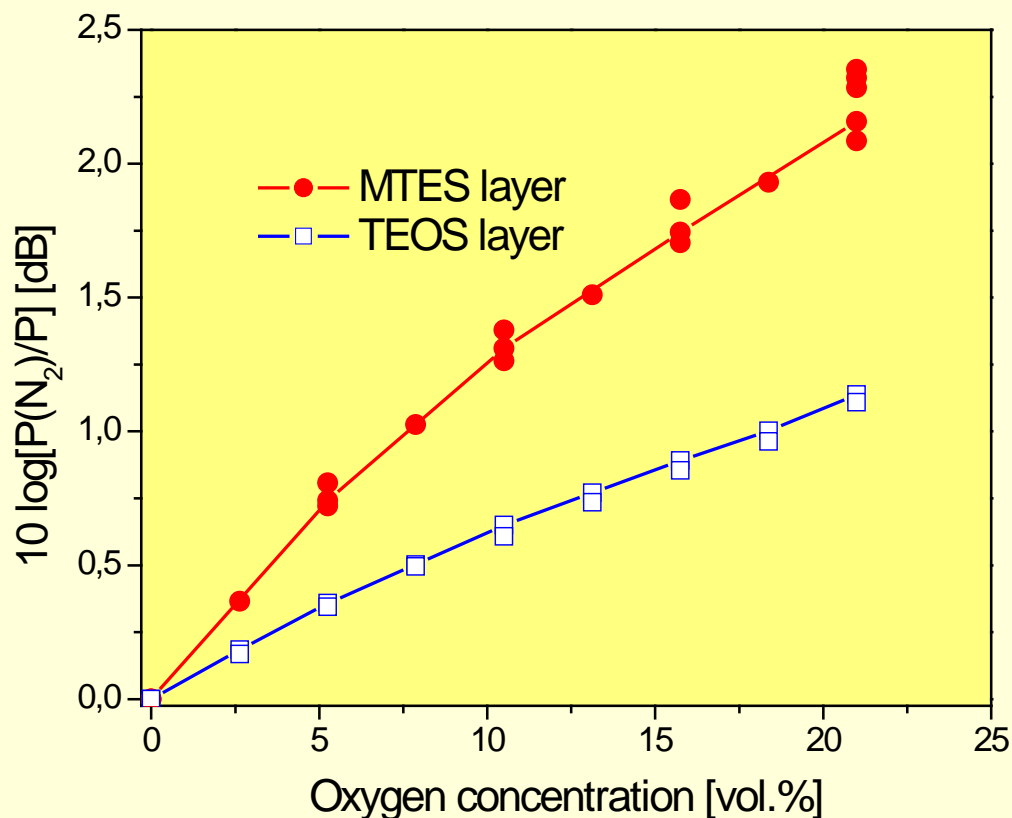
TEOS,
CTAB,
ethanol,
čpavek

Z. Teng et al. Ang. Chemie 51, 2173-2177 (2012)



Detekce plynného kyslíku

Intenzita luminiscence Ru komplexu v xerogelové membráně na optickém vlákně



V. Matejec et al., Mater Sci. Eng. C28, 876-881 (2008)



Polymerní detekční membrány

Připravovány – polymerací monomerů (teplo, UV)

Polysiloxanové polymery
(tepelné tvrzení)

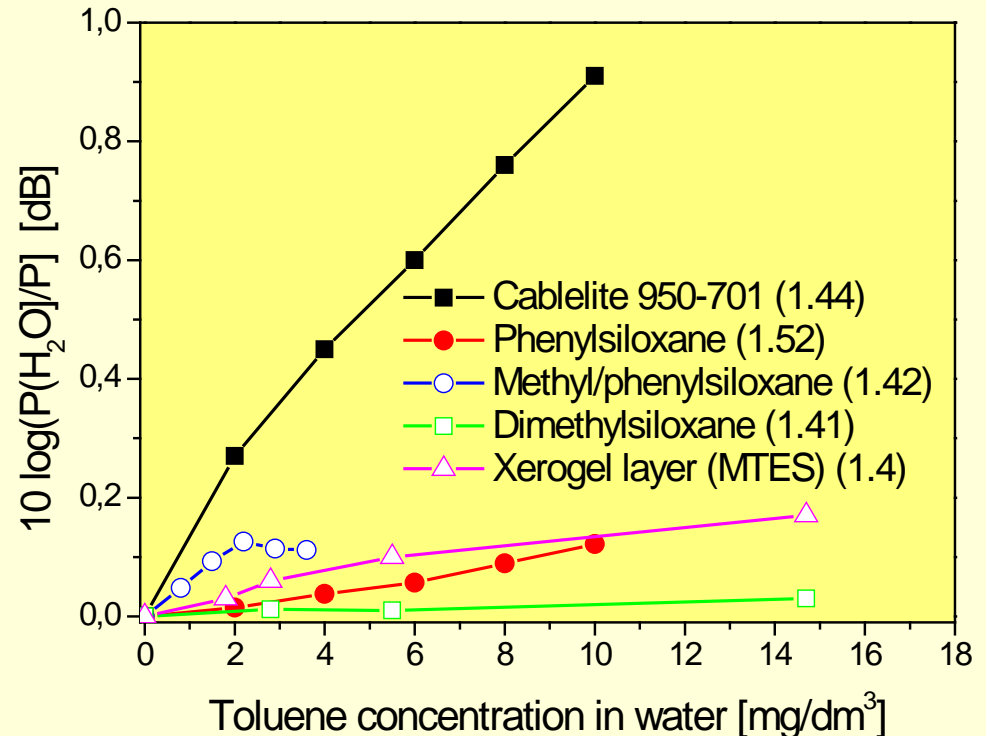
PVC (tepelné tvrzení)

Etylceluosa (tepelně)

ORMOCER®s -

Organicky modifikované
siloxany (UV tvrzení)

Membrány na křemenu, citlivost
k toluenu ve vodě



Membrány připravovány metodou namáčení vláken do roztoku polymeru nebo metodou za rotace planárního vlnovodu



Membrány v biosensorech

Zejména pro immobilizaci biopřevodníků – enzymů, protilátek, nukleových kyselin (DNA, RNA)

- *různé typy polymerních membrán (PVA)*
- *gely (silikagel, xerogel)*
- *Glutaraldehyd (umožňuje navázání proteinů)*

Omezení: nutné pH 6 – 7 při přípravě membrán, jinak může dojít ke zničení biopřevodníku (denaturace). Ethanol a methanol rovněž proteiny denatrují.

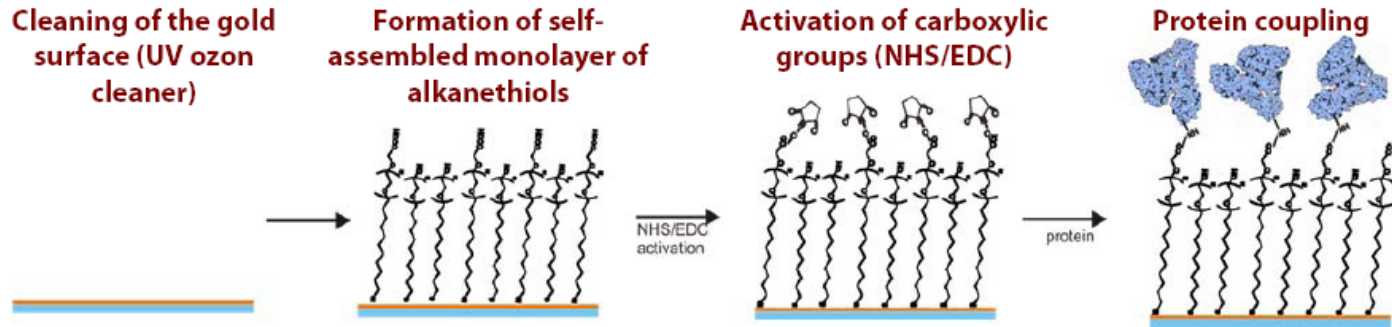
Membrány využívají

- *kovalentní navázání*
- *adsorpce (elektrostatické nebo hydrofobní interakce)*
- *afinitní interakce prostřednictvím proteinů A a G*

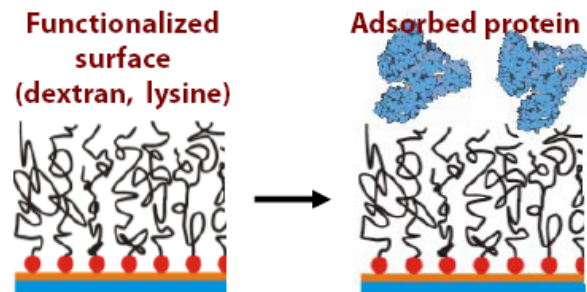


Membrány v biosensorech (použitelné i pro kovové povrchy)

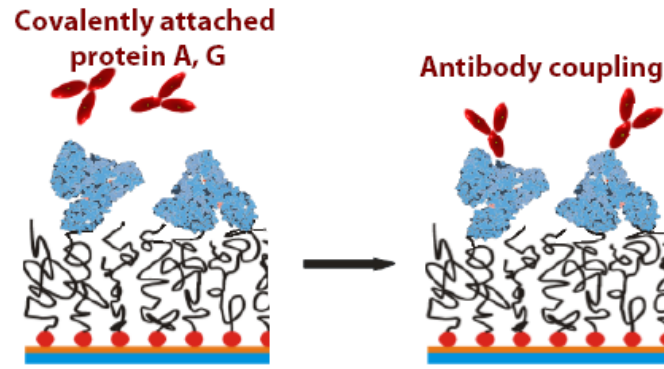
I. Covalent attachment via self-assembled monolayer (SAM)



II. Physical adsorption



III. Attachment via protein A, G



NHS - *N*-hydroxysuccinimide, EDC - *N*-(3-dimethylaminopropyl)-*N*'-ethylcarbodiimide

Protein A – povrchový protein z buněčných stěn (56 kDa), váže protilátky IgG

Protein G – povrchový protein z buněčných stěn (58 nebo 65 kDa), pro vazbu IgG

