

# Kajian Pengaruh Penambahan Nanopartikel Perak (AgNPs) Terhadap Respon Instrumen *Sensing* Berbasis *Surface Plasmon Resonance* (SPR)

Tyas Arifani, Kamsul Abraha

Laboratorium Fisika Material dan Instrumentasi, Jurusan Fisika, Fakultas MIPA, Universitas Gadjah Mada  
arifani.tyas@gmail.com

Received 23-02-2013, Revised 01-03-2013, Accepted 13-03-2013, Published 25-04-2013

## ABSTRACT

Theoretical studies have been done related to the phenomenon of surface plasmon resonance (SPR) on the system with addition of silver nanoparticles (AgNPs) that was modeled as a sensing instrument. Model is built with AgNPs placed as an additional layer over the conventional SPR system. Quantitative analysis on the model will provide a response in the form of reflectance spectrum as a function of incident angle that showed SPR angle ( $\theta_{SPR}$ ) point and the attenuation. To know how the AgNPs in various sizes affect the resonance coupling, it will be calculated the dispersion relation curves obtained as the solution of Maxwell's equations. Coupling between surface plasmon wave and evanescent wave will provide the resonance angle on the intersection of the two curves. Computational analysis of ATR method, demonstrate how the addition of AgNPs in sensing instrument configuration will improve performance of such instruments, visualized by SPR angle shift.

Keywords: Surface plasmon resonance (SPR), silver nanoparticle (AgNPs), sensing instrument

## ABSTRAK

Telah dilakukan studi berkaitan dengan fenomena *surface plasmon resonance* (SPR) pada sistem dengan penambahan nanopartikel perak (AgNPs) sebagai model instrumen sensing. Model dibangun dengan menambahkan AgNPs diatas sistem SPR konvensional. Analisa kuantitatif terhadap model akan memberikan respon berupa spektrum reflektansi (kurva SPR) sebagai fungsi sudut datang yang menunjukkan nilai sudut SPR ( $\theta_{SPR}$ ) dan atenuasinya. Untuk mengetahui bagaimana AgNPs dalam berbagai ukuran mempengaruhi kopling resonansi yang terjadi, maka dihitung spektrum relasi dispersi yang diperoleh sebagai solusi dari persamaan-persamaan Maxwell yang melibatkan syarat batas antar muka lapisan. Kopling antara gelombang evanescent dan gelombang surface plasmon akan menunjukkan terjadinya sudut resonansi pada perpotongan kedua kurva. Metode ATR yang dianalisa secara komputasional menunjukkan bahwa penambahan AgNPs dalam konfigurasi akan mempengaruhi kemampuan instrumen sensing apabila dibandingkan dengan sistem tanpa AgNPs. ditunjukkan dengan perubahan kurva SPR.

Kata kunci: *Surface plasmon resonance* (SPR), nanopartikel perak (AgNPs), instrumen *sensing*

## PENDAHULUAN

Teknik pengamatan yang *popular* digunakan dalam menganalisis objek/materi adalah dengan menggunakan metode *sensing*. Sensor optik menjadi salah satu instrumen yang digunakan dalam metode tersebut, yaitu dengan mengamati gejala perubahan sifat optis objek yang diamati terhadap perubahan keadaan. Salah satu model sensor optis yang berkembang sangat pesat dalam rentang beberapa dekade terakhir adalah *surface plasmon resonance* (SPR).

Pemanfaatan SPR yang digunakan sebagai instrumen sensing menunjukkan hasil yang sangat menjanjikan. Akan tetapi, kebutuhan akan sensor yang memiliki efektivitas dan sensitivitas tinggi ternyata belum sepenuhnya diperoleh dari model sensor berbasis SPR konvensional. Lompatan besar terjadi ketika sistem rekayasa material telah mampu dilakukan sedemikian rupa sehingga dapat dihasilkan sistem dengan ukuran yang sangat kecil dalam orde nanometer (nanopartikel) sehingga menjadikan material ini memiliki sifat yang sangat berbeda baik itu sifat elektronik maupun sifat optik. Dalam kaitannya dengan penelitian yang sedang berjalan di dunia, yaitu perburuan peranti elektronik yang efisien baik dari segi ukuran, konsumsi daya, maupun dari segi kecepatan operasional, maka tema penelitian yang berkaitan dengan nanopartikel hingga sekarang masih menjadi pusat perhatian sebagian peneliti di bidang ilmu fisika material. Transisi industri ke teknologi berbasis nano memicu para peneliti di dunia untuk memperoleh kemanfaatan dari teknologi nano seoptimal mungkin. Hal tersebut telah membuka peluang kajian baru terutama mengenai interaksinya apabila material tersebut dikenai oleh medan elektromagnetik<sup>[1]</sup>.

Respon terhadap penelitian materi berskala nano, membawa gagasan mengenai salah satu metode yang diyakini dapat digunakan untuk mengembangkan sensor berbasis SPR, yaitu dengan penambahan struktur logam dalam skala nano (nanopartikel perak). Penambahan nanopartikel perak (AgNPs) dirancang sedemikian rupa sehingga dapat menjalankan fungsi optik tertentu<sup>[2]</sup>. Berdasar fenomena penambahan AgNPs yang mampu merekayasa parameter deteksi SPR baik berupa pergeseran sudut ( $\theta_{SPR}$ ) maupun nilai atenuasi reflektansi, maka ide peningkatan kemampuan sensor berbasis SPR dengan penambahan AgNPs kemudian dikemukakan, terutama untuk mendeteksi interaksi molekul kecil dalam konsentrasi rendah. Dalam studi ini, pengaruh penambahan nanopartikel perak (AgNPs) dalam berbagai variasi parameter struktural diselidiki dengan analisis gelombang terkopling melalui analisa kuantitatif.

## METODE

### ***Design Sistem Instrumen Sensing***

Prinsip *Surface Plasmon Resonance* (SPR) sebagai basis sensor berkaitan dengan kumpulan osilasi elektron bebas pada *interface* logam dan dielektrik, secara kuantum disebut sebagai gelombang *surface plasmon* (SP). *Surface plasmon* (SP) merupakan gelombang elektromagnetik (EM) yang menjalar sepanjang permukaan antara dua medium, yaitu logam dan dielektrik dalam arah tegak lurus (ragam *transverse magnetic*). Gelombang SP dibangkitkan melalui kopling antara medan EM dengan osilasi plasma (plasmon) elektron-elektron bebas di sekitar permukaan konduktor. Prilaku SP ditentukan oleh fungsi dielektrik logam yang dikaitkan dengan konduktivitas optik serta konstanta medium yang mengelilinginya. SP tereksitasi oleh gelombang *evanescent* yang beresonansi pada daerah permukaan antara lapisan tipis logam dan air atau udara dan terjadilah *Surface Plasmon Resonance* (SPR)<sup>[1,3]</sup>.

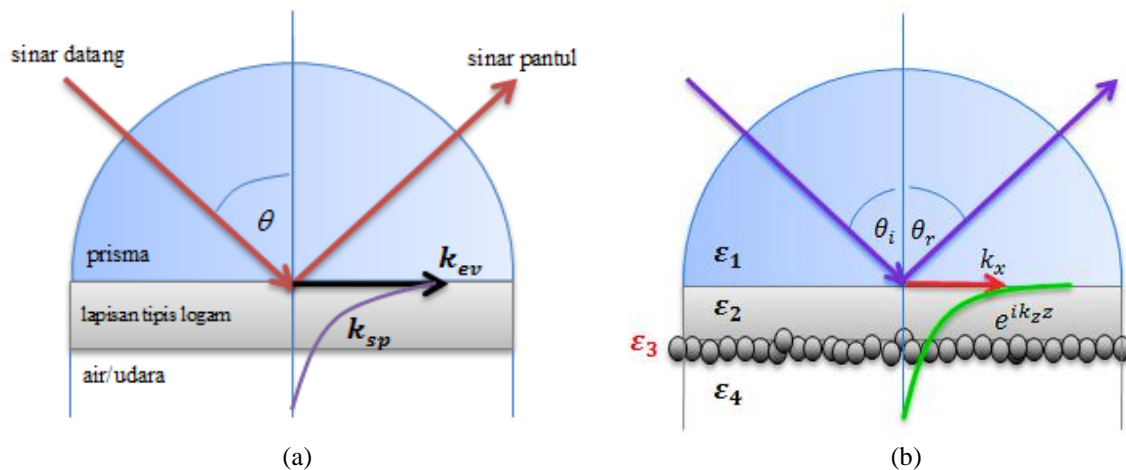
Berdasarkan pengamatan spectrum reflektansi pada peristiwa SPR, pada gelombang elektromagnetik dengan sudut datang tertentu akan menyebabkan terjadinya atenuasi maksimum dari gelombang yang terpantul yang berpotensi menghasilkan sensitivitas sebagai sensor. Sudut dimana atenuasi tersebut terjadi disebut sebagai sudut SPR yang besarnya tergantung pada konstanta dielektrik medium yang dilewati gelombang *surface plasmon*<sup>[4]</sup>. Vektor gelombang evanescent diberikan oleh persamaan dengan  $\omega_0$  adalah frekuensi cahaya datang,  $n_p$  indeks bias medium padat (gelas),  $\theta$  sudut

$$k_{ev} = \frac{\omega_0}{c} n_p \sin \theta \quad (1)$$

sinar datang, dan  $c$  kecepatan cahaya di ruang vakum, sedangkan vektor gelombang *surface plasmon* ( $k_{sp}$ ) diberikan oleh ungkapan<sup>[3]</sup>

$$k_{sp} = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 n_d^2}{\epsilon_1 + n_d^2}} \quad (2)$$

Dalam meninjau eksitasi gelombang SP secara optis, Kretschmann mengembangkan konfigurasi ATR pada prisma terkopling (Gambar 1a). Metode Kretschmann telah secara luas digunakan sebagai *design* instrumen sensing berbasis SPR dan juga digunakan sebagai model pada penelitian ini.



**Gambar 1.** (color online) Konfigurasi Kretschmann konfigurasi spektroskopi SPR (a) konvensional dan (b) dimodifikasi dengan penambahan nanopartikel perak (AgNPs)

Model konfigurasi Kretschmann termodifikasi dibangun pada sistem prisma/perak/AgNPs. Dalam sistem tersebut, nanopartikel dideposisikan sebagai lapisan ke-3 ( $\epsilon_3$ ) dan dianggap memiliki dimensi yang mendekati lapisan tipis dengan ketebalan  $d$  seperti ditunjukkan Gambar 1b.

### Fungsi Dielektrik Bahan

Respon bahan terhadap medan elektromagnetik dapat diamati dengan menganalisa konstanta dielektrik yang nilainya menentukan pergeseran momen dipolarnya. Gelombang EM dengan frekuensi yang berbeda menyebabkan perbedaan respon dari ion dan elektron, menyebabkan perbedaan karakteristik dielektrik material.

Persamaan yang mewakili tetapan dielektrik *bulk* material berdasar kontribusi isotropik elektron bebas adalah

$$\varepsilon_{bulk}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\tau^{-1})} \quad (3)$$

dengan  $\omega_p$  adalah frekuensi plasmon, dan pada perak nilainya berada pada  $\omega_p = 1.371 \times 10^{16}$ .  $\omega$  adalah frekuensi EM sedangkan  $\tau = 3.1 \times 10^{-14}$  sec merupakan waktu relaksasi.

Ukuran AgNPs dianggap sangat kecil dibanding dimensi *bulk*-nya. Dalam keadaan ini, kerangka klasik untuk pita konduksi yang memiliki spektrum tenaga kontinu, digantikan dengan kerangka acuan secara kuantum dengan spektrum tenaga diskret. Dengan hanya melibatkan efek secara elektrik, maka analisa terhadap konstanta dielektrik AgNPs dimodelkan pada model kuantum sederhana, untuk elektron terkungkung pada dimensi berbentuk bola oleh suatu potensial infinit. Tetapan dielektrik AgNPs berdasar kontribusi efek pengungkungan kuantum diberikan oleh <sup>[4]</sup>

$$\varepsilon^{(QM)}(\omega, R) = \frac{4\pi (4eRE_0)^2}{3V (\hbar\omega)^2} \sum_{mn} \frac{(E_n E_m)}{(E_n - E_m)^2} \left[ \frac{1}{\omega_{mn} + \omega + i\tau^{-1}} + \frac{1}{\omega_{mn} - \omega - i\tau^{-1}} \right]. \quad (4)$$

dengan  $E_0 = \frac{\hbar^2}{2mR^2}$  adalah energi *ground state*,  $\hbar$  konstanta Planc,  $R$  adalah ukuran AgNPs, dan  $E_{n,m}$  mewakili energi diskret pada kuantum level  $n$  dan  $m$  <sup>[5,6]</sup>.

### Kurva SPR dan Relasi Dispersi

Dengan tujuan menganalisa pengaruh dielektrik AgNPs dalam sistem, maka digunakan analisa pergeseran kurva SPR sebelum dan sesudah sistem dimodifikasi. Pergeseran kurva SPR akan menunjukkan perubahan karakteristik sistem akibat adanya penambahan bahan dengan dielektrik tertentu. Prinsip pergeseran kurva inilah yang digunakan sebagai parameter *sensing* yaitu respon instrumen terhadap kehadiran objek *sensing*. Metode analisa kurva SPR ini memiliki akurasi yang cukup tinggi mengingat SPR dapat mendeteksi perubahan tetapan dielektrik material hingga level perubahan yang sangat kecil, dalam orde  $10^{-5}$  <sup>[7]</sup>.

Perhitungan nilai reflektansi SPR dianalisa dengan menggunakan prinsip pemantulan Fresnel pada sistem multi lapisan. Persamaan nilai reflektansi untuk sistem prisma/perak/AgNPs/udara diberikan oleh <sup>[3,8]</sup>

$$r_{1234} = \frac{r_{12} + r_{234} e^{2ik_2 z_2}}{1 + r_{12} r_{234} e^{2ik_2 z_2}} \quad (5)$$

$$r_{234} = \frac{r_{23} + r_{34} e^{2ik_3 z_3}}{1 + r_{23} r_{34} e^{2ik_3 z_3}} \quad (6)$$

dengan

$$r_{ij} = \frac{k_{ix} \varepsilon_j - k_{jx} \varepsilon_i}{k_{ix} \varepsilon_j + k_{jx} \varepsilon_i} \quad (7)$$

dan

$$k_{jz} = \sqrt{\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon_j - k_x^2} \quad (8)$$

untuk  $i, j = 1, 2, \dots, n$  dan  $k_x$  didefinisikan oleh Persamaan (1). Pada gelombang yang terpolarisasi- $p$  (ragam *transverse magnetic*),  $k_x$  dan  $k_z$  berturut-turut mewakili vektor gelombang dalam arah sejajar dan tegak lurus permukaan bidang, dengan  $\varepsilon_i$  adalah konstanta bahan pada lapisan ke- $i$ .

Dengan menggunakan medan-medan harmonic yang hanya bergantung pada arah  $x$  dan  $z$  (ragam TM), maka set persamaan Maxwell yang analog adalah <sup>[3,8]</sup>

$$E_x = -i \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon} \frac{\partial H_y}{\partial z} \quad (9)$$

$$E_z = -\frac{k_x}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon} H_y \quad (10)$$

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - k_x^2) H_y = 0 \quad (11)$$

Untuk menggambarkan geometri perambatan gelombang digunakan persamaan Helmholtz, untuk sistem *multilayer* dapat dinyatakan dalam bentuk relasi medan  $H$

$$H_j(z) = A_j e^{ik_{jz}(z-z_{j-1})} + B_j e^{-ik_{jz}(z-z_{j-1})} \quad (12)$$

dan berdasar hubungan antar medan E dan H seperti dituliskan pada relasi (9-11), maka bentuk implisit dari relasi dispersi sistem 4 lapisan adalah

$$e^{2ik_{3z}d_3} = \frac{A - B e^{ik_{2z}d_2}}{-C + D e^{ik_{2z}d_2}}, \quad (13)$$

dengan konstanta

$$A = (k_{2z}\varepsilon_1 - k_{1z}\varepsilon_2)(k_{2z}\varepsilon_3 + k_{3z}\varepsilon_2)(k_{3z}\varepsilon_4 + k_{4z}\varepsilon_3), \quad (14)$$

$$B = (k_{2z}\varepsilon_1 + k_{1z}\varepsilon_2)(k_{2z}\varepsilon_3 - k_{3z}\varepsilon_2)(k_{3z}\varepsilon_4 + k_{4z}\varepsilon_3), \quad (15)$$

$$C = (k_{2z}\varepsilon_1 - k_{1z}\varepsilon_2)(k_{2z}\varepsilon_3 - k_{3z}\varepsilon_2)(k_{3z}\varepsilon_4 + k_{4z}\varepsilon_3), \quad (16)$$

$$D = (k_{2z}\varepsilon_1 + k_{1z}\varepsilon_2)(k_{2z}\varepsilon_3 + k_{3z}\varepsilon_2)(k_{3z}\varepsilon_4 + k_{4z}\varepsilon_3), \quad (17)$$

Dalam kalkulasi yang dilakukan, dilibatkan beberapa properti dari material yaitu, panjang gelombang sinar laser He-Ne  $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$  <sup>[8]</sup> dan prisma BK7  $n = 1,5$  <sup>[8]</sup>, ketebalan lapisan perak dibuat tetap ( $d = 30 \text{ nm}$ ),  $n$  udara = 1,000 <sup>[8]</sup>, selanjutnya digunakan analisis komputasional dengan menggunakan MATLAB<sup>TM</sup> untuk mendapatkan visualisasi respon instrumen sensing SPR.

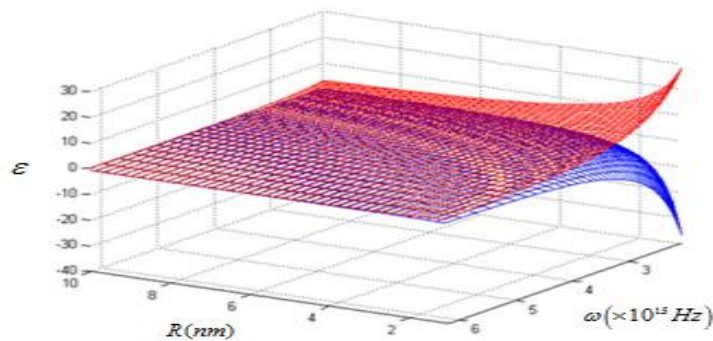
## HASIL DAN PEMBAHASAN

Berdasar Persamaan (4), diketahui bahwa selain besaran frekuensi, ukuran nanopartikel juga sangat mempengaruhi harga tetapan dielektrik. Pengaruh ukuran terhadap dielektrik ( $\epsilon$ ) AgNPs disajikan oleh Tabel 1 berikut

**Tabel 1.** Tetapan dielektrik kompleks untuk variasi ukuran nanopartikel pada panjang gelombang 632,8 nm

ukuran AgNPs (nm)	konstanta dielektrik	
	Real ( $\epsilon_1$ )	Imajiner ( $\epsilon_2$ )
5	-1,459	3,910
7,5	-0,649	2,607
10	-0,364	1,955
12,5	-0,233	1,564
15	-0,162	1,303

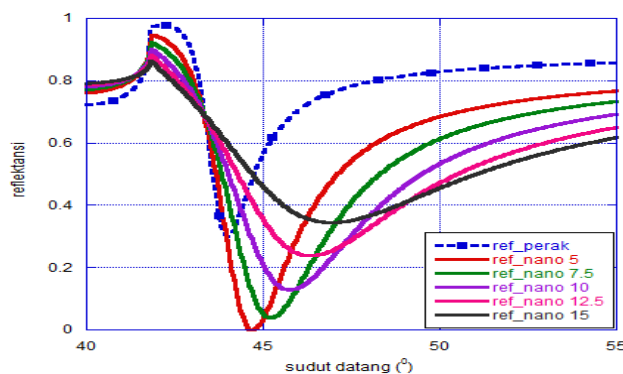
Sedangkan untuk menggambarkan kecenderungan pola perubahan sifat optik AgNPs, diperlihatkan plot model tiga dimensi (3-D) pada Gambar 3 untuk  $\epsilon$  bergantung pada frekuensi dan jejari



**Gambar 2.** (color online) Kurva tetapan dielektrik nanopartikel perak bagian real (biru) dan imajiner (merah) sebagai fungsi frekuensi dan jejari

Pada grafik ditunjukkan bahwa semua harga tetapan dielektrik untuk bagian real berada pada atau bernilai negatif. Hal tersebut terjadi karena frekuensi osilasi elektron (plasma) lebih besar dari frekuensi fotonnya, berdasar relasi yang diberikan oleh Persamaan (3).

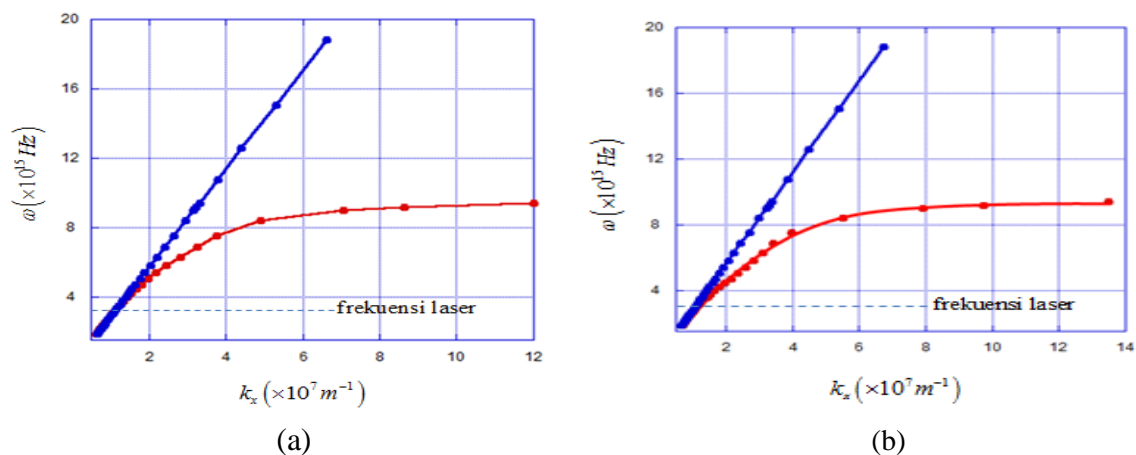
Dari informasi mengenai besaran karakteristik setiap bahan dalam konfigurasi, maka Persamaan (5) dapat disajikan dalam kurva ATR sebagaimana ditunjukkan oleh Gambar 3 berikut



**Gambar 3.** (color online) Simulasi kurva pergeseran sudut SPR pada variasi ukuran nanopartikel

Berdasarkan simulasi, dapat diketahui bahwa semakin besar ukuran nanopartikel maka akan diperoleh pergeseran sudut SPR yang semakin besar, dengan pola perubahan nilai reflektansi yang menghasilkan lebar puncak yang juga semakin besar dengan atenuasi reflektansi yang cenderung melemah, ditunjukkan pada kecuraman puncak yang rendah.

Berikutnya, untuk menunjukkan mekanisme kopling yang terjadi, dihitung relasi dispersi sebagai solusi bagi persamaan Maxwell dalam konfigurasi SPR. Gambar 4 dibawah menunjukkan plot kurva relasi dispersi untuk ukuran AgNPs 5 nm dalam kaitan  $\omega$  vs  $k_x$ . Kurva relasi dispersi berdasar Persamaan (13) memberikan pola linear untuk EW dan pola eksponensial pada SP. Karakteristik kurva SP yang demikian bersesuaian dengan karakter gelombang *surface plasmon* yang energinya meluruh secara eksponensial karena serapan oleh bahan. Perpotongan kedua kurva menunjukkan gelombang *evanescent* sinar datang mengalami kopling dengan plasmon pada lapisan tipis logam pada sudut datang tertentu yang dapat diketahui dengan Persamaan (1), diperoleh ketika  $k_{sp}=k_{ev}$ .



**Gambar 4.** (color online) Kurva relasi dispersi sistem prisma/perak/AgNPs dengan variasi ukuran nanopartikel (a) 5 nm, (b) 10 nm

Pada sistem dengan nanopartikel berukuran 5nm, kurva relasi dispersi menunjukkan perpotongan antara kurva EW dengan SP pada frekuensi di sekitar frekuensi laser pada nilai  $k_x = 1,0455 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ . Dari relasi dispersi, diperoleh sudut resonansi ( $\theta_{SPR}$ ) sebesar  $44,59^\circ$ , mendekati nilai sudut SPR (Gambar 3) yang menunjukkan angka  $44,67^\circ$ . Sedang pada AgNPs berukuran 10 nm, diperoleh besaran sebagai berikut:  $k_x = 1,0655 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ,  $\theta_{SPR} = 45,68^\circ$ , bersesuaian dengan sudut yang dibentuk kurva SPR sebesar  $45,72^\circ$ .

## KESIMPULAN

Penambahan nanopartikel perak (AgNPs) dalam sistem *sensing* SPR mampu merelayas parameter deteksi SPR, ditunjukkan oleh pergeseran sudut SPR ( $\theta_{SPR}$ ) dan nilai reflektansi minimum yang bervariasi, bergantung pada ukuran nanopartikel. Adanya perubahan pada spektrum reflektansi menunjukkan sensitivitas instrumen *sensing* berbasis SPR, dengan besar pergeseran sudut dapat dikontrol menggunakan AgNPs pada variasi parameter struktural yang optimal.

**DAFTAR PUSTAKA**

- 1 Abraha, K. dan Absor, M.A.U. 2012. Pengaruh Quantum Dot Pada Sistem Surface Plasmon Polariton Berbasis Struktur Komposit Logam Dielektrik, *Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA*. Fakultas MIPA, Universitas Negeri Yogyakarta.
- 2 Wahbeh, M. 2011. Discrete-Dipole-Approximation (DDA) Study of The Plasmon Resonance In Single And Coupled Spherical Silver Nanoparticles In Various Configurations, *Thesis*, Concordia University.
- 3 Maier, S.A. 2007. *Plasmonics : Fundamental and Application*, United Kingdom : Springer Science + Business Media LLC.
- 4 Green, R.J., Ruchard, A.F., Kevin, M.S., Martyn, C.D., Clive, J.R., and Saul, J.B.T. 2000. Surface Plasmon Resonance Analysis of Dynamic Biological Interactions with Biomaterials, *Biomaterials*, Vol. 21, pp. 1823-835.
- 5 Huang, W. C., and Lue, J. T. 1994. Quantum Size Effect on The Optical Properties of Small Metallic Particles, *Physical Review B*, Vol. 49 No. 24.
- 6 Hache, F., Richard, D., Flytzanis, C. 1986. Optical Nonlinearities of Small Metal Particles: Surface-Mediated Resonance and Quantum Size Effects, *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 3 No.12.
- 7 Singh, N. K., Alqudami, A., Annapoorni, S., and Sharma, V. 2009. Enhanced Bio-molecular Sensing Capability of LSPR, SPR-ATR Coupled Technique, *American Institute of Physics ICTOPON CP 1147*.
- 8 Arifin, M. 2011. Kajian Fenomena *Surface Plasmon Resonance* (SPR) pada Sistem Logam/Polimer Konduktif sebagai Sensor Gas, *Tesis*, Program Studi Ilmu Fisika FMIPA UGM, Yogyakarta.