

Сравнение чувствительности рефрактометрических методов нарушенного полного внутреннего отражения и поверхностного плазмонного резонанса

И. Н. Павлов

Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Российская Федерация,
e-mail: inpavlov@bk.ru

В последние годы широко распространён оптический метод исследования тонкого пограничного слоя сред, основанный на явлении поверхностного плазмонного резонанса. Одно из достоинств этого метода – экспериментально установленная высокая чувствительность. Согласно теоретическим расчётам большей чувствительностью обладает другой схожий оптический метод исследования на основе явления нарушенного полного внутреннего отражения. Выполнено сравнение чувствительностей к изменению показателя преломления тонкого пограничного слоя исследуемой среды двух указанных оптических рефрактометрических методов – поверхностного плазмонного резонанса и нарушенного полного внутреннего отражения. Показано, что в одинаковых экспериментальных условиях оба метода имеют схожие чувствительности к изменению показателя преломления тонкого пограничного слоя изучаемой среды и поэтому каждый из них достоин внимания при выборе метода исследования в каждом конкретном случае.

Ключевые слова: поверхностный плазмонный резонанс, нарушенное полное внутреннее отражение, оптические методы исследования, пограничный слой, чувствительность по показателю преломления.

Введение. Для визуализации и определения показателя преломления исследуемой жидкости или газа существует множество оптических методов. Рассмотрим два рефрактометрических метода исследования пристеночных слоёв жидкости или газа: нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Особенность этих методов состоит в том, что они обладают недостижимым для других методов пространственным разрешением в поперечном направлении в тонком пристеночном слое толщиной порядка 100 нм.

Несмотря на то, что метод НПВО известен достаточно давно, до сих пор появляются публикации, описывающие развитие, а также различные модификации и области применения этого метода. Например, в статье [1] этот метод используется для измерения площади пятна контакта микрочастиц, в частности, песка с фракциями различных размеров, что важно в геомеханике при изучении механики движения почвы. В работе [2] метод визуализации на базе метода НПВО позволил не только измерить частоту сердцебиений дрозофилы *in vivo*, но и получить дополнительную информацию о динамике состояния её внутренних органов. В статье [3] описывается простое и доступное устройство для сканирования отпечатков пальцев, основанное на явлении НПВО. С помощью этого устройства можно различать отпечатки пальцев со следами пороха. В работе [4] описывается устройство для мониторинга состояния протекающей жидкости путем измерения показателя преломления на основе явления НПВО. Использование явления НПВО

позволило повысить эффективность работы органических светодиодов, на поверхности которых располагалась периодическая наноструктура в виде погружённых в полистирол массивов наносфер [5]. В работе [6] описан разработанный экспериментальный метод оптимизации параметров сенсора, основанного на явлении ППР, в конфигурации Кречмана с применением алюминиевой плёнки и диэлектрического слоя ZnS.

Проведённый обзор литературы по темам НПВО и ППР показал, что вопрос о сравнении чувствительности этих методов детально не изучался. Цель настоящей статьи – прямое сравнение чувствительности указанных методов по показателю преломления. Это актуально, поскольку многие исследователи, использующие в работе метод ППР, считают чувствительность этого метода выше теоретической (расчётной) чувствительности метода НПВО.

Метод НПВО успешно применён для визуализации пристеночных потоков в кювете, а также течения и перемешивания неоднородной жидкости в мироканалах, для исследования испарения, перемешивания, охлаждения, кристаллизации и растекания капли жидкости на горизонтальной поверхности стеклянной призмы [7–10]. Исследование процесса испарения капель с подложки позволяет решить много важных прикладных задач, например, капельное охлаждение нагреваемых частей различных устройств и приборов [11]. Для изучения испарения, охлаждения и перемешивания капель жидкости на поверхности стеклянной пластинки с тонким золотым напылением

использован метод ППР [12]. Таким образом, существует возможность сравнить оба метода в одних и тех же условиях применения. Основным критерием оценки служит чувствительность методов к изменению показателя преломления среды в тонком пристеночном слое исследуемой жидкости.

Метод НПВО. Для получения распределения показателя преломления, а не его локальных или усреднённых значений метод НПВО был модифицирован. Пучок излучения от источника коллимируется, проходит через расширитель и падает на внутреннее основание стеклянной призмы под углом, близким (больше или меньше – зависит от конкретных условий эксперимента) к критическому углу полного внутреннего отражения (ПВО). Основание контактирует с исследуемой средой, поэтому условия отражения зависят от её показателя преломления. При ПВО поле во второй среде не равно нулю. В этой среде вдоль границы раздела распространяется неоднородная электромагнитная волна, которую принято называть эванесцентной, глубина её проникновения составляет примерно половину длины волны используемого излучения [13, 14]. Отражённый пучок регистрируется с помощью цифровой камеры, полученные изображения поступают в компьютер, где обрабатываются по специальному алгоритму. Результатом обработки является временное распределение показателя преломления исследуемой жидкости по площади контакта с измерительной призмой.

Схема экспериментальной установки, созданной для реализации этого метода, а также принцип её работы и примеры полученных результатов подробно описаны в [10]. Установка состоит из полупроводникового лазера с длиной волны излучения 650 нм и мощностью 3 мВт, расширителя пучка с пространственным фильтром в виде точечной диафрагмы в фокусе двухлинзовой телескопической системы, стеклянной призмы с каплей исследуемой жидкости и экрана для регистрации изображений отражённого пучка, полученных с помощью подключённой к компьютеру цифровой камеры.

Под чувствительностью метода в данном случае будем понимать чувствительность к показателю преломления

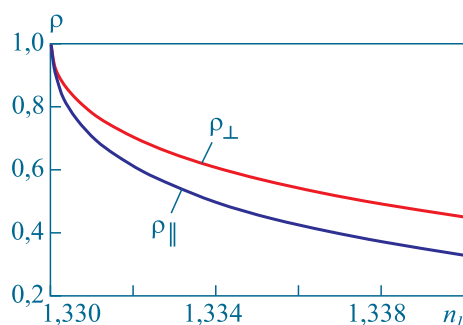


Рис. 1. Зависимости коэффициента отражения от показателя преломления жидкости для перпендикулярной $\rho_{\perp}$ и параллельной $\rho_{\parallel}$ составляющих поляризации

Fig. 1. The dependences of reflectance on the refractive index of liquid for perpendicular $\rho_{\perp}$ and parallel $\rho_{\parallel}$ components of polarization

исследуемой жидкости – отношение изменения коэффициента отражения к соответствующему изменению показателя преломления. На рис. 1 представлены теоретические зависимости коэффициентов отражения $\rho_{\perp}$, $\rho_{\parallel}$ от показателя преломления жидкости n_l , рассчитанные по формуле Френеля для перпендикулярной и параллельной составляющих поляризации:

$$\rho_{\perp} = \frac{\sin^2 \left[\theta_i - \arcsin \left(\frac{n_g}{n_l} \sin \theta_i \right) \right]}{\sin^2 \left[\theta_i + \arcsin \left(\frac{n_g}{n_l} \sin \theta_i \right) \right]},$$

$$\rho_{\parallel} = \frac{\operatorname{tg}^2 \left[\theta_i - \arcsin \left(\frac{n_g}{n_l} \sin \theta_i \right) \right]}{\operatorname{tg}^2 \left[\theta_i + \arcsin \left(\frac{n_g}{n_l} \sin \theta_i \right) \right]},$$

где θ_i – угол падения излучения на границу раздела призма–жидкость (при расчётах принимали $\theta_i = 58^{\circ}2'$, это значение соответствует условию ПВО для границы раздела призма–жидкость с показателем преломления 1,3300); n_g – показатель преломления стекла призмы (при расчётах $n_g = 1,5677$ для стекла призмы из состава экспериментальной установки).

Из графиков (см. рис. 1) следует, что чувствительность – тангенс угла наклона кривой – резко возрастает при приближении к критическому значению 1,3300 показателя преломления жидкости, соответствующему условию ПВО, в пределе стремясь к бесконечности при бесконечно малом изменении показателя преломления от критического значения. На практике, конечно, чувствительность не может стремиться к бесконечности, поэтому критерием оценки чувствительности будет отношение изменения коэффициента отражения, соответствующее изменению показателя преломления на 0,001. Для параллельной составляющей поляризации падающего излучения, используемого в эксперименте, при $n_l = 1,3310$ получен коэффициент отражения $\rho_{\parallel} = 0,708$. Таким образом, максимальная теоретическая чувствительность метода для параллельной составляющей поляризации падающего излучения определяется как

$$S_{\text{НПВО}} = \frac{\Delta \rho}{\Delta n} = \frac{1 - 0,708}{|1,3300 - 1,3310|} = 292.$$

Метод ППР. Принцип работы метода ППР в той модификации, которая была предложена автором [12], имеет много общего с описанным выше методом НПВО. Однако в методе ППР между внутренним основанием стеклянной призмы и исследуемой средой располагается тонкая металлическая плёнка. В этой плёнке под действием эванесцентной волны, возникающей при ПВО на границе раздела, возбуждаются колебания плотности свободных электронов – поверхностные плазмоны. В методе ППР необходимо использовать поляризованный свет с поляризацией, параллельной плоскости падения, поскольку только эта составляющая вызывает генерацию

поверхностных плазмонов. При соблюдении определённых условий (длина волны, поляризация и угол падения излучения, толщина металлической плёнки и соотношение показателей преломления призмы, пленки и жидкости) возникает ППР, при котором вся энергия падающего излучения расходуется на возбуждение поверхностных плазмонов. При этом интенсивность отражённого пучка становится равной нулю несмотря на выполнение условий ПВО. Именно данное обстоятельство (равенство нулю интенсивности отражённого света) позволяет зарегистрировать возникновение ППР. Как и любые другие резонансные явления, ППР очень чувствителен к отклонению условий эксперимента от соответствующих резонансу, поэтому даже слабое отклонение показателя преломления пограничного слоя исследуемого вещества, приводимого в контакт с металлической плёнкой, вызывает нарушение ППР и возникновение отражённых лучей в соответствующем месте изображения. Таким образом, так же, как и в случае НПВО, по измеренному распределению интенсивности отражённого пучка можно оценить распределение показателя преломления пограничного слоя исследуемого вещества.

Отличие состоит в том, что в случае НПВО измеренная интенсивность сравнивается с максимальной, а в случае ППР – с нулевой интенсивностью, что потенциально может дать большую чувствительность метода ППР. Кроме того, в методе ППР на полученные изображения гораздо меньше влияют интерференционные эффекты, связанные с использованием лазера как источника возбуждающего излучения, также на изображениях отсутствуют блики, обусловленные переотражением прошедших через границу призма–жидкость лучей.

Схема экспериментальной установки, реализующей метод ППР, описана в [12]. Установка состоит из тех же элементов, что и установка для реализации метода НПВО.

На рис. 2 приведены расчётные графики зависимости коэффициента отражения лазерного пучка в схеме ППР от показателя преломления исследуемого вещества для разных углов падения излучения длиной волны 650 нм. Расчёт выполнен по формулам из [12]:

$$\rho_{\parallel} = \left| \frac{r_{12} + r_{23} \exp(2ik_{z2}d_2)}{1 + r_{12}r_{23} \exp(2ik_{z2}d_2)} \right|^2;$$

$$r_{12} = \frac{(\varepsilon_2/k_{z2}) - (\varepsilon_1/k_{z1})}{(\varepsilon_2/k_{z2}) + (\varepsilon_1/k_{z1})};$$

$$r_{23} = \frac{(\varepsilon_3/k_{z3}) - (\varepsilon_2/k_{z2})}{(\varepsilon_3/k_{z3}) + (\varepsilon_2/k_{z2})};$$

$$k_{zi} = \omega \sqrt{\varepsilon_i - \varepsilon_1 \sin^2 \theta} / c,$$

где $\rho_{\parallel}$ – энергетический коэффициент отражения для поляризации излучения, параллельной плоскости падения;

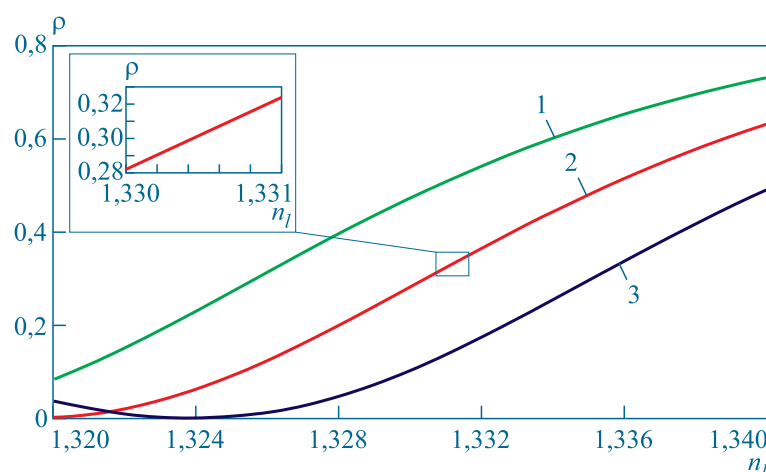


Рис. 2. Зависимости коэффициента отражения от показателя преломления исследуемой среды для углов падения излучения 65,08° (1), 65,58° (2), 66,08° (3)

Fig. 2. The dependences of reflectance on the refractive index of investigated medium for incident angles 65,08° (1), 65,58° (2), 66,08° (3)

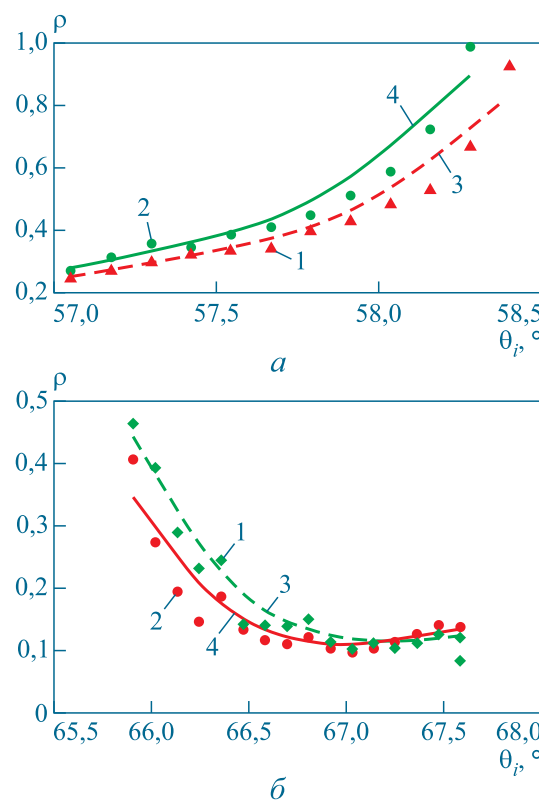


Рис. 3. Зависимости коэффициента отражения от угла падения излучения для методов НПВО (а) и ППР (б): экспериментальные точки (1, 2) и аппроксимационные кривые (3, 4) для физраствора и воды соответственно

Fig. 3 The dependences of reflectance on the incident angle for FTIR method (a) and SPR method (b): experimental dots (1, 2) and approximation curves (3, 4) for saline and pure water correspondingly

индексы $i=1, 2, 3$ соответствуют призме, золотой плёнке и исследуемой среде; k – волновое число, равное модулю волнового вектора в соответствующей среде; z – координата вдоль нормали к поверхности раздела, направленная от среды 1 (призмы) к исследуемой среде 3; $d_2=50$ нм – толщина золотой плёнки; ε – диэлектрическая постоянная, $\varepsilon=n^2$ ($\varepsilon_1=2,4577$, $\varepsilon_2=-11,86+1,2i$, $\varepsilon_3=n_1^2$); ω – круговая частота света; c – скорость света в вакууме; θ – угол падения излучения на границу раздела призма–плёнка.

Для одного и того же угла падения $65^\circ 33'$ отклонению показателя преломления на 0,001 (от 1,3300 до 1,3310) соответствует максимальное изменение коэффициента отражения на $\rho_{||}(1,3310)-\rho_{||}(1,3300)=0,3238-0,2821=0,0417$, что подтверждают непосредственные расчёты, а также вставка на рис. 2. Таким образом, максимальная теоретическая чувствительность метода ППР более чем в 6,5 раз меньше максимальной теоретической чувствительности метода НПВО:

$$S_{\text{ППР}} = \frac{0,0417}{|1,3300-1,3310|} = 41,7.$$

Экспериментальное сравнение чувствительности методов. Для сравнения реальных чувствительностей методов НПВО и ППР на упомянутых выше установках были проведены следующие опыты. В качестве исследуемого объекта служили капли жидкости с разными показателями преломления: вода для инъекций из ампул, $n_D=1,33260 \pm 0,00013$ и физраствор (хлорид натрия) из флакона, $n_D=1,33418 \pm 0,00011$. Показатели преломления указанных жидкостей измеряли рефрактометром ИРФ-454 Б2М. Капли жидкостей помещали на рабочую поверхность измерительной призмы (для метода НПВО) или на поверхность металлической плёнки (для метода ППР) и измеряли зависимость усреднённой интенсивности отражённого от капли излучения от угла его падения. Результаты измерений приведены на рис. 3.

Реальная чувствительность метода НПВО (см. рис. 3, а) из-за влияния шумов и неточности юстировки и изготовления оптических элементов оказывается значительно меньше расчётной. Достаточно надёжно можно зарегистрировать разницу показателей преломления не менее 0,0005, что соответствует, например, изменению температуры на 2–3 °С или изменению солёности на 3‰ при температуре 25 °С. Реальная чувствительность метода ППР (см. рис. 3, б), полученная в эксперименте, близка к расчётной, поскольку на результаты измерений не влияют шумы, обусловленные бликами и интерференционными явлениями, которые связаны с переломлением преломлённых лучей в капле. Таким образом, максимальные чувствительности обоих методов в реальных одинаковых условиях (одни и те же объекты, источники и приёмники излучения, оптические системы и призмы, алгоритмы обработки изображений) получились приблизительно равными.

Заключение. В результате исследования чувствительности методов НПВО и ППР установлено, что, несмотря на различие теоретических оценок чувствительности

по показателю преломления, в одинаковых реальных условиях максимальные чувствительности методов оказались приблизительно одинаковыми. Поэтому некорректно говорить об очевидном преимуществе одного из методов. Каждый метод, очевидно, обладает преимуществами и недостатками. С одной стороны, образующиеся при нарушении ПВО блики и переотражения приводят к искажению распределения интенсивности в получаемых изображениях, что мешает их корректной обработке при методе НПВО, в то время как метод ППР лишён этого недостатка. С другой стороны, интерференционная картина, образующаяся в месте пересечения лучей, отражённых от поверхности капли и от основания призмы, может служить источником дополнительной информации, например, о скорости испарения капли [15]. Также стоит отметить, что в методе ППР можно регистрировать изменение показателя преломления в обе стороны – в сторону уменьшения и в сторону увеличения от значения, соответствующего максимальной чувствительности, а в методе НПВО – только в сторону его увеличения. Ну и самым очевидным, но немаловажным различием методов является необходимость использования в методе ППР тонкой плёнки благородного металла, что требует высококачественной техники напыления.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских учёных МК-6361.2018.8.

Список литературы

1. Hashemi M. A., Heron C. M., *Meccanica*, 2019, vol. 54 (4–5), pp. 653–665. DOI:10.1007/s11012-019-00966-9
2. Berh D., Scherzinger A., Otto N., Jiang X., Klämbt C., Risse B., *Computers in Biology and Medicine*, 2018, no. 93, pp. 189–199. DOI: 10.1016/j.compbimed.2017.12.017
3. Smith N. D., Sharp J. S., *Science and Justice*, 2017, vol. 57 (3), pp. 193–198. DOI: 10.1016/j.scijus.2017.03.003
4. Grebenikova N. M., Smirnov K. J., Artemiev V. V., Davydov V. V. and Kruzhalov S. V., *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, vol. 1038, p. 012089. DOI: 10.1088/1742-6596/1038/1/012089
5. Zhu P., *Journal of Optics (United Kingdom)*, 2016, vol. 18 (2), p. 025403. DOI: 10.1088/2040-8978/18/2/025403
6. Терентьев В. С., Симонов В. А. Экспериментальный метод изготовления согласованной металл-диэлектрической структуры для сенсора на основе эффекта нарушенного полного внутреннего отражения // *Автометрия*. 2015. Т. 51. № 6. С. 89–98.
7. Pavlov I. N., Rinkevichyus B. S., *Optical Memory and Neural Networks (Information Optics)*, 2009, vol. 18, no. 4, pp. 322–327. DOI: 10.3103/S1060992X09040110
8. Павлов И. Н., Ринкевичюс Б. С., Толкачев А. В. Лазерный визуализатор пристеночных слоёв жидкости // *Измерительная техника*. 2010. № 10. С. 33–35.
9. Павлов И. Н., Ринкевичюс Б. С., Толкачев А. В. Визуализация процессов кристаллизации в пристеночном слое капли воды // *Метрология*. 2013. № 3. С. 11–17.

10. Pavlov I. N., Rinkevichyus B. S., Tolkachev A. V., *Instruments and Experimental Techniques*, 2013, no. 56 (2), pp. 242–246. DOI: 10.1134/S0020441213020103
11. Khodyko Yu. A., Saverchenko V. I. and Fisenko S. P., *Interfacial Phenomena and Heat Transfer*, 2018, vol. 6 (3), pp. 231–238. DOI: 10.1615/InterfacPhenomHeatTransfer.2019029624
12. Pavlov I. N., Rinkevichyus B. S., Vedyashkina A. V., *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, vol. 737, p. 012044. DOI: 10.1088/1742-6596/737/1/012044
13. Борн М., Вольф Э. Основы оптики: Пер. с англ. С. Н. Брейса и др. / Под ред. Г. П. Мотулевич. изд. 2-е, испр. М.: Наука, 1973. 720 с.
14. Новотный Л., Хехт Б. Основы нанооптики: Пер. с англ. А. А. Коновко, О. А. Шутовой / Под ред. В. В. Самарцева. М.: Физматлит, 2009. 483 с.
15. Pavlov I. N., Rinkevichyus B. S., Tolkachev A. V., *Scientific Visualization*, 2014, no. 3, pp. 1–13.

References

1. Hashemi M. A., Heron C. M., *Meccanica*, 2019, vol. 54 (4–5), pp. 653–665. DOI: 10.1007/s11012-019-00966-9
2. Berh D., Scherzinger A., Otto N., Jiang X., Klämbt C., Risse B., *Computers in Biology and Medicine*, 2018, no. 93, pp. 189–199. DOI: 10.1016/j.compbiomed.2017.12.017
3. Smith N. D., Sharp J. S., *Science and Justice*, 2017, vol. 57 (3), pp. 193–198. DOI: 10.1016/j.scijus.2017.03.003
4. Grebenikova N. M., Smirnov K. J., Artemiev V. V., Davydov V. V. and Kruzhalov S. V., *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, vol. 1038, p. 012089. DOI: 10.1088/1742-6596/1038/1/012089

5. Zhu P., *Journal of Optics (United Kingdom)*, 2016, vol. 18 (2), p. 025403. DOI: 10.1088/2040-8978/18/2/025403
6. Terent'ev V. S., Simonov V. A., *Avtometriya*, 2015, no. 6, pp. 89–98.
7. Pavlov I. N., Rinkevichyus B. S., *Optical Memory and Neural Networks (Information Optics)*, 2009, vol. 18, no. 4, pp. 322–327. DOI: 10.3103/S1060992X09040110
8. Pavlov I. N., Rinkevichyus B. S., Tolkachev A. V., *Measurement Techniques*, 2011, vol. 53, no. 10, pp. 1130–1134.
9. Pavlov I. N., Rinkevichyus B. S., Tolkachev A. V., *Measurement Techniques*, 2013, vol. 56, no. 3, pp. 271–274.
10. Pavlov I. N., Rinkevichyus B. S., Tolkachev A. V., *Instruments and Experimental Techniques*, 2013, no. 56 (2), pp. 242–246. DOI: 10.1134/S0020441213020103
11. Khodyko Yu. A., Saverchenko V. I. and Fisenko S. P., *Interfacial Phenomena and Heat Transfer*, 2018, vol. 6 (3), pp. 231–238. DOI: 10.1615/InterfacPhenomHeatTransfer.2019029624
12. Pavlov I. N., Rinkevichyus B. S., Vedyashkina A. V., *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, vol. 737, p. 012044. DOI: 10.1088/1742-6596/737/1/012044
13. Born M. and Wolf E., *Principles of optics*, London, UK, Cambridge university press, 1959.
14. Novotny L. and Hecht B., *Principles of nano-optics*, London, UK, Cambridge university press, 2006. DOI: 10.1017/CBO9780511813535
15. Pavlov I. N., Rinkevichyus B. S., Tolkachev A. V., *Scientific Visualization*, 2014, no. 3, pp. 1–13.

Дата поступления: 09.10.2019.

Дата принятия: 08.11.2019.

Comparison of sensitivity of the refractometric methods of frustrated total internal reflection and surface plasmon resonance

Ilya N. Pavlov

National Research University "MPEI", Moscow, Russian Federation, e-mail: inpavlov@bk.ru

Two optical methods, namely surface plasmon resonance imaging and frustrated total internal reflection, are described in the paper in terms of comparing their sensitivity to change of refractive index of a thin boundary layer of an investigated medium. It is shown that, despite the fact that the theoretically calculated sensitivity is higher for the frustrated total internal reflection method, and the fact that usually in practice the surface plasmon resonance method, on the contrary, is considered more sensitive, under the same experimental conditions both methods show a similar result.

Key words: surface plasmon resonance, frustrated total internal reflection, optical methods of investigation, boundary layer, sensitivity to refractive index.