

АНАЛИЗ РАССЕЙВАЮЩИХ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ УГЛОВОГО СПЕКТРА ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛАЗМОНОВ

К. ф.-м. н. Р. В. Христосенко, к. ф.-м. н. К. В. Костюкевич, к. ф.-м. н. А. В. Самойлов,
к. ф.-м. н. С. А. Костюкевич, А. А. Коптюх, Ю. В. Ушенин

Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарёва НАН Украины
Украина, г. Киев
khristosenko@ukr.net

Предложен подход для описания угловой зависимости внутреннего отражения света при контакте плоской поверхности с мутной средой в рамках метода поверхностного плазмонного резонанса (ППР) и теории эффективной среды Бруггемана. Модель учитывает наличие приповерхностной области с непрерывным изменением показателя преломления по направлению от поверхности в объем взвеси и поверхностный избыток частиц. Для модельной системы «стекло — пленка золота — взвесь сферических рассеивающих частиц» рассчитаны значения углов полного внутреннего отражения и ППР, показана их однозначная связь с концентрацией, размером и поверхностным избытком частиц.

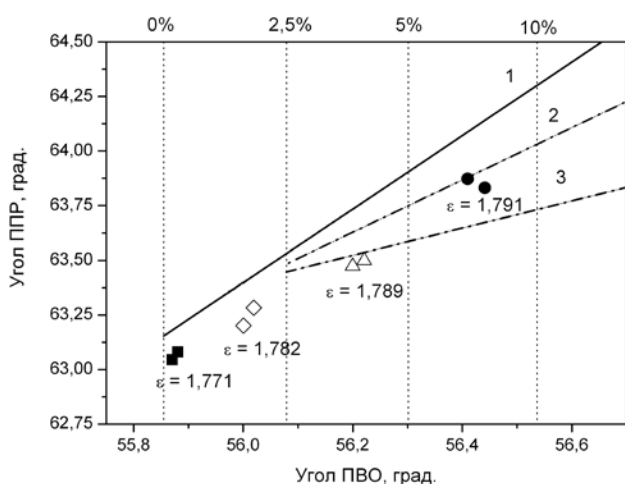
Ключевые слова: кривая поверхностного плазмонного резонанса, эффективная среда, суспензия, седиментация, полистироловые сферы.

Многие достижения молекулярной аналитической техники в медицине, биотехнологии, фармакологии, ветеринарии, пищевой промышленности и экологии стали возможными благодаря стремительному развитию малогабаритного сенсорного приборостроения. Наиболее перспективными для биохимических исследований газовых и жидких сред в реальном времени без применения меток признаны сенсоры показателя преломления на основе эффекта поверхностного плазмонного резонанса (ППР) [1]. Поверхностные плазмоны (ПП) представляют собой связанную моду поверхностных колебаний электронного газа и возбуждающего электромагнитного поля оптического диапазона, локализованную на поверхности пленки металла. Возбуждение ПП происходит с помощью призмы полного внутреннего отражения (ПВО) или дифракционной решетки, а проявляется как резкий минимум в спектре отражения (резонансная кривая) при изменении угла падения, длины волны, фазы или интенсивности падающего света, линейно поляризованного в плоскости падения. Связанная волна ПП подобно электрическому конденсатору отражает только диэлектрический, резонансно усиленный отклик исследуемой среды (аналита). Поэтому изменение коэффициента преломления (n) прозрачного аналита (плазмы крови, слюны, мочи), которое линейно связано с массой адсорбированных молекул на поверхности пленки металла [2], можно легко зафиксировать по сдвигу минимума резонансной кривой. Анализ мутной среды (молоко, взвесь рассеивающих частиц) проводят при контакте со стеклом в геометрии ПВО путем регистрации комплексного показателя преломления N , который связан с диэлектрической проницаемостью ϵ соотношением $N = \epsilon^{1/2}$.

В данной работе исследована возможность описания оптических свойств водных суспензий рассеивающих сферических частиц, находящихся в контакте с поверхностью пленки золота, которые моделируют поведение рассеивающих образцов биологического происхождения, на основе одновременного измерения углов ПВО и ППР.

Проведено численное моделирование угловых зависимостей интенсивности отраженного света для 2,5% и 5% суспензий сферических частиц размером 200 и 800 нм из полистирола ($\epsilon = 2,528$) в дистиллированной воде ($\epsilon = 1,769$), находящихся в контакте с поверхностью пленки золота, при возбуждении ППР с помощью призмы ПВО ($\epsilon = 2,59$) на длине волны 650 нм. Модель учитывала наличие переходной области с градиентом показателя преломления по направлению от поверхности в объем суспензии и поверхностный избыток частиц за счет седиментации. Переходная область задавалась набором тонких слоев с характерной толщиной и показателем преломления каждого, которые рассчитывались на основе теории эффективной диэлектрической среды Бруггемана [3]. Выполнен

анализ зависимостей углов ПВО и ППР от параметров модели — наличия переходного слоя, размера частиц, их объемной и поверхностной концентрации. Для экспериментальной проверки модели использовали прибор типа «Плазмон» (ИФП им. В. Е. Лашкарева НАНУ [4]) на основе ретроотражающей призмы, обеспечивающий измерение полного углового спектра ППР с механической разверткой. В широком диапазоне углов исследовали ППР-кривые и зависимости углов ПВО и ППР для 2,5% и 5% водных суспензий полистироловых сфер размером 200 и 920 нм без седиментации. Из-за отсутствия резкого перепада кривой ППР в области критического угла определяли его значения по положению максимума первой производной, а величину объемной диэлектрической постоянной суспензий ϵ_{eff} при увеличении объемной доли частиц от 0 до 10% в воде рассчитывали по формуле Бруггемана.



На рисунке линиями показаны расчетные кривые без учета (1) и с учетом переходного слоя от чистого растворителя к объему суспензии для взвешенных частиц размером 200 (2) и 800 (3) нм при отсутствии поверхностных избытков. Экспериментальные точки при отсутствии седиментации представлены: кружками — 200 нм, 5%; треугольниками — 920 нм, 5%; ромбами — 920 нм, 2,5%; квадратами — вода. Для количественного определения параметров переходного слоя с пониженной рефракцией ($\epsilon < \epsilon_{\text{eff}}$) был использован метод подгонки экспериментальных и расчетных кривых ППР, обеспечивающий минимальное значение целевой функции (программа Winspall 3-02). Сред-

няя толщина переходного слоя для сферических частиц размером 200 и 920 нм составила 250 и 500 нм. Отметим, что в случае накопления частиц на поверхности золота ($\epsilon > \epsilon_{\text{eff}}$) экспериментальные точки располагаются выше линии 1.

Таким образом, проведенное впервые исследование зависимостей углов ПВО и ППР при контакте водной суспензии рассеивающих сферических частиц с поверхностью золота показало, что угол ПВО линейно возрастает с увеличением концентрации частиц на основе правила Бруггемана независимо от их размера, а ограничение молекулярного движения частиц плоской поверхностью золота приводит к возникновению переходного слоя с пониженной рефракцией от чистого растворителя к объему суспензии, что вызывает отставание роста угла поверхностного плазмонного резонанса от угла полного внутреннего отражения с увеличением размера и объемной доли частиц в растворе.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Дорожинський Г. В., Маслов В. П., Ушенін Ю. В. Сенсорні прилади на основі поверхневого плазмонного резонансу.— Київ: НТУУ «КПІ», 2016.
2. Vörös J. The density and refractive index of adsorbing protein layers // Biophysical Journal.— 2004.— Vol. 87.— P. 553—561.
3. Венгер С. Ф., Гончаренко А. В., Дмитрук М. Л. Оптика малих частинок і дисперсних середовищ.— Київ: Наукова Думка, 1999.
4. Пат 46018, Україна. Спосіб детектування та визначення концентрації біомолекул та молекулярних комплексів та пристрій для його здійснення / Ширшов Ю.М. та ін.— 1997.— Бюл. № 5 (2002).

R. V. Khrystosenko, K. V. Kostyukevich, A. V. Samoylov, S. A. Kostyukevich, A. A. Koptiukh, Yu. V. Ushenin

Analysis of dispersible aqueous suspension based on the surface plasmon angular spectrum

The authors propose an approach to describe the angular dependence of the internal reflection of light at the contact of flat surface with turbid medium, using the surface plasmon resonance (SPR) method and Bruggeman effective medium theory. The model takes into account the presence of near-surface area with a refraction index changing continuously along the direction from the surface toward the suspension bulk, as well as the near-surface excess of particles. Total internal reflection and SPR angle values are calculated for the simulated “glass – gold film – suspension of spherical scattering particles” system. The paper shows the unambiguous relation of these parameters to the concentration, size, and near-surface excess of particles.

Keywords: surface plasmon resonance curve, effective medium, suspension, sedimentation, polystyrene spheres.