



УДК 535.016, 53.083.2, 533.9...12

И.Н. Павлов, Б.С. Ринкевичюс, А.Е. Тарасов, А.В. Толкачев

*Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия,
111250, Москва, Красноказарменная ул., 14, E-mail: inpavlov@bk.ru*

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ В ПРИСТЕНОЧНОМ СЛОЕ ЖИДКОСТИ

АННОТАЦИЯ

В статье описаны принципы метода поверхностного плазмонного резонанса. Рассмотрены возможные перспективы использования этого метода для визуализации и количественной диагностики физических процессов в пристеночном слое жидкости. Описана спроектированная для этой цели экспериментальная установка.

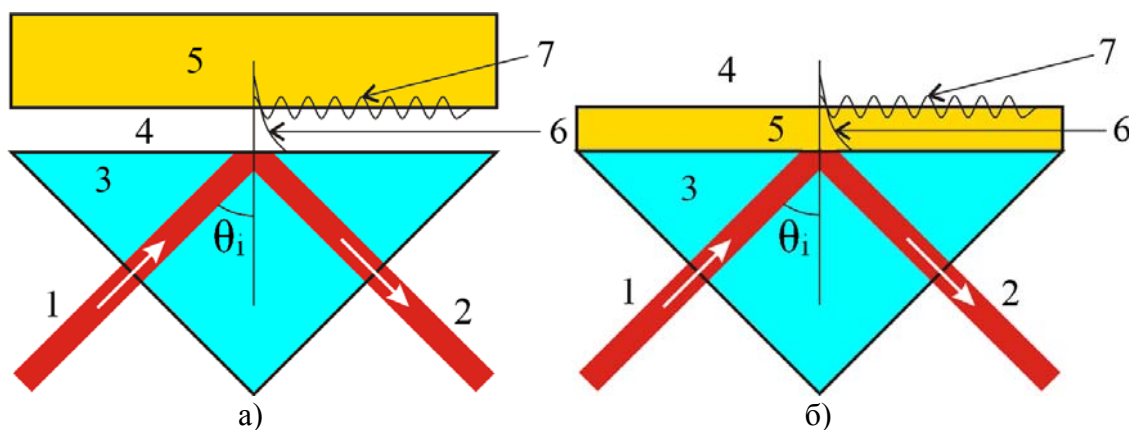
**ПОВЕРХНОСТНЫЙ ПЛАЗМОННЫЙ РЕЗОНАНС, ПОЛНОЕ ВНУТРЕННЕЕ
ОТРАЖЕНИЕ, ПРИСТЕНОЧНЫЙ СЛОЙ ЖИДКОСТИ, ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ**

ВВЕДЕНИЕ

Исследование физических процессов в пристеночном слое жидкости имеет важное фундаментальное и прикладное значение во многих областях науки и техники. Давно известно, что физические характеристики и параметры пограничного слоя какой-либо конденсированной среды, твердой или жидкой, могут существенно отличаться от аналогичных величин на удалении от поверхности или границы раздела, т.е. в объеме этой среды [1]. Из этого следует, помимо всего прочего, что характер и результат протекания физических и химических процессов в этом тонком пограничном слое и в объеме среды тоже могут отличаться. С этим связана необходимость разработки новых методов исследования таких пограничных слоев, ведь многие методы, успешно применяемые для диагностики объемных параметров среды, не обладают достаточной чувствительностью или пространственным разрешением для того, чтобы позволить исследователям заглянуть в интересующий их тонкий пограничный слой. К настоящему времени известно несколько таких методов (см., например, [2]), а на ряде научно-технических конференций для их обсуждения выделяются отдельные секции. Среди этих методов есть и разработанный авторами этой статьи метод нарушенного полного внутреннего отражения широкого коллимированного лазерного пучка [3], который позволяет измерять отклонение показателя преломления в пограничном с измерительной призмой слое жидкости толщиной несколько сотен нанометров (в данном случае такой слой может называться пристеночным). Этот метод был успешно применен для визуализации и количественной диагностики пристеночных течений неоднородной жидкости в кювете [4], в плоском и Т-образном микроканалах [5], для исследования процессов испарения, кристаллизации, растекания, перемешивания капель жидкости на горизонтальной подложке [6 – 8]. Логичным продолжением исследований в данной области выглядит применение метода поверхностного плазмонного резонанса, подробно описанного ниже, к указанному кругу задач.

МЕТОД ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА

Явление поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в оптическом диапазоне длин волн, по всей видимости, впервые было рассмотрено Отто [9], а затем Кречманом [10]. Они предложили две схемы возбуждения поверхностных плазмонов – волн переменной плотности свободных электронов в тонких металлических пленках – с помощью полного внутреннего отражения (ПВО). В схеме Отто (рис. 1, а) эванесцентная (затухающая) [11] волна 6, образующаяся в диэлектрической среде 4 при ПВО на границе раздела стекло-воздух, частично проникает в поверхностный слой металла 5, где вследствие этого происходит возбуждение поверхностных плазмонов 7. Эффективность этого возбуждения зависит от величины зазора между стеклом призмы 3 и металлом 5. Подбирая угол падения излучения θ_i на границу раздела стекло-воздух, можно достичь возникновения резонанса, при котором большая часть или даже вся энергия падающего излучения будет расходоваться на возбуждение поверхностных плазмонов, и интенсивность отраженного света будет стремиться к нулю, несмотря на выполнение условия ПВО. При уменьшении зазора 4 резонанс уширяется и сдвигается вследствие радиационного затухания поверхностных плазмонов (преобразования их обратно в распространяющееся в стекле излучение). При достаточно большом зазоре резонанс пропадает из-за невозможности эффективного возбуждения поверхностных плазмонов.



1 – падающий пучок, 2 – отраженный пучок, 3 – стеклянная призма, 4 – исследуемая среда, 5 – металлическая пленка, 6 – эванесцентная волна, 7 – поверхностные плазмоны

Рис. 1. Схемы возбуждения поверхностных плазмонов с помощью полного внутреннего отражения света внутри стеклянной призмы: а) геометрия Отто; б) геометрия Кречмана

Схема Отто неудобна с точки зрения постановки эксперимента, поскольку требует труднореализуемого контроля узкого зазора между двумя границами раздела. Кречман предложил альтернативный метод возбуждения поверхностных плазмонов, который решал эту проблему. В этом методе на верхнюю грань призмы наносится тонкая металлическая пленка (рис. 1, б). Созданная на границе раздела стекло-металл эванесцентная волна проникает сквозь металлическую пленку и возбуждает поверхностные плазмоны на границе металл-диэлектрик (5 – 4). В этом случае также важно подобрать нужную толщину металлической пленки 5, но сделать это при напылении гораздо проще, чем проводить юстировку по схеме Отто. На рис. 2 показана зависимость коэффициента отражения возбуждающего света от угла его падения в случае контакта золотой пленки с водой в качестве третьей среды.

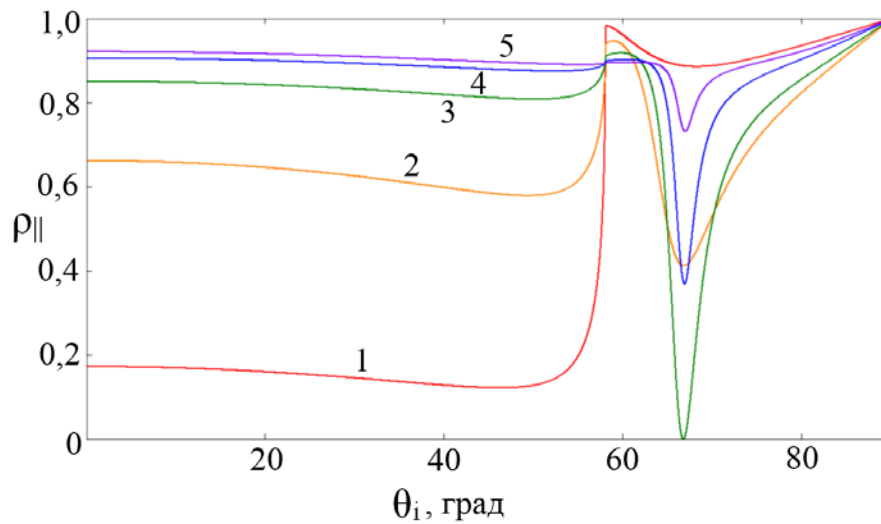


Рис. 2. Зависимости коэффициента отражения возбуждающего света от угла его падения на внутреннее основание призмы для геометрии Кречмана при разных значениях толщины золотой пленки: 1 – 10 нм; 2 – 30 нм; 3 – 50 нм; 4 – 70 нм; 5 – 90 нм

Для эффективного возбуждения поверхностных плазмонов важно не только выдержать нужную толщину зазора или металлической пленки, но и соблюсти некоторые другие условия. Чтобы понять, откуда возникают эти дополнительные условия, нужно обратиться к теории свободных электронов Друде-Зоммерфельда [12]. Кроме того, хотя модель Друде-Зоммерфельда довольно точно описывает оптические свойства металлов в инфракрасном диапазоне, также нужно принимать в рассмотрение отклик связанных электронов, играющий существенную роль в видимой области, т.е. дополнить теорию Друде-Зоммерфельда теорией межзонных переходов. Это довольно подробно рассмотрено в книгах [11, 13]. Приведем самые важные следствия из этого рассмотрения. Основное из них – то, что локализованные поверхностные плазмоны могут существовать только при выполнении условий

$$\begin{aligned} \varepsilon_{Me}(\omega) \cdot \varepsilon_{Di}(\omega) < 0, \\ \varepsilon_{Me}(\omega) + \varepsilon_{Di}(\omega) < 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\varepsilon_{Me}(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость металла, $\varepsilon_{Di}(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость диэлектрика. Из (1), в свою очередь, следует, что для существования поверхностных плазмонов одна из диэлектрических функций должна быть отрицательной и по абсолютной величине превосходить другую. Этому условию хорошо удовлетворяют в основном благородные металлы, например золото или серебро.

Если учесть, что диэлектрическая проницаемость металлов – комплексная величина, а для диэлектриков ее можно считать действительной, то из этого следует, что тангенциальное волновое число поверхностных плазмонов k_x в этом случае должно быть комплексным: $k_x = k'_x + ik''_x$. При этом действительная часть k'_x будет определять длину волны поверхностных плазмонов, а мнимая часть k''_x – длину их распространения вдоль границы раздела. Длина волны поверхностных плазмонов определяется выражением

$$\lambda_{ПП} = \frac{2\pi}{k_x} \approx \lambda \sqrt{\frac{\varepsilon'_{Me} + \varepsilon_{Di}}{\varepsilon'_{Me} \cdot \varepsilon_{Di}}}, \quad (2)$$

где λ – длина волны возбуждающего света в вакууме. Длина распространения поверхностных плазмонов вдоль границы раздела для случая контакта серебра и золота с воздухом составляет примерно 60 и 10 мкм соответственно. Глубина затухания электрического поля

поверхностных плазмонов по мере удаления от границы раздела составляет 23 нм при удалении вглубь металла и 421 нм при удалении вглубь диэлектрика для серебра, а для золота соответствующие значения составляют 28 и 328 нм.

Еще одной важной особенностью поверхностных плазмонов является то, что волновой вектор \vec{k}_x всегда длиннее, чем волновой вектор света в свободном пространстве. Другими словами, поверхностные плазмоны на плоской границе раздела не могут быть возбуждены распространяющимся в свободном пространстве светом любой частоты. Наиболее простой путь достижения увеличения продольной компоненты волнового вектора как раз и состоит в использовании эванесцентных волн, образованных при ПВО световых волн определенной частоты и поляризации (ППР наблюдается только для p -поляризации возбуждающего света).

Исследование оптических явлений, относящихся к электромагнитному отклику металлов, недавно получило название плазмоники или наноплазмоники [13]. В рамках этой области науки изучаются не только поверхностные плазмоны (локализованные в плоскости), но и колебания электронов проводимости в металлических наноструктурах и наночастицах (локализованные в объеме). Основной отличительной чертой явлений в наноплазмонике является сочетание сильной пространственной локализации электронных колебаний с их высокой частотой. Сильная локализация приводит к гигантскому увеличению локальных электрических и оптических полей. Причем свойства локализованных плазмонов сильно зависят от формы наночастиц. Эти важнейшие свойства уже позволили обнаружить целый ряд новых эффектов. Прежде всего, гигантские локальные поля вблизи наночастиц приводят к увеличению сечения комбинационного рассеяния на 10 – 14 порядков, что позволяет говорить о возможности наблюдения отдельных молекул. Используя сложную структуру спектров плазмонных наночастиц, можно одновременно усиливать как поглощение, так и испускание света ими и, таким образом, создавать эффективные флуорофоры и наноразмерные источники света, в том числе нанолазеры. Помимо этих новых приложений использование достижений наноплазмоники позволяет существенно увеличить соотношение эффективность-стоимость, например, в солнечных батареях и светоизлучающих диодах. И, наконец, считается, что наноплазмоника позволит создать новую элементную базу для компьютеров и устройств обработки данных за счет использования малых размеров металлических наноструктур и оптического быстрогодействия происходящих в них процессов [14].

Возвращаясь к методу ППР, можно сказать, что он обладает хорошей чувствительностью к изменению параметров эксперимента, например, угла падения излучения или свойств среды, контактирующей с металлической пленкой, поэтому позволяет регистрировать достаточно малые отклонения этих параметров от резонансных значений. Чаще всего в экспериментах используется модификация этого метода, при которой измеряется кривая зависимости коэффициента отражения от угла падения, например, путем сканирования [15]. Это позволяет определять показатель преломления исследуемой среды с погрешностью до 10^{-6} , а в случае применения интерференционного метода ППР – до $4 \cdot 10^{-8}$ [16]. В основном такая техника используется в биомедицинских исследованиях, где требуется определять константы связывания антител к антигену [17]. В этом случае к поверхности металлической пленки ковалентно прикрепляются молекулы антигена. После чего исследуется взаимодействие растворов антител различной концентрации с этой поверхностью. Следует отметить, что метод ППР является весьма гибким инструментом для исследования межмолекулярных взаимодействий и может легко подстраиваться под задачи конкретного эксперимента.

В статье [18] описаны возможности применения метода ППР для исследования свойств жидкостей, в частности, в процессах перемешивания, диффузии и конвекции, а также измерения распределения температуры в пристеночном слое жидкости и визуализации самосборки наночастиц из раствора. Показано, что пространственное разрешение метода в плоскости раздела сред составляет несколько микрометров, а в перпендикулярном

направлении может достигать одного нанометра. Относительная погрешность измерений концентрации, солёности или температуры обычно лежит в пределах 5%.

Авторами данной статьи предлагается использовать метод ППР для визуализации динамики и количественной диагностики процессов тепло- и массообмена и фазовых переходов (испарения и кристаллизации) в каплях жидкостей. Для этого планируется применить модификацию метода, при которой в качестве возбуждающего ППР излучения используется широкий коллимированный лазерный пучок. В этом случае измеряется не спектр отраженного излучения или зависимость коэффициента отражения от угла падения, а распределение интенсивности по сечению отраженного пучка. Это позволяет определить не только распределение показателя преломления в пристеночном слое жидкости, но и визуализировать размер и форму связанных с изменением физических параметров оптических неоднородностей, а также визуализировать динамику протекания исследуемых процессов. С этой целью была спроектирована экспериментальная установка, описанная ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Схема экспериментальной установки показана на рис. 3. Принцип ее работы основан на возбуждении ППР по методу Кречмана с помощью ПВО широкого коллимированного лазерного пучка. Она состоит из источника излучения – компактного лазера 1 видимого диапазона, расширителя пучка 2 телескопического типа с пространственным фильтром в виде точечной диафрагмы, поляризатора 3, который выделяет поляризационную компоненту излучения, параллельную плоскости его падения на границу раздела сред, призмы 4, с помощью которой создаются условия ПВО, стеклянной пластинки 5 с напыленной на внешнюю ее сторону пленкой золота толщиной 50 нм, экрана 7 для получения изображения отраженного пучка, цифровой видеокамеры 8 для регистрации этого изображения и компьютера для записи и обработки полученных экспериментальных данных.

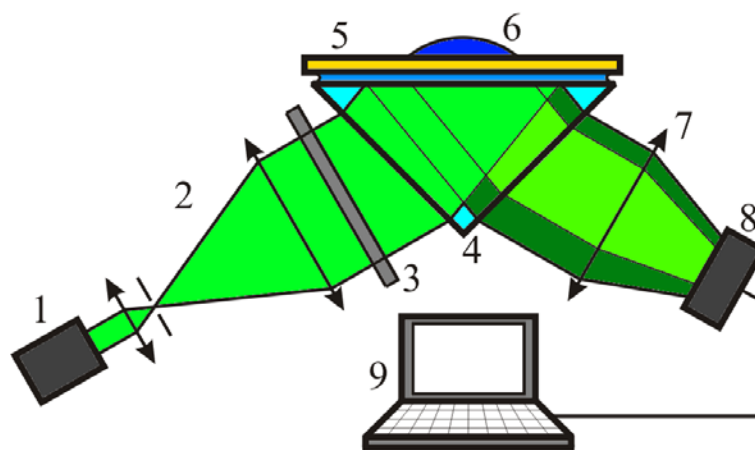


Рис. 3. Схема экспериментальной установки: 1 – лазер, 2 – расширитель пучка, 3 – поляризатор, 4 – призма, 5 – стеклянная пластинка с тонкой пленкой золота, 6 – исследуемая капля, 7 – объектив, 8 – цифровая ПЗС-камера, 9 – компьютер

Пластинка приводится в оптический контакт с призмой с помощью иммерсионной жидкости. Капля исследуемой жидкости 6 помещается на верхнюю горизонтальную поверхность пластинки, покрытую тонкой металлической пленкой. Установка настраивается на резонанс при отражении излучения от капли, т.е. на минимум коэффициента отражения от нее при соблюдении условия ПВО. Если после этого каким-либо образом воздействовать на каплю (нагревать, охлаждать, изменять концентрацию или даже предоставить ей возможность свободно испаряться в окружающее пространство), то ее показатель преломления будет меняться, причем в общем случае неравномерно по объему капли. В соответствии с изменяющимся распределением показателем преломления в пристеночном

слое будет меняться и коэффициент отражения лазерного пучка. В результате на экране 5 мы можем наблюдать динамику изменения показателя преломления по меняющейся интенсивности света в изображении. Записав полученные изображения и проведя их компьютерную постобработку, можно определить количественные характеристики диагностируемых процессов в пристеночном слое капли жидкости.

Для создания установки планируется использовать твердотельный лазер с длиной волны излучения 532 нм и мощностью 15 – 30 мВт, стеклянные пластинки, покрытые пленкой золота требуемой толщины – промышленно выпускаемые сенсоры для ППР-спектрометров фирмы «Korea Materials & Analysis Corp», видеокамеру «Видеоскан-2-205-USB» с объективом Avenir. Установка собирается на едином массивном основании, на котором крепятся два поворотных оптических плеча – с оптической и приемной системами, призма с креплением и необходимыми механизмами для юстировки. Установка позволяет исследовать физические процессы, происходящие в каплях и пристеночных слоях жидкости, контактирующей с металлическим покрытием стеклянных пластинок. Также установка может быть оборудована элементом Пельтье с радиатором для нагрева или охлаждения исследуемых капель. Кроме того, указанная камера может быть заменена на высокоскоростную видеокамеру Fastec Hispec со скоростью съемки до 100 000 кадров/с для исследования быстропротекающих процессов. На этой установке планируется провести эксперименты по визуализации и количественной диагностике процессов испарения, кристаллизации, перемешивания капель различных жидкостей, а также по исследованию процессов образования наноструктур из коллоидных растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из приведенного в статье обзора публикаций можно сделать вывод о том, что метод ППР в настоящее время активно развивается и используется для исследования и диагностики различных параметров конденсированных сред. Наиболее широкое применение он получил в биомедицинских исследованиях, где требуется определять параметры протекания некоторых химических и биологических процессов, сопровождающихся изменением показателя преломления исследуемой среды. В то же время, за рубежом данный метод начинает успешно применяться для исследования физических процессов в жидких средах. Отечественных публикаций на эту тему на настоящий момент крайне мало, что позволяет сделать вывод о необходимости разработки собственного подхода к данной проблеме. Авторы статьи полагают, что развитие и применение перспективного метода ППР к исследованию процессов тепло- и массообмена и фазовых переходов позволит получить новые оригинальные интересные и полезные научные результаты как с точки зрения фундаментальных знаний, так и с точки зрения прикладных наук.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-08-00948) и стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики на 2015-2017 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2011. 564 с. ISBN 978-5-91559-116-4.
2. Репик Е.У., Соседко Ю.П. Турбулентный пограничный слой. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 312 с.

3. **Павлов И.Н.** Оптико-электронный комплекс для визуализации физических процессов в пристеночном слое жидкости. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. М.: МЭИ, 2013.
4. **Pavlov I.N., Rinkevichyus B.S.** Near-Wall Liquid Flows Visualization on Frustrated Total Internal Reflection // Optical Memory and Neural Networks (Information Optics). 2009. Vol. 18. No. 4. Pp. 322-327.
5. **Павлов И.Н., Ринкевичюс Б.С., Толкачев А.В.** Лазерный визуализатор неоднородности пристеночных слоев жидкости // Измерительная техника. 2010. №10. С. 33-35.
6. **Павлов И.Н., Ринкевичюс Б.С., Толкачев А.В.** Установка для визуализации испарения капли жидкости методом нарушенного полного внутреннего отражения лазерного пучка // Приборы и техника эксперимента. 2013. №2. С. 130-135.
7. **Павлов И.Н., Ринкевичюс Б.С., Толкачев А.В.** Визуализация процессов кристаллизации в поверхностном слое капли воды // Метрология. 2013. №3. С. 11-17.
8. **Павлов И.Н., Ринкевичюс Б.С., Толкачев А.В.** Экспериментальная визуализация физических процессов в каплях прозрачных жидкостей // Научная визуализация. 2014. Т. 6. №3. С. 1-13.
9. **Otto A.** Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total internal reflection // Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei. 1968. Vol. 216. No. 4. Pp. 398-410. DOI: 10.1007/BF01391532.
10. **Kretschmann E.** Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen // Zeitschrift für Physik. 1971. Vol. 241. No. 4. Pp. 313-324.
11. **Новотный Л., Хехт Б.** Основы нанооптики Пер. с англ. / Под ред. В.В. Самарцева. М., ФИЗМАТЛИТ, 2009. 484 с. ISBN 978-5-9221-1095-2.
12. **Ашкрофт Н., Мермин Н.** Физика твердого тела. М.: Мир, 1979.
13. **Климов В.В.** Наноплазмоника. М., ФИЗМАТЛИТ, 2009. 480 с. ISBN 978-5-9221-1030-3.
14. http://www.nanojournal.ru/events.aspx?cat_id=224&d_no=1839
15. **Wong C.L., Olivio M.** Surface plasmon resonance imaging sensors: a review // Plasmonics. 2014. Vol. 9. Pp. 809-824.
16. **Кабашин А.В., Никитин П.И.** Интерферометр с использованием поверхностного плазмонного резонанса для сенсорных применений // Квантовая электроника. 1997. Т. 24, №7. С. 671-672.
17. **Homola J.** Surface Plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species // Chem. Rev. 2008. Vol. 108. Pp. 462-493.
18. **Kihm K.D.** Surface plasmon resonance reflectance imaging technique for near-field (~100 nm) fluidic characterization // Experiments in fluids. 2010. Vol. 48. No. 4. Pp. 547-564.

I.N. Pavlov ¹, B.S. Rinkevichyus ¹, A.E. Tarasov ¹, A.V. Tolkachev ¹

¹ Moscow Power Engineering Institute (technical university), Russia,
111250, Moscow, Krasnokazarmennaya st., 14, E-mail: inpavlov@bk.ru

A PERSPECTIVE OF METHOD SURFACE PLASMON RESONANCE IN APPLICATION TO INVESTIGATIONS OF PROCESSES IN BOUNDARY LAYER OF LIQUID

The principles of surface plasmon resonance method are described in the paper. A potential perspective of using this method for visualization and quantitative diagnostics of physical processes in boundary layer of liquid is reviewed. The experimental setup designed for this purpose is described.

SURFACE PLASMON RESONANCE, TOTAL INTERNAL REFLECTION, BOUNDARY LAYER OF LIQUID, PROCESSES VISUALIZATION