

**К.В. Костюкевич, Ю.М. Ширшов, Р.В. Христосенко,  
А.В. Самойлов, Ю.В. Ушенин, С.А. Костюкевич,  
А.А. Коптюх**

## **ОСОБЕННОСТИ УГЛОВОГО СПЕКТРА ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОН-ПОЛЯРИТОННОГО РЕЗОНАНСА В ГЕОМЕТРИИ КРЕТЧМАНА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ЛАТЕКСНОЙ ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ**

Предложен подход для описания угловой зависимости внутреннего отражения света  $R(F)$  при контакте плоской поверхности с мутной средой в рамках метода поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Модель учитывает поверхностный избыток частиц за счет седиментации и наличие приповерхностной области с непрерывным изменением показателя преломления по направлению от поверхности в объем суспензии. Приповерхностная область задается набором тонких слоев, с характерной толщиной и показателем преломления для каждого, которые рассчитываются на основе теории эффективной среды Бруггемана. Для модельной системы «стекло – пленка золота – взвесь рассеивающих частиц» рассчитаны значения углов полного внутреннего отражения (ПВО) –  $F_{ПВО}$  и ППР –  $F_{ППР}$ , показана их однозначная связь с концентрацией и размером сферических частиц, а также возможность контроля поверхностного избытка частиц. Продемонстрировано, что результаты расчета согласуются с экспериментом при исследовании водных суспензий полистироловых сфер размером 200 нм и 920 нм.

**Ключевые слова:** поверхностный плазмонный резонанс, эффективная среда, суспензия, полистироловые сферы, седиментация.

### **1. ВВЕДЕНИЕ**

Поверхностные плазмоны (ПП) – это нормальные моды плотности заряда, существующие на границе раздела между диэлектриком и металлом [1]. Резонансное связывание ПП с фотонами света, линейно поляризованного в плоскости падения, с помощью метода нарушенного полного отражения на основе призмы или метода дифракционной решетки, приводит к возбуждению волны поверхностного плазмона (ВПП) или явления поверхностного плазмонного резонанса (ППР). При этом напряженность электромагнитного поля резонансно усиливается на границе раздела (до 100 раз) и экспоненциально затухает по обе стороны от нее на расстоянии порядка длины волны. Существование ВПП определяется диэлектрическими свойствами металла (серебра, золота, меди, алюминия, титана) и контактирующей с ним исследуемой среды (газообразной, жидкой или твердой), а проявляется как резкий минимум в спектре отражения (резонансная кривая или спектр ППР) и отслеживается при измерении длины волны, угла падения, фазы или интенсивности отраженного света. Сегодня методика ППР является наиболее развитой оптической сенсорной технологией, которую широко используют для детектирования химических и биологических молекул в реальном масштабе времени без меток, затрачивая на проведение анализа малые количества пробы (микролитры) [2]. Для этого металлическую поверхность преобразователя ППР модифицируют чувствительным слоем молекулярно-распознающих элементов, которые могут быть биологическими (антитела, антигены, ферменты, ДНК), биохимическими, химическими, комбинацией этих элементов или их синтетическими аналогами [3,4].

В работе использовали автоматизированный малогабаритный прибор типа «Плазмон», разработанный в Институте физики полупроводников НАН Украины [5-7]. Действие прибора основано на возбуждении ППР в пленке золота за счет ретроотражающей призмы (конфигурация Кретчмана) и измерении интенсивности отраженного сигнала при механическом изменении угла падения монохроматического  $p$ -поляризованного света. Для повышения чувствительности прибора при математической обработке данных использовали

© К.В. Костюкевич, Ю.М. Ширшов, Р.В. Христосенко, А.В. Самойлов,  
Ю.В. Ушенин, С.А. Костюкевич, А.А. Коптюх, 2018

аппроксимирующий полином третьей степени для 100 экспериментальных точек в диапазоне угла сканирования ( $F_{ППР} \pm 0.5^\circ$ ) [8]. Чувствительный элемент преобразователя изготавливали по оптимизированной технологии – тонкопленочную структуру Cr (3 нм)/Au (47 нм) наносили методом термического испарения в вакууме и проводили отжиг на воздухе при температуре 120 °С в течение 30 минут [9]. При отжиге достигается сглаживание мелко-масштабного рельефа поверхности пленки золота, что позволяет снизить интенсивность рассеяния в условиях ППР, стабилизировать оптические характеристики и сформировать на поверхности наноразмерный высокоупорядоченный защитный слой [10]. Режим сканирования небольшого участка ППР-кривой в окрестности минимума с целью определения резонансного угла ( $F_{ППР}$ ) и измерения его сдвига ( $\Delta F_{ППР}$ ) применяют для исследования изменения показателя преломления жидкой или газовой среды со временем. Использование прибора в таком режиме привело к разработке газоаналитического сенсора на основе массива чувствительных пленок каликсаренов [11] для распознавания спиртов [12, 13], иммуносенсора для клинического определения специфических антител против герпес вируса Эпштейна–Барр в сыворотках крови человека [14, 15], многоэлементного иммуносенсора для диагностики и мониторинга лечения заболеваний системы кровообращения [16, 17] и ряда других [18]. Режим измерения полной угловой зависимости отражения  $R(F)$  используют для сопоставления экспериментальной и теоретической кривых ППР (процедура подгонки) с целью определения толщины ( $d$ ) и оптических постоянных (показателя преломления ( $n$ ) и коэффициента экстинкции ( $k$ )) исследуемой многослойной системы, которые непосредственно связаны с составом и структурой пленок [19, 20].

В представляемой работе теоретически и экспериментально исследовано влияние водной суспензии рассеивающих сферических частиц при контакте с поверхностью стекла и золота на величины углов полного внутреннего отражения (ПВО) и ППР. Моделируется поведение рассеивающих образцов биологического происхождения с целью повышения информативности оптических методов и создания новых сенсоров.

## **2. СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ МУТНЫХ СРЕД В КОНТАКТЕ С ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ СВЕТА**

Эффект отражения света в геометрии ПВО и эффект возбуждения ППР с помощью призмы ПВО в конфигурации Кретчмана широко используются для контроля показателя преломления прозрачных сред и молекулярных взаимодействий, являясь физическими принципами функционирования многочисленных сенсоров. В последнее время проявляется интерес к применению отражения света для контроля мутных (латексных) сред – взвесей рассеивающих частиц, эритроцитов, бактерий, живых клеток на поверхности стекла, молока, красящей пульпы и т.п. [21-34]. Первые исследования поведения суспензий рассеивающих микрочастиц в объеме основывались на подходе Ван де Хюлста [35], согласно которому показатель преломления прозрачной среды, содержащей непоглощающие частицы, линейно увеличивается с ростом их концентрации и инкремент нарастания связан с мнимой частью сечения рассеяния в направлении распространения падающего света. Такой результат объясняется механизмом процесса рассеяния, при котором только свет, рассеянный частицей в направлении падения луча, остается когерентным. Его смешивание с первичным фронтом волны приводит к задержке фазы, что равнозначно увеличению эффективного показателя преломления.

В работах [36-38] показано и подтверждено при использовании более совершенных рефрактометров [39, 40], что для взвеси сферических частиц (с объемом менее 15%) из полистирола и ревакрила (размер  $0,4 \div 0,6$  мкм) показатель преломления ( $N$ ) увеличивается по линейному закону с ростом объемной доли частиц  $\nu = nV$  ( $n$  – концентрация,  $V$  – объем частицы) практически независимо от их размера. Позже, для расчета рефракции более плотных

взвесей (вплоть до 60 % заполнения взвеси частицами) применяли формулы Максвелла–Гарнетта и Бруггемана [41, 42], полученные в квазистатическом приближении. Эти подходы опираются на концепцию эффективной диэлектрической среды, где действующее электрическое поле  $E$  в пространстве взвеси рассеивающих сферических частиц заменяется эффективным полем, величина которого равна  $E_{eff} = \epsilon_{eff} \cdot E$ . В случае двухфазной композитной среды, когда нельзя выделить матрицу и включения, величину диэлектрической проницаемости эффективной среды ( $\epsilon_{eff}$ ) можно определить из уравнения Бруггемана:

$$f_d(\epsilon_{eff} - \epsilon_d)/(\epsilon_d + 2\epsilon_{eff}) + f_p(\epsilon_{eff} - \epsilon_p)/(\epsilon_p + 2\epsilon_{eff}) = 0, \quad (1)$$

где  $\epsilon_p$  и  $\epsilon_d$  – диэлектрические постоянные частиц и растворителя,  $f_p$  и  $f_d$  – удельные (безразмерные) доли частиц и растворителя, связанные соотношением  $f_p + f_d = 1$ . На рис. 1 приведены известные результаты измерения показателя преломления  $N$  для 10% водной суспензии сферических частиц из полистирола и ревакрила в зависимости от размера частиц. Линиями показаны рассчитанные нами по формуле (1) значения  $N$  для взвеси сферических частиц из полистирола ( $\epsilon = 2,5281$ ) и ревакрила ( $\epsilon = 2,1904$ ) в воде ( $\epsilon = 1,7689$ ) с использованием соотношения:

$$N_{eff} = \epsilon_{eff}^{1/2} \quad (2)$$

Таким образом, формула эффективной диэлектрической среды удовлетворительно описывает экспериментальные данные для водной суспензии рассеивающих сферических частиц двух сортов. Известны также работы, в которых приближение эффективной диэлектрической среды применяли для случаев нелинейного взаимодействия света (например, при больших интенсивностях лазерного луча) с многокомпонентной средой. Так, в [43] рассматриваются жидкие взвеси частиц с использованием формализма Максвелла–Гарнетта, в [44] подход Бруггемана распространен на оптически нелинейные двухкомпонентные жидкости, а в [22] рассчитана область комплексной диэлектрической функции для взвеси наночастиц золота в воде вне зависимости от их формы. Однако в представляемой работе мы будем оставаться в области линейного взаимодействия света с жидкой суспензией рассеивающих частиц.

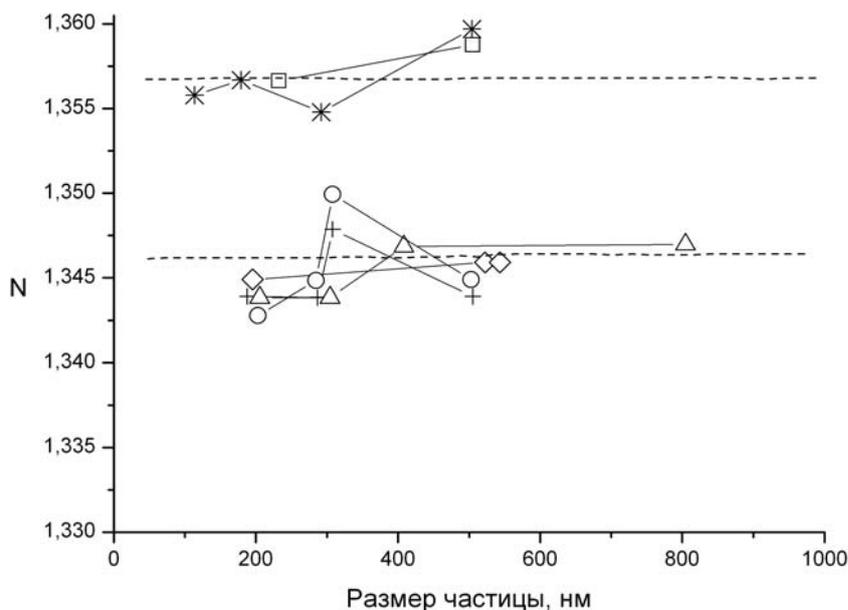


Рис. 1. Известные результаты измерения показателя преломления  $N$  для 10% взвеси сфер из полистирола (верхние кривые) и ревакрила (нижние кривые): треугольники – [37], плюсы – [40], кружки и звезды – [39], квадраты и ромбы – [38]. Штриховыми линиями показаны величины, рассчитанные по формуле (1).

В рассмотренных выше работах авторы исследовали объемные свойства мутных сред без учета границ, в то время как физика используемых приборов (рефрактометров) подразумевает наличие границы между исследуемой средой (взвесью) и известным материалом сравнения (стекло, воздух и др.). При этом особый интерес вызывают явления на интерфейсе, где могут формироваться избытки частиц на поверхности вследствие адсорбции или молекулярного взаимодействия. В этом смысле, эффект поверхностного плазмон-поляритонного резонанса является более информативным и широко применяется для контроля поверхностных молекулярных покрытий при исследовании прозрачных сред. Однако, известно лишь несколько ППР исследований рассеивающих жидкостей, в которых дополнительно проводили измерения критического угла для оценки показателя преломления окрашенных мастик [21], молока [23], а также цельной и разбавленной сыворотки крови [45]. Более плодотворные попытки применения ППР известны на пути исследования крови человека, являющейся взвесью эритроцитов в плазме, или тонких слоев различных клеток и бактерий, адсорбированных на поверхности пленки золота. Так, авторы [46, 25] провели классификацию крови человека по группе, используя принцип наличия или отсутствия отклика ППР в качестве индикатора связывания эритроцитов с соответствующими антителами на поверхности пленки золота. Продемонстрирован значительный прогресс по исследованию крови в работах [27-29, 47-49], где сдвиг резонансного угла использовали для качественной оценки протромбинового времени сворачивания, а также описания процессов связывания больших биомолекул и бактерий с поверхностью золота. В работах [30, 31, 50] с помощью ППР зарегистрированы внутриклеточные изменения цитоплазмы при химическом воздействии на внешнюю сторону клеточной мембраны. Отметим также работы [51, 52], в которых определили показатель преломления крови ( $N = 1,376$  на длине волны 650 нм) при контакте со стеклом, используя только внутреннее отражение света. Количественная интерпретация эффекта ППР в указанных работах не производилась вследствие отсутствия детальных сведений о влиянии поверхностных избытков микрочастиц на эффект отражения света.

При сопоставлении угловых ППР зависимостей интенсивности отраженного света с расчетом необходимо знать величину объемного показателя преломления. Его определение в случае рассеивающих сред (латексные взвеси, клеточные слои, компоненты крови и т.д.) представляет самостоятельную задачу, для решения которой необходимо использовать метод ПВО. Таким образом, эффекты ППР и ПВО должны измеряться одновременно. Для регистрации эффекта ПВО обычно используют стеклянную подложку, а для регистрации эффекта ППР необходимо наличие тонкой (~50 нм) пленки золота на поверхности стекла. Возможным оказывается и одновременное измерение обоих эффектов на одном образце, если толщина золота не слишком велика. Особенностью угловой ППР зависимости интенсивности отраженного света для рассеивающих взвесей является отсутствие резкого перепада в области критического угла. Однако при дифференцировании кривой  $R(F)$  величину угла ПВО ( $F_{ПВО}$ ) можно определить по положению максимума производной  $dR/dF|_{\max}$  и, следовательно, найти величину объемного показателя преломления исследуемой среды [53]:

$$N = N_g \cdot \sin F_{ПВО} \quad (N_g \text{ показатель преломления стекла}) \quad (3)$$

Нам не удалось найти литературные данные по использованию полной формы кривой ППР для определения величины показателя преломления мутных сред и взвесей. Исключение составляет работа [54], в которой при проведении ППР измерений по контролю поверхностных диэлектрических слоев на основе сдвига резонансного угла, авторы отслеживали температурные изменения объемного показателя преломления жидкости по критическому углу. Поэтому вопрос, каким образом наличие рассеивающих частиц в объеме раствора и на границе раздела влияет на детали отражения света в области угла ПВО и угла ППР, представляет интерес для тестирования рассеивающих образцов биологического происхождения. В настоящей работе делается попытка распространить подход, описанный

нами ранее в [55], на латексные водные суспензии с использованием полистироловых сферических частиц разного размера, включая условия образования избытка частиц на поверхности за счет седиментации.

### 3. МОДЕЛЬ ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ СУСПЕНЗИЯ-ПОВЕРХНОСТЬ

На рис. 2 схематически показан интерфейс «твердая поверхность – взвесь рассеивающих наночастиц». Наночастицы с радиусом  $R$ , концентрацией  $n_p$  и объемной долей  $v = n_p \cdot 4/3 \cdot \pi R^3$  пребывают в броуновском движении и заполняют пространство случайным образом. Среднее расстояние между частицами на поверхности такое же, как в объеме, а средняя концентрация частиц, касающихся поверхности, или поверхностная концентрация сферических частиц равна  $n_s = n_v^{2/3}$  ( $\text{см}^{-2}$ ), где  $n_v = n_p$  – их объемная концентрация. Особенностью такого интерфейса является существование переходного слоя, возникающего вследствие ограничения молекулярного движения сферической частицы плоской поверхностью. Рис. 2а представляет случай отсутствия накопления частиц на поверхности, т.е., движущиеся частицы лишь отражаются от твердой поверхности, но не прилипают к ней. Мы обращаем внимание на тот факт, что в непосредственной близости к поверхности доля материала частиц ничтожно мала, поскольку частица лишь касается поверхности в определенный момент времени. Таким образом, тонкий слой жидкости непосредственно над поверхностью представляет практически чистую воду. По мере удаления от поверхности вплоть до расстояния  $R$  доля частиц в тонком слое увеличивается, достигая величины средней по объему (рис. 2а). В соответствии с этим и согласно формуле (1) величина диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  увеличивается от значения характерного для растворителя, в нашем случае – воды  $\varepsilon_d = \varepsilon_w$  до величины  $\varepsilon_{eff}$ . Однако в случае накопления частиц на поверхности возникает некоторый поверхностный избыток, превышающий среднее значение  $n_s$  (рис. 2 б,в), а доля материала частиц в тонком слое будет проходить через максимум по мере удаления от поверхности. Очевидно, что будет проходить через максимум и среднее слоевое значение  $\varepsilon(x)$  прежде, чем достигнет объемного значения  $\varepsilon_{eff}$ . Величина указанного максимума будет тем больше, чем больше  $n_s$ . В предельном случае поверхностное покрытие может достигать монослоя и выше, приводя к образованию рефракционного барьера между двумя полубесконечными фазами (рис.2 б,в). Поверхностную концентрацию частиц или величину поверхностного избытка ( $n_s$ ) удобно представлять в долях монослоя (МС).

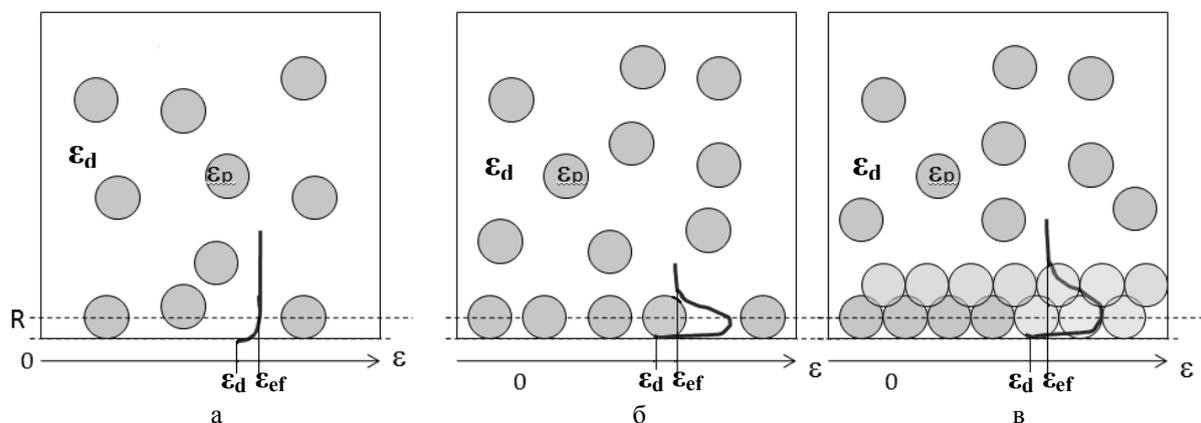


Рис. 2. Схематическое представление формирования переходного приповерхностного слоя при контакте с суспензией сферических непрозрачных частиц: а – отсутствие прилипания сфер к поверхности, б – образование субмонослоя, в – образование плотного слоя.

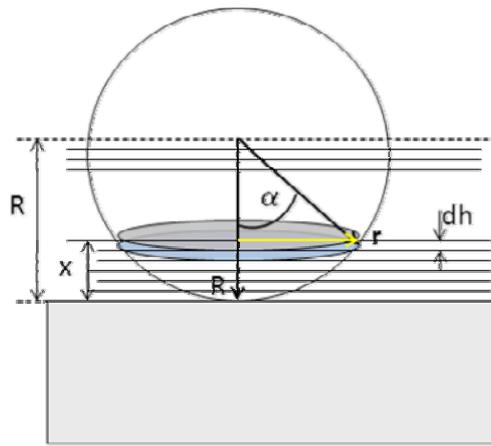


Рис. 3. Модельное представление приповерхностной области для расчета усредненной доли микросферы в тонком параллельном слое сферической частицы:  $R$  – радиус частицы,  $r$  – радиус круга, занимаемого материалом частицы на расстоянии  $x$  от поверхности,  $dh$  – толщина слоя.

Для расчета численной зависимости  $\varepsilon(x)$  представим приповерхностную область в виде набора тонких параллельных слоев с толщиной  $dh$  гораздо меньшей радиуса частицы  $R$  (рис. 3). Значение  $\varepsilon$  самого нижнего слоя будет близко к диэлектрической постоянной воды  $\varepsilon_w$ . В то же время значение  $\varepsilon$  для слоя на расстоянии  $x$  будет увеличено в связи с увеличением удельной доли частиц  $f = n_s \cdot dv(x)$  в соответствии с выражением (1), где  $dv(x)$  является объемной долей слоя материала частиц на расстоянии  $x$  от поверхности. Параметры  $f$  и  $dv(x)$  легко рассчитать, используя угол  $\alpha$ . Очевидно, что при увеличении угла  $\alpha$  от 0 до 90 градусов,  $x$  изменяется как  $x = R(1 - \cos \alpha)$ , а объемная доля слоя частиц как  $dv = n_s \cdot \pi R^2 \cdot \sin^2 \alpha \cdot dh$ . Мы рассчитали зависимости  $\varepsilon(x)$  для частиц размером 200 и 800 нм с объемной долей  $v = 2,5\%$  и  $5\%$ . В этих условиях функция  $\varepsilon_{eff}(x)$  монотонно увеличивается от значения 1,77 на поверхности до объемных значений 1,788 и 1,822 в точках 100 и 400 нм. Если на границе раздела возникает избыток сферических частиц  $n_s$  (вследствие связывания с поверхностью), то зависимость  $\varepsilon_{eff}(x)$  будет определяться уже фактом накопления. В этом случае в точках 100 и 400 нм наблюдается максимум  $\varepsilon_{eff}$ , который возвращается к объемному значению  $\varepsilon_{eff}$  взвеси уже на расстояниях 200 и 800 нм. В рассмотренном варианте вблизи поверхности может формироваться узкий барьерный слой с повышенной диэлектрической проницаемостью, высота и толщина которого задаются поверхностным избытком частиц и плотностью их упаковки (смотри рис. 2). Высота такого барьера не зависит от размера частицы, а толщина – пропорциональна ее диаметру. Очевидно, что существование данных особенностей может существенным образом повлиять не только на угол ППР, но и вызвать дополнительные детали в угловых зависимостях отражения.

Расчет угловых зависимостей коэффициента отражения  $R(F)$  для профилей  $\varepsilon_{eff}(x)$ , схематически показанных на рис. 2 черными линиями, выполнен при длине волны  $\lambda = 650$  нм для призмы  $\varepsilon = 2,59$  (показатель преломления 1,61) в геометрии Кретчмана с использованием программы Winspall 3.02 ([www.researchgate.net](http://www.researchgate.net)). Зависимость  $N(x)$  представляла собой ступенчатую функцию, которую задавали вручную. Результаты моделирования приведены на серии рис. 4, где цифрами со штрихом отмечены угловые зависимости интенсивности отраженного света от стеклянной подложки без слоя золота. Рис. 4а-1 представляет расчет кривых ППР для контакта золотой поверхности с чистой водой (кривая 1), 2,5% водной суспензией сферических частиц размером 800 нм с резкой границей (кривая 2) и учетом переходного слоя (кривая 3), а также аналогичной 5% суспензией без учета (кривая 4) и с учетом переходного слоя (кривая 5). Видно, что с ростом объемной концентрации угол ППР увеличивается, а учет переходного слоя приводит к его уменьшению. На рис. 4а-2 детализован участок ПВО кривой ППР, приведенной на рис. 4а-1. С ростом объемной

концентрации угол ПВО также увеличивается, однако учет прилипания частиц не оказывает существенного влияния. Рис. 4б демонстрирует влияние прилипания (в зависимости от размера частиц) и поверхностного избытка для суспензии сферических частиц (200 нм,  $\nu = 2,5\%$ ) на поведение кривых  $R(F)$ . Так, кривые 2 (200 нм) и 3 (800 нм), рассчитанные с учетом прилипания частиц к поверхности золота, сдвинуты влево относительно кривой 1 (200 нм), не учитывающей переходного слоя. Причем кривая 3 для большего размера сферы сдвинута сильнее, демонстрируя влияние увеличенной толщины переходного слоя с меньшей рефракцией, чем в объеме. Однако, с появлением на интерфейсе избытка сфер (200 нм) величиной 0,7 монослоя (МС), минимум ППР резко смещается в противоположную сторону (увеличивается), причем это смещение более чем на порядок превышает смещение кривых 2 и 3 вследствие формирования рефракционного барьера из-за прилипания частиц к поверхности золота. Интересно отметить, что в этом случае на кривой ППР полностью исчезает скачок отражения в области угла ПВО ( $\sim 56$  град.), который для кривых 2 и 3 отчетливо наблюдается. Зависимость сдвига резонансного угла от величины поверхностной концентрации частиц в долях монослоя является нелинейной функцией. Так, на рис. 4в показаны кривые ППР в отсутствие избытка и при наличии избытка в 0,2 МС (кривая 2) и 0,7 МС (кривая 3) сферических частиц размером 200 нм при  $\nu = 2,5\%$ . Видно, что при наличии небольшого избытка в 0,2 МС угол ППР сдвигается менее чем на градус. В то же время рост избытка до 0,7 МС (кривая 3) приводит к смещению угла ППР уже на 4 градуса, т.е., наблюдается существенная нелинейность эффекта. Мы подчеркиваем, что одновременно с появлением достаточно сильного избытка частиц нивелируется особенность отражения в области ПВО – исчезает ступенька вблизи 56 градусов. В этих условиях практически невозможно определить положение критического угла. Наконец, рис. 4г демонстрирует роль размера частиц при образовании их избытков на поверхности. Кривые 1 и 2 представляют соответственно случай отсутствия седиментации сфер 200 и 800 нм на поверхности, а кривые 3, 4, 5 соответствуют присутствию на поверхности избытков в 0,5 МС для частиц размером 200, 400, 800 нм. Видно, что в этой ситуации угол ППР смещается на несколько градусов вправо антибатно размеру – для 200 нм сфер угол ППР смещается почти до 70 градусов, для 400 нм сфер это смещение более 68 градусов, а для 800 нм сфер смещение немного превышает 66 градусов. В последнем случае появляется узкая волноводная мода (минимум на кривой 5 вблизи 58 град.). В то же время при отсутствии золотой пленки и, следовательно, плазмон-поляритонного резонанса, угловая функция интенсивности отраженного света в области ПВО (кривые 1' и 3') практически не зависит от наличия седиментации.

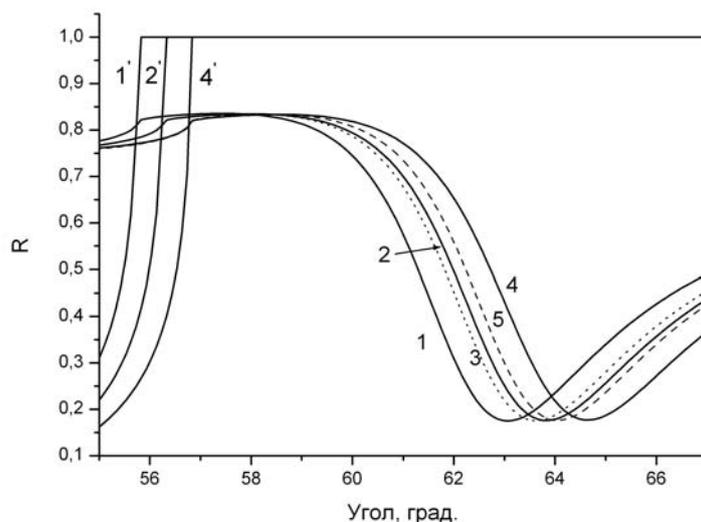


Рис. 4а-1. Расчет влияния объемной доли ( $\nu$ ) водной суспензии для сферических частиц размером 800 нм на угловые зависимости коэффициента отражения с резкой границей (2,4), т.е. без учета и с учетом (3,5) переходного слоя: 1 – вода, 2 и 3 –  $\nu = 2,5\%$ , 4 и 5 –  $\nu = 5\%$ , 1', 2', 4' – кривые отражения от стеклянной подложки без слоя золота.

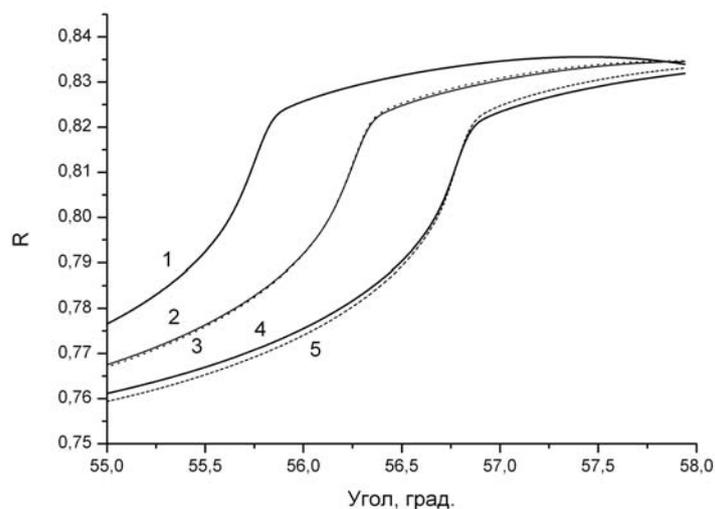


Рис. 4а-2. Расчет влияния объемной доли ( $\nu$ ) водной суспензии для сферических частиц размером 800 нм на кривые ППР в области ПВО без учета (2,4) и с учетом (3,5) переходного слоя: 1 – вода, 2 и 3 –  $\nu = 2,5\%$ , 4 и 5 –  $\nu = 5\%$ .

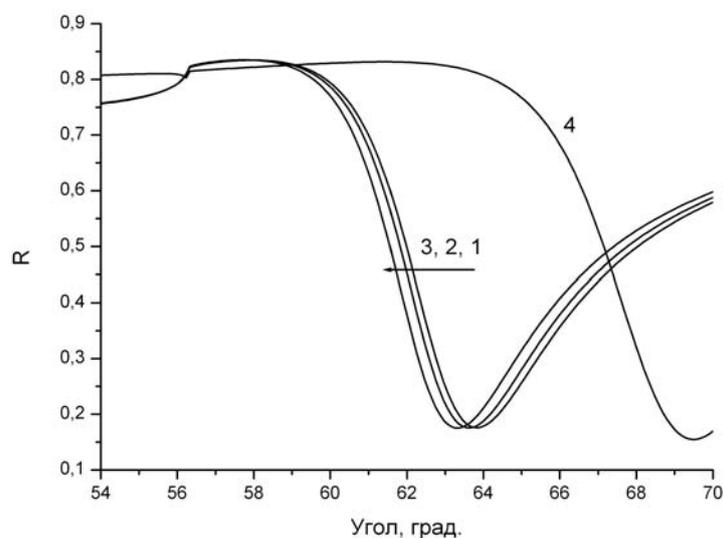


Рис. 4б. Расчет влияния переходного слоя (в зависимости от размера частиц) и поверхностного избытка для суспензии сферических частиц (200 нм,  $\nu = 2,5\%$ ) на угловую зависимость коэффициента отражения: 1 – без учета переходного слоя, 2 – 200 нм, 3 – 800 нм; 4 – наличие поверхностного избытка частиц в 0,7МС.

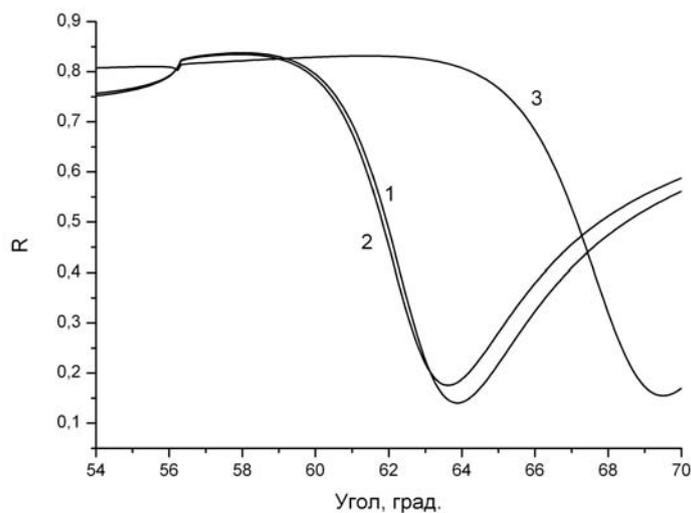


Рис. 4в. Расчет влияния поверхностного избытка (седиментации) для водной суспензии сферических частиц (200 нм,  $\nu = 2,5\%$ ) на угловую ППР зависимость коэффициента отражения: 1 – без избытка, 2 – избыток 0,2 МС, 3 – избыток 0,7МС.

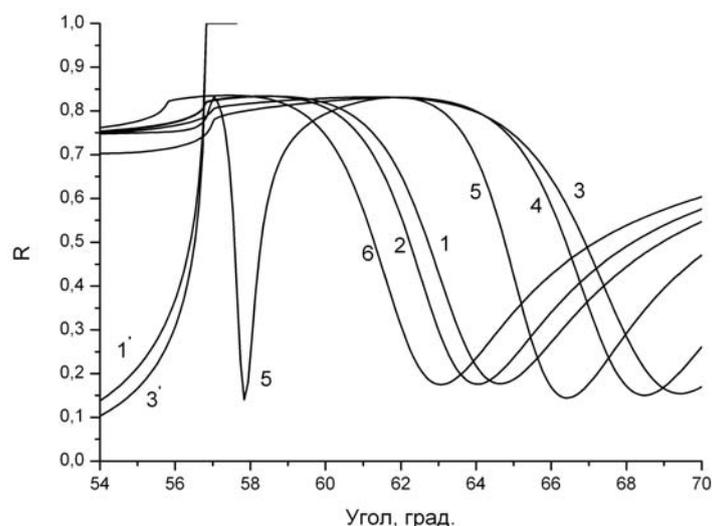


Рис. 4г. Расчет влияния размера сферических частиц и наличия поверхностного избытка для водной суспензии ( $\nu = 5\%$ ) на угловую ППР зависимость коэффициента отражения: 1, 2 – 200 и 800 нм без избытка; 3, 4, 5 – избыток в 0,7 МС для 200, 400 и 800 нм; 6 – вода; 1' и 3' – область ПВО для частиц 200 нм в контакте со стеклом без пленки золота при отсутствии и наличии избытка в ИМС.

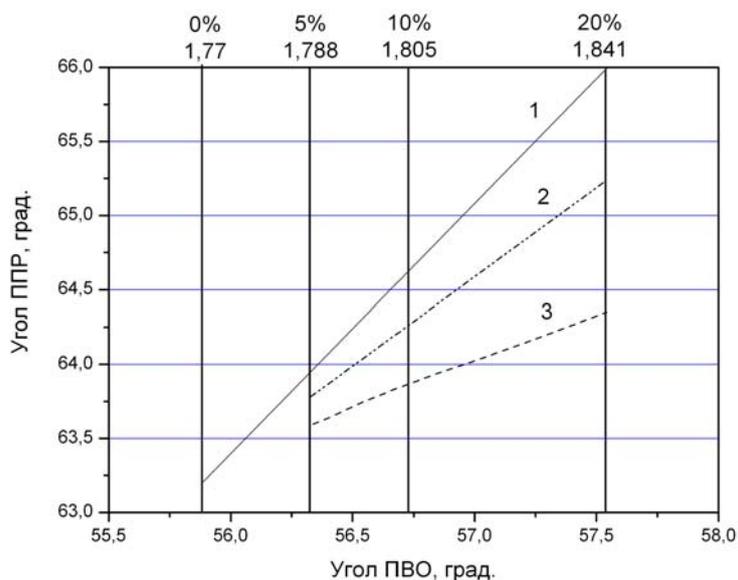


Рис. 5. Расчетные зависимости между углами  $F_{ППР}$  и  $F_{ПВО}$  при отсутствии избытка частиц на поверхности: 1 – контакт с однородной средой при изменении ее диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_{eff}$ ) в диапазоне 1,77-1,84; контакт с водной суспензией полистироловых сферических частиц размером 200 (2) и 800 нм (3) при изменении их объемной доли ( $\nu$ ) от 0 до 20%.

Серия рисунков 4 иллюстрирует общий характер зависимостей углов ПВО и ППР при исследовании водной суспензии рассеивающих сферических частиц от параметров модели – переходного слоя (рефракционного барьера из-за прилипания частиц к поверхности золота), размера частиц, их объемной и поверхностной концентрации (седиментации). Можно видеть, в частности, что при отсутствии избытка частиц на поверхности одновременное измерение углов ПВО ( $F_{ПВО}$ ) и ППР ( $F_{ППР}$ ) позволяет оценить размер взвешенных частиц, если известна их объемная доля в суспензии. Поэтому мы рассчитали связь между  $F_{ПВО}$  и  $F_{ППР}$  для суспензий с различной парциальной долей частиц ( $\nu = 0...20\%$ ), используя формулу (1). Результат показан на рис. 5. Здесь по оси X отложено значение угла ПВО, полученное при различных значениях объемной доли полистироловых сферических частиц ( $\nu$ ) и

соответствующей диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon_{eff}$ ). Величины  $\nu$  и  $\varepsilon_{eff}$  показаны в двух верхних строках рисунка. Линия 1 представляет контакт поверхности золота ( $d = 50$  нм,  $\varepsilon' = -12,8$ ;  $\varepsilon'' = 1,7$ ) и однородной среды (отсутствует поверхностный переходный слой), где значение  $\varepsilon_{eff}$  изменяется в диапазоне 1,77 – 1,84. Кривые 2 и 3 получены для водных суспензий, содержащих полистироловые сферические частицы размером 200 и 800 нм, в соответствии с изменением их объемной доли (от 0 до 20%). Представленное семейство линий может быть использовано как номограмма для контроля переходных слоев на интерфейсе при контакте золото/взвесь рассеивающих непоглощающих сферических частиц в отсутствие поверхностных избытков (седиментированных слоев).

#### 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальная проверка предложенной модели проведена для водной суспензии ( $\nu = 2,5\%$  и  $5\%$ ) сферических полистироловых частиц размером 200 и 920 нм (Sphero-tech Inc.,US) на приборе типа «Плазмон». Прибор предварительно калибровали по углам и интенсивности измеряемого сигнала (коэффициента отражения). Измерения для каждого эксперимента проведены при использовании 5 образцов на стеклянных подложках ( $N = 1,61$ ) с пленкой золота, полученной по оптимальной технологии, и на чистом стекле в диапазоне 54-65 угловых градусов (включая области ПВО и минимума ППР). Различия в значениях интенсивности отраженного света для 5 образцов учитывали при подгонке экспериментальных и рассчитанных кривых. С целью предотвращения прилипания длительность первого контакта суспензии со свежей поверхностью золота составляла 15 с. После этого в ячейку вводили воду и проводили следующие измерения с более продолжительным контактом до 5 мин.

На рис. 6а-1 представлены типичные кривые ППР для 5% водной суспензии полистироловых сферических частиц размером 920 нм. Здесь кривые 1, 2 измерены в чистой воде до и после контакта с суспензией. Кривые 3 и 4 получены непосредственно после вытеснения воды суспензией (кривая 3) и после двухминутной выдержки в контакте с суспензией (кривая 4). На следующих рисунках показаны детали областей ППР (рис. 6а-2) и ПВО (рис. 6а-3), а также схема определения изменения углов до и после контакта с суспензией. Угол ПВО определялся по угловому положению максимума производной  $dR/dF$  (не показано). Видно, что как для кривой 3, так и для кривой 4 угол ПВО сдвинулся примерно на одну и ту же величину – около 0,5 градуса, хотя острота максимума для кривой 4 была гораздо меньше (вероятно, из-за частичного прилипания частиц к поверхности). Обращает также внимание угол ППР, который сдвигается всего на 0,1 градуса. На рис. 6б-1 и 6б-2 представлены экспериментальные угловые ППР зависимости коэффициента отражения при исследовании воды (кривая 1), а также 2,5% (кривая 2) и 5% (кривая 3) водной суспензии полистироловых сферических частиц размером 200 нм. В этом эксперименте наблюдается монотонное увеличение углов ПВО и ППР при увеличении концентрации частиц взвеси. Для частиц большего размера эта зависимость нарушается – мы наблюдаем незначительное увеличение угла ППР при замещении воды на 5% водную суспензию полистироловых сферических частиц размером 920 нм.

**Отсутствие прилипания.** На рис. 7 приведены экспериментальные значения углов  $F_{ППР}$  и  $F_{ПВО}$  для водных суспензий полистироловых сферических частиц разного размера и разной концентрации, которые сопоставляются с расчетной зависимостью  $F_{ППР}$  ( $F_{ПВО}$ ) для конкретной пленки золота на стеклянной подложке ( $N = 1,61$ ) и средой с различными значениями  $\varepsilon_{eff}$  в случае отсутствия переходного слоя. Угол ПВО изменяется от 55,6 до 56,4 градусов, а угол ППР от 62,8 до 64 градусов. Видно, что экспериментальные значения  $F_{ППР}$  лежат значительно ниже сплошной линии. В соответствии с предложенной моделью и рис. 5 это обстоятельство указывает на наличие переходного слоя с меньшей рефракцией, чем в объеме

суспензии. В этом случае с целью количественного определения параметров переходного слоя можно воспользоваться программой Winspall 3-02 для подгонки экспериментальных и расчетных кривых ППР, обеспечивающих минимальное значение целевой функции. Параметры золотой пленки получены путем подгонки составляющих диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  и толщины  $D$  для кривой в контакте с чистой водой. Пример успешной подгонки для 5% водной суспензии полистироловых сферических частиц размером 920 нм показал, что между пленкой золота и объемом суспензии присутствует промежуточный слой толщиной 809,5 нм и  $\varepsilon'_{eff} = 1,7726$  ( $N = 1,3314$ ). При этом для объема суспензии  $\varepsilon'_{eff} = 1,7849$  ( $N = 1,336$ ). В таблице приведены значения экстрагированных параметров модели, включая детали переходного слоя  $\varepsilon'_{eff}$  и  $D$ , для двух типичных образцов. Для каждого из исследованных образцов параметры золотой пленки определялись независимо.

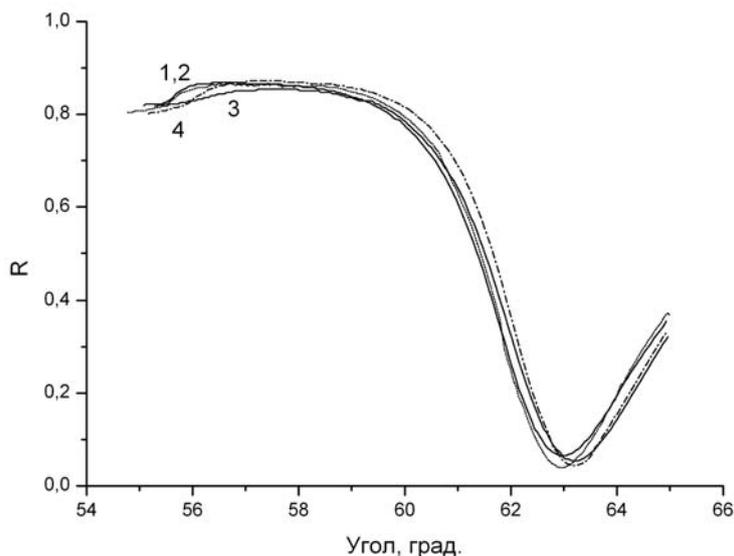


Рис. 6а-1. Экспериментальные угловые ППР зависимости коэффициента отражения для водной суспензии ( $\nu = 5\%$ ) полистироловых сферических частиц размером 920 нм: 1, 2 – вода до и после двухминутного контакта с суспензией, 3 – суспензия непосредственно после вытеснения воды, 4 – суспензия после двухминутного контакта с поверхностью золота.

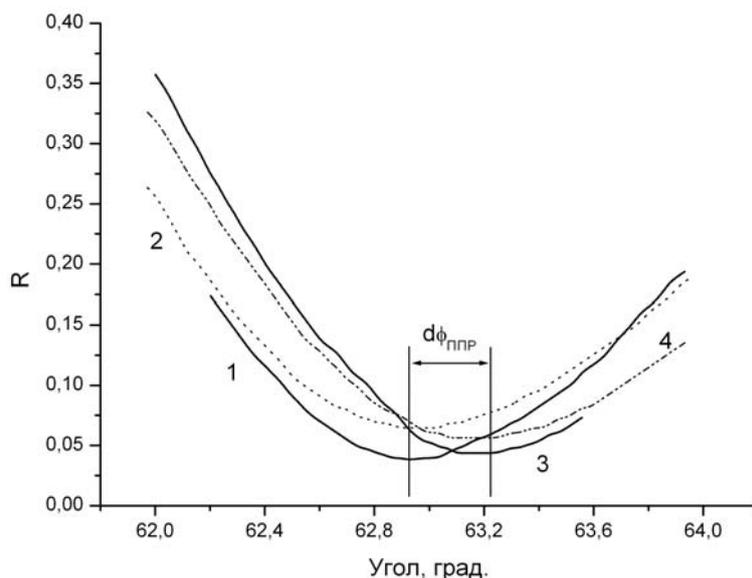


Рис. 6а-2. Детализация области резонансного угла экспериментальных угловых ППР зависимостей коэффициента отражения для водной суспензии ( $\nu = 5\%$ ) полистироловых сферических частиц размером 920 нм: 1, 2 – вода до и после контакта с суспензией, 3 – суспензия непосредственно после вытеснения воды, 4 – суспензия после двухминутного контакта с поверхностью золота.

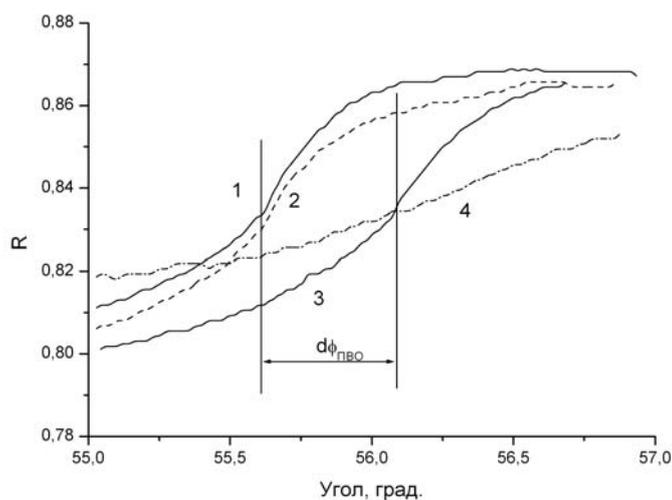


Рис. 6а-3. Детализация области критического угла (ПВО) экспериментальных угловых ППР зависимостей коэффициента отражения для водной суспензии ( $\nu = 5\%$ ) полистироловых сферических частиц размером 920 нм: 1, 2 – вода до и после контакта с суспензией, 3 – суспензия непосредственно после вытеснения воды, 4 – суспензия после двухминутного контакта с поверхностью золота.

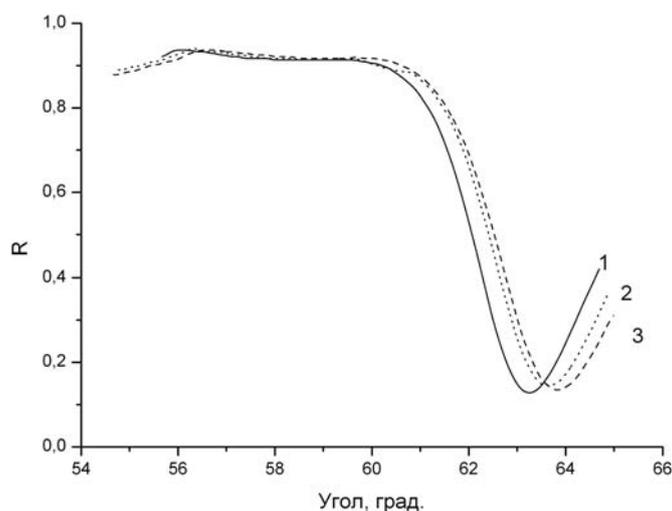


Рис. 6б-1. Экспериментальные угловые ППР зависимости коэффициента отражения для водной суспензии полистироловых сферических частиц размером 200 нм: 1 – вода, 2 –  $\nu = 2,5\%$ , 3 –  $\nu = 5\%$ .

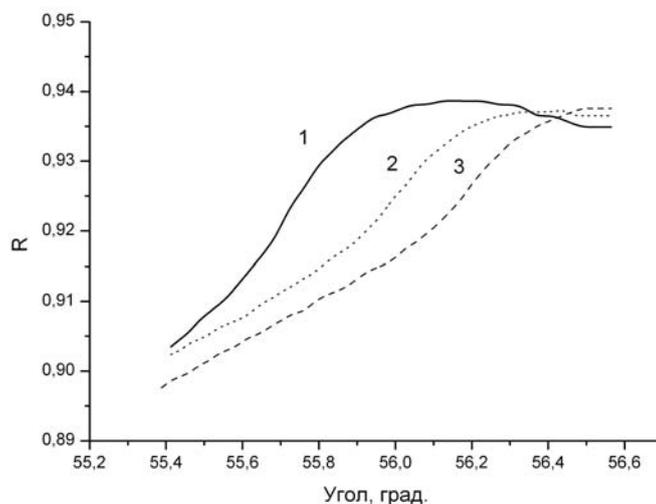


Рис. 6б-2. Детализация области критического угла (ПВО) экспериментальных угловых ППР зависимостей коэффициента отражения для водной суспензии полистироловых сферических частиц размером 200 нм: 1 – вода, 2 –  $\nu = 2,5\%$ , 3 –  $\nu = 5\%$ .

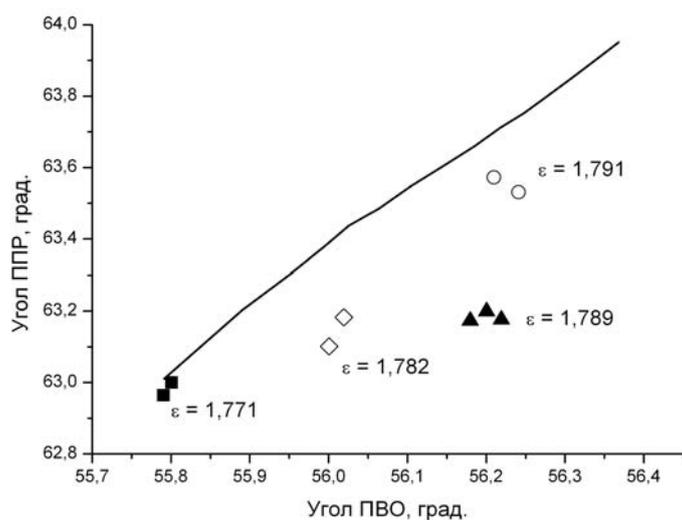


Рис. 7. Экспериментальные зависимости между углами  $F_{ППР}$  и  $F_{ПВО}$  при отсутствии избытка частиц на поверхности для водных суспензий полистироловых сферических частиц различного размера и концентрации: кружки – 200 нм, 5%; треугольники – 920 нм, 5%; ромбы – 920 нм, 2,5%; квадраты – чистая вода. Линия – расчетная зависимость для однородной среды с различными значениями  $\varepsilon_{eff}$  (кривая 1, рис. 5).

Параметры подложки, золотой пленки, промежуточного слоя и объемного значения  $\varepsilon'_v$  для различных суспензий

| Образец                    | Стекло | Золото         |                 |          | Переходный слой      |          | Объем            |
|----------------------------|--------|----------------|-----------------|----------|----------------------|----------|------------------|
|                            | $Ng$   | $\varepsilon'$ | $\varepsilon''$ | $D$ , нм | $\varepsilon'_{eff}$ | $D$ , нм | $\varepsilon'_v$ |
| Подложка 1, вода $\nu = 0$ | 2.592  | -12.4          | 1.641           | 54.8     | –                    | –        | 1.769            |
| Сусп 200 нм $\nu = 5\%$    | 2.592  | -12.4          | 1.641           | 54.8     | 1.776                | 103.9    | 1.785            |
| Сусп 200 нм $\nu = 2.5\%$  | 2.592  | -12.4          | 1.641           | 54.8     | 1.782                | 433.6    | 1.779            |
| Подложка 2, вода $\nu = 0$ | 2.592  | -12.974        | 1.740           | 50.2     | –                    | –        | 1.769            |
| Сусп 920 нм $\nu = 5\%$    | 2.592  | -12.974        | 1.740           | 50.2     | 1.773                | 810      | 1.785            |
| Сусп 920 нм $\nu = 2.5\%$  | 2.592  | -12.974        | 1.740           | 50.2     | 1.769                | 152      | 1.777            |

Средняя толщина промежуточного слоя для серии образцов составила  $\sim 250$  и  $\sim 500$  нм для сферических частиц размером 200 и 920 нм. Это свидетельствует о наличии положительной корреляции между эффективной толщиной промежуточного слоя и размером частиц, что положено в основу предлагаемого подхода. На основе данных последней колонки таблицы с учетом соотношения (2) для 2,5% и 5% водной суспензии полистироловых частиц размером 200 и 920 нм мы рассчитали объемный показатель преломления и величину его увеличения  $dn'/dv = 0,12...0,16$ , которая хорошо согласуется с более ранними измерениями [36–38].

**Наличие прилипания.** Описанные выше эксперименты были поставлены таким образом, чтобы избежать прилипания частиц к поверхности золота. С этой целью измерения кривых ППР производились как можно скорее после ввода суспензии (обычно в течение 10 с). В то же время длительный контакт поверхности золота с водной суспензией рассеивающих частиц ведет к искажению первоначальных кривых – наблюдается невозвращение ППР кривой к первоначальному состоянию при замене суспензии водой, уменьшение глубины минимума ППР и даже его исчезновение.

На рис. 8а и 8б показаны результаты измерения углов ППР и ПВО при многочисленных контактах поверхности пленки золота с водной суспензией полистироловых сфер размером 200 нм различной концентрации (2,5% и 5%) и временем выдержки, включая применение отмывающего мыльного раствора (детергента). Величина угла ПВО определялась по участку наибольшего наклона кривой  $R(F)$ , соответствующего максимуму производной  $dR/dF$ . Здесь кривая 3w представляет исходную кривую ППР при контакте поверхности золота с водой; 8L – с 5% водной суспензией, а 11L – с 2,5% водной суспензией после 30 ми-

нутной выдержки в 5%; *14D* – после 10 минутного контакта с проточным детергентом; *14L* – последующий контакт с 5% водной суспензией; *17W* – финальный контакт с водой после 10-минутного промывания. Сравнение кривых *3W* и *8L* показывает, что при замене воды на 5% суспензию угол ПВО сдвигается почти на 0,5 градуса вправо, в то время как угол ППР сдвигается в гораздо меньшей степени. Кривая *11L* получена после длительного контакта 5% суспензии с поверхностью золота и дополнительного введения в ячейку суспензии с половинной концентрацией частиц (2,5%). Основной особенностью здесь является уменьшение глубины минимума ППР, при этом углы  $F_{ПВО}$  и  $F_{ППР}$  частично возвращаются к прежним значениям. Промывка раствором детергента – кривая *14D* – возвращает глубину минимума в исходное состояние, однако последующий контакт с разбавленной взвесью – кривая *14L* – вновь показывает уменьшение глубины минимума, хотя угловое положение остается таким же, что и ранее (*11L*). Наконец, финальная промывка образца водой (*17W*) не возвращает угол ППР к начальному положению (*3W*), вместе с тем значение  $F_{ПВО}$  возвращается к прежнему значению (кривая *3* рис. 8б).

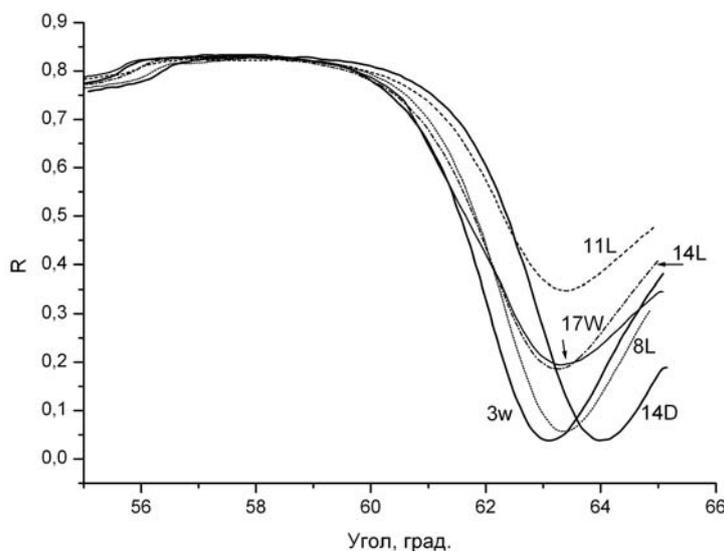


Рис. 8а. Экспериментальные угловые зависимости отражения для различных образцов при использовании полистироловых частиц размером 200 нм с учетом прилипания: *3W* – вода, *8L* – 5% взвесь, *11L* – 2,5% взвесь после 30 мин выдержки в 5%, *14D* – раствор детергента после 10 мин промывки, *14L* – повторный контакт с 2,5% взвесью, *17W* – финальный контакт с водой.

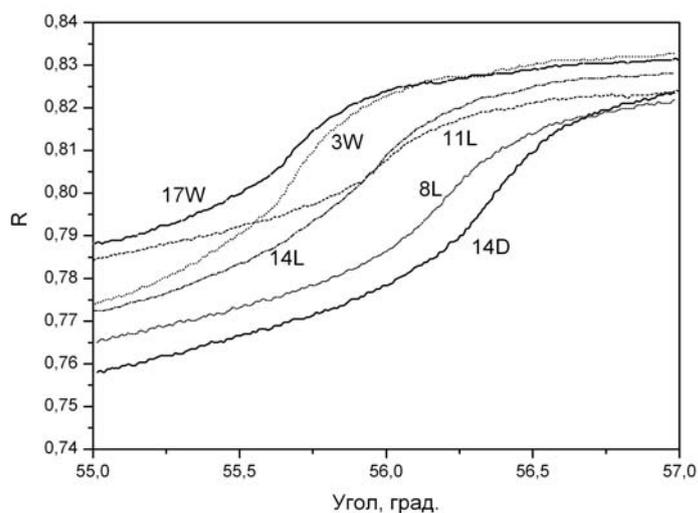


Рис. 8б. Детализация области критического угла (ПВО) экспериментальных угловых зависимостей отражения для различных образцов при использовании полистироловых частиц размером 200 нм с учетом прилипания: *3W* – вода, *8L* – 5% взвесь, *11L* – 2,5% взвесь после 30 мин выдержки в 5%, *14D* – раствор детергента после 10 мин промывки, *14L* – повторный контакт с 2,5% взвесью, *17W* – финальный контакт с водой.

Анализ эволюции отражающей системы в эксперименте удобно провести в координатах ( $F_{ПВО}$ ,  $F_{ППР}$ ). На рис. 9 сплошной линией показана зависимость, рассчитанная для конкретной пленки золота в случае отсутствия поверхностных слоев. Исходная точка 3W лежит точно на расчетной линии, соответствующей  $F_{ПВО}$  для воды и свидетельствует об отсутствии переходного приповерхностного слоя либо седиментации частиц, т.е., граница раздела золото-среда является резкой. При длительном контакте золотой поверхности с 5% суспензией (точка 8L) критический угол сдвигается вправо, что говорит об увеличении значения  $\varepsilon_{eff}$ . Однако значение угла ППР при этом лежит значительно ниже расчетной кривой, что свидетельствует о появлении промежуточного слоя с уменьшенным значением диэлектрической постоянной, вызванной тем, что доля полистирола в этом слое уменьшается до нуля по сравнению с объемной долей (смотри рис. 5). Введение суспензии с уменьшенной вдвое концентрацией частично возвращает  $F_{ПВО}$  к исходному значению, что свидетельствует об уменьшении  $\varepsilon_{eff}$ , однако промежуточный слой не исчезает – значение  $F_{ППР}$  в точке 11L остается ниже сплошной линии. Проточная промывка ячейки детергентом ведет к тому, что точка 14D возвращается на расчетную линию (одновременное увеличение  $F_{ПВО}$  и  $F_{ППР}$  связано с возрастанием  $\varepsilon_{eff}$  из-за добавки детергента в растворитель). Последующее введение 2,5% суспензии перемещает точку 11L в позицию 14L. Эта точка находится значительно ниже сплошной линии, что говорит о возвращении переходного слоя с уменьшенным значением  $\varepsilon$  в приповерхностной области в результате отмывки золотой поверхности с помощью детергента. Однако после финальной промывки водой точка 14L смещается в позицию 17W. Это неожиданное увеличение угла ППР на 0,3 градуса в условиях контакта с чистой водой говорит о наличии некоторого остатка полистироловых сфер. Такое поведение эффекта ППР характерно для формирования тонкого поверхностного слоя с увеличенным значением  $\varepsilon$  (аналогично неспецифическому ковалентному связыванию протеинов с золотой поверхностью). Таким образом, одновременное наблюдение  $F_{ПВО}$  и  $F_{ППР}$  позволяет различить случаи присутствия вблизи поверхности золота тонкого (порядка сотен нанометров) слоя с уменьшенным ( $\varepsilon < \varepsilon_{eff}$ ) либо увеличенным ( $\varepsilon > \varepsilon_{eff}$ ) значением  $\varepsilon$ . В первом случае следует сделать вывод о наличии переходного слоя от чистого растворителя к объему суспензии, а во втором – о накоплении полистироловых сфер на поверхности, и что особенно важно – не производя процедуры подгонки расчетной и экспериментальной кривых.

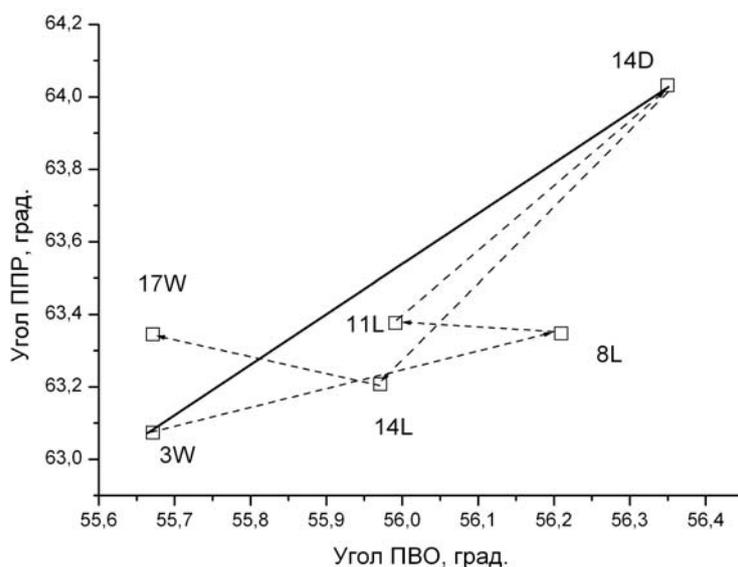


Рис. 9. Экспериментальные зависимости между углами  $F_{ППР}$  и  $F_{ПВО}$  при исследовании различных образцов водных суспензий полистироловых сферических частиц размером 200 нм: 3W – вода, 8L – 5% взвесь, 11L – 2,5% взвесь после 30 мин выдержки в 5%, 14D – раствор детергента после 10 мин промывки, 14L – повторный контакт с 2,5% взвесью, 17W – финальный контакт с водой. Сплошная линия – расчетная кривая для случая отсутствия прилипания.

Уменьшение глубины минимума ППР на кривых  $11L$ ,  $14L$ ,  $17W$  можно объяснить следующим образом. Контакт поверхности золота с детергентом приводит к тому, что в некоторых местах возникают специфические участки с повышенной вероятностью адсорбции частиц. Причиной возникновения такого эффекта «пятнистости» может служить резкое увеличение вероятности закрепления наночастицы и формирование монослойного кластера при наличии более чем одного центра связывания в окрестности точки адсорбции. Такими центрами выступают обычно скопления двух и более частиц. Об этом эффекте сообщили недавно в работе [56]. Мы полагаем, что длительный контакт поверхности стекла или золота с взвесью рассеивающих частиц ведет к появлению на ограниченной части поверхности отдельных пятен с поверхностной плотностью вплоть до монослоя с большим значением  $\varepsilon$  в пятне. Положение угла ППР для этих участков сдвигается в область за 65 градусов (кривые 3, 4, 5, рис. 4г). Таким образом, эти участки не могут быть зарегистрированы в нашем эксперименте, поскольку при углах падения до 65 градусов от них происходит полное отражение света, что, собственно, и приводит к возрастанию величины регистрируемого сигнала в области минимума ППР. В данном случае отраженный сигнал будет представлять собой сумму двух сигналов, отраженных от участков без прилипших частиц (рис. 6 а, б) и от участков с избытком частиц (рис. 4г). Поэтому суммарная интенсивность будет пропорциональна поверхностной доле каждого из участков в соответствии с соотношениями:

$$R(F) = \sum R_i(F, \varepsilon_i) \cdot S_i \text{ и } \sum S_i = 1, \quad (4)$$

где  $S_i$  – удельные площади участков без избытка и с избытком частиц, а  $i = 1, 2$ .

На рис. 10 представлены расчетные кривые для случаев, когда относительная площадь поверхности с монослоем сферических частиц составляет 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 от всей поверхности образца. Видно, что минимум кривой ППР повышается с увеличением доли монослойного покрытия. Сравнивая кривые рис. 10 с экспериментальными кривыми рис. 8, можно заключить, что доля монослойного покрытия после обработки поверхности золота детергентом может возрасти до 40-60% в зависимости от времени контакта с суспензией полистироловых частиц. Таким образом, предлагаемый подход позволяет непротиворечиво объяснить особенности угловых зависимостей внутреннего отражения света от плоской границы многослойной системы «стекло – пленка золота – взвесь рассеивающих сферических частиц» как при отсутствии прилипания к поверхности, так и при наличии седиментации.

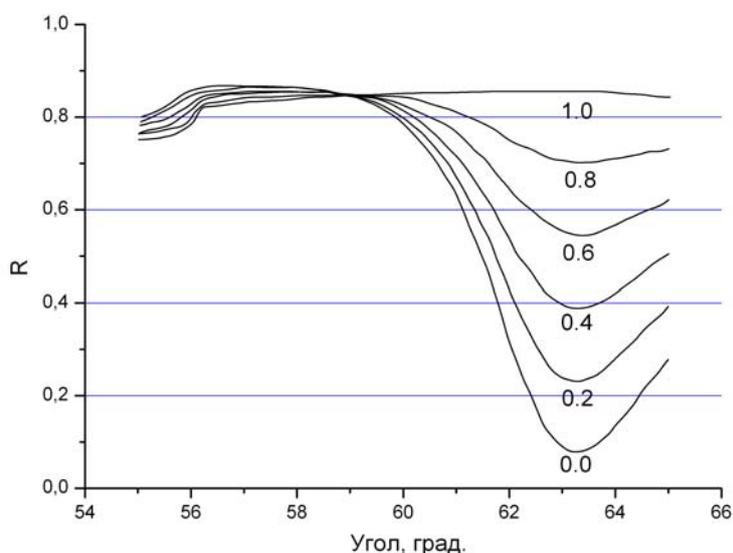


Рис. 10. Расчетные кривые ППР для случаев с «пятнистой» поверхностью, когда относительная площадь поверхности с монослоем сферических частиц составляет 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 от всей поверхности образца.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представляемой работе исследована возможность описания оптических свойств мутной среды (водной суспензии рассеивающих сферических частиц) на основе одновременного измерения углов полного внутреннего отражения и поверхностного плазмонного резонанса. В результате экспериментов по регистрации отражения света в широком диапазоне углов с помощью прибора типа «Плазмон» удалось установить, что особенности внутреннего отражения света в геометрии Кретчмана от плоской границы взвеси рассеивающих частиц могут быть объяснены появлением промежуточного слоя с пониженной рефракцией, вызванного ограничением молекулярного движения частиц плоской поверхностью. Численные расчеты градиента рефракции для сферических рассеивающих частиц и моделирование с помощью программы Winspall 3.02 показали, что угол ПВО линейно увеличивается с ростом концентрации частиц в суспензии независимо от их размера в соответствии с правилом Бруггемана. Кроме того, скорость роста угла ППР при увеличении концентрации частиц в суспензии отстает от роста угла ПВО, и это отставание закономерно увеличивается с ростом концентрации. Проведенные расчеты качественно совпадают с результатами экспериментов для полистироловых сферических частиц размером 200 и 920 нм.

**К.В. Костюкевич, Ю.М. Ширшов, Р.В. Христосенко, А.В. Самойлов,  
Ю.В. Ушенін, С.О. Костюкевич, А.А. Коптюх**

### **ОСОБЛИВОСТІ КУТОВОГО СПЕКТРА ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОН-ПОЛЯРИТОННОГО РЕЗОНАНСУ У ГЕОМЕТРІЇ КРЕТЧМАНА ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ ЛАТЕКСНОЇ ВОДНОЇ СУСПЕНЗІЇ**

В роботі теоретично та експериментально досліджено можливість опису каламутного середовища (водної зависі розсіюючих сферичних частинок) при контакті з поверхнею скла та золота на основі одночасного вимірювання кутів повного внутрішнього відбивання (ПВВ) та поверхневого плазмонного резонансу (ППР) з метою підвищення інформативності оптичних методів при вивченні зразків біологічного походження та створення нових сенсорних систем. Запропонований теоретичний підхід враховує поверхневий надлишок частинок за рахунок седиментації та наявність перехідного шару біля поверхні з безперервною зміною показника заломлення у напрямку від поверхні до об'єму суспензії. Приповерхнева область задається набором тонких шарів, з характерною товщиною та показником заломлення для кожного, що розраховуються на основі теорії ефективного середовища Бруггемана. Для модельної системи „скло – плівка золота – латексна суспензія сферичних частинок” розраховано значення кутів ПВВ –  $F_{ПВВ}$  та ППР –  $F_{ППР}$ . Продемонстровано однозначний зв'язок вимірюваних кутів з концентрацією та розміром частинок, а також можливість контролювання поверхневого надлишку частинок. Доведено наявність проміжного шару із зниженою рефракцією, що можна пояснити обмеженням молекулярного руху непрозорих частинок поверхнею. Модельні розрахунки градієнта рефракції показали, що кут ПВВ лінійно збільшується з ростом концентрації частинок у суспензії незалежно від їх розміру у відповідності до правила Бруггемана. Швидкість росту кута ППР при збільшенні концентрації частинок відстає від росту кута ПВВ, і це відставання закономірно збільшується із зростанням концентрації. Особливості внутрішнього відбивання світла  $R(F)$  у геометрії Кретчмана для водної зависі полістеролових сферичних частинок розміром 200 нм та 920 нм дослідили з використанням малогабаритного комп'ютеризованого приладу типу „Плазмон” та продемонстрували якісне співпадіння експериментальних результатів з модельними розрахунками.

**Ключові слова:** поверхневий плазмонний резонанс, ефективне середовище, суспензія, полістеролові сфери, седиментація.

**K.V. Kostyukevych, Yu.M. Shirshov, R.V. Khristosenko, A.V. Samoylov,  
Yu.V. Ushenin, S.A. Kostyukevych, A.A. Koptiukh**

**ANGULAR SPECTRUM PECULIARITIES OF SURFACE  
PLASMON-POLARITON RESONANCE UNDER INVESTIGATION  
OF LATEX WATER SUSPENSION IN THE KRETSCHMANN GEOMETRY**

In this work, the possibility of description of the turbid medium (suspension of the light-scattering spherical particles in water) at the interface with glass and gold surface, based on simultaneous measurement of total internal reflection (TIR) and surface plasmon resonance (SPR) angles, and aimed to increase the informativity of optical methods when studying samples of biological origin and to facilitate creation of new sensor systems, is investigated theoretically and experimentally. Proposed theoretical approach takes into account the excess of particles at the surface caused by sedimentation, and the presence of transitional layer near the surface with continuous change of refraction index in the direction from the surface toward the suspension bulk. The near-surface area is defined as a set of thin layers, each characterized by its specific thickness and refraction index, calculated according to the Bruggeman effective medium theory. For the simulated “glass — gold film — latex suspension of spherical particles” system, TIR ( $F_{TIR}$ ) and SPR ( $F_{SPR}$ ) angle values were calculated. An unambiguous relationship between the measured angles and the particles concentration and size is demonstrated, as well as possibility to determine the degree of surface excess of the particles. The presence of intermediate layer with reduced refraction is proven, explained by the restriction of molecular movement of the opaque particles by the surface. Simulation of the refraction gradient has shown that the TIR angle increases linearly with the increasing concentration of particles in suspension regardless of their size in accordance with the Bruggeman’s rule. The rate of SPR angle increase with the increasing concentration of particles lags behind the rate of TIR angle increase, and the lag increases systematically with the increasing concentration. The peculiarities of internal reflection of light  $R(F)$  in Kretschmann geometry for aqueous suspension of polystyrene spherical particles 200 nm and 920 nm in size were investigated using a compact computerized “Plasmon” series instrument; qualitative agreement of the experimental results with model simulations was observed.

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

1. *Поверхностные поляритоны. Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред* / В. М. Агранович, Д. Л. Миллс. – М.: Наука, 1985. – 525 с.
2. *Homola J.* Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species. *Chem. Rev.*, 108 (2008) 462-493.
3. *Костюкевич Е.В., Костюкевич С.А.* Сенсор поверхностного плазмонного резонанса для определения уровня барбитуратов в жидкой пробе. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, В.45 (2010) 130-136.
4. *Костюкевич Е.В., Костюкевич С.А.* Реакционный отжиг как способ пассивации и стабилизации поверхностей биосенсоров. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, В.46 (2011) 122-129.
5. *Патент UA 46018 C2. МПК<sup>6</sup>: G01N 21/55.* Спосіб детектування та визначення концентрації біомолекул та молекулярних комплексів та пристрій для його здійснення. Ю. М. Ширшов, С. Ф. Венгер, А. В. Прохорович, Ю. В. Ушенін, Є. П. Мацас, В. І. Чегель, А. В. Самойлов. №97105153, Заявл. 22.10.1997; Опубл. 15.05.2002, Бюл. № 5.
6. *Shirshov Y. M., Chegel V. I., Subota Y. V., Matsas E. P., Kostioukevich E. V., Rachcov A. E., Merker R.* Biosensors based on SPR and optimization of their working parameters, *Proc. of SPIE*, 2780 (1995) 257-260.
7. *Костюкевич С.О., Костюкевич К.В., Христосенко Р.В., Коптюх А.А., Москаленко Н.Л., Лисюк В.О., Погода В.І.* Сенсор поверхневого плазмонного резонансу з чутливим елементом на полімерній основі. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, В.51 (2016) 143-149.
8. *Khrystosenko R. V.* Optimization of the surface plasmon resonance minimum detection algorithm for improvement of method sensitivity. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, V.18, No.3 (2015) 279-285.
9. *Kostyukevych K. V.* Transducer based on surface plasmon resonance with thermal modification of metal layer properties. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, V.19, No.3 (2016) 255-266.
10. *Lysenko S. I., Snopok B. A., Sterligov V. A., Kostyukevich E. V., Shirshov Yu. M.* Light scattering by molecular-organized films on the surface of polycrystalline gold. *Optics and Spectroscopy*, V.90, No.4 (2001) 606-616.
11. *Kostyukevych K. V., Khristosenko R. V., Pavluchenko A. S., Vakhula A. A., Kazantseva Z. I., Koshets I. A., Shirshov Yu. M.* A nanostructural model of ethanol adsorption in thin calixarene films. *Sensors and Actuators B*, 223 (2016) 470-480.
12. *Kostyukevych K. V., Khristosenko R. V., Shirshov Yu. M., Kostyukevych S. A., Samoylov A. V., Kalchenko V. I.* Multi-element gas sensor based on surface plasmon resonance: recognition of alcohols by using calixarene films. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, V.14, No.3 (2011) 313-320.

13. *Христосенко Р.В., Костюкевич Е.В., Зыньо С.А., Павлюченко А.С., Самойлов А.В., Ушенин Ю.В., Костюкевич С.А., Кальченко В.И.* Газовый сенсор на поверхностных плазмонах для распознавания спиртов с использованием чувствительных пленок каликсаренов. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, В.45 (2010) 137-144.
14. *Krystosenko R. V.* Optimization of surface plasmon resonance based biosensor for clinical diagnosis of the Epstein-Barr herpes virus disease. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, V.19, No.1 (2016) 84-89.
15. *Христосенко Р.В., Нестерова Н.В., Костюкевич Е.В., Загородняя С.Д., Баранова Г.В., Головань А.В., Ушенин Ю.В., Самойлов А.В., Костюкевич С.А.* Иммуносенсор на основе поверхностного плазмонного резонанса для определения антител против вируса Эпштейна-Барр. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, В.46 (2011) 92-99.
16. *Kostyukevych S.O., Kostyukevych K.V., Khristosenko R.V., Lysiuk V.O., Koptyukh A.A., Moscalenko N.L.* Multielement surface plasmon resonance immunosensor for monitoring of blood circulation system. *Optical Engineering*, 56(12), (2017) 121907.
17. *Костюкевич Е.В., Христосенко Р.В., Ушенин Ю.В., Самолов А.В., Костюкевич С.А.* Иммуносенсор поверхностного плазмонного резонанса с повышенной чувствительностью и стабильностью для детектирования фибриногена, растворимого фибрина и *D*-димера в плазме крови человека. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, В.47 (2012) 70-76.
18. *Сенсорні прилади на основі поверхневого плазмонного резонансу.* Монографія / Г. В. Дорожинський, В. П. Маслов, Ю. В. Ушенін / Нац. акад. наук України, Ін-т фізики напівпровідників. – Київ: НТУУ “КПІ”, 2016. – 264 с.
19. *Kostioukevich S.A., Shirshov Y. M., Matsas E. P., Chegel V. I., Stronski A. V., Subbota Y. V., Shepelyavi P. E.* Application of surface plasmon resonance for the investigation of ultrathin metal films. *Proc. of SPIE*, V.2648 (1995)144-151.
20. *Костюкевич С.О., Христосенко Р. В., Костюкевич К.В., Коптюх А.А., Суровцева О.Р., Крючин А.А.* Молекулярний аналіз тонких плівок різної природи на основі спектроскопії поверхневих плазмонів. Реєстрація, зберігання і обробка даних, Т.20, №4 (2018). 3-20.
21. *Peiponen K.-E., Raty J., Vartianinen E.M., Sugiura T., Kawata S.* Optical constants of industrial liquids obtained by phase retrieval from reflectometric and surface-plasmon-resonance data. *Meas.Sci.Technol.*, 10 (1999) 145-148.
22. *Peiponen K.-E., Gornov E.* On prediction of optical properties of two- and multiphase nanocomposites for nanomedicine. *International Journal of Nanomedicine*, V.2, No.4 (2007) 799-804.
23. *Jaaskelainen A. J., Peiponen K.-E., Raty J. A., Dairy J.* On Reflectometric Measurement of a Refractive Index of Milk. *Journal of Dairy Science*, V.84, No.1 (2001) 38-43.
24. *Zilio S. C.* A simple method to measure critical angles for high-sensitivity differential refractometry. *OPTICS EXPRESS*, V.20, No.2 (2012) 1862-1867.
25. *Quinn J. G., O'Neill S., Doyle A., McAtamney C., Diamond D., MacCraith B. D., O'Kennedy R.* Development and application of surface plasmon resonance-based biosensors for the detection of cell-ligand interactions. *Analytical Biochemistry*, 281 (2000) 135-143.
26. *Li B., Chen J., Long M.* Measuring binding kinetics of surface-bound molecules using the surface plasmon resonance technique. *Analytical Biochemistry*, 377 (2008) 195-201.
27. *Vikinge T. P., Hansson K. M., Benesch J, Johansen K, Ranby M, Lindahl T. L.* Blood plasma coagulation studied by surface plasmon resonance. *J Biomed Optics*, 5 (2000) 51-56.
28. *Hansson K.M., Johansen K., Wettero J., Klenkar G., Benesch J., Lundstrom I., Lindahl T. L., Tengvall P.* Surface plasmon resonance detection of blood coagulation and platelet adhesion under venous and arterial shear conditions. *Biosensors and Bioelectronics*, 23 (2007) 261-268.
29. *Mazumdar S. D., Barlen B., Kämpfer P., Keusgena M.* Surface plasmon resonance (SPR) as a rapid tool for serotyping of *Salmonella*. *Biosensors and Bioelectronics*, 25 (2010) 967-971.
30. *Robelek R., Wegener J.* Label-free and time-resolved measurements of cell volume changes by surface plasmon resonance (SPR) spectroscopy. *Biosensors and Bioelectronics*, 25 (2010) 1221-1224.
31. *Hide M., Tsutsui T., Sato H., Nishimura T., Morimoto K., Yamamoto S., Yoshizato K.* Real-Time Analysis of Ligand-Induced Cell Surface and Intracellular Reactions of Living Mast Cells Using a Surface Plasmon Resonance-Based Biosensor. *Analytical Biochemistry*, 302 (2002) 28-37.
32. *Tanaka M., Hiragun T., Tsutsui T., Yanase Y., Suzuki H., Hide M.* Surface plasmon resonance biosensor detects the downstream events of active PKC in antigen-stimulated mast cells. *Biosensors and Bioelectronics*, 23 (2008) 1652-1658.
33. *Chabot V., Cuerrier C. M., Escher E., Aimez V., Grandbois M., Charette P. G.* Biosensing Based On Surface Plasmon Resonance And Living Cells. *Biosensors and Bioelectronics*, V.24, No.6 (2009) 1667-1674.
34. *Chabot V., Miron Y., Charette P. G., Grandbois M.* Identification of the molecular mechanisms in cellular processes that elicit a surface plasmon resonance (SPR) response using simultaneous surface plasmon-enhanced fluorescence (SPEF) microscopy. *Biosensors and Bioelectronics*, 50 (2013) 125-131.

35. *Van de Hulst H. C.* Light Scattering by Small Particles. JohnWiley, NewYork, (1957).
36. *Champion J. V., Meeten G. H., Senior M.* Refractive index of particles in the colloidal state. *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, 74 (1978) 1319–1329.
37. *Champion J. V., Meeten J. V., Senior M.* Refraction by spherical colloid particles. *J.Coll.Interf.Science.* 72/3 (1979) 471-482.
38. *Alexander K., Killey A., Meeten G., Senior M.* Refractive index of concentrated colloidal dispersions. *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, 77 (1981) 361-372.
39. *Meeten G. H., North E.* Refractive index measurement of turbid colloidal fluids by transmission near the critical angle. *Meas.Sci.Technol.*, 2 (1991) 441-447.
40. *Jarvis P. R., Meeten G. H.* Critical angle measurement of refractive index of absorbing materials: an experimental study. *J. Phys. E: Sci.Instrum*, 19 (1986) 296-298.
41. *Оптика малих частинок і дисперсних середовищ. Монографія / Є. Ф. Венгер, А. В. Гончаренко, М. Л. Дмитрук / Нац. акад. наук України, Ін-т фізики напівпровідників. – К.: Наукова Думка, 1999. – 347 с.*
42. *Bruggeman D.A.G.* Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 24 (1935) 636-664.
43. *Peiponen K.-E., Makinen M. O., Saarinen J. J., Asakura T.* Dispersion theory of liquids containing optically linear and nonlinear Maxwell Garnett nanoparticles. *Optical Rewiev*, 8(1) (2001) 9-17.
44. *Peiponen K.-E., Vartiainen E. M., Saarinen J. J., Makinen M. O. A.* The dispersion theory of optically linear and nonlinear Bruggeman liquids. *Optics communications*, 205 (2002) 17-24.
45. *Nagel T., Ehrentreich-Forster E., Singh M., Schmitt K., Brandenburg A., Berka A., Bier F. F.* Direct detection of tuberculosis infection in blood serum using three optical label-free approaches. *Sensors and Actuators, B* 129 (2008) 934–940.
46. *John G. Quinn, Richard O’Kennedy, Malcolm Smyth, John Moulds, Tom Frame* Detection of blood group antigens utilising immobilized antibodies and surface plasmon resonance. *Journal of Immunological Methods*, 206 (1997) 87–96.
47. *Hansson K. M., Vikinge T. P., Ranby M., Tengvall P., Lundstrom I., Johansen K., Lindahl T. L.* Surface plasmon resonance (SPR) analysis of coagulation in whole blood with application in prothrombin time assay. *Biosensors & Bioelectronics*, 14 (1999) 671–682.
48. *Geer C. B., Rus I. A., Lord S. T., Schoenfisch M. H.* Surface-dependent fibrinopeptide A accessibility to thrombin. *Acta Biomaterialia*, 3 (2007) 663–668.
49. *Rysava J., Dyr J. E., Homol J., Dostalek J., Krizova P., Masova L., Suttner J., Briestensky J., Santar I., Myska K., Pecka M.* Surface interactions of oxidized cellulose with fibrin(ogen) and blood platelets. *Sensors and Actuators, B*. 90 (2003) 243–249.
50. *Robelek R.* Surface plasmon resonance sensors in cell biology: basics and application. *Bioanalytical reviews*, V.1, No.1 (2010) 57-72.
51. *Li H.,* Measurement method of the refractive index of biotissue by total internal reflection. *Applied Optics*, V. 35, No.10 (1996) 1793-1795.
52. *Li H., Lin L., Xie S.* Refractive index of human whole blood with different types in the visible and near-infrared ranges. *Proceedings of SPIE*, 3914 (2000) 517-521.
53. *Geake J. E., Mill C. S, Mohammadi M. S.A* linear differentiating refractometer. *Meas.Sci.Technol*, 5 (1994) 531-539.
54. *Grassi J. H., Georgiadis R. M.* Temperature-Dependent Refractive Index Determination from Critical Angle Measurements: Implications for Quantitative SPR Sensing. *Anal. Chem.*, 71 (1999) 4392-4396.
55. *Gridina N., Dorozinsky G., Khristosenko R., Maslov V, Ushenin Yu., Shirshov Yu.* Surface plasmon resonance biosensor. *Sensors and Transducers*, 149, №2 (2013) 60-68.
56. *Манойлов Э. Г., Кравченко С. А., Снопко Б. А.* Методология объектно-ориентированного моделирования процессов адсорбции: особенности динамики формирования и пространственной самоорганизации поверхностных структур. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, В.51 (2016) 135-142.

Институт физики полупроводников  
им. В.Е. Лашкарева НАН Украины  
41, проспект Науки,  
03680 Киев, Украина  
biosen@isp.kiev.ua

Получено 02.11.2018 г.