

УДК

Ю. М. Ширшов, А. В. Самойлов, Р. В. Христосенко,  
Ю. В. Ушенин, В. М. Мирский

Институт физики полупроводников НАН Украины  
Киев, Украина

\*Институт химии Университета Регенсбург, Германия

## Анализ и численное моделирование ППР-спектрометров с механической разверткой по углу: алгоритм определения угловой позиции минимума

*Проанализированы результаты компьютерного моделирования измерений углового спектра плазмон-поляритонного резонанса (ППР) в металлических пленках с использованием прибора Biosuplar-2 с коллимированным пучком и механической разверткой по углу. Показано, что использование ретроотражающей призмы и угол полного внутреннего отражения (ПВО) позволяет получить количественные характеристики ППР спектра. Определены оптимальные параметры для различных алгоритмов определения углового положения ППР. На примере измерения показателей преломления осушенного воздуха и гелия осуществлена экспериментальная проверка оптимального алгоритма определения  $\varphi_{min}$ .*

*Ключевые слова: поверхностный плазмонный резонанс, компьютерное моделирование, определение угла ППР.*

### Введение

Поверхностный плазмонный резонанс (ППР) является оптическим возбуждением поверхностных плазмонов или волн плотности заряда на поверхности раздела между проводником (например, серебро или золото) и диэлектриком (диэлектрик может быть газом, жидкостью или твердым телом). Резонансный волновой вектор, связанный с оптическим возбуждением поверхностных плазмонных волн, зависит от показателя преломления металла и контактирующего с ним диэлектрика. Основанный на явлении ППР рефрактометрический метод с успехом использовался для анализа оптических свойств широкого круга веществ, начиная от газов (например, газы анестезирующего средства) [1] до жидкостей (например, анализ бинарной системы метанола в воде) [2] и твердых тел (например, неорганические твердые частицы [3] и органические пленки Langmuir-Blodgett [4]).

Основным преимуществом методов, основанных на явлении поверхностного плазмонного резонанса (ППР) является возможность зондирования изменений комплексного показателя преломления, которые происходят на границе металл-диэлектрик. Таким образом, любое физическое явление на этой границе, которое приводит к изменению показателя преломления, может быть использовано для получения отклика при создании сенсора.

Вначале явление ППР применялось для исследования оптических свойств тонких металлических пленок [5], затем на основе этого явления был создан многогранный метод, используемый для разнообразных применений, таких как: измерение кинетики изменения поглощения и преломления тонких пленок [6], кинетики биомолекулярных взаимодействий [7], детектирование газов [1, 8], модуляции света [9], ППР микроскопия [10] и др.

Для регистрации эффекта ППР использовались различные принципы: запись интенсивности отраженного света на полувысоте плазмонного минимума [11], использование конвергирующего светового пучка и координатно-чувствительного регистратора [12], механическое сканирование по углу [13], при этом применяют как лазерный источник излучения, так и источники немонохроматического излучения [14].

Наибольшее распространение приобрел прибор Биакор [15, 16], который открыл эпоху использования эффекта ППР в биологии. Его наиболее существенным преимуществом является возможность регистрации кинетики биоспецифических реакций *in situ*, что ранее требовало введения специальных меток в реагирующие молекулы. Постоянно появляются новые методы и разработки как фундаментального так и прикладного плана, способные регистрировать кинетику образования биомолекулярных пленок на металлической поверхности. Сюда следует отнести Biosuplar [17, 18], NipponLaser Electronics SPR, [19], TISPR (США) [20], Leica [21], не считая большого количества самодельных приборов.

Появление новых модификаций приборов свидетельствует об актуальности направления и наличии достаточно большого количества нерешенных задач, требующих непрерывной модернизации сенсоров такого типа и приспособления их к изменяющимся требованиям по таким параметрам как чувствительность, точность измерения, воспроизводимость результатов, особенно в тех случаях, когда необходимо иметь абсолютные значения измеряемых параметров.

В то же время, несмотря на наличие ряда обзоров (см., например [22]), в литературе практически отсутствуют аналитические исследования технических характеристик приборов, результаты компьютерного моделирования реальных приборов, включающих механическую, оптическую и программную составляющие (за исключением самых последних публикаций [23, 24]). Такие исследования могут оказаться полезными при решении задач адаптации приборов на основе ППР к новым классам возникающих задач.

## **Анализ известных схем измерений**

Множество существующих технических решений может быть представлено в виде двух классов, отличающихся по типу расходимости падающего пучка: устройства с коллимированным пучком и устройства с фокусированным пучком.

**Устройства с фокусированным пучком.** Устройства этого типа наиболее широко применяются в биологических исследованиях, где нет необходимости измерять кривую ППР целиком, а требуется лишь регистрировать угловое смещение минимума кривой ППР в процессе молекулярных взаимодействий. Эти смещения редко превышают 1 градус, поэтому можно воспользоваться сходящимся пучком с углом сходимости в несколько градусов и непрерывно измерять угловое распределение интенсивности сигнала с помощью линейки фоточувствительных элементов, располагаемой перпендикулярно (или параллельно) плоскости падения света.

Положение минимума здесь становится эффективной величиной, зависящей не только от формы кривой ППР, но также от параметров лазера (гауссова ширина пучка) и оптической системы (абберации цилиндрической линзы). Несомненным преимуществом такой схемы является ее экспрессность и отсутствие механических частей развертки. Точность регистрации здесь может быть достигнута большая, однако все угловые значения являются относительными и выражаются в относительных единицах — RU (relative units). Для прибора типа БИАКОР 1 RU соответствует примерно 0,3 угловых секунды. Точность регистрации здесь определяется в основном количеством элементов в линейке фоточувствительных элементов и разрядностью АЦП, осуществляющих преобразование фототок-число. Особенностью такой схемы измерений является также существование выбранной оси перпендикулярно линейке фоторегистраторов, вдоль которой могут располагаться отдельные ячейки сенсорного массива, т.е. увеличение числа регистрирующих элементов (ячеек) возможно только вдоль линии. Это сразу значительно повышает требования к оптической схеме, например, вынуждает к применению дополнительных микроскопов [25].

**Устройства с коллимированным пучком.** В этом случае для получения кривой ППР используется механическое сканирование по углу падения, либо качественные измерения изменения интенсивности отраженного луча при постоянном угле падения (выбираемом обычно на крутом склоне кривой ППР) [13]. Их преимуществом является минимальная неопределенность величины угла падения, ограничивающаяся лишь дифракционной расходимостью лазерного источника. Такие устройства позволяют естественным образом получать наиболее корректные значения кривой ППР в широком диапазоне углов и производить подгонку теоретической и экспериментальной ППР-кривых. Другим преимуществом является возможность исследования больших поверхностей и осуществлять принцип ППР-микроскопа и построения многоканальных приборов-матриц [27], если в качестве регистратора применяются ПЗС-матрицы. Наиболее существенным недостатком является низкая экспрессность измерения, связанная с наличием механической развертки. В зависимости от конкретного назначения устройств источниками ошибок измерений здесь являются неточности в определении угла, связанные с типом развертки по углу. Существенный вклад в неточность измерений может внести взаимодействие луча с элементами оптической схемы (диафрагмы, ячейки), а также математическая процедура определения минимума кривой, если только не применяется процедура подгонки всей кривой целиком.

Основным объектом анализа в настоящей работе будут приборы серии Biosuplar (Analytical micro-systems), которые являются универсальными при реги-

страции ППР в случаях когда в качестве диэлектрика используют жидкости и газы, разработанный и описанный ранее в [18, 28, 29]. Здесь в качестве источника света используется лазерный светоизлучающий диод с оптической системой формирования коллимированного пучка. Для реализации эффекта ППР обычно используют призму с плоскими гранями либо полуцилиндрическую призму. В приборе Biosuplar используется призма с плоскими гранями, так как только в этом случае можно достичь строгой определенности в задании угла падения - только дифракционная расходимость луча в призме нарушает условие постоянства угла падения. Пучок света пересекает боковую грань призмы, расположенной на вращающейся платформе, и освещает участок пленки золота, находящийся внутри ячейки.

В приборе Biosuplar (рис. 1) использована ретроотражающая призма для исключения угловой юстировки регистратора при вращении столика. После отражения от задней грани призмы световой пучок выходит обратно и регистрируется.

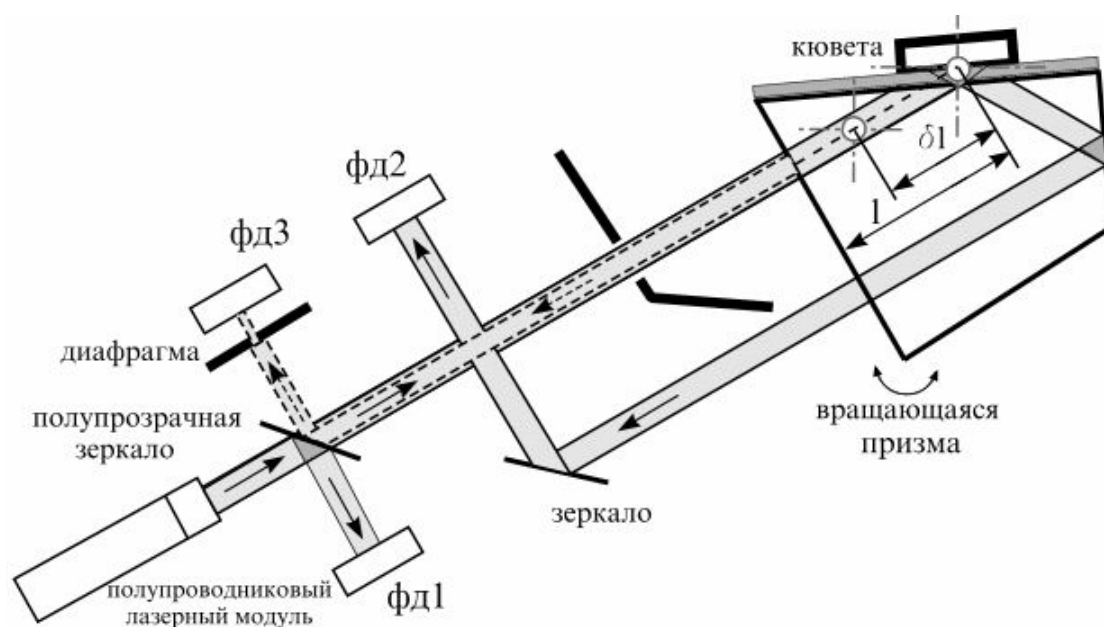


Рис. 1. Оптическая схема прибора Биосуплар-2

Три фотодиода применены в приборе: для контроля мощности падающего пучка (фд1), регистрации отраженного (фд2) и для абсолютной угловой калибровки (фд3). Последняя фиксируется по автоколлимации, с использованием щели шириной 100 мкм. В момент, когда отраженный от передней грани призмы пучок совпадает с падающим, фотодиод фд3 фиксирует максимум отраженного света при определенном угле поворота призмы (рис. 2а). Это значение угла приписывается начальному положению призмы, соответствующего углу падения 45 или  $61 \pm 0,00001$  угл. градуса. Это положение определяется максимально точно с помощью полиномиальной аппроксимации (рис. 2а) и используется для периодической калибровки абсолютного значения угла поворота призмы в воздухе. Далее, с учетом этого угла, показателя преломления призмы и ее геометрических размеров, вы-

числяется начальный угол падения пучка в стекле. Для дополнительного контроля корректности определения абсолютных углов используется угол полного внутреннего отражения (ПВО), поскольку он однозначно определяется показателями преломления стекла ( $n_g$ ) и среды ( $n_a$ ) и не зависит от параметров системы слоев участвующих в эффекте ППР. Для этого на экспериментальной кривой ППР определяется угол, соответствующий максимальному значению производной от отраженного сигнала по углу поворота  $dI/d\varphi$ , который сравнивается в рассчитанном значении  $\arcsin(n_a/n_g)$ .

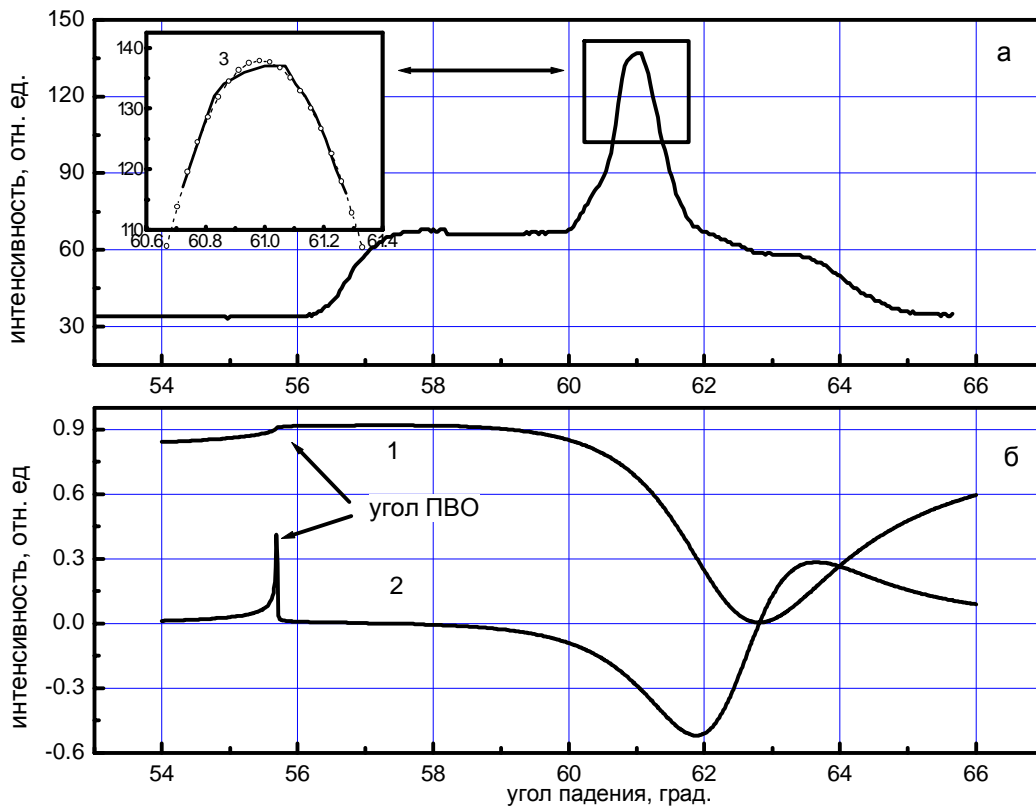


Рис. 2. а) калибровочная кривая для определения абсолютных углов; б) 1 — кривая ППР; 2 — первая производная от кривой ППР по углу, для определения угла ПВО с целью проконтролировать точность определения абсолютных углов и введения поправочного коэффициента

Указанный подход дает возможность определять абсолютное значение угла при измерениях ППР для определенной исследуемой системы, что затем позволяет извлекать оптические константы слоев многослойной системы специально разработанного программного обеспечения. Это является существенным достоинством данного прибора.

Для правильного измерения интенсивности отраженного пучка необходимо учесть соотношение геометрических параметров пучка и размеров прибора, в частности, ячейки (кюветы). Реализовать измерение интенсивности отраженного

пучка можно двумя способами: 1) — регистрировать полную интенсивность пучка фотоприемником с размерами, превышающими геометрические размеры пучка, при этом регистрируется вся мощность, независимо от однородности освещения по площади светового пятна, и 2) — создать однородное освещение всей грани призмы и регистрировать свет только в участках, отраженных от исследуемой поверхности. В последнем случае необходимо применение матрицы фотоприемников и автоматизированная система выбора того пикселя, который соответствует отражению от избранной точки. Кроме того, необходимо учитывать неизбежный параллакс, что потребует регистрации движущейся во времени координаты пикселя.

В нашем случае выбран первый способ, что позволяет упростить прибор. Для минимизации перемещения пятна по поверхности золотой пленки ось вращения поворотной платформы не совпадает с центром кюветы на поверхности золотой пленки, а смещена по направлению к источнику излучения на расстояние  $\delta l$ , равное  $(n - 1)l$ , где  $l$  — расстояние от точки в центре кюветы на поверхности золотой пленки до точки вхождения падающего пучка в призму.

В качестве источника излучения использовался лазерный светоизлучающий диод, где собственно излучающей областью является узкая щель размером  $10 \times 0,2$  мкм, из которой выходит расходящийся луч, с расходимостью  $10 \times 40$  градусов параллельно и перпендикулярно излучающему штриху соответственно. Излученный свет может быть преобразован в параллельный (ограниченный дифракционной расходимостью) луч размерами примерно  $3 \times 1$  мм. В этом случае площадь ячейки для исследований может быть ограничена диаметром 8 мм и толщиной 50–100 мкм.

Среди режимов работы прибора Биосуплар можно выделить два основных - режим снятия полной кривой ППР, где диапазон изменения угла максимален (около 17 градусов в воздухе). Такой режим используется обычно для последующего сопоставления экспериментальной и теоретической кривых с целью определения нескольких параметров отражающей системы — толщин и оптических констант отдельных слоев. Другой режим работы - сканирование небольшого участка по углу падения излучения непосредственно вблизи минимума кривой ППР для отслеживания кинетики изменения только положения минимума кривой ППР под действием некоторых факторов — адсорбции биомолекул, изменения показателя преломления жидкости или газа. В этом режиме смещение минимума необходимо отслеживать с высокой точностью, что и определяет чувствительность прибора как биосенсора.

Рассмотрим второй режим работы, поскольку он наиболее часто употребим. Угловое положение вращающейся платформы  $\theta_i$  определяется номером шага  $i$  механизма вращения и начальным углом  $\theta_0$ :  $\theta_i = \theta_0 + \Delta\theta \times k(i) \times i$ . Здесь  $\Delta\theta$  — шаг угла,  $k(i)$  — поправка на нелинейность (почти постоянная величина с точностью до долей процента), что определяется конструкцией. В дальнейшем будем считать, что гистерезис механической системы отсутствует (измерительный цикл проводится в одну сторону).

Каждому значению  $i$  соответствует интенсивность отраженного луча  $I_i(\theta_i) = I_0 \times R(\theta_i)$ , где  $R$  — коэффициент отражения, определяемый условием возбуждения поверхностного плазмона. Отметим, что значение  $R(\theta_i)$  может быть рассчита-

но как по приближенной формуле [30, 31] для слоистых систем «стекло – золотая пленка – диэлектрик – внешняя среда», так и точно [32]. На практике же основная задача сводится к измерению кривой  $I_i(\theta_i)$  с возможно большей точностью для определения углового положения минимума кривой ППР.

Таким образом, для наилучшего функционирования прибора необходим выбор оптимального приема нахождения экстремума экспериментальных кривых — угла максимума фототока фдЗ для регистрации точного угла ПВО и угла минимума кривой ППР.

Рассмотрим несколько вариантов.

1. Непосредственное определение положения шагового двигателя с минимальным значением сигнала.

2. Определение среднего значения ряда медиан в окрестности минимума

3. Аппроксимация кривой  $R(\theta_i)$  в окрестности минимума полиномами различной степени с последующим дисперсионным анализом.

Проанализируем каждый из подходов с использованием компьютерного моделирования процесса измерения. В качестве «экспериментальной» зависимости будем использовать кривую  $R(\theta_i)$ , полученную расчетным путем по модели ППР с последующим введением шумового сигнала разной амплитуды.

**Прямое определение номера пикселя** с минимальным значением сигнала наталкивается на существенные трудности, связанные с ограниченностью числа разрядов значащих цифр. На рис. 3б показан в укрупненном виде участок реальной ППР-кривой вблизи минимума в координатах, «угол – интенсивность»

. Видно, что нескольким значениям угла соответствует одно и то же значение интенсивности. Это означает, что положение минимума не определено от угла  $62,787^\circ$  до  $62,836^\circ$ . Конечно, можно принять за положение минимума середину указанного отрезка, что дает  $\theta_{\min} = 62,812^\circ$ , однако очевидно, что такой алгоритм неприменим для точного определения основного значения измерений.

**Определение среднего значения ряда медиан** предполагает расчет середины отрезка, соответствующего разности начального и конечного углов при одинаковом значении интенсивности:  $\theta_j = \theta_{begj} + (\theta_{begj} - \theta_{endj})/2$ . Здесь  $\theta_{begj}$  и  $\theta_{endj}$  — начальное и конечное значение углового интервала, соответствующего сигналу с уровнем  $I_j$ . В этом случае получаем  $\theta_{\min} = 1/N \sum \theta_j$ . Для случая показанного на рис. 3б расчет дает  $(62,801 \pm 0,0043)^\circ$ . Однако это значение может существенно отличаться от положения расчетного минимума по формуле  $\theta_{\min} = 62,808^\circ$ . Так, на рис. 4 показано отклонение текущего значения  $\theta_j$  от среднего значения угла рассчитанного в предыдущем случае. Возрастание  $j$  соответствует увеличению интенсивности. Во всем диапазоне изменения  $j$  не наблюдается строго горизонтального участка, который можно было бы охарактеризовать истинным положением минимума. Найденное программно значение  $\theta_{\min} = 62,801^\circ \pm 0,0043^\circ$  существенно отличается от числа, найденного прямым определением номера пикселя с минимальным сигналом  $\theta_{\min} = 62,812^\circ$ .

**Аппроксимация кривой  $R(\theta_i)$  в окрестности минимума полиномами различной степени с последующим дисперсионным анализом.** В этом случае в качестве экспериментальной кривой использовалась расчетная кривая ППР, так как в этом случае был исключен шум и влияние параметров прибора и системы

слоев. При этом истинное положение  $\theta_{\min}$  известно заранее и по отношению к нему будут анализироваться результаты аппроксимаций полиномами различных степеней.

На рис. 3 показана расчетная кривая (сплошная линия) и полиномы (квадратная и кубическая параболы — пунктирные линии), аппроксимирующие ее в окрестности минимума. В качестве нулевой отметки по углу на рис. 3 использовано положение «истинного» минимума кривой. Основной вывод следующий: истинная кривая ППР в окрестности минимума отличается как от полинома 2-й так и 3-й степени, однако в последнем случае отличия значительно менее существенны. Очевидно, что коэффициенты аппроксимирующих полиномов будут сильно зависеть от углового диапазона подгонки и рассчитанное значение  $\theta_{\min}$  будет приближаться к истинному при его уменьшении.

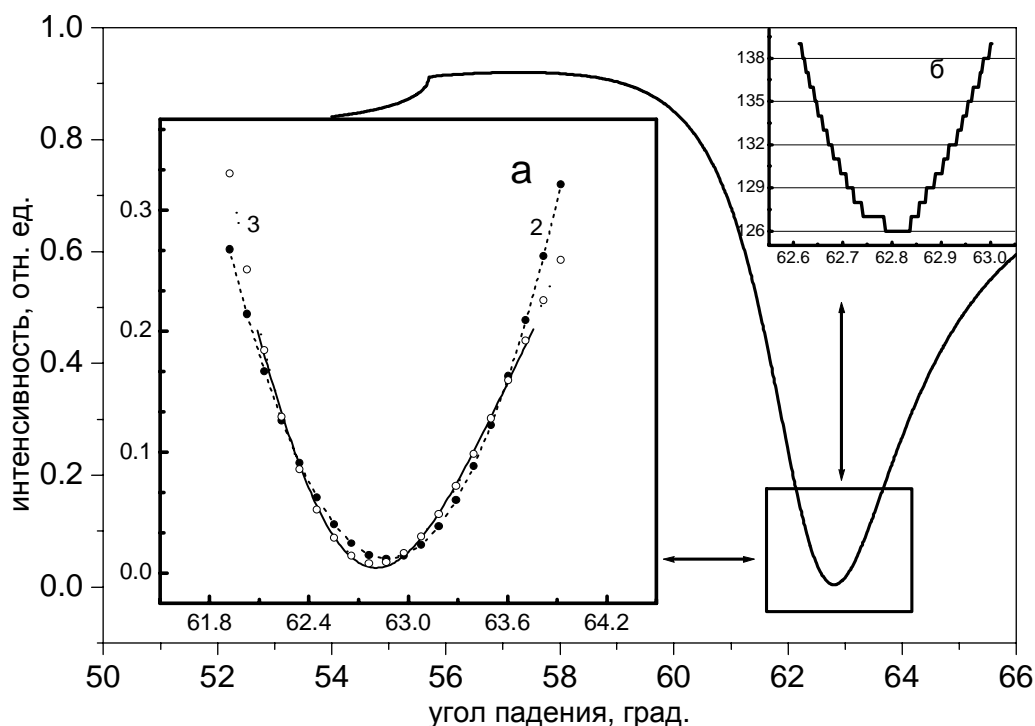


Рис. 3. Рассчитанная кривая ППР (сплошная линия); а) полиномы (квадратная и кубическая параболы — пунктирные линии), аппроксимирующие ее в окрестности минимума; б) участок реальной ППР-кривой вблизи минимума в укрупненном виде

Для определения положения минимума полинома  $\theta_{\min}$  использовались следующие соотношения: для  $n = 2$   $x_{\min} (n = 2) = -a_1/2a_2$ , для  $n = 3$   $x_{\min} (n = 3)$  имеет два решения  $(-a_2 \pm \sqrt{a_2^2 - 3a_3a_1})/3a_3$ . Выбирается ближайший к  $x_{\min} (n = 2)$  для



$n = 4,5x_{\min}$  ( $n = 4,5$ ) определялся минимизацией  $y(x) = \sum_{i=0}^n a_i x^i$  с соответствующим набором коэффициентов  $a_i$  в области  $x_{\min (n=3)}$  [33].

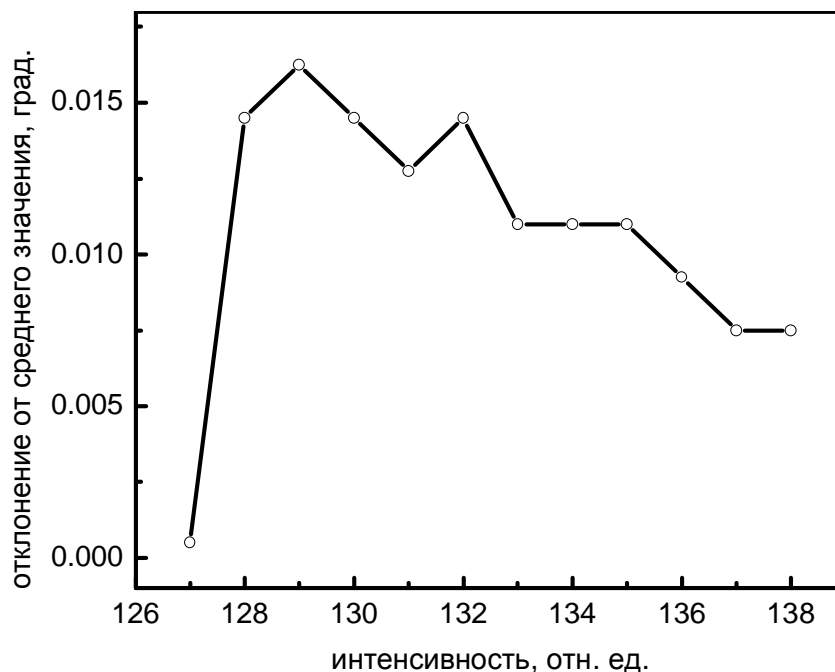


Рис. 4. Отклонение рассчитанного значения  $\theta_{\min}$  от среднего для каждой из медиан, показанных на рис. 3б.

На рис. 5 приведены значения  $\theta_{\min}$  в зависимости от углового диапазона усреднения для полиномов 2-й, 3-й, 4-й и 5-й степени. Истинное положение минимума соответствует  $\theta_0 - \theta_{\min} = 0$ . Очевидно, что полиномы четных степеней дают значение  $\theta_{\min}$  превышающее  $\theta_0$ , в то время как полиномы нечетной степени дают значение несколько ниже  $\theta_0$ . При этом угловой диапазон весьма значителен — до  $\pm 1,5$ – $2$  градусов. Представляется очевидным, что для практических целей наиболее приемлем полином 3-й степени, который, с одной стороны, дает весьма близкое к  $\theta_0$  расчетное значение  $\theta_{\min}$ , а с другой — не требует больших ресурсов при вычислениях в случае перехода от лабораторных установок на базе компьютеров к мобильным приборам со встроенным микроконтроллером. На современном этапе развития компьютерной техники существуют высокопроизводительные контроллеры, однако их применение при конструировании приборов ведет к его значительному подорожанию при незначительном улучшении метрологических характеристик прибора.

Хотя основным измеряемым параметром при регистрации эффекта ППР является обычно угловое положение минимума отражения, обычно имеется в виду, что в конечном итоге будет с большой точностью определен показатель прелом-

ления внешней среды  $N$ . Поэтому представляется целесообразным исследовать влияние шума и степени аппроксимирующего полинома на точность определения  $N$  по сдвигу положения минимума кривой ППР. Для этого по точной формуле рассчитывались ППР кривые и определялось положение минимума при изменении показателя преломления на  $1 \times 10^{-5}$  в двух различных диапазонах: от 1,3300 до 1,3301 и от 1,33600 до 1,3361. Затем для каждого изменения показателя преломления расчетная кривая аппроксимировалась параболой и полиномом третьей степени и для этих кривых определялся минимум. Как было показано выше, кривая ППР достаточно хорошо описывается параболой или полиномом третьей степени только на небольшом интервале углов в районе минимума; поэтому диапазон углов был выбран  $\pm 0,5^\circ$  относительно  $\theta_{\min}$ .

Отклонение от среднего значения, град.

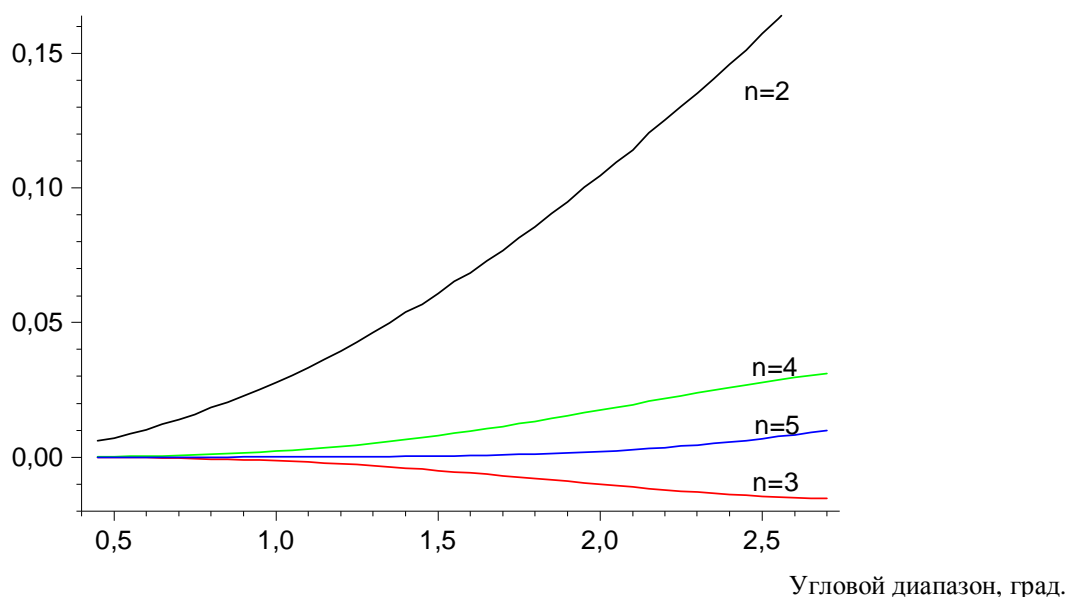


Рис. 5. Значения рассчитанного значения  $\theta_{\min}$  в зависимости от углового диапазона усреднения для полиномов 2-й, 3-й, 4-й и 5-й степени

Результаты расчета показаны на рис.бв, б, откуда следует, что между значением  $N$  и величиной  $\theta_{\min}$  существует линейная связь независимо от степени аппроксимирующего полинома. Однако при аппроксимации расчетной кривой полиномом третьей степени найденное значение  $N$  оказывается ближе к истинному, чем при аппроксимации параболой, а значит абсолютная ошибка определения меньше.

Представляется важным проанализировать влияние шума на точность определения  $\theta_{\min}$ . С этой целью "экспериментальная кривая" зашумлялась путем изменения интенсивности случайным образом по закону  $R_j(\theta_j) = R_{j0}(\theta_j) + \delta * R(j)$ , где индекс "0" относится к точному значению,  $R(j)$  — случайная функция с максимальным значением амплитуды 1,  $\delta$  — амплитуда шумовой добавки (от 0 до 10 % максимального значения интенсивности на анализируемом интервале). Величина

$x_{\min}$  определялась аппроксимацией полиномом третьей степени. В качестве варьируемой величины было избрано значение показателя преломления внешней среды  $N_a$ . Модельный эксперимент заключался в том, что:

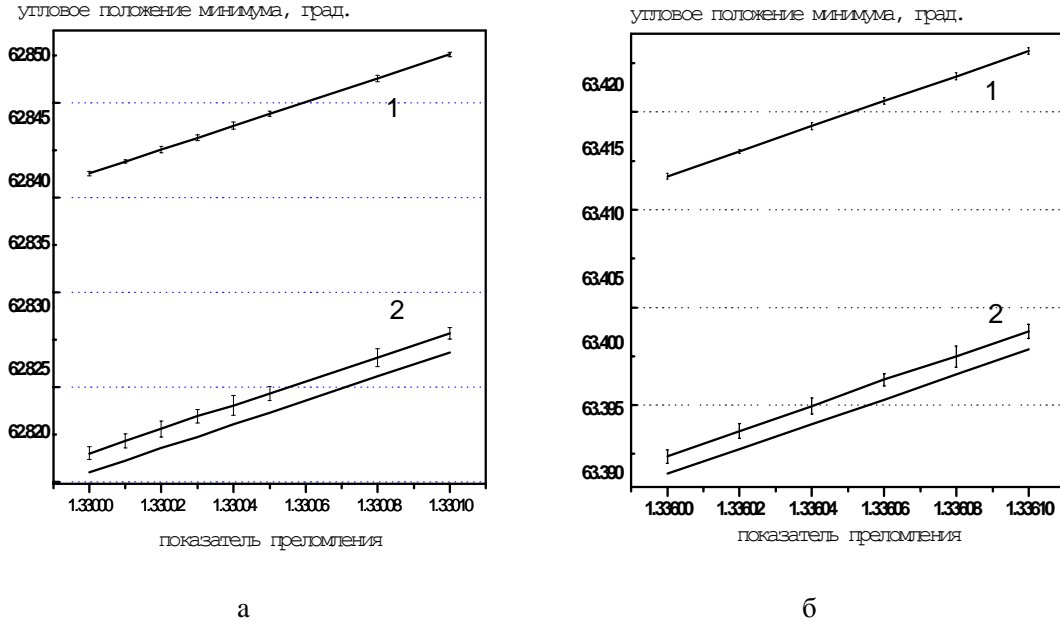


Рис. 6: а) положение минимума при аппроксимации ППР кривой параболой и полиномом третьей степени (1,33...1,3301); б) положение минимума при аппроксимации расчетной кривой параболой и полиномом третьей степени (1,336...1,3361)

1) рассчитывалось точное значение кривой  $R_j(\theta_j)$  в 64 или 400 точках интервала  $\pm 0,5$  градуса около минимума, соответствующая некоторому значению  $N_p$  и находилось точное значение  $\theta_{\min}$ , соответствующее каждому значению  $N_p$ , и строилась зависимость  $\theta_{\min}(N_p)$ .

2) «экспериментальная кривая» зашумлялась с амплитудой 5 % от максимальной величины  $R$  по вышеуказанному правилу.

3) производился поиск  $\theta_{\min 1}$  после зашумления.

1. используя известную зависимость  $\theta_{\min}(N_p)$ , по значению  $x_{\min 1}$  рассчитывалась величина  $N_{p1}$ , а также ошибка  $\delta N = N_p - N_{p1}$ , связанная с наличием шума.

Из рис. 6 и 7 следует, что аппроксимация полиномом третьей степени дает значения углов и показатель преломления с меньшей абсолютной ошибкой, однако при зашумлении расчетной кривой аппроксимация параболой дает меньшее СКО. Также очевидно, что шум с таким значением максимальной амплитуды и распределением практически не влияет на определение показателя преломления, т.е. ошибка по показателю преломления за счет введения такого шума мала по сравнению с систематической ошибкой аппроксимации расчетной кривой на заданном диапазоне углов.

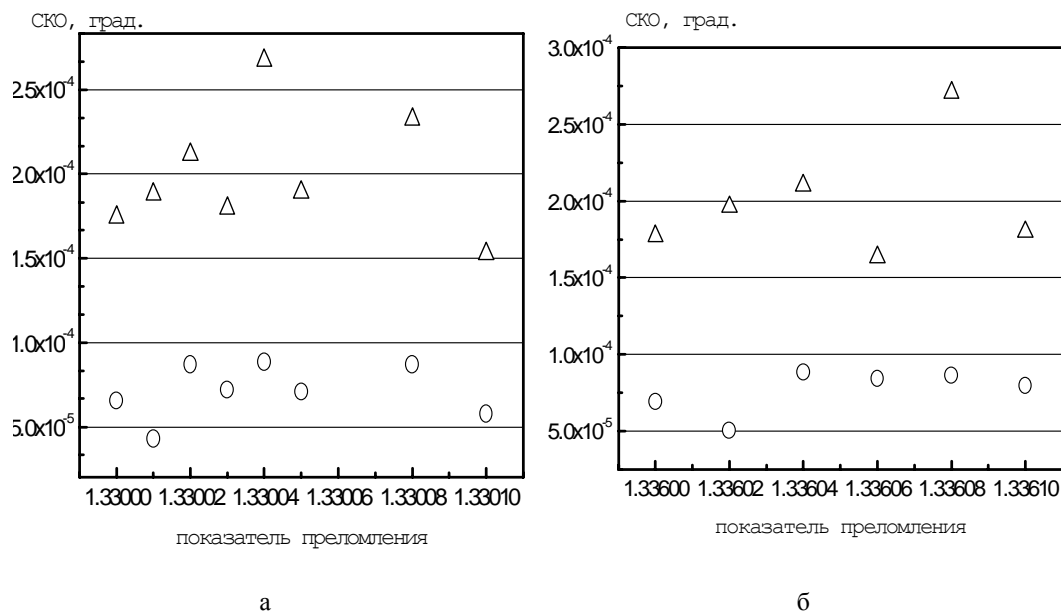


Рис. 7: а) СКО определения показателя преломления при аппроксимации расчетной зашумленной ППР кривой параболой (O) и полиномом третьей степени ( $\Delta$ ) (1,33...1,3301); б) СКО определения показателя преломления при аппроксимации расчетной зашумленной ППР кривой параболой (O) и полиномом третьей степени ( $\Delta$ ) (1,336...1,3361).

Таким образом, аппроксимацию параболой целесообразней использовать при изучении кинетики реакций, а полиномом третьей степени — для определения абсолютного показателя преломления. Однако, систематическая ошибка, связанная с аппроксимацией, может быть в принципе откорректирована, так что использование аппроксимации параболой и полиномом третьей степени при определении  $N$  становится равноприемлемым.

Также вызывает интерес анализ количества «экспериментальных точек» на определяемое значение  $\theta_{\min}$  и  $N$ . Используя ранее описанный порядок были рассчитаны значения  $\delta N$  для различного количества "экспериментальных точек" и максимальной амплитуды шума в случае применения полинома 3-й степени. Результаты расчета приведены в таблице.

	64 точек, $\delta = 1\%$			400 точек, $\delta = 1\%$		
	$N_p$	$N_{p1}$	$\delta N$	$N_p$	$N_{p1}$	$\delta N$
1	1.330000	1.32999893	-1.07e-06	1.330000	1.32999948	-5.19e-07
2	1.330010	1.33000880	-1.2e-06	1.330010	1.33000948	-5.2e-07
3	1.330100	1.33009860	-1.4e-06	1.330100	1.33009931	-6.86e-07
4	1.331000	1.33099847	-1.53e-06	1.331000	1.33099934	-6.65e-07
	64 точек, $\delta = 5\%$			400 точек, $\delta = 5\%$		
5	1.330000	1.32999618	-3.82e-06	1.330000	1.32999529	-4.71e-06
6	1.330010	1.33000616	-3.84e-06	1.330010	1.33000531	-4.69e-06
7	1.330100	1.33009628	-3.72e-06	1.330100	1.33009545	-4.55e-06
8	1.331000	1.33099694	-3.06e-06	1.331000	1.33099543	-4.57e-06

Из приведенных данных можно сделать такие выводы:

1. Наличие шума в экспериментальной кривой порядка 1 % приводит к ошибкам определения показателя преломления среды порядка  $10^{-6}$  при 64 измеряемых точках и примерно в два раза меньше при 400 измеряемых точках, т.е. увеличение количества измеряемых точек примерно в пять раз уменьшает ошибку в определении  $N_p$  вдвое.

2. Увеличение амплитуды шума в пять раз ухудшает точность определения  $N_p$  примерно в три раза (колонка 3) и это ухудшение практически не может быть скомпенсировано увеличением числа измеряемых точек. Наоборот, увеличение количества измеряемых точек ведет к увеличению ошибки (сравни колонки 3 и 6, ряды 5–8). Это означает, что при большом шумовом сигнале (порядка 5 %) бессмысленно увеличивать количество шагов измерений.

## Эксперимент

Для демонстрации возможностей прибора Биосуплар нами проведено измерение показателя преломления воздуха. Учитывая, что в данном эксперименте необходимо измерять абсолютные значения  $\varphi_{\min}$  и исходя из вышеприведенных результатов, нами было выбран в качестве аппроксимирующего полином третьей степени, количество экспериментальных точек снижено путем интерполяции до 100; диапазон сканирования по углу выбран  $\pm 0,5$  градуса относительно минимума. В качестве внешней среды с известным показателем преломления были выбраны воздух и гелий, имеющие значения 1,0003 и 1,0000296 соответственно [34]. Это обстоятельство позволяет проводить количественное сравнение полученных результатов, поскольку воздух и гелий, являясь постоянными газами, не сорбируются на поверхность золотой пленки. Осушенный воздух или гелий из баллона последовательно вводились в ячейку аппарата Биосуплар-2.

Плазмон-поляритонный резонанс возбуждался в пленке золота (толщиной примерно 45нм), напыленной термически на адгезивный слой хрома (примерно 5 нм). На рис. 8 показаны результаты измерений позиции  $\varphi_{\min}$  при напуске последовательно осушенного воздуха и гелия в режиме track-mode. Видно, что для воздуха позиция минимума составляет  $43,802 \pm 0,0015$  градусов, для гелия —  $43,788 \pm 0,0016$  градусов. Разница в 47,878 угловых секунд должна быть приписана разнице в показателях преломления. Она составляет  $0,000365 \pm 3,85e-5$ , что хорошо согласуется с табличными значениями [35].

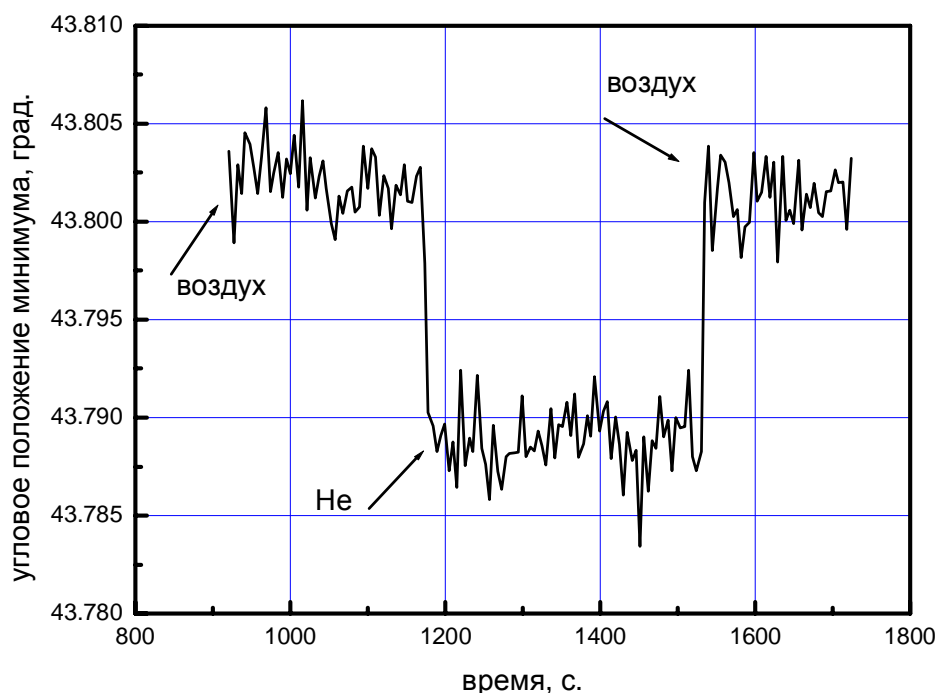


Рис. 8. Изменение позиции плазмонного резонанса при напуске последовательно осушенного воздуха и гелия

## Заключение

Проведено компьютерное моделирование измерений углового спектра плазмон-поляритонного резонанса в пленках металлов в аппарате Биосуплар-2 с коллимированным пучком и механическим сканированием по углу. Показано, что применение ретроотражающей призмы и угловой позиции ПВО позволяет получать количественные характеристики углового спектра ППР в диапазоне  $\pm 9$  градусов относительно нормали. Определены оптимальные параметры алгоритма определения угловой позиции ППР — полином 2-й или 3-й степени (в зависимости от того, необходимо определять абсолютное или относительное значение угла ППР), диапазон аппроксимации  $\pm 0,5$  градуса, количество экспериментальных точек около 100. На примере измерения показателей преломления воздуха и гелия проведена экспериментальная проверка оптимального алгоритма определения  $\varphi_{\min}$ .

1. Liedberg B., Nylander C., Lundstrom I. Surface Plasmon Resonance For Gas Detection and Bio-sensing // Sensors and Actuators. — 1983. — N 4. — P. 299–304.
2. Matsubara K., Kawata S., Minami S. Optical Chemical Sensor Based on Surface Plasmon Measurement // Applied Optics. — 1988. — 27. — P. 1160–1163.
3. H. Xu and M. Käll Modeling the optical response of nanoparticle-based surface plasmon resonance sensors // Sensors and Actuators. — B Vol. 87, N 2. — P. 244–249.

4. *Rella R., Siciliano P., Quaranta F., Primo.T., Valli.L., Schenetti L., Mucci A., Iarossi D.* Gas Sensing Measurements and Analysis of the Optical Properties of Poly [3-(butylthio)thiophene] Langmuir-Blodgett films *Sensors and Actuators B68* (2000) 203-209
5. *Rothenhausler B., Duschi C., Knoll W.* Plasmon Surface Polariton Fields for the Characterization of Thin Films // *Thin Solid Films*. — 1988. — **159**. — P. 323–330.
6. *Bruijn H., Altenburg B., Kooyman R., Greve J.* Determination of Thickness and Dielectric Constant of Thin Transparent Dielectric Layers Using Surface Plasmon Resonance // *Optics Communications*. — 1991. — **82**. — P. 425–432.
7. *Fagerstam L., Frostell-Karlsson A, Karlsson R., Persson B., Ronnberg I.* Biospecific Interaction Analysis Using Surface Plasmon Resonance Detection Applied to Kinetic, Binding Site and Concentration Analysis // *J. Chrom.* — 1992. — **597**. — P. 397–410.
8. *Jory M.J., Vukusic P.S., Sambles J.R.* Development of a Prototype Gas Sensor Using Surface Plasmon Resonance on Gratings // *Sensors and Actuators B*. — 1994. — **17**. — P. 203–209.
9. *Wang Y., Simon H J.* Electrooptic Reflection with Surface Plasmons // *Optical and Quantum Electronics*. — 1993. — **25**. — P. S925–S933.
10. *Bruijn H., Kooyman R., Greve J.* Surface Plasmon Resonance Microscopy: Improvement of the Resolution by Rotation of the Object // *Applied Optics*. — 1995. — **32**(13). — P. 2426–2430.
11. *Okamoto T., Kamitama T., Yamaguchi I.* All-optical Spatial Light Modulator with Surface Plasmon Resonance // *Opt. Lett.* — **18**(18). — P. 1570–1572.
12. *Knoll W.* Optical Characterization of Organic Thin Films and Interfaces with Evanescent Waves. — *MRS Bulletin*. — 1991. — **16**. — P. 29–39.
13. *Dougherty G.* A Compact Optoelectronic Instrument with a Disposable Sensor Based on Surface Plasmon Resonance // *Meas. Sci. Technol.* — 1993. — **4**. — P. 697–699.
14. *Jorgenson R.C., Yee S.S.* Control of the Dynamic Range and Sensitivity of the Surface Plasmon Resonance Based Fiber Optic Sensor // *Sensors and Actuators A*. — 1994. — **43**. — P. 44-48
15. *Liedberg B., Lundstrom I., Stenberg E.* Principles of Biosensing with an Extended Coupling Matrix and Surface Plasmon Resonance // *Sensors and Actuators B11*. — 1993. — P. 63–72.
16. <http://biacore.com>
17. *Shirshov Yu. M., Samoylov A.V., Ziny S.A., Surovtseva E.R., Mirsky V.* Bimetallic Layers Increase Sensitivity of Affinity Sensors Based on Surface Plasmon Resonance // *SENSORS*. — 2002. — Vol. 2. — P. 62–70 ([www.mdpi.net/sensors](http://www.mdpi.net/sensors)).
18. [www.micro-systems.de](http://www.micro-systems.de)
19. <http://www.nle-lab.co.jp>
20. [www.ti.com/spr](http://www.ti.com/spr)
21. [www.leica-ead.com](http://www.leica-ead.com)
22. *Jirý Homola, Sinclair S. Yee, Gunter Gauglitz.* Surface Plasmon Resonance Sensors: Review // *Sensors and Actuators*. — 1999. — **B54**. — P. 3–15.
23. *Knut Johanssen.* PhD Thesis Linköping 2001
24. *Kazuyoshi Kuriharaa, Kaori Nakamurab and Koji Suzuki,* Asymmetric SPR sensor response curve-fitting equation for the accurate determination of SPR resonance angle, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 86, Issue 1, 30 August 2002, Pages 49-57.
25. *R.G.Woodbury, C.Wendin, J.Clendenning J.Mendelez, J.Elkind, D.Bartholomew, S.Brown,C.Furlong,* Construction of biosensors using a gold-binding polypeptide and a miniature integrated surface plasmon resonance sensor, *Biosensors and Bioelectronics*, 13 (1998) 1117-1126.

26. M.J.O'Brien, V.H.Perez-Luna, S.R.J.Brueck, G.P.Lopez A surface plasmon resonance array biosensor based on spectroscopic imaging *Biosensors and Bioelectronics* v.16 No 1-2 2001 p.97-108.
27. W.Knoll, B.Rothenhauser, W.Hickel Surface plasmons as interfacial light for the characterization of thin films *SPIE photochemistry in thin films* 1056, 46-55, (1989).
28. B.A.Snopok, K.V.Kostyukevich, O.V.Rengevich, Yu.M.Shirshov, E.F.Venger, I.N.Kolesnikova, E.V.Lugovskoi A biosensor approach to probe the structure and function of the adsorbed proteins: fibrinogen at the gold surface *Quantum Electronics and Optoelectronics*, 1991 v.1 N1 P.121-134
29. P.F.Turner, New trends in biosensors *Biosensors and Bioelectronics*, *Biosensors and Bioelectronics*, 14 (1998) 243-245.
30. E.Kretschmann, "The determination of the optical constants of metals by excitation of surface plasmons", *Z. Physik* 241, 1971, pp. 313-324.
31. D.Roy Surface plasmon resonance spectroscopy of dielectric coated gold and silver films on supporting metal layers: Reflectivity formulas in the Kretschmann formalism *Applied Spectroscopy* vol.55 No8 2001 p.1046-1052.
32. S.A.Kostioukevich, Yu.M.Shirshov, E.P.Matsas, A.V.Stronski, Yu.V.Subbota, V.I.Chegel and P.E.Shepelyavi Application of surface plasmon resonance for the investigation of ultrathin metal films. *SPIE proceeding of international Conference OPTDIM'95, Kiev, 1995, vol.2648. p.144-151.*
33. И.Н.Бронштейн, К.А.Семендяев Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. – М: Наука. Главная редакция физ.-мат. литературы, 1981.
34. I.N. Bronshtein, K.A. Semendyaev. *Mathematical handbook for engineers and students (in Russian)*. Moscow, Nauka, Glavnaya redaktsiya fiz.-mat. Literatury, 1981.
35. Thomas Grosgees, Bernard Piraux and Robin Shakeshaft, Rayleigh and Raman scattering from helium for wavelengths down to 16 nm, preprint, Physics Department, University of Southern California, Los Angeles, June 2, 1999