

## ОСОБЕННОСТИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛАЗМОНОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА СЕРЕБРО-ВОДА

В.И. С и п и н , Г.А. Б а л ь ч и т и с

Известно [1], что поверхностные плазмоны (ПП) крайне чувствительны к состоянию поверхности металлов. Это обуславливает интерес к ПП, связанный с созданием на их основе датчиков для экологического скрининга, биотехнологии, медицины и т.п. [2-4]. При решении данных задач во многих случаях необходимо детектировать следовые количества вещества ( $\sim 10^{-8}$ - $10^{-9}$  г/мл). Как показано в [4, 5], чем меньше попуширина наблюдаемого контура ПП и больше его глубина, тем выше чувствительность данной системы к состоянию поверхности. Если экспериментальные данные, получаемые при возбуждении ПП на границе раздела серебро-вакуум и серебро-воздух, практически не отличаются друг от друга [1] и хорошо описываются теоретически, то на границе раздела серебро-вода во многих случаях [2, 5] наблюдается изменение формы резонансных кривых ПП. Поэтому возникает вопрос о влиянии параметров граничащих сред на величину и форму контура плазменного резонанса, наблюдаемого при измерениях коэффициентов отражения в зависимости от угла падения света.

Схема экспериментальной установки, на которой проводились измерения, показана на рис. 1. Основным ее элементом является кювета с жидкостью, к одной из сторон которой устанавливается призма с образцом. Образец представляет собой стеклянную полированную пластину размером  $20 \times 20 \times 2$  мм<sup>3</sup>, на поверхность которой термическим испарением в вакууме наносился слой серебра. Серебро испарялось из вольфрамового испарителя со скоростью порядка  $8-10$  Å/с при вакууме порядка  $10^{-8}$  Тор. Температура образ-

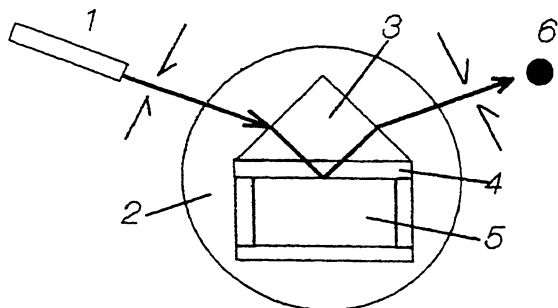


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 - гелий-неоновый лазер, 2 - поворотный оптический столик, 3 - стеклянная призма, 4 - образец, 5 - кювета, 6 - система регистрации.

да составляла  $30^{\circ}\text{C}$ . Приготовленный таким способом образец устанавливался в кювету на основание призмы. Оптический контакт между призмой и образцом обеспечивался с помощью масла ВМ-1. Стеклянная кювета промывалась раствором бихромата калия в концентрированной серной кислоте в течение 12 часов, затем промывалась в проточной воде, выдерживалась в серной кислоте при температуре  $80^{\circ}\text{C}$  в течение 40 мин, промывалась проточной водой и в течение 12 часов в дистиллированной воде для удаления следов серной кислоты и хромовых оксидов. Окончательная промывка осуществлялась тридистиллированной водой. Аналогичным образом приготавливалась поверхность образца перед напылением серебра.

Для проведения экспериментов использовались тридистиллированная и дистиллированная вода.

Расчет коэффициентов отражения в рассматриваемых системах проводился с помощью рекуррентных формул [7]. Для определения оптических постоянных граничащих слоев решалась обратная задача.

На рис. 2 показаны зависимости коэффициентов отражения  $\rho$  - поляризованного излучения ( $\lambda = 0,6328$  мкм) от угла падения света, обусловленные возбуждением ПП на поверхности серебра, граничащей с воздухом (кривая 0) и с водой (кривые 1, 2, 3). Как видим из рис. 2, кривая 0, совпадение эксперимента с расчетом достаточно хорошее, полученные оптические постоянные (табл. 1) хорошо согласуются с литературными данными [8]. Это свидетельствует о малой величине шероховатости серебра.

Кривая 1 рис. 2 получена после наполнения кюветы тридистиллированной водой. Кривая 2 наблюдалась после 15 минут интенсивного перемешивания воды. Сдвиг минимума ПП в сторону увеличения угла падения света свидетельствует о формировании приповерхностного слоя. Необходимо отметить, что перемешивание воды значительно ускоряет адсорбцию растворенных молекул на поверхность твердой фазы, в то время как без перемешивания скорость адсорбции ограничивается диффузией молекул к поверхности. Исходя из выше-

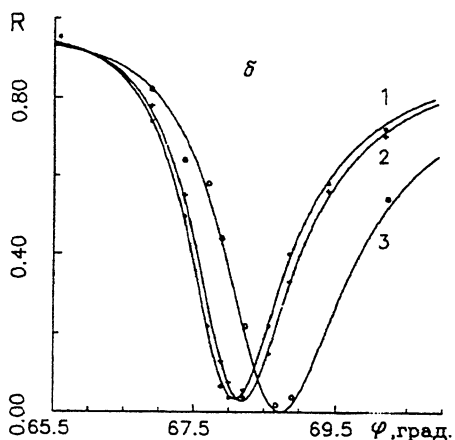
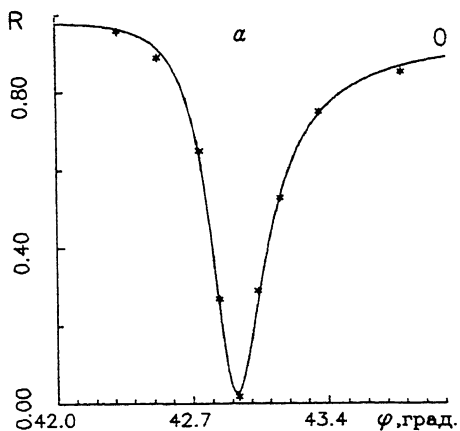


Рис. 2. Зависимости коэффициента отражения от угла падения света: а) для границы раздела серебро-воздух - кривая 0, б) - серебро-вода, 1-я кривая - тридистиллированная вода, 2-я - тридистиллят после перемешивания воды, 3-я - дистиллированная вода.

сказанного и того, что расчет кривой 2 без учета переходного слоя, с использованием оптических постоянных для серебра, приведенных в таблице, и показателя преломления воды [8], не дает хорошего согласия эксперимента с теорией, 1 и 2 кривые рис. 2 рассчитывались для четырехслойной системы: призма-серебро-переходный слой-вода (см. таблицу). При замене тридистиллированной воды на дистиллят, наблюдается изменение положения минимума ПП и его уширение.

Т а б л и ц а

Рассчитанные оптические постоянные металла и переходных слоев в системе серебро-вода. Показатель преломления воды равнялся 1,331.

№	$d_{Ag}, \text{Å}$	$d_n, \text{Å}$	$\epsilon'_{Ag}$	$\epsilon''_{Ag}$	$\epsilon'_n$
0	462	0	-17.3	0.69	0
1	462	17	-17.3	0.78	1.84
2	462	30	-17.3	0.80	1.90
3	462	114	-17.3	1.09	1.94

Полученные результаты свидетельствуют о тонких изменениях в переходном слое на границе раздела серебро-вода, которые могут быть обусловлены рядом причин. Во-первых, возможно растворение слоя серебра в воде и создание двойного электрического слоя на межфазной границе [9, 10], толщина которого колеблется от 10 до 40 Å. После образования данного слоя дальнейшее растворение серебра прекращается [9]. Возможны и другие процессы: окисление поверхности серебра, адсорбция органических примесей на поверхность серебра, концентрация которых в тридистилляте может достигать величин  $10^{-9}$ - $10^{-8}$  моль/л [11]. Судя по рассчитанным оптическим постоянным и толщине слоя серебра (таблица), по-видимому, наибольший вклад в формирование приповерхностного слоя дают последние.

Общая концентрация примесей в дистиллированной воде на несколько порядков больше, чем в тридистилляте [12], причем в состав примесей входят ионы металлов, в том числе тяжелых [12]. Как следует из таблицы, для хорошего согласования эксперимента с теорией необходимо увеличивать мнимую часть диэлектрической проницаемости серебра. Как показали дополнительные эксперименты, слой серебра достаточно стабилен в воде. По крайней мере, в течение нескольких суток изменений в положении и форме ПП не наблюдается. Это означает, что изменение  $\epsilon''$  компенсирует другие механизмы взаимодействия ПП и слоистой структуры, которые не описываются френелевской моделью отражения света. Возможно, что образовавшийся переходный слой имеет неоднородную внутреннюю структуру, а также поверхностную шероховатость, что может вести за собой дополнительное рассеяние ПП и, в результате, к уширению и углублению контура ПП (рис. 2, кривые 2, 3).

Таким образом, при создании аналитических систем на основе возбуждения ПП на границе раздела сред, необходимо учитывать формирование переходных слоев, которые могут значительно искажать экспериментальные данные, особенно на начальных стадиях измерения при детектировании сверхмалых концентраций вещества в растворах.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Поверхностные поляритоны. / Под ред. В.М. Аграновича, Д.Л. Миллса. М.: Наука, 1985. 525 с.
- [2] Liedberg B., Nylander C., Lundström C. // Sensors and Actuators. 1983. V. 4. P. 299-304.
- [3] Сипин В.И., Кулис Ю.Ю., Жижин Г.Н. // Биофизика. 1990. Т. 35. В. 1. С. 58-61.
- [4] Бальчитис Г.А., Жижин Г.Н., Сипин В.И., Яковлев В.А. // Препринт ИСАН СССР. 1989. № 16. 32 с.
- [5] Kooyman R.P.H., Kolkman H., van Gent J., Greve L. // Anal. Chim. Act. 1988. V. 213. P. 35-45.
- [7] Розенберг Т.В. Оптика тонкослойных покрытий. М., 1958. 570 с.
- [8] Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. М., 1984. 216 с.
- [9] Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М., 1988. 400 с.
- [10] Адамсон А.В. Физическая химия поверхностей. М., 1979. 568 с.
- [11] Conway B.E., Angerstein-Kozlowski H., Sharp B.A., Criddell E.E. // Anal. Chem. 1973. V. 45. No 8. P. 1331-1336.
- [12] Финкельштейн Д.Н. Чистое вещество. М., 1985. 168 с.

Поступило в Редакцию  
16 февраля 1991 г.