

09.1;01.1

## Моделирование оптимальной оптической системы ввода/вывода излучения для реализации эффективного зондового усиления электромагнитного поля для случая непрозрачных образцов

© М.А. Трусов<sup>1</sup>, А.Е. Ефимов<sup>2</sup>, Д.О. Соловьева<sup>3</sup>, И.С. Васкан<sup>3,4</sup>, В.А. Олейников<sup>3</sup>, К.Е. Мочалов<sup>3,4</sup><sup>1</sup> Институт теоретической и экспериментальной физики им. А.И. Алиханова Национального исследовательского центра „Курчатовский институт“, Москва, Россия<sup>2</sup> Национальный медицинский исследовательский центр трансплантологии и искусственных органов им. акад. В.И. Шумакова Минздрава России, Москва, Россия<sup>3</sup> Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия<sup>4</sup> Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Московская обл., Россия

✉ E-mail: mochalov@mail.ru

Поступило в Редакцию 9 октября 2020 г.

В окончательной редакции 23 ноября 2020 г.

Принято к публикации 27 ноября 2020 г.

Рассмотрены конкурентные схемы построения оптической системы для комбинации сканирующего зондового микроскопа и оптического микроспектрометра, позволяющие исследовать непрозрачные образцы методом зондового усиления интенсивности комбинационного рассеяния. Произведен подбор оптимальных объективов для реализации каждой схемы с учетом наличия зонда сканирующего микроскопа. Количественно оценена эффективность применения каждой оптической схемы как для возбуждения сигнала комбинационного рассеяния, так и для сбора вторичного излучения. В результате выявлена наиболее эффективная с точки зрения параметра „возбуждение/сбор“ оптическая система.

**Ключевые слова:** сканирующая зондовая микроскопия, микроспектроскопия, зондовое усиление интенсивности комбинационного рассеяния.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.05.50677.18576

В последнее десятилетие широкое распространение получили корреляционные методы микроскопических исследований, когда образец изучается несколькими комплементарными методами [1–5]. В связи с этим большой интерес представляет комбинация сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) со спектроскопией комбинационного рассеяния, ставшая основой метода локального зондового усиления интенсивности комбинационного рассеяния (tip enhanced Raman scattering, TERS) [6], в частности реализованная в уникальной научной установке — системе зондово-оптической 3D-корреляционной микроскопии, созданной авторами настоящей работы (<http://ckp-rf.ru/usu/486825/>). Благодаря возможности наномасштабной характеристики образцов метод TERS применяется как для химической визуализации различных материалов [7], так и для структурно-функциональных исследований биологических макромолекул [8]. На данный момент наилучшие результаты получены с использованием инвертированной оптической схемы микроспектрометра, позволяющей применять объективы с  $NA > 1$  [7,9]. Однако на практике зачастую приходится иметь дело с непрозрачными образцами, не позволяющими реализовать эту схему. Необходимость установки СЗМ-зонда в область между объективом и образцом значительно снижает числовую апертуру используемого объектива. Это в свою оче-

редь снижает эффективность возбуждения  $z$ -компоненты электромагнитного поля, необходимой для усиления поля под зондом и сбора вторичного излучения. На данный момент существует ряд конкурентных технических решений, направленных на преодоление указанной проблемы, и целью настоящей работы являются их сравнение и выбор наиболее оптимальной оптической системы ввода/вывода излучения.

В общем случае для описания явления комбинационного рассеяния света используется дипольное приближение. На рисунке представлены общая схема расположения основных элементов при проведении TERS-экспериментов и диаграмма направленности распространяющегося излучения. В дипольном приближении относительная интенсивность излучения в элемент телесного угла, нормированная на единицу, дается известным выражением

$$I = \frac{3}{8\pi} \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} d\theta \sin^3 \theta \int_{\varphi_{\min}}^{\varphi_{\max}} d\varphi, \quad (1)$$

где  $\theta$  и  $\varphi$  — полярный и азимутальный углы соответственно. Для простоты примем, что ось диполя (ось  $Z$ ) в данном случае ориентирована по нормали к образцу. Для достижения заметного усиления сигнала комбинационного рассеяния из-под зонда необходимо

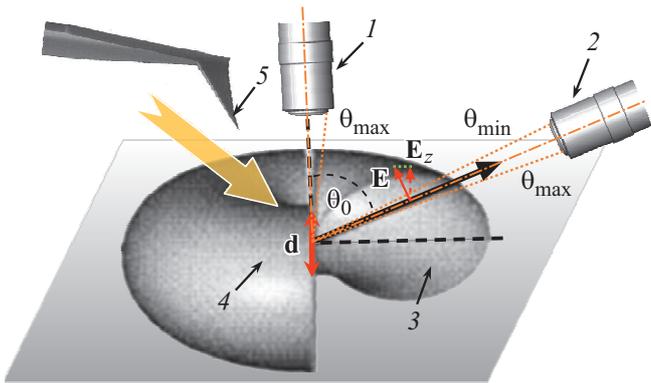


Схема расположения основных элементов при проведении традиционных TERS-экспериментов. 1 — объектив в позиции 1; 2 — объектив в позиции 2; 3 — электромагнитное поле, излучаемое диполем; 4 — излучающий диполь; 5 — TERS-зонд.

обеспечить наличие вертикальной ( $z$ ) компоненты электромагнитного поля  $\mathbf{E}$  в области острия зонда. Известно два основных варианта реализации данного условия. Первый вариант заключается в использовании верхнего объектива (объектив в позиции 1 на рисунке) и секторальной фазовращательной пластинки, разворачивающей плоскость поляризации в каждом секторе так, чтобы вектор электрического поля был направлен от оптической оси. В такой схеме при полной равномерной засветке входного кольцевого зрачка мы получим относительное значение интенсивности  $z$ -компоненты в падающей волне, равной

$$\frac{\int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} (\tan \theta)^3 d\theta}{\int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} \frac{\tan \theta}{(\cos \theta)^2} d\theta} = 1 - \frac{2 \ln \frac{\cos \theta_{\min}}{\cos \theta_{\max}}}{(\tan \theta_{\max})^2 - (\tan \theta_{\min})^2}, \quad (2)$$

где  $\theta_{\max}$  и  $\theta_{\min}$  — максимальный и минимальный углы засветки зрачка объектива из точки фокуса.

Для более аккуратного математического описания данной оптической схемы необходимо также учесть фактор виньетирования (частичного затенения) фокусируемого пучка балкой СЗМ-зонда (кантилевера). Для этого достаточно ограничить пределы интегрирования по полярному углу в формуле (1) исходя из угла сходимости балки. Данный угол составляет примерно  $30^\circ$  для промышленно изготавливаемых TERS-зондов. Следовательно, пределы интегрирования составляют  $15 < \theta < 345^\circ$ .

В частности, для зеркального объектива схемы Шмидта Thorlabs  $40 \times /NA = 0.50$  (Thorlabs Inc., США) с затененной центральной частью имеем  $\theta_{\max} = 30^\circ$ ,  $\theta_{\min} \approx 14^\circ$ , что дает относительное значение  $z$ -компоненты примерно 15%. Для линзового объектива Mitutoyo Plan Apo HR Infinity Corrected Objective  $50 \times /NA = 0.75$  (Mitutoyo Corp., Япония) имеем  $\theta_{\max} = 30^\circ$ ,  $\theta_{\min} = 0^\circ$ , что дает относительное значение  $z$ -компоненты примерно 32%.

Использование двух типов объективов диктуется различием в их конструкции. Зеркальные объективы позволяют завести большую часть излучения в обход балки кантилевера, тогда как линзовые объективы имеют большую числовую апертуру.

Второй вариант заключается в использовании бокового объектива (объектив в позиции 2 на рисунке) типа Mitutoyo Plan Apo SL200 (Mitutoyo Corp., Япония), в который заводится линейно поляризованное лазерное излучение  $p$ -типа. При угле  $40^\circ$  оптической оси объектива к вертикали (являющемся технически предельным) относительная величина интенсивности  $z$ -компоненты в падающей волне с таким объективом составит

$$(\sin 40^\circ)^2 \approx 41\%. \quad (3)$$

Теперь приступим к анализу эффективности сбора вторичного излучения теми же объективами, которые были проанализированы выше. Вернемся к формуле (1) и данным рисунка. Классический вариант сбора „сверху“ (позиция 1 на рисунке) линзовым объективом с числовой апертурой  $NA$  с оптической осью, ориентированной вдоль оси диполя, обеспечивает следующую эффективность:

$$\eta = \frac{3}{4} \int_0^{\arcsin NA} d\theta \sin^3 \theta = \frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos \arcsin NA + \frac{1}{4} \cos^3 \arcsin NA. \quad (4)$$

Для объектива Mitutoyo  $50 \times /NA = 0.75$  эффективность сбора составляет примерно 7%. Если использовать в такой же позиции зеркальный объектив схемы Шмидта, то формулу расчета эффективности нужно модифицировать

$$\eta = \frac{3}{4} \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} d\theta \sin^3 \theta, \quad (5)$$

где  $\theta_{\max}$  определяется апертурой, а  $\theta_{\min}$  — относительной величиной  $r$  затененной области зрачка объектива. Из геометрических соображений легко вычислить, что

$$\tan \theta_{\min} = \sqrt{\frac{r}{1+r}} \tan \theta_{\max}. \quad (6)$$

Для зеркального объектива Thorlabs  $40 \times /NA = 0.50$  находим, что  $\theta_{\max} = 30^\circ$ ,  $\theta_{\min} \approx 14^\circ$ , и эффективность сбора составляет всего  $\eta \approx 1.1\%$ .

Рассмотрим теперь вариант сбора „сбоку“ (позиция 2 на рисунке) линзовым объективом с оптической осью, наклоненной к вертикали на определенный угол  $\theta_0$ . Интегрирование по азимутальному углу в исходной формуле можно выполнить явно, и мы получаем следующее

выражение:

$$\eta = \frac{3}{8\pi} \int_{\theta_0 - \arcsin NA}^{\theta_0 + \arcsin NA} 2 \sin^3 \theta \times \arccos \frac{\sqrt{1 - NA^2} - \cos \theta_0 \cos \theta}{\sin \theta_0 \sin \theta} d\theta. \quad (7)$$

Для варианта Mitutoyo Plan Apo SL200 ( $NA = 0.62$ ) имеем  $\arcsin NA \approx 38^\circ$ . Рабочее расстояние объектива составляет 13 mm, его диаметр 32 mm, что и определяет упомянутый ранее его предельный наклон к вертикальной оси  $\theta_0 \approx 40^\circ$ . При данных параметрах получаем величину эффективности сбора  $\eta \approx 5.1\%$ .

Общую эффективность работы оптической системы можно представить как произведение эффективности возбуждения на эффективность сбора при фиксированной мощности возбуждающего излучения. Общая эффективность рассмотренных оптических схем реализации методики TERS выглядит следующим образом:

- для высокоапертурного объектива Mitutoyo  $50 \times /NA = 0.75$  в схеме „сверху“  $\sim 2.2\%$ ;
- для зеркального объектива схемы Шмидта Thorlabs  $40 \times /NA = 0.50$  в схеме „сверху“  $\sim 0.17\%$ ;
- для объектива Mitutoyo Plan Apo SL200 под углом  $40^\circ$  к нормали  $\sim 2.1\%$ .

Таким образом, мы установили, что для реализации методики TERS одинаково возможно использование как бокового объектива, установленного под углом, так и высокоапертурного объектива „сверху“. Важно отметить, что первый вариант значительно проще в реализации, однако в ряде случаев, например для недавно разработанных установок 3D-TERS [10], использование бокового объектива невозможно по конструктивным соображениям. Кроме того, боковой объектив в отличие от установленного сверху не позволяет реализовать методики стандартной широкопольной и конфокальной микроспектроскопии.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00718).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [3] A. Burel, M.-T. Lavault, C. Chevalier, H. Gnaegi, S. Prigent, A. Mucciolo, S. Dutertre, B.M. Humbel, T. Guillaudeux, I. Kolotuev, *Development*, **145** (12), dev160879 (2018). DOI: 10.1242/dev.160879
- [4] A.E. Efimov, I.I. Agapov, O.I. Agapova, V.A. Oleinikov, A.V. Mezin, M. Molinari, I. Nabiev, K.E. Mochalov, *Rev. Sci. Instrum.*, **88** (2), 023701 (2017). DOI: 10.1063/1.4975202
- [5] K.E. Mochalov, A.E. Efimov, A. Bobrovsky, I.I. Agapov, A.A. Chistyakov, V. Oleinikov, A. Sukhanova, I. Nabiev, *ACS Nano*, **7** (10), 8953 (2013). DOI: 10.1021/nn403448p
- [6] J. Wessel, *J. Opt. Soc. Am. B*, **2** (9), 1538 (1985). DOI: 10.1364/JOSAB.2.001538
- [7] N. Kumar, B.M. Weckhuysen, A.J. Wain, A.J. Pollard, *Nature Protocols*, **14** (4), 1169 (2019). DOI: 10.1038/s41596-019-0132-z
- [8] C. D'Andrea, A. Foti, M. Cottat, M. Banchelli, C. Capitini, F. Barreca, C. Canale, M. de Angelis, A. Relini, O.M. Maragó, R. Pini, F. Chiti, P.G. Gucciardi, P. Matteini, *Small*, **14** (36), 1800890 (2018). DOI: 10.1002/sml.201800890
- [9] L. Gao, H. Zhao, T. Li, P. Huo, D. Chen, B. Liu, *Int. J. Mol. Sci.*, **19** (4), 1193 (2018). DOI: 10.3390/ijms19041193
- [10] K.E. Mochalov, A.A. Chistyakov, D.O. Solovyeva, A.V. Mezin, V.A. Oleinikov, I.S. Vaskan, M. Molinari, I.I. Agapov, I. Nabiev, A.E. Efimov, *Ultramicroscopy*, **182**, 118 (2017). DOI: 10.1016/j.ultramic.2017.06.022