



ФИЗИКА

УДК 539.21; 621.3

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ВОЛНЫ ОПТИЧЕСКОГО ДИАПАЗОНА (ПЛАЗМОНЫ-ПОЛЯРИТОНЫ): СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

В. Ф. Названов

Саратовский государственный университет
E-mail: Vasily.Nazvanov@gmail.com

В первой части статьи представлен краткий обзор по свойствам поверхностных электромагнитных волн оптического диапазона (плазмонов-поляритонов) и их применению в оптоэлектронике и сенсорике. Во второй части статьи приведены основные результаты исследований автора в данной научной области.

Ключевые слова: поверхностные электромагнитные волны, плазмоны-поляритоны, свойства, особенности, методы возбуждения, применение в оптоэлектронике и сенсорике.

**Surface Electromagnetic Waves in the of Optical Range
(Surface Plasmon Polaritons – SPPs): Their Properties and Applications**

V. F. Nazvanov

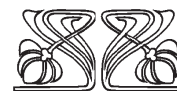
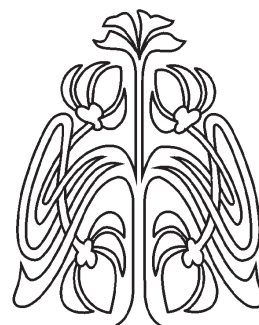
Surface plasmon polaritons (SPPs) are electromagnetic excitations, in which electromagnetic field in dielectric is coupled to collective electron oscillation in metal, and propagate along and is tightly bound to metal/dielectric interfaces. First, we present an overview of SPPs in the optical range and their applications in optoelectronics and sensorics. We further present the main research results achieved by the author in this area.

Key words: surface electromagnetic waves, surface plasmon polaritons (SPPs), properties, peculiarities, excitement methods, application in optoelectronics and sensorics.

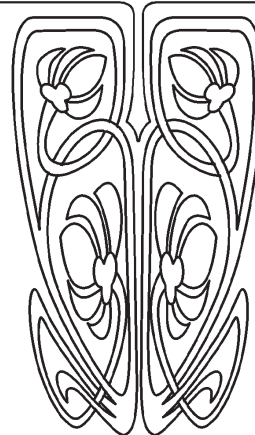
Введение

Современная оптика, связанная с развитием лазеров, в последние годы была дополнена новой перспективной областью – оптикой поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ) или поверхностных плазмонов-поляритонов.

Научный интерес к ПЭВ оптического диапазона связан с возможностью эффективного возбуждения ПЭВ на реальных поверхностях (металлов, полупроводников, диэлектриков) и влиянием ПЭВ на многие фотофизические процессы, протекающие на поверхности исследуемых материалов. Данный факт имеет большое практическое значение для разработок в оптической спектроскопии, нелинейной оптике, микроскопии высокого разрешения, технологии и других областях. Представляет значительный интерес использование поверхностных плазмонов-поляритонов для разработки модуляторов света и биосенсоров.



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





В первой части данной статьи представлено краткое описание свойств ПЭВ оптического диапазона (поверхностных плазмонов-поляритонов) и их применения [1–33].

В развитии этого направления активное участие приняли автор статьи и его сотрудники, основные результаты исследований которых приведены во второй части работы [13–20, 34–35].

Часть 1. Плазмоны на плоской границе раздела «металл – диэлектрик»

1.1. Поверхностные электромагнитные волны (ПЭВ)

Поверхностные плазмоны-поляритоны являются волнами, распространяющимися вдоль границы между двумя средами и существующими в каждой из них. Они удовлетворяют уравнениям Максвелла и обычным граничным условиям. Электромагнитные поля, связанные с ПЭВ, локализованы вблизи границы раздела двух сред и затухают при удалении в обе стороны от неё. Они являются частично продольными ТМ-волнами. Вектор электрического поля \mathbf{E} имеет две компоненты: E_x вдоль волнового вектора \mathbf{k}_s ПЭВ и E_z перпендикулярно к поверхности; вектор магнитного поля \mathbf{H} перпендикулярен к направлению распространения волны и лежит в плоскости поверхности (границы раздела сред 1 и 2). Взаимная ориентация векторов и распределение каждой компоненты электрического и магнитного полей в плоской ПЭВ, распространяющейся вдоль оси X , представлены на рис. 1. Важной характеристикой ПЭВ является глубина проникновения волны в каждую из двух граничащих сред, определяемая как расстояние от границы раздела сред, на котором амплитуда волны убывает в e раз. Отметим на рис. 1, что глубина проникновения поля ПЭВ в поверхностно-активную среду (2) значительно меньше, чем в неактивную (1).

1.2. Постоянная распространения k_s

Постоянная распространения ПЭВ отличается от волнового вектора света $k_0 = \omega/c$, где c – скорость света в вакууме, и удовлетворяет следующему дисперсионному соотношению:

$$k_s = k_0[\epsilon_1\epsilon_2/(\epsilon_1 + \epsilon_2)]^{1/2}. \quad (1)$$

Коэффициенты (факторы) затухания ПЭВ k_1 и k_2 в средах 1 и 2 соответственно определяются как

$$k_1 = k_s(-\epsilon_1/\epsilon_2)^{1/2}, \quad k_2 = k_s(-\epsilon_2/\epsilon_1)^{1/2}. \quad (2)$$

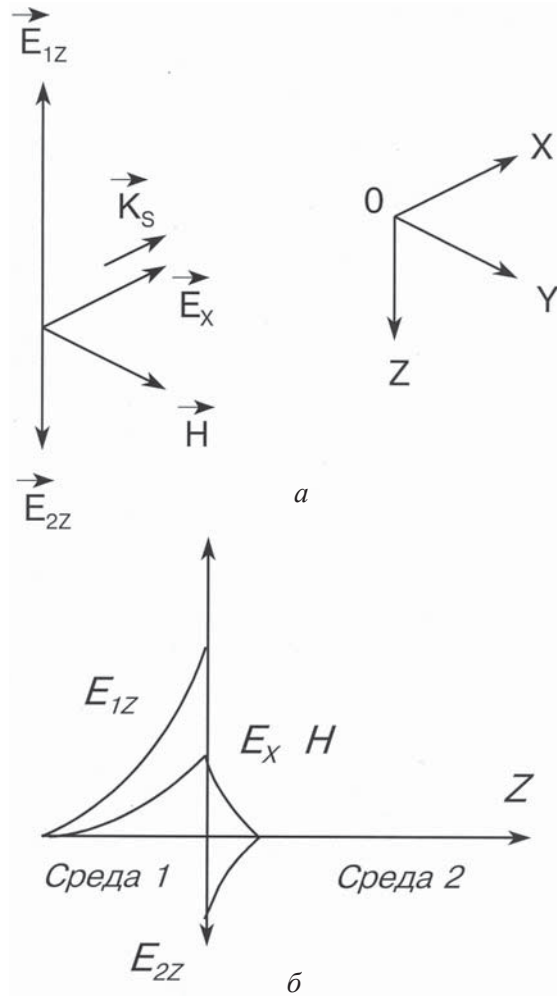


Рис. 1. Ориентация (а) и распределение (б) электрического E_x , E_z и магнитного полей в ПЭВ с волновым вектором \mathbf{k}_s , распространяющейся вдоль оси X , параллельной границе раздела сред 1 (диэлектрик) и 2 (поверхностно-активная среда)

Из условия, что величины k_s , k_1 и k_2 являются реальными и положительными, следует, что ПЭВ может существовать и распространяться вдоль границы раздела двух сред, имеющих диэлектрические постоянные разных знаков. Если среда 1 имеет $\epsilon_1 > 0$, то для диэлектрической постоянной среды 2 (так называемой поверхностно-активной среды) необходимо выполнение неравенств

$$\epsilon_2 < 0, \quad |\epsilon_2| > \epsilon_1. \quad (3)$$

Из этих соотношений также следует, что для среды без потерь $k_s > k_0$, т.е. ПЭВ имеет неизлучательную моду, которая не может быть непосредственно возбуждена светом на идеально гладкой поверхности. Кроме того, $k_1 < k_s < k_2$.

Из последнего неравенства следует, что энергия ПЭВ концентрируется в основном в



поверхностно-неактивной среде ($\text{Re } \epsilon_1 > 0$) и переносится преимущественно вдоль направления распространения волны \mathbf{k}_s . Одновременно энергия в ПЭВ циркулирует через поверхность раздела двух сред попеременно от одной среды в другую, вследствие продольной компоненты E_x электрического поля. Присутствие каких-либо потерь (например, поглощение в среде 2 и рассеяние на шероховатой поверхности границы раздела), а также адсорбированных слоев и тонких пленок на поверхности (в частности, в случае биосенсоров) приводит к ограничению длины распространения (пробега) L_{sp} плазмонов вдоль оси X , определяемой как расстояние, на котором интенсивность ПЭВ уменьшается в e раз.

Отметим, что величина длины пробега L_{sp} поверхностных плазмонов зависит от мнимой части модуля волнового вектора \mathbf{k}_s'' , характеризующей затухание амплитуды поля ПЭВ при распространении волны вдоль границы раздела сред:

$$L_{sp} = 1/(2 \cdot |\mathbf{k}_s''|). \quad (4)$$

Действительная же часть модуля волнового вектора \mathbf{k}_s' определяет фазовую скорость ПЭВ.

1.3. ПЭВ на границе двух сред

Обычно в оптике имеют дело с ПЭВ на границе поверхностно-активной среды с воздухом ($\epsilon_1 = 1$) или другим прозрачным диэлектриком.

Неравенство (3) выполняется для металлов и легированных полупроводников с большой концентрацией свободных носителей заряда, для которых область аномальной дисперсии диэлектрической постоянной простирается до инфракрасной и видимой областей спектра (для металлов).

ПЭВ могут быть возбуждены на поверхностях полупроводников и диэлектриков в средней части инфракрасного диапазона в интервале между частотами продольных и поперечных фононов. Соответствующие ПЭВ называются поверхностными фонон-поляритонами. Существуют также ПЭВ, связанные с линией экситонного поглощения в полупроводниках (экситон-поляритоны).

1.4. ПЭВ на границе раздела металлов с диэлектриком

Свойства ПЭВ на границе раздела металл-диэлектрик определяются плазменной частотой ω_p и частотой столкновений γ в электронной

плазме металла. В общем случае металл играет роль открытого волновода для ПЭВ, распространяющихся по его поверхности на расстояния L_{sp} , определяемые, как уже отмечалось, диссипативными потерями. Типичная длина распространения (пробега) ПП ~ 10 мкм при длине волны света $\lambda = 0.63$ мкм и достигает величин от 1 до 5 см при $\lambda = 10$ мкм. Следовательно, для видимой области спектра при использовании таких поверхностно-активных металлов, как Au и Ag, поверхностные плазмоны являются сильно локализованным явлением, что исключительно важно для создания разнообразных устройств. Следует отметить, что выбор оптимальной комбинации металл – область оптических длин волн существенно зависит от принципа измерения поверхностно-плазмонного резонанса (см., например, в [27]).

1.5. Методы оптического возбуждения поверхностных плазмонов

Как уже указывалось, ПЭВ являются неизлучательными модами.

Типичная дисперсионная кривая для \mathbf{k}_s поверхностных плазмонов-поляритонов на границе металл-диэлектрик, удовлетворяющая соотношению (1), представлена на рис. 2.

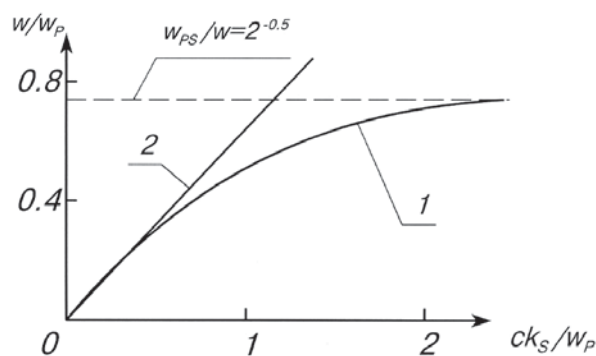


Рис. 2. Закон дисперсии плазмонных колебаний в системе «металл – воздух» (в случае металла с законом дисперсии Друде). Кривая 1 – поверхностные плазмоны; прямая линия 2 – фотоны в свободном пространстве

Поэтому для их возбуждения требуется применять специальные методы: неупругое рассеяние электронов, дифракцию световых волн на гофрированной или шероховатой поверхности (дифракционное возбуждение ПЭВ на решетках), метод нарушенного полного внутреннего отражения при призмной связи по схемам Отто либо Кречмана (рис. 3).

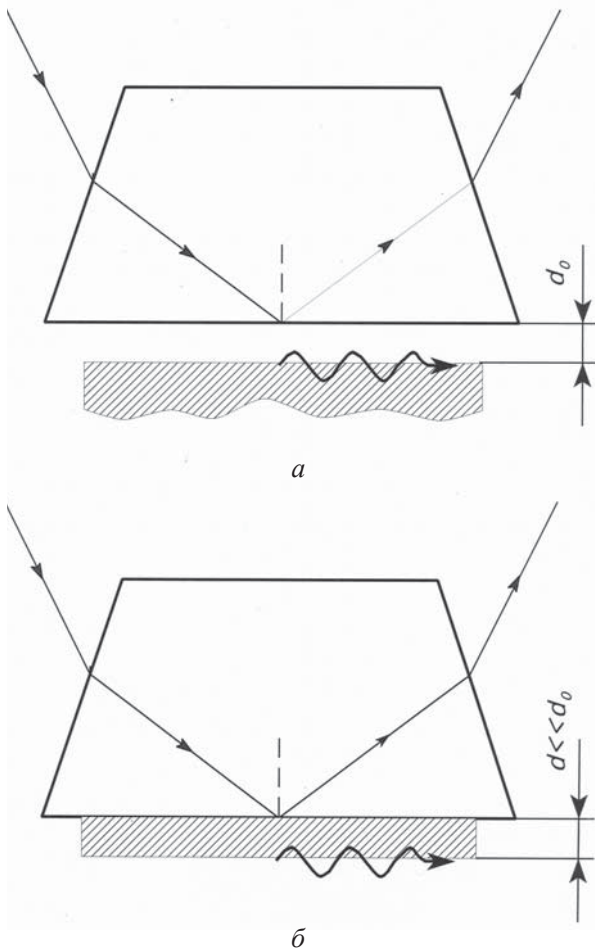


Рис. 3. Два способа оптического возбуждения поверхностных плазмонов методом нарушенного полного внутреннего отражения при призмной связи: а – геометрия Отто; б – геометрия Кречмана

В представленных на рис. 3 схемах оптического возбуждения ПП монохроматическое p -поляризованное излучение фиксированной длины волны направляют на основание стеклянной призмы под углом $\theta > \theta_{кр}$ (критический угол для полного внутреннего отражения), отсчитываемом от нормали к основанию призмы, и измеряют зависимость коэффициента отражения по мощности p -поляризованного излучения от угла $R_p(\theta)$ либо от длины волны оптического излучения $R_p(\lambda)$ (при фиксированном угле падения). Такая зависимость имеет резонансный провал, обусловленный интерференцией зеркально-отраженного от основания призмы излучения и переизлученного в призму поля возбужденной ПЭВ. В частности, угловое положение минимума резонансного провала θ_{min} , его угловая ширина $\Delta\theta_0$ на уровне $0.5(R_{p_{max}} + R_{p_{min}})$ и величина коэффициента отражения $R_{p_{min}}$ при $\theta = \theta_{min}$

являются функциями оптических постоянных и толщин слоев волноведущей структуры и экспериментально измеряемыми величинами при рефлектометрическом методе детектирования ПЭВ. Полное поглощение излучения достигается при равенстве двух типов потерь: первый тип обусловлен потерями в металле, второй – потерями в результате переизлучения в призму.

Это условие является существенным при согласовании импедансов и достигается выбором необходимой толщины поверхностно-активного металлического слоя.

Наиболее узкие резонансные кривые могут быть получены при использовании металлов с высокой проводимостью при оптических частотах (т.е. с малыми потерями). Так, например, для серебра при длине волны излучения 633 нм толщина слоя, удовлетворяющая условию согласования импедансов, равна 560 Å, а длина распространения (пробега) поверхностных плазмонов $L_{sp} = 10\text{--}20$ мкм.

Отметим еще раз, что все методы возбуждения ПП имеют резонансный характер (роль резонатора играет граница раздела сред ϵ_1/ϵ_2), поэтому у границы имеет место резонансное усиление напряженности поля падающей плоской световой волны примерно в $10^2\text{--}10^3$ раз. Данное свойство ПП имеет исключительное значение для оптической спектроскопии, биосенсорики, нелинейной оптики и других областей науки и техники.

1.6. Поверхностные плазмоны в слоистых средах

Представляет большой интерес исследование поведения и свойств ПЭВ в структуре, которая состоит из тонкого слоя поверхностно-активной среды, помещенного между двумя слоями диэлектриков с различными коэффициентами преломления. В такой структуре имеются две связанные между собой поверхностные моды при частотах, меньших частоты поверхностных плазмонов, с различными распределениями поля в поверхностно-активном слое и примыкающих к нему средах – так называемые симметричная и антисимметричная моды. Связанная симметричная мода обладает малой величиной оптического поля в тонком слое активной среды. В такой геометрии возможно наблюдение слабо затухающих мод, имеющих большие длины распространения (пробега). В случае достаточно тонкого слоя активного металла эти моды являются поверхностными плазмонами с большой длиной распростра-



нения [5–8]. При использовании призмной или решеточной связи для возбуждения этой моды можно добиться довольно острого резонанса, если металлический слой достаточно тонок для взаимодействия двух поверхностных мод. Такие структуры могут быть также использованы при разработке биосенсоров и других устройств, в частности, оптических фильтров и модуляторов оптического излучения [5–9].

1.7. Принцип работы оптических устройств на поверхностных плазмонах

В качестве примера рассмотрим принцип работы различных устройств, в частности, перестраиваемых оптических фильтров, модуляторов света, биосенсоров, на поверхностных плазмонах [5–25].

Как уже мы видели, постоянная распространения ПП k_s зависит от коэффициента преломления среды, граничащей с поверхностно-активной средой согласно уравнению (1). Положение минимума резонансной кривой коэффициента отражения $R_p(\theta_{\min})$ при фиксированной длине волны излучения (либо минимума кривой зависимости коэффициента отражения от длины волны оптического излучения при фиксированном угле падения) очень чувствительно к колебаниям коэффициента преломления среды вне металлической пленки. Например, замена воздушной среды ($n=1.0$) водной ($n=1.33$) приводит к сдвигу резонансного угла на 25 градусов

Изменения указанного коэффициента преломления могут быть управляемыми внешними воздействиями, например, электрическим полем при использовании в качестве диэлектрической среды какого-либо электрооптического материала (жидкие кристаллы, полимеры и др.) либо светом (при использовании слоистой структуры фотопроводник – электрооптический материал, нелинейных оптических эффектов, фазовых переходов и др.). В результате может быть получена модуляция отраженного света, если считывающее излучение при выбранной длине волны направлено на структуру ПВМС под углом к основанию призмы, близким к резонансному углу.

Следует отметить, что с помощью модуляторов света на поверхностных плазмонах возможно получить не только амплитудную, но и фазовую модуляцию считывающего излучения [5, 13–14, 16–19]. Эффект изменения фазы электромагнитной волны при ее отражении можно также использовать и при разработке биосенсоров [20–21, 29].

1.8. Биосенсоры на основе поверхностных плазмонов

Биосенсоры на основе поверхностных плазмонных резонансов от различных производителей являются, возможно, наиболее используемыми и доступными на рынке.

Такие биосенсоры используются для биохимических анализов на глюкозу и мочевины, иммунологических анализов белков, гормонов, лекарств, стероидов вирусов, анализа ДНК и для исследования кинетики действия лекарств в реальном масштабе времени. Все биосенсоры на поверхностных плазмонах используют свойство их сильной локализации и весьма большой чувствительности к изменению диэлектрических свойств сред вблизи поверхности раздела.

В сенсорах такого типа обычно используется метод возбуждения поверхностных плазмонов в геометрии Кречмана и проводятся измерения угла, при котором коэффициент отражения (по интенсивности) минимален, величины минимального коэффициента отражения и ширины резонансной кривой. Эти данные используются для компьютерного определения действительной и мнимой частей коэффициента преломления и толщины анализируемого слоя (на основе формул Френеля для коэффициентов отражения).

В коммерческих биосенсорах на поверхностных плазмонах обычно используется CCD камера (на основе прибора с зарядовой связью или с переносом заряда) либо набор фотодиодов для измерения свойств отраженного света (см. рис. 4 из монографии [5]). Такие установки могут быть использованы для измерений в реальном масштабе времени кинетики связывания аналита с функционализированным субстратом. Для получения этой информации исследуемый раствор аналита движется над сенсором, на поверхность которого нанесены лиганды.

Во время фазы связывания аналит накапливается на лигандах, что приводит к постепенному увеличению угла минимального отражения, пока не будет достигнуто насыщение, определяемое количеством используемого лиганда. Во время фазы диссоциации поток раствора аналита заменяется буферным раствором, который вымывает аналит, в результате чего сигнал уменьшается. Кривая, которая получается в результате циклов ассоциации и диссоциации аналита, часто называется сенсорграммой. Часть такой сенсорграммы, обусловленной процессами связывания аналита, показана на рис. 4 справа.

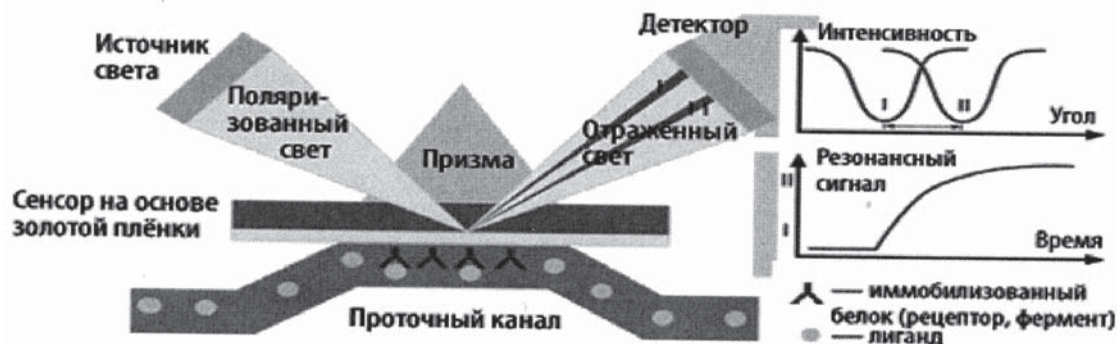


Рис. 4. Схема типичного биосенсора на поверхностных плазмонах [5]

В настоящее время промышленностью выпускаются уже десятки марок интеллектуальных сенсоров на поверхностных плазмонах [32]. Большинство из них рассчитаны на реализацию нескольких методик анализа, нуждаются в небольших объемах пробы. Некоторые имеют несколько каналов для одновременного сопоставительного анализа нескольких проб. У ряда сенсоров стандартные процедуры биохимических исследований в значительной мере автоматизированы. При использовании проточных ячеек эти процедуры включают такие этапы, как промывка буферным раствором, прокачка через ячейку заданного объема исследуемого раствора, измерения и запись сенсорграммы, прокачка чистого растворителя, отмывание элюентом. Такие циклы могут автоматически повторяться несколько раз.

С помощью микросистемных технологий созданы также миниатюрные ППР сенсоры. С использованием Фурье-спектроскопии разработан интеллектуальный сенсор, в котором кривые поверхностного резонанса наблюдаются в виде зависимости интенсивности отраженного света от волнового числа.

Весьма интересным типом сенсоров на поверхностных плазмонах являются волоконно-оптические сенсоры [32, 33].

Перечислим основные преимущества резонанса поверхностных плазмонов (РПП) для использования в биосенсорах.

1. РПП – высокочувствительный метод регистрации специфических взаимодействий двух веществ, одно из которых нанесено на сенсорную поверхность поверхностно-активного металлического слоя. Например, в результате взаимодействия антигена с антителом на поверхности металлического слоя изменяется диэлектрическая проницаемость слоя, что ведет к сдвигу резонансного угла.

2. Метод РПП позволяет получить информацию о структуре и толщине иммобилизованного слоя.

3. За счет поверхностных плазмонных волн достигается значительное усиление оптического возбуждения иммобилизованного слоя.

4. Метод РПП позволяет получить информацию о молекулярной структуре слоя. Усиленные РПП рамановские спектры могут быть получены для монослоя органического вещества.

5. Метод РПП позволяет следить за кинетикой связывания в режиме реального времени.

6. В данном методе не требуется флуоресцентных или других меток, что позволяет исследовать широкий класс биомолекулярных систем.

7. В данном методе РПП типичные анализы возможны при малых количествах вещества.

Часть 2.

Результаты исследований сотрудников кафедры физики твердого тела Саратовского государственного университета в области физики и применения поверхностных плазмонов

2.1. Экспериментально разработаны и исследованы в эллипсометрической оптической схеме электрически и оптически управляемые жидкокристаллические модуляторы света на поверхностных плазмонах [13, 16].

Проведены измерения и сравнение характеристик в режимах фазовой и амплитудной модуляции. Отличительной особенностью модулятора, работающего на явлении резонанса поверхностных плазмонов, является электрически управляемая модуляция фазы отраженного от жидкокристаллической структуры



p-поляризованного излучения, считываемого в оптической схеме эллипсометрии при углах падения излучения, близких к углу оптимального возбуждения поверхностных плазмонов в структуре.

Для реализации оптически управляемой амплитудной и фазовой модуляции излучения жидкокристаллическая (ЖК) структура соединялась последовательно с сэндвич-ячейкой на основе фоточувствительной пленки CdS с темновым сопротивлением, значительно превышающим сопротивление ЖК-структуры.

Измерения разности фаз *s*- и *p*-компонент отраженного света в зависимости от угла падения и приложенного напряжения проведены впервые. Как и следовало ожидать, *s*-поляризованным излучением поверхностные плазмоны не возбуждались.

Описанный режим модуляции излучения может быть успешно использован и в других устройствах, работающих на резонансном эффекте возбуждения поверхностных плазмонов в слоистых структурах.

2.2. Впервые теоретически рассчитаны фазовые характеристики отраженного *p*-поляризованного излучения (с длиной волны 0.6328 мкм) в условиях возбуждения поверхностных плазмонов для ряда слоистых структур (как в конфигурации Кречмана: стекло–серебро–этанол, так и в конфигурации Отто: стекло–MgF₂–серебро–этанол).

В частности, при исследовании структуры в геометрии Кречмана обнаружено, что при добавлении дополнительного слоя диэлектрика в структуры с неоптимальным выбором параметров для возбуждения поверхностных плазмонов возможно получить структуру, оптимальную для плазмонов [17, 18].

2.3. Впервые рассчитаны зависимости амплитуды и фазы отраженного излучения (0.6328 мкм) от приложенного к жидкокристаллической структуре в конфигурации Кречмана напряжения в условиях возбуждения поверхностных плазмонов [17].

При приложении напряжения к жидкокристаллической структуре на поверхностных плазмонах возникающие моды в структуре сильно искажают идеальную картину нарушения полного внутреннего отражения света. Свойства мод можно использовать для эффективной амплитудной и фазовой модуляции *p*-поляризованного излучения.

2.4. Впервые теоретически рассчитаны температурные зависимости амплитудного коэффициента и фазы отраженного излучения в жидкокристаллических структурах в конфигурации Кречмана с поверхностными плазмонами [17, 19]. Обнаружена высокая чувствительность отраженного излучения к изменению температуры. Так, при изменении температуры ЖК в пределах 45–55 °С интенсивность отраженного света возрастает примерно в 5 раз с ростом температуры. То же самое можно сказать и об изменении фазы отраженного излучения.

2.5. Впервые теоретически исследовано явление оптической фазовой бистабильности в многослойных структурах с нелинейным оптическим материалом в конфигурации Кречмана с поверхностными плазмонами для *p*-поляризованного излучения [17, 20]. Показано, что:

– с увеличением угла падения на длине волны излучения 1.06 мкм увеличивается как амплитуда гистерезиса коэффициента отражения, так и мощность излучения, необходимая для его возвращения;

– в оптическом волноводе с нелинейным слоем возможно возникновение не только амплитудной, но и фазовой бистабильности при отражении *p*-поляризованного излучения от волновода, причем фазовая бистабильность начинает проявлять себя при углах падения меньших, чем углы падения, необходимые для наблюдения амплитудной бистабильности.

2.6. Проведены теоретические расчеты угловых зависимостей амплитудного коэффициента и фазы *p*-поляризованного излучения (для различных длин волн: 0.6328 мкм и 1.15 мкм) в слоистых структурах в геометрии Кречмана на основе двуокиси ванадия обеих фаз – полупроводниковой и металлической [17, 18].

Как известно, двуокись ванадия VO₂ обладает фазовым переходом 1-го рода полупроводник – металл при критической температуре около 68 °С, сопровождающимся как перестройкой кристаллической структуры, так и изменением электрических и оптических свойств, что позволяет применять этот материал в электронике и оптоэлектронике.

Расчеты показали, что с увеличением длины волны падающего излучения изменения фазы отраженного излучения становятся более значимыми, нежели изменения амплитуды.



2.7. Исследовано влияние эффекта диффузионного растекания носителей заряда в фотопроводнике, а также длины пробега (распространения) поверхностных плазмонов на разрешающую способность оптически адресуемых жидкокристаллических пространственных модуляторов света на поверхностных плазмонах [15, 17].

Показано, что непосредственный учет эффекта диффузионного растекания носителей заряда в фотосенсорной части оптически адресуемого жидкокристаллического модулятора света может быть выполнен при введении величины частотно-контрастной характеристики фотопроводника в выражение для модуляционной передаточной функции пространственного модулятора света. В случае жидкокристаллических оптически управляемых пространственных модуляторов света на поверхностных плазмонах учет длины распространения поверхностных плазмонов выполняется введением частотно-контрастной характеристики системы считывания изображения поверхностными плазмонами одновременно с частотно-контрастной характеристикой фотопроводника.

2.8. Проведено исследование (компьютерное моделирование) особенностей спектров отражения слоистых структур металл – J -агрегат с поверхностными плазмонами [34, 35].

В последние годы большой интерес представляют исследования взаимодействия поверхностных и локализованных плазмонов с экситонами в органических соединениях. В частности, весьма актуальным является изучение спектров отражения (зависимостей коэффициента отражения излучения от длины волны падающего излучения) структур металл – J -агрегат на поверхностных плазмонах при проявлении эффектов взаимодействия поверхностных плазмонов с френкелевскими экситонами J -агрегатов органических красителей со значительной силой осцилляторов.

Нами проведено моделирование для многослойных структур, содержащих в отдельности три разновидности цианиновых красителей (типа ТС, ОС и РС) с различной частотой перехода и силой осциллятора.

При использовании полученных в ходе моделирования результатов представляется возможным количественная оценка величины энергии расщепления Раби для исследованных структур со слоями цианиновых красителей с возбуждением поверхностных плазмонов.

Заключение

Следует еще раз подчеркнуть ряд полезных свойств поверхностных плазмонов (ПП), перспективных с точки зрения их использования.

1. Поверхностные плазмоны-поляритоны – возможно оптически возбуждать как в видимой, так и ближней инфракрасной области спектра.

2. Оптическое возбуждение ПП весьма чувствительно к типу поляризации излучения; ПП возбуждаются лишь при p -поляризации.

3. Моды ПП распространяются вдоль границы металл – диэлектрик, однако сильно локализованы в направлении, нормальном к границе раздела. Поэтому не случаен большой интерес к оптическому возбуждению ПП как к резонансному явлению, чувствительному к свойствам поверхностей и границ раздела и используемому для исследования тонких слоев металлов и диэлектрических пленок, разработки электрооптических модуляторов света, оптических фильтров, ПЭВ-микроскопии, датчиков, биосенсоров и других устройств.

4. Поверхностные плазмоны сильно локализованы в направлении распространения, что очень важно для разработки пространственно-временных модуляторов света, сенсоров и ПП-микроскопов. Как мы уже отмечали, типичная длина распространения ПП, обратно пропорциональная ширине резонансной кривой $R_p(\theta)$, составляет порядка ~ 10 мкм при $\lambda = 0.63$ мкм. Следовательно, для видимой области спектра возбуждение ПП является достаточно локализованным. При выборе соответствующей поверхностно-активной среды длина распространения L_{sp} поверхностных плазмонов в видимой области спектра может быть доведена до величин < 5 мкм. Выбор оптимальной комбинации поверхностно-активный металл – оптическая длина волны существенно определяется принципом измерения поверхностно-плазменного резонанса.

5. При резонансном возбуждении поверхностных плазмонов на границе раздела металл – диэлектрик повышаются напряженности электрических полей и поглощение световой энергии, что вследствие джоулевых потерь может привести к сильному нагреву границы раздела. Отмеченные особенности находят применение как в линейной оптике, приводя к повышенной чувствительности во множестве измерений, таких, например, как измерение переходных процессов термоотражения, многофотонной фотоэлектронной эмиссии, туннельных токов



сканирующего туннельного микроскопа, фоточувствительности и квантовой эффективности поляризационно-чувствительных фотодиодов с барьером Шоттки, так и в нелинейной оптике, усиливая эффекты второго и третьего порядков, такие как генерация второй гармоники в диэлектриках, явления оптической бистабильности жидких кристаллах и других средах.

6. На основе эффекта резонансного возбуждения поверхностных плазмонов возможна также разработка пространственно-временных модуляторов света и преобразователей инфракрасных изображений непосредственно в видимые, если, например, на поверхностно-активный металлический слой нанести слой неорганического или органического материала, коэффициент преломления которого изменяется при воздействии ИК-излучения, приводя к изменению коэффициента отражения видимого излучения, возбуждающего поверхностные плазмоны.

7. Во второй части работы приведены результаты исследований автора с сотрудниками в обсуждаемой научной области плазмоники.

Список литературы

1. Поверхностные поляритоны. Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред / под ред. В. М. Аграновича, Д. Л. Миллса. М. : Наука, 1985. 525 с.
2. *Bonch-Bruевич A. M., Libenson M. N., Makin V. S., Trubaev V. V.* Surface electromagnetic waves in optics // *Optical Engineering*. 1992. Vol. 31, № 4. P. 718–730.
3. *Либенсон М. Н.* Поверхностные электромагнитные волны оптического диапазона // *Соросовский образоват. журн.* 1996. № 10. С. 93–98.
4. *Либенсон М. Н.* Поверхностные электромагнитные волны в оптике // *Соросовский образоват. журн.* 1996. № 11. С. 103–110.
5. *Климов В. В.* Наноплазмоника. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2009. 480 с.
6. *Plumereau Christine, Bouchoux Anne-Marie, Cachard Alain.* Electrooptic light modulator using long-range surface plasmons // *Proc. SPIE*. 1987. Vol. 800. Novel Optoelectronic Devices. P. 79–83.
7. *Matsubara K., Kawata S., Minami S.* Multilayer system for a high-precision plasmon resonance sensor // *Optics Lett.* 1990. Vol. 15, № 1. P. 754–777.
8. *Kajenski P. J.* Tunable optical filter using long-range surface plasmons // *Opt. Eng.* 1997. Vol. 36, № 5. P. 1537–1541.
9. *Пономаренко В. П., Филачев А. М.* Новые направления инфракрасной фотоэлектроники // *Успехи современной радиоэлектроники*. 2010. № 5. С. 44–53.
10. *Yetman E. M., Caldwell M. E.* Spatial light modulation using surface plasmon resonance // *Appl. Phys. Lett.* 1989. Vol. 55, № 7. P. 613–615.
11. *Caldwell M. E., Yeatman E. M.* Performance characteristics of surface plasmon liquid crystal light valve // *Electron. Lett.* 1991. Vol. 27, № 16. P. 1471–1472.
12. *Caldwell M. E., Yeatman E. M.* Surface-plasmon spatial light modulators based on liquid crystal // *Appl. Opt.* 1992. Vol. 31, № 20. P. 3880–3891.
13. *Названов В. Ф., Афонин О. А.* Фазовая модуляция оптического излучения в структурах с поверхностными плазмонами // *Письма в ЖТФ*. 1994. Т. 20, № 7. С. 26–31.
14. *Названов В. Ф., Коваленко Д. И.* О поведении амплитуды и фазы отраженного излучения в многослойных структурах с поверхностными плазмонами // *Письма в ЖТФ*. 1995. Т. 21, вып. 14. С. 60–63.
15. *Названов В. Ф., Коваленко Д. И.* О разрешающей способности оптически адресуемых жидкокристаллических пространственных модуляторов света // *Письма в ЖТФ*. 1998. Т. 24, № 13. С. 48–53.
16. *Названов В. Ф., Афонин О. А., Гребенников А. И.* Характеристики жидкокристаллических модуляторов света на поверхностных плазмонах в режиме фазовой модуляции // *Квантовая электроника*. 1995. Т. 22, № 10. С. 1063–1064.
17. *Коваленко Д. И.* Исследование отражения поляризованного излучения от слоистых структур в условиях возбуждения поверхностных плазмонов : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Саратов, 1997. 18 с.
18. *Названов В. Ф., Коваленко Д. И.* Поведение интенсивности и фазы отраженного излучения в структуре на основе двуокиси ванадия с поверхностными плазмонами // *Письма в ЖТФ*. 1997. Т. 23, № 13. С. 32–36.
19. *Названов В. Ф., Коваленко Д. И.* Температурная зависимость интенсивности и фазы отраженного света в жидкокристаллической структуре с поверхностными плазмонами // *Письма в ЖТФ*. 1997. Т. 23, вып. 17. С. 11–15.
20. *Названов В. Ф., Коваленко Д. И.* Фазовая оптическая бистабильность в структурах с поверхностными плазмонами // *Письма в ЖТФ*. 1998. Т. 24, № 16. С. 60–65.
21. *Кочергин В. Е., Белоглазов А. А., Валеико М. В., Никитин П. И.* Фазовые свойства поверхностно-плазмонного резонанса с точки зрения сенсорных применений // *Квантовая электроника*. 1998. Т. 254, № 5. С. 457–461.
22. *Кочергин В. Е., Валеико М. В., Белоглазов А. А., Ксеневич Т. И., Никитин П. И.* Визуализация угловой зависимости фазы отраженного излучения в условиях поверхностно-плазмонного резонанса и ее сенсорные применения // *Квантовая электроника*. 1998. Т. 215, № 9. С. 857–861.
23. *Биосенсоры : основы и приложения : пер. с англ. / под ред. Э. Тернера, И. Карубе, Дж. Уилсона.* М. : Мир, 1992. 614 с.



24. Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры. М. : Технофера, 2005. 336 с.
25. van Gent Jos, Lambeck P. V., Kreuwel H. M. J., Gerritsma G. J., Sudholter E. J. R., Reinhoudt D. N., Popma Th. J. A. Optimization of a chemo-optical surface plasmon resonance based sensor // *Appl. Opt.* 1990. Vol. 29, № 19. P. 2843–2849.
26. Fontana E., Pantell R. H., Strober S. Surface plasmon immunoassay // *Appl. Opt.* 1990. Vol. 29, № 31. P. 4664–4704.
27. de Breuijn Helene E., Altenburg Bert S. F., Kooyman Rob P. H., Greve J. Determination of thickness and dielectric constant of thin transparent dielectric layers using surface plasmon resonance // *Opt. Commun.* 1991. Vol. 82, № 5, 6. P. 425–432.
28. de Breuijn Helene E., Kooyman Rob P. H., Greve J. Choice of metal and wavelength for surface-plasmon resonance sensors : some considerations // *Appl. Opt.* 1992. Vol. 31, № 4. P. 440–442.
29. Никитин А. К., Тищенко А. А., Черная А. И. Датчики физических величин на основе планарных волноводных структур оптического диапазона // *Зарубежная электроника.* 1990. № 10. С. 14–30.
30. Никитин П. И. Усовершенствованные методы поверхностно-плазмонного резонанса и биологические и химические сенсорные системы на их основе // *Сенсорные системы.* 1998. Т. 12, № 3. С. 69–87.
31. Никитин А. К. Плазменная оптометрия : автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Науч.-технол. центр уникального приборостроения ; Рос. Академия наук. М., 2002. 28 с.
32. Войтович И. Д., Корсунский В. М. Интеллектуальные сенсоры : учеб. пособие. М. : Интернет-Университет информационных технологий ; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 623 с.
33. Leung A., Shankar P. M., Mutharasan R. A review of fiber-optic biosensors // *Sensors and Actuators : Chemical.* 2007. Vol. 125, iss. 2. P. 688–703.
34. Сычев П. Г., Названов В. Ф. Спектры отражения структур металл-диэлектрик (*J*-агрегат) на поверхностных плазмонах (компьютерное моделирование) // *Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами : материалы Всерос. науч. школы-семинара / под ред. Д. А. Усанова. Саратов : Саратов. источник, 2014. С.111–113.*
35. Сычев П. Г., Названов В. Ф. Особенности спектров отражения структур металл–*J*-агрегат с поверхностными плазмонами (компьютерное моделирование) // *Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM-2014 : материалы Междунар. симпозиума Saratov Fall Meeting 2014 «Оптика и биофотоника-II» / под ред. Г. В. Симоненко, В. В. Тучина. Саратов : Новый ветер, 2014. С. 61–64.*

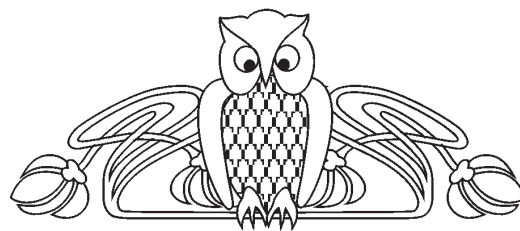
УДК 539.182/184, 519.677

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ПАРНОЙ АССОЦИАЦИИ В ИК-СПЕКТРАХ ПИРИДИНА МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

К. В. Березин, В. В. Нечаев, О. В. Козлов, А. В. Новоселова, М. Л. Чернавина, В. И. Березин, М. К. Березин, В. В. Новоселов

Саратовский государственный университет
E-mail: nusena1975@mail.ru

Методом функционала плотности B3LYP/6-311+G(d, p) выполнен расчет структуры, частот нормальных колебаний и интенсивностей полос в ИК-спектрах пяти димеров пиридина с водородной связью. Выполнено моделирование ряда сложных колебательных контуров в ИК-спектре пиридина с учетом межмолекулярного взаимодействия. Показано, что большой вклад в формирование полос спутников, усложняющих структуру колебательных полос мономерного пиридина в матрично-изолированном низкотемпературном ИК-спектре, вносят водородосвязанные парные самоассоциаты. Предложена детальная интерпретация низкотемпературного матрично-изолированного ИК-спектра поглощения пиридина H_5 и D_5 . Вычислены термодинамические характеристики образования комплексов с учетом базисной суперпозиционной ошибки.



Ключевые слова: инфракрасная (колебательная) спектроскопия, ИК-спектр, метод матричной изоляции.

The Manifestation's Research of the Pair Association in the Pyridine's Ir-Spectrums by the Matrix Isolation Technique

K. V. Berezin, V. V. Nechaev, O. V. Kozlov, A. V. Novoselova, M. L. Chernavina, V. I. Berezin, M. K. Berezin, V. V. Novoselov

The calculation of structure, frequencies of normal fluctuations and the strips intensity in IR-spectrums of five dimer of pyridine with hydrogen communication has been performed by the matrix