

Г. В. Дорожинська

АНАЛІЗ МЕТОДІВ ВИЗНАЧЕННЯ МІНІМУМУ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВІДБИТТЯ ПІД ЧАС ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ

У статті проаналізовано найпоширеніші методи визначення мінімуму характеристики відбиття під час поверхневого плазмонного резонансу й наведено приклад зміни показника заломлення досліджуваного середовища та його температури на точність вимірювання цими методами шляхом чисельного моделювання. Відомо, що точність визначення мінімуму характеристики відбиття суттєво залежить від математичних методів його визначення. Найпоширенішими методами визначення мінімуму характеристики відбиття є методи апроксимації поліномами, які залежать від форми характеристики відбиття, що впливає на точність визначення мінімуму. Розроблений альтернативний метод середньої лінії забезпечує похибку вимірювання за зміни показників заломлення з 1,33 до 1,5 у 2,5 рази меншу від методів апроксимації поліномом для зони характеристики відбиття з кутовим діапазоном 0,125 град. та в майже 8,5 разів меншу для кутового діапазону 0,2 град., що свідчить про доцільність застосування нового методу. При цьому найменша абсолютна похибка властива методу середньої лінії для зони характеристики відбиття розміром 0,4, що пов'язано безпосередньо з кількістю точок, що входять в зону визначення мінімуму. Метод середньої лінії для досліджень температурних змін аналізу також забезпечує меншу абсолютну похибку визначення мінімуму порівняно з апроксимацією поліномами та має менший розкид значень похибки в діапазоні вищих температур. Порівняно з поліноміальними методами метод середньої лінії має більшу точність визначення мінімуму характеристики відбиття через те, що менше залежить від її антисиметричності, яка пов'язана з перебігом фізичних процесів на поверхні збудження поверхневих плазмонів. Результати проведеного чисельного аналізу можуть бути корисними під час розробки алгоритмів обробки прямих вимірювань приладами на основі поверхневого плазмонного резонансу.

Ключові слова: чисельне моделювання, поверхневий плазмонний резонанс, кутове положення мінімуму характеристики відбиття.

Вступ

Сенсорні прилади на основі поверхневого плазмонного резонансу (ППР) забезпечують малогабаритність обладнання, потребують малих об'ємів досліджуваних речовин і містять елементи з шарами нанометрового діапазону. Такі елементи зазвичай складаються з тонкого провідного шару, на поверхні якого збуджуються поверхневі плазмони. Резонансне збудження коливань поверхневих плазмонів у тонкому шарі провідного матеріалу, розміщеного між двома середовищами з різними показниками заломлення, отримало назву «поверхневий плазмонний резонанс» [1]. За умови падіння на тонкий провідний шар р-поляризованого світла під кутом більшим за кут повного внутрішнього відбиття (ПВВ) зі сторони оптично більш густішого середовища стає можливим спостереження явища ППР. Якщо протилежна сторона провідного шару контактує з досліджуваним оптично менш щільним середовищем (аналітом), то електричне поле електромагнітної хвилі потрапляє в аналіт, але лише на відстань, не більшу за довжину хвилі світла. Зміна в аналіті призводить до зміни характеристики відбиття, яка є залежністю інтенсивності випромінювання (коефіцієнта відбиття) від кутів падіння цього випромінювання або довжин хвиль (рис. 1).

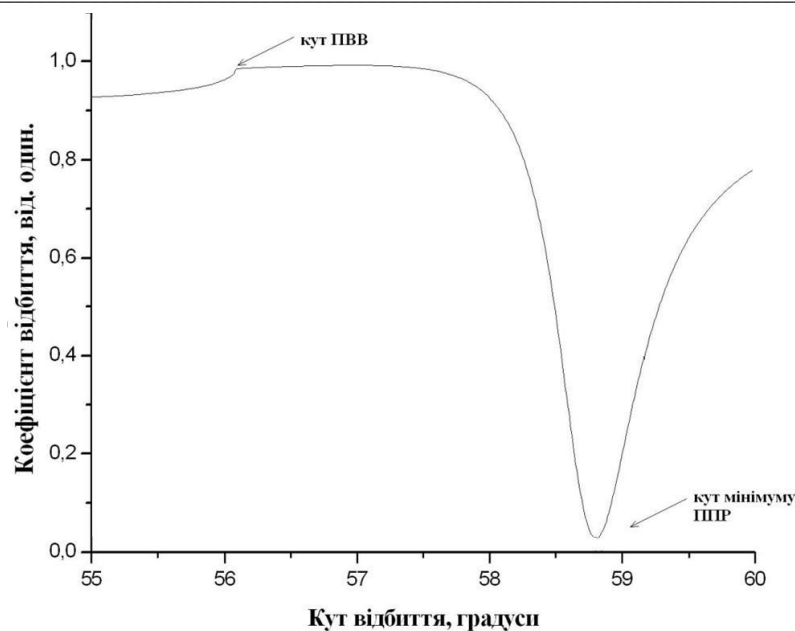


Рис. 1. Резонансна характеристика відбиття

Під час резонансного поглинання енергії випромінювання поверхневими плазмонами реєструють мінімум інтенсивності на характеристиці відбиття за певного кута (кут мінімуму ПЗР). Кут мінімуму ПЗР перераховують у показник заломлення аналіту, розташованого на поверхні провідного шару. Зміни в аналіті призводять до змін показника заломлення, що дозволяє досліджувати процеси в досліджуваному середовищі в реальному часі, реєструючи параметри характеристики відбиття. ПЗР-прилади є найбільш чутливими до змін, що відбуваються безпосередньо на межі між двома середовищами. У переважній більшості приладів використовують призмий метод збудження поверхневих плазмонів із використанням геометрії Кречмана, оптична схема якої складається з джерела випромінювання, призми, чутливого елемента з наночастиною провідного матеріалу й фотоприймачем [2]. Визначення мінімуму положення для резонансної характеристики відбиття відбувається шляхом її математичної обробки.

Точний розрахунок мінімуму характеристики відбиття за умов спостереження явища ПЗР є важливим для визначення показника заломлення, концентрації та товщини досліджуваного середовища. Відомі численні методи для визначення реального мінімуму характеристики відбиття під час ПЗР: поліноміальний метод [3, 4], центроїдний метод [5], інтерпольований центроїдний метод [6], метод динамічної базової лінії [7], швидкий центроїдний метод [8]. Крім мінімуму характеристики відбиття, є й інші параметри з важливою інформацією: критичний кут, ширина, асиметрія, нахил, інтенсивність.

Найпоширенішими методами аналізу характеристики відбиття ПЗР є метод поліномів та метод центроїда (рис. 2). Метод поліномів аналізує всю характеристику відбиття ПЗР або частину, близьку до зони мінімуму, за допомогою многочлена степеня n . Потім розраховують першу похідну.

Центроїдний метод знаходить геометричний центр мінімуму характеристики відбиття. Для цього застосовують попередньо встановлений динамічний поріг, відомий як базовий рівень. Для характеристики відбиття під час ПЗР з N точками значення мінімуму обчислюють для точок зі значеннями інтенсивності нижчими за базову лінію L_B :

$$C(t) = \frac{\sum_{k=1}^N (p_k(t) - L_B)k}{\sum_{k=1}^N (p_k(t) - L_B)}, \quad (1)$$

де p_k є значенням точки k в характеристиці відбиття. Базова лінія є важливим параметром, який впливає на рівень шуму виходу. Вища базова лінія зазвичай знижує центральний шум, вмещаючи більше пікселів у розрахунок характеристики відбиття.

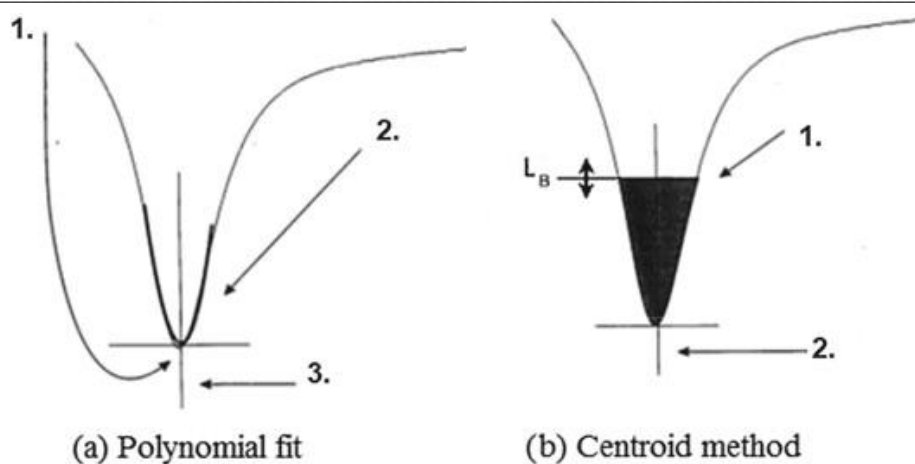


Рис. 2. Алгоритми визначення мінімуму характеристики відбиття під час ППР [9]

а) поліноміальний метод: 1 – обрання зони характеристики відбиття, що оточує мінімум; 2 – підбирання многочлена до обраної зони; 3 – знаходження мінімуму полінома; **б)** центроїдний метод: 1 – обрання зони характеристики відбиття нижче базового порогу, який можливо динамічно регулювати; 2 – знаходження центроїда вибраної частини

У цих методів є свої недоліки: вони чутливі до корельованого шуму або до дрейфу джерела світла. Будь-який метод аналізу даних вимагає використання обраного діапазону точок даних. Для методу центроїда діапазон даних вибирають для значень нижчих певну базову лінію. Зміна інтенсивності джерела світла призводить до того, що діапазон точок збільшується або зменшується відносно базової лінії під час розрахунку центроїда. Оскільки характеристика відбиття під час ППР несиметрична, будь-які зміни в діапазоні даних призводять до помилкового зсуву обчисленого мінімуму.

Альтернативний метод визначення резонансного кута – метод середньої лінії. Суть методу полягає у визначенні резонансного кута як точки перетину осі кутів падіння та лінії, що проходить через середини відрізків, котрі сполучають еквірівневі точки по осі інтенсивності відбитого світла й розташовані на схилах резонансної характеристики відбиття [10]. Авторами було досліджено зміну похибки вимірювання відносно зміни довжини хвилі випромінювання, що забезпечило менше значення абсолютної похибки порівняно з поліноміальними методами апроксимації. Оскільки важливими параметрами, які впливають на похибку вимірювання, є зміна показника заломлення досліджуваного середовища та температурний вплив, необхідно дослідити вплив цих параметрів на вимірювання методом середньої лінії.

Методи дослідження

Оцінку впливу математичних методів на величину абсолютної похибки проводилася за допомогою побудови теоретичної резонансної характеристики для багаточислової системи "скло – метал – аналіт" та p -поляризованого монохроматичного випромінювання. Теоретичну характеристику відбиття (дійсну характеристику відбиття під час ППР) для багаточислової системи "прозора підкладка (скло) – металева плівка – діелектрик (аналіт) – зовнішнє середовище" і p -поляризованого монохроматичного випромінювання, яке падає, розраховували як функцію кута падіння, використовуючи формули Френеля й математичний формалізм матриць розсіювання Джонса. У якості матеріалу металевої плівки обрано золото через його переважне використання в ППР-приладах завдяки високій хімічній стійкості та електричній провідності. Розраховували дійсні характеристики відбиття й визначали кутове положення мінімуму під час зміни показника заломлення в діапазоні від 1,33 до 1,50, притаманних переважній більшості досліджуваних рідких середовищ. Апроксимацію характеристики відбиття здійснювали в m точках x_j, y_j ($j = 1, 2, \dots, m$) поліномом степеня n методом найменших квадратів:

$$y(x) = \sum_{i=0}^n a_i x^i. \quad (2)$$

Характеристики відбиття були побудовані з кроком 0,01 градуса, що відповідає кроку кутових вимірювань, характерному для вітчизняного ППР-приладу «Плазмон-6», розробленого в Інституті фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України [11]. Для порівняння використовували значення мінімумів характеристик відбиття, побудованих із кроком 0,00005 градуса для відповідних показників заломлення.

Досить важливим є аналіз впливу кількості обраного діапазону точок даних на величину мінімуму характеристики відбиття. Ці точки даних формують певну зону резонансної характеристики відбиття. Зменшували діапазон точок даних, обираючи певний кутовий діапазон в зоні мінімуму резонансної характеристики на осі кутів відбиття (вісь X). Був проведений аналіз невеликої зони резонансної характеристики поблизу мінімуму з кутовими діапазонами 0,4, 0,2 та 0,125 град. для трьох методів: методу середньої лінії, поліноміальних методів другого та третього степенів. Для кутових діапазонів 0,2 та 0,125 дійсні характеристики відбиття ППР апроксимували поліномом другого та третього степенів з подальшим визначенням мінімуму. Для кутових діапазонів 0,4, 0,2 та 0,125 використовували метод середньої лінії.

Результати та обговорення

Було визначено абсолютну похибку визначення мінімуму характеристики відбиття для обраних показників заломлення методами середньої лінії та поліноміальними залежно від зони резонансної характеристики відбиття (дані наведені на рис. 3).

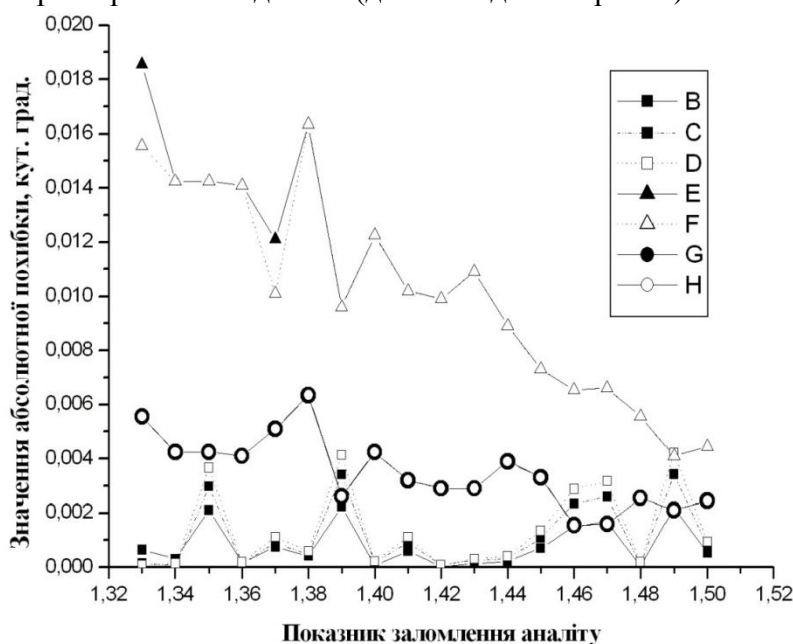


Рис. 3. Залежність розрахованої абсолютної похибки від показника заломлення для трьох методів із різними кутовими діапазонами визначення мінімуму: методу середньої лінії для діапазонів 0,4 град. – В, 0,2 град. – С, 0,125 град. – D, апроксимації поліномом другого степеня для діапазонів 0,2 град. – Е, 0,125 град. – G, апроксимації поліномом третього степеня для діапазонів 0,2 град. – F, 0,125 град. – H

Чим більший кутовий діапазон визначення мінімуму, тим більша похибка визначення мінімуму для методу апроксимації поліномами (рис. 3). Методи апроксимації поліномом другого та третього степенів окремо для кожного кутового діапазону мають майже однакові абсолютні похибки, які зменшуються зі зростанням показника заломлення досліджуваної речовини. Похибка зменшується зі зростанням показника заломлення для методів апроксимації поліномами через зміну форми характеристики відбиття, яка пов'язана з протіканням фізичних процесів на поверхні збудження поверхневих плазмонів.

Максимальні значення абсолютної похибки забезпечують методи апроксимації поліномом другого та третього степенів порівняно з методом середньої лінії. При цьому найменша абсолютна похибка характерна для методу середньої лінії для кутового діапазону визначення мінімуму 0,4 град., що пов'язано безпосередньо з кількістю точок, що входять в зону визначення мінімуму. Звідси випливає, що чим більша зона аналізу характеристики відбиття, тим з меншою похибкою можливо визначити мінімум характеристики відбиття під час ППР для методу середньої лінії і, навпаки, для методу апроксимації поліномами: чим менша зона характеристики відбиття, тим точніше можна визначити мінімум для методів апроксимації поліномами.

Середні значення абсолютних похибок для методів апроксимації поліномами другого та третього степенів майже однакове, але суттєво залежить від кутового діапазону визначення мінімуму характеристики відбиття. Середні значення похибки для методу середньої лінії менше у 2,5 рази від методів апроксимації поліномом для кутового діапазону визначення мінімуму 0,125 та майже у 8,5 разів менше для кутового діапазону 0,2.

Також було проведено дослідження залежності похибки вимірювання аналіту від температурної зміни від 20 до 60°C для методу середньої лінії та методів апроксимації поліномом другого і третього степенів з різними кутовими діапазонами визначення мінімуму (рис. 7). Дослідження проводили для певного аналіту (деіонізована вода).

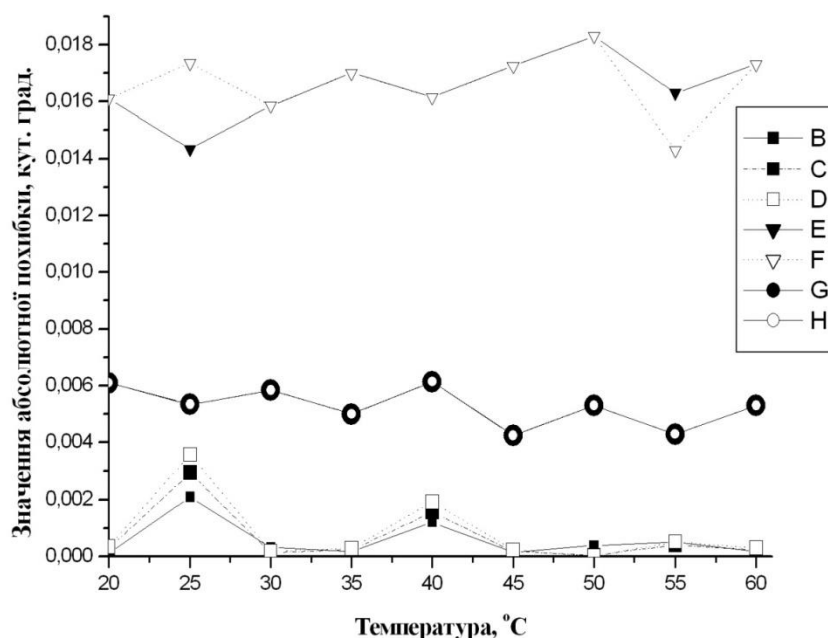


Рис. 4. Залежність розрахованої абсолютної похибки від температури аналіту для трьох методів із різними кутовими діапазонами визначення мінімуму: методу середньої лінії для діапазонів 0,4 град. – В, 0,2 град. – С, 0,125 град. – D, апроксимації поліномом другого степеня для діапазонів 0,2 град. – E, 0,125 град. – G, апроксимації поліномом третього степеня для діапазонів 0,2 град. – F, 0,125 град. – H

Найбільша абсолютна похибка визначення мінімуму характерна для поліноміального методу з кутовим діапазоном визначення мінімуму 0,2 град. порівняно з діапазоном 0,125 град., що пов'язано з тим, що чим більший кутовий діапазон потрапляє в зоні апроксимації, тим менш достовірне наближення апроксимаційної кривої до характеристики відбиття (рис. 4). Кращий результат демонструє метод середньої лінії, який забезпечує меншу абсолютну похибку визначення мінімуму та має менший розкид значень похибки в діапазоні вищих температур. Значення розрахованої середньої абсолютної похибки для змін температури найменші для методу середньої лінії та найбільші для поліноміальних методів з кутовим діапазоном визначення мінімуму 0,2 град.

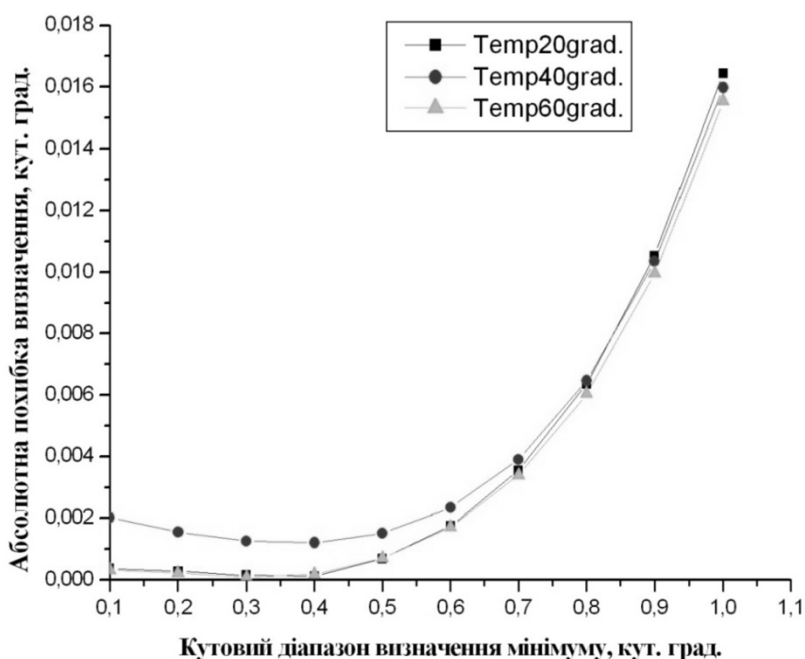


Рис. 5. Залежність значень розрахованої абсолютної похибки від кутового діапазону визначення мінімуму для трьох температур 20°C, 40°C, 60°C для методу середньої лінії

Кутовий діапазон визначення мінімуму 0,4 забезпечує найменшу абсолютну похибку визначення мінімуму для різних температур досліджуваної речовини (рис. 5), що може бути використано для подальшого застосування методу середньої лінії для визначення мінімуму характеристики відбиття.

Висновки

Проаналізовано методи визначення мінімуму характеристики відбиття під час ППР. Найпоширенішими є поліноміальний та метод центроїда, які залежать від форми характеристики відбиття, що впливає на точність визначення мінімуму. Також точність визначення мінімуму характеристики відбиття суттєво залежить від зони цієї характеристики близько мінімуму, у яку входить певна кількість точок. Чим більша зона аналізу характеристики відбиття, тим більша похибка визначення мінімуму для поліноміальних методів та менша похибка визначення мінімуму характеристики відбиття ППР методом середньої лінії. Методи апроксимації поліномом другого та третього степенів мають майже однакові абсолютні похибки, які зменшуються зі зростанням показника заломлення досліджуваної речовини через зміну форми характеристики відбиття. Найбільші значення абсолютної похибки забезпечують методи апроксимації поліномом другого та третього степенів порівняно з методом середньої лінії. При цьому найменша абсолютна похибка властива методу середньої лінії для зони характеристики відбиття розміром 0,4, що пов'язано безпосередньо з кількістю точок, що входять в зону визначення мінімуму. Середнє значення похибки для методу середньої лінії менше у 2,5 рази за методи апроксимації поліномом для зони характеристики відбиття з кутовим діапазоном 0,125 град. та майже у 8,5 разів менше для кутового діапазону 0,2 град., що свідчить про доцільність застосування нового методу середньої лінії.

Метод середньої лінії для досліджень температурних змін аналіту також забезпечує меншу абсолютну похибку визначення мінімуму порівняно з апроксимацією поліномами та має менший розкид значень похибки в діапазоні вищих температур. Кутовий діапазон визначення мінімуму 0,4 забезпечує найменшу абсолютну похибку визначення мінімуму для різних температур досліджуваної речовини, що може бути використано для подальшого застосування методу середньої лінії для визначення мінімуму характеристики відбиття.

Порівняно з поліноміальними методами метод середньої лінії має більшу точність визначення мінімуму характеристики відбиття через те, що менше залежить від її антисиметричності, яка пов'язана з протіканням фізичних процесів на поверхні збудження поверхневих плазмонів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Schasfoort R. B. M. Handbook of Surface Plasmon Resonance / R. B. M. Schasfoort, A. J. Tudos // Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2008. – p. 403.
2. Kretschmann E. Radiative decay of nonradiative surface plasmon excited by light / E. Kretschmann, H. Reather // Zeitschrift für Naturforschung A. – 1968. – Vol. 23A. – P. 2135 – 2136.
3. Chinowsky T. M. Optimal linear data analysis for surface plasmon resonance biosensors / T. M. Chinowsky, L. S. Jung, S. S. Yee // Sens. Actuator B-Chem. – 1999. – Vol. 54. – P. 89 – 97.
4. An accurate and precise polynomial model of angular interrogation surface plasmon resonance data / Z. Wang, J. Diamond, R. Hou [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2011. – Vol.151, № 2. – P. 309 – 319.
5. Detection of DNA hybridization using the TISPR-1 surface plasmon resonance biosensor / K. Kukanskis, J. Elkind, J. Melendez [et al.] // Anal. Biochem. – 1999. – Vol. 274. – P. 7 – 17.
6. Nenninger G. G. Data analysis for optical sensors based on spectroscopy of surface plasmons / G. G. Nenninger, M. Piliarik, J. Homola // Meas. Sci. Technol. – 2002. – Vol. 13. – P. 2038 – 2046.
7. Thirstrup C. Data analysis for surface plasmon resonance sensors using dynamic baseline algorithm / C. Thirstrup, W. Zong // Sens. Actuator B-Chem. – 2005. – Vol. 106. – P. 796 – 802.
8. Zhan S. Fast centroid algorithm for determining the surface plasmon resonance angle using the fixed-boundary method / S. Zhan, X. Wang, Y. Liu // Measurement Science and Technology. – 2011. – Vol. 22, № 2. – P. 025201.
9. Surface Plasmon Resonance Sensors / L. C. Oliveira, A. M. N. Lima, C. Thirstrup [et al.] // Springer Series in Surface Sciences, 2019. – p. 70.
10. New method for determining the angular position of the light reflection intensity minimum observed in surface plasmon resonance / V. P. Maslov, Yu. V. Ushenin, G. V. Dorozinsky [et al.] // Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies. – 2017. – Vol. 3, № 3. – P. 1514 – 1518.
11. Spectrometer of surface plasmon resonance “Plasmon-6” / Ye. F. Venger, S. A. Zynio, Ye. P. Matsas, A. V. Samoylov [et al.] // Abstracts of reports of the scientific-practical conference SENSOR-2007 (Odesa, Ukraine). – 2007. – P. 111.

Стаття надійшла до редакції 24.01.2020 р.

Стаття пройшла рецензування 07.02.2020 р.

Дорожжінська Ганна Василівна – аспірантка, приладобудівний факультет.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського».