

doi: 10.17586/2226-1494-2022-22-5-824-831

УДК 535.8

Оптические свойства планарных плазмон-активных поверхностей, модифицированных золотыми нанозвездами

Андрей Юрьевич Зюбин¹✉, Игорь Игоревич Кон², Анна Анатольевна Кундалевич³,
Елизавета Александровна Демишкевич⁴, Карина Игоревна Матвеева⁵,
Александр Сергеевич Зозуля⁶, Денис Олегович Евтифеев⁷,
Дарья Алексеевна Полторабатько⁸, Илья Геннадьевич Самусев⁹

1,2,3,4,5,6,7,8,9 Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041,
Российская Федерация

¹ azubin@mail.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-9766-1408>

² IKon@kantiana.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3271-1635>

³ kundalevich3@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7428-6441>

⁴ LDemishkevich@kantiana.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9481-1549>

⁵ matveeva.k.i@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2585-163X>

⁶ zozul97@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5717-8625>

⁷ d.o.efitfeev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6984-172X>

⁸ pdarenok@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0059-9151>

⁹ ISamusev@kantiana.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>

Аннотация

Предмет исследования. Рассмотрены экспериментальные и теоретические результаты изучения оптических свойств планарных, модифицированных золотыми нанозвездами кварцевых поверхностей, полученных с применением спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света. Созданы функционализированные нанозвезды поверхности — прототипы оптических сенсоров. Приведены результаты моделирования, химического синтеза и исследования оптических и морфологических свойств исследованных структур. **Метод.** Предложен комплексный метод создания и оценки оптических свойств планарных наноструктур. Моделирование реализовано с использованием метода конечных разностей во временной области (FDTD, Finite-Difference Time-Domain) напряженности электрического поля вблизи поверхностей нанозвезд золота в коллоидных растворах и на кремниевой поверхности. При проведении моделирования учтены такие параметры, как размер частиц и зависимость эффективного усиления электромагнитного поля от морфологических параметров нанозвезд. Представлена перспективность теоретического подхода к расчетам рассмотренных структур, их химического синтеза и исследования оптических свойств. **Основные результаты.** Выполнен расчет параметров электрического поля и оптических свойств вблизи нанозвезд разных размеров. Параметры рассчитаны методом конечных разностей во временной области. Определены оптимальные размеры нанозвезд при изменении толщины поверхностных слоев для получения максимальных значений рассеяния и дальнейшего использования исследованных структур гигантского комбинационного рассеяния света в эксперименте. Выполнен синтез нанозвезд, исследованы их оптические и морфологические свойства, а также проведена функционализация кварцевых поверхностей и созданы прототипы сенсоров с целью дальнейшей оценки усиления сигнала (комбинационного рассеяния света). По результатам математического моделирования определены оптимальные размеры для синтеза нанозвезд, который осуществлен двухступенчатым химическим методом с использованием зародышевых частиц. Для проведения экспериментальной части по получению спектров гигантского комбинационного рассеяния применен спектрометр Centaur U (ООО «НаноСканТехнология», Россия). Спектрометр оснащен тремя источниками: He-Ne лазером ($\lambda = 632,8$ нм, 17 мВт) и двумя DPSS лазерами ($\lambda = 532$ нм и $\lambda = 473$ нм, 50 мВт). В процессе проведения эксперимента использованы He-Ne лазер и DPSS лазер с длиной волны $\lambda = 532$ нм. В оптическую схему спектрометра включен микроскоп Olympus BX41 (Olympus, Япония) с объективом 100 \times (NA 0,9) для позиционирования луча и сбора рассеянных фотонов. Монохроматор спектрометра имеет фокусное расстояние 800 мм, голографическую дифракционную решетку 300 шт/мм и снабжен термоэлектрическим охлаждаемым ПЗС-детектором 1024 \times 256 пикселей (Andor Tech.,

© Зюбин А.Ю., Кон И.И., Кундалевич А.А., Демишкевич Е.А., Матвеева К.И., Зозуля А.С., Евтифеев Д.О.,
Полторабатько Д.А., Самусев И.Г., 2022

Великобритания). **Практическая значимость.** В результате работы получены функционализированные наночастицы поверхности — прототипы оптических сенсоров. Показано, что экспериментальный коэффициент усиления сигнала комбинационного рассеяния света может составлять не менее чем 10^4 раз. Полученные результаты могут служить основой для получения необходимых размеров нанозвезд в методах контролируемого химического синтеза коллоидных наночастиц. Результаты могут быть применены для разработки биосовместимых и высокочувствительных оптических сенсоров на базе эффекта комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова

спектроскопия комбинационного рассеяния света, нанозвезда, плазмон, оптический сенсор, моделирование оптических свойств

Благодарности

Работа выполнена в рамках Соглашения с Минобрнауки Российской Федерации № 75-02-2022-872.

Ссылка для цитирования: Зюбин А.Ю., Кон И.И., Кундалевич А.А., Демишкевич Е.А., Матвеева К.И., Зозуля А.С., Евтифеев Д.О., Полторабатыко Д.А., Самусев И.Г. Оптические свойства планарных плазмон-активных поверхностей, модифицированных золотыми нанозвездами // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2022. Т. 22, № 5. С. 824–831. doi: 10.17586/2226-1494-2022-22-5-824-831

Optical properties of planar plasmon active surfaces modified with gold nanostars

Andrey Yu. Zyubin¹✉, Igor I. Kon², Anna A. Kundalevich³, Elizaveta A. Demishkevich⁴,
Karina I. Matveeva⁵, Alexander S. Zozulya⁶, Denis O. Evtifeev⁷, Darya A. Poltorabatkо⁸,
Iliа G. Samusev⁹

^{1,2,3,4,5,6,7,8,9} Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation

¹ azubin@mail.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-9766-1408>

² IKon@kantiana.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3271-1635>

³ kundalevich3@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7428-6441>

⁴ LDemishkevich@kantiana.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9481-1549>

⁵ matveeva.k.i@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2585-163X>

⁶ zozul97@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5717-8625>

⁷ d.o.evtifeev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6984-172X>

⁸ pdarenok@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0059-9151>

⁹ ISamusev@kantiana.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>

Abstract

The article discusses the experimental and theoretical results of studying the optical properties for planar quartz surfaces modified with gold nanostars using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS). Surfaces functionalized with nanoparticles, prototypes of optical sensors, have been obtained. It is shown that the obtained experimental Raman signal enhancement from the dye rhodamine 6G (R6G) can be at least order 10^4 . The paper presents the results of calculation, synthesis and study of the optical and morphological properties of such structures. A complex method for creating and evaluating the optical properties of planar nanostructures and evaluating their optical properties is proposed. The method includes the approaches based on mathematical modeling using finite differences in the time domain (FDTD - Finite-Difference Time-Domain) evaluating electromagnetic field strengths near the surfaces of star-shaped gold nanoparticles in colloidal solutions and on a silicon surface. During the simulation, we studied such parameters as the particle size, the wavelength of the exciting radiation, and the dependence of the effective amplification of the electromagnetic field on the morphological parameters of the star. The theoretical approach to the calculation of such structures is shown to be promising for the subsequent chemical synthesis described in the article and the study of optical properties. In this paper, a theoretical calculation of the parameters of the electric field and optical properties is carried out near star-shaped nanoparticles of varying sizes. These parameters were calculated by the finite difference method in the time domain. The task included finding the optimal sizes of nanoparticles as well as varying the thickness of the surface layers in order to obtain the maximum scattering values and further use of similar structures in SERS experiments. Also, within the framework of this work, syntheses of star-shaped nanoparticles was carried out, their optical and morphological properties were studied, quartz surfaces were functionalized with nanoparticles, and sensor prototypes were created in order to further assess the Raman signal amplification. Based on the results of mathematical modeling, the optimal sizes for the synthesis of star-shaped NPs were determined. Synthesis of NPs was carried out by a chemical method using seeds. To carry out the experimental part, SERS spectra were obtained using Centaur U spectrometer (OOO NanoScanTechnology, Russia). The spectrometer was equipped with three different laser sources: 632.8 nm He-Ne laser (17 mW), 532 nm and 473 nm DPSS lasers (45 mW). During the experiment, a He-Ne laser with $\lambda = 632$ nm and DPSS laser with $\lambda = 532$ nm were used to match the excitation of the plasmon maximum for the nanostars. The optical scheme of the spectrometer included an Olympus BX41 microscope (Olympus, Japan) with a 100 \times objective (NA 0.9) for positioning the beam and collecting scattered photons. The monochromator of the spectrometer had a focal length of 800 mm. A holographic diffraction grating of 300 gr/mm, and was equipped with a 1024 \times 256 pixel thermoelectric cooled CCD detector (Andor Tech., UK). As a result of the paper, surfaces functionalized by nanoparticles were obtained prototypes of optical sensors. It is shown that the experimental gain of the Raman signal can be no less than 10^4 times. The presented data will serve as the basis for obtaining the required sizes of nanostars in the methods of the controlled chemical synthesis of colloidal nanoparticles. The results presented in the article can be applied to the development of biocompatible and highly sensitive optical sensors based on the effect of Raman scattering of light.

Keywords

Raman spectroscopy, nanostar, plasmon, optical sensor, modeling of optical properties

Acknowledgements

The study was supported by the Project of the state assign of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation No. 75-02-2022-872.

For citation: Zyubin A.Yu., Kon I.I., Kundalevich A.A., Demishkevich E.A., Matveeva K.I., Zozulya A.S., Evtifeev D.O., Poltorabko D.A., Samusev I.G. Optical properties of planar plasmon active surfaces modified with gold nanostars. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2022, vol. 22, no. 5, pp. 824–831 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2022-22-5-824-831**Введение**

В настоящее время существует значительный интерес к разработке и использованию плазмонных сенсоров на базе поверхностно-функционализированных наночастиц золота в коллоидных растворах и на поверхностях. Коллоидные системы применяются в качестве адресной доставки лекарственных средств в опухолевые ткани, которые известны своим разрастанием сосудов, высокими метаболизмом [1] и потреблением питательных веществ. В связи с этим наночастицы при адресном введении накапливаются в раковых клетках-мишенях, оказывая на них воздействие. Золотые наночастицы обладают хорошей биосовместимостью, не являются цитотоксичными [2] и способны выводиться организмом [3]. Настраиваемые оптические свойства наночастиц золота для использования в методах оптической сенсорики и легкость модификации их поверхности сделали золото одним из широко используемых металлов в данной области. Оптические свойства золотых наночастиц, вблизи которых может индуцироваться эффект плазмонного резонанса, позволяют эффективно применять такие частицы в методах флуоресцентной и колебательной спектроскопии [4]. Теоретические модели и расчеты позволяют моделировать экспериментальные результаты, предоставляя информацию: об оптимальной форме наночастиц, определяющей необходимые оптические свойства; о подходящих оптических источниках возбуждения; об оптимальных экспериментальных условиях и др.

Численные решения этих задач можно получить методом конечных разностей во временной области (FDTD, Finite-Difference Time-Domain), заключающимся в дискретизации уравнений Максвелла в дифференциальной форме с помощью конечно-разностной схемы [5–8].

Одна из разрабатываемых в настоящее время проблем — определение оптимальной формы и размеров наночастиц, у которых параметры усиления комбинационного рассеяния вблизи поверхности будут иметь наибольшие значения. В результате можно реализовать сенсорные функции наночастиц в процессах адресной доставки лекарственных препаратов и фотосенсибилизаторов, а также регистрации изменений в клетках при их действии. Отметим, что в большинстве экспериментальных работ не уделено особого внимания вопросам детального моделирования многослойных коллоидных наночастиц и их поверхностей [9]. Однако существуют работы, связанные с системами доставки наночастиц [10], в которых рассмотрены конкретные или возможные изменения параметров многослойных

наночастиц [11]. Расчет оптических свойств является важным для осуществления последующего синтеза таких частиц [12].

В настоящей работе приведены результаты теоретического расчета параметров электрического поля структур, составленных из золотых нанозвезд. Реализован синтез нанозвезд, исследованы их оптические и морфологические свойства, проведена функционализация поверхностей и созданы прототипы сенсоров. Выполнена оценка усиления комбинационного рассеяния света от поверхности структуры.

FDTD-моделирование оптических свойств нанозвезд

Для проведения моделирования использован пакет FDTD Lumerical Solutions и разработанная авторская методика, которая состоит в следующем.

1. Установка счетной области, разрешения сетки и граничных условий. Для счетной области применена прямоугольная сетка базового алгоритма Yee [13] в декартовой системе координат. Электрические и магнитные поля в данной сетке рассчитаны в каждой отдельной точке рабочей области. Геометрия объектов и их свойства заданы с использованием программного обеспечения FDTD Lumerical Solutions. Размеры счетной области по осям изменялись в пределах в зависимости от размера объектов. Для поддержания точности алгоритма сгенерирована сетка наименьшего размера, чтобы точность измерений соответствовала условию сходимости Куранта. При этом минимальный шаг сетки составил 0,25 нм. Показатель преломления равен единице (показателю преломления воздуха). Для выполнения моделирования проведена установка дополнительной уточняющей сетки. Размер счетной области дополнительной сетки равен величинам ее шага: $dx, dy, dz = 2,5$ нм. Выбор стандартных поглощающих граничных условий идеально согласованных слоев (Perfectly Matched Layer, PML) соответствует поглощению падающего света с минимальными отражениями. Условия имеют следующие параметры: — КАППА, СИГМА, АЛЬФА (абсорбционные свойства областей PML Каппа, сигма и альфа оцениваются внутри областей PML с использованием полиномиальных функций)

$$\text{Каппа} = 2, \text{ sigma} = 1, \text{ alpha} = 0;$$

- Polinom (определяет порядок полинома, используемого для оценки каппа и сигма) = 3;

- Alpha-polynomial (определяет порядок полинома, используемого для оценки альфа-канала) = 1;
- Минимальные, максимальные слои (они обеспечивают приемлемый диапазон значений для количества слоев PML). Минимальные слои = 8, максимальные = 64.

Также заданы физические параметры моделирования рабочей области: время пробега плоскополяризованной волны через рабочую зону (1 пс) и стандартная температура окружающей среды ($T = 27\text{ }^\circ\text{C}$).

2. Размещение тела внутри счетной области с заданными оптическими и геометрическими параметрами. Задание оптических и геометрических параметров образцов. Применение материалов из цифровой базы данных программного обеспечения Ansys Lumerical FDTD, параметры (размер, форма, геометрия) которых изменялись при моделировании. Учет значений параметров: действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, зависящей частоты излучения.
3. Установка параметров источника излучения для трех длин волн. В настоящей работе использован источник полного рассеянного поля (TFSF), который часто применяется для изучения рассеяния на небольших частицах, освещенных плоской волной. Источник TFSF разделяет вычислительную область на две отдельные области: общую область поля, включающую падающую и рассеянную волны; область рассеянного поля, включает только рассеянное поле. Источник TFSF — протяженный. Для анализа данных учтены максимальные значения напряженностей электрического поля из всей полученной области распространения локализованного плазмонного резонанса.
4. Определены значения величин электрического поля E как функции положения в пространстве в виде 2D-среза, установлена плоскость монитора параллельно оси XZ . Использование мониторов поля в частотной области позволило определить профиль поля в этой области и представить результаты моделирования в некоторой пространственной области для FDTD-моделирования. Возбуждение осуществлено p -поляризованной волной, перпендикулярно плоскости XZ с SiO_2 поверхностью, в которой находились нанозвезды (рис. 1). Параметры исследуемой поверхности с нанозвездами: высота 10 нм, внутренний радиус 20 нм, полный внешний радиус 60 нм. Расстояния между звездами 1 нм, объект возбужден плоскополяризованной монохроматической волной 632,8 нм.
5. Пересчет значения E , полученного в среде, в значение сигнала интенсивности гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) и теоретический коэффициент эффективного усиления $|E/E_0|^4$ или фактор усиления (EF) для ГКР (значения рассчитаны совместно с помощью FDTD Lumerical и находятся в прямой зависимости). Для расчета использован источник TFSF, и проведено моделирование области структуры для нахождения максимальных значений EF. В результате моделирования получены расчи-

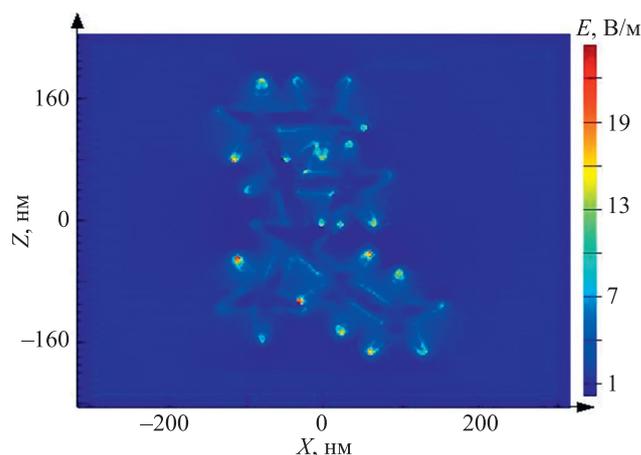


Рис. 1. Пример распределения значений напряженностей электрического поля на SiO_2 поверхности со звездами.

Поверхность расположена в плоскости XZ

Fig. 1. An example of the distribution of electric field strengths on SiO_2 surfaces with stars. The surface is located in the XZ plane

танные следующие характеристики для золотых нанозвезд: максимум интенсивности электрического поля (field) E составил 24,3 В/м; интенсивность сигнала гигантского комбинационного рассеяния света (ГКРС) — $1,17 \cdot 10^4$ отн. ед.; коэффициент усиления $|E/E_0|^4$ — $1,36 \cdot 10^8$.

Синтез золотых нанозвезд (AuNSs)

Для химического синтеза золотых нанозвезд за основу выбран протокол [14] с незначительными модификациями. В качестве зародышевого раствора использован коллоид, приготовленный по цитратному методу [15]. Для синтеза зародышей взято 20 мл раствора, содержащего $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и Na_3Cit с концентрациями $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л соответственно. При умеренном перемешивании быстро добавлен свежеприготовленный раствор NaBH_4 (0,1 моль/л, 60 мкл). Раствор сразу же приобретал коричнево-розовый цвет и постепенно, в течение суток, приобретал окончательный красный. Для синтеза нанозвезд использован раствор цетилтриметиламмония бромид (15 мл, 7,33 моль/л), к которому добавлены 640 мкл HAuCl_4 (0,01 моль/л) и 96 мкл AgNO_3 (0,01 моль/л). При интенсивном перемешивании введено 110 мкл аскорбиновой кислоты (0,1 моль/л). Сразу после обесцвечивания раствора добавлено 12 мкл «зародышевых частиц» и выполнено его перемешивание еще в течение 2 мин, при этом раствор постепенно приобрел синий цвет. Синтезированный коллоид представлен на рис. 2.

Модифицирование поверхности кварцевых стекол

Для создания структур использованы прозрачные в ультрафиолетовом диапазоне кварцевые стекла марки КУ-1, которые модифицировали нанозвездами. Очистка стекол осуществлена многостадийным спосо-

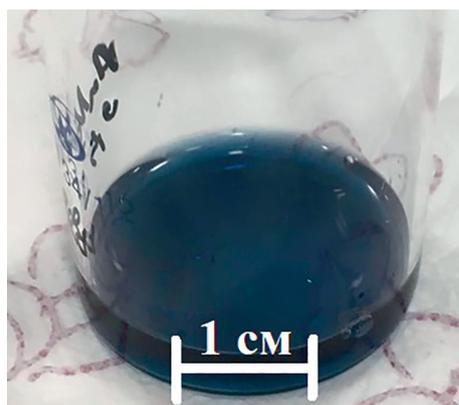


Рис. 2. Фотография синтезированного золя золотых нанозвезд

Fig. 2. Photograph of the synthesized sol of gold nanostars

бом. На первом этапе стекла промывались в ультразвуковой ванне в течение 30 мин, в которой каждые 10 мин происходила замена жидкости по следующей схеме: Milli-Q — изопропиловый спирт — Milli-Q. Далее пластины сушили при 90 °С до полного высыхания, после чего стекла помещали вертикально в термостойкую посуду с раствором пираньи (30 % H_2O_2 и 96 % H_2SO_4 , 1:3) и подогревали до 70 °С. Через 30 мин пластину промывали три раза по 10 мин в ультразвуковой ванне с Milli-Q и сушили при 90 °С до полного высыхания. После завершения данного этапа одно стекло бралось для выполнения контрольного эксперимента с красителем без нанозвезд. Остальные очищенные стекла вертикально помещались в 5 %-ный раствор АРТЕS и безводного толуола на 24 ч. Далее для очистки от излишек АРТЕS-образцы последовательно погружали в ультразвуковую ванну с безводным этанолом (два

раза по 10 мин) и деонизированной водой (три раза по 10 мин). После высыхания на поверхность АРТЕS-модифицированных стекол адсорбировали нанозвезды. Для этого пластины горизонтально погружали в коллоидные растворы и оставляли в покое на 24 ч. Через сутки стекла промывали водой и использовали по назначению.

Исследование оптических и морфологических свойств золотых нанозвезд

Спектры поглощения нанозвезд снимали в кварцевой кювете с длиной оптического пути 10 мм с использованием двухлучевого спектрофотометра Shimadzu UV-2600 со спектральным диапазоном 200–800 нм. На рис. 3 представлены спектры поглощения золотых нанозвезд (Au NSs) и золотых нанозвезд с оболочкой (Au@SiO₂ NSs) (рис. 3, а), а также спектры экстинкции (α) для стекол с нанесенными нанозвездами (рис. 3, б).

Для подтверждения морфологии наночастиц применен метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследование осуществлено с помощью двухлучевой электронно-ионной системы сверхвысокого разрешения Zeiss Cross Beam XB 540. На рис. 4 показаны полученные в результате синтеза нанозвезды, осажденные для съемки на поверхность кремния.

Эксперименты гигантского комбинационного рассеяния света

В рамках проведения экспериментальной части по получению спектров ГКРС с помощью нанозвезд на АРТЕS-модифицированных стеклах использован спектрометр Centaur U (ООО «НаноСканТехнология»,

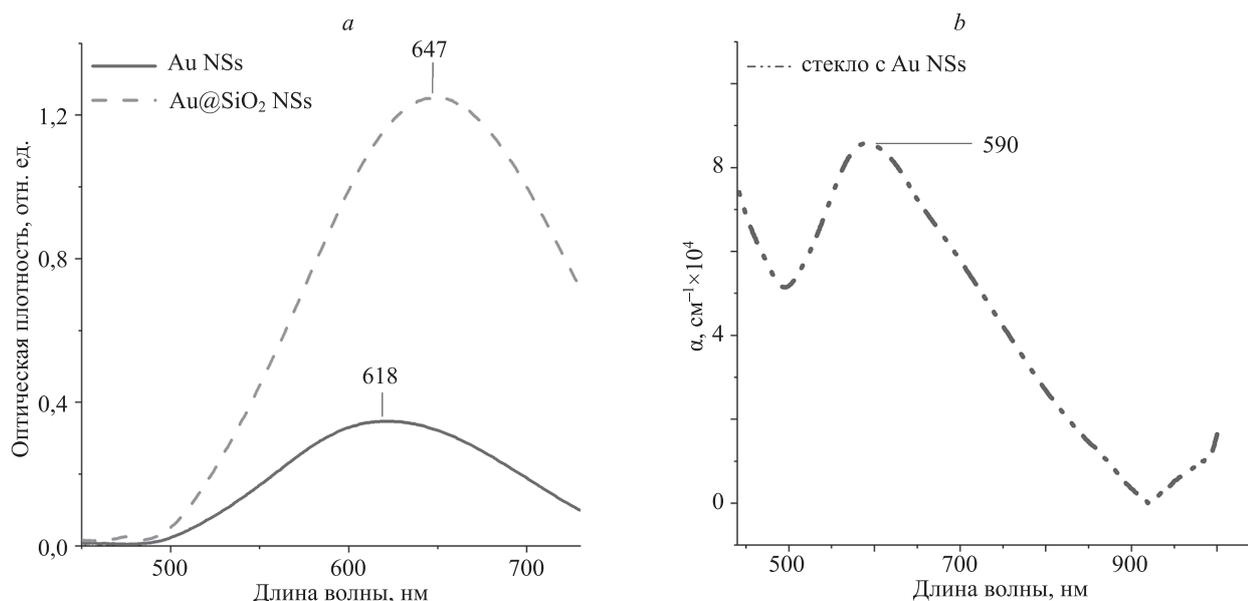


Рис. 3. Спектры поглощения золотых нанозвезд без (Au NSs) и с кремнеземной оболочкой (Au@SiO₂ NSs) (а) и спектр экстинкции модифицированной Au NSs стеклянной поверхности (б)

Fig. 3. Absorption spectra of gold nanostars without (Au NSs) and with a silica shell (Au@SiO₂ NSs) (a) and extinction spectrum of the glass surface modified with Au NSs (b)

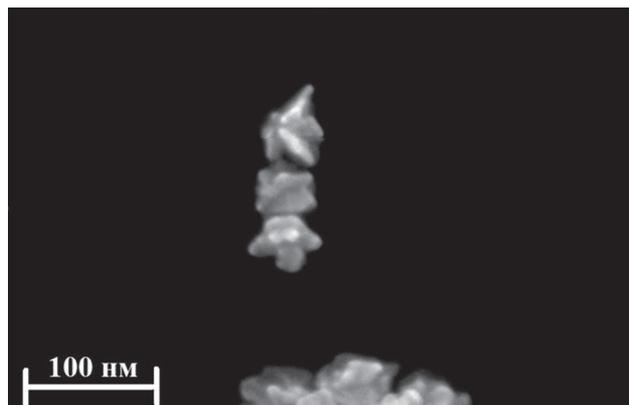


Рис. 4. СЭМ-изображение нанозвезд, полученных в результате химического синтеза

Fig. 4. SEM image of nanostars produced by chemical reaction

Россия). Так как полученные нанозвезды имеют широкий максимум плазмонного поглощения, начинающийся в районе 500 нм и заканчивающийся в ближнем инфракрасном диапазоне, в ходе эксперимента использованы лазеры с длинами волн $\lambda = 632$ нм и $\lambda = 532$ нм, соотносящиеся с максимумами плазмонного поглощения модифицированных стекол. В качестве экспериментального детектируемого вещества выбран краситель родамин 6Ж (Р6Ж). Свежеприготовленные водные растворы Р6Ж с концентрацией $C = 10^{-4}$ моль/л добавлены по несколько капель объемом $V = 2$ мкл на разные участки подготовленной поверхности: высокой плотности, варьируемой плотности и монослой. Участки были просушены при стандартных условиях и помещены на предметный столик, после чего выполнена съемка. При всех экспериментах (в том числе контрольных) использованы одинаковые концентрация и объем красителя Р6Ж, а также условия съемки. На рис. 5 показаны фотографии модифицированных стекол.

На рис. 6 представлены спектры ГКРС Р6Ж концентрацией $C = 10^{-4}$ моль/л, полученные на разных участках анализируемого стекла нанозвезд: высокой плотности, варьируемой плотности и монослой (без явных разводов и пятен). В течение эксперимента проведена съемка 14 образцов варьируемых концентраций при длинах волн излучения $\lambda = 632$ нм и $\lambda = 532$ нм (мощность излучения лазера в ходе эксперимента не изменялась и оставалась максимальной, равной 50 мВт для DPSS-лазера и 17 мВт для He-Ne лазера). Съемка длилась в течение 30 с, количество повторов оставалось постоянным (три раза). Регистрация спектров произведена в нескольких точках для одного из участков (внутри каждой анализируемой капли Р6Ж спектры ГКРС снимались в пяти разных точках). Контрольный эксперимент без нанозвезд выполнен на химически очищенном кварцевом стекле при аналогичных условиях спектральной съемки. В этом случае Р6Ж ($C = 10^{-4}$ моль/л) наносился на такое стекло, после чего снимались его спектры КРС. Регистрируемая интенсивность контрольных спектров КРС составила 2,13–1,98 отн. ед. (таблица).

Для оценки усиления сигнала ГКР Р6Ж, полученного на исследуемых поверхностях, покрытых нанозвезд

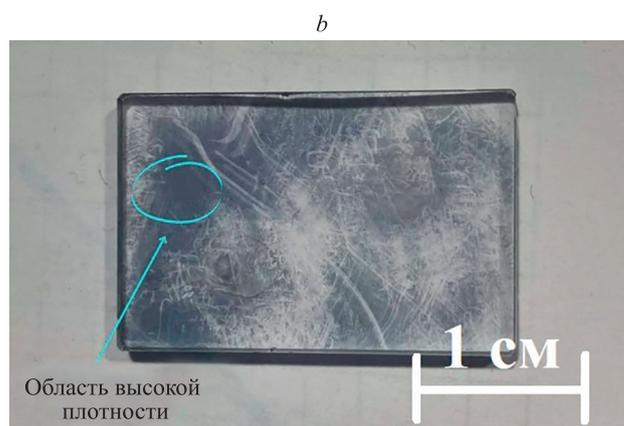
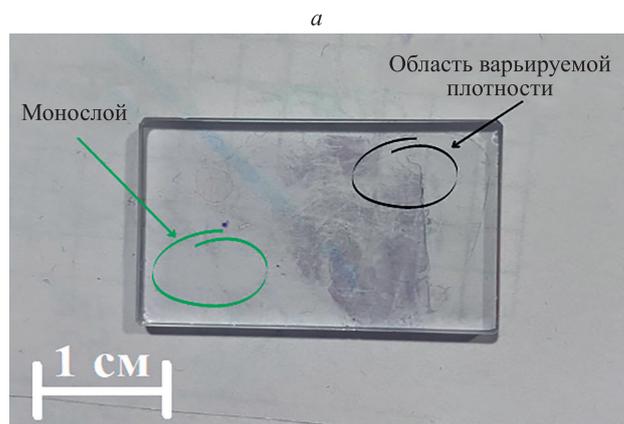


Рис. 5. Фотографии исследуемых APTES-модифицированных стекол: монослой и участок варьируемой плотности (а), стекло с участками высокой плотности (б)

Fig. 5. Photographs of the studied APTES-modified glasses: monolayer and region of variable density (a), glass with regions of high density (b)

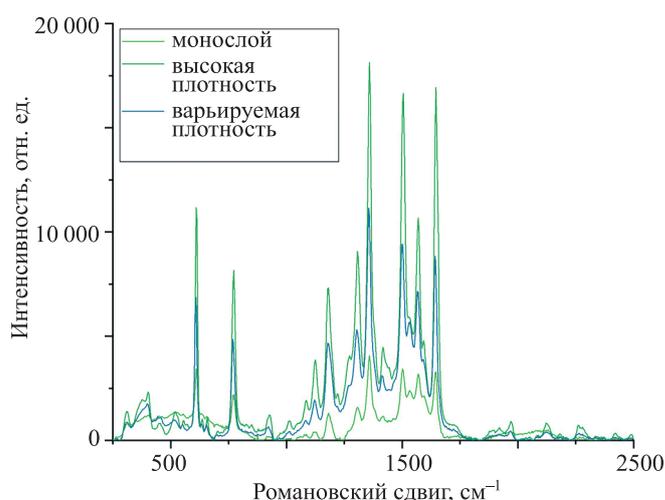


Рис. 6. Спектры гигантского комбинационного рассеяния Р6Ж (10^{-4} моль/л), полученные на трех участках анализируемого стекла

Fig. 6. Surface-enhanced Raman spectra R6G (10^{-4} mole/L) obtained on three areas of the analyzed glass

Таблица. Полученные результаты для разных условий эксперимента

Table. Obtained results for different experimental conditions

Длина волны излучения, нм	Место регистрации	Участок регистрации, см ⁻¹	Интенсивность КР, отн. ед.	Интенсивность ГКР, отн. ед.	Коэффициент усиления
632	монослой	1512	2,13	23 817	1,12·10 ⁴
632	монослой	1359	2,11	19 527	9,20·10 ³
532	варьируемая плотность	1355	2,14	11 145	5,16·10 ³
532	высокая плотность	1512	2,20	1797	5,40·10 ³
532	высокая плотность	1359	1,98	53 247	2,69·10 ⁴
532	монослой	1358	1,98	1287	6,50·10 ²

методом ARTES, рассчитаны коэффициенты усиления ГКР по формуле:

$$EF = \frac{I_{\text{ГКР}}C_{\text{КР}}}{I_{\text{КР}}C_{\text{ГКР}}}$$

где $I_{\text{ГКР}}$ и $I_{\text{КР}}$ — интенсивности сигналов ГКР и КР на выбранной частоте; $C_{\text{ГКР}}$ и $C_{\text{КР}}$ — концентрации веществ в эксперименте с ГКР и КР.

Полученные результаты для разных условий эксперимента представлены в таблице.

Закключение

С учетом результатов теоретического моделирования успешно разработана методика синтеза нанозвезд (в том числе с оболочкой), исследованы их оптические и морфологические свойства. Приведены экспериментальные результаты методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния с использованием нанозвезд. Получены функционализированные поверхности нанозвезд — прототипы оптических сенсоров. Показано, что экспериментальный коэффициент усиления сигнала комбинационного рассеяния может составлять не менее чем 10⁴ раз. Полученные результаты однозначно обладают потенциалом практического внедрения для задач сенсорики, биофизики и медицины.

Литература

1. Israël M., Schwartz L. The metabolic advantage of tumor cells // *Molecular Cancer*. 2011. V. 10. N 1. P. 1–12. <https://doi.org/10.1186/1476-4598-10-70>
2. Pan Y., Neuss S., Leifert A., Fischler M., Wen F., Simon U., Schmid G., Brandau W., Jahnen-Dechent W. Size-dependent cytotoxicity of gold nanoparticles // *Small*. 2007. V. 3. N 11. P. 1941–1949. <https://doi.org/10.1002/sml.200700378>
3. Takeuchi I., Nobata S., Oiri N., Tomoda K., Makino K. Biodistribution and excretion of colloidal gold nanoparticles after intravenous injection: effects of particle size // *Bio-Medical Materials and Engineering*. 2017. V. 28. N 3. P. 315–323. <https://doi.org/10.3233/BME-171677>
4. Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode // *Chemical Physics Letters*. 1974. V. 26. N 2. P. 163–166. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85388-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1)
5. Yee K. Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell’s equations in isotropic media // *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*. 1966. V. 14. N 3. P. 302–307. <https://doi.org/10.1109/TAP.1966.1138693>
6. Umashankar K., Taflove A. A novel method to analyze electromagnetic scattering of complex objects // *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*. 1982. V. EMC-24. N 4. P. 397–405. <https://doi.org/10.1109/TEMC.1982.304054>
7. Taflove A., Hagness S.C., Picket-May M. Computational electromagnetics: the finite-difference time-domain method // *The Electrical Engineering Handbook*. Academic Press, 2005. P. 629–670. <https://doi.org/10.1016/B978-012170960-0/50046-3>
8. Gedney S.D. Introduction to the Finite-Difference Time-Domain (FDTD) Method for Electromagnetics. Springer Cham, 2011. 250 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-01712-4>
9. Sikdar D., Rukhlenko I.D., Cheng W., Premaratne M. Optimized gold nanoshell ensembles for biomedical applications // *Nanoscale Research Letters*. 2013. V. 8. N 1. P. 142. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-142>

References

1. Israël M., Schwartz L. The metabolic advantage of tumor cells. *Molecular Cancer*, 2011, vol. 10, no. 1, pp. 1–12. <https://doi.org/10.1186/1476-4598-10-70>
2. Pan Y., Neuss S., Leifert A., Fischler M., Wen F., Simon U., Schmid G., Brandau W., Jahnen-Dechent W. Size-dependent cytotoxicity of gold nanoparticles. *Small*, 2007, vol. 3, no. 11, pp. 1941–1949. <https://doi.org/10.1002/sml.200700378>
3. Takeuchi I., Nobata S., Oiri N., Tomoda K., Makino K. Biodistribution and excretion of colloidal gold nanoparticles after intravenous injection: effects of particle size. *Bio-Medical Materials and Engineering*, 2017, vol. 28, no. 3, pp. 315–323. <https://doi.org/10.3233/BME-171677>
4. Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*, 1974, vol. 26, no. 2, pp. 163–166. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85388-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1)
5. Yee K. Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell’s equations in isotropic media. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 1966, vol. 14, no. 3, pp. 302–307. <https://doi.org/10.1109/TAP.1966.1138693>
6. Umashankar K., Taflove A. A novel method to analyze electromagnetic scattering of complex objects. *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, 1982, vol. EMC-24, no. 4, pp. 397–405. <https://doi.org/10.1109/TEMC.1982.304054>
7. Taflove A., Hagness S.C., Picket-May M. Computational electromagnetics: the finite-difference time-domain method. *The Electrical Engineering Handbook*. Academic Press, 2005, pp. 629–670. <https://doi.org/10.1016/B978-012170960-0/50046-3>
8. Gedney S.D. *Introduction to the Finite-Difference Time-Domain (FDTD) Method for Electromagnetics*. Springer Cham, 2011, 250 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-01712-4>
9. Sikdar D., Rukhlenko I.D., Cheng W., Premaratne M. Optimized gold nanoshell ensembles for biomedical applications. *Nanoscale Research Letters*, 2013, vol. 8, no. 1, pp. 142. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-142>

10. Cheng J., Gu Y.-J., Cheng S.H., Wong W.-T. Surface functionalized gold nanoparticles for drug delivery // *Journal of Biomedical Nanotechnology*. 2013. V. 9. N 8. P. 1362–1369. <https://doi.org/10.1166/jbn.2013.1536>
11. Mehrdel B., Aziz A.A., Yoon T.L. Resonance position and extinction efficiency of a single silica coated gold nanoshell when size effects of core is matter // *AIP Conference Proceedings*. 2017. V. 1838. N 1. P. 020012. <https://doi.org/10.1063/1.4982184>
12. Nikoobakht B., El-Sayed M.A. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method // *Chemistry of Materials*. 2003. V. 15. N 10. P. 1957–1962. <https://doi.org/10.1021/cm0207321>
13. Yee K.S., Chen J.S. The finite-difference time-domain (FDTD) and the finite-volume time-domain (FVTD) methods in solving Maxwell's equations // *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*. 1997. V. 45. N 3. P. 354–363. <https://doi.org/10.1109/8.558651>
14. Liebig F., Henning R., Sarhan R.M., Prietzel C., Schmitt C.N.Z., Bargheerb M., Koetz J. A simple one-step procedure to synthesise gold nanostars in concentrated aqueous surfactant solutions // *RSC Advances*. 2019. V. 9. N 41. P. 23633–23641. <https://doi.org/10.1039/C9RA02384D>
15. Polte J., Ahner T.T., Delissen F., Sokolov S., Emmerling F., Thünemann A.F., Kraehnert R. Mechanism of gold nanoparticle formation in the classical citrate synthesis method derived from coupled in situ XANES and SAXS evaluation // *Journal of the American Chemical Society*. 2010. V. 132. N 4. P. 1296–1301. <https://doi.org/10.1021/ja906506j>
10. Cheng J., Gu Y.-J., Cheng S.H., Wong W.-T. Surface functionalized gold nanoparticles for drug delivery. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2013, vol. 9, no. 8, pp. 1362–1369. <https://doi.org/10.1166/jbn.2013.1536>
11. Mehrdel B., Aziz A.A., Yoon T.L. Resonance position and extinction efficiency of a single silica coated gold nanoshell when size effects of core is matter. *AIP Conference Proceedings*, 2017, vol. 1838, no. 1, pp. 020012. <https://doi.org/10.1063/1.4982184>
12. Nikoobakht B., El-Sayed M.A. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. *Chemistry of Materials*, 2003, vol. 15, no. 10, pp. 1957–1962. <https://doi.org/10.1021/cm0207321>
13. Yee K.S., Chen J.S. The finite-difference time-domain (FDTD) and the finite-volume time-domain (FVTD) methods in solving Maxwell's equations. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 1997, vol. 45, no. 3, pp. 354–363. <https://doi.org/10.1109/8.558651>
14. Liebig F., Henning R., Sarhan R.M., Prietzel C., Schmitt C.N.Z., Bargheerb M., Koetz J. A simple one-step procedure to synthesise gold nanostars in concentrated aqueous surfactant solutions. *RSC Advances*, 2019, vol. 9, no. 41, pp. 23633–23641. <https://doi.org/10.1039/C9RA02384D>
15. Polte J., Ahner T.T., Delissen F., Sokolov S., Emmerling F., Thünemann A.F., Kraehnert R. Mechanism of gold nanoparticle formation in the classical citrate synthesis method derived from coupled in situ XANES and SAXS evaluation. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, vol. 132, no. 4, pp. 1296–1301. <https://doi.org/10.1021/ja906506j>

Авторы

Зюбин Андрей Юрьевич — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 57200305996](https://orcid.org/0000-0002-9766-1408), <https://orcid.org/0000-0002-9766-1408>, azubin@mail.ru

Кон Игорь Игоревич — младший научный сотрудник, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 57218930458](https://orcid.org/0000-0003-3271-1635), <https://orcid.org/0000-0003-3271-1635>, IKon@kantiana.ru

Кундалевич Анна Анатольевна — инженер-исследователь, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 57200305996](https://orcid.org/0000-0001-7428-6441), <https://orcid.org/0000-0001-7428-6441>, kundalevich3@mail.ru

Демисевич Елизавета Александровна — инженер-исследователь, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 57219605515](https://orcid.org/0000-0001-9481-1549), <https://orcid.org/0000-0001-9481-1549>, LDemishkevich@kantiana.ru

Матвеева Карина Игоревна — младший научный сотрудник, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 57200305996](https://orcid.org/0000-0003-2585-163X), <https://orcid.org/0000-0003-2585-163X>, matveeva.k.i@inbox.ru

Зозуля Александр Сергеевич — техник, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 57200305996](https://orcid.org/0000-0001-5717-8625), <https://orcid.org/0000-0001-5717-8625>, zozul97@mail.ru

Евтифеев Денис Олегович — студент, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 57200305996](https://orcid.org/0000-0001-6984-172X), <https://orcid.org/0000-0001-6984-172X>, d.o.eftifeev@mail.ru

Полторабатыко Дарья Алексеевна — студент, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 57200305996](https://orcid.org/0000-0002-0059-9151), <https://orcid.org/0000-0002-0059-9151>, pdarenok@mail.ru

Самусев Илья Геннадьевич — кандидат физико-математических наук, директор Научно-образовательного центра «Фундаментальная и прикладная фотоника. Нанопотоника», Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, [sc 12779220200](https://orcid.org/0000-0001-5026-7510), <https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>, ISamusev@kantiana.ru

Authors

Andrey Yu. Zyubin — PhD (Physics & Mathematics), Senior Researcher, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 57200305996](https://orcid.org/0000-0002-9766-1408), <https://orcid.org/0000-0002-9766-1408>, azubin@mail.ru

Igor I. Kon — Junior Researcher, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 57218930458](https://orcid.org/0000-0003-3271-1635), <https://orcid.org/0000-0003-3271-1635>, IKon@kantiana.ru

Anna A. Kundalevich — Research Engineer, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 57200305996](https://orcid.org/0000-0001-7428-6441), <https://orcid.org/0000-0001-7428-6441>, kundalevich3@mail.ru

Elizaveta A. Demishkevich — Research Engineer, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 57219605515](https://orcid.org/0000-0001-9481-1549), <https://orcid.org/0000-0001-9481-1549>, LDemishkevich@kantiana.ru

Karina I. Matveeva — Junior Researcher, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 57200305996](https://orcid.org/0000-0003-2585-163X), <https://orcid.org/0000-0003-2585-163X>, matveeva.k.i@inbox.ru

Alexander S. Zozulya — Technician, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 57200305996](https://orcid.org/0000-0001-5717-8625), <https://orcid.org/0000-0001-5717-8625>, zozul97@mail.ru

Denis O. Evtifeev — Student, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 57200305996](https://orcid.org/0000-0001-6984-172X), <https://orcid.org/0000-0001-6984-172X>, d.o.eftifeev@mail.ru

Darya A. Poltorabatko — Student, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 57200305996](https://orcid.org/0000-0002-0059-9151), <https://orcid.org/0000-0002-0059-9151>, pdarenok@mail.ru

Iliia G. Samusev — PhD (Physics & Mathematics), REC Head “Fundamental and Applied Photonics. Nanophotonics”, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, [sc 12779220200](https://orcid.org/0000-0001-5026-7510), <https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>, ISamusev@kantiana.ru

Статья поступила в редакцию 01.07.2022
Одобрена после рецензирования 22.08.2022
Принята к печати 29.09.2022

Received 01.07.2022
Approved after reviewing 22.08.2022
Accepted 29.09.2022



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»