



# М И И Р Х И М И И

Поверхностно-усиленная  
рамановская спектроскопия  
(SERS): аналитические,  
биофизические  
и биомедицинские  
приложения

Редактор оригинального издания  
С. Шлюкер

Перевод с английского  
под редакцией А.А. Лушниковой

ТЕХНОСФЕРА  
Москва  
2017

УДК 543.42  
ББК 24.2  
П42

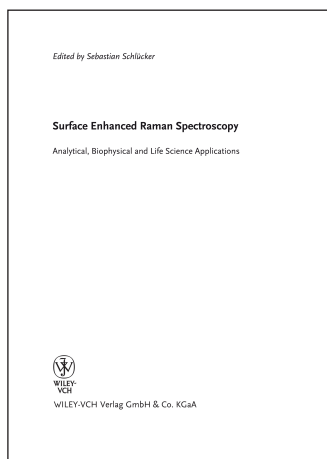
**П42 Поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия (SERS):  
аналитические, биофизические и биомедицинские приложения**  
Редактор оригинального издания С. Шлюкер  
Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2017. – 332с.  
ISBN 978-5-94836-425-4

В настоящем издании представлен обзор современных проблем спектроскопии ГКР (SERS) в аналитической, биофизической и биологической сферах приложения (ГКР – гигантское комбинационное рассеяние).

В книгу включены теоретические основы спектроскопии ГКР, обобщены различные субстраты для этой технологии, обсуждаются количественные методы спектроскопии ГКР, методы микроскопической и электрохимической спектроскопии ГКР, резонансной спектроскопии комбинационного рассеяния, усиленного поверхностью, спектроскопии гиперкомбинационного рассеяния, усиленного поверхностью, а также метод когерентной анти-стоксовой рамановской спектроскопии. Рассмотрены приложения спектроскопии ГКР, включая обнаружение молекул органических

загрязнителей и фармацевтических препаратов, передачу электронов белками на модельных мембранах, а также микрофлюидистика, количественный анализ ДНК, биомедицинские приложения микроскопической и внутриклеточной спектроскопии ГКР. Описано совместное использование спектроскопии ГКР и других аналитических методов, например жидкостной и газовой хроматографии.

Книга предназначена для химиков-аналитиков, фармацевтов, спектроскопистов, биофизиков и материаловедов. Издание будет полезно как для новичков в спектроскопии ГКР, так и для экспертов в этой области, заинтересованных в получении обзорной информации, а также в углубленном изучении специальных вопросов.



**УДК 543.42  
ББК 24.2**

Первоначально издано на английском языке WILEY-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA, Boschstrasse, 12, D-69469 Weinheim, Federal Republic of Germany, под названием: Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Analytical, Biophysical and Life Science Applications.

© 2011, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA

© 2017, АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», перевод на русский язык, оригинал-макет, оформление

**ISBN 978-5-94836-425-4**  
**ISBN 978-3-527-32567-2 (англ.)**

# Содержание

Предисловие .....	9
Предисловие редактора .....	11
<b>Глава 1</b>	
<b>Основы электромагнитной теории гигантского комбинационного рассеяния (ГКР).</b>	
<i>Пабло Г. Этчегоин и Эрик К. Ле Ру</i> .....	13
1.1. Введение .....	13
1.2. Плазмонные резонансы и усиление электромагнитного поля .....	13
1.2.1. Оптические свойства простых металлов .....	13
1.2.2. Плоские поверхности .....	16
1.2.3. Металлический цилиндр (2D) и сфера (3D) .....	18
1.2.4. Влияние размера наночастиц .....	22
1.2.5. Влияние формы наночастиц .....	23
1.2.6. Взаимодействующие объекты и зазоры .....	25
1.2.7. Выбор металла .....	28
1.3. Пространственное распределение и локализация электромагнитного поля .....	29
1.3.1. Электромагнитные «горячие точки» .....	29
1.3.2. Модельная функция распределения усиления поля .....	30
1.4. Электромагнитная модель ГКР и факторы усиления флуоресценции .....	32
1.4.1. Усиленное поглощение .....	32
1.4.2. Сравнение комбинационного рассеяния и флуоресценции .....	32
1.4.3. Аппроксимация $ E ^4$ для коэффициентов усиления ГКР .....	35
1.4.4. Тушение и усиление флуоресценции .....	36
1.4.5. Сравнение усиления при ГКР и флуоресценции .....	37
1.4.6. Другие виды усиления .....	38
1.5. Величина коэффициентов усиления ГКР для типичных экспериментальных условий .....	39
1.6. Заключение .....	40
Литература .....	41
<b>Глава 2</b>	
<b>ГКР-подложки на основе наночастиц.</b>	
<i>Юлинг Ванг и Эрканг Ванг</i> .....	45
2.1. Введение .....	45
2.2. Подготовка и стабильность ГКР-подложек на основе коллоидных наночастиц металлов .....	46

2.2.1.	Сферические наночастицы металлов в коллоидном состоянии ...	47
2.2.2.	Агрегация наночастиц металлов .....	52
2.2.3.	ГКР-подложки на основе наночастиц, состоящих из двух металлов .....	55
2.2.4.	Наночастицы различной формы .....	57
2.3.	Описание ГКР-подложек на основе наночастиц.....	62
2.4.	Наночастицы на нефункционализированной твердой поверхности как ГКР-подложки .....	62
2.5.	Заключение и перспективы .....	64
	Литература .....	64

### Глава 3

#### Количественные методы ГКР.

	<i>Стивен А.Дж. Белл и Алан Стюарт</i> .....	72
3.1.	Введение .....	72
3.2.	Среды для ГКР .....	72
3.3.	Стабильность и срок годности подложек .....	74
3.4.	Воспроизводимость и внутренние стандарты.....	75
3.5.	Избирательность.....	78
3.6.	Заклучение .....	83
	Литература .....	83

### Глава 4

#### Спектроскопия одиночных молекул

#### и концентрационная чувствительность метода ГКР.

	<i>Николас Р.В. Пиэжонка, Голам Моула, Адам Р. Скарбек и Рикардо Ф. Арока</i> .....	87
4.1.	Введение .....	87
4.1.1.	Спектроскопия комбинационного рассеяния, усиленного поверхностью, — ГКР .....	87
4.1.2.	Два подхода к обнаружению одиночных молекул: ансамбль и одномолекулярный режим .....	88
4.1.3.	Условия наблюдения спектров ГКР одиночных молекул .....	89
4.2.	Эксперименты и их результаты.....	90
4.2.1.	Применение метода Ленгмюра – Блоджетт в резонансном ГКР одиночных молекул .....	90
4.2.2.	Применение слоев Л–Б для исследования биологически важных систем методом спектроскопии SERRS одиночных молекул.....	91
4.2.3.	Подробности эксперимента .....	91
4.2.4.	Примеры спектров ГКР одиночных молекул .....	94
4.3.	Выводы .....	98
	Литература .....	99

**Глава 5****Обнаружение стойких органических загрязнителей с помощью сенсоров ГКР на основе органически функционализированных наночастиц серебра.**

<i>Лука Гуеррини, Патрисио Лейтон, Марчелло Кампос-Валлетте, Консепсион Доминго, Хосе В. Гарсия-Рамос и Сантьяго Санчес-Кортес</i> .....	101
5.1. Введение .....	101
5.2. Комплексы включения .....	104
5.2.1. Каликсарены .....	104
5.2.2. $\alpha$ -, $\omega$ -алифатические диамины .....	109
5.3. Молекулы-хозяева с контактными взаимодействиями .....	113
5.3.1. Виологены .....	113
5.3.2. Углеродные нанотрубки .....	115
5.4. Окклюзия молекулами-хозяевами .....	117
5.4.1. Гуминовые вещества .....	117
5.5. Выводы .....	119
Благодарности .....	121
Литература .....	121

**Глава 6****ГКР и фармацевтические препараты.**

<i>Симона Синта Пинзару и Иоанна Е. Павел</i> .....	125
6.1. Введение .....	125
6.2. ГКР антипиретиков и анальгетиков .....	126
6.3. ГКР противомаларийных препаратов .....	134
6.4. ГКР антиканцерогенных и антимуtagenных препаратов .....	138
6.4.1. 5-Фторурацил .....	138
6.4.2. $\beta$ -каротин .....	146
6.5. Заключительные замечания .....	148
Литература .....	148

**Глава 7****ГКР и техника разделения.**

<i>Алисон Дж. Хобро и Бернхард Лендль</i> .....	151
7.1. Введение .....	151
7.2. ГКР и капиллярный электрофорез (КЭ) .....	153
7.3. ГКР и жидкостная хроматография (ЖХ) .....	157
7.4. ГКР и газовая хроматография (ГХ) .....	160
7.5. ГКР и тонкослойная хроматография (ТСХ) .....	161
7.6. Другие методы разделения .....	162
7.7. Выводы .....	164
Литература .....	165

**Глава 8****ГКР и микрогидродинамика (микрофлюидика).**

<i>Томас Хенкель, Анна Мариц и Юрген Попп</i> .....	167
8.1. Введение .....	167
8.2. Технология встроенной в чип лаборатории .....	168
8.3. Микрофлюидные платформы и их применение для ГКР .....	170
8.3.1. Капиллярные тест-полоски .....	170
8.3.2. Микрофлюидная крупномасштабная интеграция и микроканалы в полидиметилсилоксане.....	172
8.3.3. Центробежная микрофлюидика.....	174
8.3.4. Электрокинетическая платформа .....	175
8.3.5. Капельная микрофлюидика .....	177
8.4. Выводы .....	180
Литература .....	182

**Глава 9****Электрохимическая интерпретация ГКР и ее применение в аналитических исследованиях, в биофизике и науке о жизни.**

<i>Бин Рен, Ян Куи, Де-Ин Ву и Жонг-Цун Туан</i> .....	184
9.1. Электрохимическое ГКР.....	185
9.2. Особенности электрохимической ГКР.....	185
9.2.1. Электрохимический двойной слой систем ЭХ-ГКР .....	186
9.2.2. Спектральные особенности ГКР, зависящие от потенциала .....	187
9.2.3. Материалы электрода и зависимость от энергии возбуждения ...	187
9.2.4. Растворы электролитов в зависимости от растворителя .....	188
9.2.5. Электрохимическое усиление ГКР .....	188
9.3. Экспериментальные методы ЭХ-ГКР .....	190
9.3.1. Экспериментальная система.....	191
9.3.2. Конструкция элемента ЭХ-ГКР.....	191
9.3.3. Улучшение чувствительности обнаружения сигнала .....	192
9.3.4. Подготовка ГКР-активных поверхностей электрода .....	192
9.3.5. Очистка ГКР-подложки .....	195
9.3.6. Надежное измерение ГКР в биологических системах с помощью метода дефокусировки (расфокусировки) .....	196
9.4. Применение ЭХ-ГКР .....	197
9.4.1. Модельная система: адсорбция бензола и реакция на поверхно- сти переходных металлов.....	198
9.4.2. ГКР для изучения биомолекул.....	200
9.4.3. ЭХ-ГКР как метод для улучшения чувствительности обнаруже- ния допамина .....	204
9.4.4. Дискриминация мутаций в последовательностях ДНК с помощью электрохимического плавления и ГКР в качестве зондирующего сигнала.....	205
9.5. Перспективы .....	208
9.5.1. Упорядоченные наноструктурированные поверхности электродов ...	208
9.5.2. Исследование ЭХ-ГКР в клеточных культурах.....	208
9.5.3. Интеграция ЭХ-ГКР с микрофлюидными устройствами .....	209

9.5.4. Применение ЭХ-ГКР в биологических науках и биодатчиках.....	210
Благодарности .....	210
Литература .....	210

## Глава 10

**Передача электронов белками на модельных мембранах.**  
*Петер Хилдбрандт, Жиу-Жу Фенг, Аня Краник, Хоа Х. Ли, Диего Ф. Мартин, Марчело Марти, Даниэль Х. Мургида, Дамиан А. Пагги, Наттавадее Виситруангсакул, Мурат Сезер, Инез М. Вайдингер и Инго Зебгер*.....

213

10.1. Введение .....	213
10.2. Модельные мембраны и модели мембран.....	215
10.3. Методы зондирования процессов передачи электронов цитохромом <i>c</i> на покрытых электродах.....	220
10.4. Необычная зависимость от расстояния в процессах межфазного переноса электронов.....	223
10.5. Передача электронов и динамика ориентации белка.....	226
10.6. Воздействия электрического поля на динамику передачи электронов .	227
10.7. Передача электронов и структурные изменения белка.....	229
10.8. Общее описание механизма и динамики межфазных процессов .....	231
10.9. Межфазные электрические поля и биологические функции цитохрома <i>c</i> ...	232
Литература .....	234

## Глава 11

**Количественный анализ ДНК с помощью резонансного ГКР.**

*Росс Стивенсон, Карен Фолдс и Дункан Грэхем*.....

237

11.1. Введение .....	237
11.2. Поверхности SERRS.....	239
11.3. Репортеры КР.....	242
11.4. Зонды ДНК для SERRS .....	245
11.5. Чувствительность .....	248
11.6. Мультиплексирование .....	250
11.7. Апробация .....	253
11.8. Выводы .....	256
Литература .....	256

## Глава 12

**Микроскопия ГКР: нанозонды и прикладные биомедицинские исследования.**

*Себастьян Шлюкер*.....

260

12.1. Введение .....	260
12.2. Наночастицы в качестве зондов ГКР .....	262
12.2.1. Компоненты зонда ГКР .....	262
12.2.2. Выбор коллоидного металла .....	263
12.2.3. Выбор репортеров КР.....	265
12.2.4. Защита и стабилизация .....	266

12.3. Биомедицинские виды применения микроскопии ГКР.....	270
12.3.1. Иммуногистохимия.....	271
12.3.2. Методологии в микроспектроскопии КР .....	272
12.3.3. Микроскопия с иммунологическими зондами ГКР для диагностики тканей <i>in vitro</i> .....	273
12.3.4. Приложения <i>in vivo</i> .....	276
12.4. Выводы и перспективы.....	277
Благодарности .....	278
Литература .....	279

## Глава 13

### ГКР молекул, возбужденных одним или двумя фотонами, в качестве внутриклеточного зонда.

<i>Янина Кнайп</i> .....	282
13.1. От иммунометок к зондам: новое в клеточном зондировании .....	282
13.1.1. Локализация зонда и его связывание с мишенью .....	283
13.1.2. Влияние окружающей среды на агрегацию и стабильность наночастиц .....	284
13.1.3. Идентификация зонда.....	287
13.2. Зондирование внутриклеточных параметров.....	290
13.3. Гиперкомбинационное рассеяние, усиленное поверхностью, и его возможности для исследования клеток .....	293
Благодарности .....	296
Литература .....	296

## Глава 14

### Когерентное антистоксово комбинационное рассеяние (CARS), усиленное поверхностью и острием.

<i>Таро Ишимура и Сатоши Кавата</i> .....	300
14.1. Введение .....	300
14.2. Когерентное антистоксово комбинационное рассеяние (CARS) .....	301
14.3. Локальное усиление CARS посредством металлических наноструктур .....	303
14.4. CARS с поверхностным усилением (SECARS) .....	305
14.4.1. Экспериментальная система для измерения SECARS .....	305
14.4.2. SECARS нанокристаллов аденина.....	306
14.4.3. SECARS однослойных углеродных нанотрубок .....	310
14.5. Когерентное антистоксово комбинационное рассеяние, усиленное острием (TECARS) .....	311
14.5.1. Экспериментальная система для микроскопии TECARS .....	311
14.5.2. Визуализация TECARS молекул ДНК.....	312
14.5.3. Визуализация TECARS углеродных нанотрубок .....	314
Литература .....	315

<b>Предметный указатель</b> .....	317
-----------------------------------	-----

<b>Список авторов</b> .....	329
-----------------------------	-----



# Предисловие

За более чем 80 лет с момента открытия Раманом<sup>1</sup> эффекта комбинационного рассеяния (КР) рамановская спектроскопия стала одним из важнейших методов структурного анализа молекул и кристаллов. Новые горизонты спектроскопии КР связаны с изобретением в 1960 г. лазера и разработкой новых полезных технологий. Одной из наиболее интересных и важных находок в этой области, несомненно, стала открытая в 1977 г. спектроскопия гигантского КР, усиленного поверхностью (ГКР<sup>2</sup>). Это явление обусловлено адсорбцией молекул на поверхности металлов, которая происходит в определенных условиях и связана с сильными межмолекулярными взаимодействиями, обусловленными эффектом Рамана. Казалось бы, возникшее более 30 лет тому назад направление практически исчерпано, но это далеко не так. Недавние разработки в области спектроскопии ГКР позволили значительно повысить чувствительность измерений и обнаружить новые явления, которые нашли практическое применение. Выполненные с помощью спектроскопии ГКР измерения будут все более важны для химии, биохимии и биофизики.

В главе 14 этой книги авторитетно и на современном уровне представлены основные принципы спектроскопии ГКР, а также множество примеров ее практического применения. В книгу включены теоретические основы спектроскопии ГКР, обобщены различные подложки для этой технологии, обсуждаются количественные методы спектроскопии ГКР, причем особое внимание уделено их воспроизводимости, стабильности и чувствительности, вплоть до детекции отдельных молекул. В книге описаны методы микроскопической и электрохимической спектроскопии ГКР, резонансной спектроскопии комбинационного рассеяния, усиленного поверхностью (SERRS), спектроскопии гиперкомбинационного рассеяния, усиленного поверхностью (ГГКР), а также метод когерентной антистоксовой рамановской спектроскопии (CARS — Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy), усиленной поверхностью или зондом сканирующего микроскопа (SE-CARS, TE-CARS). В книге рассмотрены приложения спектроскопии ГКР, включая обнаружение молекул органических загрязнителей и фармацевтических препаратов, передачу электронов белками на модельных мембранах, а также микрофлюидистика (изучение поведения жидкостей в микромасштабах), количественный анализ ДНК, биомедицинские приложения микроскопической и внутриклеточной спектроскопии ГКР; описано совместное использование спектроскопии ГКР и других аналитических методов, например жидкостной и газовой хроматографии<sup>3</sup>.

Многочисленные ссылки обеспечивают доступ к оригинальной научной литературе. В последние десятилетия спектроскопия ГКР стала достаточно зрелой,

<sup>1</sup> Раман Венката Чандрасекхара (1888–1970) — индийский физик, основатель и президент Индийской академии наук (с 1934). В 1928 г., совместно с К. Кришнаном открыл комбинационное, рассеяние (КР) света в жидкостях, получив в 1930 г. Нобелевскую премию за работы по изучению рассеяния света и эффекта КР. Рамановское, или комбинационное, рассеяние положило начало плодотворному методу исследования электронной структуры молекул — рамановской спектроскопии. — *Примеч. ред.*

<sup>2</sup> В зарубежных источниках: поверхностно-усиленное рамановское рассеяние света (SERS, Surface-Enhanced Raman Scattering). — *Примеч. ред.*

<sup>3</sup> Некоторые из этих вопросов подробно обсуждаются в разделе «Введение в рамановскую спектроскопию» на сайтах [www.intertech-corp.ru](http://www.intertech-corp.ru) и [www.nanometer.ru](http://www.nanometer.ru). — *Примеч. ред.*

поэтому данная книга быстро не устареет. Однако предмет нашего обсуждения таит еще массу возможностей для дальнейшей разработки и применения методов. На мой взгляд, в книге ясно отражается ажиотаж вокруг этих очень активных исследований, и это внесет существенный вклад в дальнейшее развитие такой важной области, как колебательная спектроскопия.

Редактор этого тома — профессор Шлюкер — один из ведущих специалистов, работающих в области спектроскопии ГКР в качестве химика (Университет Вюрцбурга, Германия, и Национальный институт здоровья, Бетезда, США) и физика (Университет Оснабрюка, Германия). Он сыграл главную роль при внедрении в спектроскопию ГКР новых экспериментальных подходов, например детекции твердофазных соединений, иммуно-КР-спектроскопии образцов, содержащих наночастицы. Проф. Шлюкер представляет эту книгу научному сообществу как высококвалифицированный специалист.

Вольфганг Кифер,  
Университет Айзингена, Вюрцбург,  
Лаборатория прикладной рамановской спектроскопии (ELARS)

## Предисловие редактора

Спектроскопия ГКР — это быстроразвивающаяся динамичная область со множеством новых направлений. Целью книги было представить обзор современных проблем спектроскопии ГКР в аналитической, биофизической и биологической сферах приложения. В этот том вошли работы ведущих исследователей в данных областях. У них разнообразные научные интересы и экспериментальный опыт: от биоорганической химии до физической химии и физики твердого тела. На мой взгляд, такое разнообразие отражает мультидисциплинарную природу спектроскопии ГКР, которая создает основу для пионерских исследований, связывающих традиционно различные науки. Выбор научных проблем, представленных в 14 главах книги, достаточно субъективен, и мне следует извиниться перед исследователями, которые не получили возможности внести свой вклад в это издание.

Монография предназначена как для новичков в спектроскопии ГКР, так и для экспертов в этой области, заинтересованных в получении обзорной информации, а также в углубленном изучении специальных вопросов.

Первая часть книги (главы 1–3) знакомит читателей с важными теоретическими и практическими основами. В них обсуждаются электромагнитная теория спектроскопии ГКР, различные свойства коллоидных металлов в качестве плазмонных наноструктур; практические вопросы, касающиеся количественных измерений, включая детекцию одиночных молекул и следов вещества; сенсоры для обнаружения органических загрязнителей на основе систем гость–хозяин, а также детекцию фармацевтических препаратов. Во второй части книги (главы 4–14) описана многообещающая комбинация спектроскопии ГКР с другими аналитическими методами разделения и микрофлюидными (микрогидродинамическими) платформами для детекции молекул с помощью лабораторных чипов. В главах 9 и 10 рассмотрены вопросы спектроскопии ГКР — важной классической области в спектроскопии ГКР. После знакомства с теоретическими и экспериментальными основами спектроскопии ГКР, комбинированной с методами спектроскопии ГКР, рассматриваются прикладные аспекты использования этих технологий для исследования ряда биологических молекул. Биофизические приложения спектроскопии ГКР в сочетании со спектроскопией ГКР сосредоточены на исследовании передачи электронов на модельных мембранах, в частности на электродах, покрытых цитохромом *c*. В главах 11–14 обсуждаются прикладные биологические исследования с применением современных технологий спектроскопии ГКР. С помощью резонансной спектроскопии комбинационного рассеяния, усиленного поверхностью (SERRS), проводится количественный мультиплексный и высокочувствительный анализ ДНК. Для анализа специфичной локализации белков в клетках и образцов ткани с помощью микроскопической спектроскопии ГКР требуется разработать и получить образцы функционализированных коллоидных растворов металлов и меченых лигандов, специфически связывающихся с молекулами-мишенями, например антител. Данные о внутриклеточном составе и физиологических условиях можно получить путем спектроскопии ГКР с одно- и двухфотонным возбуждением в сочетании с микроскопией. В последней главе обсуждается метод когерентной антистоксовой рамановской спектроскопии, усиленной поверхностью или зондом сканирующего микроскопа. В качестве расширенной микроспектроскопической технологии с субдифракци-

онным пространственным разрешением этот метод впервые использовался для исследования структуры ДНК.

Мне хотелось бы поблагодарить всех авторов за нелегкий труд по написанию соответствующих глав книги. Без их преданности делу этот международный и мультидисциплинарный проект был бы невозможен. Огромную благодарность за поддержку я выражаю Лесли Белфит (Издательство Wiley-VCH, Германия) и Манфреду Колю (Thieme Medical Publishers, Нью Йорк, США). Я признателен Вольфгангу Киферу за предисловие к книге, в которую внесли вклад многие из его бывших студентов, включая и самого редактора. Наконец, я хотел бы поблагодарить свою жену Юту-Марию, наших сыновей Яна и Хенрика, своих родителей Марианну и Эберхарда и моих сотрудников за постоянную поддержку проекта.

Себастьян Шлюкер.  
Оснабрюк, август 2010 г.

# ГЛАВА I

## ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ТЕОРИИ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ (ГКР)

*Пабло Г. Этчегоин и Эрик К. Ле Ру*

### 1.1. Введение

Эта глава предназначена для ознакомления читателя с методом спектроскопии комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия), усиленного поверхностью (ГКР). Она не заменяет существующие подробные обзоры [1, 2] или книги [3, 4]. Этому методу не грозит чрезмерная специализация вследствие свойственной ему междисциплинарной природе. ГКР получило широкое распространение. Для него открываются новые возможности в аналитической химии [5–7], биологии и биотехнологии [8–12], криминалистике [13, 14] и в области изучения предметов искусства [15–17]. С одной стороны, такая универсальность является преимуществом, но с другой — она может быть проблемой для неспециалистов, которым сложно углубляться в теоретические аспекты электромагнетизма или плазмонного резонанса в наноструктурах металлов. Такое опасение справедливо в отношении студентов-биотехнологов, которым нужно элементарное знакомство с физическими основами метода (при минимуме математики), позволяющее понимать, что они делают в лаборатории на самом деле. Мы уверены в том, что применение этого междисциплинарного метода будет более успешным при постепенном изложении для широкой аудитории его основ (с их последовательным изучением). Надеемся, что данная глава частично отвечает этому требованию.

Глава построена следующим образом. В разделе 1.2 мы изложим физические основы усиления электромагнитного поля за счет плазмонных резонансов. В разделе 1.3 будет исследовано пространственное распределение усиленного поля и его локализация. В разделах 1.4 и 1.5 будут рассмотрены природа коэффициента усиления поля (КУ) и его характерная величина. В разделе 1.6 будут сделаны некоторые выводы.

### 1.2. Плазмонные резонансы и усиление электромагнитного поля

#### 1.2.1. Оптические свойства простых металлов

Все современные оптические методы: поверхностно-усиленная флуоресценция (ПУФ) [18–20], спектроскопия поверхностного плазмонного резонанса [21–23] и само ГКР [1, 4], — существуют благодаря специфическим оптическим свойствам *монетных металлов*, среди которых наибольший интерес представляют серебро

и золото. Что делает оптические свойства этих металлов такими привлекательными? Представляется полезным посвятить несколько абзацев описанию объемных оптических свойств серебра и золота для того, чтобы понять, почему эти металлы используются в ГКР.

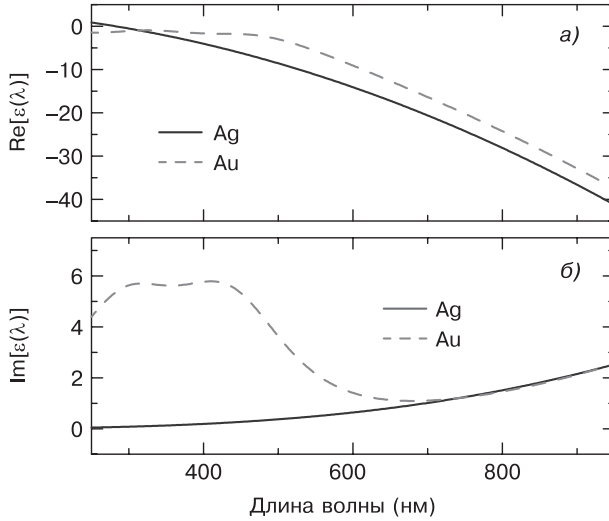
Оптические свойства веществ характеризуются *диэлектрической проницаемостью*<sup>1</sup>  $\varepsilon(\omega)$ . Студенты, изучающие оптику, знакомы также с *показателем преломления*  $n(\omega)$ . Эти функции связаны соотношением:  $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$ . Как видно, и  $n(\omega)$ , и  $\varepsilon(\omega)$  зависят от частоты света  $\omega$  ( $\omega = 2\pi c/\lambda$ , где  $c$  — скорость света, а  $\lambda$  — длина волны). Зависимость от частоты означает изменение оптических свойств металлов при падении на них электромагнитных волн различных частот (различных длин). Мы будем использовать обе функции ( $\varepsilon(\omega)$ ) или от  $\lambda$  ( $\varepsilon(\lambda)$ ) в зависимости от удобства. Как правило, при упрощенном анализе таких оптических объектов, как линзы, призмы и др. [24] диэлектрическая проницаемость и показатель преломления, рассматриваются как *действительные положительные числа* (более точно,  $\varepsilon, n \geq 1$ ). Однако чаще диэлектрическая проницаемость вещества для данной длины волны является не действительным, а *комплексным числом*. В этом случае материал непрозрачен. Это скорее правило, а не исключение, так как прозрачные материалы представляют лишь малую долю окружающих нас веществ. Для металлов  $\varepsilon(\omega)$  также является комплексной величиной. Оптические свойства веществ определяются их электронной структурой, которая лежит в основе теории строения твердого тела [25, 26]. Мы не будем подробно рассматривать связь между диэлектрической проницаемостью и электронной структурой (для более глубокого изучения этого вопроса см. Приложение D в ссылке [4]). Будем считать свойства функции  $\varepsilon(\omega)$  для металлов заданными.

На рис. 1.1 показаны функциональные зависимости диэлектрических проницаемостей для Ag и Au с их действительными и мнимыми составляющими в диапазоне от ближней ультрафиолетовой области ( $\sim 300$  нм) до границы ближнего инфракрасного диапазона ( $\sim 900$  нм). Представленные графики  $\varepsilon(\lambda)$  являются результатами экстраполяций, а не эксперимента. Точность и достоверность таких аппроксимаций обсуждаются более подробно в [4, 27]. В нашей книге мы используем эти данные в качестве исходных при обсуждении оптических свойств металлов. Основные характеристики действительной и мнимой частей функции  $\varepsilon(\lambda)$  для Ag и Au в объеме можно сформулировать следующим образом:

- Действительная часть диэлектрической функции обоих металлов для большей части видимого диапазона велика по модулю и отрицательна по знаку. Позже мы увидим, что это является наиболее важным оптическим свойством этих металлов и одной из главных причин использования серебра и золота для плазмонного резонанса. Кроме того, если мы опустим мнимую часть  $\varepsilon(\lambda)$ , то окажется, что действительная часть для длинных волн удовлетворяет одной из простейших моделей диэлектрической проницаемости металла — модели Друде без учета потерь. Согласно этой модели диэлектрическая проницаемость имеет вид [4, 25, 26]:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) = \varepsilon_\infty \left( 1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_p^2} \right) \quad (1.1)$$

<sup>1</sup> В оригинале *dielectric function*, однако в литературе используется термин «диэлектрическая проницаемость», что и сделано в данном переводе. — *Примеч. ред.*



**Рис. 1.1.** Действительная (а) и мнимая (б) части  $\varepsilon(\lambda)$  двух наиболее полезных для ГКР металлов: Ag и Au. Обратите внимание на различный масштаб по вертикальным осям на рисунках а) и б). Мнимые части  $\varepsilon(\lambda)$  распределены в узком диапазоне и всегда положительны. Действительные части в видимом диапазоне ( $\sim 400\text{--}750$  нм) отрицательны. Они следуют простейшей модели диэлектрической проницаемости металлов (модель Друде, не учитывающая потерь [25]), которая предсказывает зависимость  $\sim -\lambda^2$  для действительной части  $\varepsilon(\lambda)$  в диапазоне длинных волн. Более подробная информация имеется в [4]

где  $\omega_p = 2\pi c/\lambda_p$  — так называемая плазменная частота металла<sup>1</sup>. Она пропорциональна квадратному корню от *плотности свободных электронов* в металле. В зависимости от выбора переменной ( $\omega$  или  $\lambda$ ) берется левое или правое выражение для  $\varepsilon$  в уравнении (1.1). Из рис. 1.1 видно, что Ag и Au имеют близкие плотности электронов, так как действительные части их диэлектрических функций почти совпадают. Для длинных волн у вещественной части  $\varepsilon(\lambda)$  наблюдается приблизительно квадратичный спад. Из рис. 1.1, а можно заключить, что простейшая модель Друде с хорошей точностью аппроксимирует значительную долю экспериментальных измерений реальной части.

- Для реальных объемных образцов металлов нельзя пренебрегать потерями интенсивности излучения. В этом случае следует учитывать мнимую часть диэлектрической функции  $\varepsilon(\lambda)$ . Даже когда  $\text{Im}[\varepsilon(\lambda)]$  для обоих металлов значительно меньше действительных частей для большей части видимого диапазона, нельзя игнорировать связанные с ней эффекты. В некоторых случаях они играют решающую роль. Мнимая часть всегда связана с *поглощением излучения*. Материал с  $\text{Im}[\varepsilon(\lambda)] = 0$  не поглощает излучения и имеет действительную часть показателя преломления  $n(\lambda) = \sqrt{\text{Re}[\varepsilon(\lambda)]}$ . Оказалось, что мнимая часть  $\varepsilon(\lambda)$  для серебра может быть получена с помощью простого обобщения модели Друде, не учитывающей потери (см. уравнение 1.1). Для золота ситуация несколько сложнее: в функцию  $\varepsilon(\lambda)$ , кроме свободных электронов, вносят вклад другие переходы в зонной элек-

<sup>1</sup> Для Ag и Au  $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p \sim 280$  нм; это УФ-диапазон.

тронной структуре металла [27]. Этот фактор объясняет более интенсивное поглощение для золота по сравнению с серебром при  $\lambda \leq 600$  нм с двойным горбом на графике мнимой части функции ( $\lambda \approx 400$  нм), который является результатом так называемых межзонных электронных переходов. Заметим, однако, что для  $\lambda \geq 600$  нм мнимые части для Ag и Au, так же как и их действительные части, практически совпадают (рис. 1.1, б). В этом спектральном диапазоне металлы по своим электромагнитным свойствам схожи. Тем не менее химические свойства поверхностей этих металлов различны. Металл следует выбирать исходя из этих свойств. Но с точки зрения электромагнитного отклика в области от ближнего до дальнего инфракрасного излучения золото сравнимо с серебром.

### 1.2.2. Плоские поверхности

Если известна диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon(\lambda)$ , то для различных геометрий можно вычислить все электромагнитные свойства материала. Коэффициент отражения  $R$  при нормальном падении (в направлении перпендикулярном поверхности) зависит от граничных условий для электромагнитного поля<sup>1</sup>. На рис. 1.2, б показаны зависимости  $R$  от длины волны для Ag и Au. Они были построены с использованием комплексных диэлектрических функций (см. рис. 1.1). Серебро отражает около 100% излучения во всем видимом диапазоне. Напротив, золото отражает лишь 50% для  $\lambda \leq 600$  нм (от желтого и зеленого света до коротковолнового УФ-излучения). В этом причина желто-красноватого оттенка плоской золотой поверхности. Высокая отражательная способность серебра неудивительна, поэтому серебро и используется для зеркал видимого диапазона. Золотые зеркала предпочтительны для ближнего инфракрасного диапазона. В этих условиях золото отражает излучение так же хорошо, как и серебро, но оно более устойчиво к воздействию окружающей среды.

Другим интересным аспектом рассмотрения простейших примеров является коэффициент усиления локального поля (КУЛП) на поверхности (т.е. изменение интенсивности электрического поля по сравнению с отсутствием металла). Интенсивность локального поля в произвольной точке пропорциональна квадрату напряженности амплитуды электрического поля в этой точке<sup>2</sup>  $|E(r)|^2$ . КУЛП в произвольной точке равен  $|E(r)|^2$ , нормированной на интенсивность поля падающей волны:  $|E(r)|^2$ . То есть:

$$\text{КУЛП}(r) = |E(r)|^2 / |E(r)|^2. \quad (1.2)$$

КУЛП, следовательно, является безразмерной величиной, выражающей изменение локальной интенсивности в произвольной точке, происходящее под влиянием находящегося в ней некоторого объекта, который возмущает электрическое поле светового излучения. Любой оптический метод, зависящий от интенсивности света в данной точке, будет, таким образом, связан с КУЛП. При КУЛП  $> 1$  поле будет усиливаться, а при КУЛП  $< 1$  — ослабляться. КУЛП также зависит от  $\omega$

<sup>1</sup> Стандартные граничные условия для электрического поля на границе двух сред предполагают, что компоненты вектора электрического поля, параллельные поверхности, были одинаковы, так же как и компоненты вектора электрического смещения  $\mathbf{D} = \varepsilon(\lambda)\mathbf{E}$ . При стандартных обозначениях [4, 28, 29] для границы раздела сред 1 и 2:  $E_1^{\parallel} = E_2^{\parallel}$  и  $\varepsilon_1(\lambda)E_1^{\perp} = \varepsilon_2(\lambda)E_2^{\perp}$ . Коэффициент отражения при нормальном падении для плоской границы раздела двух сред равен:  $R = |(n_2 - n_1)/(n_1 + n_2)|^2$ , где  $n_1 = \sqrt{\varepsilon_1}$  и  $n_2 = \sqrt{\varepsilon_2}$ .

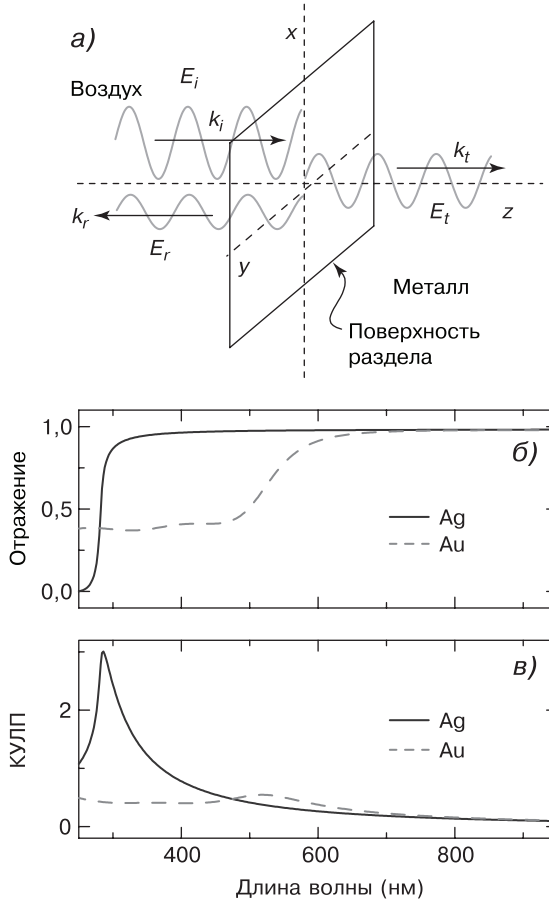
<sup>2</sup> Для простоты мы пренебрегли векторным обозначением.



(или, соответственно, от  $\lambda$ ), так как и локальное поле зависит от  $\omega$ . Формально можно написать:

$$\text{КУЛП}(r, \omega) = |E(r, \omega)|^2 / |E(r, \omega)|^2. \quad (1.3)$$

В общем случае мы будем упрощать математические выражения и обозначения, оставляя только самое важное для объяснения отдельных аспектов зависимостей. Например, мы будем обозначать КУЛП в определенной точке при частоте  $\omega$  как  $\text{КУЛП}(\omega)$ .



**Рис. 1.2.** а) Электромагнитная волна с напряженностью электрического поля  $E_i$  и волновым вектором  $k_i$  падает из воздуха на резкую границу раздела с металлом (плоскость  $x-y$ ) слева (вдоль оси  $z$ ). В результате образуются отраженная и проникающая волны. Амплитуды отраженной и проникающей волн определяются граничными условиями для поля на границе раздела и зависят от показателя преломления металла ( $n = \sqrt{\epsilon(\lambda)}$ ) [4, 28, 29]; б) зависимость отражения Au и Ag от длины волны. Используются диэлектрические проницаемости при нормальном падении для Ag и Au (рис. 1.1) Заметим, что серебро отражает почти 100% излучения практически во всем видимом диапазоне, тогда как для золота отражающая способность снижается, начиная с длины волны около 500 нм и далее к УФ области; в) коэффициент усиления локального поля на (LFIEF) поверхности металла (плоскость  $x-y$ ) для Ag и Au (нормальное падение). Практически во всем видимом диапазоне КУЛП  $< 1$ . Это означает, что на плоской поверхности металла интенсивность излучения обычно «гасится»

КУЛП для плоской границы раздела при нормальном падении излучения при интерференции волн  $E_i$  и  $E_r$  на поверхности (см. рис. 1.2) представляет собой другую сторону проблемы классического электромагнетизма (и оптики) [4, 28, 29]. КУЛП зависит только от  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  (как и для  $R$ ).

Зависимость КУЛП от длины волны на границе раздела Ag или Au – воздух изображена на<sup>1</sup> рис. 1.2, в. Как можно заметить, при нормальном падении света на плоскую границу раздела сред «металл (Ag или Au)–воздух», КУЛП, как правило, меньше 1. То есть интенсивность света при прохождении через границу раздела «гасится». Идеальный металл, отражающий без потерь 100% падающего на него излучения, создает на своей поверхности поле, точно компенсирующее поле падающего излучения ( $E_i + E_r = 0$ ). Следовательно, напряженность поля  $E_t$  волны, проходящей через металл, также равна 0. Электромагнитная волна, таким образом, отражается от поверхности металла без потери энергии. Поэтому низкое значение КУЛП на поверхности (достигаемое условием  $E_i \sim -E_r$ ) является следствием высокой отражательной способности металла. В реальности поле на поверхности не обращается полностью в нуль, эта компенсация не полная, но достаточно эффективна и обуславливает малое значение КУЛП при высоком коэффициенте отражения. Для серебра только при  $\lambda \leq 400$  нм КУЛП  $> 1$ . В этом спектральном диапазоне серебро перестает быть хорошим отражателем. Более высокие (но все равно умеренные) величины КУЛП могут быть достигнуты при других углах падения (отличных от нормального, показанного здесь). В этом случае он также зависит и от поляризации падающего излучения [4]. Процесс отражения для произвольного угла падения и произвольной поляризации света описывается формулами Френеля. Это еще один аспект классической электромагнитной теории оптических явлений [4, 28, 29].

До этого момента могло показаться, что металлы не имеют особых преимуществ для ГКР по сравнению с другими материалами, за исключением хорошей отражательной способности (что известно всем), а молекулы, распределенные на плоской поверхности металла, не подвергаются воздействию усиленного электромагнитного поля. Ключевым фактором, определяющим применимость металлов как фотонных материалов, является влияние микрорельефа поверхности. Это и будет темой следующего раздела.

### 1.2.3. Металлический цилиндр (2D) и сфера (3D)

Рассмотрим другую задачу. Длинный металлический стержень (Ag или Au) погружен в непоглощающую диэлектрическую среду с  $\varepsilon_M \geq 1$ . На систему падает электромагнитная волна длины  $\lambda$  с вектором  $E_i$ , перпендикулярным главной оси стержня. Для простоты мы будем считать систему двумерной (2D), как это показано на рис. 1.3, а. Такое приближение справедливо, если длина цилиндра намного больше его диаметра.

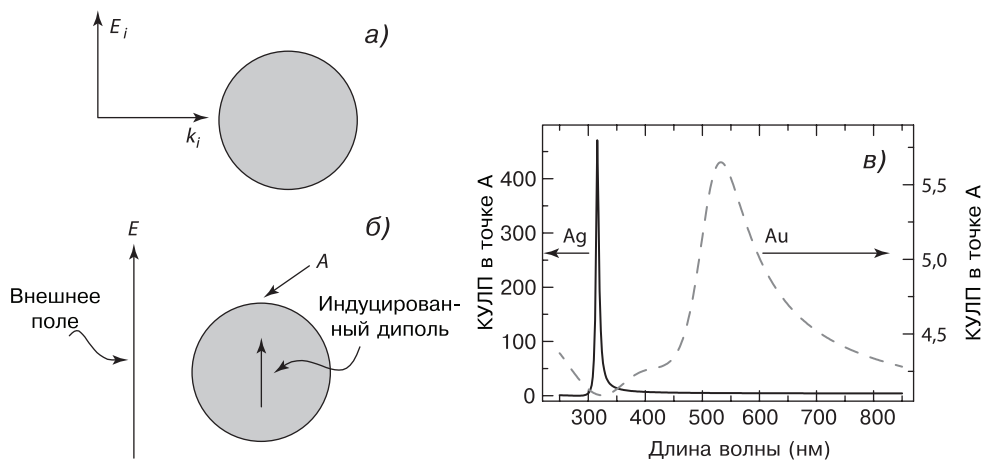
#### 1.2.3.1. Электростатическое приближение

Если мы хотим узнать, что произойдет с электромагнитной волной вблизи поверхности цилиндра, то необходимо решить *уравнение Максвелла* с соответствующими граничными условиями. В общем виде это сложная задача [4, 28, 29], и аналитические решения уравнений Максвелла существуют лишь для простых

<sup>1</sup> КУЛП на плоской поверхности при нормальном падении определяется выражением:  $\left| \frac{4n_1}{n_1 + n_2} \right|^2$  [4, 28, 29], где (как и ранее)  $n_1 = \sqrt{\varepsilon_1}$  и  $n_2 = \sqrt{\varepsilon_2}$ .

геометрий. Чаще стараются найти решения при помощи приближенных численных методов [4, 28, 29].

Одним из наиболее полезных и широко используемых приближений является *электростатическое*, подробно описанное в [4, 30]. Для рассматриваемого случая цилиндрической поверхности оно представлено на рис. 1.3, б. В этом приближении решается задача электростатики, но для различных  $\omega$  (или  $\lambda$ ) диэлектрическая проницаемость материала используется в комплексном виде. Следовательно, мы решаем *уравнение Пуассона* для электростатического поля. Это значительно проще, чем решение уравнения Максвелла, так как присутствует лишь одно уравнение для скалярного электростатического потенциала  $\Phi(r)$ , а для соответствующих граничных условий мы используем комплексную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon(\lambda)$ .



**Рис. 1.3.** а) цилиндрический металлический объект, на боковую поверхность которого падает электромагнитная волна с волновым вектором  $k_i$ , напряженностью  $E_i$  и поляризацией в плоскости рисунка; б) когда объект мал по сравнению с длиной волны ( $\leq 10\text{--}20$  нм), можно изучать его методами электростатики [4, 30]. Постоянное электрическое поле  $E$ , параллельно  $E_i$  и не имеет волнового вектора. Граничные условия для различных длин волн ( $\lambda = 2\pi c/\omega$ ) по-прежнему определяются функцией  $\varepsilon(\lambda)$  и могут быть точно заданы на поверхности цилиндра путем суперпозиции внешнего поля и поля индуцированного диполя (уравнение (1.4)); в) коэффициент усиления локального поля в точке  $A$  (вблизи поверхности) для цилиндров из серебра и золота для разных длин волн. Обратите внимание на различный масштаб шкал КУЛП для Ag и Au. Для серебра КУЛП значительно больше в коротковолновой области. Это объясняется гораздо меньшим поглощением излучения серебром по сравнению с золотом для точки, в которой соблюдается условие резонанса для цилиндра:  $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)] = -1$  в воздухе

В электростатическом приближении (рис. 1.3, а) игнорируется волновой вектор  $k$  (что эквивалентно пренебрежению длиной волны  $\lambda = 2\pi/k$ ). Приложенное электрическое поле не имеет длины волны  $\lambda$ . Поэтому его можно рассматривать как однородное поле, осциллирующее с частотой  $\omega$ . Для многих случаев такое приближение не будет справедливым. Можно предположить, что электростатическое приближение правомерно, когда размер объекта много меньше длины волны излучения. В этом случае электрическое поле света будет постоянным на расстояниях порядка размера объекта. Оно рассматривается как однородное поле, осциллирующее с частотой  $\omega$ . На практике это означает, что для электрического

поля волн видимого диапазона ( $\sim 500\text{--}600$  нм) электростатическое приближение будет справедливым для объектов размером не более 10 нм. Тем не менее приближение используется и для объектов большего размера и даже в случаях, когда оно определено не работает [30].

Помня об этих ограничениях, можно использовать *электростатическое приближение* в случае *нанооптики*. Действительно, оно дает возможность изучать электромагнитные свойства таких систем и получать характерные значения для КУЛП.

### 1.2.3.2. Локализованные поверхностные плазмонные резонансы для цилиндра

Точное решение двумерной электростатической задачи для цилиндра с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon(\lambda)$  выражается в *аналитическом виде*. Оказалось, что граничные условия на поверхности цилиндра определяются точно, если использовать суперпозицию внешнего поля и поля *индуцированного диполя*, как показано на рис. 1.3, б (такое приближение справедливо для точек вне цилиндра). Мы не будем вдаваться в математические детали решения этой задачи, но заметим, что величина индуцированного дипольного момента, удовлетворяющая граничным условиям и решению уравнения, должна быть пропорциональна:

$$p \propto \left( \frac{\varepsilon(\lambda) - \varepsilon_M}{\varepsilon(\lambda) + \varepsilon_M} \right) \quad (1.4)$$

Анализ диполей в двумерном пространстве (2D) сложнее, чем в трехмерном (3D). Формально диполи должны описываться как «дипольные линии», направленные перпендикулярно плоскости рис. 1.3. Решение двумерной задачи имеет несколько особых случаев, на которых мы не будем останавливаться. Обратим внимание только на самые важные моменты. Наиболее значимым фактором в уравнении (1.4) является знаменатель  $(\varepsilon(\lambda) + \varepsilon_M)$ . Для комплексного  $\varepsilon(\lambda)$  нельзя полностью выполнить условие  $\varepsilon(\lambda) = -\varepsilon_M$ , что приведет к бесконечно большому значению  $p$ . Представляет интерес случай, когда для данной  $\lambda$  действительная часть будет удовлетворять условию  $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)] = -\varepsilon_M$ , а мнимая часть  $\text{Im}[\varepsilon(\lambda)]$  мала. Такая ситуация реализуется для металлов (серебро более удачный пример, чем золото). В таком случае величина  $p$  будет определяться лишь малостью мнимой части  $\varepsilon(\lambda)$ . При этих условиях будет наблюдаться *резонанс* (большой отклик системы), который называется дипольным локализованным поверхностным плазмонным (ЛПП) резонансом цилиндра. Очень важно отметить, что резонанс в этом случае определяется лишь *геометрическими факторами* (формой объекта — цилиндром в данном примере) и выполнением граничных условий. Вид знаменателя  $(\varepsilon(\lambda) + \varepsilon_M)$  определяется исключительно граничными условиями для цилиндра. Однако условие  $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)] = -\varepsilon_M$  обуславливает слабую зависимость резонансной длины волны от окружающей цилиндр среды, характеризуемой  $\varepsilon_M$ . В результате ЛПП-резонанс испытывает «красное смещение» в средах с большей  $\varepsilon_M$ : например, в воде по сравнению с воздухом.

Объекты различной формы имеют разные резонансы (иногда их несколько). И это одно из наиболее важных свойств металлов с точки зрения нанооптики. Тот факт, что  $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)]$  в металлах имеют отрицательные значения в широком диапазоне: от  $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)] \sim 0$ , где  $\lambda \sim \lambda_p$  (уравнение (1.1)), до очень больших отрицательных значений при  $\lambda \rightarrow \infty$  ( $\omega \rightarrow 0$ ; см. рис. 1.1, создает идеальные условия для резонанса в широком диапазоне для многих объектов.

Можно отметить, что условия резонанса соблюдаются при  $\lambda$ , либо соответствующих малым значениям  $\text{Im}[\varepsilon(\lambda)]$ , либо не слишком большим (рис. 1.1). Резонансы, индуцированные геометрическими факторами лежат в основе плазмоники, а монетные металлы — золото и серебро широко используются в этой области.

### 1.2.3.3. Локализованные поверхностные плазмонные резонансы для сферы

Мы рассмотрим еще один пример того, как геометрия влияет на условия резонанса на примере *металлической микросферы* (рис. 1.4). Сфера — один из случаев аналитического решения уравнений Максвелла (теория Ми [4]) или аппроксимации в электростатическом приближении. Подробное решение можно найти в [4]. Здесь в простейшем приближении мы коснемся лишь наиболее существенных аспектов. Как ранее для цилиндра, для сферы в однородном поле задачу можно решить аналитически [28, 29]. Оказалось, что и для сферы граничные условия удовлетворяются путем суперпозиции внешнего поля  $E$  и поля индуцированного диполя с моментом  $p$  и центром этого диполя в начале координат. В этом трехмерном случае дипольный момент пропорционален:

$$p \propto \left( \frac{\varepsilon(\lambda) - \varepsilon_M}{\varepsilon(\lambda) + 2\varepsilon_M} \right). \quad (1.5)$$

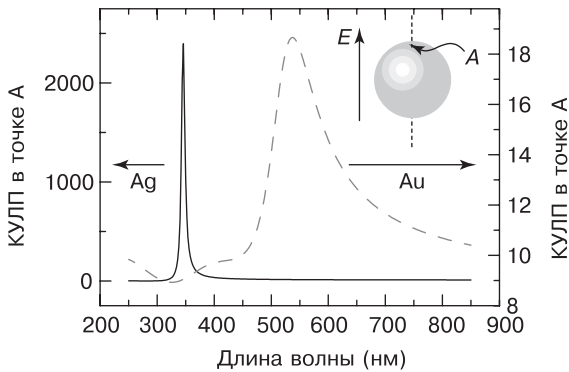
Наиболее существенным изменением условия резонанса в случае сферы по сравнению с цилиндром является  $\varepsilon(\lambda) = -2\varepsilon_M$  в знаменателе. Как и ранее, это условие нельзя точно соблюсти вследствие наличия мнимой части функции  $\varepsilon(\lambda)$ . Резонанс в системе сферической геометрии соблюдается при условии  $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)] = -2\varepsilon_M$  и определяется малостью  $\text{Im}[\varepsilon(\lambda)]$  для данного значения  $\lambda$ .

### 1.2.3.4. Усиление локального поля

На поверхности сферы максимальная напряженность электрического поля достигается в точках, лежащих на оси, проходящей через центр сферы и параллельной вектору внешнего поля (одна из этих точек изображена на рис. 1.4 — точка  $A$ ). Это становится понятным, если посмотреть на суперпозицию поля индуцированного диполя и внешнего поля: на сфере есть две точки, в которых напряженности этих полей параллельны и при сложении их векторы складываются. В двумерном случае из-за особенностей поля диполя в двух измерениях получается, что напряженность суммарного поля одинакова на всей поверхности цилиндра! Оценим напряженность поля в одной из точек  $A$  поверхности цилиндра (рис. 1.3, б). На рис. 1.3, в показан график КУЛП в точке  $A$  как функция длины волны для диэлектрических проницаемостей серебра и золота (показанных на рис. 1.1). Обратите внимание на различные масштабы слева и справа на графике рис. 1.3, в для Ag и Au. КУЛП дает представление о том, насколько присутствие цилиндра увеличивает или уменьшает напряженность поля в точке  $A$  (рис. 1.3, б). На молекулу, помещенную в данную точку, будет действовать, например, поле *повышенной напряженности*. Как видно из рис. 1.3, в, на графиках зависимости КУЛП от длины волны для обоих металлов имеются максимумы. Эти максимумы соответствуют длинам волн  $\lambda$ , которые удовлетворяют условию:  $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)] = -\varepsilon_M$  (рис. 1.1). Максимум для Ag более узкий и высокий. Это опять можно объяснить тем, что условие  $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)] = -\varepsilon_M$  для серебра соблюдается при мнимой части диэлектрической проницаемости меньшей, чем для золота, что приводит к более широкому резонансу. Важно отметить, что резонансы наблюдаются для таких длин волн  $\lambda$ , для которых диэлектрическая проницаемость данных материалов

не имеет особенностей (например, пиков). Другими словами, резонансы обусловлены исключительно геометрическими факторами.

На рис. 1.4 показана зависимость КУЛП от длины волны на сфере для Ag и Au. На этом рисунке снова можно увидеть наличие резонансных максимумов, в которых КУЛП велика для обеих сфер (из серебра и золота). Обратите внимание, что резонансы наблюдаются для немного других длин волн вследствие изменения условия резонанса:  $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)] = -2\varepsilon_M$  вместо  $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)] = -\varepsilon_M$  как в случае цилиндра. Заметьте, что КУЛП для цилиндра больше. Для Ag молекула в точке A сферы будет испытывать при резонансе воздействие поля на три порядка более сильное, чем во втором случае.



**Рис. 1.4.** Коэффициент усиления интенсивности локального поля в точке A (на вставке) на серебряной или золотой сферах в электростатическом приближении [4, 30]. Точки с наибольшим КУЛП находятся на поверхности вдоль главной оси симметрии в направлении поляризации электрического поля  $E$ . Обратите внимание на то, что максимальный КУЛП больше, чем для цилиндра, из того же материала (рис. 1.3, в), а также на то, что максимумы КУЛП достигаются при несколько отличающихся частотах. Это объясняется другими условиями резонанса (по сравнению с цилиндром):  $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)] = -2$  (уравнение (1.5)) в воздухе

Эти простые примеры показывают важную и интересную роль, которую играют плазмонные резонансы в металлах. Резонансы могут быть усилены масштабированием и «подстроены» изменением геометрии системы. Эти два вопроса темы и будут рассмотрены в следующем разделе.

#### 1.2.4. Влияние размера наночастиц

Заметим, что в электростатическом приближении задача инвариантна по отношению к действительному размеру сферы. Ее увеличение или уменьшение не изменяет величину КУЛП. Тем не менее размер сферы, для которого электростатическое приближение дает правильное решение (которое не является электростатическим [4]), составляет несколько десятков нанометров. Во всех примерах мы будем предполагать именно такие величины несмотря на то, что решение в электростатическом приближении не зависит от абсолютного размера системы.

Однако определенное влияние на решение *размер системы* все же оказывает. Для объектов размера 30–100 нм будут наблюдаться эффекты, вызванные размерами (см. также раздел 2.2.1.3). В этом случае не следует игнорировать тот факт, что размер сравним с длиной волны. Электростатическое приближение в этом случае не работает. Влияние размера сферы усложняет решение. В этом случае его можно найти лишь численным решением уравнения Максвелла. Влияние размера наноструктур можно качественно обобщить следующим образом:

- При увеличении размера наночастиц ЛПП-резонанс подвержен «красному смещению».

- При увеличении размера ЛПП-резонанс подавляется главным образом за счет излучательной потери энергии. В результате происходит уширение максимума и, что более существенно, значительное уменьшение величины КУЛП. Дипольный ЛПП-резонанс на сфере исчезает при достижении ее величины порядка 100 нм, но для других геометрических форм возможен и при больших размерах.
- Другим типичным явлением, сопутствующим увеличению размера системы, является появление новых резонансов, отсутствующих в малых системах, для которых достаточным является лишь электростатическое приближение. Эти новые резонансы (при сохранении формы) обусловлены активацией мультипольных резонансов, наиболее значимым из которых является квадрупольный резонанс. *Мультипольные резонансы* не возбуждаются при малых размерах объекта. Дополнительные резонансы, вызванные изменением размеров наноструктур, усложняют оптические явления в металлах.

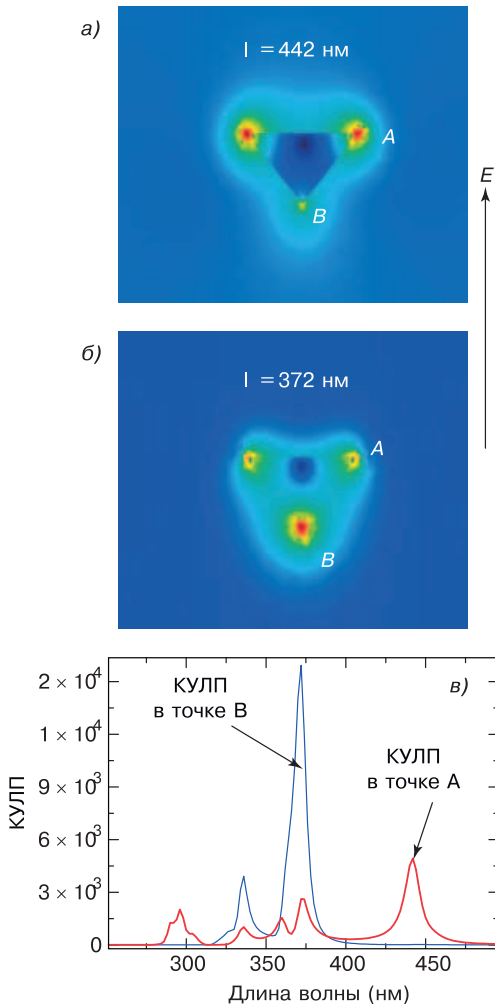
### 1.2.5. Влияние формы наночастиц

Два данных в предыдущих главах примера иллюстрируют концепцию *плазмонного резонанса*, обусловленного геометрическим фактором, который определяет его характеристики в металлических наноструктурах (см. также раздел 2.2.4). Очевидным является вопрос: что происходит в системах наночастиц другой геометрической формы? К сожалению, только для простейших объектов можно получить аналитические решения. За исключением нескольких простейших форм (например, треугольных призм), задачу нельзя решить аналитически и для простых случаев (даже в электростатическом приближении). В таких случаях необходимо использовать численные методы, без которых решение невозможно.

На рис. 1.5 показан пример геометрически-индуцированного резонанса для двумерного объекта с треугольным сечением. На рис. 1.5, *a* и *б* изображено пространственное распределение КУЛП для двух волн разной длины, а на рис. 1.5, *в* показан КУЛП в двух точках поверхности (точки *A* и *B* на рис. 1.5, *a* и *б*). Обратите внимание на то, что в равностороннем треугольнике все стороны одинаковы. Однако наличие вертикального электрического поля нарушает симметрию и делает точки *A* и *B* на рис. 1.5, *a* и *б* неэквивалентными. Рис. 1.5, *в* демонстрирует спектральную зависимость (от длины волны) КУЛП в точках *A* и *B* на поверхности треугольной формы. Эта задача была решена численными методами в электростатическом приближении [4]. Из графика на рис. 1.5, *в* можно сделать несколько выводов:

- В отличие от цилиндра и сферы для поверхностей других форм в общем случае может существовать более одного резонанса. Некоторые из этих резонансов имеют сложное пространственное распределение.
- Резонансы в различных точках поверхности наблюдаются для разных длин волн (как для точек *A* и *B* на рис. 1.5, *a* и *б*). КУЛП в большинстве случаев строго зависит от координаты.
- Максимумы на рис. 1.5, *a* и *б* — простые примеры явления, называемого «*эффектом молниеотвода*» (концентрация электрического поля на остриях). Нужно иметь в виду, что «*эффект молниеотвода*» относится к электростатическим полям ( $\omega = 0$  или  $\lambda = +\infty$ ), тогда как резонансы на рис. 1.5, *a* и *б* имеют место при частотах видимого диапазона ( $\omega \sim 10^{15}$  Гц).





**Рис. 1.5.** КУЛП для двух длин волн на поверхности частицы серебра треугольной формы в электростатическом приближении. Поляризация направлена вертикально. КУЛП показан для волн 442 нм а) и 372 нм б). КУЛП достигает максимумов в точках А и В соответственно. Диаграмма выполнена в логарифмическом масштабе. Красным цветом обозначены области максимальных значений КУЛП, а синим — области с минимальными значениями. Зависимость КУЛП от длины волны показана на рис. в). Эти данные являются примером резонансов, индуцированных формой, оказывающих влияние на КУЛП в различных точках поверхности. Обратите внимание на то, что в точке А КУЛП достигает максимума для другой длины волны, чем в точке В. Даже для равнобедренного треугольника симметрия нарушается внешним электрическим полем, и точки А и В больше не эквивалентны. Резонансы в точках А и В — простые примеры «эффекта молниеотвода» в оптическом диапазоне (см. распределение поля на а) и б))

- В более сложных случаях, отличных от цилиндра и сферы, при определенных условиях КУЛП может быть очень высоким (особенно если поверхность имеет острые углы, как на рис. 1.5). Для специфического случая поверхности треугольной формы КУЛП в точке В на четыре порядка выше, чем в свободном пространстве для такого же внешнего электрического поля.
- В общем случае длины волн резонансного излучения и напряженности поля в точках резонанса зависят также и от ориентации частиц по отношению к внешнему электрическому полю. Если поле на рис. 1.5 изменит направление, то для той же поверхности КУЛП в точках А и В также изменится. Изменится также и частота резонанса. На точное решение (не в электростатическом, а в более высоком приближении) также влияет и направление волнового вектора светового излучения  $k$ . Хотя этот фактор и менее важен, чем направление внешнего поля  $E$  (особенно, для малых объектов  $\sim 10$  нм), он определяет некоторые особенности пространственного распределения поля.



Зависимость КУЛП от формы объекта и направления поляризации волнового вектора обуславливает сложность явления и приводит к разнообразию проявлений плазмонного резонанса в металлических нанобъектах. Дополнительно можно учесть взаимодействия между объектами и ввести понятие «связанного плазмонного резонанса», что позволит анализировать новые факторы, вызывающие плазмонные резонансы.

## 1.2.6. Взаимодействующие объекты и зазоры

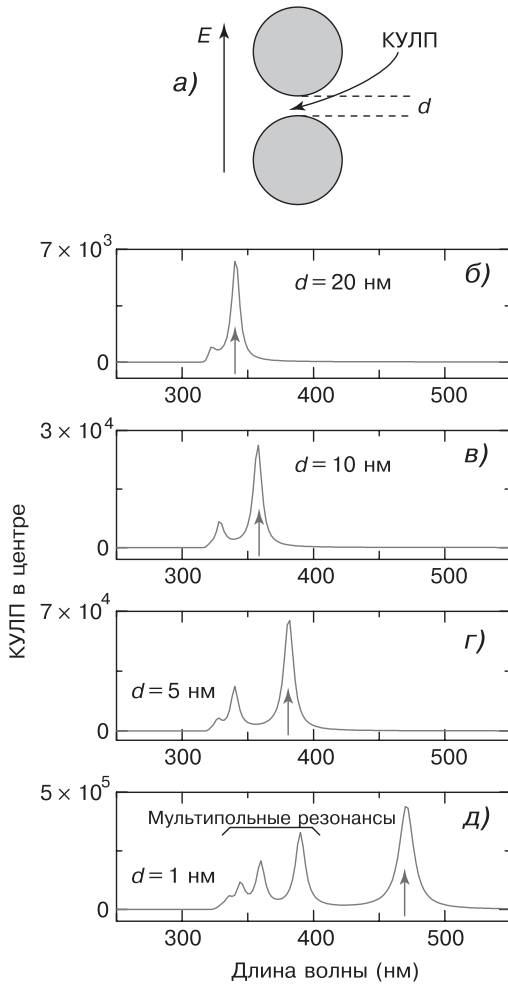
### 1.2.6.1. Связанные плазмонные резонансы

Рассмотренные ранее индуцированные на цилиндре или сфере диполи (рис. 1.3 и 1.4) создают условия для проявления еще одного важного эффекта в металлических наноструктурах — *связанного плазмонного резонанса* двух или более близко расположенных объектов. В этом разделе мы дадим упрощенное качественное представление об этом эффекте.

Представим два цилиндра вместо одного (рис. 1.6). Если расстояние между цилиндрами превышает несколько их диаметров, то мы можем рассматривать их как независимые системы. Если мы приблизим их друг к другу, то индуцированные на цилиндрах диполи начнут взаимодействовать. Это взаимодействие может усиливать или ослаблять поле в определенных точках пространства. По аналогии с орбитальными связями между атомами, например в молекуле водорода  $H_2$ , взаимодействующие диполи изменяют конфигурацию полей (по аналогии с волновыми функциями в атоме), вследствие чего смещаются энергии резонансов. Взаимодействие диполей создает распределение поля, аналогичное *связным* и *антисвязным* состояниям в атоме, при этом «связное состояние» реализуется на оси посередине между цилиндрами, а резонансы подвергаются «красному смещению» по сравнению с индивидуальными резонансами невзаимодействующих цилиндров. Аналогия с орбитальными связями чисто условная. Это в действительности разные явления. Но такая аналогия помогает создать качественную картину взаимодействий и объяснить «красное смещение» резонанса.

Более сложная ситуация наблюдается при активации резонансов, индуцированных возбуждением мультиполей высших порядков [31, 32]. При взаимодействии индуцированных внешним полем диполей двух цилиндров наблюдается *плазмонный резонанс с «красным смещением»* и наибольшей интенсивностью в промежутке между этими цилиндрами. Такой резонанс называется *связанным*. Это можно видеть на рис. 1.6, *б-г*, где КУЛП на оси между двумя цилиндрами (рис. 1.6, *а*) вычислен для различных зазоров между цилиндрами. Точность этих результатов, конечно же, ограничена электростатическим приближением. Однако качественная картина не изменится при использовании более точных вычислений. При расстоянии между цилиндрами в 20 нм взаимодействие между ними слабое. Наблюдаются индивидуальные резонансы цилиндров с небольшим пиком с коротковолновой стороны, вызванным их взаимодействием. При сближении цилиндров интенсивность пика с «красным смещением», соответствующим связанному плазмонному резонансу взаимодействующих диполей, увеличивается. Наиболее интенсивный плазмонный резонанс на рис. 1.6, *б-г* отмечен стрелкой. Обратите внимание не только на сдвиг резонанса, но и на увеличение КУЛП почти на два порядка. КУЛП для серебра может достигать значения  $\sim 10^5$ . Такая величина КУЛП позволяет в рамках метода ГКР (комбинационного рассеяния, усиленного поверхностью) наблюдать отдельные молекулы, что будет

обсуждаться позже. Заметим, что коэффициент усиления ГКР приблизительно равен квадратному корню из КУЛП, что будет обсуждаться далее.



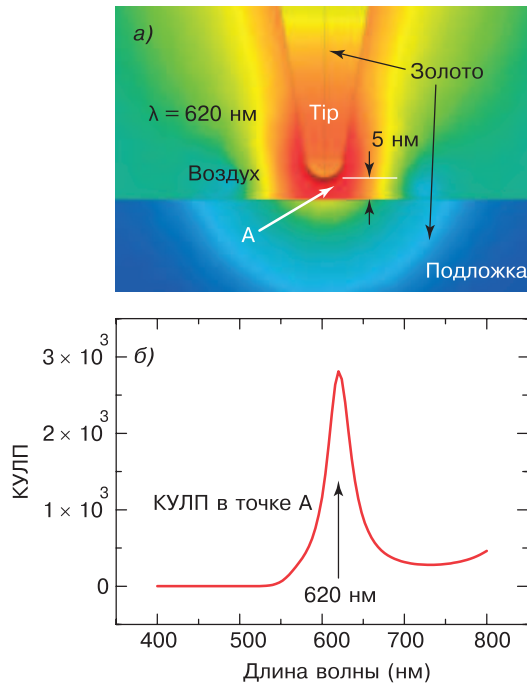
**Рис. 1.6.** Влияние зазора: а) коэффициент усиления локального поля в центре димера, сформированного двумя идентичными серебряными цилиндрами с радиусами 50 нм, разделенными зазором  $d$  и находящимися во внешнем электрическом поле, направленном вдоль прямой, соединяющей две точки боковых поверхностей цилиндров и перпендикулярной их осям. КУЛП как функция  $\lambda$  (в электростатическом приближении) построена для различных зазоров: б) 20 нм; в) 10 нм; г) 5 нм; д) 1 нм. Пик, помеченный стрелкой, — связанный (дипольный) плазмонный резонанс между двумя цилиндрами с «красным смещением». Резонанс усиливает КУЛП в точке посередине между двумя цилиндрами при их сближении (обратите внимание на масштаб вертикальной оси на рис. б)–е)). Дополнительные резонансы, дающие вклад в КУЛП при более коротких волнах (четко различимые, например, на рис. д)), — это мультипольные резонансы высших порядков. Отметим, что максимум КУЛП на рис. д) на  $\sim 3$  порядка величины больше максимума в случае одиночного цилиндра (рис. 1.3)

Связанные плазмонные резонансы обеспечивают наивысшие среди методов оптической спектроскопии коэффициенты усиления. Трудно переоценить их важность для ГКР и других подобных методов. Вместе с тем связанные плазмонные резонансы усложняют физические явления своей зависимостью от формы и размера наночастиц. Принимая во внимание влияние формы, размеров и взаимодействий на поведение световой волны, можно согласиться с появлением такой области исследования, как плазмоника. Одной из целей плазмоники (и плазмонной инженерии) является изучение наноструктур, которые можно наиболее эффективно использовать для оптической спектроскопии плазмонных резонансов. *Плазмоника* — более общая область исследования. Она включает не только изучение наночастиц, но и свойства распространяющихся плазмонов, метаматериалы, эффекты ближнего поля и другие направления.

## 1.2.6.2. Комбинационное рассеяние, усиленное острием (ГКРО)

Самым значительным прорывом в ГКР в последнее время было изобретение разновидности метода: спектроскопии комбинационного рассеяния, усиленного острием (ГКРО) [32–35]. Нет необходимости объяснять, что связанный плазмонный резонанс возбуждается не только зазорами между объектами одной и той же геометрии, но существует для любой пары взаимодействующих металлических объектов. Особенно значимым случаем связанного плазмонного резонанса является резонанс между острием и плоской металлической поверхностью, как схематично показано на рис. 1.7.

**Рис. 1.7.** а) типичная геометрия ГКРО: плоская подложка и острие (оба изготовлены из золота). Расстояние между ними составляет несколько нанометров. Острие имеет коническую форму с полусферой на конце (10 нм в диаметре) и находится на расстоянии 5 нм от поверхности. Трехмерное моделирование возбуждения для волны 620 нм в электростатическом приближении (с полем  $E$  направленным вертикально) дает карту КУЛП (псевдоцветное изображение в логарифмическом масштабе, как и на предыдущих рисунках). Мы контролируем КУЛП для разных длин волн  $\lambda$  в точке А, которая располагается в 5 нм над поверхностью и непосредственно под острием. В результате получается изображение б). В этой точке предположительно будет находиться молекула, нанесенная на поверхность. Пик для  $\lambda = 620$  нм — это связанный плазмонный резонанс между поверхностью и иглой



Так как в этом методе могут использоваться различные острия, то становится возможным его использование с другими методами микроскопии: АСМ (атомно-силовой микроскопии), СТМ (сканирующей туннельной микроскопии) и т.д. На рис. 1.7 изображен пример в духе других рассмотренных в этой главе случаев: результат вычисления в простейшем электростатическом приближении. Направим внешнее поле вдоль острия (как показано на рис. 1.7, что моделирует реальную ситуацию, луч лазера направлен сбоку под практически нулевым углом к поверхности и с поляризацией параллельной оси острия. Выбор такого электрического поля диктуется тем, что такая ориентация наиболее эффективна для возбуждения плазмонного резонанса между плоской поверхностью и острием. На рис. 1.7, а показана псевдоцветная карта КУЛП, построенная в логарифмическом масштабе, для длины волны в 620 нм. На карте заметно «горячее пятно» между острием и поверхностью. С другой стороны, на рис. 1.7, б показан КУЛП в точке А, расположенной в 5 нм от поверхности непосредственно под острием. В этой точке будет находиться молекула, осажденная на подложку (типичный размер  $\sim 1$  нм). Как видно из рис. 1.7, б под острием возбуждается поверхностный плазмонный резонанс. Положение резонанса (и его максимальный КУЛП)

может быть подстроено геометрией иглы и расстоянием до поверхности  $d$ . Зазор может точно контролироваться посредством используемых для ГКР *пьезоконтроллеров* (такого же типа, как и в АСМ и СТМ). ГКРО (и другие родственные методы; см. главу 14) может рассматриваться как разновидность ГКР, несмотря на то, что она развивается как самостоятельный метод. В последние годы метод достиг значительного прогресса в экспериментальном и теоретическом аспектах, что показывают литературные обзоры, отражающие современные тенденции, например, [33–38]).

## 1.2.7. Выбор металла

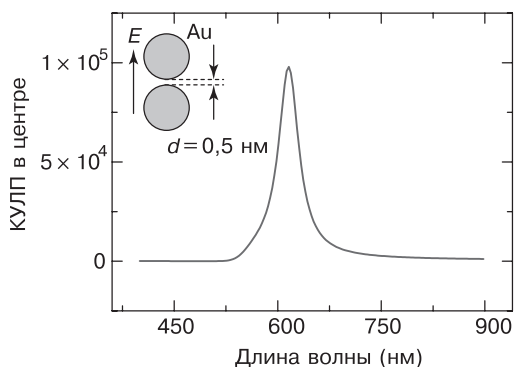
### 1.2.7.1. Золото против серебра

Из приведенных примеров ясно, что в большинстве случаев серебро превосходит золото. Это можно объяснить более высоким поглощением излучения на резонансных частотах серебром (которое пропорционально  $\text{Im}[\varepsilon(\lambda)]$ ). Это показано на рис. 1.3 и 1.4. Тем не менее «красное смещение», индуцированное взаимодействием с объектом, и/или влиянием формы и размера системы могут сдвинуть резонанс для золота в область с  $\lambda > 600$  нм. В этой области величина  $\text{Im}[\varepsilon(\lambda)]$  для обоих металлов практически одна и та же (см. рис. 1.1). В этом случае с точки зрения величины КУЛП *золото ни чем не уступает серебру*. Это можно увидеть на рис. 1.8. Несмотря на упрощенную схему, изображенную на рис. 1.8 (двумерные цилиндры и электростатическое приближение), остается фактом, что связанные плазмонные резонансы на наноструктурах золота могут быть настолько же эффективны, как в случае серебра. Область с  $\lambda > 600$  нм очень важна для прикладного ГКР. Многие биологические [39] (и криминалистические) приложения основаны на использовании лазеров ближнего ИК-излучения (типичными примерами являются диодные лазеры с длиной волны  $\sim 630$  или  $\sim 750$  нм; см. раздел 2.2.1.4). Для биологических объектов золото — более предпочтительный материал для плазмонной подложки (см. также главы 12 и 13) вследствие более высокой химической стойкости и биосовместимости со многими исследуемыми молекулами при КУЛП, аналогичных КУЛП серебра. Были тщательно изучены [4] примеры коэффициентов усиления на золоте, сравнимые с лучшими примерами для серебра. Было установлено, что для золота можно использовать простые геометрические модели горячих точек (например, димер из двух сфер) и точные решения в рамках теории Ми.

### 1.2.7.2. Другие монетные и переходные металлы

Необходимо отметить, что и другие драгоценные (см. разделы 2.2.1.1 и 2.2.3), а также используемые для чеканки монет металлы могут применяться для усиления электромагнитного поля. Причиной того, что они не столь популярны, как серебро и золото, являются особенности их диэлектрических проницаемостей [4]. Например, для Al [40, 41] в области, где  $\text{Re}[\varepsilon(\lambda)]$  отрицательна и удовлетворяет условиям резонанса 1.4 и 1.5,  $\text{Im}[\varepsilon(\lambda)]$ , как минимум, на порядок больше, чем для Au и Ag: для  $\lambda \sim 800$  нм  $\text{Im}[\varepsilon(\lambda)] = 50$ . Поэтому резонансы для алюминия испытывают более сильное затухание, что приводит к их уширению и ослаблению. Использование других монетных и переходных металлов (Pt, Ru, Rh, Pd, Fe, Co, Ni и их сплавы [42, 44]) представляет в основном академический интерес, хотя иногда они являются важными подложками для некоторых специфических приложений (например, ГКР в УФ-диапазоне).

**Рис. 1.8.** Коэффициент усиления локального поля (КУЛП), вызванного связанным плазмонным резонансом на половине расстояния между двумя золотыми цилиндрами с радиусами 50 нм при расстоянии между ними в 0,5 нм. Связанный плазмонный резонанс испытывает «красное смещение» к длине волны, для которой поглощение излучения золотом сравнимо с поглощением излучения серебром (см. сравнение мнимых частей для  $\epsilon(\lambda)$  на рис. 1.1, б). Таким образом, КУЛП для Au становится практически равным КУЛП для Ag. Для связанных резонансов в области красного и инфракрасного излучения ( $\lambda > 600$  нм) Au так же эффективно, как и Ag. Поэтому для многих приложений использование золота предпочтительно ввиду его инертности, хорошо изученной химии поверхности и биосовместимости

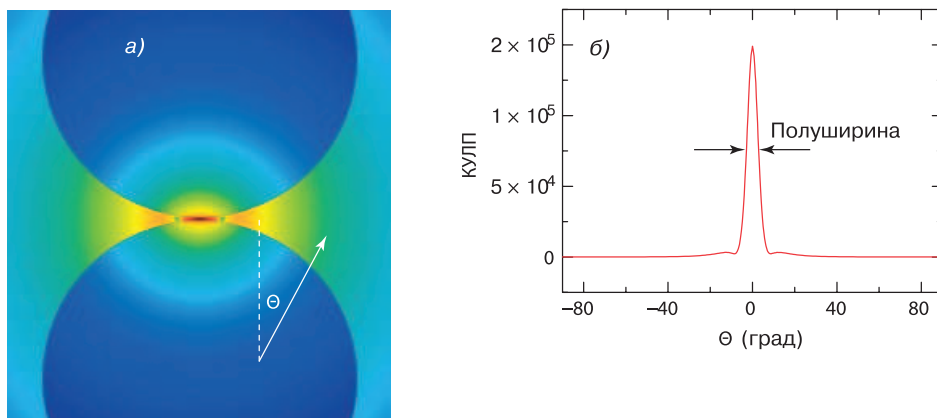


## 1.3. Пространственное распределение и локализация электромагнитного поля

### 1.3.1. Электромагнитные «горячие точки»

Результаты вычислений, показанные на рис. 1.6, иллюстрируют, как КУЛП может достигать значительных величин ( $\sim 10^5$ ) посредством связанного резонанса в зазорах между наночастицами металлов. В литературе по ГКР области усиления поля образно называют «горячими точками». «Горячие точки» играют фундаментальную роль в таких методах, как ГКР, так как во многих случаях они обеспечивают усиление, достаточное для детектирования отдельных молекул [47, 48] (см. также главу 4). Однако помимо величины КУЛП существуют и другие аспекты «горячих точек», о которых следует рассказать. Значительное увеличение КУЛП обычно связано с *сильной локализацией резонанса* в зазоре. Этот эффект был подробно изучен в литературе [4] для реальных геометрий (димер из двух сфер, например) с использованием более сложного метода решения уравнений Максвелла (например, обобщенная теория Ми). Рассмотрим упрощенный пример анализа системы из двух двумерных цилиндров в электростатическом приближении. Рис. 1.9, а демонстрирует пространственное распределение КУЛП для волны 471 нм в условиях, аналогичных показанным на рис. 1.6, д. При длине волны в 471 нм КУЛП имеет максимум благодаря связанному дипольному плазмонному резонансу в системе между двумя цилиндрами (рис. 1.6, д). Как видно из рис. 1.9, а, КУЛП локализован в зазоре (КУЛП представлен на рис. 1.9, а) в псевдоцветном изображении в логарифмическом масштабе). Этот факт также подтверждается данными рис. 1.9, б, где показан КУЛП на поверхности нижнего цилиндра как функция угла  $\theta$ . При смещении от оси на угол  $\theta \sim 2,66^\circ$  КУЛП уменьшается вдвое. Насколько КУЛП изменяется в зависимости от расстояния на поверхности цилиндра, зависит от диаметра последнего. Для уменьшения КУЛП на порядок достаточно смещения от «горячего пятна» в несколько нанометров по поверхности цилиндра (скажем, 5 нм). Это является определяющей

характеристикой «горячих точек» и ведет к вероятностному характеру усиления для молекул, случайно распределенных на поверхности наноразмерных частиц металлов.

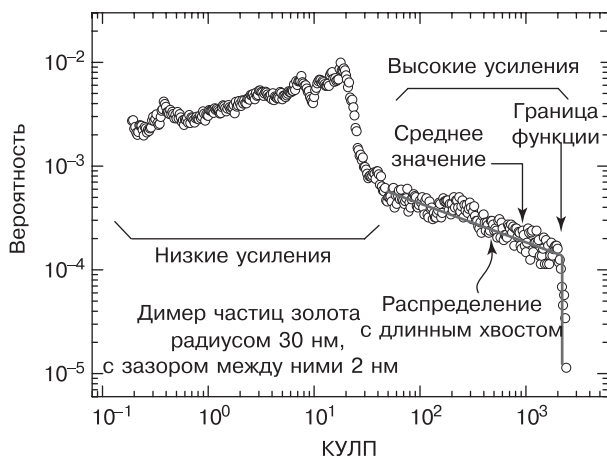


**Рис. 1.9.** а) пространственное распределение КУЛП в зазоре между двумя серебряными цилиндрами с радиусом 50 нм для излучения с длиной волны 471 нм (положение пика помечено стрелкой на рис. 1.6, д). Псевдоцветная диаграмма распределения значений КУЛП построена в логарифмическом масштабе. Красным обозначены области с наибольшим КУЛП, синим — пятна с наименьшими значениями КУЛП. На диаграмме можно видеть, что дипольный связанный плазмонный резонанс для  $\lambda = 471$  нм сконцентрирован исключительно в зазоре. Такие локализованные связанные плазмонные резонансы ответственны за так называемые «горячие точки» на подложках ГКР. «Горячие точки» являются крайне локализованными областями пространства. На рис. б) показана зависимость КУЛП на поверхности от угла  $\theta$ . КУЛП снижается вдвое при повороте на угол  $\theta \approx 2,6^\circ$ . В экспериментах с ГКР было обнаружено, что КУЛП может уменьшаться на порядок при смещении на несколько нм от максимума, что является отражением особенностей статистического поведения молекул. Этому явлению были посвящены многочисленные исследования с противоречивыми выводами [45, 46]

### 1.3.2. Модельная функция распределения усиления поля

Представим, что мы имеем систему из двух наночастиц металла с «горячим пятном» в середине между ними (связанный плазмонный резонанс), например, димер, сформированный двумя сферами радиуса 30 нм, разделенными зазором в 2 нм. Как и в предыдущих случаях, мы получаем представление о решении проблемы с помощью электростатического приближения. Зададим некоторые типичные условия эксперимента. Для облучения сфер будем использовать лазер с длиной волны излучения 633 нм (HeNe). Распределим молекулы равномерно по поверхности сфер. Возникает уместный вопрос: какова вероятность получения определенного усиления поля в произвольной точке поверхности сферы? На рис. 1.10 показаны результаты модельного расчета в котором  $2 \cdot 10^5$  точек выбраны на сферах димера случайным образом. КУЛП вычислены в каждой точке, и по этим результатам построена гистограмма, которая была нормирована на полное число точек. Как видно, для КУЛП вероятность принять определенное значение, подчиняется *степенному закону* при большом усилении. Такое распределение в логарифмических координатах представляет прямую линию и является

примером так называемого *долговременного распределения* (long-tail distribution). Оно отражает тот факт, что для случайной молекулы шанс найти «горячую точку» с большим усилением поля невелик. Выявленная закономерность напрямую связана с пространственной локализацией «горячей точки», которая занимает лишь небольшую долю от всей поверхности.



**Рис. 1.10.** Случайные точки ( $2 \times 10^5$ ) были выбраны на поверхности димера, состоящего из двух сферических частиц золота радиусом 30 нм. Зазор между сферами равен 2 нм. КУЛП были рассчитаны в электростатическом приближении. Полученная гистограмма — это результирующее распределение (а не то, что изображено на логарифмической диаграмме). Прямая линия в области большого усиления определяет распределение с длинным хвостом (с резким обрывом в области «горячей точки»), которое полностью доминирует в статистике КУЛП. Детали поведения системы при малых КУЛП несут в себе несущественные. Обратите внимание, на то что среднее значение усиления находится рядом с концом хвоста. Распределения с длинным хвостом могут иметь дисперсии, большие, чем средние значения. Экстремальные флуктуации и доминирование редких событий с высоким усилением является определяющим свойством коэффициентов усиления для ГКР

Примеры распределений с длинным хвостом на «горячих точках» для ГКР даны в специализированной литературе, где представлены более сложными методами решения электромагнитной задачи [45, 49]. Отметим, что эти распределения достаточно универсальны и всегда наблюдаются для «горячей точки». Наличие распределений с длинным хвостом приводит к интересным последствиям и формирует экстремальные статистические особенности, являющиеся характерным признаком одномолекулярного ГКР. Проблема пространственной локализации «горячих точек» является центральной для понимания статистики одномолекулярного ГКР, она обсуждается в ряде противоречивых публикаций [45, 49].

На рис. 1.10 показан предел максимального усиления, достижимого на поверхности. Максимальное усиление происходит на оси, соединяющей две сферы. Длинный хвост распределения для больших усилений доминирует в статистике КУЛП. Например, на рис. 1.10 показано положение среднего значения КУЛП. Детали поведения системы при малых КУЛП (область, помеченная как низкие усиления на рис. 1.10) не имеют особого значения. В практических целях рассматривается только «хвостовая» часть распределения вероятностей — для больших КУЛП (область, помеченная как большие усиления на рис. 1.10). Более подроб-



ное описание распределения вероятностей можно найти в литературе [50]. Было обнаружено, что «горячие точки» не идеальны, и в реальных системах их геометрические параметры варьируются в определенных пределах. Были предложены и исследованы распределения, не имеющие резкого предела усиления [50, 51]. Несмотря на некоторые отличия в разных моделях, нужно отметить, что распределения коэффициентов усиления при наличии «горячих точек» всегда имеют длинные хвосты. Это является определяющим свойством для методов, связанных с КУЛП, например, ГКР.

## 1.4. Электромагнитная модель ГКР и факторы усиления флуоресценции

Сейчас можно перейти к рассмотрению вопроса о влиянии плазмонных резонансов (ослабление или усиление) на комбинационное рассеяние и на флуоресценцию молекул. Хотя основное внимание в этой главе будет уделено ГКР, механизм усиления и ослабления флуоресценции в конечном счете связан с влиянием КУЛП. В то же время важно понять и подчеркнуть различия.

### 1.4.1. Усиленное поглощение

КУЛП отражает усиление напряженности поля, действующего на молекулу по сравнению с напряженностью поля в отсутствие наноструктур, образованных металлами. Соответственно все оптические величины, зависящие от напряженности поля, будут меняться (как правило, усиливаться) в соответствии с изменением КУЛП. Например, если молекула поглощает излучение специфической длины волны ( $\lambda$ ) с сечением  $\sigma_{\text{погл}}$  [4] и на поле влияет КУЛП, то можно ожидать, что сечение поглощения увеличится как  $\text{КУЛП} \times \sigma_{\text{погл}}$ . В большинстве случаев, которые и представляют наибольший интерес, мы будем иметь дело с  $\text{КУЛП} \gg 1$ . Однако нужно иметь в виду, что КУЛП может быть и меньше 1 (а иногда и  $\ll 1$ ), что соответствует *ослаблению поля*. При  $\text{КУЛП} \gg 1$  происходит усиление поля падающего излучения в точке локализации молекулы и, соответственно, к усилению поглощения.

Комбинационное рассеяние и флуоресценция — более сложные оптические явления, в которых участвуют по крайней мере два фотона: один фотон падающего излучения, другой — переизлученный молекулой. Эти фотоны имеют различные длины волн. Для понимания природы и приложений плазмонных резонансов в рамках ГКР необходимо иметь в виду, что изменение электромагнитного поля влияет на эффективность этих процессов. Оказалось, что эффект усиления локального поля вследствие плазмонных резонансов различен для поверхностно-усиленной флуоресценции (ПУФ) и спектроскопии ГКР. Далее рассмотрим эти два различных сценария.

### 1.4.2. Сравнение комбинационного рассеяния и флуоресценции

Колебательное комбинационное рассеяние (стоксово) на молекуле — это мгновенный процесс, когда фотон лазерного излучения частоты  $\omega_L$  возбуждает в молекуле колебание (с частотой  $\omega_\nu$ ) при одновременном испускании рассеянного фотона с частотой  $\omega_S = (\omega_L - \omega_\nu)$  [52, 53]. Фотон падающего излучения не