

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ  
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 535.015

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЛОКАЛИЗОВАННОГО ПОВЕРХНОСТНОГО  
ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА УСЕЧЕННЫХ НАНОКОНУСОВ  
К ПОКАЗАТЕЛЮ ПРЕЛОМЛЕНИЯ СРЕДЫ<sup>1</sup>

© 2024 г. А. Е. Рыжикова<sup>a</sup>, Т. И. Шабатина<sup>a, b</sup>, В. Е. Боченков<sup>b, \*</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, Москва, Россия

<sup>b</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

\*e-mail: boch@kinet.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 26.10.2023 г.

После доработки 26.10.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Изучено влияние геометрических параметров золотых усеченных наноконусов на чувствительность плазмонно-резонансных систем на их основе. С помощью метода конечных разностей во временной области исследована зависимость длины волны локализованного поверхностного плазмонного резонанса к изменению показателя преломления среды от высоты, угла наклона боковой грани и диаметра основания наноконуса. Выявлены параметры, соответствующие наибольшей чувствительности биосенсоров на основе данных частиц, а также предложены пути ее повышения.

*Ключевые слова:* локализованный поверхностный плазмонный резонанс, биосенсор, золотой нанодиск, усеченный наноконус, спектр пропускания

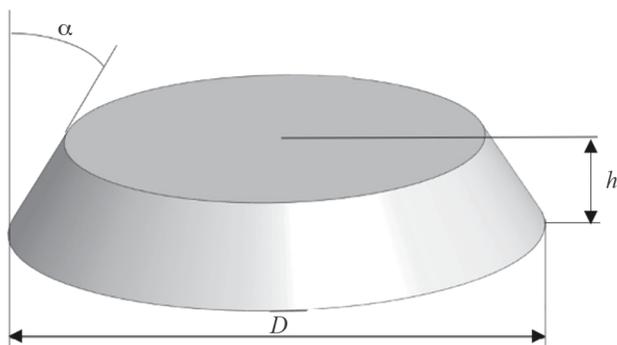
DOI: 10.31857/S0044453724060116, EDN: PXLJMU

Одним из перспективных направлений в медицине в настоящее время является применение чувствительных биосенсоров, которые могут использоваться как для мониторинга концентрации жизненно важных веществ в организме, так и для раннего обнаружения присутствия определенных биомолекул — маркеров серьезных заболеваний [1, 2]. Среди различных разрабатываемых биосенсорных платформ интерес представляют оптические сенсоры на основе поверхностного плазмонного резонанса, принцип действия которых основан на регистрации сдвига спектральной полосы в спектре поглощения или отражения в результате локального изменения показателя преломления среды, вызванного связыванием целевых биомолекул с поверхностью металлических наноструктур [3]. Селективность при этом обеспечивается за счет предварительной иммобилизации на поверхности сенсора биомолекул, способных специфически связываться с молекулами аналита, а чувствительность определяется материалом и формой плазмонной наноструктуры. В этой связи актуальной задачей является поиск наноструктур, обладающих наибольшей чувствительностью и определение взаимосвязи между формой и спектральными свойствами плазмонных наноструктур.

Наиболее распространенным металлом, используемым для разработки чувствительных элементов плазмонных биосенсорных материалов, является золото, что обусловлено как его высокой стабильностью, так и возможностью возбуждения поверхностного плазмонного резонанса в видимой области спектра. Одним из относительно простых и доступных методов формирования наночастиц металлов с заданной формой в лабораторных условиях является метод коллоидной литографии, основанный на использовании в качестве литографической маски предварительно осажденных на подложки микросфер определенного диаметра [4]. В настоящее время в литературе описано получение с помощью различных модификаций данного метода ряда золотых наноструктур и наночастиц различной формы, в том числе массивов наноотверстий, наноклец, нанопирамид, нанодисков, полумесяцев и др. [5–9]. Известно, что при формировании нанодисков методом коллоидной литографии угол между боковыми стенками и основаниями отличается от прямого за счет уменьшения диаметра отверстия в маске при осаждении металла. Таким образом, наночастицы, получаемые данным способом, имеют форму усеченного наноконуса. При этом обычно принято игнорировать данный факт при описании свойств нанодисков, моделируя их геометрию формой цилиндра. Настоящая работа посвящена изучению зависимо-

<sup>1</sup> Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

сти чувствительности золотых наночастиц с формой усеченного наноконуса к показателю преломления среды от его геометрических параметров: угла наклона боковой грани, высоты и диаметра с помощью метода конечных разностей во временной области (finite-difference time domain, FDTD).

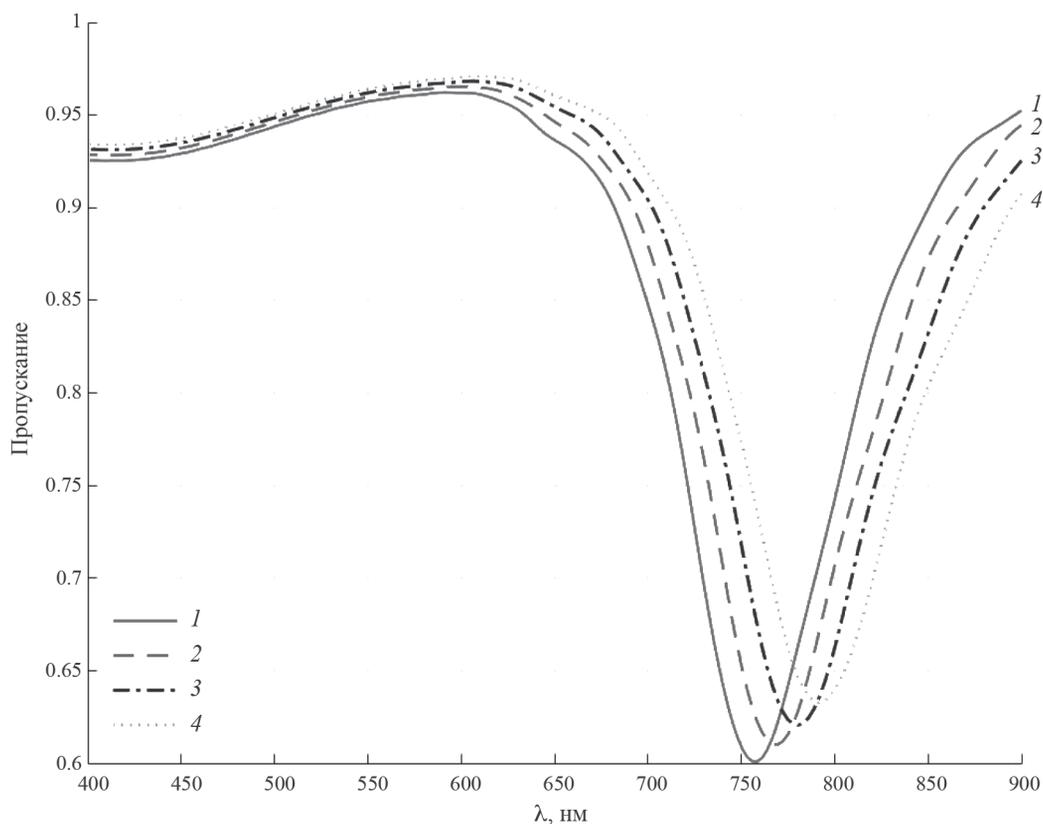


**Рис. 1.** Золотая наночастица с формой усеченного конуса, диаметром основания  $D$ , высотой  $h$  и углом наклона боковой грани  $\alpha$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Было проведено численное моделирование спектров пропускания наночастиц с формой усеченного наноконуса методом конечных разностей во временной области с помощью программы Ansys Lumerical FDTD [10]. Моделируемая система представляла собой усеченный наноконус с различными высотами  $h$  от 17 до 200 нм, углами наклона боковой грани  $\alpha$  от  $0^\circ$  до  $60^\circ$  и диаметрами основания  $D$  от 200 до 300 нм (рис. 1).

Для золота использовали приближенную диэлектрическую функцию, построенную на основе экспериментальных данных [11], для подложки брали показатель преломления  $n = 1.52$ , для остальной области применяли постоянный показатель преломления  $n$  от 1.33 до 1.43 с шагом 0.05. В области наночастицы использовали сетку с пространственной дискретизацией  $2 \times 2 \times 2$  нм. В качестве граничных условий использовали идеально согласованные слои (PML – Perfectly Matched Layers). Спектры пропускания получали путем определения количества световой энергии, проходящей через поверхность заданной площади после взаимодействия со структурой.



**Рис. 2.** Спектры пропускания усеченного золотого наноконуса на стеклянной подложке с высотой  $h = 20$  нм, диаметром основания  $D = 230$  нм и углом наклона боковой грани  $\alpha = 30^\circ$  при различных показателях преломления среды: 1.33 (1), 1.38 (2), 1.43 (3), 1.48 (4);  $\lambda$ —длина волны.

Для определения чувствительности моделировали спектры пропускания в диапазоне 400–900 нм при различном значении показателя преломления среды, затем определяли чувствительность ( $S$ ) по углу наклона линейной зависимости положения полосы плазмонного резонанса от показателя преломления.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате моделирования для каждой выбранной геометрии наноконуса получали наборы спектров пропускания при различных показателях преломления среды в диапазоне  $n = 1.33–1.48$ . Пример серии спектров представлен на рис. 2.

Спектр пропускания золотых усеченных наноконусов имеет минимум в диапазоне 750–800 нм, отвечающий полосе плазмонного резонанса. При увеличении показателя преломления среды, в которой находится наночастица, полоса плазмонного резонанса смещается в сторону длинноволновой области спектра.

Из данных, представленных на рис. 3 видно, что длина волны полосы плазмонного резонанса прямо пропорциональна показателю преломления среды. В соответствии с определением, численное

значение чувствительности определяли по коэффициенту наклона из аппроксимации полученных данных линейной функцией. Для каждого полученного значения чувствительности рассчитывали величину стандартной ошибки.

Используя данный подход, нами была рассчитана зависимость чувствительности золотого усеченного наноконуса от высоты, угла наклона боковой

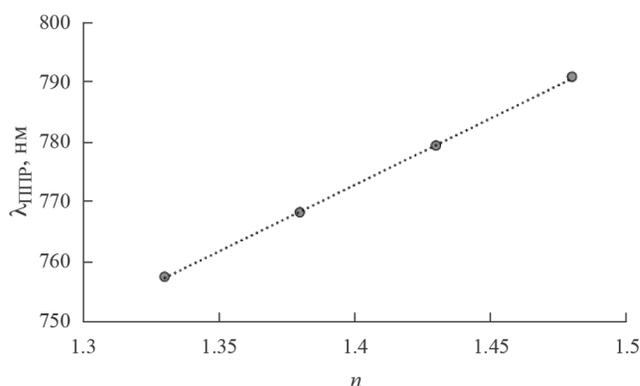


Рис. 3. Зависимость положения полосы плазмонного резонанса от показателя преломления среды ( $n$ ).

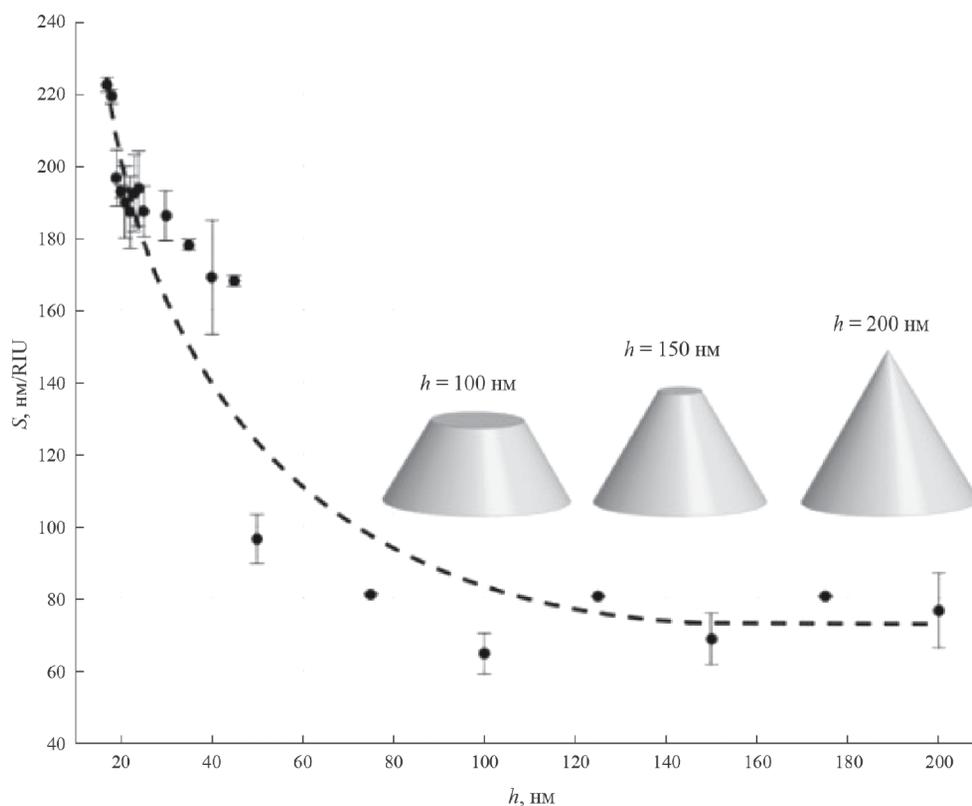
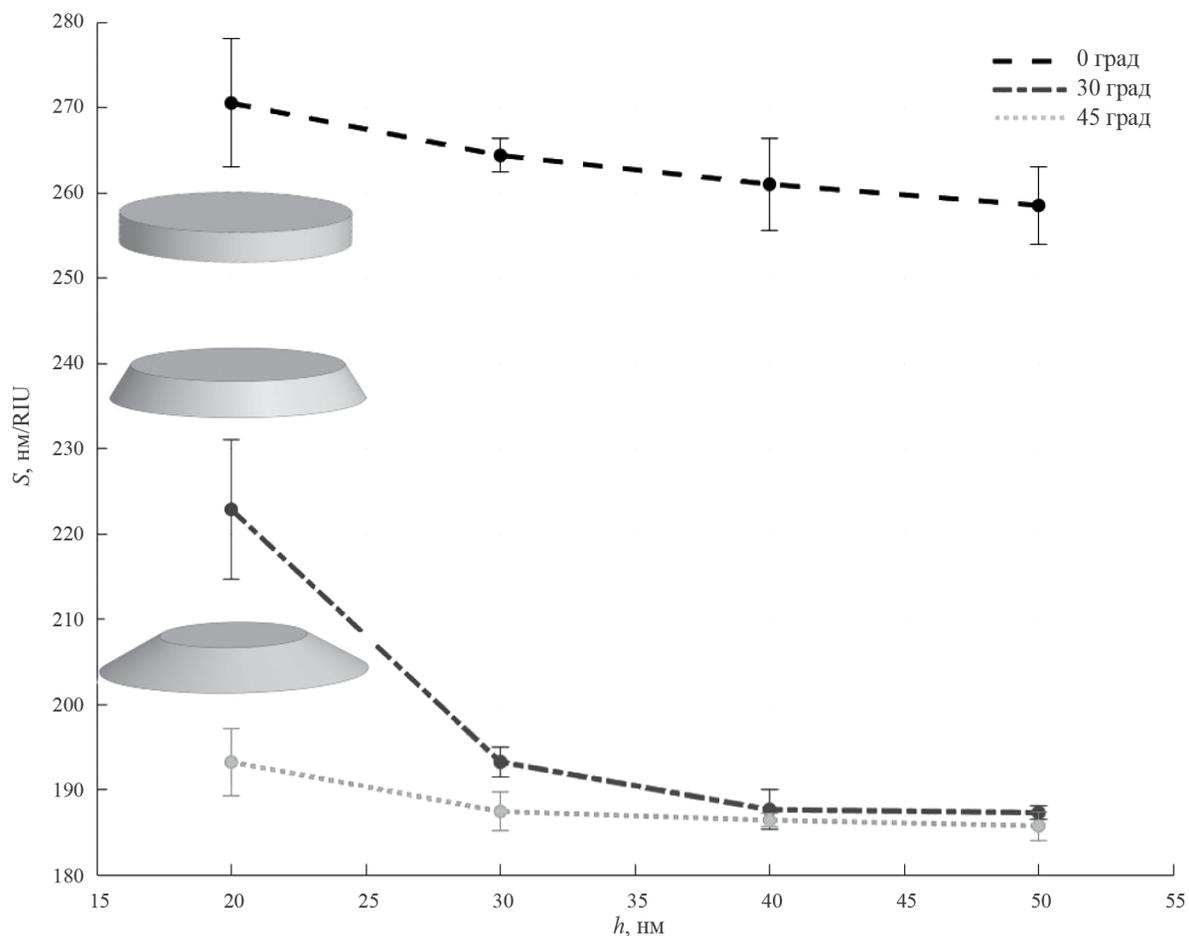
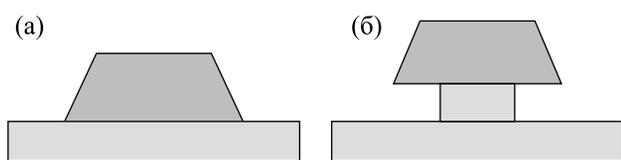


Рис. 4. Зависимость чувствительности усеченного наноконуса на стеклянной подложке с диаметром основания  $D = 230$  нм и наклоном боковой грани  $\alpha = 30^\circ$  от высоты  $h$ ;  $S$  — чувствительность.



**Рис. 5.** Зависимость чувствительности наноконуса на стеклянной подложке от высоты частицы  $h$  при разных значениях угла наклона боковой грани  $\alpha$ .



**Рис. 6.** Схематическое изображение частицы: а – на подложке, б – на диэлектрическом постаменте.

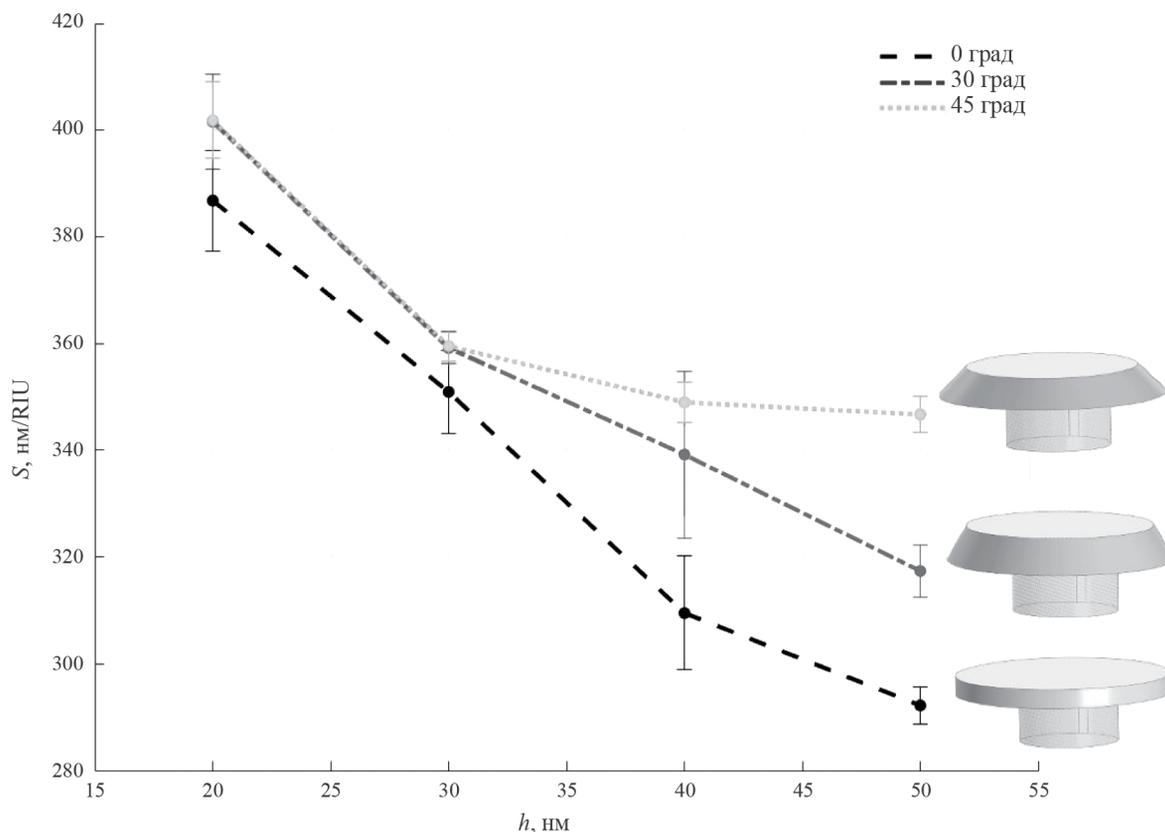
грани и диаметра основания. Результаты расчетов приведены ниже.

В ходе моделирования было установлено, что чувствительность падает при увеличении высоты наночастицы от 0 до 100 нм, а последующее увеличение не приводит к изменению чувствительности. Результаты приведены на рис. 4. При этом наибольшей чувствительностью среди рассмотренных систем обладает усеченный наноконус высотой 17 нм и диаметром основания 230 нм. Чувствительность

при этом достигает около 220 нм на единицу показателя преломления среды (RIU).

Далее была определена зависимость чувствительности от угла наклона боковой грани (рис. 5).

Из приведенных данных видно, что при уменьшении угла наклона боковой грани чувствительность увеличивается. Таким образом, наиболее чувствительной структурой данного типа является нанодиск с вертикальными боковыми стенками. Данный эффект можно объяснить локализацией электрического поля при возбуждении плазмонного резонанса вблизи более острых углов, находящихся в контакте с подложкой. При этом область с высокой напряженностью электрического поля оказывается в объеме подложки, что делает её недоступной для молекул аналита, и снижает чувствительность. Для устранения этого влияния на чувствительность была предложена структура, в которой наночастицу помещали на диэлектрический постамент диаметром 40 нм и высотой 30 нм (рис. 6 б). В ходе данного моделирования удалось



**Рис. 7.** Зависимость чувствительности усеченного наноконуса в зависимости от его высоты  $h$  при различных значениях угла наклона боковой грани  $\alpha$  при наличии диэлектрического постамента.

достичь практически двукратного увеличения чувствительности, при этом наибольшей чувствительностью обладает усеченный наноконус с углом наклона боковой грани  $45^\circ$  (рис. 7).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного моделирования свидетельствуют о том, что чувствительность золотых наночастиц с формой усеченного конуса на стеклянных подложках падает при увеличении отношения высоты к диаметру, а также при увеличении угла наклона боковой грани. Показано, что чувствительность наночастиц с можно повысить почти вдвое за счет использования диэлектрического постамента под наночастицами, что связано с высвобождением значительной части усиленного электрического поля из подложки. Следует отметить, что экспериментально аналогичного эффекта можно добиться, используя травление подложки в промежутках между и под частицами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-23-00454.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Metkar S.K., Girigoswami K.* //Biocatalysis and Agricultural Biotechnology. 2019. Т. 17. С. 271.
2. *Shrivastav A. M., Cvelbar U., Abdulhalim I.* //Communications Biology. 2021. Т. 4. № 1. С. 70.
3. *Сотников Д. В., Жердев А.В., Дзантуев Б.Б.* //Успехи биологической химии. 2015. Т. 55. С. 391.
4. *Fredriksson H., Alaverdyan Y., Dmitriev A. et al.* //Advanced Materials. 2007. Т. 19. № . 23. С. 4297.
5. *Chen H., Kou X., Yang Z. et al.* //Langmuir. 2008. Т. 24. № . 10. С. 5233.
6. *Gole A., Murphy C.J.* //Chemistry of Materials. 2004. Т. 16. № . 19. С. 3633.
7. *Sau T. K., Murphy C.J.* //J. of the American Chemical Society. 2004. Т. 126. № . 28. С. 8648.
8. *Sau T. K., Murphy C.J.* //Langmuir. 2004. Т. 20. № . 15. С. 6414.
9. *Tsung C. K., Kou X., Shi Q. et al.* //J. of the American Chemical Society. 2006. Т. 128. № . 16. С. 5352.
10. Lumerical Inc. Электронный ресурс.: <http://www.lumerical.com/tcad-products/fdtd/>
11. *Johnson P.B., Christy R.W.* // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. № 12. С. 4370.