

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри нанофізики конденсованих середовищ
проф. Валерій Антонович Скришевський
Протокол № ____ засідання кафедри
Від «____» _____ 2023 р.

**ЗАСТОСУВАННЯ ПЛАЗМОННИХ СФЕРОЇДАЛЬНИХ
НАНОЧАСТИНОК ІЗ ПОКРИТТЯМ В БІОСЕНСОРИЦІ**

Випускна кваліфікаційна робота магістра
студента спеціальності
105 Прикладна фізика та наноматеріали
ОП «Високі технології
(Прикладна фізика та наноматеріали)»
Туника Сергія Миколайовича

Науковий керівник:
кандидат фіз.-мат. наук, доц.
Разумова Маргарита Анатоліївна

Оцінка захисту роботи

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Туник С.М. Застосування плазмонних сфероїдальних наночастинок із покриттям в біосенсоріці. – Випускна кваліфікаційна робота магістра за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали ОП «Високі технології (Прикладна фізика та наноматеріали)».

У роботі чисельно розраховано частотні залежності ефективності поглинання світла сфероїдальними частинками з оболонкою. Розрахунки виконано в рамках концепції ефективної сприйнятливості. Припускається, що молекули оболонки мають резонанс, наявність якого враховано в частотній залежності діелектричної проникності оболонки.

Ключові слова: НАНОЧАСТИНКА, ПЛАЗМОННИЙ РЕЗОНАНС, ЕФЕКТИВНА СПРИЙНЯТЛИВІСТЬ

Зміст

Вступ.....	4
РОЗДІЛ I. Біосенсори	5
1.1 Біосенсори	5
РОЗДІЛ II. Спектри ефективності поглинання світла золотою сфероїдальною наночастинкою із плазмонними нановкдюченнями.....	9
2.1 Фізична і математична постановка задачі	9
2.2 Чисельні результати та їх обговорення	12
Висновки	25
Список використаних джерел.....	26

ВСТУП

Біосенсорні дослідження стануть важливими у близькому майбутньому і вплинуть на розвиток багатьох галузей, таких як клінічні дослідження, судова медична експертиза, біозахист, перевірка безпечності продуктів харчування, догляд за здоров'ям тварин і вивчення патологій. Проте основним викликом для біосенсорики залишається точне і швидке визначення одночасно кількох біомаркерів або інших агентів у різних умовах і за низьку ціну. Зараз є і збільшується попит на методи діагностики захворювань і моніторингу навколишнього середовища. Це підкреслює необхідність в розвитку і вдосконаленні біосенсорів.

Майбутні сенсори на основі локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР) скоріш за все будуть використовувати новітні наноматеріали, рецептори і детектуючі прилади. Сучасні дослідження вказують на перехід до мультимодальних сенсорів на противагу одноцільових, що включає різні підходи, які тестуються для застосування в детекції молекул [1]. Ці підходи також використовують разом з мікрофлюїдними пристроями [2] і комплементарними метал-оксидними напівпровідниками [3] для продовжуваної детекції біомолекул в реальному часі. Методи селекції такі як систематична еволюція лігандів експоненційним збагаченням (SELEX) і його альтернативи [4] разом з клік-хімією [5] дозволили зробити нові відкриття в дизайні та скринінгу синтетичних рецепторів, що може покращити детекцію специфічних біомаркерів серед великого спектру. Неодмінно всі інноваційні відкриття і дослідження в цих сферах виведуть біосенсори і пов'язані з ними галузі на новий рівень [6].

РОЗДІЛ I. БІОСЕНСОРИ

1.1 БІОСЕНСОРИ

Біосенсори – це аналітичні пристрої, що складаються з частини, яка визначає біологічну сполуку, вимірювального перетворювача та електронної системи для аналізу отриманого сигналу. Їх використовують в різних середовищах та клінічних умовах для визначення та контролю кількості певних біомолекул та хімічних сполук [7]. Розвиток біосенсорів відбувається як через створення детекторів молекул так і оцінкою того, як добре вони проводять виміри. Детектори молекул зазвичай робляться шляхом пошуку рецептора та субстрату, а також функціоналізацією знайденого субстрату рецептором. Оцінка отриманого приладу проводиться шляхом аналізу сигналів, що створює хімічна реакція субстрату, що являється речовиною, яку треба детектувати, з рецептором. Такими речовинами для детекції можуть бути мікроорганізми або їх нуклеїнові кислоти. Фази розробки біосенсорів дозволяють покращити точність детекції шуканої речовини, або збільшити величину сигналу.

Біосенсори можна класифікувати за типом вимірювального перетворювача. Вони бувають оптичні, електрохімічні, п'єзоелектричні, термічні та інші. Серед вище перерахованих найцікавішими є оптичні, так як можуть детектувати різні молекули швидко, бюджетно та в компактних габаритах. До таких сенсорів відносяться плазмонні, які пропонують високу чутливість, можливість детекції груп різних речовин та відсутність дорогих необхідних додаткових пристроїв. На сьогоднішній день плазмонні біосенсори працюють на таких явищах як поверхневий плазмонний резонанс [8], протяжний поверхневий плазмон-поляритон [9], поверхнево підсилене раманівське розсіяння [10] та ЛППР [11]. Останні з яких мають достатньо вагомих переваг порівняно з іншими плазмонними сенсорами. Вони мають низьку ціну виробництва, портативність, можливість роботи в реальному часі, а також ЛППР сенсори на наноструктурній базі активно розробляються для комерційного використання.

Локалізовані поверхневі плазмони виникають в металах при такому опроміненні, що половина довжини хвилі падаючого електромагнітного випромінювання має бути більшою за розмір частинки. При резонансі навколо частинки, набагато меншої за довжину хвилі падаючого світла, починає локально коливатися плазмон [12]. Частоту цих коливань прийнято називати частотою ЛППР. ЛППР чутливий до змін в локальному діелектричному середовищі. Зміни в цьому середовищі дослідники можуть вимірювати за допомогою ЛППР, фіксуючи величину зсуву довжини хвилі, або вимірявши кут. Сучасні синтетичні та літографічні техніки виробництва дозволяють налаштувати частоту локалізованого резонансу в різних спектральних областях для багатьох форм, розмірів і матеріалів наночастинок, здатних підтримувати ЛППР. Такі речі роблять розробку експериментів з ЛППР сенсингом легшою, додаючи нових можливостей. Оскільки ЛППР відноситься лише до локалізованих плазмонів, то біосенсиори на його основі використовують благородні метали, через те що електромагнітне поле значно підсилюється в них із-за збудження коливань електронів провідності резонансною частотою. Але інтенсивність цього поля різко знижується, якщо віддалятися від поверхні. Саме тому форма і нанорозміри частинок будуть впливати на чутливість біосенсора. Резонанс залежить від багатьох факторів таких як розмір, форма, матеріал, поверхневі включення, відстані між частинками, діелектрична проникність та положення зони провідності [13]. Зміна деяких з цих факторів навіть на декілька нанометрів може призвести до посилення амплітуди замкнутого електромагнітного поля, що в свою чергу може покращити чутливість до молекул прив'язаних до поверхні наночастинки [14]. Такі зв'язування цільових молекул з поверхнями наночастинок призводять до змін в діелектричній проникності середовища, що можна виявити за допомогою зміни інтенсивності піку ЛППР або зсуву довжини хвилі (рис. 1).

Біосенсиори на основі ЛППР дозволяють робити виміри прямо на місці. Основною причиною цього являється те, що аналіт не потрібно модифікувати

або якимось чином маркувати, при використанні таких сенсорів. Таке детектування можливе через те, що зміни інтенсивності і здвиги довжин хвиль відбуваються лише через взаємодію аналіту з іммобілізованим на наноструктуру рецептором. Більше того цей процес відбувається незалежно від температури або композиції зразка[14,15]. Властивості йонів не впливають на ЛППР сенсори, що робить їх підходящими для детектування молекул в біологічних та клінічних зразках[16]. Через компактний об'єм і малу відстань на якій відбувається затухання електромагнітного поля дозволяє отримувати стабільні результати, незважаючи на зміни середовища.

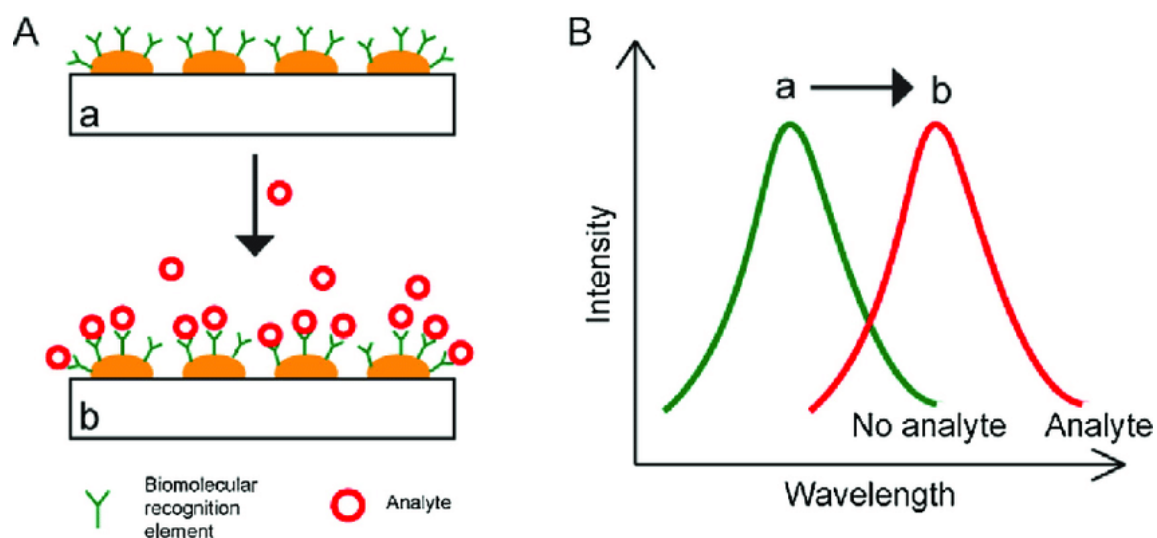


Рис. 1. Принцип дії ЛППР біосенсора. А) На наносубстрат (а) нанесені рецепторні молекули, що здатні розпізнавати та захоплювати аналіт, який знаходиться в зразку для тестування (b), що призводить до локального збільшення показника заломлення. В) Збільшення локального показника заломлення відображається зсувом піку довжини хвилі на спектрі поглинання.

Саме це робить цей тип біосенсорів більш чутливим до зв'язування молекул, і в той же час менш чутливим до змін величини показника заломлення. Той факт, що для роботи ЛППР сенсорів мають значення зсуви довжин хвиль піків (рис. 1), а не зміна кута, виділяє ці сенсори серед інших більшою стійкістю до вібрацій та механічного шуму [17]. Оптика необхідна

для роботи ЛППР біосенсорів значно простіша, так як не потребує призми для заломлення падаючого світла, що робить їх більш дешевими, компактними, простими і доступними. Всі ці корисні особливості біосенсорів на основі ЛППР можуть стимулювати їх подальший розвиток і поширення в тестуваннях води, їжі, як і полегшити діагностування захворювань.

При роботі ЛППР сенсорів важливим фактором детектування молекул є концентрація і розподіл так званих гарячих точок, які виникають поблизу наноструктур у вигляді локалізованих підвищень сил електромагнітного поля. В результаті взаємодії аналіту з поверхнею наноструктур, велика кількість гарячих точок може викликати серйозний зсув резонансних частот, що посилить чутливість біосенсору. На однакових наноструктурах виникають чіткі та однотипні зсуви резонансних спектрів, впливаючи на стабільні та повторювані результати вимірів. Структури використовувані в ЛППР сенсорах можна поділити на такі типи: колоїдний розчин наночастинок, платформи на плоскому субстраті та опто-волоконні платформи, вкриті наночастинами.

РОЗДІЛ II. СПЕКТРИ ЕФЕКТИВНОСТІ ПОГЛИНАННЯ СВІТЛА ЗОЛОТОЮ СФЕРОЇДАЛЬНОЮ НАНОЧАСТИНКОЮ ІЗ ПЛАЗМОННИМИ НАНОВКЛЮЧЕННЯМИ

2.1 ФІЗИЧНА І МАТЕМАТИЧНА ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Візьмемо наночастинки у формі еліпсоїда, що складаються з золотого ядра і діелектричної оболонки. Півосі внутрішнього золотого еліпсоїда позначатимемо a_1, b_1, c_1 . А півосі зовнішнього еліпсоїда, що включає в себе те ж саме ядро – a_2, b_2, c_2 . Рівнянням поверхні внутрішнього еліпсоїда буде:

$$\frac{x^2}{a_1^2} + \frac{y^2}{b_1^2} + \frac{z^2}{c_1^2} = 1 \quad (1)$$

А взявши деякий параметр t , що характеризує товщину оболонки, і задавши залежність півосей як $a_1^2 + t = a_2^2, b_1^2 + t = b_2^2, c_1^2 + t = c_2^2$, отримаємо рівняння поверхні зовнішнього еліпсоїда:

$$\frac{x^2}{a_1^2 + t} + \frac{y^2}{b_1^2 + t} + \frac{z^2}{c_1^2 + t} = 1 \quad (2)$$

Застосуємо формулу Друде для діелектричної проникності золота, з якого складається внутрішня частина наночастинок:

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} = \epsilon_\infty - \frac{1}{x^2 + ix\Gamma}, \quad (3)$$

де $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m}}$ – об'ємна плазмова частота, γ^{-1} – час життя плазмону.

Для зручності подальших розрахунків застосуємо безрозмірні

$$\Gamma = \gamma / \omega_p \quad ; \quad x = \omega / \omega_p.$$

Величина

$$\hbar\gamma(b_1) = \hbar\gamma_p(bulk) + g_s \frac{v_F}{b_1} = 0.0244 + 0.922 \frac{g_s}{b_1} [\text{eV}] \quad (4)$$

визначає затухання локалізованого плазмону з урахуванням розміру золотого сфероїдального ядра наночастинки. Тут g_s – геометричний фактор, що

дорівнює одиниці, v_F – це швидкість Фермі, $\gamma_p(bulk)$ – об’ємна константа затухання і b_1 – піввісь сфероїда в нанометрах, яка відповідає напрямку коливань електричної компоненти електромагнітної хвилі. Наприклад для сфероїдальних золотих наночастинок з піввіссю 7 нанометрів $\Gamma = \frac{\gamma}{\omega_p} = 0.017$.

Беремо такі молекули оболонки які у видимому діапазоні мають резонансну частоту (частоту молекулярного резонансу) поблизу частоти локалізованого плазмонного резонансу окремої золотої частинки без оболонки. В рамках одноосциляторної моделі частотна залежність діелектричної проникності оболонки ε_2 виглядатиме як:

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_m + \frac{f_0}{-x^2 + \left(\frac{\omega_0}{\omega_p}\right)^2 - ix\Gamma_1}, \quad (5)$$

де $f_0 = f_{osc} \omega_{po}^2 / \omega_p^2$, $\omega_{po}^2 = \frac{e^2 N_e}{\varepsilon_0 m_e}$, f_{osc} – сила осцилятора, ω_p – об’ємна плазмова частота золота, ω_0 – частота молекулярного резонансу, $\Gamma_1 = \gamma_1 / \omega_p$ і γ_1^{-1} – час життя відповідного збудження (константа загасання γ_1 молекулярного резонансу визначає ширину резонансної лінії). ε_m є стала частина діелектричної проникності матеріалу оболонки, що відповідає $\omega \gg \omega_0$, в нашому випадку ε_m дорівнює діелектричній проникності води (так як оболонка золотої частинки складається із молекул, які знаходяться у водному середовищі). Тут і нижче використовуємо безрозмірні параметри:

$$f_0 = f_{osc} \omega_{po}^2 / \omega_p^2, \quad \Gamma_1 = \gamma_1 / \omega_p, \quad x = \omega / \omega_p. \quad (6)$$

Ефективна сприйнятливість $\mathbf{X}^{(p)}(\omega)$ однієї частинки знаходиться як відношення поляризованості цієї частинки до її об’єму v . Поляризованість еліпсоїдальної частинки з покриттям (рис. 2) описується тензором другого

рангу, який в головній системі координат має діагональний вигляд, а необхідна нам для випадку поляризації вздовж осі y діагональна компонента в головній системі координат визначається виразом [18]:

$$\alpha_2 = \frac{v((\varepsilon_2 - \varepsilon_m)[\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(L_2^{(1)} - fL_2^{(2)})] + f\varepsilon_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2))}{[\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(L_2^{(1)} - fL_2^{(2)})][\varepsilon_m + (\varepsilon_2 - \varepsilon_m)L_2^{(2)}] + fL_2^{(2)}\varepsilon_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \quad (7)$$

де $v = 4\pi a_2 b_2 c_2 / 3$ – об'єм частинки, $f = a_1 b_1 c_1 / (a_2 b_2 c_2)$ – частина повного

об'єму частинки, яку займає внутрішній еліпсоїд, а $L_3^{(k)} = \frac{a_k b_k c_k}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(c_k^2 + q)f_k(q)}$ – геометричні фактори для внутрішнього еліпсоїда при $k=1$ і зовнішнього еліпсоїда при $k=2$, $f_k(q) = \sqrt{(a_k^2 + q)(b_k^2 + q)(c_k^2 + q)}$ [18].

Знаходячи геометричні фактори для конкретного необхідного нам випадка, можна розрахувати необхідну нам діагональну компоненту тензора поляризованості в головній системі координат, за допомогою якої знаходимо відповідну їй компоненту ефективної сприйнятливості $X_2^{(p)}(\omega) = \alpha_2(\omega) / v$, яка необхідна для розрахунку частотної залежності ефективності поглинання світла окремою сфероїдальною золотою наночастинкою із золотим ядром і діелектричною оболонкою.

В нашому випадку світло, яким опромінюються наночастинки, представляє собою лінійно поляризовану монохроматичну плоску хвилю з електричним полем напрямленим вздовж осі y .

Розглянемо стабілізований колоїдний розчин з N ідентичними наночастинками, що в середньому однорідно розподілені в об'ємі розчину з діелектричною проникністю ε_m , що опромінюється лінійно-поляризованою монохроматичною плоскою хвилею з частотою ω . А взаємодією частинок між собою можна знехтувати.

Для розрахунку частотної залежності ефективності поглинання світла окремою сфероїдальною наночастинкою із золотим ядром і діелектричною оболонкою (the efficiency factor for absorption of a single small ($ka \ll 1$) particle) (без урахування взаємодії з іншими частинками в наноккомпозиті) [18] скористаємося формулою:

$$Q_{abs}(\omega) = \frac{C_{abs}(\omega)}{S_k} = \frac{k \operatorname{Im}[\alpha_2(\omega)]}{S_k} = \frac{kv}{S_k} \operatorname{Im}[X_2^{(p)}(\omega)] \quad (8)$$

де S_k – площа поперечного перерізу частинки, спроектована на площину, перпендикулярну падаючому пучку, $C_{abs}(\omega)$ – переріз поглинання (the absorption cross section).

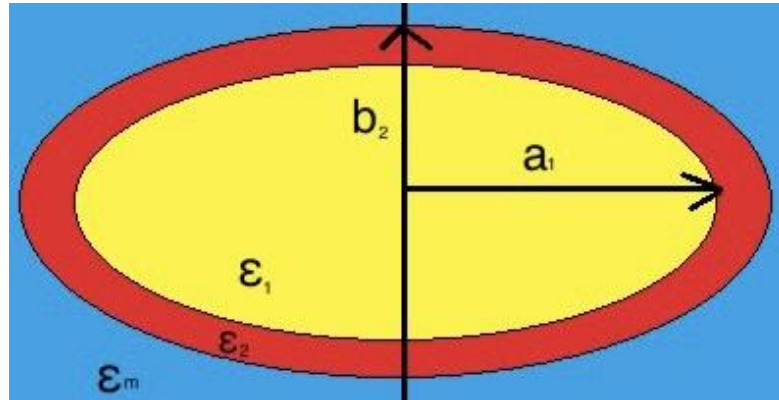


Рис. 2. Схематичне зображення перерізу золотої сфероїдальної частинки, вкритої діелектричною оболонкою.

2.2 ЧИСЕЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Діелектрична проникність оболонки ϵ_2 в одноосциляторній моделі залежить від 5 безрозмірних параметрів $\epsilon_2(x, \frac{\omega_0}{\omega_p}, \Gamma_1, \epsilon_m, f_0)$. Для фіксованих параметрів (довжина хвилі λ молекулярного резонансу 477 нм)

$$\hbar\omega_0 = 2.6 \text{ eV}, \frac{\omega_0}{\omega_p} = 0.29, \Gamma_1 = 0.003, \epsilon_m = 1.8, f_0 = f_{osc} \frac{e^2 N_e}{\epsilon_0 m_e \omega_p^2} = 0.003 \text{ на рис. 3}$$

побудовано частотну залежність $\operatorname{Im}\epsilon_2\left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)$, де видно молекулярний резонанс на частоті $0.29\omega_p$. $x = \omega/\omega_p \in [0.16, 0.36]$ покриває видимий та частково інфрачервоний діапазон, а саме $\hbar\omega \in [1.44, 3.25] \text{ eV}$.

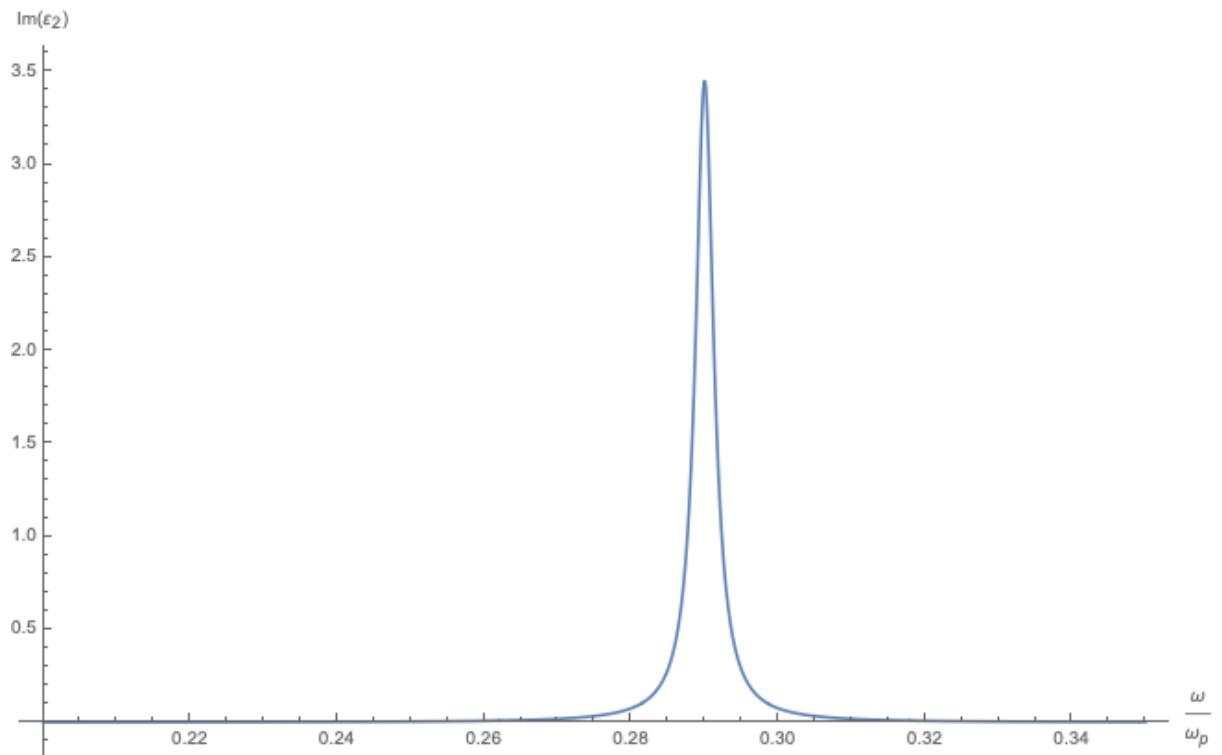


Рис. 3. Частотна залежність уявної частини діелектричної проникності оболонки.

В роботі було побудовано графіки ефективності поглинання світла окремою сфероїдальною наночастинкою із золотим ядром і діелектричною оболонкою.

Формула для їх побудови також може бути використана для пошуку резонансних частот збуджень в частинках.

Взаємодія між збудженнями всередині наночастинок і електромагнітним полем зумовлює появу колективних резонансів, які, в свою чергу, зумовлюють резонансні піки дисипативної функції.

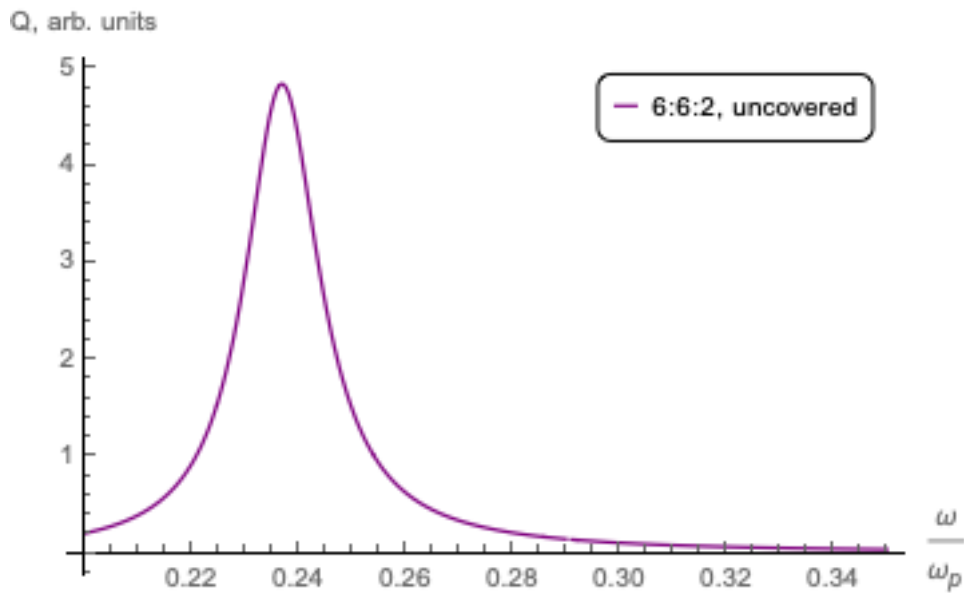


Рис. 4. Частотна залежність ефективності поглинання світла золотою сплюснутою сфероїдальною частинкою без оболонки.

Для наглядності можна отримати графіки поглинання світла частинкою без оболонки та молекул діелектричної оболонки. На яких будуть відображені плазмонний (рис. 4) та молекулярний резонанси у вигляді піків у спектрах. При розрахунку спектра поглинання наночастинки з оболонкою буде видно взаємодію цих резонансних піків.

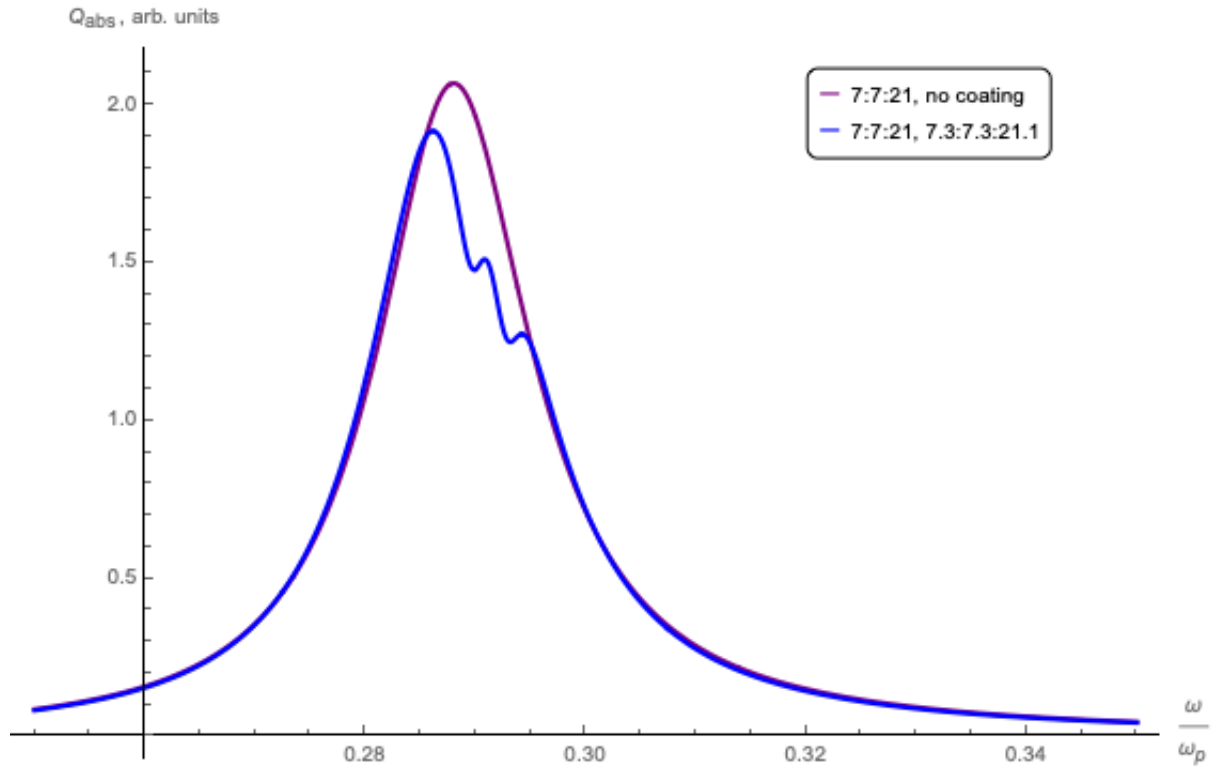


Рис. 4. Частотна залежність ефективності поглинання світла золотою сфероїдальною частинкою з оболонкою (синій графік) з півоями 7:7:21, порівняно з тією ж частинкою без оболонки (фіолетовий графік). Молекулярний резонанс на частоті $0.29\omega_p$

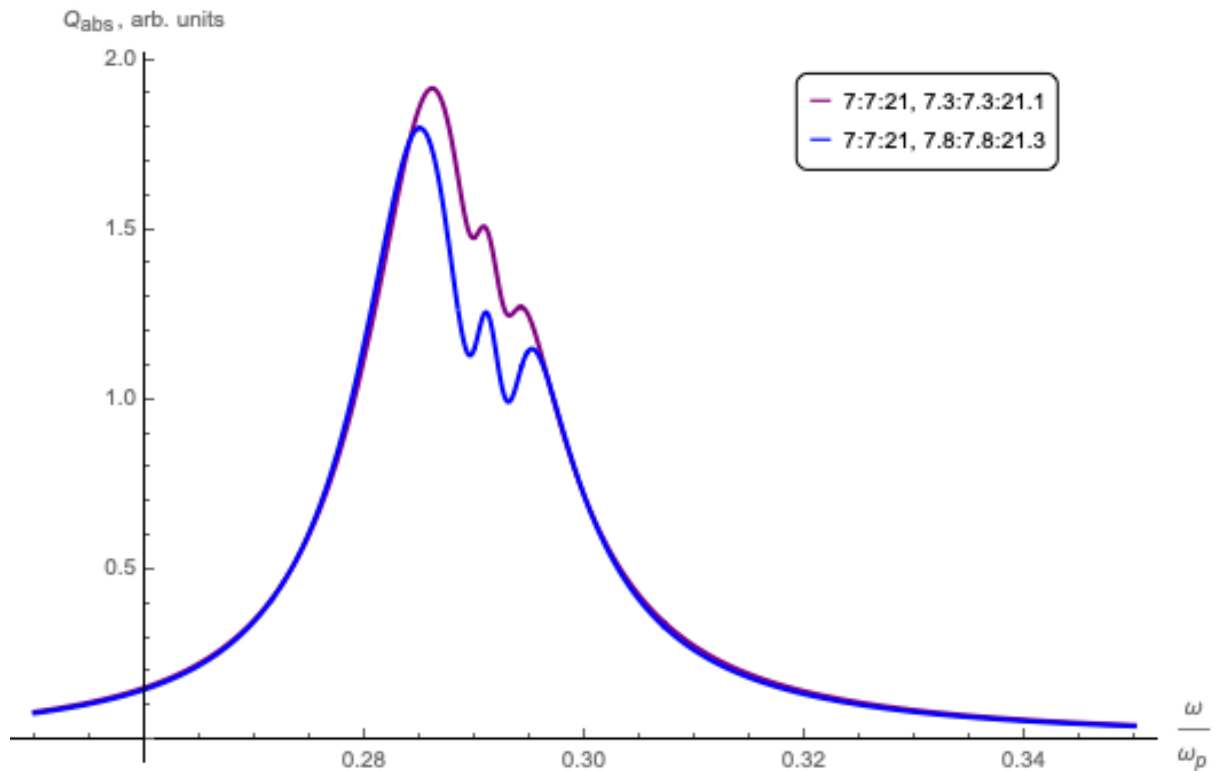


Рис. 5. Частотна залежність ефективності поглинання світла золотою сфероїдальною частинкою з оболонкою з півосями 7:7:21 для різних товщин оболонки. Молекулярний резонанс на частоті $0.29\omega_p$

Візьмемо золотий сфероїд з півосями $a_1=7$, $b_1=7$ і $c_1=21$. У вставці на рисунках відображено значення півосей внутрішнього і зовнішнього еліпсоїдів у такому форматі: $a_1:b_1:c_1$, $a_2:b_2:c_2$. Поляризація електромагнітної хвилі напрямлена вздовж півосі b_1 . З графіків ефективності поглинання світла видно, що пік плазмонного резонансу зсунеться в область менших частот при наявності оболонки із молекул, що мають резонансну частоту поблизу частоти плазмонного резонансу (рис. 4). І цей зсув буде тим більшим чим більша товщина оболонки (рис. 5). При наявності оболонки, амплітуда плазмонного резонансу буде зменшуватися пропорційно товщині оболонки.

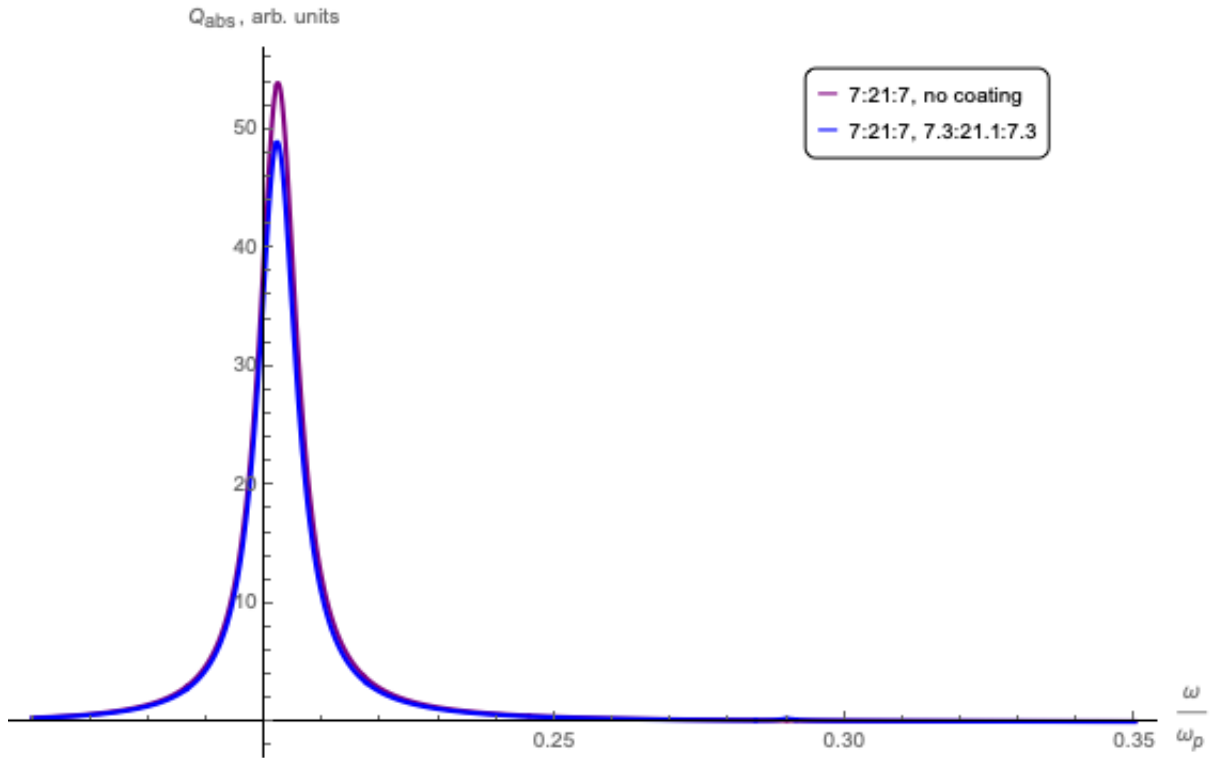


Рис. 6. Частотна залежність ефективності поглинання світла золотою сфероїдальною частинкою з оболонкою (синій графік) з півосями 7:21:7, порівняно з тією ж частинкою без оболонки (фіолетовий графік). Молекулярний резонанс на частоті $0.29\omega_p$

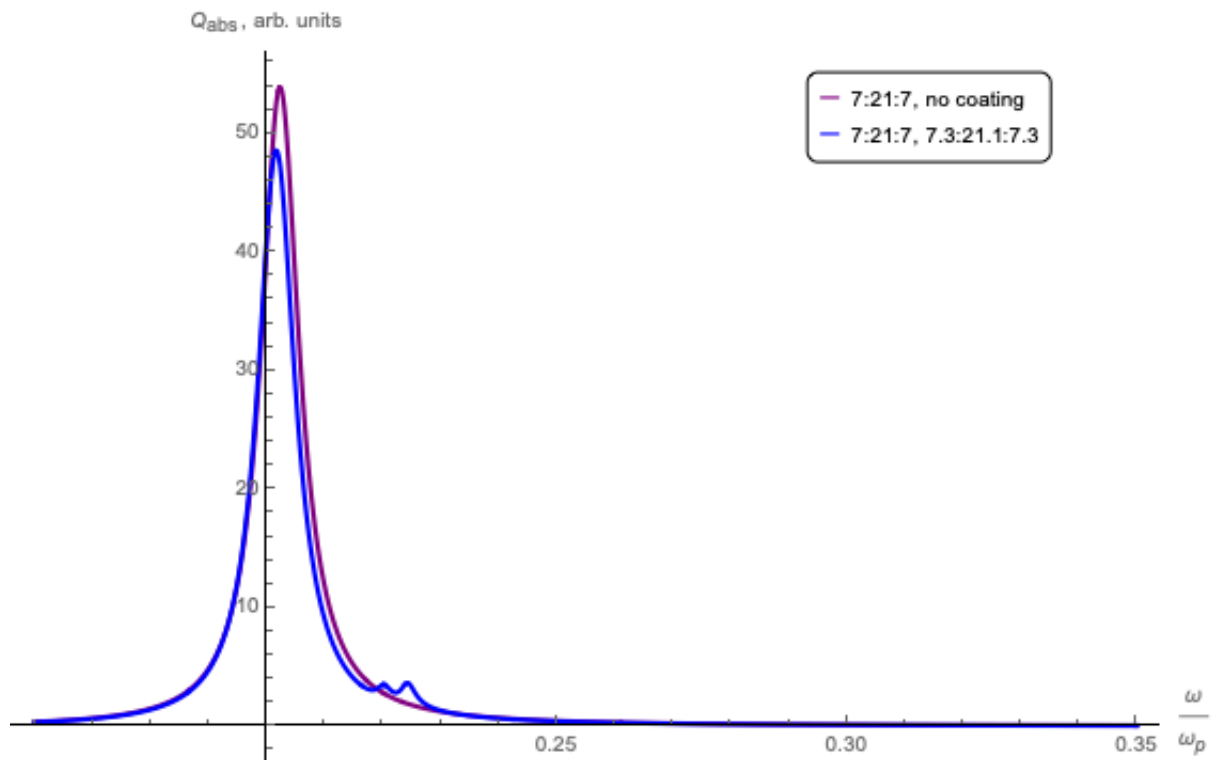


Рис. 7. Частотна залежність ефективності поглинання світла золотою сфероїдальною частинкою з оболонкою з півосями 7:7:21 для різних товщин оболонок. Молекулярний резонанс на частоті $0.22\omega_p$

Для розгляду випадку поперечних коливань в тому ж сфероїді можемо розглянути сфероїд з півосями $a_1=7$, $b_1=21$ і $c_1=7$, бо електромагнітна хвиля поляризована вздовж осі b_1 в кожному з наших припущень. На рис. 6 видно, що плазмонний резонанс помітно не відштовхується від молекулярного, але його амплітуда зменшується, бо відбувається він на частоті віддаленій від частоти молекулярного. Тому якщо припустити, що молекулярний резонанс відбудеться на частоті близькій до частоти плазмонного резонансу, ми побачимо їх взаємодію на спектрі поглинання (рис. 7), що викличе зсув плазмонного резонансу в область менших частот разом зі зменшенням амплітуди. Обравши частинки менших розмірів, отримаємо аналогічні види спектрів як для віддаленої частоти молекулярного резонансу (рис. 12) так і для близької до частоти плазмонного резонансу (рис.13).

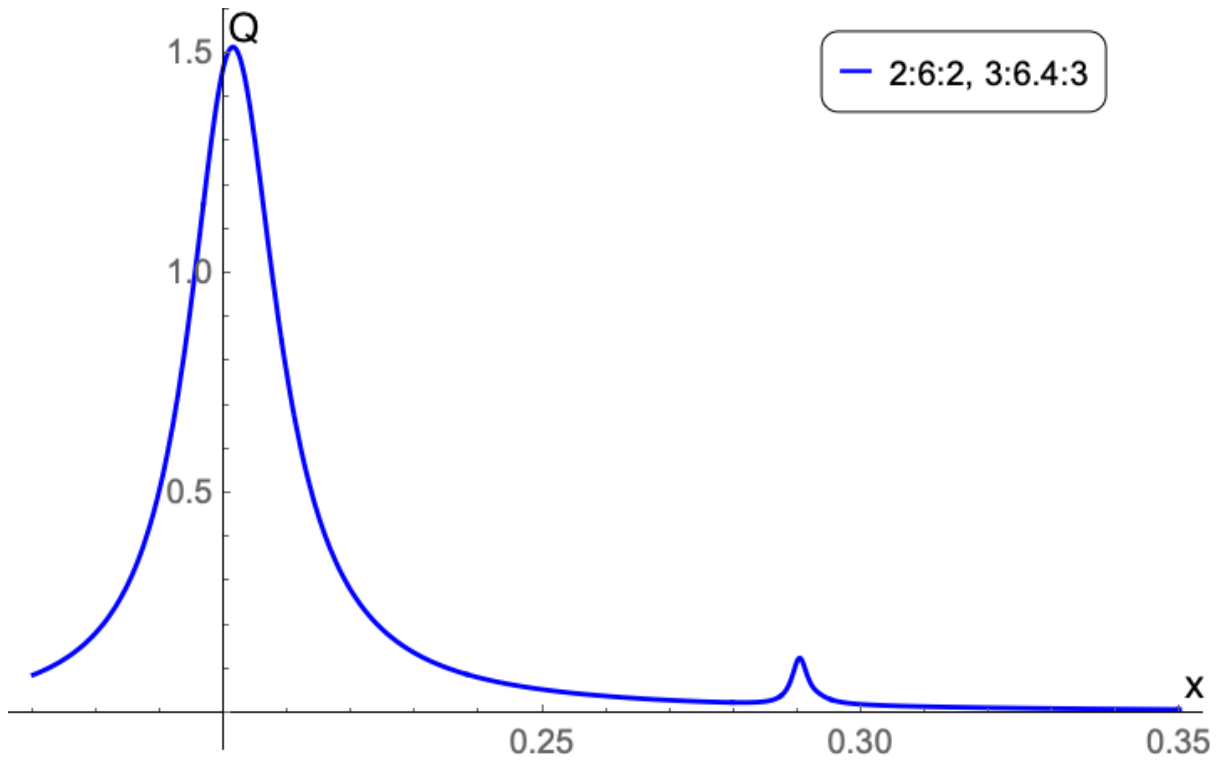


Рис. 12. Частотна залежність ефективності поглинання світла золотою сфероїдальною частинкою з оболонкою. Молекулярний резонанс на частоті $0.29\omega_p$

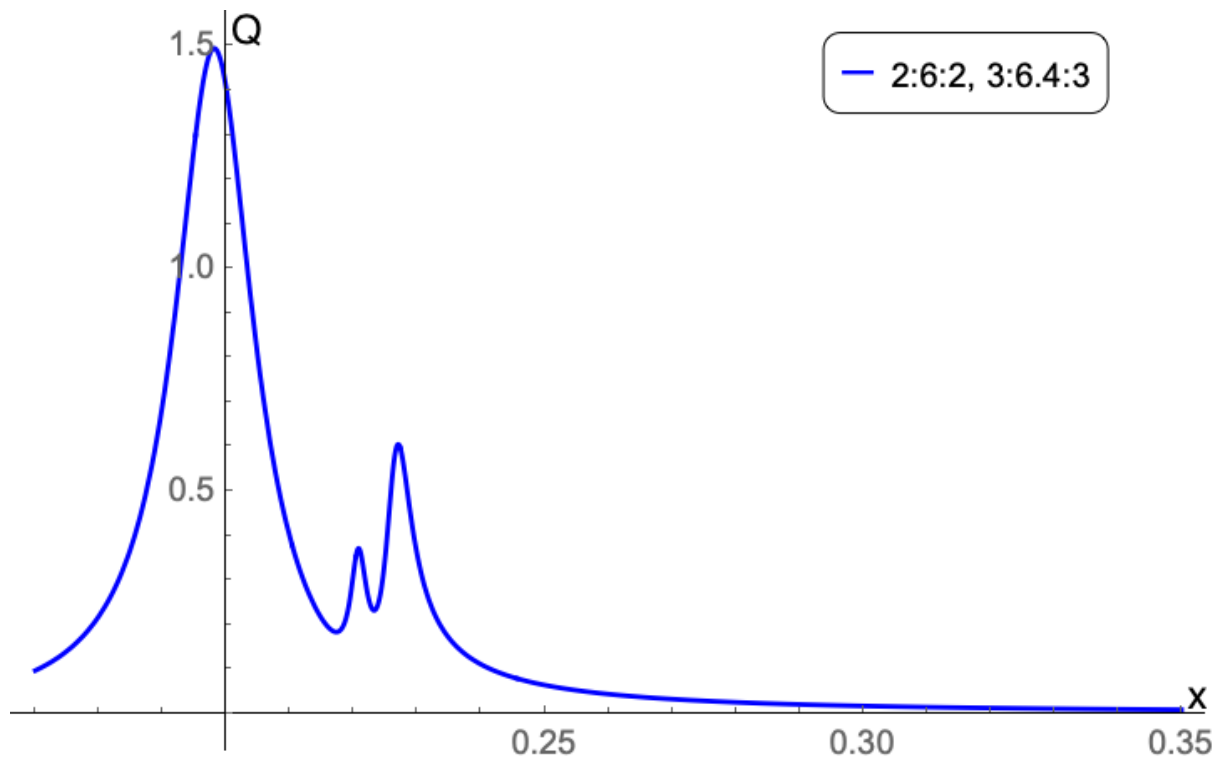


Рис. 13. Частотна залежність ефективності поглинання світла сфероїдальною частинкою з оболонкою. Молекулярний резонанс на частоті $0.22\omega_p$

Розглянемо випадок сплюсненого сфероїда зі сторонами 6:6:2. Плазмонний резонанс якого залишиться в області частот близькій частоті $0.22\omega_p$ (рис. 8). Тому при частоті молекулярного резонансу $0.29\omega_p$ взаємодії піків не буде (рис. 9). Через це оберемо знову ж частоту молекулярного резонансу наближену до частоти плазмонного, щоб побачити їх взаємодію. На рис. 10 видно, що плазмонний резонанс почне відштовхуватися від молекулярного. І тим сильніше буде відштовхування чим товще покриття золотої наночастинки.

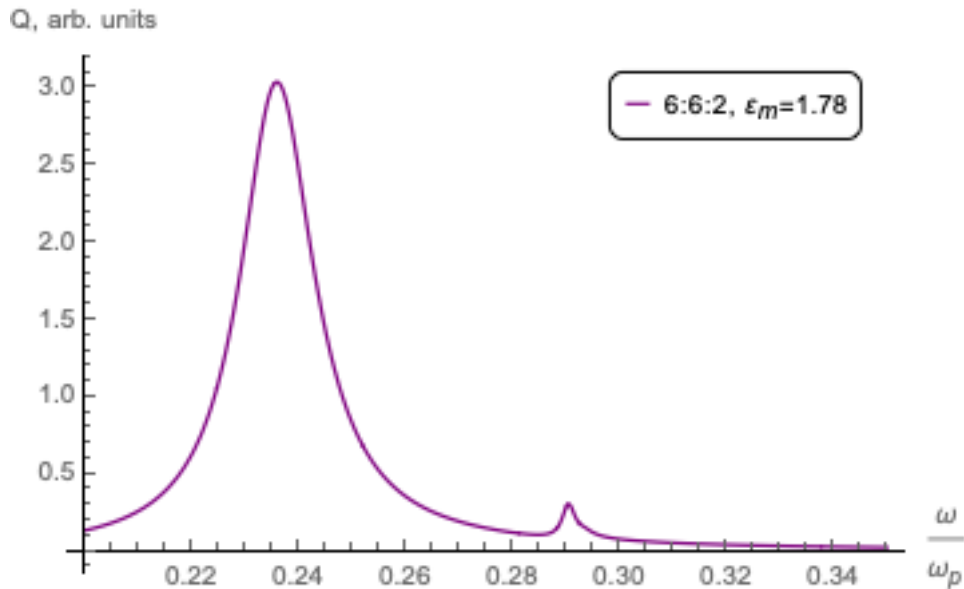


Рис. 9. Частотна залежність ефективності поглинання світла золотою сплюснутою сфероїдальною частинкою з оболонкою з півосями 6.4:6.4:3. Молекулярний резонанс на частоті $0.29\omega_p$

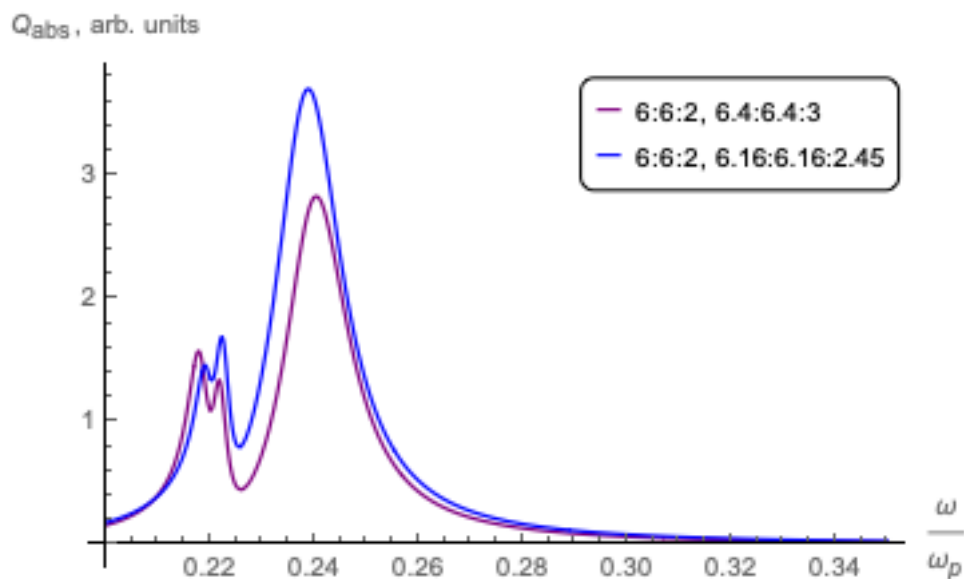


Рис. 10. Частотна залежність ефективності поглинання світла сфероїдальною частинкою з різними товщинами оболонок. Молекулярний резонанс на частоті $0.22\omega_p$

Для випадку іншого типу коливань візьмемо сфероїд зі сторонами 21:7:21. Для нього піки плазмонного і молекулярного резонансів уже будуть поблизу частоти $0.29\omega_p$, де можна спостерігати їх взаємодію на спектрі поглинання.

На рис. 11 показано те ж саме зниження амплітуди і зсув плазмонного резонансу в інший бік від частоти молекулярного резонансу. Подивимось на плазмонний резонанс цього ж сфероїда для іншого типу поляризації. Молекулярний резонанс буде на частоті $0.22\omega_p$. На рис. 14 плазмонний резонанс відштовхується від молекулярного, а амплітуда його спадає порівняно з випадком без оболонки. А на рис. 15 видно, що зі збільшенням товщини оболонки ця взаємодія резонансів підсилюється. Це схоже на результати для аналогічного еліпсоїда менших розмірів.

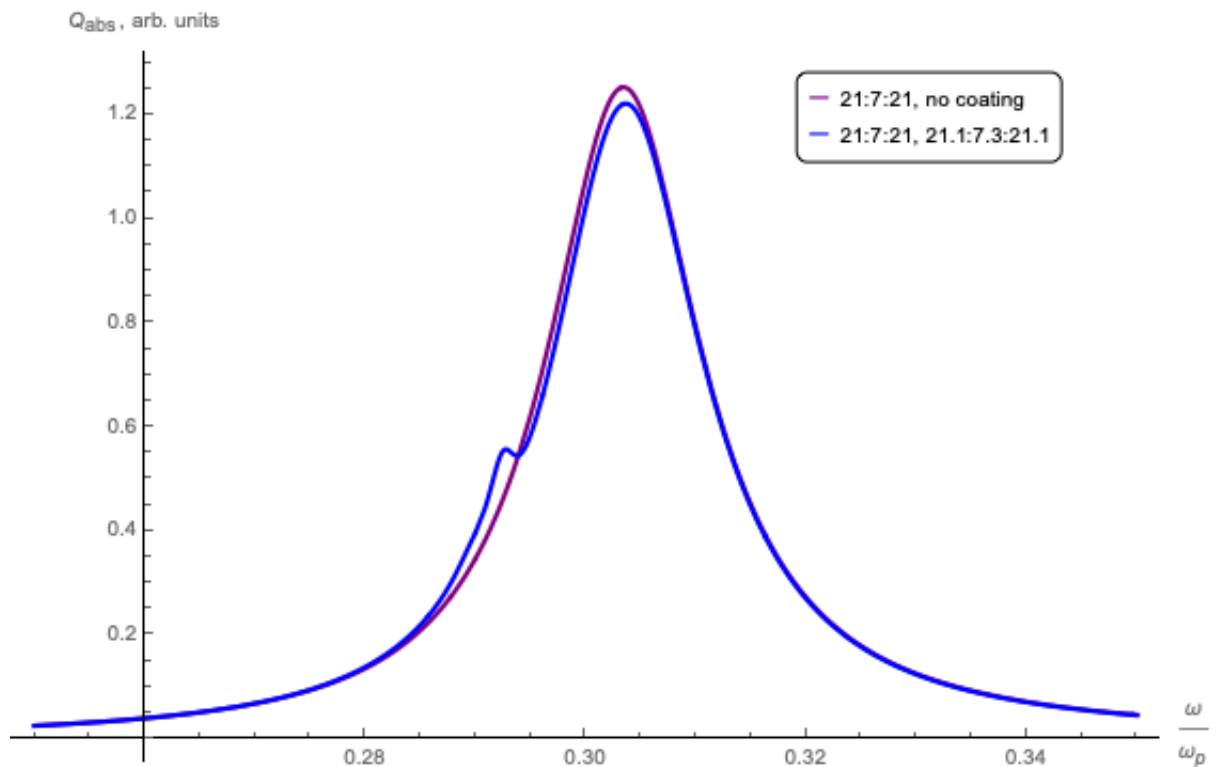


Рис. 11. Частотна залежність ефективності поглинання золотою світлом сфероїдальною частинкою з оболонкою (синій графік) з півсями 21:7:21, порівняно з тією ж частинкою без оболонки (фіолетовий графік). Молекулярний резонанс на частоті $0.29\omega_p$

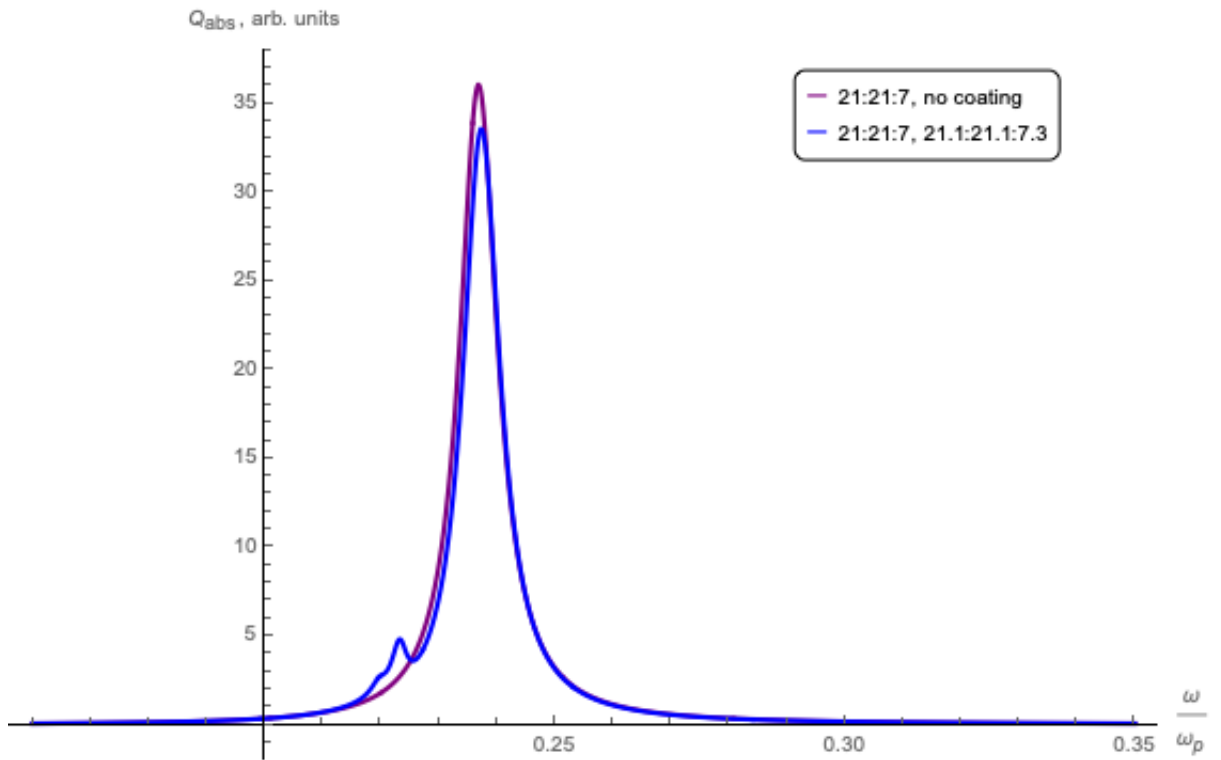


Рис. 14. Частотна залежність ефективності поглинання світла золотою сфероїдальною частинкою з оболонкою (синій графік) з півосями 7:21:7, порівняно з тією ж частинкою без оболонки (фіолетовий графік). Молекулярний резонанс на частоті $0.22\omega_p$

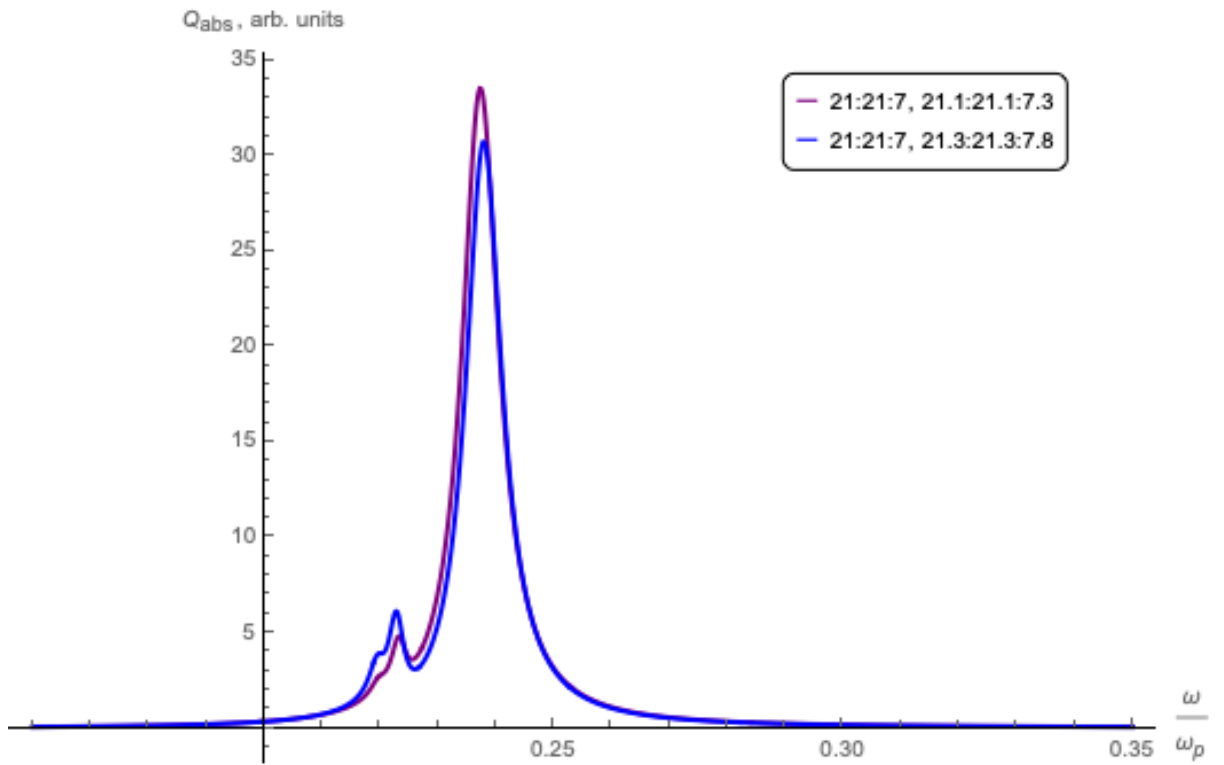


Рис. 15. Частотна залежність ефективності поглинання світла золотою сфероїдальною частинкою з оболонкою з півосями 21:21:7 для різних товщин оболонки. Молекулярний резонанс на частоті $0.22\omega_p$

ВИСНОВКИ

- Наявність молекулярного резонансу в діелектричній оболонці золотих сфероїдальних наночастинок поблизу локалізованого плазмонного резонансу золотих наночастинок призводить до взаємодії цих електронних резонансів і до частотного зсуву обох резонансів, що проявляються піками в спектрах поглинання.

- В чисельно розрахованих спектрах ефективності поглинання світла сфероїдальною золотою наночастиною, вкритою оболонкою, спостерігається відштовхування плазмонного і молекулярного резонансів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Mutual promotion of electrochemical-localized surface plasmon resonance on nanochip for sensitive sialic acid detection / [L. Shuang, L. Jinglong, L. Yanli та ін.]. // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2018. – №117. – С. 32–39.
2. Flexible Localized Surface Plasmon Resonance Sensor with Metal–Insulator–Metal Nanodisks on PDMS Substrate / [M. Chang, T. Lin, M. Lai та ін.]. // *Scientific Reports*. – 2018. – №8. – С. 11812.
3. Low-Cost Localized Surface Plasmon Resonance Biosensing Platform with a Response Enhancement for Protein Detection / [Y. Liu, N. Zhang, P. Li та ін.]. // *Nanomaterials*. – 2019. – №9. – С. 1019.
4. Kwon Y. An ultra-sensitive colorimetric detection of tetracyclines using the shortest aptamer with highly enhanced affinity / Y. Kwon, N. Raston, M. Gu. // *Chemical Communications*. – 2014. – №50. – С. 40–42.
5. Click chemistry-mediated nanosensors for biochemical assays / [Y. Chen, Y. Xianyu, J. Wu та ін.]. // *Theranostics*. – 2016. – №6. – С. 969.
6. Biosensing Applications Using Nanostructure-Based Localized Surface Plasmon Resonance Sensors / [D. Kim, J. Park, S. Jung та ін.]. // *Sensors*. – 2021. – №21. – С. 3191.
7. Yoo S. Optical biosensors for the detection of pathogenic microorganisms / S. Yoo, S. Lee. // *Trends in Biotechnology*. – 2016. – №34. – С. 7–25.
8. Surface plasmon resonance (SPR) biosensors in pharmaceutical analysis / A. Olaru, C. Bala, N. Jaffrezic-Renault, H. Aboul-Enein. // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – 2015. – №45. – С. 97–105.
9. Refractive index tuning of SiO₂ for long range surface plasmon resonance based biosensor / S. Jain, A. Palival, V. Gupta, M. Tomar. // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2020. – №168. – С. 112508.
10. Surface-enhanced Raman spectroscopy for bioanalysis: Reliability and challenges / [C. Zong, M. Xu, L. Xu та ін.]. // *Chemical reviews*. – 2018. – №118. – С. 4946–4980.

11. Hybrid plasmonic fiber-optic sensors / [M. Qi, N. Zhang, K. Li та ін.]. // *Sensors*. – 2020. – №20. – С. 3266.
12. Сенсорні прилади на основі поверхневого плазмонного резонансу / Дорожинський Г. В., Маслов В. П., Ушенін Ю. В. – К. : НТУУ «КПІ», 2016. – 264 с.
13. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment / K. Kelly, E. Coronado, L. Zhao, G. Schatz. // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2003. – №107. – С. 668–677.
14. Mayer K. Localized surface plasmon resonance sensors / K. Mayer, J. Hafner. // *Chemical reviews*. – 2011. – №111. – С. 3828–3857.
15. Localized surface plasmon resonance (LSPR) biosensor for the protein detection / [M Cottat, N. Thioune, A. Gabudean та ін.]. // *Plasmonics*. – 2013. – №8. – С. 699–704.
16. Highly sensitive localized surface plasmon resonance immunosensor for label-free detection of HIV-1 / J. Lee, B. Kim, B. Oh, J. Choi. // *Nanomedicine*. – 2013. – №9. – С. 1018–1026.
17. Haes A. A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors / A. Haes, R. Van Duyne. // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2004. – №379. – С. 920–930.
18. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К. Борен, Д. Хафмен. – Москва: Мир, 1986. – С. 186 – 188. (пер. з англ.)