

Создание SERS-активных подложек с использованием трехмерных конфигураций горячих точек для высокочувствительного биодетектирования

Змага Г.В. (ИТМО)

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник Сунь Яли (ИТМО)

Введение. Спектроскопия поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния (SERS) [1] является одним из наиболее эффективных оптических методов обнаружения молекул, не разрушающих органические соединения. Поскольку интенсивность сигнала комбинационного рассеяния мала, использование SERS-активных подложек позволяет увеличить эффективность идентификации веществ в малых концентрациях за счет высокого коэффициента усиления. Для достижения этого разрабатываются системы SERS на основе конфигураций горячих точек (областей усиления электромагнитного поля в ближней волновой зоне металлических наночастиц за счет плазмонных резонансов) [2], которые проявляют высокий уровень чувствительности. Такие системы применяются для диагностики заболеваний в клинических исследованиях [3]. Размерность структурных конфигураций горячих точек влияет на уровень усиления поля в них [4]. Для увеличения среднего усиления комбинационного рассеяния по всей площади поверхности предложена стратегия проектирования SERS-активных структур, при которой металлические (плазмонные) наночастицы наносятся на поверхность, обладающую ненулевой кривизной, и объединяются в кластеры. Предел обнаружения для полученных структур для органического красителя родамина 6G (R6G) составляет 10^{-20} М. Для контролируемой нанofабрикации рассматриваемых структур используется метод печати по шаблону [5]. При определенных значениях температуры, угла смачивания подложки с раствором и концентрации плазмонных наночастиц Ag и микросфер из полистирола (PS) достигаются условия для формирования структур из частиц PS-Ag типа ядро-оболочка. Объединяясь в различные геометрии на плоскости, такие частицы демонстрируют высокую чувствительность для обнаружения сигнала SERS.

Основная часть. Для создания и проверки эффективности усиления и исследования порога чувствительности трехмерных SERS-активных плазмонных структур решаются следующие задачи:

- 1) Создание SERS-активных структур типа ядро-оболочка с применением метода печати по шаблону в различной конфигурации.
- 2) Экспериментальное исследование пределов детектирования для рассматриваемых структур на примере молекул R6G.
- 3) Измерение карт распределения интенсивности SERS сигнала для рассматриваемых структур для определения областей наибольшего усиления.
- 4) Численное моделирование распределения электромагнитного поля в ближней волновой зоне для рассматриваемых структур и анализ полученных результатов.
- 5) Сравнение уровня усиления электромагнитного поля SERS-активными структурами для различных конфигураций частиц типа ядро-оболочка, из которых состоят структуры, с результатами численного моделирования.

Металлические наночастицы, распределенные в трехмерном пространстве, существенно увеличивают как эффективный объем, так и амплитуду электромагнитного поля, тем самым улучшая отклик на комбинационное рассеяние [6]. Связь плазмонов между наночастицами, находящимися в непосредственной близости друг к другу, приводит к генерации значительно усиленных электрических полей в местах их соприкосновения. Аперiodические массивы металлических наночастиц создают плазмонные резонансы, охватывающие весь видимый спектр. Посредством пространственного распределения усиленных плазмонных мод в структурах предлагается новый подход к проектированию и изготовлению трехмерных SERS-

активных структур с большим усилением поля и высокой чувствительностью. Проводятся экспериментальные и теоретические расчеты для выбора оптимальной структуры, состоящей из частиц типа ядро-оболочка PS-Ag, которая увеличивает уровень отклика на комбинационное рассеяния сильнее в сравнении с другими полученными конфигурациями.

Выводы. Методом печати по шаблону получены SERS-активные структуры PS-Ag типа ядро-полочка в различных конфигурациях. Экспериментально установлена предельная концентрация молекул R6G, равная 10^{-20} М, в которой данный органический краситель возможно обнаружить методом SERS с использованием предложенных структур. Результаты численного моделирования распределения электромагнитного поля в ближней зоне структур согласуются с экспериментально полученными картами распределения интенсивности SERS сигнала. Сравнение среднего уровня усиления от различных конфигураций также согласуется с результатами численного моделирования.

Список использованных источников:

1. Schlücker S. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Concepts and Chemical Applications // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – Ч. 53 – С. 4756–4795. – doi: 0.1002/anie.201205748.
2. Maher C.R. SERS Hot Spots // *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization* // 2012. – С. 51–74 – doi: 10.1007/978-3-642-20620-7_3.
3. Ochsenkühn M.A., Campbell C.J. Biomedical SERS Studies Using Nanoshells // *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization* // 2012. – С. 51–74 – doi: 10.1007/978-3-642-20620-7_3.
4. Lee HK., Lee YH., Koh CSL., и др. Designing surface-enhanced Raman scattering (SERS) platforms beyond hotspot engineering: emerging opportunities in analyte manipulations and hybrid materials // *Chem. Soc. Rev.* – 2019. – Ч. 48 – № 731. – doi: 10.1039/c7cs00786h.
5. Su B., Zhang C., Chen S., и др. A General Strategy for Assembling Nanoparticles in One Dimension // *Adv. Mater.* – 2014. – Ч. 26 – № 16. – С. 2501–2507 – doi: 10.1002/adma.201305249.
6. Wang HL., You EM., Panneerselvam R. и др. Advances of surface-enhanced Raman and IR spectroscopies: from nano/microstructures to macro-optical design // *Light Sci Appl.* – 2021. – Ч. 10. – № 161. – doi: 10.1038/s41377-021-00599-2.