

В.І. Чегель, А.М. Лопатинський

МОЛЕКУЛЯРНА ПЛАЗМОНІКА – НОВИЙ НАПРЯМОК ДЛЯ ДОСЛІДЖЕНЬ У МАТЕРІАЛОЗНАВСТВІ ТА СЕНСОРИЦІ. ЗАСТОСУВАННЯ ТА ТЕОРЕТИЧНЕ ПІДҐРУНТЯ (ОГЛЯД)

В огляді систематизовано літературні дані та дані власних досліджень у новому науковому напрямку – молекулярній плазмоніці. Узагальнено спектр областей застосування методів молекулярної плазмоніки, що досліджує взаємодії між молекулами та поверхневими плазмонами металевих наноструктур, дає широкі можливості для виявлення, візуалізації, керування, доставки і нагрівання біологічних молекул та пропонує ряд потужних інструментів для біологічних та медичних досліджень. Описано можливості та останні здобутки в напрямку створення сенсорів на основі поверхневого плазмонного резонансу. Проаналізовано запропоновані в літературі застосування молекулярної плазмоніки в областях матеріалознавства, наноскопії, фототеплової терапії та наноманіпуляції. Зокрема, внаслідок характерного нанорозмірного обмеження та підсилення електромагнітних полів металеві наночастинки можуть бути використані для вимірювання біологічних подій, регулювання флюоресценції та досліджень на рівні окремої молекули. Важливим застосуванням методів молекулярної плазмоніки є дослідження різноманітних властивостей наноматеріалів та наноструктурованих систем, а саме, наноструктурованих матеріалів з унікальними оптичними властивостями, так званих метаматеріалів, особливо зі зворотним варіюванням фізичних характеристик та динамічною зміною оптичних параметрів. Крім того, плазмонно-підсилені теплові ефекти є базовими для фототеплової терапії та активованих світлом систем доставки ліків, які можуть надати інструментарій для боротьби з хворобами. Викладено теоретичні основи методів поверхневого плазмонного резонансу з описом математичних моделей для розрахунку оптичних відгуків плазмонно-молекулярних наносистем на основі тонких металевих плівок та наноструктур. Наведено порівняльний аналіз підходів для теоретичного розрахунку багатопшарових систем на основі матриці розсіяння світла та функції Гріна у представленні електромагнітного поля за Ліппманом–Швінгером, а також апаратів теорії розсіяння Мі і методу скінченних різниць у часовій області для металевих наноструктур.

Ключові слова: поверхневий плазмон-поляритонний резонанс, локалізований поверхневий плазмонний резонанс, молекули, сенсори, функція Гріна, теорія Мі, метод скінченних різниць у часовій області.

1. ВСТУП

Вирішенням багатьох завдань, що постають перед людством у третьому тисячолітті, є невідпинний науковий прогрес у найбільш важливих напрямках розвитку та збереження земної цивілізації. Людство повсякчас відкриває для себе нові можливості, але також зустрічається і з новими викликами, серед яких вирізняються проблеми в боротьбі з новими видами захворювань, у збереженні довкілля та у протистоянні терористичним загрозам. У цьому розумінні значний науковий та практичний інтерес становлять дослідження у біо- та хемосенсоріці та матеріалознавстві. Серед сучасних наукових методик, які об'єднують в собі можливості для досліджень у згаданих вище напрямках, особливе місце займає поверхневий плазмонний резонанс (ППР). Поверхневі коливання вільних електронів у високопровідних матеріалах (поверхневі плазмони) при їх резонансному збудженні світлом створюють чутливе електромагнітне поле, яке проникає в наближене середовище та може бути використане як активний надчутливий зонд до змін його показника заломлення. Недеструктивний характер поля поверхневого плазмона дозволяє досліджувати біомолекули в їхньому природному стані без застосування різного роду міток в реальному вимірі часу. ППР-методика не обмежується біомолекулярними дослідженнями, які в своїй більшості є нанорозмірними. Можливість вимірювань фізичних параметрів речовини в реальному режимі часу є такою ж необхідною і в світі макромолекул, наприклад, коли постає задача дослідження конформаційних перетворень у полімерах у

© В.І. Чегель, А.М. Лопатинський, 2018

процесі полімеризації чи під впливом зовнішніх факторів. При цьому важливою додатковою перевагою методу поверхневого плазмон-поляритонного (ПППР) резонансу є можливість макромoleкулярних досліджень з використанням електрохімічних підходів. Кінетика процесів є однією з основних величин при вивченні матеріалів, які демонструють окислювально-відновлювальні властивості, і якраз електрохімічний поверхневий плазмон-поляритонний резонанс (ЕПППР) надає можливість для дослідження в реальному режимі часу редокс-перетворень у матеріалах з електрорефрактивними, електрохромними та електропровідними функціями. Проводяться дослідження з використанням ПППР для підсилення оптичних переходів – зокрема, у напрямках поверхнево-підсиленої флуоресценції та поверхнево-підсиленої інфрачервоної спектроскопії. Серед ряду нагальних проблем ПППР-методу можна виокремити необхідність детального пояснення природи оптичних відгуків у багат шарових структурах з вираженою неоднорідністю, дослідження процесів на межі поділу середовищ під впливом зовнішніх факторів, визначення механізмів взаємодії різновидів та форм біомолекул з електромагнітним полем на поверхні твердого тіла.

На відміну від плазмової хвилі, що виникає при поверхневому плазмон-поляритонному резонансі, локалізований поверхневий плазмон являє собою обмежені в тривимірному просторі колективні коливання електронів провідності, збуджених електромагнітним полем падаючого світла. Коли розмір металевих частинок зменшується до нанометрового діапазону, їхні оптичні властивості різко змінюються з появою локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР), а поведінка значно відрізняється від об'ємного матеріалу. При цьому виникає відчутна залежність фізичних параметрів наночастинок (НЧ) від їхніх розмірів та форми. Саме тому постає необхідність у дослідженні механізмів взаємодії нанорозмірних металевих частинок з молекулами та у поясненні оптичного відгуку сенсорних структур на їхній основі, що функціонують завдяки явищу ЛППР. Через малий розмір окремих біомолекул, для досягнення ефективної взаємодії між молекулою та наночастиною метод ЛППР потребує точного контролю просторового профілю електромагнітного поля локалізованого поверхневого плазмона для розташування молекул в межах цього поля. Використання методу ЛППР у наномедицині вимагає накладання додаткових умов на форму, розмір, довжину хвилі ЛППР та функціоналізацію поверхні металевих наночастинок при їх використанні для спрямованої доставки, візуалізації та плазмонного збудження всередині людського тіла. На даний час ЛППР вже зарекомендував себе як перспективний науковий метод, й надалі, зі зростанням можливостей з виробництва наноматеріалів, його роль стрімко збільшується, все більш актуальними стають дослідження з його використанням та пошук нових застосувань. Як результат наукових зусиль світового співтовариства вчених у ПППР- та ЛППР-дослідженнях, протягом останніх десятиліть сформувався науковий напрямок – плазмоніка.

У даному огляді систематизовано результати досліджень з використанням методів ПППР та ЛППР, які пов'язані з вивченням різновидів молекул та молекулярних комплексів, а також їхньої взаємодії із зовнішніми факторами та об'єктами впливу. Цей новітній напрямок плазмоніки отримав назву молекулярна плазмоніка.

2. СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ В ОБЛАСТІ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ПЛАЗМОНІКИ ТА ЇЇ ЗАСТОСУВАНЬ

Розвиток плазмоніки привів до виникнення новітніх методів та інструментів аналізу для застосувань у молекулярних дослідженнях та до формування такої наукової галузі, як молекулярна плазмоніка. Нанорозмірні електромагнітні поля поверхневих плазмонів можуть взаємодіяти з полімерними макромoleкулами, клітинами та біомoleкулами різного розміру через оптичні, теплові та механічні впливи. Контроль взаємодії між цими об'єктами та поверхневими плазмонами дозволив розробити підходи до

ефективного виявлення, аналізу, захоплення, транспортування та керування згаданими об'єктами. Наприклад, оскільки електромагнітне поле, сконцентроване поблизу частинок, є чутливим до молекулярних взаємодій, металеві наночастинки можуть функціонувати як сенсори для розуміння біологічних процесів молекулярного рівня [1]. Через збільшений переріз розсіяння і поглинання металеві наночастинки є надзвичайно чутливими маркерами для імунологічного аналізу та молекулярної спектроскопії [2]. Висока інтенсивність та великий градієнт електромагнітних (ЕМ) полів ЛППР у ближньому полі частинки призводить до виникнення значних оптичних сил, які є основою для плазмонного пінцета, що використовується для дослідження окремих молекул [3].

Через малий розмір окремих молекул для досягнення ефективної взаємодії між молекулою та поверхневим плазмоном молекулярна плазмоніка потребує точного контролю просторового профілю плазмонів та розташування молекул у межах ближнього поля металевих наночастинок. Використання металевих наночастинок *in vivo* вимагає накладання додаткових умов на їх геометричні та оптичні властивості, а також забезпечення достатньої біосумісності. Прогрес у виготовленні наноструктур, методах вимірювання, інструментах та обчисленнях надав можливість точного моделювання та контролю профілю ближнього та дальнього поля ЛППР у широкому діапазоні довжин хвиль. Цей підхід зробив можливим необхідний часовий, просторовий та спектральний контроль взаємодій між плазмоном і молекулою.

2.1. Сенсори на основі ППР

Плазмонний резонанс є винятково чутливим до змін показника заломлення середовища поблизу поверхні півки металу або наночастинки через нанорозмірну локалізацію та підсилення ЕМ поля. Вимірювання кутових спектрів ПППР- чи ЛППР-спектрів у режимі екстинкції або розсіювання світла реєструють зміни в локальному показнику заломлення, викликані присутністю молекул. Зокрема, кутова позиція ПППР чи пікова довжина хвилі ЛППР може бути зіставлена з молекулярною адсорбцією, десорбцією або конформаційними змінами, які спричиняють зміни показника заломлення. Висока чутливість ближнього ЕМ поля наночастинки у поєднанні з перевагами світла (недеструктивна дія, висока швидкість та спрямованість), робить ПППР- та ЛППР- (плазмонні) сенсори перспективними для вивчення біологічних молекул та реакцій.

Важливим етапом для створення функціональних ПППР-сенсорів є розробка фізичних критеріїв для визначення комплексного показника заломлення та геометричних параметрів шаруватих структур і реєстрації змін вказаних параметрів. У роботі [4] показано, що процеси збудження поверхневого поляритон-плазмонного резонансу в сенсорах, побудованих за схемою Кречмана, добре описуються одновимірною моделлю багаточислової системи на основі матриці ефективних оптичних сталей та товщини шарів, в якій враховано наявність перехідних шарів та геометричної неідеальності поверхні. Завдяки цьому було розвинуто підхід, який дозволяє з форми кутового спектра ПППР визначити шляхом математичного аналізу не менше як три параметри (ефективні показники заломлення та поглинання, товщина) досліджуваної структури.

Важливим напрямком ПППР-досліджень є розробка нових сенсорних методик, зокрема, для розширення можливостей та покращення межі виявлення сенсорних приладів. Наприклад, Лавін з колегами [5] осаджували на скляну пластинку, покриту тонким шаром золота (ПППР-чип), молекулярно імпринтовані гранули слабо перехресно зв'язаного *N*-(*n*-пропіл)акриламідом за допомогою приготування тонких органічних шарів шляхом центрифугування (*spin-coating*) та використовували набрякання цих гранул для вимірювання концентрації теофіліну. Габай та ін. [6] вимірювали концентрацію глюкози з використанням

кополімерних плівок «борна кислота/акриламід» на поверхні ПППР-чипа, виготовлених за допомогою електрополімеризації.

Відомо, що кутовий спектр відбивної здатності ПППР-чипа (ПППР-крива) значною мірою залежить від електромагнітної взаємодії між поверхневим плазмон-поляритоном, який збуджується на поверхні металу, та локалізованим плазмоном розташованих на ній металевих наночастинок, що виражається у зміщенні кута мінімуму ПППР-кривої та збільшенні відбиття [7-9]. Було показано використання цього фізичного ефекту для підсилення подій молекулярного біорозпізнавання [10-11] і біокаталітичних перетворень [12, 13] за допомогою золотих або срібних наночастинок у ролі міток.

Для створення новітніх сенсорних приладів перспективною є методика електрохімічної ПППР (ЕПППР)-спектроскопії, суть якої полягає у поєднанні ПППР-вимірювань із електрохімічним контролем молекулярних процесів, що протікають на межі поділу метал-електроліт. Зокрема, метод ЕПППР використовувався для виявлення молекул кофакторів [14], глюкози [6, 15] та пероксиду водню [16]. Було показано придатність методу ПППР для дослідження впливу електричного поля на властивості молекулярних систем. У роботі [17] з використанням ПППР-спектроскопії вивчався ефект Штарка у молекулярних адсорбатах при різних довжинах хвиль світла. Вплив прикладеного електростатичного поля на процеси гібридизації та денатурації ДНК досліджувався за допомогою ЕПППР у роботі [18]. Шляхом вимірювання відбивної здатності було зареєстровано залежність ступеню іммобілізації соєвої пероксидази на золотій підкладці від величини прикладеного електричного поля [19].

Як і у випадку ПППР, на початковому етапі розробки ЛППР-сенсора є необхідним проведення математичного моделювання з метою оцінки потенціальної чутливості сенсора та оптимізації його параметрів. Лі та Ель-Саед [20] провели дослідження чутливості спектра ЛППР металевих нанострижнів до змін показника заломлення навколишнього середовища в залежності від їх розмірів, форми та типу металу, з якого вони складаються. Ян та ін. [21] показали, що положення піка поглинання ЛППР, його напівширина та інтенсивність нелінійно зростають при збільшенні товщини оболонки наноструктур типу «золоте ядро – діелектрична оболонка». Су та ін. [22] розробили теоретичні підходи для врахування взаємодії частинка-частинка та частинка-підкладка у моделі ЛППР-сенсора на основі наночастинок золота. Весткотт та ін. [23] вивчали спектральні властивості екстинкції ЛППР наноструктур типу «діелектричне ядро – металева оболонка». У роботі [24] Хаес та ін. показали, що збільшення співвідношення геометричних розмірів наноструктури срібла у формі зрізаного тетраедра забезпечує більші зсуви піка ЛППР у спектрі екстинкції світла при утворенні діелектричного покриття на її поверхні. Мюррей та ін. [25] встановили, що нанострижні золота забезпечують більшу чутливість до змін локального показника заломлення навколишнього середовища, ніж наночастинок у формі дисків. Малінські з колегами [26] теоретично дослідили чутливість положення піка екстинкції ЛППР наночастинок срібла до змін показника заломлення навколишнього середовища у моделі на основі теорії Мі.

Активно проводяться дослідження властивостей ЛППР багаточарових наночастинок різної геометрії та складу, результати яких можуть бути використані для створення високочутливих ЛППР-сенсорів. Зокрема, Хлебцов та ін. продемонстрували, що чутливість кварцових наносфер, покритих шаром золота, до біомолекулярного покриття може бути вищою у порівнянні з чутливістю сферичних наночастинок золота такого ж об'єму [27]. У роботах [28, 29] ті ж автори запропонували багаточарову модель для наночастинок золота та срібла, яка дозволяє описати взаємодію між іммобілізованими на поверхні наночастинок біомолекулами та молекулами аналіту в розчині. Ву та ін. [30] виявили значну чутливість трикомпонентних наноструктур типів $\text{SiO}_2\text{-Ag-Au}$ та $\text{SiO}_2\text{-Au-Ag}$ до діелектричних властивостей навколишнього середовища.

Практичному втіленню сенсорів на основі явища ЛППР передували експериментальні дослідження оптичних властивостей металевих наноструктур. У 1995 р. Крейбіг [31] продемонстрував, що оптична густина іммобілізованого моношару колоїдних наночастинок золота залежить від показника заломлення навколишнього рідинного середовища. Опубліковано ряд експериментальних робіт, в яких розглянуто вплив параметрів наноструктурованих систем (наприклад, форми, розмірів та міжчастинкової відстані) на властивості екстинкції та оптичний дихроїзм [31-36]. Шац та ін. [37], Ван Дайн та ін. [38, 39] показали, що за допомогою наносферної літографії (НСЛ) можуть бути виготовлені моношари срібних або золотих наноструктур на поверхні слюди або скла, які дозволяють реєстрацію біомолекулярної взаємодії. Г. Чуманов з колегами [40] показали можливість створення стабільних моношарів наночастинок срібла, отриманих з колоїдних розчинів, на твердих або гнучких підкладках за допомогою перехідного шару полімеру. Такі масиви наноструктур срібла виказують надзвичайно вузькі піки в спектрах екстинкції, що може бути перспективним для створення високочутливих біосенсорів.

Йонзон зі своїми колегами вивчали зв'язування конканаваліну А та наночастинок, функціоналізованих манозою, в режимі реального часу [41]. Хаес та інші використали ЛППР-сенсор для вимірювання лігандів – похідних амілоїду, здатних до дифузії в біологічній тканині, за концентрації 100 фМ [42]. Соннішен з колегами розробили своєрідну плазмонну молекулярну лінійку, яка вимірює модуляцію ЛППР-спектра в залежності від змін в електромагнітній взаємодії, спричинених зміною відстані між парою металевих наночастинок, для виявлення гібридизації олігонуклеотидів ДНК до одноланцюжкової ДНК [43]. Нещодавно 3D плазмонні молекулярні лінійки були розроблені на основі зв'язаних сукупностей наночастинок (плазмонних олігомерів); 3D лінійки дозволяють отримати повну просторову конфігурацію біологічних процесів та їх динамічного розвитку. Прайс та колеги розробили еластичні плазмонні матеріали [44]. Інтеграція розрізних кільцевих резонаторів у полідиметилсилоксан дозволила за допомогою механічних деформацій полімеру змінювати силу електромагнітної взаємодії між резонаторами, що дає можливість регулювання відгуку метаматеріалу.

Виходячи з того, що молекулярні резонанси призводять до спектрально-селективного оптичного поглинання молекулами та використовуючи електронний зв'язок між їх молекулярним резонансом та ЛППР наночастинок, було з'ясовано механізми значних змін у спектрах ЛППР при перекритті вищезгаданих резонансів [45]. Така підвищена чутливість до молекулярної абсорбції відкриває шлях для створення високочутливих резонансних біосенсорів. Відерхт та інші повідомили про гібридизацію в комплексах J-агрегат – металева наносфера [46]. Фофанг та колеги вивчали залежну від довжини хвилі поведінку гібридних наноструктур, утворених з Au наноболонки та J-агрегатів [57]. Au наноболонки дають змогу легко регулювати довжину хвилі ЛППР у широкому спектральному діапазоні навколо піка поглинання J-агрегату. Ні та колеги використали Au нанострижні для вивчення резонансної взаємодії з H-агрегатами при різних хвильових позиціях ЛППР нанострижнів [48]. Для розв'язання питань, пов'язаних з фіксованим положенням ЛППР у металевих наночастинках, Зенг та інші розробили плазмонні системи, що налаштовуються, оскільки в них кут падіння світла змінює спектр ЛППР [49].

Явище ЛППР у високопровідних наноструктурах може бути використане також для локалізації та посилення електромагнітного поля з метою забезпечення умов для збільшення ефективності оптичних переходів у молекулярних системах. Наприклад, якщо біля наноструктурованої поверхні високопровідного металу розмістити молекули флуорофора, то за певних умов можна спостерігати зростання інтенсивності їхнього випромінювання у порівнянні з випадком за відсутності наноструктур [50-52]. Сенсори, побудовані на такому принципі, дають можливість підвищити чутливість флуоресцентних вимірювань (наприклад, зафіксувати сигнал навіть від окремих молекул [53, 54]), що визначає їх перспективність для

застосувань в області біохімії та медицини. Разом з тим, підсилення флуоресценції барвників на срібних та золотих наноструктурах істотно залежить від умов резонансної передачі енергії плазмонних коливань від наноструктурованої металевої поверхні до молекули барвника, яка розташована біля цієї поверхні [55-57]. Тому наразі активно проводяться дослідження впливу на ефект підсилення флуоресценції форми та розмірів самих металевих наноструктур [58], відстані між молекулами флюорофора та плазмон-генеруючою поверхнею [50, 55, 59], а також таких характеристик молекули, як її квантовий вихід та час перебування у збудженому стані [55, 56, 60]. Моделювання випромінювання шару флуоресцентних молекул товщиною 5 нм на сферичній наночастинці золота діаметром 80 нм показало, що оптимальна відстань між флюорофором та поверхнею металу, при якій спостерігається підсилення випромінювання, становить приблизно 20 нм, в інших випадках спостерігалось менше підсилення або гасіння [60]. Сорокін з колегами показали, що підсилення флуоресценції в J-агрегатах ціанінових барвників спостерігається при використанні для підсилення сигналу колоїдних наночастинок срібла (у 2 рази) та масивів наноструктур золота (у 8 разів), покритих поліелектролітними шарами [61, 62]. В обох випадках оптимальна сумарна товщина полімерних шарів становила 16 нм. У роботі [63] при експериментальному дослідженні випромінювання барвників на срібних та золотих наноструктурах було відмічено, що для спостереження підсилення флуоресценції відстань між барвником та металевою поверхнею має становити 24-25 нм, а гасіння флуоресценції спостерігається при відстані 15 нм. Теоретичні розрахунки [60] показали, що найбільше підсилення флуоресценції можливе тоді, коли дипольні моменти молекул спрямовані перпендикулярно до площини наноструктурованої поверхні та при оптимальній відстані між молекулою і поверхнею металу. Величина підсилення інтенсивності молекулярної флуоресценції, яка може бути досягнута, становить, згідно з літературними даними, від декількох до десятків разів [64, 65].

Покращення чутливості та селективності плазмонних сенсорів досягається через прогрес у низці аспектів: моделювання та виготовлення металевих наноструктур, функціоналізація поверхні, розуміння взаємодій між поверхневим плазмоном та молекулою.

2.2. Дослідження в області матеріалознавства

Одним з перспективних застосувань молекулярної плазмоніки є неруйнівне вивчення властивостей тонких органічних та неорганічних плівок. Так, метод ЕПППР застосовувався для дослідження процесів електрополімеризації [66] та вивчення окисно-відновних властивостей полімерів [67]. Дамос з колегами [68] проводили електрополімеризацію ультратонких плівок метиленового блакитного та досліджували їх з використанням методу електрохімічного ПППР у режимі реального часу. У роботі [14] продемонстровано застосування методу ЕПППР для вивчення можливості фотонного перетворення окисно-відновних властивостей неорганічного тривимірного полімеру – берлінської лазури. Для трьох редокс-станів цієї речовини спостерігалися різні спектри ПППР; враховуючи, що редокс-стан не впливає на товщину плівки, ці відмінності були пояснені зміною показника заломлення полімеру. Таким чином, у даному експерименті електрохімічна інформація, характерна для трьох редокс-станів, була перетворена в оптичну за допомогою поверхневого плазмонного резонансу, що вказує на перспективу розробки запам'ятовуючих пристроїв для фотоніки з трьома стабільними станами. Робота [14] демонструє принципову можливість використання складних багатостадійних окисно-відновних перетворень для створення стабільних і відтворюваних фотонних систем з багатократним перемиканням.

Завдяки своїй високій чутливості та поверхневій природі, метод ПППР дозволяє легко збуджувати молекули та відслідковувати їх релаксацію [69]. Таким чином, він ідеально підходить для вивчення конформаційних змін у гелеподібних полімерних матеріалах шляхом

реєстрації змін показника заломлення під час вимірювання досліджуваного об'єкта в режимі реального часу. У роботі [6] розглядається іммобілізація функціоналізованого фенолборною кислотою акрил-амідного кополімеру методом електрохімічного ПППР з наступним дослідженням циклічного набрякання полімеру, викликаного глюкозою. Була вивчена структура гідрогелю (товщина, насиченість рідиною) та кінетика індукованих глюкозою процесів набрякання та стискання. Дослідження згаданих процесів у кополімері борної кислоти та акриламиду відкриває перспективи для використання таких кополімерів, як матриць в сенсорах на глюкозу чи в глюкозоактивованих матрицях, що виділяють ліки.

Важливим застосуванням методів на основі ПППР є дослідження різноманітних властивостей наноматеріалів та наноструктурованих систем. У роботі [70] було встановлено, що зарядження наночастинки золота електронами або видалення електронів з неї призводить до значних зсувів у смузі ЛППР. Ці спектральні зсуви були пояснені змінами плазмової частоти, що спричиняються зростанням зарядової густини, яке є результатом електролітичного зарядження наночастинок металу [13, 71]. Наприклад, перехід наночастинок золота в електронодефіцитний стан шляхом зміни потенціалу від $-0,16$ до $0,82$ В (відносно срібного квазіпорівняльного електрода) індукує зсув спектра ЛППР у бік менших енергій [70]. У дослідженні [72] за допомогою ПППР-спектроскопії та електрохімічних вимірювань було продемонстровано фотоелектрохімічне зарядження наночастинок золота, прикріплених до поверхні золота з використанням допоміжного моношару цистаміну, за допомогою світлового збудження квантових точок CdS, прив'язаних до наночастинок золота.

Варто виокремити значну роль явища ПППР та методів на його основі для створення та дослідження наноструктурованих матеріалів з унікальними оптичними властивостями, так званих метаматеріалів, які протягом останніх років активно вивчаються завдяки перспективним застосуванням у галузях лазерної оптики, оптоелектроніки, хімічних і біологічних сенсорів [73-76]. Важливий вклад у створення подібних метаматеріалів може привнести використання плазмонних наноструктур, таких як золоті та срібні наночастинки, нанострижні, нанодиски, нанопрямокутники та нанопризми [77-81]. Особливу цікавість викликають метаматеріали, в яких можливе зворотне варіювання фізичних характеристик, наприклад, матеріали, які проявляють динамічну зміну параметрів ЛППР [82-84].

2.3. Перспективні напрямки досліджень

2.3.1. Плазмонна наноскопія та візуалізація

Світло має значні переваги для застосування у візуалізації, включаючи дистанційний та неруйнівний характер і короткий час відгуку. Однак складнощі оптичної візуалізації нанорозмірних об'єктів пов'язані з дифракційним обмеженням світла. Успіхи в нанотехнології сприяли розвитку методик, які подолали це обмеження. Наприклад, ближньопольова скануюча оптична мікроскопія (плазмонна наноскопія) дозволила нанорозмірну біологічну та медичну візуалізацію з високою просторовою та часовою роздільною здатністю. Естрада та Гратон [85] використали високу роздільну здатність, характерну для плазмонної наноскопії, для вивчення часу гасіння флуоресценції окремої молекули в залежності від відстані до золотої наночастинки, опроміненої лазером, яка також виконує функції наноскопічного зонда. Це дослідження допомогло висвітлити фізичні механізми, пов'язані з гасінням та підсиленням флуоресценції барвника при збудженні ЛППР у наночастинках. Використовуючи плазмонний наноскоп, Естрада та Гратон отримали 3D зображення біологічних волокон, таких як колаген та актинові філаменти, з високою роздільною здатністю, рухаючи окрему Au наночастинку вздовж волокон в режимі опромінення ближніми інфрачервоними фемтосекундними імпульсами та вимірюючи її

траекторію. Металеві наночастинки зі спеціальною функціоналізацією поверхні можуть слугувати як зонди для 3D *in vivo* молекулярної візуалізації. «Хімічне бачення», яке об'єднує нанорозмірну візуалізацію та молекулярне розпізнавання, є одним із найбільш важливих нових напрямків у плазмонній наноскопії.

2.3.2. Застосування на основі теплових ефектів

Разом з оптичними ближньопольовими ефектами металеві наночастинки можуть швидко перетворювати енергію поглинутого фотона в тепло через оптичне поглинання в результаті ЛППР. Серед різних металевих наночастинок, націлених на фототеплову терапію, золоті нанооболонки, нанострижні та наноконтейнери були найбільш досліджені у зв'язку з характерним для них широким діапазоном ЛППР, що простягається у ближню інфрачервону область, де поглинання живими тканинами є мінімальним. Еліот з колегами визначили кількісні характеристики взаємодії нанооболонки з лазерним випромінюванням для визначення впливу концентрації нанооболонки та потужності лазера на фототепловий ефект [86]. Стерн та інші оцінили на мишах вплив концентрації нанооболонки при лікуванні раку простати [87]. Коли автори спрямовували світло інфрачервоного лазера крізь шкіру мишей на пухлини, резонансне поглинання енергії нанооболонками піднімало локальну температуру злоякісних утворень з 37 °С до 45 °С, що вбивало ракові клітини, залишаючи навколишню здорову тканину неушкодженою. Ель-Саєд та колеги використали золоті наночастинки, вкриті антитілами, для цільової доставки та фототеплової терапії епітеліальної карциноми [88].

Для терапії, що потребує хімічних ліків чи генів, а не прямого теплового лікування, плазмон-підсилені фототеплові ефекти можуть також бути використані для розробки наноносіїв, які зроблять можливою доставку молекул ліків/олігонуклеотидів, що оптично контролюється. Зокрема, Хуанг з колегами розробили з'єднання аптамер/ДНК–золота наночастинка в ролі наноносія для спрямованої доставки ліків [89]. При опроміненні наноструктури світлом з хвильовою позицією, яка відповідає ЛППР, оболонка може нагріватися до температури, яка дестабілізує зв'язок між наночастинкою та молекулою та приводить до вивільнення лікарської речовини, що дає змогу проводити обробку ракових клітин у визначених просторово-часових інтервалах.

2.3.3. Механічні застосування

Здатність захоплювати, утримувати і керувати молекулами чи біомолекулами з нанорозмірною точністю є важливою для аналізу і розуміння біохімічних процесів. Серед робіт у цьому напрямку необхідно виокремити дослідження з розробки і використання плазмонного пінцета. У цьому підході використовується сфокусований на плазмонній наночастинці лазерний пучок для утримання і керування біомолекулами в зоні градієнта ближнього поля наночастинки при знижених інтенсивностях лазерного випромінювання. Міао та інші продемонстрували, що ЛППР-підсилене ближнє поле від масиву самоорганізованих золотих наночастинок може бути використане для утримання об'єктів до мікронного розміру при низьких інтенсивностях лазера [90]. Для досягнення кращого контролю за ЕМ полями та для збільшення продуктивності плазмонного пінцета може бути використана електромагнітна взаємодія між сусідніми плазмонними наноструктурами. Наприклад, у близько розміщеному димері з плазмонних наночастинок спостерігається стабільне утримання маленьких частинок та молекул. Григоренко та інші повідомили про утримання молекул за допомогою пари золотих наночастинок у стандартній конфігурації оптичного пінцета [3].

3. ТЕОРЕТИЧНЕ ПІДҐРУНТЯ МЕТОДІВ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ПЛАЗМОНІКИ

3.1. Поверхневий плазмон-поляритонний резонанс у тонких плівках високопровідних металів

3.1.1. Загальноприйнятий теоретичний опис явища ПППР

Поверхневі плаزمони (ПП) – це поверхневі електромагнітні збудження, які існують на межі металу з діелектриком, амплітуда яких експоненціально спадає з відстанню від поверхні поділу середовищ. У загальному випадку поверхневий плазмон можна збудити за допомогою світлової хвилі, що падає на поверхню металу з діелектрика під визначеним кутом, таким, щоб величина проекції вектора фотона на площину межі поділу дорівнювала величині вектора плазмона.

Оскільки реальна ПППР-система є багат шаровою та зазвичай містить у своєму складі тонкі металеві та діелектричні шари, а також інші компоненти, що впливають на вигляд та положення мінімуму ПППР-кривої, то для теоретичного обґрунтування її роботи потрібно розглядати загальну проблему відбиття p -поляризованого світла багат шаровою системою [91, 92]. Цю задачу можна розв’язати з використанням формалізму матриці розсіяння, яка описує загальні властивості відбиття і пропускання світла шаруватою системою [93].

Розглянемо багат шарову структуру, що складається з m шарів, які оточені двома напівнескінченими середовищами, позначеними 0 та $m + 1$ (рис. 1). Матриця розсіяння S – матриця розміру 2×2 , що пов’язує комплексні напруженості електричних полів на першій та останній межах поділу багат шарової структури:

$$\begin{bmatrix} E^+(z_{01}) \\ E^-(z_{01}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E^+(z_{m(m+1)}) \\ E^-(z_{m(m+1)}) \end{bmatrix}, \quad (1)$$

де індекси “+” та “-” позначають дві складові хвилі сумарного поля, що поширюються у додатному та від’ємному напрямках по відношенню до осі z . Матрицю S можна представити як добуток матриць меж поділу I та шарів L , що описують вплив окремих шарів та меж поділу у багат шаровій структурі:

$$S = I_{01} L_1 I_{12} L_2 \dots L_m I_{m(m+1)}. \quad (2)$$

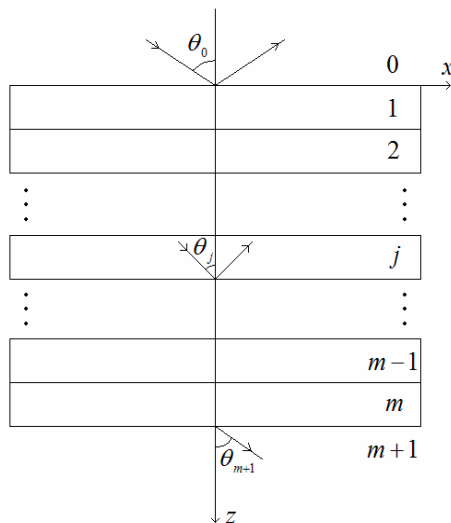


Рис. 1. Схематичне зображення багат шарової структури і поширення світла в ній.

Матриці меж поділу та шарів виглядають таким чином:

$$I_{j(j+1)} = (1/t_{j(j+1)}) \begin{bmatrix} 1 & r_{j(j+1)} \\ r_{j(j+1)} & 1 \end{bmatrix}, L_j = \begin{bmatrix} e^{i\beta_j} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_j} \end{bmatrix}, \quad (3)$$

де $t_{j(j+1)}$ та $r_{j(j+1)}$ – френелівські амплітудні коефіцієнти пропускання та відбиття p -поляризованого світла для межі $j(j+1)$, $\beta_j = 2\pi d_j \tilde{N}_j \cos \theta_j / \lambda$ – фазова товщина j -го шару, d_j – товщина j -го шару, \tilde{N}_j – комплексний показник заломлення j -го шару, θ_j – кут між напрямком поширення світла і перпендикуляром до межі поділу в j -ому шарі.

Френелівські амплітудні коефіцієнти пропускання та відбиття p -поляризованого світла для межі $j(j+1)$ задаються такими співвідношеннями [94]:

$$t_{j(j+1)} = \frac{2\tilde{N}_j \cos \theta_j}{\tilde{N}_{j+1} \cos \theta_j + \tilde{N}_j \cos \theta_{j+1}}, \quad r_{j(j+1)} = \frac{\tilde{N}_{j+1} \cos \theta_j - \tilde{N}_j \cos \theta_{j+1}}{\tilde{N}_{j+1} \cos \theta_j + \tilde{N}_j \cos \theta_{j+1}}. \quad (4)$$

Розрахувавши матрицю розсіяння багат шарової системи, можна визначити відбивну здатність багат шарової структури для p -поляризованого світла:

$$R = \left| \frac{S_{21}}{S_{11}} \right|^2, \quad (5)$$

де індекси позначають відповідні елементи матриці S . Із розрахованої залежності $R(\theta_0)$ (рис. 2) для досліджуваної багат шарової системи при куті падіння світла, який перевищує кут повного внутрішнього відбиття ($\theta_0 > \theta_{TIR}$), отримується кутове положення мінімуму θ_{SPPR} , яке відповідає виникненню явища ПППР.

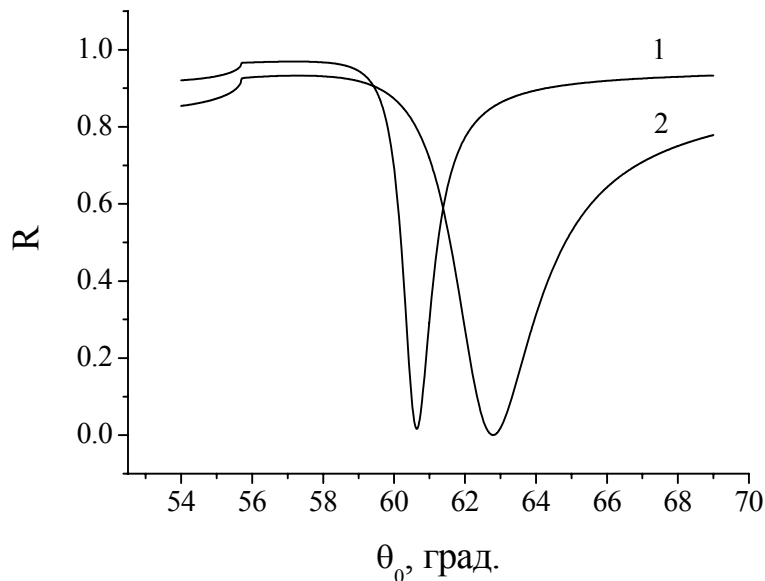


Рис. 2. Розраховані залежності інтенсивності відбиття від кута падіння світла для багат шарової ПППР-системи на основі тонких плівок срібла та золота.

3.1.2. Теоретичне підґрунтя ПППР згідно з концепцією функції Гріна

Як наголошувалось раніше, основним принципом методу поверхневого плазмон-поляритонного резонансу при вивченні фізичних властивостей покриттів на поверхні твердих тіл є вимірювання зсувів резонансного кута при наявності молекулярного покриття на чутливій поверхні сенсора [95]. Зсув кута, очевидно, залежить як від молекулярної концентрації, так і від типу молекул. Фізичні моделі, що звичайно використовуються для опису цього зміщення, базуються переважно на концепції додаткового шару на поверхні ПППР-перетворювача, який характеризується ефективною товщиною та показником заломлення, аналогічно до подібного поняття в еліпсометрії тонких плівок [95-98]. Інший підхід оснований на ідеї представлення ультратонкої плівки [99]. Основною рисою цього підходу є представлення молекулярного шару як тонкої однорідної плівки, що характеризується параметром сприйнятливості, який розрахований за допомогою самоузгоджених співвідношень для локального поля з використанням молекулярної поляризації та геометричних параметрів об'єктів на поверхні. Очевидно, що подібні підходи не дозволяють отримати інформацію про концентрацію або індивідуальні діелектричні властивості молекул на поверхні. Для опису оптичних властивостей молекулярних покриттів на поверхнях необхідно враховувати індивідуальні властивості адсорбованих молекул, їхню взаємодію із поверхнею та поверхневу молекулярну концентрацію. Бобберт та Влігер показали [100], що розв'язок задачі відбиття світла від підкладки, вкритої сферичними частинками, може бути отриманий при визначенні відбитої електромагнітної хвилі як суми плоскої френелівської хвилі і набору сферичних хвиль, які виникають при розсіянні на сферичних частинках згідно з теорією Мі. Інший метод розрахунку коефіцієнта відбиття для поверхні, вкритої шаром молекул, базується на концепції функції Гріна [101]. У наступному підрозділі висвітлено його застосування, що базується на принципі лінійного відгуку моношару неточкових білкових молекул-осциляторів, що мають форму стиснутих або видовжених еліпсоїдів.

3.1.3. Сприйнятливість та коефіцієнт відбиття молекулярного шару на поверхні

Як відмічалось у пункті 3.1.1, використання матриці розсіяння світла багатозаровою системою є найбільш поширеним підходом для розрахунку кутової залежності інтенсивності відбитого випромінювання при збудженні ПППР у конфігурації Кречмана [4]. Визначення ефективних оптичних констант у цьому підході дає наближену оцінку товщини та комплексного показника заломлення молекулярного шару, в той час як використання таких параметрів шару, як поляризованість та поверхнева концентрація молекул, при застосуванні функції Гріна значно підвищує інформативність та достовірність розрахунків. У цьому випадку, щоб розрахувати коефіцієнт відбиття, необхідно знати ефективну сприйнятливість шару молекул. Розглянемо розріджений тонкий шар органічних молекул у формі видовжених або стиснутих еліпсоїдів, що однорідно розподілені на поверхні. Згідно з методом Ліппмана-Швінгера поле у довільній точці системи можна розрахувати з використанням співвідношення [102]:

$$E_i(\vec{R}, \omega) = E_i^{(0)}(\vec{R}, \omega) - a \sum_{\alpha=1}^Q \int_{V_\alpha} d\vec{R}' G_{ij}(\vec{R}, \vec{R}', \omega) \chi_{ji}(\omega) E_l(\vec{R}', \omega), \quad (6)$$

де $E_i^{(0)}(\vec{R}, \omega)$ – зовнішнє далекодійне поле, a – коефіцієнт, що визначається системою одиниць (для СІ $a = \omega^2 / c^2 \varepsilon_0$, де ω – циклічна частота світла, c – швидкість світла, ε_0 – діелектрична проникність вакууму), Q – кількість молекул на поверхні, V_α – об'єм молекули, $\chi_{ji}(\omega)$ – молекулярна сприйнятливість, $G_{ij}(\vec{R}, \vec{R}', \omega)$ – фотонний пропагатор, що описує

поширення світла з частотою ω з точки \vec{R}' до точки \vec{R} [103]. Сума береться за всіма положеннями, які зайняті молекулами. Внаслідок того, що лінійні розміри молекул є набагато меншими, ніж довжина хвилі світла, і середні відстані між молекулами вважаються більшими, ніж лінійний розмір молекули (субмоношарове покриття), можна зробити таке наближення:

$$\sum_{\alpha} \int_{V_{\alpha}} d\vec{R}' G_{ij}(\vec{R}, \vec{R}', \omega) \chi_{jl}(\omega) E_l(\vec{R}') \approx \sum_{\alpha} G_{ij}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}, z, z_{\alpha}, \omega) \tilde{\chi}_{jl}(\omega) E_l(\vec{r}_{\alpha}, z_{\alpha}), \quad (7)$$

де $\tilde{\chi}_{jl}(\omega) = V_{\alpha} \chi_{jl}(\omega)$, \vec{r} , \vec{r}_{α} , z , z_{α} – векторні та скалярні координати точки спостереження та центра α -ї молекули. Тут $\tilde{\chi}_{jl}(\omega)$ – відгук на локальне (повне) поле, який пов'язує поляризацію молекули та локальне поле через співвідношення

$$P_j(\vec{r}_{\alpha}, z_{\alpha}, \omega) = \tilde{\chi}_{jl}(\omega) E_l(\vec{r}_{\alpha}, z_{\alpha}, \omega). \quad (8)$$

Усереднення за молекулярними координатами, коли молекули рівномірно розподілені по поверхні, виконується за допомогою співвідношення:

$$\begin{aligned} & \overline{\sum_{\alpha=1}^Q G_{ij}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}, z, z_{\alpha}, \omega) \tilde{\chi}_{jl}(\omega) E_l(\vec{r}_{\alpha}, z_{\alpha}, \omega)} = \\ & = \frac{1}{S^{Q-1}} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \sum_{\alpha=1}^Q \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^2} e^{-i\vec{k}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha})} G_{ij}(\vec{k}, z, z_{\alpha}, \omega) \tilde{\chi}_{jl}(\omega) \int \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^2} e^{-i\vec{k}'\vec{r}_{\alpha}} E_l(\vec{k}', z_{\alpha}, \omega) = \\ & = N_S \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^2} e^{-i\vec{k}\vec{r}} G_{ij}(\vec{k}, z, z_{\alpha}, \omega) \tilde{\chi}_{jl}(\omega) E_l(\vec{k}, z_{\alpha}, \omega), \end{aligned} \quad (9)$$

де S – площа поверхні, на якій розташовані Q молекул, $N_S = Q/S$ – поверхнева концентрація молекул, \vec{k} , \vec{k}' – хвильові вектори для різних точок поля. Тоді рівняння самоузгодженого поля у представленні Вейля може бути записане як

$$E_i(\vec{k}, z_{\alpha}, \omega) = E_i^{(0)}(\vec{k}, z_{\alpha}, \omega) - N_S a G_{ij}(\vec{k}, z_{\alpha}, z_{\alpha}, \omega) \tilde{\chi}_{jl}(\omega) E_l(\vec{k}, z_{\alpha}, \omega). \quad (10)$$

Виконуючи Фур'є-перетворення у площині поверхні, із співвідношення (8) отримуємо:

$$E_l(\vec{k}, z_{\alpha}, \omega) = \left(\tilde{\chi}_{jl}(\omega) \right)^{-1} P_j(\vec{k}, z_{\alpha}, \omega). \quad (11)$$

Тоді співвідношення (10) може бути переписане у формі:

$$\left(\tilde{\chi}_{ij}(\omega) \right)^{-1} P_j(\vec{k}, z_{\alpha}, \omega) = E_i^{(0)}(\vec{k}, z_{\alpha}, \omega) - N_S a G_{ij}(\vec{k}, z_{\alpha}, z_{\alpha}, \omega) P_j(\vec{k}, z_{\alpha}, \omega). \quad (12)$$

Розв'язком цього рівняння є

$$P_j(\vec{k}, z_{\alpha}, \omega) = \left[\left(\tilde{\chi}_{ji}(\omega) \right)^{-1} + N_S a G_{ij}(\vec{k}, z_{\alpha}, z_{\alpha}, \omega) \right]^{-1} E_i^{(0)}(\vec{k}, z_{\alpha}, \omega). \quad (13)$$

Тоді ефективна сприйнятливність субмоношару молекул на поверхні, що пов'язує Фур'є-трансформанти поляризації шару та зовнішнє поле, має вигляд:

$$\tilde{X}_{ij}(\vec{k}, z_{\alpha}, \omega) = \left[\left(\tilde{\chi}_{ij}(\omega) \right)^{-1} + N_S a G_{ji}(\vec{k}, z_{\alpha}, z_{\alpha}, \omega) \right]^{-1}. \quad (14)$$

Для моделювання ПППР необхідно знати коефіцієнт відбиття молекулярного шару (див. рис. 3). Для розрахунку коефіцієнта відбиття розглянемо плоске шарувате середовище, електродинамічні властивості якого описуються фотонним пропагатором $G_{ji}(\vec{k}, z, z', \omega)$. Нехай поширення світла з півпростору $z > 0$ до того ж півпростору описується фотонним пропагатором $G_{ij}^{(+,+)}(\vec{k}, z, z', \omega)$, поширення світла з півпростору $z < 0$ до півпростору $z > 0$ – фотонним пропагатором $G_{ij}^{(+,-)}(\vec{k}, z, z', \omega)$, а поширення світла з півпростору $z > 0$ до півпростору $z < 0$ – фотонним пропагатором $G_{ij}^{(-,+)}(\vec{k}, z, z', \omega)$. Тоді ефективна сприйнятливість молекулярного шару, розташованого на поверхні півпростору $z < 0$, визначається співвідношенням (14) з фотонним пропагатором $G_{ij}^{(-,-)}(\vec{k}, z, z', \omega)$.

Якщо на молекулярний шар діє поле $E_i^{(0)}(\vec{k}, z, \omega)$, відбите від шару поле може бути записане як

$$E_i^{(R)}(\vec{k}, z, \omega) = N_S G_{ij}^{(+,-)}(\vec{k}, z, z_\alpha, \omega) X_{jl}(\vec{k}, \omega) E_l^{(0)}(\vec{k}, z_\alpha, \omega). \quad (15)$$

Тоді коефіцієнт відбиття молекулярного шару, який пов'язує амплітуди відбитого шаром та падаючого p -поляризованих полів $E_p^{(R)} = R_p E_p^{(0)}$, може бути записаний у формі:

$$R_p^{(M)}(\theta, \omega) = G_{xj}^{(+,-)}(\vec{k}, z, z_\alpha, \omega) N_S X_{jx}(\vec{k}, \omega) + G_{zj}^{(+,-)}(\vec{k}, z, z_\alpha, \omega) N_S X_{jz}(\vec{k}, \omega) + \left[G_{xj}^{(+,-)}(\vec{k}, z, z_\alpha, \omega) N_S X_{jz}(\vec{k}, \omega) + G_{zj}^{(+,-)}(\vec{k}, z, z_\alpha, \omega) N_S X_{jx}(\vec{k}, \omega) \right] \cos \theta \sin \theta, \quad (16)$$

де θ – кут падіння. Оскільки відбиття світла відбувається і від молекулярного шару, і від поверхні, то повний коефіцієнт відбиття має бути записаний як сума:

$$R_p^{(T)}(\theta, \omega) = R_p^{(0)}(\theta, \omega) + R_p^{(M)}(\theta, \omega), \quad (17)$$

де $R_p^{(0)}$ – френелівський коефіцієнт відбиття для поверхні.

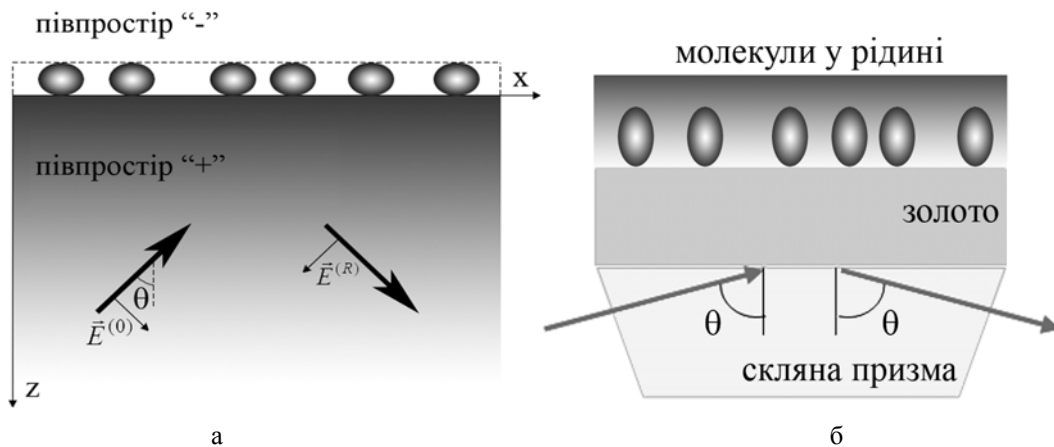


Рис. 3. (а) Відбиття світла молекулярним шаром, розташованим на поверхні. (б) Схематичне представлення системи, що досліджується.

3.2. Локалізований поверхневий плазмонний резонанс в наноструктурах золота та срібла

3.2.1. Теоретичне підґрунтя методу ЛППР

Наночастинки благородних металів виявляють властивість підтримувати локалізований поверхневий плазмонний резонанс. Конфігурація збуджених мод локалізованих плазмонів та їх частоти сильно залежать від розміру, форми та оптичних констант наночастинки, а також діелектричних властивостей навколишнього середовища [104]. У найпростішому випадку сферичної частинки, розмір якої набагато менший за довжину хвилі світла, поляризованість частинки визначається за допомогою співвідношення [31]

$$\xi_{НЧ} = 4\pi\varepsilon_0 R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{\varepsilon + 2\varepsilon_a}, \quad (18)$$

де R – радіус наночастинки, ε – діелектрична функція матеріалу частинки, ε_a – діелектрична функція середовища, що оточує частинку. Коли частота падаючого світла збігається з частотою, яка відповідає мінімальному значенню абсолютної величини знаменника $\varepsilon + 2\varepsilon_a$, відбувається збудження дипольної моди локалізованого поверхневого плазмона, що проявляється у вигляді піка у спектрі поляризованості.

Виникнення ЛППР призводить до зростання екстинкції світла наночастинками. Загальноприйнятий теоретичний метод моделювання оптичних властивостей, і, зокрема, екстинкції наночастинок, – теорія розсіяння Мі для сферичних частинок. Спектр перерізу екстинкції металеві сфери, розмір якої набагато менший, ніж довжина хвилі світла, у дипольному наближенні описується спрощеною формулою Мі [31]:

$$\sigma_{ext}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_a^{3/2} V_p \frac{\varepsilon''(\omega)}{[\varepsilon'(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon''(\omega)^2}, \quad (19)$$

де $V_p = \frac{4}{3} \pi R^3$ – об'єм наночастинки, $\varepsilon'(\omega)$ та $\varepsilon''(\omega)$ – дійсна та уявна частини діелектричної функції матеріалу частинки.

У випадку більших сферичних наночастинок потрібно враховувати моди локалізованого плазмона вищих мультипольних порядків. У рамках цього підходу перерізи екстинкції, розсіяння та поглинання світла набувають вигляду [105]:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|\vec{k}|^2} \sum_{l=1}^L (2l+1) \operatorname{Re}(a_l + b_l), \quad (20)$$

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{|\vec{k}|^2} \sum_{l=1}^L (2l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2), \quad (21)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{sca}, \quad (22)$$

$$a_l = \frac{\psi_l(y)[\psi_l'(m_2 y) - A_l \chi_l'(m_2 y)] - m_2 \psi_l'(y)[\psi_l(m_2 y) - A_l \chi_l(m_2 y)]}{\xi_l(y)[\psi_l'(m_2 y) - A_l \chi_l'(m_2 y)] - m_2 \xi_l'(y)[\psi_l(m_2 y) - A_l \chi_l(m_2 y)]}, \quad (23)$$

$$b_l = \frac{m_2 \psi_l'(y)[\psi_l'(m_2 y) - B_l \chi_l'(m_2 y)] - \psi_l'(y)[\psi_l(m_2 y) - B_l \chi_l(m_2 y)]}{m_2 \xi_l'(y)[\psi_l'(m_2 y) - B_l \chi_l'(m_2 y)] - \xi_l'(y)[\psi_l(m_2 y) - B_l \chi_l(m_2 y)]}, \quad (24)$$

$$A_l = \frac{m_2 \psi_l(m_2 x) \psi_l'(m_1 x) - m_1 \psi_l'(m_2 x) \psi_l(m_1 x)}{m_2 \chi_l(m_2 x) \psi_l'(m_1 x) - m_1 \chi_l'(m_2 x) \psi_l(m_1 x)}, \quad (25)$$

$$B_l = \frac{m_2 \psi_l(m_1 x) \psi_l'(m_2 x) - m_1 \psi_l(m_2 x) \psi_l'(m_1 x)}{m_2 \chi_l'(m_2 x) \psi_l(m_1 x) - m_1 \psi_l'(m_1 x) \chi_l(m_2 x)}, \quad (26)$$

де \vec{k} – хвильовий вектор світла в оточуючому середовищі, L – кількість врахованих мультипольних мод, $m_1 = (n_1 + ik_1) / n_0$ та $m_2 = n_2 / n_0$ – комплексні показники заломлення ядра та оболонки відносно оточуючого середовища, $x = |\vec{k}|a$, $y = |\vec{k}|b$, $a = R$ та $b = R + 2r$ – радіуси ядра та оболонки, $\psi_l(z)$, $\xi_l(z)$ та $\chi_l(z)$ – функції Ріккати–Бесселя. Значення параметра L розраховується згідно зі співвідношенням, указаним у роботі [106]:

$$L = \left[y + 4y^{\frac{1}{3}} + 2 \right], \quad (27)$$

де квадратні дужки означають заокруглення до найближчого цілого числа.

Діелектрична функція золота змінюється у відповідності із розміром наночастинки у рамках моделі зменшення середньої довжини вільного пробігу електронів. Ця модифікація проводиться шляхом введення ефективного часу релаксації електронів

$$\tau_{eff}(R) = \left(\tau_{bulk}^{-1} + A \frac{V_F}{R} \right)^{-1}, \quad (28)$$

де $\tau_{bulk} = 9,3 \cdot 10^{-15}$ с [107] – час релаксації електронів для масивного золота, $V_F = 1,4 \cdot 10^6$ м/с [108] – швидкість Фермі, R – радіус сферичної наночастинки та A – константа, яка для досліджуваних сферичних наночастинок та ізотропного поверхневого розсіяння електронів може бути прийнята рівною 1 [31, 105, 109]. Залежний від розміру час релаксації електронів використовується для модифікації значень діелектричної функції у моделі Друде–Лоренца [23, 110, 111]:

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega, R) &= \varepsilon'_{bulk}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{1}{\tau_{bulk}^2}} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{1}{\tau_{eff}^2(R)}}, \\ \varepsilon''(\omega, R) &= \varepsilon''_{bulk}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega} \left(\frac{\tau_{eff}(R)}{\omega^2 \tau_{eff}^2(R) + 1} - \frac{\tau_{bulk}}{\omega^2 \tau_{bulk}^2 + 1} \right), \end{aligned} \quad (29)$$

де $\omega_p = 1,37 \cdot 10^{16}$ рад/с [111] – плазмова частота для масивного золота. Скориговані відносно розміру оптичні константи наночастинок золота розраховуються відповідно до таких співвідношень [112]:

$$\begin{aligned} n_1(\omega, R) &= \sqrt{\frac{1}{2} \left(\varepsilon'(\omega, R) + \sqrt{\varepsilon'^2(\omega, R) + \varepsilon''^2(\omega, R)} \right)}, \\ k_1(\omega, R) &= \sqrt{\frac{1}{2} \left(-\varepsilon'(\omega, R) + \sqrt{\varepsilon'^2(\omega, R) + \varepsilon''^2(\omega, R)} \right)}. \end{aligned} \quad (30)$$

3.2.2. Використання чисельних методів у теоретичних дослідженнях явища ЛППР

Моделювання оптичних властивостей несферичних наночастинок золота, а також агрегатів та масивів наноструктур золота потребує використання значно складніших аналітичних підходів, ніж теорія розсіяння Мі, що розроблені лише для обмеженої кількості випадків або чисельних електродинамічних методів. Серед чисельних методів, що використовуються в наноплазмоніці, виокремлюють поверхнево-базовані (методи Т-матриць, поточної зшивки, моментів та узагальнена мультипольна техніка) та об'ємно-базовані (дискретна дипольна апроксимація, методи скінченних різниць у часовій області та скінченних елементів в частотній області) підходи [105]. В цьому пункті описано застосування тривимірного методу скінченних різниць у часовій області (finite-difference time-domain method, FDTD), який є чисельним методом розрахунку взаємодії електромагнітних хвиль із середовищем з довільною геометрією та кількістю оптично різнорідних компонент.

За допомогою методу FDTD можна розраховувати спектри перерізів екстинкції, розсіювання та поглинання світла, а також розподіли інтенсивності ближнього електричного поля для агрегатів та масивів наноструктур золота. Метод FDTD технічно полягає у розбитті моделі просторовою сіткою на основі елементарних комірок Йі, що пов'язані з електричними та магнітними полями (рис. 4). У вузлах цієї сітки проводиться дискретне у часі розв'язання рівнянь Максвелла за допомогою різницевого наближення з використанням часової приграничної схеми згідно з такими співвідношеннями (для немагнітних середовищ) [105, 114, 115]:

$$\begin{aligned}
 H_{x(i,j+1/2,k+1/2)}^{n+1/2} &= H_{x(i,j+1/2,k+1/2)}^{n-1/2} + \\
 &+ \frac{\Delta t}{\Delta x} \left[\left(E_{y(i,j+1/2,k+1)}^n - E_{y(i,j+1/2,k)}^n \right) - \left(E_{z(i,j+1,k+1/2)}^n - E_{z(i,j,k+1/2)}^n \right) \right], \\
 E_{x(i+1/2,j,k)}^{n+1} &= E_{x(i+1/2,j,k)}^n + \\
 &+ \frac{\Delta t}{\varepsilon_{i+1/2,j,k} \Delta x} \left[\left(H_{z(i+1/2,j+1/2,k)}^{n+1/2} - H_{z(i+1/2,j-1/2,k)}^{n+1/2} \right) - \left(H_{y(i+1/2,j,k+1/2)}^{n+1/2} - H_{y(i+1/2,j,k-1/2)}^{n+1/2} \right) \right],
 \end{aligned} \tag{31}$$

де $H^{n+1/2}$ та E^{n+1} – нові значення напруженостей магнітного та електричного полів, $H^{n-1/2}$ та E^n – старі значення напруженостей магнітного та електричного полів, індекси i, j, k визначають просторові координати ($x = i\Delta x, y = j\Delta y, z = k\Delta z$), індекс n визначає момент часу, що розглядається ($t = n\Delta t$), Δx – сітковий (просторовий) крок (вважається, що просторова ґратка однорідна ($\Delta x = \Delta y = \Delta z$)), Δt – часовий крок, ε – діелектрична проникність матеріалу у заданій нижніми індексами комірниці. Рекурсивний розв'язок співвідношень (31) на кожному часовому кроці дозволяє отримати поширення поля у всьому об'ємі моделі.

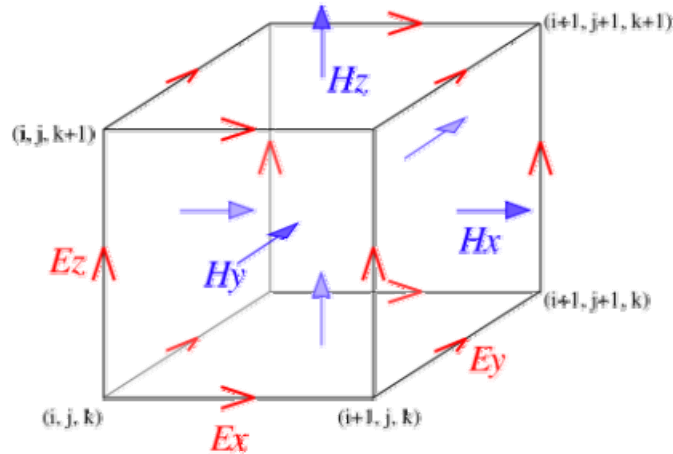


Рис. 4. Комірка Йі та розподіл компонентів векторів електричного та магнітного поля у ній [113].

Для моделювання використовуються граничні умови ідеально узгоджених шарів, які реалізуються шляхом оточення області розрахунків шарами поглинаючого матеріалу, який ослаблює хвилі, що залишають систему. Параметри та кількість поглинаючих шарів задаються таким чином, щоб хвилі, які падають на ці шари, мали якнайменший коефіцієнт відбиття при будь-яких кутах падіння та швидко згасали при поширенні у цих шарах. Якщо розглянуті системи мають площини симетрії, то для скорочення комп'ютерного часу та використання пам'яті, необхідних для розрахунків, у 2 (за наявності однієї площини симетрії) або 4 рази (за наявності двох площин симетрії) використовуються відповідні площинам симетрії системи симетричні та антисиметричні граничні умови.

З метою розрахунку перерізів екстинкції, розсіяння та поглинання світла досліджуваними системами наночастинок використовується джерело повного/розсіяного поля, що дозволяє визначити повні потоки поглинутої та розсіяної енергії, необхідні для розрахунку відповідних перерізів. Використовуване джерело світла є лінійно-поляризованим, тому для отримання відгуку системи на освітлення неполяризованим світлом проводяться два етапи моделювання з ортогональним положенням поляризації джерела світла і визначається середнє арифметичне отриманих в результаті моделювання значень перерізів.

Визначальними параметрами при моделюванні за методом FDTD, які впливають на коректність отриманих результатів, є кроки просторової ґратки Δx та часової області Δt . У більшості випадків використовується «сходинова» (staircase) неоднорідна просторова ґратка з однорідною областю перекриття, розташованою у межах металевої компоненти системи (просторовим регіоном, в якому крок просторової ґратки є значно меншим, ніж у діелектричному оточуючому середовищі) для кращого розділення межі поділу метал-діелектрик. У методі є необхідною перевірка отриманих результатів на збіжність при зменшенні розміру кроку ґратки в області перекриття, в результаті якої отримується значення кроку Δx , яке відповідає верхній межі «ділянки збіжності» (діапазону значень кроку, при використанні значень з якого розраховані спектри перерізів екстинкції збігаються). Це значення і використовується при моделюванні; воно змінюється в залежності від будови системи та розміру наночастинок, які її складають. Для задання кроку часової області Δt , який забезпечує збіжність та стабільність розрахунків, у програмному забезпеченні FDTD реалізована умова Куранта–Фрідрікса–Леві [116]

$$\Delta t \leq \frac{1}{v \sqrt{1/\Delta x^2 + 1/\Delta y^2 + 1/\Delta z^2}}, \quad (32)$$

де $v = c/\sqrt{\epsilon}$ – швидкість світла в середовищі.

Для точного визначення довжин хвиль положень максимумів змодельованих спектрів перерізів використовується параболічне наближення в околі положення абсолютного максимуму спектра.

4. ВИСНОВКИ

Молекулярна плазмоніка, що досліджує взаємодії між молекулами та поверхневими плазмонами металевих наноструктур, дає широкі можливості для виявлення, візуалізації, керування, доставки і нагрівання біологічних молекул та надає ряд потужних інструментів для біологічних та медичних досліджень. Плазмонно-підсилені теплові ефекти є базовими для фототеплової терапії та активованих світлом систем доставки ліків, які можуть надати інструментарій для боротьби з хворобами. На основі нанорозмірного ЛППР-обмеження та підсилення ЕМ полів металеві наночастинки можуть бути використані для вимірювання біологічних подій, регулювання флуоресценції та досліджень на рівні окремої молекули. Важливим застосуванням методів молекулярної плазмоніки є дослідження

різноманітних властивостей наноматеріалів та наноструктурованих систем, зокрема дослідження наноструктурованих матеріалів з унікальними оптичними властивостями, так званих метаматеріалів. Особливу увагу надається метаматеріалам, в яких можливе зворотне варіювання фізичних характеристик з динамічною зміною параметрів ЛППР.

Наведено порівняльний аналіз зазвичай використовуваного підходу для теоретичного розрахунку багат шарових систем на основі матриці розсіяння світла та запропонованого підходу з розрахунком функції Гріна у представленні електромагнітного поля за Ліппманом–Швінгером. Описано математичні моделі для розрахунку оптичних відгуків у ПППР- та ЛППР-методах дослідження шарів молекул на основі формалізму функції Гріна для конфігурації Кречмана у ПППР та в рамках апаратів теорії розсіяння Мі (для сферичних металевих наночастинок) і методу скінченних різниць у часовій області (для несферичних наночастинок та сукупностей наночастинок). Розглянуто переваги використання параметрів поляризованості та поверхневої концентрації в розрахунках молекулярних шарів над традиційним методом ефективних значень товщини та показника заломлення. Представлено математичні моделі для оптичних констант наночастинок золота. Описано загальні підходи до використання чисельних електродинамічних методів різних типів при розрахунку оптичних властивостей наносистем з вираженою неоднорідністю просторових компонент.

V.I. Chegel, A.M. Lopatynskyi

**MOLECULAR PLASMONICS –
A NOVEL RESEARCH FIELD IN MATERIALS SCIENCE AND SENSING.
APPLICATIONS AND THEORETICAL BACKGROUND (REVIEW)**

This review systematizes literature data and results of own researches in the novel scientific field – molecular plasmonics. The spectrum of applications has been summarized for molecular plasmonics that investigates interactions between molecules and surface plasmons of metallic nanostructures, provides a broad range of possibilities for detection, visualization, control, delivery and heating the biological molecules, and offers a number of powerful tools for biological and medical researches. The possibilities and recent achievements in the direction of creation of surface plasmon resonance sensors have been described. The applications of molecular plasmonics proposed in the literature for the fields of materials science, nanoscopy, photothermal therapy and nano-manipulation have been analyzed. In particular, because of the characteristic nanoscale confinement and amplification of electromagnetic fields, metallic nanoparticles can be used to measure biological events, for fluorescence regulation, and investigations at the single molecule level. An important application of molecular plasmonics methods is the study of various properties of nanomaterials and nanostructured systems, specifically, nanostructured materials with unique optical properties, the so-called metamaterials, especially those with the reversible variation of physical characteristics and the dynamic change of optical parameters. Additionally, plasmon-enhanced thermal effects are fundamental for phototherapy and light-activated drug delivery systems that can provide tools for disease control. The theoretical basis of surface plasmon resonance methods with description of mathematical models for calculation of optical responses of plasmon-molecular nanosystems based on thin metal films and nanostructures is presented. The comparative analysis of approaches for the theoretical calculation of multilayered systems based on the light scattering matrix and Green's function in the representation of the electromagnetic field by Lippmann-Schwinger, as well as the apparatus of the Mie scattering theory and the finite-difference time-domain method for metallic nanostructures is given.

Keywords: surface plasmon-polariton resonance, localized surface plasmon resonance, molecule, sensor, Green's function, Mie theory, finite-difference time-domain method.

1. Van Duyne R.P. Molecular plasmonics. *Science*. 2004. **306**, No 5698. P. 985–986.
2. Zayats M., Raitman O.A., Chegel V.I. et al. Probing antigen–antibody binding processes by impedance measurements on ion-sensitive field-effect transistor devices and complementary surface plasmon resonance analyses: Development of cholera toxin sensors. *Analyt. Chem.* 2002. **74**, No 18. P. 4763–4773.
3. Grigorenko A.N., Roberts N.W., Dickinson M.R. et al. Nanometric optical tweezers based on nanostructured substrates. *Nat. Photon.* 2008. **2**, No 6. P. 365–370.
4. Чегель В.І. Вплив діелектричних характеристик середовища та зовнішніх факторів на параметри фізичних та біологічних сенсорів на основі поверхневого плазмонного резонансу: дис. ... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.01. НАН України, Ін-т фізики напівпровідників, Київ, 2002.

5. Lavine B.K., Westover D.J., Kaval N. et al. Swellable molecularly imprinted polyN-(N-propyl) acrylamide particles for detection of emerging organic contaminants using surface plasmon resonance spectroscopy. *Talanta*. 2007. **72**, No 3. P. 1042–1048.
6. Gabai R., Sallacan N., Chegel V. et al. Characterization of the swelling of acrylamidophenylboronic acid – acrylamide hydrogels upon interaction with glucose by Faradaic impedance spectroscopy, chronopotentiometry, quartz-crystal microbalance (QCM) and surface plasmon resonance (SPR) experiments. *J. Phys. Chem. B*. 2001. **105**, No 34. P. 8196–8202.
7. Holland W.R., Hall D.G. Surface-plasmon dispersion relation: Shifts induced by the interaction with localized plasma resonances. *Phys. Rev. B*. 1983. **27**, No 12. P. 7765–7768.
8. Lyon L.A., Musick M.D., Smith P.C. et al. Surface plasmon resonance of colloidal Au-modified gold films. *Sens. Actuators, B*. 1999. **54**, No 1. P. 118–124.
9. Lyon L.A., Musick M.D., Natan M.J. Colloidal Au-enhanced surface plasmon resonance immunosensing. *Anal. Chem.* 1998. **70**, No 24. P. 5177–5183.
10. Schultz D.A. Plasmon resonant particles for biological detection. *Curr. Opin. Biotechnol.* 2003. **14**, No 1. P. 13–22.
11. He L., Musick M.D., Nicewarner S.R. et al. Colloidal Au-enhanced surface plasmon resonance for ultrasensitive detection of DNA hybridization. *J. Am. Chem. Soc.* 2000. **122**, No 38. P. 9071–9077.
12. Zayats M., Pogorelova S.P., Kharitonov A.B. Au nanoparticle-enhanced surface plasmon resonance sensing of biocatalytic transformations. *Chem. Eur. J.* 2003. **9**, No 24. P. 6108–6114.
13. Lioubashevski O., Chegel V.I., Patolsky F. et al. Enzyme-catalyzed bio-pumping of electrons into Au-nanoparticles: A surface plasmon resonance and electrochemical study. *J. Amer. Chem. Soc.* 2004. **126**, No 22. P. 7133–7143.
14. Raitman O.A., Katz E., Willner I. et al. Photonic transduction of a three-state electronic memory and of electrochemical sensing of NADH using surface plasmon resonance spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. **40**, No 19. P. 3649–3652.
15. Tian L., Qiu J., Zhou Y.-C. et al. Application of polypyrrole/GO_x film to glucose biosensor based on electrochemical-surface plasmon resonance technique. *Microchim. Acta*. 2010. **169**. P. 269–275.
16. Kang X., Cheng G., Dong S. A novel electrochemical SPR biosensor. *Electrochem. Commun.* 2001. **3**. P. 489–493.
17. Wang S., Boussaad S., Wong S. et al. High-sensitivity Stark spectroscopy obtained by surface plasmon resonance measurement. *Anal. Chem.* 2000. **72**. P. 4003–4008.
18. Heaton R.J., Peterson A.W., Georgiadis R.M. Electrostatic surface plasmon resonance: Direct electric field-induced hybridization and denaturation in monolayer nucleic acid films and label-free discrimination of base mismatches. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2001. **98**. P. 3701–3704.
19. Morrow R., McKenzie D.R., Bilek M.M.M. et al. Electric field effects on adsorption/desorption of proteins and colloidal particles on a gold film observed using surface plasmon resonance. *Phys. B: Phys. Cond. Matt.* 2007. **394**. P. 203–207.
20. Lee K.-S., El-Sayed M.A. Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: Sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition. *J. Phys. Chem. B*. 2006. **110**, No 39. P. 19220–19225.
21. Yan S., Wang Y., Wen T. et al. A study on the optical absorption properties of dielectric-mediated gold nanoshells. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2006. **33**, No 1. P. 139–143.
22. Xu H., Kall M. Modeling the optical response of nanoparticle-based surface plasmon resonance sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2002. **87**, No 2. P. 244–249.
23. Westcott S.L., Jackson J.B., Radloff C. et al. Relative contributions to the plasmon line shape of metal nanoshells. *Phys. Rev. B*. 2002. **66**. 155431.
24. Haes A.J., Zou S., Schatz G.C. et al. A nanoscale optical biosensor: The long range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004. **108**, No 1. P. 109–116.
25. Murray W.A., Auguie B., Barnes W.L. Sensitivity of localized surface plasmon resonances to bulk and local changes in the optical environment. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009. **113**, No 13. P. 5120–5125.
26. Malinsky M.D., Kelly K.L., Schatz G.C. et al. Chain length dependence and sensing capabilities of the localized surface plasmon resonance of silver nanoparticles chemically modified with alkanethiol self-assembled monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* 2001. **123**, No 7. P. 1471–1482.
27. Khlebtsov B.N., Khlebtsov N.G. Biosensing potential of silica/gold nanoshells: Sensitivity of plasmon resonance to the local dielectric environment. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2007. **106**, No 1. P. 154–169.
28. Khlebtsov N.G., Bogatyrev V.A., Khlebtsov B.N. et al. A multilayer model for gold nanoparticle bioconjugates: Application to study of gelatin and human IgG adsorption using extinction and light scattering spectra and the dynamic light scattering method. *Colloid J.* 2003. **65**, No 5. P. 622–635.
29. Khlebtsov N.G. Optical models for conjugates of gold and silver nanoparticles with biomacromolecules. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2004. **89**, No 1–4. P. 143–153.
30. Wu D., Xu X., Liu X. Tunable near-infrared optical properties of three-layered metal nanoshells. *J. Chem. Phys.* 2008. **189**, No 7. P. 074711.

31. Kreibig U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters*. Berlin: Springer-Verlag, 1995.
32. Mock J.J., Smith D.R., Schultz S. Local refractive index dependence of plasmon resonance spectra from individual nanoparticles. *Nano Lett.* 2003. **3**, P. 485–491.
33. Mock J.J., Barbic M., Smith D.R. et al. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *J. Chem. Phys.* 2002. **116**, No 15. P. 6755–6759.
34. Su K.H., Wei Q.H., Zhang X. et al. Interparticle coupling effects on plasmon resonances of nanogold particles. *Nano Lett.* 2003. **3**, No 8. P. 1087–1090.
35. Dirix Y., Bastiaansen C., Caseri W. et al. Oriented pearl-necklace arrays of metallic nanoparticles in polymers: A new route toward polarization-dependent color filters. *Adv. Mater.* 1999. **11**, No 3. P. 223–227.
36. Canfield B.K., Kujala S., Kauranen M. et al. Remarkable polarization sensitivity of gold nanoparticle arrays. *Appl. Phys. Lett.* 2005. **86**, No 18. P. 183109–183111.
37. Malinsky M.D., Kelly K.L., Schatz G.C. et al. Nanosphere lithography: Effect of substrate on the localized surface plasmon resonance spectrum of silver nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* 2001. **105**, No 12. P. 2343–2350.
38. Haynes C.L., Van Duyne R.P. Dichroic optical properties of extended nanostructures fabricated using angle-resolved nanosphere lithography. *Nano Lett.* 2003. **3**, No 7. P. 939–943.
39. Riboh J.C., Haes A.J., McFarland A.D. et al. A nanoscale optical biosensor: Real-time immunoassay in physiological buffer enabled by improved nanoparticle adhesion. *J. Phys. Chem. B.* 2003. **107**, No 8. P. 1772–1780.
40. Chumanov G., Malinich S. Coupled planar silver nanoparticle arrays as refractive index sensors. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 2006. **8**. P. 144–147.
41. Yonzon C.R., Jeoung E., Zou S.L. et al. A comparative analysis of localized and propagating surface plasmon resonance sensors: The binding of Concanavalin A to a monosaccharide functionalized self-assembled monolayer. *J. Am. Chem. Soc.* 2004. **126**, No 39. P. 12669–12676.
42. Haes A.J., Chang L., Klein W.L. et al. Detection of a biomarker for Alzheimer's disease from synthetic and clinical samples using a nanoscale optical biosensor. *J. Am. Chem. Soc.* 2005. **127**, No 7. P. 2264–2271.
43. Sonnichsen C., Reinhard B.M., Liphardt J. et al. A molecular ruler based on plasmon coupling of single gold and silver nanoparticles. *Nat. Biotechnol.* 2005. **23**, No 6. P. 741–745.
44. Pryce I.M., Kelaita Y.A., Aydin K. et al. Compliant metamaterials for resonantly enhanced infrared absorption spectroscopy and refractive index sensing. *ACS Nano*. 2011. **5**, No 10. P. 8167–8174.
45. Haes A.J., Zou S., Zhao J. et al. Localized surface plasmon resonance spectroscopy near molecular resonances. *J. Amer. Chem. Soc.* 2006. **128**, No 33. P. 10905–10914.
46. Wiederrecht G.P., Wurtz G.A., Hranisavljevic J. Coherent coupling of molecular excitons to electronic polarizations of noble metal nanoparticles. *Nano Lett.* 2004. **4**, No 11. P. 2121–2125.
47. Fofang N.T., Park T.H., Neumann O. et al. Plexcitonic nanoparticles: Plasmon-exciton coupling in nanoshell-J-aggregate complexes. *Nano Lett.* 2008. **8**, No 10. P. 3481–3487.
48. Ni W., Ambjornsson T., Apell S.P. et al. Observing plasmonic – molecular resonance coupling on single gold nanorods. *Nano Lett.* 2009. **10**, No 1. P. 77–84.
49. Zheng Y.B., Juluri B.K., Jensen L.L. et al. Dynamically tuning plasmon-exciton coupling in arrays of nanodisk-J-aggregate complexes. *Adv. Mater.* 2010. **22**, No 32. P. 3603–3607.
50. Chumanov G., Sokolov K., Gregory B.W. et al. Colloidal metal films as a substrate for surface-enhanced spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*. 1995. **99**, No 23. P. 9466–9471.
51. Tam F., Goodrich G.P., Johnson B.R. et al. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence. *Nano Lett.* 2007. **7**, No 2. P. 496–501.
52. Xu S., Cao Y., Zhou J. et al. Plasmonic enhancement of fluorescence on silver nanoparticle films. *Nanotechnology*. 2011. **22**, No 27. P. 275715.
53. Kuhn S., Hekanson U., Rogobete L. et al. Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna. *Phys. Rev. Lett.* 2006. **97**, No 1. P. 017402.
54. Zhang J., Fu Y., Chowdhury M.H. et al. Metal-enhanced single-molecule fluorescence on silver particle monomer and dimer: Coupling effect between metal particles. *Nano Lett.* 2007. **7**, No 7. P. 2101–2107.
55. Krutyakov Y.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Y. et al. Synthesis and properties of silver nanoparticles: Advances and prospects. *Russian Chem. Rev.* 2008. **77**, No 3. P. 233–257.
56. Chen Y., Munechika K., Ginger D.S. Dependence of fluorescence intensity on the spectral overlap between fluorophores and plasmon resonant single silver nanoparticles. *Nano Lett.* 2007. **7**, No 3. P. 690–696.
57. Geddes C.D., Parfenov A., Roll D. et al. Electrochemical and laser deposition of silver for use in metal-enhanced fluorescence. *Langmuir*. 2003. **19**, No 15. P. 6236–6241.
58. Gartia M.R., Hsiao A., Sivaguru M. et al. Enhanced 3D fluorescence live cell imaging on nanoplasmonic substrate. *Nanotechnology*. 2011. **22**, No 36. P. 365203.
59. Drozdowicz-Tomsia K., Goldys E.M. Gold and silver nanowires for fluorescence enhancement. *Nanowires – Fundamental Research*. Rijeka, Croatia: InTech, 2011. P. 309–332.
60. Kruszewski S., Wybranowski T., Cyrankiewicz M. et al. Enhancement of FITC fluorescence by silver colloids and silver island films. *Acta Phys. Polon.* 2008. **113**, No 6. P. 1599–1608.

61. Sorokin A.V., Zabolotskii A.A., Pereverzev N.V. et al. Metal-enhanced fluorescence of pseudoisocyanine J-aggregates formed in layer-by-layer assembled films. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015. **119**, No 5. P. 2743–2751.
62. Sorokin A.V., Zabolotskii A.A., Pereverzev N.V. et al. Plasmon controlled exciton fluorescence of molecular aggregates. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014. **118**, No 14. P. 7599–7605.
63. Dragan A.I., Geddes C.D. Excitation volumetric effects (EVE) in metal-enhanced fluorescence. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. **13**, No 9. P. 3831–3838.
64. Kuhn S., Hakanson U., Rogobete L. et al. On-command enhancement of single molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nano-antenna. *Phys. Rev. Lett.* 2005. **97**. P. 017402.
65. Bharadwaj P., Novotny L. Spectral dependence of single molecule fluorescence enhancement. *Opt. Exp.* 2007. **21**. P. 14266–14274.
66. Kang X., Jin Y., Cheng G. et al. In situ analysis of electropolymerization of aniline by combined electrochemistry and surface plasmon resonance. *Langmuir*. 2002. **18**. P. 1713–1718.
67. Chegel V., Raitman O., Katz E. et al. Photonic transduction of electrochemically-triggered redox-functions of polyaniline films using surface plasmon resonance spectroscopy. *Chem. Commun.* 2001. P. 883–884.
68. Damos F.S., Luz R.C.S., Kubota L.T. Study of poly (methylene blue) ultrathin films and its properties by electrochemical surface plasmon resonance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2005. **581**, No 2. P. 231–240.
69. Akkilic N., Mustafaev M., Chegel V. Conformational dynamics of poly(acrylic acid)-bovine serum albumin polycomplexes at different pH conditions. *Macromolecular Symposia*. 2008. **269**, No 1. P. 138–144.
70. Templeton A.C., Pietron J.J., Murray R.W. et al. Solvent refractive index and core charge influences on the surface plasmon absorbance of alkanethiolate monolayer-protected gold clusters. *J. Phys. Chem. B*. 2000. **104**, No 3. P. 564–570.
71. Juluri B.K., Zheng Y.B., Ahmed D. et al. Effects of geometry and composition on charge-induced plasmonic shifts in gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*. 2008. **112**, No 19. P. 7309–7317.
72. Zayats M., Kharitonov A.B., Pogorelova S.P. et al. Probing photoelectrochemical processes in Au-CdS nanoparticle arrays by surface plasmon resonance: Application for the detection of acetylcholine esterase inhibitors. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. **125**, No 51. P. 16006–16014.
73. Austin D., Mullin N., Bismuto A. et al. Transmission properties of plasmonic metamaterial quantum cascade lasers. *IEEE Photonics Technol. Lett.* 2010. **22**, No 16. P. 1217–1219.
74. Ren M., Jia B., Ou J.-Y. et al. Nanostructured plasmonic medium for terahertz bandwidth all-optical switching. *Adv. Mater.* 2011. **23**, No 46. P. 5540–5544.
75. Gu Y., Li Q., Xiao J. et al. Plasmonic metamaterials for ultrasensitive refractive index sensing at near infrared. *J. Appl. Phys.* 2011. **109**, No 2. P. 023104.
76. Kabashin A.V., Evans P., Pastkovsky S. et al. Plasmonic nanorod metamaterials for biosensing. *Nature Materials*. 2009. **8**, No 11. P. 867–871.
77. Zhang X., Sun B., Friend R. et al. Metallic photonic crystals based on solution-processible gold nanoparticles. *Nano Lett.* 2006. **6**, No 4. P. 651–655.
78. Malynych S., Chumanov G. Light-induced coherent interactions between silver nanoparticles in two-dimensional arrays. *J. Amer. Chem. Soc.* 2003. **125**, No 10. P. 2896–2898.
79. Aslan K., Leonenko Z., Lakowicz J.R. et al. Fast and slow deposition of silver nanorods on planar surfaces: Application to metal-enhanced fluorescence. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005. **109**, No 8. P. 3157–3162.
80. Zheng Y.B., Yang Y.-W., Jensen L. et al. Active molecular plasmonics: Controlling plasmon resonances with molecular switches. *Nano Lett.* 2009. **9**, No 2. P. 819–825.
81. Jonsson M.P., Dahlin A.B., Feuz L. et al. Locally functionalized short-range ordered nanoplasmonic pores for bioanalytical sensing. *Analyt. Chem.* 2010. **82**, No 5. P. 2087–2094.
82. Shim J.-Y., Gupta V.K. Reversible aggregation of gold nanoparticles induced by pH dependent conformational transitions of a self-assembled polypeptide. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. **316**, No 2. P. 977–983.
83. Iyer K.S., Zdyrko B., Malynych S. et al. Reversible submergence of nanoparticles into ultrathin block copolymer films. *Soft Matter*. 2011. **7**, No 6. P. 2538–2542.
84. Otsuka H., Akiyama Y., Nagasaki Y. et al. Quantitative and reversible lectin-induced association of gold nanoparticles modified with alpha-lactosyl-omega-mercapto-poly (ethylene glycol). *J. Amer. Chem. Soc.* 2001. **123**, No 34. P. 8226–8230.
85. Estrada L.C., Gratton E. 3D nanometer images of biological fibers by directed motion of gold nanoparticles. *Nano Lett.* 2011. **11**, No 11. P. 4656–4660.
86. Elliott A.M., Stafford R.J., Schwartz J. et al. Laser-induced thermal response and characterization of nanoparticles for cancer treatment using magnetic resonance thermal imaging. *Med. Phys.* 2007. **34**, No 7. P. 3102–3108.
87. Stern J. M., Stanfield J., Kabbani W. et al. Selective prostate cancer thermal ablation with laser activated gold nanoshells. *J. Urol.* 2008. **179**, No 2. P. 748–753.

88. El-Sayed I.H., Huang X., El-Sayed M.A. Selective laser photo-thermal therapy of epithelial carcinoma using anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles. *Cancer Lett.* 2006. **239**, No 1. P. 129–135.
89. Luo Y.L., Shiao Y.S., Huang Y.F. Release of photoactivatable drugs from plasmonic nanoparticles for targeted cancer therapy. *ACS Nano.* 2011. **5**, No 10. P. 7796–7804.
90. Miao X.Y., Lin L.Y. Large dielectrophoresis force and torque induced by localized surface plasmon resonance of Au nanoparticle array. *Opt. Lett.* 2007. **32**, No 3. P. 295–297.
91. Lopatynskiy A.M., Lopatynska O.G., Guiver M.D. et al. Factor of interfacial potential for the surface plasmon-polariton resonance sensor response. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics.* 2008. **11**, No 4. P. 329–336.
92. Chegel V., Chegel Yu., Guiver M.D. et al. 3D-quantification of biomolecular covers using surface plasmon-polariton resonance experiment. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2008. **134**, No 1. P. 66–71.
93. Аззам Р., Башара Н.; пер. с англ. под ред. А. В. Ржанова, К. К. Свиташева. *Эллипсометрия и поляризованный свет.* Москва: Мир, 1981.
94. Борн М., Вольф Э.; пер. с англ. С. Н. Бреуса, А. И. Головашкина, А. А. Шубина. *Основы оптики.* Москва: Наука, 1973.
95. Lofas S., Malmqvist M., Ronnberg I. et al. Bioanalysis with surface plasmon resonance. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 1991. **5**, No 1-4. P. 79–84.
96. Matsubara K., Kawata S., Minami S. Optical chemical sensor based on surface plasmon measurement. *Appl. Opt.* 1988. **27**, No 6. P. 1160–1163.
97. Advincula R., Aust E., Meyer W. In situ investigations of polymer self-assembly solution adsorption by surface plasmon spectroscopy. *Langmuir.* 1996. **12**, No 15. P. 3536–3540.
98. Johansen K., Lundström I., Liedberg B. Sensitivity deviation: instrumental linearity errors that influence concentration analyses and kinetic evaluation of biomolecular interactions. *Biosensors and Bioelectronics.* 2000. **15**, No 9. P. 5003–509.
99. Borschagovski E.G., Gecko O.M., Lozovski V.Z. Ellipsometry of ultra thin films. *Opt. Spectrosc.* 1989. **66**. P. 1345–1348.
100. Bobbert P.A., Vlieger J. Light scattering by a sphere on a substrate. *Physica A.* 1986. **137**, No 1. P. 209–242.
101. Shirshov Yu.M., Chegel V.I., Subbota Yu.V. Determination of dielectric constant and thickness of thin biological layers using surface plasmon resonance. *Proc. SPIE.* 1995. **2648**. P. 118–123.
102. Lozovski V. Susceptibilities of nano-particles at the surface of a solid. *Low-dimensional Systems and Nanostructures. Physica E.* 2001. **9**, No 4. P. 642–651.
103. Keller O. Local fields in the electrostatics of mesoscopic media. *Phys. Rep.* 1996. **268**, No 2. P. 85–262.
104. Lopatynskiy A., Lopatynska O., Guo L.J. Localized surface plasmon resonance biosensor: theoretical study of sensitivity – extended Mie approach. Part I. *IEEE Sensors Journal.* 2011. **11**, No 2. P. 361–369.
105. Dmitruk N.L., Goncharenko A.V., Venger E.F. *Optics of Small Particles and Composite Media.* Kyiv: Naukova dumka, 2009.
106. Bohren C.F., Huffman D.R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles.* New York: Wiley-Interscience, 1983.
107. Johnson P.B., Christy R.W. Optical constants of the noble metals. 1972. *Phys. Rev. B.* **6**. P. 4370–4379.
108. Lide R.D. (Ed.) *Handbook of Chemistry and Physics, 84th ed.* Boca Raton, FL: CRC Press, 2004.
109. Гусев А.И., Ремпель А.А. *Нанокристаллические материалы.* Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2001.
110. Chen K.P., Drachev V.P., Borneman J.D. et al. Drude relaxation rate in grained gold nanoantennas. *Nano Lett.* 2010. **10**, No 3. P. 916–922.
111. Fox M. *Optical Properties of Solids.* New York: Oxford University Press, 2001.
112. Bass M. (Ed.) *Handbook of Optics.* New York: McGraw-Hill, 1995.
113. Kung F.W.L. Modeling of electromagnetic wave propagation in printed circuit board and related structures: PhD thesis. Universiti Telekom Sdn Bhd, Multimedia University. Melaka, Malaysia, 2003.
114. Vial A., Grimault A., Macias D. et al. Improved analytical fit of gold dispersion: Application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method. 2005. *Phys. Rev. B.* **71**. P. 085416.
115. Schneider J.B. Understanding the finite-difference time-domain method. School of Electrical Engineering and Computer Science, Washington State University, 2010. URL: <http://www.eecs.wsu.edu/~schneidj/ufdtd> (Last accessed: 13.11.2018).
116. Климов В. В. *Наноплазмоника.* Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2009.

Інститут фізики напівпровідників
ім. В.С. Лашкарьова НАН України
41, проспект Науки,
03680 Київ, Україна
E-mail: vchel11@yahoo.com

Отримано 19.11.2018