

УДК 621.383

**А.К. Сарычев¹, А.В. Иванов¹, И.В. Быков¹, М.С. Шестопалова^{2,3},
В.А. Олейников^{2,3}, Басманов Д.В.⁴, Прусаков К.А.⁴, К.Е. Мочалов²**

¹Институт теоретической и прикладной электродинамики
Российской академии наук, Москва, Российская Федерация

²Институт биоорганической химии Российской академии наук,
Москва, Российская Федерация

³Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
Москва, Российская Федерация

⁴ФГБУ ФНКЦ ФХМ им. Ю.М. Лопухина ФМБА России, г. Москва

ГИГАНТСКОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛ В СФЕРИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКЕ

В работе рассматривается электродинамическая модель излучения молекул, помещенных в металлическую оболочку. Модель качественно описывает усиление сигнала гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) от сферических наночастиц, покрытых тонкой серебряной пленкой. Рассчитано изменение сигнала ГКР в зависимости от толщины нанослоя металла поверх сферических частиц. Излучающий молекулярный диполь взаимодействует с металлической оболочкой и возбуждает поверхностные плазмоны. Плазмонные колебания достигают максимума, когда частота диполя близка к плазмонному резонансу металлической оболочки, а сам диполь находится вблизи плазмонной оболочки. Теоретически показано, что интенсивность вторичного излучения, генерируемого сферическими наночастицами и покрытыми серебряной пленкой толщиной в несколько нанометров, может достигать до шести и более порядков величины. Эффект десятикратного усиления сигнала ГКР экспериментально продемонстрирован на примере большого ансамбля единичных микросфер полистирола со средним диаметром около 300 нм, покрытых нанослоем серебра, которые имеют характерные стоксовы частоты 1001, 1602 см⁻¹. Мы полагаем, что десятикратное усиления комбинационного рассеяния осуществляется за счет электромагнитного механизма усиления.

Ключевые слова: поверхностный плазмон, плазмонный резонанс, металлический резонатор, усиление излучения, гигантского комбинационного рассеяние, полистирольные микросферы.

**A.K. Sarychev¹, A.V. Ivanov¹, I.V. Bykov¹, M.S. Shestopalova^{2,3},
V.A. Oleinikov^{2,3}, Basmanov D.V. ⁴, Prusakov K.A. ⁴, K.E. Mochalov²**

¹Institute of Theoretical and Applied Electrodynamics,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

²Shemyakin-Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

³National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russian Federation

⁴Lopukhin Federal research and clinical center of physical-chemical medicine

GIANT RAMAN RADIATION FROM MOLECULES IN A SPHERICAL METAL SHELL

The work considers an electrodynamic model of radiation from molecules placed in a metal shell. The model qualitatively describes the enhancement of the surface-enhanced Raman scattering (SERS) signal from spherical nanoparticles coated with a thin silver film. The change in the SERS signal is calculated depending on the thickness of the metal nanolayer on top of the spherical particles. The radiating molecular dipole interacts with the metal shell and excites surface plasmons. Plasmonic oscillations reach a maximum when the frequency of the dipole is close to the plasmon resonance of the metal shell, and the dipole itself is close to the plasmonic shell. It has been theoretically shown that the intensity of secondary radiation generated by spherical nanoparticles coated with a silver film several nanometers thick can reach up to six or more orders of magnitude. The effect of a tenfold amplification of the SERS signal was experimentally demonstrated using the example of a large ensemble of single polystyrene microspheres with an average diameter of about 300 nm, coated with a silver nanolayer, which have characteristic Stokes frequencies of 1001 cm⁻¹, 1602 cm⁻¹. We believe that the tenfold enhancement of Raman scattering is due to the electromagnetic amplification mechanism.

Keywords: surface plasmon, plasmon resonance, metal resonator, radiation enhancement, SERS, polystyrene microspheres.

Введение

Явление гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) открыто уже почти как полвека, но, спустя столь значительное время для развития науки, интерес к ГКР лишь растет благодаря важным практическим применениям в самых разных областях [1-4]. Причиной возрастания интереса во многом является развитие нанотехнологических подходов, благодаря которым удастся преодолеть одно из основных ограничений метода ГКР, а именно его недостаточную воспроизводимость как с точки зрения получаемых результатов, так и трудностей в приготовлении стандартизованных ГКР-усиливающих структур.

Известно, что в усиление сигнала комбинационного рассеяния (КР) вносит вклад как электромагнитный механизм, так и молекулярный (химический) [5], обусловленный формированием сильной связи исследуемой молекулы с поверхностью металла и образованием новых

энергетических уровней в системе адсорбент-адсорбат при гибридизации орбиталей адсорбированных молекул с орбиталями металла [6, 7]. Возникающие при этом дополнительные энергетические уровни позволяют реализовать резонансное комбинационное рассеяние, цена которому – кардинальное изменение спектров ГКР по сравнению со спектрами не усиленного, классического комбинационного рассеяния данного соединения и возникающие в результате трудности в интерпретации получаемых результатов. Кроме того, такой «химический» механизм является близкодействующим, усиливая комбинационное рассеяние от молекул, непосредственно связанных с поверхностью металла. Поскольку его вклад составляет всего до двух порядков величины [8, 9], в большинстве случаев предпочтение отдается структурам, обеспечивающим усиление по электромагнитному механизму. При этом локализованные плазмоны на поверхностных неоднородностях или в наночастицах индуцируют вблизи поверхности металла значительное усиление электромагнитного поля, что приводит к значительному усилению оптических эффектов от молекул, находящихся в этих областях. Как правило, влияние на структуру молекулы незначительно, и получаемые спектры ГКР оказываются сходными со спектрами обычного комбинационного рассеяния исследуемого вещества. Кроме того, поле может быть дополнительно усилено за счет эффекта «громоотвода» – увеличения напряженности поля вблизи участков поверхности наибольшей кривизны (острия, кромки) [10–12], что следует, например, из элементарного решения уравнения Лапласа.

Традиционно для получения спектров усиленного комбинационного рассеяния применяются ГКР-активные структуры в виде наноструктурированных поверхностей или наночастицы. Такие структуры часто применяются для исследования биологических тканей, клеток, а также для регистрации сложных биологических объектов: бактерий, вирусов, белков, ферментов, единичных биомолекул и их комплексов [13–15]. Так, например, разработка методов формирования упорядоченных серебряных наноструктур, выступающих в роли плазмонных резонаторов, позволила реализовать системы для обнаружения гликированных белков и сахаров [16–20]. Основными требованиями для таких ГКР-активных структур являются однородность усиления по поверхности, воспроизводимость характеристик, устойчивость во времени и, в случае биомедицинского применения, – биосовместимость.

В биологических приложениях весьма популярны золотые или серебряные наночастицы, позволяющие направленно локализовать их в заданных областях биологических объектов [21, 22]. Совместно с конфокальной микроскопией КР это позволяет получать информацию о составе и распределении нанообъектов в биологических объектах, включая живые организмы.

В последние годы исследования в области развития и применения ГКР резко активизировались. Это связано, во-первых, с развитием вычислительной техники – к настоящему времени разработаны вычислительные модели и компьютерные программы, позволяющие конструировать новые ГКР-усиливающие структуры с желаемыми свойствами, а во-вторых, с развитием нанотехнологических процедур, открывающих возможность массово воспроизводить такие структуры с высокой точностью [9, 23, 24].

Несмотря на все современные успехи метода ГКР, практически достигаемое усиление комбинационного рассеяния не выходит на свой максимально возможный уровень, позволяющий детектировать ультранизкие концентрации аналитов. Во многом это связано с наличием больших омических потерь в металлических наночастицах, которые вызывают выделение большого количества тепла [25]. Не менее актуальной задачей, по сравнению с достижением максимума усиления, является увеличение селективности существующих ГКР-структур, для решения задачи выделения спектра искомого вещества из большого набора спектров. Для решения указанных задач в последние годы возрос интерес к активному использованию высокодобротных металл-диэлектрических микрорезонаторов, фокусирующих электромагнитную энергию [26-28]. Однако, несмотря на значительный прорыв в этой области, по-прежнему нет полной ясности в характере взаимодействия оптических лазерных полей с молекулами, нанесенными на поверхность микрорезонаторов такого типа. Как уже было изложено выше, основной вклад в усиление сигнала комбинационного рассеяния вносит «электромагнитный фактор», в то время как «химический фактор» достигает всего двух порядков. При этом чаще всего разные спектральные линии усиливаются по-разному, что трудно понять, если считать, что взаимодействие исчерпывается возбуждением молекулы коллективным плазмонным полем. Таким образом, остается существенная возможность того, что наличие химической связи по-прежнему может оставаться решающим фактором

в достижении предельных значений усиления в ГКР. Иными словами, приходится констатировать, что на данный момент отсутствует достаточно полное описание всех основных типов взаимодействий в системе электромагнитное поле/ГКР-активная система/аналит, которое позволило бы сделать прорыв в создании действительно эффективных ГКР-сенсоров. Для лучшего понимания ГКР от биологических объектов в данной работе представлена простая электродинамическая модель излучения молекул, помещенных в металлическую оболочку. Модель качественно описывает усиление сигнала ГКР сферическими диэлектрическими частицами, имитирующими глобулы белков, и покрытыми тонкой серебряной пленкой. В работе также экспериментально исследуется усиление сигнала ГКР модельными сферическими диэлектрическими частицами на примере микросфер полистирола, покрытых серебром.

Электромагнитная дипольная модель излучения молекул

Предложена электродинамическая модель излучения молекул, помещенных в металлическую оболочку. Модель качественно описывает усиление сигнала гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) от глобул белков, покрытых тонкой серебряной пленкой. Модель позволяет оценить изменение сигнала ГКР в зависимости от толщины нанослоя металла поверх глобулы белка. Излучающий молекулярный диполь взаимодействует с металлической оболочкой и возбуждает поверхностные плазмоны. Плазмонные колебания достигают максимума, когда частота диполя близка к плазмонному резонансу металлической оболочки, а сам диполь находится вблизи плазмонной оболочки. Эффективный диполь коллективного электронного колебания может быть намного больше молекулярного диполя, который усиливается сам по себе из-за классического эффекта ГКР. Поэтому усиление излучения за счет металлической оболочки умножается на коэффициент усиления ГКР, который обусловлен прямым взаимодействием молекулярного диполя с поверхностью металла. Таким образом излучение значительно усиливается. В расчетах излучающий диполь находится вблизи внутренней поверхности диэлектрической сферы с показателем преломления 1,5 и диаметром 300 нм, Сфера покрыта тонким слоем серебра. Расстояние от диполя до серебряной оболочки выбрано 1 нм. Тонкая металлическая оболочка, натянутая на диэлектрический шар, действует на добротный резонатор, который усиливает поле диполя. Поскольку

процесс комбинационного рассеяния считается некогерентным, в расчетах не учитывается взаимодействие между диполями и рассматривается только один диполь. Такое допущение сделано для упрощения рассмотрения, хотя в действительности диполи могут, вообще говоря, взаимодействовать через обмен плазмонами, возбуждаемыми в металлической оболочке.

Электрические поля колеблющегося электрического точечного диполя в металлической оболочке были получены в программе Комсол, которая решает полную систему уравнений Максвелла методом конечных элементов. Компоненты электрических полей рассчитывались с металлической оболочкой и без нее, соответственно, во всей области моделирования. Идеально согласованные слои (perfectly matched layers) использовались как условие излучения на бесконечности.

Рассчитано усиление плотности потока энергии электромагнитного поля S , излучаемого диполем, расположенным вблизи сферической серебряной оболочки на расстоянии 1 нм от ее внутренней поверхности, по отношению к плотности потока энергии электромагнитного поля S_0 , излучаемого диполем в вакууме. Усиление излучения S/S_0 в зависимости от толщины серебряной оболочки d при фиксированной длине волны $\lambda = 852$ нм и диаметре сферы 300 нм (рис. 1). Напряженность интенсивности внешнего электрического поля $|E/E_0|^2$ для соответствующих резонансных толщин показана на рис. 2.

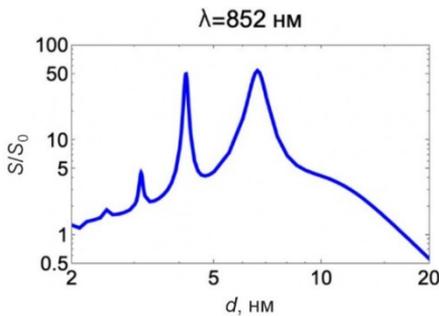


Рис. 1. Усиление излучения S/S_0 диполя, расположенного на расстоянии 1 нм от серебряной оболочки сферы диаметром 300 нм в зависимости от толщины серебряной оболочки d

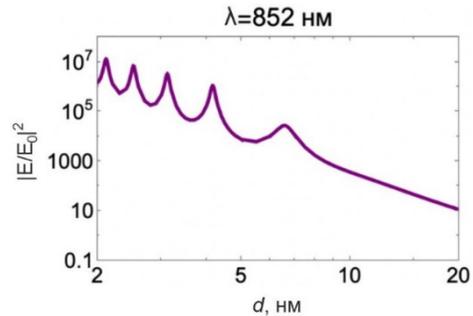


Рис. 2. Максимальное усиление интенсивности электрического поля $|E/E_0|^2$ диполя, расположенного на расстоянии 1 нм от серебряной оболочки сферы диаметром 300 нм в зависимости от толщины серебряной оболочки d

Рассчитывалось среднее поверхностное значение S/S_0 по нормали к поверхности полусферы. Видно, что излучение S/S_0 резонансно усиливается при реальной толщине серебра 3–20 нм. Предполагается, что длина волны 852 нм является длиной волны излучения, т.е. вторичного излучения при стоковом сдвиге 1000 см^{-1} , относительно длины волны накачки 785 нм.

Показано, что при резонансной толщине в несколько нанометров десятки нанометров моды электрического поля распространяются как по внутренней, так и по внешней границе серебряной оболочки, и усиление интенсивности поля может достигать 10^7 для очень тонких серебряных пленок. Данный эффект может быть использован для усиления ГКР (рис. 3).

Исследование гигантского комбинационного рассеяния в посеребренных микросферах полистирола

В качестве полимерной (диэлектрической) основы исследуемых в нашей работе металл-диэлектрических микрорезонаторов были использованы полистирольные микросферы (ПМ) со средним диаметром 300 нм, что соответствует показателю преломления 1,6 [29]. Поверхность микросфер покрыта пассивирующим монослоем поливинилпирролидона (ПМП). Синтез микросфер ПМ/ПМП проводился методом дисперсионной радикальной полимеризации стирола в присутствии ПМП согласно методикам, описанным в работах [30, 31]. Необходимость использования ПМП монослоя во многом продиктована его высоким химическим сродством к серебру [32–34], что необходимо для эффективной адсорбции нанесенных слоев серебра к поверхности микросфер. В качестве подложек для создания металл-диэлектрических микрорезонаторов использовались покровные стекла Menzel Glasser Type I, 18X18 mm (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, США).

Первым шагом изготовления металл-диэлектрических микрорезонаторов было нанесение базового серебряного слоя на поверхность покровных стекол. Для этого перед нанесением серебра покровные стекла тщательно отмывались с использованием раствора Пиранья – смеси серной кислоты (H_2SO_4) и перекиси водорода (H_2O_2) в соотношении 3:1 с последующей многократной промывкой в би-дистиллированной воде и высушиванием с использованием потока сжатого воздуха. На подготовленные таким образом стеклянные подложки наносился базовый слой серебра толщиной 100 нм.

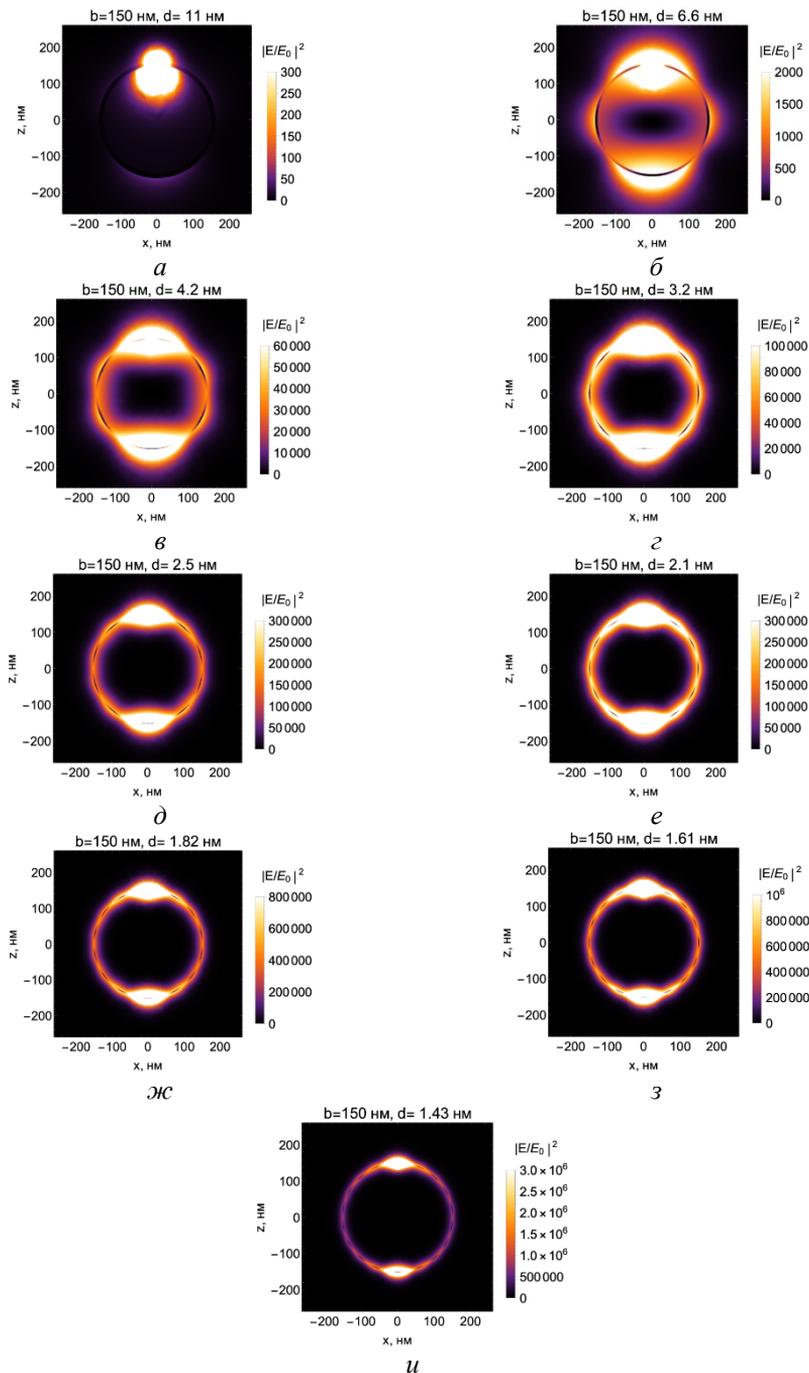


Рис. 3. Распределение интенсивности электрического поля с длиной волны 852 нм для сферы диаметра $2b=300$ нм на резонансных толщинах d : а – $d=11$ нм; б – $d=6,6$ нм; в – $d=4,2$ нм; г – $d=3,2$ нм; д – $d=2,5$ нм; е – $d=2,1$ нм; ж – $d=1,82$ нм; з – $d=1,61$ нм; и – $d=1,43$ нм

Непосредственно после процесса осаждения слоя серебра проводилось осаждение полимерных микросфер. Для этого коллоидный стоковый раствор ПМ в воде (MiliQ, Milipore) в концентрации 5 % был очищен от остатков мономеров. Для этого раствор ПМ в объеме 2 мл подвергался центрифугированию на 10 000 об/мин в течение 7 мин, после чего удалялся супернатант и доливалась би-дистиллированная вода до исходного объема 1 мл. Данная процедура повторялась дважды. Для выполнения процедуры осаждения ПМ раствор был двадцатикратно разбавлен водой (MiliQ, Milipore). Полученный раствор помещали в ультразвуковую ванну на 6 мин при комнатной температуре. Далее металлизированные стекла опускали в емкость с разбавленным коллоидным ПМ раствором под углом 20° относительно нормали к его поверхности и затем медленно, со скоростью 1 мм/мин поднимали из раствора с образованием положительного мениска, позволяющего осуществить достаточно однородное осаждение разреженного слоя ПМ на поверхности серебра (рис. 4).

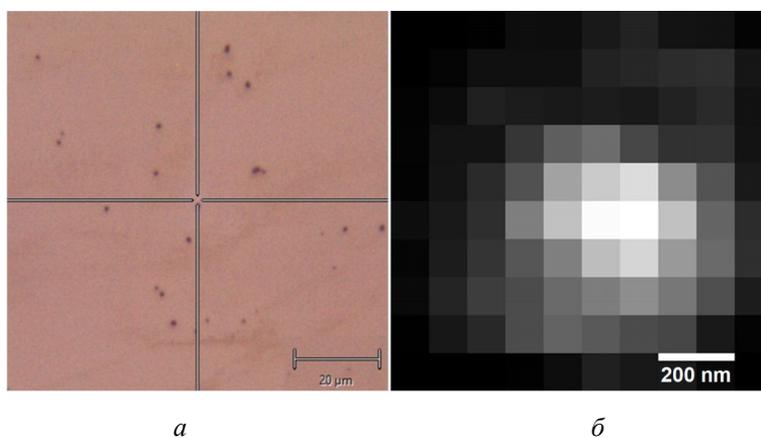


Рис. 4. Изображение разреженного слоя ПМ на поверхности серебра: *a* – оптическое изображение; *б* – конфокальное изображение единичной ПМ, используемое для получения спектров комбинационного рассеяния

Полученные образцы сушили в эксикаторе в течение не менее 3 часов. Заключительным шагом являлось нанесение дополнительных слоев серебра 10 и 20 нм поверх разреженного слоя ПМ на поверхности серебра методом электронно-лучевого испарения в вакууме. Для проведения измерений был использован автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Zeiss Merlin (Carl Zeiss NTS, Германия).

Спектры классического комбинационного и гигантского комбинационного рассеяния были получены с использованием прямого конфокального оптического микроспектрометра, входящего в состав уникальной научной установки «Система зондово-оптической 3D корреляционной микроскопии» ИБХ РАН (<http://ckp-rf.ru/usu/486825/>). В данном случае были использованы: монохроматор Andor Shamrock 750, оборудованный ПЗС Andor DU971P-BV (Andor Technology Ltd), два оптических НЧ-фильтра 532-nm Ultrasteep long-pass edge filters (RazorEdge®, Semrock) для подавления возбуждающего лазерного излучения, объектив Leica X50/NA=0.50, источник лазерного излучения с длиной волны 532 нм и оригинальная конфокальная система ввода/вывода излучения.

Для проведения спектральных измерений предварительно в центре поля зрения микроспектрометра (рис. 4, *a*) выбирался объект и далее проводилось его конфокальное картирование (рис. 4, *b*) для подтверждения того обстоятельства, что данный объект является единичной ПМ. Параметры измерения классического комбинационного рассеяния: время накопления 1 с, количество накоплений 30, мощность ~ 23 мВт. Параметры измерения гигантского комбинационного рассеяния: время накопления 1 с, количество накоплений 25, мощность ~ 9 мВт. Спектры КР и ГКР снимали в диапазоне от 500 до 1800 см⁻¹.

Проводилось спектральное и морфологическое исследование полистирольных наночастиц, покрытых тонким слоем серебра толщиной 20 нм. Методика напыления верхнего слоя и расчет его предполагаемой толщины как в данном, так и в следующем случае совпадают с вышеописанной методикой нанесения. Типичное СЭМ-изображение микрорезонаторов с расчетным поверхностным напылением 20 нм приведено на рис. 5.

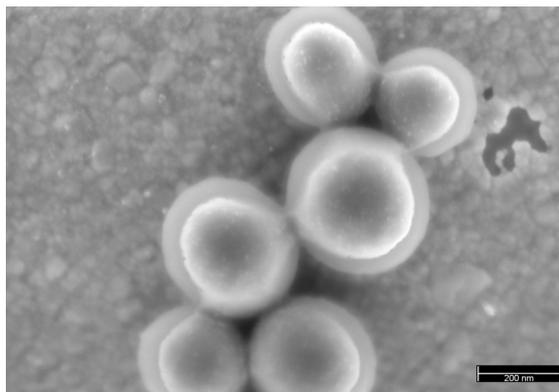


Рис. 5. СЭМ-изображение изготовленных микрорезонаторов

Из приведенных данных видно, что при использованном в данной работе методе напыления микросферы покрываются металлическим слоем не по всей их площади, а с образованием в верхней их части однородных «шляпок» с латеральным диаметром около 80 % от диаметра самой микросферы. Важно отметить, что структура «шляпок» существенно однороднее, чем структура базового слоя серебра, что может быть объяснено существенно большим химическим сродством ПМП покрытия ПМ к серебру, чем поверхности покровного стекла. Таким образом, мы имеем дело с металлодиэлектрическим микрорезонатором, состоящим из двух «обкладок» – нижнего базового слоя серебра и «шляпки».

Исследование усиливающих свойств таких систем проводилось в сравнении со спектром не усиленного комбинационного рассеяния, полученного как от большого объема ПМ, так и от единичных ПМ. Спектральные данные приведены на рис. 6.

Для определения величины усиления в качестве референсного значения интенсивности КР был получен спектр от единичной ПМ на чистом покровном стекле (см. рис. 3, верхний спектр), и далее нормировка его интенсивности бралась за единицу. Далее получали спектр усиленного КР от частиц, покрытых серебром 20 нм, так же на основе единичной ПМ. Поиск единичных ПМ осуществлялся с использованием изображения, полученного с помощью микроскопа с последующим получением их конфокального изображения (см. рис. 4). Для получения величины усиления использовалась нормировка, учитывающая различия в экспериментальных условиях получения спектров усиленного и не усиленного КР, и соответствующие коэффициенты представлены на рис. 6. Их обратные значения прямым образом дают значения коэффициента усиления КР. Из приведенных данных следует, что микрорезонаторы с нанесенным верхним слоем в 20 нм дают общее усиление порядка 10.

Для определения влияния усиления на вид спектра КР и, следовательно, оценки вклада «химического» и «электромагнитного» усиления полученные данные были сравнены со спектрами КР массивного объема ПМ, полученного путем высушивания капли их концентрированного раствора на поверхности чистого покровного стекла. Нормированный спектр от массивного объема ПМ приведен на нижнем спектре (см. рис. 6). Явным следствием приведенных данных является полная идентичность спектров усиленного (средний спектр) и не усиленного КР

(верхний и нижний спектры). Полученные спектры, в свою очередь, совпадают с ранее полученными данными [35], из которых следует, что наиболее интенсивные полосы в районе 1001 см^{-1} , 1602 см^{-1} , отчетливо видные даже на верхнем спектре (см. рис. 6), характеризуют «ring breathing mode» и «ring skeletal stretch» соответственно. Важным обстоятельством в данном случае является то, что интенсивность ГКР-сигнала в данном случае была относительно стабильна для большого ансамбля исследованных единичных ПМ и отличалась от средней величины не более чем на 50 %.

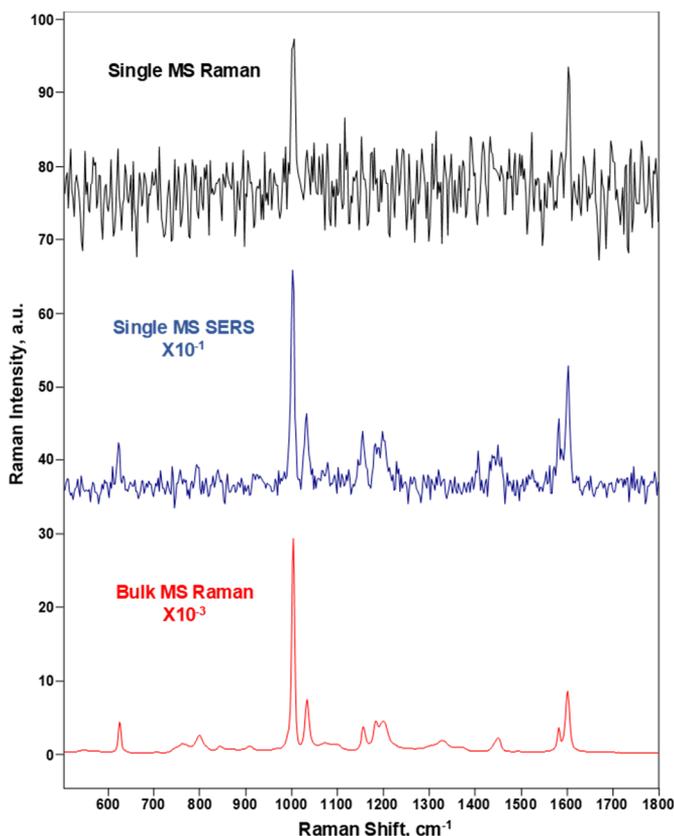


Рис. 6. Спектры усиленного и не усиленного комбинационного рассеяния: верхний (черный) – не усиленный спектр КР от единичной ПМ на чистом покровном стекле; средний (синий) – спектр ГКР от единичных ПМ, покрытых слоем серебра 20 нм; нижний (красный) – не усиленный спектр КР от массивного объема ПМ на чистом покровном стекле; нормировочные коэффициенты, приведенные на среднем и нижнем спектрах (обратные значения коэффициента усиления КР), учитывающие различия в экспериментальных условиях получения спектров усиленного и не усиленного КР; нормировочный коэффициент для верхнего спектра равен 1

Таким образом, мы можем заключить, что в созданных нами ПМП десятикратное усиление сигнала КР осуществляется полностью за счет электромагнитного механизма.

Выводы

Предложена электродинамическая дипольная модель излучения молекул, помещенных в металлическую оболочку. Модель качественно описывает вторичное комбинационное излучение белковых глобул, покрытых тонкой серебряной пленкой. Модель позволяет рассчитать изменение сигнала ГКР в зависимости от толщины металлического нанослоя поверх белковой глобулы. Излучающий молекулярный диполь взаимодействует с металлической оболочкой и возбуждает поверхностные плазмоны. Плазмонные колебания достигают максимальной невозможна, когда частота диполя близка к частоте плазмонного резонанса металлической оболочки, а сам диполь расположен вблизи плазмонной оболочки. Показано, что при резонансной толщине в несколько нанометров-десятки нанометров электрическое поле значительно усилено и может достигать 10^7 для очень тонких серебряных пленок.

Создан прототип металл-диэлектрического микрорезонатора на базе диэлектрической микросферы из полистирола диаметром 300 нм с пассивирующим покрытием из монослоя поливинилпирролидона и покрытой слоем серебра толщиной 20 нм. Получены воспроизводимые характеристические КР- и ГКР-спектры чистых одиночных частиц полистирола и металл-диэлектрического резонатора на их основе. Мы полагаем, что 100-кратное и воспроизводимое (разброс менее 50 %) усиление сигнала КР происходит за счет дальнего действующего электромагнитного механизма усиления ГКР. В действительности в ГКР-спектрах образцов присутствуют только спектральные линии полистирола, полностью повторяя неусиленный спектр комбинационного рассеяния при том, что поливинилпирролидон (линии которого отсутствуют в ГКР-спектрах образцов) находится в непосредственной близости от металлического покрытия и должен усиливаться не хуже, чем полистирол (см. рис. 6) в случае использования стандартных плазмонных структур. То есть мы можем однозначно утверждать, усиливающее поле концентрируется на расстояниях, больших от металлической поверхности, чем для «стандартных» плазмонных ГКР-систем. Такой

характер усиления качественно продемонстрирован результатами моделирования (см. рис. 3).

Мы полагаем, что развитие такого рода металлодиэлектрических резонаторов для ГКР-спектроскопии может привести к разработке сенсорных ГКР-систем, обладающих высокой селективностью и информативностью, сравнимой с традиционными методами колебательной спектроскопии, поскольку усиление сигнала происходит без его искажения. Кроме того, увеличение пространственного дальнего действия таких систем может существенно расширить область применения ГКР-микроспектроскопии, ранее ограниченной областью прямого взаимодействия металла и аналита. Так, например, проникновение усиливающего поля в глубь вещества может способствовать развитию методов сверхчувствительной идентификации внутриклеточных процессов в биомедицинских исследованиях, а также стать прототипом методов идентификации широкого круга био-патогенов.

Список литературы

1. Present and future of surface-enhanced Raman scattering / J. Langer, D. Jimenez de Aberasturi, J. Aizpurua [et al.] // *ACS Nano*. – 2019. – No. 14(1). – P. 28–117.
2. Towards practical and sustainable SERS: a review of recent developments in the construction of multifunctional enhancing substrates / C. Li, Y. Huang, X. Li [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2021. – No. 35. – P. 11517–11552.
3. A review on surface-enhanced Raman scattering. Biosensors / R. Pilot, R. Signorini, C. Durante, L. Orian, M. Bhamidipati, L. Fabris // *Biosensors*. – 2019. – No. 9(2). – P. 1–99.
4. Evolving trends in SERS-based techniques for food quality and safety: A review / L. Jiang, M.M. Hassan, S. Ali, H. Li, R. Sheng, Q. Chen // *Trends in Food Science & Technology*. – 2021. – No. 112. – P. 225–240.
5. How surface-enhanced Raman spectroscopy could contribute to medical diagnoses / A. Szaniawska, K. Mazur, D. Kwarta, E. Pyrak, A. Kudelski // *Chemosensors*. – 2022. – No. 10. – P. 1–34.
6. Kudelski A., Bukowska J. The chemical effect in surface enhanced Raman scattering (SERS) for piperidine adsorbed on a silver electrode // *Surf. Sci*. – 1996. – № 368. – P. 396–400.

7. Jiang X., Campion A. Chemical effects in surface-enhanced Raman scattering: Pyridine chemisorbed on silver adatoms on Rh (100) // *Chem. Phys. Lett.* – 1987. – No. 140. – P. 95–100.

8. Jensen L., Aikens C.M., Schatz G.C. Electronic structure methods for studying surface-enhanced Raman scattering // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – No. 37. – P. 1061–1073.

9. Plasmonic nanostructures for surface enhanced spectroscopic methods / M. Jahn, S. Patze, I.J. Hidi, R. Knipper, A.I. Radu, A. Mühlig, S. Yüksel, V. Peksa, K. Weber, T. Mayerhöfer, D. Cialla-May, J. Popp // *Analyst.* – 2016. – No. 141. – P. 756–793.

10. Local plasmon resonances of hollow metal cylinders used on surface enhanced Raman scattering and surface enhanced second harmonic generation / I.A. Kudelina, T.V. Murzina, B.V. Mchedlishvili, V.A. Oleinikov, A.V. Petukhov, K.V. Sokolov // *Physics, chemistry and mechanics of surfaces.* – 1992. – No. 7(10). – P. 2474–2480.

11. Surface enhancement of local optical fields and the lightning-rod effect / A.V. Ermushev, B.V. Mchedlishvili, V.A. Oleinikov, A.V. Petukhov // *Quantum Electronics.* – 1993. – No. 23(5). – P. 435–440.

12. Fukuoka N., Tanabe K. Lightning-Rod effect of plasmonic field enhancement on hydrogen-absorbing transition metals // *Nanomaterials (Basel).* – 2019. – No. 9(9). – P. 435–440.

13. Probing cytochrome c in living mitochondria with surface-enhanced Raman spectroscopy / N.A. Brazhe, A.B. Evlyukhin, E.A. Goodilin, A.A. Semenova, S.M. Novikov, S.I. Bozhevolnyi et al. // *Sci. Rep.* – 2015. – No. 5. – P. 13793.

14. Planar SERS nanostructures with stochastic silver ring morphology for biosensor chips / A.A. Semenova, E.A. Goodilin, N.A. Brazhe, V.K. Ivanov, A.E. Baranchikov, V.A. Lebedev [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2012. – No. 22 (47). – P. 24530–24544.

15. Surface-enhanced resonance Raman spectra of photochromic crown ether styryl dyes, their model chromophores and their complexes with Mg²⁺ / A. Feofanov, A. Ianoul, V. Oleinikov, S. Gromov, O. Fedorova, M. Alfimov, I. Nabiev // *Journ. of Physical Chemistry.* – 1996. – No. 100 (6). – P. 2154–2160.

16. Multiscale flaked silver SERS-substrate for glycosylated human albumin biosensing / N.L. Nechaeva, I.A. Boginskaya, A.V. Ivanov, A.K. Sarychev, A.V. Eremenko, I.A. Ryzhikov, A.N. Lagarkov, I.N. Kurochkin // *Analytica Chimica Acta.* – 2020. – No. 1100 – P. 250–257.

17. Barbillon G., Ivanov A., Sarychev A.K. SERS amplification in Au/Si asymmetric dimer array coupled to efficient adsorption of thiophenol molecules // *Nanomaterials*. – 2021. – No. 11(1521) – P. 1–20.
18. Light concentration by metal-dielectric micro-resonators for SERS sensing / A.K. Sarychev, A. Ivanov, A. Lagarkov, G. Barbillon // *Materials*. – 2019. – No. 12(103) – P. 1–39.
19. Silicon-silver metasurface based on regular bars as an effective SERS substrate / A. Ivanov, A.K. Sarychev, I. Bykov, I. Boginskaya, A. Lagarkov, I. Ryzhikov, N. Nechaeva, I. Kurochkin // *IOP Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – No. 1461 (012057) – P. 1–4.
20. Metal-dielectric optical resonance in metasurfaces and SERS effect / A.K. Sarychev, I.V. Bykov, I.N. Boginskaya, A.V. Ivanov, I.N. Kurochkin, A.N. Lagarkov, N.L. Nechaeva, I.A. Ryzhikov // *Optical and Quantum Electronics*. – 2019. – No. 52 (26) – P. 1–14.
21. In situ surface-enhanced Raman scattering spectroscopy exploring molecular changes of drug-treated cancer cell nucleus / L. Liang, D. Huang, H. Wang, H. Li, S. Xu, Y. Chang [et al.] // *Anal. Chem.* – 2019. – No. 87 – P. 2504–2510.
22. Guerrini L., Graham D. Molecularly-mediated assemblies of plasmonic nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy applications // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – No. 41 – P. 7085–7107.
23. Fan M., Andrade G.F.S., Brolo G. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry // *Anal. Chim. Acta.* – 2011. – No. 693 – P. 7–25.
24. Ge K., Hu Y., Li G. Recent progress on solid substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy analysis // *Biosensors*. – 2022. – No. 12(941). – P. 1–23.
25. Naik G.V., Shalaev V.M., Boltasseva A. Alternative plasmonic materials: Beyond gold and silver // *Advanced materials*. – 2013. – No. 25 – P. 3264–3294.
26. Alessandri I., Lombardi J.R. Enhanced Raman scattering with dielectrics // *Chemical Reviews*. – 2016. – No. 116 (24) – P. 14921–14981.
27. Barbillon G., Ivanov A., Sarychev A.K. SERS amplification in Au/Si asymmetric dimer array coupled to efficient adsorption of thiophenol molecules // *Nanomaterials*. – 2021. – No. 11 (6) – P. 1521.
28. Light concentration by metal-dielectric micro-resonators for SERS sensing / A.K. Sarychev, A. Ivanov, A. Lagarkov, G. Barbillon // *Materials*. – 2019. – No. 12 (1) – P. 103.

29. Marx E., Mulholland G.W. Size and refractive index determination of single polystyrene spheres // *Journal of research of the National Bureau of Standards.* – 1983. – No. 88 (5). – P. 321–338.

30. Cho Y.-S., Shin C.H., Han S. Dispersion polymerization of polystyrene particles using alcohol as reaction medium // *Nanoscale Research Letters.* – 2016. – No. 11 (46) – P. 1–9.

31. Paine A.J., Luymes W., McNulty J. Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. 6. Influence of reaction parameters on particle size and molecular weight in poly(N-vinylpyrrolidone)-stabilized reactions // *Macromolecules.* – 1990. – No. 23 (12) – P. 3104–3109.

32. Influence of polyvinylpyrrolidone concentration on properties and anti-bacterial activity of green synthesized silver nanoparticles / R. Zein, I. Alghoraibi, C. Soukkarieh, M.T. Ismail, A. Alahmad // *Micromachines.* – 2022. – No. 13(5) – P. 777.

33. Effect of dispersion solvent on the deposition of PVP-silver nanoparticles onto DBD plasma-treated polyamide 6,6 fabric and its antimicrobial efficiency / A.I. Ribeiro, M. Modic, U. Cvelbar, G. Dinescu, B. Mitu, A. Nikiforov, C. Leys, I. Kuchakova, M. De Vrieze, H.P. Felgueiras [et al.] // *Nanomaterials.* – 2020. – No. 10 (4) – P. 607.

34. Role of capping agents in controlling silver nanoparticles size, antibacterial activity and potential application as optical hydrogen peroxide sensor / B. Ajitha, Y.A. Kumar Reddy, P.S. Reddy, H.-J. Jeon, C.W. Ahn // *RSC Advanced.* – 2016. – No. 6 – P. 36171–36179.

35. Optimal algorithm for fluorescence suppression of modulated Raman spectroscopy / M. Mazilu, A.C. De Luca, A. Riches, C.S. Herrington, K. Dholakia // *Optics Express.* – 2010. – No. 18 (11) – P. 11382–11395.

References

1. Langer J., Jimenez de Aberasturi D., Aizpurua J. et al. Present and future of surface-enhanced Raman scattering. *ACS Nano*, 2019, vol. 14, no. 1, pp. 28-117.

2. Li C., Huang Y., Li X. et al. Towards practical and sustainable SERS: a review of recent developments in the construction of multifunctional enhancing substrates. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, vol. 9, no. 35, pp. 11517-11552.

3. Pilot R., Signorini R., Durante C., Orian L., Bhamidipati M., Fabris L. A review on surface-enhanced Raman scattering. *Biosensors (Basel)*, 2019, vol. 9, no. 2, p. 57.

4. Jiang L., Hassan M.M., Ali S., Li H., Sheng R., Chen Q. Evolving trends in SERS-based techniques for food quality and safety: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, vol. 112, pp. 225-240.
5. Szaniawska A., Mazur K., Kwarta D., Pyrak E., Kudelski A. How surface-enhanced Raman spectroscopy could contribute to medical diagnoses. *Chemosensors*, 2022, vol. 10, no. 5, p. 190.
6. Kudelski A., Bukowska J. The chemical effect in surface enhanced Raman scattering (SERS) for piperidine adsorbed on a silver electrode. *Surf. Sci.*, 1996, vol. 368, no. 1, pp. 396-400.
7. Jiang X., Champion A. Chemical effects in surface-enhanced Raman scattering: pyridine chemisorbed on silver adatoms on Rh (100). *Chem. Phys. Lett.*, 1987, vol. 140, no. 1, pp. 95-100.
8. Jensen L., Aikens C.M., Schatz G.C. Electronic structure methods for studying surface-enhanced Raman scattering. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, vol. 37, no. 5, pp. 1061-1073.
9. Jahn M., Patze S., Hidi I.J., Knipper R., Radu A.I., Mühlig A., Yüksel S., Peksa V., Weber K., Mayerhöfer T., Cialla-May D., Popp J. Plasmonic nanostructures for surface enhanced spectroscopic methods. *Analyst*, 2016, vol. 141, no. 3, pp. 756-793.
10. Kudelina I.A., Murzina T.V., Mchedlishvili B.V., Oleinikov V.A., Petukhov A.V., Sokolov K.V. Local plasmon resonances of hollow metal cylinders used on surface enhanced Raman scattering and surface enhanced second harmonic generation. *Physics, Chemistry and Mechanics of Surfaces*, 1992, vol. 7, no. 10, pp. 2474-2480.
11. Ermushev A.V., Mchedlishvili B.V., Oleinikov V.A., Petukhov A.V. Surface enhancement of local optical fields and the lightning-rod effect. *Quantum Electronics*, 1993, vol. 23, no. 5, pp. 435-440.
12. Fukuoka N., Tanabe K. Lightning-rod effect of plasmonic field enhancement on hydrogen-absorbing transition metals. *Nanomaterials (Basel)*, 2019, vol. 9, no. 9, p. 1235.
13. Brazhe N.A., Evlyukhin A.B., Goodilin E.A., Semenova A.A., Novikov S.M., Bozhevolnyi S.I. et al. Probing cytochrome c in living mitochondria with surface-enhanced Raman spectroscopy. *Sci. Rep.*, 2015, vol. 5, no. 1, p. 13793.
14. Semenova A.A., Goodilin E.A., Brazhe N.A., Ivanov V.K., Baranchikov A.E., Lebedev V.A. et al. Planar SERS nanostructures with

stochastic silver ring morphology for biosensor chips. *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, no. 47, pp. 24530-24544.

15. Feofanov A., Ianoul A., Oleinikov V., Gromov S., Fedorova O., Alfimov M., Nabiev I. Surface-enhanced resonance Raman spectra of photochromic crown ether styryl dyes, their model chromophores and their complexes with Mg²⁺. *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, no. 6, pp. 2154-2160.

16. Nechaeva N.L., Boginskaya I.A., Ivanov A.V., Sarychev A.K., Eremenko A.V., Ryzhikov I.A., Lagarkov A.N., Kurochkin I.N. Multiscale flaked silver SERS-substrate for glycated human albumin biosensing. *Analytica Chimica Acta*, 2020, vol. 1100, pp. 250-257.

17. Barbillon G., Ivanov A., Sarychev A.K. SERS amplification in Au/Si asymmetric dimer array coupled to efficient adsorption of thiophenol molecules. *Nanomaterials*, 2021, vol. 11, no. 6, p. 1521.

18. Sarychev A.K., Ivanov A., Lagarkov A., Barbillon G. Light concentration by metal-dielectric micro-resonators for SERS sensing. *Materials*, 2019, vol. 12, no. 1, p. 103.

19. Ivanov A., Sarychev A.K., Bykov I., Boginskaya I., Lagarkov A., Ryzhikov I., Nechaeva N., Kurochkin I. Silicon-silver metasurface based on regular bars as an effective SERS substrate. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2020, vol. 1461, no. 1, p. 012057.

20. Sarychev A.K., Bykov I.V., Boginskaya I.N., Ivanov A.V., Kurochkin I.N., Lagarkov A.N., Nechaeva N.L., Ryzhikov I.A. Metal-dielectric optical resonance in metasurfaces and SERS effect. *Optical and Quantum Electronics*, 2019, vol. 52, no. 1, p. 26.

21. Liang L., Huang D., Wang H., Li H., Xu S., Chang Y. et al. In situ surface-enhanced Raman scattering spectroscopy exploring molecular changes of drug-treated cancer cell nucleus. *Anal. Chem.*, 2015, vol. 87, no. 4, pp. 2504-2510.

22. Guerrini L., Graham D. Molecularly-mediated assemblies of plasmonic nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy applications. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, vol. 41, no. 21, pp. 7085-7107.

23. Fan M., Andrade G.F.S., Brolo G. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry. *Anal. Chim. Acta*, 2011, vol. 693, no. 1-2, pp. 7-25.

24. Ge K., Hu Y., Li G. Recent progress on solid substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy analysis. *Biosensors*, 2022, vol. 12, no. 11, p. 941.

25. Naik G.V., ShalaeV V.M., Boltasseva A. Alternative plasmonic materials: beyond gold and silver. *Advanced Materials*, 2013, vol. 25, no. 24, pp. 3264-3294.
26. Alessandri I., Lombardi J.R. Enhanced Raman scattering with dielectrics. *Chemical Reviews*, 2016, vol. 116, no. 24, pp. 14921-14981.
27. Barbillion G., Ivanov A., Sarychev A.K. SERS amplification in Au/Si asymmetric dimer array coupled to efficient adsorption of thiophenol molecules. *Nanomaterials*, 2021, vol. 11, no. 6, p. 1521.
28. Sarychev A.K., Ivanov A., Lagarkov A., Barbillion G. Light concentration by metal-dielectric micro-resonators for SERS sensing. *Materials*, 2019, vol. 12, no. 1, p. 103.
29. Marx E., Mulholland G.W. Size and refractive index determination of single polystyrene spheres. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1977, vol. 88, no. 5, pp. 321-338.
30. Cho Y.-S., Shin C.H., Han S. Dispersion polymerization of polystyrene particles using alcohol as reaction medium. *Nanoscale Research Letters*, 2016, vol. 11, no. 1, p. 46.
31. Paine A.J., Luymes W., McNulty J. Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. 6. Influence of reaction parameters on particle size and molecular weight in poly(N-vinylpyrrolidone)-stabilized reactions. *Macromolecules*, 1990, vol. 23, no. 12, pp. 3104-3109.
32. Zein R., Alghoraibi I., Soukkarieh C., Ismail M.T., Alahmad A. Influence of polyvinylpyrrolidone concentration on properties and anti-bacterial activity of green synthesized silver nanoparticles. *Micromachines (Basel)*, 2022, vol. 13, no. 5, p. 777.
33. Ribeiro A.I., Modic M., Cvelbar U., Dinescu G., Mitu B., Nikiforov A., Leys C., Kuchakova I., De Vrieze M., Felgueiras H.P. et al. Effect of dispersion solvent on the deposition of PVP-silver nanoparticles onto DBD plasma-treated polyamide 6,6 fabric and its antimicrobial efficiency. *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, no. 4, p. 607.
34. Ajitha B., Reddy Y.A.K., Reddy P.S., Jeon H.-J., Ahn C.W. Role of capping agents in controlling silver nanoparticles size, antibacterial activity and potential application as optical hydrogen peroxide sensor. *RSC Advances*, 2016, vol. 6, no. 42, pp. 36171-36179.
35. Mazilu M., De Luca A.C., Riches A., Herrington C.S., Dholakia K. Optimal algorithm for fluorescence suppression of modulated Raman spectroscopy. *Optics Express*, 2010, vol. 18, no. 11, pp. 11382-11395.

Сведения об авторах

САРЫЧЕВ А.К.

e-mail: *sarychev_andrey@yahoo.com*

Доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Института теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук, г. Москва

ИВАНОВ А.В.

e-mail: *av.ivanov@physics.msu.ru*

Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук, г. Москва

БЫКОВ И.В.

e-mail: *bykov.i.v@yandex.ru*

Старший научный сотрудник Института теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук, г. Москва

МОЧАЛОВ К.Е.

e-mail: *mochalov@mail.ru*

Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института биоорганической химии Российской академии наук, г. Москва

ШЕСТОПАЛОВА М.С.

e-mail: *shestopalova.milena@gmail.com*

Магистр кафедры физики твердого тела и наносистем Института ЛаПлаз; Института биоорганической химии Российской академии наук, г. Москва

About the authors

A.K. SARYCHEV

e-mail: *sarychev_andrey@yahoo.com*

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Chief Researcher of the Institute of Theoretical and Applied Electrodynamics of the Russian Academy of Sciences, Moscow

A.V. IVANOV

e-mail: *av.ivanov@physics.msu.ru*

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher at the Institute of Theoretical and Applied Electrodynamics of the Russian Academy of Sciences, Moscow

I.V. BYKOV

e-mail: *bykov.i.v@yandex.ru*

Senior Researcher at the Institute of Theoretical and Applied Electrodynamics of the Russian Academy of Sciences, Moscow

K.E. MOCHALOV

e-mail: *mochalov@mail.ru*

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher at the Institute of Bioorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow

M.S. SHESTOPALOVA

e-mail: *shestopalova.milena@gmail.com*

Master of Science from the Department of Solid State Physics and Nanosystems of the LaPlaz Institute; Institute of Bioorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow

ОЛЕЙНИКОВ В.А.

V.A. OLEINIKOV

Доктор физико-математических наук, заведующий отделом (Отдел биоматериалов и бионанотехнологий), заведующий лабораторией (Лаборатория молекулярной биофизики), Института биоорганической химии Российской академии наук, г. Москва

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of Department (Department of Biomaterials and Bionanotechnologies), Head of Laboratory (Laboratory of Molecular Biophysics), Institute of Bio-Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ), проект № 23-19-00788, <https://rscf.ru/project/23-19-00788/>. Авторы благодарны профессору А.Н. Генераловой (ИБХ, Российской академии наук) за предоставленную водную суспензию полистирольных микросфер.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов равноценен.

Получена: 02.10.2023

Одобрена: 05.10.2023

Принята к публикации: 07.10.2023

Financing. The work was carried out with financial support Russian Science Foundation (RSF), project No. 23-19-00788, <https://rscf.ru/project/23-19-00788/>. The authors are grateful to Professor A.N. Generalova (IBX, Russian Academy of Sciences) for providing an aqueous suspension of polystyrene microspheres

Conflict of Interest. The authors declare no conflict of interest.

The authors' contribution is equal.

Received: 02/10/2023

Approved: 05/10/2023

Accepted for publication: 07/10/2023

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом: Сарычев, А.К. Гигантское комбинационное излучение молекул в сферической металлической оболочке / А.К. Сарычев, А.В. Иванов, И.В. Быков, М.С. Шестопалова, В.А. Олейников, К.Е. Мочалов // Прикладная фотоника. – 2023. – Т. 10, № 7. – С. 32–53.

Please cite this article in English as: Sarychev A.K., Ivanov A.V., Bykov I.V., Shestopalova M.S., Oleinikov V.A., Mochalov K.E. Giant Raman radiation from molecules in a spherical metal shell // Applied photonics, 2023, no. 7, pp. 32-53.