

## Разделение вкладов КР и люминесценции в спектрах хромофоров в ближнем поле у поверхности с плазмонными свойствами

Н. Д. Стрекаль<sup>1</sup>, В. Ф. Аскирка<sup>1</sup>, С. А. Маскевич<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Гродненский государственный университет им. Янки Купалы  
Гродно, Беларусь

<sup>2</sup> Международный экологический институт им. А. Д. Сахарова БГУ  
Минск, Беларусь

### Аннотация

Наблюдаемый эффект разделения вкладов КР и люминесценции при резонансном возбуждении хромофоров, осажденных непосредственно на поверхности плазмонных пленок или плазмонных кристаллов, обсуждается в рамках влияния размеров наночастиц и спектральной отстройки между положением 0-0 перехода в хромофорах и максимумом полосы резонансного возбуждения локализованных плазмонов. Разделение вкладов КР и флуоресценции хромофоров в первом адсорбционном слое обобщается введением размерно-спектрального фактора.

### Ключевые слова

комбинационное рассеяние, гигантское комбинационное рассеяние, флуоресценция, хромофор, ближнее поле

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке МО РБ в рамках государственных программ «Конвергенция», «Электроника и фотоника», «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии». Образцы плазмонных кристаллов и их АСМ-изображения были любезно предоставлены С. В. Гапоненко. Атомно-силовой микроскоп Nanotechnology Р4-SPM AFM/STM был использован для анализа размеров частиц на поверхности плазмонных пленок и любезно предоставлен И. Ф. Свекло

### Для цитирования

Стрекаль Н. Д., Аскирка В. Ф., Маскевич С. А. Разделение вкладов КР и люминесценции в спектрах хромофоров в ближнем поле у поверхности с плазмонными свойствами // Сибирский физический журнал. 2018. Т. 13, № 4. С. 111–116. DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-4-111-116

## Selection of Raman or Fluorescence Contributions in Chromophores Spectra Near the Surface with Plasmon Properties

N. D. Strekal<sup>1</sup>, V. F. Askirka<sup>1</sup>, S. A. Maskevich<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Yanka Kupala Grodno State University  
Grodno, Belarus

<sup>2</sup> International Sacharov Ecological Institute BSU  
Minsk, Belarus

### Abstract

The observed effect of Raman and fluorescence contribution separation under resonance excitation of chromophores, deposited directly on the surface of plasmonic films or plasmonic crystals is discussed in the frame of influence of nanoparticles sizes and spectral detuning between the frequency of 0-0 transfer of chromophores and resonance excitation of localized plasmons. The contribution of chromophores Raman scattering and fluorescence in the first adsorption layer is discussed in the frame of a size-spectral factor.

### Keywords

Raman scattering, surface-enhanced Raman scattering, fluorescence, chromophore, near-field, dressed photon

*Acknowledgements*

This work was realized with the financial support of the Ministry of Education of the Republic of Belarus in the frame of the state programs “Convergence”, “Electronics and Photonics”, “Physical Materials Science, New Materials and Technologies”. Samples of plasmon crystals and their AFM images were kindly provided by S. Gaponenko. The atomic force microscope Nanotechnology P4-SPM AFM/STM was used to analyze the size of particles on the surface of plasmon films and was kindly provided by I. F. Sveklo

*For citation*

Strekal N. D., Askirka V. F., Maskevich S. A. Selection of Raman or Fluorescence Contributions in Chromophores Spectra Near the Surface with Plasmon Properties. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 4, p. 111–116. (in Russ.) DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-4-111-116

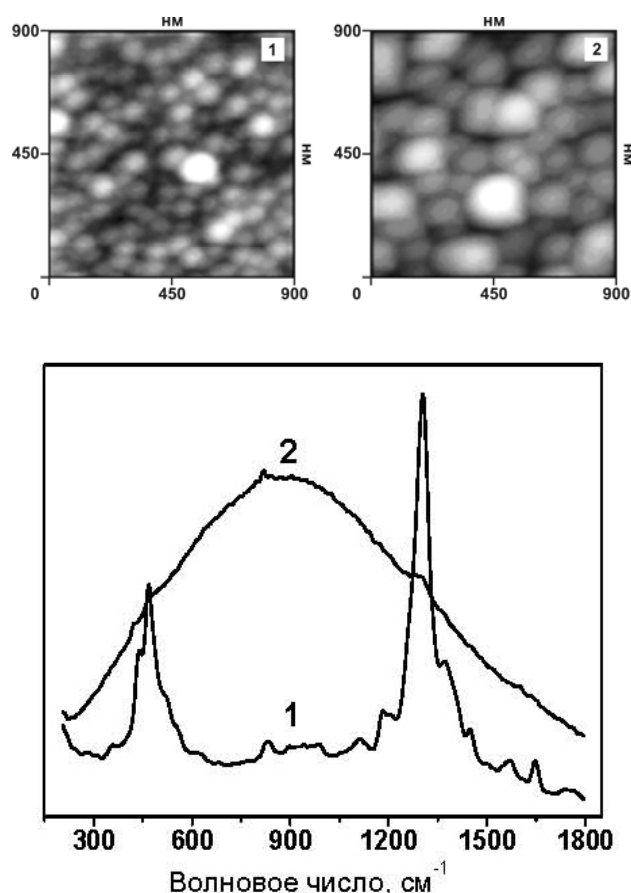
Явление усиления электромагнитного поля на интерфейсе «благородный металл – диэлектрик» является ответственным за многие оптические явления. К таким явлениям относятся гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) света, генерация второй гармоники, усиленная поверхностью флуоресценция, фотохимия и другие [1]. Общим в них является возбуждение коллективных осцилляций электронов проводимости в металле – так называемых локализованных плазмонов (ЛП) и поверхностных плазмон-поляритонов (ППП). Выделяют три основных типа наноплазмонных структур, с помощью которых можно наблюдать указанные явления: плазмонные кристаллы [2], наночастицы металлов с плазмонным резонансом (далее плазмонные наночастицы) [3] и плазмонные пленки [4]. Плазмонные кристаллы представляют собой периодические решетки на поверхности металла, на которых при специальных условиях могут быть возбуждены ППП, плазмонные наночастицы – коллоидные наночастицы металлов, в которых могут резонансно возбуждаться только ЛП, плазмонные пленки – тонкие (по сравнению с длиной волны света) нанотекстурированные, квазипериодические пленки металлов, в которых под действием света могут быть возбуждены как ППП, так и ЛП. Наша работа посвящена уникальным свойствам плазмонных пленок золота (ППЗ) и плазмонных кристаллов золота (ПКЗ), на поверхности которых благодаря тюнингу размеров частиц металла возникает возможность наблюдать либо гигантское резонансное КР (ГРКР) без флуоресцентного фона, либо усиленную флуоресценцию для хромофоров в ближнем поле плазмонных структур, т. е. осажденных в первом адсорбционном слое, непосредственно на их поверхности. Причем общепринятой является закономерность, при которой при непосредственной адсорбции хромофоров на плазмонные структуры сигнал флуоресценции потушен, а величина тушения определяется размерами наночастиц [5].

На рис. 1 и 2 приведены изображения поверхности ППЗ и ПКЗ, полученные с помощью АСМ и просвечивающей электронной микроскопии соответственно. На этих рисунках представлены также спектры вторичного свечения хромофора (митоксантрона – МИТ), осажденного на поверхности указанных плазмонных образцов в отсутствие каких-либо интерфейсных слоев. Выбор хромофора и длины волны возбуждения (632,8 нм гелий-неонового лазера) осуществлялся исходя из условий резонанса: в ППЗ и ПКЗ эффективно возбуждаются плазмонные резонансы в красно-оранжевой области спектра, где МИТ, в свою очередь, эффективно поглощает свет. В отсутствие подложек с плазмонными свойствами такой подход в выборе резонансного возбуждения обеспечивает регистрацию резонансного КР (РКР), одним из недостатков которого является наличие в спектре РКР значительного флуоресцентного фона, затрудняющего идентификацию колебательных полос хромофора.

С применением ППЗ и ПКЗ, обладающих выраженными плазмонными свойствами, обеспечивается возможность селективно регистрировать качественно разные сигналы анализируемого адсорбированного хромофора: либо это ГРКР без флуоресцентного фона, но с хорошо выраженными колебательными полосами МИТ (спектры 1 на рис. 1 и 2), либо это флуоресцентный сигнал с минимальным числом очень слабых колебательных полос (спектры 2 на рис. 1 и 2). Определяющим фактором в случае обоих типов используемых плазмонных образцов является размер и форма частиц металла, а значит, относительный вклад сечений рассеяния или поглощения света. Действительно, среднестатистические размеры частиц

(радиус кривизны) на ППЗ (1 и 2 на рис. 1) различаются в 2,5 раза, а размеры наночастиц золота на поверхности ПКЗ (1 и 2 на рис. 2) – в 1,9 раза [6].

Так как адсорбция МИТ осуществлялась непосредственно на поверхность плазмонных образцов, то отсутствие флуоресцентного фона (спектры 1 на рис. 1 и 2) не может быть связано с эффектом тушения флуоресценции, поскольку, наоборот, проявление исключительно флуоресцентного сигнала (спектры 2 на рис. 1 и 2) имеет место при одинаковых условиях сорбции, одинаковых резонансных условиях возбуждения. И, наконец, разделение вкладов усиленной флуоресценции и ГРКР не может быть обусловлено конкуренцией процессов усиления и тушения, поскольку и флуоресценция, и ГРКР наблюдаются на рис. 1 и 2 для одних и тех же пар потенциального акцептора (плазмонная подложка) и донора (адсорбированный хромофор). Различаются только размеры и форма частиц металла как в случае ППЗ, так и в случае ПКЗ. Проявление выявленных корреляций распространяется также на флуоресцирующие наночастицы CdSe/ZnS, коллоидные пленки золота и другие системы [7; 8].



*Рис. 1.* Полученные с помощью атомно-силового микроскопа изображения поверхности ППЗ с диаметрами кривизны особенностей около 80 нм (1) и 200 нм (2) и соответствующие спектры вторичного свечения МИТ, осажденного на их поверхности (спектры 1 и 2);  $\lambda_{\text{возб}} = 633$  нм

*Fig. 1.* AFM images of the PFG with features diameter curvature of about 80 nm (1) and 200 nm (2) and respective spectra of the secondary emission of the MIT, deposited on their surface (spectra 1 and 2);  $\lambda_{\text{exc}} = 633$  nm

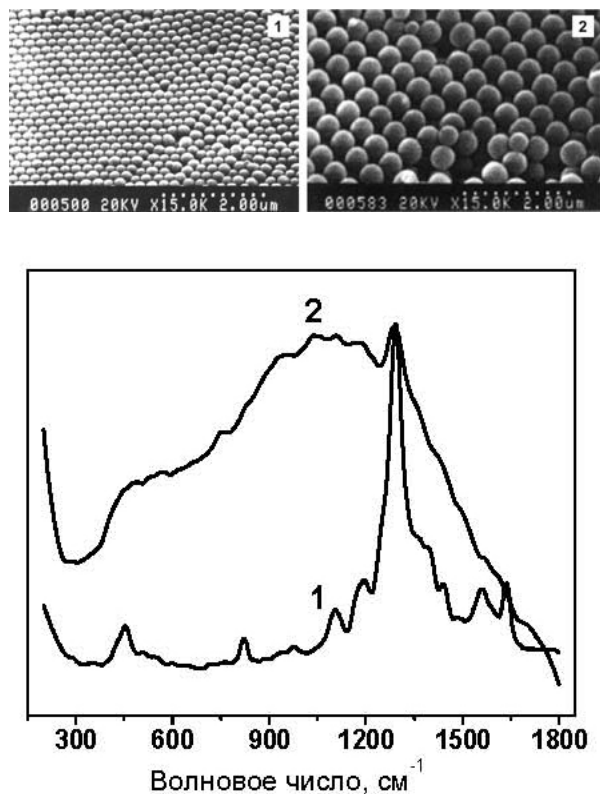


Рис. 2. Полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа изображения поверхности ПКЗ с диаметрами коллоидов 270 нм (1) и 530 нм (2) и соответствующие спектры вторичного свечения МИТ, осажденного на их поверхности (спектры 1 и 2);  $\lambda_{\text{возб}} = 633$  нм

Fig. 2. SEM images of the PCG with colloids diameter curvature of 270 nm (1) and 530 nm (2) and respective spectra of the secondary emission of the MIT, deposited on their surface (spectra 1 and 2);  $\lambda_{\text{exc}} = 633$  nm

Механизм селективного увеличения сечений КР или флуоресценции основывается на резонансном возбуждении ЛП и хромофоров и зависит от двух факторов – спектрального и размерного. Спектральный фактор определяется величиной спектральной отстройки (разности)  $\Delta\nu$  между частотой 0-0 перехода в хромофоре и частотой максимума полосы резонансного возбуждения ЛП (рис. 3).

На рис. 3 представлены: диаграмма Франка – Кондона для МИТ (1), нормированные спектры поглощения и флуоресценции водного раствора МИТ (2), спектры поглощения ППЗ (3), а также зависимость интенсивности плазмон-зависимой флуоресценции (ПЗФ) МИТ от положения максимума полосы ЛП (4). Совмещение диаграммы 1 и зависимости 4 (см. рис. 3) демонстрирует максимальную интенсивность ПЗФ при минимальной спектральной отстройке. Обобщение наших многочисленных экспериментальных данных (в том числе и для других хромофоров) позволяет сделать вывод о том, что при  $\Delta\nu \rightarrow 0$  имеет место резонанс с чисто электронным переходом и формируется спектр ПЗФ. При  $\Delta\nu \geq 250$  мэВ имеет место резонанс с системой колебательных подуровней хромофора и формируется спектр РГКР или ГКР.

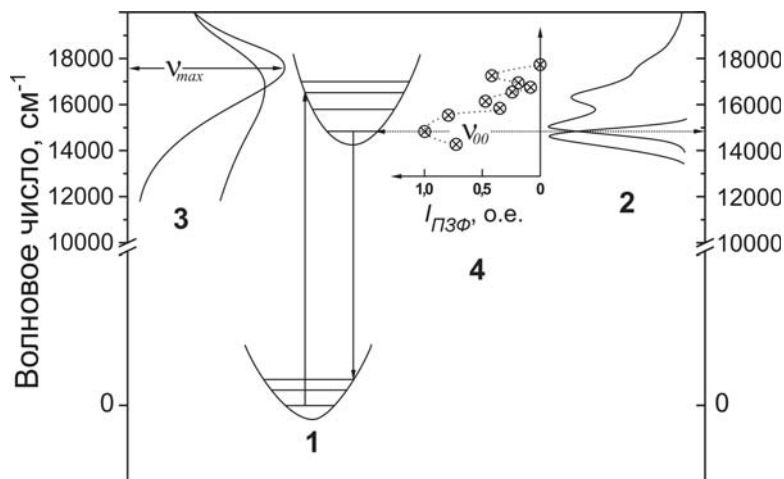


Рис. 3. Совмещенные по шкале волновых чисел: диаграмма электронно-колебательных состояний МИТ (1), нормированные спектры поглощения и флуоресценции микромолярного водного раствора МИТ (2), спектры поглощения ППЗ (3), зависимость интенсивности ПЗФ МИТ от положения максимума полосы ЛП (4)

Fig. 3. Combined on a scale of wave numbers: the diagram of electron-vibrational states of MIT (1), normalized absorption and fluorescence spectra of a micromolar aqueous solution of MIT (2), absorption spectra of the PFG (3), the dependence of the intensity of the PDF of MIT on the position of the LP band maximum (4)

Сечение экстинкции наночастиц, как известно, является суммой сечения поглощения и сечения рассеяния. ПКЗ и особенно ППЗ характеризуются разнообразием частиц по размерам и форме. Преимущественный вклад сечения поглощения для меньших наночастиц определяет их ключевую роль в процессах взаимодействия в области ближнего оптического поля, а сечения рассеяния для больших наночастиц – в процессах распространения сигнала в дальнее поле. На основании этих данных и представленных выше результатов можно сформулировать так называемый размерный фактор, который определяет форму спектра вторичного свечения хромофоров. При этом размер наночастиц является ключевым параметром как для переноса энергии электронного возбуждения между наночастицами и хромофорами в ближнем поле, так и для диссипации энергии в дальнее оптическое поле.

### Список литературы / References

1. **Ponath H.-E.** Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena. Amsterdam, North-Holland, 1991, 654 p.
2. **Stewart M. E. et al.** Quantitative multispectral biosensing and 1D imaging using quasi-3D plasmonic crystals. *PNAS*, 2006, no. 103, p. 17143–17148.
3. **Shultz D. A.** Plasmon resonant particles for biological detection. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2003, no. 14, p. 13–22.
4. **Strekal N. D. et al.** Features of the Secondary Emission Enhancement Near Plasmonic Gold Film. *Plasmonics*, 2008, no. 4, p. 1–7.
5. **Xue C. et al.** Size- and shape-dependent fluorescence quenching of gold nanoparticles on perylene dye. *Adv. Optical Mater.*, 2013, no. 1, p. 581–587
6. **Ponyavina A. N., Kachan S. M., Sil'vanovich N. I.** Statistical theory of multiple scattering of waves applied to three-dimensional layered photonic crystals. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2004, no. 21, p. 1866–1875.

7. **Kulakovich O. et al.** Enhanced Luminescence of CdSe Quantum Dots on Gold Colloids. *Nano Letters*, 2002, no. 2 (12), p. 1449–1452.
8. **Ianoul A., Strekal N., Maskevich S.** Imaging Nanometer Scale Optical Heterogeneities in Phospholipid Monolayers Deposited on Metal Island Films. *JNN*, 2006, no. 6, p. 1–5.

*Материал поступил в редколлегию*  
*Received*  
*04.09.2018*

### Сведения об авторах / Information about the Authors

**Стрекаль Наталья Дмитриевна**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики, Гродненский государственный университет им. Янки Купалы (ул. Ожешко, 22, Гродно, 230023, Республика Беларусь)

**Natalia D. Strekal**, Doctor of Science (Physics and Mathematics), Professor, Yanka Kupala State University of Grodno (22 Ozheshko Str., Grodno, 230023, Belarus)

nat@grsu.by

**Аскирка Валентин Федорович**, магистр естественных наук, старший преподаватель кафедры общей физики, Гродненский государственный университет им. Янки Купалы (ул. Ожешко, 22, Гродно, 230023, Республика Беларусь)

**Valentin F. Askirka**, master of natural sciences, senior lecturer of the general physics department, Yanka Kupala State University of Grodno (22 Ozheshko Str., Grodno, 230023, Belarus)

vaskirka@grsu.by

**Маскевич Сергей Александрович**, доктор физико-математических наук, профессор, директор Международного государственного экологического института им. А. Д. Сахарова (ул. Долгобродская, 23, Минск, 220070, Беларусь)

**Sergey A. Maskevich**, Doctor of Science (Physics and Mathematics), Professor, Director, International Sakharov Ecological Institute BSU (23 Dolgobrodskaya Str., Minsk, 220070, Belarus)

sergei.maskevich@gmail.com