Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

на правах рукописи

Аверкиев Андрей Алексеевич

Исследование локального электромагнитного поля и фототермических эффектов в плазмон-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния света и фотокаталитических процессах

1.3.6 – Оптика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

PhD, профессор ИШХБМТ ТПУ

Родригес Контрерас Рауль Давид

Томск – 2026

Оглавление

Введение 4

Глава 1. Физические основы плазмон-усиленной спектроскопии КРС и фототермических процессов 16

1.1 Металлические наноструктуры в контексте плазмоники 16

1.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния света и плазмон-усиленные методы КРС 20

1.3 Факторы формирования и воспроизводимости SERS спектров 25

1.4 Фототермические эффекты и плазмон-индуцированные фотокаталитические процессы 29

Выводы по главе 1 36

Глава 2. Материалы и методы исследования 38

2.1 Исследуемые материалы и подготовка образцов 38

2.1.1 Образцы CoPc на металлических подложках 38

2.1.2 Плазмонные наноструктуры для исследования фотокаталитической конверсии 4-NBT 39

2.1.3 Образцы для температурно-зависимых измерений и КРС-термометрии 42

2.1.4 Массивы Ag/ВОГ/ОГ/ВОПГ для плазмонной памяти 42

2.2 Спектроскопические и микроскопические методы исследования 43

2.2.1 Спектроскопия КРС и SERS 43

2.2.2 Температурно-зависимые эксперименты и КРС-термометрия 45

2.2.3 Микроскопические и оптические методы исследования 46

2.3 Численное моделирование локального электромагнитного поля 47

2.3.1 Геометрия и постановка электромагнитной задачи 47

2.3.2 Параметрические расчеты оптических свойств и расстояния «зонд-подложка» 50

2.3.3 Определение тензора усиления локального поля 52

2.4 Численное моделирование фототермического нагрева 52

2.4.1 Электромагнитная задача 53

2.4.2 Тепловая задача 55

Выводы по главе 2 58

Глава 3. Обсуждение результатов 60

3.1 Поляризационная структура локального ЭП в конфигурации «зонд-подложка» 60

3.1.1 Влияние оптических свойств зонда и подложки на компоненты локального поля 61

3.1.2 Зависимость соотношения напряженности компонент ЭП от расстояния между подложкой и зондом 66
3.1.3 Тензорное описание усиления и перекрестной поляризации локального поля 68
3.2 Влияние геометрии системы «молекула-подложка» и химического взаимодействия на формирование SERS-спектров 71
3.2.1 Влияние геометрических особенностей поверхности и ориентации молекулы на спектр CoPc 72
3.2.2 Влияние кривизны подложки и поляризации локального поля на интенсивность высокочастотных мод SERS-спектров CoPc 74
3.2.3 Воспроизводимость и интерпретация SERS-спектров на примере молекул пестицидов 77
3.3 Физические механизмы плазмон-индуцированной фотокаталитической конверсии 80
3.3.1 Спектроскопическое исследование плазмон-индуцированной конверсии 4-NBT в DMAB 81
3.3.2 Влияние температуры на фотокаталитическую конверсию 84
3.3.3 Определение локального фототермического нагрева методом термометрии КРС 87
3.4 Практическая реализация массива плазмонной памяти с управляемым теплоотводом 89
3.4.1 Архитектура и принцип работы массива плазмонной памяти 89
3.4.2 Спектроскопическая запись и считывание состояния 91
3.4.3 Управление фототермическим нагревом посредством теплоотвода 92
3.5 Применение фотокаталитической системы в разработке гибкой сенсорной платформы 96
3.5.1 Формирование гибкой сенсорной платформы 96
3.5.2 Использование фотокаталитической сенсорной платформы для регистрации изменений в клеточной среде 97
Выводы по главе 3 99
Заключение 101
Список сокращений принятых в рукописи 103
Список источников литературы 104

Введение

Актуальность и степень разработанности проблемы исследования.

Плазмонные эффекты в металлических наноструктурах и методы плазмон-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния света активно исследуются в современной оптике и нанофотонике. В фундаментальных работах в области плазмоники и локализованных поверхностных плазмонных резонансов (ЛППР) утверждается, что основой усиления спектроскопического сигнала является локализация и увеличение напряженности электромагнитного поля вблизи поверхности наноструктур. Основные фундаментальные результаты по перечисленным темам были изложены в работах С.А. Майера, М.Л. Бронгерсмы, В.М. Шалаева, К.А. Уиллетс, Р.П. Ван Дайна, Э.К. Ле Ру, П. Вермы, Н.Дж. Халас, Г. Баффу, Й. Сивана и других исследователей. В более поздних исследованиях было установлено, что распределение локального электромагнитного поля может зависеть от геометрических особенностей плазмонных подложек и наноструктур, а также условий, при которых происходит воздействие светом.

Метод зонд-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния света (TERS), позволяет получать спектры с пространственным разрешением ниже дифракционного предела благодаря сильной концентрации электромагнитного поля в области металлического зонда. Одной из наиболее распространенных конфигураций является «зонд-металлическая подложка» в режиме зазора (gap mode). Для данного режима, объект изучения располагается в нанометровом зазоре между металлическим зондом и отражающей подложкой. Для описания такой конфигурации, как правило, используют тензор усиления в диагональном приближении и принимают внедиагональные компоненты тензора незначительными. Однако, сильное взаимодействие металлической подложки и зонда в нанозазоре может приводить к возникновению поперечных компонент локального поля, вследствие чего диагонального приближения становится недостаточно для корректного описания поляризационных эффектов и правил отбора TERS.

Метод спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света (SERS) активно обсуждается в сообществах плазмоники и фотоники из-за потенциально обширных возможностей практического применения. Основным преимуществом данного метода является беспрецедентная чувствительность, которая позволяет получать информацию от молекул различных веществ с рекордно низкими концентрациями. Однако, существуют проблемы стандартизации условий получения и воспроизводимости SERS-спектров, которые в настоящий момент не позволяют данному методу полностью выйти за рамки лабораторий и исследовательских институтов. Для решения данной проблемы уделяется большое внимание изучению влияния конфигурации «молекула-подложка» на получаемые спектры комбинационного рассеяния света (КРС). Взаимодействие молекул вещества с поверхностью может по-разному отражаться на колебаниях отдельных мод, приводя к перераспределению относительных интенсивностей даже при одинаковом химическом составе исследуемого вещества.

Отдельное внимание стоит уделить направлению связанному с использованием плазмонных наноструктур в фотокаталитических реакциях. В ряде работ показано, что эффективность плазмонных фотореакций определяется не только плазмонным резонансом, но и фототермическими эффектами, возникающими при поглощении излучения и релаксации энергии в наноструктурах. Особенно важным ученые выделяют роль фототермического нагрева, который может в большой степени влиять на кинетику протекания реакций.

Несмотря на большой объем исследований, посвященных TERS, SERS и плазмонным фотореакциям, в настоящее время отсутствует единое представление о степени влияния электромагнитных, геометрических и фототермических факторов на формирование спектров КРС. Остаются недостаточно изученными вопросы количественного описания влияния взаимодействия системы «зонд-подложка», геометрии системы «молекула-подложка» и локального распределения электромагнитного поля на спектры КРС, а также их взаимосвязи с фототермическими эффектами. Важной проблемой остается воспроизводимость

SERS-спектров, особенно в практических задачах обнаружения органических соединений. Анализ современных работ также показывает, что на данный момент отсутствует комплексный подход, объединяющий экспериментальные методы и численное моделирование для надежной интерпретации спектров КРС и анализа плазмонных систем.

Таким образом, остаются нерешенными задачи, связанные с описанием механизмов формирования SERS-спектров, а также повышением воспроизводимости и достоверности экспериментальных результатов. Это определяет необходимость дальнейших исследований, направленных на развитие методов анализа плазмонных систем с использованием совокупности экспериментальных и численных подходов. Поэтому исследование фундаментальных механизмов плазмонных эффектов совместно с численным моделированием, и определение их влияния на спектроскопические и фотокаталитические процессы **является актуальной задачей** современной оптики и фотоники.

Тематика работы соответствует одному из приоритетных направлений научно-технологического развития Российской Федерации – «Высокоэффективная и ресурсосберегающая энергетика», а также важнейшим наукоемким технологиям, включая технологии генерации и преобразования энергии, технологии микро- и наноэлектроники и фотоники, в том числе технологии создания новых функциональных материалов с заданными свойствами (Указ Президента Российской Федерации № 529 от 18.06.2024).

Исследования поддержаны двумя грантами Российского Фонда Фундаментальных Исследований (ранее РФФИ, с 2022 года Российский центр научной информации (РЦНИ)) по темам: 18-42-700014 «Исследование поляризации электромагнитного поля в ближнепольной области наноантенны» и 21-53-12045 «Метод бимодального детектирования для высокоспецифичного количественного анализа в обнаружении пестицидов».

Анализ научной литературы и результатов современных исследований позволяет выявить следующие противоречия:

- между диагональным приближением тензора усиления TERS-зонда, исключающего перекрестное преобразование ортогональных компонент поля, и возможностью возникновения выраженных перекрестно-поляризованных компонент локального поля при сильном электромагнитном взаимодействии в конфигурации «зонд-металлическая подложка»;
- между влиянием геометрии системы «молекула-подложка», ориентацией молекулы и переносом заряда на изменение относительных интенсивностей различных групп колебательных мод SERS-спектров;
- между вариативностью опубликованных SERS-спектров одних и тех же молекул и достоверностью спектральной идентификации, требующей систематизации факторов, определяющих воспроизводимость спектров;
- между важностью фототермического нагрева и отсутствием однозначного представления о роли локального оптического поглощения, и теплоотвода в плазмон-индуцированных фотокаталитических процессах.

Все перечисленные наблюдения позволяют сформулировать **проблему исследования**: Каково влияние электромагнитных, геометрических и фототермических факторов на формирование спектров SERS, TERS и протекание фотокаталитических процессов?

Цель работы

Установить механизмы влияния электромагнитных, геометрических и фототермических факторов на формирование спектров SERS, TERS и протекание плазмон-индуцированных фотокаталитических процессов.

Объект исследования

Плазмонные нано- и микроструктуры, а также процессы взаимодействия оптического излучения с веществом в условиях локализации и усиления электромагнитного поля.

Предмет исследования

Закономерности распределения и изменения поляризации локального поля в системе «зонд-подложка», влияния геометрии системы «молекула-подложка» на

формирование спектров SERS, поглощения оптического излучения и фототермического нагрева в плазмонных структурах.

Задачи исследования

1. Разработать численную модель методом конечных элементов (МКЭ) локального электромагнитного поля в конфигурации TERS «зонд-подложка», определить компоненты тензора усиления локального поля и установить их зависимость от оптических свойств элементов системы, поляризации возбуждения и расстояния между зондом и подложкой.
2. Установить влияние геометрии системы «молекула-подложка» и ориентации молекулы относительно локального электромагнитного поля на интенсивности колебательных мод молекул фталоцианина кобальта (CoPc) в спектрах SERS;
3. Оценить влияние морфологии плазмонной подложки, локального электромагнитного поля и особенностей адсорбции молекул на воспроизводимость SERS-спектров органических соединений;
4. Исследовать механизм и влияние фототермического нагрева на плазмон-индуцированную конверсию молекул 4-нитробензолтиола (4-NBT) в 4,4’-димеркаптоазобензол (DMAB);
5. Разработать численную модель МКЭ поглощения оптического излучения, фототермического нагрева и теплопереноса в плазмонных структурах и оценить влияние геометрии и теплофизических свойств подложки на пространственное распределение температуры.

Методы исследования

- спектроскопия SERS для анализа спектров исследуемых материалов, фотокаталитических превращений и воспроизводимости спектров;
- атомно-силовая микроскопия (АСМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) для исследования морфологии и локальных геометрических особенностей плазмонных наноструктур;

- наноразмерная термометрия КРС с использованием кремниевых нанопроволок для определения локального фототермического нагрева в плазмонных системах;
- численное моделирование МКЭ локального усиления и распределения электромагнитного поля, поглощения мощности, теплопереноса и фототермических эффектов в программной среде COMSOL Multiphysics;
- анализ, интерпретация и сопоставление экспериментальных и расчетных данных.

Научная новизна

- Получен тензор усиления локального ЭП, позволяющий количественно описывать перераспределение компонент поля и появление перекрестно-поляризованных компонент в конфигурации «зонд-подложка»;
- Установлена взаимосвязь между геометрией системы «молекула-подложка», ориентацией молекулы относительно локального поля, переносом заряда и относительными интенсивностями колебательных мод в спектрах ГКРС;
- Показано, что фототермический нагрев может вносить существенный вклад в протекание плазмон-индуцированной фотокаталитической конверсии молекул 4-NBT в DMAB при исследованных экспериментальных условиях;
- Разработана численная модель, позволяющая описывать оптическое поглощение, локальное тепловыделение и перенос тепла в многослойных плазмонных системах сложной геометрии.

Практическая значимость работы

Полученные результаты позволяют:

- применить полученный тензор локального усиления ЭП в правилах отбора TERS для повышения чувствительности;
- повысить точность интерпретации SERS-спектров за счет учета геометрических и физических факторов;
- улучшить воспроизводимость спектроскопических измерений в SERS;
- оптимизировать параметры плазмонных структур для задач фотокатализа;

- использовать численное моделирование для прогнозирования характеристик плазмонных систем.

Полученные результаты можно применить для разработки поляризационно-чувствительных датчиков и фотонных устройств для исследования тонких органических пленок, двумерных и других анизотропных материалов. Результаты работы также имеют значение для разработки новых оптоэлектронных устройств и фотокаталитических систем преобразования энергии.

Соответствие паспорту специальности 1.3.6 Оптика

Работа соответствует паспорту научной специальности 1.3.6 «Оптика» по следующим направлениям исследований:

Пункт 2. Принципы формирования световых пучков и электромагнитных полей субволновых масштабов. Структурированный свет, в том числе спиральные пучки. Оптика анизотропных, движущихся, нестационарных сред, металлооптика и плазмоника.

Пункт 5. Развитие физических основ молекулярной оптики и спектроскопии. Частотная и пространственная дисперсия, поглощение, отражение, преломление и рассеяние света. Оптическая активность сред и структур.

Пункт 7. Излучение, поглощение и рассеяние света изолированными и взаимодействующими атомами, молекулами и ионами. Физические основы процессов люминесценции и спектроскопических методов исследования веществ. Поляризационные явления.

Пункт 10. Фундаментальные исследования воздействия света на вещество и одиночные частицы. Передача энергии-импульса, динамические процессы при взаимодействии света с веществом, процессы выделения энергии веществом при световом воздействии. Оптика сред при внешних воздействиях.

Пункт 12. Исследования физических основ фотоэлектрических явлений, фотохимических и кинетических процессов в газах, плазме, конденсированных средах и в биофизических объектах. Исследования принципов регистрации излучения.

Пункт 15. Оптика и спектроскопия сложных атомно-молекулярных систем, наноструктур, мезоскопических систем, метаструктур и наноматериалов.

Структура и объем работы. Текст диссертации состоит из введения, трех глав, заключения и библиографического списка. Работа описана на 114 страницах, содержит 40 иллюстраций, 3 таблицы. В работе процитированы 108 источников литературы.

Данная работа содержит в себе численные и экспериментальные методы исследования, для каждого из которых существуют литературные предпосылки и методы анализа. В структуру первой главы входит обзор литературы по основным аспектам темы исследования, во второй главе представлены материалы и методы исследования, в третьей главе представлены и обсуждены основные результаты исследования. В конце каждой главы сформирован вывод, отражающий основные результаты главы. В конце всей работы представлено общее заключение и библиографический список.

Научные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Тензор амплитудного усиления локального поля в конфигурации TERS «металлический зонд – металлическая подложка» количественно описывает возникновение перекрестно-поляризационной компоненты электрического поля в нанометровом зазоре: при поляризации падающей плоской волны света вдоль оси X, максимум компоненты $|E_z|$ превышает максимум компоненты $|E_x|$ в 9,6 раза для вещественных диэлектрических проницаемостях подложки -3 и зонда -2,5.
2. В SERS-спектрах фталоцианина кобальта низкочастотные моды при 681 и 749 $см^{-1}$ преимущественно чувствительны к переносу заряда между молекулой и металлической подложкой, а высокочастотные моды при 1306 и 1464 $см^{-1}$ более чувствительны к геометрии системы «молекула – подложка», что выражается в изменении относительной интенсивности нормированных полос более 50%.
3. Фотокаталитическая конверсия 4-нитробензолтиола в 4,4’-димеркаптоазобензол на поверхности металлических наноструктур

активируется переносом высокоэнергетических носителей заряда к молекулам, а локальный фототермический нагрев (ΔT 111 ± 2 °C) выступает дополнительным катализатором, но не способным активировать ее в отсутствие плазмонных наноструктур.

4. Фототермический нагрев серебряных наноструктур на подложке из полиэтилентерефталата обеспечивает формирование плазмон-активной поверхности, а изменение конфигурации с учетом теплоотвода в виде углеродной подложки для массивов плазмонной памяти позволяет снизить максимальное повышение температуры относительно окружающей среды в 2,35 раза: с 207 до 88 °C.

Личный вклад автора. Автором самостоятельно выполнены разработка и реализация численных моделей; проведение расчетов и анализ результатов; участие в постановке и анализе экспериментов; обработка и интерпретация данных; подготовка докладов на конференциях и научных статей для ведущих журналов.

Достоверность результатов. Полученные экспериментальные данные и данные моделирования согласованы между собой, воспроизводимы, связаны и дополняют представленные в литературе сведения, полученные другими научными группами. Представленные результаты опубликованы в журналах первого квартиля и представлены на международных/всероссийских конференциях, в том числе в соавторстве с коллегами из зарубежных университетов и университетов России, что подтверждает высокую значимость результатов, их адекватность и достоверность.

Апробация работы. По теме диссертации опубликованы четыре статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science:

1. Rodriguez, R. D.; Villagomez, C. J.; Khodadadi, A.; Kupfer, S.; **Averkiev, A.**; Dedelaite, L.; Tang, F.; Khaywah, M.; Kolchuzhin, V.; Ramanavicius, A.; Adam, P.-M.; Gräfe, S.; Sheremet, E. Chemical Enhancement vs Molecule–Substrate

Geometry in Plasmon-Enhanced Spectroscopy. ACS Photonics 2021, 8 (8), 2243–2255. DOI: 10.1021/acsphotonics.1c00001.

2. **Averkiev, A.**; Rodriguez, R. D.; Fatkullin, M.; Lipovka, A.; Yang, B.; Jia, X.; Kanoun, O.; Sheremet, E. Towards Solving the Reproducibility Crisis in Surface-Enhanced Raman Spectroscopy-Based Pesticide Detection. Science of the Total Environment 2024, 935, 173262. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.173262.
3. Fatkullin, M.; Rodriguez, R. D.; Petrov, I.; Villa, N. E.; Lipovka, A.; Gridina, M.; Murastov, G.; Chernova, A.; Plotnikov, E.; **Averkiev, A.**; Cheshev, D.; Semyonov, O.; Gubarev, F.; Brazovskiy, K.; Sheng, W.; Amin, I.; Liu, J.; Jia, X.; Sheremet, E. Molecular Plasmonic Silver Forests for the Photocatalytic-Driven Sensing Platforms. Nanomaterials 2023, 13 (5), 923. DOI: 10.3390/nano13050923.
4. Lipovka, A.; Fatkullin, M.; **Averkiev, A.**; Pavlova, M.; Adiraju, A.; Weheabby, S.; Al-Hamry, A.; Kanoun, O.; Pašti, I.; Lazarevic-Pasti, T.; Rodriguez, R. D.; Sheremet, E. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Electrochemistry: The Ultimate Chemical Sensing and Manipulation Combination. Critical Reviews in Analytical Chemistry 2024, 54 (1), 110–134. DOI: 10.1080/10408347.2022.2063683.

Кроме того, по теме диссертации опубликована глава в коллективной научной монографии:

1. Shmavonyan, G.; Cheshev, D.; **Averkiev, A.**; Tran, T.-H.; Sheremet, E. Nanospectroscopy of Graphene and Two-Dimensional Atomic Materials and Hybrid Structures. In: Optical Nanospectroscopy: Applications; Meixner, A. J.; Fleischer, M.; Kern, D. P.; Sheremet, E.; McMillan, N., Eds.; De Gruyter, 2023; Chapter 5.4, pp. 401–440. DOI: 10.1515/9783110442908-018.

Результаты работы представлены на следующих международных и всероссийских конференциях:

1. **А.А. Аверкиев**, Р.Д. Родригес, Е.С. Шеремет. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПЛАЗМОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ. Международная конференция

«Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛаПлаз-2024»: Сборник научных трудов. М.: НИЯУ МИФИ, 2024. – 464 с.

2. **Аверкиев А.А.**, Родригес Р.Д., Шеремет Е.С. Основные механизмы плазмонных фотореакций. Аэрофизика. Фотоника и квантовые оптические технологии. Физика плазмы. Физика твердого тела. Теплофизика. Физические методы в естественных науках и материаловедении. Физика элементарных частиц, астрофизика и космология. Физика сплошных сред. Инструментальные методы и техника экспериментальной физики : Материалы 61-й Междунар. науч. студ. конф. 17–26 апреля 2023 г. / Новосиб. гос. ун-т. — Новосибирск : ИПЦ НГУ, 2023. — 320 с.
3. **Аверкиев А. А.**, Родригес Контрерас Р. -., Шеремет Е. С. Принципы плазмонных фотокаталитических систем // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера: в 2 т., Томск, 16-19 Мая 2022. - Томск: Изд-во ТПУ, 2022 - Т. 1 - С. 312-314
4. **А.А. Аверкиев**, Р.Д. Родригес, Е.С. Шеремет. Исследование механизмов плазмонного фотокатализа. Труды 64-й Всероссийской научной конференции МФТИ. 29 ноября – 03 декабря 2021. Электроника, фотоника и молекулярная физика / сост.: К.С. Слободчук, А.В. Шадрин ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет). — Москва–Долгопрудный-Жуковский : МФТИ, 2021. – 396 с.
5. **Аверкиев А. А.** , Родригес Контрерас Р. -. , Шеремет Е. С. Влияние температуры на плазмон-управляемый фотокатализ // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета. В 2 томах, Томск, 17-20 Мая 2021. - Томск: ТПУ, 2021 - Т. 2 - С. 313-314

6. **Аверкиев А. А.** , Родригес Контрерас Р. -. , Шеремет Е. С. Исследование процесса фотокатализа отдельных плазмонных наночастиц // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых , Томск, 21-24 Сентября 2020. - Томск: ТПУ, 2020 - С. 632-633
7. **A.A. Averkiev**, R.D. Rodriguez, B.N. Khlebtsov, R. Kato, L. Kim, T. Umakoshi, V. Kolchuzhin, D.R.T. Zahn, P. Verma, E. Sheremet. Localized temperature in plasmonic-induced photocatalysis at the single nanoparticle level. Catalysis: from science to industry: Proceedings of VI International scientific school conference for young scientists “Catalysis: from science to industry” / Tomsk State University. − Tomsk: “Ivan Fedorov” publishing, 2020. – 108 p.
8. **Аверкиев А. А.** Влияние локализованной температуры на плазмон-индуцированный фотокатализ в наномасштабе на уровне отдельных наночастиц // Ломоносов - 2020. Секция "Химия": материалы XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Москва, 10-27 Ноября 2020. - Москва: Перо, 2020 - С. 449

Глава 1. Физические основы плазмон-усиленной спектроскопии КРС и фототермических процессов

1.1 Металлические наноструктуры в контексте плазмоники

Плазмоника основана на процессах взаимодействия между электромагнитным излучением и электронами на границах раздела металл/диэлектрик или в небольших металлических наноструктурах, что приводит к усилению оптического ближнего поля субволнового размера [1]. Исследования в данной области демонстрируют, что эффекты локального усиления и изменения поля могут возникнуть в металлах, если приложить источник света к металлической структуре наноразмера.

Наиболее важным свойством металлических наноструктур является их беспрецедентная способность концентрировать свет. Даже простая сферическая металлическая наночастица может служить крошечной антенной, способной улавливать и концентрировать световые волны (рисунок 1). Фокусируя свет в наноразмерном объеме, плазмонные структуры позволяют проводить фундаментальные исследования взаимодействия света и материи в масштабах, которые иначе были бы недоступны [2].

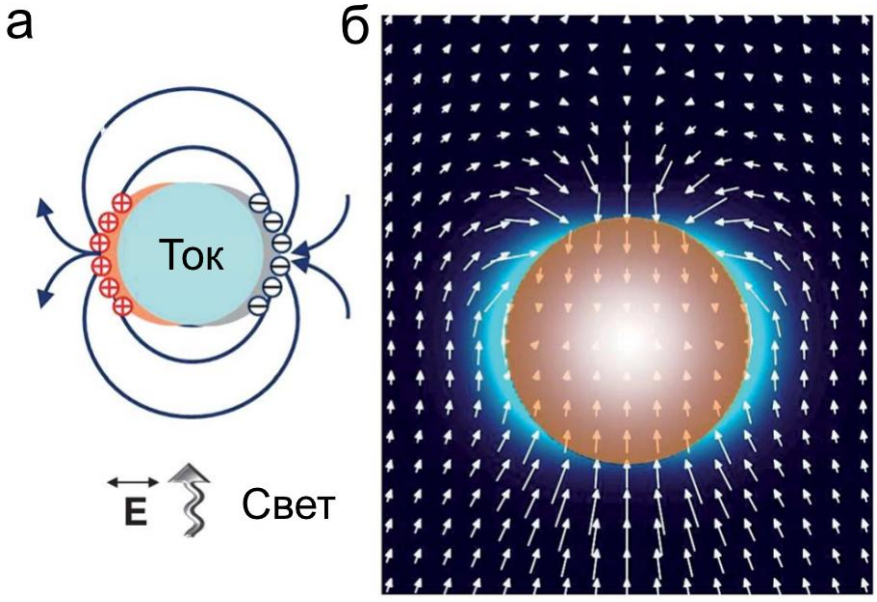

Рисунок 1 – Концепция плазмонной наноантенны. (а) Коллективные колебания электронов проводимости в металлической наночастице, возбуждаемые распространяющимся светом, создают области положительных и отрицательных поверхностных зарядов, что приводит к генерации вторичных дипольных полей вокруг частицы. (б) Оптический поток энергии вокруг

наносферы из благородного металла на частоте ее дипольного резонанса показывает сильное отклонение падающего света в сторону частицы [3].

При взаимодействии электромагнитного излучения с частицами благородных металлов малых размеров (наночастицами), особенно с отрицательной действительной и малой положительной мнимой диэлектрической проницаемостью, оно вызывает коллективные колебания электронов проводимости. Вследствие ограниченных размеров наночастицы, смещение электронного газа сопровождается накоплением поверхностного заряда и приводит к появлению поверхностных плазмонов [4]. Возбуждение поверхностных плазмонов приводит к усилению электромагнитного поля в некоторых местах наночастиц под воздействием света, которые также получили название плазмонные наночастицы.

Если размер металлических частиц соизмерим или меньше длины волны падающего света, оптический отклик может быть найден путем решения уравнений Максвелла с соответствующими граничными условиями [5]. В своей работе 1865 года под названием "Динамическая теория электромагнитного поля" Джеймс Клерк Максвелл использовал поправку к циркулярному закону Ампера. Максвелл объединил ток смещения с некоторыми другими уравнениями электромагнетизма и получил волновое уравнение с использованием скорости света. Вывод Максвеллом уравнения электромагнитной волны был заменен в современной физике гораздо менее громоздким методом, включающим объединение исправленной версии циркулярного закона Ампера с законом индукции Фарадея.

Существует несколько формулировок уравнения электромагнитной волны [6], например для трехмерного пространства, в контексте электрического поля (ЭП):

$$\nabla \times (\mu_r^{-1} \nabla \times \bar{E}) - k_0^2 \tilde{\varepsilon}_r \bar{E} = 0\,, \qquad (1)$$

где $\bar{E} = \bar{E}_{inc} + \bar{E}_{sc}$ – вектор напряженности ЭП, который представляет собой сумму падающего и рассеянного полей, $\tilde{\varepsilon}_r$ – комплексная относительная диэлектрическая

проницаемость, μ_r – относительная магнитная проницаемость, $k_0 = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ – волновое число, ω – угловая частота, c – скорость света, λ_0– длина волны в вакууме.

Оптический отклик металлической наноструктуры определяется комплексной диэлектрической проницаемостью материала:

$$\tilde{\varepsilon}_r = \varepsilon'_r + i\varepsilon''_r , \quad (2)$$

здесь действительная часть показывает дисперсию оптического отклика и определяет условия возникновения плазмонного резонанса, а мнимая часть связана с оптическими потерями. Для металлических наночастиц в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах отрицательная действительная часть диэлектрической проницаемости обеспечивает возможность резонансного коллективного колебания электронов проводимости [7].

Другим вариантом учета оптических свойств материала в электромагнитной задаче является комплексный показатель преломления среды, который тоже имеет действительную и мнимую части:

$$\tilde{n} = n + ik , \quad (3)$$

где n – действительная часть показателя преломления, k – коэффициент экстинкции. Для немагнитных сред комплексные показатель преломления и относительная диэлектрическая проницаемость связаны соотношением: $\tilde{\varepsilon}_r = \tilde{n}^2$.

В общем случае, решение электромагнитной задачи сводится к волновому уравнению для металлических наночастиц, находящихся в определенной среде (вакуум, воздух и т.д.) и попадающих под воздействие света. Результатом решения волнового уравнения являются значения напряженности поля в различных точках пространства. Для решения дифференциальных уравнений Максвелла и волнового уравнения может использоваться МКЭ, а также другие методы: метод конечных разностей во временной области (FDTD), метод моментов (ММ), метод граничных элементов (МГЭ) и др. Значения интенсивности поля будут отличаться в зависимости от среды, материала, формы и размера наночастиц, а также длины волны используемого источника света.

Благодаря явлению ЛППР, возникающего в наночастицах благородных металлов (золото, серебро и т.д.) при облучении светом с резонансной длиной волны, происходит колоссальное увеличение значений напряженности локального электромагнитного поля (Рисунок 2а) и плазмонные наноструктуры в некоторых случаях могут иметь высокие коэффициенты молярной экстинкции при поглощении, величина которых достигает порядка 10^{11} $M^{-1}см^{-1}$. [8].

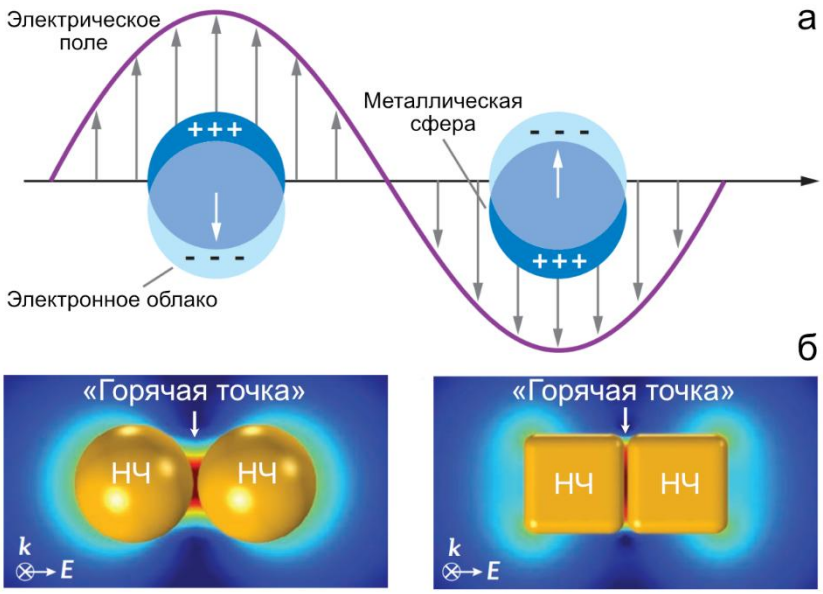

Рисунок 2 – (а) Схематическая диаграмма, иллюстрирующая концепцию локализованного поверхностного плазмонного резонанса [9]. (б) Схематичное изображение концепции горячих точек образованных наночастицами сферической и кубической форм [10].

Положение и ширина ЛППР определяются оптическими свойствами металла, геометрией наноструктуры и диэлектрическими свойствами окружающей среды. Изменение данных параметров, а также наличие подложки приводит к изменению положения плазмонного резонанса и пространственной локализации поля [9]. Особенно высокие значения напряженности могут возникать в областях малых зазоров между взаимодействующими наноструктурами, где вследствие электромагнитной связи формируются локализованные «горячие точки» (англ. «hot spot») как показано на рисунке 2б. Данные явления привлекли большое внимание за счет своей возможности обойти дифракционный предел обычной оптики и усилить взаимодействие света и материи [11].

Существенное значение имеет не только величина локального усиления электромагнитного поля, но и его векторная природа. В результате взаимодействия

наноструктур между собой или с подложкой, локальное поле может отличаться по направлению и соотношению компонент от поля падающей электромагнитной волны, и для корректной интерпретации спектроскопических данных, получаемых с использованием плазмонных систем необходимо учитывать пространственное распределение и поляризацию ЭП [12].

Локализация и усиление электромагнитного поля вблизи металлических наноструктур лежат в основе методов плазмонно-усиленной спектроскопии, в частности SERS и TERS которые активно используются для исследования наноматериалов [13,14]. В данных методах, характер локального поля влияет на интенсивность и относительное распределение колебательных мод в полученных спектрах.

1.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния света и плазмон-усиленные методы КРС

Комбинационное рассеяние света является одним из основных методов колебательной спектроскопии. Физическая основа данного метода заключается в неупругом рассеянии оптического излучения молекулами, при котором частота рассеянного света отличается от частоты падающего излучения на величину, соответствующую частоте молекулярного колебания. Спектр КРС содержит информацию о колебательных состояниях молекулы, ее симметрии, характере связей и взаимодействии с окружающей средой. При стоксовом рассеянии энергия рассеянного фотона меньше энергии падающего фотона, поскольку часть энергии передается молекулярному колебанию. При антистоксовом рассеянии – наоборот, рассеянный фотон получает дополнительную энергию за счет уже возбужденного колебательного состояния молекулы. Энергетическое соотношение для комбинационного рассеяния выглядит следующим образом:

$$h\nu_{sc} = h\nu_0 \pm h\nu_k \,, \tag{4}$$

где h – постоянная Планка; ν_0 – частота возбуждающего излучения; ν_{sc} – частота рассеянного излучения; ν_k – частота колебательной моды.

Само возникновение КРС связано с изменением поляризуемости молекулы при ее колебательном движении. Для определения активности колебательной моды вводят понятие правил отбора, согласно которым, мода является разрешенной если производная тензора поляризуемости молекулы не равна нулю:

$$\bar{R}_k = \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0 \,, \tag{5}$$

где $\bar{R}_k$ – Рамановский тензор, $\bar{\alpha}$ – тензор поляризуемости молекулы, Q_k – нормальная координата колебательной моды.

Интенсивность конкретной моды КРС-сигнала (I_k) зависит от ориентации молекулы и взаимной ориентации поляризации возбуждающего и рассеянного излучения:

$$I_k \propto |\bar{e}_s^T \bar{R}_k \bar{e}_i|^2 \,, \tag{6}$$

где $\bar{e}_i$ и $\bar{e}_s$ – единичные векторы поляризации возбуждающего и рассеянного излучения соответственно.

На практике, в спектроскопии положение мод интенсивности КРС обычно задают не в абсолютных частотах, а в Рамановском сдвиге (Raman shift), выраженном в $см^{-1}$. Такой способ представления спектральных данных был выбран из-за удобства, потому как Рамановский сдвиг показывает собственные колебательные частоты молекулы и не зависит напрямую от выбранной длины волны возбуждения.

У обычного метода КРС имеется основное ограничение, связанное с его малой интенсивностью. Вероятность неупругого рассеяния существенно ниже вероятности Рэлеевского рассеяния, поэтому обнаружение слабых сигналов требует наличия высокой чувствительности у приборов, длительного накопления сигнала или высокой концентрации вещества. Для преодоления данного ограничения, были открыты методы плазмон-усиленного КРС, при которых молекулы располагаются вблизи плазмон-активной металлической поверхности. Самыми распространенными и наиболее эффективными методами стали SERS и TERS. Подобные методы напрямую связаны с использованием лазера в качестве

источника света и эффектом ЛППР, и позволяют значительно повысить интенсивность сигнала КРС, получать информацию о молекулярной структуре и локальном взаимодействии молекул с плазмонными системами [15]. SERS – это высокочувствительный и универсальный аналитический метод, который широко используется в диагностических целях и позволяет значительно повысить чувствительность и обнаруживать даже отдельные молекулы (рисунок 3) [16].

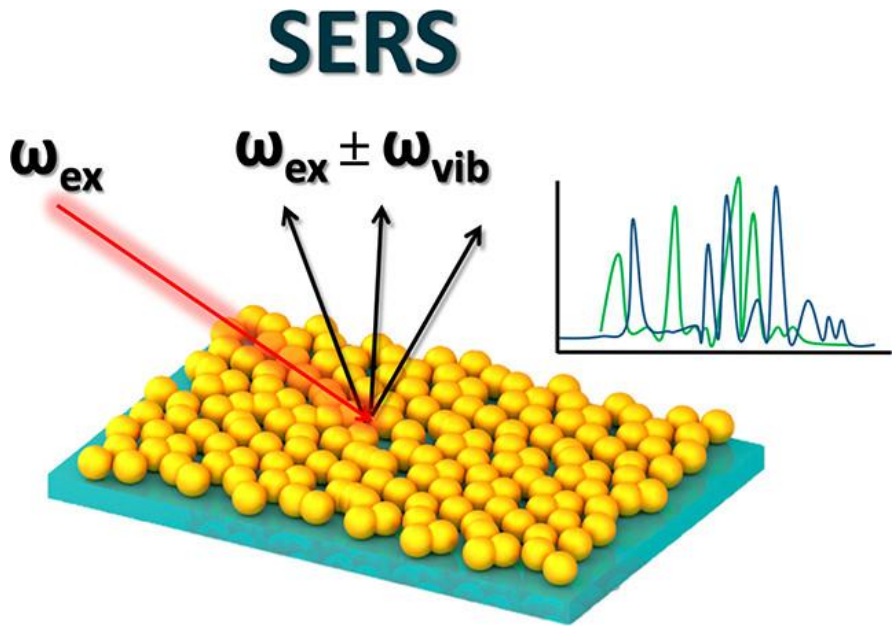

Рисунок 3 – Схематичное представление SERS метода. SERS предполагает неупругое рассеяние света молекулами, адсорбированными на металлических поверхностях, таких как наночастицы серебра или золота [17].

Метод SERS требует присутствия металлических наноструктур в качестве неотъемлемого компонента [18]. Если молекула находится в непосредственной близости с плазмонной структурой, она взаимодействует не только с падающим полем лазерного излучения, но и с локально усиленным полем плазмонной структуры. Электромагнитное усиление и химическое усиление являются двумя признанными механизмами SERS которые непосредственно влияют на чувствительность метода. Электромагнитный механизм усиления в SERS связан с усилением поля как на частоте возбуждающего излучения, так и на частоте рассеянного излучения.

В общем виде интенсивность SERS-сигнала определяется произведением ЭП падающего и рассеянного излучения:

$$I_{SERS} \propto |\bar{E}_{loc}(\omega_0)|^2 |\bar{E}_{loc}(\omega_s)|^2 , \quad (7)$$

где $\bar{E}_{loc}(\omega_0)$ – локальное ЭП на частоте воздействующего излучения; $\bar{E}_{loc}(\omega_s)$ – локальное ЭП на частоте рассеянного излучения.

Вследствие того, что частота Рамановского сдвига обычно значительно меньше оптической частоты возбуждения, в первом приближении можно считать, что усиление поля на частоте падающего и рассеянного излучения примерно одинаково. В этом случае электромагнитный коэффициент усиления можно записать следующим образом:

$$G_{EM} \approx \left|\frac{\bar{E}_{loc}}{\bar{E}_0}\right|^4 , \quad (8)$$

где G_{EM} – электромагнитный коэффициент усиления; $\bar{E}_{loc}$ – локальная напряженность ЭП; $\bar{E}_0$ – напряженность падающего поля.

Именно поэтому плазмонные наноструктуры позволяют обнаруживать спектры малых концентраций веществ, вплоть до единичных молекул, а также существенно расширяют возможности спектроскопии КРС. В то же время электромагнитное усиление объясняет прежде всего рост общей интенсивности сигнала, но помимо электромагнитного механизма, в SERS может проявляться химическое усиление, связанное с электронным взаимодействием молекулы с поверхностью и процессами переноса заряда.

Метод TERS, в свою очередь сочетает в себе КРС с анализом методом АСМ или туннельной микроскопии. Целью такого подхода является обеспечение пространственного разрешения КРС в наномасштабе [19]. Основные принципы работы TERS просты – с одной стороны цельнометаллический или покрытый металлом/металлическими наночастицами зонд, обеспечивает увеличение интенсивности сигнала КРС на несколько порядков (эффект усиления сигнала КРС будет проявляться только в непосредственной близости от зонда). С другой стороны, пространственное разрешение такого измерения определяется степенью локализации ближнего электромагнитного поля в области вершины зонда и зависит

от радиуса кривизны контактной грани зонда, геометрии системы «зонд-образец», расстояния между зондом и поверхностью, а также условий оптического излучения.

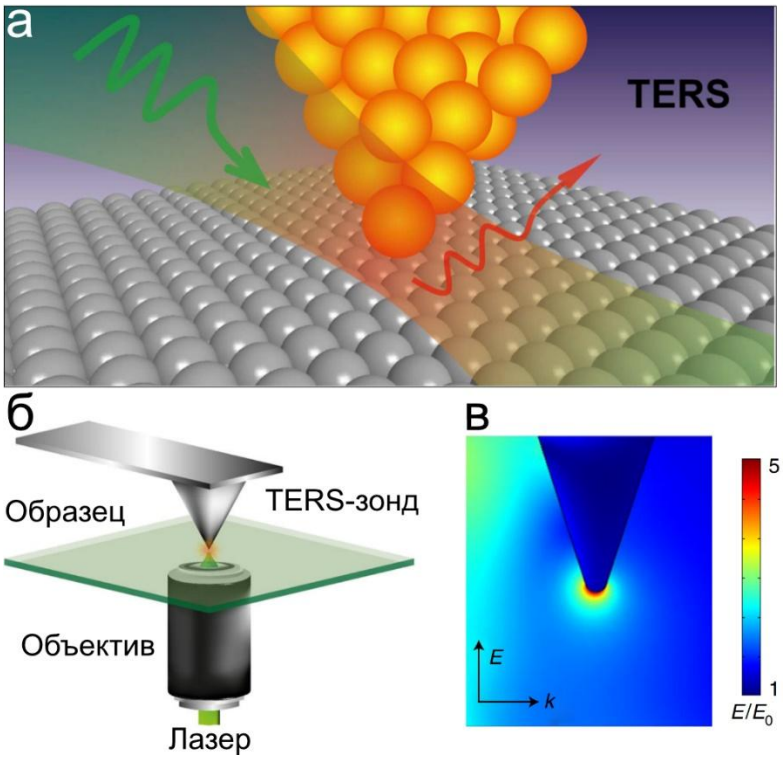

Рисунок 4 – (а) Схематическое изображение принципа TERS метода [21]. (б) Пример иллюстрации TERS-установки. (в) Модельная карта амплитуды ЭП серебряного TERS зонда, облученного лазером с длиной волны 532 нм направленной параллельно оси зонда [22].

Благодаря локализации поля в наноразмерной области, TERS позволяет получать спектроскопические данные с пространственным разрешением меньше дифракционного предела обычной оптики [20]. Однако, практическое использование TERS достаточно сложно и требует глубоких знаний в области спектроскопии и оптики. Эксперимент TERS обычно включает фокусировку возбуждающего лазерного пучка через стандартные объективы микроскопа для получения дифракционно ограниченного пятна размером ~0,5-1 мкм (в зависимости от объектива и длины волны лазера). Затем металлический зонд позиционируется в непосредственной близости от исследуемой поверхности в пределах лазерного пятна и начинает сканировать заданную область по аналогии с методом АСМ (рисунок 4) [22].

В отличие от SERS, где сигнал обычно усредняется по конкретной области плазмонных наноструктур и молекул в пределах лазерного пятна, в TERS локальное поле формируется в анизотропной конфигурации «зонд-образец». Его пространственное распределение и соотношение компонент зависят от геометрии вершины зонда, оптических свойств зонда и подложки, расстояния между ними и поляризации возбуждающего излучения.

1.3 Факторы формирования и воспроизводимости SERS спектров

С момента первого наблюдения спектров SERS в 1974 году [23], были предложены различные физические и химические механизмы усиления. Хорошо известно, что механизм электромагнитного усиления вносит основной вклад в общее усиление SERS, демонстрируя усиление от 4 до 11 порядков величины, в то время как химическое усиление составляет всего 10-100 раз. Кроме того, физическая основа электромагнитного механизма относительно понятна и успешно применяется для достижения высокой чувствительности обнаружения с помощью SERS метода [24].

Формирование SERS-спектров определяется не только «отпечатком» конкретной молекулы вещества, а скорее совокупностью факторов, которые включают: морфологию плазмонной подложки, пространственное распределение локального поля, химическое взаимодействие на границе раздела «молекула-подложка», а также экспериментальную конфигурацию, в рамках которой происходит получение спектров. Как было упомянуто в разделе 1.1, основным фактором электромагнитного усиления выступает наличие, форма и распределение «горячих точек». В подавляющем большинстве работ, была установлена следующая тенденция: с уменьшением размера нанозазора между плазмонными структурами, сильнее возрастает коэффициент электромагнитного усиления (рисунок 5) [25]. Однако, в субнанометровом диапазоне классическое электромагнитное описание становится недостаточным вследствие проявления нелокальных и квантовых эффектов, включая туннелирование носителей заряда [26]. Кроме того, на распределение «горячих точек» и общую стабильность сигнала

существенно влияет агрегация наночастиц, которая должна контролироваться при формировании плазмонной подложки [27].

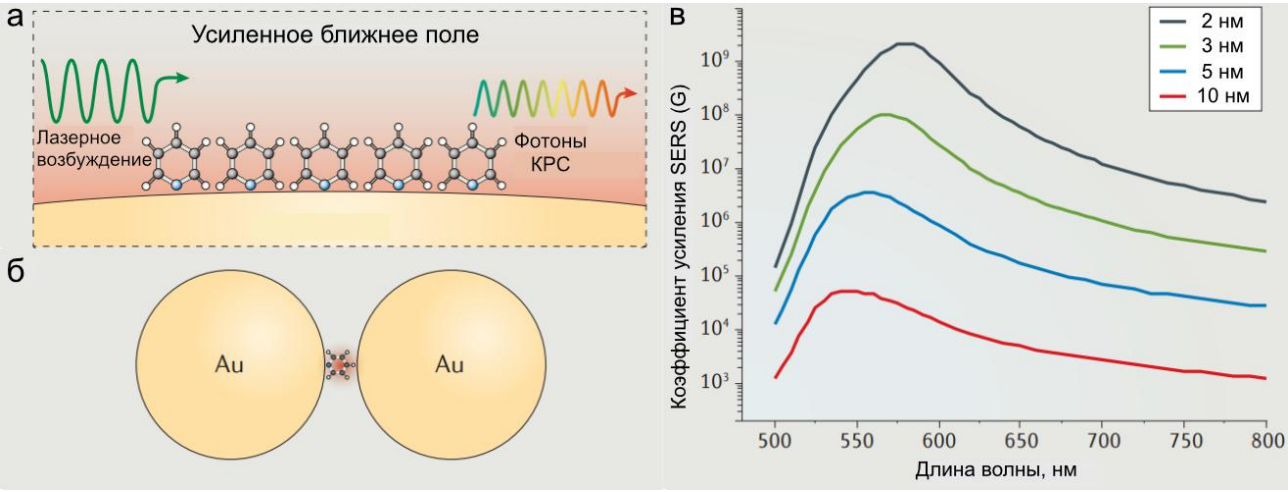

Рисунок 5 – (а) Схематичная иллюстрация локального усиления поля вблизи металлической наноструктуры. (б) Изображение «горячей точки» между золотыми наночастицами. (в) Зависимость коэффициента усиления сигнала SERS от длины волны и расстояния в зазоре [10].

Не менее важный вклад в профиль SERS-спектра вносят оптические параметры получения спектров, включая пространственную ориентацию молекул и конфигурацию лазерного пучка [28]. Эффективность усиления отдельных колебательных мод зависит от ориентации рамановского тензора молекулы относительно локального ЭП и поскольку вблизи металлической поверхности локальное поле может иметь компоненту поля с высокой напряженностью, то преимущественно усиливаются те моды, у которых компоненты тензора поляризуемости более активно взаимодействуют с этим направлением поля (рисунок 6) [29].

Помимо величины локального электромагнитного усиления, существенное влияние на спектральный профиль SERS оказывает геометрия системы «молекула-подложка». Изменение ориентации адсорбированной молекулы относительно локального ЭП приводит к изменению влияния отдельных компонент рамановского тензора и, следовательно, относительных интенсивностей колебательных мод, что в результате создает вариативность спектров одного и того же вещества даже при отсутствии изменений его химического состава [30].

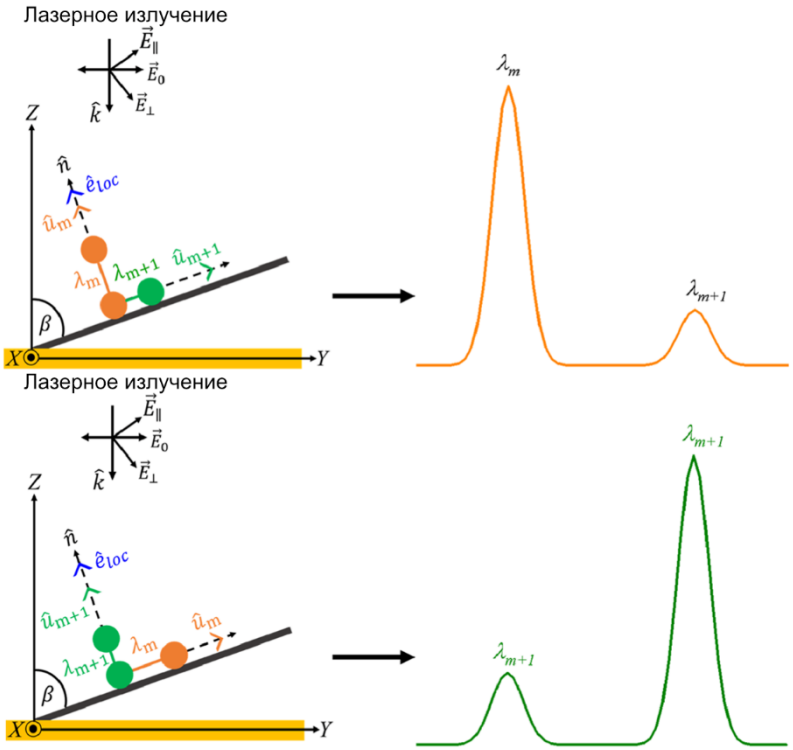

Рисунок 6 – Влияние ориентации молекулы и рамановского тензора относительно локального ЭП на относительные интенсивности мод SERS [30].

Изменение относительной интенсивности отдельных полос часто связывают с переносом заряда между молекулой и металлической поверхностью, однако аналогичные спектральные изменения могут возникать вследствие изменения ориентации молекулы, геометрии адсорбции и направления локального ЭП, поэтому интерпретация SERS-спектров требует совместного учета электронного взаимодействия и геометрии системы «молекула-подложка» [31].

Разделение вкладов электромагнитного и химического механизмов в формирование SERS-спектров остается сложной задачей, особенно при сравнении различных типов плазмонных подложек [32]. Даже независимое от молекул аналита электромагнитное усиление может быть пространственно неоднородно и, более того, может привносить свои собственные зависимости от длины волны возбуждения или поляризации, а также от способа получения спектров, используемой в конкретной установке КРС. С экспериментальной стороны на воспроизводимость результатов влияют размер лазерного пятна, число исследуемых областей и пространственное усреднение спектра, поэтому использование большего числа точек измерения или спектрального картирования

позволяет учитывать пространственную неоднородность плазмонной подложки и получать более показательный спектральный отклик (рисунок 7), уменьшая влияние отдельных локальных «горячих точек» на итоговый результат [33].

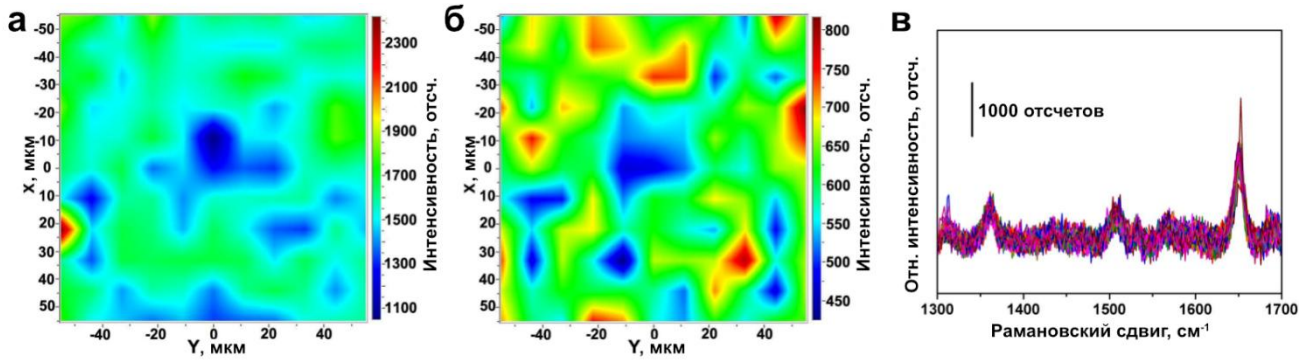

Рисунок 7 – (а), (б) Примеры карт распределения интенсивности колебательных полос по поверхности SERS-подложки. (в) SERS-спектры, полученные из различных точек исследуемой области [34].

Воспроизводимость спектрального профиля и интенсивности сигнала SERS остается одной из основных проблем. Отчасти это происходит из-за высокой чувствительности метода, которая одновременно является преимуществом и, в какой-то мере, недостатком. Спектры одних и тех же молекул, полученные на разных плазмонных подложках или при разных условиях измерения, могут заметно различаться. На результат влияют множество факторов: морфология подложки, распределение «горячих точек», длина волны и мощность возбуждающего излучения, а также само взаимодействие молекулы с поверхностью [35]. Данные факторы затрудняют сопоставление данных, снижают достоверность идентификации веществ и ограничивают применение SERS в прикладных аналитических задачах.

Особенно явно проблему воспроизводимости можно пронаблюдать на примере SERS-спектров молекул пестицидов. Несмотря на хорошую воспроизводимость и устойчивость как спектрального профиля, так и относительной интенсивности полос в обычных КРС-спектрах молекул, опубликованные работы по получению SERS-спектров одной и той же молекулы пестицида часто демонстрируют отклонения [36]. Зачастую, различия в спектрах связаны не столько с химией исследуемого вещества, сколько с материалом SERS-

подложки, способом адсорбции молекул, растворителем, длиной волны возбуждения и параметрами получения спектров. Данная проблема является примером необходимости контроля экспериментальных условий и статистического анализа измерений для использования SERS-спектров в качестве «спектрального отпечатка» молекул. Кроме того, при оптимизации эксперимента необходимо точно подбирать мощность лазера для контроля фото- и терморазложения соединений в локальных нанообъемах [37].

Высокая локальная интенсивность электромагнитного поля может сопровождаться поглощением оптической энергии, локальным нагревом и фотохимическими изменениями исследуемой системы, в результате которых получаемые КРС-спектры могут меняться не только вследствие особенностей электромагнитного усиления и взаимодействия молекулы с поверхностью, но и вследствие фотокаталитической конверсии исследуемого вещества [38].

1.4 Фототермические эффекты и плазмон-индуцированные фотокаталитические процессы

Плазмонные наноструктуры представляют интерес не только для спектроскопии, но и для фотокаталитических процессов. При возникновении ЛППР под воздействием света, происходит усиление локального электромагнитного поля, тогда как поглощенная наноструктурой энергия может участвовать в генерации неравновесных носителей заряда и передаваться кристаллической решетке с последующим выделением тепла. Кроме того, металлические наноструктуры активно исследуются и применяются в плазмонном фотокатализе, благодаря их хорошо известным поверхностным каталитическим свойствам и сильному взаимодействию света и материи [39].

В настоящее время доподлинно не установлен механизм плазмон-индуцированных фотокаталитических реакций, однако имеются исследования, в которых установлено взаимодействие между плазмонными структурами и адсорбированными молекулами вещества посредством переноса носителей заряда (электронов и дырок) [40]. Во время плазмон-индуцированного переноса, носители

заряда переходят к молекулам вещества, находящимся в непосредственной близости, и могут стимулировать фотореакцию (Рисунок 8).

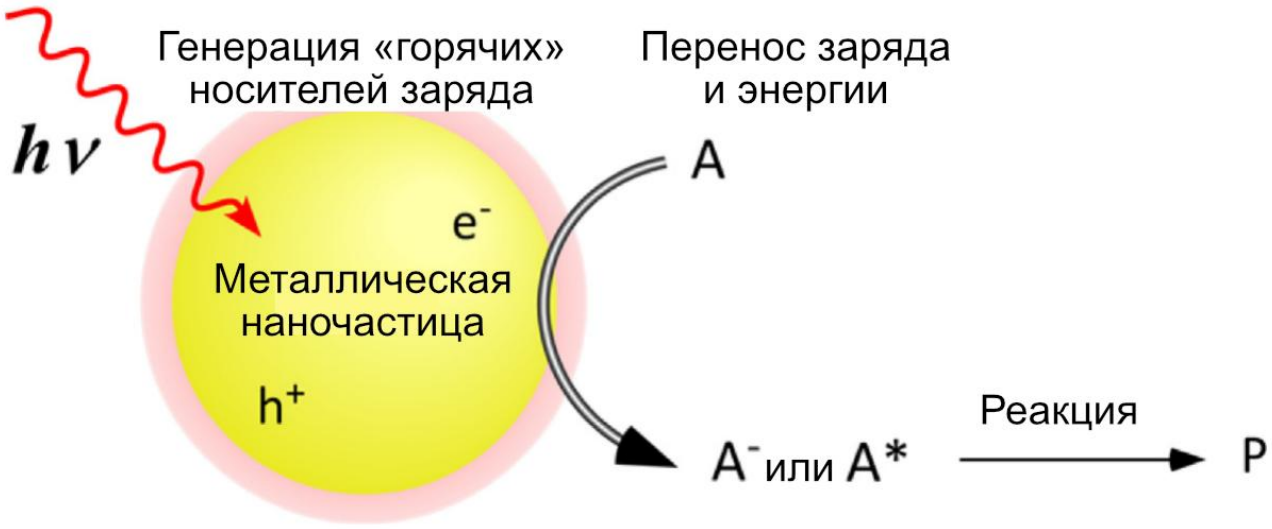

Рисунок 8 – Схема плазмон-индуцированной фотореакции: падающий свет возбуждает плазмоны наночастиц, генерируя горячие электроны (e-) и дырки (p+). Перенос заряда и/или энергии на молекулу реагента (A), приводит к окислительно-восстановительной реакции (A-) или активации реагента (A*), превращая реагент в продукт (P) [41].

ЛППР напрямую связан с эффектом, называемым плазмонным нагревом наночастиц [42]. Металлические наноструктуры выделяют тепло, когда коллективные колебания электронной плотности на поверхности наноструктур, называемые локализованными поверхностными плазмонами, возникают в результате взаимодействия с электромагнитными волнами. Вынужденные колебания электронов проводимости увеличивают частоту столкновений с атомами решетки и приводят к плазмонному нагреву, что является механизмом, лежащим в основе термоплазмоники (рисунок 9). Поэтому связь между падающим светом и электронными колебаниями является определяющим фактором для эффективности термоплазмоники. Особый интерес представляет состояние, когда достигается резонанс между падающим светом и частотой плазмонной наноструктуры.

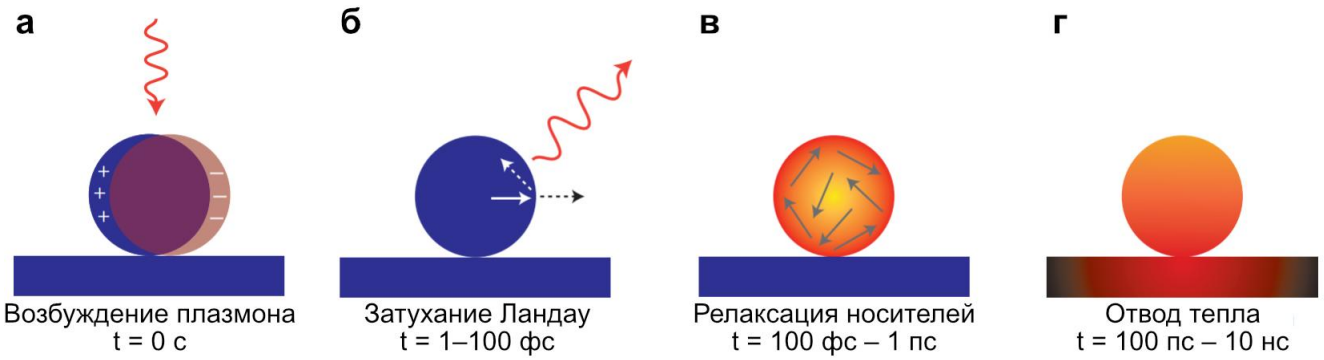

Рисунок 9 – (а) Фотовозбуждение локализованного поверхностного плазмона. (б) Затухание Ландау. На временном интервале 1-100 фс создаются «горячие» электронно-дырочные пары, энергия которых распределена нетермически. (в) Релаксация носителей. На временных масштабах от 100 фс до 1 пс энергия «горячих» электронов и дырок перераспределяется в процессе электрон-электронного рассеяния. (г) Отвод тепла. На временном интервале от 100 пс до 10 нс энергия фотовозбуждения, переданная металлической решетке в результате электрон-фононных столкновений, выделяется в окружающее пространство в виде тепла [43].

Общие этапы плазмон-индуцированного переноса заряда хорошо известны. Свет, падающий на плазмонную металлическую наночастицу (обычно золота или серебра), возбуждает поверхностный плазмон, который в свою очередь возбуждает носители заряда. Этот процесс безызлучательного затухания может происходить вследствие как межзонных электронных переходов, так и внутризонных с участием фононов [44,45].

Изначально считалось, что плазмонный фотокатализ происходит в основном за счет переноса фотоиндуцированных неравновесных носителей заряда на орбитали адсорбата [46]. Согласно результатам многих предыдущих исследований (как экспериментальных, так и теоретических), влияние тепловых эффектов было сравнительно мало по сравнению с нетепловым действием неравновесных электронов и дырок [47,48]. Однако, в настоящее время появляется все больше научных работ, демонстрирующих, что плазмонный фотокатализ имеет в основе комплекс механизмов: перехода горячих носителей заряда и термических эффектов (внешнего и/или локального нагрева) в облучаемых металлических наночастицах [49–51].

Одновременное возникновение эффектов усиления ЭП, переноса горячих электронов и фототермического нагрева в типичных экспериментальных условиях,

т.е. при лазерном облучении, подразумевает, что для правильного разделения данных механизмов необходимо использовать подходящие теоретические и/или экспериментальные методы. Как правило, определение влияния конкретного механизма основывается на демонстрации фактического участия горячих носителей и четкого определения тепловых эффектов [49]. Разработка взаимосвязей между переносом заряда и фототермическим нагревом имеет большое значение для создания плазмонных систем, позволяющих уникальным образом контролировать активность и селективность реакций.

Широкое распространение получили тестовые плазмонные системы - бенчмарки, основанные на комбинации плазмонных структур с молекулами различных веществ. Особое внимание было уделено тиоловым группам за их сильное сродство и способность химически связываться с поверхностью металлических плазмонных структур [52]. Примером могут являться системы золотых и серебряных наночастиц с адсорбированными на них молекулами 4-NBT (4-NTP) и их переходные реакции до DMAB. Такие системы позволяют определить фотокаталитическую активность и селективность по результатам реакции окисления или восстановления, протекающих под воздействием источника света.

По спектрам КРС, полученным соответствующими методами, можно понять молекулы какого вещества изучаются в данный момент. По изменениям спектров можно судить об изменении самих молекул и, соответственно, о возможной трансформации в новое вещество посредством плазмонного фотокатализа [53]. Например, в одном из недавних исследований был показан SERS мониторинг плазмонного фотокатализа и установлено влияние внешней температуры на изменение спектров интенсивности SERS [54]. Была исследована температурная зависимость фотокаталитической конверсии 4-NTP в DMAB. Внешнюю температуру постепенно повышали до порога повреждения структуры образца с очень низкой мощностью лазера и наблюдали за изменением SERS спектров (рисунок 10а).

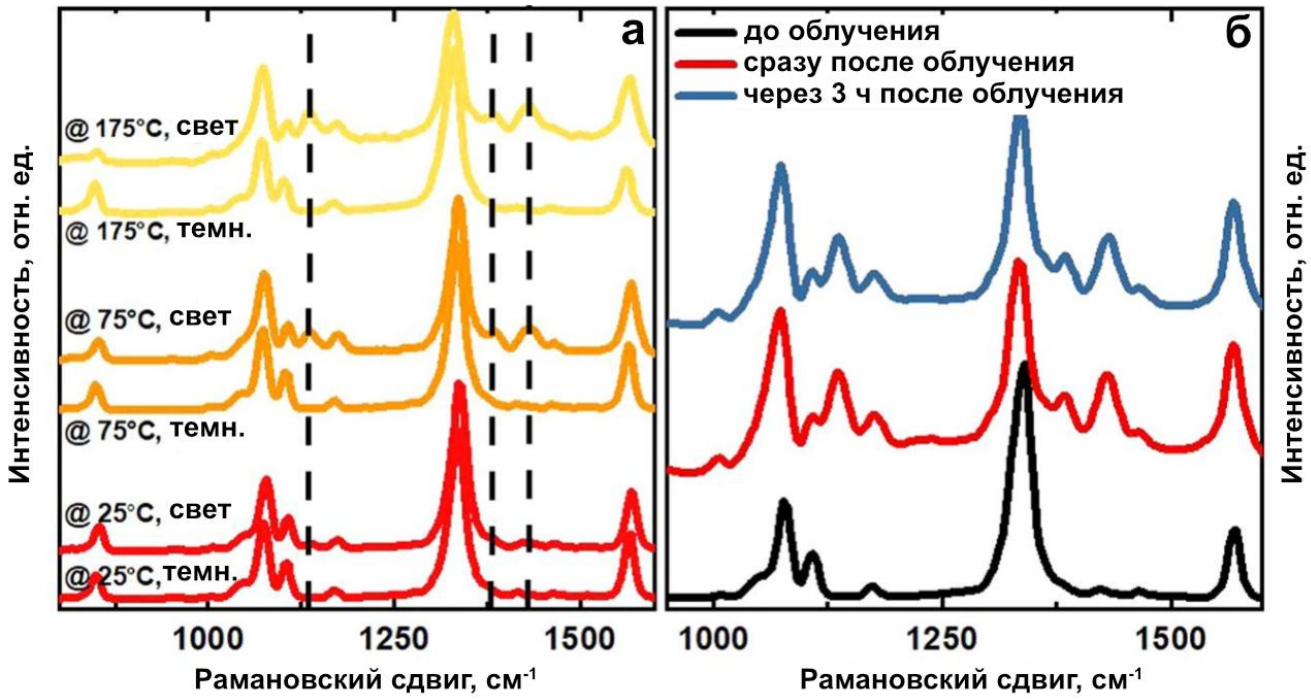

Рисунок 10 – (а) SERS спектры молекул 4-NTP в зависимости от температуры. (б) SERS спектры 4-NTP, подтверждающие стабильность продукта DMAB [54].

По отношению стоксовых и антистоксовых интенсивностей компонент SERS-спектра, авторы смогли оценить среднюю колебательную температуру реагентов (4-NTP) и продуктов (DMAB). Результаты показали, что данная температура выше для полосы DMAB по сравнению с полосой 4-NTP в полученных спектрах, поскольку реакция протекает преимущественно в более нагретых точках. Молекулы DMAB также преимущественно образовывались в горячих точках плазмонного возбуждения во время использования метода SERS и оставались стабильными в течение длительного времени после облучения (рисунок 10б).

Температурное поле, вызванное облучением наноструктуры, может быть выражено через общее уравнение теплопередачи [55]:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + Q_{th}\,, \qquad (9)$$

где ρ – плотность материала, C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении, T - абсолютная температура, κ – теплопроводность, Q_{th} – объемная плотность источника тепла.

Источником тепла в уравнении (9) для плазмонной системы является нагрев, генерируемый наноструктурой попадающей под излучение. Он представляет собой

количество тепла, выделяемого в единицу времени и объема, которое возникает в основном за счет поглощения энергии. Согласно теореме Пойнтинга, поглощенная мощность может быть записана следующим образом [56,57]:

$$P_{abs} = \iiint_V Q_{EM}(r)dV \,, \tag{10}$$

где P_{abs}– полная поглощенная мощность в рассматриваемом объеме, $Q_{EM}(r)$ – локальная объемная плотность электромагнитных потерь, V – объем рассматриваемой области.

Далее, для расчета фототермического нагрева используется полученная поглощенная мощность по отношению к объему наноструктуры [58]:

$$Q_{th} = \frac{P_{abs}}{V} \,, \tag{11}$$

Из представленных выше уравнений, видно, как энергия, поглощенная наночастицей, переходит в тепло. Полученные значения температуры демонстрируют способность металлических наноструктур к плазмонному нагреву, то есть локально генерировать тепло, которое рассеивается в окружающую среду.

Модифицированные методы на основе КРС зачастую применяются для изучения локального нагрева. Стоит отметить одно из исследований, где использовался метод сверхбыстрой наноразмерной термометрии КРС [47]. Данный метод позволяет измерять локализованный нагрев в наиболее каталитически активных горячих точках, действуя как наноразмерный зонд выделения колебательной энергии в сверхкоротких временных промежутках фотокаталитических реакций, происходящих в системе с золотыми НС и молекулами 4-NBT. Было обнаружено, что сообщаемая адсорбатам энергия очень быстро истощается, а рост температуры составляет порядка десятков Кельвинов даже для чрезвычайно высоких значений фотовозбуждения.

В другом исследовании по измерению локальной температуры нагрева, для разделения влияния плазмон-индуцированных горячих носителей заряда и фототермического нагрева на плазмонный фотокатализ, температура на поверхности фотокатализатора измерялась с помощью тепловизионной камеры [48]. Как и в предыдущем исследовании особого увеличения температуры

выявлено не было, и, соответственно, зависимости фотокаталитической реакции от фототермического нагрева также не было установлено.

Таким образом, определение локальной температуры в плазмонных структурах представляет отдельную экспериментальную задачу, поскольку вышеописанные методы, определяющие усредненную температуру поверхности, могут не отражать нагрев в наноразмерных областях локализации электромагнитного поля. В настоящее время существуют косвенные способы для ориентировочной оценки температуры. К ним можно отнести разрабатываемые методы микро- и наноразмерной КРС термометрии [59,60], которые основаны на изменении значения сдвига КРС спектра исследуемого вещества и его пересчете в значения температуры через специальные коэффициенты, относящиеся к конкретному веществу (рисунок 11).

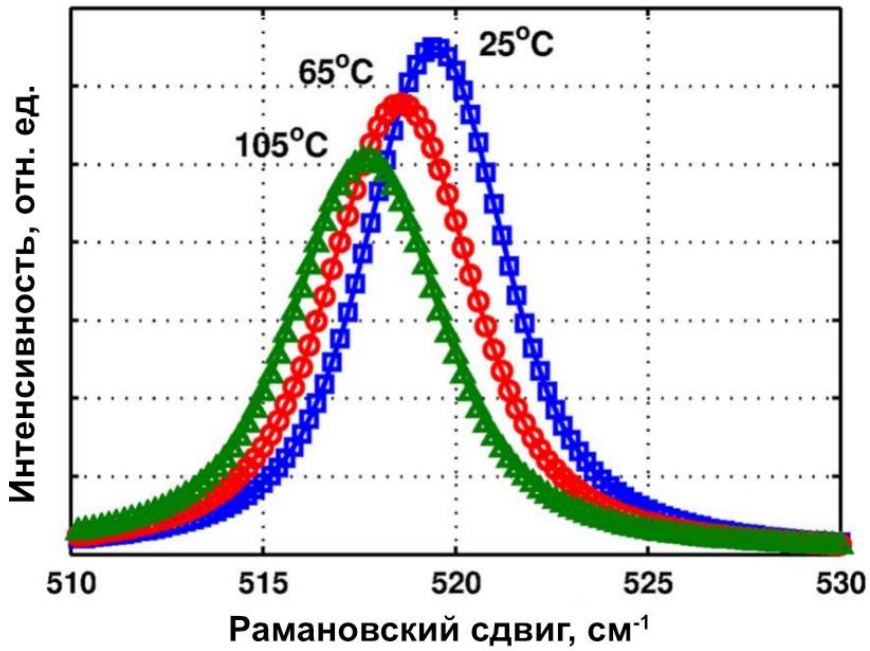

Рисунок 11 – Спектры КРС для кремния при различных температурах [60].

Для задач определения локального тепловыделения также применяют численные модели, созданные на основе параметров, используемых при проведении экспериментов. Модели позволяют не только производить сравнения, прогнозирование и корректировку полученных значений температуры, но и наблюдать распределение/диффузию нагрева как отдельных структур [61], так и композитных материалов в микро- и наномасштабах [62,63].

Поэтому количественное исследование фототермического вклада в плазмон-индуцированные процессы требует применения спектроскопических методов определения локальной температуры или численного моделирования поглощения оптического излучения и теплопереноса.

Выводы по главе 1

По результатам литературного обзора, представленного в рамках первой главы, можно сделать вывод, что физические принципы, описанные в разделе плазмоники, неразрывно связаны с явлением усиления напряженности электромагнитного поля, процессами возбуждения ЛППР, пространственной локализацией электромагнитного поля, поглощением оптической энергии и последующей релаксацией возбуждения, сопровождаемой плазмонным нагревом вблизи плазмонных наноструктур, в частности, металлических наноструктур благородных металлов, при облучении их светом. Распределение и усиление локального поля зависят от материала и геометрии наноструктур, их взаимного расположения, диэлектрической проницаемости, показателя преломления среды и поляризации возбуждающего излучения. Исследование рассеяния электромагнитных волн плазмонными частицами и плазмонного нагрева может быть проведено путем численного моделирования различными методами: МКЭ, МГЭ, ММ, FDTD и др.

Локальное усиление электромагнитного поля лежит в основе методов SERS и TERS, которые являются плазмон-усиленными вариациями классического метода КРС. Данные методы обладают рядом преимуществ по сравнению с обычным КРС: высоким уровнем сигнала, чувствительностью и пространственным разрешением. Формирование спектров данных методов определяется не только величиной электромагнитного усиления, но также векторной и поляризационной структурой локального поля, геометрией системы «молекула-подложка», ориентацией молекулы и ее взаимодействием с поверхностью. Совокупное влияние данных факторов приводит к изменению относительных интенсивностей

колебательных мод и является одной из причин вариативности и ограниченной воспроизводимости SERS-спектров.

Уникальные свойства плазмонных частиц активно применяются в фотокаталитическом преобразовании молекул – плазмонном фотокатализе. В настоящий момент доподлинно не установлено какой из механизмов плазмонного фотокатализа является доминирующим. Однако, недавние исследования в основном демонстрируют синергетический эффект фототермического нагрева и переноса носителей заряда. С целью оценки локальных температур, возникающих при плазмонном нагреве, можно использовать методы наноразмерной термометрии КРС и численного моделирования.

Глава 2. Материалы и методы исследования

2.1 Исследуемые материалы и подготовка образцов

В работе использовались несколько типов плазмонных систем, выбранных в соответствии с решаемыми экспериментальными задачами: металлические подложки с ультратонкими слоями молекул CoPc для исследования влияния геометрии системы «молекула-подложка» на спектры КРС и SERS, коллоидные и электрохимически сформированные наноструктуры золота и серебра с адсорбированными молекулами 4-NBT для исследования плазмон-индуцированной фотокаталитической конверсии 4-NBT в DMAB, а также системы с кремниевыми нанопроволоками для локального определения температуры методом КРС-термометрии.

2.1.1 Образцы CoPc на металлических подложках

Для исследования влияния геометрии системы «молекула-подложка» на относительные интенсивности колебательных мод CoPc использовались металлические пленки на наносферах (MFON), а также плоские металлические поверхности. Образцы MFON были получены на кремниевой подложке из массива полистирольных наносфер диаметром 450 нм. На полученный массив наносфер методом физического осаждения из паровой фазы наносили металлическую пленку толщиной 80 нм. (Рисунок 12).

После этого ультратонкие (1 и 2 нм) слои CoPc были осаждены с помощью органического молекулярно-лучевого осаждения в вакуумной среде. Для сопоставления спектров молекул при различной геометрии поверхности также использовалась подложка SiO_2/Si, покрытая пленкой золота и имеющая как плоские, так и угловые области. Толщина золотого слоя относительно поверхности SiO_2/Si составляла приблизительно 13±2 нм, высота поверхностных кластеров золота находилась в диапазоне 2-10 нм, а для сравнительных измерений использовались плоские поверхности золота и серебра на кремниевых подложках.

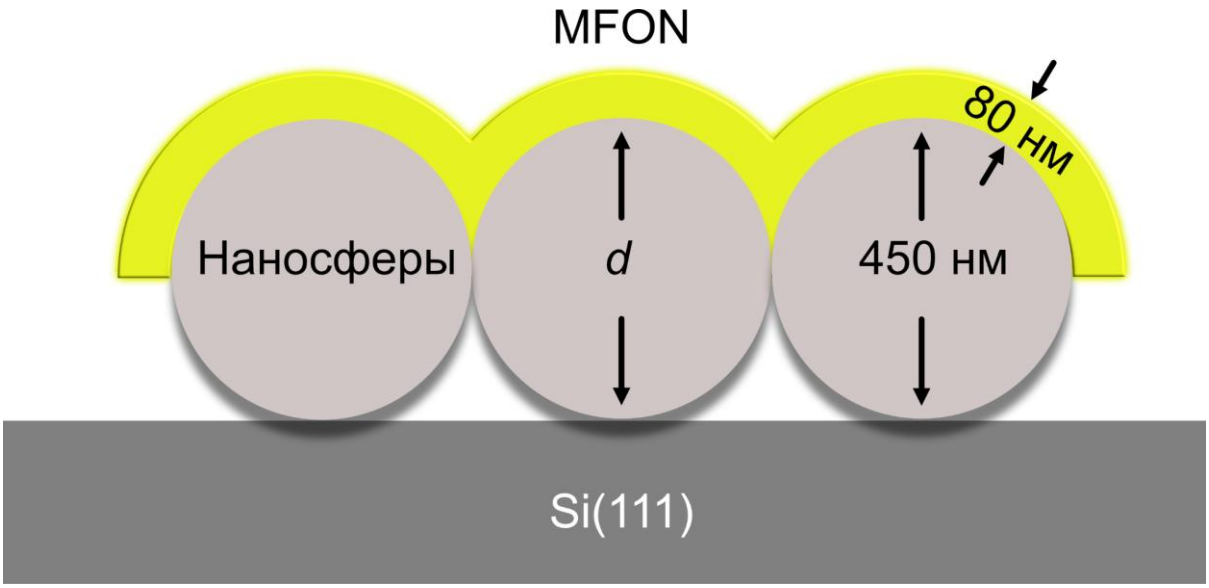

Рисунок 12 – Схематическое изображение геометрии металлической пленки на массиве полистирольных наносфер (MFON).

2.1.2 Плазмонные наноструктуры для исследования фотокаталитической конверсии 4-NBT

Для сравнительного исследования зависимости фотокаталитической конверсии 4-NBT в DMAB применялись несколько типов электрохимически выращенных и коллоидных плазмонных наноструктур золота и серебра.

Наноструктуры золота и серебра выращенные электрохимическим методом

Для получения золотых и серебряных структур без стабилизирующих агентов использовалось электрохимическое осаждение на графитовой подложке. В качестве прекурсоров были использованы растворы 0,1 М $AgNO_3$ и 0,01 М $HAuCl_4$. 20 мкл соответствующего раствора было помещено на поверхность графитовой подложки (рабочий электрод). Золотая проволока (противоэлектрод) была помещена в контакт с каплей, образуя двухэлектродную систему. Рост наноструктур золота и серебра был проведен путем приложения потенциала -2 В в течение 2 с. Изображение полученных структур представлено на рисунке 13.

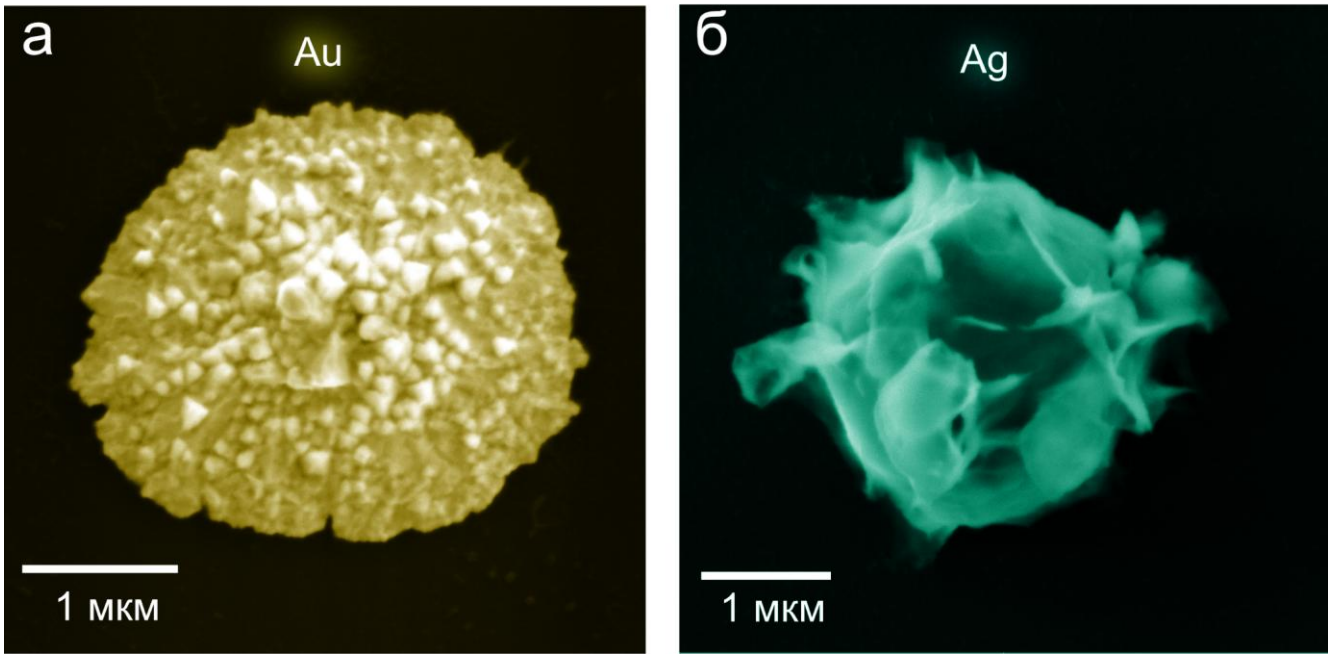

Рисунок 13 – СЭМ изображения наноструктур (а) золота и (б) серебра полученных методом электрохимического осаждения.

Коллоидные плазмонные наноструктуры

Использовались четыре типа коллоидных наноструктур: серебряные нанокубы, золотые наноклетки, золотые наностержни и золотые наностержни с серебряной оболочкой Au@Ag. Серебряные нанокубы были получены полиольным методом с использованием этиленгликоля, Na_2S, $AgNO_3$ и поливинилпирролидона. Золотые наноклетки были сформированы из серебряных нанокубов посредством реакции гальванического замещения при добавлении $HAuCl_4$. Золотые наностержни получены методом затравочного роста в присутствии цетилтриметиламмония бромида, а структуры Au@Ag были получены последующим формированием серебряной оболочки на поверхности золотых наностержней.

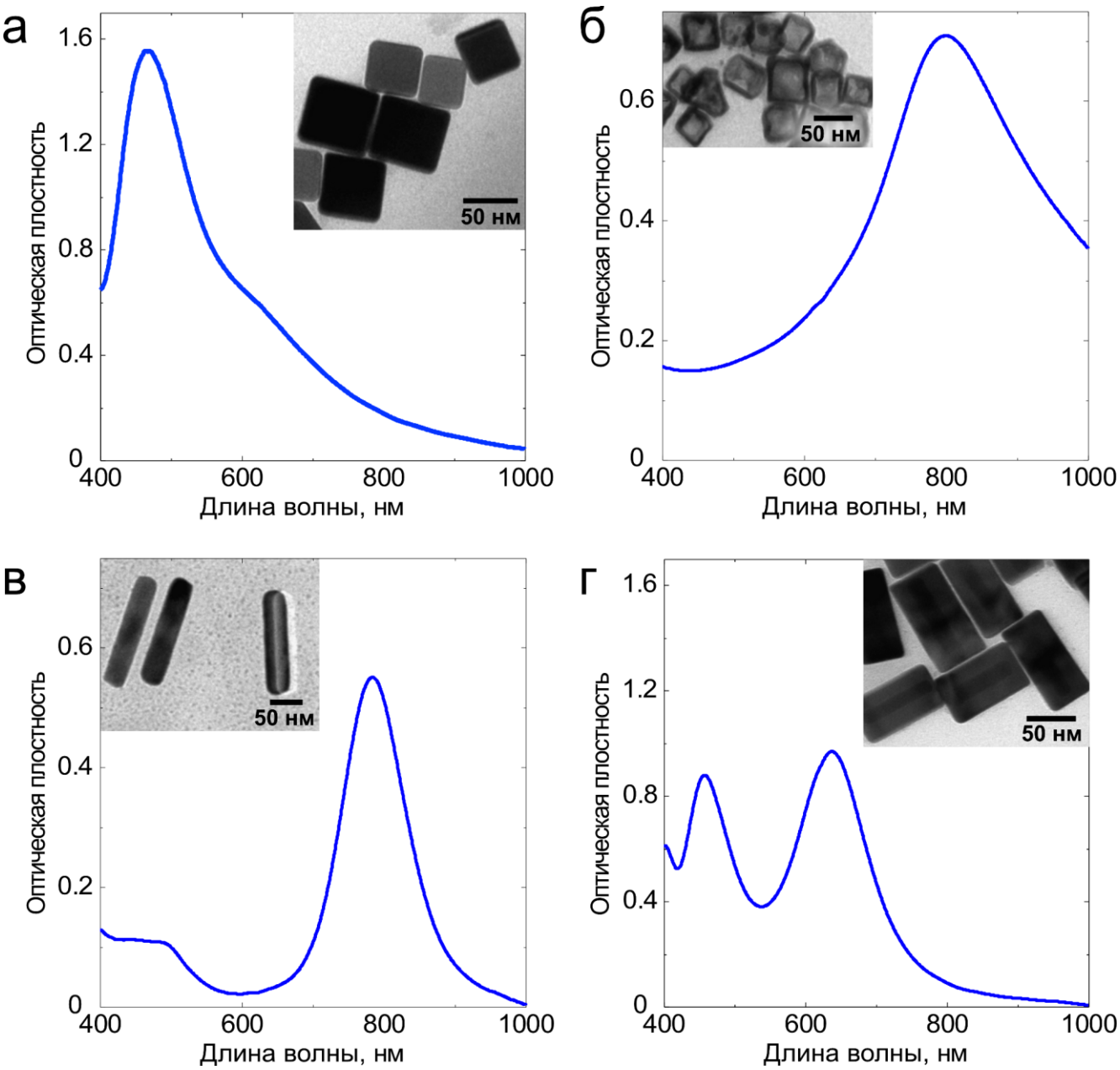

Рисунок 14 – ПЭМ изображения и спектры оптического поглощения: (а) серебряных нанокубов, (б) золотых наноклеток, (в) золотых наностержней, (г) Au@Ag наноструктур.

Указанные наночастицы были получены в рамках совместных исследований с А.А. Голубевым и Б.Н. Хлебцовым в Институте биохимии и физиологии растений и микроорганизмов Саратовского научного центра РАН (ИБФРМ РАН). В настоящей диссертационной работе данные образцы использовались для исследования SERS-спектров и плазмон-индуцированной фотокаталитической конверсии 4-NBT. Морфология и спектры оптического поглощения указанных наноструктур представлены на рисунке 14.

2.1.3 Образцы для температурно-зависимых измерений и КРС-термометрии

Для экспериментов по фотокаталитической конверсии в качестве молекулярной тестовой системы использовался 4-NBT. Для температурно-зависимых экспериментов применялись металлические наноструктуры с адсорбированным 4-NBT, а также контрольные образцы 4-NBT на неплазмонных стеклянных поверхностях.

Для локальной КРС-термометрии использовались кремниевые нанопроволоки с диаметром около 54 нм, которые были расположены в области золотых наноструктур на графитовой подложке таким образом, чтобы отдельные участки нанопроволоки находились в непосредственной близости от золотого кластера. Наличие контакта нанопроволоки с металлическим кластером контролировалось методами оптической микроскопии и АСМ.

Для контрольных экспериментов использовались кремниевые нанопроволоки на подложке из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Для подготовки образцов Ag/нанопроволоки – 150 мкл 0,1 М раствора $AgNO_3$ было смешано с кремниевыми нанопроволоками, и обработано ультразвуком в течение 5 мин. После этого на образцы воздействовали лазером с длиной волны 532 нм и оптической мощностью 29,7 мВт в течение 1 мин. Затем 20 мкл полученной суспензии было нанесено на ВОПГ на 5 мин, после чего поверхность была промыта водой.

2.1.4 Массивы Ag/ВОГ/ОГ/ВОПГ для плазмонной памяти

С целью реализации массива плазмонной памяти использовалась многослойная структура Ag/ВОГ/ОГ/ВОПГ. В качестве исходной подложки применялся ВОПГ, поверхностный слой которого подвергался электрохимическому окислению с формированием однородного слоя оксида графена (ОГ). После этого проводилось локальное восстановление ОГ лазером с длиной волны 532 нм для получения массива проводящих областей восстановленного оксида графена (ВОГ). На сформированных областях ВОГ методом электрохимического осаждения выращивались серебряные

наноструктуры, после чего поверхность функционализировалась молекулами 4-NBT.

Средний диаметр сформированных областей ВОГ составлял около 0,8 мкм. В результате лазерного восстановления облученные области были углублены приблизительно на 13,5 нм относительно окружающего слоя ОГ. После электрохимического осаждения серебра, полученные металлические структуры заполняли сформированные углубления и выступали приблизительно на 114 нм над поверхностью окружающего слоя ОГ.

2.2 Спектроскопические и микроскопические методы исследования

Для исследования плазмонных систем, фотокаталитической конверсии 4-NBT в DMAB и локального фототермического нагрева применялись методы спектроскопии КРС и SERS.

2.2.1 Спектроскопия КРС и SERS

Для экспериментов по получению SERS спектров молекул CoPc был использован рамановский спектрометр LabRAM HR800 (HORIBA). Спектры были получены с помощью гелий-неонового (He-Ne) лазера с длиной волны 633 нм при использовании десятикратного объектива (числовая апертура, N.A. = 0,25). Лазерное воздействие и сбор сигнала осуществлялись в конфигурации обратного рассеяния. Для исследования пространственного распределения полученных спектров, проводилось гиперспектральное КРС-картирование областей с различной геометрией поверхности, включая плоские и краевые области металлических покрытий и границу Au-SiO_2/Si. По полученным картам был проведен анализ интенсивностей и отношений интенсивностей отдельных низко- и высокочастотных колебательных мод CoPc.

Эксперименты по изучению плазмонного фотокатализа с помощью метода SERS проводились в спектральном диапазоне 1200-1700 $см^{-1}$ с использованием твердотельных лазеров с тремя различными длинами волн: 532 нм (зеленая), 638 нм (красная) и 785 нм (ИК) в спектрометре XploRA Raman (рисунок 15а).

Использование нескольких длин волн возбуждения позволило сопоставить фотокаталитическую активность плазмонных структур при различных условиях лазерного воздействия.

SERS-спектры фотокаталитической конверсии были получены с использованием спектрометра LabRAM HR800 при облучении образцов красным лазером с длиной волны 633 нм (рисунок 15б). Дополнительные измерения КРС также проводились при лазерном возбуждении 633 нм и 785 нм с использованием системы NT-MDT Spectra (рисунок 15в). Во всех случаях облучение образца и сбор рассеянного излучения осуществлялись через оптический микроскоп в конфигурации обратного рассеяния. Для SERS-измерений применялся длиннофокусный 50-кратный объектив LWD с числовой апертурой N.A. = 0,5. В серии измерений структур Ag/полиэтилентерефталат (ПЭТ) использовалась система NTEGRA SPECTRA II (рисунок 15г) с 20-кратным объективом и длиной волны 633 нм.

Для количественной оценки фотокаталитической конверсии 4-NBT в DMAB использовалось отношение интенсивности соответствующей полосы DMAB при 1437 $см^{-1}$ к интенсивности полосы 4-NBT при 1337 $см^{-1}$:

$$FOM = \frac{I_{DMAB}(1437)}{I_{4-NBT}(1337)} \quad (12)$$

Показатель Figure of Merit (FOM) использовался для оценки количества продукта по сравнению с исходным количеством реагента фотокаталитической конверсии.

Эксперименты по записи состояния на элементы плазмонной памяти выполнялись при мощности лазерного излучения 1,07 мВт с длиной волны 633 нм. Считывание состояния проводилось при мощности 1,87 мкВт. При записи использовалось растровое воздействие размером 10х10 точек с шагом 10 нм и временем экспозиции 1 мс на точку, что соответствовало суммарной продолжительности воздействия 0,1 с на один элемент массива. Размер области растра составлял около 100 нм и был меньше диаметра лазерного пятна, составляющего приблизительно 685 нм.

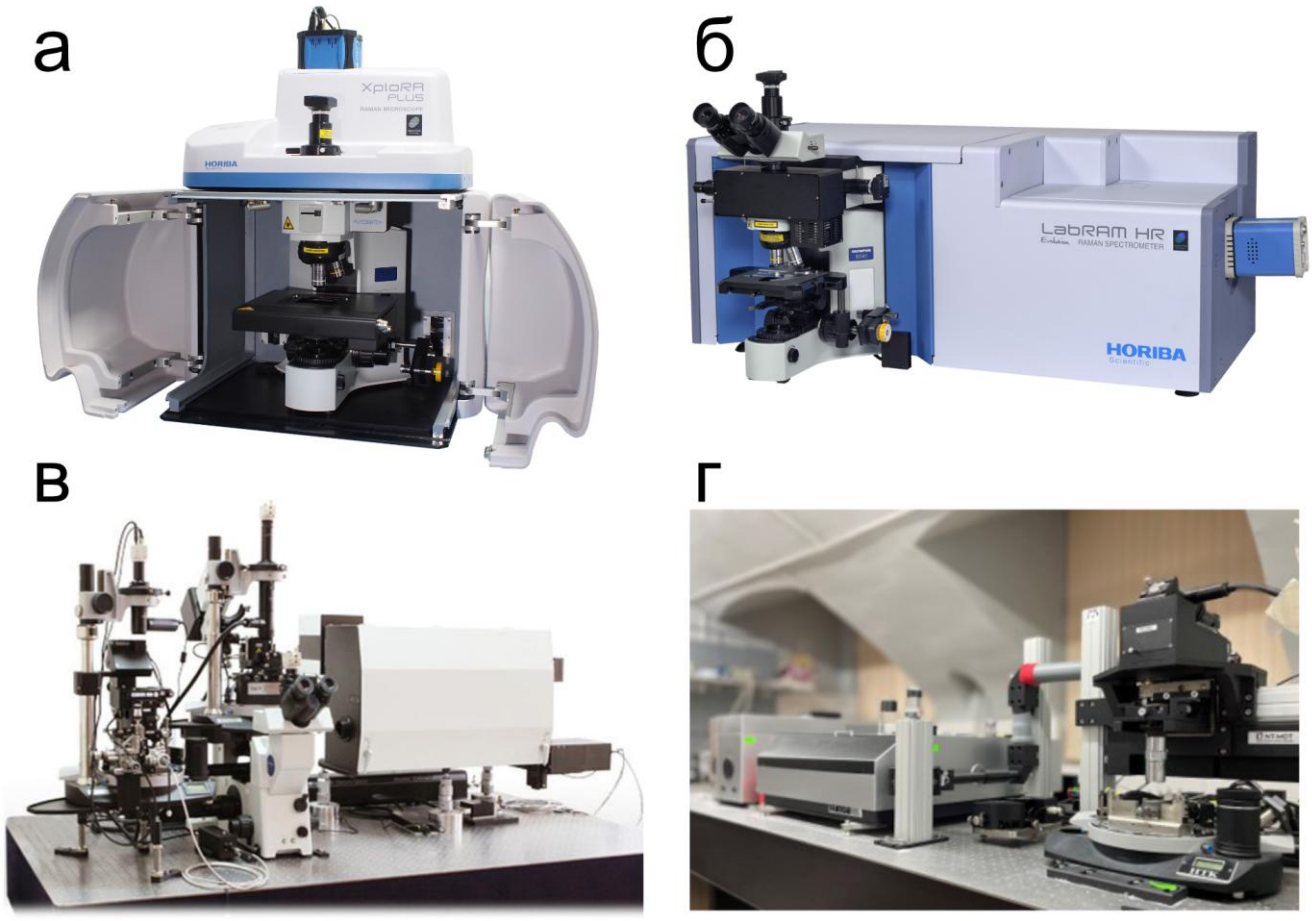

Рисунок 15 – Экспериментальные установки для спектроскопических измерений: (а) XploRA Raman, (б) LabRAM HR800, (в) NT-MDT Spectra, (г) NTEGRA SPECTRA II.

2.2.2 Температурно-зависимые эксперименты и КРС-термометрия

Эксперименты по получению SERS-спектров при нагреве 4-NBT проводились с использованием системы LabRAM HR800 с управляемым нагревательным столиком Linkam TC91. Исследовались металлические наноструктуры и поверхности с адсорбированным 4-NBT, подготовленные в соответствии с разделом 2.1. Также были проведены контрольные измерения на неплазмонной подложке из стекла для разделения изменений спектров вызванных нагревом, и эффектов, связанных с присутствием металлических плазмонных структур.

Эксперимент с использованием спектроскопии КРС по фототермическому нагреву кремниевых нанопроволок проводился с использованием системы NTEGRA SPECTRA II. Нанопроволоки были адсорбированы на подложке из ВОПГ

вблизи металлического кластера, их расположение в непосредственной близости кластера было подтверждено с помощью оптического микроскопа. На образец с кремниевыми нанопроволоками воздействовали лазером с длиной волны 532 нм при различных уровнях оптической мощности. Для исследования фототермического нагрева кремниевых нанопроволок использовался температурный коэффициент [59,60]:

$$\chi_T = \frac{d\omega_{Si}}{dT} \approx -0{,}022\ cm^{-1}K^{-1} \quad (13)$$

Изменение температуры определялось по изменению положения кремниевой полосы относительно ее положения при начальной температуре:

$$\Delta T = \frac{\omega_{Si}(T)-\omega_{Si}(T_0)}{\chi_T}, \quad (14)$$

Таким образом, смещение кремниевой полосы в область меньшего значения по шкале Рамановского сдвига соответствует повышению локальной температуры. В качестве контрольного образца использовались кремниевые нанопроволоки, расположенные на ВОПГ в отдалении от металлических наноструктур. Отсутствие заметного смещения кремниевой полосы в контрольном образце свидетельствовало о том, что наблюдаемое изменение положения пика связано с локальным нагревом в области плазмонной структуры. Измерения проводились в нескольких точках одной кремниевой нанопроволоки: вблизи от металлического кластера и вне этой области, такой подход позволял определять локальное повышение температуры ΔT.

2.2.3 Микроскопические и оптические методы исследования

Основным микроскопическим методом являлся АСМ – он использовался для определения топографического расположения образцов на подложках. В экспериментах с молекулами CoPc, АСМ использовалась для определения морфологии плоских и краевых областей золотой поверхности, а также топографии образцов MFON на кремниевой подложке. В экспериментах по КРС-термометрии метод АСМ был применен для подтверждения положения кремниевой нанопроволоки в области золотого кластера и определения ее поперечного размера.

Оптическая микроскопия использовалась для поиска и выбора подходящих для изучения областей, подтверждения положения лазерного пятна и определения взаимного расположения используемых образцов и материалов. Кроме того, с помощью оптической микроскопии были получены изображения для сравнения с результатами, полученными методом АСМ.

Детальная структура поверхности, морфология и местонахождение металлических наноструктур и элементов образцов Ag/ВОГ/ОГ/ВОПГ и Ag/ОГ исследовались методами СЭМ и ПЭМ, а также методом АСМ.

2.3 Численное моделирование локального электромагнитного поля

Модель, описанная в данном разделе, использовалась для исследования локального поля, которое образуется в нанозазоре конфигурации «зонд-подложка» и для анализа компонент поля.

2.3.1 Геометрия и постановка электромагнитной задачи

Численное моделирование локального электромагнитного поля в конфигурации TERS проводилось на основе численной модели, разработанной в программной среде COMSOL Multiphysics с использованием модуля Electromagnetic Waves, Frequency Domain. Расчет выполнялся в трехмерном (3D) пространстве на основе решения волнового уравнения (1). Расчет был выполнен в постановке рассеянного поля, для которого полное ЭП представлялось как сумма фонового поля падающей плоской волны $\bar{E}_{inc}$ и рассеянной составляющей $\bar{E}_{sc}$.

Геометрически, модель представляет собой ограниченную область, в которой вершина TERS-зонда была аппроксимирована сферой радиусом 10 нм, расположенной над плоской поверхностью подложки с расстоянием 1 нм между сферой и подложкой. Общий вид геометрии модели представлен на рисунке 16. Поперечный размер внутренней расчетной области составлял 150 нм, а вертикальный размер 130 нм, в который входила воздушная область высотой 80 нм расположенная над поверхностью подложки и область подложки с высотой 50 нм.

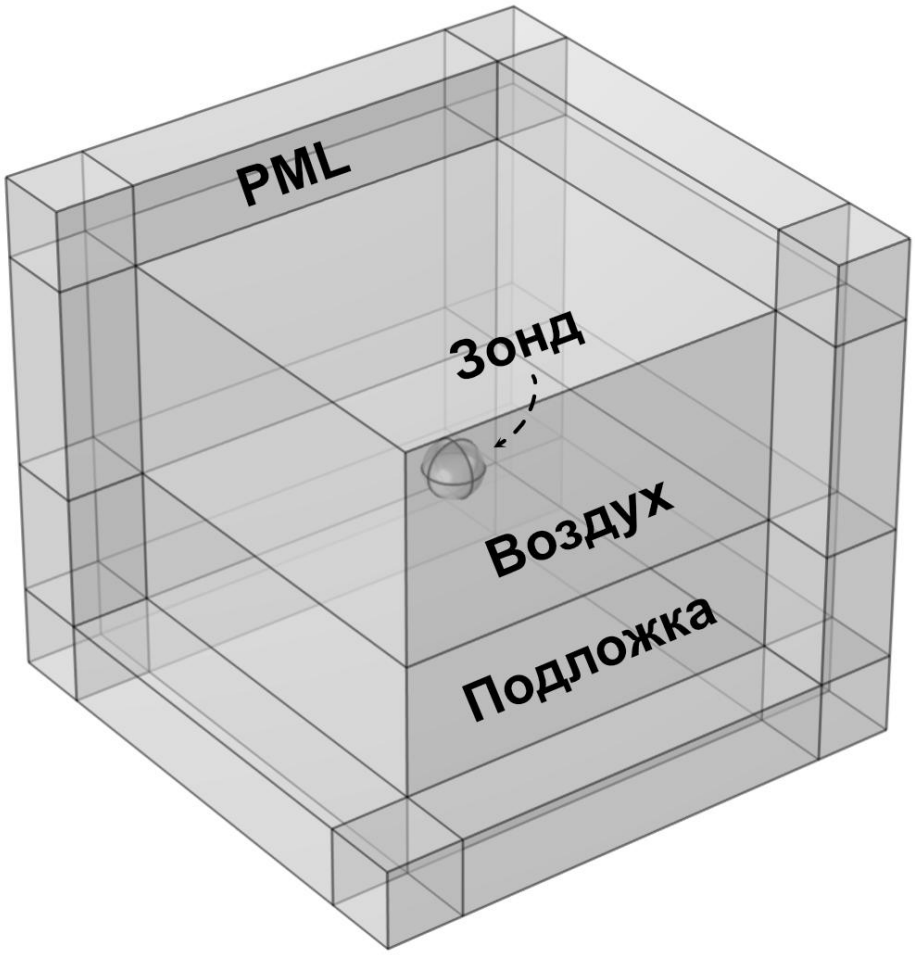

Рисунок 16 – Общий вид геометрических элементов для модели «зонд-подложка». На рисунке представлены основные компоненты модели: зонд в виде сферы, подложка, объем воздуха над подложкой и форма PML.

Для имитации распространения электромагнитного излучения в открытом пространстве внешняя часть расчетной области была окружена идеально согласованным слоем (PML) четырехугольной формы, толщиной 30 нм. На внешних границах расчетной области дополнительно применялось условие рассеяния (Scattering Boundary Condition), предназначенное для подавления паразитных отражений от границ расчетной области.

Оптические свойства сферической модели зонда и подложки задавались через относительные диэлектрические проницаемости ε_{sp} и ε_{su}, соответственно, в то время как относительная магнитная проницаемость принималась равной единице. Падающее излучение задавалось линейно поляризованной плоской электромагнитной волной с амплитудой ЭП E_0=1 В/м и длиной волны λ=600 нм. Расчеты выполнялись для нескольких направлений поляризации падающего поля,

что позволяло независимо анализировать компоненты E_x, E_y и E_z локального ЭП, в частности, для вертикальной поляризации волновой вектор ЭП падающей волны распространялся горизонтально, параллельно оси X, а для горизонтальной поляризации – вертикально, параллельно оси Z.

Элементная сетка для данной модели в основном состояла из тетраэдрических элементов с предустановкой Extra fine (рисунок 17).

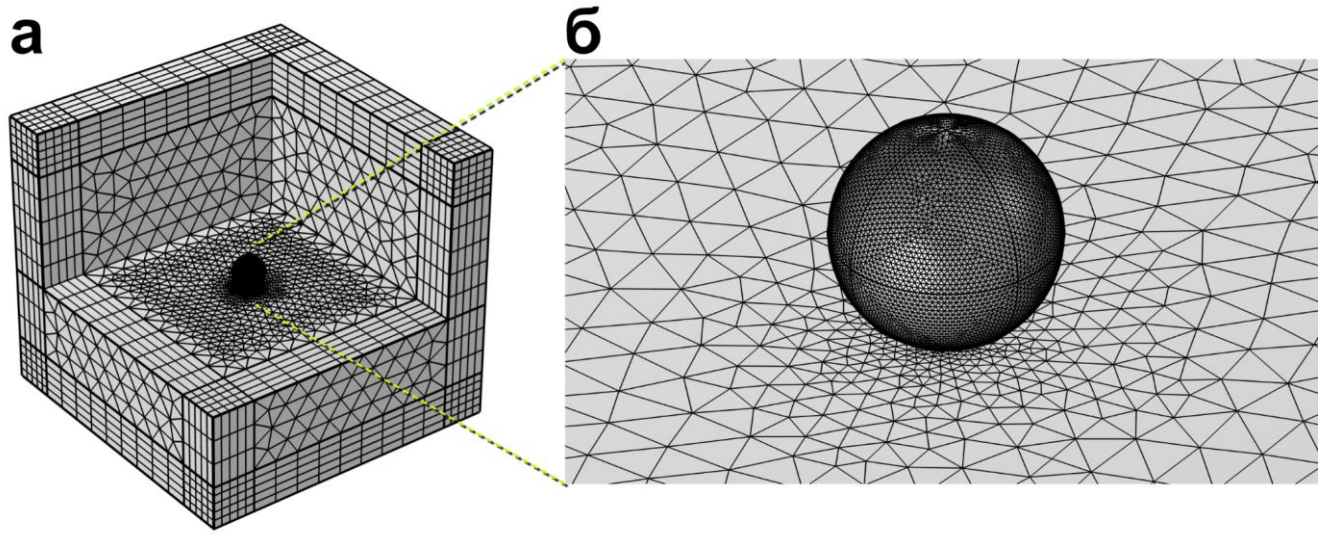

Рисунок 17 – Изображение элементной сетки численной модели в конфигурации «зонд-подложка». (а) Общий вид сетки для всей расчетной области со слоем PML. (б) Увеличенный фрагмент сетки вблизи сферической модели вершины зонда и поверхности подложки.

В области сферической модели зонда и прилегающих воздушных доменов сетка была сделана более плотной с минимальным размером элемента равным 0,4 нм для получения нескольких элементов в нанозазоре. Слой PML разбивался сеткой с использованием комбинации поверхностной треугольной сетки и метода Swept Mesh с толщиной в пять элементов. Сетка для общего вида модели представлена на рисунке 17а с увеличенным фрагментом в области взаимодействия сферы и подложки на рисунке 17б.

Стоит отметить, что вокруг основной сферы дополнительно были созданы две сферы с радиусами 10,33 и 10,66 нм соответственно. Это было сделано для увеличения количества элементов сетки в области нанометрового зазора между зондом и подложкой. Полученные сферические области имели материальные свойства воздуха и не изменяли физические свойства модели.

2.3.2 Параметрические расчеты оптических свойств и расстояния «зонд-подложка»

Для исследования влияния оптических параметров зонда и подложки на локальное ЭП была выполнена параметрическая развертка диэлектрических проницаемостей сферической модели зонда ε_{sp} и подложки ε_{su}. Значения диэлектрической проницаемости задавались вещественными величинами без мнимой части. Расчетный диапазон для диэлектрической проницаемости сферы был выбран от -3,5 до -2,0 с шагом 0,1, в то время как для подложки рассматривались два диапазона: от -3,5 до -2,0 и от 2,0 до 3,5, также с шагом 0,1. Это позволило исследовать две основные конфигурации: «металлическая подложка – металлический зонд» и «неметаллическая подложка – металлический зонд».

Расчеты проводились при неизменной длине волны λ=600 нм, амплитуде ЭП плоской волны E_0=1 В/м и частотой электромагнитного поля в соответствии с соотношением $f = \frac{c}{\lambda}$. Вследствие большого числа комбинаций ε_{sp} и ε_{su} исследуемый диапазон был разделен на несколько отдельных серий расчетов, после чего результаты отдельных серий объединялись в один набор для дальнейшей обработки.

Для каждой комбинации параметров определялись модули комплексных амплитуд отдельных компонент локального ЭП, в частности $|E_x|$ и $|E_z|$. Расчеты выполнялись для двух взаимно ортогональных направлений поляризации падающего ЭП, вдоль осей Z и X, принимая что при поляризации вдоль осей X и Y соотношение компонент поля $\frac{E_x}{E_z}$ для X-поляризации будет сопоставимо с соотношением $\frac{E_y}{E_z}$ для Y-поляризации, поэтому расчеты были проведены для одной из горизонтальных поляризаций вдоль оси X. При Z-поляризации вследствие симметрии рассматриваемой конфигурации компоненты E_x и E_y являлись эквивалентными, поэтому для дальнейшего анализа использовались компоненты E_x и E_z. При X-поляризации анализ E_x и E_z позволял сопоставлять компоненту поля, совпадающую с направлением поляризации падающего излучения, и перекрестно-

поляризованную компоненту, возникающую в результате взаимодействия сферы с подложкой.

Для параметрических карт по диэлектрическим проницаемостям значения компонент поля были получены из плоской поверхности, расположенной в средней части зазора между сферой и подложкой, на расстоянии 0,5 нм от подложки. Такой способ извлечения данных обеспечивал анализ поля в области, соответствующей расположению исследуемого тонкопленочного образца в конфигурации TERS. Полученные результаты экспортировались из COMSOL Multiphysics и объединялись в двумерные матрицы в программе OriginPro, в которой строились топографические карты зависимости амплитуд компонент ЭП от ε_{sp} и ε_{su}. Поскольку полный диапазон параметров рассчитывался несколькими отдельными сериями, части ячеек, соответствующих минимальному уровню взаимодействия подложки и зонда, присваивался фоновый уровень согласно нижнему порогу амплитуды поля для соответствующей серии расчетов с целью визуального формирования непрерывных карт.

Для исследования влияния расстояния между сферической моделью зонда и поверхностью подложки на пространственное распределение локального ЭП была выполнена параметрическая развертка расстояния между сферой и подложкой со значениями 1, 3, 5 и 10 нм. При этом, значения диэлектрических проницаемостей сферы и подложки фиксировались на уровне $\varepsilon_{sp}=\varepsilon_{su}=-2$, остальные параметры электромагнитной задачи сохранялись неизменными. Для каждого значения расстояния рассчитывались пространственные распределения амплитуд $|E_x|$ и $|E_z|$ при X- и Z-поляризациях падающей волны. В отличие от параметрической развертки диэлектрических проницаемостей, при изменении расстояния анализировалось распределение поля и фиксировались максимальные значения амплитуд соответствующих компонент поля во всей рассматриваемой области взаимодействия сферы с подложкой, поскольку положение и пространственная протяженность локальных максимумов изменялись вместе с геометрией системы.

2.3.3 Определение тензора усиления локального поля

Для количественного описания изменения поляризационной структуры локального ЭП в конфигурации «зонд-подложка» использовался тензор усиления локального поля ($\bar{T}$), связывающий вектор ЭП возбуждения ($\bar{E}$) с вектором рассеянного локального поля ($\bar{S}$):

$$\bar{S} = \bar{T}\bar{E}\,, \tag{15}$$

Элементы тензора определялись на основе результатов численного моделирования, описанного в разделах 2.3.1 и 2.3.2. Для определения элементов тензора проводились два независимых расчета с взаимно ортогональными направлениями поляризации падающего ЭП – вдоль осей X и Z. С учетом геометрической симметрии системы часть элементов тензора являлась взаимосвязанной, поэтому определялись пять независимых компонент тензора усиления с последующим восстановлением полного набора его компонент. Значения для модулей компонент поля были получены из плоскости, расположенной в средней части зазора между сферой и подложкой. Для проверки полученного тензора были проведены дополнительные расчеты при направлениях плоской волны, не использовавшихся при определении элементов тензора, в том числе при направлении плоской волны под углами 30° и 45°.

2.4 Численное моделирование фототермического нагрева

Фототермический нагрев плазмонных систем был смоделирован путем комбинирования двух численных моделей МКЭ в COMSOL Multiphysics, в рамках которых решались две разные задачи: электромагнитная и тепловая. На первом этапе было определено распределение электромагнитного поля и мощность, поглощенная металлическим кластером и областью подложки под воздействием лазерного излучения. На втором этапе – полученные значения поглощенной мощности были экспортированы и использованы в тепловой модели в качестве объемных источников тепла.

2.4.1 Электромагнитная задача

Электромагнитная часть фототермического нагрева была разработана в том же вычислительном модуле что и модель, описанная в разделе 2.3: Electromagnetic Waves, Frequency Domain. В данной модели решалось основное волновое уравнение (1), с одним изменением – вместо диэлектрической проницаемости, использовался комплексный показатель преломления:

$$\nabla \times (\mu_r^{-1} \nabla \times \bar{E}) - k_0^2 \tilde{n}^2{}_r \bar{E} = 0 \qquad (16)$$

Для подложки из ВОГ было использовано значение $\tilde{n} = 1{,}75 + 0{,}30i$, а для контрольного образца с подложкой из ОГ: $\tilde{n} = 1{,}85 + 0{,}10i$ [64]. Изменение показателя преломления серебряного кластера было задано на основании данных, полученных Джонсоном и Кристи [65].

Интенсивность лазерного излучения была задана в виде гауссова пучка с длиной волны 633 нм, мощностью 1,07 мВт и радиусом перетяжки 0,25 мкм. Пучок распространялся сверху вниз, вдоль отрицательного направления по оси z, от воздушной области к серебряному кластеру и поверхности. ЭП падающего излучения было линейно поляризовано вдоль оси x. Для представления гауссова пучка использовалось разложение по плоским волнам, поскольку параксиальное приближение может быть недостаточно точным при сильно сфокусированном пучке, радиус перетяжки которого меньше длины волны излучаемого света.

В данном случае была построена цилиндрическая расчетная область с целью ограничения моделируемого участка подложки в пределах области лазерного воздействия. Основные элементы расчетной области: объем воздуха над подложкой, углеродный материал и серебряный кластер. Общий вид геометрии модели представлен на рисунке 18.

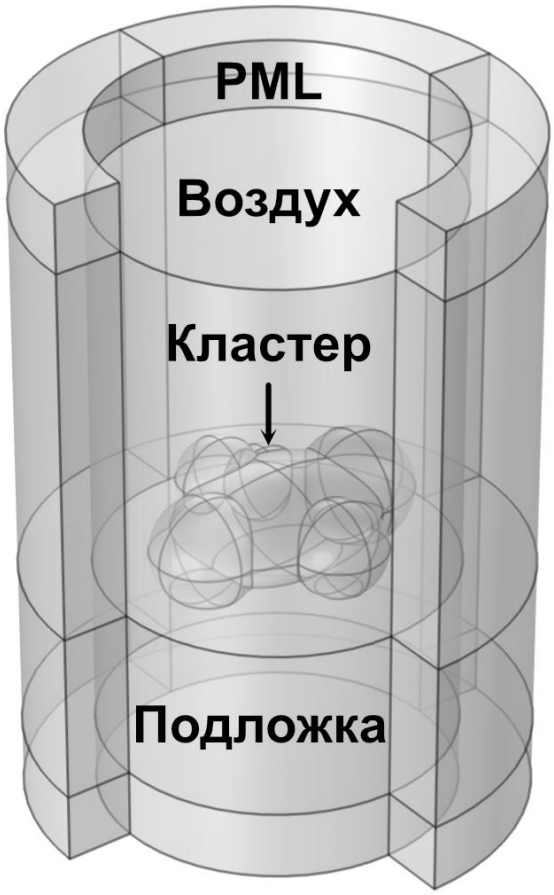

Рисунок 18 – Изображение геометрии электромагнитной задачи для конфигурации серебряный кластер / углеродная подложка. На рисунке представлены основные компоненты модели: серебряный кластер, облучаемая область углеродной подложки, объем воздуха над подложкой и форма PML.

Высота воздушной области составляла 550 нм, толщина области подложки – 250 нм. Поперечный размер расчетной области был задан 500 нм в соответствии с диаметром лазерного пучка. Для подавления искусственных отражений от внешних границ применялся цилиндрический PML толщиной 100 нм. Металлический кластер был смоделирован из нескольких структур разного размера для более точного представления реальной структуры, используемой в экспериментах. Итоговый размер структуры составляет 420 x 330 нм в плоскости и возвышается на 150 нм над подложкой. Полученный серебряный кластер был частично погружен в подложку, обеспечивая плотный контакт.

Для численного расчета была использована управляемая элементная сетка уровня Extra fine с функцией дополнительного сгущения сетки в поглощающих

средах для корректного описания распространения и затухания электромагнитного поля (рисунок 19).

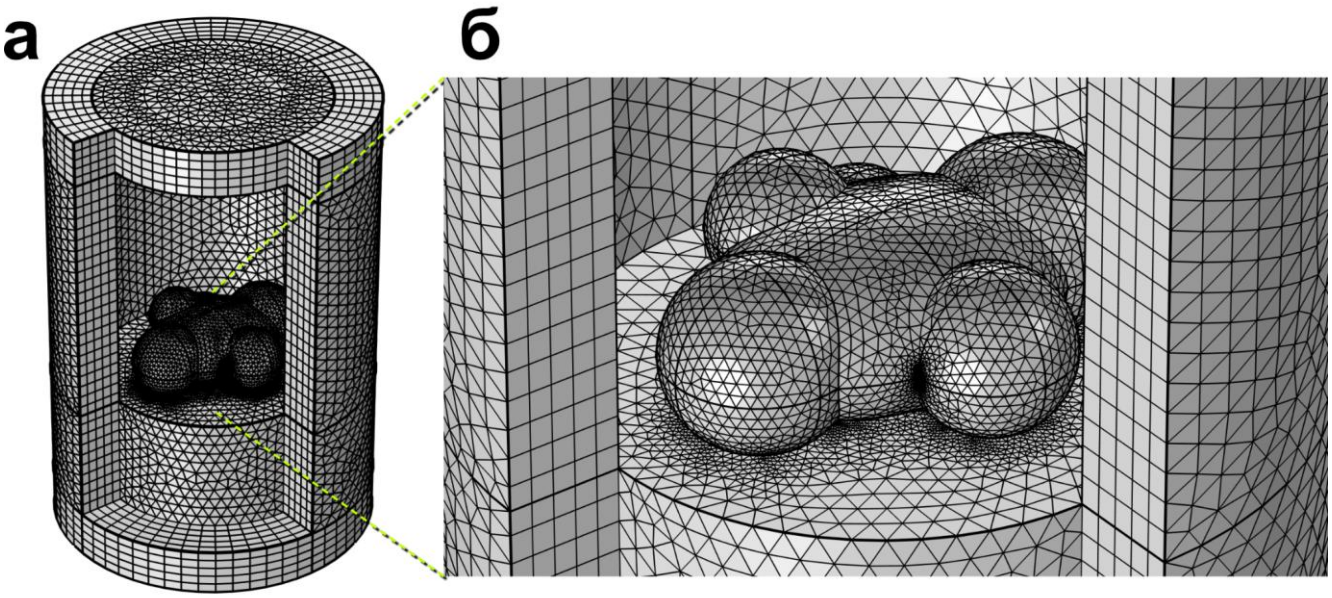

Рисунок 19 – Изображение элементной сетки численной модели электромагнитной задачи для конфигурации серебряный кластер / углеродная подложка. (а) Общий вид сетки для всей расчетной области со слоем PML. (б) Увеличенный фрагмент сетки вблизи серебряного кластера и поверхности подложки.

После получения распределения электромагнитного поля для серебряного кластера и фрагмента углеродной подложки была рассчитана поглощенная мощность P_{abs} путем интегрирования объемной плотности электромагнитных потерь в соответствии с уравнением (10). Полученная интегральная поглощенная мощность была преобразована в среднюю объемную плотность тепловыделения Q_{th} в соответствии с уравнением (11), которая затем использовалась как объемный источник тепла в модели теплопередачи.

2.4.2 Тепловая задача

Распределение температуры было рассчитано с использованием интерфейса Heat Transfer in Solids в программной среде COMSOL Multiphysics. Для анализа влияния структуры углеродной подложки на фототермический нагрев были рассмотрены две конфигурации: Ag/ВОГ/ОГ/ВОПГ и контрольная Ag/ОГ.

В модели Ag/ВОГ/ОГ/ВОПГ подложка ВОПГ была задана в виде блока размером 100 x 100 x 50 мкм^3. На его верхней поверхности был смоделирован слой

ОГ размером 100 х 100 мкм^2 и толщиной 0,25 мкм. Внутри слоя ОГ под двумя серебряными кластерами были заданы две локальные области ВОГ цилиндрической формы радиусом 0,25 мкм и высотой 0,25 мкм с целью проверки наличия или отсутствия взаимодействия при нагреве. Области ВОГ были смоделированы как локально восстановленные участки ОГ чтобы иметь контакт с нижней подложкой ВОПГ. На каждом участке ВОГ размещался серебряный кластер в соответствии с геометрическими размерами моделируемой области из электромагнитной задачи, описанной в разделе 2.4.1. Общий вид геометрии модели представлен на рисунке 20.

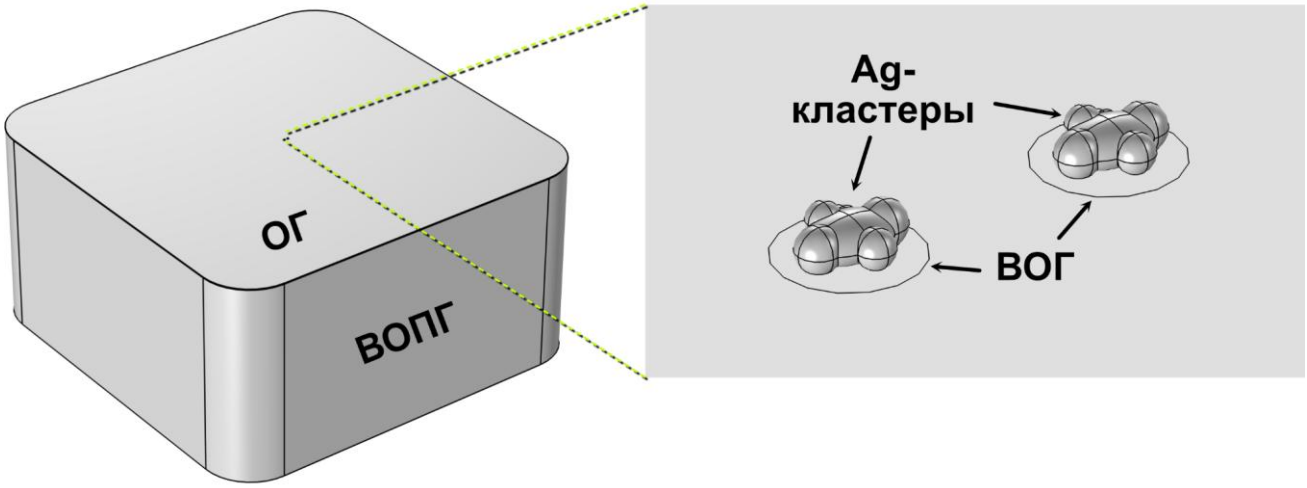

Рисунок 20 – Изображение геометрии тепловой задачи для конфигурации Ag/ВОГ/ОГ/ВОПГ. На рисунке представлены основные компоненты модели: два серебряных кластера, облучаемый фрагмент подложки из ВОГ под серебряными кластерами, тонкий слой подложки из ОГ, массивный слой подложки из ВОПГ.

Контрольная модель Ag/ОГ состояла из подложки ОГ размером 100 х 100 х 50 мкм^3 и серебряных кластеров в верхней части подложки с двумя выделенными цилиндрическими областями ОГ радиусом 0,25 мкм и высотой 0,25 мкм. Эти области были использованы для локального тепловыделения, соответствующего объему моделируемого фрагмента подложки, для которого поглощенная мощность была предварительно определена в электромагнитной модели.

Распределение температуры было описано нестационарным уравнением теплопроводности (9). Расчет был выполнен в интервале от 0 до 1 секунды с шагом 0,01 с. Относительная точность численного решения задавалась равной 10^{-3}.

Теплофизические параметры материалов, использованные при моделировании, приведены в таблице 1. Для серебряного кластера использовалась изотропная теплопроводность, тогда как для углеродных материалов задавалась анизотропная теплопроводность в тензорной форме:

$$k = \begin{pmatrix} k_x & 0 & 0 \\ 0 & k_y & 0 \\ 0 & 0 & k_z \end{pmatrix}$$

Таблица 1 – Теплофизические параметры материалов.

Материал	**ρ, кг/м^3**	**C_p, Дж/(кг·К)**	**k_x, Вт/(м·К)**	**k_y, Вт/(м·К)**	**k_z, Вт/(м·К)**
Ag	10500	235	429	429	429
ОГ	1800	710	2	2	0,5
ВОГ	1500	710	20	20	2
ВОПГ	2260	710	2000	2000	8

Объемные источники тепла были заданы в соответствии с результатами, полученными из электромагнитной модели. В модели Ag/ВОГ/ОГ/ВОПГ отдельные источники тепла задавали только в доменах Ag-кластеров и локальных областях ВОГ. Остальная часть ОГ и ВОПГ собственного объемного источника тепла не содержала и участвовала только в его переносе. В контрольной модели Ag/ОГ аналогичным образом источники задавали в Ag-кластерах и в локально выделенных областях ОГ непосредственно под ними.

Для учета теплового сопротивления на границах раздела материалов использовалось межфазное тепловое сопротивление. На границе Ag с углеродным материалом была задана проводимость равная $3 \cdot 10^7$ Вт/(м^{2}К), что соответствует сопротивлению $3{,}33 \cdot 10^{-8}$ (м^{2}К)/Вт. В модели Ag/ВОГ/ОГ/ВОПГ дополнительно учтена проводимость на границе углеродного слоя ОГ/ВОПГ равная $5 \cdot 10^7$ Вт/(м^{2}К), что соответствует сопротивлению $2 \cdot 10^{-8}$ (м^{2}К)/Вт. Область ВОГ моделировалась как локально восстановленная часть непрерывного слоя ОГ, поэтому на границе

ВОГ-ОГ использовалось условие непрерывности температуры и теплового потока без введения дополнительного контактного сопротивления. Начальная температура всех доменов составляла 293,15 К. В качестве граничного условия выступала нижняя граница поверхности расчетной области, которую также фиксировали на уровне 293,15 К. Таким образом, в модели Ag/ВОГ/ОГ/ВОПГ основной теплоотвод происходил через объем ВОПГ к нижней границе, а в контрольной конфигурации Ag/ОГ через объем массивной подложки ОГ.

Для дискретизации расчетной области была использована пользовательская тетраэдральная сетка с локальным сгущением элементов вблизи источников тепла и межфазных границ (рисунок 21).

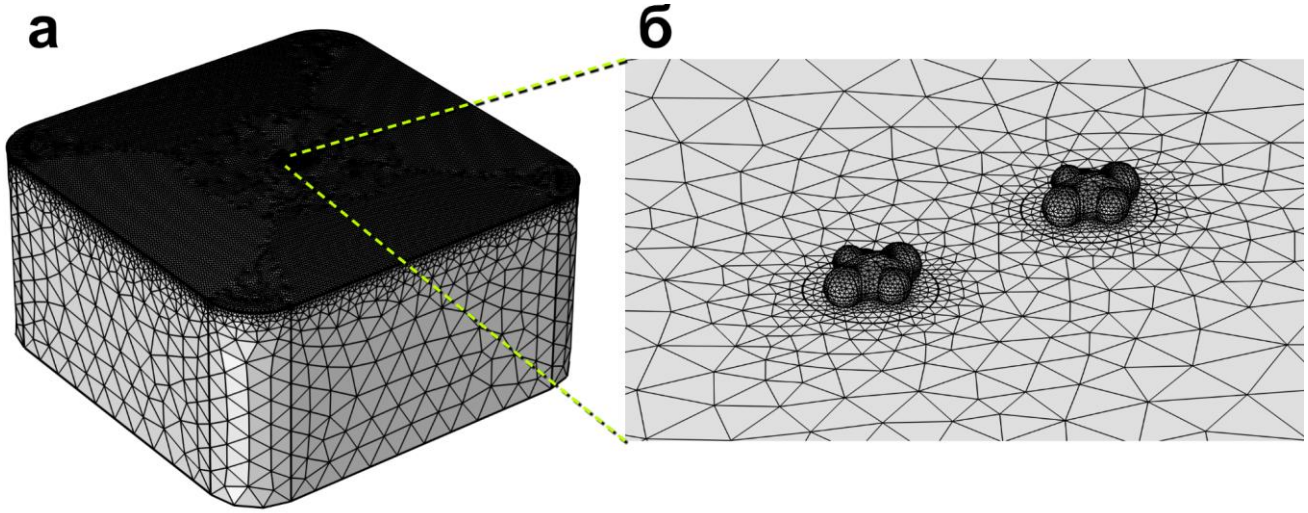

Рисунок 21 – Изображение элементной сетки численной модели тепловой задачи для конфигурации Ag/ВОГ/ОГ/ВОПГ. (а) Общий вид сетки для всей расчетной области. (б) Увеличенный фрагмент сетки вблизи серебряного кластера и нагреваемой области поверхности подложки.

Такое распределение конечных элементов обеспечивало повышенное пространственное разрешение в областях максимальных температурных градиентов при ограничении общего числа элементов расчетной модели.

Выводы по главе 2

Во второй главе представлена методическая основа экспериментального и численного исследования оптических и фототермических эффектов в плазмонных системах. Описаны установки и методы, используемые для практического

исследования спектров КРС и SERS, микроскопического анализа, а также изучения механизмов плазмонного фотокатализа.

Описана модель локального электромагнитного поля в конфигурации «зонд-подложка», позволяющая исследовать зависимость пространственного и поляризационного распределения компонент ЭП от оптических свойств зонда и подложки, поляризации падающего излучения и величины нанозазора для составления тензора усиления локального поля, используемого в анализе перекрестно-поляризованных компонент в конфигурации TERS.

Описана связанная электромагнитно-тепловая модель фототермического нагрева плазмонных кластеров серебра на углеродных подложках. Электромагнитный этап модели служит для определения локального оптического поглощения и поглощенной мощности, используемой в качестве источника тепловыделения в нестационарной задаче теплопереноса. Представлены основные параметры экспериментально полученных слоистых структур массивов плазмонной памяти и моделей для конфигураций Ag/ОГ и Ag/ВОГ/ОГ/ВОПГ с учетом анизотропии теплопроводности и межфазного теплового сопротивления.

Глава 3. Обсуждение результатов

3.1 Поляризационная структура локального ЭП в конфигурации «зонд-подложка»

Метод TERS позволяет визуализировать молекулярные колебания в наномасштабе на уровне одиночных наноструктур. Однако, для корректной интерпретации спектров, необходимо учитывать особенности взаимодействия зонда и подложки которые влияют на интенсивность колебательных мод исследуемого материала. При использовании металлической подложки и цельнометаллического либо покрытого металлом зонда формируется конфигурация режим зазора, в которой изменяется как величина локального поля, так и соотношение его пространственных компонент. Для исследования эффектов поляризации зонда при взаимодействии с подложкой в методе TERS, была разработана численная модель, описанная в разделе 2.3.

В модели зонд представлен маленькой сферой, расположенной над подложкой, что ограничивает учет мультиполей более высокого порядка и эффекта стекания заряда с вершины зонда, свойственных для реальной формы зонда. Вытянутая форма наконечника может вносить количественные различия, особенно для поляризации вдоль оси X. В то же время количественный анализ не всегда является надежным для конфигурации TERS, поскольку форма зонда и фокусировка не могут быть полностью воспроизведены даже в одинаковых экспериментальных условиях. Таким образом, качественные зависимости являются достаточными для анализа с использованием приближенной формы вершины зонда в виде сферы.

Связь между вершиной зонда и образцом зависит от оптических свойств подложки и расстояния между зондом и подложкой. Поэтому сначала мы рассмотрим, как данные параметры влияют на компоненты усиления ближнего поля при явном учете поляризационных эффектов.

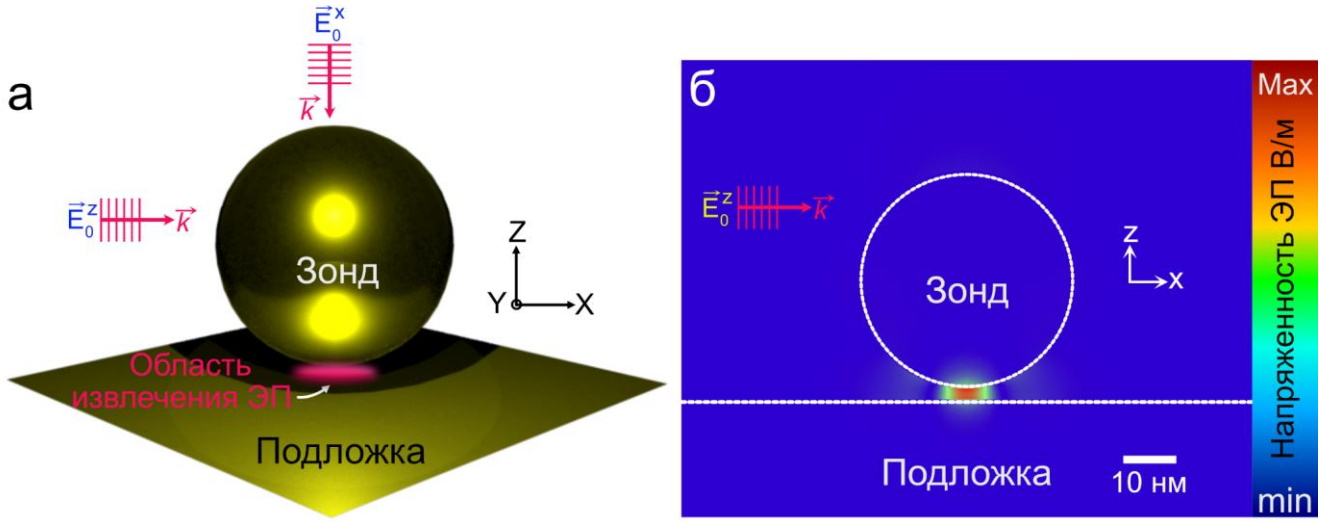

Рисунок 22 – (а) Схематичное изображение модели, показывающее ориентацию поляризации вдоль осей X и Z с указанием места извлечения значений ЭП, представляющего собой плоскость, равноудаленную между сферой и подложкой. (б) Пример численной модели для поляризации вдоль оси Z.

Рассматривались два независимых направления линейной поляризации падающего поля. При X-поляризации вектор ЭП был направлен вдоль оси X, а волновой вектор – вдоль оси Z: $\bar{E} = \{1; 0; 0\}, \bar{k} = \{0; 0; 1\}$. При Z-поляризации ЭП было направлено вдоль оси Z, а волна распространялась вдоль оси X: $\bar{E} = \{0; 0; 1\}, \bar{k} = \{1; 0; 0\}$, как показано на рисунке 22а. Поскольку разработанная модель трехмерная, то все три компоненты ЭП (E_x, E_y, E_z) проявляются во всем объеме модели, и их модули максимальных значений извлекались из плоскости, расположенной посередине между сферой и подложкой, как наиболее экспериментально значимые значения в соответствии с положением тонкопленочного образца в типичной конфигурации TERS. Примеры пространственного распределения ЭП для Z-поляризации приведены на рисунке 22б.

3.1.1 Влияние оптических свойств зонда и подложки на компоненты локального поля

По результатам параметрической развертки значений диэлектрических проницаемостей подложки и сферы (индексы su и sp соответственно)

разработанной численной модели были построены двумерные карты модулей напряженности компонент ЭП.

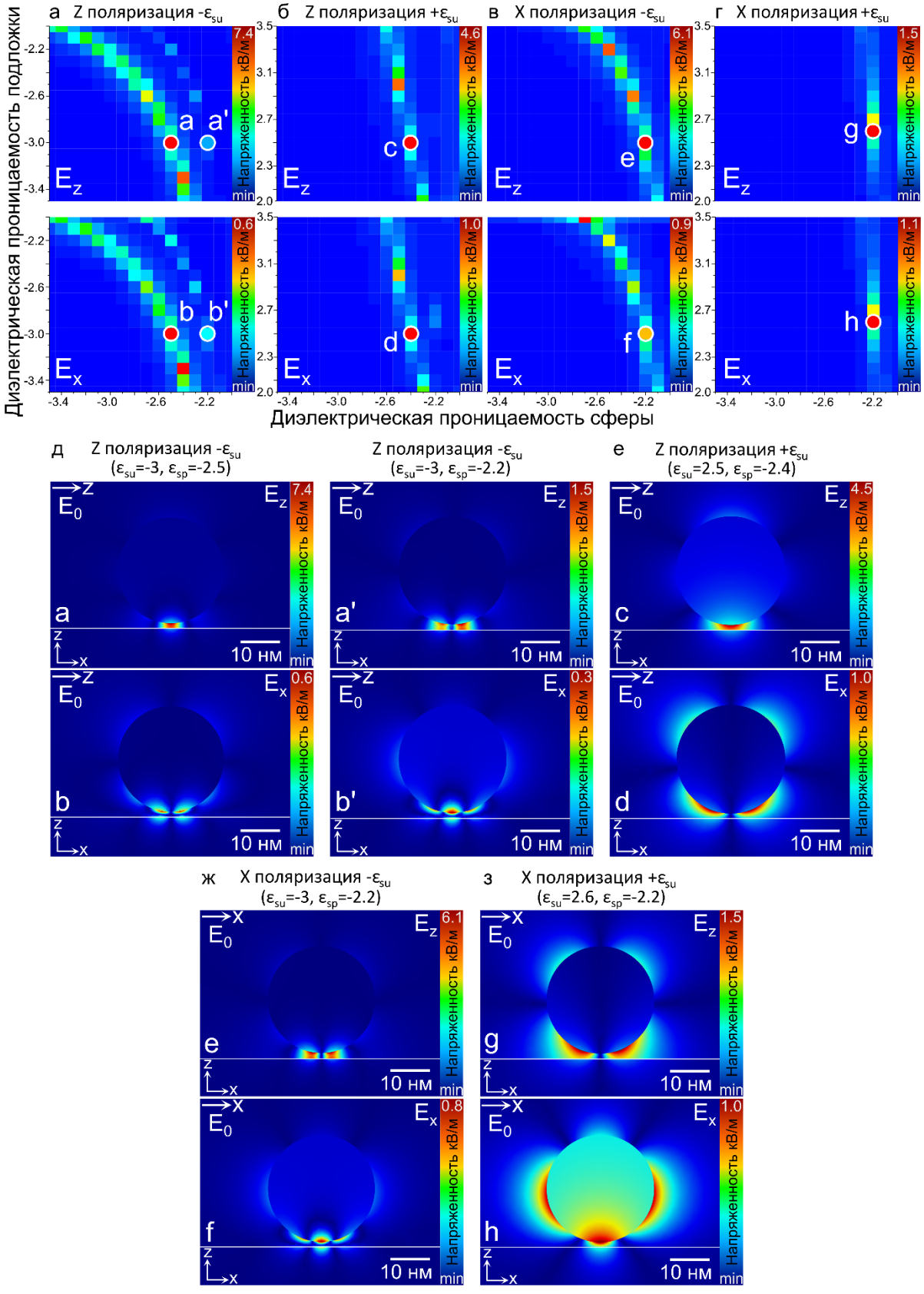

Рисунок 23 – Карты амплитуды напряженности компонент поля E_x и E_z полученные в результате параметрической развертки для вертикальной поляризации по оси Z (а,б) и горизонтальной

поляризации по оси X (в,г) падающего света. Развертка выполнялась для диэлектрических проницаемостей сферы и подложки (ε_{sp} и ε_{su}) с отрицательными (от -3,5 до -2) и положительными (от 2 до 3,5) значениями ε_{su} подложки. Распределение и значения напряженности компонент ЭП E_x и E_z полученных для поляризаций по оси Z (д,е) и по оси X (ж,з) из выбранных точек на картах, обозначенных соответствующими буквенными символами.

Данные карты были построены со следующими значениями диэлектрических проницаемостей от -3,5 до -2 для сферы (ε_{sp}); от -3,5 до -2 и от 2 до 3,5 для подложки (ε_{su}) с шагом 0,1. В работе представлены только две поляризации вдоль оси X и оси Z, потому как для поляризации падающей волны вдоль оси Z компоненты поля E_x и E_y идентичны, т.е. $E_y = E_x$. Стоит отметить, что для компоненты E_x при поляризации вдоль оси X, компонента E_x будет превышать E_y. Как можно видеть на рисунке 23, значения ЭП разнятся в зависимости от диэлектрических проницаемостей сферы и подложки, направления поляризации падающего света и компонент ЭП.

На картах с Z-поляризацией и отрицательными проницаемостями ε_{sp} и ε_{su} изображенных на рисунке 23а наблюдаются две моды: хорошо заметная дипольная мода, расположенная в центре, и более слабая квадрупольная, расположенная справа от дипольной. Данная тенденция имеет место для всех трех компонент поля. Однако, слабая квадрупольная мода наиболее заметна в случае компоненты E_x, что связано с изменением соотношения между компонентами поля E_x и E_z. Сравнивая напряженности поля для всех компонент, мы видим, что максимальное значение достигает 7360 В/м для компоненты E_z и 578 В/м для компоненты E_x (рисунок 23д).

Таким образом, при Z-поляризации падающей волны компонента E_z оказывает наибольшее влияние на суммарное локальное поле. Следует отметить, что на всех картах имеются две точки, в которых происходит максимальное увеличение напряженности поля. Данные точки наблюдаются для следующих значений диэлектрической проницаемости: 1) -2,5 для сферы и -3 для подложки; 2) -2,4 для сферы и -3,3 для подложки. При указанных условиях мы получаем наиболее сильное взаимодействие сферы и подложки и, соответственно, максимальное усиление ЭП.

При X-поляризации с отрицательным значением ε_{su} появляется только одна мода, изображенная на рисунке 23в. Дисперсия моды практически одинакова для всех трех компонент поля. В данном случае, основная мода располагается в том же месте, где при Z-поляризации была видна едва заметная вторая мода. Предполагается, что это та же мода, что и в случае вертикальной поляризации, но теперь она видна более отчетливо. Как и в случае Z-поляризации, максимальное влияние в суммарное поле вносит компонента E_z с напряженностью 6100 В/м (рисунок 23ж). Таким образом, несмотря на X-поляризацию падающей волны, локальное поле в нанозазоре оказывается преимущественно ориентированным вдоль оси Z. Это свидетельствует о повороте поляризации локального поля и указывает на возможность того, что соответствующие внедиагональные компоненты тензора усиления будут превышать диагональные.

Данный эффект возникает из-за сильного взаимодействия положительных и отрицательных зарядов горизонтально поляризованного диполя с отраженным диполем. Очевидно, что при горизонтальной X-поляризации компонента E_x оказывает большее влияние на суммарное поле, чем компонента E_y, и симметрия в данном случае нарушается. Однако компонента E_y остается того же порядка величины, что и E_x. При X-поляризации на картах всех трех компонент также присутствуют точки с максимальным взаимодействием подложки и сферы и, соответственно, максимальной напряженностью компонент ЭП. Однако данные точки не совпадают с расположением каждой из компонент поля.

В случае Z-поляризации с положительным значением ε_{su} появляется только одна мода как показано на рисунке 23б. Дисперсия данной моды практически линейна, а максимумы значительно меньше по интенсивности, чем для отрицательного значения ε_{su}, что согласуется с моделью отраженного диполя и многочисленными работами, опубликованными ранее [66,67]. Как и ожидалось для Z-поляризации, компонента E_x симметрична компоненте E_y, причем компонента E_z дает наибольший вклад в суммарное поле с максимальным значением напряженности 4560 В/м (рисунок 23е). В данном случае взаимодействие между сферой и подложкой несколько уменьшилось.

Карта напряженности для X-поляризации с положительной компонентой ε_{su} представленная на рисунке 23г показывает четкий резонанс, который наблюдается для значения диэлектрической проницаемости сферы -2,2 и сильно зависит от диэлектрической проницаемости подложки с максимумом в точке 2,6. Резонанс в виде высокого значения напряженности ЭП уменьшается с отклонением от данной точки как в положительном, так и в отрицательном направлениях. Такая тенденция наблюдается для всех трех компонент ЭП. Наибольший вклад в суммарное поле вносит компонента E_z с максимальным значением напряженности поля 1515 В/м (рисунок 23з). Очевидно, что взаимодействие сферы с подложкой наиболее слабое при X-поляризации с положительной диэлектрической проницаемостью подложки, в сравнении с тремя другими рассмотренными выше случаями.

Учитывая все рассмотренные случаи, можно сделать следующие выводы: численная модель отражает известные зависимости поведения резонансных плазмонных мод и зависимость суммарного усиления поля в зависимости от поляризации и диэлектрической проницаемости подложки.

Разработанная модель также отражает наличие более слабой квадрупольной моды. Поскольку для X-поляризации индуцированный и отраженный диполи образуют квадруполь, то мода для X-поляризации совпадает с квадрупольной модой для Z-поляризации. Важно отметить, в случае отрицательной диэлектрической проницаемости подложки связь между диполем и подложкой наиболее сильна, что приводит к большему усилению компоненты E_z по сравнению с компонентой E_x для X-поляризации. В терминах тензора усиления зонда это означает, что в данном случае внедиагональные компоненты должны превышать диагональные. Отрицательная диэлектрическая проницаемость подложки соответствует наиболее распространенной конфигурации, экспериментально встречающейся в работах по методу TERS – при использовании «режима зазора» или при применении метода TERS для исследования тонкого образца на металлической подложке.

3.1.2 Зависимость соотношения напряженности компонент ЭП от расстояния между подложкой и зондом

Для оценки влияния размера нанозазора между зондом и подложкой на соотношение компонент и форму локального поля, была выполнена параметрическая развертка расстояния между поверхностью модельной сферы и подложкой от 1 до 10 нм. Расчеты выполнялись при фиксированной длине волны 600 нм и диэлектрических проницаемостях сферы и подложки $\varepsilon_{sp}=\varepsilon_{su}=-2$. Рассматривались расстояния 1, 3, 5 и 10 нм для X- и Z-поляризованного возбуждения. Пространственные распределения компонент E_x и E_z представлены на рисунке 24.

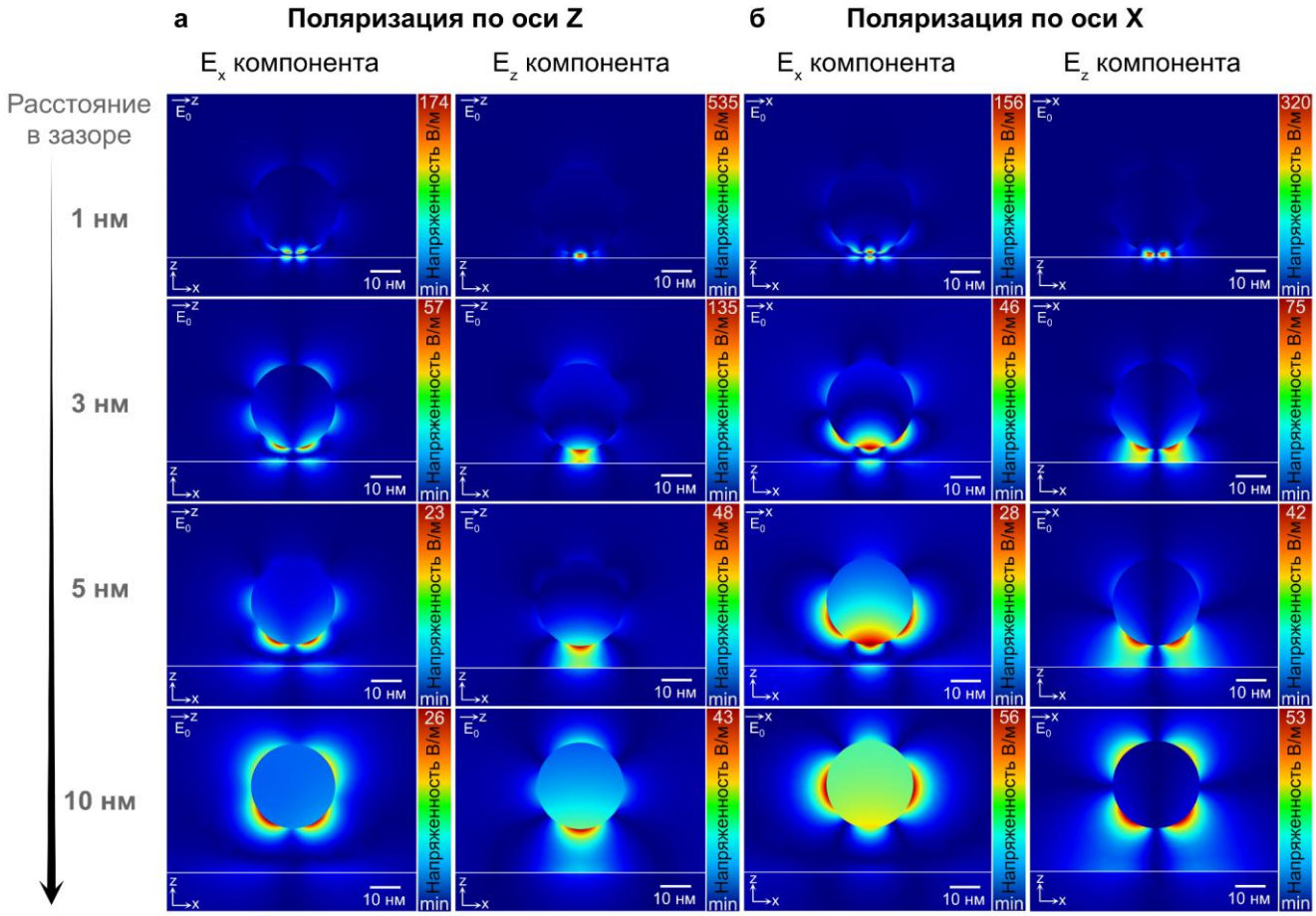

Рисунок 24 – Взаимодействие между наносферой и подложкой с изменением напряженности и формы ЭП для компонент E_x и E_z при увеличении расстояния в зазоре между ними от 1 до 10 нм для поляризации вдоль оси Z (а) и вдоль оси X (б) с длиной волны падающего излучения 600 нм. Диэлектрические проницаемости сферы и подложки заданы постоянными и равны $\varepsilon_{sp}=\varepsilon_{su}=-2$. Радиус сферы равен 10 нм.

В отличие от параметрических карт, рассмотренных в разделе 3.1.1, при изменении расстояния положение максимумов поля в нанозазоре также изменялось. Поэтому для количественного сопоставления были использованы максимальные значения компонент ЭП во всей области взаимодействия между сферой и подложкой.

Для поляризации вдоль оси Z между сферой и подложкой наблюдается один выраженный максимум напряженности компоненты E_z, а для поляризации X – два максимума наблюдаемых у компоненты поля E_z. С увеличением расстояния от 1 до 10 нм напряженность ЭП ослабевает. Максимум напряженности поля в этом случае наблюдается на расстоянии 1 нм как показано на рисунке 24а (компонента E_x = 174 В/м, компонента E_z = 535 В/м), причем для больших расстояний наблюдается значительное уменьшение локализации поля и смещение максимума в сторону от подложки из-за ослабления связи. При увеличении расстояния от 1 до 10 нм максимумы поля для компонент E_x и E_y оказываются в несколько ином месте и смещаются в горизонтальном направлении, а максимумы поля для компоненты E_z оказываются в том же месте, но с несколько иным, более обширным распределением ЭП.

Для поляризации вдоль оси X проявляется схожая зависимость. С увеличением расстояния от 1 до 5 нм, как и в случае с Z-поляризацией, наблюдается общее снижение напряженности поля. При увеличении расстояния до 10 нм интенсивность поля также несколько возрастает, что говорит о большем влиянии самой сферы. На рисунке 24б показано, что компонента E_z, как и для Z-поляризации на расстоянии 1 нм, имеет наибольшую напряженность ЭП равную 320 В/м, которая превышает значение напряженности ЭП для E_x = 156 В/м и вносит доминирующий вклад в суммарный сигнал, но меньший, чем при вертикальной поляризации. Очевидно, что компонента E_x превосходит по напряженности поля компоненту E_y, поскольку в данном случае рассматривается горизонтальная поляризация вдоль оси X.

Однако, в случае X-поляризации для компоненты поля E_x, в форме представленного поля видны три максимума ЭП. Существует несколько научных

работ [68,69], где представлено идентичное распределение формы поля и наличие максимумов ЭП для компонент E_x и E_z как было показано в данном исследовании. Существует одно различие, в предыдущих научных работах ЭП нормировалось, в то время как в настоящей работе анализируются значения модулей напряженностей компонент ЭП. Поэтому на изображениях ЭП из работы Ли и др. [68] видны как области положительного, так и отрицательного заряда.

Полученные результаты показывают, что величина нанозазора определяет не только абсолютную амплитуду локального электрического поля, но и соотношение его пространственных компонент. При малом расстоянии взаимодействие зонда с подложкой проявляется сильнее, вследствие чего усиливается компонента E_z и возрастает отклонение локальной поляризации от поляризации возбуждающего излучения. По мере увеличения расстояния связь между элементами системы ослабевает, а локальное поле в большей степени определяется собственным влиянием зонда. Следовательно, расстояние «зонд-подложка» является одним из параметров, определяющих величину перекрестно-поляризованных компонент локального поля.

3.1.3 Тензорное описание усиления и перекрестной поляризации локального поля

Полученные результаты показывают, что скалярного коэффициента усиления недостаточно для описания системы «зонд-подложка», поскольку направление локального поля может отличаться от поляризации возбуждающего излучения. С учетом различных поляризаций был получен тензор, который проверялся на моделях с другими конфигурациями угла наклона распространения плоской волны света (например, 30 или 45 градусов). Для получения тензора усиления зонда, применимого в методике TERS, из моделей были извлечены максимальные значения каждой компоненты ЭП из плоскости, расположенной между сферой и подложкой. Предположительно данные значения ЭП будут возникать при взаимодействии с тонкопленочными образцами (самая частая экспериментальная конфигурация).

Тензор усиления зонда ($\bar{T}$) обеспечивает связь между полем возбуждения ($\bar{E}$) и рассеянным полем ($\bar{S}$) в выбранной точке или линии согласно уравнению (15):

$$\begin{Bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{xx} & T_{xy} & T_{xz} \\ T_{yx} & T_{yy} & T_{yz} \\ T_{zx} & T_{zy} & T_{zz} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{Bmatrix}$$

Учитывая симметрию модели относительно возбуждающего поля E, можно сделать вывод, что компоненты ЭП имеют следующую зависимость: $T_{xx}=T_{yy}$, $T_{xy}=T_{yx}$, $T_{xz}=T_{yz}$, $T_{zx}=T_{zy}$. Таким образом, пять неизвестных компонент тензора усиления зонда могут быть извлечены из моделей. Первая модель должна включать поляризации E_xk_z или E_yk_z, а вторая - поляризацию E_zk_x возбуждающей плоской волны, где $\bar{k}$ - направление волнового вектора, как показано на рисунке 25.

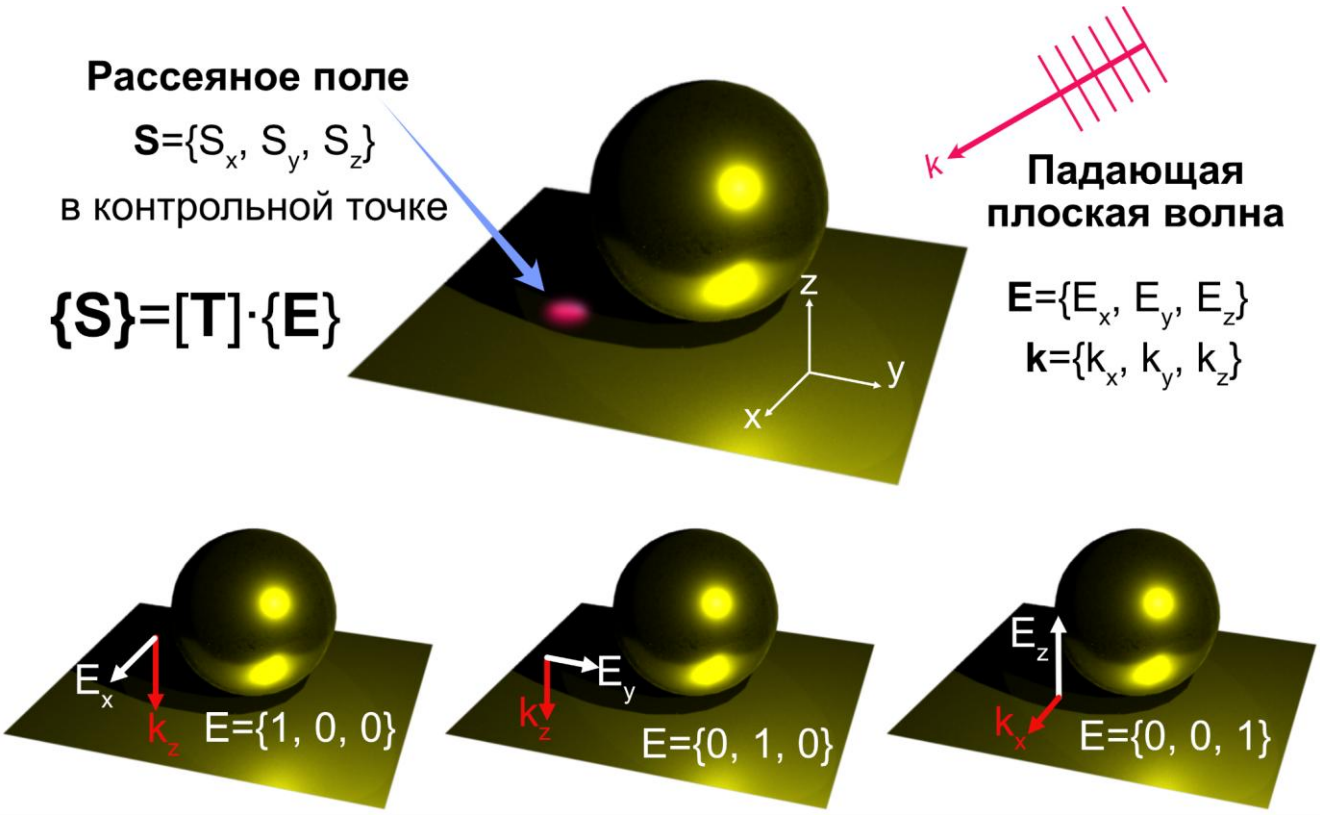

Рисунок 25 – Различные направления поляризации падающей плоской волны, при которых извлекались значения модулей напряженности компонент поля для тензора локального усиления ЭП.

При X-поляризации: $\bar{E} = \{1; 0; 0\}, \bar{k} = \{0; 0; 1\}$, из рассчитанного поля (S) определяются: $T_{xx}=S_x$, $T_{yx}=S_y$, $T_{zx}=S_z$;

При Z-поляризации: $\bar{E} = \{0; 0; 1\}, \bar{k} = \{1; 0; 0\}$, определяются компоненты $T_{xz}=S_x$, $T_{zz}=S_z$.

Компонента T_{yz} восстанавливается из условия симметрии $T_{yz}=T_{xz}$, а остальные зависимые элементы из приведенных выше соотношений. Поскольку амплитуда возбуждающего поля в численной модели была задана равной 1 В/м, значения компонент поля ($\bar{S}$) численно совпадают с соответствующими коэффициентами амплитудного усиления.

Тензоры, выведенные из численной модели и представленные в таблице 2, показывают значительные различия в напряженностях компонент ЭП, которые зависят от направлений поляризации и диэлектрических проницаемостей сферы и подложки. Несмотря на большое изменение значений компонент ЭП, общая тенденция соотношения значений компонент остается одинаковой для всех случаев.

Таблица 2 – Численные тензоры для следующих диэлектрических проницаемостей сферы и подложки: a) ε_{su}=-3, ε_{sp}=-2,5; b) ε_{su}=-3, ε_{sp}=-2,2; c) ε_{su}=2,5, ε_{sp}=-2,4.

a)			b)			c)		
21	13	578	760	449	289	17	5	1030
13	21	578	449	760	289	5	17	1030
201	201	7360	6100	6100	1450	25	25	4560

По полученным результатам можно сделать вывод, что внедиагональные компоненты в TERS не равны нулю, напротив – компонента поля E_z всегда доминирует для Z-поляризации перпендикулярно падающего света. Что касается X-поляризации, то в случае отражающей (металлической) подложки компонента E_z также может доминировать в общем ЭП, что приводит к повороту поля относительно падающего света и существенному увеличению внедиагональных компонент тензора усиления зонда.

С точки зрения интерпретации спектров и правил отбора метода TERS полученные результаты означают следующее:

1) благодаря рассчитанным тензорам можно оценить относительное усиление различных мод в спектре, получаемом методом TERS в зависимости от свойств подложки, что ранее никогда не рассматривалось;

2) данный эффект можно учитывать или исключать при оценке спектров TERS и анализе правил отбора;

3) чем ближе располагается зонд к исследуемому материалу (подложке), тем сильнее взаимодействие между ними, выше уровень получаемого сигнала, и больше разница в соотношении компонент поля. При увеличении расстояния между зондом и исследуемым объектом соотношение всех компонент поля выравнивается, а общая интенсивность поля существенно снижается.

Для связи рассчитанного тензора усиления локального поля с интенсивностью TERS-сигнала может быть использован подход, предложенный Оссиковским [70]. В этом случае интенсивность усиленного комбинационного рассеяния определяется выражением (6), адаптированным для метода TERS:

$$I_{TERS} \propto |\bar{e}_s^T \bar{T}^T \bar{R}_k \bar{T} \bar{e}_i|^2 , \qquad (17)$$

Наличие внедиагональных элементов тензора ($\bar{T}$) приводит к смешению поляризационных компонент как на стадии возбуждения, так и при усилении рассеянного поля и, следовательно, может изменять относительные интенсивности колебательных мод и эффективные правила отбора в TERS.

Полученные результаты также следует учитывать при применении поляризованного метода TERS для подавления фонового сигнала дальнего поля или при проведении измерений в конфигурации, когда источник волны света (лазер) воздействует на образец сбоку, где всегда присутствует E_x компонента поля.

3.2 Влияние геометрии системы «молекула-подложка» и химического взаимодействия на формирование SERS-спектров

Как было показано на примере представленной ранее модели, интенсивность компонент локального поля может существенно разниться в зависимости от особенностей подложки. Влияние данных эффектов можно наблюдать при изучении SERS спектров различных молекул. Изменение относительных

интенсивностей колебательных мод в SERS-спектрах как правило связывают с химическим взаимодействием молекулы с металлической поверхностью, однако аналогичные изменения могут возникать вследствие изменения ориентации молекулы относительно локального электрического поля.

3.2.1 Влияние геометрических особенностей поверхности и ориентации молекулы на спектр CoPc

С целью разделения влияния вышеуказанных механизмов, в данной работе было проведено сравнительное исследование спектров CoPc, адсорбированного на плоских и краевых участках золотой поверхности. В качестве модельной системы была использована золотая пленка на подложке из кремния (SiO\Si), содержащая как плоские участки, так и покатистые края (рисунок 26).

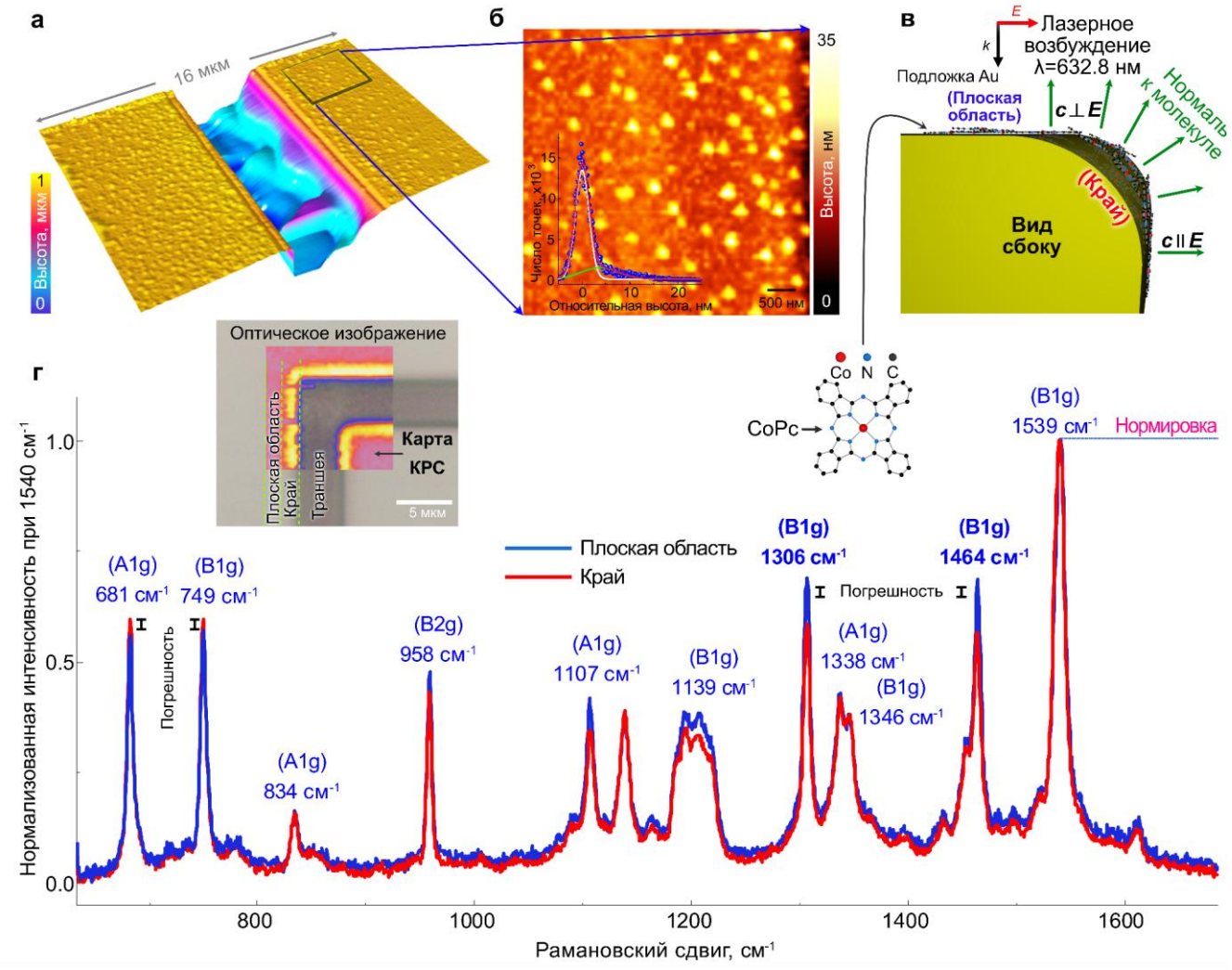

Рисунок 26 – Влияние геометрии золотой подложки на спектры CoPc: (а) АСМ-изображение поверхности $Au/SiO_2/Si$ с плоскими и краевыми областями; (б) локальная топография образца;

(в) схема ориентации CoPc и электрического поля на плоском участке и краю подложки; (г) усредненные SERS-спектры CoPc, нормированные на моду C=C при 1539 $см^{-1}$.

Наблюдаемые расхождения спектров преимущественно связаны с изменением геометрии системы «молекула-подложка», поскольку состав вещества был идентичным и не изменялся. Исследование методом АСМ позволило определить рельеф полученного образца и показало наличие на золотой пленке небольших шероховатостей высотой приблизительно 2-10 нм (Рисунок 26а,б). На плоском участке пленки адсорбированные молекулы CoPc имеют другую ориентацию по сравнению с покатистой областью краев, где направление нормали к поверхности изменяется.

Было установлено, что переход от плоской области к краю поверхности приводил к изменению взаимной ориентации электрического поля и молекулярной плоскости при сохранении исходной поляризации излучения и без изменения взаимодействия контакта CoPc с золотой пленкой (рисунок 26в). При сравнении нормированных SERS-спектров, изображенных на рисунке 26г можно выделить области низкочастотных мод (НЧМ) на 681, 749 $см^{-1}$ и высокочастотных мод (ВЧМ) на 1306 и 1464 $см^{-1}$. Основные моды КРС и соответствующие вибрации связей представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Основные ВЧМ и НЧМ для CoPc и соответствующий характер колебаний связей.

Положение моды ($см^{-1}$)	**Характер колебаний** [71,72]
681	Колебания в плоскости C–N_m–C; расширение изоиндольного фрагмента
749	Растяжение C–N_m–C и N–M; расширение пиролльного фрагмента
1306	Растяжения изоиндольного фрагмента и N–Co; колебания в плоскости C–H
1464	Колебания C–H; растяжение C_β–C_β

Как можно видеть из таблицы 3, мода на 681 $см^{-1}$ соответствует внутриплоскостному изгибу связи C–N_m–C и расширению изоиндола. Мода на 749 $см^{-1}$ – растяжению связей C–N_m–C, N–M и расширению пиррола. Колебательная мода при 1306 $см^{-1}$ соответствует растяжению изоиндольных и N–Co связей, а также изгибным колебаниям в плоскости соответствующих связи C–H. Пик связи при 1464 $см^{-1}$ связан с колебаниями связей C–H в сочетании с растяжением связей C_β–C_β (углеродные связи между пиррольными и бензольными кольцами).

На основании полученных результатов можно сделать вывод – даже при неизменном химическом взаимодействии молекулы с металлической поверхностью, изменение геометрии адсорбции и ориентации молекулы относительно локального поля приводит к заметной перестройке спектра, особенно в высокочастотной области.

3.2.2 Влияние кривизны подложки и поляризации локального поля на интенсивность высокочастотных мод SERS-спектров CoPc

Для исследования влияния более выраженной кривизны локальных участков на формирование спектров, был проведен эксперимент по получению SERS спектров от молекул CoPc, адсорбированных на кремниевой подложке, на которую были помещены наносферы полистирола диаметром 450 нм, покрытые тонкой золотой пленкой толщиной 80 нм, как показано на рисунке 27а. Данная толщина металлической пленки подавляла влияние расположенной ниже кремниевой подложки, поэтому, как и в предыдущем эксперименте, химическое взаимодействие молекулы с поверхностью в обоих случаях определялось контактом CoPc-Au.

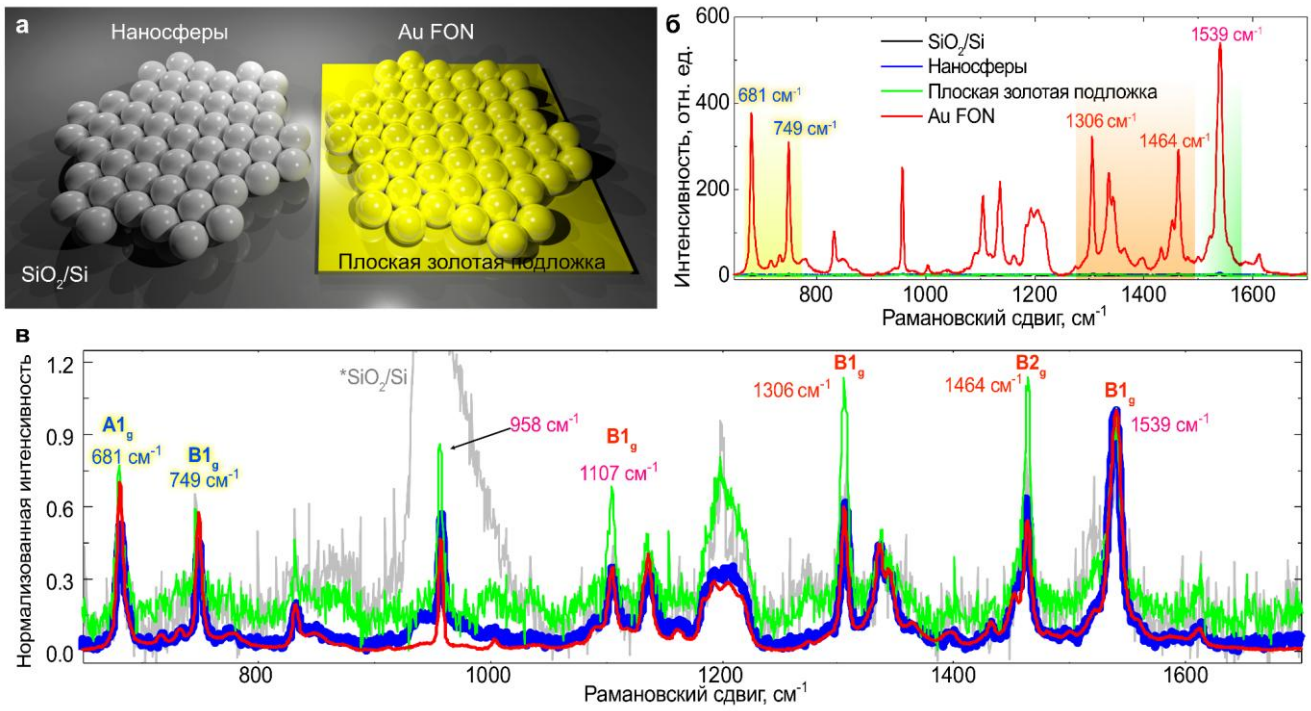

Рисунок 27 – (а) Схематичное изображение наносфер и золотой пленки на наносферах (Au FON), осажденных на кремниевую подложку, с золотым покрытием толщиной 80 нм и без него. (б) SERS спектры, усредненные по различным областям образца. (в) Спектры SERS, нормированные на моду связи C=C в области 1539 $см^{-1}$.

SERS спектры молекулы CoPc были получены из различных областей комплексной подложки как показано на рисунке 27б. После нормировки спектров на моду 1539 $см^{-1}$ относительные интенсивности НЧМ 681 и 749 $см^{-1}$ для плоской поверхности золотой пленки и области Au FON изменялись относительно слабо, в то время как для ВЧМ 1306 и 1464 $см^{-1}$ наблюдалась выраженная зависимость от геометрии подложки с максимальным различием интенсивностей более 50 % (рисунок 27в).

Для разделения геометрического и химического воздействия были проведены контрольные эксперименты с получением SERS-спектров CoPc адсорбированных на наносферах покрытых серебряными и золотыми пленками соответственно. Результаты АСМ демонстрируют близкую топографию двух типов подложек и отсутствие существенных различий формы отдельных металлических наноструктур как показано на рисунке 28а,б.

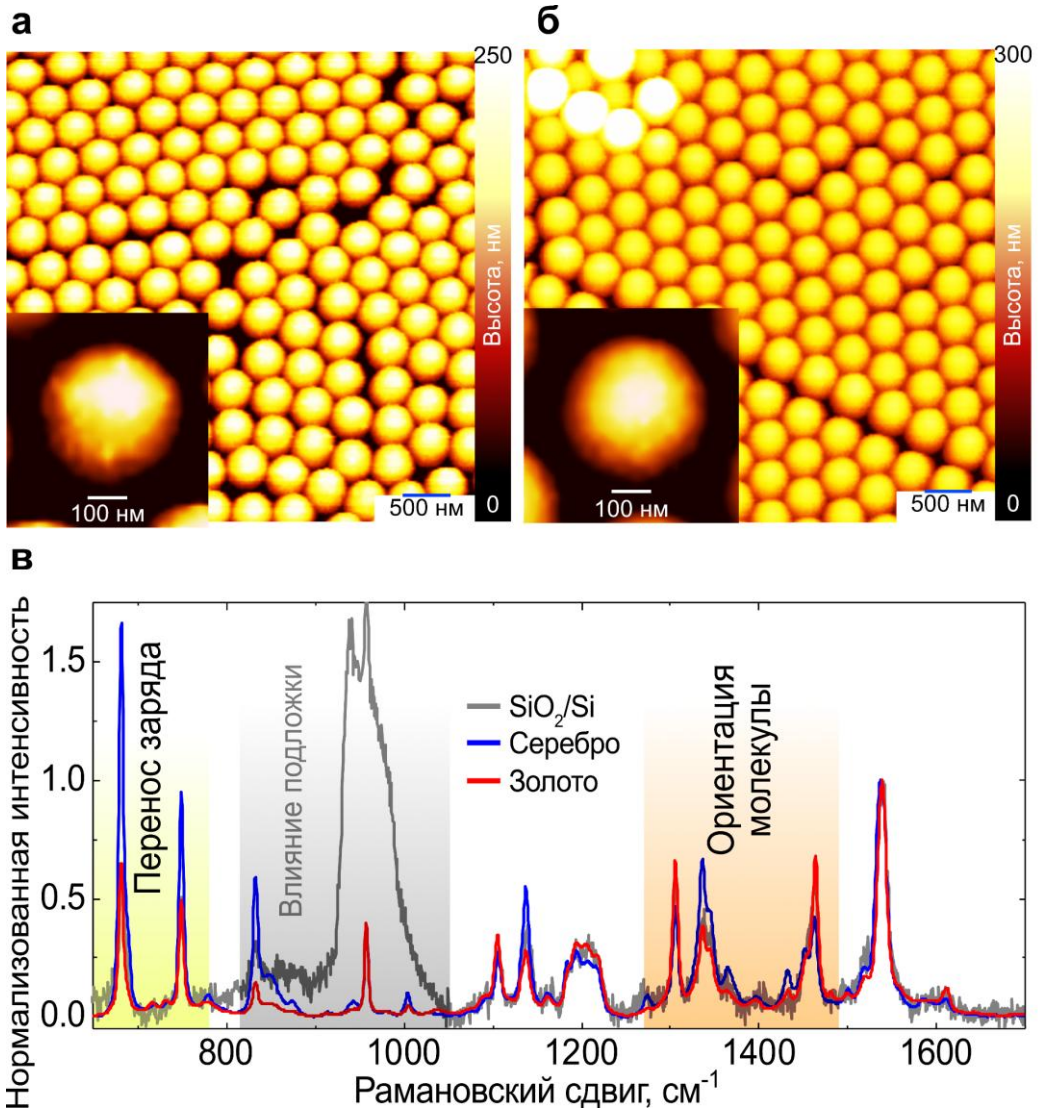

Рисунок 28 – АСМ-изображения наносфер, покрытых пленками серебра (а) и золота (б). На вставках показаны увеличенные изображения, демонстрирующие отсутствие существенных различий в морфологии поверхности. (в) SERS-спектры молекул CoPc, полученных с образцов, покрытых пленками золота и серебра, а также спектр CoPc на подложке SiO_2/Si. Все спектры нормированы на интенсивность моды связи C=C при 1539 $см^{-1}$.

Полученные спектры от обоих образцов были также нормированы на моду связи C=C при 1539 $см^{-1}$ что выявило значительные расхождения в области НЧМ на 681 и 749 $см^{-1}$, интенсивность которых была выше для наносфер покрытых серебряной пленкой (рисунок 28в). В отличие от экспериментов, связанных с изменением геометрии поверхности, в данном случае изменение металла пленки приводит к изменению электронного взаимодействия на границе «молекула-подложка». Ранее опубликованные данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии

свидетельствуют о двунаправленном переносе заряда между CoPc и поверхностями как серебра Ag(111) [73] так и золота Au(100) [74]. Однако, согласно данным рентгеновской абсорбционной спектроскопии, на краях поглощения Co $L_{2,3}$ для CoPc/Ag(111) наблюдается энергетический сдвиг соответствующих электронных состояний по сравнению с золотом [75]. Такой сдвиг может повышать вероятность заселения незаполненного состояния при ЛППР и, следовательно, усиливать перенос заряда, что проявляется в усилении, НЧМ, которые преимущественно относятся к колебаниям центральной части молекулы [31].

Таким образом, при детальном изучении всех полученных SERS спектров, систематическом исследовании влияния геометрии молекулы-подложки, и ЭП на спектры КРС, был сделан вывод что ВЧМ более чувствительны к изменению геометрии адсорбции и ориентации молекул. В то время как НЧМ, наиболее чувствительны к переносу заряда между молекулой и подложкой.

Полученные результаты демонстрируют более высокую степень влияния возбуждения/поляризации молекул на моды получаемых SERS спектров, в сравнении с механизмом химического усиления, относящийся к процессам переноса заряда. На основе данных результатов могут быть разработаны многофункциональные молекулярные зонды для спектроскопии КРС с селективной чувствительностью к локальной области исследования и процессам переноса заряда.

3.2.3 Воспроизводимость и интерпретация SERS-спектров на примере молекул пестицидов

Методы плазмон-усиленной спектроскопии КРС рассматриваются для применения в высокоспецифичном количественном анализе концентраций органических соединений, например, пестицидов в различных матрицах (агрокультурные плоды, зерно, сточные воды и т.д.) [76,77]. Высокая чувствительность метода SERS вкупе с наличием узких спектральных полос позволяет определять наличие сразу нескольких компонентов в одной пробе, в том числе остатков пестицидов [78]. Кроме того, существуют портативные устройства,

которые позволяют достаточно быстро получать спектры SERS в режиме *in-situ* [79,80]. Согласно проведенному анализу литературных данных, предел обнаружения молекул пестицидов методом SERS находятся в диапазоне от 10^{-13} до 10^{-6} М [36]. Таким образом, достигаемые нано- и субмолярные пределы обнаружения делают данный метод сравнимым, а иногда превосходящим по чувствительности современные методы быстрого скрининга, например с методом иммуноферментного анализа (ELISA) [81], хотя методы жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии (LC-MS/MS) в отдельных случаях демонстрируют более низкий ПДК [82].

Высокая чувствительность метода SERS приводит к сильной зависимости получаемых спектров от плазмонной подложки и условий проведения эксперимента, что приводит к проблеме воспроизводимости спектров одного и того же вещества. Для анализа данной проблемы были выбраны три широко используемых и часто встречающихся в литературе молекулы пестицидов: малатион, хлорпирифос и имидаклоприд.

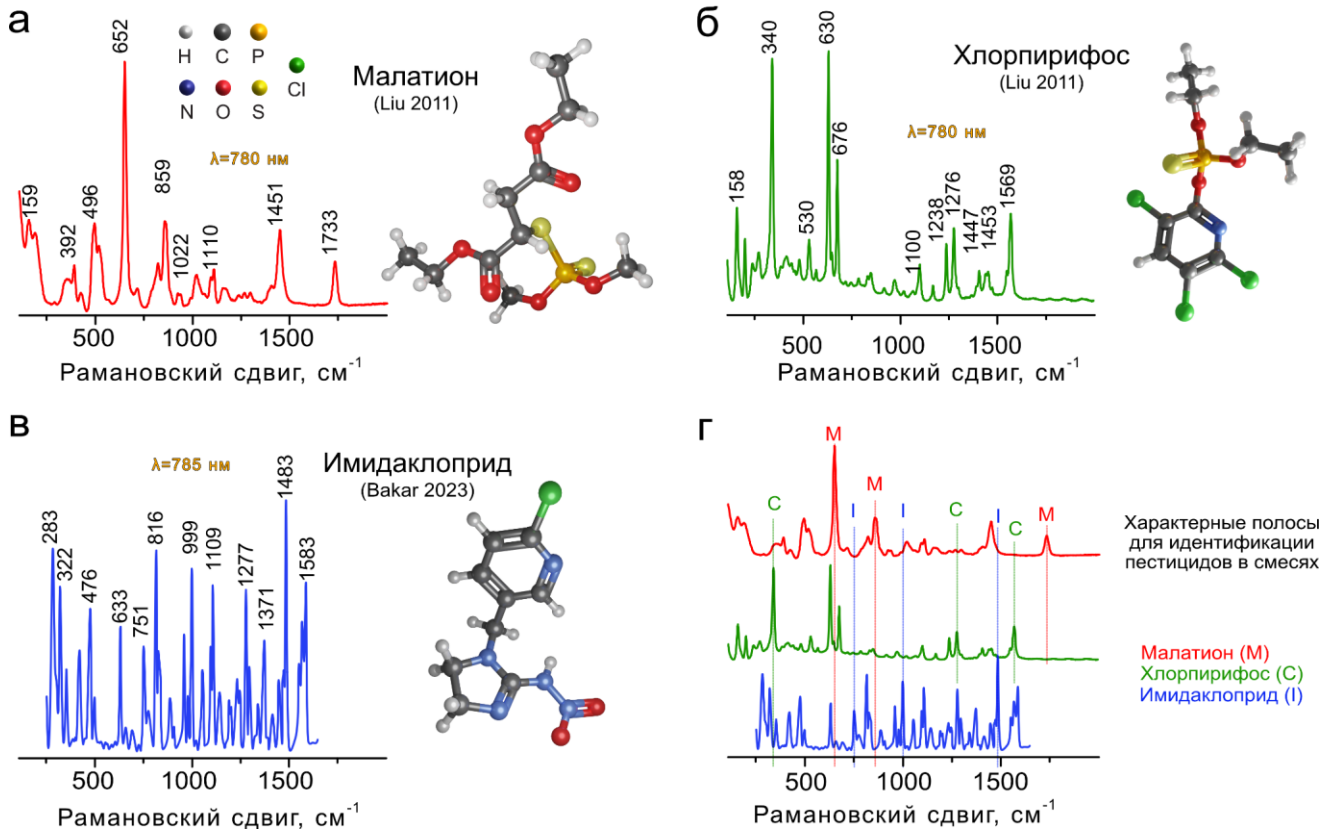

Рисунок 29 – Спектры классического КРС молекул пестицидов: (а) малатиона; (б) хлорпирифоса; (в) имидаклоприда; на вставках приведены структурные формулы соответствующих молекул; (г)

совместное представление спектров пестицидов с указанием характерных полос соответствующих соединений [36].

В качестве отправной точки были изучены спектры, полученные методом классического КРС для указанных молекул, поскольку данные спектры достаточно хорошо согласованы, а основные идентификационные полосы воспроизведены во многих научных работах. КРС-спектры пестицидов представлены не рисунке 29.

По сравнению с более стабильными и устойчиво воспроизводимыми КРС-спектрами пестицидов, опубликованные спектры, полученные методом SERS, имеют расхождения среди множества научных работ. Даже в случае одинакового химического состава проб возникают изменения как спектрального профиля, так и относительной интенсивности отдельных полос спектра, которые выражаются в расширении полос, перераспределении интенсивности между полосами, а также в отсутствии/наличии отдельных полос. Для наглядного сравнения на рисунке 30 представлены наиболее репрезентативные SERS-спектры трех пестицидов из разных опубликованных работ, которые демонстрируют проблему воспроизводимости.

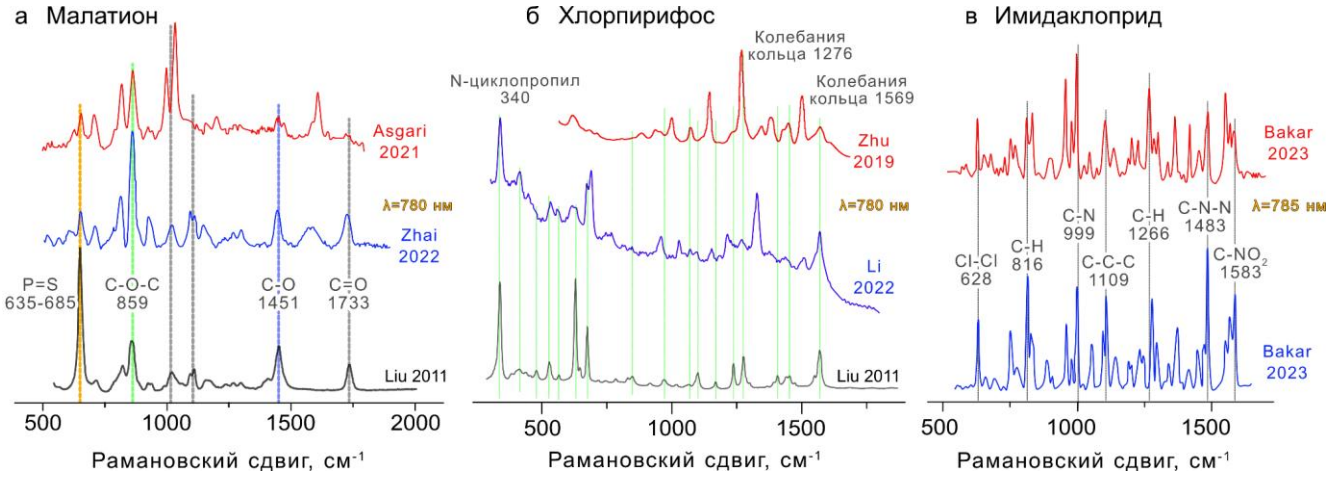

Рисунок 30 – Сопоставление спектров пестицидов, полученных методом классического КРС и методом SERS для (а) малатиона; (б) хлорпирифоса; (в) имидаклоприда [36].

Основными причинами расхождений могут быть неоднородность распределения областей локального усиления, воспроизводимость морфологии SERS-подложек, различия в адсорбции и взаимодействии молекулы с металлической поверхностью, а также параметры подготовки образца и условия получения спектров. Помимо этого, определенное влияние могут оказывать

используемый растворитель, матрица образца, способ нанесения вещества, а также длина волны и мощность лазерного излучения [36].

Экспериментальные результаты SERS-спектров молекул CoPc на плазмонных подложках, описанные в разделах 3.2.1 и 3.2.2, позволяют рассматривать такую вариативность как результат совместного влияния особенностей геометрии системы «молекула-подложка», ориентации молекулы относительно локального ЭП и переноса заряда между молекулой и подложкой, которые могут быть причиной изменения колебательных мод.

Таким образом, высокая чувствительность метода SERS не всегда может обеспечить достоверность и воспроизводимость получаемой информации. Важным фактором определения спектральных расхождений является получение контрольных SERS-спектров основных компонентов исследуемой системы: плазмонной подложки, матрицы, растворителя и самих молекул исследуемого вещества. Одними из ключевых ограничений практического применения SERS для качественного и количественного анализа остаются недостаточная стандартизация экспериментальных условий и порой неочевидная интерпретация спектральных изменений.

3.3 Физические механизмы плазмон-индуцированной фотокаталитической конверсии

Как было указано ранее в разделе 1.4, для плазмонного фотокатализа преобразование нитро-функциональных групп является одной из тестовых систем для плазмон-индуцированных фотокаталитических конверсий [83–85]. В частности, переход молекул 4-NBT в DMAB в настоящий момент является предметом дискуссии касательно определения точных условий протекания и увеличения эффективности данного процесса [47,86–88].

3.3.1 Спектроскопическое исследование плазмон-индуцированной конверсии 4-NBT в DMAB

Простота экспериментальной установки и точная идентификация продуктов посредством методов спектроскопии КРС, демонстрирует эффективность метода SERS для определения молекул 4-NBT и продуктов его превращений [89–91]. Спектры SERS показаны на рисунке 31а сплошными (экспериментальные спектры) и пунктирными (теоретические спектры) линиями. Звездочками на рисунке 31а обозначены ключевые спектральные моды связей.

Диаграмма энергетических связей, изображенная на рисунке 31б показывает распределение электронов в плазмонных частицах и электронную плотность внутри молекул 4-NBT [92,93]. Можно наблюдать распределение равновесного состояния системы (сплошная зеленая линия) с распределением горячих электронов и дырок (пунктирная линия). Данная иллюстрация также показывает дихотомию путей плазмонного механизма: один ведет к фототермическим эффектам за счет фононного рассеяния, повышая локальную температуру, в то время как другой путь - к генерации нетепловых электронов, вызывая электронное возбуждение за пределами уровня Ферми. Такие энергичные носители заряда могут осуществить переход к молекуле 4-NBT, находящейся в непосредственной близости, что в свою очередь инициирует последовательность реакций, завершающихся образованием молекул DMAB.

Для оценки фотокаталитической активности был введен показатель FOM, полученный из отношения интенсивностей КРС для характерного пика связи молекулы DMAB при 1437 $см^{-1}$ и молекулы 4-NBT при 1337 $см^{-1}$. Данный показатель служит для отслеживания степени конверсии в ходе реакции.

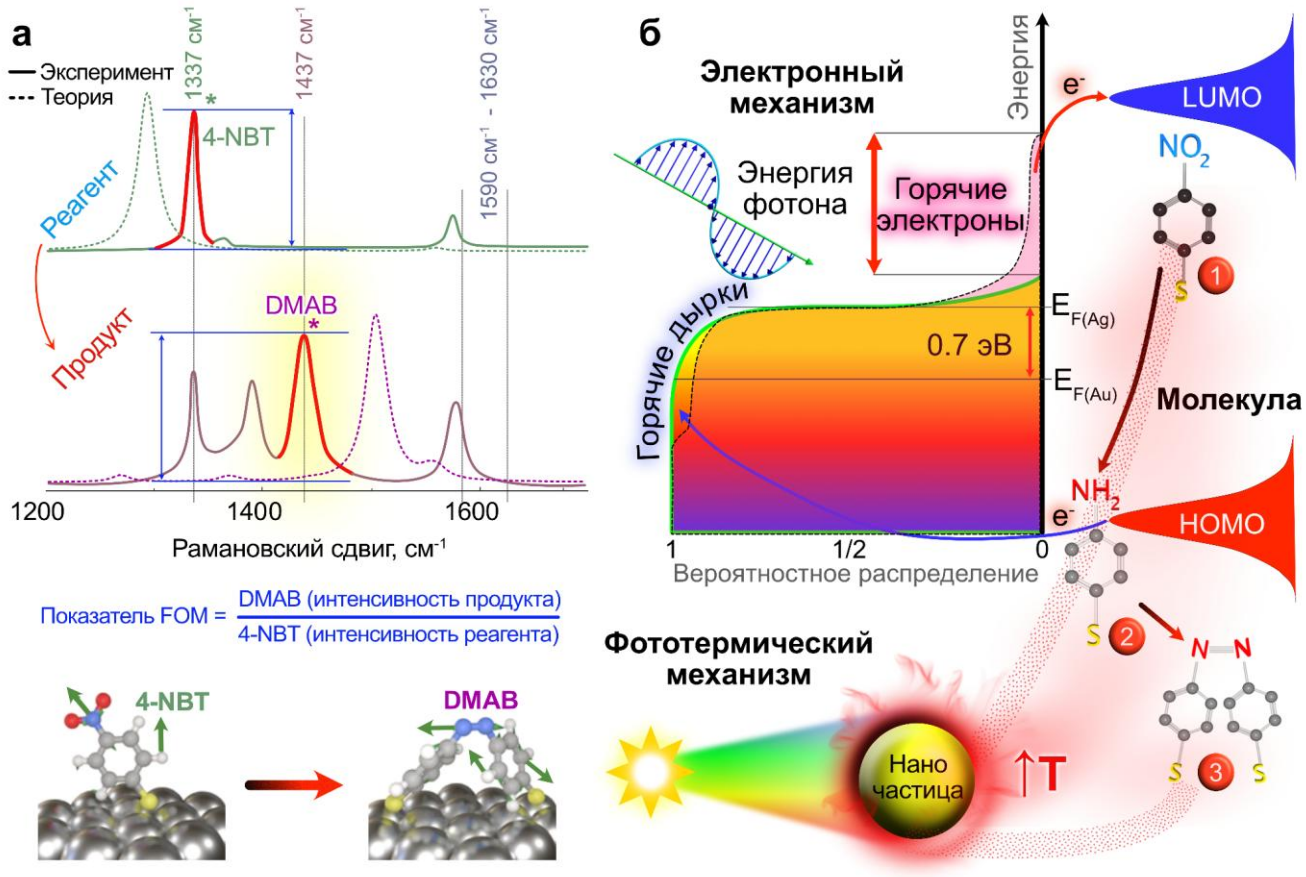

Рисунок 31 – (а) Иллюстрация спектров SERS (теоретических – пунктирная линия и экспериментальных – сплошная линия) для молекул 4-NBT и DMAB. Основные колебательные моды, характерные для каждой молекулы, обозначены вертикальными линиями, звездочками (*) и положениями их полос связей. (б) Схематическая диаграмма электронных полос энергетических уровней в гибридной системе металл-4-NBT и трех стадий реакции [93]. Разница уровней Ферми между золотом и серебром обозначена на рисунке как 0,7 эВ. Зеленая и пунктирная линии представляют равновесные и неравновесные состояния электронов, соответственно.

Первое, что следует отметить из диаграммы энергетических полос, изображенных на рисунке 31б, разница в уровнях Ферми между золотом и серебром, которая составляет 0,7 эВ. Данный факт означает, что реакция на золотых структурах, по сравнению с серебряными структурами, требует больше энергии для переноса электронов на вакантный уровень молекулярной орбитали LUMO молекул 4-NBT.

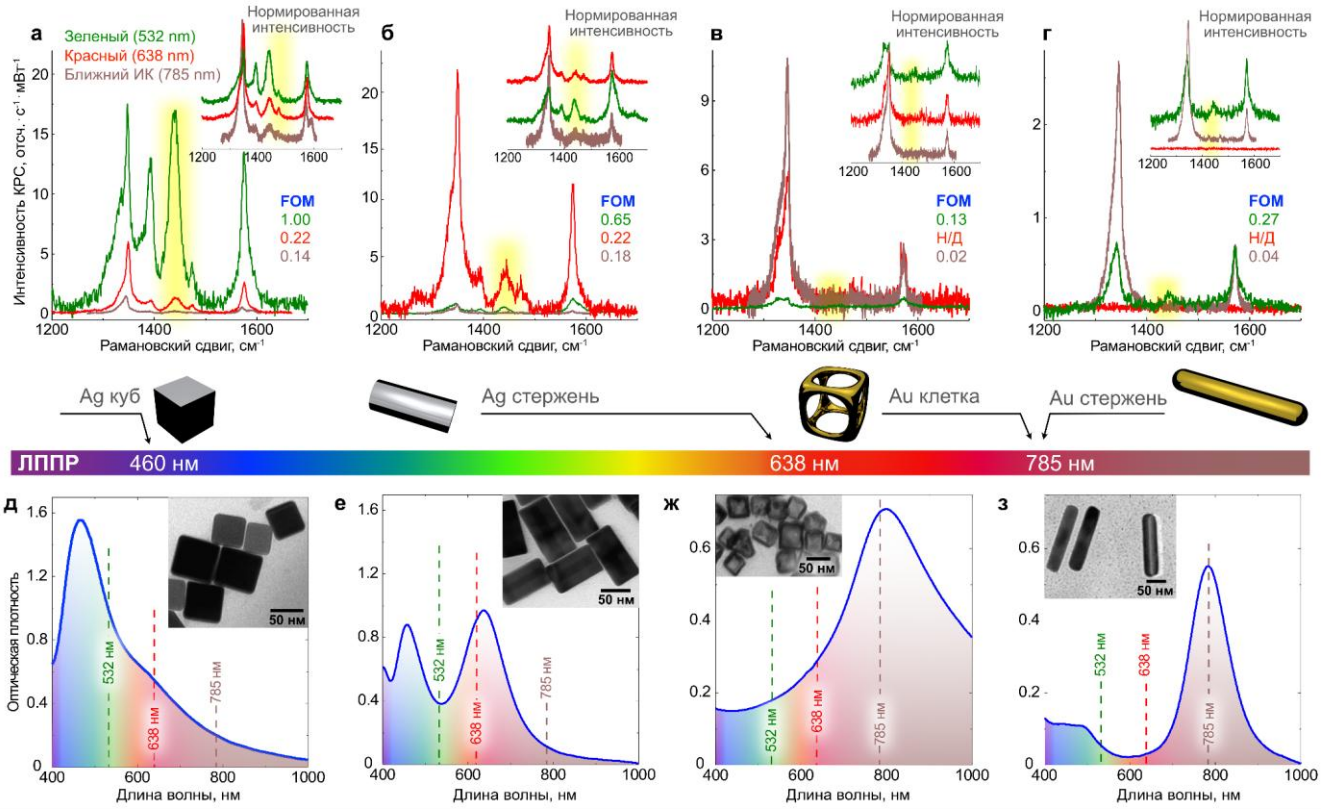

Рисунок 32 – Экспериментальные результаты, полученные методом SERS для различных систем наночастиц. На вставках (а)-(г) показаны спектры, масштабированные по интенсивности моды связи C-C (1572 $см^{-1}$) и смещенные по интенсивности для большей наглядности, с оценкой показателя FOM для каждого спектра. Желтым цветом выделен пик связи продукта DMAB. (д)-(з) Результаты УФ-визуализации и электронной микроскопии для представленных систем наночастиц. Длины волн лазерного излучения отмечены пунктирными вертикальными линиями (532, 638 и 785 нм).

Энергетическая разница между золотыми и серебряными структурами должна влиять на эффективность плазмон-индуцированной фотокаталитической реакции. Данный эффект оказывает непосредственное влияние на результаты в методе SERS. В частности, при использовании различных длин волн и сравнении значений FOM, полученных для золотых и серебряных наночастиц, как показано на рисунке 32а-г, где два вида золотых и серебряных наночастиц, функционализированных молекулами 4-NBT, исследовались при использовании лазерного излучения со следующими длинами волн: БИК (785 нм), красном (638 нм) и зеленом (532 нм). В центре изображения рисунка 32 показаны морфология и состав систем наночастиц, а также положение их плазмонного резонанса ЛППР в

спектрах поглощения. Данные характеристики, представленные на рисунке 32д-з, были экспериментально получены из результатов ПЭМ и спектрофотометрии.

Фотокаталитическая активность в представленных результатах, определенная показателем FOM, показывает превосходство серебряных структур над золотыми для всех используемых длин волн, что согласуется с энергетической диаграммой, представленной на рисунке 31б. Данные результаты подтверждают гипотезу электронного механизма, участвующего в плазмонном фотокатализе. Механизм переноса носителей заряда предполагает, что энергетическое согласование уровня Ферми металлической структуры и незаполненных молекулярных состояний 4-NBT может способствовать переносу возбужденных электронов от металла к молекуле. В этом случае для серебряных структур такой перенос энергетически более благоприятен по сравнению с золотыми структурами, для которых требуется дополнительная энергия 0,7 эВ. Тем не менее, данные результаты демонстрируют некоторую аномалию: вопреки утверждениям в опубликованных исследовательских работах [94], фотокаталитическая активность не достигает максимума даже при облучении лазером с длиной волны, соответствующей ЛППР, а скорее масштабируется с изменением энергии фотонов [95]. Таким образом, при анализе плазмон-индуцированных фотореакций необходимо учитывать не только положение плазмонного резонанса используемых структур и возможность генерации неравновесных носителей заряда – необходимых для инициации реакции, но и фототермический нагрев, возникающий в металлических наноструктурах.

3.3.2 Влияние температуры на фотокаталитическую конверсию

Для того чтобы лучше понять полученные результаты, было решено изучить фототермический эффект как альтернативный путь реакции. Эксперименты с увеличением температуры, были разработаны для выделения и изучения влияния тепловых эффектов. На рисунке 33 показаны спектры двух различных систем при комнатных условиях, на которых не наблюдается фотокаталитической активности:

плазмонные наноклетки золота и объемный кристалл молекул 4-NBT на стеклянной подложке.

При увеличении температуры до 100 ºC можно видеть небольшое увеличение сигнала от молекул DMAB адсорбированных на золотых наноклетках и кремниевой подложке, как показано на рисунке 33а, что свидетельствует об увеличении фотокаталитической активности. Однако при дальнейшем нагреве до 200 ºC, интенсивность моды DMAB замедляет темп роста. Вместе с тем, можно видеть увеличение значения FOM за счет уменьшения полосы спектра, относящегося к молекулам 4-NBT. Такую тенденцию можно объяснить относительной термостабильностью системы без существенной деградации молекулярного слоя. По достижении температуры в 200 ºC наблюдаются широкие пики связей, свидетельствующие о молекулярной карбонизации, которая символизирует начало разрушения молекулярного слоя реагентов и продуктов с образованием аморфного углерода.

Данный процесс перекрывает любые другие фотокаталитические реакции, которые могут идти параллельно, поскольку образующийся углеродистый материал создает сильный «шум» в фоновом сигнале КРС, и таким образом, заглушает сигнал от молекул DMAB. Полученные результаты имеют двоякое значение: они подтверждают температурно-зависимую активацию фотокатализа при использовании золотых наноструктур и подчеркивают пагубное влияние чрезмерно высоких температур, которые приводят к разложению молекул, а не к дальнейшему каталитическому усилению реакции.

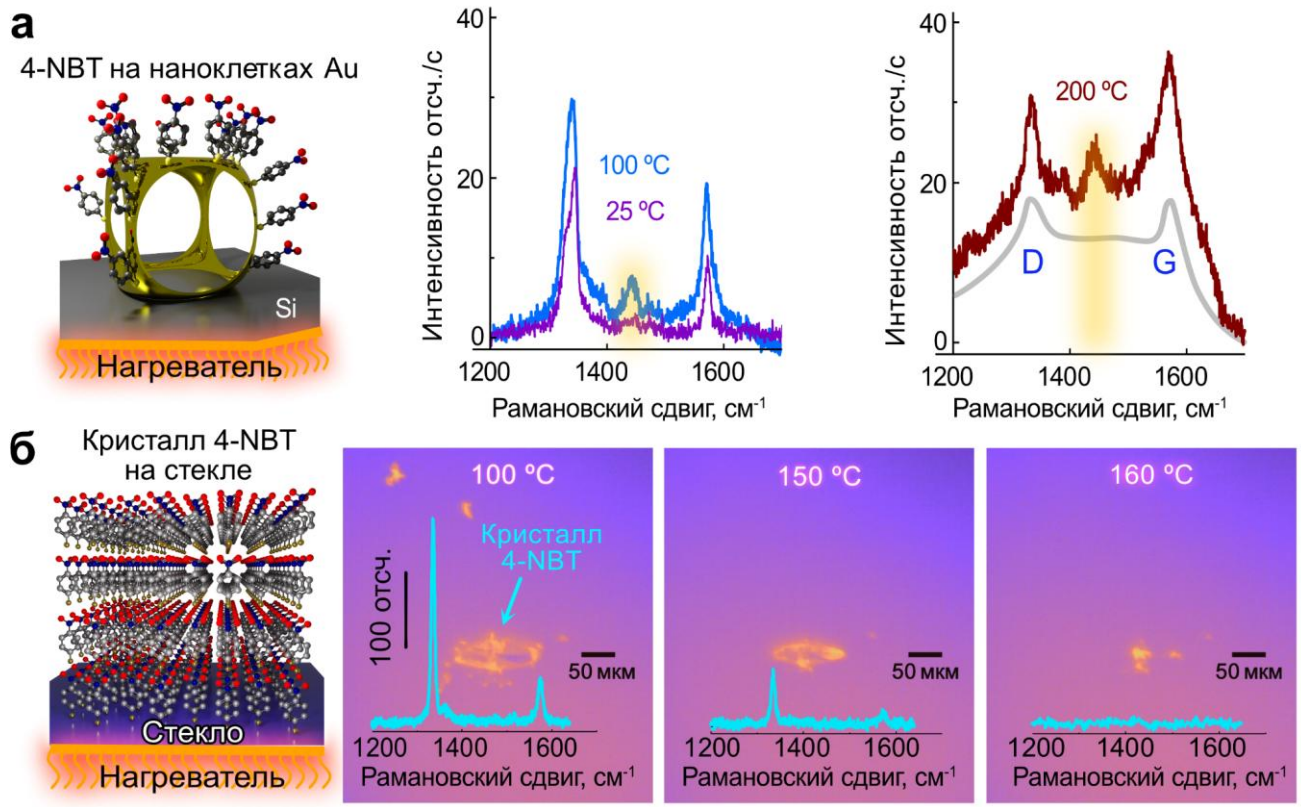

Рисунок 33 – Температурно-зависимые эксперименты. (а) Схематичное изображение и экспериментально полученные SERS-спектры молекул 4-NBT на поверхности золотых наноструктур при воздействии внешнего нагрева. Серая фоновая кривая с полосами D и G соответствует высокодефектному углероду, образующемуся при разложении молекул 4-NBT. (б) Микроскопические изображения и температурно-зависимые спектры КРС кристалла молекул 4-NBT, осажденного на стеклянную подложку.

В экспериментах с микрокристаллами молекул 4-NBT на стекле, показанных на рисунке 33б, наблюдается десорбция 4-NBT с ростом температуры. В данном случае заметного перехода молекул в продукты DMAB не наблюдается, что подтверждается данными оптической микроскопии и спектроскопии КРС. Полученный результат свидетельствует о незаменимой роли металлических структур в плазмонном фотокатализе и о том, что фототермический нагрев выступает в качестве дополнительного катализатора совместно с плазмонными наноструктурами, которые являются источниками высокоэнергетических носителей заряда.

3.3.3 Определение локального фототермического нагрева методом термометрии КРС

С целью проверки данного предположения, были синтезированы серебряные и золотые наноструктуры без дополнительных укупорочных слоев методом электрохимического осаждения. Отсутствие укупорочных слоев, вероятно, улучшает перенос высокоэнергетичных электронов как было показано ранее [96]. Учитывая, что средний свободный путь пробега электронов для серебра превышает таковой у золота, золотые наноструктуры могут достигать более высоких температур при лазерном облучении. Данный эффект повышает фотокаталитическую активность золотых структур за счет фототермического воздействия, как было показано в температурно-зависимых экспериментах, представленных на рисунке 33. Однако, исследование данного вопроса представляет собой серьезную проблему, поскольку требует определения температуры в плазмонных наноструктурах во время фотокаталитической реакции. Точное определение температуры для плазмонных систем в наномасштабе затруднено, поскольку традиционные методы термометрии, такие как использование термопар, ИК-камер или тепловизоров, непригодны для подобных измерений. Поэтому, было решено использовать кремниевые нанопроволоки в качестве температурных зондов, интегрированных в плазмонную систему. Методом термометрии КРС, который заключается в измерении смещения пиков связей материалов при изменении температуры, можно получить значения температуры на наномасштабе в реальном времени.

Оптическое изображение, полученное с помощью микроскопа КРС, демонстрирует золотые кластеры, выращенные электрохимическим способом на графитовой подложке как показано на рисунке 34а. Помимо золотых кластеров, можно подтвердить наличие кремниевых нанопроволок, находящихся в непосредственном контакте с золотыми кластерами. Визуализация топографии образца с помощью АСМ, дополнительно подтверждает наличие кремниевых нанопроволок в золотом кластере, как показано на рисунке 34б. По профилю

поперечного сечения, можно судить, что длина кремниевых нанопроволок составляет несколько микрометров, а диаметр - 54 нм.

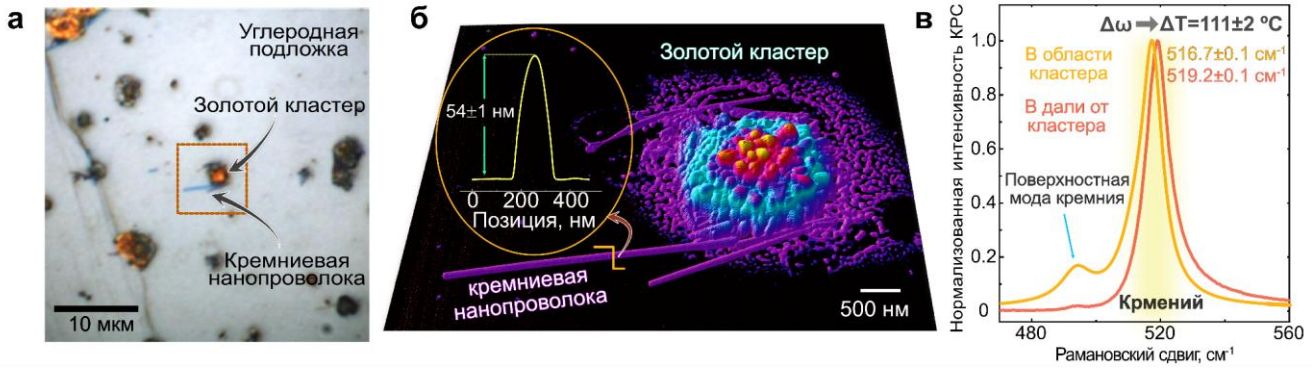

Рисунок 34 – Термометрия КРС с использованием кремниевых нанопроволок: (а) Оптическое изображение, показывающее кремниевые нанопроволоки, интегрированные с золотой наноструктурой. (б) АСМ-изображение, демонстрирующее взаимодействие кремниевой нанопроволоки с золотым кластером. На вставке показано поперечное сечение нанопроволоки. (в) Спектры КРС, полученные для двух участков кремниевой нанопроволоки.

Используя температурный коэффициент КРС для кремния, который составляет –0,022 $см^{-1}/^{o}C$, была установлена температура в отдельных точках образца по смещению положения пика связи ($\Delta\omega$) [59,60]. Контрольные эксперименты, проведенные с кремниевыми нанопроволоками, размещенными на углеродной подложке ВОПГ, подтвердили надежность используемого метода, поскольку в результатах не наблюдалось смещения пика связи КРС для кремния. Спектры КРС, представленные на рисунке 34в, полученные из двух разных областей образца, на золотом кластере и вдали от него, показывают смещение положения пика КРС за счет фототермического расширения решетки кремния внутри нанопроволок, что приводит к увеличению температуры. Проведенный анализ показал, что локальное повышение температуры в области золотого кластера относительно окружающей области составляет $\Delta T=111\pm2$ °C. Вторичный пик связи, который можно наблюдать в районе 490 $см^{-1}$ на рисунке 34в обусловлен поверхностными фононными модами кремния [97,98]. Его интенсивность значительно увеличивается за счет усиления плазмонного поля, что свидетельствует о локализованном характере оценки температуры с помощью используемого подхода.

Таким образом, фототермический нагрев необходимо учитывать при интерпретации плазмон-индуцированной фотокаталитической конверсии наряду с процессами генерации и переноса неравновесных носителей заряда. Умеренный фототермический нагрев способствует протеканию реакции, в то время как чрезмерный локальный нагрев может приводить к термическому разрушению молекулярного слоя, что делает управление теплоотводом важным фактором при разработке функциональных плазмонных систем.

3.4 Практическая реализация массива плазмонной памяти с управляемым теплоотводом

Изменение состояния молекул представляет собой перспективный подход для разработки оптоэлектронных устройств в виде массивов плазмонной памяти [99,100]. На основании результатов, полученных в разделе 3.3, была разработана плазмонная система для которой фотокаталитическая конверсия 4-NBT в DMAB использовалась в качестве оптического элемента записи состояния на плазмонных серебряных структурах выращенных на восстановленных лазером областях подложки ВОГ/ОГ/ВОПГ. В данном случае, метод SERS применялся для считывания состояния, а многослойная углеродная подложка обеспечивала отвод тепла из области лазерного воздействия.

3.4.1 Архитектура и принцип работы массива плазмонной памяти

Для плазмонной системы была сформирована многослойная структура на основе подложки из ВОПГ, поверхностный слой которой подвергался электрохимическому окислению с формированием слоя ОГ, после чего сфокусированным лазерным излучением с длиной волны 532 нм локально формировался массив областей ВОГ [101,102]. На сформированных областях ВОГ методом электрохимического осаждения выращивались серебряные наноструктуры, которые затем были функционализированы молекулами 4-NBT как показано на рисунке 35а. Результаты СЭМ, представленные на рисунке 35б демонстрируют плотную матрицу, образованную областями ВОГ с наличием

вкраплений серебряных структур. Формирование матрицы локальных областей Ag/ВОГ дополнительно подтверждено результатами АСМ, представленными на рисунке 35в. Изображение АСМ демонстрирует топографию области массива 3x3 с высотой серебряных структур более 100 нм относительно подложки ОГ. С целью демонстрации возможности масштабирования были сформированы более плотные массивы размерностью 25x25 элементов на площади поверхности 20x20 мкм. Номинальный шаг между элементами составлял 800 нм, а экспериментально измеренное расстояние между центрами соседних элементов около 860 нм.

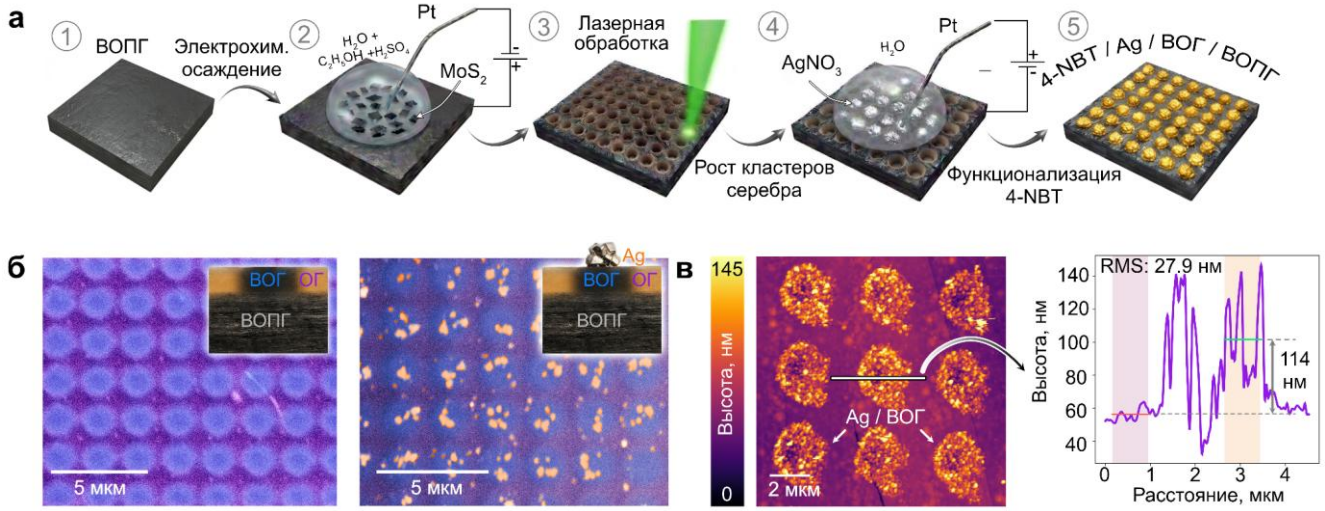

Рисунок 35 – Архитектура и формирование массива плазмонной памяти: (а) последовательность формирования многослойной структуры 4-NBT/Ag/ВОГ/ОГ/ВОПГ; (б) СЭМ-изображение массива до и после осаждения серебра; (в) АСМ-изображение структуры после электрохимического осаждения серебряных наноструктур.

Каждый элемент в системе Ag/ВОГ/ОГ/ВОПГ выполняет отдельную функцию. Области ВОГ обеспечивают пространственно-селективное электрохимическое осаждение металлических наноструктур и формируют необходимый массив элементов. Серебряные наноструктуры обеспечивают локальное усиление электромагнитного поля и возможность протекания плазмон-индуцированной фотокаталитической конверсии. ВОПГ одновременно выполняет функцию механической подложки и теплоотвода, обеспечивая эффективное рассеяние тепла из области локального воздействия лазерным излучением.

Использовались два основных состояния элементов массива – с записью (1) и без записи (0) в зависимости от текущего состояния молекулярного слоя.

Исходное состояние соответствовало присутствию только молекул 4-NBT, в то время как записанное состояние формировалось в результате локальной плазмон-индуцированной конверсии 4-NBT в DMAB [103,104].

3.4.2 Спектроскопическая запись и считывание состояния

Запись и считывание состояния с элементов массива было проведено путем локального лазерного облучения серебряных наноструктур, покрытых молекулами 4-NBT, при длине волны 633 нм и времени воздействия 0,1 с. Во время записи происходила плазмон-индуцированная фотокаталитическая конверсия, описанная в разделе 3.3. Основным различием между записью состояния и его чтением является разный уровень мощности: запись выполнялась при мощности около 1,07 мВт, а считывание при мощности 1,87 мкВт. Такой подход обеспечивает возможность однократной записи и многократного считывания без изменения записанного состояния (рисунок 36а).

Для определения текущего состояния использовался показатель FOM, описанный в разделах 2.2.1 и 3.3.1. Как показано на рисунке 36б, в исходном состоянии наблюдается ярко выраженная спектральная полоса молекул 4-NBT при 1337 $см^{-1}$, а после записи наблюдается увеличение интенсивности полосы DMAB при 1437 $см^{-1}$. Пространственные карты параметра FOM, представленные на рисунке 36в-е, позволяют отделить записанные элементы массива от незаписанных. При последовательной записи элементов массива исходное низкое значение показателя FOM оставалось неизменным для областей, которые не подвергались лазерному облучению высокой мощности, тогда как на выбранных элементах наблюдалось увеличение относительной интенсивности полосы DMAB после облучения лазером высокой мощности. Карты для массива размерностью 4x4 демонстрируют последовательное появление записанных элементов без заметного изменения ранее записанных и соседних элементов, что подтверждает пространственную селективность записи.

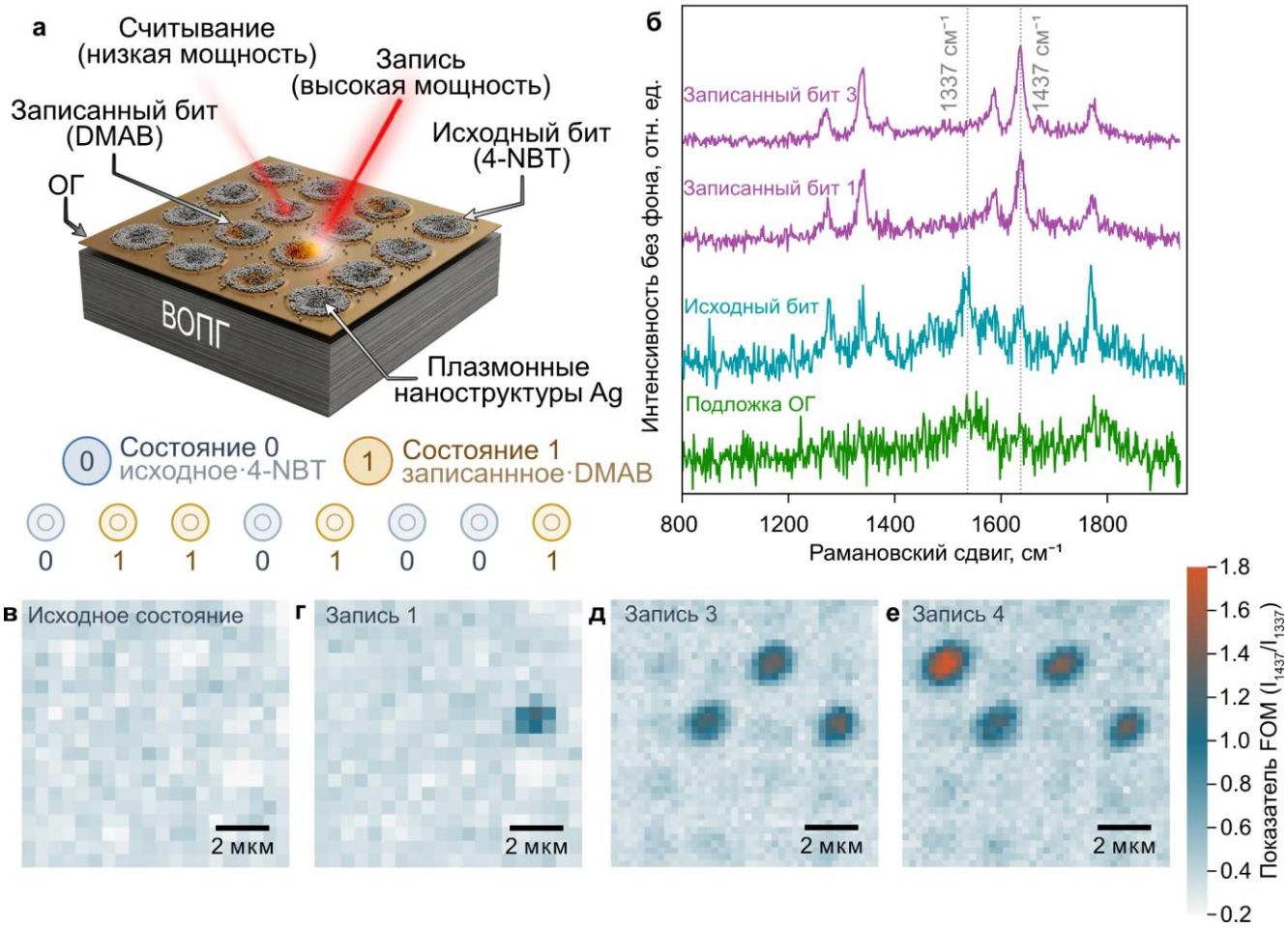

Рисунок 36 – Спектроскопическая запись и считывание состояний массива плазмонной памяти: (а) Схематичное изображение основного принципа локальной записи и считывания отдельных элементов; (б) SERS-спектры, полученные для подложки, исходного и записанного состояний; (в-е) Карты отношения интенсивностей FOM до и после последовательной записи отдельных элементов массива.

Устойчивость считывания была проверена серией из 900 последовательных измерений одного элемента. Стоит отметить, что в начальной части наблюдалось небольшое изменение показателя FOM, после чего его значение выходило на квазистационарный уровень и в течение всей серии последовательных измерений не было обнаружено устойчивого перехода исходного состояния в записанное, поэтому два состояния сохраняли видимые спектральные различия даже после многократного считывания.

3.4.3 Управление фототермическим нагревом посредством теплоотвода

Результаты раздела 3.3 показали, что локальный нагрев способен существенно влиять на фотокаталитическую конверсию 4-NBT вплоть до

разрушения молекулярного слоя. Поэтому при разработке массива необходимо было обеспечить эффективный отвод тепла из области воздействия. Для количественной оценки локального нагрева была разработана численная модель согласно методике, указанной в разделе 2.4.

На первом этапе определялось распределение локального ЭП в области серебряных кластеров при воздействии гауссовым лазерным пучком. Как показано на рисунке 37а, максимальное усиление поля локализовано преимущественно вблизи поверхности металлических наноструктур и в областях их контакта с подложкой. На рисунке 37б приведено фоновое ЭП, распределенное по профилю гаусса – максимальное в центре и постепенно убывающее к краю. Поглощенная в металлических кластерах и углеродной подложке мощность использовалась в качестве источника тепла при дальнейшем моделировании теплопереноса [105].

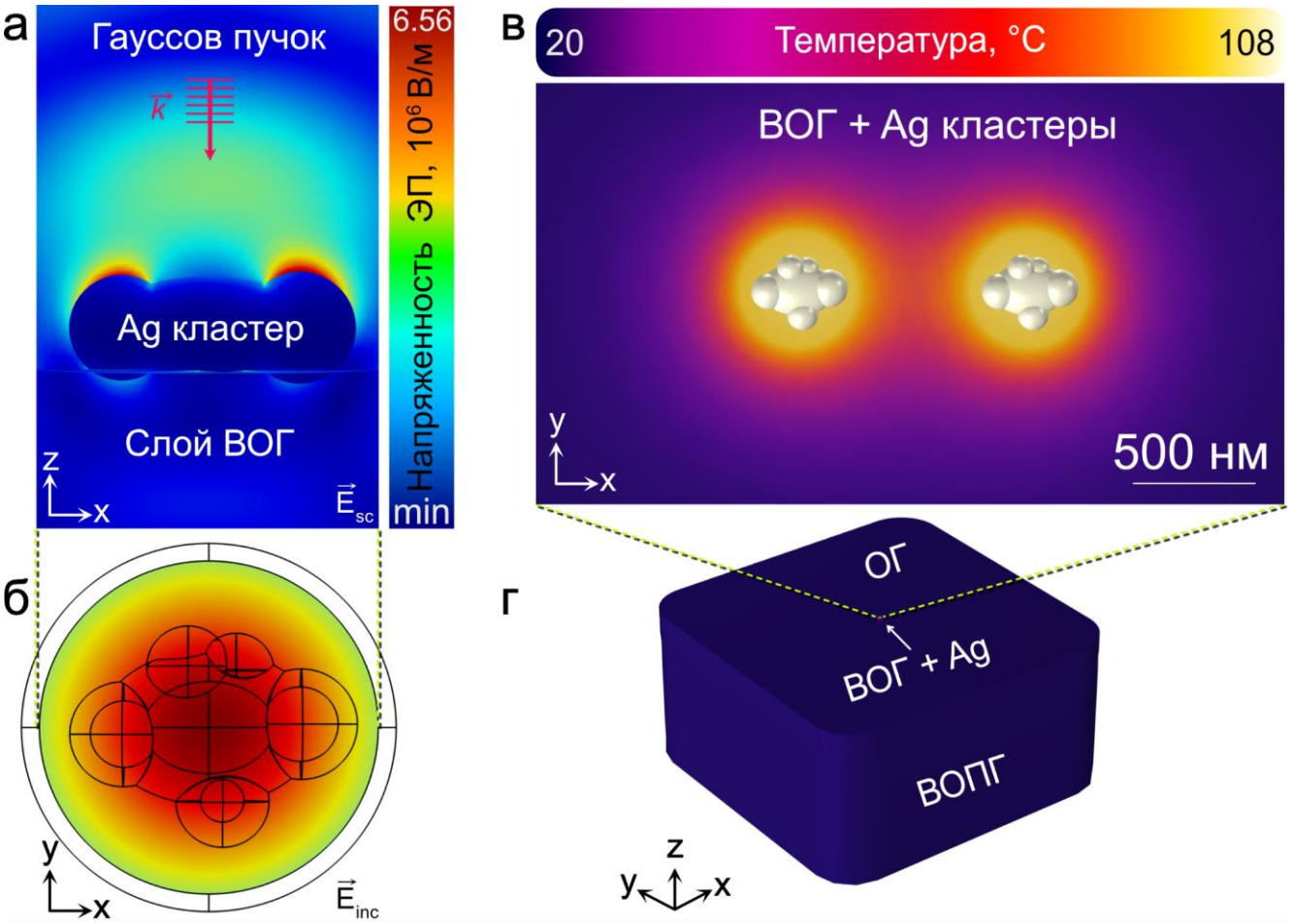

Рисунок 37 – Связанная модель фототермического нагрева в системе Ag/ВОГ/ОГ/ВОПГ: (а) распределение напряженности локального ЭП в вертикальном сечении Ag-кластера при воздействии гауссовым лазерным пучком; (б) распределение напряженности фонового ЭП по

профилю гаусса в плоскости металлического кластера; (в) рассчитанное распределение температуры в области двух Ag-кластеров на ВОГ; (г) общий вид и распределение температуры в многослойной структуре Ag/ВОГ/ОГ/ВОПГ при фототермическом нагреве.

Рассчитанное распределение температуры в плоскости элементов массива показано на рисунке 37в. Локальные максимумы температуры формируются непосредственно в области Ag-кластеров с максимальным значением 108 ºС при условиях, соответствующих режиму записи. При удалении от кластеров температура резко снижается вследствие отвода тепла в подложку. Общее представление многослойной системы на рисунке 37г показывает, что локально восстановленная область ВОГ с серебряными кластерами расположена поверх массивной подложки из ВОПГ, выполняющей функцию теплоотвода.

С целью количественной оценки эффективности теплоотвода результаты для конфигурации Ag/ВОГ/ОГ/ВОПГ были сопоставлены с контрольной системой Ag/ОГ, в которой отсутствовала подложка ВОПГ и восстановленные лазером области ВОГ с более высокой теплопроводностью по сравнению с ОГ [106]. Для обеих систем использовалась одинаковая геометрия серебряных кластеров и одинаковые условия лазерного воздействия. При мощности 1.07 мВт, соответствующей рабочему режиму записи, расчетные температуры в системе Ag/ВОГ/ОГ/ВОПГ в указанных на рисунке 38а точках составляли около 108, 70, 27 и 20 ºС. Для контрольной структуры Ag/ОГ при одинаковых условиях значения соответственно возрастали до 227, 161, 80 и 20 ºС (рисунок 38б). При температуре окружающей среды около 20 ºС, максимальное повышение температуры составляло: $\Delta T_{Ag/ВОГ/ОГ/ВОПГ}$ = 88 ºС и $\Delta T_{Ag/ОГ}$ = 207 ºС для двух систем соответственно.

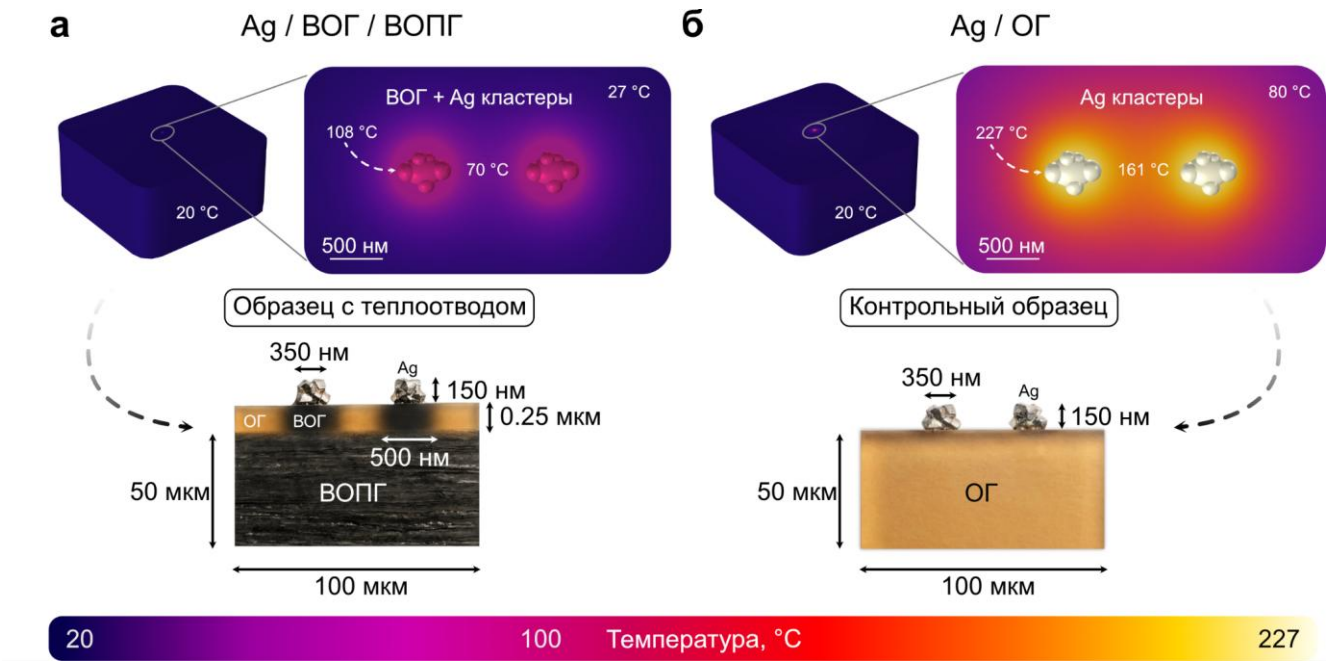

Рисунок 38 – Влияние теплоотвода на температурный режим массива плазмонной памяти: (а) рассчитанное распределение температуры в системе Ag/ВОГ/ОГ/ВОПГ; (б) распределение температуры в контрольной системе Ag/ОГ.

Следовательно, использование ВОПГ в составе многослойной углеродной структуры снижает максимальное повышение температуры приблизительно в 2,35 раза. Данный эффект обусловлен эффективным теплопереносом от области оптического поглощения в объем графитовой подложки за счет высокого значения теплопроводности ВОПГ в плоскости, благодаря которому тепло быстро перераспределяется в горизонтальных направлениях, что сопровождается уменьшением максимальной температуры в области плазмонных кластеров [107].

Вторым важным фактором является предотвращение повреждения молекулярного слоя 4-NBT/DMAB. Для контрольного образца Ag/ОГ рассчитанная температура в области кластера достигает 227 ºC, то есть превышает экспериментально установленный ранее порог около 200 ºC, при котором начинается карбонизация молекулярного слоя. С другой стороны, в многослойной структуре с ВОПГ максимальная температура составляет около 108 ºC, что примерно на 90 ºC ниже порога, указанного в разделе 3.3.2.

Таким образом, теплофизические свойства подложки являются одним из факторов, определяющих фототермический нагрев плазмонной системы. Кроме того, в зависимости от архитектуры системы, он может либо ограничиваться

посредством эффективного теплоотвода, либо целенаправленно использоваться для формирования функциональных плазмонных материалов. Подобный метод рассматривается в следующем разделе на примере гибкой плазмонной платформы Ag/ПЭТ.

3.5 Применение фотокаталитической системы в разработке гибкой сенсорной платформы

Локальное преобразование поглощенной оптической энергии в тепло позволяет инициировать структурные изменения полимерной подложки и одновременно формировать области с высокой плотностью плазмонных структур. Данный подход был использован при создании гибкой сенсорной платформы на основе Ag/ПЭТ, функционализированной молекулами 4-NBT, в которой фототермический эффект применяется на стадии формирования структуры, а плазмон-индуцированная конверсия 4-NBT в качестве механизма обнаружения изменений среды.

3.5.1 Формирование гибкой сенсорной платформы

Фотокаталитическая система молекул 4-NBT адсорбированных на плазмонных структурах была применена в качестве SERS зонда в сенсорной платформе [108]. Схематичное изображение и этапы синтеза данной платформы, представлены на рисунке 39. Серебряные наночастицы, нанесенные на подложку из ПЭТ, действуют как фототермический преобразователь, который преобразует поступающие от лазерного излучения фотоны в тепло. Поглощение лазерного излучения серебряными наночастицами сопровождалось фототермическим нагревом, достаточным для локального плавления ПЭТ. Одновременно на поверхности происходило спекание серебряных наночастиц с формированием кластеров. Используемый режим лазерной обработки не приводил к пиролизу и карбонизации полимерной подложки.

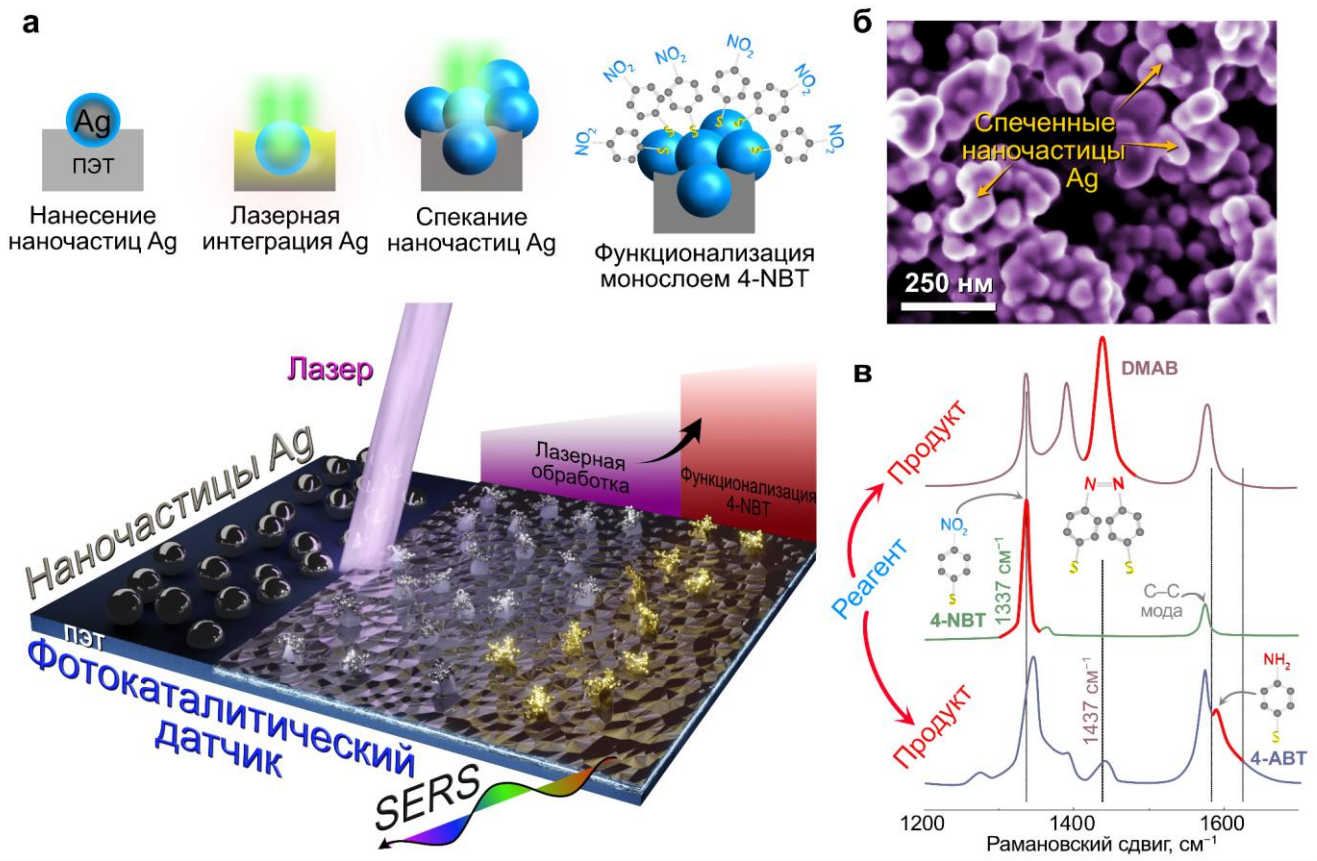

Рисунок 39 – (а) Схематичная концепция трехмерных молекулярных плазмонно-активных структур, (б) СЭМ-изображение поверхности сенсорной платформы, (в) Характерные SERS спектры молекул реагентов (4-NBT) и продуктов (DMAB) реакции.

В результате металлические наночастицы частично интегрировались в размягченный полимер, но при этом сохраняли плазмон-активную поверхность. Далее, на поверхности серебряных наночастиц, происходит электрохимическое выращивание трехмерных серебряных микроструктур. Последний этап – формирование слоя молекул 4-NBT на трехмерных серебряных структурах.

3.5.2 Использование фотокаталитической сенсорной платформы для регистрации изменений в клеточной среде

В качестве практического применения сенсорной платформы были исследованы образцы среды раковых клеток, полученные за разные периоды времени. Медиатором фотокаталитических реакций перехода 4-NBT в DMAB, выступала среда раковых клеток простаты PC3. Спектры молекул 4-NBT в клеточной среде были получены в течение различных периодов времени (1-7 дней).

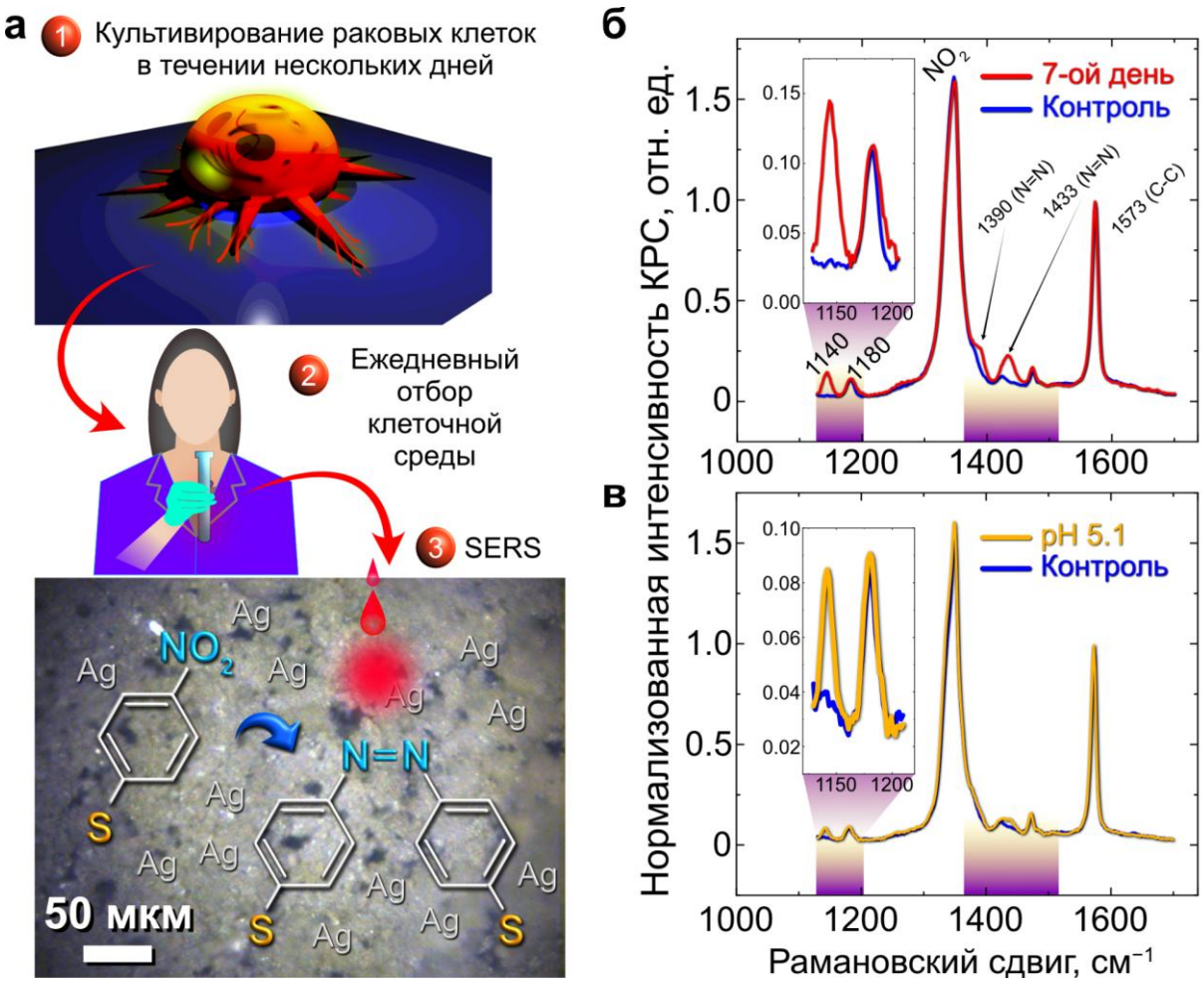

Рисунок 40 – (а) Схематичное изображение эксперимента с клеточной средой рака простаты PC3. (б) Сравнение SERS-спектра клеточной среды, полученного на седьмой день, с эталонным спектром воды. На спектрах отмечены области интереса с основными изменениями. (в) Сравнение SERS-спектров, полученных на фотокаталитической сенсорной платформе, покрытой pH-буфером (pH = 5,1) и водой.

Разработанная сенсорная платформа может служить в качестве плазмонного сенсора, улавливающего изменения в окружающей среде, вызванные ростом данного вида клеток. Выбранная линия раковых клеток отличается стабильным и быстрым ростом, что отражается на заметных изменениях в культуральной среде.

На рисунке 40а показаны схематичное изображение и реальный образец, выбранный для анализа. SERS спектры образца с клеточной средой были получены в условиях окружающей среды. Спектр 7-го дня показан на рисунке 40б. SERS спектры были получены с 0-го по 7-й день культивирования клеток. Все спектры были нормированы на пик связи C–C, которая является общей для молекул реагента и продукта. Сравнивая эталонные спектры и спектры клеточной среды,

существенных изменений не было замечено с 1-го по 6-й день. Однако на 7-й день было установлено усиление трех пиков связей при 1140, 1390 и 1433 $см^{-1}$, исходящих от продукта димеризации молекул 4-NBT в DMAB. Увеличение интенсивности фотокаталитической конверсии молекул 4-NBT в DMAB на 7-й день культивирования клеток не может быть полностью объяснено снижением уровня pH при увеличении кислотности среды (Рисунок 40в).

Тенденцию увеличения продуктов реакции (DMAB) можно объяснить тем, что в последний день культивирования, когда клетки начали погибать, произошло высвобождение различных соединений вследствие повреждения мембран клеток. К таким соединениям относятся реактивные формы кислорода, которые являются катализаторами для начала процесса димеризации, где необходим окислительный агент, в том числе для образования молекул DMAB. Поэтому наблюдаемое изменение SERS-спектра может рассматриваться как индикатор изменения состояния клеточной среды, однако однозначное определение конкретного химического агента требует дополнительных исследований.

Таким образом, фототермические и фотокаталитические эффекты в плазмонных структурах могут выполнять различную функциональную роль в зависимости от архитектуры системы.

Выводы по главе 3

Представленные в данной главе результаты свидетельствуют о явной необходимости учета взаимного влияния параметров лазерного излучения, зонда и подложки, а также их взаимодействия при использовании метода TERS для анализа различных поверхностей. Необходимо учитывать направление и угол распространения лазерного излучения в системе, расстояние между зондом и исследуемой поверхностью, а также диэлектрические характеристики материалов зонда и поверхности. Для конфигурации TERS установлено, что взаимодействие металлического зонда с подложкой может приводить к существенному перераспределению компонент локального электрического поля и появлению выраженных перекрестно-поляризованных компонент для поляризации вдоль оси

X для конфигурации «зонд-металлическая подложка». В результате тензор усиления локального поля не может в общем случае рассматриваться как диагональный.

Было установлено, что спектральные изменения в SERS-спектрах молекул CoPc связаны с модами колебаний связей при 1306 и 1464 $см^{-1}$ которые показали выраженную чувствительность к изменению геометрии поверхности и ориентации молекулы относительно локального электрического поля. В то же время, низкочастотные моды при 681 и 749 $см^{-1}$ оказались более чувствительны к переносу заряда между молекулой и металлической подложкой.

Исследование механизмов плазмонного фотокатализа выявило необходимость учета как электронного, так и теплового эффектов на фотокаталитическую конверсию молекул 4-NBT в DMAB. Отдельным результатом стало экспериментальное подтверждение температуры в 200 ºC при которой начинается процесс термической карбонизации и дальнейшего разложения молекулярного слоя. С помощью метода термометрии КРС и кремниевых нанопроволок в качестве нанотермометров было измерено локальное повышение температуры в области золотого кластера, которое составило $\Delta T=111\pm2$ ºC по сравнению с температурой окружающей среды.

Практическая значимость управления фототермическим нагревом была продемонстрирована на примере массива молекулярной плазмонной памяти Ag/ВОГ/ОГ/ВОПГ. Многослойная углеродная подложка обеспечивала эффективный отвод тепла от области воздействия лазерным излучением. Кроме того, представленные результаты открывают новые возможности для разработки и оптимизации фотокаталитических систем, как например использование фотокаталитической реакции перехода молекул 4-NBT в DMAB в качестве SERS-датчика для обнаружения изменений в клеточной среде.

Заключение

В данной исследовательской работе были выявлены важные факторы, которые необходимо учитывать при интерпретации спектров плазмон-усиленных методов спектроскопии КРС (TERS и SERS) и практическом применении фотокаталитической конверсии 4-NBT в DMAB. Проведенные экспериментальные исследования и численное моделирование позволили установить влияние поляризационной структуры локального поля, геометрии системы «молекула-подложка», локального фототермического нагрева на спектры КРС и фотокаталитическую конверсию, а также определить роль переноса заряда от металлических структур к молекулам. В частности, можно сделать следующие выводы:

- Изменение поляризации электромагнитного поля вблизи поверхности плазмонных наноструктур приводит к изменению относительной интенсивности мод молекул в конфигурациях TERS «металлический зонд – металлическая подложка» по сравнению с классической спектроскопией КРС.
- Для молекул CoPc экспериментально показано влияние относительной ориентации поляризации электромагнитного поля и системы «молекула-подложка» на относительную интенсивность мод молекул в спектрах SERS.
- Воспроизводимость SERS-спектров определяется не только величиной электромагнитного усиления, но и морфологией плазмонной подложки, пространственным распределением локального поля, характером взаимодействия молекул с поверхностью и условиями получения спектров.
- Максимальная эффективность плазмон-индуцированной конверсии 4-NBT в DMAB не определяется исключительно спектральным положением ЛППР и зависит от совместного действия переноса заряда и фототермических процессов. Термическое воздействие без металлической плазмонной структуры не приводит к образованию DMAB, однако локальный нагрев способствует протеканию реакции; при температуре около 200 °C начинается термическая деградация молекулярного слоя.

- Плазмонные структуры при воздействии лазерным излучением являются источником как нагрева, так и высокоэнергетических носителей заряда, необходимых для протекания фотокаталитической конверсии молекул 4-NBT в DMAB на поверхности плазмонных наночастиц.
- Фототермический нагрев может достигать значений температуры более 100 ºС по сравнению с температурой окружающей среды согласно методу термометрии КРС.
- Слоистая углеродная подложка ВОГ/ОГ/ВОПГ является эффективным теплоотводом фототермического нагрева металлических кластеров из области воздействия лазерным излучением и позволяет снизить максимальное повышение локальной температуры в 2,35 раза относительно окружающей среды по сравнению с подложкой из ОГ.
- Показана возможность практического использования управляемой плазмон-индуцированной конверсии 4-NBT в функциональных оптических системах. Степень плазмон-индуцированной фотокаталитической конверсии молекул 4-NBT в DMAB на поверхности серебряных наноструктур, проявляющуюся в изменении относительных интенсивностей соответствующих полос в SERS-спектре, можно использовать для обнаружения состояния исследуемой среды.

Таким образом, результаты работы показывают, что спектральный отклик и фототермический нагрев плазмонных систем определяются совокупным действием локального электромагнитного поля, геометрии системы «молекула-подложка», электронного взаимодействия с металлической поверхностью, поглощения и рассеяния энергии. Учет и управление перечисленными факторами позволяют повысить корректность интерпретации SERS- и TERS-спектров, а также использовать плазмон-индуцированные процессы при разработке функциональных спектроскопических, сенсорных и оптических систем.

Список сокращений принятых в рукописи

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ВОГ – восстановленный оксид графена

ВОПГ – высокоориентированный пиролитический графит

КРС – комбинационное рассеяние света – Рамановское рассеяние

ЛППР – локализованный поверхностный плазмонный резонанс

МГЭ – метод граничных элементов

МКЭ – метод конечных элементов

ММ – метод моментов

ОГ – оксид графена

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ПЭТ – полиэтилентерефталат

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЭП – электрическое поле

4-NBT – 4-нитробензолтиол

CoPc – фталоцианин кобальта

DMAB – 4,4’-димеркаптоазобензол

FDTD – метод конечных разностей во временной области

FOM – Figure of Merit – показатель эффективности

N.A. – числовая апертура

PML – Perfectly Matched Layer – идеально согласованный поглощающий слой

SERS – Surface-Enhanced Raman Spectroscopy – спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света

TERS – Tip-Enhanced Raman Spectroscopy – зонд-усиленная спектроскопия комбинационного рассеяния света

Список источников литературы

1. Maier, S. A. Plasmonics: Fundamentals and Applications / S. A. Maier. — New York : Springer, 2007. — 224 p.
2. Brongersma, M. L. Applied Physics. The Case for Plasmonics / M. L. Brongersma, V. M. Shalaev // Science. — 2010. — Т. 328, № 5977. — С. 440–441.
3. Boriskina, S. V. Molding the Flow of Light on the Nanoscale: From Vortex Nanogears to Phase-Operated Plasmonic Machinery / S. V. Boriskina, B. M. Reinhard // Nanoscale. — 2012. — Т. 4, № 1. — С. 76–90.
4. Trügler, A. Optical Properties of Metallic Nanoparticles / A. Trügler. — Cham : Springer, 2016. — XIX, 217 p. — (Springer Series in Materials Science ; Vol. 232).
5. Khlebtsov, N. G. Optical Properties and Biomedical Applications of Plasmonic Nanoparticles / N. G. Khlebtsov, L. A. Dykman // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2010. — Т. 111, № 1. — С. 1–35.
6. Tsang, L. Scattering of Electromagnetic Waves: Theories and Applications / L. Tsang, J. A. Kong, K.-H. Ding. — John Wiley & Sons, 2004. — 445 p.
7. Murray, W. A. Plasmonic Materials / W. A. Murray, W. L. Barnes // Advanced Materials. — 2007. — Т. 19, № 22. — С. 3771–3782.
8. Petryayeva, E. Localized Surface Plasmon Resonance: Nanostructures, Bioassays and Biosensing — a Review / E. Petryayeva, U. J. Krull // Analytica Chimica Acta. — 2011. — Т. 706, № 1. — С. 8–24.
9. Willets, K. A. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing / K. A. Willets, R. P. Van Duyne // Annual Review of Physical Chemistry. — 2007. — Т. 58. — С. 267–297.
10. Nanostructure-Based Plasmon-Enhanced Raman Spectroscopy for Surface Analysis of Materials / S.-Y. Ding, J. Yi, J.-F. Li [и др.] // Nature Reviews Materials. — 2016. — Т. 1, № 6. — 16021.
11. Developments in Localized Surface Plasmon Resonance / M. P. Mcoyi, K. T. Mpofu, M. Sekhwama, P. Mthunzi-Kufa // Plasmonics. — 2024. — Т. 20, № 7. — С. 5481–5520.

12. Light Depolarization Induced by Metallic Tips in Apertureless Near-Field Optical Microscopy and Tip-Enhanced Raman Spectroscopy / P. G. Gucciardi, M. Lopes, R. Déturche [и др.] // Nanotechnology. — 2008. — Т. 19, № 21. — 215702.
13. High-Performance SERS Substrates: Advances and Challenges / B. Sharma, M. Fernanda Cardinal, S. L. Kleinman [и др.] // MRS Bulletin. — 2013. — Т. 38, № 8. — С. 615–624.
14. Zhang, J. Localized Surface Plasmon Resonance Shift and Its Application in Scanning Near-Field Optical Microscopy / J. Zhang, G. Kolhatkar, A. Ruediger // Journal of Materials Chemistry C. — 2021. — Т. 9, № 22. — С. 6960–6969.
15. El-Khoury, P. Z. From SERS to TERS and Beyond: Molecules as Probes of Nanoscopic Optical Fields / P. Z. El-Khoury, Z. D. Schultz // The Journal of Physical Chemistry C. — 2020. — Т. 124, № 50. — С. 27267–27275.
16. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy / X. X. Han, R. S. Rodriguez, C. L. Haynes [и др.] // Nature Reviews Methods Primers. — 2021. — Т. 1, № 1. — 87.
17. Present and Future of Surface-Enhanced Raman Scattering / J. Langer, D. Jimenez de Aberasturi, J. Aizpurua [и др.] // ACS Nano. — 2020. — Т. 14, № 1. — С. 28–117.
18. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Benefits, Trade-Offs and Future Developments / A. I. Pérez-Jiménez, D. Lyu, Z. Lu [и др.] // Chemical Science. — 2020. — Т. 11, № 18. — С. 4563–4577.
19. Nanospectroscopy of Graphene and Two-Dimensional Atomic Materials and Hybrid Structures / G. Shmavonyan, D. Cheshev, A. Averkiev [и др.] // Optical Nanospectroscopy / ed. by A. J. Meixner, M. Fleischer, D. P. Kern. — Berlin ; Boston : De Gruyter, 2023. — Applications. — Pt. 5, sec. 5.4. — С. 401–440.
20. Tip-Enhanced Raman Spectroscopy / Z. Zhang, S. Sheng, R. Wang, M. Sun // Analytical Chemistry. — 2016. — Т. 88, № 19. — С. 9328–9346.
21. Nanoscale Chemical Imaging Using Tip-Enhanced Raman Spectroscopy / N. Kumar, B. M. Weckhuysen, A. J. Wain, A. J. Pollard // Nature Protocols. — 2019. — Т. 14, № 4. — С. 1169–1193.
22. Verma, P. Tip-Enhanced Raman Spectroscopy: Technique and Recent Advances / P. Verma // Chemical Reviews. — 2017. — Т. 117, № 9. — С. 6447–6466.

23. Fleischmann, M. Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode / M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan // Chemical Physics Letters. — 1974. — Т. 26, № 2. — С. 163–166.
24. Schlücker, S. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Concepts and Chemical Applications / S. Schlücker // Angewandte Chemie International Edition. — 2014. — Т. 53, № 19. — С. 4756–4795.
25. Etchegoin, P. G. Polarization-Dependent Effects in Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) / P. G. Etchegoin, C. Galloway, E. C. Le Ru // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2006. — Т. 8, № 22. — С. 2624–2628.
26. Crucial Factors for Reproducible and Ultrasensitive Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Detection: Hot Spot Engineering and Molecular Delivery / S. Yan, H. Tang, L. Wen [и др.] // Advanced Optical Materials. — 2026. — Т. 14, № 12. — e02275.
27. Microscale-Patterned SERS Substrates with Exceptional Uniformity: Addressing Reproducibility Challenges / D. Kolankada Kalathil, Y. W. Sun, C. Liu [и др.] // Talanta. — 2026. — Т. 305. — 129527.
28. Nekvapil, F. The Role of Focused Laser Plasmonics in Shaping SERS Spectra of Molecules on Nanostructured Surfaces / F. Nekvapil, C. Farcău // Nanoscale Advances. — 2025. — Т. 7, № 10. — С. 3008–3017.
29. Fan, M. Factors That Affect Quantification in Surface-Enhanced Raman Scattering / M. Fan, A. G. Brolo // ACS Nano. — 2025. — Т. 19, № 4. — С. 3969–3996.
30. Understanding SERS Spectral Shape Variability through Substrate Optics, Molecular Orientation, and Unsupervised Clustering / A. Kumar, F. Ma, X. Chen, Y. Zhao // The Journal of Physical Chemistry C. — 2026. — Т. 130, № 13. — С. 4852–4867.
31. Chemical Enhancement vs Molecule–Substrate Geometry in Plasmon-Enhanced Spectroscopy / R. D. Rodriguez, C. J. Villagómez, A. Khodadadi [и др.] // ACS Photonics. — 2021. — Т. 8, № 8. — С. 2243–2255.
32. Le Ru, E. C. Enhancement Factors: A Central Concept during 50 Years of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy / E. C. Le Ru, B. Auguié // ACS Nano. — 2024. — Т. 18, № 14. — С. 9773–9783.

33. Analyzing SERS Reproducibility and Performance: The Role of Illumination Area / M. Feizpour, Q. Liu, H. Thienpont [и др.] // Nanophotonics X / ed. by D. L. Andrews, A. J. Bain, A. Ambrosio. — SPIE, 2024. — Т. 12991. — С. 1–5. — 129910K.
34. Highly Uniform and Reproducible Surface Enhanced Raman Scattering on Air-Stable Metallic Glassy Nanowire Array / X. Liu, Y. Shao, Y. Tang, K.-F. Yao // Scientific Reports. — 2014. — Т. 4. — 5835.
35. Advancing SERS as a Quantitative Technique: Challenges, Considerations, and Correlative Approaches to Aid Validation / S. Sloan-Dennison, G. Q. Wallace, W. A. Hassanain [и др.] // Nano Convergence. — 2024. — Т. 11, № 1. — 33.
36. Towards Solving the Reproducibility Crisis in Surface-Enhanced Raman Spectroscopy-Based Pesticide Detection / A. Averkiev, R. D. Rodriguez, M. Fatkullin [и др.] // Science of the Total Environment. — 2024. — Т. 935. — 173262.
37. A Shorter Path to Circumventing the Low Reproducibility of SERS Spectra through Variable Screening and Optimization Methodologies / A. M. Neto, M. C. Valeriano, P. Homem-de-Mello [и др.] // Microchimica Acta. — 2026. — Т. 193, № 8. — 579.
38. From Fundamental toward Applied SERS: Shared Principles and Divergent Approaches / A. Balčytis, Y. Nishijima, S. Krishnamoorthy [и др.] // Advanced Optical Materials. — 2018. — Т. 6, № 16. — 1800292.
39. Li, X. Synergy between Thermal and Nonthermal Effects in Plasmonic Photocatalysis / X. Li, H. O. Everitt, J. Liu // Nano Research. — 2020. — Т. 13, № 5. — С. 1268–1280.
40. Ratchford, D. C. Plasmon-Induced Charge Transfer: Challenges and Outlook / D. C. Ratchford // ACS Nano. — 2019. — Т. 13, № 12. — С. 13610–13614.
41. Chemical Reactions Driven by Plasmon-Induced Hot Carriers / H.-H. Shin, J.-J. Koo, K. S. Lee, Z. H. Kim // Applied Materials Today. — 2019. — Т. 16. — С. 112–119.
42. Furube, A. Insight into Plasmonic Hot-Electron Transfer and Plasmon Molecular Drive: New Dimensions in Energy Conversion and Nanofabrication / A. Furube, S. Hashimoto // NPG Asia Materials. — 2017. — Т. 9, № 12. — e454.
43. Brongersma, M. L. Plasmon-Induced Hot Carrier Science and Technology / M. L. Brongersma, N. J. Halas, P. Nordlander // Nature Nanotechnology. — 2015. — Т. 10, № 1. — С. 25–34.

44. Nonradiative Plasmon Decay and Hot Carrier Dynamics: Effects of Phonons, Surfaces, and Geometry / A. M. Brown, R. Sundararaman, P. Narang [и др.] // ACS Nano. — 2016. — Т. 10, № 1. — С. 957–966.
45. Khurgin, J. B. How to Deal with the Loss in Plasmonics and Metamaterials / J. B. Khurgin // Nature Nanotechnology. — 2015. — Т. 10, № 1. — С. 2–6.
46. Kale, M. J. Direct Photocatalysis by Plasmonic Nanostructures / M. J. Kale, T. Avanesian, P. Christopher // ACS Catalysis. — 2014. — Т. 4, № 1. — С. 116–128.
47. Keller, E. L. Ultrafast Nanoscale Raman Thermometry Proves Heating Is Not a Primary Mechanism for Plasmon-Driven Photocatalysis / E. L. Keller, R. R. Frontiera // ACS Nano. — 2018. — Т. 12, № 6. — С. 5848–5855.
48. Quantifying Hot Carrier and Thermal Contributions in Plasmonic Photocatalysis / L. Zhou, D. F. Swearer, C. Zhang [и др.] // Science. — 2018. — Т. 362, № 6410. — С. 69–72.
49. Mascaretti, L. Hot Electron and Thermal Effects in Plasmonic Photocatalysis / L. Mascaretti, A. Naldoni // Journal of Applied Physics. — 2020. — Т. 128, № 4. — 041101.
50. Un, I. W. Parametric Study of Temperature Distribution in Plasmon-Assisted Photocatalysis / I. W. Un, Y. Sivan // Nanoscale. — 2020. — Т. 12, № 34. — С. 17821–17832.
51. Distinguishing Thermal from Non-Thermal Contributions to Plasmonic Hydrodefluorination / Y. Dubi, I. W. Un, J. H. Baraban, Y. Sivan // Nature Catalysis. — 2022. — Т. 5, № 4. — С. 244–246.
52. Symmetry Breaking in Monometallic Nanocrystals toward Broadband and Direct Electron Transfer Enhanced Plasmonic Photocatalysis / W. Shao, Q. Pan, Q. Chen [и др.] // Advanced Functional Materials. — 2021. — Т. 31, № 3. — 2006738.
53. Structure-Adjustable Gold Nanoingots with Strong Plasmon Coupling and Magnetic Resonance for Improved Photocatalytic Activity and SERS / L. Ma, Y.-L. Chen, X.-P. Song [и др.] // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2020. — Т. 12, № 34. — С. 38554–38562.

54. The Importance of Plasmonic Heating for the Plasmon-Driven Photodimerization of 4-Nitrothiophenol / R. M. Sarhan, W. Koopman, R. Schuetz [и др.] // Scientific Reports. — 2019. — Т. 9, № 1. — 3060.
55. Landau, L. D. Fluid Mechanics / L. D. Landau, E. M. Lifshitz. — Pergamon Press, 1987. — 539 p.
56. Quinten, M. Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and Beyond / M. Quinten. — John Wiley & Sons, 2010. — 502 p.
57. Baffou, G. Heat Generation in Plasmonic Nanostructures: Influence of Morphology / G. Baffou, R. Quidant, C. Girard // Applied Physics Letters. — 2009. — Т. 94, № 15. — 153109.
58. Multiphysics Modeling of Plasmonic Photothermal Heating Effects in Gold Nanoparticles and Nanoparticle Arrays / S. Manrique-Bedoya, M. Abdul-Moqueet, P. Lopez [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2020. — Т. 124, № 31. — С. 17172–17182.
59. Doerk, G. S. Temperature Dependence of Raman Spectra for Individual Silicon Nanowires / G. S. Doerk, C. Carraro, R. Maboudian // Physical Review B. — 2009. — Т. 80, № 7. — 073306.
60. Single Element Raman Thermometry / C. B. Saltonstall, J. Serrano, P. M. Norris [и др.] // Review of Scientific Instruments. — 2013. — Т. 84, № 6. — 064903.
61. Baffou, G. Nanoscale Control of Optical Heating in Complex Plasmonic Systems / G. Baffou, R. Quidant, F. J. García de Abajo // ACS Nano. — 2010. — Т. 4, № 2. — С. 709–716.
62. Photoinduced Flexible Graphene/Polymer Nanocomposites: Design, Formation Mechanism, and Properties Engineering / A. Lipovka, I. Petrov, M. Fatkullin [и др.] // Carbon. — 2022. — Т. 194. — С. 154–161.
63. Laser-Engineered Multifunctional Graphene-Glass Electronics / R. D. Rodriguez, M. Fatkullin, A. Garcia [и др.] // Advanced Materials. — 2022. — Т. 34, № 43. — e2206877.
64. Optical Simulation Study of Perovskite/CIGS Tandem Solar Cells with Reduced Graphene Oxide Layers / M. Kovačič, J. Krč, K. Savva [и др.] // Frontiers in Photonics. — 2022. — Т. 3. — 888486.

65. Johnson, P. B. Optical Constants of the Noble Metals / P. B. Johnson, R. W. Christy // Physical Review B. — 1972. — Т. 6, № 12. — С. 4370–4379.
66. Electromagnetic Theories of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy / S.-Y. Ding, E.-M. You, Z.-Q. Tian, M. Moskovits // Chemical Society Reviews. — 2017. — Т. 46, № 13. — С. 4042–4076.
67. Investigations of Shape, Material and Excitation Wavelength Effects on Field Enhancement in SERS Advanced Tips / Y. Mandelbaum, R. Mottes, Z. Zalevsky [и др.] // Nanomaterials. — 2021. — Т. 11, № 1. — 237.
68. Li, G.-C. Hybrid Plasmonic Gap Modes in Metal Film-Coupled Dimers and Their Physical Origins Revealed by Polarization Resolved Dark Field Spectroscopy / G.-C. Li, Y.-L. Zhang, D. Y. Lei // Nanoscale. — 2016. — Т. 8, № 13. — С. 7119–7126.
69. Metal-Substrate-Mediated Plasmon Hybridization in a Nanoparticle Dimer for Photoluminescence Line-Width Shrinking and Intensity Enhancement / G.-C. Li, Y.-L. Zhang, J. Jiang [и др.] // ACS Nano. — 2017. — Т. 11, № 3. — С. 3067–3080.
70. Ossikovski, R. Simple Model for the Polarization Effects in Tip-Enhanced Raman Spectroscopy / R. Ossikovski, Q. Nguyen, G. Picardi // Physical Review B. — 2007. — Т. 75, № 4. — 045412.
71. Theoretical Investigation of the Molecular, Electronic Structures and Vibrational Spectra of a Series of First Transition Metal Phthalocyanines / Z. Liu, X. Zhang, Y. Zhang, J. Jiang // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. — 2007. — Т. 67, № 5. — С. 1232–1246.
72. Villagómez, C. J. A First-Principles DFT Dispersion-Corrected C60/Au(111) Raman Study / C. J. Villagómez, I. L. Garzón, L. O. Paz-Borbón // Computational Materials Science. — 2020. — Т. 171. — 109208.
73. The Electronic Structure of Cobalt(II) Phthalocyanine Adsorbed on Ag(111) / M. Schmid, A. Kaftan, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried // Surface Science. — 2012. — Т. 606, № 11–12. — С. 945–949.
74. Lindner, S. The Complex Nature of Phthalocyanine/Gold Interfaces / S. Lindner, U. Treske, M. Knupfer // Applied Surface Science. — 2013. — Т. 267. — С. 62–65.

75. Impact of the 3d Electronic States of Cobalt and Manganese Phthalocyanines on the Electronic Structure at the Interface to Ag(111) / F. Petraki, H. Peisert, F. Latteyer [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2011. — Т. 115, № 43. — С. 21334–21340.
76. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy as a Tool for Food and Environmental Monitoring of Pesticides: Recent Trends and Perspectives / G. F. S. Dos Santos, G. T. Paganoto, L. C. Cosme [и др.] // Nanoscale Advances. — 2025. — Т. 7, № 22. — С. 7061–7085.
77. SERS-Based Detection of Pesticide Residues in Food: Substrate Fabrication, Optimization, and Applications / Y. Que, L. Xin, L. Zhu [и др.] // Analytical Methods. — 2026. — Т. 18, № 19. — С. 3901–3923.
78. Recent Developments and Applications of Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroscopy in Pesticides Detection: From Single Pesticides to Mixed Pesticides / P. Yu, L. Ma, X. Yang [и др.] // ACS Omega. — 2025. — Т. 10, № 24. — С. 25158–25175.
79. Simultaneous Detection of Mixed Pesticide Residues Based on Portable Raman Spectrometer and Au@Ag Nanoparticles SERS Substrate / L. Ma, E. Han, L. Yin [и др.] // Food Control. — 2023. — Т. 153. — 109951.
80. Raman Spectroscopy-Based Chemometrics for Pesticide Residue Detection: Current Approaches and Future Challenges / S. Sharma, S. Kolašinac, X. Jiang [и др.] // ACS Agricultural Science & Technology. — 2024. — Т. 4, № 4. — С. 389–404.
81. Advances in Optical Biosensors for Pesticide Detection / M. Zhao, Y. Wang, R. Jin [и др.] // Research. — 2026. — Т. 9. — 1060.
82. Pesticide Residue Detection Techniques for Increasing Productivity and Yield: Recent Progress and Future Outlooks / M. Umer, A. Naseer, M. Mubeen [и др.] // Frontiers in Plant Science. — 2025. — Т. 16. — 1694779.
83. Insights into the Reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol on Catalysts / X. Kong, H. Zhu, C. Chen [и др.] // Chemical Physics Letters. — 2017. — Т. 684. — С. 148–152.
84. Blaser, H.-U. Chemistry. A Golden Boost to an Old Reaction / H.-U. Blaser // Science. — 2006. — Т. 313, № 5785. — С. 312–313.

85. Wang, J. Optical-Electrical Synergy on Electricity Manipulating Plasmon-Driven Photoelectrical Catalysis / J. Wang, X. Mu, M. Sun // Applied Materials Today. — 2019. — Т. 15. — С. 305–314.

86. Plasmonic Heating Plays a Dominant Role in the Plasmon-Induced Photocatalytic Reduction of 4-Nitrobenzenethiol / A. A. Golubev, B. N. Khlebtsov, R. D. Rodriguez [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2018. — Т. 122, № 10. — С. 5657–5663.

87. Kazuma, E. Mechanistic Studies of Plasmon Chemistry on Metal Catalysts / E. Kazuma, Y. Kim // Angewandte Chemie International Edition. — 2019. — Т. 58, № 15. — С. 4800–4808.

88. A Study of Plasmon-Driven Catalytic 4-NBT to DMAB in the Dry Film by Using Spatial Raman Mapping Spectroscopy / Y. Liu, J. Deng, Z. Jin [и др.] // Nano Research. — 2022. — Т. 15, № 7. — С. 6062–6066.

89. Core–Shell Bimetallic Nanoparticle Trimers for Efficient Light-to-Chemical Energy Conversion / S. Lee, H. Hwang, W. Lee [и др.] // ACS Energy Letters. — 2020. — Т. 5, № 12. — С. 3881–3890.

90. Decoding Chemical and Physical Processes Driving Plasmonic Photocatalysis Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopies / C. L. Warkentin, Z. Yu, A. Sarkar, R. R. Frontiera // Accounts of Chemical Research. — 2021. — Т. 54, № 10. — С. 2457–2466.

91. In Situ SERS Monitoring of Plasmon-Driven Catalytic Reaction on Gap-Controlled Ag Nanoparticle Arrays under 785 nm Irradiation / Y. Liu, L. Zhang, X. Liu [и др.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. — 2022. — Т. 270. — 120803.

92. A DFT Study on Photoinduced Surface Catalytic Coupling Reactions on Nanostructured Silver: Selective Formation of Azobenzene Derivatives from Para-Substituted Nitrobenzene and Aniline / L.-B. Zhao, Y.-F. Huang, X.-M. Liu [и др.] // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2012. — Т. 14, № 37. — С. 12919–12929.

93. Theoretical Study on Electroreduction of p-Nitrothiophenol on Silver and Gold Electrode Surfaces / L.-B. Zhao, J.-L. Chen, M. Zhang [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2015. — Т. 119, № 9. — С. 4949–4958.

94. Understanding Hot-Electron Generation and Plasmon Relaxation in Metal Nanocrystals: Quantum and Classical Mechanisms / L. V. Besteiro, X.-T. Kong, Z. Wang [и др.] // ACS Photonics. — 2017. — Т. 4, № 11. — С. 2759–2781.

95. Aluminum and Copper Nanostructures for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: A One-to-One Comparison to Silver and Gold / R. D. Rodriguez, E. Sheremet, M. Nesterov [и др.] // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2018. — Т. 262. — С. 922–927.

96. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Electrochemistry: The Ultimate Chemical Sensing and Manipulation Combination / A. Lipovka, M. Fatkullin, A. Averkiev [и др.] // Critical Reviews in Analytical Chemistry. — 2024. — Т. 54, № 1. — С. 110–134.

97. Dixit, S. Optical Properties of Lonsdaleite Silicon Nanowires: A Promising Material for Optoelectronic Applications / S. Dixit, A. K. Shukla // Journal of Applied Physics. — 2018. — Т. 123, № 22. — 224301.

98. Catalytic Synthesis of Straight Silicon Nanowires over Fe Containing Silica Gel Substrates by Chemical Vapor Deposition / Z. Q. Liu, S. S. Xie, W. Y. Zhou [и др.] // Journal of Crystal Growth. — 2001. — Т. 224, № 3–4. — С. 230–234.

99. Plasmon-Assisted Self-Encrypted All-Optical Memory / C. Zhang, M. Ji, X. Zhou [и др.] // Advanced Functional Materials. — 2023. — Т. 33, № 2. — 2208561.

100. Optical Write-Erase Chemical Memory State in Plasmonic Nanoarrays / V. Tabouillot, M. Murad, D. Wilkinson [и др.] // Chemical Science. — 2026. — Т. 17, № 5. — С. 2694–2702.

101. Writing, Rewriting, and Directing Matter on a Graphene Canvas / R. D. Rodriguez, P. Bakholdin, T.-H. Tran [и др.] // Carbon. — 2026. — Т. 249. — 121215.

102. Photochemistry Dominates over Photothermal Effects in the Laser-Induced Reduction of Graphene Oxide by Visible Light / M. Fatkullin, D. Cheshev, A. Averkiev [и др.] // Nature Communications. — 2024. — Т. 15, № 1. — 9711.

103. Encrypted Information Reading Technology at the Micro/Nano Scale Based on Surface Plasma-Driven Reactions / X. Wang, Y. Zhang, C. Zhao [и др.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. — 2022. — Т. 281. — 121607.

104. Study of Two-Dimensional Information Writing, Reading and Error Correction at Micro/Nanoscale Based on Gold Nanosphere Arrays / R. Liu, L. Li, Y. Zhang [и др.] //

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. — 2024. — Т. 322. — 124817.

105. Plasmonic Nanostructures for Photothermal Conversion / J. Chen, Z. Ye, F. Yang, Y. Yin // Small Science. — 2021. — Т. 1, № 2. — 2000055.

106. Strongly Anisotropic Thermal Conductivity of Free-Standing Reduced Graphene Oxide Films Annealed at High Temperature / J. D. Renteria, S. Ramirez, H. Malekpour [и др.] // Advanced Functional Materials. — 2015. — Т. 25, № 29. — С. 4664–4672.

107. Inagaki, M. Thermal Management Material: Graphite / M. Inagaki, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama // Advanced Engineering Materials. — 2014. — Т. 16, № 5. — С. 494–506.

108. Molecular Plasmonic Silver Forests for the Photocatalytic-Driven Sensing Platforms / M. Fatkullin, R. D. Rodriguez, I. Petrov [и др.] // Nanomaterials. — 2023. — Т. 13, № 5. — 923.