

Метаповерхность из алюминиевых наноцилиндров для усиления хемилюминесценции люминола

© Д.Р. Дададжанов, А.В. Палехова, Т.А. Вартанян

Международный научно-образовательный центр физики наноструктур, Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: Tigran.Vartanyan@mail.ru

Поступила в редакцию 08.12.2023 г.

В окончательной реакции 08.12.2023 г.

Принята к публикации 11.12.2023 г.

В результате численного моделирования найдены параметры квадратной решетки алюминиевых наноцилиндров, обеспечивающей максимальное усиление хемилюминесценции люминола на длине волны 430 nm. Варьировались период решетки, образованной алюминиевыми наноцилиндрами, и радиус наноцилиндров при неизменной высоте, равной 20 nm. Усреднение фактора усиления произведено по покрывающему наноцилиндры слою водного раствора аналита и люминола. В то время как максимальный фактор усиления для молекул хемилуминофора, расположенных вблизи поверхности наноцилиндров, превышает тысячу, величина усиления, усредненная по слою реакционной смеси, в оптимальных условиях составила 3.2.

Ключевые слова: плазмонный резонанс, алюминиевые наночастицы, хемилюминесценция, люминол, моделирование.

DOI: 10.61011/OS.2023.12.57410.5850-23

Введение

Хемилюминесценция широко используется в различных химических и биологических сенсорах. Сенсоры, действие которых основано на излучении света молекулами хемилуминофоров, возбужденными в результате экзотермической химической реакции, обладают высокой чувствительностью и селективностью. Это обусловило их применение в таких областях как медицинская диагностика [1,2], фармацевтика [3] и детектирование активных форм кислорода (АФК) [4,5]. Несомненным преимуществом сенсоров на основе хемилюминесценции является отсутствие необходимости во внешнем источнике оптического возбуждения, который существенно усложняет конструкцию и удорожает приборы, действие которых основано на других оптических явлениях, в частности на фотолюминесценции. К недостаткам приборов, основанных на хемилюминесценции, следует отнести низкую интенсивность хемилюминесцентного излучения, из-за которой детектирование малых концентраций аналитов затруднено. Поэтому поиск способов увеличения интенсивности хемилюминесценции является актуальной задачей.

Одним из многообещающих подходов к увеличению интенсивности хемилюминесценции является использование металлических наночастиц. Известно, что наночастицы, обладающие плазмонными резонансами, могут выполнять роль наноантенн и, вследствие эффекта Парселла, увеличивать скорость радиационного распада хемилуминофоров, что, в свою очередь, приводит к увеличению квантового выхода хемилюминесценции [6,7]. Ранее было продемонстрировано усиление

хемилюминесценции одного из наиболее популярных люминофоров — люминола — при добавлении в реакционную смесь коллоидных наночастиц серебра и золота [8]. К сожалению, результаты, полученные с помощью коллоидных наночастиц, плохо воспроизводятся из-за неопределенности размеров и форм синтезированных наночастиц. Даже незначительное нарушение условий синтеза приводит к большому разбросу наночастиц по размерам и формам и, как следствие, выходу их из резонанса с излучающими молекулами хемилуминофора. Гораздо большую точность и воспроизводимость размеров и форм наночастиц можно получить с помощью электроннолучевой литографии [9]. В настоящей работе обсуждается дизайн такой периодической структуры из металлических наночастиц, которая, с одной стороны, может быть создана с помощью электроннолучевой литографии, а с другой — резонансно взаимодействует с люминолом и усиливает его хемилюминесценцию. В качестве материала наночастиц был выбран алюминий [10], который благодаря естественному образованию на поверхности тонкой оксидной пленки, обладающей барьерными свойствами, устойчив в водной среде. Как показали расчеты, за счет правильного выбора размеров и расположения алюминиевых наноцилиндров на подложке можно добиться перекрытия полосы плазмонного резонанса со спектром хемилюминесценции хемилуминофора, что обеспечивает эффективную электромагнитную связь излучающих молекул с плазмонными наночастицами и соответствующее ускорение радиационных процессов.

Параметры расчетной модели метаповерхности из металлических наноцилиндров

Поиск оптимальной конфигурации метаповерхности для усиления хемилюминесценции люминола проводился среди периодических структур в виде квадратной решетки прямых круговых цилиндров из алюминия. Исследовалась зависимость спектрального положения и интенсивности плазмонного резонанса периодической структуры, изображенной на рис. 1, от радиуса цилиндров и периода решетки при неизменной высоте цилиндров, равной 20 nm. В качестве подложки был выбран плавленый кварц SiO₂ (показатель преломления 1.46) и, в соответствии с предполагаемым использованием, было принято, что система погружена в водный раствор аналита и люминола, показатель преломления которого, ввиду малости концентраций реагентов, был принят равным показателю преломления воды (1.33). Диэлектрическая проницаемость алюминия была взята из [11]. Положение плазмонного резонанса и его влияние на излучение молекул хемилуминофора оценивалось по результатам электродинамического расчета, выполненного с помощью программного пакета COMSOL Multiphysics. Для моделирования периодического массива наночастиц использовались граничные условия типа Флоке.

Расчетные спектры пропускания и отражения метаповерхности из алюминиевых наночастиц

Начальный выбор геометрических параметров метаповерхности был выполнен по спектрам отражения и пропускания, представленным на рис. 2. Алюминиевые наноцилиндры образовывали квадратную решетку с пе-

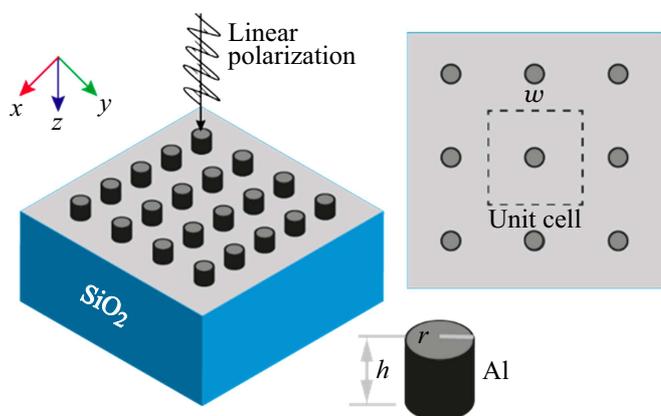


Рис. 1. Модель метаповерхности из металлических наноцилиндров, образующих квадратную решетку на кварцевой подложке. При моделировании использовались экспериментальные значения оптических постоянных алюминия. Показатель преломления накрывающей структуру среды был принят равным показателю преломления воды.

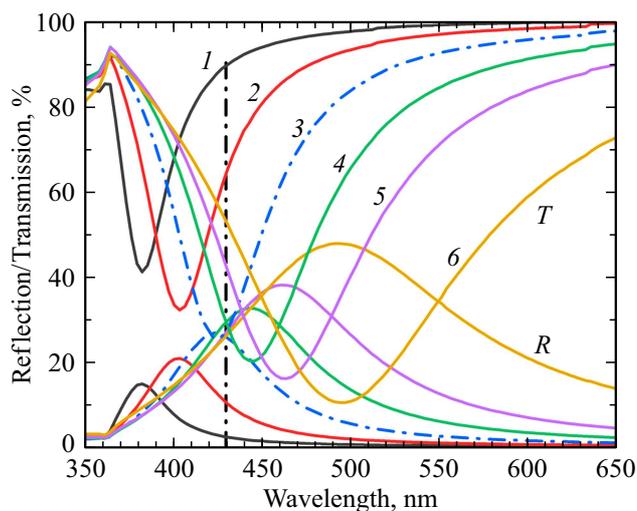


Рис. 2. Спектры отражения (*R*) и пропускания (*T*) алюминиевой метаповерхности из наноцилиндров различного радиуса: 1 — 30 nm, 2 — 35 nm, 3 — 40 nm, 4 — 45 nm, 5 — 50 nm и 6 — 60 nm. Спектры пропускания и отражения метаповерхности, образованной алюминиевыми наноцилиндрами с радиусом 40 nm, выделены штрихпунктиром как наиболее близкие к спектру хемилюминесценции люминола, максимум которого отмечен вертикальной штрих-пунктирной линией.

риодом 250 nm. Резкое уменьшение пропускания (*T*) и увеличение отражения (*R*) на определенных длинах волн объясняется возбуждением на этих длинах волн плазмонного резонанса в алюминиевых наноцилиндрах. На этих же длинах волн происходит и рост поглощения *A*, которое может быть вычислено как $A = 100 - T - R$. При изменении радиуса наноцилиндров от 30 до 60 nm полоса плазмонного резонанса уширяется, а ее максимум монотонно смещается в длинноволновую сторону, что позволяет достичь при радиусе наноцилиндров 40 nm (линия 3 на рис. 2) значительного перекрытия со спектром хемилюминесценции люминола, максимум которого отмечен на рис. 2 вертикальной штрихпунктирной линией. Поскольку наибольшее увеличение интенсивности хемилюминесценции, обусловленное эффектом Парселла, происходит при совпадении полосы плазмонного резонанса с полосой хемилюминесценции, представлялось целесообразным уточнить параметры метаповерхности с использованием экспериментально полученного спектра хемилюминесценции люминола.

Экспериментальный спектр хемилюминесценции люминола

Хемилюминесценция наблюдалась при смешивании 10⁻⁴ М раствора люминола с 0.05% раствором гипохлорита натрия, выполнявшего роль окислителя. Поскольку в нейтральной среде (pH=7) отношение хемилюминесцентного сигнала к шуму была мало, спектр хемилю-

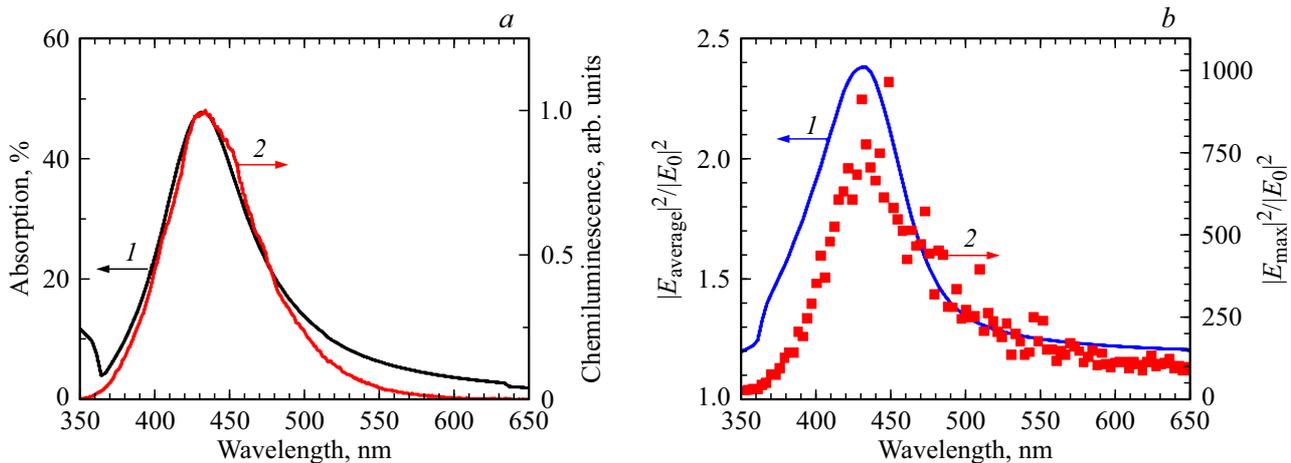


Рис. 3. (а) Перекрытие спектра поглощения метаповерхности, составленной из алюминиевых наноцилиндров с радиусом 41.5 nm (1) со спектром хемилюминесценции люминола (2). (б) Среднее значение усиления поля в элементарной ячейке периодической структуры с высотой 40 nm, из которой исключен объем, занятый металлическим наноцилиндром (1), и максимальное значение усиления поля вне наноцилиндра (2).

люминесценции люминола, представленный на рис. 3, был измерен в щелочной среде при $\text{pH}=12$. Путем интерполяции данных, представленных на рис. 2, было определено, что максимум спектра поглощения метаповерхности, составленной из алюминиевых наноцилиндров радиусом 41.5 nm, должен совпасть с максимумом хемилюминесценции люминола на длине волны 430 nm. Результаты расчета, представленные на рис. 3, а, подтверждают прекрасное перекрытие спектра плазмонного резонанса метаповерхности, составленной из алюминиевых наноцилиндров, со спектром хемилюминесценции люминола.

Расчет максимального и усредненного по элементарной ячейке плазмонного усиления ближнего поля

Несмотря на то, что спектры поглощения позволяют определить спектральное положение локализованного плазмонного резонанса, более точная настройка параметров метаповерхности должна производиться по величине усредненного фактора Парселла, который, в свою очередь, может быть оценен по величине локального усиления электрического поля при возбуждении плазмонного резонанса внешним излучением. Как было показано в [12], в резонансных условиях конкретный вид внешнего возбуждения оказывается несущественным, вследствие чего при расчете фактора усиления излучение молекулы, находящейся вблизи плазмонной наночастицы, может быть заменено на плоскую электромагнитную волну с амплитудой E_0 .

На рис. 3, б представлены результаты расчета отношения квадрата модуля амплитуды локального поля E к квадрату модуля амплитуды падающей плоской линейно

поляризованной волны $|E|^2/|E_0|^2$: линия 1 — результат усреднения указанного отношения по элементарной ячейке периодической структуры с высотой 40 nm, из которой исключен объем, занятый металлическим наноцилиндром, а линия 2 — максимальная величина указанного отношения. Поскольку максимальная величина усиления достигает 1000 раз, что многократно превышает среднее усиление, которое ограничено величиной 2.5, представляет интерес распределение усиления по пространству, в котором может находиться излучающая молекула хемилюминофора.

На рис. 4 представлены карты распределения усиления поля $|E|^2/|E_0|^2$ на длине волны 430 nm, соответствующей максимуму хемилюминесценции люминола, в двух плоскостях, проходящих параллельно поверхности подложки ($z = 0$) на высотах, равных половине высоты наноцилиндров $z = 10$ nm (рис. 4, а) и полной высоте наноцилиндров $z = 20$ nm (рис. 4, б). Усиление велико вблизи боковой поверхности наноцилиндров и быстро уменьшается при удалении от нее. В связи с этим представляет интерес возможность изменения периода структуры с тем, чтобы минимизировать величину бесполезного объема между наночастицами, в котором усиление поля мало, не нарушая условия возбуждения плазмонного резонанса. Сдвиг резонансной длины волны, обусловленный электромагнитной связью между соседними наноцилиндрами, должен компенсироваться за счет изменения радиуса наноцилиндров.

На рис. 5 приведены результаты расчета усиления ближнего поля, усредненного по слою воды высотой 40 nm, который накрывает алюминиевые наноцилиндры. Длина волны падающего излучения соответствовала максимуму хемилюминесценции люминола 430 nm, а радиус наноцилиндров и период квадратной решетки варьировались. Среднее усиление поля достигает мак-

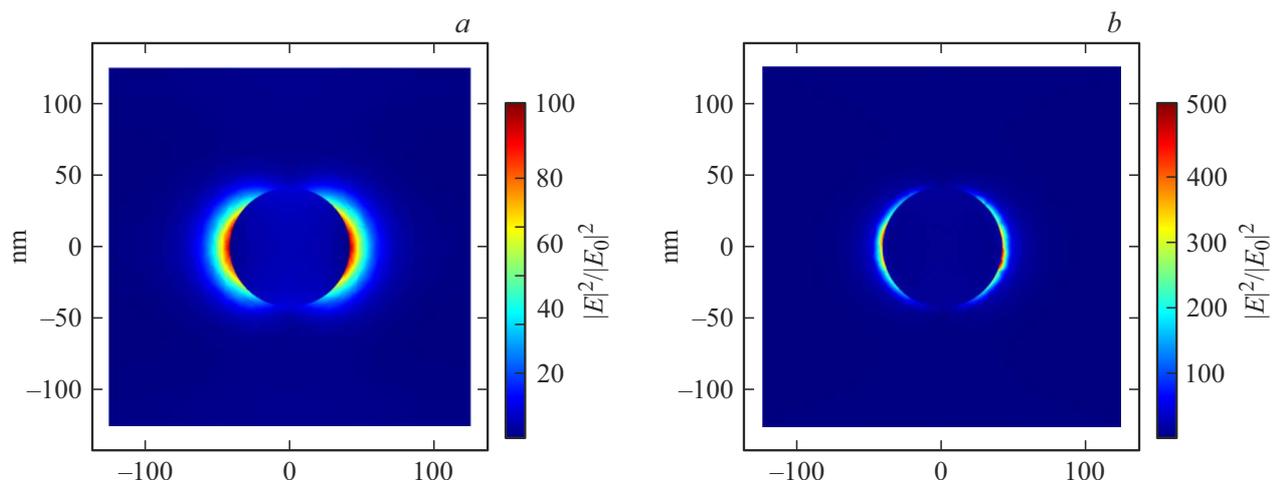


Рис. 4. Карты распределения локального усиления поля $|E|^2/|E_0|^2$ на длине волны 430 nm в пределах элементарной ячейки периодической структуры, состоящей из алюминиевых наноцилиндров высотой 20 nm, на расстояниях $z = 10$ (a) и 20 nm (b) от поверхности подложки.

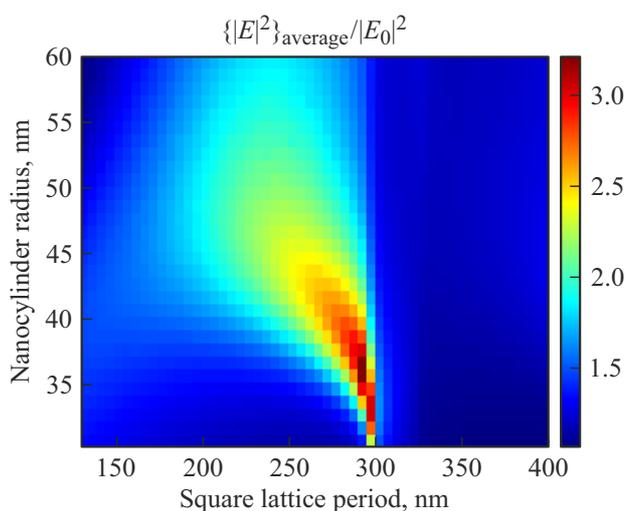


Рис. 5. Среднее усиление электрического поля в периодической решетке алюминиевых наноцилиндров в зависимости от периода решетки и радиуса наноцилиндров при их фиксированной высоте $h = 20$ nm. Усреднение произведено по слою воды, имитирующей раствор аналита, высотой 40 nm.

сумма 3.2 раза при периоде решетки 295 nm и радиусе наноцилиндров 35 nm.

Обсуждение результатов расчета

Как уже было отмечено во введении, действие множества химических и биологических сенсоров основано на хемилюминесценции люминола. Несмотря на все разнообразие возможностей, предоставляемых хемилюминесценцией люминола для регистрации различных аналитов [13], ключевой стадией процесса, ведущего к появлению оптического излучения, является окисление

люминола той или иной активной формой кислорода. Именно на этой стадии продукты химической реакции оказываются в возбужденном состоянии, которое, с определенной вероятностью, переходит в основное состояние путем излучения кванта света. Поскольку с излучением кванта света конкурирует процесс безызлучательной дезактивации возбужденного состояния молекулы, интенсивность хемилюминесценции определяется соотношением скоростей излучательной и безызлучательной дезактивации возбужденных продуктов реакции окисления люминола. Из-за того, что скорость безызлучательных переходов значительно превышает скорость излучательного перехода, квантовый выход хемилюминесценции оказывается малым, но может быть увеличен за счет увеличения скорости излучательных переходов. Реализация этой возможности при помещении излучающей молекулы вблизи металлической наночастицы, обладающей локализованным поверхностным плазмонным резонансом, получила название металл-усиленной хемилюминесценции [14]. В настоящей работе мы выяснили практические возможности реализации усиления хемилюминесценции люминола с помощью метаповерхности из алюминиевых наноцилиндров, которая может быть создана электроннолучевой литографией. В результате обширных численных симуляций найдены параметры квадратной решетки алюминиевых наноцилиндров, при которых фактор усиления локального поля, усредненный по элементарной ячейке периодической структуры, достигает максимального значения. Согласно [12], эти же параметры отвечают максимальному увеличению скорости радиационного перехода, а следовательно, и максимальному увеличению интенсивности хемилюминесценции.

Заключение

Использование метаповерхности, образованной периодической решеткой алюминиевых наноцилиндров, позволяет реализовать процесс металл-усиленной хемилюминесценции. При оптимальных геометрических параметрах такая метаповерхность обеспечивает ускорение радиационных процессов в 3 раза и соответствующее усиление интенсивности хемилюминесценции.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-72-00045, <https://rscf.ru/project/23-72-00045/>

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] I. Bronstein, C.E.M. Olesen. *Molecular Methods for Virus Detection*, ed. by D.L. Wiedbrauk, D.H. Farkas (Elsevier, 1995), p. 147–174.
DOI: 10.1016/B978-012748920-9/50008-X
- [2] L. Cinquanta, D.E. Fontana, N. Bizzaro. *Autoim. Highlights*, **8** (1), 9 (2017). DOI: 10.1007/s13317-017-0097-2
- [3] B. Gómez-Taylor, M. Palomeque, J.V. García Mateo, J. Martínez Calatayud. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **41** (2), 347–357 (2021). DOI: 10.1016/j.jpba.2005.11.040
- [4] W. Yu, L. Zhao. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **136**, 116197 (2021). DOI: 10.1016/j.trac.2021.116197
- [5] L. Liu, C. Dahlgren, H. Elwing, H. Lundqvist. *J. Immunol. Methods*, **192** (1–2), 173–178 (1996).
DOI: 10.1016/0022-1759(96)00049-X
- [6] D.R. Dadadzhyanov, I.A. Gladskikh, M.A. Baranov, T. A. Vartanyan, A. Karabchevsky. *Sens. and Act. B: Chem.*, **333**, 129453 (2021). DOI: 10.1016/j.snb.2021.129453
- [7] H. Chen, F. Gao, R. He, D. Cui. *J. Coll. Interf. Sci.*, **315** (1), 158–163 (2007). DOI: 10.1016/j.jcis.2007.06.052
- [8] A. Karabchevsky, A. Mosayyebi, A.V. Kavokin. *Light: Sci. Appl.*, **5** (11), e16164–e16164 (2016).
DOI: 10.1038/lsa.2016.164
- [9] J. Wang, J. Du. *Appl. Sci.*, **6** (9), 239 (2016).
DOI: 10.3390/app6090239
- [10] J. Hu, L. Chen, Z. Lian, M. Cao, H. Li, W. Sun, N. Tong, H. Zeng. *J. Phys. Chem. C.*, **116** (29), 15584–15590 (2012).
DOI: 10.1021/jp305844g
- [11] P.B. Johnson, R.W. Christy. *Phys. Rev. B.*, **6** (12), 4370–4379 (1972). DOI: 10.1103/PhysRevB.6.4370
- [12] A.E. Krasnok, A. P. Slobozhanyuk, C.R. Simovski, S.A. Tret'yakov, A.N. Poddubny, A.E. Miroshnichenko, Yu.S. Kivshar, P.A. Belov. *Sci. Rep.*, **5**, 12956 (2015).
DOI: 10.1038/srep12956
- [13] D.A. Gorbenkoa, P.V. Filatova, D.R. Dadadzhyanov, K.K. Kirichuk, M.Yu. Berezovskaya, T.A. Vartanyan. *Proc. SPIE*, **12663**, 1266307 (2023). DOI: 10.1117/12.2676447
- [14] K. Aslan, C.D. Geddes. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2556 (2009).
DOI: 10.1039/B807498B