

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛАЗМЫ, ПУЧКОВ ЧАСТИЦ И ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

УДК 535.375

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА УСИЛЕНИЕ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МИКРОСФЕР В МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКЕ

© 2026 г. М. С. Шестопалова^{a, b, *}, А. К. Сарычев^c, А. В. Иванов^c,
И. В. Быков^a, В. А. Олейников^{a, b}, К. Е. Мочалов^a

^aИнститут биоорганической химии им. Академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, 117997 Россия

^bНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Россия

^cИнститут теоретической и прикладной электродинамики РАН, 125412 Россия

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

Поступила в редакцию 18.04.2025 г.

После доработки 07.05.2025 г.

Принята к публикации 12.05.2025 г.

В данной работе исследовано усиление спектров комбинационного рассеяния (КР) единичных диэлектрических (полистирольных) микросфер, покрытых тонкой (10 нм) металлической оболочкой, осажденных на серебряные покровные стекла. Обнаружено, что воздействие лазером мощностью 10–20 мкВт вызывает термическую активацию, которая приводит к резкому увеличению интенсивности спектров КР, а также к их видоизменению. Этот эффект имеет необратимый характер, что указывает на структурные изменения в металлической оболочке. После термоактивации становится возможным регистрировать спектры при гораздо более низких мощностях возбуждения, что существенно повышает чувствительность метода.

Ключевые слова: гигантское комбинационное рассеяние, диэлектрические микросферы, плазмонный резонанс, усиление электрического поля

DOI: 10.56304/S2079562926010422

ВВЕДЕНИЕ

Гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) является мощным аналитическим инструментом, позволяющим обнаруживать вещества в ультранизких концентрациях вплоть до единичных молекул [1]. Высокая чувствительность метода зависит от множества факторов, одним из которых является коэффициент усиления ГКР-усиливающей системы. Существуют два механизма усиления: электромагнитный и химический [2]. Электромагнитный механизм возникает за счет индуцируемого плазмонами усиления электромагнитного поля на шероховатой поверхности благородных металлов, в то время как химический обусловлен специфическим взаимодействием молекулы аналита с поверхностью металла [3]. Не менее важным фактором является выбор оптимальных параметров эксперимента, таких как мощность лазера и время накопления. Нагрев, вызванный избыточной мощностью лазера, может приводить к изменению кинетики адсорбции/десорбции молекул на поверхности металла, изменению диэлектрических свойств среды, деградации образ-

ца или изменению его свойств, что напрямую влияет на сигнал ГКР [4, 5].

В данной работе исследовано изменение спектров ГКР полистирольных микросфер, покрытых нанослоем серебра, при изменении мощности лазера. Обнаружено, что при воздействии лазером с мощностью в диапазоне между 10–20 мкВт, возникает эффект термической активации — резко возрастает интегральная интенсивность спектра, появляются новые пики и становится возможным получать спектры с высоким уровнем сигнал/шума на крайне низкой мощности (0.5 мкВт).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пробоподготовка

Исследовались полистирольные микросферы со средним диаметром 300 нм. Коллоидный стоковый раствор микросфер в воде (MiliQ, Milipore) в концентрации 5% был очищен от остатков мономеров. Для этого 2 мл раствора центрифугировали на 10000 об/мин в течение 7 мин, после чего удалялся супернатант и доливалась би-дистилли-

рованная вода до исходного объема. Данная процедура повторялась дважды.

Для получения спектров усиленного комбинационного рассеяния микросферы осаждали на покровные стекла Menzel Glasser Type I, 18X18 mm (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA), покрытые 200 нм серебром. Перед нанесением серебра покровные стекла тщательно отмывались с использованием раствора Пирания с последующей многократной промывкой в би-дистиллированной воде и высушиванием с использованием потока сжатого воздуха. На подготовленные таким образом стеклянные подложки наносился базовый слой серебра толщиной 200 нм с помощью вакуумной установки с электронно-лучевым испарителем. Для выполнения процедуры осаждения на подложки стоковый раствор микросфер был двадцатикратно разбавлен водой (MiliQ, Milipore). Полученный раствор помещали в ультразвуковую ванну на 6 мин при комнатной температуре. Далее металлизированные стекла опускали в емкость с разбавленным коллоидным раствором микросфер под углом 20° относительно нормали к его поверхности и затем медленно, со скоростью 1 мм/мин поднимали из раствора с образованием положительного мениска, позволяющего осуществить достаточно однородное осаждение разреженного слоя микросфер на поверхности серебра. Полученные образцы сушили в эксикаторе в течение не менее 3 ч. После этого образцы покрывали верхним слоем серебра толщиной 10 нм.

Измерение спектров ГКР

Спектры усиленного комбинационного рассеяния были получены с помощью вертикального конфокального оптического микроспектрометра, который входит в уникальную установку “Система зондово-оптической 3D корреляционной микроскопии” Института биоорганической химии РАН (<http://ckp-rg.ru/usu/486825/>) [6]. Использовано следующее оборудование: монохроматор Andor Shamrock 750, оборудованный ПЗС Andor DU971P-BV (Andor Technology Ltd), два оптических НЧ-фильтра 532-nm Ultrasteep long-pass edge filters (RazorEdge, Semrock) для подавления возбуждающего лазерного излучения, объектив Leica X100/NA = 0.75. Для возбуждения измеряемых объектов использовался источник лазерного излучения с длиной волны 532 нм и самодельная конфокальная система ввода/вывода излучения. Измерения проводились для единичных микросфер. Спектры ГКР покрытых серебром единичных микросфер измеряли со временем накопления 1 с, количестве накоплений 25. Для изучения влияния нагрева на ГКР-спектры от единичных микросфер снимали две серии спектров при разных значениях мощности возбуждающего излучения: первая с постепенным повышением мощ-

ности с 5 до 20 мкВт, а вторая — с постепенным понижением мощности с 20 до 0.5 мкВт. Спектры были записаны в диапазоне от 500 до 1800 см^{-1} . Для анализа и визуализации спектров была использована библиотека RamanSPy для Python с открытым исходным кодом [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены три спектра от единичной микросферы, снятые с увеличением мощности на каждом шаге в 2 раза. Интенсивность первых двух спектров возрасла линейно. Однако, на третьем спектре произошло резкое возрастание интенсивности. Вероятно, в процессе регистрации третьего спектра в течение 25 с происходил нагрев микросферы — термическая активация, результатом которой стал скачок интенсивности спектра. Усиление сигнала может быть связано с тем, что в процессе термической активации происходит нагрев и плавление наночастиц серебра, покрывающих микросферу [8]. Это может приводить к образованию дефектов и нанопор в серебряной оболочке. В результате полистирол, из которого состоит микросфера, контактирует с серебром. Кроме того, первые два спектра совпадают со спектром полистирола, и доминирующим пиком является пик на 1000 см^{-1} , соответствующий дыхательной моде бензольного кольца. В случае же со спектром, полученным в процессе термоактивации, наибольшая интенсивность наблюдается в области $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$.

Повышение мощности не всегда приводит к термической активации. В некоторых случаях происходит “сгорание” микросферы, индикатором чего является появление спектра аморфного углерода. Другими словами, явление термоактивации происходит в некотором диапазоне температур. Экспериментально было обнаружено, что обычно термоактивация происходит в промежутке $10\text{--}20\text{ мкВт}$.

На рис. 2 представлен график, демонстрирующий, что до термической активации интегральная интенсивность спектров возрастает линейно, а термоактивация имеет пороговый характер — интенсивность резко возросла в 220 раз.

После термической активации интегральная интенсивность спектров ГКР существенно возрастает. На спектрах возникают пики, которые ранее отсутствовали (рис. 3) и не являются характерными для полистирола. Причем с уменьшением мощности положения пиков могут меняться. Важно отметить, что интенсивность спектров снятых на мощности 5 мкВт до и после термоактивации различается в ~ 200 раз. Кроме того,

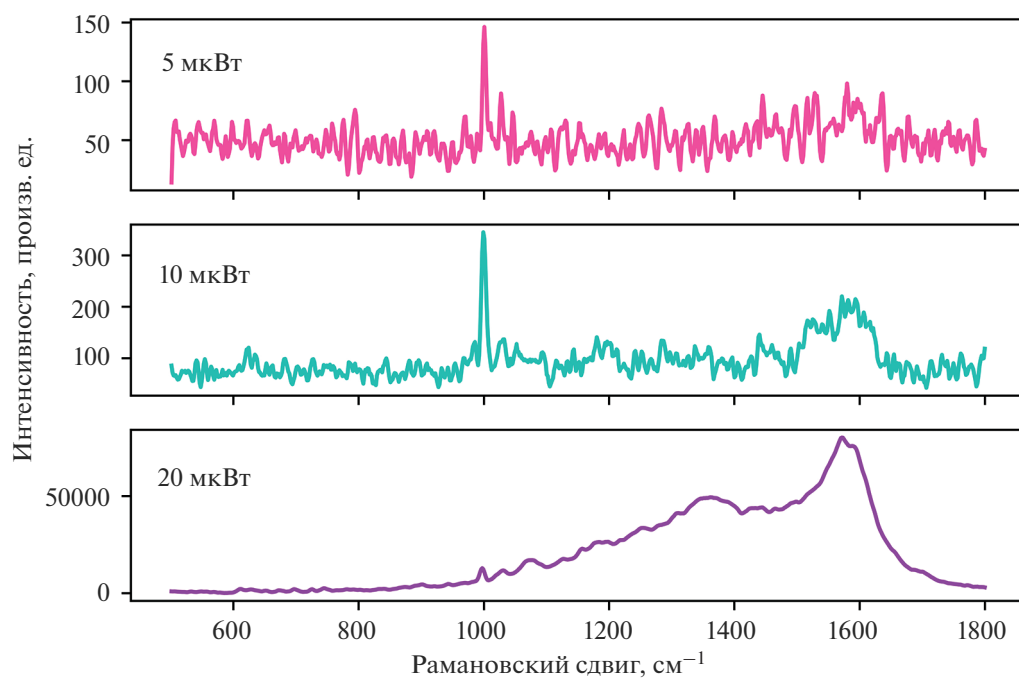


Рис. 1. Спектры единичной микросферы, снятые при увеличении мощности лазера: 5, 10, 20 мкВт.

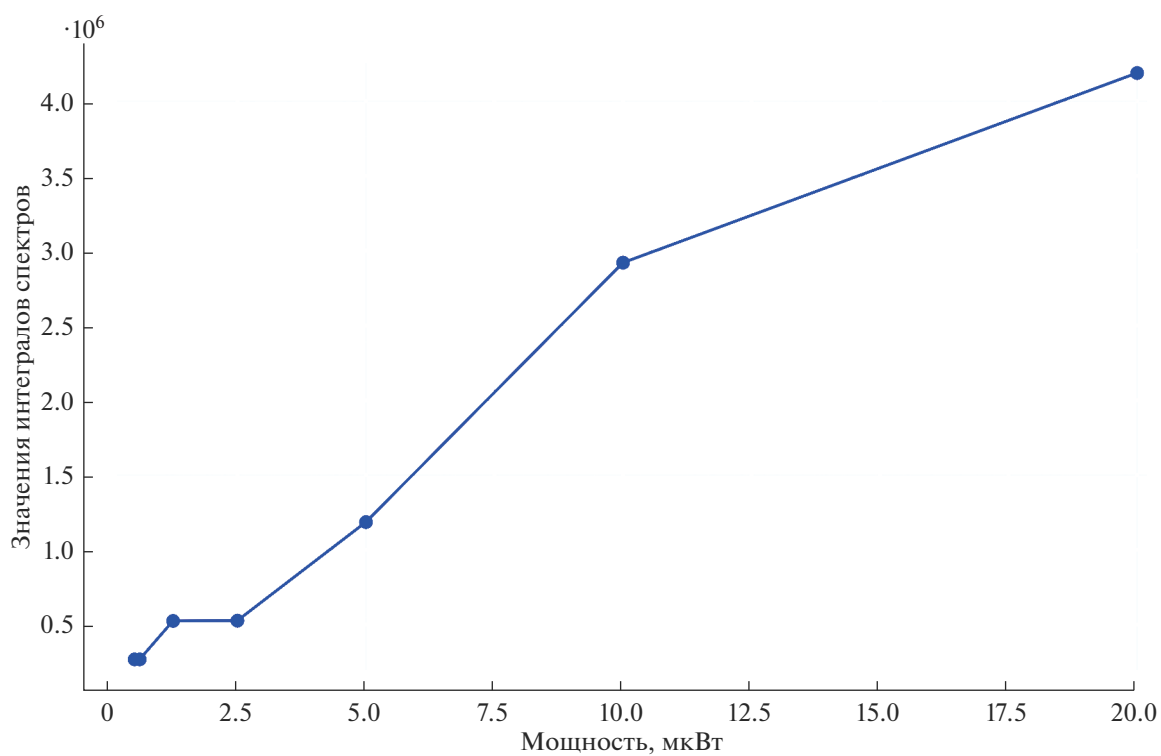


Рис. 2. График зависимости интеграла интенсивности спектров от единичной микросферы от мощности лазера.

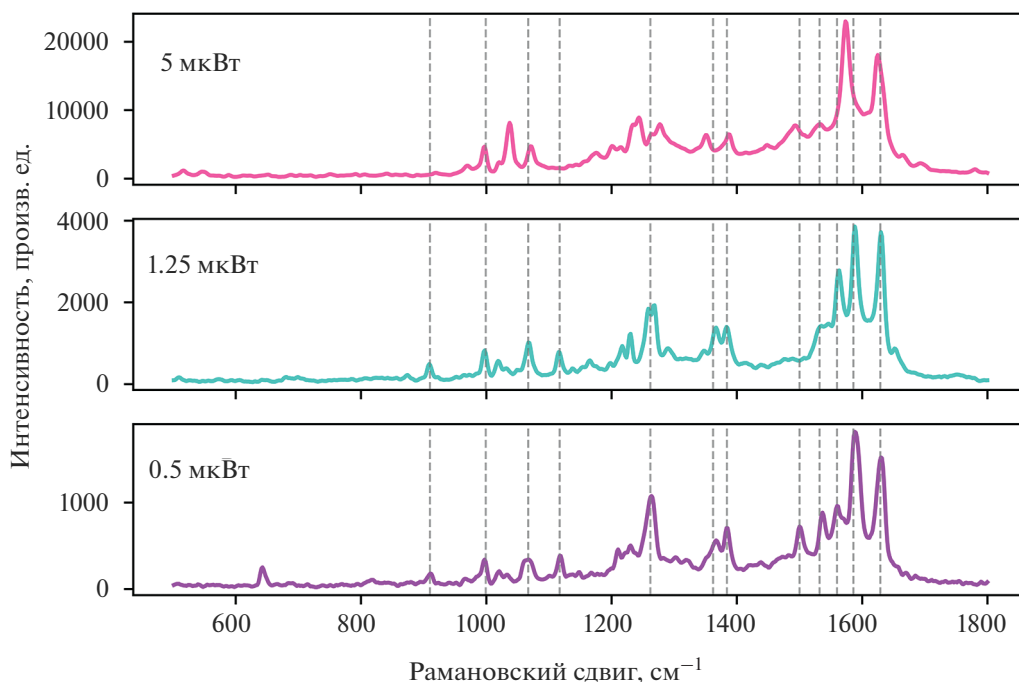


Рис. 3. Спектры единичной микросферы после термоактивации, снятые при уменьшении мощности лазера: 5, 1.25, 0.5 мкВт.

спектры от термоактивированных микросфер удается регистрировать на столь малых мощностях, на которых было бы невозможным получить спектр от неактивированной микросферы.

Наиболее интенсивные пики находятся в области 1550–1600 см^{-1} . В этой области, впрочем, так же, как и в районе 1000 см^{-1} , доминирующими являются колебания бензольного кольца. Вероятно, что процесс термоактивации приводит к изменению ориентации фенильных групп, что в свою очередь, влияет на интенсивность пиков [9]. Появление новых полос также может быть связано с этим фактом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследованы осажденные на гладкое серебро полистирольные микросферы диаметром 300 нм, покрытые 10 нм нанослоем серебра. Обнаружено, что существует эффект термической активации, возникающий в некотором диапазоне мощностей. Процесс термоактивации характеризуется резким возрастанием интегральной интенсивности спектра, а также вызывает видоизменение спектров — появление дополнительных стоксовых спектральных линий, не являющихся характерными для полистирола, что указывает на структурные изменения на границе раздела металл–диэлектрик. Кроме того, интенсивности спектров от термически активирован-

ных микросфер, снятых на одной и той же мощности до и после термоактивации, могут различаться в несколько сотен раз. Полученные результаты могут иметь важное значение для понимания механизмов усиления сигнала ГКР. Дальнейшие исследования, направленные на изучение морфологических в микросферах после термоактивации, позволят лучше понять природу этого явления и разработать новые подходы к созданию высокоэффективных ГКР-субстратов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Langer J. et al. // ACS Nano. 2020. V. 14 (1). P. 28–117.
2. Szaniawska A. et al. // Chemsensors. 2022. V. 10 (5). P. 190.
3. Guerra Hernandez L.A. et al. // J. Opt. Soc. Am. B. 2023. V. 40. P. C78–C85.
4. Zeng et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121 (21). P. 11623–11631.
5. Kelley K.L. et al. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107 (3). P. 668–677.

6. *Mochalov K.E. et al.* // *Ultramicroscopy*. 2017. V. 182. P. 118–123.
7. *Georgiev D.* // *Anal. Chem.* 2024. V. 96 (21). P. 8492–8500.
8. *Sarhan R.M.* // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 3060.
9. *Taudul B. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2024. V. 128 (17). P. 4243–4254.

Influence of Thermal Activation on the Enhancement of Raman Scattering Spectra of Dielectric Microspheres in a Metallic Shell

M. S. Shestopalova^{1, 2, *}, A. K. Sarychev³, A. V. Ivanov³,
I. V. Bykov³, V. A. Oleinikov^{1, 2}, and K. E. Mochalov¹

¹*Shemyakin–Ovchinnikov Institute of Bioorganic chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117997 Russia*

²*National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia*

³*Institute of Theoretical and Applied Electrodynamics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 125412 Russia*

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

Received April 18, 2025; revised May 7, 2025; accepted May 12, 2025

Abstract—In this study, the enhancement of Raman scattering spectra (RS) of individual dielectric (polystyrene) microspheres, coated with a thin (10 nm) metallic shell, deposited on silver-coated cover glasses, was investigated. It was found that laser irradiation with a power of 10–20 μW induces thermal activation, which leads to a sharp increase in the intensity of RS spectra, as well as their modification. This effect is irreversible, indicating structural changes in the metallic shell. After thermal activation, it becomes possible to record spectra at significantly lower excitation powers, which substantially enhances the sensitivity of the method.

Keywords: surface-enhanced Raman scattering, dielectric microspheres, plasmon resonance, electric field enhancement