

Периодически перфорированная алюминиевая пленка для усиления хемилюминесценции

© Н.С. Петров, Д.Р. Дададжанов, Т.А. Вартанян

Университет ИТМО,
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: Tigran.Vartanyan@mail.ru

Поступила в редакцию 15.11.2024 г.

В окончательной редакции 15.11.2024 г.

Принята к публикации 03.12.2024 г.

Исследовано влияние тонкой периодически перфорированной алюминиевой пленки на скорость радиационной релаксации возбужденных молекул люминола. В результате численного моделирования установлено, что алюминиевая плёнка толщиной 20 нм с цилиндрическими отверстиями радиусом 36 нм, расположенными в узлах квадратной решетки с периодом 230 нм, ускоряет хемилюминесценцию люминола на длине волны 430 нм. Ускорение радиационных переходов и соответствующее увеличение интенсивности хемилюминесценции в большей части объема нанотверстия превышает 10 раз и слабо зависит от положения излучающей молекулы и ориентации дипольного момента перехода.

Ключевые слова: радиационные переходы, хемилюминесценция, плазмонный резонанс, люминол.

DOI: 10.61011/OS.2025.01.59885.7341-24

Введение

Изучение явлений, обусловленных хемилюминесценцией, является одним из перспективных направлений исследований и разработок, связанных с химическими и биологическими сенсорами. Хемилюминесцентные сенсоры, действие которых основано на излучении света возбужденными в результате химической реакции молекулами хемилуминофора, обладают высокой чувствительностью и селективностью, что и вызывает интерес к ним в научном сообществе. Благодаря своим уникальным параметрам хемилюминесцентные сенсоры нашли применение в диагностике заболеваний [1], фармацевтике [2] и детектировании активных форм кислорода (АФК) [3,4]. Несомненным преимуществом хемилюминесцентных сенсоров является отсутствие внешнего источника излучения, необходимость использования которого во всех остальных оптических сенсорах ведет к увеличению их габаритов, стоимости и другим ограничениям. В то же время собственное излучение хемилуминофора во многих случаях оказывается слишком слабым, чтобы его можно было уверенно зарегистрировать простыми приемниками оптического излучения. Проблема становится особенно острой при малых концентрациях и ограниченных количествах исследуемых веществ. Для ее решения можно прибегнуть к двум различным способам: увеличению чувствительности приемников излучения или усилению интенсивности хемилюминесценции. В настоящей работе исследуется возможность усиления интенсивности хемилюминесценции с помощью плазмонных наноструктур.

Одним из доступных методов увеличения интенсивности излучения в процессе хемилюминесценции является

использование металлических структур, обладающих плазмонным резонансом. Вследствие эффекта Парселла радиационный распад хемилуминофоров существенно ускоряется, что приводит к увеличению квантового выхода хемилюминесценции [5–7]. Для реализации данного метода подходят различные типы структур, обладающие плазмонными свойствами: от коллоидных растворов наночастиц, до тонких наноструктурированных плёнок. Каждый тип плазмонной структуры имеет свои преимущества и недостатки. Так, например, при использовании коллоидных наночастиц результаты плохо воспроизводятся из-за существенного влияния дисперсии по размерам и формам используемых частиц: при достаточно большом разбросе по размерам и формам большая часть наночастиц выходит из резонанса с хемилюминесцентными молекулами, что и приводит к уменьшению усиления излучения [8]. Для достижения более определенного и воспроизводимого результата вместо коллоидного раствора наночастиц можно воспользоваться тонкими наноструктурированными металлическими плёнками, также обладающими плазмонными резонансами, которые аналогичным образом влияют на квантовый выход люминесценции. Основным недостатком данного подхода можно назвать уменьшение площади контакта металла и люминофора. Но, в свою очередь, формирование подобных поверхностей сопряжено с куда более меньшими неточностями, а значит, результаты экспериментов будут воспроизводиться с большей точностью. Также для создания подобного рода метаповерхностей можно воспользоваться различными технологиями от химического травления [9,10] до литографических методов [11,12], которые могут быть легко масштабированы,

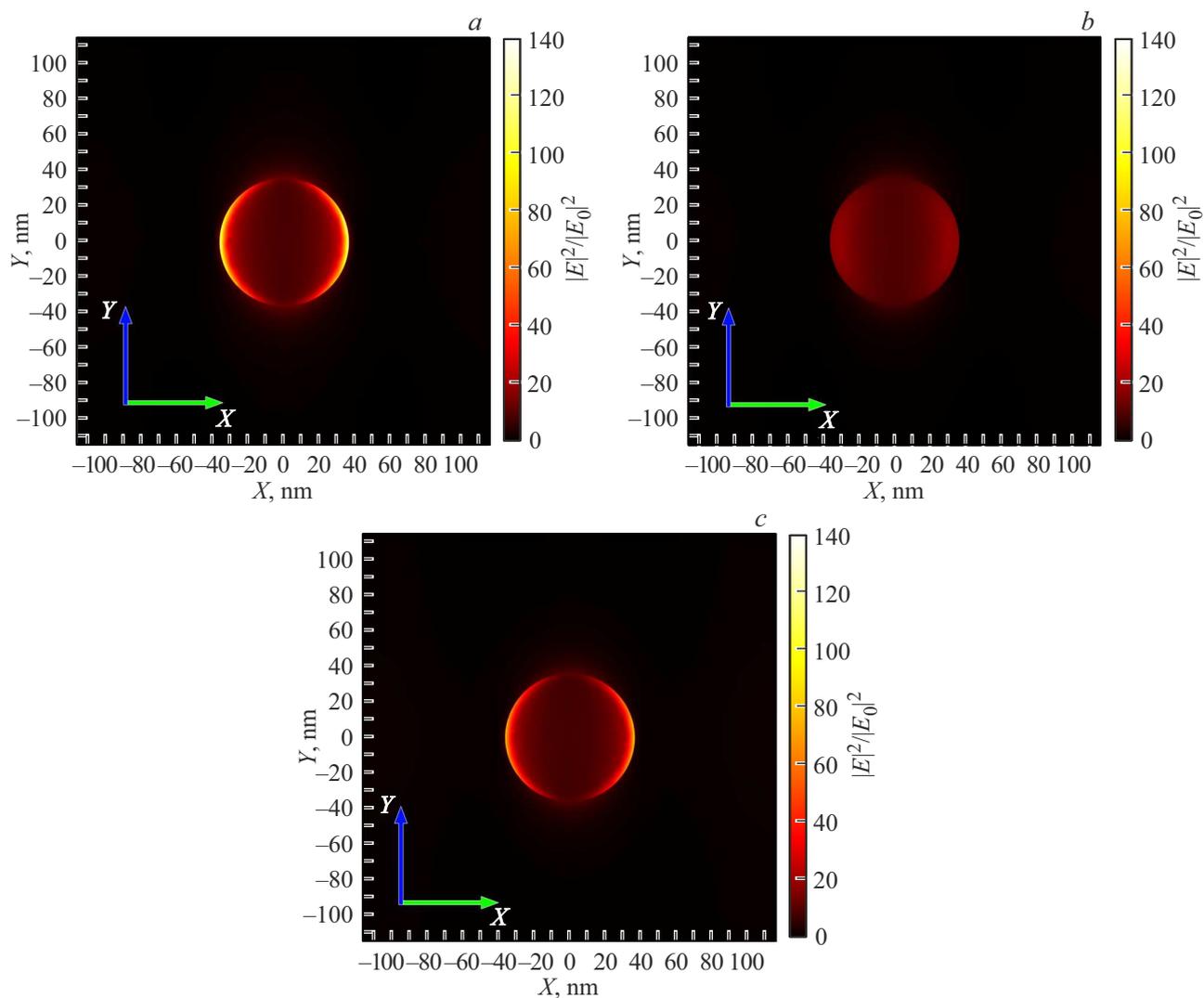


Рис. 1. Распределение локального усиления поля $|E|^2/|E_0|^2$ в пределах элементарной ячейки квадратной решетки с периодом 230 нм, состоящей из алюминиевой плёнки толщиной 20 нм с цилиндрическими отверстиями радиусом 36 нм. Карты усиления поля построены на расстояниях от поверхности кварцевой подложки 0 (a), 10 нм (b) и 20 нм (c). Падающее излучение на длине волны 430 нм, соответствующей максимуму полосы хемилюминесценции люминола, линейно поляризовано вдоль оси x .

что является достаточно полезным свойством в случае коммерческой реализации сенсоров на их основе.

Описание материальных и структурных параметров плёнки с отверстиями

В настоящей работе исследуется периодическая структура, состоящая из тонкой (5–40 нм) алюминиевой плёнки с субволновыми цилиндрическими вырезами. Выбор именно данного типа метаповерхности обусловлен рядом ключевых материальных и структурных параметров. Во-первых, несмотря на то, что плазменная частота алюминия находится в ультрафиолетовой области спектра, плазмонный резонанс наноструктурированной алюминиевой пленки при соответствующем выборе ее параметров может быть смещен в видимую область

спектра. Во-вторых, высокая химическая стойкость алюминия, обусловленная наличием естественной оксидной плёнки, позволяет использовать его в водной среде. В-третьих, алюминий — гораздо более доступный и дешёвый материал, чем широко используемые в плазмонике серебро и золото, стоимость которых превышает стоимость алюминия в 400 и 30 000 раз соответственно. В-четвертых, при создании подобного типа метаповерхности из сплошной плёнки необходимо удалить лишь материал, находящийся на месте будущего отверстия, в то время как для создания метаповерхности, состоящей из наноцилиндров, удалению подлежит большая часть материала, окружающего наноцилиндры, что существенно усложняет процесс и требует большей точности в производстве и, как следствие, увеличивает время изготовления таких поверхностей. И наконец, в-пятых, как

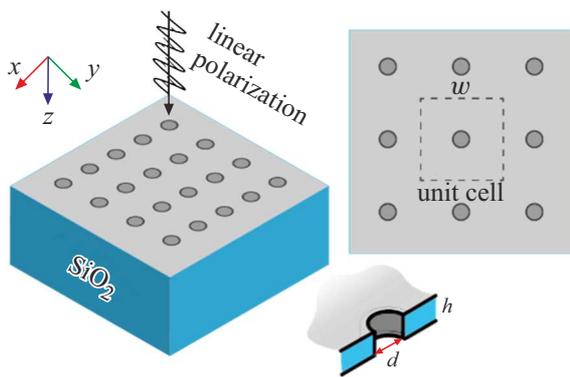


Рис. 2. Схема расположения цилиндрических отверстий в алюминиевой плёнке на кварцевой подложке. Отверстия образуют квадратную решетку. При моделировании считалось, что поры полностью заполнены исследуемой средой, показатель преломления которой был принят равным показателю преломления воды.

следует из выполненных расчетов и показано на рис. 1, при падении на структуру плоской электромагнитной волны внутри цилиндрических отверстий усиление поля относительно однородно, что дает основание надеяться на то, что и ускорение радиационных переходов внутри всего объёма отверстия будет меняться не так сильно, как в пространстве между цилиндрическими выступами, исследованными ранее [6,7].

Поиск оптимальных размеров цилиндрических отверстий и периода их расположения, обеспечивающих совпадение плазмонного резонанса с полосой хемилюминесценции люминола, проводился среди структур в виде квадратной решётки, период которой варьировал от 220 до 250 nm. В качестве материала плёнки, толщина которой изменялась от 5 до 40 nm, был выбран алюминий, обладающий благоприятными плазмонными свойствами в видимой части спектра при условии формирования подходящей наноструктуры. Исследовались наноструктуры, образованные прямыми круговыми цилиндрическими отверстиями, радиус которых варьировал от 10 до 60 nm. Было принято, что алюминиевая плёнка с отверстиями расположена на кварцевой подложке с показателем преломления 1.46. Дисперсия показателя преломления подложки не учитывалась. В соответствии с предполагаемыми условиям применения считалось, что система погружена в водный раствор аналита и люминола. В силу малости концентраций последних отличием показателя преломления окружающей среды от показателя преломления воды 1.33 пренебрегалось. Оптические свойства алюминия взяты из [13].

Исследование оптических свойств данной метаповерхности проводилось с помощью программного пакета COMSOL Multiphysics®. С использованием метода конечных элементов и граничных условий типа Флоке были рассчитаны распределения полей вблизи металлической плёнки с цилиндрическими отверстиями и

спектры отражения (R) и пропускания (T) падающего на неё излучения. Спектры поглощения (A) были получены по формуле $A = 1 - T - R$. В процессе оптимизации считалось, что максимальное усиление хемилюминесценции обеспечит структура, обладающая наибольшим поглощением на длине волны 430 nm, соответствующей максимуму полосы хемилюминесценции люминола. Геометрические параметры модели, использованной в расчетах, представлены на рис. 2.

Спектры поглощения перфорированной алюминиевой плёнки

В качестве исходной точки для начала процесса оптимизации были взяты параметры ранее рассчитанной оптимальной инвертированной наноструктуры, состоящей из круговых цилиндров, а именно: период структуры равен 250 nm, высота цилиндров 20 nm, радиус 35 nm [7].

На первом этапе моделирования была изучена зависимость спектров поглощения перфорированной алюминиевой пленки от периода решетки, в узлах которой расположены цилиндрические отверстия. Как видно из рис. 3, при увеличении периода структуры наблюдается монотонное длинноволновое смещение максимума спектра поглощения, а также уменьшение величины поглощения. В результате расчета был определен период, обеспечивающий максимальное поглощение структуры в максимуме полосы хемилюминесценции люминола (430 nm), который составил 230 nm.

На следующем этапе моделирования была изучена зависимость спектров поглощения метаповерхности от толщины алюминиевой плёнки. На данном этапе было учтено оптимальное значение периода метаповерхности. Как видно из рис. 4, при увеличении толщины алюминия наблюдается стремление пика поглощения к длине волны 390 nm и сужение полосы поглощения. Помимо этого можно также отметить, что наибольшим значением поглощения структура обладает на длине волны 408 nm при толщине, равной 28 nm. Оптимальным является значение толщины, равное 20 nm, так как при данной толщине наблюдается наибольшее поглощение на длине волны 430 nm.

На последнем этапе моделирования была изучена зависимость спектров поглощения метаповерхности от радиуса цилиндрических отверстий. При этом были учтены как наилучший период, так и наилучшая толщина алюминиевого слоя. Как видно из рис. 5, наибольшим значением поглощения на длине волны 430 nm обладает поверхность с отверстиями с радиусом 36 nm. Также можно отметить, что наибольшим значением поглощения при заданных параметрах обладает метаповерхность с радиусом отверстий, равным 50 nm, на длине волны 458 nm.

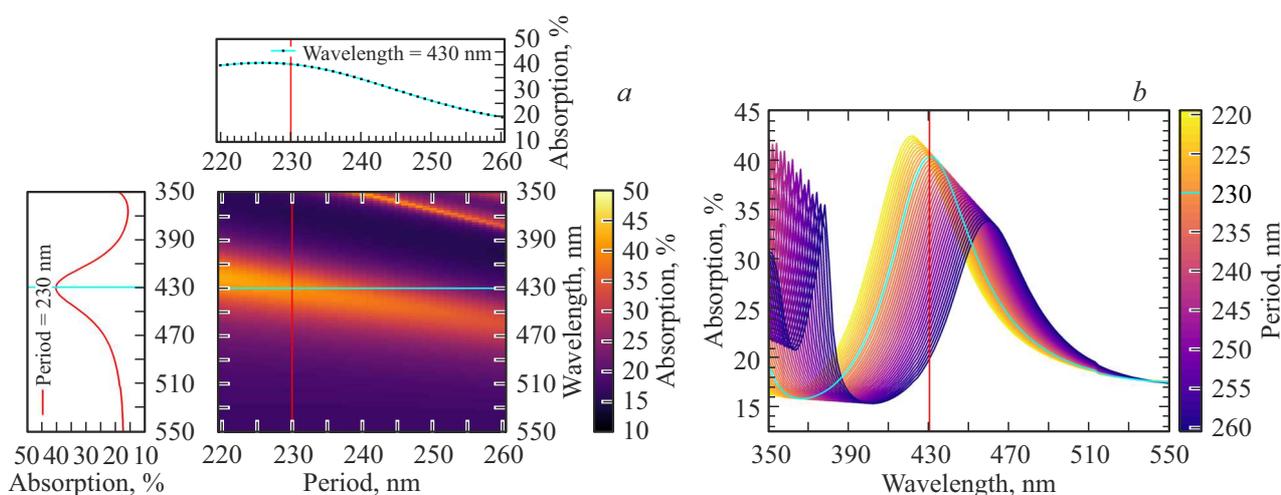


Рис. 3. (а) Зависимость поглощения перфорированной алюминиевой плёнки от периода структуры и длины волны падающего излучения. Цветом закодирована величина поглощения в процентах. На рисунке также представлены график зависимости поглощения на длине волны 430 нм от периода структуры и спектр поглощения метаповерхности с периодом 230 нм. (б) Спектры поглощения перфорированной алюминиевой плёнки в зависимости от периода структуры. На рисунке выделен спектр поглощения метаповерхности с периодом 230 нм. Цветом закодирован период структуры в нанометрах.

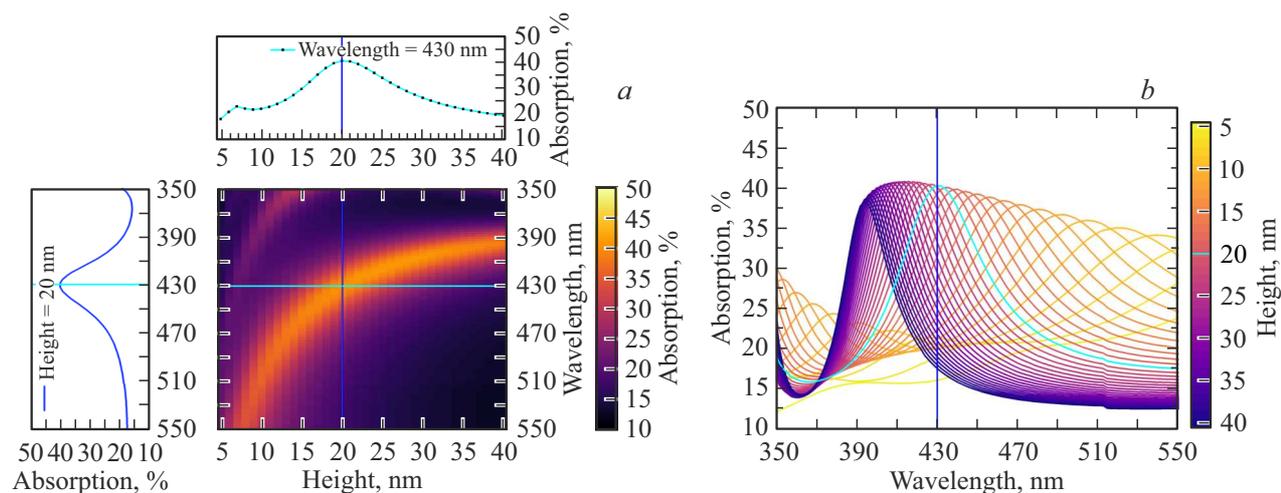


Рис. 4. (а) Зависимость поглощения перфорированной алюминиевой плёнки от толщины и длины волны падающего излучения. Цветом закодирована величина поглощения в процентах. На рисунке также представлены график зависимости поглощения на длине волны 430 нм от толщины алюминиевого слоя и спектр поглощения метаповерхности толщиной 20 нм. (б) Спектры поглощения перфорированной алюминиевой плёнки в зависимости от толщины. На рисунке выделен спектр поглощения метаповерхности толщиной 20 нм. Цветом закодирована толщина пленки в нанометрах.

Расчёт ускорения радиационных переходов вблизи перфорированной алюминиевой пленки

Описанный выше расчет поглощения служил для предварительного отбора наноструктуры, обладающей плазмонным резонансом в полосе хемилюминесценции люминола. Пригодность выбранной наноструктуры для усиления хемилюминесценции люминола должна быть выяснена на основе расчета фактора Парселла F_p , который отражает увеличение скорости радиационного пере-

хода возбужденной молекулы хемилуминофора вблизи наноструктуры по сравнению с тем же процессом в свободном пространстве.

Для расчёта фактора Парселла в различные точки наноструктуры помещается точечный диполь, осциллирующий на частоте излучательного перехода возбужденной молекулы, и рассчитывается интегральная интенсивность его излучения в направлении от наноструктуры (Φ_1). Полученная величина сравнивается с интенсивностью излучения в том же направлении в однородной среде (Φ_0). Фактор Парселла равен отношению этих интен-

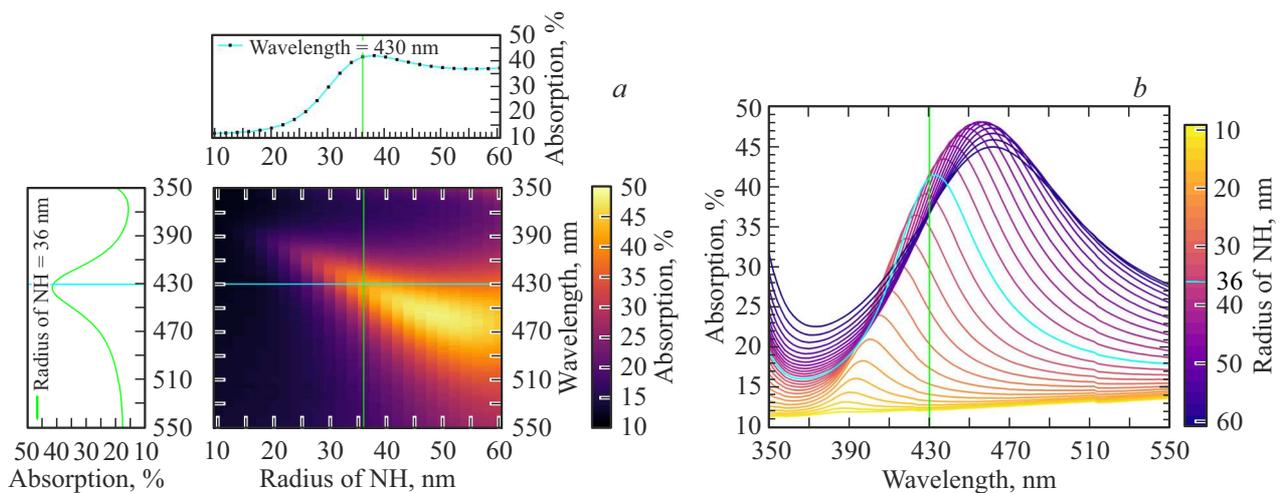


Рис. 5. (а) Зависимость поглощения перфорированной алюминиевой плёнки от радиуса отверстий и длины волны падающего излучения. Цветом закодирована величина поглощения в процентах. На рисунке также представлены график зависимости поглощения на длине волны 430 нм от радиуса отверстий и спектр поглощения метаповерхности с отверстиями радиусом 36 нм. (б) Спектры поглощения метаповерхности из тонкой алюминиевой плёнки с цилиндрическими отверстиями в зависимости от радиуса отверстий. На рисунке выделен спектр поглощения метаповерхности с радиусом отверстий, равным 36 нм. Цветом закодирован радиус отверстий в нанометрах.

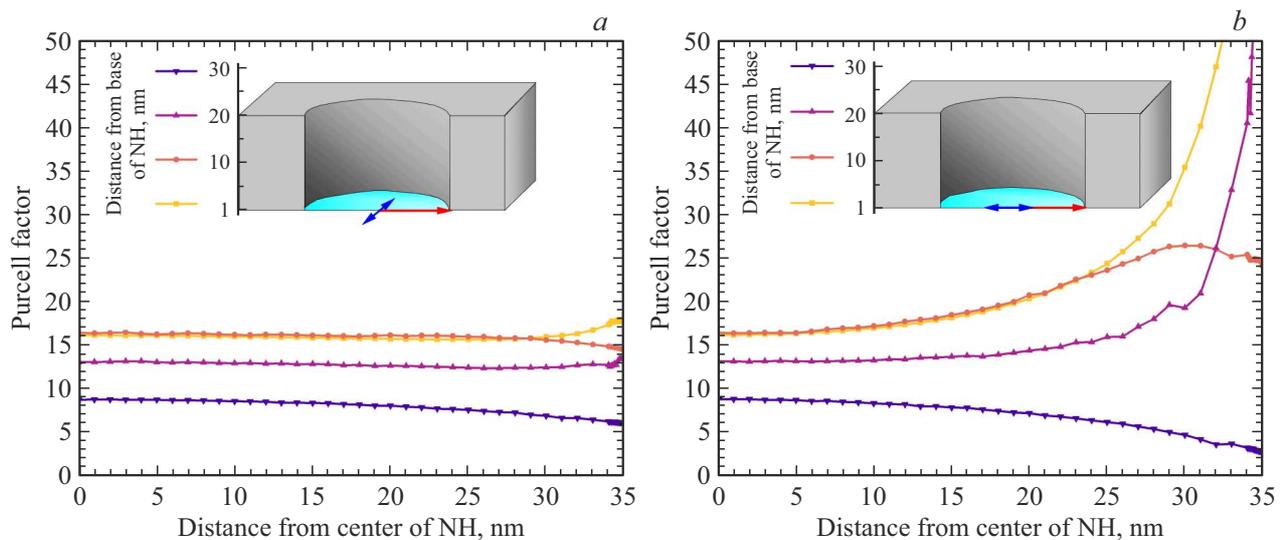


Рис. 6. Зависимость фактора Парселла от положения и ориентации излучающей молекулы в нанотверстии. На графиках представлено изменение скорости радиационных переходов при перемещении молекулы от центра данной элементарной ячейки (center of NH) в направлении к центру ближайшей соседней элементарной ячейки. Ориентация дипольного момента перехода указана стрелкой синего цвета. Положение молекулы по высоте (distance from the base of NH) обозначено цветом. (а) Дипольный момент перехода перпендикулярен выделенному направлению перемещения молекулы (тангенциальная ориентация). (б) Дипольный момент параллелен выделенному направлению перемещения молекулы (радиальная ориентация).

сивностей $F_p = \Phi_1/\Phi_0$. Результаты исследования зависимости фактора Парселла от положения внутри и вблизи отверстия и от ориентации дипольного момента перехода в горизонтальной плоскости представлены на рис. 6 для выбранной наноструктуры, представляющей собой пленку алюминия толщиной 20 нм со сквозными цилиндрическими отверстиями радиусом 36 нм, расположенными в узлах квадратной решетки с периодом 230 нм.

В силу симметрии задачи на оси цилиндрического отверстия фактор Парселла не зависит от ориентации дипольного момента перехода в горизонтальной плоскости. Он достигает максимального значения 16.4 на дне отверстия и постепенно уменьшается до 8.7, когда диполь расположен на 10 нм выше наружной поверхности алюминиевой пленки. Когда излучающая молекула смещена от оси отверстия, фактор Парселла

зависит как от направления смещения, так и от ориентации дипольного момента перехода. Если ограничиться смещениями излучающей молекулы в направлении к центру ближайшей элементарной ячейки квадратной решетки, то достаточно вычислить фактор Парселла для радиальной ориентации дипольного момента перехода, когда он направлен вдоль направления смещения, и тангенциальной ориентации, при которой он параллелен касательной к круговому сечению цилиндрической поверхности в ближайшей точке металлической пленки. При тангенциальной ориентации дипольного момента перехода его ускорение при смещении от оси отверстия изменяется незначительно. При радиальной ориентации дипольного момента перехода скорость излучения в основной части полости при смещении от оси отверстия также изменяется плавно, но резко увеличивается при приближении молекулы к боковой поверхности отверстия в металлической пленке.

Обсуждение результатов

Как было сказано ранее, в основе множества применений хемилюминесцентных сенсоров в области биохимии, медицинской диагностики и фармацевтики лежит процесс окисления люминола той или иной активной формой кислорода. Именно в процессе окисления образуются продукты химической реакции в возбужденном состоянии, при переходе из которого излучается свет. Поскольку дезактивация возбужденного состояния продуктов химической реакции возможна не только путем излучения фотонов, но и безызлучательно, квантовый выход хемилюминесценции QE_0 определяется конкуренцией этих процессов, что может быть количественно описано формулой

$$QE_0 = \frac{\gamma_{\text{rad}}}{\gamma_{\text{rad}} + \gamma_{\text{non-rad}}}, \quad (1)$$

где γ_{rad} — скорость излучательных переходов, а $\gamma_{\text{non-rad}}$ — скорость безызлучательных переходов. Если, как это часто бывает, скорость безызлучательных переходов значительно превышает скорость излучательного перехода, квантовый выход хемилюминесценции оказывается малым, но может быть увеличен за счет увеличения скорости излучательных переходов.

Увеличения скорости излучательных переходов можно добиться помещением источника излучения вблизи наноантенны, обладающей резонансами на частотах излучателя [14,15]. В этом случае скорость радиационного распада молекулы изменяется вследствие эффекта Парселла, и квантовый выход приобретает вид

$$QE = \frac{F_P \gamma_{\text{rad}}}{F_P \gamma_{\text{rad}} + \gamma_{\text{non-rad}}}, \quad (2)$$

Если наноантенна представляет собой структуру, состоящую из материалов, обладающих плазмонными свойствами, говорят о металл-усиленной хемилюминесценции [5]. При условии, что $\gamma_{\text{non-rad}} \gamma_{\text{rad}} \gg F_P \gamma_{\text{rad}}$, увеличение квантового выхода хемилюминесценции приблизительно равно ускорению радиационных переходов:

$$\frac{QE}{QE_0} = F_P \frac{\gamma_{\text{rad}} + \gamma_{\text{non-rad}}}{F_P \gamma_{\text{rad}} + \gamma_{\text{non-rad}}} = F_P \frac{1 + \frac{\gamma_{\text{rad}}}{\gamma_{\text{non-rad}}}}{1 + \frac{F_P \gamma_{\text{rad}}}{\gamma_{\text{non-rad}}}} \approx F_P. \quad (3)$$

Важно отметить, что последнее приближенное равенство в (3) справедливо только в том случае, если $\gamma_{\text{rad}} \ll \gamma_{\text{non-rad}}$ и $F_P \gamma_{\text{rad}} \ll \gamma_{\text{non-rad}}$. Если же скорость излучательных переходов превалирует над скоростью безызлучательных переходов, выход хемилюминесценции не мал, и электродинамические эффекты не могут существенным образом на него повлиять.

Таким образом, рассчитанный выше фактор Парселла отражает не только ускорение скорости радиационного распада возбужденных продуктов окисления люминола, но и увеличение квантового выхода металл-усиленной хемилюминесценции.

Выводы

Перфорированная алюминиевая пленка — перспективная структура для ускорения радиационных переходов и увеличения квантового выхода фото- и хемилюминесценции в видимой области спектра. Путем подбора толщины пленки, радиуса отверстий и периода их расположения оказывается возможным настроить полосу плазмонного поглощения структуры и максимум ускорения радиационных переходов на желаемую длину волны. Тонкая металлическая пленка с цилиндрическими отверстиями выгодно отличается от структур, состоящих из металлических наночилиндров тем, что фактор Парселла, имея значительную величину порядка 10, остается почти постоянным по всему объему цилиндрического отверстия.

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] C. Dodeigne, L. Thunus, R. Lejeune. *Talanta*, **51** (3), 415 (2000). DOI: 10.1016/S0039-9140(99)00294-5
- [2] B. Gómez-Taylor, M. Palomeque, J.V. García Mateo, J. Martínez Calatayud. *J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **41** (2), 347 (2006). DOI: 10.1016/j.jpba.2005.11.040
- [3] Hiroyuki Yasui, Hiromu Sakurai. *Biochemical and Biophysical Research Commun.*, **269** (1), 2000 (131). DOI: 10.1006/bbrc.2000.2254

- [4] Wanchao Yu, Lixia Zhao. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **136**, 116197 (2021).
DOI: 10.1016/j.trac.2021.116197
- [5] K. Aslan, C.D. Geddes. *Chemical Society Reviews*, **38** (9), 2556 (2009) DOI: 10.1039/B807498B
- [6] D.R. Dadadzhyanov, I.A. Gladskikh, M.A. Baranov, T.A. Vartanyan, A. Karabchevsky. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **333**, 129453 (2021).
DOI: 10.1016/j.snb.2021.129453
- [7] Д.Р. Дададжанов, А.В. Палехова, Т.А. Вартамян. *Опт. и спектр.*, **131** (12), 1726 (2023).
DOI: 10.61011/OS.2023.12.57410.5850-23 [D.R. Dadadzhyanov, A.V. Palekhova, T.A. Vartanyan. *Opt. Spectrosc.*, **131** (12), 1646 (2023).
DOI: 10.61011/EOS.2023.12.58186.5850-23].
- [8] Ashish Tiwari, S.J. Dhoble. *Talanta*, **180**, 1 (2018).
DOI: 10.1016/j.talanta.2017.12.031
- [9] Yanchun Zhao, Miao Chen, Yanan Zhang, Tao Xu, Weimin Liu. *Materials Lett.*, **59** (1), 40 (2005).
DOI: 10.1016/j.matlet.2004.09.018
- [10] M. Foquet, K.T. Samiec, X. Kong, B.P. Chauduri, P.M. Lundquist, S.W. Turner, J. Freudenthal, D.B. Roitman. *J. Appl. Phys.*, **103** (3), 034301 (2008).
DOI: 10.1063/1.2831366
- [11] M.J.K. Klein, M. Guillaumée, B. Wenger, L.A. Dunbar, J. Brugger, H. Heinzelmann, R. Pugin. *Nanotechnology*, **21** (20), 205301 (2010).
DOI: 10.1088/0957-4484/21/20/205301
- [12] Wang Jian, Jing Du. *Appl. Sci.*, **6** (9), 239 (2016).
DOI: 10.3390/app6090239
- [13] K.M. McPeak, S.V. Jayanti, S.J.P. Kress, S. Meyer, S. Iotti, A. Rossinelli, D.J. Norris. *ACS Photonics*, **2** (3), 326 (2015).
DOI: 10.1021/ph5004237
- [14] A. Kadir, C.D. Geddes. *Chemical Soc. Rev.*, **38** (9), 2556 (2009). DOI: 10.1039/B807498B
- [15] Hao Chen, Feng Gao, Rong He, Daxiang Cui. *J. Colloid and Interface Sci.*, **315** (1), 158 (2007).
DOI: 10.1016/j.jcis.2007.06.052