

## Ускорение радиационных переходов в цилиндрической полости: исследование зависимости от положения излучающего диполя на примере хемилюминесценции люминола в полостях тонкой алюминиевой пленки

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

Университет ИТМО,  
Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: tavartanyan@itmo.ru

Поступила в редакцию 03.12.2025 г.

В окончательной редакции 03.12.2025 г.

Принята к публикации 08.12.2025 г.

Представлены результаты численного моделирования ускорения радиационных переходов для молекулы люминола в дипольном приближении при ее нахождении внутри цилиндрических вырезов в тонкой перфорированной алюминиевой пленке. Расчеты проведены с учетом различных ориентаций диполя и его положения внутри полостей. Показано, что рассматриваемая метаповерхность обеспечивает значительное увеличение скорости радиационного распада молекулы, достигающего величин более 45 при приближении диполя к металлической поверхности. Установлены особенности распределения ускорения излучения в зависимости от высоты над подложкой и радиального положения. Спектральный анализ показал хорошее перекрытие максимума фактора Парселла со спектром хемилюминесценции люминола, что подтверждает перспективность предложенной структуры для усиления хемилюминесцентных сигналов в биосенсорах.

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

DOI: 10.61011/OS.2026.02.62694.8841-25

### Введение

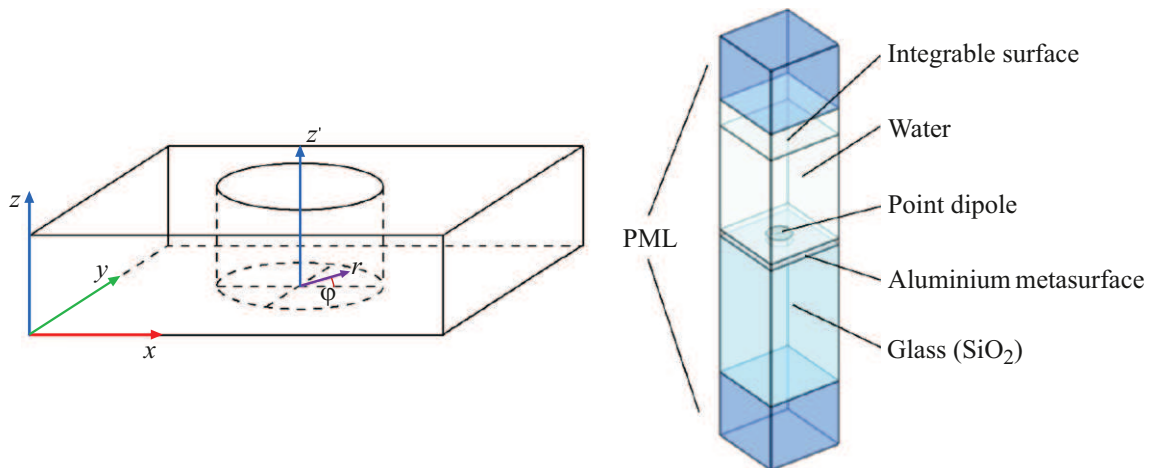
В современном мире обыденностью стало использование материалов и технологий, связанных с люминесценцией. Начиная от привычных люминесцентных ламп и заканчивая сложнейшими технологиями работы QLED-матриц телевизоров, везде люминесценция играет ключевую роль. Повсеместное применение и всесторонние исследования люминесцентных процессов позволяют надеяться, что в скором будущем люминесцентные технологии станут еще доступнее и надежнее, что позволит внедрить их в такую требовательную сферу как биомедицина.

Среди биомедицинских применений люминесценции особое место занимают методы, основанные на хемилюминесценции [1]. С помощью хемилюминесценции можно проводить диагностику различных заболеваний, определять качество фармакологического синтеза и, что особенно важно, наличие в биопробах активных форм кислорода [2–4].

Существенным преимуществом хемилюминесцентных методов по сравнению с другими оптическими методами, применяемыми в биомедицине, служит отсутствие необходимости в источнике света, так как свет появляется в результате самой исследуемой химической реакции. Это позволяет упростить оборудование и уменьшить его размеры, что могло бы привести к его удешевлению и более широкому использованию. К сожалению, квантовый выход хемилюминесценции в биологически

совместимых системах мал [5], что делает задачу его повышения исключительно важной для практических применений хемилюминесценции. Один из перспективных путей повышения квантового выхода хемилюминесценции состоит в ускорении заключительного радиационного перехода, которое может быть достигнуто благодаря эффекту Парселла, т.е. за счет помещения излучающей молекулы в область пространства с измененной плотностью радиационных мод.

Идея увеличения квантового выхода люминесценции, в том числе хемилюминесценции, за счет ускорения радиационных процессов активно развивалась с начала этого века. Обзор ранних работ по этой теме может быть найден в [6]. Усиление хемилюминесценции вблизи различных металлических наноструктур, обладающих резонансами плазмонного типа, было продемонстрировано экспериментально [7–10]. Согласно результатам моделирования [8], ускорение радиационных переходов может быть значительным, однако его величина сильно зависит от положения молекулы относительно наночастицы. В связи с этим представляют интерес расчеты фактора Парселла для структур, в которых можно ожидать более равномерного распределения фактора ускорения радиационных переходов по пространству, которое может быть занято излучающими молекулами. Как показано в [11], перспективной структурой для ускорения радиационных переходов наиболее популярной хемилюминесцентной молекулы — молекулы люминола —



**Рис. 1.** Схема элементарной ячейки, использованной при моделировании. Считалось, что поры полностью заполнены исследуемой средой, показатель преломления которой был принят равным показателю преломления воды.

служит тонкая алюминиевая пленка с периодически расположенными отверстиями.

Настоящая работа посвящена расчету интенсивности излучения дипольного излучателя, моделирующего радиационные переходы в молекуле люминола, в зависимости от его ориентации и положения внутри цилиндрической полости в тонкой алюминиевой пленке. Толщина пленки и диаметр отверстий, расположенных в узлах квадратной решетки, подобраны таким образом, чтобы обеспечить максимальное ускорение радиационных переходов в максимуме хемилюминесценции люминола.

## Материалы и методы

Ускорение радиационных переходов исследуется на длине волны 430 nm — в максимуме полосы хемилюминесценции люминола. Считается, что молекулы люминола с равной вероятностью принимают различные ориентации и занимают различные положения в цилиндрических полостях алюминиевой пленки толщиной 20 nm. Радиусы полостей равны 36 nm, а их центры расположены в узлах квадратной решетки с периодом 230 nm. Алюминиевая пленка располагалась на подложке из плавленого кварца с показателем преломления 1.46. Показатель преломления водной среды, которая заполняла полости и все полупространство над пленкой, был принят равным 1.33. Оптические свойства алюминия взяты из [12]. Выбор геометрических параметров модели обусловлен ранее полученными результатами [11], из которых следует, что подобная структура способна ускорить радиационный распад молекул люминола и приводить к увеличению квантового выхода люминесценции.

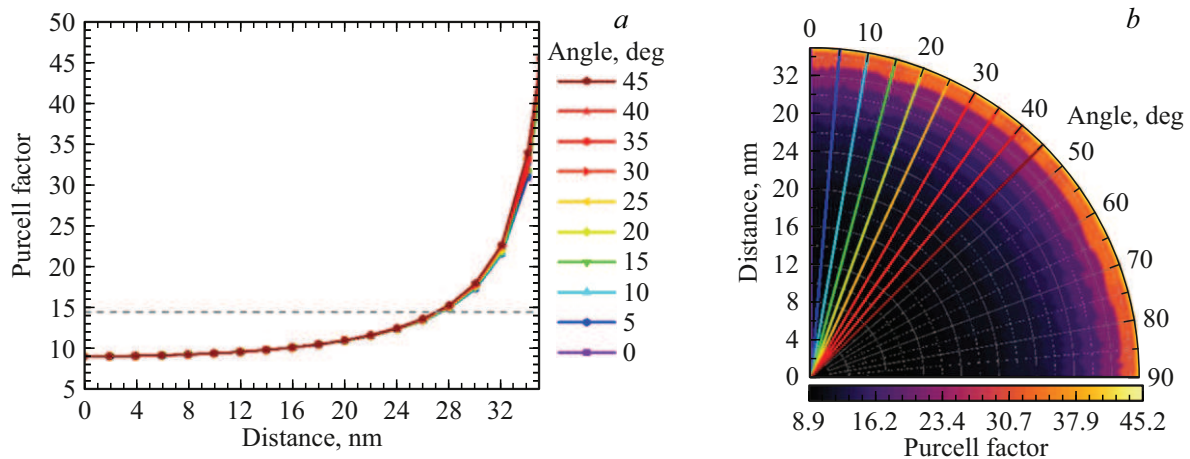
Схема используемой модели представлена на рис. 1. Оптические характеристики рассматриваемой метасurface анализировались в программной среде COMSOL Multiphysics с применением метода конечных элементов. На гранях элементарной ячейки были учтены

условия периодичности Флоке. Фактор Парселла  $F_P$  принимался равным отношению интенсивности излучения в верхнюю полуплоскость диполя определенной амплитуды, помещенного в полость,  $P_{Al}$ , к средней интенсивности излучения произвольно ориентирующегося диполя с такой же амплитудой в водной среде без перфорированной металлической пленки, но в присутствии подложки,  $P_{free}$ , т. е.  $F_P = P_{Al}/P_{free}$ .

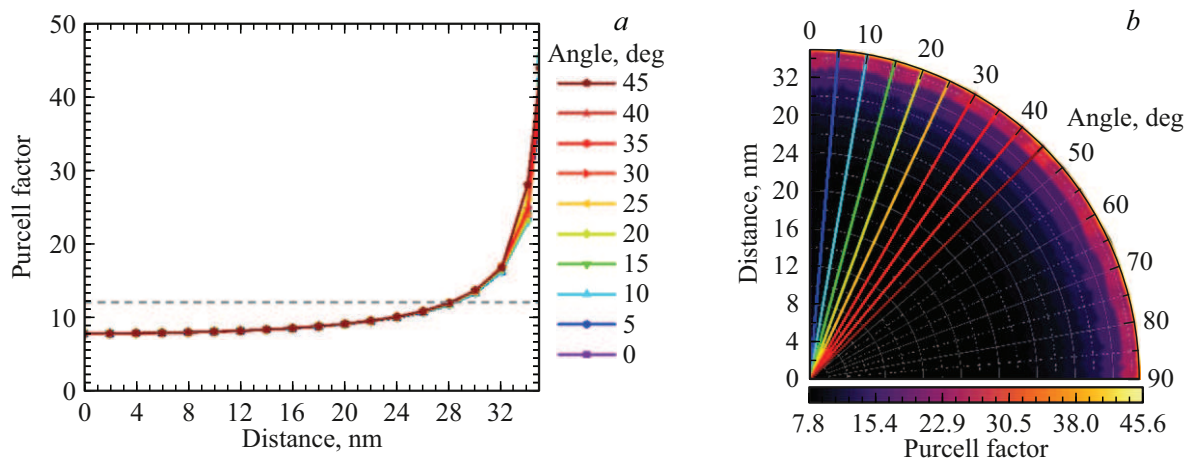
Расчеты были проведены для различных ориентаций и положений диполя внутри полости. Для описания положения диполя использовалась цилиндрическая система координат, начало которой совпадает с центром окружности, образованной полостью на подложке, а ось перпендикулярна подложке. Таким образом, диполь мог находиться на различных высотах от подложки  $z'$  и на различных расстояниях от оси  $r$ . Зависимость результатов расчета от азимутального угла  $\varphi$ , который отсчитывался от оси  $x$ , обусловлена влиянием соседних полостей. Для каждого положения рассчитывались интенсивности излучения диполей, ориентированных вертикально (параллельно оси  $z'$ ),  $P_{all}^v$ , радиально (к оси  $z'$ ),  $P_{all}^r$ , и азимутально (параллельно касательной к ближайшей точке металлической поверхности),  $P_{all}^t$ . Было принято, что все ориентации излучающего диполя внутри полости равновероятны, и по ним производилось усреднение.

Для изучения вариации фактора Парселла в объеме полости он был рассчитан на высотах  $z'$ , равных 1, 10 и 20 nm, радиальных расстояниях  $r$  от 0 до 25 nm с шагом 2 nm и азимутальных углах  $\varphi$  от  $0^\circ$  до  $45^\circ$  с шагом в  $5^\circ$ . Расчеты в большом диапазоне изменения  $\varphi$  не требуются в силу симметрии решетки.

Факторы Парселла не рассчитывались и не представлены в настоящей работе для расстояний от металлических поверхностей, меньших 1 nm, так как в указанной области взаимодействие молекулы с металлической поверхностью приводит к перестройке энергетической



**Рис. 2.** (а) Зависимость усредненного по 3 направлениям фактора Парселла от радиуса  $r$  и от угла  $\varphi$  на высоте  $z' = 1$  nm. Штриховой линией показано среднее значение фактора Парселла на данной высоте, равное 14.4. (б) Цветовая карта сегмента цилиндрического выреза на высоте  $z' = 1$  nm, в которой цветом закодировано значение фактора Парселла, который изменяется от 8.9 до 45.2. Цветные радиальные линии показывают направления в пределах от 0 до  $45^\circ$ , для которых производились расчеты.



**Рис. 3.** (а) Зависимость усредненного по 3 направлениям фактора Парселла от радиуса  $r$  и от угла  $\varphi$  на высоте  $z' = 20$  nm. Штриховой линией показано среднее значение фактора Парселла на данной высоте, которое составляет 12.1. (б) Цветовая карта сегмента цилиндрического выреза на высоте  $z' = 20$  nm, в которой цветом закодировано значение фактора Парселла. Цветные радиальные линии показывают направления в пределах от 0 до  $45^\circ$ , для которых производились расчеты.

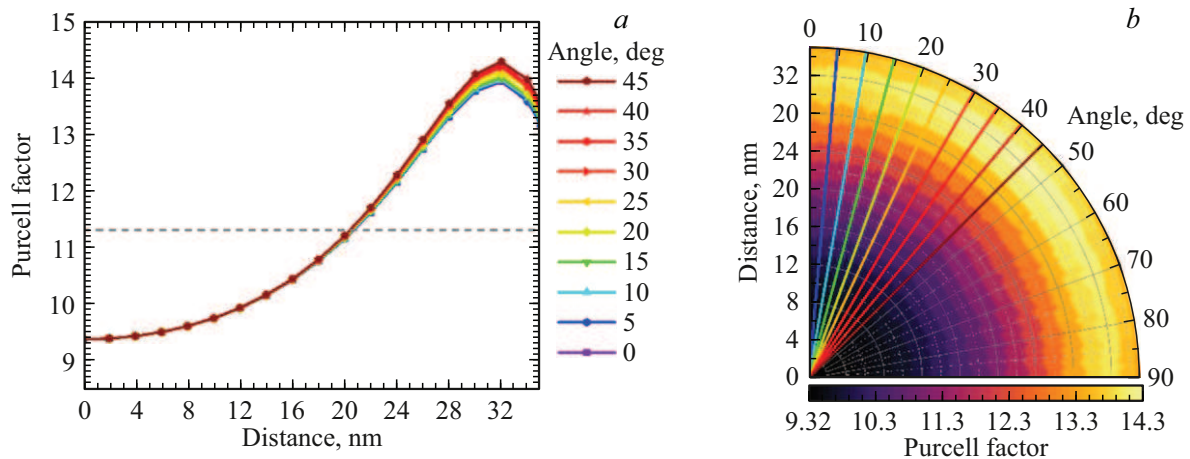
структуры молекулы, которая не может быть описана в рамках электродинамического расчета. Это ограничение не может существенным образом отразиться на результатах, так как исключенный из рассмотрения объем составляет менее 6% от всего объема полости.

### Расчет ускорения радиационных переходов в полостях перфорированной алюминиевой пленки

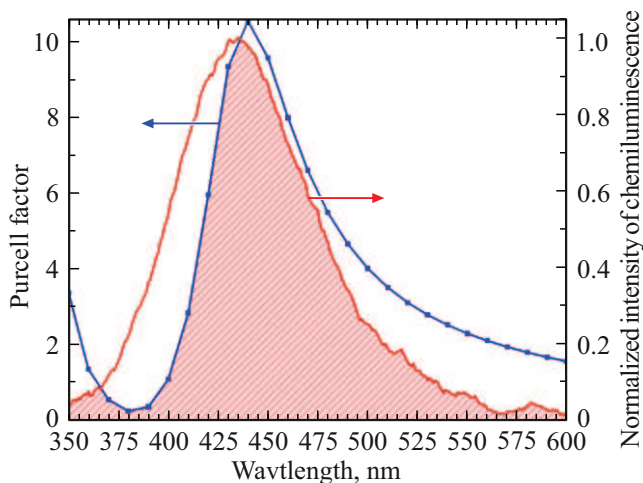
В результате проведенного моделирования были получены зависимости средней величины фактора Парселла от радиуса  $r$  и угла  $\varphi$  на высотах  $z' = 1, 10$  и  $20$  nm. Вблизи подложки при  $z' = 1$  nm (рис. 2) фактор Парселла изменяется от наименьшего значения 8.9 на оси

полости при  $r = 0$  до наибольшего, равного 45.2 вблизи металлической поверхности при  $r = 35$  nm. Зависимость от расстояния хорошо описывается экспоненциальной функцией. При приближении диполя к металлической поверхности фактор Парселла увеличивается более чем в 5 раз. В это же время угловая зависимость практически не наблюдается.

Аналогичные результаты, но с несколько меньшими значениями фактора Парселла получены и на высоте верхнего края пленки  $z' = 20$  nm (рис. 3). Наименьшее значение фактора Парселла, равное 7.8, оказывается у оси цилиндрической полости. По мере удаления от оси и приближения к металлической поверхности фактор Парселла экспоненциально возрастает и на последнем рассчитанном расстоянии от оси  $r = 35$  nm достигает 45.6.



**Рис. 4.** (а) Зависимость усредненного по 3 направлениям фактора Парселла от радиуса  $r$  и от угла  $\varphi$  на высоте  $z' = 10$  nm. Штриховой линией показано среднее значение фактора Парселла на данной высоте, которое составляет 11.3. (б) Цветовая карта сегмента цилиндрического выреза на высоте  $z' = 10$  nm, в которой цветом закодировано значение фактора Парселла. Цветные радиальные линии показывают направления в пределах от 0 до  $45^\circ$ , для которых производились расчеты.



**Рис. 5.** Зависимость фактора Парселла, усредненного по ориентациям излучающего диполя, находящегося в центре цилиндрической полости (синяя кривая, левая вертикальная ось), и нормированный спектр хемилюминесценции люминола (красная кривая, правая вертикальная ось). В выделенной заливкой спектральной области значительная часть хемилюминесцентного излучения люминола испытывает близкое к максимальному ускорение радиационных переходов.

Угловая зависимость аналогичным образом практически отсутствует.

На промежуточной высоте при  $z' = 10$  nm (рис. 4) наблюдаются несколько иные зависимости. Минимум аналогичным образом находится на оси полости и равен 9.3, но вместо монотонного роста при приближении к металлической поверхности на расстоянии от оси  $r = 32$  nm достигается наибольшее значение фактора Парселла, равное 14.3, а при дальнейшем приближении к металлической поверхности он уменьшается. Таким

образом, на данной промежуточной высоте при приближении к металлической поверхности фактор Парселла растет не так сильно, как на крайних высотах  $z' = 1$  и 20 nm.

Поскольку представленные выше результаты были основаны на расчетах для единственной длины волны, соответствующей максимуму полосы хемилюминесценции люминола, представляет интерес зависимость фактора Парселла от длины волны. На рис. 5 спектр фактора Парселла для диполя, расположенного в центре цилиндрической полости ( $z' = 10$  nm,  $r = 0$ ), сопоставлен с нормированным спектром хемилюминесценции люминола. Близость максимумов приведенных спектров и большая площадь их перекрытия подтверждает пригодность моделированной структуры для усиления хемилюминесценции люминола.

## Выводы

Полученные результаты моделирования показывают, что скорость радиационных переходов молекул люминола, помещенных в цилиндрические полости в алюминиевой пленке, существенно возрастает. Усредненный по ориентациям излучающего диполя фактор Парселла во всех случаях возрастает при приближении диполя к поверхности металла и достигает значений выше 45. Установлено, что на высотах 1 и 20 nm, т.е. вблизи подложки и у границы металлической пленки, где находятся ребра металла, наблюдается экспоненциальный рост фактора Парселла при приближении к поверхности металла, тогда как на высоте 10 nm, где ребра отсутствуют, этот рост выражен слабее, а максимум ускорения радиационных переходов смещен от поверхности металла к оси полости. При этом усредненный по ориентациям диполя фактор Парселла очень слабо зависит от

углового положения диполя внутри полости, несмотря на то что цилиндрическая симметрия нарушена из-за влияния соседних полостей периодической структуры. Близость максимума фактора Парселла в зависимости от длины волны излучающего диполя к максимуму спектра хемилюминесценции люминола подтверждает пригодность алюминиевой пленки с выбранными параметрами полостей для ускорения хемилюминесценции, а следовательно, и увеличения ее интенсивности, так как последняя определяется конкуренцией между радиационными и нерадиационными переходами. Способность рассмотренной наноструктуры усиливать хемилюминесцентное излучение делает ее перспективной для повышения чувствительности хемилюминесцентных биосенсоров.

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет 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] M.A. Tzani, D.K. Gioftsidou, M.G. Kallitsakis, N.V. Pliatsios, N.P. Kalogiouri, P.A. Angaridis, N.L. Ioannis, M.A. Terzidis. *Molecules*, **26**(24), 7664 (2021). DOI: 10.3390/molecules26247664
- [2] A. Compagnone, A. Matheussen, L. De Vooght, P. Cos. *Sci. Rep.*, **13**(1), 12203 (2023). DOI: 10.1038/s41598-023-39397-8
- [3] Y. Cao, J. Yang, B. Liu, Z. Li. *Chemical & Biomedical Imaging*, **3**(12), (2025). DOI: 10.1021/cbmi.5c00043
- [4] M. Abdesselem, N. Pétri, R. Kuhner, F. Mousseau, V. Rouffiac, T. Gacoin, C. Laplace-Builhé, A. Alexandrou, C.I. Bouzigues. *Biomed. Opt. Express*, **14**(10), 5392 (2023). DOI: 10.1364/BOE.501914
- [5] M.C. Cabello, F.H. Bartoloni, E.L. Bastos, W.J. Baader. *Biosensors (Basel)*, **13**(4) 452 (2023). DOI: 10.3390/bios13040452
- [6] K. Aslan, C.D. Geddes. *Chem. Soc. Rev.*, **38**(9), 2556 (2009). DOI: 10.1039/B807498B
- [7] 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
- [8] 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].
- [9] Д.В. Кононов, А.В. Палехова, Н.А. Филатов, Н.Б. Леонов, А.С. Букатин, Д.Р. Дададжанов, Т.А. Вартамян. *Опт. и спектр.*, **132**(12), 1300–1304 (2024).
- [10] A. Ramos-Velazquez, A. Belashov, A. Bondarenko, D. Sinev, P. Filatov, D. Kononov, A. Tiushkevich, T. Vartanyan, D. Dadadzhyanov, G. Romanova. *Opt. and Quant. Electr.*, **57**(5), 277 (2025).
- [11] Н.С. Петров, Д.Р. Дададжанов, Т.А. Вартамян. *Опт. и спектр.*, **133**(1), 100–106 (2025). DOI: 10.61011/OS.2025.01.59885.7341-24
- [12] 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