

# Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом

Н.Г.Хлебцов

*Дан краткий обзор современного состояния теоретических и экспериментальных работ по оптическим свойствам металлических частиц с дипольными и мультипольными плазмонными резонансами. Рассмотрены металлические сферы, наностержни, сферические и эллиптические металлические наноболочки. Описана настройка плазмонных резонансов наночастиц за счет изменения их размера, формы, структуры и диэлектрического окружения. Критически проанализирован большой объем данных по применению спектрофотометрии для получения размерной характеристики золотых коллоидных частиц и предложена новая калибровка зависимости их среднего размера от длины волны плазмонного резонанса экстинкции. Обсуждается резкое различие между золотыми и серебряными коллоидами в области малых отклонений формы от сферичности. Впервые приведен пример превышения не только рэлеевского предела для фактора деполяризации рассеяния диэлектрических игл (1/3), но и плазмонно-резонансного предела металлических тонких стержней (3/4). Рассмотрены мультипольные свойства наностержней и универсальный линейный скейлинг длин волн мультипольных резонансов в зависимости от осевого отношения наночастиц. Обсуждаются перспективные современные тенденции в биомедицинских применениях наночастиц с плазмонным резонансом.*

**Ключевые слова:** наночастицы, наностержни, наноболочки, плазмонный резонанс, поглощение и рассеяние света, теория Ми, метод Т-матриц, мультипольные плазмонные резонансы, биомедицинские применения металлических наночастиц.

Содержание

1. Введение . . . . .	504
2. Поверхностные плазмонные резонансы металлических наносфер. Дипольное приближение . . . . .	505
3. Оптическая диэлектрическая проницаемость малых металлических частиц . . . . .	507
3.1. Размерная коррекция модели Друде	
3.2. Размерно-зависимая диэлектрическая функция несферических и неоднородных частиц	
3.3. Поверхностные химические эффекты	
3.4. Квантово-размерные эффекты	
3.5. Эксперименты на отдельных частицах	
3.6. Табличные и модельные диэлектрические функции	
4. Оптические свойства дипольных частиц с плазмонным резонансом . . . . .	511
4.1. Зависимость резонансов коллоидного золота и серебра от размера частиц	
4.2. Золотые и серебряные наностержни	
4.3. Золотые и серебряные наноболочки	
4.4. Оптимизация свойств частиц для биосенсорики	
5. Мультипольные резонансы в металлических наностержнях. . . . .	522
6. Применения в биофотонике . . . . .	524
7. Заключение. . . . .	526
8. Литература. . . . .	526

## 1. Введение

Интенсивное излучение золотых и серебряных наночастиц с плазмонным резонансом (ПР) в современной нанобиотехнологии [1, 2] привело к возникновению новой области исследований – плазмоники [3]. Использование наночастиц благородных металлов для аналитиче-

ских целей в биосенсорике [4] и геномике [5], для визуализации клеточных структур [6] (включая раковые клетки [7, 8]), направленной доставки лекарственных средств [9], усиления иммунного ответа [10] и фототермолиза раковых клеток [11–14] основано на комбинации молекулярного биологического «узнавания» (молекула-зонд + молекула-мишень) и уникальных оптических свойств этих наночастиц в видимой и ИК областях спектра при возбуждении локализованных плазмонов [15].

В нанобиотехнологии используются металлические наночастицы, к поверхности которых с помощью физической адсорбции или ковалентной пришивки прикреплены узнающие биомакромолекулы (например, однонитевые олигонуклеотиды, антитела и т. п.). Такие нано-

**Н.Г.Хлебцов.** Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Россия, 410049 Саратов, просп. Энтузиастов, 13; Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, Россия, 410012 Саратов, ул. Астраханская, 83; e-mail: khlebtsov@ibppm.sgu.ru

структуры называют биоконъюгатами [1] или просто конъюгатами, а процедуру прикрепления биомакромолекул к поверхности наночастиц часто называют «функционализацией» [16]. Таким образом, молекула-зонд конъюгата используется для уникального связывания с мишенью, а металлическое ядро – для визуализации взаимодействия в случае диагностики с помощью резонансного рассеяния света в темнополовой микроскопии [17], как контрастирующий агент – в оптической когерентной томографии (ОКТ) [18] или для тепловой фотодеструкции раковых клеток за счет резкого нагрева наночастиц лазерными импульсами [19].

Резонансные оптические свойства наноструктур, применяемых в биомедицине [1, 2, 20], должны попадать в окно прозрачности биотканей [21]. Спектральная настройка ПР-наночастиц и соотношения между их эффективностями поглощения и рассеяния осуществляется за счет выбора металла, а также изменения размера, формы и структуры частиц [1, 22–25]. До недавнего времени в большинстве приложений использовались коллоидные золотые наночастицы примерно сферической формы [10, 26]. Бурное развитие технологий синтеза наночастиц за последние 10–15 лет [2, 27, 28] предоставило исследователям широкий арсенал возможностей, начиная от хорошо известных теперь золотых наностержней [29–37] и наноболочек [38–41] и кончая экзотическими структурами типа «нанориса» [42], «нанозвезд» [43], «наноожерелий» [44] или «наноклеток» [45].

Малый размер наночастиц по отношению к длине волны видимого света позволяет во многих случаях ограничиться дипольным приближением, разработанным в классических работах Рэля [46] и обобщенным затем Ми [47] для коллоидных сферических частиц золота и Гансом [48] для металлических палочек. В настоящей работе мы рассматриваем применение этого приближения для описания оптических свойств ПР-наночастиц, включая универсальное описание многослойных оболочек на основе принципа дипольной эквивалентности [49] и такие сравнительно малоизвестные свойства, как деполаризация рассеянного света золотыми наностержнями [50] или серебряными частицами [51]. Поскольку результаты моделирования оптических свойств наночастиц существенно зависят от входных данных по диэлектрической функции и ее размерной зависимости (в том числе и за счет квантовых эффектов), мы даем обсуждение этого вопроса чуть более детально, чем это обычно делается в физико-химических работах по оптике металлических наночастиц.

С увеличением размера наночастиц (эквивалентный диаметр около 50 нм) в их спектрах экстинкции и рассеяния наблюдается резонанс квадрупольной природы [52–54]. В частности, для наностержней он расположен между обычными коротковолновым и длинноволновым дипольными резонансами. Для субмикронных наностержней именно мультипольные резонансы определяют структуру видимого спектра [55–57]. Более того, в некоторых случаях мультипольное описание необходимо даже тогда, когда размеры наноструктуры малы по сравнению с длиной волны света. Примером такого необычного коллективного поведения может служить случай металлических бисфер [22, 58, 59], когда для каждой отдельной частицы размером 10–30 нм дипольное приближение является совершенно точным, а для контактирующих или близко расположенных сфер мультипольное

разложение сходится исключительно медленно и требует огромного (более 30) числа мультиполей при моделировании спектров. В отличие от дипольных плазмонов, мультипольные резонансы начали исследоваться только в последние годы, поэтому мы считаем целесообразным обсудить эту тему в данной работе.

Кроме оптики отдельных частиц, большой интерес для нанобиотехнологии представляет коллективное поведение взаимодействующих частиц с ПР [2, 60]; изучение его особенностей включает в себя исследование различных структур, начиная от одномерных цепочек [22, 61–65], необычные оптические свойства которых [66] вызвали недавно полемику в литературе [67–69]. Другим примером является оптика двумерных массивов [70–74], в том числе кластеров сферических частиц на подложке [75] и двумерных планарных ансамблей, сформированных обычными золотыми или полимернопокрытыми сферами [22], бисферами [2, 76], нанополостями [77, 78] или наностержнями [79, 80]. Недавно были обнаружены необычные свойства монослоев серебряных наночастиц в полимерной пленке [81] и на стеклянной подложке [82, 83]. Детальное объяснение коллективных оптических свойств таких наноструктур на основе строгого решения для взаимодействующих частиц на подложке [84] появилось в самое последнее время [85]. Еще раз подчеркнем, что особенности коллективного поведения взаимодействующих наночастиц проявляются уже в самой простой модели двух металлических сфер и системы наноструктура + молекула [86, 87].

Оптические свойства трехмерных металлических кластеров [88–91] представляют большой интерес для нанобиотехнологии с различных точек зрения. Во-первых, они тесно связаны с методом SPIA (sol-particle-immunoassay) [92], различные варианты которого используются для количественного анализа белков (прежде всего – антител) [93–97], лектинов [98], нуклеиновых кислот [99] и других биомолекул [10]. Во-вторых, усиленное поглощение света кластерами частиц в ближней ИК области является важным фактором, определяющим эффективность фототерапии раковых клеток [14, 100]. В-третьих, трехмерные кластеры обладают локальной анизотропией структуры [14, 101–103], поэтому агрегация наночастиц сопровождается иногда необычной трансформацией спектров экстинкции, включая появление резонансного длинноволнового пика [22, 104–109]. Учитывая, что оптика взаимодействующих наночастиц и кластеров представляет собой отдельную и довольно обширную область, мы не обсуждаем коллективные эффекты в настоящей работе.

## 2. Поверхностные плазмонные резонансы металлических наносфер. Дипольное приближение

Спектры поглощения и рассеяния металлических наночастиц характеризуются резонансными UV–VIS-полосами, которые отсутствуют у макрообразцов. Природа этих полос связана с коллективным поведением электронов проводимости в поле световой волны. В электронном газе металлов, как и в плазме, могут возбуждаться коллективные плазменные колебания с частотой  $\omega_p$  в оптическом диапазоне [110]. Плазмоном называется элементарный квант с энергией  $\hbar\omega_p$  [15]. Поскольку плазмоны являются результатом квантования классических

плазменных колебаний, их свойства могут быть выведены из уравнений Максвелла [15, 110].

Поверхностными плазмонами называются коллективные флуктуации электронной плотности на границе обычного диэлектрика с положительной диэлектрической проницаемостью и металла с отрицательной диэлектрической проницаемостью [15]. Возбуждение поверхностных плазмонов светом называется поверхностным плазмонным резонансом (ППР) для планарных структур с бегущими волнами и локализованным поверхностным плазмонным резонансом (ЛППР) для наноразмерных металлических частиц [111]. С этими возбуждениями связаны спадающие (evanescent) поверхностные электромагнитные волны, которые не обязательно локализованы на границе раздела. Следует отметить, что в литературе нет общепринятого определения ЛППР металлических наночастиц. Так, например, в [110] эти резонансы связываются с резонансами нормальных мод, соответствующих векторным гармоникам в мультипольном описании оптических свойств частицы, на виртуальных (комплексных) частотах. В [107] ППР называются «поверхностные моды коллективных колебаний электронной плазмы, возникающие в малых металлических частицах». Слово «локализованный» в этом определении отсутствует. В недавнем обзоре [25] прямо указано, что «ясная и общая интерпретация ППР в металлических наночастицах в настоящее время отсутствует».

Элементарное классическое описание ПР малой металлической сферы состоит в следующем [2, 15, 110]. Электрическое поле электромагнитной световой волны смещает облако свободных электронов и создает некомпенсированные заряды около поверхности частицы и соответствующие возвращающие силы. Как уже говорилось выше, оптический резонанс, связанный с этими колебаниями, называется ЛППР. Происхождение термина «поверхностный» плазмон связано, во-первых, с тем, что возвращающая сила обусловлена поляризацией поверхности наночастицы. Во-вторых, для недипольных мод радиальная компонента электрического поля внутри частицы  $E_r^{(n)}$  изменяется как  $r^{n-1}$  [110], так что с повышением порядка моды ( $n \gg 1$ ) она все сильнее локализуется около поверхности частицы (при  $r = a$ ).

В общем случае собственная частота такого «коллективного» осциллятора не совпадает с частотой волны и определяется многими факторами, включая концентрацию и эффективную массу электронов проводимости, форму, структуру и размер частиц, межчастичные взаимодействия и влияние окружения. Однако для элементарного описания оптики наночастиц с ПР достаточно комбинации обычного дипольного (рэлеевского) приближения и теории Друде [110]. В этом случае поглощение и рассеяние света малой частицей определяются ее электростатической поляризуемостью  $\alpha_0$ , которая вычисляется с использованием оптической диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(\omega)$  (или  $\varepsilon(\lambda)$ ), где  $\omega$  – угловая частота и  $\lambda$  – длина волны в вакууме. Для малой сферы объемом  $V$  и радиусом  $a$  в однородной диэлектрической среде с проницаемостью  $\varepsilon_m$  имеем

$$\alpha_0 = \frac{3V}{4\pi} \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} = a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}, \quad (1)$$

а интегральные сечения поглощения, рассеяния и экстинкции таковы [58, 112]:

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{sca}} = \frac{12\pi k}{a^3} \frac{\varepsilon_m \text{Im}(\varepsilon)}{|\varepsilon - \varepsilon_m|^2} |\alpha|^2 + \frac{8\pi}{3} k^4 |\alpha|^2 \simeq 4\pi k \text{Im}(\alpha), \quad (2)$$

где  $k = 2\pi\varepsilon_m^{1/2}/\lambda$  – волновое число в среде. Подчеркнем, что в формулы для сечений входит не собственно электростатическая, а перенормированная поляризуемость [113]

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + \varphi(ka)a^{-3}\alpha_0}, \quad (3)$$

где функция  $\varphi(ka)$  учитывает эффекты радиационного затухания [114]:

$$\varphi(ka) = 2 + 2(ika - 1) \exp(ika) \simeq -(ka)^2 - i \frac{2}{3}(ka)^3. \quad (4)$$

Для очень малых частиц уравнение (3) сводится к известным приближениям [88, 115]

$$\alpha = a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m - i(2/3)(ka)^3(\varepsilon - \varepsilon_m)}. \quad (5)$$

Следует подчеркнуть, что только с использованием перенормированной поляризуемости можно удовлетворить оптической теореме [110]. Физически появление дополнительного мнимого члена в знаменателе уравнения (5) связано с обратным действием рассеянного поля на осциллирующий диполь, т.е. с работой радиационных сил, приводящих к затуханию осцилляций [114]. Детальное обсуждение различных модификаций поляризуемости в методе DDA (см., напр., [116]) можно найти в диссертации [117].

Далее мы не будем делать различий между электростатической и перенормированной поляризуемостями. В этом приближении экстинкция малой частицы определяется ее поглощением  $C_{\text{abs}} = C_{\text{ext}} = 4\pi k \text{Im}(\alpha = \alpha_0)$ , а вкладом рассеяния можно пренебречь. Из приведенных выше соотношений видно, что поляризуемость и оптические сечения могут иметь сильный резонанс при условии

$$\varepsilon(\omega_{\text{max}} \equiv \omega_0) = \varepsilon(\lambda_{\text{max}}) = -2\varepsilon_m. \quad (6)$$

Оценку частоты ПР можно получить из элементарной теории Друде [110] для диэлектрической функции объемного металла

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{ib}} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_b)}, \quad (7)$$

где  $\varepsilon_{\text{ib}}$  – вклад межзонных электронных переходов;  $\omega_p$  – частота объемных плазменных колебаний свободных электронов;  $\gamma_b$  – объемная константа затухания, связанная со средней длиной свободного пробега электронов  $l_b$  и скоростью Ферми  $v_F$  формулой  $\gamma_b = l_b/v_F$ . Комбинируя приведенные соотношения, получаем

$$C_{\text{abs}} = \pi a^2 \frac{12ka\varepsilon_m}{(2\varepsilon_m + \varepsilon_{\text{ib}})^2} \frac{\omega_p^2(\gamma_b/\omega)(\omega + \gamma_b)^2}{(\omega^2 + \gamma_b^2 - \omega_0^2)^2 + \omega_0^4\gamma_b^2/\omega^2}, \quad (8)$$

где резонансная частота плазмона  $\omega_0$  и соответствующая длина волны  $\lambda_0$  определяются уравнениями

$$\begin{aligned} \omega_{\max} &\equiv \omega_0 = \omega_p [\varepsilon_{ib} + 2\varepsilon_m]^{-1/2}, \\ \lambda_{\max} &\equiv \lambda_0 = \lambda_p [\varepsilon_{ib} + 2\varepsilon_m]^{1/2}. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь  $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p$  – длина волны объемных колебаний электронной плазмы [110]. Вблизи резонансной частоты наша формула (8) сводится к известной формуле контура Лорентца, полученной в пионерских работах [118] и [119],

$$C_{\text{abs}} = \pi a^2 \frac{3ka\varepsilon_m}{(2\varepsilon_m + \varepsilon_{ib})^2} \frac{\omega_p^2(\gamma_b/\omega)}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_b/2)^2}. \quad (10)$$

Уравнение (10) определяет самый первый ( $n = 1$ ) дипольный резонанс сферической частицы. Кроме этого дипольного резонанса возможно также возбуждение высших мультиполей и соответствующих мультипольных резонансов (квадрупольного и т. д.). Для каждой мультипольной моды имеется условие резонанса, аналогичное (6) и соответствующее резонансу квадрупольной поляризуемости и т. д. [111]. Для сферических частиц они соответствуют условию резонансов для парциальных коэффициентов Ми [110]  $\omega_n = \omega_p [\varepsilon_{ib} + \varepsilon_m(n+1)/n]^{-1/2}$ , где  $n$  – номер моды (резонанса).

Для понимания физики ЛППР важно различать два возможных сценария возбуждения высших резонансов. Первый случай соответствует малым, но несферическим частицам неправильной или негладкой формы, когда распределение индуцированных поверхностных зарядов сильно неоднородно и не соответствует дипольному. Это неоднородное распределение генерирует высшие мультиполи даже в том случае, когда размеры системы задомо много меньше длины волны света. Яркими примерами являются частицы кубической формы [25] или две контактирующие сферы [59]. Как уже отмечалось выше, распределение поля около особой точки контакта настолько неоднородно, что мультипольные разложения сходятся исключительно медленно или вообще расходятся.

Второй сценарий возбуждения высших мультиполей реализуется при увеличении размера частицы, когда наблюдается переход от квазистатического режима к радиационному, а в ряде Ми (или ином мультипольном разложении) необходимо учитывать вклад высших сферических гармоник. Например, если для серебряной сферической частицы диаметром 30 нм спектр экстинкции полностью определяется дипольным вкладом и имеет один резонанс, то для сферы диаметром 60 нм появляется четкий высокочастотный квадрупольный пик в дополнение к низкочастотному дипольному пику. Обобщение приведенного анализа на малые несферические и многослойные частицы будет дано в разд.4.

### 3. Оптическая диэлектрическая проницаемость малых металлических частиц

#### 3.1. Размерная коррекция модели Друде

В классическом описании взаимодействие электромагнитной волны с атомами частицы описывается феноменологически в терминах диэлектрической функции (оптической диэлектрической проницаемости)  $\varepsilon(\omega)$ , которая входит в уравнения Максвелла и граничные условия. Спектральная зависимость  $\varepsilon$  обычно известна из табличных данных для массивных (объемных) образцов. С уменьшением размера частицы до размеров, сопоставимых с длиной свободного пробега электронов ( $a \sim l_e$ ),

можно ожидать отклонений феноменологической диэлектрической функции частицы  $\varepsilon(\omega, a)$  от объемных значений  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\omega, a \gg l_e)$ . Конечно, для ультрамалых частиц классическое рассмотрение само по себе становится проблематичным (см. ниже). Тем не менее представляется разумным включить размерные эффекты в скорректированную размерно-зависимую диэлектрическую функцию  $\varepsilon(\omega, a)$  в терминах классического описания, основанного на модели Друде.

Указанное выше дипольное приближение, скомбинированное с моделью Друде, давало удовлетворительное согласие между измеренным и рассчитанным положениями ПР для щелочных металлов (натриевые частицы в кристалле NaCl), но измеренная ширина резонанса (от 0.05 до 0.6 эВ) была значительно больше вычисленного значения (0.02 эВ). Дойл [118] предположил, что измеренные ширины резонансов соответствуют среднему пути пробега электронов (3.6–1.2 нм), ограниченному из-за столкновений электронов с границей частицы. Иными словами, макроскопическая длина пробега электронов в объемном образце должна быть заменена на размер частицы.

Диэлектрическая функция золотых коллоидных частиц со средними размерами 26–30, 13–15 и 3–4 нм впервые была измерена в [120]. Реальная и мнимая части  $\varepsilon$  были получены из измерений поглощения золя (спектрофотометрия) и его показателя преломления (интерферометрия). Для наименьших частиц авторы [120] нашли значительные отклонения от макроскопической диэлектрической функции и объяснили эти отклонения в соответствии с идеей Дойла ограничением длины свободного пробега электронов.

Начиная с этих пионерских работ, концепция размерно-ограниченного пробега электронов была систематически развита для коллоидных частиц серебра, частиц на подложке и встроенных в объемную твердую матрицу [15, 121–126], для золотых частиц, осажденных на стеклянную подложку [127], частиц алюминия в матрице KBr [128] и для теоретического моделирования поглощения серебряных оболочек с диэлектрическим ядром [129]. Несмотря на некоторые небольшие различия в трактовках, общий рецепт включения макроскопических табличных данных и размерных эффектов в размерно-зависимую диэлектрическую функцию состоит в следующем [15, 122, 127, 130]. Пусть  $\varepsilon_b(\omega)$  – макроскопическая диэлектрическая функция, которая может быть найдена в литературе из измерений на массивных образцах [131]. Тогда размерно-зависимая диэлектрическая функция частицы

$$\varepsilon(\omega, a) = \varepsilon_b(\omega) = \Delta\varepsilon(\omega, a), \quad (11)$$

где поправка  $\Delta\varepsilon(\omega, a)$  учитывает вклад размерно-зависимого рассеяния электронов в друдевскую часть диэлектрической функции в соответствии с формулой

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon(\omega, a) &= \varepsilon_b^{\text{Dr}}(\omega) - \varepsilon_p^{\text{Dr}}(\omega, a) \\ &= \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_b)} - \frac{\omega_{pa}}{\omega(\omega + i\gamma_p)}. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь  $\gamma_b = \tau_b^{-1}$  – объемная\* константа затухания;  $\tau_b$  – среднее время пробега электронов в массивном метал-

\* Термин «объемный» означает в данной работе параметр, измеренный на массивных образцах.

ле;  $\omega_{pa}$  – плазменная частота для частицы размером  $a$  (далее будем считать  $\omega_{pa} \simeq \omega_p$ );

$$\gamma_p = \tau_p^{-1} = \gamma_b + \gamma_s = \gamma_b + Av_F/L_{\text{eff}} \quad (13)$$

– размерно-зависимая константа затухания, равная обратному среднему времени пробега электрона в частице  $\tau_p^{-1}$ ;  $L_{\text{eff}}$  – эффективный средний пробег электронов;  $\gamma_s$  – размерно-зависимый вклад в константу затухания;  $A$  – безразмерный параметр, определяемый деталями процесса рассеяния электронов поверхностью частицы (он часто полагается просто равным 1).

Для сферы классическое значение  $L_{\text{eff}} = a$  (изотропное рассеяние) или  $\frac{4}{3}a$  (диффузное рассеяние) [132]. В соответствии с многочисленными экспериментальными и теоретическими исследованиями [15] константа поверхностного рассеяния  $A$  зависит от материала, но не от размера частиц. Здесь следует отметить важное исследование [133], в котором были развиты подходы [120] и [134] для определения диэлектрической функции серебряных частиц различного размера из измерений их оптической экстинкции в области энергий фотонов от 1.5 до 4.5 эВ. Для этой цели в [133] была использована модифицированная версия соотношений Крамерса – Кронига и определены константа рассеяния  $A$  и «объемные» диэлектрические функции золота и серебра, которые давали аккуратный фиттинг для резонансных длин волн и отличались от табличных данных [135]. Для золота было найдено значение  $A = 0.7$ , согласующееся с оценками других авторов. Однако полученное для серебра значение  $A = 2$  было сильно завышено по сравнению с квантово-механическими оценками (см. ниже). Это расхождение можно объяснить поверхностными эффектами от адсорбированных молекул (см. п. 3.3).

Важно отметить, что корректирующая функция (12) оставляет вклад межзонных переходов  $\epsilon_b(\omega)$  неизменным, что представляется оправданным, поскольку вклад  $d$ -электронов в поглощение многих металлов (например, золота) не зависит от размера частиц вплоть до нескольких нанометров. Во всяком случае, межзональные переходы начинают давать вклад в диэлектрическую функцию при энергиях фотонов  $\hbar\omega > \hbar\omega_{ib}$ . Недавно в [136] обсуждалось разделение вкладов свободных и связанных электронов в диэлектрическую функцию очень малых золотых частиц. Были проанализированы две модели для связанных электронов, чтобы получить согласие с измеренными спектрами экстинкции очень малых частиц. В первой модели константа затухания межзонных переходов и ширина энергетической щели служили подгоночными параметрами, а во второй модели использовалась размерно-зависимая плотность электронных состояний. Было показано, что обе модели воспроизводят спектры вплоть до размеров частиц 1 нм.

### 3.2. Размерно-зависимая диэлектрическая функция несферических и неоднородных частиц

Рассмотрим теперь применение модифицированной модели Друде к несферическим частицам. В [132] разработан общий феноменологический геометрический подход для вычисления  $L_{\text{eff}}$  и получено соотношение

$$L_{\text{eff}} = 4V/S, \quad (14)$$

где  $V$  и  $S$  – объем и площадь поверхности частицы. Уравнение (14) может быть применено к однородным

частицам любой формы. Следует особо подчеркнуть, что (14) определяет изотропный средний путь электронов даже для заведомо анизотропной (несферической) частицы. Для несферических частиц (например, эллипсоидов) среднее время пробега электронов может быть положено равным [127]

$$\tau_p^{-1} = \sum_{i=1}^3 \tau_{pi}^{-1} \equiv \gamma_p = \sum_{i=1}^3 \gamma_{pi}, \quad \gamma_{pi} \equiv \gamma_b + 2v_F/x_i, \quad (15)$$

где  $x_i$  – характерный диаметр частицы в направлении  $i$ . Однако, насколько нам известно, подход (15) никогда не был использован.

Для частиц с диэлектрическим ядром и металлической оболочкой предложено аналитическое выражение [129]

$$L_{\text{eff}} = s[2(a/s) - 1]^{1/3}, \quad (16)$$

использованное для моделирования оптических свойств стекла, содержащего серебряные частицы с диэлектрическим ядром. В уравнении (16)  $a$  и  $s$  – внешний радиус и толщина оболочки соответственно. В нашей работе [138] мы использовали формулу, полученную в предположении изотропного рассеяния [137],

$$L_{\text{eff}} = a \left[ \frac{1}{1+x^2} - \frac{x}{2} - \frac{(1-x)(1-x^2)}{4(1+x^2)} \ln \frac{1-x}{1+x} \right],$$

$$x = \frac{a-s}{a}. \quad (17)$$

Для толстых оболочек выражения (16) и (17) дают близкие результаты ( $L_{\text{eff}} \sim s$ ), а для тонких оболочек уравнение (16) дает завышенные значения  $L_{\text{eff}}$  [138].

Результаты [132] были распространены на неоднородные частицы типа наностержней Au/Ag или Au/Ag [139]. Если частица содержит несколько слоев и поверхностей раздела, то константа затухания

$$\gamma_p^i = \gamma_b^i + \frac{v_F^i}{L_{\text{eff}}^i} = \gamma_b^i + \frac{v_F^i}{V_i} \sum_j A_{ij} S_{ij}, \quad (18)$$

где  $v_F^i$  – скорость Ферми  $i$ -го металла;  $S_{ij}$  – площадь поверхности раздела между металлами  $i$  и  $j$ ;  $A_{ij}$  – соответствующие константы рассеяния. Для всей частицы константа затухания находится как средневзвешенное значение от всех вкладов. Хотя эта модель является чисто феноменологическим формальным обобщением (14) без надежного обоснования, авторы [139] показали, что она позволяет объяснить сильное уширение одночастичных спектров для наностержней типа Au (ядро)/Ag (оболочка) в сравнении со стержнями типа Ag/Au.

### 3.3. Поверхностные химические эффекты

Хотя многие оптические свойства малых сферических частиц объясняются на основе рассмотренных выше простых моделей, имеются значительные расхождения между свойствами гидрозолей (особенно в случае серебра) и свойствами золей в других растворителях или композитов в жесткой матрице, связанные с наличием двойного ионного слоя на границе раздела металл – вода. Поверхностные физико-химические эффекты, такие как катодная и анодная поляризация, хемосорбция и т. п., тщательно обсуждаются в обзоре [140]. Эти эффекты могут изменить положение полосы поглощения металлического

коллоида, которая зависит от электрохимических процессов на границе раздела.

Как уже указывалось в п.3.1, константа  $A$  рассеяния серебряного гидрозоля существенно отличается от ее типичного значения (около 1) для других коллоидов. В теоретическом исследовании возможных причин увеличения  $A$  [141] рассмотрено влияние поверхностного слоя адсорбированных молекул на скорость затухания плазмона. На сегодняшний день признано, что конкретное значение  $A$  зависит от металла и локального физико-химического окружения. Так, в [126] показано, что внедрение 2-нм частиц серебра в матрицу  $\text{SiO}_2$  приводит к почти трехкратному увеличению ширины резонанса по сравнению со случаем свободных частиц. Это результат однозначно указывает на то, что ширина резонанса определяется химическими поверхностными эффектами и может быть объяснена в терминах модели Пирсона [141], учитывающей размерные и квантовые эффекты. К сожалению, обычно неизвестно, какие и сколько ионов и молекул воды адсорбируются поверхностью частиц, приготовленных тем или иным способом.

Подводя итог, можно сказать, что ширина резонанса частиц, осажденных на подложку или встроенных в матрицу, должна интерпретироваться с осторожностью, поскольку чистый размерный эффект уширения может быть менее эффективен, чем другие механизмы, и может маскироваться затуханием, обусловленным поверхностными химическими эффектами.

### 3.4. Квантово-размерные эффекты

Уникальные свойства металлических частиц представляют большой интерес в связи со старой проблемой: сколько атомов определяют свойства массивного образца? Типичную наночастицу можно рассматривать как кластер, содержащий сравнительно небольшое количество атомов – от нескольких штук до  $10^5$ . Такие кластеры занимают промежуточное положение между атомами и малыми молекулами, которые требуют полного квантово-механического описания, и массивными материалами, описываемыми классической электродинамикой с материальными уравнениями. Металлические наночастицы являются, таким образом, мезоскопическими объектами, размер их лежит между микроскопическими и макроскопическими масштабами. Поэтому они демонстрируют новые свойства [142], включая дискретный спектр электронных состояний и когерентное движение электронов, движущихся через систему без неупругого рассеяния, нарушающего фазы волновых функций. На языке квантовой механики металлическая наночастица, помещенная во внешнее поле, приобретает коллективные электронные возбуждения, называемые поверхностными плазмонами.

Самый важный вопрос, на который должно ответить квантово-механическое рассмотрение, касается применимости модифицированной модели Друде (п.3.1). Как отмечено в пионерской работе [143], интерпретация ширины поверхностного плазмона в терминах эффекта длины свободного пробега является не вполне корректной из-за появления квантовых уровней, которые определяются граничными условиями на поверхности. С помощью теории линейного отклика и флуктуационно-диссипационной теоремы в [143] получено следующее выражение для размерно-зависимого вклада в константу затухания (см. уравнение (13)):

$$\gamma_a = \frac{3}{4} \frac{v_F}{a} g_{kk} \left( \frac{\hbar\omega_0}{\varepsilon_F} \right), \quad (19)$$

где  $g(x)$  – затухающая функция от энергии плазмона  $\hbar\omega_0$ , нормированной на энергию Ферми  $\varepsilon_F$ , и  $g(0) = 1$ . Неожиданный результат состоял в том, что анализ из первых принципов привел к тому же самому закону  $\gamma_s \sim 1/L_{\text{eff}} \sim 1/a$ , что и принятый на основе простых физических [15] или даже геометрических [132] соображений. После пионерской работы [143] (которая содержала много аппроксимаций) было опубликовано несколько уточнений (см., напр., [141, 144] и ссылки в [15, 133]), но все эти исследования неизменно приводили к закону  $\gamma_s \sim 1/L_{\text{eff}} \sim 1/a$  с небольшими поправками. По сути все квантовые теории приводили к закону затухания (16), но с различными константами  $A$ .

С физической точки зрения размерно-зависимая константа затухания (19) является результатом трансформации поверхностного плазмона в пару частица – дырка через механизм затухания Ландау, который является доминирующим каналом распада для частиц диаметром 1–10 нм [145]. Для больших частиц доминирующим механизмом затухания и уширения линии плазмона становится его взаимодействие с электромагнитным полем. Из уравнения (4) следует, что вклад радиационного затухания изменяется пропорционально объему частицы [15]. Именно поэтому для частиц диаметром менее 10 нм радиационным затуханием можно пренебречь, а в случае диаметра менее 0.5 нм взаимодействие поверхностного плазмона с ионной решеткой может приводить к затуханию коллективного возбуждения, в то время как затухание Ландау не является эффективным механизмом.

Кроме поверхностного рассеяния, имеются и другие квантовые эффекты [146], которые в нашем кратком обзоре мы не рассматриваем. Существующие экспериментальные данные и теоретические расчеты для наноболочек [147, 148] и стержней [149] (см. также ссылки в [15, 150]) доказывают обоснованность использования классической электродинамики, скомбинированной с размерно-зависимой диэлектрической функцией. В этом вопросе мы согласны с мнением авторов [110], что существование оптики ПР частиц вполне адекватно может быть описано в терминах классической электродинамики, дополненной «правильно» сконструированной диэлектрической функцией, которая, в частности, может включать и квантовые эффекты. Интересно также отметить, что плазмоны в металлических наноструктурах обнаруживают некоторую аналогию с электронными волновыми функциями простых атомных и молекулярных орбиталей [151]. Сравнительно недавно было признано, что эта аналогия и концепция «гибридизации плазмонов» [152] может быть эффективно использована для конструирования наноструктур и понимания их свойств.

### 3.5. Эксперименты на отдельных частицах

До тех пор, пока экспериментально изучались частицы в твердых матрицах [15, 110, 153], коллоидных растворах [140, 118–121, 128, 130, 133, 138, 154], суспензиях наноболочек (диоксид кремния/золото) [155, 156] или на подложках [15, 126, 127, 129], между большинством исследователей существовал определенный консенсус в том, что диэлектрическая функция должна быть скорректирована (как описано выше) и что такая коррекция вместе с подходящим решением уравнений Максвелла (теория Ми

[47, 110], DDA [115–117, 157] или метод Т-матриц [158]) дает удовлетворительное согласие измеренных и рассчитанных спектров поглощения и рассеяния.

Однако возможности этих экспериментов на ансамблях частиц были существенно ограничены неоднородным уширением за счет полидисперсности и полиморфности частиц. Недавно было показано, что спектры резонансного рассеяния отдельных частиц можно зарегистрировать с помощью темнопольной микроспектрофотометрии [17, 159]. Этот подход полностью исключает неоднородное ансамблевое уширение и позволяет зондировать «чистые» механизмы затухания [160]. Так, в [161] показано, что ширина спектрального резонанса рассеяния золотых наностержней гораздо меньше ширины ансамблевого спектра и спектра эквивалентных сфер и близка к ширине, рассчитанной из диэлектрических констант объемного золота. Поскольку для межзонных возбуждений золота требуется энергия более 1.8 эВ, было предсказано уменьшенное нерадиационное затухание в случаях наностержней и наносфер для энергий плазмона  $E_{\text{res}} < 1.8$  эВ. Однако в случае больших сфер возрастающее радиационное затухание существенно перекрывает отмеченный эффект межзонных переходов и в итоге приводит к большой ширине линии. Таким образом, добротность продольного резонанса наностержней объясняется резким снижением как межзонного, так и радиационного затухания. Важный результат обсуждаемой работы состоял в том, что поверхностное рассеяние не давало существенного вклада в уширение спектра рассеяния по сравнению с обычно ожидаемыми оценками [161].

Недавно эксперименты работы [161] были воспроизведены в существенно большем диапазоне размеров стержней [162] (кроме того, эта группа авторов исследовала механизмы уширения на отдельных «наноклетках» [163]). Установлено, что ширина линии резонансного рассеяния определяется конкуренцией между радиационным затуханием и поверхностным рассеянием электронов. Для тонких стержней ПР уширялся за счет поверхностного рассеяния, тогда как для толстых стержней доминировал механизм радиационного затухания. Таким образом, измеренная ширина линии состояла из трех вкладов – объемного  $\Gamma_b$ , поверхностного рассеяния электронов  $\Gamma_{\text{surf}}$  [164] и радиационного затухания  $\Gamma_{\text{rad}}$  [164]:

$$\Gamma = \Gamma_b + \Gamma_{\text{surf}} + \Gamma_{\text{rad}} \equiv \gamma_b + A \frac{\nu_F}{L_{\text{eff}}} + \hbar \kappa V. \quad (20)$$

Здесь объемный вклад можно выразить в терминах объемной диэлектрической функции [15],

$$\Gamma_b = \frac{2\varepsilon_2(\omega_0)}{\{\varepsilon_1'(\omega_0)\}^2 + \{\varepsilon_2'(\omega_0)\}^2}^{1/2}, \quad (21)$$

а  $\varepsilon'_{1,2}$  обозначают производные реальной и мнимой частей диэлектрической функции массивного образца. Уравнение (20) давало разумное согласие с измеренными значениями при использовании для вычислений литературных данных  $A = 0.3$  [165] и  $\kappa = 3 \times 10^{-7}$  фс $^{-1}$ ·нм $^{-3}$  [161, 166] (заметим, однако, что для золотых наносфер в [133] получено значительно большее значение  $A$ , равное 0.7). Хотя авторы и подтвердили наличие поверхностного механизма рассеяния для тонких стержней, было высказано предположение, что детальная природа границы раздела (т.е. наличие адсорбционного слоя) не

имеет большого значения. Эта гипотеза нуждается, как нам кажется, в дополнительной проверке.

Здесь уместно также сделать одно важное замечание. Было бы ошибкой рассматривать уравнение (20) как руководство для модификации объемной диэлектрической функции, т.е. включать все три механизма в модификацию  $\varepsilon(\lambda, a)$ . Важно понимать, что радиационное затухание включается в (20) только в рамках дипольной модели. Если же оптические свойства отдельного наностержня рассчитываются электродинамически строго (скажем, с помощью метода Т-матриц), то механизм радиационного затухания будет включен в спектр автоматически, так что диэлектрическая функция должна быть направлена только на поверхностное рассеяние.

Данные [161, 162] для золотых наностержней не дают однозначного ответа на вопрос о роли поверхностного рассеяния. Это же справедливо и для наноболочек золота. Действительно, измерения на суспензиях [155] показали, что поверхностное рассеяние является главным механизмом уширения. Однако ширина одночастичных спектров [167] хорошо объяснялась теорией Ми с объемными константами (т.е. без использования размерной коррекции). Наши эксперименты [156] показали наличие двух конкурирующих механизмов уширения для наноболочек. В случае толстых слоев золота основной механизм связан с неоднородным уширением за счет полидисперсности. Однако для тонких оболочек основной вклад вносит поверхностное рассеяние электронов.

Таким образом, в случае как наностержней, так и наноболочек имеются несколько противоречивые данные. Представляется, что проблема требует дальнейшего экспериментального изучения, поскольку толщины наноболочек в [167] и наностержней в [161] были слишком велики для проявления эффекта ограничения  $l_b$ . Кроме того, одночастичные эксперименты в области малых размеров (где, собственно, и следует ожидать самых интересных эффектов) очень затруднены слабым рассеянием, которое уменьшается как квадрат объема частицы. Именно поэтому недавно были развиты альтернативные подходы, основанные на спектрах поглощения [168–171]. В частности, авторы работы [172] смогли зарегистрировать спектры отдельных частиц размером вплоть до 5 нм. Эти эксперименты однозначно выявили существенный вклад поверхностного рассеяния электронов в механизм уширения. Аналогичное наблюдение было опубликовано недавно для золотых эллипсоидов [173].

Таким образом, по нашему мнению, включение эффектов ограничения длины свободного пробега электронов в модель Друде и использование классической электродинамики единичных или взаимодействующих частиц является вполне надежной основой для конструирования, прогнозирования и применения наноструктур с ПР.

### 3.6. Табличные и модельные диэлектрические функции

В литературе было опубликовано несколько наборов данных для оптических констант золотых пленок [174, 175] и монокристаллического образца [176]. Наиболее полный набор, удовлетворяющий соотношениям Крамера–Кронига, содержится в [177]. Мы использовали в наших работах так называемый второй набор констант [177], который был согласован с данными [178]. В настоящее время наиболее популярный набор данных основан на измерениях, проведенных в [135] и включенных в руководство [131]. На рис.1 показаны спектральные зави-

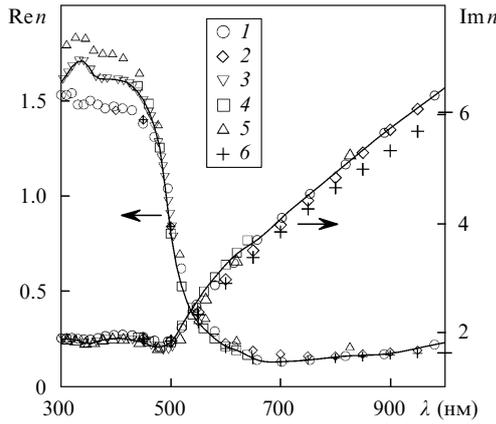


Рис.1. Спектральные зависимости реальной и мнимой частей показателя преломления золота согласно данным [135] (1), [174] (2), [175] (3), [176] (4), [177] (5), [178] (6). Сплошными линиями показаны сплайн-интерполяции (см. текст).

симости реальной и мнимой частей показателя преломления, взятые из разных источников, вместе со сплайном, полученным по аналогии с [130]. В частности, для длин волн 210.4–469.9 нм узлы сплайна взяты из работы [175], для 480–640 нм – из данных [176], для 657.4–1605 нм – из таблиц [135]. Наиболее критичной является область ПР, поэтому мы выбрали данные [176] в соответствии с рекомендациями [119] и нашими собственными наблюдениями [130], свидетельствующими о том, что константы [176] дают наилучшее согласие измеренных и рассчитанных положений резонанса при тщательно измеренных параметрах частиц. В коротковолновом диапазоне данные [175] представляются нам наиболее надежными (см. рис.1), тогда как в области 650–1600 нм мы использовали данные [135].

В соответствии с (14) корректирующая добавка включает и реальную и мнимую части. Однако в целом ряде работ [110, 130, 134, 154] было замечено, что для лучшего согласия с данными спектральных измерений должна быть поправлена только мнимая часть, хотя этот рецепт, строго говоря, не совместим с уравнениями Крамерса – Кронига. Следуя [138], мы использовали выражение

$$\epsilon_2 = \epsilon_{2b} + \Delta\epsilon(a) = \epsilon_{2b} + A \frac{\lambda_p}{L_{\text{eff}}} \left( \frac{v_F}{2\pi c} \right) \left( \frac{\lambda}{\lambda_p} \right)^2. \quad (22)$$

В заключение данного раздела отметим исключительно важный случай, когда вместо табличных данных необходимо использовать аналитическую аппроксимацию типа Друде (12). Подобная ситуация возникает, например, в методе конечных разностей во временном представлении (FDTD) [179], поскольку связь между мгновенным значением индукции и напряженности поля дается интегральной сверткой [114]. Реальное вычисление этой свертки на каждом шаге процедуры FDTD было бы невозможно без аналитического решения. Такое решение допускают только несколько простых моделей для спектральной зависимости диэлектрической функции, включая формулу Друде. Разные авторы приводят различные значения параметров в формуле Друде для металлических частиц. Например, согласно [180] интерполяция данных [135] для золота получается при  $\epsilon_{ib} = 9.5$ ,  $\omega_p = 8.95$  эВ и  $\gamma_b = 0.0691$  эВ. Для серебра набор констант в формуле Друде таков [180]:  $\epsilon_{ib} = 5.0$ ,  $\omega_p = 9.5$  эВ и

$\gamma_b = 0.0987$  эВ. Согласно данным [181] формула Друде аппроксимирует измерения [135] для золота при  $\epsilon_{ib} = 12.0$ ,  $\omega_p = 9.49$  эВ и  $\gamma_b = 0.0708$  эВ. В наших расчетах использовали значения [127]  $\omega_p = 8.55$  эВ и  $\gamma_b = 0.1$  эВ.

## 4. Оптические свойства дипольных частиц с плазмонным резонансом

### 4.1. Зависимость резонансов коллоидного золота и серебра от размера частиц

Коллоидное золото известно со времен античности [27], хотя научное изучение этих наночастиц берет начало от пионерских публикаций Фарадея [182], Жигмонди [183], Ми [47] и Сведберга [184]. Одним из наиболее исчерпывающих обзоров по всем аспектам физикохимии коллоидного золота является работа [27]. История изучения и основные результаты по оптике коллоидного серебра изложены в обзоре Керкера [153]. Поскольку основные аспекты оптики золотых и серебряных коллоидов подробно освещены в литературе [110, 140], мы не приводим хорошо известные спектры (с резонансами около 520 и 400 нм для золотых и серебряных коллоидов) и их зависимости от размера частиц и показателя преломления внешней среды. Вместо этого мы обсудим только некоторые вопросы, представляющие практический или дискуссионный интерес.

Начнем с анализа зависимости эффективности экстинкции от размера (диаметра) частиц  $d = 2a$ . В данной работе, если специально не оговорено, дисперсионной средой является вода с показателем преломления  $n_m(\lambda)$ , рассчитываемым по формуле из [130]. К основным характеристикам относятся факторы эффективности  $Q_{\text{ext, sca}}$  или оптическая плотность  $A_{\text{ext}}$  и интенсивность рассеяния под углом  $90^\circ$  при постоянной весовой концентрации частиц  $c$ :

$$A_{\text{ext}} = 0.651 \frac{cl}{\rho} \frac{Q_{\text{ext}}}{d}, \quad (23)$$

$$I_{90}(\lambda) = 0.651 \frac{cl^2}{\rho d} \left[ \frac{16S_{11}(ka, \theta = 90^\circ)}{3(ka)^2} \right], \quad (24)$$

где  $\rho$  – плотность металла;  $Q_{\text{ext}} = C_{\text{ext}}/\pi a^2$  – фактор эффективности экстинкции;  $S_{11}(ka, \theta)$  – нормированная интенсивность рассеяния под углом  $90^\circ$  (первый элемент матрицы рассеяния Мюллера [110]);  $k = 2\pi n_m/\lambda$  – волновое число в воде. Выражение в квадратных скобках нормировано так, что для рэлеевских частиц оно равно нормированному сечению рассеяния  $Q_{\text{sca}} = C_{\text{sca}}/\pi a^2$ . Формула (24) использовалась также для расчета интегрального рассеяния  $A_{\text{sca}}$  по величине  $Q_{\text{sca}}$ . В тех случаях, когда необходимо было сравнить эффективности для отдельных частиц, мы использовали обычные параметры  $Q_{\text{ext, sca}}$ .

На рис.2 приведены зависимости резонансных значений экстинкции и интенсивности рассеяния для серебряных и золотых частиц от их диаметра. При постоянной весовой концентрации металла наиболее эффективное ослабление достигается для серебряных и золотых частиц с диаметрами около 20 и 70 нм соответственно. Максимальное удельное рассеяние в расчете на единицу массы металла достигается при диаметре 40 нм для серебра и около 100 нм для золота. На рис.2,б дано соотношение между интегральным рассеянием и общей экстинкцией.

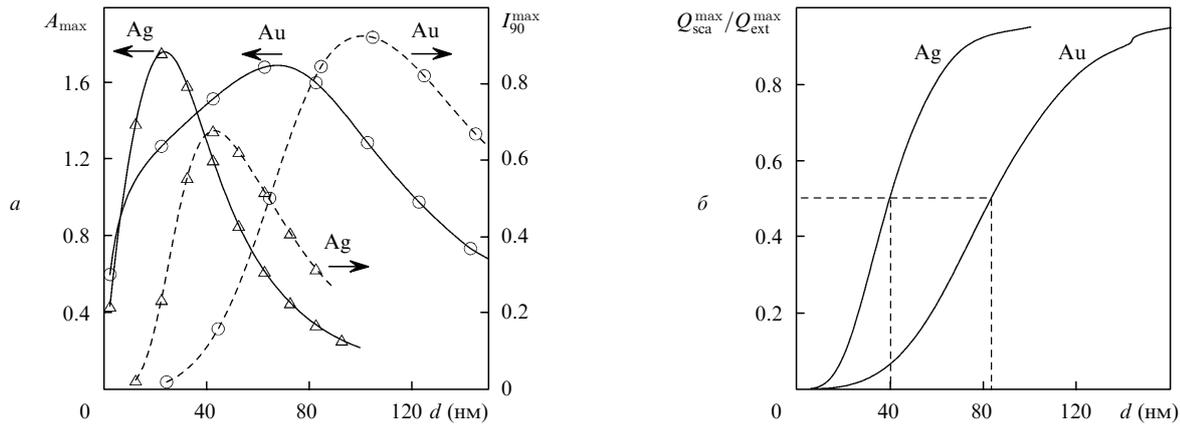


Рис.2. Зависимости от диаметра частиц оптической плотности суспензий и интенсивности рассеяния под углом 90° при постоянных весовых концентрациях золота (57 мкг/мл) и серебра (5 мкг/мл) (а) и отношения интегральных сечений рассеяния и экстинкции серебряных и золотых частиц на длине волны резонанса экстинкции (б).

Малые частицы в основном поглощают свет, а большие – в основном рассеивают [185]. Половинный вклад интегрального рассеяния в экстинкцию, т. е. равенство поглощения и рассеяния, достигается для серебряных и золотых частиц диаметрами 40 и 80 нм соответственно.

Хотя наиболее надежные данные по размерам частиц дает трансмиссионная электронная микроскопия (ТЭМ), в практической работе важно иметь простой и удобный способ оперативного контроля размера частиц. Таким способом является, по нашему мнению, обычная спектроскопия поглощения. На рис.3,а иллюстрируется принцип измерений по зависимости резонансных длин экстинкции и рассеяния от диаметра золотых и серебряных частиц. Размерная зависимость положения резонанса определяется двумя вкладками – размерной зависимостью оптических констант наночастиц в области малых размеров и (для больших размеров) вкладом высших мультиполей с доминирующим рассеянием для частиц диаметром более 40 нм. В частности, резкое изменение зависимости в области  $d \leq 10$  нм для резонансов экстинкции золота (см. вставку на рис.3,а), подтвержденное в экспериментах [130], связано именно с размерной зависимостью оптических констант. Для серебра положения резонансов экстинкции и рассеяния практически не разли-

чаются, тогда как для золота и расчеты (рис.3а), и эксперименты [186–188] показали заметный красный сдвиг резонансов рассеяния по сравнению с резонансами экстинкции.

Основываясь на зависимостях, подобных представленным на рис.3,а, в работе [130] мы предложили калибровочную кривую для определения размера сферических золотых частиц диаметром 5–50 нм, полученным цитратным методом Френса [189]. Надежность этой калибровки была подтверждена другими авторами в независимых экспериментах [190, 191]. На рис.3,б мы приводим новую калибровочную кривую, основанную на наших экспериментальных данных из работ [37, 130] и экспериментальных данных других авторов [192–199], в диапазоне диаметров частиц 3.5–100 нм. Новая калибровка описывается уравнением

$$d = \begin{cases} 3 + 7.5 \times 10^{-5} X^4, & X < 23, \\ [(X - 17)^{1/2} - 1]/0.06, & X \geq 23, \end{cases} \quad X = \lambda_{\max} - 500, \quad (25)$$

где все величины взяты в нанометрах. Формула (25) может использоваться в гораздо более широком (до 120 нм) диапазоне, чем прежняя калибровка [130]. Следует иметь в виду, что форма частиц диаметром более 40 нм,

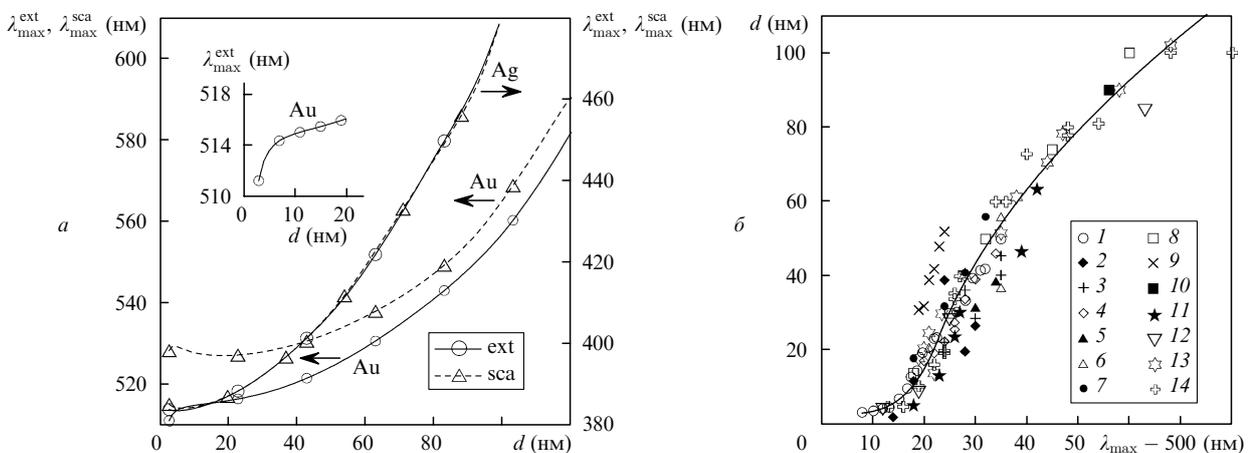


Рис.3. Зависимости резонансных длин волн экстинкции ( $\lambda_{\max}^{\text{ext}}$ , сплошные кривые) и рассеяния ( $\lambda_{\max}^{\text{sca}}$ , штриховые кривые) от диаметра золотых и серебряных частиц (а); б – калибровочная кривая для определения среднего диаметра сферических коллоидных частиц по положению длины волны ПР экстинкции, значками обозначены экспериментальные данные, взятые из работ [130] (1), [192] (2–6), [193] (7, 8), [194, 195] (9), [37] (10), [196] (11), [197] (12), [198] (13), [199] (14); ссылки на оригинальные работы по данным 2–8 см. в [192, 193].

полученных цитратным методом Френса, обычно заметно отличается от сферической. Поэтому эмпирическая калибровка (25) в определенной мере эффективно учитывает эффекты формы.

Соответствует ли калибровка (25) результатам теории Ми? Этот вопрос был тщательно изучен в [130], где было показано, что для согласования измерений и расчетов в области диаметров более 15 нм необходимо учитывать два фактора: распределение частиц по размерам и распределение частиц по факторам формы. Последний эффект впервые был учтен в [130] на основе строгого метода Т-матриц. В области малых размеров имеется аномалия – резкое уменьшение угла наклона калибровки, что объясняется, как показано на рис.3,а (см. также [130]), размерной зависимостью диэлектрической функции золотых частиц.

В 2007 г. были опубликованы работы [198, 199], в которых утверждалось, что данные измерений авторов полностью согласуются с расчетом по теории Ми. На рис.4,а представлена зависимость длины волны резонанса экстинкции по калибровке (25) вместе с расчетом по теории Ми с учетом всех мультиполей. Из рис.4,а следует, во-первых, что экспериментальные данные работ [198, 199] хорошо согласуются с нашей калибровкой (25), но не согласуются, вопреки утверждению авторов, с расчетом по теории Ми. Видно, что данные измерений [198, 199] завышены по сравнению с нашим расчетом по Ми. Отметим, что для расчета спектров авторы [198] использовали формулу из работы [200] для поглощения в дипольном приближении, в то время как в расчетах [199] использовалась полная теория Ми. Из теории [110] и экспериментов по измерению спектров упругого рассеяния известно, что учет вклада рассеяния и высших мультиполей в экстинкцию сдвигает резонанс в красную область. Для частиц диаметром более 40 нм использование дипольного приближения в расчетах должно давать заниженные значения резонансных длин, т. е. расхождение между расчетом и измерениями должно быть еще больше. Поэтому согласие расчетов и измерений в [198] можно объяснить только отличием использованных оптических констант от наших. Этим же, по-видимому, объясняется и расхождение данных [199] с нашим расчетом по Ми. Другим

объяснением может быть отличие нашей диэлектрической функции в расчетах по Ми. Однако наш слайд был тщательно проверен в [130]. Во-вторых, и это самое главное, мы видим, что данные [195], которые резко выпадают из всего массива экспериментальных результатов (рис.3,б) и не соответствуют калибровке (25), отлично совпадают с нашей расчетной кривой по Ми. Таким образом, мы полагаем, что все дело в форме частиц. По-видимому, работа [195] одна из немногих, где удалось добиться идеальной сферической формы и высокой степени монодисперсности частиц, что подчеркивали сами авторы. Именно поэтому наш расчет по Ми отлично согласуется с их измерениями. Во всех остальных случаях необходимо учитывать отклонения формы частиц от сферической. Например, на рис.4,б показан красный сдвиг резонанса слабо несферических частиц (s-цилиндры [37], расчет по методу Т-матриц по сравнению с расчетом по Ми) в зависимости от их эквиобъемного диаметра. На вставке показана увеличенная часть начала кривых вместе с точками, полученными аппроксимацией экспериментальных данных (табл.1 и рис.1 из работы [192]),

$$e = \frac{1}{60} d + 1.06, \tag{26}$$

которые были скомбинированы с калибровкой (25). Хотя мы не получили строгого согласия между измерениями и расчетом, данные рис.4,б однозначно доказывают, что завышение резонансных длин волн связано с формой частиц. Именно поэтому, как нам представляется, эмпирическая калибровка (25) и усредненный многолетний массив экспериментальных данных (рис.3,б) не согласуются с расчетом по Ми. Собственно говоря, это тот самый вывод, который был получен нами в [130].

В области малых размеров данные работы [198] не согласуются с нашими измерениями и расчетами [130]. К счастью, в этом случае мы уверены в своих данных, поскольку измерения работы [199] отлично согласуются с нашими первыми измерениями 1996 г. [130] и однозначно доказывают наличие аномалии в размерной зависимости сдвига ПР, впервые обнаруженной в [130]. Заметим, что для золотых наночастиц диаметром менее 5 нм использование спектрофотометрии для контроля размера име-

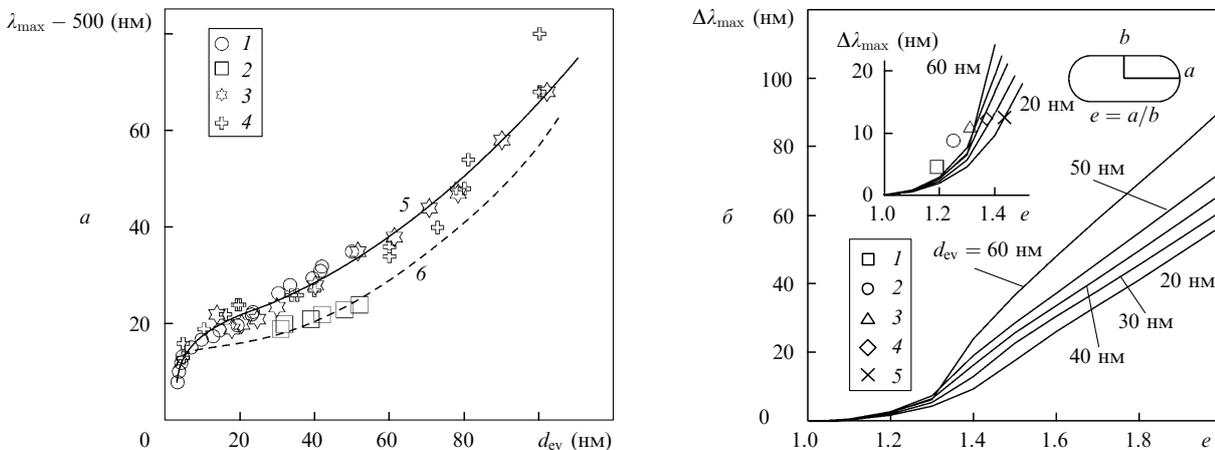


Рис.4. Зависимости длины волны резонанса экстинкции от диаметра частиц по измерениям [130] (1), [195] (2), [198] (3), [199] (4), уравнению (25) (5) и теории Ми (6) (а), а также зависимости сдвига резонансной длины волны  $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}^{\text{exp}} - \lambda_{\max}^{\text{Mie}}$  для s-цилиндров по отношению к резонансу сфер, рассчитанные по методу Т-матриц для частиц с эквиобъемным диаметром  $d_{ev} = 20 - 60$  нм; на вставке показана увеличенная часть начального участка и точки, полученные аппроксимацией экспериментальных данных работы [192] для частиц с  $d_{ev} = 20$  (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4) и 60 нм (5) (б).

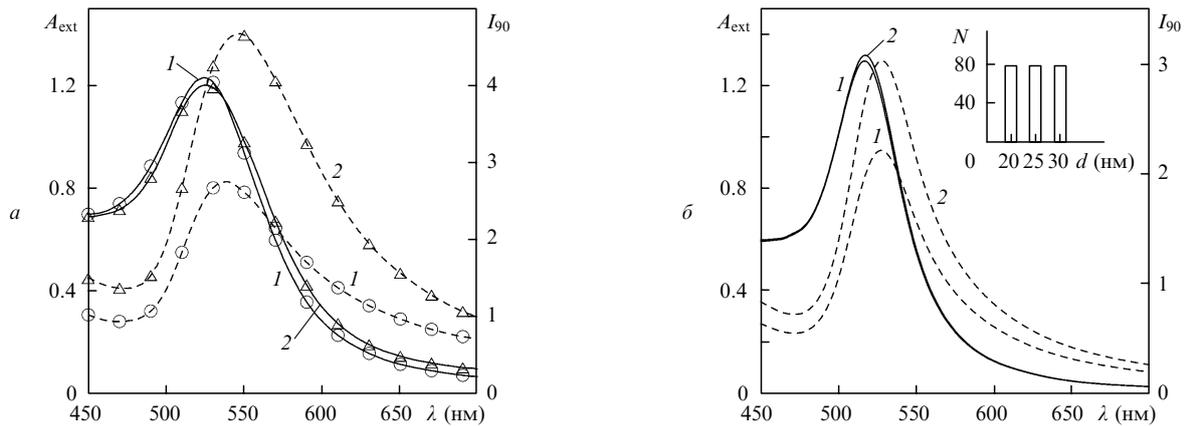


Рис.5. Экспериментальные (а) и теоретические (б) спектры экстинкции (сплошные кривые) и дифференциального рассеяния (штриховые кривые); 1 – исходный золь коллоидного золота с диаметром частиц 25 нм, 2 – смесь с одинаковым количеством частиц диаметром 20, 25 и 30 нм (см. гистограмму на вставке).

ет свои особенности [130]. Эта область была тщательно исследована в работах [136, 154], которые показали, что даже в этих случаях можно использовать спектры поглощения в качестве надежного и удобного инструмента для характеристики среднего по ансамблю размера частиц.

В работах [186–188] был развит новый метод исследования биоспецифических взаимодействий с участием конъюгатов наночастиц коллоидного золота, основанный на измерении спектров дифференциального статического рассеяния света под углом  $90^\circ$ . Принцип метода обеспечивает измерение спектров рассеяния с автоматической коррекцией спектрального поглощения. Мы показали, что размерная зависимость максимума дифференциального рассеяния  $\lambda_{\max}^{\text{sca}}$  может быть использована для морфометрического анализа золотых золь, и отметили существенные различия между экспериментальной зависимостью  $\lambda_{\max}^{\text{sca}}(d)$  и расчетами по теории Ми. Как ясно из изложенного выше, эти расхождения объясняются, прежде всего, отличиями формы частиц от сферической. Другой важный вопрос связан с неоднородным уширением спектров за счет полидисперсности размеров частиц. Этот эффект можно практически использовать как простой оптический тест на полидисперсность или частичную агрегацию. Вопрос заключается в том, какой спектр – экстинкции или рассеяния, предпочтительнее использовать для этой цели. Численное моделирование и экспериментальные исследования показали [187, 188], что метод дифференциального рассеяния в этом отношении имеет неоспоримые преимущества перед спектрофотометрией.

Данный вывод иллюстрирует рис.5,а, на котором показаны спектры экстинкции и рассеяния золотых частиц диаметром 25 нм и смеси трех фракций с одинаковым числом частиц диаметром 20, 25 и 30 нм [187]. Виден разительный контраст в чувствительности спектра рассеяния к дисперсному составу взвеси по сравнению со спектром экстинкции. Теоретическое моделирование (рис.5,б) в принципе согласуется с этим результатом, хотя расчетные спектры существенно уже экспериментальных из-за того, что модель не учитывала полидисперсности самих фракций и, как мы покажем ниже, из-за эффектов формы частиц.

#### 4.2. Золотые и серебряные наностержни

Оптические свойства наностержней малого объема детально исследованы в дипольном приближении, мето-

дом дискретных диполей и методом Т-матриц [12, 23–25, 52, 53, 201–208]. На сегодняшний день основным способом получения золотых наностержней является восстановление золота на зародышах в присутствии цетилтриметиламмония бромида и ионов серебра [32, 33, 37]. На рис.6 приведена ТЭМ-фотография образца NR-655 (целовой синтез на получение ПР около 650 нм). Основная масса частиц может быть описана геометрической моделью цилиндра с полусферическими концами (модель s-цилиндра [52, 203]); именно она в основном использовалась в наших работах. Влияние деталей формы стержней изучено в [23, 52, 206–208].

Наряду с моделью s-цилиндров, удобной аппроксимацией для качественного анализа является эллипсоид с известным аналитическим решением для аксиального тензора поляризуемости [46, 48, 110]

$$\alpha_{\parallel,\perp} \equiv \alpha_{a,b} = \frac{V}{4\pi} \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + (\varepsilon - \varepsilon_m)L_{\parallel,\perp}}, \quad (27)$$

где геометрические факторы деполаризации [110] удовлетворяют соотношению  $L_{\parallel} + 2L_{\perp} = 1$  и для сфер  $L = 1/3$ . В отличие от сферических частиц, формулы типа (10)

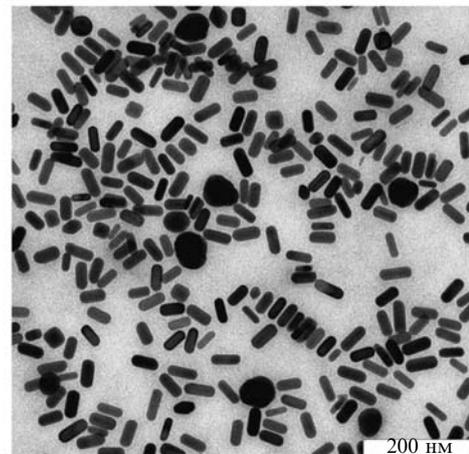


Рис.6. Электронно-микроскопическое изображение образца NR-655 до сепарирования частиц. Основная масса частиц представляет собой цилиндры с полусферическими концами. Имеется также небольшое количество крупных частиц неправильной формы, бипирамид и кубов.

предсказывают теперь появление двух резонансов, соответствующих колебаниям электронов поперек и вдоль оси симметрии частицы. В частности, сверхчувствительная настройка продольного резонанса объясняется модификацией формулы (9)

$$\lambda_{\parallel}^{\max} = \lambda_p [\epsilon_{ib} + (1/L_{\parallel} - 1)\epsilon_m]^{1/2}, \quad (28)$$

которая предсказывает сильный сдвиг резонанса в красную область с увеличением осевого отношения частиц (когда  $L_{\parallel} \rightarrow 0$ , см. ниже).

На рис.7 показаны спектры экстинкции и интегрального рассеяния хаотически ориентированных золотых (рис.7а, в) и серебряных (рис.7б, г) наностержней с эквивалентным диаметром  $D = d_{ev} = 20$  нм и фактором формы 1–6. Для сравнения одночастичной экстинкции и рассеяния используются факторы эффективности. Снова мы видим колоссальные различия в свойствах частиц, обусловленные природой металла. Во-первых, для золота увеличение фактора формы ведет к увеличению резонансной экстинкции примерно в пять раз и к увеличению добротности. Для серебра же наоборот, самый добротный спектр наблюдается для сфер, а резонансная экстинкция для стержней меньше. Во-вторых, при одинаковых объеме и осевом отношении серебряные стержни существенно эффективнее ослабляют и рассеивают свет. Резонансные значения фактора рассеяния у серебряных частиц примерно в пять раз больше, чем у золотых. В-треть-

их, относительная интенсивность поперечного ПР серебряных частиц с фактором формы свыше 2 заметно больше, чем для золотых, где этим резонансом можно просто пренебречь. Наконец, принципиальные различия обнаруживаются для частиц с фактором формы менее 2 (рис.7, в, г). У золотых частиц резонанс смещается в красную сторону и постепенно расщепляется на две полосы с резко доминирующим поглощением в красной области. Рассеяние при этом просто смещается в красную область и увеличивается по амплитуде. У серебряных стержней все иначе. Коротковолновый резонанс дрейфует в синюю сторону и уменьшается по амплитуде, а спектр расщепляется на две четкие полосы. При этом длинноволновая экстинкция остается примерно постоянной; она сопоставима по величине с коротковолновой и смещается в красную область с увеличением несферичности. Спектры интегрального рассеяния и поглощения примерно воспроизводят эти особенности.

Спектры на рис.7, в при малых отклонениях формы частиц от сферической поразительно похожи на спектры полидисперсных или слабо агрегированных взвесей [89]. Таким образом, мы приходим к важному выводу о том, что несферичность и полидисперсность частиц могут давать похожие вклады в неоднородное уширение спектров и маскировать друг друга. В данном случае измерение только спектров рассеяния или экстинкции не позволяет различить эти вклады. Нам представляется, что решить эту проблему можно с использованием эффекта

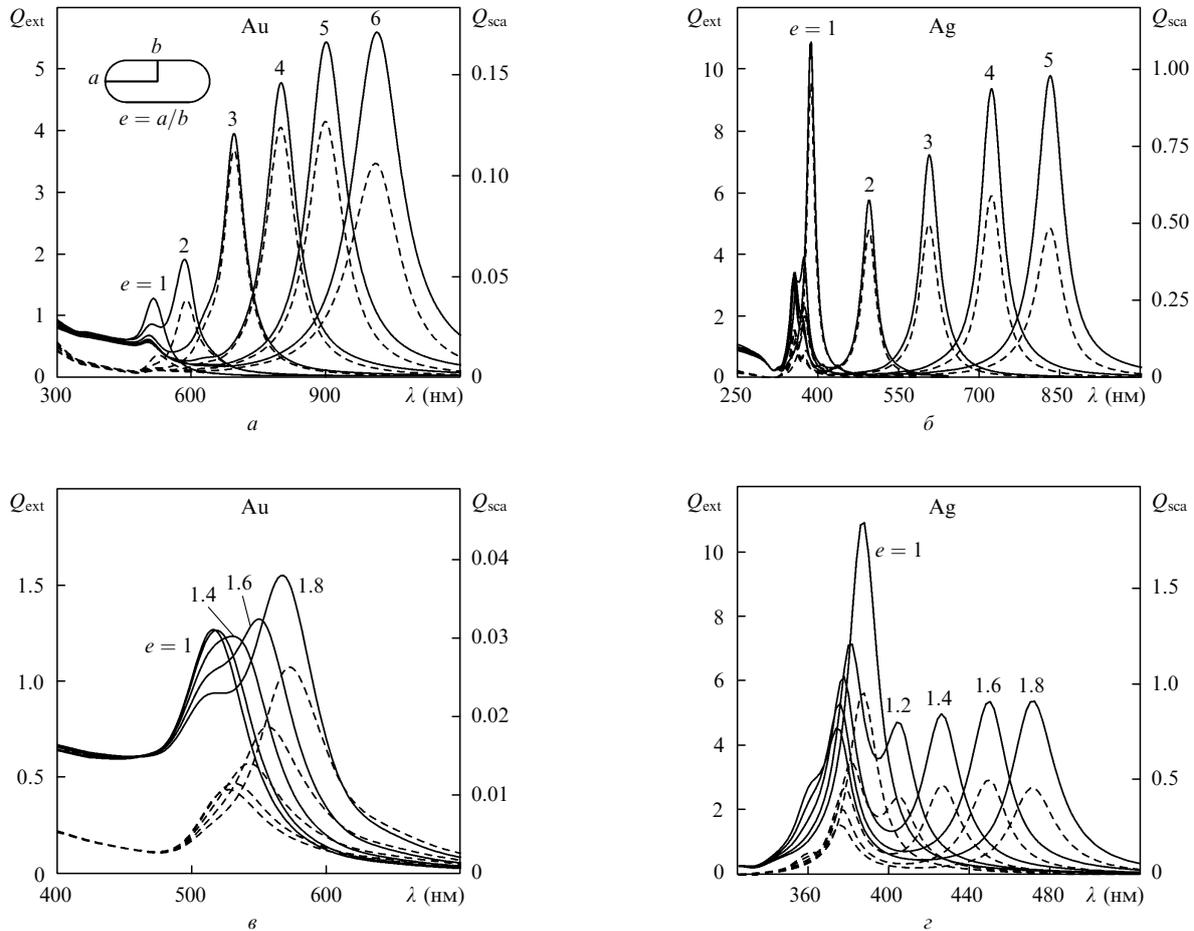


Рис.7. Спектры экстинкции (сплошные кривые) и рассеяния (штриховые кривые) хаотически ориентированных золотых (а, в) и серебряных (б, г) s-цилиндров с эквивалентным диаметром 20 нм и осевым отношением 1–6; на рисунках в, г показана трансформация спектров при небольших отклонениях формы частиц от сферической.

необычно высокой деполаризации рассеянного света, впервые предсказанного и измеренного для золотых наностержней в [50, 203] (для серебряных частиц – в [51]).

В работах [37, 50, 203, 209] мы показали, что измерение степени деполаризации рассеяния лазерного линейно поляризованного света является очень чувствительным тестом на отклонение формы частиц от сферической. В частности, фактор деполаризации, определяемый через кросс- и ко-поляризационные интенсивности рассеяния  $\Delta_{vh} = I_{vh}^{sca} / I_{vv}^{sca}$ , для наносфер диаметром 90 нм (оригинальный «роданидный» протокол синтеза [37]) не подчинялся установленной ранее [50, 203] закономерности возрастания деполаризации для образцов коллоидного золота с диаметрами от 15 до 45 нм. Измеренная степень деполаризации (10 %) была в три раза меньше ожидаемого экстраполированного значения и явно указывала на высокую степень сферичности частиц, что и подтвердил ТЭМ-анализ. Совсем недавно аналогичное применение деполаризации в качестве теста на сферичность образцов было продемонстрировано при измерении одночастичных спектров ко- и кросс-поляризованного рассеяния [210].

Неожиданным результатом работ [50, 203] было обнаружение сверхвысокой резонансной деполаризации, превышающий классический предел  $1/3$  для диэлектриче-

ских частиц [211, 212]. Показано [50], что рэлеевский предел деполаризации ПР-частиц равен  $3/4$ . В предельном случае стержень дает так называемое симметричное рассеяние, описываемое формулой [50, 213]

$$I = I_0^{(s)} \left[ 1 + |e_s e_0|^2 - \frac{2}{3} |e_s^* e_0|^2 \right], \quad (29)$$

где константа  $I_0^{(s)}$  определяется тензором поляризуемости;  $e_0, e_s$  – векторы поляризации падающего и рассеянного света. Очевидно, что в плоскости рассеяния ( $k_0, k_s$ ) фактор деполаризации не зависит от угла рассеяния и равен  $3/4$ . Детальный анализ условий реализации симметричного рассеяния можно найти в наших работах [50, 209], поэтому здесь мы приведем только некоторые обобщающие результаты расчетов (рис.8), включая новые данные для серебряных частиц. На рис.8, *a, б* представлена спектральная зависимость фактора деполаризации для хаотически ориентированных золотых и серебряных *s*-цилиндров с постоянным диаметром  $2b = 15$  нм и осевым отношением  $e = a/b$ , изменяющимся от 1.2 до 5. Очевидно, что объем частиц при этих условиях увеличивается. Спектры для золотых и серебряных частиц похожи в том, что в обоих случаях резонанс деполаризации наблюдается слева от резонанса экстинкции и рассеяния

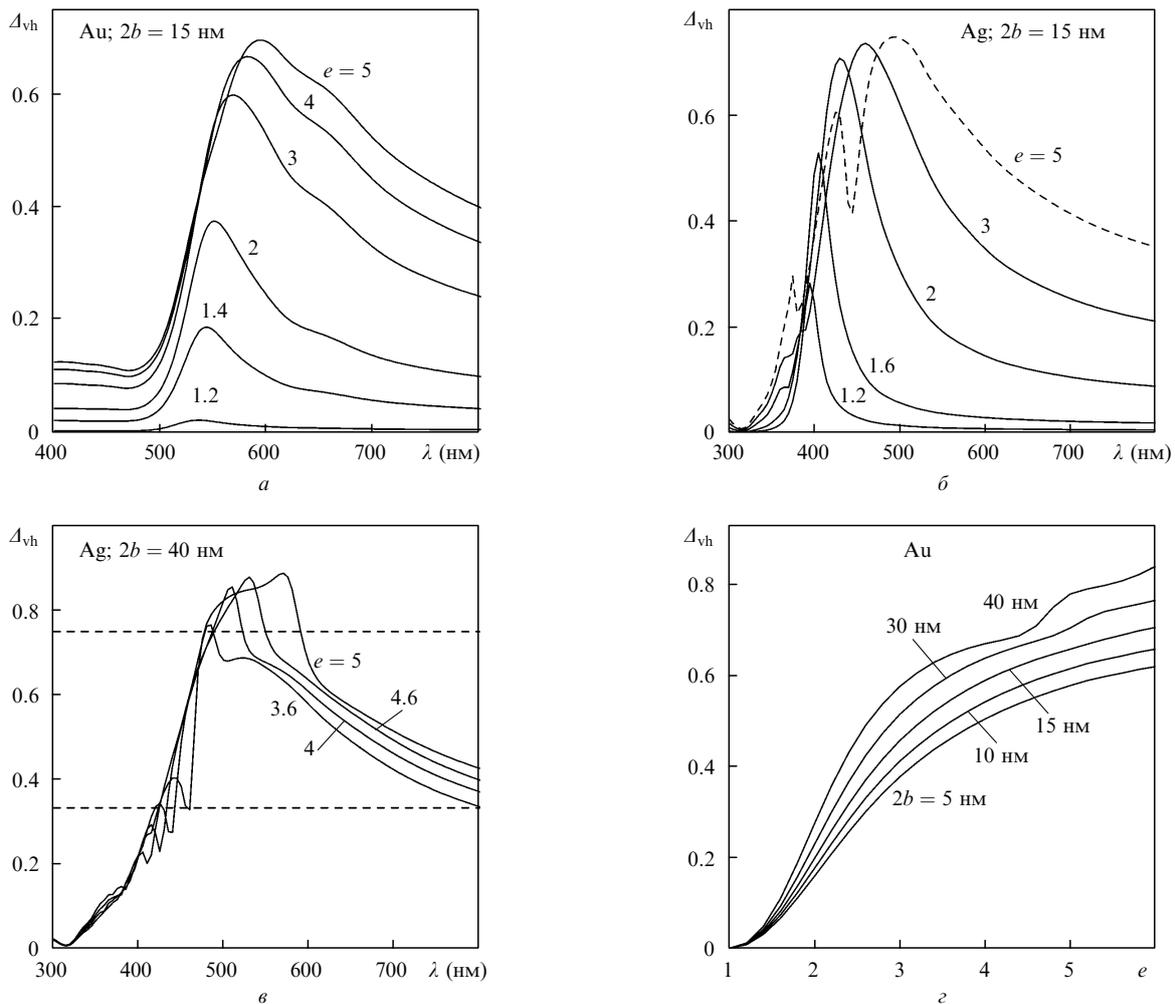


Рис.8. Спектральные зависимости фактора деполаризации для хаотически ориентированных золотых (*a*) и серебряных (*б, в*) *s*-цилиндров с диаметром  $2b = 15$  нм (*a, б*), 40 нм (*в*) и осевым отношением  $e$  от 1.2 до 5. Штриховыми линиями (рисунок *в*) показаны теоретические пределы для диэлектрических игл ( $1/3$ ) и для металлических игл в дипольном приближении ( $3/4$ ), на рисунке *г* дана зависимость фактора деполаризации от осевого отношения для различных диаметров частиц ( $\lambda = 633$  нм).

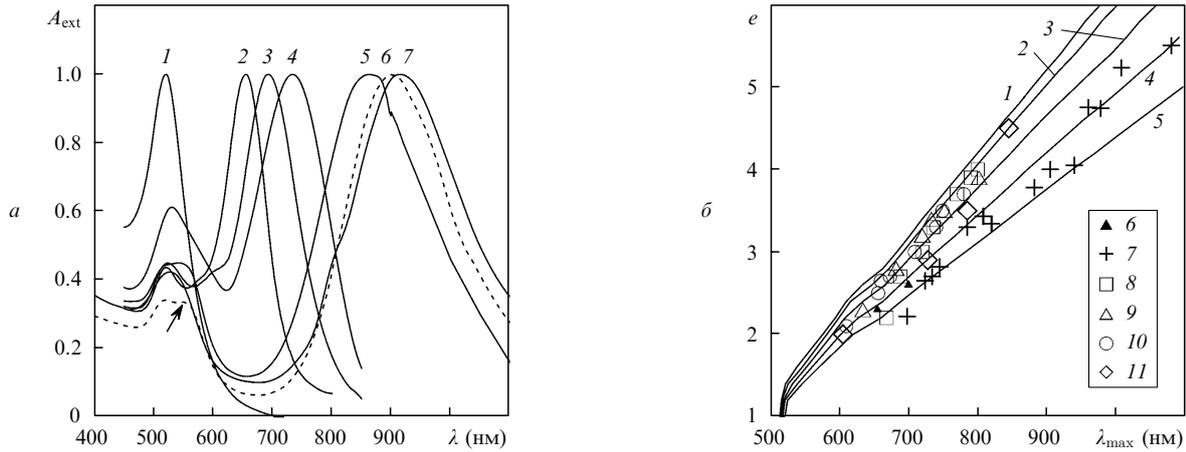


Рис.9. Нормированные спектры экстинкции наностержней с продольным резонансом на 655 (2), 700 (3), 733 (4), 860 (5), 900 (6) и 920 нм (7) (для сравнения представлен спектр экстинкции золотых наносфер диаметром 21 нм (1)), стрелкой на спектре б (штриховая кривая) показан промежуточный резонанс кубических частиц (а); б – калибровочные зависимости для определения осевого отношения частиц по положению продольного ПР  $\lambda_{\text{max}}$ . Расчет по методу Т-матриц для хаотически ориентированных золотых s-цилиндров в воде, диаметр частиц равен 5 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 40 нм (5). Экспериментальные точки – данные наших ТЭМ- и спектральных измерений (б), а также работ [34] (7), [204] (8), [214] (9), [215] (10) и [31] (11).

[50, 51], однако из-за возбуждения мультиполей спектр серебряных частиц имеет более сложную структуру. На рис.8,в мы впервые, насколько нам известно, приводим пример нарушения не только рэлеевского предела деполаризации диэлектрических игл (1/3), но и плазмонно-резонансного предела для металлических тонких стержней (3/4). Толстые стержни диаметром 40 нм с фактором формы более 3.6 имеют фактор деполаризации  $A_{\text{vh}} > 3/4$  в диапазоне длин волн 500–600 нм. Совершенно ясно, что этот новый эффект целиком обусловлен возбуждением высших дипольных мод. Наконец, на рис.8,г показана размерная зависимость фактора деполаризации от осевого отношения для частиц различного диаметра. Кривая для частиц диаметром 5 нм практически не отличается от соответствующей зависимости в дипольном приближении [50].

На рис.9,а приведены спектры экстинкции пяти образцов, синтезированных по методике [32, 33] с небольшими модификациями [37] для настройки резонансов в области 650–950 нм. Отметим, что введенный нами этап сепарирования [203] позволяет уменьшить, но не устранить частицы кубической и примерно сферической формы (см. рис.6 и работу [37]). В [203] впервые было показано наличие промежуточного резонанса около 570 нм в сепарированных образцах, которые на основе данных DDA-моделирования [205] были отнесены к резонансу кубических частиц [37].

Положение продольного длинноволнового резонанса может быть предсказано по величине осевого отношения частиц и, наоборот, по положению резонанса можно с хорошей точностью оценить их среднюю форму. Для примера на рис.9,б приведены калибровочные зависимости для определения осевого отношения частиц по положению продольного ПР. Наряду с расчетом по методу Т-матриц для s-цилиндров различного диаметра приведены наши экспериментальные данные и данные других авторов [31, 34, 204, 214, 215]. С увеличением диаметра частиц результаты строгого решения заметно отличаются от предельной электростатической кривой дипольного приближения (впервые это было показано в [50] для s-цилиндров методом Т-матриц и в [204] для прямоугольных

цилиндров методом DDA). Что касается экспериментальных данных, то большая их часть группируется около расчетной кривой для частиц диаметром 15 нм, хотя результаты [34] лучше согласуются с расчетом для более толстых частиц.

В заключение отметим, что анизотропные рассеивающие характеристики наностержней определяют еще несколько интересных оптических свойств, включая спектральную и поляризационную селективности ориентированных частиц [34], а также сильную зависимость яркости рассеяния света от ориентации наностержней [216, 217]. Наностержни также перспективны в качестве контрастирующих меток, используемых в темнопольной микроскопии рассеяния [218] и когерентной томографии [219]. Совсем недавно появилась работа [210], в которой были представлены спектральные измерения поляризационных свойств отдельных частиц несферической формы. Было показано, что поляризационная одночастичная спектроскопия обладает мощным потенциалом в исследовании взаимодействия наночастиц с раковыми клетками-мишенями.

### 4.3. Золотые и серебряные наноболочки

Золотые наноболочки [2, 41, 220] наряду с наностержнями представляют значительный интерес для биосенсорики [40, 49], иммунодетекции [221, 222], оптической визуализации биообъектов [8] и лазерной фотодеструкции раковых клеток [8, 12, 223, 224]. Заметим, что эффективность наноболочек как меток для фототеромолиза может быть связана не только с их нагревом, но и с формированием взрывных паровых пузырьков [225].

Существующие протоколы синтеза золотых наноболочек с ядром из оксида кремния [2, 41, 220, 226] позволяют получать частицы диаметром 80–400 нм и сравнительно узким распределением по размерам. Резонансное рассеяние частиц таких размеров более чем на порядок превышает рассеяние обычных золотых коллоидных частиц с типичными размерами в диапазоне 10–50 нм [8]. Сверхсильное рассеяние позволяет наблюдать отдельные наноболочки в темном поле микроскопа [2] и открывает путь к созданию высококонтрастных меток для визуализации

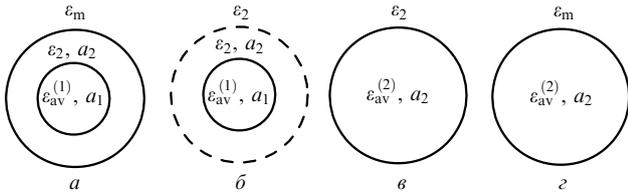


Рис.10. Схема принципа дипольной эквивалентности: *a* – исходная частица  $(\epsilon_{av}^{(1)}, a_1)$ , покрытая внешним слоем  $(\epsilon_2, a_2)$  и встроена в окружающую среду с проницаемостью  $\epsilon_m$ ; *b* – начальная частица в среде с проницаемостью  $\epsilon_2$ , окруженная воображаемой сферой радиусом  $a_2$ ; *c* – эквивалентная частица  $(\epsilon_{av}^{(2)}, a_2)$  в среде с проницаемостью  $\epsilon_2$ ; *d* – эквивалентная частица  $(\epsilon_{av}^{(2)}, a_2)$  в среде с проницаемостью  $\epsilon_m$ .

зации биоспецифических взаимодействий макромолекул-зондов, адсорбированных на частицах, с молекулами-мишенями [227].

Оптические свойства модельных наноблочков в виде двухслойного шара с диэлектрическим ядром легко могут быть рассчитаны с помощью различных программ типа решения Ми [110, 228] или по рекуррентным соотношениям для общего случая многослойных сфер золотых [229] или серебряных [230] частиц. Положение ПР определяется, в первую очередь, отношением толщины оболочки к диаметру ядра, а также диэлектрическими функциями ядра и внешней среды. Несмотря на доступность численного анализа, желательно иметь простой аналитический способ качественной оценки поляризуемости наноблочки и ее дипольных оптических свойств. Формула для поляризуемости двухслойных частиц хорошо известна [110, 211, 212], однако неудобна для практических оценок, не говоря уже о многослойных шарах. Поэтому мы предложили новый подход [49, 231], основанный на принципе дипольной эквивалентности, суть которого состоит в следующем (рис.10).

Рассмотрим некую многослойную частицу радиусом  $a_1$  в среде с проницаемостью  $\epsilon_m$ . Допустим на время, что ее эквивалентная поляризуемость  $\alpha_{av}^{(1)}$ , дающая тот же дипольный момент, что и у исходной частицы, известна. Тогда мы определяем эквивалентную среднюю проницаемость  $\epsilon_{av}^{(1)}$  эквивалентной однородной сферы по аналогии с уравнением (1):

$$\alpha_{av}^{(1)} = a_1^3 \frac{\epsilon_{av}^{(1)} - \epsilon_m}{\epsilon_{av}^{(1)} + 2\epsilon_m}. \quad (30)$$

Для обычной сферы  $(\epsilon, a)$  имеем  $\epsilon = \epsilon_{av}^{(1)} = \epsilon_1$  и  $a = a_1$ . Теперь предположим, что частица  $(\epsilon_{av}^{(1)}, a_1)$  окружена внешним слоем радиусом  $a_2$  с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_2$  (рис.10,*a*). Поляризуемость такой частицы найдем из принципа дипольной эквивалентности. Для этого поместим начальную частицу в среду с  $\epsilon_2$  и окружим воображаемой сферой радиусом  $a_2$  (рис.10,*b*). Затем заменим воображаемую частицу однородной сферой с эквивалентной проницаемостью  $\epsilon_{av}^{(2)}$  (рис.10,*c*), которая имеет равный дипольный момент с частицей на рис.10,*b*. Тогда

$$a_1^3 \frac{\epsilon_{av}^{(1)} - \epsilon_2}{\epsilon_{av}^{(1)} + 2\epsilon_2} = a_2^3 \frac{\epsilon_{av}^{(2)} - \epsilon_2}{\epsilon_{av}^{(2)} + 2\epsilon_2}. \quad (31)$$

Это уравнение определяет эквивалентную проницаемость  $\epsilon_{av}^{(2)}$ . Наконец, если мы поместим новую частицу (рис.10,*c*) в начальную среду с  $\epsilon_m$  (рис.10,*d*), то физические ситуации на рис.10,*a* и *d* будут эквивалентными. Следо-

вательно, дипольные моменты будут равны, и для средней поляризуемости мы имеем

$$\alpha_{av}^{(2)} = a_2^3 \frac{\epsilon_{av}^{(2)} - \epsilon_m}{\epsilon_{av}^{(2)} + 2\epsilon_m}. \quad (32)$$

Ясно, что эта схема может быть рекуррентно продолжена далее для любого числа слоев. Для двухслойной частицы

$$\epsilon_{av}^{(2)} = \epsilon_2 \frac{1 + 2f_{12}\alpha_{12}}{1 - f_{12}\alpha_{12}}, \quad (33)$$

$$\alpha_{12} = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}, \quad f_{12} = \frac{a_1^3}{a_2^3}, \quad (34)$$

что совпадает с известными формулами из [110]. Легко проверить, что для трехслойных частиц метод дипольной эквивалентности также приводит к той же формуле для поляризуемости, что и стандартное (и более громоздкое) решение электростатической граничной задачи. Таким образом, указанное совпадение доказывает обоснованность предложенного метода.

Главное преимущество нашего подхода заключается в том, что теперь мы можем применять обычные формулы для резонансов сферических частиц и для многослойных сфер с эквивалентной проницаемостью. Например, из выражения (32) очевидное условие резонанса  $\epsilon_{av}^{(2)} = -2\epsilon_m$  приводит к формуле для резонансной длины волны [49]

$$\lambda_{max} = \lambda_p(\epsilon_{ib} + 2\varphi\epsilon_m)^{1/2}, \quad (35)$$

$$\varphi = \frac{1}{2} \left[ p_0 + \left( p_0^2 - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_m} \right)^{1/2} \right], \quad (36)$$

$$p_0 = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_m} \left( \frac{3}{4f_g} - \frac{1}{2} \right) + \frac{3}{2f_g} - \frac{1}{2}$$

где  $f_g$  – объемная доля золота в частице. Дальнейший анализ и применение данного подхода к анализу биосенсорного потенциала наноблочек можно найти в статье [49]. Сравнивая формулы дипольного приближения (9), (28) и (35), мы приходим к выводу, что все они имеют структуру типа

$$\lambda_{max} = \lambda_p(\epsilon_{ib} + \varphi\epsilon_m)^{1/2} \quad (37)$$

и различаются только видом функции  $\varphi$ , причем для сфер  $\varphi = 2$ , для резонансов стержня  $\varphi = (L_{||,\perp} - 1)$ , а для оболочек  $\varphi$  определяется уравнением (36). Мы не приводим здесь спектров экстинкции и рассеяния золотых и серебряных оболочек при различных диаметрах ядра и толщинах металла, поскольку, во-первых, они неоднократно приводились в литературе (см. [41, 220, 232, 234]). Во-вторых, качественно зависимость ПР от всех параметров дается простой формулой [49]

$$\lambda_{max} = \lambda_p \left[ \epsilon_{ib} + \frac{3}{f_g} \left( \epsilon_m + \frac{\epsilon_c}{2} \right) \right]^{1/2}, \quad (38)$$

где  $f_g = 1 - a_c^3/a_g^3 \approx 3\Delta a_g/a_s \ll 1$  – объемная доля золота в частице с толщиной оболочки  $\Delta a_g$  и радиусом ядра (например, из диоксида кремния)  $a_c$  с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_c$ . Формула (38) показывает, что крас-

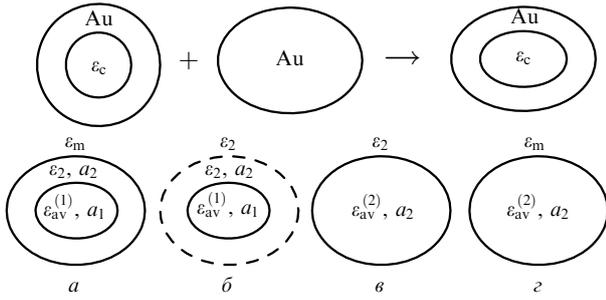


Рис.11. Схема комбинации наночастицы и наностержня (наностержня) для получения эллипсоидальной наночастицы («нанориса»). Нижняя схема поясняет принцип дипольной эквивалентности для эллипсоидальной оболочки (см. подпись к рис.10).

ный сдвиг резонанса наблюдается при уменьшении относительной толщины оболочки, а также при увеличении показателя преломления ядра и внешней среды.

Настройка ПР наностержней и наночастиц обусловлена формой и структурой частиц соответственно. В работе [232] впервые, насколько нам известно, была высказана идея о комбинации этих двух частиц в виде эллипсоидальной наночастицы (рис.11). Такая структура была позже названа «нанорисом» [42]. Принцип дипольной эквивалентности легко можно модифицировать и для таких частиц (рис.11). Рассмотрим два конфокальных сфероида с полюсами  $a_1, b_1$  и  $a_2, b_2$ , где  $a_2^2 = a_1^2 + s^2$ ,  $b_2^2 = b_1^2 + s^2$  и параметр  $s$  определяет переменную толщину оболочки. Для поляризуемости вдоль вытянутой оси частицы уравнения (30)–(32) заменяются на

$$\alpha_{av}^{(1)} = \frac{V_1}{4\pi} \frac{\epsilon_{av}^{(1)} - \epsilon_m}{\epsilon_{av}^{(1)} + (L_1^{-1} - 1)\epsilon_m}, \quad (39)$$

$$V_1 \frac{\epsilon_{av}^{(1)} - \epsilon_2}{\epsilon_{av}^{(1)} + (L_1^{-1} - 1)\epsilon_2} = V_2 \frac{\epsilon_{av}^{(2)} - \epsilon_2}{\epsilon_{av}^{(2)} + (L_2^{-1} - 1)\epsilon_2}, \quad (40)$$

$$\alpha_{av}^{(2)} = \frac{V_2}{4\pi} \frac{\epsilon_{av}^{(2)} - \epsilon_m}{\epsilon_{av}^{(2)} + (L_2^{-1} - 1)\epsilon_m}, \quad (41)$$

где  $L_{1,2}$  – соответствующие факторы деполяризации для внутреннего и внешнего эллипсоидов. Легко проверить, что приведенные решения в частном случае двухслойного эллипсоида приводят к известной формуле для поляризуемости [110]. Из уравнения (41) получаем условие продольного резонанса

$$\epsilon_{av}^{(2)} = -(L_2^{-1} - 1)\epsilon_m, \quad (42)$$

которое содержит в себе оба принципа настройки. Конкретные расчеты спектров экстинкции и рассеяния эллипсоидальных наночастиц в различных диэлектрических средах приведены в [232, 233].

Возможность настройки ПР золотых наночастиц [40, 41, 234, 235] и конъюгирование с различными типами биополимеров позволяет конструировать «мультицветные» метки на основе золотых наночастиц с варьируемыми параметрами структуры. Однако существенным ограничением для создания таких меток является большая полуширина спектров светорассеяния (обычно определяемая как спектральная ширина на половине высоты максимума) [138, 235]. Типичные полуширины спектров резонансного светорассеяния наночастиц равны 150–200 нм [138], поэтому они позволяют создать только две

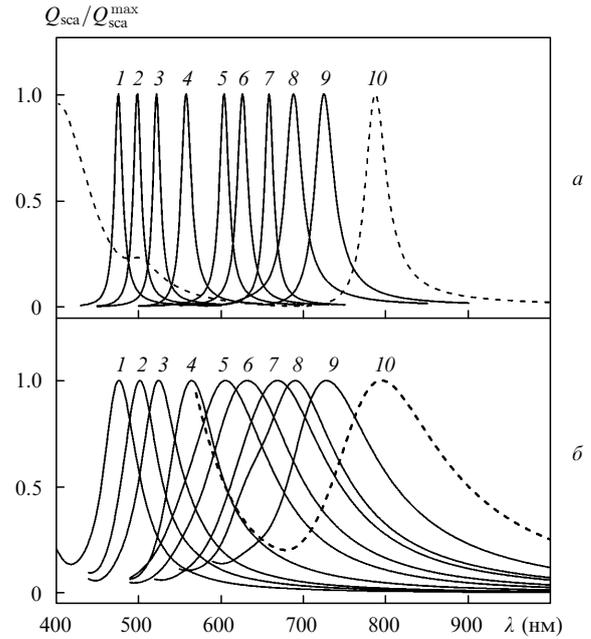


Рис.12. Нормированные спектры интегрального рассеяния, рассчитанные по объемным оптическим константам металлов (а) и с учетом поверхностного рассеяния электронов (б). Цифрами обозначены параметры МДМ-структуры в нанометрах: радиус ядра/материал ядра, толщина оболочки 1/материал оболочки 1, толщина оболочки 2/материал оболочки 2; 1 – 2.5/Ag, 4/SiO<sub>2</sub>, 3.5/Ag; 2 – 3.25/Ag, 3.25/SiO<sub>2</sub>, 3.5/Ag; 3 – 3.5/Ag, 3.5/SiO<sub>2</sub>, 3/Ag; 4 – 4.25/Ag, 2.75/SiO<sub>2</sub>, 3/Ag; 5 – 4/Ag, 4/SiO<sub>2</sub>, 2/Ag; 6 – 4.5/Ag, 2.5/SiO<sub>2</sub>, 2/Ag; 7 – 5/Ag, 3/SiO<sub>2</sub>, 2/Ag; 8 – 4.75/Ag, 2.75/SiO<sub>2</sub>, 2.5/Au; 9 – 5.25/Ag, 2.25/SiO<sub>2</sub>, 2.5/Au; 10 – 5.75/Ag, 1.75/SiO<sub>2</sub>, 2.5/Au.

метки различных цветов в видимом диапазоне и три-четыре метки в диапазоне от видимого до ИК. Кроме свойств простейших наночастиц, интересные оптические свойства могут быть получены для структур типа металл–диэлектрик–металл (МДМ), которые были предложены в [235] как основа для разработки меток с очень узкими резонансами. Однако, как было выяснено позже [138], имеется принципиальное физическое ограничение, связанное с уширением спектра за счет поверхностного рассеяния электронов на границах структуры (см. (17)). На рис.12 для примера приведены спектры интегрального рассеяния трехслойных МДМ-структур, рассчитанные без учета и с учетом поверхностного рассеяния электронов. Детальный анализ результатов работы [138] привел к выводу, что уширение линий практически сводит на нет преимущества трехслойных структур по сравнению с обычными двухслойными наночастицами. Обратим внимание на то, что, кроме уширения резонансного длинноволнового пика интегрального рассеяния, ограничение длины свободного пробега электронов существенно изменяет также коротковолновую часть спектра (см., напр., штриховые кривые 10 на рис.12).

Наш опыт работы с частицами типа SiO<sub>2</sub>/Au показал, что ширина спектральных максимумов экспериментально синтезированных суспензий наночастиц всегда больше ширины, предсказываемой теоретическим моделированием оптических свойств монодисперсных двухслойных частиц по теории Ми.

Неоднородное уширение спектров поглощения золотых наночастиц за счет полидисперсности частиц и размерной модификации диэлектрической проницаемости хорошо известно [155]. В работе [156] теоретически и

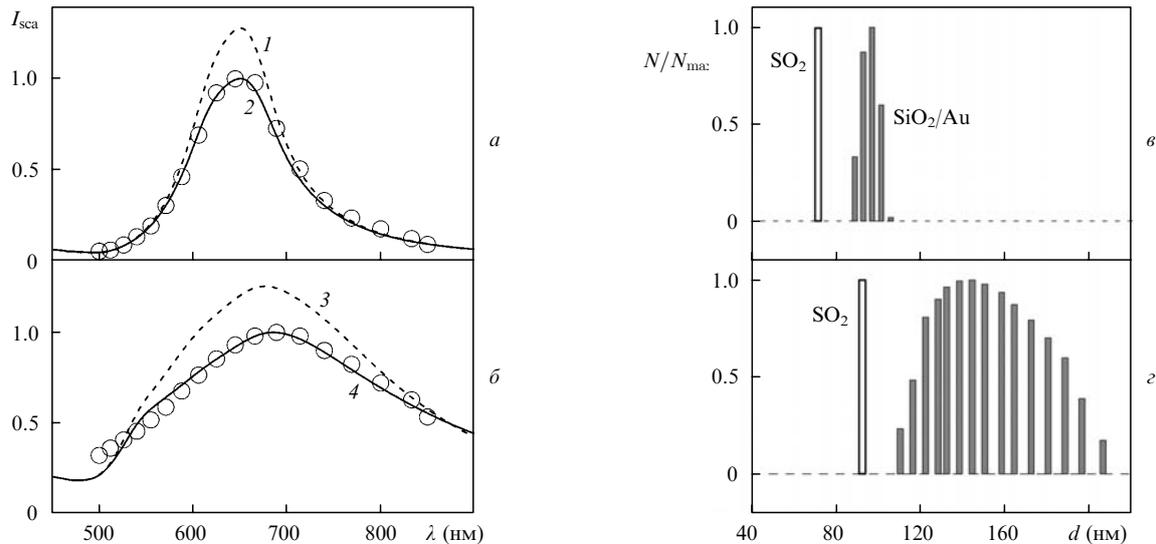


Рис.13. Нормированные экспериментальные (точки) и теоретические (кривые) спектры рассеяния для образцов 1 (а) и 2 (б), а также соответствующие гистограммы распределения по диаметрам частиц SiO<sub>2</sub> и наноболочек SiO<sub>2</sub>/Au образцов 1 (в) и 2 (г). Теоретические кривые рассчитаны для частиц с диаметром ядра 71 (1, 2) и 90 нм (3, 4) и монодисперсной золотой оболочкой толщиной 15 (1, 2) и 30 нм (3) нм без учета (1, 3, 4) и с учетом (2) ограничения длины свободного пробега электронов, а также с учетом распределения по толщинам золотой оболочки (4). Расчетные спектры 1, 2 и 3, 4 нормированы на максимум кривых 2 и 4 соответственно.

экспериментально было исследовано влияние полидисперсной структуры золотых наноболочек и ограничения длины свободного пробега электронов в тонком слое металла на резонансные спектры светорассеяния суспензии двухслойных наночастиц. Расчеты показали, что оба фактора приводят к уширению ПР светорассеяния и к изменению величины максимума. Для экспериментальной проверки расчетов были синтезированы два образца золотых наноболочек типа SiO<sub>2</sub>/Au с диаметром ядра 71 нм и узким распределением по толщинам оболочки (среднее значение 15 нм, образец 1, рис.13), а также с диаметром ядра 180 нм и широким распределением по толщинам оболочки (среднее значение 30 нм, образец 2). Размеры ядра, толщина и полидисперсность структур наночастиц оценивались методом динамического рассеяния света (ДРС). Моделирование оптических свойств наночастиц с параметрами, основанными на данных ДРС, позволяет получить хорошее согласие экспериментальных и теоретических спектров (рис.13). В случае образцов типа образца 1 основной механизм уширения был связан с ограничением длины свободного пробега электронов, а распределение по толщинам оболочки можно было не учитывать. Для образца 2 неоднородное уширение спектра рассеяния в основном определялось полидисперсностью, и при моделировании спектров можно было пользоваться объемными константами золота. Эти эксперименты показали, что для исследования механизмов уширения спектров предпочтительнее все же измерять одночастичные спектры рассеяния наноболочек, как это было сделано в [167].

Наряду с отмеченными выше эффектами другим фактором, влияющим на уширение спектра, является несовершенная (шероховатая) структура оболочек. На рис.14 дано изображение наноболочек в сканирующем электронном микроскопе. Видно, что восстановление золота на первичных зародышах приводит в данных условиях к формированию бугристой поверхности. Влияние различных типов неоднородностей наноболочки на спектры экстинкции было тщательно исследовано в [180]. Можно

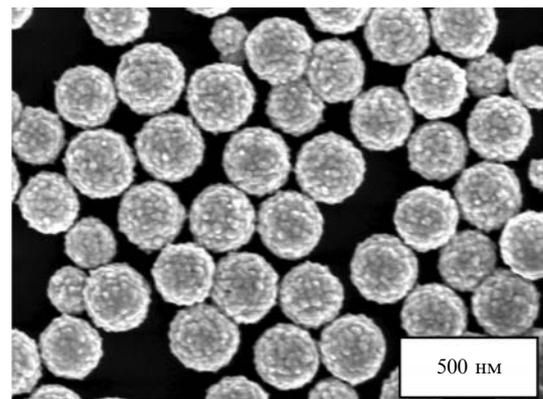


Рис.14. Сканирующее ЭМ-изображение наноболочек SiO<sub>2</sub>/Au с размерами 210/15 нм.

сказать, что этот эффект приводит к повышению коротковолновой и длинноволновой экстинкции и к уширению спектра в целом.

#### 4.4. Оптимизация свойств частиц для биосенсорики

Задача оптимизации чувствительности конъюгата к изменению локального диэлектрического окружения была теоретически исследована для золотых [228, 229] и серебряных [230] наночастиц, а также для наноболочек SiO<sub>2</sub>/Au, покрытых неоднородным полимерным слоем [49, 236]. Качественно зависимость ПР от диэлектрического окружения можно понять из общей формулы (37). Небольшое изменение показателя преломления внешней среды  $\Delta n_m$  будет приводить к спектральному сдвигу резонанса, который описывается универсальной формулой [37]

$$\frac{\Delta \lambda_{\max}}{\lambda_{\max}} = \frac{\Delta n_m}{n_m} \left( 1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda_{\max}^2} \epsilon_{ib} \right). \quad (43)$$

Замечательной особенностью этой формулы является то, что все параметры частиц входят в нее универсальным

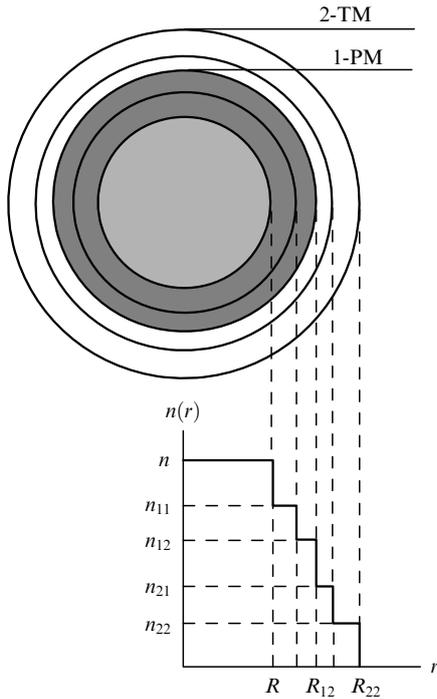


Рис.15. Модель конъюгата с металлическим ядром, первичной оболочкой 1 с молекулами-зондами 1-PM и вторичной оболочкой 2 с молекулами-мишенями 2-TM. Неоднородная структура каждой оболочки моделируется произвольным числом однородных слоев.

образом через длину волны резонанса, а свойства материала определяют только два параметра – плазменную длину волны и вклад межзонных переходов в диэлектрическую функцию. Приблизительно мы получаем простое правило: относительный сдвиг резонанса пропорционален относительному изменению показателя преломления среды с коэффициентом пропорциональности  $\sim 0.5$ . Формула (43) была проверена в наших экспериментах с глицериновыми суспензиями наностержней [37] и по данным [214]. Другой подход к аналитическому исследованию биосенсорного потенциала различных частиц был развит в работе [237].

Обсудим кратко данные для сфер и оболочек. На рис.15 показана модель конъюгата с металлическим ядром, первичной оболочкой 1 с молекулами-зондами

(1-PM, probing molecules) и вторичной оболочкой 2 с молекулами-мишенями (2-TM, target molecules). Неоднородная структура каждой оболочки может моделироваться произвольным числом однородных слоев (на рис.15 показан случай с двумя слоями для каждой оболочки). В качестве параметров оптимизации использованы абсолютные изменения оптической плотности и интенсивности рассеяния конъюгатов с первичной оболочкой (индекс 1) и после присоединения молекул-мишеней (индекс 2):

$$\Delta A_{21}(\lambda) = A_2(\lambda) - A_1(\lambda), \quad \Delta I_{21}(\lambda) = I_2(\lambda) - I_1(\lambda). \quad (44)$$

Максимальная чувствительность изменения экстинкции к формированию адсорбционного слоя молекул наблюдается для золотых частиц с диаметрами 40–50 нм, и серебряных частиц диаметром около 30 нм (рис. 16). В случае измерения рассеяния соответствующие максимумы кривых наблюдаются при диаметрах 80 и 40 нм. Зависимость спектрального сдвига ПР описывается универсальной функцией отношения толщины слоя к размеру частиц, которая была получена независимо в работах [228, 238]. Экспериментальные данные по размерной оптимизации чувствительности ПР к диэлектрическому окружению были опубликованы в [97, 239] и в целом подтвердили выводы нашего теоретического анализа.

Биосенсорный потенциал золотых оболочек был исследован в работе [49]. На первый взгляд, кажется, что ПР оболочек должен быть существенно более чувствителен к изменению диэлектрического окружения. Однако, вопреки ожиданиям, различия между однородными частицами и оболочками оказались не слишком велики. Расчеты дифференциальных спектров  $\Delta A_{12}(\lambda)$  и  $\Delta I_{12}(\lambda)$  показали, что в целом изменения экстинкции и рассеяния для обоих типов частиц примерно одного порядка и что эти спектры можно использовать для детектирования биоспецифических взаимодействий на поверхности частиц. Максимальная чувствительность к формированию слоя молекул-мишеней была найдена для отношений толщины металлической оболочки к ее внешнему радиусу в диапазоне 0.2–0.4.

В работах [232–34] впервые были сопоставлены данные по изменению ПР экстинкции и рассеяния для нескольких эквивалентных моделей, включая шары, сфери-

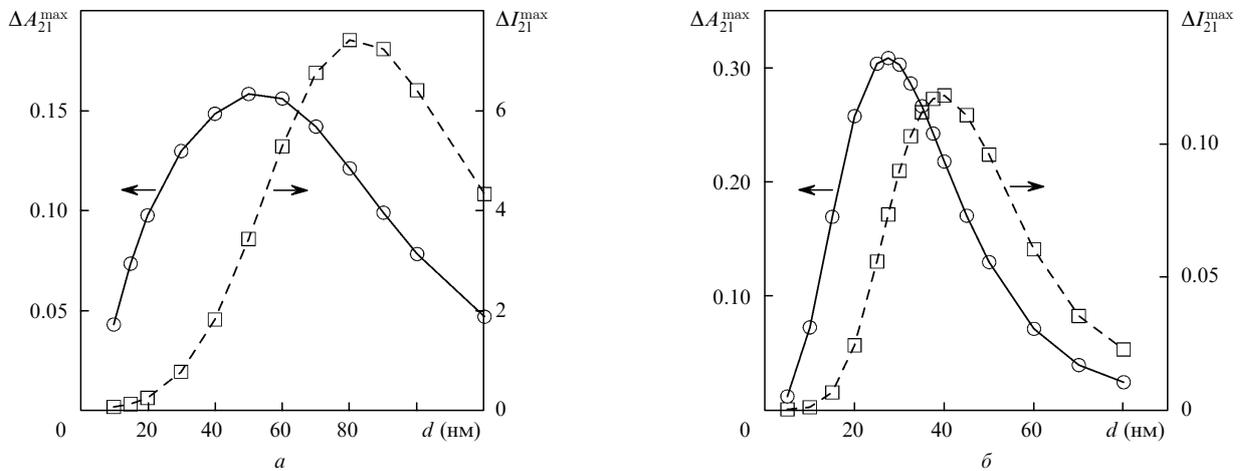


Рис.16. Зависимости изменений максимумов экстинкции  $\Delta A_{21}^{\max}$  и рассеяния  $\Delta I_{21}^{\max}$  от диаметра золотых (а) и серебряных (б) частиц. Расчет сделан для модели: толщины слоев первичной оболочек  $s_{11} = s_{12} = 2.5$  нм, показатели преломления  $n_{11} = 1.50$ ,  $n_{12} = 1.45$ , толщины слоев вторичной оболочки  $s_{21} = 2$  нм,  $s_{22} = 3$  нм, показатели преломления  $n_{21} = 1.45$ ,  $n_{22} = 1.40$  (см. рис.15).

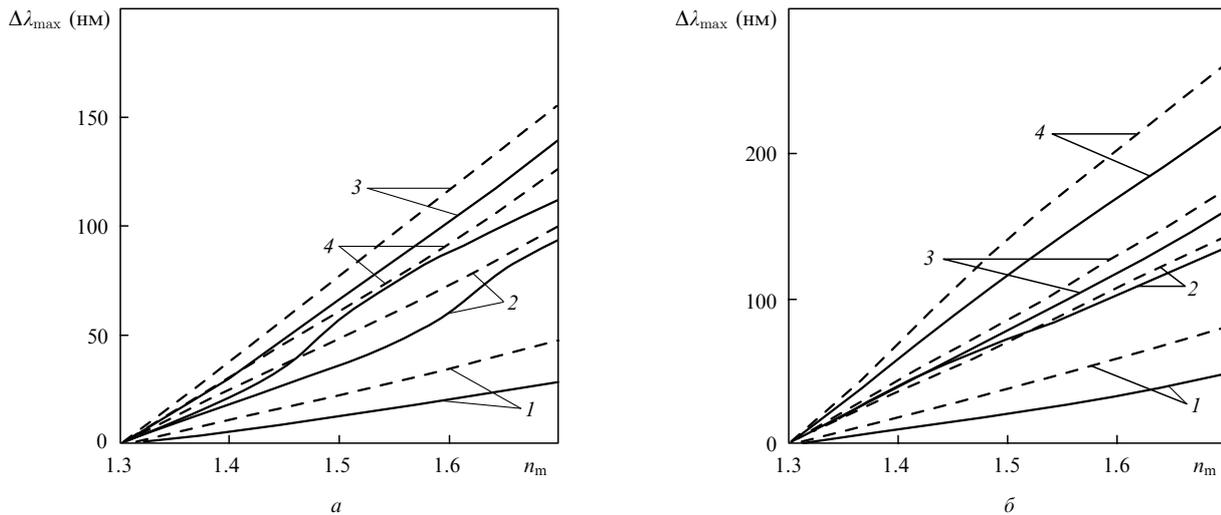


Рис.17. Зависимости спектрального сдвига резонанса золотых (сплошные кривые) и серебряных (штриховые кривые) наночастиц от показателя преломления внешней среды:

1 – сферы; 2 – сфероиды; 3 – бисферы с эквивалентным диаметром 15 (а) и 60 нм (б); 4 – нанооболочки толщиной  $s = 2$  нм с диаметром внутренней полости 15 (а) и 60 нм (б).

ческие и эллиптические нанооболочки, наностержни в виде эллипсоидов и  $s$ -цилиндров, а также бисфер. Последняя модель была выбрана из-за наличия особой точки контакта, в которой поле взаимодействующих частиц очень велико и сильно неоднородно. На рис.17 приведен обобщенный результат расчетов, который приводит к следующим выводам. Для наночастиц с эквивалентным диаметром 15–60 нм максимальные сдвиги ПР при изменении показателя преломления внешней среды наблюдаются для бисфер или ультратонких (2 нм) оболочек и последовательно уменьшаются в ряду бисферы – нанооболочки –  $s$ -цилиндры (сфероиды) – сферы. С увеличением толщины частиц их сенсорные свойства приближаются к таковым для шаров. При прочих равных условиях резонанс серебряных наночастиц имеет большую чувствительность к диэлектрическому окружению.

## 5. Мультипольные резонансы в металлических наностержнях

По сравнению с многочисленными данными по дипольным свойствам наностержней, опубликованными в последние годы, количество данных по мультипольным резонансам довольно ограничено. Насколько нам известно, первая работа по квадрупольным модам была опубликована Барбером и др. [240] для серебряных сфероидов и нанолитографических 2D-структур. Квадрупольные моды были также исследованы для серебряных [111] и золотых сфероидов, круговых и  $s$ -цилиндров, а также прямоугольных призм [52, 53]. Квадрупольные резонансы были также идентифицированы на основе DDA-моделирования и экспериментальных измерений для серебряных [241] и золотых [54] нанопризм. В последние годы появились данные о первых наблюдениях мультипольных ПР в серебряных нанопроволоках на диэлектрической подложке [242, 243], а также для коллоидных золотых наностержней [55].

Интерпретация и отнесение мультипольных резонансов были сделаны на основе концепции стоячих волн [244–247] и DDA-расчетов [111]. Однако DDA-алгоритм не содержит в себе мультипольного представления в яв-

ном виде, поскольку частица трактуется как совокупность взаимодействующих точечных диполей. На основе Т-матричного подхода нами было выполнено детальное исследование этой проблемы, включая вывод правила для парциальных вкладов, влияние поляризации света, ориентации частиц и диэлектрического окружения на возбуждаемые резонансы [56]. Мы впервые показали, что зависимость резонансных длин волн от осевого отношения, деленного на номер резонанса, для частиц различного размера и формы описывается универсальным скейлинговым линейным законом. Были установлены оптимальные ориентационные и поляризационные конфигурации для возбуждения определенных мультиполей. В частности был подтвержден ранее полученный [52, 53] вывод о том, что квадрупольный резонанс возбуждается только в ТМ-поляризации, причем наиболее эффективно – при угле ориентации оси симметрии около  $53–54^\circ$  по отношению к волновому вектору. В настоящем обзоре мы даем краткое резюме наиболее важных результатов. Детальное исследование квадрупольного резонанса наностержней можно найти в наших работах [52, 53].

Мультипольное представление нормированных сечений экстинкции, рассеяния и поглощения в методе Т-матриц дается соотношением

$$Q_{\text{ext}, \text{sca}, \text{abs}} = \sum_{l=1}^N q_{\text{ext}, \text{sca}, \text{abs}}^l \quad (45)$$

Для частиц с хаотической ориентацией из формул усреднения получаем [158, 248]

$$q_{\text{ext}}^l = \frac{2}{k^2 R_{\text{ev}}^3} \text{Spur}_l(T_{\sigma\sigma}), \quad (46)$$

где  $\sigma \equiv (l, m, p)$  – Т-матричный мультииндекс (порядок, степень и мода), а след берется по всем индексам, кроме  $l$ . Для аксиально-симметричных частиц базовая геометрия рассеяния показана на рис.18. Спектральные резонансы пронумерованы по правилу  $Q_{\text{ext}}^n \equiv Q_{\text{ext}}(\lambda_n)$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$  – от ИК до видимого диапазона), а символ «0» обозначает самый коротковолновый резонанс. Отметим также, что первый (дипольный) резонанс для наших частиц обычно расположен далеко в ИК области.

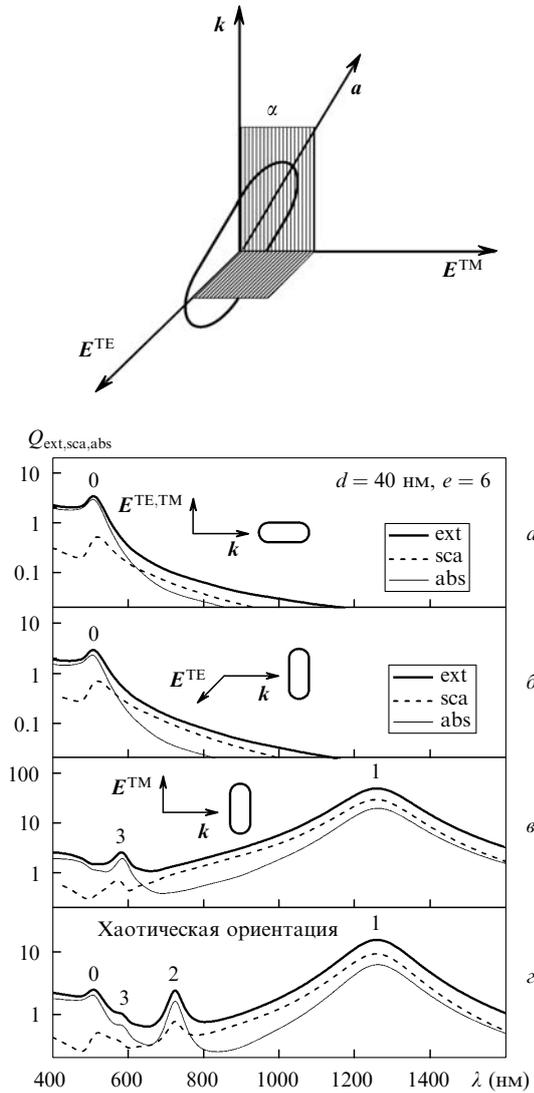


Рис.18. Фундаментальные ТЕ- и ТМ-поляризации падающего света. Ориентация частицы задана углом  $\alpha$  между волновым вектором  $k$  и осью симметрии частицы  $a$ . Внизу – спектры экстинкции, поглощения и рассеяния золотого стержня для продольной (а), поперечной ТЕ- (б), перпендикулярной ТМ- (в) и хаотической (г) ориентаций частиц по отношению к падающему поляризованному свету. Цифры около кривых указывают номер резонанса.

Из рис.18 следует, что наиболее длинноволновый резонанс для хаотической ориентации соответствует дипольной ТМ-моды ( $n = 1$ ), а коротковолновый («нулевой») резонанс – ТЕ-возбуждению. Резонансы рассеяния и поглощения имеют одинаковый порядок величины, расположены на одинаковых длинах волн и дают сравнимый вклад в экстинкцию для рассматриваемых в этом случае частиц. И наконец, для базовых продольных или поперечных ориентаций некоторые мультиполи запрещены по условиям симметрии (например, квадрупольный резонанс  $n = 2$  на рис.18,а–в и третий резонанс на рис.18,а, б). Спектры хаотически ориентированных частиц содержат наиболее полную информацию о всех возможных конфигурациях возбуждения, поэтому они, наряду с фиксированными ориентациями, представляют наибольший интерес.

Спектры экстинкции  $Q_{ext}(\lambda)$  хаотически ориентированных стержней с диаметром меньшей оси  $d = 80$  нм и осевым отношением  $e = 10$  показаны на рис.19. Кроме обычного длинноволнового продольного резонанса (не показан), четко видны пять дополнительных мультипольных резонансов (шестой резонанс выглядит как слабое плечо, но его четко видно на кривой  $q_6$ ). Разумеется, точное положение резонансов зависит от формы и размера частиц. Например, пять резонансов ( $n = 6 - 2$ ) для сфероидов расположены при  $\lambda_{6-2} = 655, 720, 832, 1030$  и  $1428$  нм, а для s-цилиндров – при  $590, 655, 770, 985$  и  $1332$  нм.

Анализ спектров рис.19 приводит к следующим выводам: 1) четность общего резонанса совпадает с четностью мультипольных вкладов; 2) для данного номера резонанса  $n$  номер парциального вклада  $l$  равен или больше  $n$ :

$$Q^{2n} = \sum_{l \geq n} q_{2l}(\lambda_{2n}), \quad Q^{2n+1} = \sum_{l \geq n} q_{2l+1}(\lambda_{2n+1}). \quad (47)$$

Это означает, что дипольный резонанс  $q_1$  не дает вклада в резонансы  $Q^{2n+1}$  ( $n \geq 1$ ), квадруполь  $q_2$  не дает вклада в резонансы  $Q^{2n}$  ( $n \geq 1$ ) и т. д. Хотя правило четности (47) справедливо для всех трех исследованных нами форм частиц, второе утверждение ( $l \geq n$ ) зависит, вообще говоря, от формы частиц. Мы опускаем здесь детальное исследование зависимости эффектов от объема, осевого отношения и ориентации частиц, отсылая читателей к

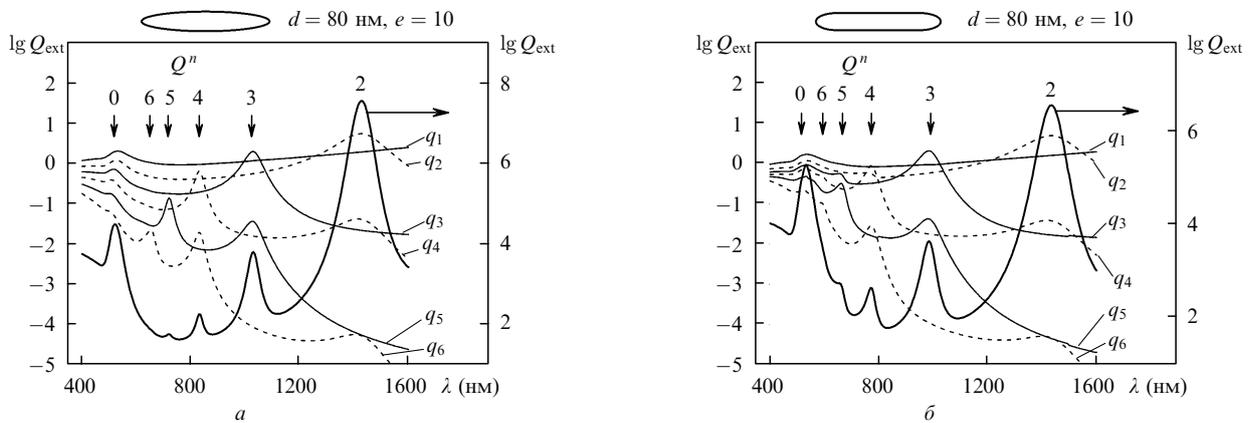


Рис.19. Спектры экстинкции  $Q_{ext}(\lambda)$  хаотически ориентированных золотых сфероидов (а) и s-цилиндров (б) с диаметром  $d = 80$  нм и отношением осей  $e = 10$ . Кривые  $q_1 - q_6$  показывают спектры мультипольных вкладов, номера  $n = 1 - 6$  обозначают резонансы  $Q^n = q_{ext}(\lambda_n)$ . Первый резонанс  $Q^1$  локализован в далекой ИК области и не показан. Нулевой резонанс есть сумма мультиполей, а не чисто дипольное возбуждение, хотя он и локализован около дипольной ТЕ-моды.

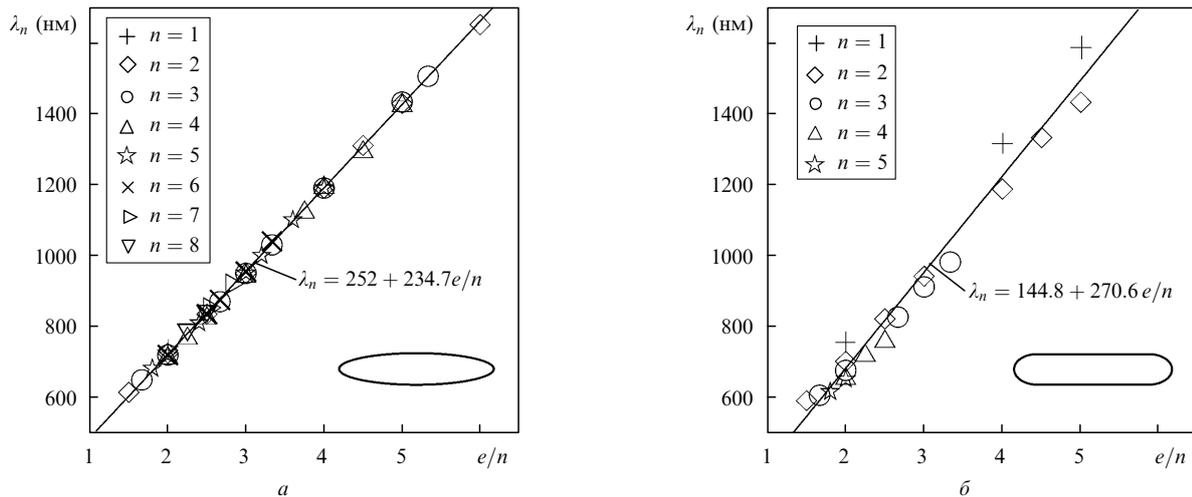


Рис.20. Линейный скейлинг длин волн мультипольных резонансов  $\lambda_n$  в зависимости от нормированного осевого отношения  $e/n$ . Расчет для хаотически ориентированных сферидов (а) и s-цилиндров (б) в воде. Диаметр частиц  $d = 80$  нм, осевое отношение  $e = L/d = 2 - 20$ . В зависимости от формы частиц число наблюдаемых резонансов изменяется от пяти до восьми. Уравнения линейной аппроксимации даны на рисунках.

нашей работе [56]. В заключение раздела мы приводим только скейлинговый закон для мультипольных резонансов (рис.20).

Хорошо известно [31], что длина волны дипольного продольного резонанса зависит от осевого отношения почти линейно, а угловой наклон слабо связан с объемом малых частиц (см. также рис.9,б). Однако угловой наклон мультипольных резонансов сильно зависит от осевого отношения [54]. Возникает вопрос: подчиняются ли длины волн мультипольных резонансов какому-либо скейлингу? Чтобы дать ответ на этот вопрос, мы исследовали спектры экстинкции, рассеяния и поглощения частиц с диаметрами  $d = 20, 40$  и  $80$  нм и осевым отношением  $e$  в диапазоне  $2 - 20$ . К нашему удивлению мы обнаружили, что некоторые резонансы для некоторых значений  $e$  расположены на одних и тех же длинах волн, при этом отношение  $e/n$  было постоянным. Мы предположили наличие универсального линейного скейлинга такого вида:

$$\lambda_n = f \frac{e}{n} \simeq A_0 + A \frac{e}{n}, \quad (48)$$

где константы  $A_0$  и  $A$  не зависят от номера резонанса. Из рис.20 следует, что эта гипотеза полностью подтверждается численными расчетами. Физически скейлинговый закон (48) можно объяснить исходя из закона дисперсии, полученного в концепции стоячих плазмонных волн [244 - 247]:

$$n \frac{\pi}{L} = \frac{2\pi}{\lambda_n^{\text{eff}}} = q^{\text{eff}}(\omega_n), \quad (49)$$

где  $q^{\text{eff}}(\omega_n)$  – эффективное волновое число, соответствующее резонансной частоте  $\omega_n$ . При постоянной толщине частиц  $d$  уравнение (49) предсказывает линейный скейлинг  $\lambda_n^{\text{eff}} \sim L/n \sim de/n \sim e/n$  в полном соответствии с уравнением (48) и нашими расчетами. В работе [56] мы показали, что мультипольные резонансы стержней в средах с различными показателями преломления сдвигаются в соответствии с линейным скейлингом (43). Этот результат является несколько неожиданным, поскольку исходная формула (43) получена в дипольном приближении.

## 6. Применения в биофотонике

За последние 10 лет ПР-частицы были не только объектом интенсивных физико-химических исследований, но также активно изучались с точки зрения потенциальных приложений в биосенсорике и биомедицине. Высокая чувствительность ПР к локальному диэлектрическому окружению и, в особенности, к наличию в ближнем поле других резонансных рассеивателей дает наноразмерную информацию о биомолекулярном связывании или распределении биомолекул около частицы с высокой чувствительностью, вплоть до одномолекулярного связывания [210, 249]. Наиболее привлекательными свойствами наночастиц на основе золота являются их высокая стабильность, химическая инертность и биосовместимость, отсутствие фотовыцветания, сравнительная легкость функционализации биомолекулами.

На новом этапе развития нанобиотехнологии даже старые методы приобретают «второе дыхание». Еще в 1980 г. Лейверинг с соавт. предложили новый метод иммуноанализа, названный авторами иммуноанализом на частицах золя (SPIA) [92]. Принцип метода заключается в регистрации изменений спектра поглощения золя, сопровождающих биоспецифическую агрегацию наночастиц [250]. Недавно в [251] было продемонстрировано, как этот принцип может быть элегантно применен для диагностики туберкулеза с использованием проб от пациентов после одного этапа полимеразной цепной реакции. В более широком контексте принцип SPIA является удобным и простым тестом для детектирования полиморфизма или мутаций на уровне нескольких оснований в анализируемом олигонуклеотиде [252]. Совсем недавно метод SPIA был скомбинирован с динамическим рассеянием, причем для образования биоспецифических агрегатов использовались комбинации конъюгатов наносфер и наностержней [253].

Вторым примером такого «ренессанса» является твердофазный иммуноанализ [254], в котором молекулы-мишени или антигены адсорбируются на твердом носителе и затем выявляются с помощью различных меток, конъюгированных с узнающими молекулами-зондами. Среди всего многообразия методик твердофазного анализа

особое место занимает так называемый дот-анализ, основанный на специфическом окрашивании капли пробы, адсорбированной на мембране [255] или иной подложке. Главным преимуществом этого способа является возможность проведения анализа без применения дорогостоящего оборудования и средств обработки сигнала. Такой тест можно проводить даже в домашних или полевых условиях, в отличие, скажем, от твердофазного анализа с использованием сканирующей атомно-силовой микроскопии [256, 257], сканирующей технологии лазерно-индуцированного рассеяния около нагреваемой металлической наночастицы [258] или спектроскопии одночастичного резонансного рассеяния света [259]. Примером могут служить известные тесты для определения беременности на ранней стадии или тесты на содержание наркотических веществ и токсинов в крови человека.

В дот-анализе минимальные объемы растворов молекул-мишеней наносят на подложку в виде серии точек, что позволяет выполнить гораздо большее число анализов с тем же количеством реагентов по сравнению, например, с иммуноферментным анализом. Наиболее популярным сорбентом для твердофазного мембранного иммуноанализа является нитроцеллюлоза и ее модификации [260], хотя в последнее время используются также силиконизированные матрицы [261] или микромассивы из функционализованного стекла [262], которые могут быть сконструированы в виде биочипов [263, 264]. Связывание белков или других биомакромолекул с мембраной происходит в основном за счет электростатических взаимодействий [265]. Почти четверть века назад несколько групп независимо предложили использовать коллоидное золото (КЗ) в качестве метки для твердофазного иммуноанализа [266], в котором интенсивная красная окраска маркера позволяет визуально определять результаты реакции, проведенной на твердом носителе. Детальная информация о принципах, технологии и биологических и медицинских приложениях иммунозолотого дот-анализа содержится в недавнем обзоре [10].

В последние годы при использовании функционализированных золотых наночастиц и технологии усиления окраски серебром [262, 267] было достигнуто увеличение чувствительности дот-анализа вплоть до 1 пг молекул IgG, иммобилизованных на стекле, или до концентраций 2.75 нг/мл молекул IgG в растворе [268]. Были также опубликованы рекордные данные по атто- и цептомольной чувствительности различных вариантов твердофазного анализа [269] (сопоставимой с пределами чувствительности резонансного рассеяния [259]). Метод получил развитие с помощью комбинированного использования ПР-частиц с ферментами [270], пептидами [271], флуоресцентными метками [272], хитозанами [273], а также за счет использования золотых частиц с магнитным ядром, которые обеспечивали предел чувствительности по концентрации  $\sim 0.14$  нг/мл [274]. В работах [2, 222] мы показали, что при использовании стандартного протокола дот-анализа на нитроцеллюлозной мембране с наночастицами коллоидного золота диаметром 15 нм в качестве меток минимально выявляемое количество кроличьих IgG составляло 15 нг, а замена частиц диаметром 15 нм наноболочками увеличивала чувствительность анализа почти на порядок. В недавних более детальных исследованиях нашей лаборатории показано [275], что замена конъюгатов коллоидного золота наноболочками увеличивает чувствительность анализа до 0.2 нг в

случае наноболочек с размерами 180/15 нм и до 0.4 нг в случае наноболочек 100/15 и 140/15 нм. С помощью разработанной теории были объяснены зависимости порога детекции, диапазона чувствительности метода, максимальной окраски и порога насыщения по количеству наносимой пробы от параметров частиц.

Одним из наиболее перспективных применений ПР-частиц в биологии является визуализация молекул мишеней на тканевом или клеточном уровне с применением резонансного рассеяния [7, 8, 276]. В этой технологии фактически используется тот факт, что интенсивность рассеяния металлической наночастицы, конъюгированной с молекулой-зондом, в сотни тысяч раз больше, чем интенсивность флуоресцентной метки. На остальных же этапах выявления, скажем, дефекта в геномной последовательности нуклеотидов не отличается от стандартных процедур, использующих олигонуклеотиды с флуоресцентными метками [277].

Сравнительно недавно появилась новая технология, основанная на двухфотонной люминесценции (ДФЛ) металлических наночастиц. Несомненным преимуществом ДФЛ перед обычной темнопольной микроскопией является высокая специфичность возбуждения только целевых частиц, что сразу исключает фон упругого рассеяния от нерезонансных примесей. Физический механизм возбуждения может быть описан качественно следующим образом [278]. Первый фотон возбуждает электрон путем внутризонного перехода из  $sp$ -зоны проводимости ниже уровня Ферми в  $sp$ -зону выше уровня Ферми и образует дырку в первой зоне. Этот переход является поляризационно-зависимым, и для стержней он эффективен лишь в случае продольной поляризации. Второй фотон возбуждает  $d$ -электрон в нижнюю  $sp$ -зону, где первый фотон образовал дырку. Этот переход не зависит от поляризации. При рекомбинации электрона и дырки генерируется люминесцентный квант.

Комбинация ДФЛ с конфокальной микроскопией дает беспрецедентную возможность наблюдать и различать ПР-метки на поверхности и внутри клеток. Недавно было показано, что при резонансных условиях двухфотонная люминесценция наностержней [279, 280] или наноболочек [281] имеет достаточную интенсивность на уровне одной частицы, так что эти метки можно использовать как контрастные агенты для визуализации раковых молекулярных маркеров и исследования внутриклеточных процессов. К.Соколовым с соавт. показана возможность применения обычных функционализированных золотых наносфер для визуализации частиц на поверхности и внутри раковых клеток с помощью ДФЛ [282].

Сильное резонансное поглощение наночастиц находит применение в процедурах фотоакустической визуализации [283, 284] и в фототермолизе раковых клеток (см. ссылки в [14] и обзор [13]). Принцип первого метода заключается в генерации звуковых волн при импульсном нагреве частицы, что позволяет проводить акустический мониторинг ее движения, например, по кровеносным сосудам. Принцип второго метода состоит в специфическом мечении раковых клеток конъюгатами наночастиц с антителами против молекулярного ракового антигена. Последующее облучение лазерными импульсами приводит к быстрому локальному разогреву частиц за счет резонансного поглощения, что в конечном итоге вызывает повреждение только меченых клеток, оставляя здоровые неповрежденными. Механизм повреждения в настоящее

время является предметом исследований. Кроме ПР-частиц, для фототермолиза раковых клеток были использованы также гибридные частицы, сочетающие магнитные и ПР-свойства [285].

Интересные применения металлических наночастиц ожидаются также для направленной доставки целевых веществ к биологическим мишеням [9, 10], обусловленной селективным размерно-зависимым проникновением частиц в живые клетки [286] и их селективным биораспределением в живом организме [287].

## 7. Заключение

Ежедневно обновляющийся список публикаций по ПР-частицам приносит все новые неожиданные варианты их применения. Мы заканчиваем этот обзор ссылкой на публикацию в январском номере журнала Nature за 2008 г. сразу двух работ по созданию искусственных метакристаллов на основе наночастиц, конъюгированных с олигонуклеотидами [288, 289]. Эти публикации весьма символичны. Во-первых, две группы одновременно получили выдающийся результат в жесткой временной конкуренции. Во-вторых, это лишний раз свидетельствует о непредсказуемых возможностях нанобиотехнологии и биофотоники, основанной на использовании новых строительных блоков ПР-частица – молекула.

Работа частично поддержана грантами РФФИ (№ 07-04-00301а, 07-04-00302а, 07-02-01434-а, 08-02-00399а, 08-02-01074а) и грантом РНП.2.1.1.4473 (проект «Мезооптика») аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2006 – 2008 гг.)».

Автор признателен А.В.Алексеевой, В.А.Богатыреву, Я.М.Краснову, А.Г.Мельникову, Л.А.Трачук, В.В.Тучину, В.А.Ханадееву и Б.Н.Хлебцову за сотрудничество в исследованиях, описанных в данной работе. Особая благодарность Л.А.Дыкману за вклад в описанные исследования и огромную помощь в работе с литературой.

## 8. Литература

- Cheng M.M., Cuda G., Bunimovich Y.L., Gaspari M., Heath J.R., Hill H.D., Mirkin C.A., Nijdam A.J., Terracciano R., Thundat T., Ferrari M. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **10**, 11 (2006).
- Хлебцов Н.Г., Богатырев В.А., Дыкман Л.А., Хлебцов Б.Н. *Российские нанотехнологии*, **2**, 69 (2007).
- Lakowicz J.R. *Plasmonics*, **1**, 5 (2006).
- Stuart D.A., Haes A.J., Yonzon C.R., Hicks E.M., Van Duyne R.P. *IEE Proc. Nanobiotechnol.*, **152**, 13 (2005); Wei A. *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **4**, 9 (2006); Stewart M.E., Anderton C.R., Thompson L.B., Maria J., Gray S.K., Rogers J.A., Nuzzo R.G. *Chem. Rev.*, **108**, 494 (2008).
- Rosi N.L., Mirkin C.A. *Chem. Rev.*, **105**, 1547 (2005).
- Kumar S., Harrison N., Richards-Kortum R., Sokolov K. *Nano Lett.*, **7**, 1338 (2007).
- El-Sayed I.H., Huang X., El-Sayed M.A. *Nano Lett.*, **5**, 829 (2005).
- Loo C., Hirsch L., Lee M., Chang E., West J., Halas N., Drezek R. *Opt. Lett.*, **30**, 1012 (2005).
- Paciotti G.F., Kingston D.G.I., Tamarkin L. *Drug Dev. Res.*, **67**, 47 (2006).
- Дыкман Л.А., Богатырев В.А. *Успехи химии*, **76**, 199 (2007).
- Huang X., El-Sayed I.H., Qian W., El-Sayed M.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 2115 (2006).
- Pissuwan D., Valenzuela S.M., Cortie M.B. *Trends Biotechnol.*, **24**, 62 (2006).
- Jain P.K., El-Sayed I.H., El-Sayed M.A. *Nano Today*, **2**, 18 (2007).
- Khlebtsov B.N., Zharov V.P., Melnikov A.G., Tuchin V.V., Khlebtsov N.G. *Nanotechnology*, **17**, 5267 (2006).
- Kreibig U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer-Verlag, 1995).
- Glomm W.R. *J. Disp. Sci. Tech.*, **26**, 389 (2005).
- Schultz D.A. *Curr. Opin. Biotechnol.*, **14**, 13 (2003).
- Cang H., Sun T., Li Z.-Y., Chen J., Wiley B.J., Xia Y. *Opt. Lett.*, **30**, 3048 (2005).
- Pitsillides C.M., Joe E.K., Wei X., Anderson R.R., Lin C.P. *Biophys. J.*, **84**, 4023 (2003); Zharov V., Galitovsky V., Viegas M. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4897 (2003); Hirsch L.R., Stafford R.J., Bankson J.A., Sershen S.R., Rivera B., Price R.E., Hazle J.D., Halas N.J., West J.L. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **23**, 13549 (2003).
- Liao H., Nehl C.L., Hafner J.H. *Nanomedicine*, **1**, 201 (2006).
- Khlebtsov N.G., Maksimova I.L., Tuchin V.V., Wang L., in *Handbook of Optical Biomedical Diagnostics*. Ed. by V.V.Tuchin (Bellingham: SPIE, 2002, Ch. 1, pp 31 – 167).
- Khlebtsov N.G., Melnikov A.G., Dykman L.A., Bogatyrev V.A., in *Photopolarimetry in Remote Sensing*. Ed. by G.Videen, Ya.S.Yatskiv, M.I.Mishchenko (Dordrecht: Kluwer, 2004, p. 265).
- Lee K.-S., El-Sayed M.A. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 20331 (2005).
- Jain P.K., Lee K.S., El-Sayed I.H., El-Sayed M.A. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 7238 (2006).
- Noguez C.J. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 3806 (2007).
- Hayat M.A. (Ed.). *Colloidal Gold: Principles, Methods and Applications* (San Diego: Acad. Press, 1989, vol. 1, vol. 2; 1990, vol. 3).
- Daniel M.-Ch., Astruc D. *Chem. Rev.*, **104**, 293 (2004).
- Xia Y., Halas N.J. *MRS Bulletin*, **30**, 338 (2005).
- Yu Y.-Y., Chang S.-S., Lee C.-L., Wang C. R. *Ch. J. Phys. Chem. B*, **101**, 661 (1997).
- Chang S.-S., Shih C.-W., Chen C.-D., Lai W.-C., Wang C.R.Ch. *Langmuir*, **15**, 701 (1999).
- Link S., El-Sayed M.A. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8410 (1999).
- Jana N.R., Gearheart L., Murphy C.J. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4065 (2001).
- Nikoobakht B., El-Sayed M.A. *Chem. Mater.*, **15**, 1957 (2003).
- Pérez-Juste J., Pastoriza-Santos I., Liz-Márzan L.M., Mulvaney P. *Coordination Chem. Rev.*, **249**, 1870 (2005).
- Murphy C.J., Sau T.K., Gole A.M., Orendorff C.J., Gao J., Gou L., Hunyadi S.E., Li T. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13857 (2005).
- Liz-Marzán L.M. *Langmuir*, **22**, 32, (2006).
- Алексеева А.В., Богатырев В.А., Хлебцов Б.Н., Мельников А.Г., Дыкман Л.А., Хлебцов Н.Г. *Коллоид. журн.*, **68**, 725 (2006).
- Oldenburg S., Averitt R.D., Westcott S., Halas N.J. *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 243 (1998).
- Sun Y., Xia Y. *Analyst*, **128**, 686 (2003).
- West J.L., Halas N.J. *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, **5**, 285 (2003).
- Hirsch L.R., Gobin A.M., Lowery A.R., Tam F., Drezek R., Halas N.J., West J.L. *Annals. Biomed. Eng.*, **34**, 15 (2006).
- Wang H., Brandl D.W., Le F., Nordlander P., Halas N.J. *Nano Lett.*, **6**, 827 (2006).
- Nehl C.L., Liao H., Hafner J.H. *Nano Lett.*, **6**, 683 (2006).
- Ramakrishna G., Dai Q., Zou J., Huo Q., Goodson T. III. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1848 (2007).
- Chen J., Saeki F., Wiley B. J., Cang H., Gobb M.J., Li Zh.-Y., Au L., Zhang H., Kimmey M.B., Li X., Xia Y. *Nano Lett.*, **5**, 473 (2005); Chen J., Wiley B., Li Zh.-Y., Campbell D., Saeki F., Cang H., Au L., Lee J., Li X., Xia Y. *Adv. Mater.*, **17**, 2255 (2005).
- Rayleigh D.W. *Phil. Mag.*, **41**, 107, 274 (1871); **44**, 28, (1897).
- Mie G. *Ann. Phys.*, **25**, 377 (1908).
- Gans R. *Ann. Phys.*, **37**, 881 (1912).
- Khlebtsov B.N., Khlebtsov N.G. *J. Quant. Spectr. Radiat. Transf.*, **106**, 154 (2007).
- Khlebtsov N.G., Mel'nikov A.G., Bogatyrev V.A., Dykman L.A., Alekseeva A.V., Trachuk L.A., Khlebtsov B.N. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13578 (2005).
- Gryczynski Z., Lukomska J., Lakowicz J.R., Matveeva E.G., Gryczynski I. *Chem. Phys. Lett.*, **421**, 189 (2006); Calander N., Gryczynski I., Gryczynski Z. *Chem. Phys. Lett.*, **434**, 326 (2007).
- Khlebtsov N.G., Trachuk L.A., Melnikov A.G. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5475**, 1 (2004).
- Хлебцов Н.Г., Трачук Л.А., Мельников А.Г. *Оптика и спектроскопия*, **97**, 105 (2004).
- Millstone J.E., Park S., Shuford K.L., Qin L., Schatz G.C., Mirkin

- C.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5312 (2005).
55. Payne E.K., Shuford K.L., Park S., Schatz G.C., Mirkin C.A. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2150 (2006).
  56. Khlebtsov B.N., Khlebtsov N.G. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 11516 (2007).
  57. Khlebtsov B.N., Melnikov A.G., Khlebtsov N.G. *J. Quant. Spectr. Radiat. Transf.*, **107**, 306 (2007).
  58. Хлебцов Н.Г. *Оптика и спектроскопия*, **88**, 656 (2000).
  59. Khlebtsov B.N., Melnikov A.G., Zharov V.P., Khlebtsov N.G. *Nanotechnology*, **17**, 1437 (2006).
  60. Wei A., in *Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology* (New York: Kluwer/Plenum Publ., 2004, Ch. 5, pp 173-200).
  61. Markel V.A. *J. Mod. Opt.*, **40**, 2281 (1993).
  62. Tamaru H., Kuwata H., Miyazaki H.T., Miyano K. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1826 (2002).
  63. Su K.-H., Wei Q.-H., Zhang X., Mock J.J., Smith D.R., Schultz S. *Nano Lett.*, **3**, 1087 (2003).
  64. Wei Q.-H., Su K.-H., Durant S., Zhang X. *Nano Lett.*, **4**, 1067 (2004).
  65. Jain P.K., Eustis S., El-Sayed M.A. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 18243 (2006).
  66. Zou S., Janel N., Schatz G.C. *J. Chem. Phys.*, **120**, 10871 (2004); Zou S., Schatz G.C. *J. Chem. Phys.*, **121**, 12606 (2004).
  67. Markel V.A. *J. Chem. Phys.*, **122**, 097101 (2005).
  68. Zou S., Schatz G.C. *J. Chem. Phys.*, **122**, 097102 (2005).
  69. Markel V.A. *J. Phys. B*, **38**, L115 (2005).
  70. Lamprecht B., Schider G., Lechner R.T., Ditlbacher H., Krenn J.R., Leitner A., Aussenegg F.R. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4721 (2000).
  71. Zhao L.L., Kelly K.L., Schatz G.C. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 7343 (2003).
  72. Haynes C.L., McFarland A.D., Zhao L.L., Schatz G.C., Van Duyne R.P., Gunnarsson L., Prikulis J., Kasemo B., Käll M. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 7337 (2003).
  73. Genov D.A., Sarychev A.K., Shalaev V.M., Wei A. *Nano Lett.*, **4**, 153 (2004).
  74. Bouhelier A., Bachelot R., Im J. S., Wiederrecht G. P., Lerondel G., Kostcheev S., Royer P. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 3195 (2005).
  75. Francoeur M., Venkata P.G., Mengüç M.P. *J. Quant. Spectr. Radiat. Transf.*, **106**, 44 (2007); Venkata P.G., Aslan M., Mengüç M.P., Videen G. *J. Heat Transf.*, **129**, 60 (2007).
  76. Enoch S., Quidant R., Badenes G. *Opt. Express*, **12**, 3422 (2004).
  77. Chang S.-H., Gray S.K., Schatz G. *Opt. Express*, **13**, 3150 (2005).
  78. Park T., Mirin N., Lassiter J. B., Nehl C. L., Halas N. J., Nordlander P. *ACS Nano*, **2**, 25 (2008).
  79. Podolskiy V.A., Sarychev A.K., Narimanov E.E., Shalaev V.M. *J. Opt. A*, **7**, S32 (2005).
  80. Cortie M.B., Xu X., Ford M.J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 3520 (2006).
  81. Malynych S., Chumanov G. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2896 (2003); Malynych S., Chumanov G. *J. Opt. A*, **8**, 144 (2006).
  82. Chumanov G., Sokolov K., Cotton T.M. *J. Phys. Chem.*, **100**, 5166 (1996).
  83. Хлебцов Б.Н., Ханадеев В.А., Хлебцов Н.Г. *Оптика и спектроскопия*, **104**, 333 (2008).
  84. Mackowski D.W. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **109**, 770 (2008).
  85. Khlebtsov B.N., Khanadeyev V.A., Jian Y., Mackowski D.W., Borghs G., Khlebtsov N.G. *Phys. Rev. B*, **77**, 035440 (2008).
  86. Klimov V.V., Guzatov D.V. *Phys. Rev. B*, **75**, 024303 (2007); *Appl. Phys. A*, **89**, 305 (2007).
  87. Климов В.В., Гузатов Д.В. *Квантовая электроника*, **37**, 209 (2007).
  88. Markel V.A., Shalaev V.M., Stechel E.B., Kim W., Armstrong R.L. *Phys. Rev. B*, **53**, 2425 (1996).
  89. Хлебцов Н.Г., Дыкман Л.А., Краснов Я.М., Мельников А.Г. *Коллоид. журн.*, **62**, 844 (2000).
  90. Lazarides A., Schatz G.C. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 460 (2000).
  91. Storhoff J.J., Lazarides A.A., Mucic R.C., Mirkin C.A., Letsinger R.L., Schatz G.C. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4640 (2000).
  92. Leuvers J.H.W., Thal P.J.H.M., van der Waart M., Schuurs A.H.W.M. *J. Immunoassay*, **1**, 77 (1980).
  93. Stoscheck C.M. *Meth. Enzymol.*, **182**, 50 (1990).
  94. Mann S., Shenton W., Li M., Connolly S., Fitzmaurice D. *Adv. Mater.*, **12**, 147, (2000).
  95. Thanh N.T.K., Rosenzweig Z. *Anal. Chem.*, **74**, 1624 (2002).
  96. Dykman L.A., Bogatyrev V.A., Khlebtsov B.N., Khlebtsov N.G. *Anal. Biochem.*, **341**, 16 (2005).
  97. Englebienne P., van Hoonacker A., Verhas M., Khlebtsov N.G. *Comb. Chem. High Throughput Screen.*, **6**, 777 (2003).
  98. Otsuka H., Akiyama Y., Nagasaki Y., Kataoka K. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8226 (2002).
  99. Mirkin C.A., Letsinger R.L., Mucic R.C., Storhoff J.J. *Nature*, **382**, 607 (1996).
  100. Zharov V.P., Letfullin R.R., Galitovskaya E. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, 2571 (2005).
  101. Karpov S.V., Gerasimov V.S., Isaev I.L., Markel V.A. *Phys. Rev. B*, **72**, 205425 (2005).
  102. Карпов С.В., Герасимов С.В., Исаев И.Л., Подалова О.П., Слабко В.В. *Коллоид. журн.*, **69**, 179 (2007).
  103. Карпов С.В., Герасимов С.В., Грачев А.С., Исаев И.Л., Подалова О.П., Слабко В.В. *Коллоид. журн.*, **69**, 190 (2007).
  104. Zhang F.X., Han Li, Israel L.B., Daras J.G., Maye M.M., Ly N.K., Zhong C.-J. *Analyst*, **127**, 462 (2002).
  105. Liao J., Zhang Y., Yu W., Xu L., Ge C., Liu J., Gu N. *Colloids Surf. A*, **223**, 177 (2003).
  106. Yang Y., Matsubara Sh., Nogami M., Shi J., Huang W. *Nanotechnology*, **17**, 2821 (2006).
  107. Карпов С.В., Слабко В.В. *Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов* (Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003).
  108. Chang J.-Y., Wu H., Chen H., Ling Y.-C., Tan W. *Chem. Commun.*, **8**, 1092 (2005).
  109. Краснов Я.М. *Исследование агрегации наночастиц коллоидного золота и их конъюгатов с биополимерами*. Канд. дисс. (Саратов: Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, 2003).
  110. Bohren C.F., Huffman D.R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (New York: Wiley, 1983).
  111. Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 668 (2003).
  112. Chiappetta P. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **13**, 2101 (1980).
  113. Livesay D.E., Chen K.M. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, **22**, 1273 (1974); Hage J.I., Greenberg J.M. *Astrophys. J.*, **361**, 251 (1990); Lakhtakia A. *Int. J. Mod. Phys.*, **3**, 583 (1992).
  114. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теория поля* (М.: Физматгиз, 1961).
  115. Draine B.T. *Astrophys. J.*, **333**, 848 (1988); Goedecke G.H., O'Brien S.G. *Appl. Opt.*, **27**, 2431 (1988).
  116. Draine B.T., Goodman J. *Astrophys. J.*, **405**, 685 (1993); Gutkowicz-Krusin D., Draine B.T. <http://arxiv.org/abs/astro-ph/0403082>; Peltoniemi J.I. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **55**, 637 (1996).
  117. Yurkin M.A. *Discrete Dipole Simulations of Light Scattering by Blood Cells* (PhD Thesis) (Amsterdam: Univ. of Amsterdam, 2007).
  118. Doyle W.T. *Phys. Rev.*, **111**, 1067 (1958).
  119. Doremus R.H. *J. Chem. Phys.*, **40**, 2389 (1964).
  120. Römer H., von Fragstein C. *Z. Physik*, **163**, 27 (1961).
  121. Doyle W.T., Agarwal A. *J. Opt. Soc. Am.*, **55**, 305 (1965).
  122. Doyle W.T. *Phys. Rev. B*, **39**, 9852 (1989).
  123. Kreibig U., von Fragstein C. *Z. Phys. A*, **224**, 307 (1969).
  124. Kreibig U. *J. Phys. F: Met. Phys.*, **4**, 999 (1974).
  125. Genzel L., Martin T.P., Kreibig U. *Z. Phys. B. Condens. Matter.*, **21**, 339 (1975).
  126. Hovel H., Fritz S., Hilger A., Kreibig U., Vollmer M. *Phys. Rev. B*, **48**, 18178 (1993).
  127. Granqvist C.G., Hunderi O. *Phys. Rev. B*, **16**, 3513 (1977).
  128. Granqvist C.G., Bührman R.A., Wyns J., Sievers A.J. *Phys. Rev. Lett.*, **37**, 625 (1976).
  129. Granqvist C.G., Hunderi O. *Z. Phys. B*, **30**, 47 (1978).
  130. Khlebtsov N.G., Bogatyrev V.A., Dykman L.A., Melnikov A.G. *J. Colloid Interface Sci.*, **180**, 436 (1996).
  131. Palik E.D. (Ed.) *Handbook of Optical Constants of Solids* (New York: Acad. Press, 1985, pt. I; 1991, pt. II; 1998, pt. III).
  132. Coronado E.A., Schatz G.C. *J. Chem. Phys.*, **119**, 3926 (2003).
  133. Quinten M. *Z. Phys. B*, **101**, 211 (1996).
  134. Kreibig U. *Z. Phys.*, **234**, 307 (1970).
  135. Johnson P.B., Christy R.W. *Phys. Rev. B*, **6**, 4370 (1972).
  136. Scaffardi L.B., Tocho J.O. *Nanotechnology*, **17**, 1309 (2006).
  137. Kachan S.M., Ponyavina A.N. *J. Mol. Struct.*, **267**, 563 (2001).
  138. Khlebtsov B.N., Khlebtsov N.G. *J. Biomed. Opt.*, **11**, 44002 (2006).

139. Liu M., Guyot-Sionnest P. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5882 (2004).
140. Mulvaney P. *Langmuir*, **12**, 788 (1996).
141. Persson B.N.J. *Surface Sci.*, **281**, 153 (1993).
142. Halperin W.P. *Rev. Mod. Phys.*, **58**, 533 (1986).
143. Kawabata A., Kubo R. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**, 1765 (1966).
144. Kreibig U., Genzel L. *Surface Sci.*, **156**, 678 (1985); Zaremba E., Persson B.N.J. *Phys. Rev. B*, **35**, 596 (1987).
145. Yannouleas C., Broglia R.A. *Ann. Phys. (NY)*, **217**, 105 (1992).
146. Brack M. *Rev. Mod. Phys.*, **65**, 677 (1993).
147. Prodan E., Nordlander P. *Chem. Phys. Lett.*, **352**, 140 (2002).
148. Prodan E., Nordlander P. *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 325 (2002).
149. Bruzzone S., Arrighini G.P., Guidotti C. *Chem. Phys.*, **291**, 125 (2003).
150. Weick G. *Quantum Dissipation and Decoherence of Collective Excitations in Metallic Nanoparticles* (PhD Thesis) (Universite Louis Pasteur, Strasbourg and Universitat Augsburg, 2006).
151. Wang H., Brandl D.W., Nordlander P., Halas N.J. *Acc. Chem. Res.*, **40**, 53 (2007).
152. Prodan E., Radloff C., Halas N.J., Nordlander P. *Science*, **302**, 419 (2003).
153. Kerker M. *J. Colloid Interface Sci.*, **105**, 297 (1985).
154. Scaffardi L.B., Pellegrini N., de Sanctis O., Tocho J.O. *Nanotechnology*, **16**, 158 (2005).
155. Westcott S.L., Jackson J.B., Radloff C., Halas N.J. *Phys. Rev. B*, **66**, 155431 (2002).
156. Хлебцов Б.Н., Богатырев В.А., Дыкман Л.А., Хлебцов Н.Г. *Оптика и спектроскопия*, **102**, 269 (2007).
157. Draïne B.T., in *Light Scattering by Nonspherical Particles: Theory, Measurements, and Applications*. Ed. by M.I. Mishchenko, J.W. Hovenier, L.D. Travis (San Diego: Acad. Press, 2000, Ch.5, pp 131 – 145).
158. Mishchenko M.I., Travis L.D., Lacis A.A. *Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2002).
159. Schultz S., Smith D.R., Mock J.J., Schultz D.A. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **97**, 996 (2000).
160. Hu M., Novo C., Funston A., Wang H., Staleva H., Zou S., Mulvaney P., Xia Y., Hartland G.V. *J. Mater. Chem.*, **18**, 1949 (2008).
161. Sonnichsen C., Franzl T., Wilk T., von Plessen G., Feldmann J., Wilson O., Mulvaney P. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 077402 (2002).
162. Novo C., Gomez D., Perez-Juste J., Zhang Z., Petrova H., Reisman M., Mulvaney P., Hartland G.V. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 3540 (2006).
163. Hu M., Marquez M., Xia Y., Hartland G.V. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 12558 (2007).
164. Wokaun A., Gordon J.P., Liao P.F. *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 957 (1982).
165. Berciaud S., Cognet L., Tamarat P., Lounis B. *Nano Lett.*, **5**, 515 (2005).
166. Scharfe M., Porath R., Ohms T., Aeschlimann M., Krenn J.R., Dittbacher H., Aussenegg F.R., Liebsch A. *Appl. Phys. B*, **73**, 305 (2001).
167. Nehl C.L., Grady N.K., Goodrich G.P., Tam F., Halas N.J., Hafner J.H. *Nano Lett.*, **4**, 2355 (2004).
168. Arbouet A., Christofilos D., Del Fatti N., Vallee F., Huntzinger J.R., Arnaud L., Billaud P., Broyer M. *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 127401 (2004).
169. Lindfors K., Kalkbrenner T., Stoller P., Sandoghdar V. *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 037401 (2004).
170. Ignatovich F.V., Novotny L. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 013901 (2006).
171. Stoller P., Jacobsen V., Sandoghdar V. *Opt. Lett.*, **13**, 2474 (2006).
172. Berciaud S., Cognet L., Tamarat P., Lounis B. *Nano Lett.*, **5**, 515 (2005).
173. Muskens O.L., Del Fatti N., Vallee F., Huntzinger J.R., Billaud P., Broyer M. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 0634109 (2006).
174. Schulz L.G. *J. Opt. Soc. Am.*, **44**, 357 (1954); Schulz L.G., Tangherlini F.R. *J. Opt. Soc. Am.*, **44**, 362 (1954).
175. Irani G. B., Huen T., Wooten F. *J. Opt. Soc. Am.*, **61**, 128 (1971).
176. Otter M. *Z. Physik*, **161**, 163 (1961).
177. Hagemann H.-J., Gudat W., Kunz C. *Optical Constants from the Far Infrared to the X-ray Region: Mg, Al, Cu, Ag, Bi, C, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* (Hamburg: Deutsches electronen-synchrotron DESY SR-74/7, 1974).
178. Canifield L. R., Hass G., Hunter W.R. *J. Phys. (Paris)*, **25**, 124 (1964).
179. Taflove A., Hagness S.C. *Advances in Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method* (Boston: Artech House, 2005).
180. Oubre Ch., Nordlander P. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17740 (2004).
181. Underwood S., Mulvaney P. *Langmuir*, **10**, 3427 (1994).
182. Faraday M. *Phil. Trans. Royal. Soc. (Ldn)*, **147**, 145 (1857).
183. Zsigmondy R. *Ann. Chim.*, **301**, 29 (1898).
184. Svedberg T. *Colloid Chemistry* (New York: Chemical Catalog Co., 1928).
185. Yguerabide J., Yguerabide E. *J. Cell. Biochem. Suppl.*, **37**, 71 (2001).
186. Богатырев В.А., Дыкман Л.А., Краснов Я.М., Плотников В.К., Хлебцов Н.Г. *Коллоид. журн.*, **64**, 745 (2002).
187. Богатырев В.А., Дыкман Л.А., Хлебцов Б.Н., Хлебцов Н.Г. *Оптика и спектроскопия*, **96**, 139 (2004).
188. Khlebtsov N.G., Bogatyrev V.A., Dykman L.A., Khlebtsov B.N., Krasnov Ya.M. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **89**, 133 (2004).
189. Frens G. *Nature Phys. Sci.*, **241**, 20 (1973).
190. Nowicki W. *Coll. Surf. A*, **194**, 159 (2001).
191. Doron A., Joselevich E., Schlittner A., Willner I. *Thin Solid Films.*, **340**, 183 (1999).
192. Brown K.R., Walter D.G., Natan M.J. *Chem. Mater.*, **12**, 306 (2000).
193. Brown K.R., Natan M.J. *Langmuir*, **14**, 726 (1998).
194. Chithrani B.D., Ghazani A.A., Chan W.C.W. *Nano Lett.*, **6**, 662 (2006).
195. Andrescu D., Sau T.K., Goia D.V. *J. Colloid Interface Sci.*, **298**, 742 (2006).
196. Horisberger M., in *Techniques in Immunocytochemistry*. Ed. by G.R. Bullock, P. Petrusz (London: Acad. Press, 1985, p. 155).
197. Slouf M., Kuzel R., Matej Z. *Z. Kristallogr. Suppl.*, **23**, 319 (2006).
198. Njoki P.N., Lim I.-I.S., Mott D., Park H.-Y., Khan B., Mishra S., Sujakumar R., Luo J., Zhong C.-J. *J. Phys. Chem. B*, **111**, 14664 (2007).
199. Haiss W., Thanh N.T.K., Aveyard J., Fernig D.G. *Anal. Chem.*, **79**, 4215 (2007).
200. Ung T., Liz-Marzán L.M., Mulvaney P. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 3441 (2001).
201. Link S., Mohamed M.B., El-Sayed M.A. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3073 (1999).
202. Sosa I.O., Noguez C., Barrera R.G. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6269 (2003).
203. Alekseeva A.V., Bogatyrev V.A., Dykman L.A., Khlebtsov B.N., Trachuk L.A., Melnikov A.G., Khlebtsov N.G. *Appl. Opt.*, **44**, 6285 (2005).
204. Brioude A., Jiang X.C., Pileni M.P. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13138 (2005).
205. Jiang X.C., Brioude A., Pileni M.P. *Colloids Surfaces A*, **277**, 201 (2006).
206. Xu X., Cortie M.B. *Adv. Funct. Mater.*, **6**, 2170 (2006).
207. Prescott W., Mulvaney P. *J. Appl. Phys.*, **99**, 123504 (2006).
208. Koopij E.S., Poelsma B. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 3349 (2006).
209. Хлебцов Н.Г., Мельников А.Г., Богатырев В.А., Алексеева А.В., Хлебцов Б.Н. *Оптика и спектроскопия*, **100**, 495 (2006).
210. Aaron J., de la Rosa E., Travis K., Harrison N., Burt J., José-Yakaman M., Sokolov K. *Opt. Express*, **16**, 2153 (2008).
211. Van de Hulst H.C. *Light Scattering by Small Particles* (New York: Wiley, 1957).
212. Kerker M. *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation* (New York: Academic, 1969).
213. Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. *Квантовая электродинамика* (М.: Физматлит, 2006).
214. Al-Sherbini A.-S.A.-M. *Colloids Surf. A*, **246**, 61 (2004).
215. Orendorff Ch.J., Murphy C.J. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 3990 (2006).
216. Sonnichsen C., Alivisatos A.P. *Nano Lett.*, **5**, 301 (2005).
217. Bogatyrev V.A., Dykman L.A., Alekseeva A.V., Khlebtsov B.N., Novikova A.P., Khlebtsov N.G. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6164**, 616401 (2006).
218. Orendorff C.J., Sau T.K., Murphy C.J. *Small*, **2**, 636 (2006).
219. Oldenburg A.L., Hansen M.N., Zweifel D.A., Wei A., Boppart S.A. *Opt. Express*, **14**, 6724 (2006).
220. Kalele S., Gosavi S.W., Urban J., Kulkarni S.K. *Current Sci.*, **91**, 1038 (2006).
221. Hirsch L.R., Jackson J.B., Lee A., Halas N.J., West J.L. *Anal. Chem.*, **75**, 2377 (2003).
222. Khlebtsov B.N., Dykman L.A., Bogatyrev V.A., Zharov V.P., Khlebtsov N.G. *Nanoscale Res. Lett.*, **2**, 6 (2007).
223. Huang X., Jain P.K., El-Sayed M.A. *Lasers in Medical Science*, Aug.

- 3, DOI 10.1007/s10103-007-0470-x (2007).
224. Bernardi R.J., Lowery A.R., Thompson P.A., Blaney S.M., West J.L. *J. Neurooncol.*, **86**, 165 (2008).
225. Akchurin G., Khlebtsov B., Akchurin G., Tuchin V., Zharov V., Khlebtsov N. *Nanotechnology*, **19**, 015701 (2008).
226. Pham T., Jackson J. B., Halas N., Lee T.R. *Langmuir*, **18**, 4915 (2002).
227. Pellegrino T., Kudera S., Liedl T., Javier A.M., Manna L., Parak W.J. *Small*, **1**, 48 (2005).
228. Хлебцов Н.Г., Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Хлебцов Б.Н. *Коллоид. журн.*, **65**, 552 (2003).
229. Хлебцов Н.Г., Богатырев В.А., Хлебцов Б.Н., Дыкман Л.А., Englebienne P. *Коллоид. журн.*, **65**, 679 (2003).
230. Khlebtsov N.G. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **89**, 143 (2004).
231. Khlebtsov B.N., Khlebtsov N.G. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6164**, 616405 (2006).
232. Trachuk L.A., Vrublevsky S.A., Khlebtsov B.N., Melnikov A.G., Khlebtsov N.G. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5772**, 1 (2005); Trachuk L.A., Melnikov A.G., Khlebtsov B.N., Khlebtsov N.G. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5829**, 127 (2005).
233. Трачук Л.А. *Оптические свойства наночастиц золота и серебра в связи с задачами биодиагностики*. Канд. дисс. (Саратов: Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, 2007).
234. Хлебцов Н.Г., Трачук Л.А., Мельников А.Г. *Оптика и спектроскопия*, **98**, 83 (2005).
235. Chen K., Liu Y., Ameer G., Backman V. *J. Biomed. Opt.*, **10**, 024005 (2005).
236. Khlebtsov B.N., Khlebtsov N.G. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6164**, 616402 (2006).
237. Miller M.M., Lazarides A.A. *Phys. Chem. B*, **109**, 21556 (2005).
238. Xu H., Kall M. *Sens. Actuators B*, **87**, 244 (2002).
239. Nath N., Chilkoti A. *Anal. Chem.*, **76**, 5370 (2004).
240. Barber P.W., Chang R.K., Massoudi H. *Phys. Rev. B*, **27**, 7251 (1983).
241. Jin R., Cao Y.W., Mirkin C.A., Kelly K.L., Schatz G.C., Zheng J.G. *Science*, **294**, 1901 (2001).
242. Krenn J.R., Schider G., Rechberger W., Lamprecht B., Leitner A., Aussenegg F.R., Weeber J.C. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3379 (2000).
243. Laurent G., Felidj N., Aubard J., Levi G., Krenn J. R., Hohenau A., Schider G., Leitner A., Aussenegg F.R. *J. Chem. Phys.*, **122**, 011102 (2005).
244. Schider G., Krenn J.R., Hohenau A., Ditlbacher H., Leitner A., Aussenegg F.R., Schaich W.L., Puscasu I., Monacelli B., Boreman G. *Phys. Rev. B*, **68**, 155427 (2003).
245. Schaich W.L., Schider G., Krenn J.R., Leitner A., Aussenegg F.R., Puscasu I., Monacelli B., Boreman G. *Appl. Opt.*, **42**, 5714 (2003).
246. Lim J.K., Imura K., Nagahara T., Kim S.K., Okamoto H. *Chem. Phys. Lett.* **412**, 41 (2005).
247. Okamoto H., Imura K. *J. Mater. Chem.*, **16**, 3920 (2006).
248. Khlebtsov N.G. *Appl. Opt.*, **31**, 5359 (1992).
249. Calander N. *Curr. Anal. Chem.*, **2**, 203 (2006).
250. Dykman L.A., Krasnov Ya.M., Bogatyrev V.A., Khlebtsov N.G. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4241**, 37 (2001).
251. Baptista P.V., Koziol-Montewka M., Paluch-Oles J., Doria G., Franco R. *Clinical Chemistry*, **52**, 1433 (2006).
252. Doria G., Franco R., Baptista P. *IET Nanobiotechnol.*, **1**, 53 (2007).
253. Liu X., Dai Q., Austin L., Coutts J., Knowles G., Zou J., Chen H., Huo Q. *J. Am. Chem. Soc.*, DOI: 10.1021/ja711298b (2008).
254. Butler J.E. (Ed.) *Immunochemistry of Solid-Phase Immunoassay* (Boca Raton: CRC Press Inc., 1991).
255. Hawkes R., Niday E., Gordon J. *Anal. Biochem.*, **119**, 142 (1982).
256. Santos N.C., Castanho M.A.R.B. *Biophys. Chem.*, **107**, 133 (2004).
257. Евтушенко Е.Г., Курочкин И.Н., Донцова Е.А., Будашов И.А., Еременко А.В., Головаченко В.А., Полянцев Д.Г., Тур Д.Р., Пергушов Д.В., Папков И.С., Зезин А.Б., Варфоломеев С.Д. *Российские нанотехнологии*, **2**, 145 (2007).
258. Blab G.A., Cognet L., Berciaud S., Alexandre I., Husar D., Remacle J., Lounis B. *Biophys. J.*, **90**, L13 (2006).
259. Raschke G., Kowarik S., Franzl T., Sonnichsen C., Klar T.A., Feldmann J., Nichtl A., Kurzinger K. *Nano Lett.*, **3**, 935 (2003); McFarland A.D., Van Duyne R.P. *Nano Lett.*, **3**, 1057 (2003).
260. Стародуб Н.Ф., Артюх В.П., Назаренко В.И., Коломиец Л.И. *Укр. биохим. журн.*, **59**, 108 (1987).
261. Furuya T., Ikemoto K., Kawauchi S., Oga A., Tsunoda S., Hirano T., Sasaki K. *J. Histochem. Cytochem.*, **52**, 205 (2004).
262. Duan L., Wang Y., Li Sh.Sh.-ch., Wan Zh., Zhai J. *BMC Infectious Diseases*, **5**, 53 (2005).
263. Han A., Dufva M., Belleville E., Christensen C.B.V. *Lab. Chip*, **3**, 329 (2003).
264. Прокопенко Д.В., Чечеткин В.Р., Макаров А.А., Заседателев А.С. *Российские нанотехнологии*, **1**, 13 (2006).
265. Vaessen R.T.M.J., Kreike J., Groot G.S.P. *FEBS Lett.*, **124**, 193 (1981).
266. Brada D., Roth J. *Anal. Biochem.*, **142**, 79 (1984); Moeremans M., Daneles G., van Dijck A., Langanger G., De Mey J. *J. Immunol. Meth.*, **74**, 353 (1984); Surek B., Latzko E. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **121**, 284 (1984); Hsu Y.-H. *Anal. Biochem.*, **142**, 221 (1984).
267. Gupta Sh., Huda S., Kilpatrick P.K., Velev O.D. *Anal. Chem.*, **79**, 3810 (2007).
268. Liang R.Q., Tan C.Y., Ruan R.C. *J. Immunol. Meth.*, **285**, 157 (2004).
269. Hou S.-Y., Chen H.-K., Cheng H.-C., Huang, C.-Y. *Anal. Chem.*, **79**, 980 (2007).
270. Cao C., Sim S.J. *Biosens. Bioelectron.*, **22**, 1874 (2007); Han S.-M., Cho J.-H., Cho I.-H., Paek E.-H., Oh H.-B., Kim B.-S., Ryu Ch., Lee K., Kim Y.-K., Paek S.-H. *Anal. Chim. Acta.*, **587**, 1 (2007).
271. Koo H.C., Park Y.H., Ahn J., Waters W.R., Palmer M.V., Hamilton M.J., Barrington G., Mosaad A.A., Park K.T., Jung W.K.H., In Y., Cho S.-N., Shin S.J., Davis W.C. *J. Clin. Microbiol.*, **43**, 4498 (2005).
272. Peng Z., Chen Z., Jiang J., Zhang X., Shen G., Yu R. *Anal. Chim. Acta*, **583**, 40 (2007).
273. Zhang, S.-B., Wu, Z.-S., Guo, M.-M., Shen, G.-L., Yu, R.-Q. *Talanta*, **71**, 1530 (2007).
274. Zhang H., Meyerhoff M.E. *Anal. Chem.*, **78**, 609 (2006).
275. Хлебцов Б.Н., Ханадеев В.А., Богатырев В.А., Дыкман Л.А., Хлебцов Н.Г. *Российские нанотехнологии* (в печати).
276. Aaron J., Nitin N., Travis K., Kumar S., Collier T., Park S.Y., Jose-Yacamán M., Coghlan L., Follen M., Richards-Kortum R., Sokolov K. *J. Biomed. Opt.*, **12**, 034007 (2007).
277. Bao P., Frutos A.G., Greef Ch., Lahiri J., Muller U., Peterson T.C., Warden L., Xie X. *Anal. Chem.*, **74**, 1792 (2002).
278. Imura K., Nagahara T., Okamoto H. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13214 (2005).
279. Huff T.B., Hansen M.N., Zhao Y., Cheng J.-X., Wei A. *Langmuir*, **23**, 1596 (2007).
280. Durr N.J., Larson T., Smith D.K., Korgel B.A., Sokolov K., Ben-Yakar A. *Nano Lett.*, **7**, 941 (2007).
281. Park J., Estrada A., Sharp K., Sang K., Schwartz J.A., Smith D.K., Coleman Ch., Payne J.D., Korgel B.A., Dunn A.K., Tunnell J.W. *Opt. Express*, **16**, 1590 (2008).
282. Sokolov K., Follen M., Aaron J., Pavlova I., Malpica A., Lotan R., Richards-Kortum R. *Cancer Res.*, **63**, 1999 (2003).
283. Zharov V., Galanzha E., Shashkov E., Khlebtsov N., Tuchin V. *Opt. Lett.*, **31**, 3623 (2006).
284. Mallidi S., Larson T., Aaron J., Sokolov K., Emelianov S. *Opt. Express*, **15**, 6583 (2007).
285. Larson T.A., Bankson J., Aaron J., Sokolov K. *Nanotechnology*, **18**, 325101 (2007).
286. Chithrani B. D., Chan W. C. W. *Nano Lett.*, **7**, 1542 (2007); Giljohann D.A., Seferos D.S., Patel P.C., Millstone J.E., Rosi N.L., Mirkin C.A. *Nano Lett.*, **7**, 3818 (2007); Jiang W., Kim B.Y.S., Rutka J.T., Chan W.C.W. *Nature Nanotechnology*, **3**, 145 (2008).
287. De Jong W.H., Hagens W. I., Krystek P., Burger M.C., Sips A.J.A.M., Geertsma R.E. *Biomaterials*, **29**, 1912 (2008).
288. Park S.Y., Lytton-Jean A.K., Lee B., Weigand S., Schatz G.C., Mirkin Ch.A. *Nature*, **451**, 553 (2008).
289. Nykypanchuk D., Maye M.M., van der Lelie D., Gang O. *Nature*, **451**, 549 (2008).