

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет інформаційної безпеки та електронних комунікацій
(повне найменування факультету)

Кафедра інформаційної безпеки та нанoeлектроніки
(повне найменування кафедри)

Пояснювальна записка

до дипломного проєкту (роботи)

магістр

(ступінь вищої освіти)

на тему Дослідження поверхневих плазмонних резонансів у сферичній
металевій оболонці змінної товщини
(назва теми)

Виконав(ла): студент(ка) II курсу,
групи БК-313м

Спеціальності 176 Мікро- та
наносистемна техніка

(код і найменування спеціальності)

Освітня програма (спеціалізація)

Мікро- та нанoeлектронні прилади і
пристрої

АЛЬ-АЗЕХ К.Х.

(ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

Керівник РЕВА В.І.

(ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

Рецензент КУРБАЦЬКИЙ В.П.

(ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет інформаційної безпеки та електронних комунікацій

Кафедра інформаційної безпеки та наноелектроніки

Ступінь вищої освіти магістр

Спеціальність 176 Мікро- та наносистемна техніка

(код і найменування)

Освітня програма (спеціалізація) Мікро- та наноелектронні прилади і пристрої

(назва освітньої програми (спеціалізації))

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ІБтаН

Андрій КОРОТУН

«___» _____ 2024 року

З А В Д А Н Н Я
НА ДИПЛОМНИЙ ПРОЄКТ (РОБОТУ) СТУДЕНТА(КИ)

АЛЬ-АЗЕХА Кирила Хуссейновича

(ПРИЗВИЩЕ, ім'я, по батькові)

1. Тема проєкту (роботи) Дослідження поверхневих плазмонних резонансів у сферичній металевій оболонці змінної товщини

Investigation of surface plasmon resonances in a spherical metal shell of variable thickness

керівник проєкту (роботи) к.ф.-м.н., РЕВА Віталій Ігорович,

(науковий ступінь, вчене звання, ПРИЗВИЩЕ, ім'я, по батькові)

затверджені наказом закладу вищої освіти від «05» грудня 2024 року №507

2. Строк подання студентом проєкту (роботи) 10.12.2024

3. Вихідні дані до проєкту (роботи) сферичні метал-діелектричні наночастинки, параметри частинок і оточуючого середовища

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

Оптичні властивості шаруватих метал-діелектричних наночастинок

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень, кількість слайдів, плакатів)

Презентація доповіді (в MS PowerPoint), 13 слайдів.

6. Консультанти розділів проєкту (роботи)

Розділ	ПРИЗВИЩЕ, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	прийняв виконане завдання
1 – 2	РЕВА В.І, доцент кафедри ІБтаН	02.09.2024	05.12.2024
Нормоконтроль	КОРОЛЬКОВ Р. Ю., доцент кафедри ІБтаН		09.12.2024

7. Дата видачі завдання «02» вересня 2024року.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проєкту (роботи)	Строк виконання етапів проєкту (роботи)	Примітка
1.	Збір та аналіз інформації про одержання та оптичні властивості метал-діелектричних наночастинок сферичної форми	02.09.24 – 16.09.24	виконано
2.	Систематизація літературних даних	17.09.24 – 23.09.24	виконано
3.	Складання і затвердження наукового завдання	24.09.24 – 29.09.24	виконано
4.	Формування та уточнення наукового завдання	30.09.24 – 05.10.24	виконано
5.	Одержання частотних залежностей оптичних характеристик композитних наночастинок	06.10.24 – 15.10.24	виконано
6.	Складання процедури розрахунку	16.10.24 – 31.10.24	виконано
7.	Одержання чисельних розрахунків та їх аналіз	01.11.24 – 13.11.24	виконано
8.	Оформлення графічної частини	14.11.24 – 19.11.24	виконано
9.	Оформлення ПЗ	20.11.24 – 30.11.24	виконано

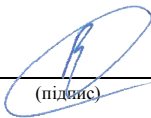
Студент(ка)

(підпис)

Кирило АЛЬ-АЗЕХ

(Ім'я ПРИЗВИЩЕ)

Керівник проєкту (роботи)



(підпис)

Віталій РЕВА

(Ім'я ПРИЗВИЩЕ)

АНОТАЦІЯ

Пояснювальна записка до магістерської роботи: 64 с., 1 табл., 13 рис., 92 джерела.

ДІЕЛЕКТРИЧНА ФУНКЦІЯ, ЕФЕКТИВНА ШВИДКІСТЬ РЕЛАКСАЦІЇ, МЕТАЛЕВА ОБОЛОНКА ЗМІННОЇ ТОВЩИНИ, ПЕРЕРІЗИ ПОГЛИНАННЯ І РОЗСІЮВАННЯ, ПОЛЯРИЗОВНІСТЬ

Мета роботи: дослідження частотних залежностей поляризованості та перерізів поглинання і розсіювання металевих оболонок змінної товщини.

Об'єкт та предмет дослідження: об'єктом дослідження є метал-діелектричні наночастинки; предметом дослідження є їх оптичні властивості.

Методи дослідження: розрахунково-аналітичний.

Результати: результатом дослідження є аналітичні вирази для поляризованості та перерізів поглинання і розсіювання оболонкових наночастинок змінної товщини.

Рекомендації щодо впровадження: робота носить фундаментальний характер, проте деякі її результати можуть бути використані в таких прикладних галузях як підсилена поверхнею раманівська спектроскопія (SERS), термоплазмоніка, фототермічна терапія злоякісних новоутворень.

Практична цінність: досліджено вплив розмірів і матеріалів ядер і оболонок композитних наночастинок на їх оптичні характеристики.

ABSTRACT

Explanatory note to the master's thesis: 64 p., 1 table, 13 figure, 92 sources.

DIELECTRIC FUNCTION, EFFECTIVE RELAXATION RATE, VARIABLE THICKNESS METAL SHELL, ABSORPTION AND SCATTERING CROSS-SECTIONS, POLARIZABILITY

The purpose of the work: study of the frequency dependences of polarizability and absorption and scattering cross sections of spherical metal-dielectric nanoparticles.

Object and subject of research: the object of research is metal-dielectric nanoparticles; the subject of research is their optical properties.

Research methods: computational and analytical.

Results: the result of the research is analytical expressions for polarizability and absorption and scattering cross sections of shell nanoparticles of variable thickness.

Recommendations for implementation: the work is of a fundamental nature, but some of its results can be used in such applied fields as surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS), thermoplasmonics, photothermal therapy of malignant neoplasms.

Practical value: the influence of the sizes and materials of the cores and shells of composite nanoparticles on their optical characteristics was studied.

ЗМІСТ

	С.
Вступ.	7
1 Синтез, оптичні властивості та застосування метал-діелектричних наночастинок.	9
1.1 Синтез оболонкових наноструктур.	9
1.1.1 Синтез наноструктур різної форми з порожнинами.	9
1.1.2 Синтез колоїдних золотих наночастинок з неконцентричним ядром.	17
1.2 Оптичні властивості і SERS-аналіз у водному розчині.	22
1.3 Застосування оболонкових наноструктур та їх переваги у порівнянні з монометалевими частинками.	25
2 Оптичні властивості металевих оболонок змінної товщини.	33
2.1 Поляризованість, перерізи поглинання та розсіювання металеві наноболонки змінної товщини.	33
2.2 Ефективна швидкість релаксації.	39
2.3 Результати розрахунків та їх обговорення.	46
Висновки.	53
Перелік джерел посилання.	54

ВСТУП

Оптичні властивості металевої наночастинки визначаються її плазмонними резонансами, які залежать від геометрії частинки. Структурна налаштовуваність плазмонних резонансів стала однією з причин зростаючого інтересу до різних геометрій наночастинок, таких як нанострижні, нанокільця, нанокуби, трикутні нанопризми, нанооболонки і розгалужені нанокристали. Резонансне збудження плазмонів може призвести до великого локального підсилення падаючого електромагнітного поля на поверхні наночастинки, що призводить до підсилення перерізу для нелінійної оптичної спектроскопії, зокрема поверхнево підсиленого комбінаційного розсіювання. Структурна залежність як локального поля, так і далекого поля та оптичних властивостей наночастинок у видимій та ближній інфрачервоній (БІЧ) областях спектру дозволила використовувати їх у широкому спектрі біомедичних додатків, та інших важливих практичних галузях.

Композитні наночастинки, що складаються з сферичного діелектричного ядра, оточеного концентричною металевою оболонкою, підтримують плазмонні резонанси, енергії яких чутливі до розмірів внутрішнього ядра та зовнішньої оболонки. Ця геометрична залежність виникає через гібридизації між резонансними плазмонами, що підтримуються внутрішньою поверхнею оболонки, та сферичними плазмонами зовнішньої поверхні. Ця взаємодія призводить до утворенню двох гібридизованих плазмонів, низькоенергетичного симетричного або "зв'язуючого плазмону" і високоенергетичного антисиметричного або "розпушуючого плазмону". Зв'язуючий плазмон сильно взаємодіє з падаючим оптичним полем, тоді як плазмонний режим, що розпушує, взаємодіє з падаючим світлом слабо і може додатково загасати за рахунок міжзонних переходів у металі. Для сферично симетричної нанооболонки, де

центр діелектричного ядра збігається з центром всієї частинки, гібридизація плазмону відбувається тільки між станами плазмону порожнини та сфери з однаковим кутовим моментом. У дипольній або електростатичній границі тільки дипольний зв'язуючий плазмон збуджується оптичною плоскою хвилею. Ці правила відбору допускають обмежену кількість переходів, які призводять до обмеженої кількості оптичних характеристик. Одним із методів підвищення корисності цих матеріалів було б збільшення числа оптичних характеристик, пов'язаних із наночастинками. Таким чином, було б бажано розробити металеві наноструктури з покращеними оптичними властивостями.

З цієї точки зору перспективними є композитні структури з діелектричним ядром та металевою оболонкою змінної товщини (нанояйця). У таких наночастинок з'являється ще один керуючий параметр – відстань між центрами ядра та всієї частинки. Тому дослідження оптичних властивостей таких композитних частинок є актуальною задачею.

1 СИНТЕЗ, ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ МЕТАЛ-ДІЕЛЕКТРИЧНИХ НАНОЧАСТИНОК

1.1 Синтез оболонкових наноструктур

1.1.1 Синтез наноструктур різної форми з порожнинами

Найбільш популярний підхід до синтезу порожнистих наночастинок включає покриття бажаних матеріалів на жертвні шаблони [1]. Ці стратегії шаблонізації, засновані на покритті попередньо виготовлених (жорстких чи м'яких) шарів матеріалу оболонками, є концептуально найпростішими. При використанні жорстких шаблонів порожнисті нанокристали (НК) одержуються після селективного процесу видалення, який зазвичай включає процеси розчинення, хімічного травлення, термічного розкладання або прожарювання. Навпаки, у підходах з м'якими шаблонами процедура видалення шаблону не потрібна. В обох цих підходах розмір порожнин і форма порожнистої структури визначаються природою шаблону, тоді як морфологія та склад оболонки (матеріал, товщина та пористість) в основному визначаються в процесах покриття та видалення. В результаті була отримана велика різноманітність порожнистих наноструктур з різними розмірами, формами, складом і структурами з використанням твердих шаблонів, таких як полімери (полістирол [2, 3], смола формальдегіду [4, 5] та полі(метил)метакрилат [6], кремній [7, 8] і частинки вуглецю [9]), або м'яких, таких як емульсійні блок-сополімерні міцели [10] і навіть газові бульбашки [11]. Актуальний огляд підходів до шаблонування наведено в роботі [1].

Незважаючи на свою простоту та високу універсальність, ця традиційна стратегія шаблонізації має деякі важливі обмеження, пов'язані з труднощами їх виготовлення у великих кількостях. Ця проблема разом зі складністю процесів покриття поверхні, необхідних для формування оболонки, які зазвичай включають трудомісткі процедури функціоналізації поверхні та використання токсичних травників або розчинників у процесах

видалення, обмежує її синтетичну відтворюваність і, зрештою, їх застосування. Щодо цього прямий синтез порожнистих наноструктур без необхідності використання додаткових шаблонів значно вигідніший через його знижену вартість виробництва, спрощену процедуру синтезу, високу відтворюваність, відмінний контроль за морфологією та однорідністю частинок, та легкого масштабування.

Хімічні перетворення попередньо сформованих твердих наноструктур, в основному за допомогою гальванічного заміщення і наномасштабного ефекту Кіркендалла, являють собою надзвичайно потужні та універсальні стратегії для створення складних порожнистих наноструктур з властивостями, що настраюються і добре контролюються, і які часто недосяжні іншими методами. GRR є однією з найефективніших стратегій поєднання різних металів в одній наноструктурі. Ця стратегія забезпечує простий шлях для отримання складних металевих наноструктур з контрольованими внутрішніми просторами за допомогою реакції твердих металевих наноструктур, що використовуються як жертвні шаблони (зазвичай Ag [12-17], але також Cu [18-20], Co [19, 21-26], Pd [27, 28], Mg [29] або сплавів Pd – Cu [30]) і прекурсора, що містить відносно благородніший іон металу (Au , Pd або Pt), в процесі, за допомогою якого склад шаблону змінюється при збереженні його вихідної морфології. На рис. 1, *а* показана схематична ілюстрація морфологічних та структурних змін, що беруть участь у GRR між нанокубом Ag та HAuCl_4 [31]. Поперечні перерізи на рис. 1, *а* відповідають площині уздовж пунктирних ліній. Основні етапи реакції включають наступне: утворення порожнини на одній з бічних граней; продовження GRR, що призводить до частково порожнистої структури; збільшення пор на бічних гранях; зменшення товщини гребня; і, нарешті, фрагментація нанорамок [31]. Автори [32] показали морфологічні перетворення та елементний склад наноструктур під час GRR Ag за допомогою 3D STEM EDX томографії. Рис. 1, *б* показує модифікацію плазмонних резонансів зі збільшенням кількості Au, таким чином,

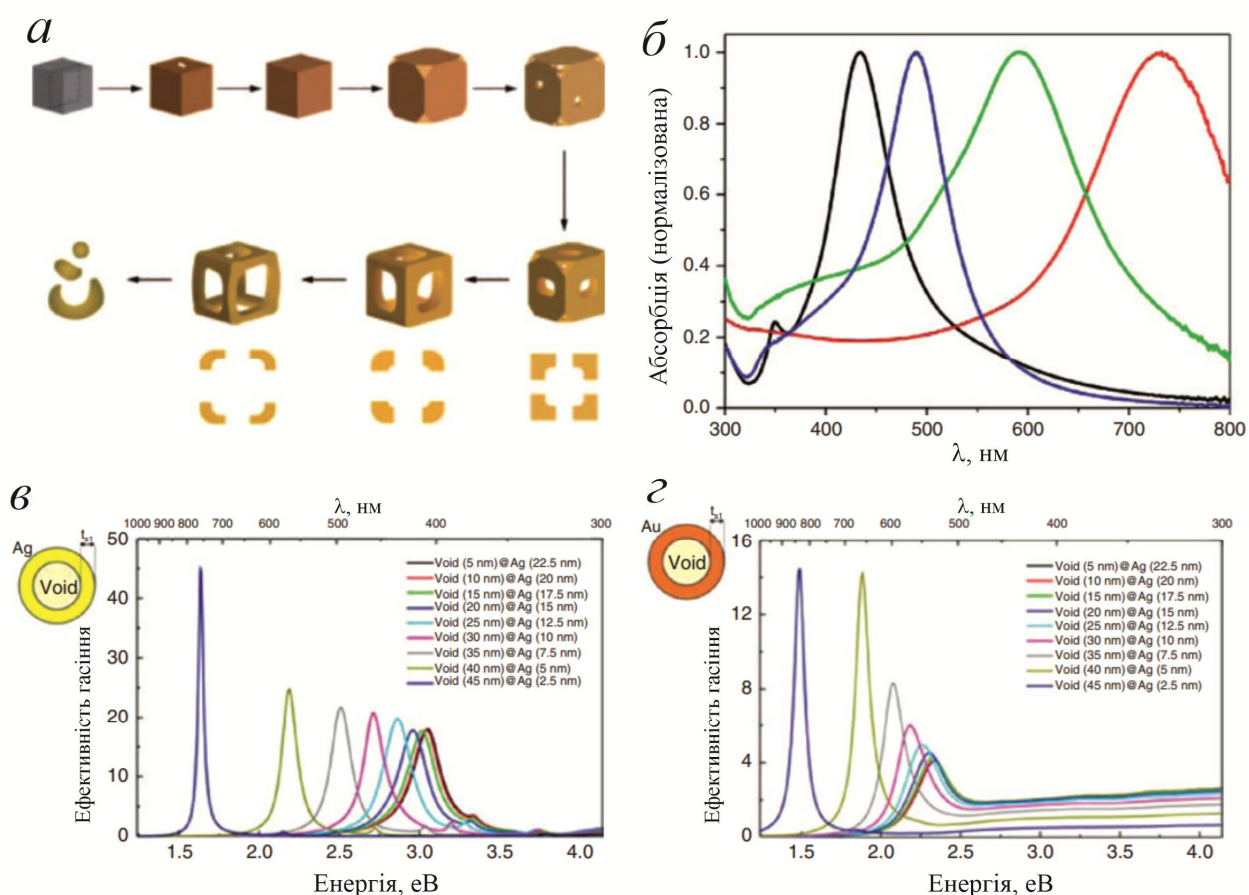
збільшуючи розмір порожнини, де об'ємні УФ-видимі спектри розчинів, що містять нанокуби Ag (відмічені чорним кольором), нанокуби AgAu з ядром та оболонкою (відмічені синім кольором), нанобокси AuAg (відмічені зеленим кольором) та одношарові нанобокси AuAg (відмічені червоним кольором), представлені разом з їх репрезентативними мікрофотографіями, отриманими за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа (ПЕМ). Як видно на цьому рисунку, плазмонні резонанси зміщуються у бік більш низьких енергій, тобто більших довжин хвиль, при збільшенні розміру порожнини, що відповідає представленому вище механізму гібридизації. Рис. 1, в показує налаштуваність плазмонних резонансів за допомогою зміни розміру порожнини. Як систематичний підхід до таких модифікацій наведено серію розрахунків розсіювання Мі [33] на 50 нм сферичних наночастинках Ag (рис. 1, в) і Au (рис. 1, г) з різними розмірами порожнин і показано потенціал налаштування плазмонних резонансів в широкому діапазоні енергій.

Частинки Ag зазвичай використовуються жертвним шаблоном для GRR через відносно низький електрохімічний потенціал і його добре налагоджену колоїдну хімію [19, 34]. В реакції GRR з Ag, яка заснована на різних відновлювальних потенціалах двох елементарних металів, атоми шаблонної наночастинки окислюються і розчиняються, в той час як іони благороднішого металу-попередника одночасно відновлюються на ньому. Це відновлення спочатку обмежується околами поверхні шаблону, що призводить до зародкоутворення, зростання (і сплавлення) благородного металу-попередника, який утворює тонку оболонку, яка окислює і розчиняє шаблон наночастинки, приводячи до утворення порожнини, яка розширюється до її центру, викликаючи його розчинення. Першу демонстрацію GRR у синтезі порожнистих металевих наночастинках було наведено в [35]. У цій роботі GRR між сіллю Au^{3+} і попередньо синтезованими частинками Ag, що використовуються як жертвні шаблони, привели до утворення порожнистих частинок Au з чітко визначеними порожнинами і кристалічними стінками. Хоча GRR є найбільш

універсальним методом виготовлення порожнистих металевих наночастинок з контрольованими поровими структурами та складами, стратегія була також розширена на виробництво напівпровідникових порожнистих [36] і оксидних частинок [37].

З часу виходу роботи [35] було отримане велике різноманіття порожнистих наночастинок Au з контрольованим складом, морфологією та внутрішньою структурою, з єдиним обмеженням у вигляді сприятливої різниці у відновлювальних потенціалах двох металів, що беруть участь у реакції [38, 39]. Елементний склад кінцевих порожнистих наночастинок можна просто відрегулювати, вибравши природу жертвовного шаблону, а також концентрацію, тип, кількість та порядок додавання прекурсорів металів, що беруть участь у реакції. Таким чином, на додаток до порожнистих наноструктур AuAg, PtAg, PdAg, наноклітки сплаву PdPt [40, 41] і триметалічні порожнисті наноструктури PdAuAg з контролем просторового розподілу різних металів [42] також можуть бути отримані через GRR шляхом зміни порядку додавання прекурсорів солі, що призводить до покращеного налаштування їх оптичних та каталітичних властивостей. Інші порожнисті композити, такі як біметалічні наноструктури PtAg [14] та монокристалічні порожнисті частинки з ядром та оболонкою PtAg@Pt [16], також були отримані за допомогою GRR між шаблонами Ag і сіллю Pt.

Крім кінцевого складу, морфологію порожнистих наноструктур можна легко контролювати вибором шаблону. Оскільки осадження атомів-попередників відбувається на поверхні, кінцева порожниста наночастинка зберігає форму та розміри вихідного шаблону [35, 43], що дозволяє контролювати морфологію порожнистої структури [44]. Таким чином, вивчалися як нанокуби Ag, синтезовані з використанням поліольного



a – схематична ілюстрація морфологічних та структурних змін, що відбуваються в GRR між срібним нанокубом та HAuCl_4 ;

б – УФ та видимі спектри нанокубів Ag (чорні), нанокубів Ag@Au (сині), нанобоксів AuAg з точковою порожниною (зелені) і одношарових нанобоксів AuAg (червоні);

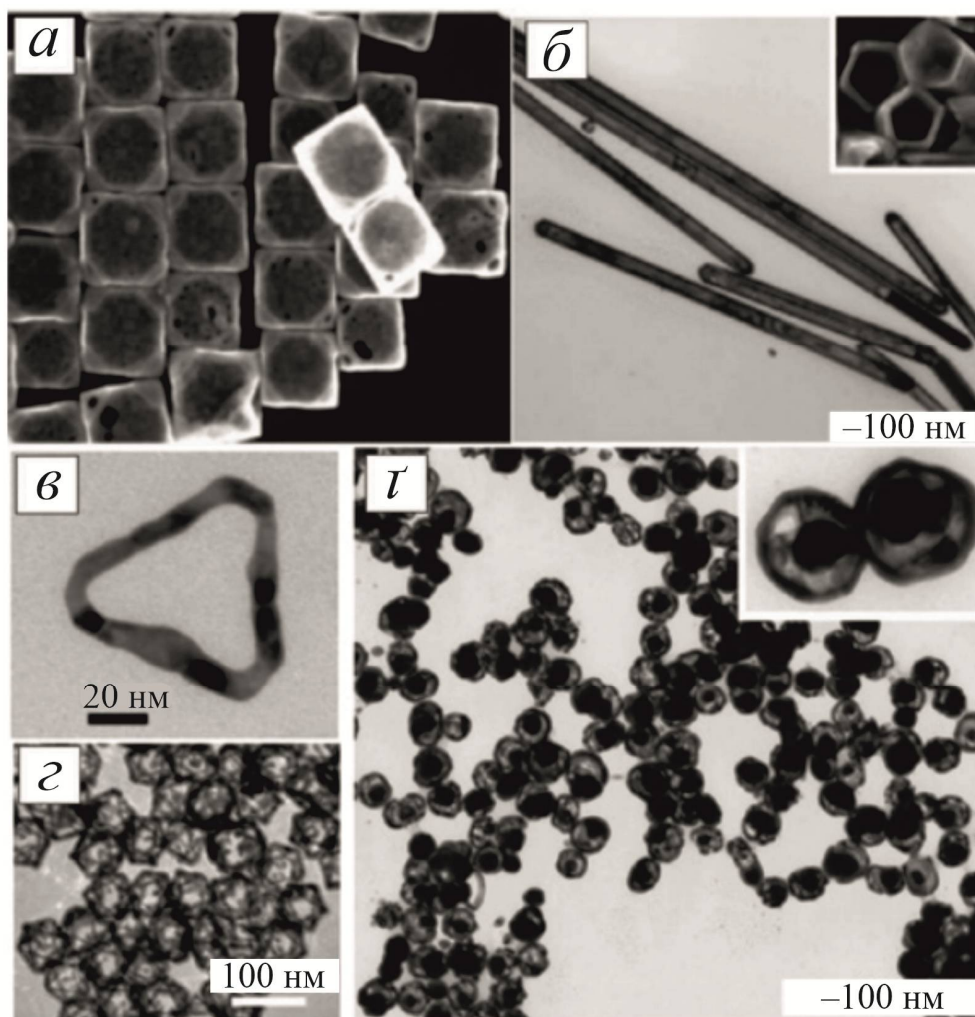
в – розрахунки розсіювання Мі, що показують вплив розміру порожнини на оптичні властивості 50 нм наносфер Ag;

г – те ж саме для наносфер Au.

Рисунок 1.1 – Механізм утворення порожнин під час реакції GRR та його вплив на оптичні властивості

процесу, а потім окислені водним розчином HAuCl_4 , генерують однорідні нанобокси Au або наноклітки [13, 45,46]. Аналогічним чином, нанодроти Ag широко використовувалися як шаблони для приготування порожнистих нанотрубок за допомогою GRR [35, 46, 47-51]. Інші структури, які зазвичай отримують за допомогою GRR між HAuCl_4 і відповідним шаблоном Ag,

включають нанокільця [52,53], нанорами [54-56] та наноматрьошки [57-61].
Набір порожнистих наноструктур AuAg показано на рис. 1.2.



a – TEM-зображення нанобоксів AuAg;

б – TEM-зображення нанотрубок AuAg [46];

в – TEM-зображення кільця Au [53];

г – TEM-зображення октаедричних нанорамок AuAg [55];

т – TEM-зображення наноматрьошок [57].

Рисунок 1.2 – Електронно-мікроскопічні зображення різних порожнистих наноструктур

Крім того, внутрішня структура порожнистих наноструктур, зокрема пористість та товщина оболонки, може бути легко налаштована шляхом керування процесом делегування на пізніших стадіях GRR. Цей контроль

дозволяє викликати морфологічні реконструкції, що призводять, наприклад, до утворення отворів у пористих стінках [46]. Зв'язуючи GRR з іншими хімічними/фізичними процесами, можна отримати складні порожнисті наноструктури, такі як багат шарові наночастинки [49, 57]. В літературі також обговорюються досягнення у використанні GRR для створення складних порожнистих наноструктур з властивостями, що настраюються і добре контролюються [38].

В якості альтернативи GRR порожнисті наночастинки з контрольованими порожнинами і товщиною оболонки можуть бути також отримані за допомогою ефекту Кіркендалла, який виникає через різницю швидкостей твердотільної дифузії реагентів реакції сплавлення або окислення. Наномасштабний ефект Кіркендалла нещодавно став потужним підходом до отримання порожнистих наномасштабних структур. У цьому хімічному перетворенні металеві частинки контрольованого розміру, складу та морфології піддаються впливу прекурсорів кисню, фосфору, сірки або селену при підвищених температурах, що призводить до дифузійної пари. В результаті набагато швидше зовнішньої дифузії катіонів металу, ніж внутрішньої дифузії аніонів, створюється потік вакансій. Коли вакансії перенасичуються, вони поєднуються в порожнину, що призводить до утворення порожнистих частинок з бінарними складами. З часу роботи [62] про синтез порожнистих нанокристалів CoS і CoO шляхом сульфидування та окислення нанокристалів Co, кілька різних видів порожнистих нанокристалів були отримані за допомогою аналогічного підходу, який включає наномасштабний ефект Кіркендалла [63-67].

Хоча його використання обмежено для виробництва порожнистих частинок з благородних металів, одночасну або послідовну дію GRR та ефекту Кіркендалла було виявлено як цікавий синтетичний шлях для виробництва поліметалевих порожнистих нанокристалів з різною морфологією та складом. Таким чином, використовуючи частинки Ag як шаблони і Au, Pd або Pt як окислювачі, в роботі. [12] показана можливість

виробництва поліметалевих багатостінних порожнистих наночастинок та інших складних морфологій, як показано на рис. 1.3. Метод, заснований на атаці та піттингу попередньо сформованих частинок «зсередини назовні», масштабується і виконується при кімнатній температурі і призводить до утворення дуже складних геометрично взаємопов'язаних багатопорожнинних наночастинок.

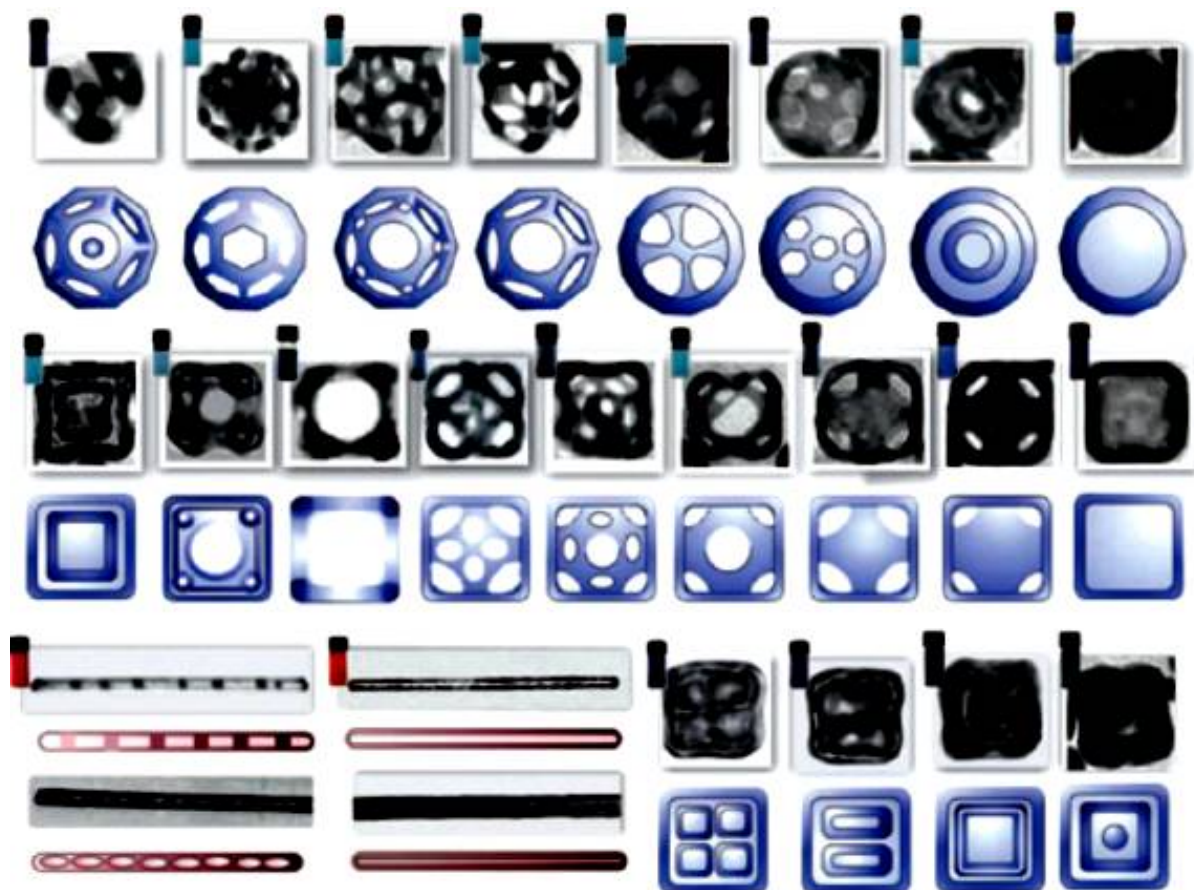


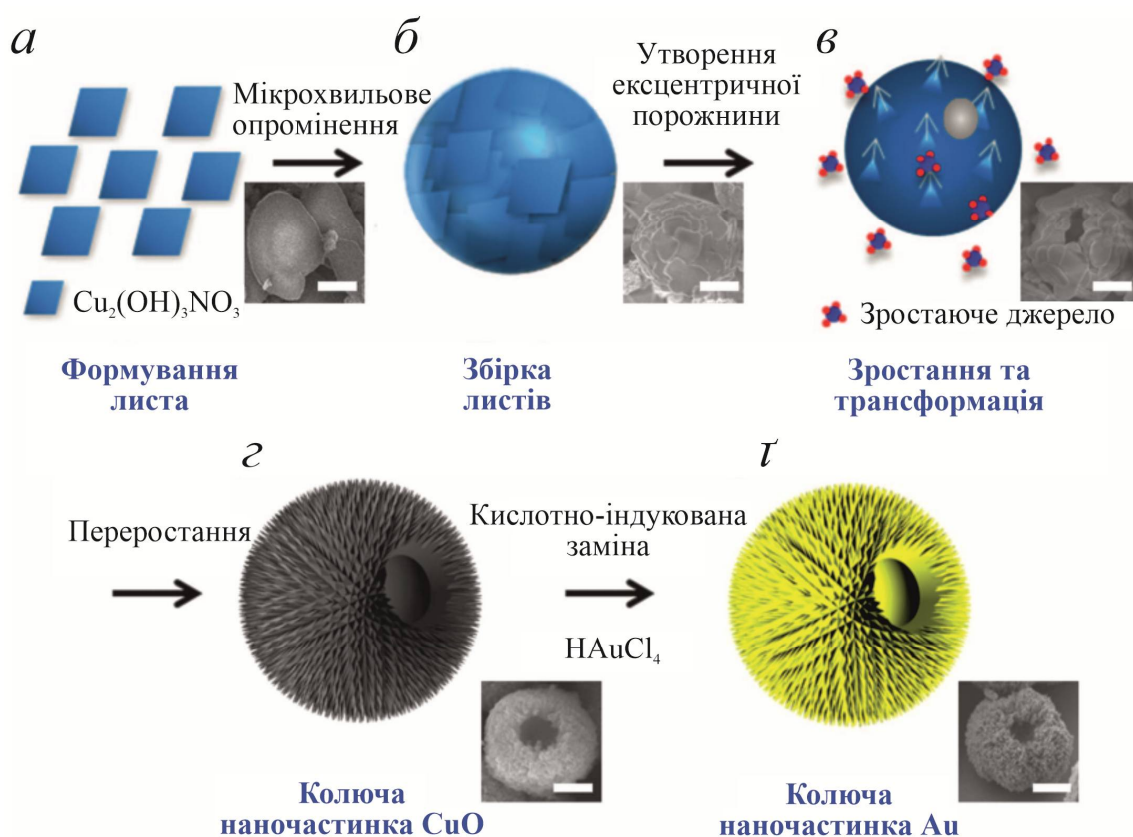
Рисунок 1.3 – Зображення, отримані за допомогою ПЕМ, та схематичне зображення різних морфологій, отриманих одночасною або послідовною дією реакції гальванічного заміщення та ефекту Кіркендалла [12]

1.1.2 Синтез колоїдних золотих наночастинок із неконцентричним ядром

Схему виготовлення колоїдних золотих наночастинок з відкритими ексцентричними порожнинами представлено на рис. 1.4. Подробиці експериментальних процедур і характеристик наступні. При мікрохвильовому опроміненні водного розчину, що містить $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при $100\text{ }^\circ\text{C}$, листи кристалу гідроксил-нітрату міді ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$) були сформовані за відносно невеликий час (3 хв) (крок а). Потім ці листи були зібрані у сферичні форми для зменшення великої поверхневої енергії у листах (крок б). Зі збільшенням часу опромінення $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$, розташований поблизу зовнішньої поверхні сфер, трансформувався в CuO . Оскільки обсяг елементарної комірки моноклінного кристала $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ становить $235\text{ }\text{\AA}$, що більше, ніж у CuO ($81\text{ }\text{\AA}$) [68,69], то під час цього перетворення з $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ на CuO має відбуватися скорочення об'єму.

Через використання мікрохвильового опромінення це перетворення відбувається дуже швидко, що призводить до утворення тріщин поблизу зовнішньої поверхні. Ці тріщини стають джерелом відкритої порожнини (крок с). При подальшому збільшенні часу мікрохвильового опромінення $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$, що знаходиться всередині сфер, перетворюється на CuO , та утворюється неконцентрична порожнина. У ході цього процесу продовжується розкладання $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, що призводить до збільшення концентрації гідроксильних аніонів (OH^-). Цей аніон легко реагує з невеликою кількістю Cu_2^+ і утворює комплексний іон, $(\text{Cu}(\text{OH})_4)_2^-$, який діє як джерело зростання для гострих або гіперрозгалужених гострих мультикінців у розчині. Після переростання ці кінці швидко стабілізуються на поверхні частинки, перетворюючись спочатку на $\text{Cu}(\text{OH})_2$ і, нарешті, у CuO (крок d) [69]. Спостерігалось, що температура опромінення стає дуже важливою в утворенні відкритої порожнини на наночастинці CuO . Коли

температура становила 95°C , кінцеві сфери CuO не мали відкритих порожнин. Їх відкриття можливе при повільному нагріванні, яке не могло ефективно створювати тріщини на ранній стадії перетворення з $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ в CuO . Проте, при 105°C сферичні наночастинки CuO не були отримані. Це може бути пов'язане з занадто швидким нагріванням, яке перешкоджає складанню листів $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ у сферичну форму.



а – формування листа; *б* – складання листів;

в – зростання та перетворення на сферичні наночастинки;

г – колюча наночастинка CuO з відкритою неконцентричною порожниною;

д – колюча наночастинка Au з відкритою неконцентричною порожниною.

Рисунок 1.4 – Схема виготовлення колоїдних золотих наночастинок з відкритою неконцентричною порожниною (включено також SEM-зображення, що відповідає кожному кроку, масштабна лінійка = 100 нм)

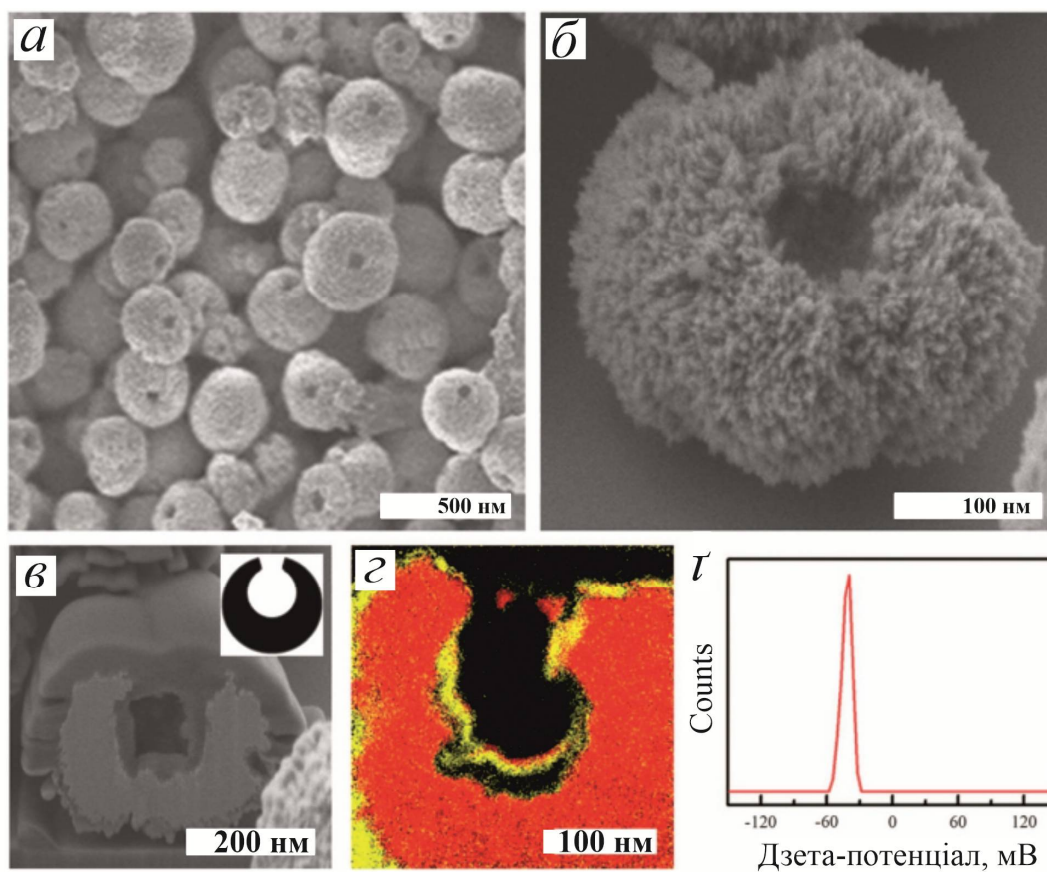
Нарешті, поверхню колоїдних наночастинок CuO було замінено золотом через кислотно-індуковану реакцію заміщення HAuCl_4 у водному

розчині при кімнатній температурі, зберігаючи вихідну структуру CuO , з подальшим відновленням HAuCl_4 до золота (крок е). Контролювалася реакція заміщення золота з CuO при зміні молярного співвідношення $(\text{HAuCl}_4)/(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)$ у розчині. Зі спектрів поглинання УФ-видимого діапазону та морфології наночастинок, отриманих при різних молярних співвідношеннях помічено, що найкраще молярне співвідношення для утворення відкритих неконцентричних порожнин і реакції заміщення становить 0,25. Хоча пряме перетворення CuO на золото є несприятливою реакцією, ця реакція перетворення відбувається, коли використовується кислотний попередник золота HAuCl_4 . При використанні кислотно-індукованої реакції заміщення, отримано золоті наночастинки з інших структур CuO у формі наночастинок, схожих на цукерки або волоський горіх, за збереження вихідної структури. Звичайно, коли використовувалися некислотні прекурсори золота (наприклад, AuCl_3 та $\text{Au}(\text{OH})_3$), реакція заміщення не відбувалася.

На рис. 1.5 показано морфологію та внутрішню структуру колоїдних золотих частинок з неконцентричними порожнинами, досліджених за допомогою польової емісійної скануючої електронної мікроскопії та картування спектроскопії втрат енергії електронів, емісійної скануючої електронної мікроскопії та HR-ТЕМ. Колоїдні золоті наночастинки. явно містять відкриту порожнину і мають дуже грубі поверхні, отримані через рівномірно покриті гіперрозгалужені гострі багатокінцеві наконечники (рис. 1.5, а, б). Відкрита порожнина має неконцентричну форму, що підтверджується зображенням польової скануючої електронної мікроскопії після подрібнення сфокусованим іонним пучком (рис. 1.5, в), та становить 300 ± 20 нм, а діаметр гирла та глибина порожнини становлять 60 ± 5 нм та 150 ± 15 нм відповідно, що було отримано шляхом підрахунку 150 колоїдних частинок. На рис. 1.5, г представлено зображення картки втрати енергії електронів, де червоні та жовті області позначають CuO та золото, відповідно. Внутрішня порожнина рівномірно покрита тонким шаром золота.

Товщина шару золота (жовта область) становить 47 ± 5 нм, що відповідає виміряній на зображенні HR-TEM. Наведені вище результати показують, що розмір та шорсткість наночастинки та відкритої неконцентричної порожнини в CuO залишаються незмінними навіть після заміни золота.

Для перевірки стабільності та поверхневого заряду колоїдних наночастинок було виміряно дзета-потенціал наночастинок у водному розчині, який становив -41 мВ при 25 °C (рис. 1.5, *r*). Це негативне значення може бути результатом наявності великої кількості іонів Cl^- і вказує на те, що наночастинки стабільні у водному розчині [70,71]. Протягом більше одного місяця розчин був дуже стабільним. Площа поверхні золотих наночастинок з неконцентричними порожнинами, виміряна методом ізотерми абсорбції-десорбції N_2 Брунауера-Еммета-Теллера), становила $71,2 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Для гладкої золотої наночастинки з неконцентричною порожниною (діаметр частинки 300 нм, а діаметр та глибина порожнини були 60 і 150 нм відповідно) площа поверхні була розрахована як всього $4,0 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Таким чином, золоті наночастинки мають надзвичайно велику площу поверхні, яка також робить великий внесок у посилення електричних полів [72]. Крім того, оскільки золоті наночастинки з неконцентричними порожнинами виготовляються з використанням технології без поверхнево-активних речовин, аналіти можуть безпосередньо отримувати доступ до гарячих точок. Отже, як неконцентрична відкрита порожнина, так і шорстка поверхня будуть генерувати інтенсивний сигнал комбінаційного розсіювання навіть у дуже розбавленому водному розчині.



a – СЕМ-зображення золотих наночастинок з відкритою неконцентричною порожниною;

б – збільшене СЕМ-зображення однієї одиночної золотої наночастинки з відкритою неконцентричною порожниною;

в – поперечний переріз СЕМ-зображення після фрезерування FIB;

г – картування EELS (*в*). Жовті та червоні області позначають золото та CuO відповідно;

г – дзета-потенціал колоїдних золотих наночастинок з відкритою неконцентричною порожниною у водному розчині.

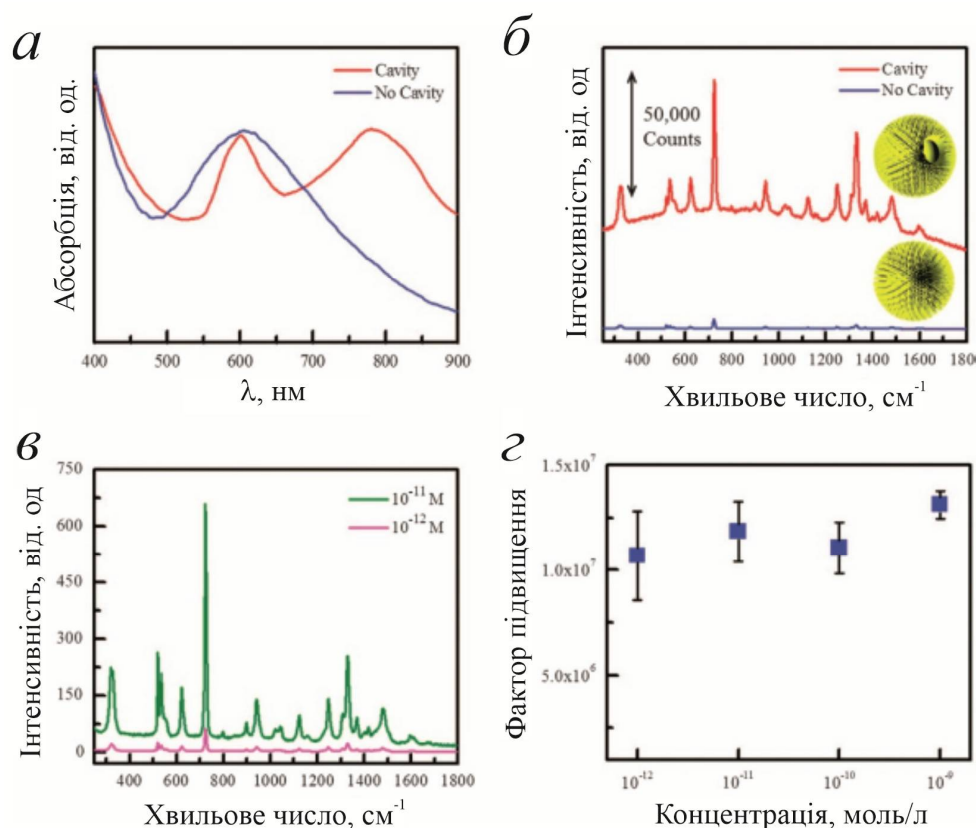
Рисунок 1.5 – Морфологія та внутрішня структура золотих наночастинок з неконцентричною порожниною

1.2 Оптичні властивості і SERS-аналіз у водному розчині

Досліджувалися оптичні властивості та ефекти SERS колоїдних золотих наночастинок з відкритими неконцентричними порожнинами у водному розчині. У спектрах поглинання локалізованого поверхневого плазмонного резонансу сферичні золоті наночастинки без порожнин демонструють один пік при 601 нм, тоді як колоїдні золоті наночастинки з відкритими неконцентричними порожнинами демонструють два окремих піки при 598 та 779 нм відповідно (рис. 1.6, *а*). Пік при 598 нм виникає через сферичну форму золотих наночастинок. Новий пік при 779 нм, що лежить в області NIR, виникає через відкриті неконцентричні порожнини колоїдних золотих наночастинок. Отримано сигнали SERS молекули аденіну (10^{-9} М) у водному розчині після того, як лазер із довжиною хвилі 785 нм був освітлений на колоїдних золотих наночастинках з відкритими неконцентричними порожнинами та на сферичних золотих наночастинках без порожнин (рис. 1.6, *б*). Інтенсивності сигналів SERS як на 737 см^{-1} (кільцева реакція дихання), так і на 1333 см^{-1} (реакція розтягування N-C₃₁) були дуже великими для колоїдних золотих наночастинок з відкритими неконцентричними порожнинами. Хоча вузький та одиночний пік поглинання може бути ідеальним для SERS активності, інтенсивність сигналу SERS колоїдних золотих наночастинок з відкритими неконцентричними порожнинами для двох піків поглинання була 17 разів вище, ніж у сферичних золотих наночастинок без порожнин, які показали одиночний пік поглинання, навіть незважаючи на те, що останній зразок також мав шорстку площу поверхні ($69,1\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$), дуже схожу на ($71,2\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$) колоїдних золотих наночастинок з відкритими неконцентричними порожнинами.

Таким чином, велике збільшення інтенсивності сигналу SERS, що спостерігається на рис. 1.6, *б* для колоїдних золотих наночастинок з

відкритими неконцентричними порожнинами, обумовлено існуванням цих порожнин.



а – спектри поглинання в УФ-видимому діапазоні колоїдних золотих наночастинок з відкритою неконцентричною порожниною та просто сферичних (без порожнини) золотих наночастинок у водному розчині;

б – спектри SERS колоїдних золотих наночастинок з відкритою неконцентричною порожниною та просто сферичних (без порожнини) золотих наночастинок з 1×10^{-9} М водним розчином аденіну;

в – спектри SERS колоїдної золотої наночастинок з відкритою неконцентричною порожниною при різних концентраціях аденіну у водному розчині;

г – фактори посилення колоїдної золотої наночастинок з відкритою неконцентричною порожниною при різних концентраціях аденіну у водному розчині.

Рисунок 1.6 – Оптичні властивості та ефекти SERS колоїдних золотих наночастинок з відкритими неконцентричними порожнинами у водному розчині

Сигнал SERS чітко виявляється навіть при вкрай розведений концентрації аденіну (1,0 пМ) (рис. 1.6, в). Розраховані чинники посилення та їх sds показано на рис. 1.6, г. Оскільки кількість наночастинок в опромінену лазером об'ємі було розраховано як $4,8 \times 10^2$, отримана чудова відтворюваність сигналу SERS [73]. Середні фактори посилення становлять не менше $1,1 \times 10^7$, а s_d становить 10%. Висока чутливість і відтворюваність пояснюються рівномірним розподілом розмірів наночастинок і усередненим по ансамблю ефектом численних колоїдних золотих наночастинок з відкритими неконцентричними порожнинами. Аналогічна інтенсивність SERS та аналогічні фактори посилення були отримані для кристалічного фіолетового, однієї з видатних молекул SERS.

Інтенсивність піків поглинання в УФ-видимому діапазоні, особливо піку при 779 нм, сильно залежить від кількості H₂AuCl₄ у водному розчині, що містить CuO (або ступеня заміщення золота). Найкращою умовою для утворення структур відкритих порожнин реакцією заміщення золота було 0,25:1,0 (моль/моль) (H₂AuCl₄)/(Cu(NO₃)₂). При великій кількості H₂AuCl₄ (40,5:0,5 моль/моль) структури відкритих порожнин руйнувалися. Також спостерігалось, що спектри SERS сильно змінювалися в залежності від кількості H₂AuCl₄, для аденіну та для фіолетового кристалічного. Найбільша інтенсивність SERS як аденіну, так і CV спостерігалася для золотих наночастинок з чітко визначеними неконцентричними порожнинами.

Також використовувалися два додаткових лазери, що збуджуються на 633 і 514 нм, щоб вивчити вплив відкритої неконцентричної порожнини на інтенсивність SERS розчину аденіну. При збудженні як на 633, так і на 514 нм різниця в інтенсивності сигналу Рамана між золотими колоїдними наночастинами з відкритими неконцентричними порожнинами і золотими наночастинами без порожнин була невелика; проте інтенсивність була помітно знижена. Тому, щоб максимізувати ефект SERS у водному розчині, слід використовувати зв'язок між плазмонним резонансом та довжиною хвилі збуджувального лазера. Оскільки плазмонний резонанс, що виникає через

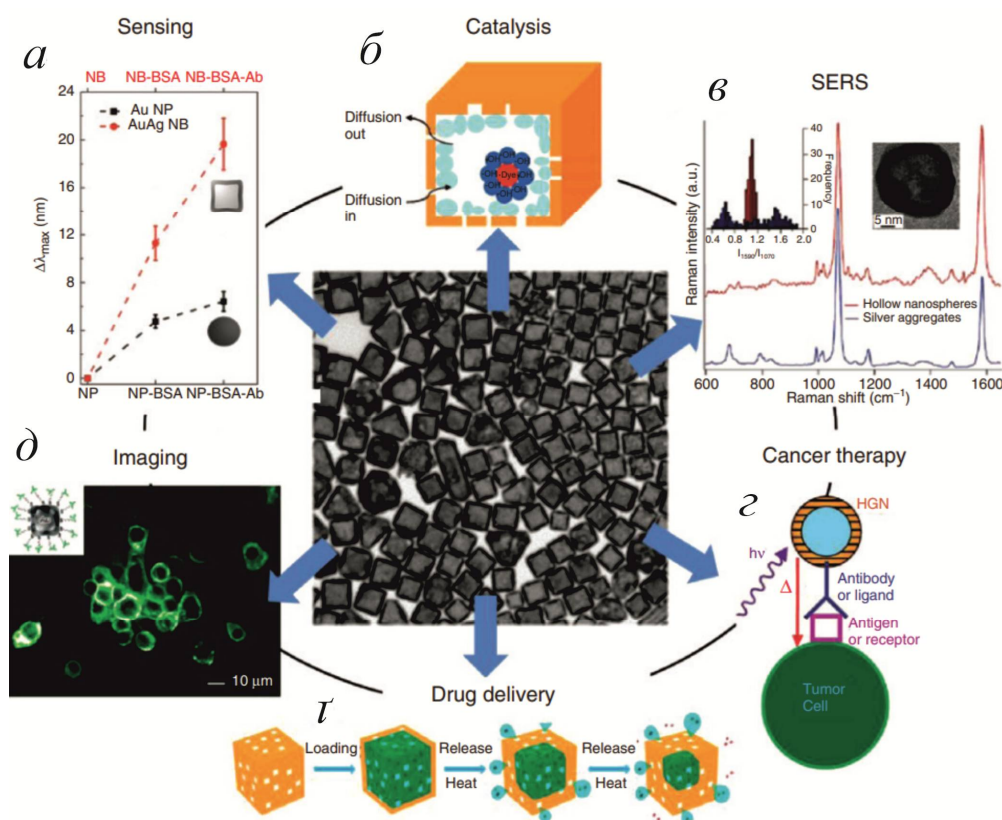
відкриту неконцентричну порожнину в золотих наночастинках, добре збігається з довжиною хвилі NIR, виявлення слідів біологічних молекул у розчині можливе.

1.3 Застосування оболонкових наноструктур та їх переваги у порівнянні з монометалевими частинками

Порожнисті металеві наноструктури використовувалися в багатьох додатках, таких як зондування, SERS, РТА раку, доставка ліків, фотоакустична візуалізація та каталіз протягом багатьох років з продуктивністю, що перевершує інші аналоги [74]. На рис. 1.7 показано застосування порожнистих металевих наноструктур у різних областях, таких як зондування (рис. 1.7, *а*), каталіз (рис. 1.7, *б*), SERS (рис. 1.7, *в*), РТА раку (рис. 1.7, *г*), доставка ліків (рис. 1.7, *і*) та фотоакустична візуалізація (рис. 1.7, *д*). Як видно на цьому рисунку, деякі із застосування показані експериментальними результатами (рис. 1.7, *а*, *в* та *д*), а деякі інші показані репрезентативними ескізами відповідного механізму (рис. 1.7, *б*, *г* та *і*).

Оптичне зондування без міток за допомогою плазмонних наночастинок засноване на виявленні спричинених адсорбатом змін показника заломлення поблизу або на наночастинках, які змінюють діелектричну проникність навколишнього середовища та можуть бути виміряні за допомогою УФ-видимої спектроскопії екстинкції [75]. Викликані адсорбатом зсуви піків LSPR можна виразити як $\Delta\lambda_{\max}$, що дорівнюють:

$$\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}^{\langle\text{after}\rangle} - \lambda_{\max}^{\langle\text{before}\rangle}.$$



a – порівняння чутливості твердих наночастинок Au та одношарових нанобоксів AuAg до подій кон'югації з білком BSA та його антитілами;

б – реакція фотодеградації всередині наноклітини Au з порами, що допускають дифузію; *в* – одностинкові спектри SERS 4-меркаптобензойної кислоти на порожнистих наносферах Au та агрегатах Ag;

г – схематична ілюстрація механізму фототермічної абляції при лікуванні раку: порожнисті наноструктури Au (HGN) пов'язані з цільовими раковими клітинами за допомогою взаємодій антитіло-антиген або ліганд-рецептор, а тепло (Δ), що генерується світловим освітленням, використовується для тепловізійної зйомки та/або руйнування ракової клітини;

д – схематична ілюстрація завантаження наноклітини Au барвником/ліками 1-тетрадеканолам та його вивільнення, викликаного освітленням; *е*) Флуоресцентне зображення епітеліальних клітин карциноми молочної залози людини (SK-BR-3), отримане після обробки поверхні антитілами проти HER₂ та інкубації з флуоресцентно-міченим IgG, де на вставках показана схема кон'югації антитіл з наноклітками Au.

Рисунок 1.7 – Різні застосування порожнистих наноструктур

Чутливість плазмонних наночастинок можна кількісно оцінити, використовуючи фактор чутливості (SF), що визначається як нанометри зсуву піку LSPR наночастинок на одиницю показника заломлення (нм/RIU) навколишнього середовища [75]. Таким чином, вищий SF відображає узагальнення великих зсувів піків LSPR наночастинок з меншими змінами показника заломлення навколишніх аналітів.

Відомо, що порожнисті наноструктури більш ефективні у безмітковому зондуванні порівняно з іншими аналогами [74]. В роботі [76] порівняно чутливість твердих Au нанокул та Au нанооболонки і повідомили про майже семиразове збільшення SF при використанні Au нанооболонки. Розрахувавши кількість молекул 1-HDT, що покривають Au нанооболонки, було оцінено межу виявлення приблизно 27 нм за допомогою звичайних абсорбційних спектрометрів [76]. В роботі [74] зафіксоване п'ятикратне збільшення SF при порівнянні Au нанокул і порожнистих Au наноклітин. Нещодавно повідомлялося про ~4-кратне збільшення чутливості одношарових нанобоксів у порівнянні з твердими наночастинами Au щодо подій кон'югації з білком бичачого сироваткового альбуміну (BSA) та його антитілами завдяки посиленню локалізованого електромагнітного поля навколо порожнистих нанобоксів. В роботі [77] повідомлялося про виготовлення порожнистих оптоволоконних датчиків на основі золотих наносфер, що мають 1,5-кратне збільшення чутливості порівняно з датчиками на основі твердих наночастинок Au. Вони також використовувалися як імуносенсиори що мають кращу в чотири рази максимальну межу виявлення в порівнянні з іншими біосенсорами на основі Au [77].

Поверхнево-підсилена раманівська спектроскопія – це метод, де локалізація та підсилення падаючих світлових полів за допомогою ППР призводить до посилення раманівського розсіювання, і є одним із найпоширеніших застосувань плазмонних наноструктур з моменту його відкриття близько 40 років тому. Завдяки розробкам у спектроскопічних

інформаційних методах, процедурах нановиробництва та нових схемах виявлення SERS був визнаний потужним інструментом для зондування та виявлення на молекулярному рівні. З того часу, як у роботах [78,79] було повідомлено про виявлення одиночних молекул за допомогою SERS, він широко використовувався для виявлення різних молекул і маркерів захворювань на молекулярному рівні.

Порожнисті наноструктури Au або AuAg забезпечують підвищену SERS-активність у порівнянні з активністю твердих наночастинок Ag [80, 81]. В роботі [82] порівнювалися SERS-активність 30 нм порожнистих наночастинок Au з активністю твердих наночастинок Ag і повідомлялося про 10-кратне збільшення узгодженості сигналу SERS. Використовуючи ці порожнисті золоті наноструктури як датчики pH, було показано приблизно дворазове збільшення роздільної здатності і 10-кратне збільшення точності у порівнянні із SERS-зондами на основі наночастинок Ag. В роботі [83] застосували SERS-зонди на основі порожнистих золотих чіпів для виявлення меламіну в молоці з метою контролю за фальсифікацією молока меламіном. Порожнистий золотий чіп генерує набагато більш (приблизно в чотири рази) інтенсивний раманівський сигнал у порівнянні з суцільним чіпом, показуючи його ефективність навіть при низьких (рівень нМ) концентраціях, де немає сигналу SERS для випадку твердих наночастинок [83]. В роботі [80] вивчався синтез біметалевих порожнистих наносфер AuAg та їх застосування в SERS і повідомлялося, що порожнисті наносфери генерують більш інтенсивні раманівські сигнали, ніж сигнали твердих наночастинок затравкових Au, SiO₂ @ Au, SiO₂ @ AuAg біметалічних нанооболонки при виявленні $1,0 \times 10^{-8}$ м R6G. В роботі [81] було синтезовано порожнисті наносфери AuAg з подвійною оболонкою для SERS і спостерігалось, що біметалічні порожнисті наносфери AuAg виробляли приблизно в чотири рази інтенсивніший сигнал SERS у порівнянні з порожнистими наносферами Au, що передбачає вплив Ag. Проте, оболонка Ag не давала того ж посилення для твердих наносфер Au, показуючи, що посилення сигналу SERS було комбінацією

композиційних ефектів за рахунок додавання Ag і генерації інтенсивних плазмових полів у порожнистих наноструктурах через гібридизацію плазмонів [81].

Плазмонні наночастинки мають здатність поглинати світло і перетворювати його в тепло за допомогою фототермічного ефекту на гарячих електронах з енергіями між рівнем вакууму і рівнем Фермі. Тепло, що виділяється поверхневими гарячими електронами, потім виділяється в середовище, викликаючи підвищення температури і використовується для візуалізації, доставки ліків, діагностики раку та фотоабляційної терапії.

Як згадувалося раніше, плазмонні наноструктури, що використовуються в наномедичних додатках, засновані на Au через їх біоінертність та простоту модифікації їх поверхонь різними матеріалами, такими як антитіла та пептиди для різних додатків. Більшість цих заснованих на Au наноструктур є нанострижнями і порожнистими наноструктурами, тому їх плазмонні резонанси можна тонко налаштовувати в ближньому ІЧ-діапазоні, де кров і м'які тканини відносно прозорі [84]. Більш того, порожнисті наноструктури можна використовувати як транспорт для доставки ліків. В роботі [84] повідомлялося про біфункціональне використання ~40 нм порожнистих Au наносфер (HAuNS) для фототермічної абляції ракових клітин та вивільнення ліків при опроміненні ближнім ІЧ-світлом, що розкрило їх властивості при доставці ліків. Повідомлялося, що HAuNS може бути завантажений приблизно в чотири рази більше DOX у порівнянні з твердими AuNP, які також можуть легко вивільнятися при опроміненні лазером NIR, поряд із набагато вищими можливостями генерації фототермічного тепла порівняно з твердими аналогами [84]. Завдяки їх сильному і настроюваному поглинанню в NIR і високій стабільності порожнисті Au наноклітини використовуються як контрастні агенти оптичної візуалізації, що дозволяє ефективно оптично виявляти маркери захворювань.

Одним із найбільш важливих застосувань плазмонної генерації тепла фототермічним ефектом є їх застосування для фототермічної терапії раку

(РТА). Як згадувалося раніше, кров і м'які тканини відносно прозорі в ближньому ІЧ-діапазоні, і наноструктури, які будуть використовуватися в РТА, повинні мати сильне, вузьке поглинання в ближньому ІЧ-діапазоні поряд з іншими характеристиками, такими як малий розмір і сферична або близька до сферичної форми. Малий розмір і близька до сферичної форми мають вирішальне значення для ефективного внутрішньоклітинного поглинання, оскільки проникнення в клітини наноструктур, таких як нанострижні Au, хоча вони й мають сильне поглинання в ближньому ІЧ-діапазоні, як відомо, менш ефективно порівняно зі сферичними наночастинками. Порожнисті наноструктури Au одночасно задовольняють всім відповідним вимогам для ефективного РТА. У [85] описано використання порожнистих наноструктур Au (розміром ~ 30 нм) у РТА, та повідомлено про ефективне руйнування пухлинних клітин A431, оброблених антиепідермальним рецептором фактору росту (EGFR)-HAuNS з ближнім інфрачервоним лазерним опроміненням. Як контрольний експеримент вивчалася життєздатність клітин, оброблених тільки анти-EGFR-HAuNS (без лазера), тільки лазером або опроміненим лазером IgG-HAuNS, і не спостерігали жодних ознак руйнування пухлинних клітин [85]. За аналогією в [86] показано застосування цільових ~ 40 нм HAuNS як ефективний *in vivo* РТА меланоми. У [87] проведено кількісне дослідження застосування ~ 65 нм Au наночастинок у РТА клітин раку молочної залози за допомогою опромінення NIR-лазером та повідомлено про 35% клітинних пошкоджень протягом 5 хв при оптимізованих умовах, таких як потужність лазера та тривалість збору клітин. Всі ці дослідження свідчать, що HAuNS має великі перспективи в терапії різних видів раку як менш шкідлива альтернатива стандартної хіміотерапії.

Інша сфера застосування, де порожнисті наноструктури працюють краще, ніж їхні тверді аналоги, – це каталіз [74, 88]. Тут слід зазначити, що наноструктури на основі Pt або Pd мають кращу каталітичну активність, а додавання цих елементів до наноструктур AuAg збільшує їх каталітичну

активність, однак вони мають погані плазмонні властивості [74, 85, 89]. Далі ми зосередимося на застосуванні порожнистих плазмонних каталізаторів на основі Au. В роботі [88] порівнювалася каталітична активність різних наноструктур на основі Au, включаючи наноосередки, нанобокси і тверді наночастинки, і повідомлялося, що наноклітини на основі Au каталітично активніші, ніж нанобокси і наночастинки. Така висока активність наноклітин Au може бути пов'язана з тим, що ці наноструктури мають надтонкі стінки, високий вміст Au та забезпечують доступність як внутрішніх, так і зовнішніх поверхонь через пори у стінках [88]. У [89] повідомлялося про поліпшену плазмонну чутливість і каталітичну активність стрижнеподібних наногантель порівняно з нанострижнями Au, де плазмонні резонанси наногантель показують велику чутливість до змін в діелектричному середовищі і більш високу каталітичну активність. В [90] вивчалася каталітична активність різних порожнистих нанооболонки AgAu і твердих наночастинок і повідомлялося, що порожнисті наноструктури проявляють більш високу каталітичну активність, ніж тверді наночастинки, навіть незважаючи на те, що тверді наночастинки мають більш високий вміст Au, що вказує на домінуючий ефект морфології для каталізу. В роботі [85] повідомлялося, що підвищена каталітична активність порожнистих наноструктур може бути віднесена до так званого ефекту наноклітини, коли каталітична реакція відбувається всередині наноклітини. На рис. 1.7, б показано схематичне зображення фотокаталітичної реакції, що відбувається всередині наноклітини. Для отримання оптимальних швидкостей реакції у таких наноклітинах мають бути надано певні умови: Ag повинен мати більшу площу поверхні на внутрішній стінці наноклітини для генерації достатньої кількості гідроксильних радикалів після його окиснення до Ag_2O ; розміри пор повинні бути достатньо великими, щоб забезпечити дифузю реагентів в наноклітину і з неї, але в той же час повинні бути достатньо малими, щоб підтримувати високі стійкі концентрації радикалів; пори всередині клітини

повинні знаходитися в режимі розміру, який забезпечує оптимальну швидкість зіткнення між реагентами.

2 ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛЕВИХ ОБОЛОНОК ЗМІННОЇ ТОВЩИНИ

2.1 Поляризованість, перерізи поглинання та розсіювання металевої нанооболонки змінної товщини

Розглянемо взаємодію світла з металевою нанооболонкою змінної товщини, яка знаходиться в діелектричному середовищі з проникністю ϵ_m (рис. 2.1).

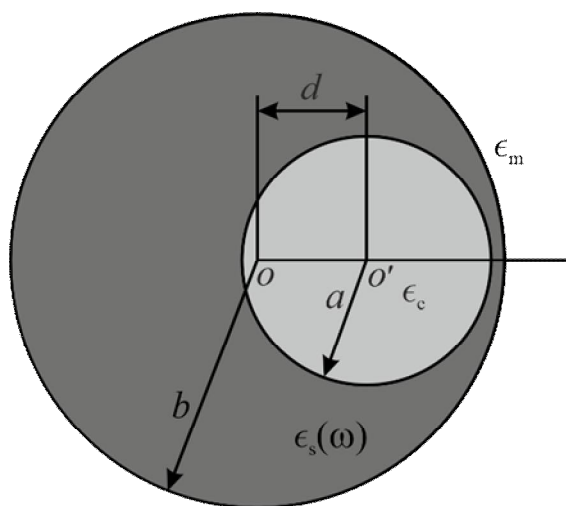


Рисунок 2.1 – Геометрія задачі

Для кожної зі сфер введемо локальні сферичні системи координат: для зовнішньої сфери (r, ϕ, θ) та внутрішньої сфери (r', ϕ', θ') .

Оскільки довжина хвилі падаючого світла набагато більша ніж характерні розміри системи ($\lambda \gg a, b, d$), то задачу можна розв'язувати в квазістатичному наближенні. У цьому випадку потенціали електричних полів у кожній з областей (1 – ядро (c), 2 – оболонка (s), 3 – навколишнє діелектричне середовище (m)) визначаються розв'язками рівнянь Лапласа:

$$\Delta\varphi_i = 0, \quad (i = c, s, m) \quad (2.1)$$

з граничними умовами зшивання на межі областей

$$\begin{aligned} \varphi_c|_{r'=a} &= \varphi_s|_{r'=a}; \\ T_c \frac{\partial \varphi_c}{\partial r'} \Big|_{r'=a} &= T_s \frac{\partial \varphi_s}{\partial r'} \Big|_{r'=a}; \\ \varphi_s|_{r'=b} &= \varphi_m|_{r'=b}; \\ T_s \frac{\partial \varphi_s}{\partial r} \Big|_{r=b} &= T_m \frac{\partial \varphi_m}{\partial r} \Big|_{r=b}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Розв'язки рівнянь (2.1) для всіх трьох областей мають вигляд:

$$\begin{aligned} \varphi_c(r', \theta') &= \sum_{n=1}^{\infty} A_n \left(\frac{r'}{a} \right)^n P_n(\cos \theta'); \\ \varphi_s(r, \theta) &= \sum_{n=1}^{\infty} \left[B_n \left(\frac{r}{a} \right)^n + C_n \left(\frac{a}{r} \right)^{n+1} \right] P_n(\cos \theta); \\ \varphi_m(r, \theta) &= \sum_{n=1}^{\infty} \left[D_n \left(\frac{b}{r} \right)^n + E_n \left(\frac{r}{b} \right)^{n+1} \right] P_n(\cos \theta), \end{aligned} \quad (2.3)$$

де

$$E_n = \begin{cases} -\mathcal{E}_0 b, & n=1; \\ 0, & n \geq 2, \end{cases} \quad (2.4)$$

а $\mathcal{E}_0$ – напруженість електричного поля падаючої світлової хвилі; $P_n(x)$ – поліном Лежандра.

Коефіцієнти A_n , B_n , C_n і D_n визначаємо підставляючи розв'язки (2.3) у граничні умови (2.2):

$$\begin{aligned}
\sum_{n=1}^{\infty} A_n P_n(\cos \theta') &= \sum_{n=1}^{\infty} \left(B_n \left(\frac{r}{b} \right)^n + C_n \left(\frac{b}{r} \right)^{n+1} \right) P_n(\cos \theta) \Big|_{r=a} ; \\
T_c \sum_{n=1}^{\infty} n A_n P_n(\cos \theta') &= T_s a \sum_{n=1}^{\infty} \left[B_n \left(\frac{r}{b} \right)^n + C_n \left(\frac{b}{r} \right)^{n+1} \right] P_n(\cos \theta) \Big|_{r=q} ; \\
\sum_{n=1}^{\infty} [B_n + C_n] P_n(\cos \theta) \Big|_{r'=b} &= \sum_{n=1}^{\infty} [D_n + E_n] P_n(\cos \theta); \\
T_s [n B_n - (n+1) C_n] P_n(\cos \theta) \Big|_{r'=b} &= T_m \sum_{n=1}^{\infty} [n E_n - (n+1) D_n] P_n(\cos \theta).
\end{aligned} \tag{2.5}$$

Використовуючи умову ортогональності для поліномів Лежандра

$$\int P_l(\cos \theta) P_n(\cos \theta) d(\cos \theta) = \frac{2}{2l+1} \delta_{ln}, \tag{2.6}$$

де δ_{ln} – символ Кронекера, та теорему складання сферичних функцій

$$r'^n P_n(\cos \theta') = \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!(n-k)!} d^{n-k} r^k P_k(\cos \theta), \tag{2.7}$$

$$r'^{-(n+1)} P_n(\cos \theta') = \sum_{k=0}^n (-1)^{k-n} \frac{k!}{n!(k-n)!} d^{k-n} \frac{P_k(\cos \theta)}{r^{k+1}}, \tag{2.8}$$

надамо системі рівнянь (2.5) вигляду

$$\begin{aligned}
A_l &= \sum_{n=1}^{\infty} K_{ln} B_n + \sum_{n=1}^{\infty} M_{ln} C_n; \\
B_l + C_l &= E_l + D_l; \\
l T_c A_l &= T_s \left[\sum_{n=1}^{\infty} L_{ln} B_n + \sum_{n=1}^{\infty} N_{ln} C_n \right]; \\
T_s [l B_l - (l+1) C_l] &= T_m [l E_l - (l+1) D_l],
\end{aligned} \tag{2.9}$$

де

$$\begin{aligned}
 K_{ln} &= \frac{n!}{l!(n-l)!} \frac{a^l d^{n-l}}{b^n} \begin{cases} 1, & n \geq l \\ 0, & n < l \end{cases} \\
 M_{ln} &= (-1)^{l-n} \frac{l!}{n!(l-n)!} \frac{b^{n+1} d^{l-n}}{a^{l+1}} \begin{cases} 1, & n \geq l \\ 0, & n < l \end{cases} \\
 L_{ln} &= l K_{ln}; \\
 N_{ln} &= -(l+1) M_{ln}.
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

Виключаючи із системи рівнянь (2.9) коефіцієнти A_l і C_l , отримаємо

$$\begin{cases} (T_c - T_s) l \sum_{n=1}^N K_{ln} B_n + (l T_c + (l+1) T_s) \sum_{n=1}^N M_{ln} C_n = 0; \\ (l T_s + (l+1) T_m) B_l - (l+1) (T_s - T_m) C_l = (2l+1) T_m E_l. \end{cases} \tag{2.11}$$

Із системи рівнянь (2.11) у дипольному наближенні матимемо:

– при $l=1$; $n=1, 2$:

$$\begin{cases} \frac{a^3}{b^3} (T_s - T_c) B_1 + \frac{2a^3 d}{b^4} (T_s - T_c) B_2 - (2T_s + T_c) C_1 = 0; \\ -(T_s + 2T_m) B_1 + 2(T_s - T_m) C_1 = 3\mathcal{E}_0 b T_m; \end{cases} \tag{2.12}$$

– при $l=2$; $n=1, 2$:

$$\begin{cases} (2T_s + 3T_m) B_2 - 3(T_s - T_m) C_2 = 0; \\ \frac{a^5}{b^5} (T_s - T_c) B_2 - \frac{1}{2} (3T_s + 2T_c) C_2 = -\frac{d}{b} (3T_s + 2T_c) C_1, \end{cases} \tag{2.13}$$

де

$$\begin{aligned} K_{11} &= \frac{a}{b}, & K_{12} &= \frac{2ad}{b^2}, & K_{22} &= \frac{a^2}{b^2}, & M_{11} &= \frac{b^2}{a^2}, \\ M_{21} &= -\frac{2b^2d}{a^3}, & M_{22} &= \frac{b^3}{a^3}, & M_{12} &= K_{12} = 0. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Оскільки за визначенням дипольна поляризованість досліджуваної композитної наночастинки пропорційна коефіцієнту D_1

$$\alpha_{@} = \frac{D_1}{b\mathcal{E}_0},$$

то з рівнянь (2.12) – (2.14) отримуємо частотну залежність поляризованості

$$\begin{aligned} \tilde{\alpha}_{@} &= 1 - 3T_m \left\{ -2\beta_c (T_s - T_m)(T_s - T_c) + (T_s + 2T_m) \times \right. \\ &\times \left[T_c + 2T_s + \frac{6\beta_c \delta_c^{2/3} (T_s - T_c)(T_s - T_m)(3T_s + 2T_c)}{-\frac{1}{2}(2T_s + 3T_m)(3T_s + 2T_c) + 3\beta_c^{5/3} (T_s - T_c)(T_s - T_m)} \right]^{-1} \times \\ &\times \left. \left\{ \beta_c (T_s - T_c) + 2T_s + T_c + \frac{6\beta_c \delta_c^{2/3} (T_s - T_c)(T_s - T_m)(3T_s + 2T_c)}{-\frac{1}{2}(2T_s + 3T_m)(3T_s + 2T_c) + 3\beta_c^{5/3} (T_s - T_c)(T_s - T_m)} \right\} \right\}, \end{aligned} \quad (2.15)$$

де

$$\beta_c = \frac{a^3}{b^3}, \quad \delta_c = \frac{d^3}{b^3} \quad (2.16)$$

– об’ємний вміст діелектрика в наночастинці, що розглядається, і відносне зміщення центрів діелектричного ядра і всієї наноструктури, відповідно.

У граничному випадку $\delta_c \rightarrow 0$ отримуємо вираз для безрозмірної поляризованості двошарової наночастинки типу «ядро – оболонка» (див., наприклад, [91]) з оболонкою сталої величини

$$\tilde{\alpha}_{@} = \frac{(T_s - T_m)(2T_s + T_c) - \beta_c (T_s - T_c)(2T_s + T_m)}{(T_s + 2T_m)(2T_s + T_c) - 2\beta_c (T_s - T_c)(T_s - T_m)}.$$

Оскільки матеріалом внутрішньої кулі є діелектрик, то його проникність $T_c = \text{const}$, а для діелектричної функції металу справедлива модель Друде

$$T_s = T^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{eff}})}, \quad (2.17)$$

де ω_p – плазмова частота; T^∞ – внесок кристалічної ґратки в діелектричну функцію; γ_{eff} – ефективна швидкість релаксації, розмірну залежність якої буде визначено далі.

Перерізи поглинання та розсіювання визначаються співвідношеннями

$$\begin{aligned} C_{@}^{\text{abs}} &= \frac{\omega}{c} V \sqrt{T_m} \text{Im} \tilde{\alpha}_{@}, \\ C_{@}^{\text{sca}} &= \frac{\omega^4}{c^4} V^2 T_m^2 |\tilde{\alpha}_{@}|^2, \end{aligned} \quad (2.18)$$

де об’єм двошарової наночастинки $V = 4\pi b^3/3$.

2.2 Ефективна швидкість релаксації

Вважатимемо, що в ефективну швидкість релаксації дають адитивний внесок три механізми енергетичних втрат – об’ємна та поверхнева релаксації та радіаційне загасання

$$\gamma_{\text{eff}} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s + \gamma_{\text{rad}}. \quad (2.19)$$

Співвідношення для об’ємної швидкості релаксації отримаємо, скориставшись результатами роботи [91] з урахуванням неконцентричності сфер та того факту, що ядро частинки є діелектриком. В результаті будемо мати

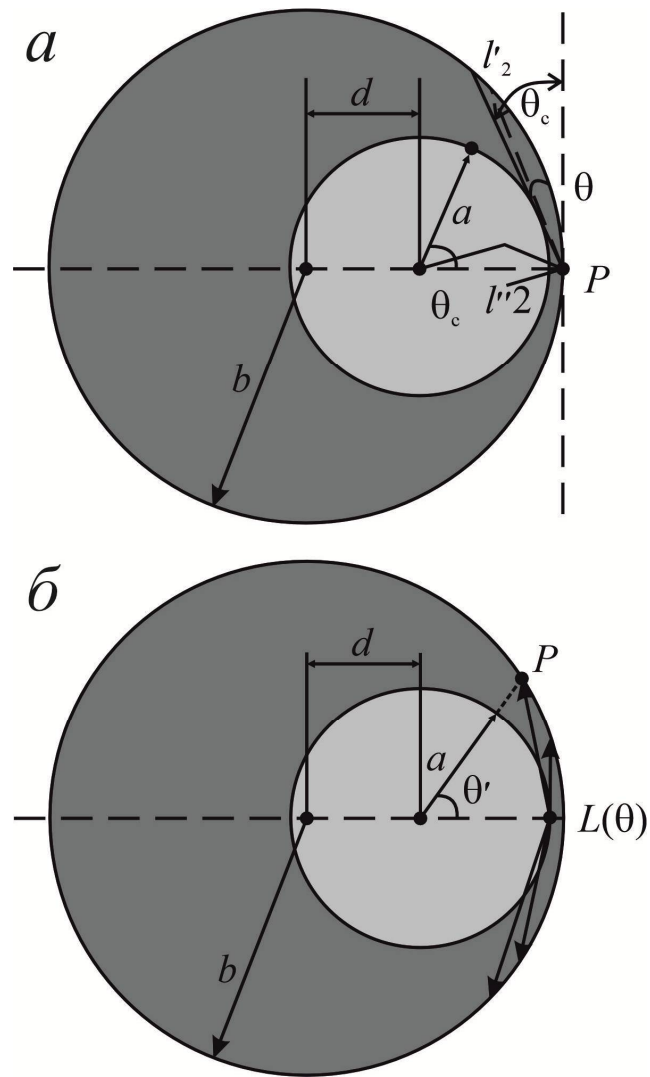
$$\gamma_{\text{bulk}} = \frac{1}{(2 - \sin \theta_c) \tau_{\text{bulk}}}, \quad (2.20)$$

де τ_{bulk} – час об’ємної релаксації; θ_c - критичний кут розсіювання (рис. 2.2, а), який визначається з геометрії задачі і дорівнює

$$\cos \theta_c = \frac{a}{b-d} = \frac{\beta_c^{1/3}}{1 - \delta_c^{1/3}}. \quad (2.21)$$

Тоді формула для швидкості об’ємної релаксації набуває вигляду

$$\gamma_{\text{bulk}} = \frac{1}{\left[2 - \left(1 - \frac{\beta_c^{2/3}}{1 - \delta_c^{2/3}} \right)^{1/2} \right] \tau_{\text{bulk}}}. \quad (2.22)$$



a – рух електронів з поверхні наноструктури на поверхню ядра;

б – рух електронів у зворотному напрямі

Рисунок 2.2 – Схематичне зображення траєкторій електронів

Швидкість поверхневої релаксації знайдемо за допомогою підходу, запропонованого у роботі [92]

$$\gamma_s = \frac{v_F}{L_{\text{eff}}}, \quad (2.23)$$

де v_F – ферміївська швидкість електронів; L_{eff} – "ефективна хорда", тобто усереднений шлях електронів до моменту першого розсіювання на поверхні.

Ефективна хорда є середньозваженою величиною, а тому визначається виразом

$$L_{\text{eff}} = \frac{S\ell_1 + S_c\ell_2}{S + S_c}, \quad (2.24)$$

де $S_c = 4\pi a^2$, $S = 4\pi b^2$ – площі поверхонь внутрішньої і зовнішньої сфер, відповідно.

Остаточно з формули (2.24) можна отримати

$$L_{\text{eff}} = \frac{\ell_1 + \beta_c^{2/3}\ell_2}{1 + \beta_c^{2/3}}. \quad (2.25)$$

У виразах (2.24) і (2.25) величини ℓ_1 і ℓ_2 це довжини траєкторій електронів на поверхні наноструктури і ядра (рис. 2.2).

Обчислимо тепер довжини траєкторій ℓ_1 та ℓ_2 . Відповідно до рис. 2, а будемо мати

$$\ell_1 = \ell'_1 + \ell''_1, \quad (2.26)$$

де

$$\ell'_1 = \int_0^{\theta_c} L'_1(\theta) \cos\theta d\theta; \quad (2.27)$$

$$\ell_1'' = \int_{\theta_c}^{\frac{\pi}{2}} L_1''(\theta) \cos \theta d\theta, \quad (2.28)$$

а з геометричних міркувань

$$L_1'(\theta) = 2b \sin \theta; \quad (2.29)$$

$$L_1''(\theta) = (b-d) \sin \theta - \sqrt{a^2 - (b-d)^2 \cos^2 \theta}. \quad (2.30)$$

Підставляючи (2.29) і (2.30) в (2.27) і (2.28) і обчислюючи відповідні інтеграли, отримаємо

$$\begin{aligned} \ell_1 = b & \left\{ 1 - \frac{\beta_c^{2/3}}{(1-\delta_c^{1/3})^2} + \frac{1}{2} (1-\delta_c^{1/3}) \left[1 - \left(1 - \frac{\beta_c^{2/3}}{(1-\delta_c^{1/3})^2} \right) \times \right. \right. \\ & \left. \left. \times \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1-\beta_c^{1/3}-\delta_c^{1/3}}{1+\beta_c^{1/3}-\delta_c^{1/3}} + \frac{\beta_c^{1/3}(1-\delta_c^{1/3})}{(1-\delta_c^{1/3})^2 - \beta_c^{2/3}} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Відповідно до рис. 2, b маємо

$$\ell_2 = \int_0^{\theta_c} L_2(\theta') \sin \theta' d\theta', \quad (2.32)$$

або вводячи нову змінну інтегрування $x = \cos \theta'$

$$\ell_2 = \int_{\cos \theta_c}^1 \frac{(b-d)dx}{x - \cos \theta_c} \left[x - \frac{1}{2(\lambda - x)} + \frac{x^2}{2(\lambda - x)} \right], \quad (2.33)$$

де

$$\lambda = \frac{\beta_c^{2/3} + (1 - \delta_c^{1/3})^2}{2\beta_c^{1/3}(1 - \delta_c^{1/3})}. \quad (2.34)$$

Обчислюючи інтеграл у формулі (2.33), отримаємо

$$\ell_2 = \frac{b}{2}(1 - \delta_c^{1/3}) \left\{ 1 - \frac{\beta_c^{1/3}}{1 - \delta_c^{1/3}} - \frac{(1 - \delta_c^{1/3})^2 - \beta_c^{2/3}}{2\beta_c^{1/3}(1 - \delta_c^{1/3})} \ln \frac{1 - \beta_c^{1/3} - \delta_c^{1/3}}{1 + \beta_c^{1/3} - \delta_c^{1/3}} \right\}. \quad (2.35)$$

Підставляючи (2.31) і (2.35) в (2.25), будемо мати

$$L_{\text{eff}} = \frac{b}{1 + \beta_c^{2/3}} \left\{ 1 - \frac{\beta_c^{2/3}}{(1 - \delta_c^{1/3})^2} + \frac{1}{2}(1 - \delta_c^{1/3})(1 + \beta_c^{2/3}) \left(1 - \frac{\beta_c^{1/3}}{1 - \delta_c^{1/3}} \right) - \right. \\ \left. - \frac{1}{4}(1 - \delta_c^{1/3}) \left[1 - \frac{\beta_c^{2/3}}{(1 - \delta_c^{1/3})^2} + \beta_c^{1/3} \frac{(1 - \delta_c^{1/3})^2 - \beta_c^{2/3}}{1 - \delta_c^{1/3}} \right] \ln \frac{1 - \beta_c^{1/3} - \delta_c^{1/3}}{1 + \beta_c^{1/3} - \delta_c^{1/3}} \right\}. \quad (2.36)$$

Таким чином, остаточний формула для швидкості поверхневої релаксації набуває вигляду

$$\gamma_s = \frac{v_F}{b} (1 + \beta_c^{2/3}) \left\{ 1 - \frac{\beta_c^{2/3}}{(1 - \delta_c^{1/3})^2} + \frac{1}{2} (1 - \delta_c^{1/3}) (1 + \beta_c^{2/3}) \left(1 - \frac{\beta_c^{1/3}}{1 - \delta_c^{1/3}} \right) - \right. \\ \left. - \frac{1}{4} (1 - \delta_c^{1/3}) \left[1 - \frac{\beta_c^{2/3}}{(1 - \delta_c^{1/3})^2} + \beta_c^{1/3} \frac{(1 - \delta_c^{1/3})^2 - \beta_c^{2/3}}{1 - \delta_c^{1/3}} \right] \ln \frac{1 - \beta_c^{1/3} - \delta_c^{1/3}}{1 + \beta_c^{1/3} - \delta_c^{1/3}} \right\}^{-1}. \quad (2.37)$$

Визначимо тепер швидкість радіаційного загасання. Тут потрібно розглянути два випадки: $\ell_{\text{bulk}}^s > 2t_{\text{eff}}$ і $\ell_{\text{bulk}}^s \leq 2t_{\text{eff}}$, де $\ell_{\text{bulk}}^s = v_F \tau_{\text{bulk}}$, де ефективна товщина металевої оболонки

$$t_{\text{eff}} = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi t(\theta) d\theta. \quad (2.38)$$

Оскільки

$$t(\theta) = b - a - d \cos \theta,$$

то, обчислюючи інтеграл в (2.38), отримаємо

$$t_{\text{eff}} = b \left(1 - \beta_c^{1/3} - \frac{2}{\pi} \delta_c^{1/3} \right). \quad (2.39)$$

При $\ell_{\text{bulk}}^s > 2t_{\text{eff}}$ маємо

$$\gamma_{\text{rad}} = \frac{2}{9\tau_m^{1/2}} \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 V_s \frac{v_F}{L_{\text{eff}}}, \quad (2.40)$$

а при $\ell_{\text{bulk}}^s \leq 2t_{\text{eff}}$

$$\gamma_{\text{rad}} = \frac{2}{9\tau_{\text{m}}^{1/2}} \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 V_s \left[\int_0^{\theta_c} \tau_{\text{bulk}} \cos \theta d\theta + 2 \int_{\theta_c}^{\frac{\pi}{2}} \tau_{\text{bulk}} \cos \theta d\theta \right]^{-1},$$

або

$$\gamma_{\text{rad}} = \frac{2}{9\tau_{\text{m}}^{1/2}} \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 V_s \frac{1}{(2 - \sin \theta_c) \tau_{\text{bulk}}}. \quad (2.41)$$

Враховуючи, що

$$V_s = V - V_0 = (1 - \beta_c) V,$$

де $V_0 = 4\pi a^3/3$, а також співвідношення (2.20) і (2.23), замість співвідношень (2.40) і (2.41) матимемо

$$\gamma_{\text{rad}} = \frac{2}{9} \frac{V}{\tau_{\text{m}}^{1/2}} (1 - \beta_c) \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 \cdot \begin{cases} \gamma_s, & \ell_{\text{bulk}}^s > 2t_{\text{eff}}; \\ \gamma_{\text{bulk}}, & \ell_{\text{bulk}}^s \leq 2t_{\text{eff}}. \end{cases} \quad (2.42)$$

У граничному випадку з виразів (2.36) і (2.39) отримуємо вирази для ефективної довжини пробігу електронів та товщини оболонки, утвореної двома концентричними сферами:

$$\lim_{\delta_c \rightarrow 0} L_{\text{eff}} = \frac{b(1 - \beta_c^{1/3})}{1 + \beta_c^{2/3}} \left\{ 1 + \beta_c^{1/3} - \frac{1}{2} (1 + \beta_c^{2/3}) - \frac{1}{4} (1 + \beta_c^{1/3})^2 \ln \frac{1 - \beta_c^{1/3}}{1 + \beta_c^{1/3}} \right\}; \quad (2.43)$$

$$\lim_{\delta_c \rightarrow 0} t_{\text{eff}} = b(1 - \beta_c^{1/3}), \quad (2.44)$$

що збігається з результатами [92].

Для отримання чисельних результатів будуть використовуватися вирази (2.15), (2.18) з урахуванням формул (2.16), (2.17), (2.19), (2.22), (2.37), (2.39) та (2.42).

2.3 Результати розрахунків та їх обговорення

Розрахунки частотних залежностей дійсної й уявної частини, а також модуля поляризованості і перерізів поглинання і розсіювання проводилися для випадку сферичних композитних наночастинок різних розмірів, із різними відстанями між центрами неконцентричних сфер і випадку оболонок різних металів. Параметри металів, необхідні для розрахунків, наведено в табл. 2.1. Матеріал діелектричного ядра – SiO_2 ($\epsilon_c = 2,1$), оточуючим середовищем є тефлон ($\epsilon_m = 2,3$).

Таблиця 2.1 – Параметри металів [91]

Параметри	Метали			
	Au	Ag	Cu	Al
τ^∞	9.84	3.70	12.03	0.7
$\hbar\omega_p$, eV	9.07	9.17	12.6	15.4
$\hbar\gamma_{\text{bulk}}$, eV	0.023	0.016	0.024	0.082

На рис. 2.3 наведено результати розрахунків частотної залежності дійсної й уявної частин, а також модуля безрозмірної поляризованості

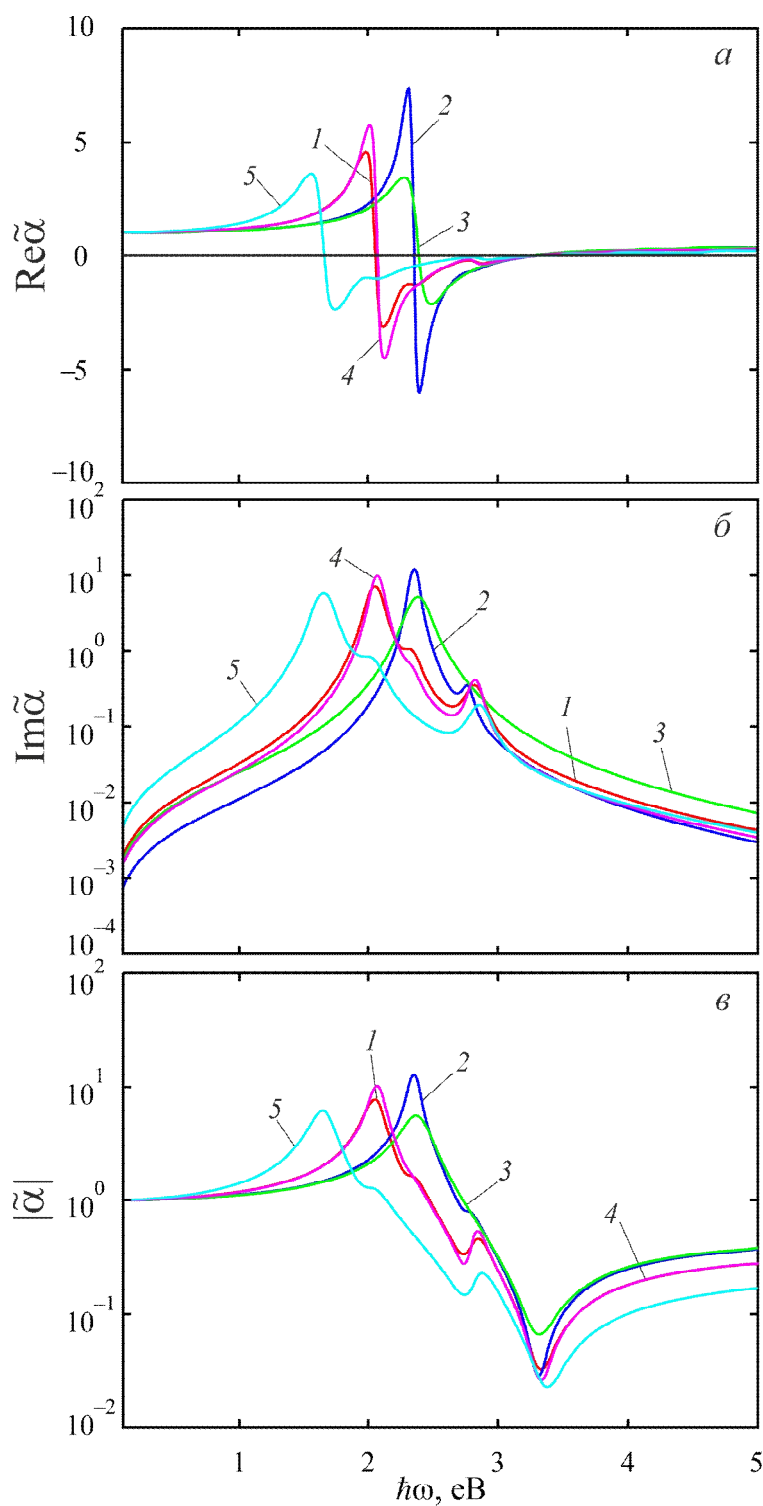
частинки $\text{SiO}_2 @ \text{Au}$ для випадку різних радіусів неконцентричних сфер при однакових відстанях між їх центрами. Відзначимо, що $\text{Re} \tilde{\alpha}_@(\omega)$ є знакозмінною функцією частоти (рис. 2.3, *а*), тоді як $\text{Im} \tilde{\alpha}_@(\omega) > 0$ (рис. 2.3, *б*) в досліджуваному спектральному діапазоні. Зі збільшенням радіусу всієї композитної частинки (коли радіус ядра не змінюється), перші максимуми $\text{Im} \tilde{\alpha}_@$ зсуваються в бік більших частот (послідовність кривих $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$), а зі збільшенням радіуса ядра (за незмінної величини зовнішнього радіусу), – навпаки, в бік менших частот (послідовність кривих $2 \rightarrow 4 \rightarrow 5$). Таким чином, збільшення радіусу діелектричного ядра, а, отже, і збільшення вмісту металу, має наслідком «блакитний» зсув перших максимумів уявної частини поляризованості, які відповідають меншим частотам поверхневого плазмонного резонансу. В свою чергу, інші $\max\{\text{Im} \tilde{\alpha}_@\}$ мають малу амплітуду і переважно розташовані в ближній ультрафіолетовій області спектра. Слід відмітити, що розщеплення максимумів $\text{Im} \tilde{\alpha}_@$ (тобто розщеплення поверхневих плазмонних резонансів) має місце як внаслідок наявності двох меж поділу «метал – діелектрик» («ядром – оболонка» та «оболонка – оточуюче середовище»), так і зміщення центрів діелектричного ядра та всієї частинки (не концентричності сфер). Оскільки інші $\max\{\text{Im} \tilde{\alpha}_@\}$ (крім першого) мають малу амплітуду і можуть досягатися на близьких частотах, то на рис. 2.3, *б* вони утворюють видимість малоамплітудних осциляцій у видимій і ближній ультрафіолетовій областях спектра. Оскільки $|\text{Re} \tilde{\alpha}_@| \sim \text{Im} \tilde{\alpha}_@$, то дійсна й уявна частини поляризованості дають співмірний внесок в $|\tilde{\alpha}_@(\omega)|$, а тому відповідні криві на рис. 2.3, *в* мають риси як кривих $\text{Re} \tilde{\alpha}_@(\omega)$, так і кривих $\text{Im} \tilde{\alpha}_@(\omega)$.

Криві частотних залежностей перерізів поглинання і розсіювання для композитних наночастинок із різними значеннями внутрішнього і зовнішнього радіусів за однакової відстані між центрами зображено на

рис. 2.4. Зазначимо, що кількість максимумів $C_{@}^{\text{abs}}$ і $C_{@}^{\text{sca}}$ у випадку різних радіусів ядра і частинки різна і залежить від геометричного параметру $d/(b-a)$. Зі зменшенням цього параметра кількість максимумів зменшуватиметься (максимумами зливатимуться) від чотирьох до двох.

На рис. 2.5 продемонстровано результати розрахунків частотних залежностей перерізів поглинання і розсіювання для випадку частинок із різною відстанню між центрами внутрішньої і зовнішньої сфер (за незмінних значень радіусів). Потрібно відмітити, що кількісні значення перерізів поглинання і розсіювання зі зміною відстані відрізняються незначно, проте якісна відмінність є суттєвою і полягає в збільшенні кількості максимумів зі збільшенням параметра $d/(b-a)$ композитної наночастинки.

Частотні залежності перерізів поглинання і розсіювання у випадку оболонок різних металів проілюстровано на рис. 2.6. Оскільки частоти об'ємних плазмонів ω_p збільшуються в ряду металів «золото – срібло – мідь – алюміній», то так само збільшуються і частоти поверхневих плазмонних резонансів для вказаних металів, а, отже, і відповідні максимуми перерізів поглинання і розсіювання зміщуються в такому самому порядку.

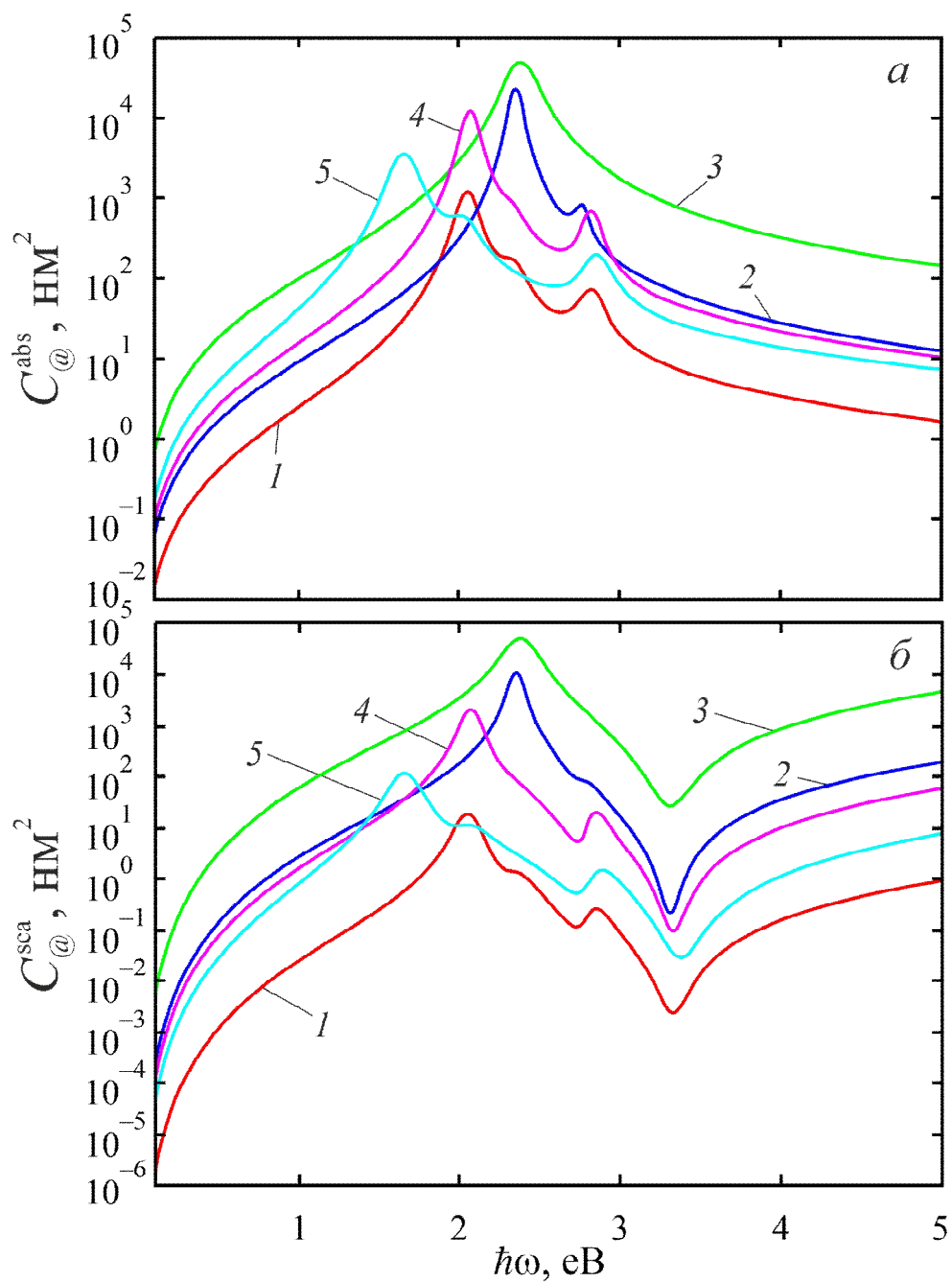


a – дійсна частина; $б$ – уявна частина; $в$ – модуль

1 – $a = 10$ нм, $b = 15$ нм; 2 – $a = 10$ нм, $b = 30$ нм; 3 – $a = 10$ нм,

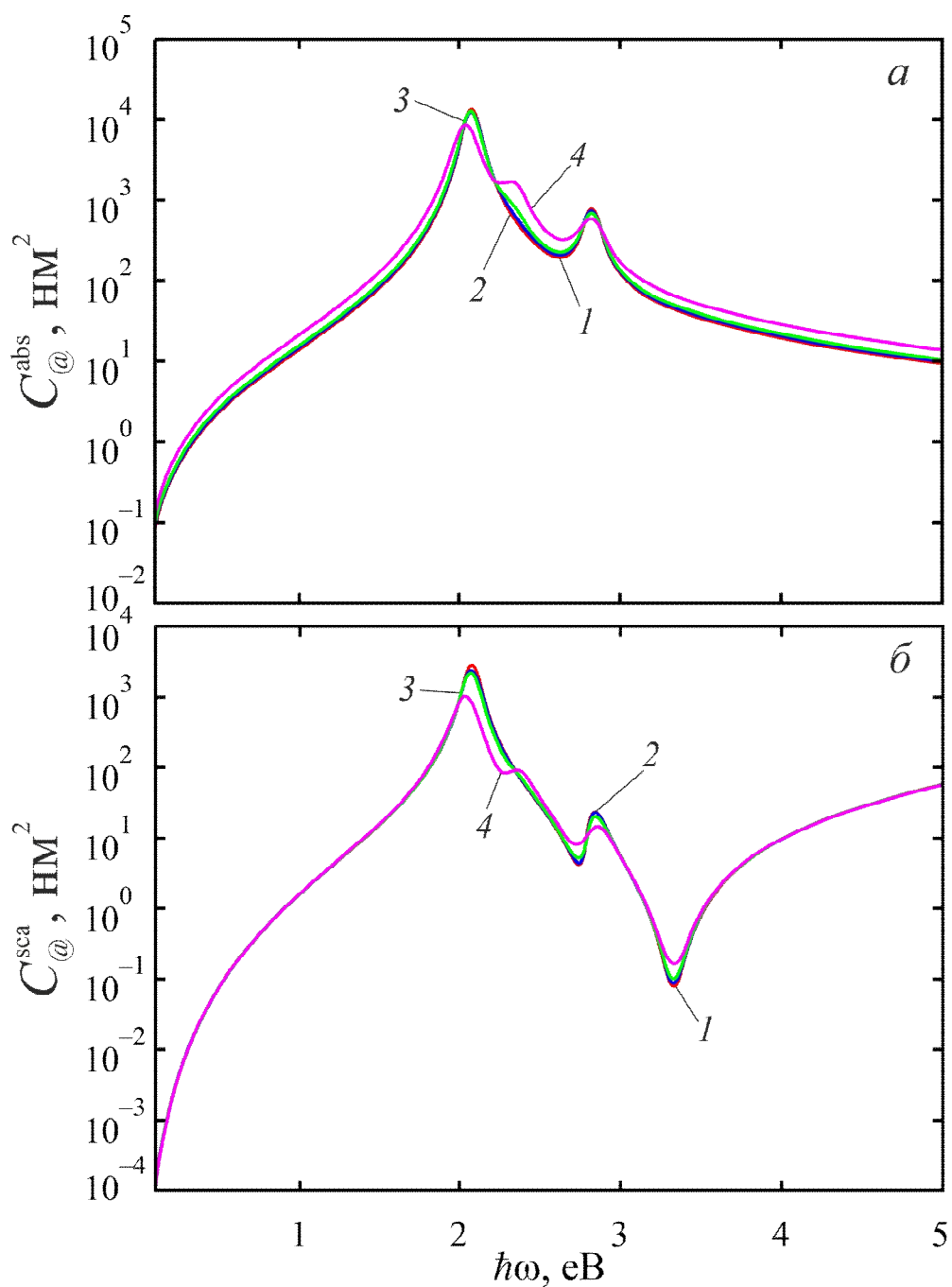
$b = 50$ нм; 4 – $a = 20$ нм, $b = 30$ нм; 5 – $a = 25$ нм, $b = 30$ нм

Рисунок 2.3 – Частотні залежності безрозмірної поляризованості частинки $\text{SiO}_2 @ \text{Au}$ для випадку різних радіусів неконцентричних сфер при однакових відстанях між їх центрами ($d = 2$ нм)



a – переріз поглинання; *б* – переріз розсіювання

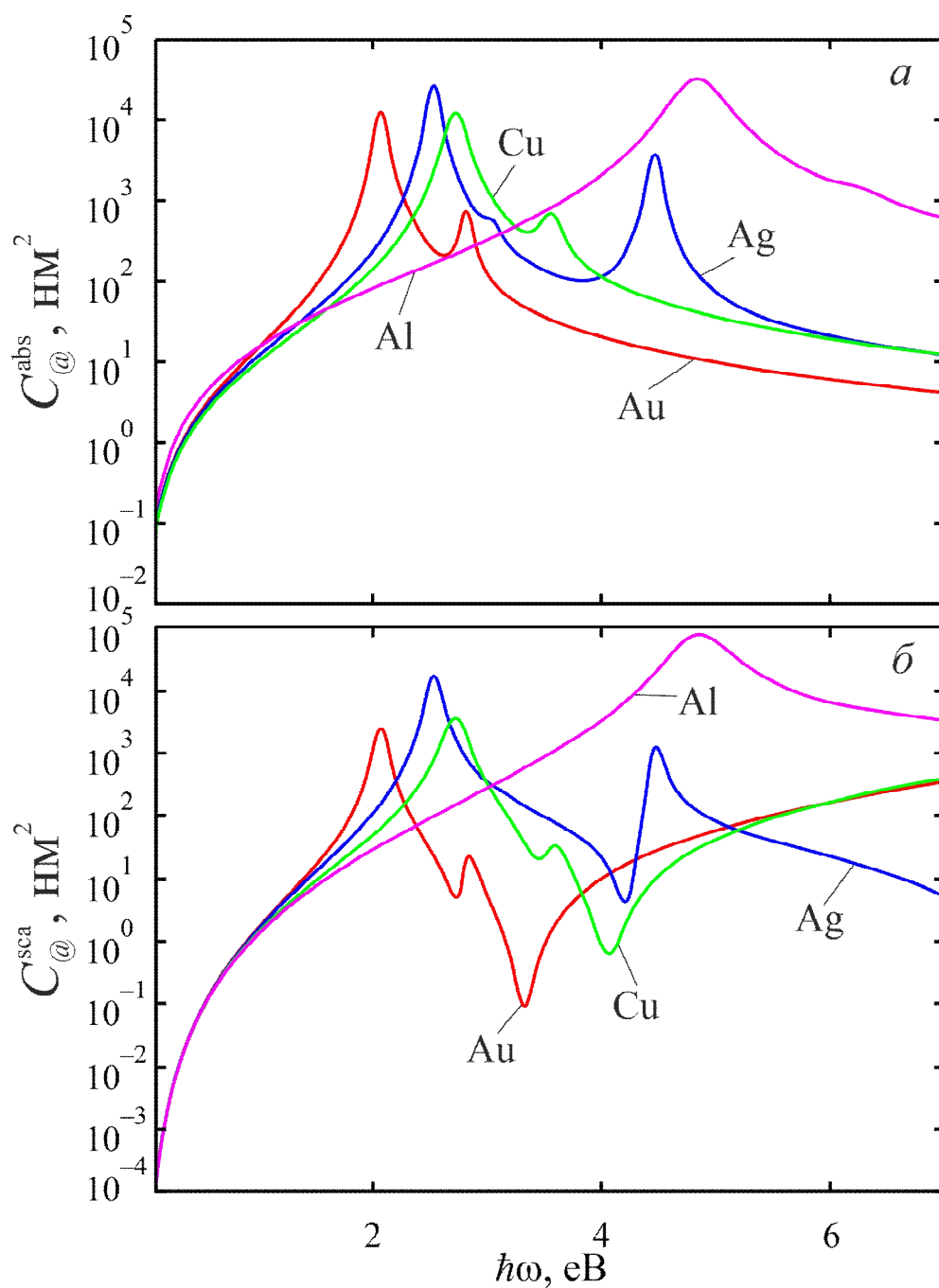
Рисунок 2.4 – Частотні залежності перерізів для наночастинок $\text{SiO}_2@Au$ із тими самими значеннями геометричних параметрів, що і на рис. 2.3



a – переріз поглинання; b – переріз розсіювання;

$1 - d = 0$ нм; $2 - d = 1$ нм; $3 - d = 2$ нм; $4 - d = 5$ нм.

Рисунок 2.5 – Частотні залежності перерізів для наночастинок $\text{SiO}_2@Au$ за різних значень відстані між центрами внутрішньої і зовнішньої сфер
($a = 20$ нм, $b = 30$ нм)



a – переріз поглинання; b – переріз розсіювання

Рисунок 2.6 – Частотні залежності перерізів поглинання і розсіювання у випадку оболонок різних металів ($a = 20$ нм, $b = 30$ нм, $d = 1$ нм)

ВИСНОВКИ

Одержано співвідношення для частотних залежностей поляризованостей, перерізів поглинання і розсіювання, а також для розмірної залежності ефективної швидкості релаксації електронів.

Показано, що в залежності від радіусу внутрішньої і зовнішньої сфер кількість і положення максимумів уявної частини та перерізу поглинання, які відповідають поверхневим плазмонним резонансом, є різними. Збільшення зовнішнього радіусу наночастинки або зменшення радіусу ядра (збільшення вмісту металу) має наслідком «блакитний» зсув максимумів і зменшення їх кількості, оскільки в цьому випадку збільшується різниця між радіусом всієї частинки і радіусом ядра.

Продемонстровано, що всі максимуми уявної частини поляризованості, крім першого, є малоамплітудними і розташовуються переважно в ультрафіолетовому діапазоні частот.

Встановлено, що зі зменшенням відстані між центрами ядра і всієї частинки зменшується кількість екстремумів перерізів поглинання і розсіювання, проте їх чисельні значення змінюються незначно.

Доведено, що збільшення плазмової частоти в ряду металів від золота до алюмінію має наслідком збільшення частоти поверхневого плазмонного резонансу і «блакитний» зсув максимумів перерізів поглинання і розсіювання.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Synthesis, properties, and applications of hollow micro-/nanostructures / X. Wang та ін. *Chemical reviews*. 2016. Т. 116, № 18. С. 10983–11060. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00731>.
2. Caruso F. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating. *Science*. 1998. Т. 282, № 5391. С. 1111–1114. URL: <https://doi.org/10.1126/science.282.5391.1111>.
3. Preparation of mesoscale hollow spheres of tio₂ and sno₂ by templating against crystalline arrays of polystyrene beads / Z. Zhong та ін. *Advanced materials*. 2000. Т. 12, № 3. С. 206–209. URL: [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-4095\(200002\)12:3%3C206::aid-adma206%3E3.0.co;2-5](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-4095(200002)12:3%3C206::aid-adma206%3E3.0.co;2-5).
4. Choi W. S., Koo H. Y., Kim D.-Y. Facile fabrication of core-in-shell particles by the slow removal of the core and its use in the encapsulation of metal nanoparticles. *Langmuir*. 2008. Т. 24, № 9. С. 4633–4636. URL: <https://doi.org/10.1021/la703955g>.
5. Extension of the stöber method to the preparation of monodisperse resorcinol-formaldehyde resin polymer and carbon spheres / J. Liu та ін. *Angewandte chemie international edition*. 2011. Т. 50, № 26. С. 5947–5951. URL: <https://doi.org/10.1002/anie.201102011>.
6. Robust hollow spheres consisting of alternating titania nanosheets and graphene nanosheets with high photocatalytic activity for CO₂ conversion into renewable fuels / W. Tu та ін. *Advanced functional materials*. 2012. Т. 22, № 6. С. 1215–1221. URL: <https://doi.org/10.1002/adfm.201102566>.
7. Fabrication of hollow palladium spheres and their successful application to the recyclable heterogeneous catalyst for suzuki coupling reactions / S.-W. Kim та ін. *Journal of the american chemical society*. 2002. Т. 124, № 26. С. 7642–7643. URL: <https://doi.org/10.1021/ja026032z>.

8. General formation of MS (M = ni, cu, mn) box-in-box hollow structures with enhanced pseudocapacitive properties / X.-Y. Yu та ін. *Advanced functional materials*. 2014. Т. 24, № 47. С. 7440–7446. URL: <https://doi.org/10.1002/adfm.201402560>.
9. Titirici M.-M., Antonietti M., Thomas A. A generalized synthesis of metal oxide hollow spheres using a hydrothermal approach. *Chemistry of materials*. 2006. Т. 18, № 16. С. 3808–3812. URL: <https://doi.org/10.1021/cm052768u>.
10. Sasidharan M., Nakashima K. Core–Shell–Corona polymeric micelles as a versatile template for synthesis of inorganic hollow nanospheres. *Accounts of chemical research*. 2013. Т. 47, № 1. С. 157–167. URL: <https://doi.org/10.1021/ar4001026>.
11. Capturing electrochemically evolved nanobubbles by electroless deposition. A facile route to the synthesis of hollow nanoparticles / C. Huang та ін. *Nano letters*. 2009. Т. 9, № 12. С. 4297–4301. URL: <https://doi.org/10.1021/nl902529y>.
12. Gonzalez E., Arbiol J., Puentes V. F. Carving at the nanoscale: sequential galvanic exchange and kirkendall growth at room temperature. *Science*. 2011. Т. 334, № 6061. С. 1377–1380. URL: <https://doi.org/10.1126/science.1212822>.
13. Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages / S. E. Skrabalak та ін. *Nature protocols*. 2007. Т. 2, № 9. С. 2182–2190. URL: <https://doi.org/10.1038/nprot.2007.326>.
14. Zhang W., Yang J., Lu X. Tailoring galvanic replacement reaction for the preparation of pt/ag bimetallic hollow nanostructures with controlled number of voids. *ACS nano*. 2012. Т. 6, № 8. С. 7397–7405. URL: <https://doi.org/10.1021/nn302590k>.
15. Hollow metal nanorods with tunable dimensions, porosity, and photonic properties / N. R. Sieb та ін. *ACS nano*. 2009. Т. 3, № 6. С. 1365–1372. URL: <https://doi.org/10.1021/nn900099t>.

16. Enhanced reactivity of high-index surface platinum hollow nanocrystals / E. González та ін. *Journal of materials chemistry A*. 2016. Т. 4, № 1. С. 200–208. URL: <https://doi.org/10.1039/c5ta07504a>.
17. Polavarapu L., Liz-Marzán L. M. Growth and galvanic replacement of silver nanocubes in organic media. *Nanoscale*. 2013. Т. 5, № 10. С. 4355. URL: <https://doi.org/10.1039/c3nr01244a>.
18. Partial-surface-passivation strategy for transition-metal-based copper–gold nanocage / S. Liu та ін. *Chemical communications*. 2016. Т. 52, № 39. С. 6617–6620. URL: <https://doi.org/10.1039/c6cc01779g>.
19. Sacrificial templates for galvanic replacement reactions: design criteria for the synthesis of pure pt nanoshells with a smooth surface morphology / K. D. Gilroy та ін. *Chemistry of materials*. 2014. Т. 26, № 10. С. 3340–3347. URL: <https://doi.org/10.1021/cm501418d>.
20. Formation of cupd and cupt bimetallic nanotubes by galvanic replacement reaction / M. Mohl та ін. *The journal of physical chemistry C*. 2011. Т. 115, № 19. С. 9403–9409. URL: <https://doi.org/10.1021/jp112128g>.
21. Co–Cu nanoparticles: synthesis by galvanic replacement and phase rearrangement during catalytic activation / R. Nafria та ін. *Langmuir*. 2016. Т. 32, № 9. С. 2267–2276. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04622>.
22. Morphological tunability of the plasmonic response: from hollow gold nanoparticles to gold nanorings / M. Prieto та ін. *The journal of physical chemistry C*. 2014. Т. 118, № 49. С. 28804–28811. URL: <https://doi.org/10.1021/jp5096129>.
23. Synthesis, characterization, and tunable optical properties of hollow gold nanospheres / A. M. Schwartzberg та ін. *The journal of physical chemistry B*. 2006. Т. 110, № 40. С. 19935–19944. URL: <https://doi.org/10.1021/jp062136a>.
24. Gold nanotubes synthesized via magnetic alignment of cobalt nanoparticles as templates / A. M. Schwartzberg та ін. *The journal of physical chemistry C*. 2007. Т. 111, № 44. С. 16080–16082. URL: <https://doi.org/10.1021/jp076034b>.

25. Highly reproducible synthesis of hollow gold nanospheres with near infrared surface plasmon absorption using PVP as stabilizing agent / S. Preciado-Flores та ін. *J. mater. chem.* 2011. Т. 21, № 7. С. 2344–2350. URL: <https://doi.org/10.1039/c0jm03690k>.
26. Key factors affecting the reproducibility of synthesis and growth mechanism of near-infrared absorbing hollow gold nanospheres / S. Adams та ін. *Chemistry of materials*. 2014. Т. 26, № 23. С. 6805–6810. URL: <https://doi.org/10.1021/cm5033892>.
27. Facile synthesis of Pd–Ir bimetallic octapods and nanocages through galvanic replacement and co-reduction, and their use for hydrazine decomposition / M. Liu та ін. *Physical chemistry chemical physics*. 2013. Т. 15, № 28. С. 11822. URL: <https://doi.org/10.1039/c3cp51950c>.
28. Synthesis and characterization of $\text{pd}@mxcu_{1-x}(\text{m}=\text{au, pd, and pt})$ nanocages with porous walls and a yolk-shell structure through galvanic replacement reactions / S. Xie та ін. *Chemistry - A european journal*. 2012. Т. 18, № 47. С. 14974–14980. URL: <https://doi.org/10.1002/chem.201202477>.
29. Pure gold nanocages by galvanic replacement reaction of magnesium nanoparticles / X. Li та ін. *RSC Adv.* 2014. Т. 4, № 3. С. 1185–1188. URL: <https://doi.org/10.1039/c3ra45995k>.
30. Modulating fcc and hcp ruthenium on the surface of palladium-copper alloy through tunable lattice mismatch / Y. Yao та ін. *Angewandte Chemie*. 2016. Т. 128, № 18. С. 5591–5595. URL: <https://doi.org/10.1002/ange.201601016>.
31. Synthesis and optical properties of cubic gold nanoframes / L. Au та ін. *Nano research*. 2008. Т. 1, № 6. С. 441–449. URL: <https://doi.org/10.1007/s12274-008-8046-z>.
32. Monitoring galvanic replacement through three-dimensional morphological and chemical mapping / B. Goris та ін. *Nano letters*. 2014. Т. 14, № 6. С. 3220–3226. URL: <https://doi.org/10.1021/nl500593j>.

33. Juluri B. K., Huang J., Jensen L. Extinction, Scattering and Absorption efficiencies of single and multilayer nanoparticles. *NanoHub*. 2016. URL: <https://doi.org/10.4231/D37W6765J>.
34. Synthesis of highly monodisperse citrate-stabilized silver nanoparticles of up to 200 nm: kinetic control and catalytic properties / N. G. Bastús та ін. *Chemistry of materials*. 2014. Т. 26, № 9. С. 2836–2846. URL: <https://doi.org/10.1021/cm500316k>.
35. Sun Y., Mayers B. T., Xia Y. Template-Engaged replacement reaction: a one-step approach to the large-scale synthesis of metal nanostructures with hollow interiors. *Nano letters*. 2002. Т. 2, № 5. С. 481–485. URL: <https://doi.org/10.1021/nl025531v>.
36. Synthesis of bi₂te₃nanotubes by galvanic displacement / F. Xiao та ін. *Journal of the american chemical society*. 2007. Т. 129, № 33. С. 10068–10069. URL: <https://doi.org/10.1021/ja073032w>.
37. Galvanic replacement reactions in metal oxide nanocrystals / M. H. Oh та ін. *Science*. 2013. Т. 340, № 6135. С. 964–968. URL: <https://doi.org/10.1126/science.1234751>.
38. 25th anniversary article: galvanic replacement: a simple and versatile route to hollow nanostructures with tunable and well-controlled properties / X. Xia та ін. *Advanced materials*. 2013. Т. 25, № 44. С. 6313–6333. URL: <https://doi.org/10.1002/adma.201302820>.
39. Gold nanocages: synthesis, properties, and applications / S. E. Skrabalak та ін. *Accounts of chemical research*. 2008. Т. 41, № 12. С. 1587–1595. URL: <https://doi.org/10.1021/ar800018v>.
40. Facile synthesis of pd–pt alloy nanocages and their enhanced performance for preferential oxidation of CO in excess hydrogen / H. Zhang та ін. *ACS nano*. 2011. Т. 5, № 10. С. 8212–8222. URL: <https://doi.org/10.1021/nn202896q>.

41. Controlled synthesis of pd-pt alloy hollow nanostructures with enhanced catalytic activities for oxygen reduction / J. W. Hong та ін. *ACS nano*. 2012. T. 6, № 3. C. 2410–2419. URL: <https://doi.org/10.1021/nn2046828>.
42. Cobley C. M., Campbell D. J., Xia Y. Tailoring the optical and catalytic properties of gold-silver nanoboxes and nanocages by introducing palladium. *Advanced materials*. 2008. T. 20, № 4. C. 748–752. URL: <https://doi.org/10.1002/adma.200702501>.
43. Nanocrystal engineering of noble metals and metal chalcogenides: controlling the morphology, composition and crystallinity / L. Polavarapu та ін. *CrystEngComm*. 2015. T. 17, № 20. C. 3727–3762. URL: <https://doi.org/10.1039/c5ce00112a>.
44. Shape-Controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics? / Y. Xia та ін. *Angewandte chemie international edition*. 2008. T. 48, № 1. C. 60–103. URL: <https://doi.org/10.1002/anie.200802248>.
45. Sun Y. Shape-Controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*. 2002. T. 298, № 5601. C. 2176–2179. URL: <https://doi.org/10.1126/science.1077229>.
46. Sun Y., Xia Y. Mechanistic study on the replacement reaction between silver nanostructures and chloroauric acid in aqueous medium. *Journal of the american chemical society*. 2004. T. 126, № 12. C. 3892–3901. URL: <https://doi.org/10.1021/ja039734c>.
47. Sun Y. Silver nanowires – unique templates for functional nanostructures. *Nanoscale*. 2010. T. 2, № 9. C. 1626. URL: <https://doi.org/10.1039/c0nr00258e>.
48. Sun Y., Mayers B., Xia Y. Metal nanostructures with hollow interiors. *Advanced materials*. 2003. T. 15, № 78. C. 641–646. URL: <https://doi.org/10.1002/adma.200301639>.
49. Sun Y., Xia Y. Multiple-Walled nanotubes made of metals. *Advanced materials*. 2004. T. 16, № 3. C. 264–268. URL: <https://doi.org/10.1002/adma.200305780>.

50. Sun Y., Wang Y. Monitoring of galvanic replacement reaction between silver nanowires and hauc14by in situ transmission x-ray microscopy. *Nano letters*. 2011. T. 11, № 10. C. 4386–4392. URL: <https://doi.org/10.1021/nl202538q>.
51. Engineering gold nanotubes with controlled length and near-infrared absorption for theranostic applications / S. Ye та ін. *Advanced functional materials*. 2015. T. 25, № 14. C. 2117–2127. URL: <https://doi.org/10.1002/adfm.201404358>.
52. Sun Y., Xia Y. Triangular nanoplates of silver: synthesis, characterization, and use as sacrificial templates for generating triangular nanorings of gold. *Advanced materials*. 2003. T. 15, № 9. C. 695–699. URL: <https://doi.org/10.1002/adma.200304652>.
53. Ghosh T., Satpati B., Senapati D. Characterization of bimetallic core–shell nanorings synthesized via ascorbic acid-controlled galvanic displacement followed by epitaxial growth. *J. Mater. Chem. C*. 2014. T. 2, № 13. C. 2439–2447. URL: <https://doi.org/10.1039/c3tc32340d>.
54. Triangular nanoframes made of gold and silver / G. S. Métraux та ін. *Nano letters*. 2003. T. 3, № 4. C. 519–522. URL: <https://doi.org/10.1021/nl034097+>.
55. Single-Crystalline octahedral au–ag nanoframes / X. Hong та ін. *Journal of the american chemical society*. 2012. T. 134, № 44. C. 18165–18168. URL: <https://doi.org/10.1021/ja3076132>.
56. Ultrathin gold nanoframes through surfactant-free templating of faceted pentagonal silver nanoparticles / M. McEachran та ін. *Journal of the american chemical society*. 2011. T. 133, № 21. C. 8066–8069. URL: <https://doi.org/10.1021/ja111642d>.
57. Synthesis and optical properties of nanorattles and multiple-walled nanoshells/nanotubes made of metal alloys / Y. Sun та ін. *Journal of the american chemical society*. 2004. T. 126, № 30. C. 9399–9406. URL: <https://doi.org/10.1021/ja048789r>.

58. Khalavka Y., Becker J., Sönnichsen C. Synthesis of rod-shaped gold nanorattles with improved plasmon sensitivity and catalytic activity. *Journal of the american chemical society*. 2009. T. 131, № 5. C. 1871–1875. URL: <https://doi.org/10.1021/ja806766w>.
59. Au nanorod design as light-absorber in the first and second biological near-infrared windows for in vivo photothermal therapy / M.-F. Tsai та ін. *ACS nano*. 2013. T. 7, № 6. C. 5330–5342. URL: <https://doi.org/10.1021/nn401187c>.
60. Tunable sers-tags-hidden gold nanorattles for theranosis of cancer cells with single laser beam / Z. Chen та ін. *Scientific reports*. 2014. T. 4, № 1. URL: <https://doi.org/10.1038/srep06709>.
61. Mahmoud M. A. Optical properties of gold nanorattles: evidences for free movement of the inside solid nanosphere. *The journal of physical chemistry C*. 2014. T. 118, № 19. C. 10321–10328. URL: <https://doi.org/10.1021/jp502236e>.
62. Yin Y. Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale kirkendall effect. *Science*. 2004. T. 304, № 5671. C. 711–714. URL: <https://doi.org/10.1126/science.1096566>.
63. Wang W., Dahl M., Yin Y. Hollow nanocrystals through the nanoscale kirkendall effect. *Chemistry of materials*. 2012. T. 25, № 8. C. 1179–1189. URL: <https://doi.org/10.1021/cm3030928>.
64. Tang Y., Ouyang M. Tailoring properties and functionalities of metal nanoparticles through crystallinity engineering. *Nature materials*. 2007. T. 6, № 10. C. 754–759. URL: <https://doi.org/10.1038/nmat1982>.
65. Epitaxial growth of shape-controlled Bi_2Te_3 - Te heterogeneous nanostructures / W. Wang та ін. *Journal of the american chemical society*. 2010. T. 132, № 48. C. 17316–17324. URL: <https://doi.org/10.1021/ja108186w>.
66. Vacancy coalescence during oxidation of iron nanoparticles / A. Cabot та ін. *Journal of the american chemical society*. 2007. T. 129, № 34. C. 10358–10360. URL: <https://doi.org/10.1021/ja072574a>.

67. Chiang R.-K., Chiang R.-T. Formation of hollow Ni_2P nanoparticles based on the nanoscale kirkendall effect. *Inorganic chemistry*. 2007. T. 46, № 2. C. 369–371. URL: <https://doi.org/10.1021/ic061846s>.
68. Study of the morphology of copper hydroxynitrate nanoplatelets obtained by controlled double jet precipitation and urea hydrolysis / C. Henrist та ін. *Journal of crystal growth*. 2003. T. 254, № 1-2. C. 176–187. URL: [https://doi.org/10.1016/s0022-0248\(03\)01145-x](https://doi.org/10.1016/s0022-0248(03)01145-x).
69. Cudennec Y., Lecerf A. The transformation of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ into CuO , revisited. *Solid state sciences*. 2003. T. 5, № 11-12. C. 1471–1474. URL: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2003.09.009>.
70. Greenwood R., Kendall K. Selection of suitable dispersants for aqueous suspensions of zirconia and titania powders using acoustophoresis. *Journal of the european ceramic society*. 1999. T. 19, № 4. C. 479–488. URL: [https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(98\)00208-8](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(98)00208-8).
71. The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of ZrO_2 / D. Hanaor та ін. *Journal of the european ceramic society*. 2012. T. 32, № 1. C. 235–244. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.015>.
72. Gold mesostructures with tailored surface topography and their self-assembly arrays for surface-enhanced raman spectroscopy / J. Fang та ін. *Nano letters*. 2010. T. 10, № 12. C. 5006–5013. URL: <https://doi.org/10.1021/nl103161q>.
73. Single molecule detection using surface-enhanced raman scattering (SERS) / K. Kneipp та ін. *Physical review letters*. 1997. T. 78, № 9. C. 1667–1670. URL: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.78.1667>.
74. Mahmoud M. A., O’Neil D., El-Sayed M. A. Hollow and solid metallic nanoparticles in sensing and in nanocatalysis. *Chemistry of materials*. 2013. T. 26, № 1. C. 44–58. URL: <https://doi.org/10.1021/cm4020892>.

75. Mayer K. M., Hafner J. H. Localized surface plasmon resonance sensors. *Chemical reviews*. 2011. T. 111, № 6. C. 3828–3857. URL: <https://doi.org/10.1021/cr100313v>.
76. Satija J., Tharion J., Mukherji S. Facile synthesis of size and wavelength tunable hollow gold nanostructures for the development of a LSPR based label-free fiber-optic biosensor. *RSC advances*. 2015. T. 5, № 86. C. 69970–69979. URL: <https://doi.org/10.1039/c5ra13941d>.
77. Sun Y., Xia Y. Increased sensitivity of surface plasmon resonance of gold nanoshells compared to that of gold solid colloids in response to environmental changes. *Analytical chemistry*. 2002. T. 74, № 20. C. 5297–5305. URL: <https://doi.org/10.1021/ac0258352>.
78. Nie S. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced raman scattering. *Science*. 1997. T. 275, № 5303. C. 1102–1106. URL: <https://doi.org/10.1126/science.275.5303.1102>.
79. Single molecule detection using surface-enhanced raman scattering (SERS) / K. Kneipp та ін. *Physical review letters*. 1997. T. 78, № 9. C. 1667–1670. URL: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.78.1667>.
80. Facile preparation of Au/Ag bimetallic hollow nanospheres and its application in surface-enhanced Raman scattering / Z. Yi та ін. *Applied surface science*. 2011. T. 258, № 1. C. 212–217. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.08.033>.
81. Hollow gold–silver double-shell nanospheres: structure, optical absorption, and surface-enhanced raman scattering / T. Y. Olson та ін. *The journal of physical chemistry C*. 2008. T. 112, № 16. C. 6319–6329. URL: <https://doi.org/10.1021/jp7116714>.
82. Improving nanoprobe using surface-enhanced raman scattering from 30-nm hollow gold particles / A. M. Schwartzberg та ін. *Analytical chemistry*. 2006. T. 78, № 13. C. 4732–4736. URL: <https://doi.org/10.1021/ac060220g>.

83. One-step detection of melamine in milk by hollow gold chip based on surface-enhanced Raman scattering / Z. Guo та іх. *Talanta*. 2014. Т. 122. С. 80–84. URL: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.01.043>.
84. You J., Zhang G., Li C. Exceptionally high payload of doxorubicin in hollow gold nanospheres for near-infrared light-triggered drug release. *ACS nano*. 2010. Т. 4, № 2. С. 1033–1041. URL: <https://doi.org/10.1021/nn901181c>.
85. In vitro and in vivo targeting of hollow gold nanoshells directed at epidermal growth factor receptor for photothermal ablation therapy / M. P. Melancon та іх. *Molecular cancer therapeutics*. 2008. Т. 7, № 6. С. 1730–1739. URL: <https://doi.org/10.1158/1535-7163.mct-08-0016>.
86. Targeted photothermal ablation of murine melanomas with melanocyte-stimulating hormone analog-conjugated hollow gold nanospheres / W. Lu та іх. *Clinical cancer research*. 2009. Т. 15, № 3. С. 876–886. URL: <https://doi.org/10.1158/1078-0432.ccr-08-1480>.
87. A quantitative study on the photothermal effect of immuno gold nanocages targeted to breast cancer cells / L. Au та іх. *ACS nano*. 2008. Т. 2, № 8. С. 1645–1652. URL: <https://doi.org/10.1021/nn800370j>.
88. A comparison study of the catalytic properties of au-based nanocages, nanoboxes, and nanoparticles / J. Zeng та іх. *Nano letters*. 2010. Т. 10, № 1. С. 30–35. URL: <https://doi.org/10.1021/nl903062e>.
89. Khalavka Y., Becker J., Sönnichsen C. Synthesis of rod-shaped gold nanorattles with improved plasmon sensitivity and catalytic activity. *Journal of the american chemical society*. 2009. Т. 131, № 5. С. 1871–1875. URL: <https://doi.org/10.1021/ja806766w>.
90. Controlled synthesis of porous Ag/Au bimetallic hollow nanoshells with tunable plasmonic and catalytic properties / H. Wu та іх. *Nano research*. 2012. Т. 5, № 2. С. 135–144. URL: <https://doi.org/10.1007/s12274-012-0194-5>.
91. Korotun A. V., Pogosov V. V. On the calculation of optical characteristics and dimensional shifts of surface plasmons of spherical bimetallic nanoparticles. *Physics of the solid state*. 2021. Т. 63, № 1. С. 122–133. URL: <https://doi.org/10.1134/s1063783421010133>.
92. Moroz A. Electron mean free path in a spherical shell geometry. *The journal of physical chemistry C*. 2008. Т. 112, № 29. С. 10641–10652. URL: <https://doi.org/10.1021/jp8010074>.