



UNIVERSITATEA “BABEȘ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA  
FACULTATEA DE FIZICĂ  
SPECIALIZAREA FIZICĂ MEDICALĂ

## LUCRARE DE LICENȚĂ

Coordonatori științifici

Lect. Dr. Gabriela Știufiuc

Prof. Dr. Rareș Știufiuc (UMF Cluj-Napoca)

Absolvent

Mureșan Alex

[2023]



UNIVERSITATEA “BABEȘ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA

FACULTATEA DE FIZICĂ

SPECIALIZAREA FIZICĂ MEDICALĂ

## LUCRARE DE LICENȚĂ

### **Substrate plasmonice bazate pe moduri întunecate utilizate în spectroscopia SERS pe biofluide**

Coordonatori științifici

Lect. Dr. Gabriela Știuțiu

Prof. Dr. Rareș Știuțiu (UMF Cluj-Napoca)

Absolvent

Mureșan Alex

[2023]



## Abstract

Interaction between light and matter represents the fundamental aspect of the Universe with which physicists develop new ways to understand the world around us and to the benefit of humanity. One of those phenomena is the Raman effect, the inelastic scattering of light on a probe, which offers information about the chemical composition of the probe, being based on the roto-vibrational transitions of the molecules upon interacting with light. The SERS technique, which is the main focus of this thesis, is a technique that uses a specially designed substrate to amplify the emergent signal of the Raman effect for a better compositional analysis.

In this thesis we will present one of the main theories which describes the amplification effect in SERS, based on the rising of a quasiparticle named surface plasmon-polariton from the interaction of the free electron gas, on the surface of a noble metal nanoparticle, with the photon of the incident electromagnetic radiation, and show the necessary physical phenomenons to develop an hypothesis which will be experimentally tested.

The hypothesis is based upon how different types of plasmons-polaritons can affect the emergent amplified signal, those new types having some conditioning properties which are controlled and reached from the substrate formation and characteristics of incident light.

The final results will be analysed and compared with standard data to see the validity of the hypothesis and the further applications which can be developed from those observations.

# Cuprins

Introducere .....	5
I. State of the art in plasmonics for SERS .....	6
I.1. Caracteristici generale ale spectroscopiei Raman .....	6
I.2. Discrepanța dintre teorie și experiment în SERS .....	7
II. Theoretical approach for discovering new SERS substrats .....	10
II.1. Proprietățile optice ale metalelor .....	10
II.2. Plasmonica .....	12
II.2.1 Ce sunt plasmonii? .....	12
II.2.2 Dark SERS? .....	15
II.3. Caracterizarea MPPS “dark“ și “bright“ .....	16
II.4. Analiză cantitativă a fenomenului de hibridizare și motivația realizării experimentelor .....	20
III. Metode experimentale .....	28
III.1. Motivația și scopul lucrării .....	28
III.2. Sinteza NP și formarea soluțiilor coloidale .....	29
III.2.1 Sinteza NP de AgHya .....	29
III.2.2 Sinteza soluțiilor de Metilen Blue și 5 Fluoro Uracil .....	32
III.3. Achiziționarea spectrelor SERS și procedurile utilizate .....	34
III.3.1 Echipamentul utilizat și pregătirea probelor .....	34
III.3.2 Procedeele experimentale și achiziția spectrelor .....	37
IV. Analiza și interpretarea rezultatelor obținute .....	39
IV.1 Pentru soluția de MB .....	39
IV.2 Pentru soluția de 5FU .....	40
V. Aplicații .....	46
Concluzii .....	48
Anexa1 .....	49
Anexa2 .....	53
Bibliografie .....	56

## Introducere

Interacțiunea radiației cu materia reprezintă fundamentul de bază al Universului prin care acesta își manifestă toate procesele vitale existenței sale și, pe care cercetătorii încă doresc să le înțeleagă și să le reproducă spre a dezvolta calitatea vieții și să asigure perpetuarea dorinței de a cunoaște și înțelege lumea din jurul nostru. O astfel de interacțiune de tip radiație-materie stă la baza spectroscopiei Raman și SERS (Spectroscopie Raman Amplificată de Suprafață), și ceea ce ne dorim noi în prezenta lucrare este, dacă putem, să aducem un plus de informații legat de această tehnică cu scopul de a o înțelege mai profund și a o aplica cât mai util și facil.

Metoda enunțată anterior presupune, în termeni generali, manipularea mediului ambient în care se află moleculele de interes, pornind însă de la o înțelegere mai aprofundată comportamentului radiației electromagnetice incidente în acest mediu. Mai exact, în această lucrare dorim să evidențiem cum mediul ambient posibil modelat, folosind substraturi SERS coloidale formate din nanoparticule cu proprietăți plasmonice, duce la formarea unui efect de amplificare al semnalului Raman incident prin înțelegerea formării modurilor plasmonice polaritronice localizate la suprafața nanoparticulelor implicate în SERS. Așadar ne propunem să înțelegem formarea acestor moduri plasmonice, anumite caracteristici de interes, dependențele lor de proprietățile radiației incidente, statisticile care contribuie la determinarea mărimilor fizice de interes și posibilitatea de formare a unor predicții plauzibile și cu fundament științific justificat, și, nu în cele din urmă, la utilizarea acestor informații în aplicații cu caracter biomedical.

În lucrarea de față vom face o caracterizare succintă a modurilor plasmonice care sunt de interes pentru tehnica SERS, cunoscute în literatură, spre a putea înțelege mai bine originea amplificării semnalului Raman, iar apoi să le punem în evidență folosind iradierea probelor cu o radiație cu lungimi de undă diferite, în modurile polarizată și respectiv nepolarizată, folosind substraturi SERS coloidale formate din nanoparticule de metal nobil.

## ***1) State of the art in plasmonics for SERS***

### ***1.1 Caracteristici generale ale spectroscopiei Raman***

Studiile din domeniul spectroscopiei Raman ne-au oferit metode de analiză calitativă și cantitativă în ceea ce privește compoziția materiei. La baza metodei spectroscopice se află efectul Raman de interacțiune a luminii cu materia, și reprezintă împrăștierea inelastică a luminii pe probă. **Fenomen:** Se iradiază o proba în care se află o moleculă de interes la care dorim să îi aflăm spectrul Raman. Radiația incidentă este caracterizată de lungimea sa de undă  $\lambda$  (SI-m) și de energia specifică cuantelor de lumină, fotonii,  $E=(hc)/\lambda$  (SI-J). Conform mecanicii cuantice, energia radiației în împrăștierea Raman este ca ordine de mărime mai mare decât energia nivelurilor vibraționale și mai mică decât energia nivelurilor electronice, tranzițiile energetice în acest fenomen fiind efectuate pe nivele virtuale care se afla între 2 nivele electronice. În urma împrăștierii Raman se pot distinge doua cazuri(Figura 1) :

a) cel în care radiația incidentă pierde energie și molecula câștigă energie>Raman Stokes

b) cel în care radiația incidentă câștigă energie și molecula pierde energie>Raman Anti-Stokes

. Cele două scenarii sunt ilustrate în Figura 1 ca benzi separate în spectru. Aceste considerente sunt enunțate din punctul de vedere al radiației incidente, dar din punct de vedere electrostatic, molecula aceasta trebuie să posede o caracteristică vitală existenței spectrului Raman și anume variația polarizabilității electrice în timpul tranziției. Variația polarizabilității reprezintă deformabilitatea norului electronic al moleculei subacțiunea perturbativă a unui câmp electric extern, ceea ce duce la o formă de separare de densității de sarcină inducând astfel un moment de dipol oscilant, caracterizat de câmpul electric extern și de polarizabilitatea norului electronic. Utilizând această noțiune de formare a unui moment de dipol oscilant, și cunoscând din legile electromagnetismului în care oscilațiile unui moment de dipol au ca rezultat emiterea de radiație electromagnetică, putem atribui semnalul radiației împrăștiate de probă ca: emisiile radiative ale momentului de dipol oscilant indus, caracterizat de variația polarizabilității norului electronic.

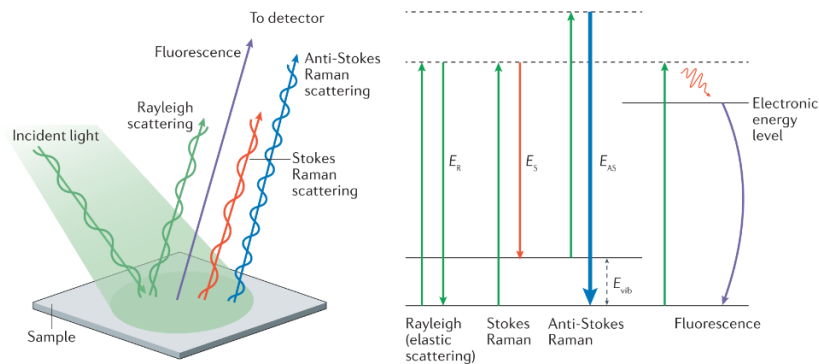


Figura 1.1.Reprezentare schematică a împrăștierii Raman.

(<https://www.nature.com/articles/s43586-021-00019-0>)

Scopul metodei SERS este de a amplifica componenta electrică a radiației emergente, deoarece intensitatea acestui semnal este foarte sensibilă la diferitele interacțiuni ale moleculelor din probă și de cele mai multe ori avem de-a face cu o pierdere în intensitate a semnalului. Ideea de bază a amplificării constă în realizarea de substraturi metalice plasmonice formate din nanostructuri cu proprietăți optice bine definite, ca suport pentru probele analizate, ce în urma interacțiunii acestuia cu radiația electromagnetică incidentă va produce un câmp electric suplimentar, ce va interfera constructiv cu componenta electrică a radiației emergente de la moleculă, compensând astfel pentru posibilele pierderi de intensitate în urma unor interacțiuni nedorite. Ei bine originea câmpului suplimentar de la substrat este de imens interes pentru o multitudine de lucrări de cercetare.

## **1.2 Discrepanța dintre teorie și experiment în SERS**

Odată stabilit scopul principal al tehnicii SERS putem continua firul narativ al lucrării spre interesul fundamental al acesteia și anume, raționamentul științific. După cum s-a stabilit că semnalul Raman al moleculelor poate fi amplificat de prezența unor substraturi conținând nanoparticule cu caracteristici specifice, pasul următor al cercetătorilor a fost să înțeleagă fenomenul prin realizarea de modele teoretice care urmau a fi testate ulterior folosind tehnici experimentale. În urma multor încercări de modelare fenomenologică a amplificării semnalului SERS, două modele au reușit să realizeze predicții plauzibile și determinabile experimental. CHET (chemical enhancement theory) care susține că amplificarea radiației incidente este datorată transferului de sarcină de la nanoparticule la molecula de interes, schimbând astfel densitatea de sarcină a moleculei aflată sub influența câmpului extern, obținând un câmp electric emergent amplificat. Cel de-al doilea model se

referă la EMET (electromagnetical enhancement theory), care studiază interacțiunea oscilațiilor electronilor aproape liberi de la suprafața substratului de nanoparticule cu fotonii radiației incidente și tratează această interacțiune ca propagarea unei unde electromagnetice la interfața dintre două medii finite cu funcții dielectrice diferite, ale căror moduri de vibrație în aceste condiții la limită se vor cuantifica sub forma unor cvasiparticule numite plasmoni-polaritoni localizați de suprafață (Figura 2). Aceste moduri electromagnetice creează la interfață un câmp electric suplimentar de amplificare care se va cupla cu cel emergent de la molecula aflată pe substrat și astfel se obține un semnal amplificat în acest model, pe care noi îl utilizăm în decursul acestei lucrări.

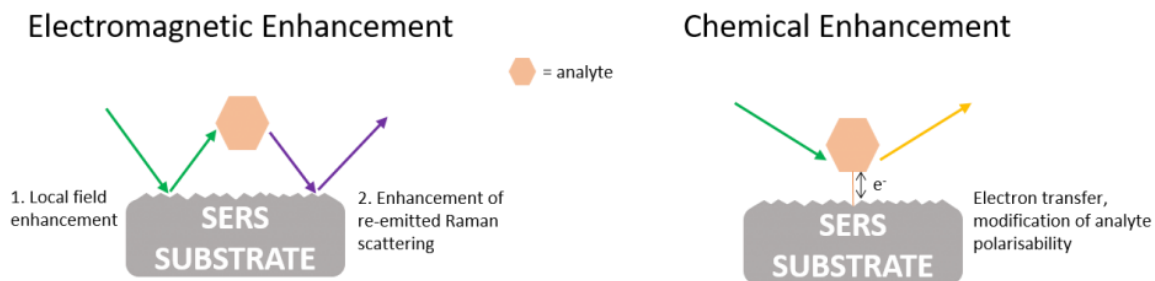


Figura 1.2.Reprezentarea schematică a modelelor teoretice care stau la baza amplificării SERS  
( <https://www.edinst.com/blog/surfaced-enhanced-raman-scattering-sers/>)

Acum că am enunțat modelul pe care îl utilizăm, va trebui să specificăm motivația alegerii. Pentru acest lucru ne vom folosi de concluziile și indicațiile unui studiu intitulat “ *Experimental tests of surface-enhanced Raman scattering: Moving beyond the electromagnetic enhancement theory*”, ca justificare a necesității unei înțelegeri mai bune a substratului utilizat în SERS.

Studiul amintit mai sus se bazează pe compararea datelor oferite de experimente realizate pe baza modelelor teoretice prezente. Modelul teoretic de bază utilizat constă în iradierea unor nanoparticule metalice cu radiație electromagnetică nepolarizată. Conform condiției de existență a semnalului Raman avem nevoie de o variație a polarizabilității, care va induce un moment de dipol oscilant în moleculă. Acest moment de dipol se calculează utilizând formula(1):

$$p(r, \omega) = \mathcal{L} * [E_0(\omega, r) + E_p(\omega, r)] \quad (1)$$



\_ToolBox1\_Pentru calibrare mărimi utilizate în formule\_

$r$  = vectorul de poziție ce indică punctul în care se calculează valoarea momentului de dipol [m];

$\omega$  = pulsația radiației incidente [Hz];

$E_0$  = intensitatea câmpului electric radiației incidente [V\*m] ;

$E_p$  = intensitatea câmpului electric generat de vibrația modurilor plasmonice caracteristice [V\*m];

$\mathcal{L}$  = tensorul polarizabilitate [C/V];

Unde  $E_p(\omega, r)$  se determină pentru substraturi standard SERS și fără lumină polarizată. După stabilirea modelului teoretic, s-au realizat măsurătorile experimentale iar rezultatele i-au surprins pe cercetători. Datele experimentale indicau un factor de amplificare, notat EF(adimensional) și dependent în general de raportul  $E_{emg}/E_0$ , unde  $E_{emg}$  este câmpul electric emergent interacțiunii luminii cu substratul SERS,  $EF_{exp} \in [10^4, 10^8]$  valori care erau cu până la 2-3 ordine de mărime mai mare decât valorile calculate teoretic. Această discrepanță a pus în evidență faptul ca modul în care înțelegem noi originile lui  $E_p(\omega, r)$  sunt neclare încă, iar un studiu aprofundat asupra naturii acestor moduri plasmonice este necesar. Conform autorilor:

*” Noi propunem că amplificarea SERS experimentală, care este mai puternică, este o consecință a efectelor colective ce reies în urma cuplajului plasmonic, care nu a fost identificat până acum ” și de asemenea:” Sunt metode de a excita moduri plasmonice lipsite de moment de dipol în anumite structuri, prin efecte de atenuare a luminii și manipulare a substratului plasmonic”.*

În cele ce urmează ne vom concentra atenția asupra înțelegerii și clasificării modurilor plasmonice pentru îmbunătățirea tehnicii SERS.

## **II) Theoretical approach for discovering new SERS substrats**

### **II.1 Proprietățile optice ale metalelor**

În acest capitol ne vom concentra atenția asupra originii modurilor plasmonice, clasificările acestora și importanța acestora în tehnica SERS. Pentru a defini riguros modurile plasmonice trebuie întâi să discutăm despre proprietățile optice ale metalelor, deoarece originea plasmonilor derivă din acestea. Conform fizicii stării condensate diferitele proprietăți ale solidelor, cum ar fi conductivitatea electrică, termică, dilatarea sau răspunsuri optice ale materiei constau în diferitele tipuri de particule constituente ale structurii. În metale responsabili pentru proprietățile electrice și optice sunt electronii aproape liberi din banda de conducție, care se suprapune cu banda de valență în cazul metalelor cum sunt Ag și Au (utilizați în SERS). Pentru a se înțelege răspunsul optic al electronilor se utilizează *modelul de plasmă a stării solide*, în care electronii se pot mișca liberi în fundalul generat de structura cristalină ionică. Toate răspunsurile optice ale metalelor se justifică astfel prin perturbarea *plasmei solide* cu un câmp electric incident, caracteristic unei radiații electromagnetice, ce va forma în plasmă curenți perturbativi care vor produce diferite răspunsuri optice în funcție de caracteristicile metalului iradiat, naturii fermionice a electronilor și de radiația incidentă. Pentru a înțelege mai bine cuplajul metalelor cu lumina ne vom folosi de rezultatele modelului Drude pentru un grup de electroni perturbați de un câmp electric incident oscilant, iar susceptibilitatea optică a metalului va fi dată de suma polarizabilităților individuale. Pentru determinarea tuturor acestor mărimi trebuie să determinăm funcția dielectrică a metalului în aceste condiții. Conform modelului Drude modificat funcția dielectrică este:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0 \omega} \right) \quad (2)$$

Unde:

- $\epsilon_\infty$  = funcția dielectrică de fundal dată de structura ionică\_[C/V\*m]- $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0\epsilon_\infty}}$ , pulsația plasmei\_[rad/s];-  $\omega$  = pulsația radiației incidente\_[rad/s];- $\gamma_0$  = termenul de atenuare=rata ciocnirilor electronilor cu impuritățile cristalului\_[rad/s];- $i = \sqrt{-1}$ , unitatea imaginară;

\_ToolBox2\_Pentru calibrare mărimi utilizate în formule\_

Analizând formula de mai sus putem observa că aceasta este o funcție complex, ceea ce înseamnă că o putem descompune în cele două părți ale sale: reală și imaginară. Din relația de mai sus dacă aducem la același numitor și înmulțim cu conjugatul numitorului vom obține relația (3):

$$\begin{cases} Re(\epsilon) = \epsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_0^2}\right) \\ Img(\epsilon) = \frac{\epsilon_\infty \gamma_0 \omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma_0^2)} \end{cases} \quad (3)$$

Din aceste relații noi vom putea obține o caracteristică importantă și anume: când este potrivit un metal să producă efecte optice dorite pentru SERS, cum ar fi rezonanța plasmonică care ne oferă amplificarea semnalului Raman. Din experimente și simulări teoretice s-a constatat că majoritatea efectelor optice de interes se formează când  $\omega < \omega_p$  ceea ce duce la  $Re(\epsilon) < 0$  și  $Img(\epsilon)$  să fie foarte mic. Aceste două rezultate conduc la concluzia că semnalul incident se va amplifica după cum urmează: negativitatea părții reale ne asigură accesibilitatea la rezonanța plasmonică iar valoarea redusă a părții imaginare va determina tăria rezonanței. Așadar, acestea vor fi o primă caracteristică pe care o vom căuta la un metal ca acesta să fie activ SERS, iar Ag și Au îndeplinesc aceste condiții în intervalul dorit, Vizibil-IR apropiat. De asemenea se va ține cont de tranzițiile electronice între benzile energetice ale solidului, deoarece s-a demonstrat experimental că o mare parte a răspunsurilor optice sunt influențate de aceste tranziții așa că se va ține cont de această contribuție prin intermediul funcției dielectrice la care se mai adaugă un termen caracteristic pentru fiecare solid.

Așadar ne-am asigurat în acest capitol caracteristicile necesare accesării modurilor plasmonice ale metalului utilizat pentru realizarea substratului SERS. În cele ce urmează ne vom concentra pe descrierea acestor moduri și felul în care acestea pot să fie accesate.

## II.2 Plasmonica

Conceptul de plasmon sau rezonanță plasmonică este un termen foarte utilizat în studiile SERS și este atribuit oscilațiilor colective ale densității electronice în rezonanță cu câmpul electric incident. Dar, în general, amplificările SERS sunt explicate ca un fenomen electromagnetic și nu ca oscilații ale electronilor. Atunci întrebarea firească este „Cum explicăm această amplificare și ce legătură are cu plasmonii?”. Această inconsistentă atribuire de nume fenomenului plasmonic se propagă de obicei între diferite domenii care utilizează SERS, EELS(electron energy loss spectroscopy), SEF(surface enhanced fluorescence) și poate conduce de multe ori la o interpretare greșită a fenomenului fizic prezent în experiment. Așadar ne vom focusa atenția a înțelege ce sunt plasmonii, care sunt tipurile de plasmoni utilizate în tehnica SERS și o posibilă dezvoltare a ideii contemporane a plasmonicii.

### II.2.1 Ce sunt plasmonii?

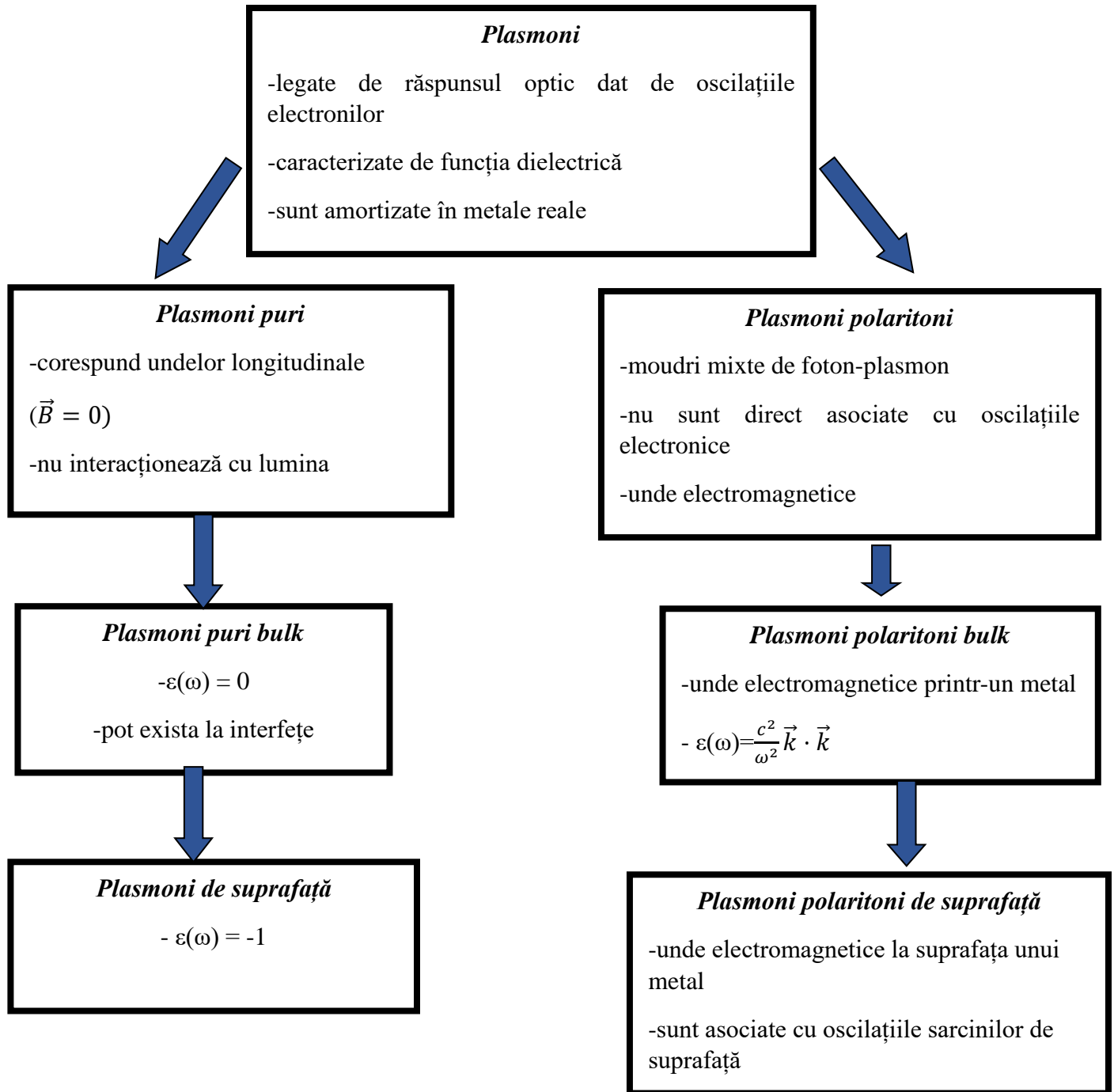
Conceptul de plasmon este relativ recent și s-a dezvoltat destul de mult datorită domeniilor vaste în care plasmonica este aplicată. Noi vom merge pe definiția fizică clasică data de fizicianul David Pines în 1956:” *Oscilațiile colective ale electronilor de valență sunt foarte asemănătoare cu oscilațiile electronice ale plasmei observate în descărcări în gaze. Așa că am introdus termenul de “plasmon” ca să cuantifice oscilațiile elementare asociate cu aceste mișcări oscilante*”. Așadar putem spune ca plasmonii sunt cvasiparticulele care cuantifică oscilațiile densității de sarcină într-o plasmă. Aspectul de cvasiparticulă este dat deoarece existența acesteia este dependentă de radiația incidentă, pe când fotonul de exemplu este o particulă deoarece unda electromagnetică caracteristică se propagă prin vid fără pierderi de energie în mediu.

O astfel de interpretare generală nu este suficientă pentru a explica în detaliu fenomenul SERS. Astfel vom continua prin definirea unei alte oscilații elementare care este legată de plasmonica SERS, și anume un plasmon-polariton. Acestă cvasiparticulă este asociată oscilațiilor elementare ale unei unde electromagnetice ce se propagă printr-un mediu activ optic (adică cu  $\epsilon \neq 1$  și

permeabilitate magnetică  $\mu \neq 1$ ). Conform ecuațiilor lui Maxwell aplicate într-un astfel de mediu vom obține ca răspuns o polarizare sau magnetizare internă. Acestea apar datorită excitării gradelor de libertate internă, de obicei electroni și ioni ai rețelei, și duc la divizarea energiei unei incidente între oscilațiile câmpului electromagnetic ( $\vec{E}; \vec{B}$ ) și oscilațiile interne ale mediului în care se propagă. Particula cuantică rezultată nu mai este un foton ci un foton cuplat cu gradele de libertate internă, acest ansamblu numindu-se polariton. Astfel dacă putem identifica tipul modurilor de oscilație a gradelor interne de libertate polaritonii capătă o mai bună clasificare în funcție de tipul de răspuns al mediului. Pentru răspunsul optic al metalelor în regiunea de Vizibil-IR apropiat vor domina modurile interne ale oscilațiilor electronilor de bandă, plasma solidului. Astfel cvasiparticula asociată acestui domeniu de interacție este plasmonul-polariton (moduri mixte de fotoni cu plasmoni) care este mai de interes pentru SERS decât modurile pur plasmonice.

Acum că am stabilit principalele moduri plasmonice, pure și respectiv polaritone, acestea mai trebuie clasificate în funcție de locul în care se întâmplă oscilațiile respective, în bulk sau la suprafață. Cum SERS este o tehnică de suprafață, modurile plasmonice care au ca scop amplificarea semnalului Raman la suprafața substratului sunt *modurile plasmonice polaritone de suprafață*. Modurile de suprafață au fost observate de Rufus Ritchie în 1957 prin EELS în filme subțiri iar acesta le-a caracterizat ca *unde longitudinale*, caracteristice oscilațiilor densităților de sarcină, care se propagă la interfața dintre un metal și un dielectric. Acestea sunt modurile plasmonice de suprafață, dar problema a fost că modurile longitudinale nu se pot cupla cu lumina, dar, dacă atenuările acestor unde nu sunt neglijate, așa cum este în cazul SERS, atunci se constată prezența unor unde transversale în compoziția modurilor de suprafață, cărora li se asociază un foton (unde electromagnetice transversale). Atunci s-a observat experimental că există *moduri mixte* în care energia este împărțită între fotoni și oscilațiile plasmei de la suprafață, plasmoni de suprafață, numite **moduri plasmonice polaritone de suprafață**.

Ele reprezintă baza teoriei amplificării electromagnetice în SERS iar principalul obiectiv al acestei lucrări este de a le caracteriza și prezenta modul în care le putem obține.



**Figura 2.3. Reprezentarea schematică a clasificării plasmonilor**

### **II.2.2 Dark SERS?**

După ce am stabilit o înțelegere mai bună a formării plasmonilor la modul general, și care sunt proprietățile acestora, am concluzionat că modurile de interes pentru amplificarea electromagnetică SERS sunt modurile plasmonice polaritone de suprafață (notăm MPPS). În cele ce urmează, vom prezenta cum sunt influențate acestea de factori structurali, cum ar fi distribuția nanoparticulelor în substratul SERS, și polarizarea luminii incidente.

În majoritatea experimentelor SERS, bazate pe amplificare electromagnetică, se sintetizează în prealabil un substrat coloidal sau solid de nanoparticule plasmonice de metal nobil de care se atașează (electrostatic prin mixare sau depunere) molecule de interes, a căror spectru SERS dorim să-l determinăm, în urma iradierii ansamblului statistic de molecule-nanoparticule cu o radiație laser monocromatică nepolarizată. În aceste situații amplificarea semnalului este realizată de MPPS așa denumite “**bright**”. Această denumire li s-a atribuit datorită cuplajului acestora cu lumina incidentă în condiții standard. Dar s-au observat că în anumite condiții amplificările oferite de aceste “moduri bright” nu sunt în concordanță deplină cu teoria, iar acest lucru a condus la ideea cum că aceste MPPS ar putea fi de mai multe feluri.

Astfel s-a presupus existența unor MPPS care nu emit semnal de amplificare și li s-a atribuit denumirea de MPPS neradiative sau ,cum se referă mai nou în articole de specialitate, “**dark modes**“. Acestea nu au prezentat la început interes pentru plasmonică, și mai ales pentru SERS, pentru că păreau a fi doar postulate theoretic, fără vreo dovadă experimentală care să ateste existența acestora. Recent însă anumite studii au manifestat interes față de acestea și astfel, nu doar că s-a descoperit existența lor, ci s-au observat o serie de proprietăți ale acestora de interes pentru SERS.

Prin urmare, atenția noastră va fi acordată descrierii acestor MPPS, atât “bright” cât și “dark”, și cum sunt influențate de parametrii externi, structura nanoparticulelor și polarizarea luminii, pentru a putea evidenția o capacitate de selectivitate în ceea ce privește tehnica SERS, și de a evidenția această capacitate prin metode experimentale reproductibile cu viitoare rezultate aplicabile.

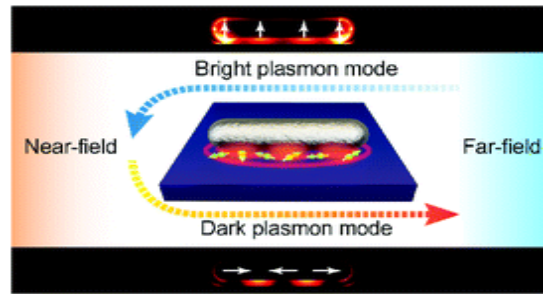


Figura 2.4.Reprezentare schematică MPPS “dark“ și “bright“.

[<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2022/nr/d2nr01402e>]

### **II.3.Caracterizarea MPPS “dark“ și “bright“**

Principalele proprietăți ale acestor moduri au fost observate experimental, după care s-au încercat aplicarea diferitelor modele teoretice care au oferit date în concordanță fizică cu cele experimentale. Aceste proprietăți au fost formulate sub forma unor parametrii experimentali variabili care au ajutat teoreticienii și experimenterii în testarea de noi modele și idei. Parametrii variabili pe care îi vom utiliza în lucrare sunt, **simetria modului de distribuție a nanoparticulelor, dimensiunea nanoparticulelor, forma nanoparticulelor și polarizarea luminii incidente pe probă.**

În cele ce urmează voi prezenta datele obținute dintr-o serie de experimente, efectuate de diferite grupuri de cercetare, realizate specific spre a evidenția dependența MPPS de parametrii variabili enunțați mai sus, ***finalizând cu formularea unei ipoteze pe care o vom testa experimental.***

Primul studiu asupra căruia ne vom opri se intitulează "***Importance of substrates for the visibility of "dark" plasmonic modes***", și are ca scop principal evidențierea dependenței modurilor întunecate de substratul de nanoparticule utilizat. Experimental: s-au utilizat nanoparticule (NP) de Au cu dimensiune variabilă și distribuite diferită în substrat, care a fost iradiat cu lumină nepolarizată. Trebuie specificat faptul că metoda de sinteză a NP a jucat un rol important în obținerea dimensiunii și formelor finale ale substratului plasmonic, acest lucru realizându-le prin procedura de sedimentare, după oxidare, formându-se astfel nanodiscuri de Au cu diametre cuprinse între 110 și 195 nm și cu grosime de 20 nm. După executarea măsurătorilor prin două tehnici, EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) care este utilizată pentru evidențierea modurilor electromagnetice *neradiative* și CL (Cathode Luminescence), folosită modurile radiative, s-a observat că modurile întunecate (neradiative) nu se cuplează cu lumina incidentă nepolarizată și, sunt abundente în



structurile ce prezintă o asimetrie globală și NP de dimensiune mai mică decât lungimea de undă a radiației incidente. Concluziile pe care le formulează autorii sunt: ”*Modurile plasmonice întunecate au proprietăți interesante, printre acestea fiind incluse timpi de viață prelungiți, lărgimi mai înguste ale densității spectrale decât cele radiative, și puțină spre deloc pierdere radiativă. Desigur, acestea nu au putut fi studiate extensiv datorită inaccesibilității optice*” și de asemenea ”*Nu în cele din urmă, modurile întunecate nu au fost studiate extensiv, sau să fie înțelese pe deplin în ciuda proprietăților optice interesante cum ar fi o lărgime mai îngustă a densității spectrale, și un timp de viață mai lung decât modurile bright ceea ce face din acestea candidați promițători pentru nanofotica viitoare, inclusive senzorică, culori structurale, metasuprafețe, și interacțiuni amplificate de tipul lumina-materie pentru plasmonica cuantică.*” Astfel principalele caracteristici pe care le vom cita și utiliza sunt dependența de asimetrie, timpul de viață mai lung, dimensiunea  $NP < \lambda$  și opacitatea la radiație incidentă nepolarizată.

Cel de-al doilea articol se intitulează ”**Illuminating Dark Plasmons of Silver Nanoantenna Rings to Enhance Exciton–Plasmon Interactions**”, și a avut ca scop evidențierea dependenței modurilor ”dark” de forma și mărimea NP din substratul plasmonic. Conform modelului Drude-Lorentz se cunoaște faptul că funcția dielectrică a mediului în care există aceste MPPS, este o mărime complexă a cărei parte reală trebuie să fie negativă și partea imaginară trebuie să fie mică ca valoare, în domeniul de Vizibil-IR apropiat, și astfel Ag este candidatul potrivit pentru evidențierea acestor fenomene de amplificare. Realizatorii specifică că utilizează NP de Ag deoarece valoarea mică a părții imaginare a funcției dielectrice este favorabilă pentru scăderea pierderii numărului de MPPS (crescându-le timpul de viață) și formarea de hotspot-uri (zone în structura substratului în care se găsesc electronii care contribuie cel mai mult la amplificarea electromagnetică). Pe cale experimentală și comparații cu alte forme de NP experimenterii au determinat că nano-inelele sunt superioare în ceea ce privește menținerea MPPS în zona de IR apropiat, făcându-le astfel biosenzori buni (Figura 5). Realizatorii au concluzionat, în urma măsurătorilor efectuate pe aceste NP, că MPPS ”dark” sunt mult mai abundente în prezența unui substrat ce prezintă asimetrie în zona de formare a hotspot-uri-lor, și că obținerea semnalului de amplificare poate fi influențat de polarizarea radiației incidente în raport cu direcția de propagare a acesteia pe suprafața nanoparticulelor. Autorii au declarat că: ”But, to the best of our knowledge, the influence of the dark plasmons of a single nanoring on the local field enhanced scattering and plasmon–exciton interactions have not been explored”.

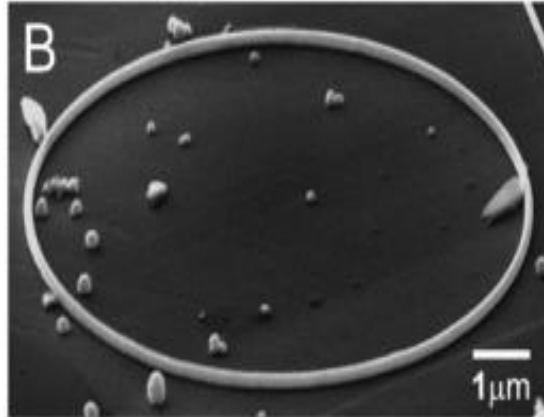


Figura 2.5. Imagine SEM a unui nano-inel de Ag generat pentru evidențierea MPPS "dark". Diametrul acestui nano-inel este de 9  $\mu\text{m}$ . B este parametrul de ordine al imaginii în studiu.

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.200801151>

Următorul articol pe care o să îl cităm se intitulează "**Lasing in dark and bright modes of a finite-sized plasmonic lattice**", și are ca principal scop analizarea dimensiunilor NP, folosite în plasmonică, pentru a evidenția un fenomen care ia amploare în ceea ce privește contribuția modurilor plasmonice la răspunsurile optice ale metalelor, *hibridizarea acestor moduri*. Realizatorii specifică, asemenea celorlalte articole, că MPPS diferă într-e ele prin timpul de viață, accesibilitatea dată de polarizarea/nepolarizarea luminii și cu care componentă a câmpului electromagnetic interacționează fiecare (near-field pentru "dark" și far-field pentru "bright"). Dar ei specifică faptul că anumite configurații ale substratului metalic sunt capabile de a realiza un cuplaj între aceste moduri, hibridizii primind beneficiile individuale ale modurilor individuale necuplate. Experimental au realizat, prin litografie cu fascicul de electroni, un substrat de NP de Ag sub formă de cilindri cu spațiere între particule de 360-400 nm, dispuse asimetric între ele pentru a fi iluminate cu radiație electromagnetică incidentă polarizată după o anumită direcție. Spre a întări argumentul adus de ipoteza lor, aceștia au simulat comportamentul modurilor plasmonice în condițiile experimentului lor, doar că în substrate metalice infinite (Figura 6).

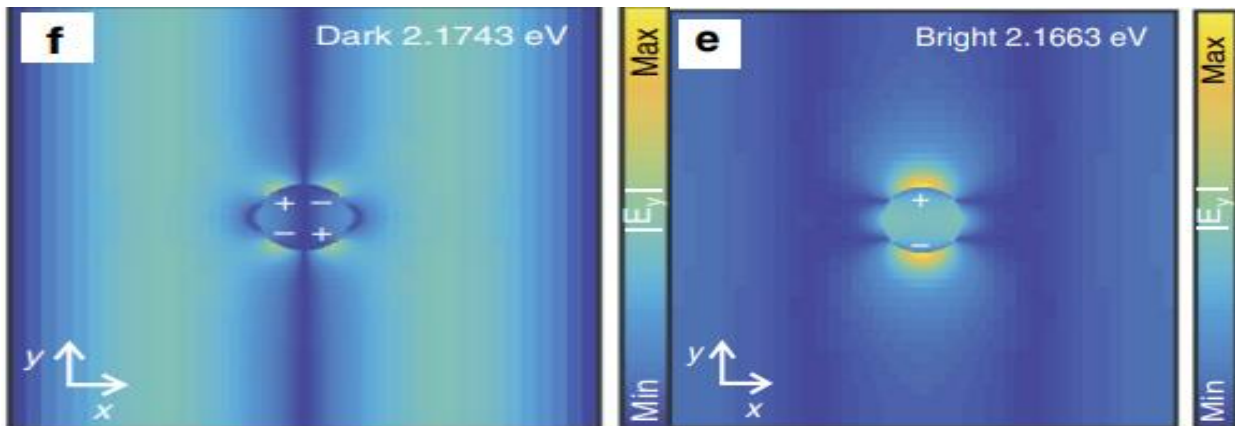


Figura 2.6. Simulările MPPS pentru un substrat ipotetic infinit.

-f,e – ordinea imaginilor în articol

-Sunt reprezentate densitățile de sarcină și camp electric în prezența unui astfel de ansamblu obținute prin FDTD (Finite-Difference Time-Domain)

-Prezența modurilor se interpretează ca prezența unui nod sau antinod, în poziția unei NP, a unei unde staționare realizate de interferența a două componente, ce se propagă în sens contrar între -x și x, a unei unde electromagnetice incidentă polarizată pe y

Rezultatele măsurătorilor experimentale au fost comparate cu cele teoretice și s-a formulat o concluzie cu privire la interacțiunea dintre aceste moduri. Modelul teoretic explică cum aceste moduri sunt caracterizate de interferența celor două componente ale unde împrăștiate. Modurile "bright" sunt legate de interferența constructivă a undelor, ducând la o polarizare superficială a substratului formând astfel un ansamblu de momente de dipol care însumate dau un moment de dipol oscilant net, diferit de 0, care va emite o radiație electromagnetică, contribuind astfel la câmpul emergent cu o amplificare a semnalului. Modurile "dark" sunt în schimb corelate cu interferența distructivă a celor două unde ducând astfel la un moment de dipol net egal cu 0. Dar aceste fenomene sunt adevărate doar în cazul unui substrat SERS infinit, ce presupune pentru modurile "dark" același număr de NP pe toate direcțiile substratului, ceea ce în realitate nu este așa, deoarece suprafețele realizate sunt finite și prezintă diferite distribuții ale NP. Concluzia la care au ajuns realizatorii a fost că interferența distructivă a modurilor întunecate nu va anihila total momentul de dipol net și că NP care susțin aceste moduri pot interacționa cu NP care susțin moduri "bright", prin intermediul unei interacțiuni dependente de distanța dintre NP, frecvențele modurilor

susținute, dimensiunile relative, ducând la formarea unor MPPS hibride care au proprietatea de a fi radiative și posedă un timp de viață mai lung decât componentele constituente. Realizatorii au concluzionat că:” **Modul întunecat într-o structură finită este astfel diferită față de cel dintr-o structură infinită: posedă momente de dipol și astfel poate fi observat ca un mod hibrid cu caracteristicile ambelor moduri ”bright” și ”dark” dintr-o structură infinită.**”

Așadar înțelegerea formării acestor moduri hibride devine de mare interes în a putea realiza cantitativ și calitativ un criteriu de selectivitate în ceea ce privește formarea substratelor de NP spre a dezvolta noi metode de cercetare și de a îmbunătăți tehnici bazate pe amplificarea plasmonică, cum ar fi SERS, SEF, celule fotovoltaice și alte forme de manipulare a răspunsului optic al solidelor în urma interacțiunii acestora cu radiația.

#### **II.4. Analiză cantitativă a fenomenului de hibridizare și motivația realizării experimentelor**

Acum că am înțeles modul în care MPPS funcționează ca un sistem cuplat ce duce la apariția acestor moduri hibride dorim să prezentăm o metodă calitativă prin care putem determina anumiți parametri de interes, ce pot fi determinați și experimental, iar acestea să ne ofere o măsură cantitativă a efectului. Pentru aceasta vom utiliza de modelul teoretic din articolul intitulat “**Plasmon lifetime enhancement in a bright-dark mode coupled system**”, cu ajutorul căruia o să putem pe urmă oferi posibilitatea calculării a două mărimi caracteristice sistemului, *timpul de viață și numărul de plasmoni din sistem*, pe care le putem utiliza apoi pentru a determina contribuția lor la intensitatea luminii emergente, după interacțiunea cu sistemul, cu care mai departe se pot determina coeficienții optici de amplificare ai semnalului, exemplu semnalul SERS.

**Modelul teoretic:** Se consideră un sistem format din două NP metalice, ce susțin două MPPS, unul “dark” ce nu interacționează cu radiația incidentă nepolarizată, și unul “bright” ce va interacționa cu radiația incidentă. Când cele două NP sunt apropiate între ele, va exista o interacțiune între câmpurile electrice caracteristice fiecărui mod plasmonic și se va forma un *mod hibrid* cu timp de viață diferit. Scopul este de a determina acest timp de viață al sistemului hibrid. Pentru a determina acest parametru ne vom folosi de amplitudinile de oscilație ale fiecărui mod plasmonic, calculabile din modelul Drude-Lorents și ecuațiile Maxwell pentru un mediu cu funcție dielectrică, care vor fi funcții dependente de  $\omega_i, \gamma_i$  și  $t$  sub următoarea formă

$$\mathcal{L}_i \sim e^{h_i^1} + e^{h_i^2} \quad (4)$$

\_ToolBox3\_Pentru calibrare mărimi utilizate în formule\_

Unde  $h_i = h(\omega_1, \omega_2, \gamma_1, \gamma_2, t, f)$

-sunt funcții de parametrii celor doua moduri care se vor determina din ecuațiile de mișcare

-f parametru modular ce ne de determină tăria interacțiunii celor două moduri și este corelată printr-o distanță fizică la care se realizează fenomenul de hibridizare ( se măsoară convențional în Hz)

Numărul de plasmoni din sistem și timpul mediu de viață pentru sistem se pot determina odată ce cunoaștem aceste amplitudini. Se observă că pentru sistemul necuplat că doar amplitudinea  $\mathcal{L}_1(t)$ , cea caracteristică modurilor “bright”, deoarece modurile “dark” nu vor interacționa cu radiația incidentă nepolarizată. Când se apropie NP între ele, începe fenomenul de hibridizare a MPPS, și vor începe să contribuie ambele moduri, ducând la amplitudinile rezultante să fie combinație liniară de exponențiale ale căror exponenți să fie funcții de frecvențele, atenuările, timpul sistemului, și de un parametru modular denumit f.

După ce am definit parametrii sistemului cuplat putem determina numărul de plasmoni ai unui astfel de sistem ca fiind:

$$N(t) = |\mathcal{L}_1|^2 + |\mathcal{L}_2|^2 \quad (5)$$

Cunoscând numărul total de plasmoni din sistem putem determina valoarea intensității modurilor plasmonice ca fiind:

$$I = \int_0^\infty N(t) dt \quad (6)$$

Iar din relația (3) și (4) putem defini o funcție de distribuție a sistemului hibridizat, după modulul amplitudinilor modurilor bright și dark, denumind-o pe acesta  $\rho$ , iar valoarea acesteia va fi dată de raportul dintre numărul de plasmoni ai sistemului și valoarea intensității acestor moduri ca în relația (5):

$$\rho(t) = \frac{N(t)}{I} \quad (7)$$

Având astfel funcția de distribuție a sistemului putem evalua timpul de viață al acestor moduri ca fiind valoarea medie a timpului în care un număr  $N(t)$  de plasmoni contribuie la intensitatea modurilor hibride, obținând astfel o formulă finală pentru timpul de viață:

$$\tau = \langle t \rangle = \int_0^{\infty} t \rho(t) dt = \frac{\int_0^{\infty} t N(t) dt}{\int_0^{\infty} N(t) dt} \quad (8)$$

formula de calcul a timpului mediu de viață

Cu aceste premise și legi fizice am definit parametrii care sunt de importanță în obținerea contribuției modurilor plasmonice la intensitatea radiației incidente în urma interacțiunii cu un sistem de NP, timpul de viață al acestor moduri și intensitatea lor. Pentru obținerea unor valori teoretice, pentru a le compara cu cele experimentale, va trebui să determinăm valorile amplitudinilor modurilor. Acestea se determină din hamiltonianul sistemului, care va conduce la ecuații diferențiale complexe, în funcție de cât de precis dorim să explicăm sistemul hibrid. Pentru o exemplificare cantitativă, vom merge pe modelul utilizat în articol, în care vom considera un hamiltonian caracteristic unui sistem format din doi oscilatori cuplați și amortizați.

ToolBox4\_Pentru calibrare mărimi utilizate în formule\_

Hamiltonianul sistemului de oscilatori cuplați

-Se utilizează regimul de interacțiune slabă unde se neglijează mărimea NP( nu este practic, doar utilizat pentru demonstrații)

$$\hat{H} = \hbar\omega_1 \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 + \hbar\omega_2 \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 + \hbar(f\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + f\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1) + i\hbar(\hat{a}_1^\dagger \epsilon_p e^{-i\omega t}) \quad (9)$$

-Unde primii doi termeni reprezintă hamiltonienii unor oscilatori armonici ce caracterizează amplitudinile  $\alpha_1$ -bright și  $\alpha_2$  pentru dark

-Al treilea termen reprezintă modelarea fenomenului de hibridizare modulată prin parametrul  $f$

-Ultimul termen reprezintă termenul perturbativ exterior caracterizat de pulsația externă  $\omega$  și amplitudine  $\epsilon_p$

Mărimi fizice:

$-\hat{a}_i^\dagger$ -operator de creare;

$-\hat{a}_i$ -operator de anihilare;

$-\omega_i$ -pulsația modurilor plasmonice;

$-\hbar$ -constanta Plank redusă  $1,05 \cdot 10^{-34} \text{J/s}$

$i \in (1,2)$

-în regimul de interacțiune slabă termenul perturbativ are o valoare foarte mică a amplitudinii și se poate neglija

Pentru determinarea ecuațiilor de mișcare se pot utiliza diferite metode și considerații. Studiul prezintă determinarea dependențelor de timp ale amplitudinilor, utilizând interpretarea Heisenberg a mecanicii cuantice în care observabilele pe care le determinăm sunt funcții de timp ce se obțin din ecuația de mișcare Heisenberg:

$$\frac{d}{dt}A(t) = \frac{i}{\hbar}[\widehat{H}, A(t)] + \frac{\partial A}{\partial t} \quad (10)$$

,unde în loc de observabila  $A(t)$  vom avea amplitudinile  $\alpha_1$  și  $\alpha_2$ . Luând în considerare formele pentru amplitudini din relația (4) și hamiltonianul din relația (9) vom aplica relația (10) și vom obține sistemul de ecuații diferențiale pentru amplitudinile  $\alpha_1$  și  $\alpha_2$ :

$$\begin{cases} \frac{d\mathcal{L}_1}{dt} = -(i\omega_1 + \gamma_1)\mathcal{L}_1 - if\mathcal{L}_2 \\ \frac{d\mathcal{L}_2}{dt} = -if^*\mathcal{L}_1 - (i\omega_2 + \gamma_2)\mathcal{L}_2 \end{cases} \quad (11)$$

, pe care îl vom rezolva folosindu-ne de vectori și valori proprii. Aplicând sistemului determinantul caracteristic vom obține două valori proprii și doi vectori proprii cu care vom determina amplitudinile modurilor astfel:

$$\begin{vmatrix} -i\omega_1 - \gamma_1 - \lambda & -if \\ -if^* & -i\omega_2 - \gamma_2 - \lambda \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \lambda^2 + \lambda(a + b) + f^2 + ab = 0$$

$$\text{de unde obținem valorile proprii} \Rightarrow \lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left[ -a - b \pm \sqrt{(a - b)^2 - 4f^2} \right],$$

unde  $\mathbf{a} = i\omega_1 + \gamma_1$  și  $\mathbf{b} = i\omega_2 + \gamma_2$ , iar din ecuația caracteristică  $A\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v}$  vom obține vectorii proprii

$$\mathbf{v}_1 = \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{-if}{\sqrt{f^2 + (a + \lambda_1)^2}} \\ \frac{-if}{\sqrt{f^2 + (a + \lambda_2)^2}} \end{bmatrix}, \text{ și } \mathbf{v}_2 = \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{a + \lambda_1}{\sqrt{f^2 + (a + \lambda_1)^2}} \\ \frac{a + \lambda_2}{\sqrt{f^2 + (a + \lambda_2)^2}} \end{bmatrix} \quad (12)$$

Iar cu aceste valori vom determina formele amplitudinilor care vor fi de forma  $\mathcal{L}_i = v_i C_i e^{\lambda_i t}$  astfel:

$$\mathcal{L}_1(t) = C_1 \frac{-if}{\sqrt{f^2 + (a + \lambda_1)^2}} e^{\lambda_1 t} + C_2 \frac{-if}{\sqrt{f^2 + (a + \lambda_2)^2}} e^{\lambda_2 t} \quad (13)$$

$$\mathcal{L}_2(t) = C_1 \frac{(a + \lambda_1)}{\sqrt{f^2 + (a + \lambda_1)^2}} e^{\lambda_1 t} + C_2 \frac{(a + \lambda_2)}{\sqrt{f^2 + (a + \lambda_2)^2}} e^{\lambda_2 t} \quad (14)$$

ToolBox5\_Pentru calibrare mărimi utilizate în formule\_

Astfel am obținut formele pentru amplitudinile sistemului nostru, unde  $C_1$  și  $C_2$  sunt constante ce se determină din condițiile inițiale ale problemei, iar pentru acest sistem impunem ca la început să fie doar oscilații bright. Condițiile inițiale sunt astfel  $\alpha_1(0) = 1$  și  $\alpha_2(0) = 0$  de unde obținem

$$\text{constantele } \begin{cases} C_1 = -\left(\frac{a+\lambda_2}{if(\lambda_2-\lambda_1)}\right)\sqrt{f^2+(a+\lambda_1)^2} \\ C_2 = \left(\frac{a+\lambda_1}{if(\lambda_2-\lambda_1)}\right)\sqrt{f^2+(a+\lambda_2)^2} \end{cases} \quad (15), \text{ cu care vom obține formele finale ale}$$

amplitudinilor modurilor plasmonice cu care se pot efectua simulări:

$$\begin{cases} \mathcal{L}_1(t) = \frac{a+\lambda_2}{\lambda_2-\lambda_1}e^{\lambda_1 t} - \frac{a+\lambda_1}{\lambda_2-\lambda_1}e^{\lambda_2 t} \\ \mathcal{L}_2(t) = -\frac{(a+\lambda_1)(a+\lambda_2)}{if(\lambda_2-\lambda_1)}e^{\lambda_1 t} + \frac{(a+\lambda_1)(a+\lambda_2)}{if(\lambda_2-x_1)}e^{\lambda_2 t} \end{cases} \quad (16)$$

Înlocuind formulele (16) pentru  $\alpha_1$  și  $\alpha_2$  în formulele (8) și (6) vom determina timpul de viață și intensitatea modului plasmonic hibridizat, iar cu aceste valori vom putea determina amplificarea sistemului oferită de hibridizare prin împărțirea valorilor hibridizate la valorile modului “bright”. După ce am determinat parametrii de interes vom realiza o simulare al efectului de amplificare al timpului de viață datorat hibridizării MPPS, folosind ca exemplu valorile utilizate pentru  $f$ , pulsații și constantele de amortizare ,de către realizatorii articolului.

Din ecuația (6) obținem  $N(t) = \beta e^{-ct}[\cosh(2lt) - \cos(2mt)]$  (17), unde

$$\begin{cases} 4m^2 = -\frac{x^2+y^2+4f^2 \pm \sqrt{(x^2-y^2-4f)^2-4x^2y^2}}{2} \\ l = \frac{xy}{4m} \\ x = \gamma_1 - \gamma_2 \\ y = \omega_1 - \omega_2 \\ c = \gamma_1 + \gamma_2 \end{cases} \quad (18)$$

$$\text{iar } \begin{cases} \beta = \frac{1}{2}\left(k + \frac{f^2}{l^2+m^2}\right) \\ k = \frac{1}{4(l^2+m^2)} 2\left[(xl + ym - 2(l^2 + m^2))^2 + (yl - xm)^2\right] \end{cases} \quad (19). \text{ Înlocuind în ecuația (8)}$$

vom obține expresia pentru timpul de viață al sistemului hibridizat

$$\tau = \frac{12(\gamma_1+\gamma_2)^4+4(\gamma_1+\gamma_2)^2[(\omega_1-\omega_2)^2+4f^2-(\gamma_1-\gamma_2)^2]+4(\omega_1-\omega_2)^2(\gamma_1-\gamma_2)^2}{(\gamma_1+\gamma_2)[4(\gamma_1+\gamma_2)^4+4(\gamma_1+\gamma_2)^2[(\omega_1-\omega_2)^2+4f^2-(\gamma_1-\gamma_2)^2]-4(\omega_1-\omega_2)^2(\gamma_1-\gamma_2)^2} \quad (20)$$

$$\tau_b = \frac{1}{2\gamma_1} \text{(21)- timpul de viață al modului bright nehibridizat}$$

ToolBox6\_Pentru calibrare mărimi utilizate în formule\_



Astfel utilizând ecuațiile 17-18-19-20-21 am realizat un program în Matlab ce simulează comportamentul acestui sistem pentru o radiație incidentă cu lungimea de undă de 500 de nm, iar rezonanța sistemului cuplat variind între 525 și 625 de nm, (datele utilizate în simularea realizată în articol).

Constante pentru calculul timpului de viața și a intensității

```

c = 3*10^8;%m/s
wr = 10^(-7)*(2*pi*c)./lr;%rad/s
%contor de distanta
lr = 525:25:625;%nm
%Parametrii de calcul
l = 500;%nm
w = 10^(-7)*(2*pi*c)/l;%rad/s
w1 = wr;
w2 = 0.8*wr;
g1 = 0.1*wr;
g2 = 0.01*wr;
f = 0.025*w;
%Parametrii de masurare
Ta = (12*((g1+g2).^4)+4*((g1+g2).^2).*(((w1-w2).^2)+(4*f.^2)-(g1-g2).^2)+4*((g1-
g2).^2))/((g1+g2).*(4*((g1+g2).^4)+4*((g1+g2).^2).*(((w1-w2).^2)+(4*f.^2)-(g1-g2).^2)-4*((g1-
g2).^2)));
Tna = 1./(2*g1);
A = Ta./Tna;
CC = f./wr;
plot(CC,A);
xlabel('constanta de cuplare f/w adim');
ylabel('Amplificarea timpului de viața a modului plasmonic hibrid Ta/T');

```

Programul de simulare al amplificării timpului de viață

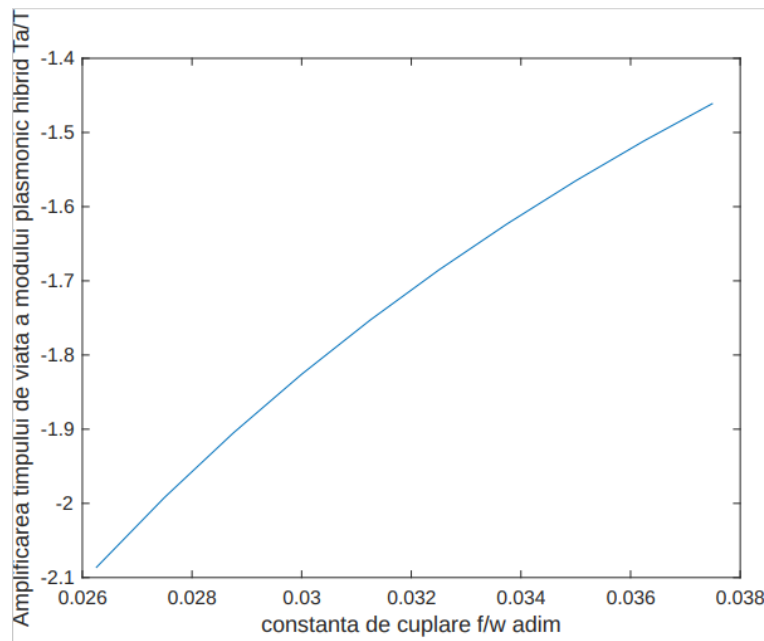


Figura 2.7. Amplificarea timpului de viață al MPPS hibrid

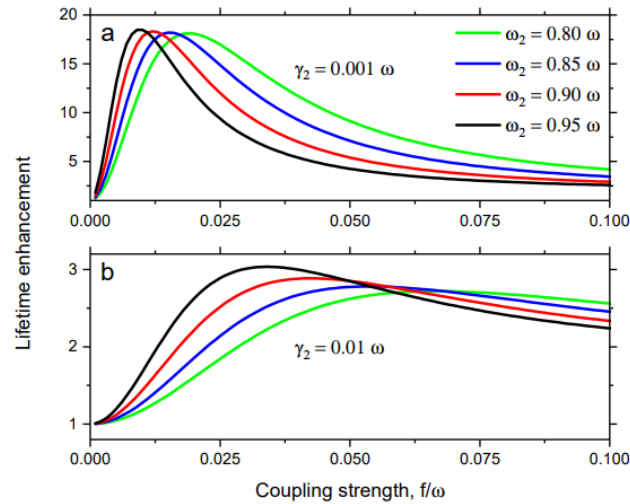


Figura 2.8. Amplificarea timpului de viață al MPPS hibrid\_ Reprezentarea realizată de autorii articolului

Comparând figurile 7 și varianta b din Figura 8 putem observa că am obținut un comportament similar cu ce au obținut realizatorii pentru  $f/\omega \in [0.025, 0.050]$ , în cazul în care  $\omega_2 = 0.8\omega$ . Astfel, conform autorilor articolului, condiția de hibridizare a MPPS are un efect major în fenomenul de amplificare al diferitelor mărimi fizice spectroscopice de interes. De asemenea acest model teoretic simplificat ne oferă o informație importantă, în legătură cu dependența dintre constanta de cuplaj  $f$  și distanța dintre NP. S-a constatat în articol că doar pentru un interval specific de valori optime ale lui  $f$ , se obține amplificare maximă a timpului de viață, ceea ce corespunde faptului că fenomenul de hibridizare, și prin urmare și cel de amplificare, sunt condiționate de parametrul  $f$ , care este invers proporțional cu distanța dintre NP. Astfel, fenomenele enunțate anterior vor avea valorile maxime atinse pentru o distanță minimă de interacțiune. Așadar, efectul de hibridizare al MPPS este un fenomen de importanță în amplificarea semnalelor electromagnetice, fiind modulată, în aproximația interacțiunii slabe între NP, de distribuția NP în substrat, distribuție care este dată de mărimea și forma NP, doi parametri esențiali în generarea MPPS după cum am observat anterior. Astfel am prezentat și ultimul articol care ne va ajuta să consolidăm importanța MPPS în SERS, și alte domenii de interes, prin evidențierea proprietăților acestora în urma interacțiunii cu radiația electromagnetică. Prin urmare am încheiat evidențierea proprietăților MPPS folosind cele patru studii amintite anterior. Astfel, am observat cum acestea își au originea în cuantificarea oscilațiilor unei unde electromagnetice la interfața dintre două medii cu funcții dielectrice diferite, cuantificări

căroră le atribuim cuasiparticulele caracteristice numite plasmoni polaritoni de suprafață, ce reprezintă cuplajul dintre fotonii incidenti și oscilațiile densității de sarcină de pe suprafața nanoparticulelor. După am pus în evidență clasificarea acestora în funcție de interacțiunea lor cu radiația incidentă și am observat că polarizarea sau nepolarizarea luminii va duce la răspunsuri diferite ale MPPS ceea ce ne-a permis să le clasificăm în continuare în moduri "bright" și "dark", care după cum am observat în articolele prezentate acestea au proprietăți aparent contradictorii (timpi de viață diferiți, dependența de simetrie sau asimetrie, dependență de polarizarea luminii incidente), dar, care, odată înțelese se pot folosi pentru a înțelege diferite fenomene de amplificare ale unor semnale de natură spectroscopică care înainte nu aveau o explicație bine dezvoltată. Cu toate acestea doresc în încheierea capitolului teoretic să compun, din toate informațiile prezentate, o concluzie despre MPPS, sub forma unei ipoteze pe care o vom încerca a o pune în evidență prin mijloace experimentale aferente.

### **Concluzie/Ipoteză:**

Modurile plasmonice polaritone de suprafață, "bright" și "dark", într-un model teoretic, reprezintă modurile de vibrație ale plasmonilor polaritoni de suprafață, care la rândul lor reprezintă cuantificarea oscilațiilor unei unde electromagnetice care se propagă la interfața dintre două medii cu funcții dielectrice diferite. Modurile "bright" sunt caracterizate de un timp scurt de viață (1,3 fs), sunt întâlnite în cazul experimentelor uzuale de tip SERS, au moment de dipol nenul și sunt invariante la polarizarea radiației incidente. Modurile "dark" sunt caracterizate de un timp de viață lung (130 fs), numărul acestora depinzând drastic de asimetria sistemului de NP (dimensiuni, formă distribuție), moment de dipol net 0 într-un sistem infinit, nenul într-unul finit, dar foarte mic ca valoare, se cuplează cu radiația din domeniul câmpului apropiat, și sunt dependente de polarizarea radiației incidente. Aceste moduri sunt însă capabile să realizeze fenomenul de hibridizare, în urma căruia modul rezultat posedă beneficiile ambelor moduri precedente. **Prin urmare amplificarea unui semnal SERS într-un sistem care posedă proprietățile necesare formării hibridizării va fi independent de alți parametri externi ce ar putea perturba achiziționarea datelor (ex puterea laserului).**

### III) Metode experimentale

#### III.1. Motivația și scopul lucrării

Prin partea experimentală am dorit să evidențiem caracterul de invarianță al MPPS hibridizate la alți parametri externi enunțați în ipoteză. Specifici fiind, în cazul nostru dorim să evidențiem că MPPS hibridizate vor amplifica semnalul incident într-un experiment de tip SERS, iar această amplificare vom arăta că este invariant față de parametrul extern controlabil, *puterea laserului*. Inspirația acestui setup experimental a pornit de la măsurătorile efectuate de către Prof. Dr. Rareș Știuțiuic împreună cu Prof. Dr. Nicolae Leopold care au folosit o soluție coloidală formată din AuNP sintetizate folosind polyethylene glycol(PEG), unde s-au efectuat 6 măsurători ale acestei soluții în care parametri variabili au fost puterea laserului (high, medium, low-SI(W)) și polarizarea luminii (nepolarized or polarized). Unul dintre rezultatele experimentale este ilustrat mai jos și a fost procesat cu programul OriginPro2019:

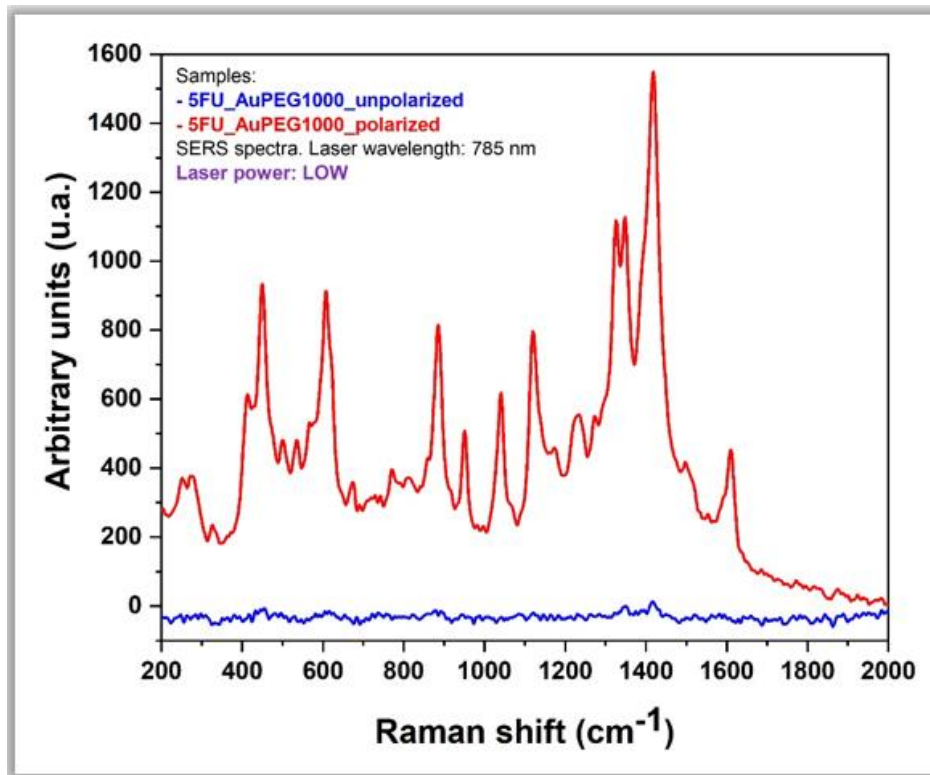


Figura 3.9. Spectrul SERS al soluției de AuPEG

Caracteristicile remarcate de către realizatori au fost în concordanță cu principiul ilustrat în ipoteza formulată anterior: ”Amplificarea în cazul luminii polarizate rămâne neschimbată pentru cele trei valori ale puterii laserului”.

Prin urmare, vom utiliza acest experiment pentru a repune în evidență efectul de invarianță al amplificării față de puterea laserului în cazul a două soluții coloidale, pe bază de (AgHya) care va conține două tipuri de analiți: 5 fluorouracil (5FU) și albastru de metil(MB), și de a arăta reproductibilitatea oferită de ipoteza noastră.

### III.2.Sinteza NP și formarea solutiilor coloidale

#### 1.Sinteza NP de AgHya

Pentru realizarea substratului coloidal SERS, soluția coloidală de AgHya în cazul nostru, am utilizat următoarea procedură:

-Am cântărit, folosind o balanță electronică, următorii compuși:  $\left\{ \begin{array}{l} 17,9 \text{ mg AgNO}_3 \\ 12,7 \text{ g NaOH} \\ 10,5 \text{ mg NH}_2\text{OH} \end{array} \right.$

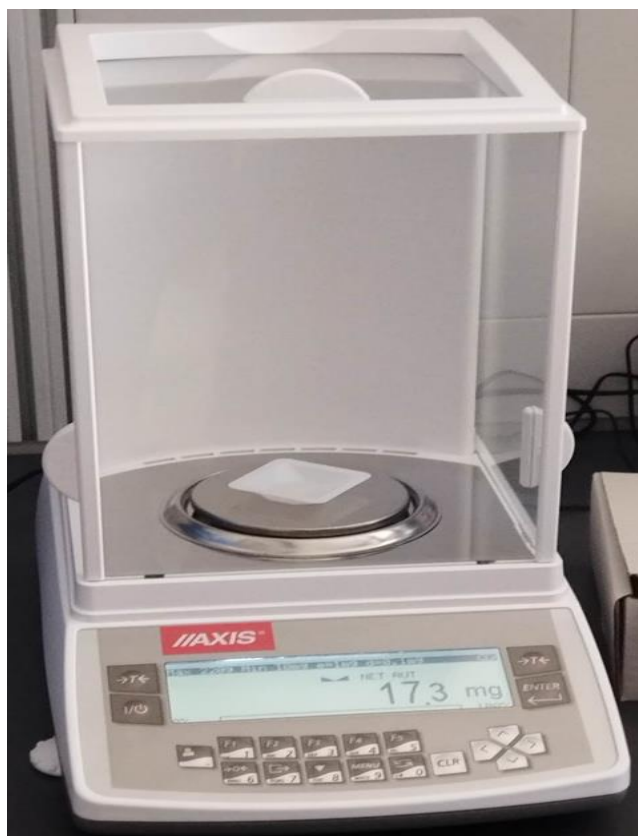
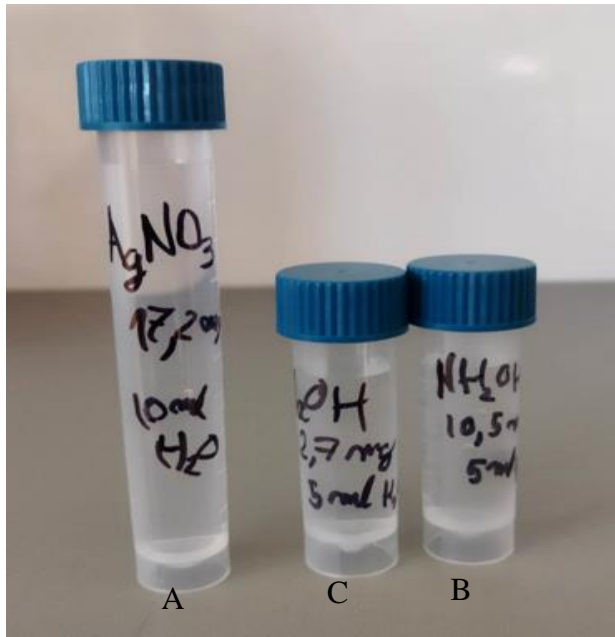


Figura 3.10. Balanța electronică utilizată în cântărirea precursorilor

-Am realizat 3 soluții care constau în amestecul dintre acești compuși și 3 volume de H<sub>2</sub>O ultrapură (Figura 11)



Soluțiile de H<sub>2</sub>O ultrapură cu cei 3  
compuși (schematizare)

$$\left\{ \begin{array}{l} 17,9 \text{ mg AgNO}_3 \\ 12,7 \text{ g NaOH} \\ 10,5 \text{ mg NH}_2\text{OH} \end{array} \right.$$

+

$$\left\{ \begin{array}{l} V1 = 10 \text{ ml} \\ V2 = 5 \text{ ml} \\ V3 = 5 \text{ ml} \end{array} \right.$$

=

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Soluție A} \\ \text{Soluție B} \\ \text{Soluție C} \end{array} \right.$$

Figura 3.11.Soluțiile de H<sub>2</sub>O ultrapură cu cei 3 compuși

-Am combinat cele 3 soluții realizate, iar prin centrifugare am reușit a forma soluția coloidală finală de AgHya



\_ToolBox7\_ pentru parametrii de  
centrifugare

-Soluțiile B și C le-am amestecat  
cu 90 ml de H<sub>2</sub>O pe care le-am  
centrifugat la f1 = 300 rot/min

-După 5 minute de centrifugare am  
adăugat AgNO<sub>3</sub> în această soluție  
și am crescut frecvența de rotație la  
f2 = 400 rot/min

Figura 3.12.Centrifugarea soluției finale

-La centrifugare s-au utilizat magneți de neodim pentru a se uniformiza depunerea NP



Figura 3.13. Magneții utilizați la uniformizarea depunerii NP

-După centrifugarea soluției finale am depozitat-o pe aceasta pentru a acorda timp generării de NP de AgHya, obținând astfel o soluție finală de 100 de ml



Figura 3.14. Soluția finală de NP de AgHya

Astfel am realizat soluția finală de NP de AgHya care va avea rol de substrat plasmonic pentru experimentul SERS pe care dorim să îl efectuăm pe două molecule test, Metilen Blue și 5 Fluoro Uracil

## 2.Sinteza soluțiilor de Metilen Blue și 5 Fluoro Uracil

Această etapă a constat în formarea soluțiilor de albastru de metil (MB) și 5 Fluoro Uracil(5FU) pentru a putea efectua măsurători SERS pe acestea.

Pentru prepararea soluțiilor am urmat următoarea procedură:

### **Determinare concentrație soluție finală**

#### **-caz general-**

Pentru un element X(mb,5fu) pe care dorim să-l incorporăm într-o soluție va trebui să cunoaștem următorii parametri:

- $M_X$ =masa molară a elementului X(g/mol);
- $c_1$ =concentrația soluției inițiale specifică volumului  $V_1$ (mol/l=M);
- $c_2$ = concentrația soluției finale diluată specifică volumului  $V_2$ (mol/l=M);
- $V_1$ =volumul soluției inițiale (l);
- $V_1$ =volumul soluției diluate(l);
- $m_X$  = masa de substanță pe care trebuie să o procurăm după efectuarea calculelor(g);

Calculare concentrații:

-pentru toate soluțiile noi dorim să ajungem la o concentrație finală de  $c_2 = 1\text{mM}$  și la un volum  $V_2 = 2\text{ml}$ (dimensiunea maximă a recipientelor utilizate);

-astfel conform formulei diluției putem scrie relația  $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$ (22), de unde vom scoate volumul soluției inițiale  $V_1 = c_2 V_2 / c_1$ , de unde pe  $c_1$  îl vom determina din parametri pe care i-am stabilit experimental;

-  $c_1 = m_X / (M_X \cdot V)$  \_formula(23)-  $V$  = volumul de soluție în din care am determinat  $m_X$

(! Pentru Methylene blue am utilizat de două ori relația precedentă pentru că soluția inițială a fost prea concentrată așa că am format o a doua soluție de volum mai mare care să reducă valoarea lui  $c_1$  pentru a putea fi utilizată optim pentru măsurători)



Pentru albastru de metil am determinat masa de substanță ( $m_X$ ) pe care o să o folosim în experiment dintr-o soluție cu caracteristicile  $c = 1 \text{ M}$  și  $V = 1,5 \text{ ml}$ , unde  $M_{mb} = 319,85 \text{ g/mol}$ . Din formula (23) obținem valoarea de  $m_{mb} = 0,49 \text{ g}$ . Am observat că această soluție este prea concentrată pentru experimentul nostru așa că am format o nouă soluție cu această masă de  $V = 5 \text{ ml}$  care să fie echivalentul lui  $c_1$  din toolboxul 8 și astfel am determinat din formula (23) valoarea concentrației soluției inițiale  $c_1 = 0,3 \text{ M}$ . Astfel putem determina volumul  $V_1$  pe care trebuie să îl punem din această soluție pentru a avea caracteristicile unei soluții de  $c_2 = 1 \text{ mM}$  și  $V_2 = 2 \text{ ml}$ , obținând astfel valoarea de  $V_1 = 6,6 \mu\text{l}$ .

Pentru 5-fluorouracil nu am cunoscut solubilitatea acestuia în  $\text{H}_2\text{O}$  așa că am utilizat sursa <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/5-fluorouracil> pentru a determina faptul că la temperatura camerei 5-fluorouracilul are o solubilitate de  $12,2 \text{ mg/ml}$  și, astfel am decis a forma soluția inițială cu  $m_{5fu} = 12,2 \text{ mg}$ ,  $V = 2 \text{ ml}$  și  $M_{5fu} = 130 \text{ g/mol}$ , de unde vom determina, conform relației (24), pe  $c_1 = 0,05 \text{ M} = 50 \text{ mM}$ . Așadar pentru caracteristicile unei soluții cu  $c_2 = 1 \text{ mM}$  și  $V_2 = 2 \text{ ml}$  obținem pentru soluția noastră  $V_1 = 40 \mu\text{l}$ .

Din soluția coloidală de AgHya am extras  $V = 2 \text{ ml}$  și astfel am format o soluție care va avea rolul de formare a hot-spoturilor necesare amplificării semnalului Raman, substratul SERS, și 2 soluții care conțin 2 molecule test, ale căror spectru Raman este bine cunoscut în literatură, pentru a ne putea testa condiția de invarianță enunțată în ipoteză.

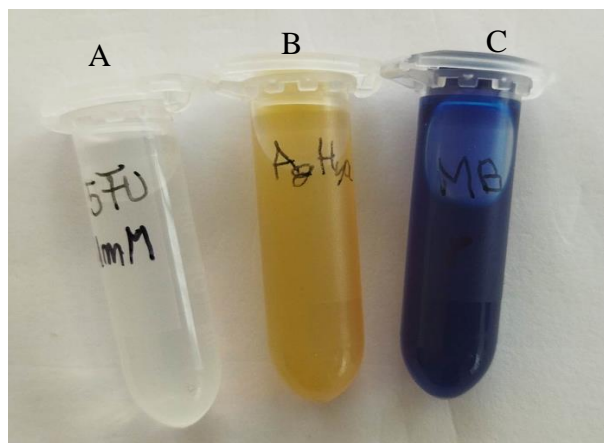


Figura 3.15. Soluțiile preparate de AgHya, 5FU și MB

#### Proprietăți soluții finale

$$\text{-A-5FU} \Rightarrow \begin{cases} c = 1 \text{ mM} \\ V = 2 \text{ ml} \end{cases}$$

$$\text{-B-AgHya} \Rightarrow V = 2 \text{ ml}$$

$$\text{-C-MB} \Rightarrow \begin{cases} c = 1 \text{ mM} \\ V = 2 \text{ ml} \end{cases}$$

### III.3. Achiziționarea spectrelor SERS și procedurile utilizate

#### 1. Echipamentul utilizat și pregătirea probelor

Pentru achiziționarea datelor am utilizat un spectrometru Raman (Advantage NIR) echipat cu lasere de trei lungimi de undă diferite (520,633,735 nm) și cu un polarizator ce ne va permite să accesăm proprietățile MPPS ale NP de AgHya după cum am enunțat în ipoteză. De asemenea spectrometrul vine cu un soft caracteristic achiziționării de date.



Figura 3.16. Spectrometrul Raman utilizat la măsurători\_

Spectrometrul vine echipat cu un suport de probe, probe care vor fi depuse într-un recipient cilindric de sticlă de volum  $V = 1000\mu\text{l}$ . Cu această informație vom construi volumele soluțiilor de NP AgHya cu MB și 5FU ca fiind de  $800\mu\text{l}$  dintre care  $750\mu\text{l}$  vor fi de AgHya iar  $50\mu\text{l}$  vor corespunde celor două molecule test.

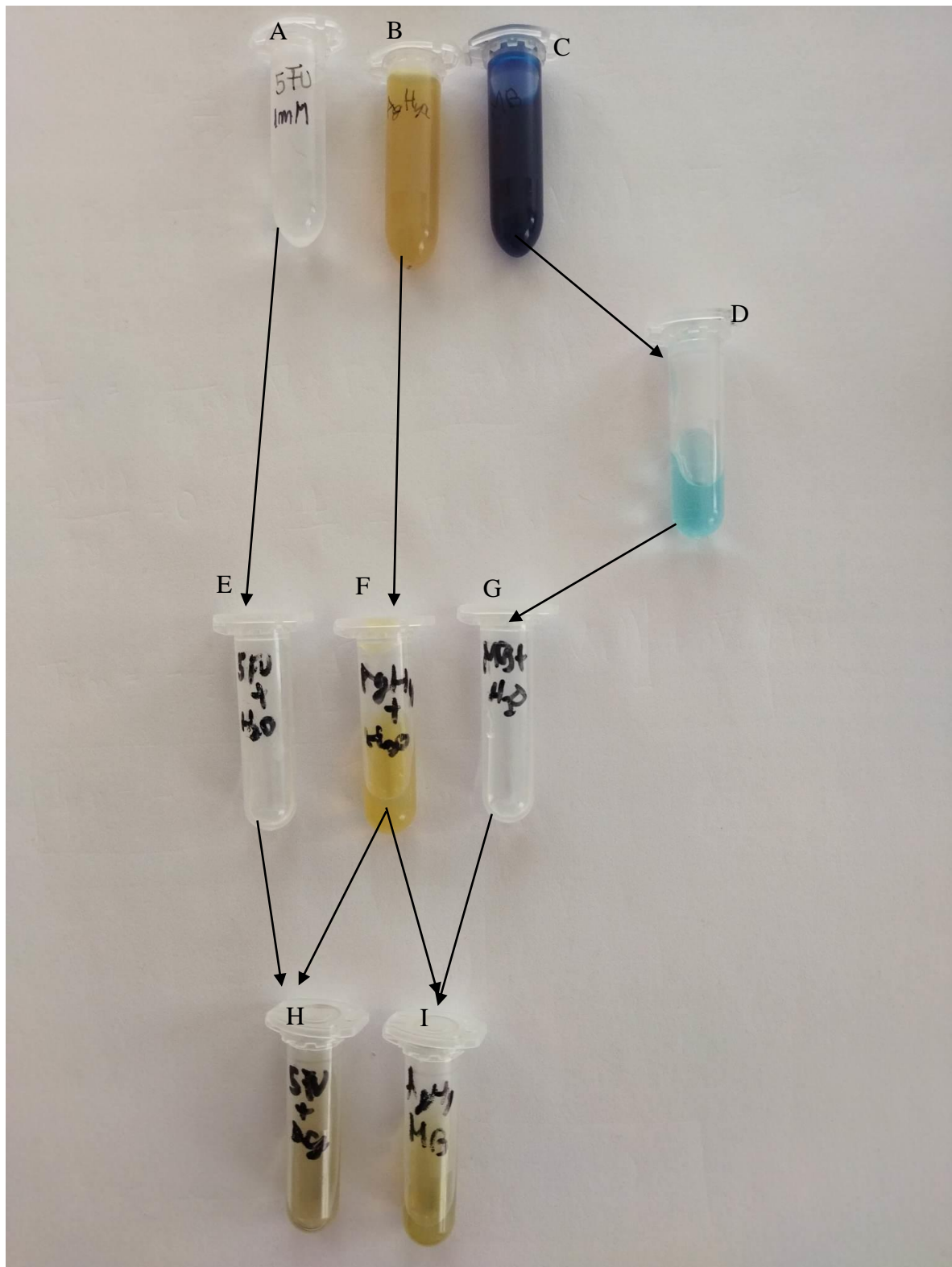


Figura 3.17.Schema obținerii soluțiilor finale

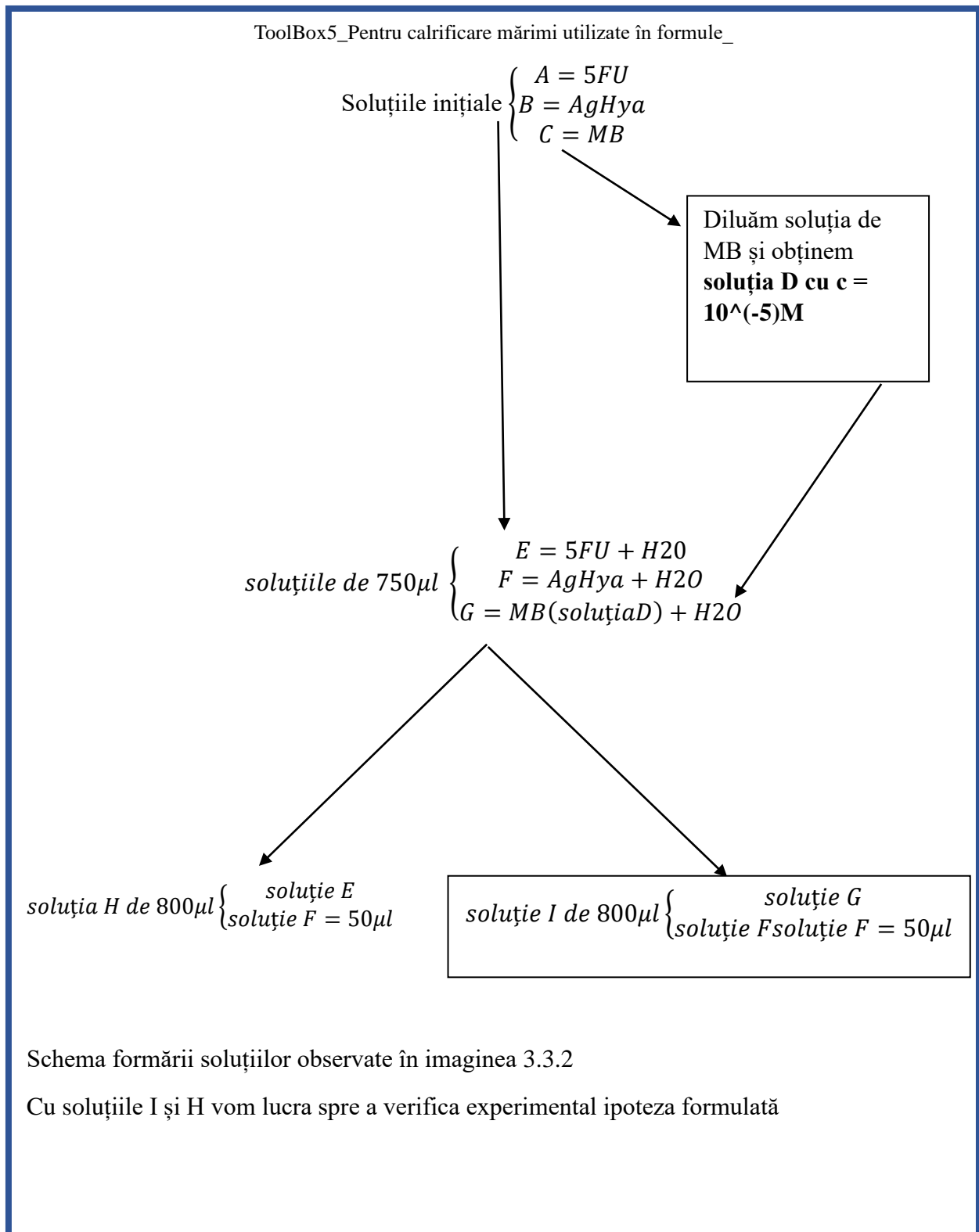


Figura 3.18. Obținerea soluțiilor utilizate în experimentul SERS

## 2.Procedeul experimental și achiziția spectrelor

Procedeul experimental constă în realizarea spectrelor SERS pentru soluțiile I și H de nanoparticule urmând condițiile efectuate de Prof. Dr. Rareș Știuțuic împreună cu Prof. dr. Nicolae Leopold în acel experiment prezentat în cadrul motivației:

-Vom utiliza softul aferent spectrometrului și vom achiziționa 3 spectre pentru un  $t = 5s$  timp de achiziție (aceasta o vom considera o măsurătoare);

-Pentru o soluție finală vom efectua 6 măsurători după cum urmează:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{pentru un } \lambda \text{ dat,} \\ \text{3 măsurători folosind 3 puteri diferite ale laserului,} \\ \text{pentru fiecare putere vom efectua măsurători folosind lumină polarizată și nepolarizată} \end{array} \right.$$

-Puterile laserului și polarizarea luminii sunt opțiuni care au fost setate din soft-ul aferent dispozitivului, iar această procedură o vom efectua pentru MB+AgHya și 5FU+AgHya

-Scopul experimentului este de a verifica dacă amplificarea semnalului oferită de NP de Ag rămâne neschimbată la puterea laserului, în cazul luminii polarizate față de cea nepolarizată.

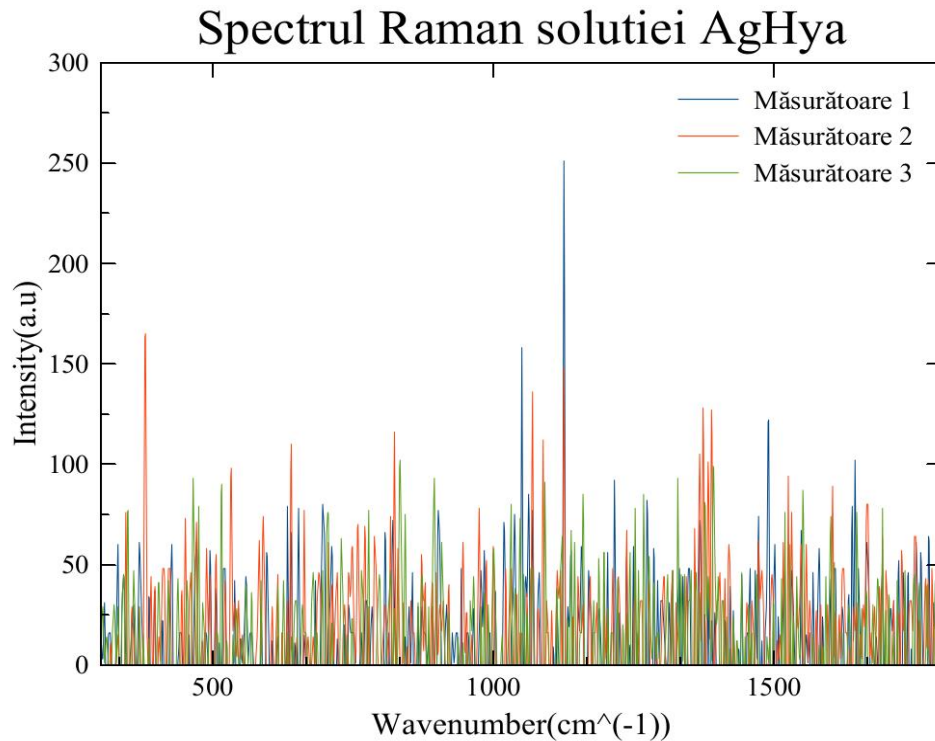


Figura 3.19.Spectrul Raman al soluției de AgHya cu  $\lambda=532nm$ , $P=high(W)$  și nepolarizat

În Figura 19 am reprezentat un exemplu de măsurătoare pentru soluția F ca să putem vedea cum trebuie să reprezentăm spectrele astfel încât să evidențiem efectul dorit cât mai bine așa că vom utiliza o reprezentare de tipul celei din Figura 20:

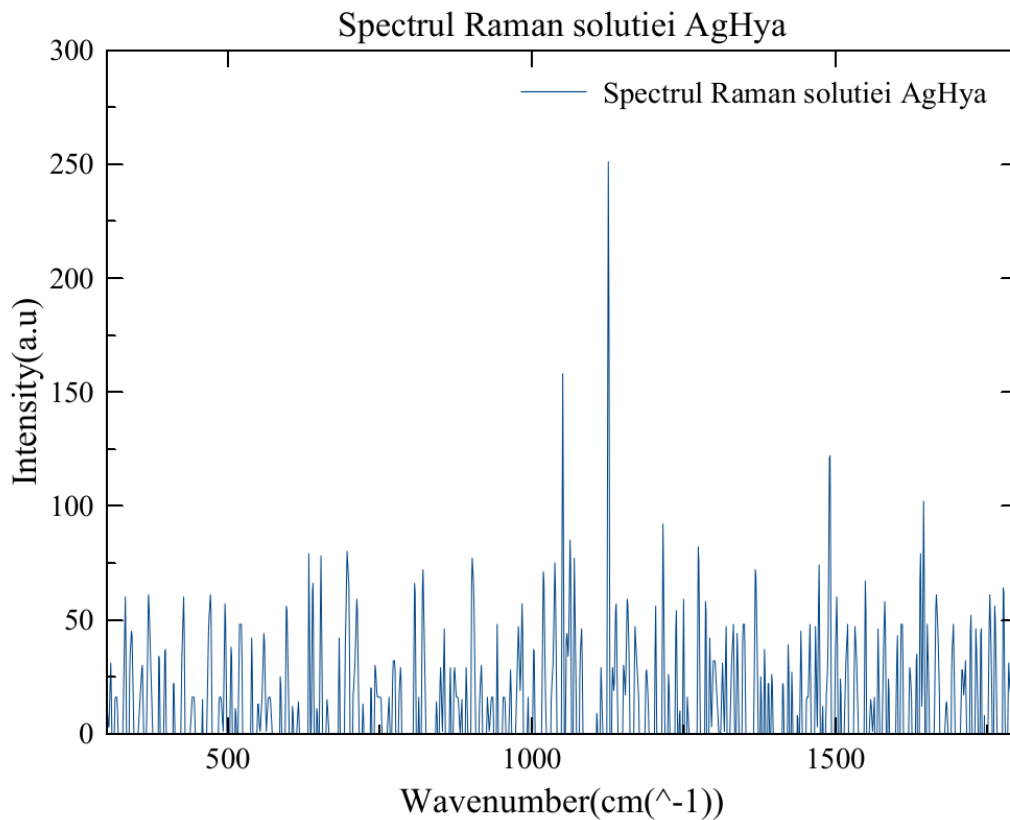


Figura 3.20.Spectrul Raman al soluției de AgHya cu  $\lambda=532\text{nm}$ ,  $P=\text{high}(W)$  și nepolarizat(M1)

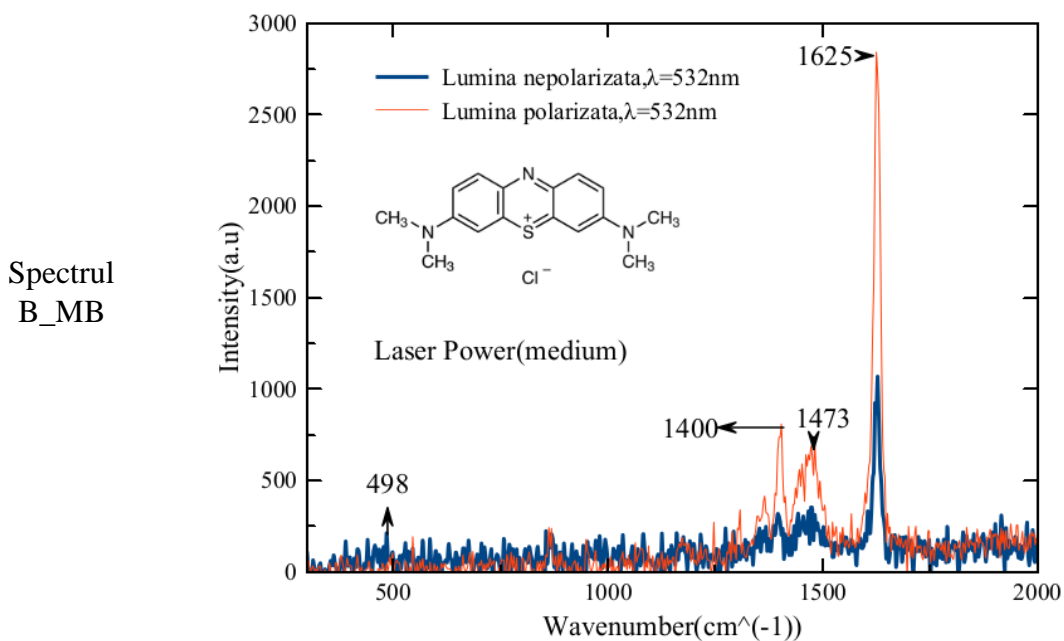
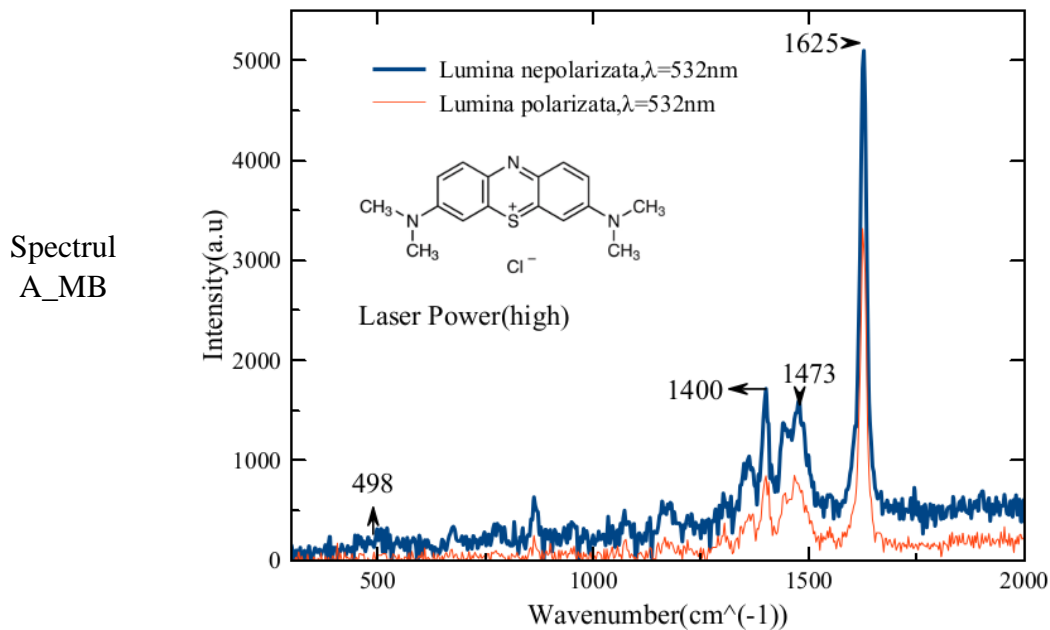
Vom reprezenta unul din cele 3 spectre achiziționate timp de 5s pentru a ilustra mai bine efectul obținut și de a putea vizualiza mai ușor spectrele soluțiilor MB și 5FU.

În cele ce urmează vom realiza spectrele SERS aferente soluțiilor de MB(I) și de 5FU(H) conform Figurii 20 pentru 3 puteri ale laserului (high,medium,low), în cazurile polarizat și respectiv nepolarizat.

## IV. Analiza și interpretarea rezultatelor obținute

### 1) Pentru soluția de MB

Graficele aferente spectrelor obținute conform modelului prezentat în capitolul precedent sunt următoarele:



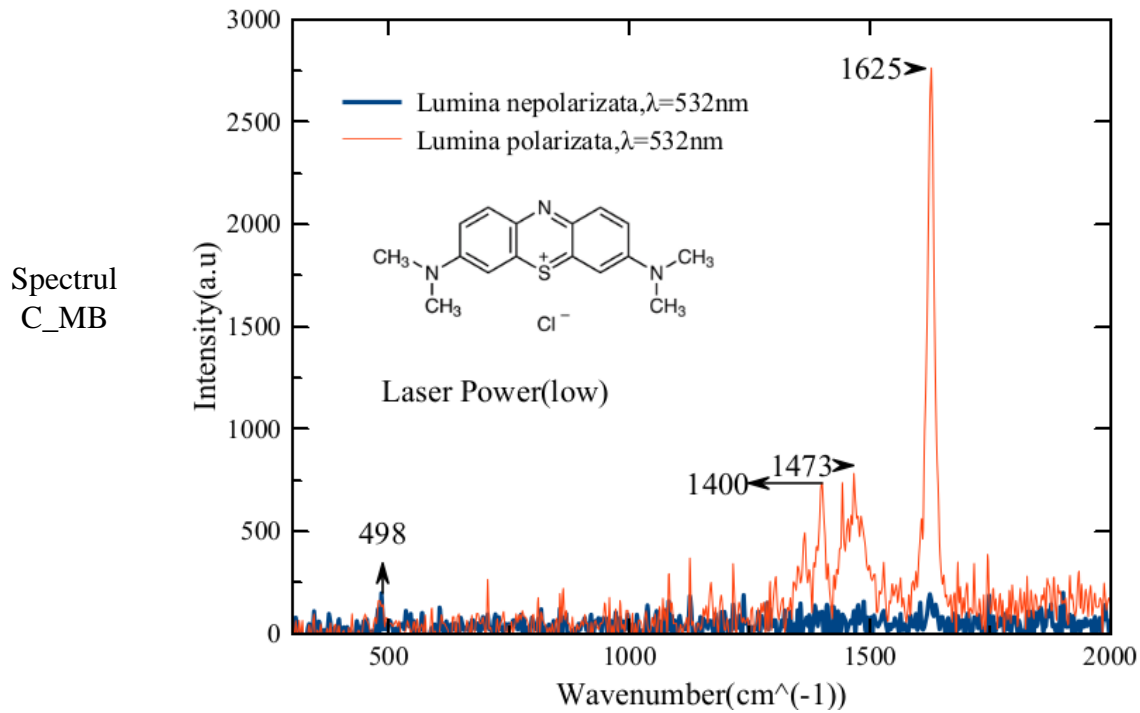
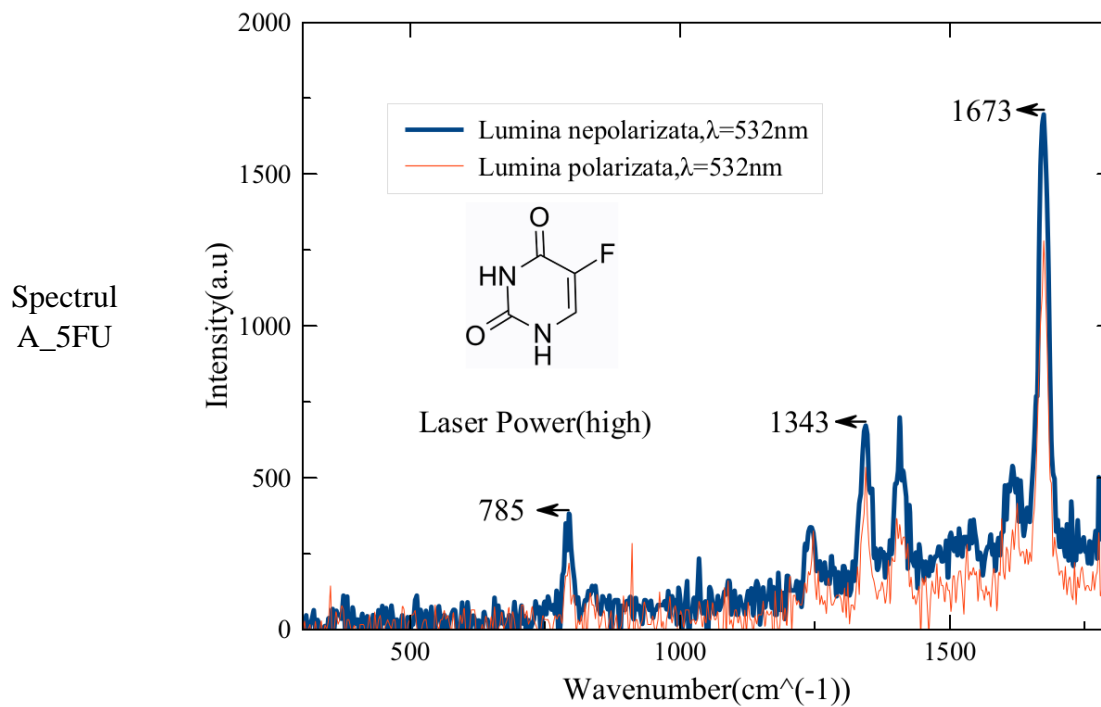
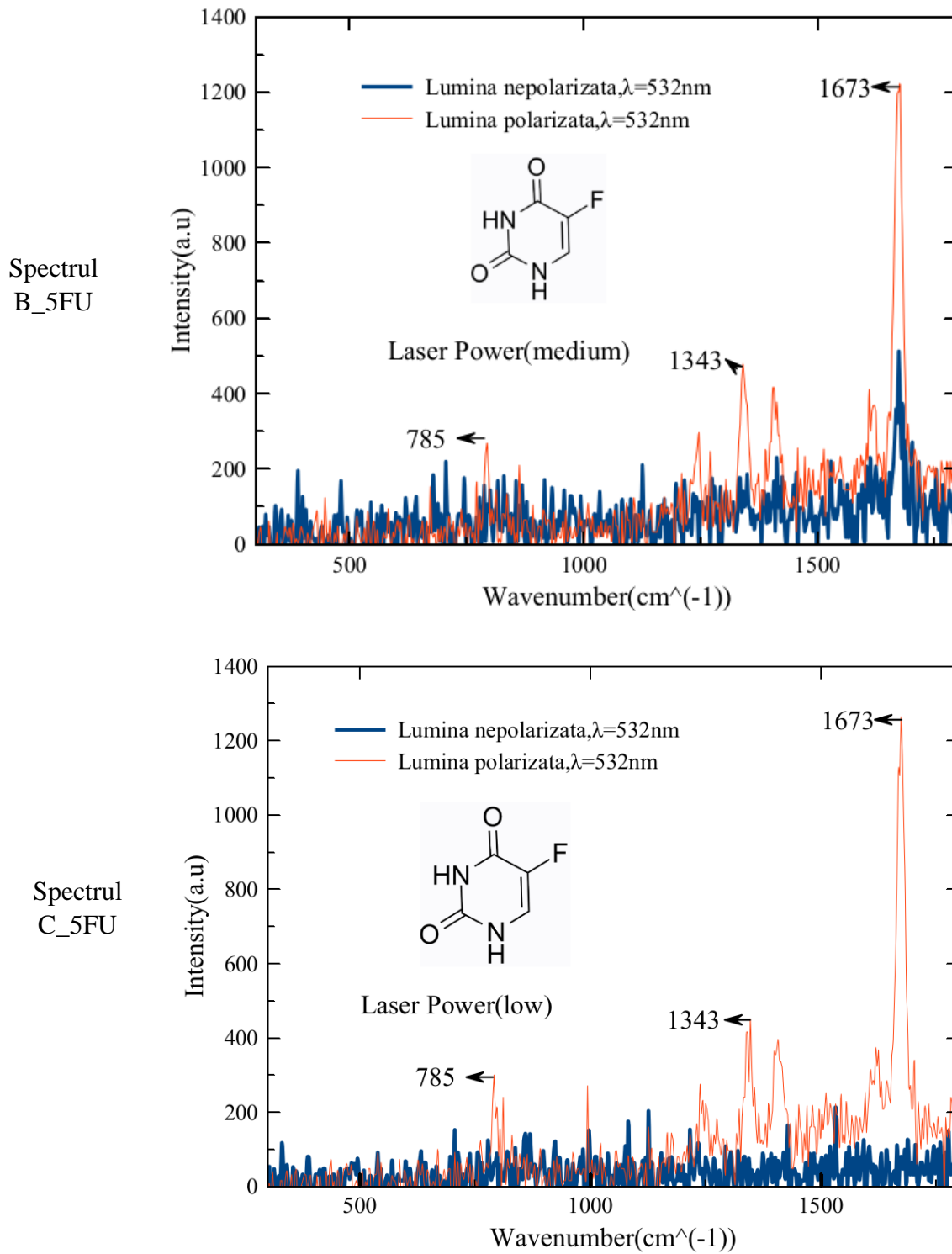


Figura 4.21. Spectrele SERS ale soluției de MB pentru  $\lambda=532\text{nm}$ . A(*high*), B(*medium*), C(*low*)

## 2) Pentru soluția de 5FU





Figura 4.22.Spectrele SERS ale soluției de 5FU pentru  $\lambda=532\text{nm}$ .A(*high*),B(*medium*),C(*low*)

**Analiza datelor:**

În spectrele reprezentate mai sus am dorit să punem în evidență ipoteza noastră ce caracterizează MPPS hibridizate ca fiind invariante la parametrul extern, puterea laserului, față de cazul normal. După cum am prezentat în capitolele teoretice MPPS "dark" se pot hibridiza cu cele "bright" în condițiile în care substratul plasmonic prezintă asimetrie specifică, eficientă în generarea de hot-spoturi, și se pot cupla cu lumina incidentă polarizată. În experimental nostru nu am dispus de control asupra asimetriei substratului, deoarece am lucrat cu soluții coloidale, de aceea am recurs la utilizarea polarizării luminii. Astfel, în graficele noastre prezentăm spectrul SERS aferent MPPS hibride prin culoarea portocalie, care corespunde luminii polarizate, iar prin culoarea albastră spectrul SERS calic (normal) aferent MPPS pure "bright", care corespunde luminii nepolarizate. Analizând evoluția intensității spectrelor, nepolarizat vs polarizat, în funcție de creșterea sau scăderea puterii laserului, putem observa următorul fenomen:

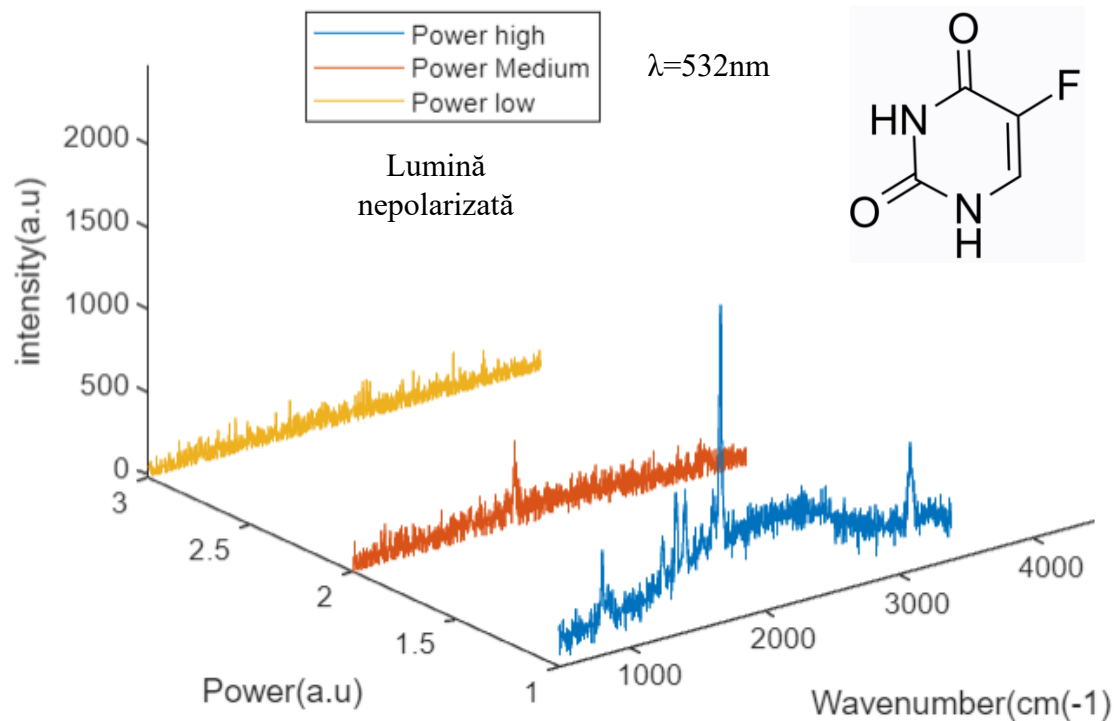
**Dependenta de puterea laserului a spectrului SERS pentru solutia de 5FU**

Figura 4.23. Evoluția intensității spectrului în funcție de puterea laserului pentru 5FU-nepolarizată

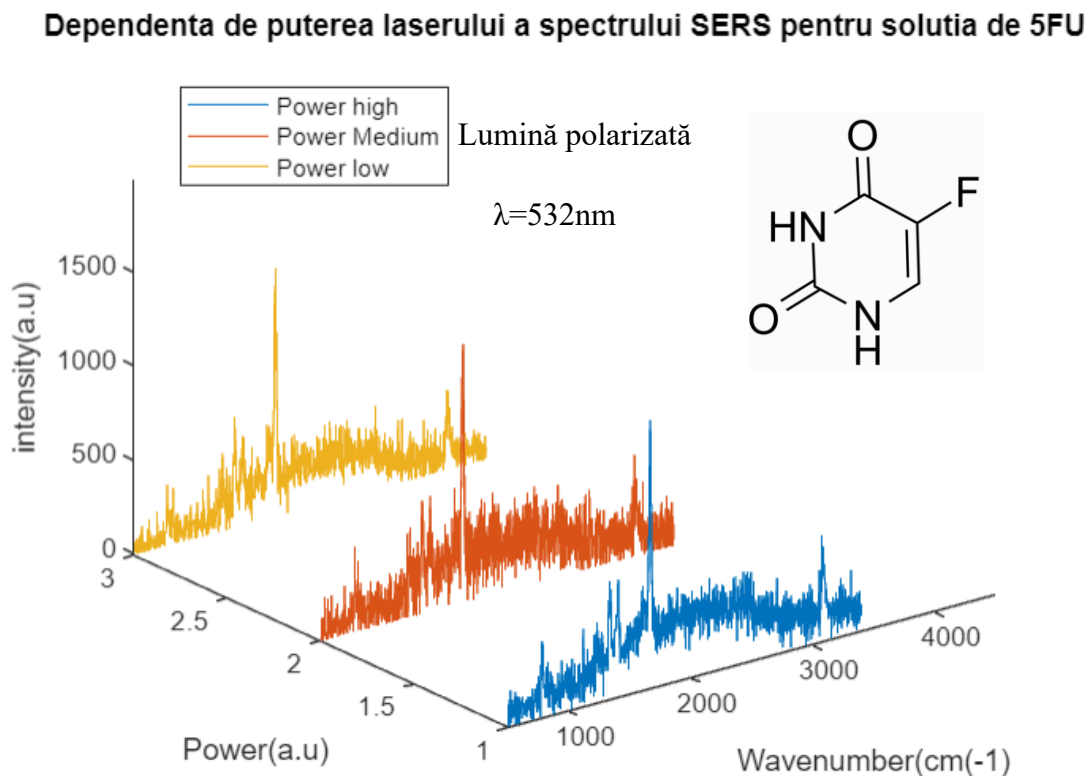


Figura 4.24.Evoluția intensității spectrului în funcție de puterea laserului pentru 5FU-polarizată

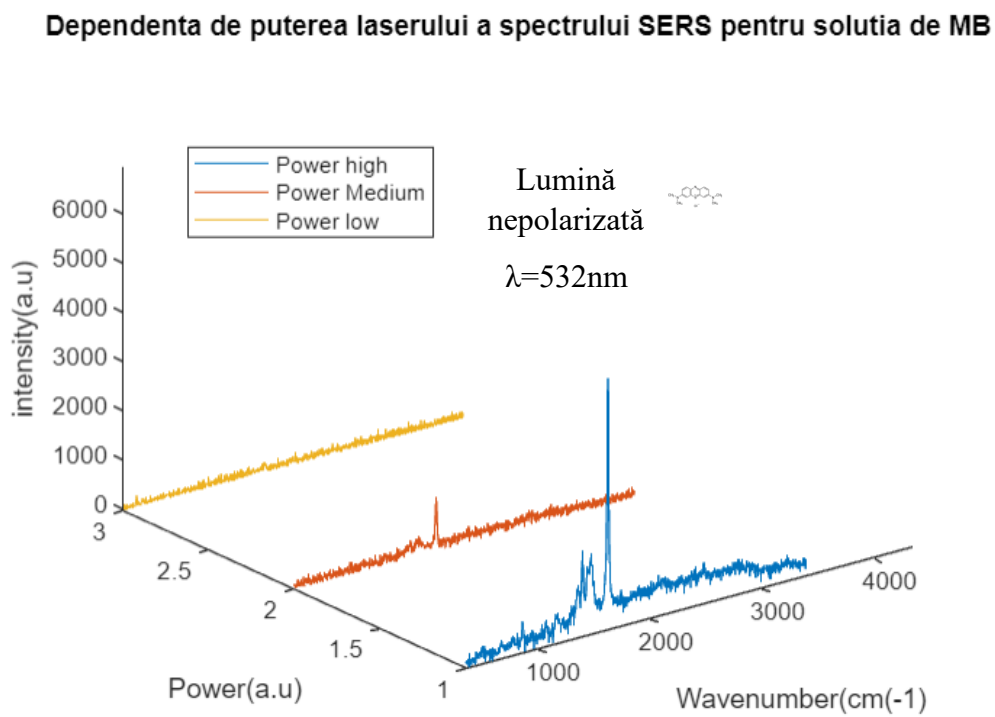


Figura 4.25.Evoluția intensității spectrului în funcție de puterea laserului pentru MB-nepolarizată

### Dependenta de puterea laserului a spectrului SERS pentru solutia de MB

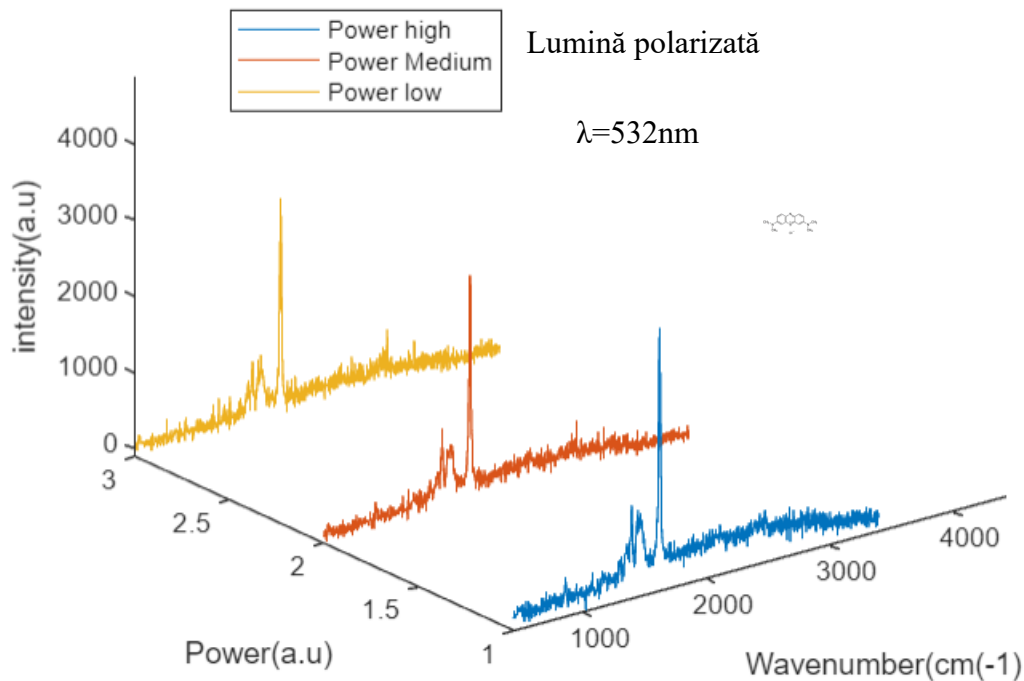


Figura 4.26. Evoluția intensității spectrului în funcție de puterea laserului pentru MB-polarizată

```
%Intensitati
high = importdata("Ph.txt");
medium = importdata("Pm.txt");
low = importdata("Pl.txt");
z1 = high';
z2 = medium';
z3 = low';
%Numerele de unda
x = 200:1:3400;
%Putere
y1 = z1./z1;
y2 = 2*(z2./z2);
y3 = 3*(z3./z3);
%Graficul
plot3(x,y1,z1,x,y2,z2,x,y3,z3);
xlabel("Wavenumber(cm(-1))");
ylabel("Power(a.u)");
zlabel("intensity(a.u)");
title("Dependenta de puterea laserului a spectrului SERS pentru solutia de MB");
legend("Power high","Power Medium","Power low");
```

\_Programul de simulare al graficelor 3D \_

Astfel comparând Figurile 4.23 cu 4.24, pentru 5FU, și 4.25 cu 4.26, pentru MB, observăm cum intensitatea semnalului, în cazul luminii nepolarizate, scade odată cu scăderea puterii laserului, pe când în cazul luminii polarizate observăm invarianța la scăderea puterii.

Prin urmare, luând în considerare aspectele teoretice formulate în capitolele aferente, concluziile remarcate de Prof. Dr. Rareș Știuțiu în împreună cu Prof. Dr. Nicolae Leopold în studiul acestora și rezultatele experimentale obținute, putem spune că am demonstrat caracterul de invarianță al MPPS hibridizate la parametrii externi, puterea laserului, fluorescență, validând astfel ipoteza noastră.

## V.Aplicații

În încheierea lucrării dorim să discutăm despre posibilele aplicații ale înțelegerii conceptului de plasmon și derivatele acestuia care sunt dezvoltate în prezent. După cum am prezentat de-a lungul lucrării, utilitatea plasmonilor provine din înțelegerea fenomenului de interacțiune al radiației incidente cu densitatea de sarcină aflată la suprafața substratelor metalice. Aceștia am observat că se clasifică în funcție de tipul de interacțiune dintre fotonul incident și densitatea de sarcină și că fiecare tip de plasmon are câte un set de proprietăți necesare observării și utilizării acestuia.

Ca prim exemplu de aplicație ale utilizării plasmonilor polaritoni de suprafață este amplificarea alintensității radiației incidente în fenomenele fotonice de suprafață de tip SERS și SEF. Înțelegerea formării și cuplării cu lumina a plasmonilor polaritoni de suprafață au dus la formarea de noi substraturi metalice plasmonice potrivite pentru tehnicile de detecție enunțate anterior, spre a crește astfel capacitatea de detecție a unor molecule de interes care pot duce la determinarea prezenței unei posibile boli, la identificarea unor noi medicamente, la autentificarea unor opere de artă, în criminalistică, în ecologie și alte vaste domenii unde aceste tehnici de detecție sunt utilizate.

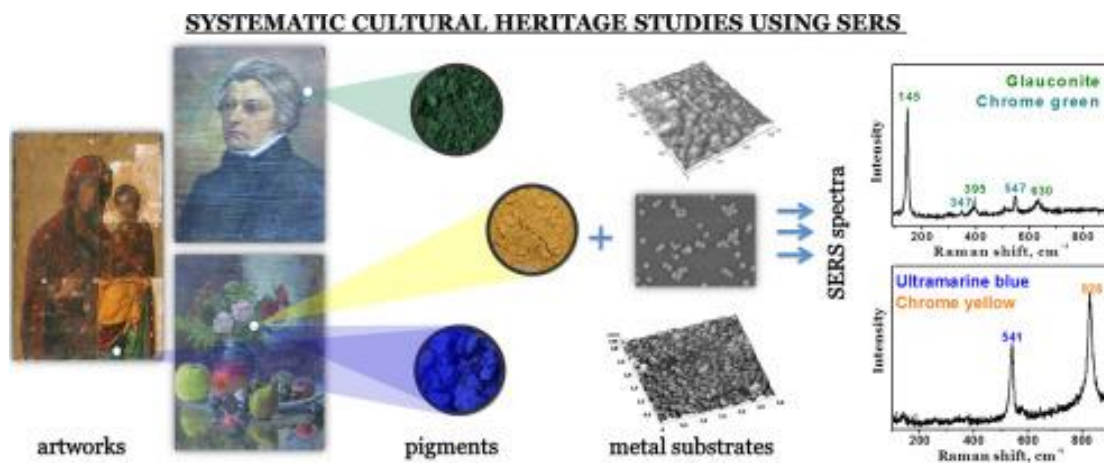


Figura 5.27.Utilizarea tehnicii SERS în autentificarea unor picturi

( <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1386142519306250>)

O altă aplicație a plasmonicii este dezvoltarea de noi structuri fotovoltaice spre a crește randamentul de conversie al energiei radiației electromagnetice în energie electrică. Acestea sunt o nouă abordare a panourilor fotovoltaice care îmbină caracteristicile fotoelectrice ale semiconductorilor utilizați cu proprietățile de amplificare ale semnalelor fotoelectrice ale plasmonilor.

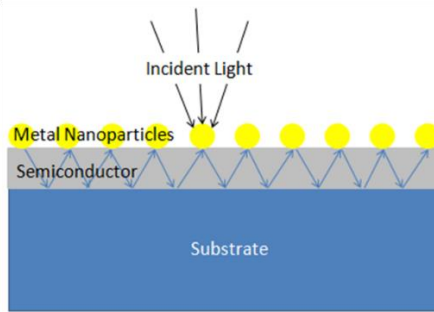


Figura 5.28. Simpla schemă a unei celule plasmonice solare

([https://en.wikipedia.org/wiki/Plasmonic\\_solar\\_cell#/media/File:PSC\\_using\\_Metal\\_Nanoparticles.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Plasmonic_solar_cell#/media/File:PSC_using_Metal_Nanoparticles.png))

Ca o remarcă fenomenologică, orice dispozitiv și metodă ce implică amplificarea unor semnale, provenite din interacțiunea radiației electromagnetice cu un substrat plasmonic ce oferă obținerea unor mai bune informații va necesita o înțelegere mai aprofundată a plasmonicii spre a putea să se dezvolte ca o ramură a științei și tehnologiei.



Figura 5.29. Ramurile aplicative ale senzoricii plasmonice\_

([https://www.researchgate.net/publication/325845992\\_Microstructured\\_Optical\\_Fiber-Based\\_Plasmonic\\_Sensors/figures?lo=1](https://www.researchgate.net/publication/325845992_Microstructured_Optical_Fiber-Based_Plasmonic_Sensors/figures?lo=1))

## **Concluzii**

Această lucrare a avut ca scop principal aprofundarea domeniului plasmonic și cum acesta poate fi utilizat spre a obține informații dincolo de limitele clasice. Am trecut printr-un scurt istoric fenomenologic să observăm cum a luat naștere această ramură a electromagnetismului și cum a produs diverse cvasiparticule pentru a ne ușura înțelegerea diverselor fenomene fizice în sisteme complexe. Pentru scopul științific al acestei lucrări am analizat și selectat care sunt cvasiparticulele dorite, plasmonii polaritoni de suprafață utilizați în tehnica SERS, și cum le putem accesa proprietățile în funcție de condițiile fizice necesare: interacțiunii lor cu lumina, asimetria sistemului și polarizarea luminii. În continuare am observat cum apare fenomenul de hibridizare între modurile vibraționale aferente acestor PPS, și cum acesta dă naștere unor MPPS hibride, care joacă un rol esențial în noua teorie de amplificare electromagnetică în SERS, și cum am putut modela această amplificare teoretic pentru un anumit parametru: timpul de viață.

Aceste informații ne-au permis în continuare să formulăm o ipoteză care atestă faptul că amplificarea aceasta este condiționată doar de condițiile MPPS hibridizate și că odată îndeplinite, semnalul amplificat va fi invariant la alți parametri externi cum ar fi: puterea laserului sau fenomenul de fluorescență. În continuare am testat această ipoteză folosind un montaj experimental, pentru obținerea spectrelor SERS a două soluții de MB și 5FU, modificând puterea laserului și polarizarea/nepolarizarea luminii. În final am observat că măsurătorile noastre sunt în concordanță cu concluziile obținute într-o fază inițială de Prof. Dr. Rareș Ionuț Știuțiu și Prof. Dr. Nicolae Leopold și cu aspectele teoretice ale ipotezei.

*Astfel, MPPS hibridizate vor realiza efectul de amplificare al semnalului SERS care va fi invariant la alți factori externi, pe când MPPS pure nu vor face acest lucru, decât în condițiile în care proprietățile de activare și interacțiune ale acestora au fost îndeplinite.*



## Anexa 1

## Observarea structurii și mărimii NP prin tehnicile microscopice TEM și AFM

## a) Tehnica TEM

TEM (Transmission electron microscopy) este o tehnică care înlocuiește sursa primară de radiație, fotonii, și utilizează electronii ca particule fundamentale de interacțiune pentru a obține informații referitoare la structura materiei.

Principul de funcționare se bazează pe teoria lui de Broglie, care asociază fiecărei particule cuantice propria lungime de undă caracteristică, și comportamentul particulelor încărcate în câmpuri electromagnetice și materie. Ca să obținem informații cu caracter optic aidoma celorlalte tehnici microscopice clasice se vor determina trei parametri care vor face posibilă această tehnică: lungimea de undă a particulelor din sursă, o modalitate de devia fascicolul spre probă, captarea particulelor în urma interacțiunii cu proba.

## I) Lungimea de undă

Pentru a obține fascicolul de electroni se utilizează un termocatod la capetele căruia se va aplica o diferență de potențial  $U$  pentru a accelera electronii și de a forma un fascicol care va fi colimat prin intermediul unui colimator aflat la capătul termocatodului. Astfel aplicând conservarea energiei, cu caracter relativist, și a teoremei de Broglie pentru un electron vom obține lungimea de undă de Broglie a electronului:

$$\begin{cases} eU + m_0c^2 = \sqrt{m_0^2c^4 + p^2c^2} \\ p = \hbar k_e = \frac{\hbar 2\pi}{\lambda_e} = \frac{h}{\lambda_e} \end{cases} \Rightarrow \lambda_e = \frac{hc}{eU} \left(1 + \frac{2m_0c^2}{eU}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (24)$$

Lungimea de undă a electronului

Unde :  $-e=1,6 \cdot 10^{-19}$  C(sarcina elementară),  $m_0=9,1 \cdot 10^{-31}$  kg(masa de repaus),  $c = 3 \cdot 10^8$  m/s(vitaza luminii în vid),  $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$  Js(constanta Planck),  $U =$  tensiunea de accelerare( între 100 și 300 kV),  $p=$ impulsul electronului(Js/m),  $\lambda_e$  lungimea de undă a electronului într-un sistem TEM( de ordinul 2,24-3,88 pm, pentru tensiunile folosite).

## II) Lentilele microscopului

Microscopul TEM este echipat cu lentile electromagnetice care vor devia fasciculul de electroni format spre probă. Acestea sunt la bază formate din bobine ce dispun o spațiere între acestea pentru a permite fasciculului să treacă. Când electronii vor trece prin această secțiune vor intra în câmpul magnetic B generat de bobine, iar conform teoriei electromagnetismului asupra acestor particule încărcate va acționa componenta magnetică a forței Lorentz  $\vec{F} = \vec{F}_E + \vec{F}_B = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$  (24) care va fi perpendiculară pe traiectoria fasciculului și va curba traiectoria electronilor. Devierea fasciculului este proporțională cu intensitatea câmpului B și modulând valoarea lui B vom putea controla direcția devierii fasciculului.

## III) Captarea electronilor

În urma devierii fasciculului spre probă, acesta va interacționa în principial prin ionizări și formarea unei radiație de frânare, iar în urma interacțiunii, pe un detector vor ajunge electronii transmiși prin probă unde au depozitat o parte din energia acestora prin interacțiunile menționate anterior. Detectorul va prelua informațiile de la electronii emergenți care vor fi prelucrate mai departe de un sistem electronic aferent, formând astfel o imagine 3D care, în care rezoluția finală este mult mai bună față de microscopul clasic, datorită lungimii de undă mult mai mici a electronilor față de fotonii din spectrul vizibil, conform legii lui Abbe.

În cazul nostru am utilizat un microscop TEM, care a folosit principiile enunțate anterior, pentru a determina dimensiunea și forma NP sintetizate. Scopul imaginii este de a vedea formarea clusterilor de NP care vor genera hot-spoturi, unde se vor forma MPPS în urma iradierii acestora.

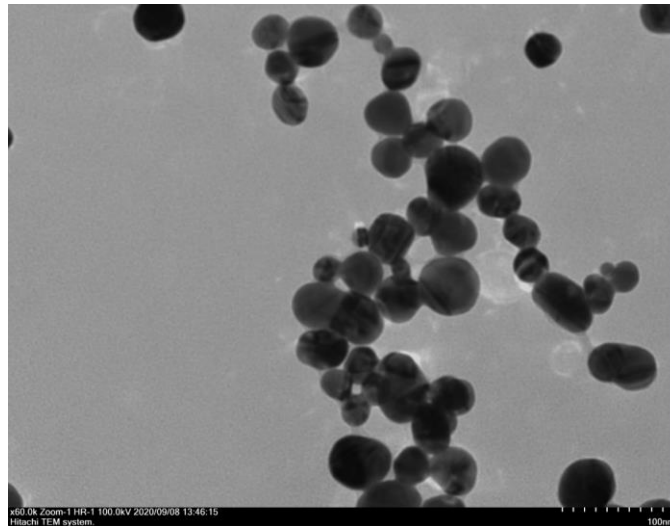


Figura anexa1.30.Imaginea TEM a soluției coloidale de AgHya f

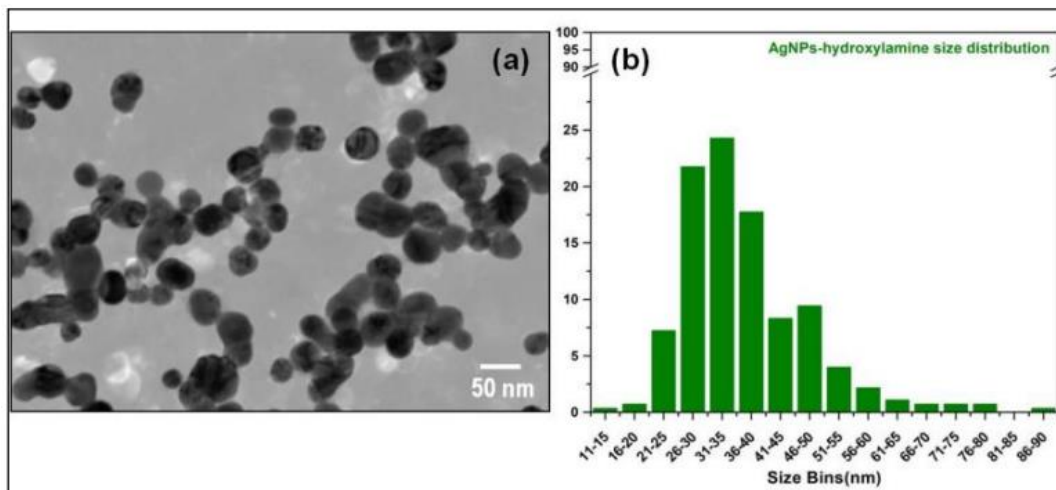


Figura anexa1.31.Imagine TEM a nanoparticulelor care evidențiază: dimensiunea, forma, și distribuția după dimensiune a NP de AgHya.

În Figura 31 am distribuția după mărime a nanoparticulelor de AgHya Acest tip de nanoparticule au fost sintetizate și de către mine în această lucrare.

## b) Tehnica AFM

AFM( Atomic Force Microscopy) este o tehnică microscopică modernă ce utilizează o interacțiune dintre un vârf metalic subțire ce oscilează pe suprafața căreia dorim să îi observăm topografia. Principiul de funcționare se bazează pe interacțiunea dintre vârf, care ideal este monoatomic, și atomii din structura studiată, care sunt interacțiuni de tip Van der Waals, interacțiune în urma căreia se va realiza o deviație înspre cantilever( structura de sprijin a vârfului), de unde prin intermediul unui fascicul laser care se reflectă de pe cantilever pe un ecran se va forma structura suprafeței analizate. Metodele de contact dintre vârf și probă au dus la formarea mai multor tehnici de utilizare a microscopului în funcție de tipul de probă analizată. Acestea sunt *metoda contact*, care presupune contactul permanent dintre vârf și probă iar scanarea suprafeței se face prin translația cantileverului, *metoda tapping*, în care vârful care oscilează va fi translatat pe suprafață, și *metoda non contact* în care vârful oscilează deasupra probei în regiunea de rezonanță pentru vârf, unde forțele de tip Van der Waals au cea mai puternică influență.

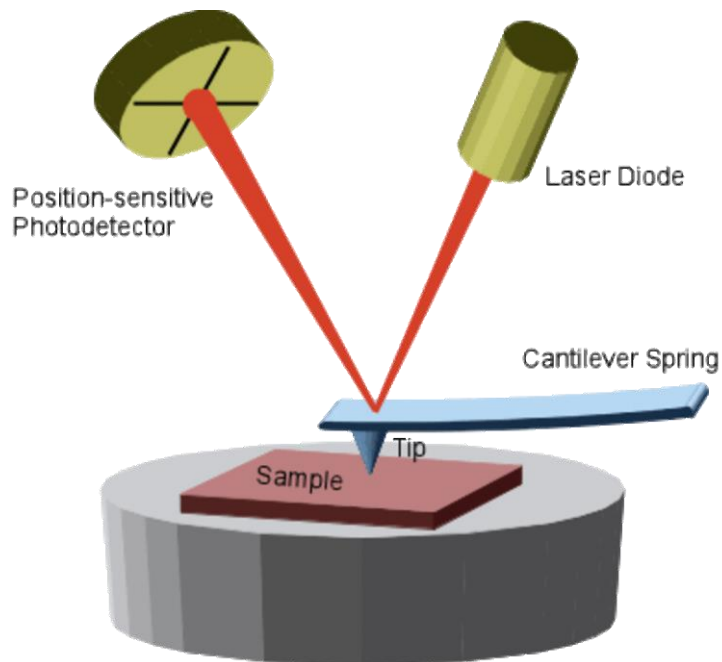


Figura anexa1.32.Reprezentarea schematică a principiului de funcționare a unui microscop de tip  
AFM

(<https://physik.uni-greifswald.de/en/research-groups/soft-matter-and-biophysics-prof-christiane-helm/methods/afm-atomic-force-microscope/>)

Nanoparticulele de tipul celor sintetizate de noi în lucrare prin concentrare și uscare generează microstructuri de tipul celor din Figura 33 cu structuri nanometrice de înălțimi 70-150 de nm, unde diametrul mediu al unei NP este de 35 nm.

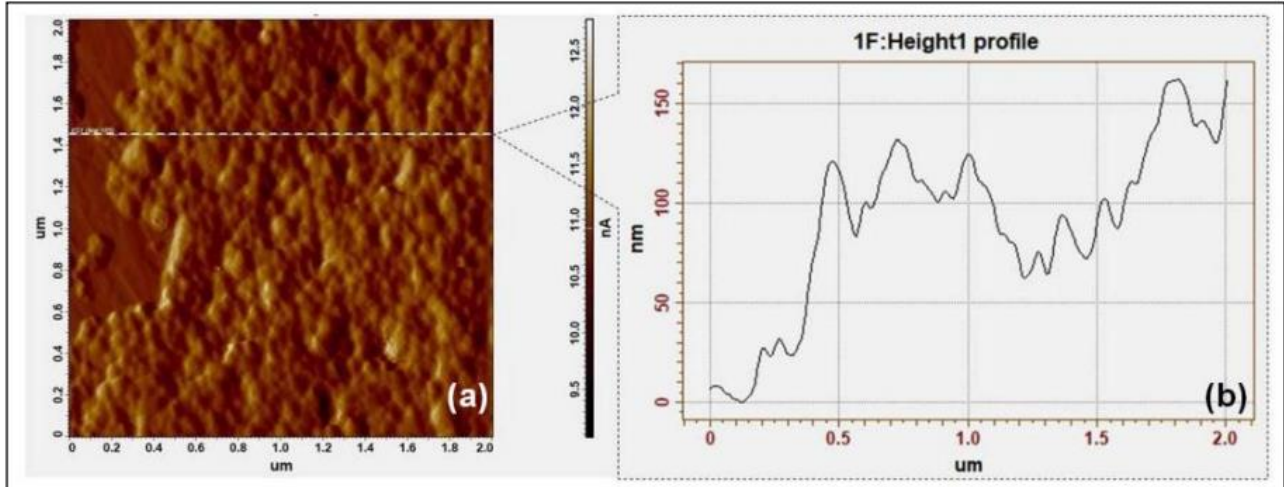
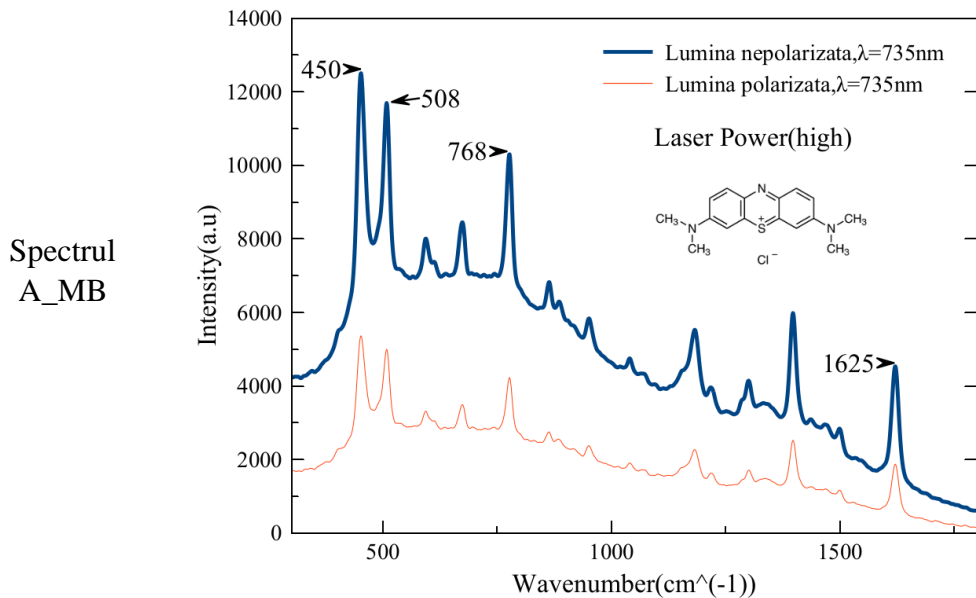
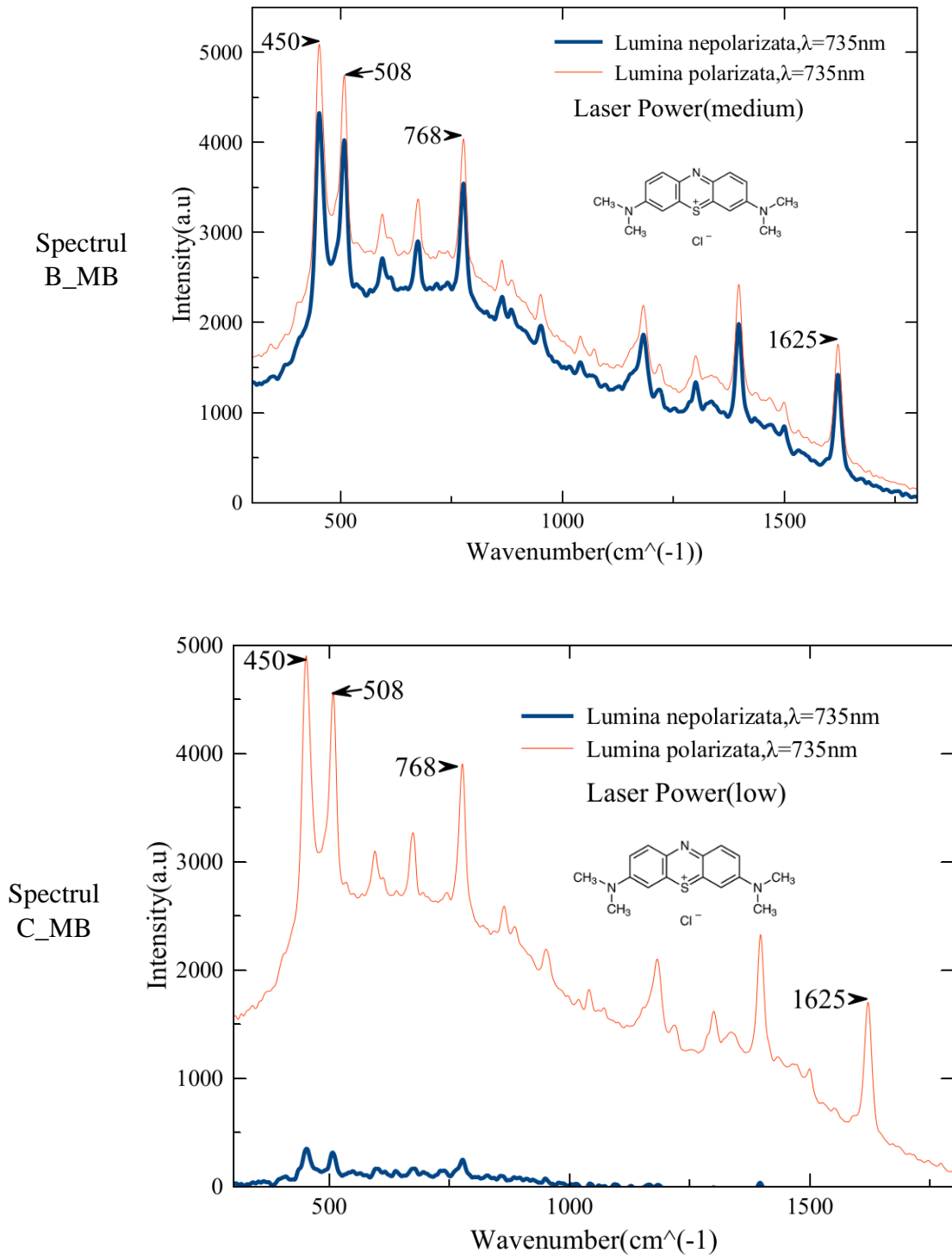


Figura anexa1.33. Imagine AFM a unui spot microscopic solid de nanoparticule plasmonice de AgHya filtrate și concentrate.

## Anexa 2

Graficele aferente măsurătorilor SERS pentru soluția de MB pentru  $\lambda=735\text{nm}$



Figura anexa2.34.Spectrele SERS ale soluției de MB pentru  $\lambda=735\text{nm}$  .A(high),B(medium),C(low)

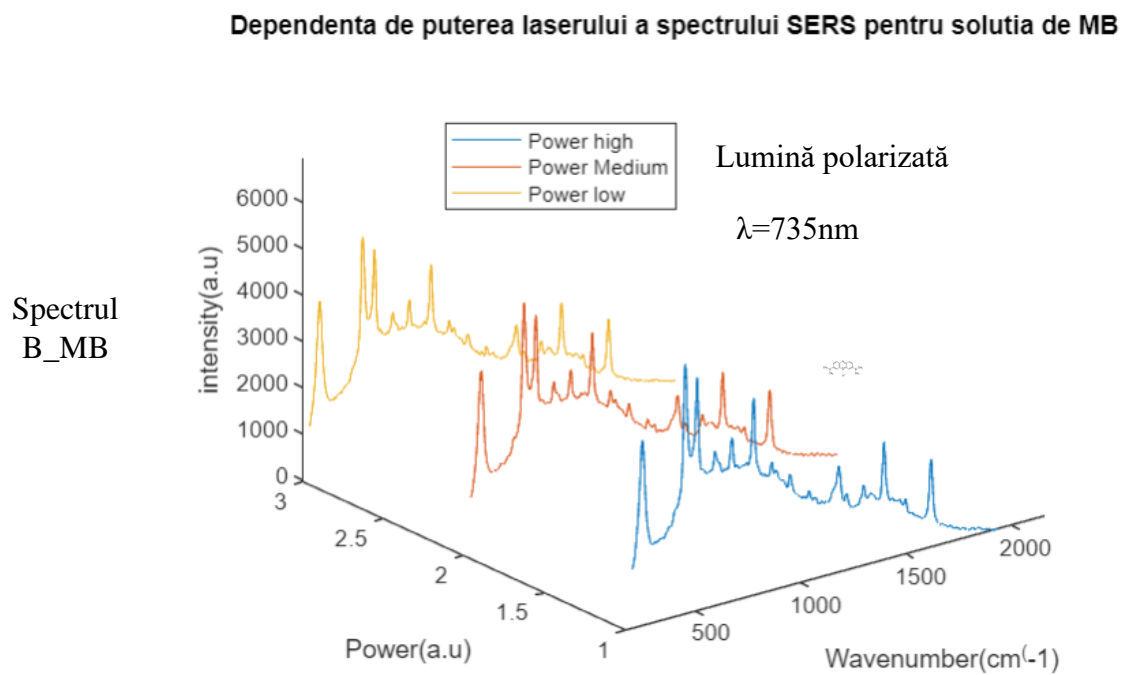
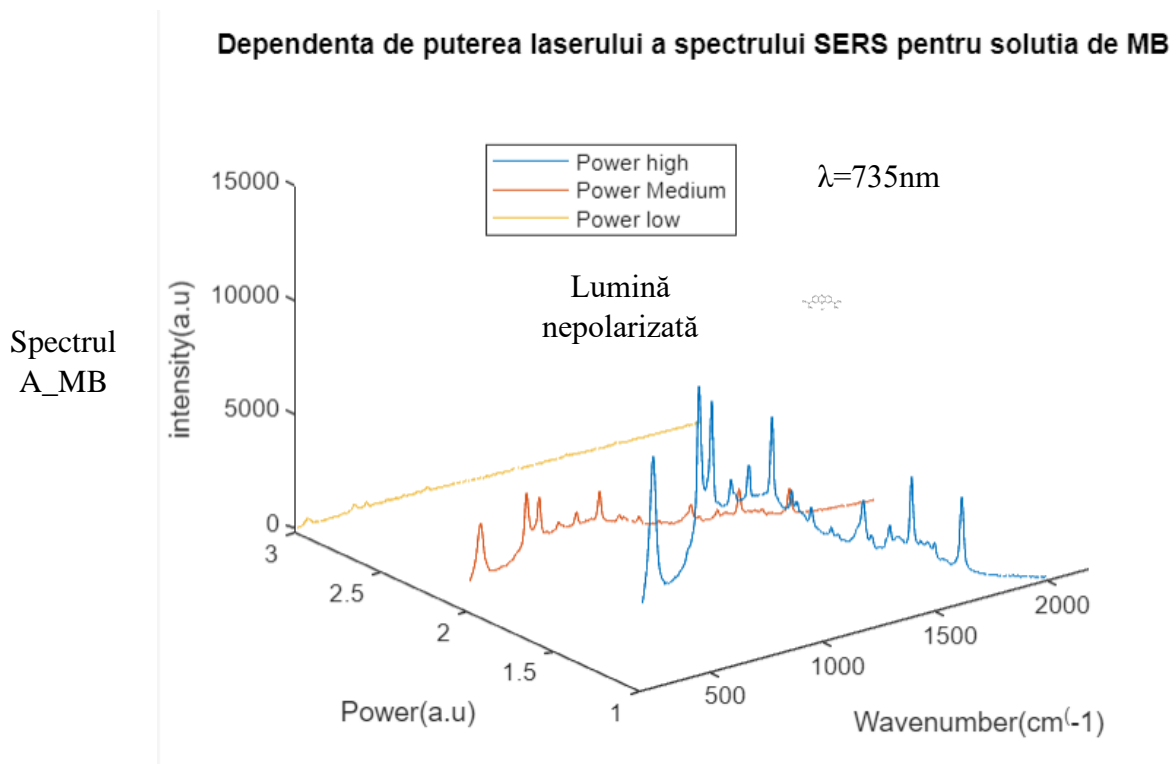


Figura anexa2.35.Evoluția intensității spectrului în funcție de puterea laserului pentru MB,A(nepolarizat),B(polarizat)

***Bibliografie***

- [1] internet: Figura 1.1. <https://www.nature.com/articles/s43586-021-00019-0> (accesat la data de 21.02.2023);
- [2] internet: Figura 1.2. <https://www.edinst.com/blog/surfaced-enhanced-raman-scattering-sers> (accesat la data de 21.02.2023);
- [3] articol: Sebastian Heeg, Niclas S. Mueller, Sören Wasserroth, Patryk Kusch, Stephanie Reich, "Experimental tests of surface-enhanced Raman scattering: Moving beyond the electromagnetic enhancement theory", *Journal of Raman Spectroscopy*, 52, 310-313, 2020;
- [4] carte: Eric le Ru, Pablo Etchegoin, "Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects", Elsevier, Amsterdam, 2009;
- [5] internet: Figura 2.4. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2022/nr/d2nr01402e> (accesat la data de 26.02.2023);
- [6] articol: SASKIA FIEDLER, SØREN RAZA, RUOQI AI, JIANFANG WANG, KURT BUSCH, NICOLAS STENGER, N. ASGER MORTENSEN, CHRISTIAN WOLFF, "Importance of substrates for the visibility of "dark" plasmonic modes", *Optics Express*, 28, 13938-13948, 2020;
- [7] articol: Hong-Mei Gong, Li Zhou, Xiong-Rui Su, Si Xiao, Shao-Ding Liu, Qu-Quan Wang, "Illuminating Dark Plasmons of Silver Nanoantenna Rings to Enhance Exciton–Plasmon Interactions", *Advanced Functional Materials*, 19, 298-303, 2009;
- [8] internet/articol: Figura 2.5. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.200801151> (accesat la data de 11.03.2023);
- [9] articol: T.K. Hakala, H.T. Rekola, A.I. Väkeväinen, J.-P. Martikainen, M. Nečada, A.J. Moilanen, P. Törmä, "Lasing in dark and bright modes of a finite-sized plasmonic lattice", *Nature, Nature Communications* 8, 2017;
- [10] internet/articol: Figura 2.6. <https://www.nature.com/articles/ncomms13687> (accesat la data de 15.03.2023);



- [11] articol: Bilge Can Yildiz, Alpan Bek, Mehmet Emre Tasgin, "Plasmon lifetime enhancement in a bright-dark mode coupled system", American Physical Society, 101, 2020;
- [12] internet: Figura 2.7. <https://www.mathworks.com/products/matlab-online.html> (accesat la data de 20.03.2023);
- [13]internet/articol: Figura2.8. <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.101.035416> (accesat la data de 20.03.2023);
- [14] articol: Barbara J. Rider, "5 Fluorouracil", xPharm: The Comprehensive Pharmacology Reference, 1-5, 2007;
- [15]internet: Figura5.27 <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1386142519306250> (accesat la data de 26.03.2023);
- [16]internet:Figura5.28[https://en.wikipedia.org/wiki/Plasmonic\\_solar\\_cell#/media/File:PSC\\_using\\_Metal\\_Nanoparticles.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Plasmonic_solar_cell#/media/File:PSC_using_Metal_Nanoparticles.png) (accesat la data de 26.03.2023);
- [17]internet:Figura5.29[https://www.researchgate.net/publication/325845992\\_Microstructured\\_Optical\\_Fiber-Based\\_Plasmonic\\_Sensors/figures?lo=1](https://www.researchgate.net/publication/325845992_Microstructured_Optical_Fiber-Based_Plasmonic_Sensors/figures?lo=1) (accesat la data de 26.03.2023);
- [18] articol: Ioana Maria Colceriu-Șimon, Mihaela Hedeșiu, Valentin Toma, Gabriel Armencea, Alin Moldovan, Gabriela Știufiuc, Bogdan Culic, Viorica Țărmure, Cristian Dinu, Ioana Berindan-Neagoe, Rareș Ionuț Știufiuc, Mihaela Băciuț, "The Effects of Low Dose Irradiation on Human Saliva -a Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Study", MDPI,Diagnosics, 9, 2019;
- [19] articol: C.V.Raman, "A new radiation", Indian J.Phys,2, 387-398, 1928;
- [20] articol: E.Abbe, "On New Methods for improving Spherical Correction, applied to the construction of Wide-angled Object-glasses", Transactions of the Socitey,812-824, 1879;
- [21] articol: V.Chegel, Yu.Demidenko, V.Lofovski, A.Tsykhonya, "Influence of the shape of the particles covering the metal surface on the dispersion relations of surface plasmons", Surface Science, 602, 1540-1546, 2008;

- [22] articol: R.Carminati, A.Caze, D.Cao, F.Peragut, V.Krachmalnicoff, R.Pierrat, Y.De Wilde,"Electromagnetic density of states in complex plasmonic systems",Surface Science Reports,70,1-41,2015;
- [23] articol: Wen Jun Ding, Jeremy Zhen Jie Lim, Hue Thi Bich Do, Xiao Xiong, Zackaria Mahfoud, Ching Eng Png, Michel Bosman, Lay Kee Ang, Lin Wu,"Particle simulation of plasmons", Nanophotonics,9,3303-3313,2020;
- [24] articol: Isaaki Yokota, "Plasmon-optical Phonon Coupling in Polar Semiconductors", Supplement of the Progress of Theoretical Physics, 57, 97-104, 1975;
- [25] articol: Sándor Varró, Norbert Kroó, Dániel Oszetzky, Attila Nagy, Aladár Czitrovsky, "Hanbury Brown – Twiss type correlations with surface plasmon light", J.Mod.Opt, 58, 2049-2059, 2011;
- [26] articol: Vivek Khichar, Suresh C Sharma, Nader Hozhabri," New features in the surface plasmon induced photon drag effect in noble metal thin films", J.Phys.Commun, 5, 2021;
- [27] articol: Roman Kolesov<sup>1</sup>, Bernhard Grotz<sup>1</sup>, Gopalakrishnan Balasubramanian<sup>1</sup>, Rainer J. Stöhr<sup>1</sup>,Aurélien A. L. Nicolet<sup>1</sup>, Philip R. Hemmer, Fedor Jelezko<sup>1</sup>, Jörg Wrachtrup<sup>1</sup>,"Wave–particle duality of single surface plasmon polaritons", NautrePhysics, 5, 470-474, 2009;
- [28] articol: S. R. K. Rodriguez, A. Abass, B. Maes, O. T. A. Janssen, G. Vecchi, and J. Go´mez Rivas, "Coupling Bright and Dark Plasmonic Lattice Resonances", Physical Review, 1, 2011;
- [29] articol: Tadaaki Nagao, Gui Han, ChungVu Hoang, Jung-Sub Wi, Annemarie Pucci, Daniel Weber, Frank Neubrech, Vyacheslav M Silkin, Dominik Enders, Osamu Saito, Masud Rana, "Plasmons in nanoscale and atomic-scale systems", Science and Technology of Advanced Materials, 11, 2011;
- [30] articol: I. Sh. Khasanova, A. K. Nikitina, Ta Thu Trangb, "Comparison of the Spectra of a Blackbody and Thermally Stimulated Surface Plasmon Polaritons in the Infrared Range", Physics of the Solid State, 58, 1266-1271, 2016;

[31] internet: Figura anexa1.32. <https://physik.uni-greifswald.de/en/research-groups/soft-matter-and-biophysics-prof-christiane-helm/methods/afm-atomic-force-microscope/>(accesat la data de 15.04.2023);

### DECLARAȚIE PE PROPRIE RĂSPUNDERE

Subsemnatul, **Mureșan Alex**, declar că Lucrarea de licență pe care o voi prezenta în cadrul examenului de finalizare a studiilor la Facultatea de **Fizică**, din cadrul Universității Babeș-Bolyai, în sesiunea **iunie 2023**, sub îndrumarea **Lect. Dr. Gabriela Știufiuc** și **Prof. Dr. Rareș Știufiuc**, reprezintă o operă personală. Menționez că nu am plagiat o altă lucrare publicată, prezentată public sau un fișier postat pe Internet. Pentru realizarea lucrării am folosit exclusiv bibliografia prezentată și nu am ascuns nici o altă sursă bibliografică sau fișier electronic pe care să le fi folosit la redactarea lucrării.

Prezenta declarație este parte a lucrării și se anexează la aceasta.

Data, 19.06.2023

Nume,

Mureșan Alex

Semnătură

