

УДК 535.375.54

Е. В. КОРЗА

УСИЛЕНИЕ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙНИЯ СВЕТА НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ПИГМЕНТАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

*Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: korza_ev@list.ru*

В данной работе апробированы различные методики повышения интенсивности комбинационного рассеяния света неорганическими художественными пигментами. Показано, что для каждого пигмента существует индивидуальная зависимость фактора усиления от размеров наночастиц, при этом взаимное расположение аналита и наночастиц не имеет значительного влияния на его величину. Тем не менее нанесение наночастиц поверх аналита представляет собой наиболее простой и наименее времязатратный способ подготовки образцов. Кроме этого обнаружено, что интенсивность комбинационного рассеяния при использовании наночастиц золота и серебра соизмеримы, но применение золотых наноструктур позволяет снизить люминесцентный фон в ГКР-спектрах, что значительно упрощает их интерпретацию.

Ключевые слова: усиление комбинационного рассеяния света, наночастицы серебра, наночастицы золота, празеодим, ультрамарин фиолетовый, церулеум.

Е. V. KORZA

LIGHT RAMAN SCATTERING ENHANCEMENT BY INORGANIC PIGMENTS WITH THE USE OF GOLD AND SILVER NANOPARTICLES

*B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: korza_ev@list.ru*

In this paper different techniques of surface enhanced Raman scattering (SERS) by inorganic art pigments have been tested. Every pigment has each own dependence of the enhancement factor on nanoparticles sizes. The relative position of analyte and metal nanoparticles has no significant impact on the value of the enhancement factor. However, applying nanoparticles on top of the pigment is the most simple and less time-consuming method for sample preparation. In addition, the use of gold and silver nanoparticles provide comparable values of the intensity in the SERS spectra, but the use of gold nanostructures allows reducing the fluorescent background. So, the interpretation of spectra becomes easier.

Keywords: Surface enhanced Raman scattering (SERS), silver nanoparticles, gold nanoparticles, praseodymium yellow, ultramarine violet, cerulean.

Введение. Одной из эффективных методик анализа веществ является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР). Спектры комбинационного рассеяния света каждого соединения настолько специфичны, что могут служить для идентификации этого соединения и обнаружения его в смесях [1]. Недостатком КР является его слабая интенсивность, в результате чего для анализа этим методом требуется достаточно большое количество вещества для исследования, что не может быть реализовано при исследовании объектов культурного наследия. Поэтому в настоящее время стоит задача повышения чувствительности КР-спектроскопии.

Решением данной задачи является гигантское комбинационное рассеяние света (ГКР), которое позволяет существенно снизить количество исследуемого вещества. ГКР основано на эффекте плазмонного резонанса, которым обладают наночастицы металлов размером от 1 до 100 нм (серебро, золото). Если исследуемое вещество находится вблизи наночастиц металла, то генерация локализованных поверхностных плазмонов на поверхности металла обуславливает усиление взаимодействия света с веществом и приводит к увеличению интенсивности рассеянного излучения

на несколько порядков [2]. Благодаря своим особым свойствам эффект ГКР света интенсивно используется для решения задач аналитической химии [3]. В последние годы появилось большое количество публикаций, в которых предлагается использовать ГКР для идентификации органических красителей в тканях, исторических манускриптах, произведений станковой живописи и др. [3–5]. Систематическое исследование неорганических художественных материалов до сих пор не выполнялась. В работах [6, 7] предложено несколько методик для усиления сечения КР неорганическими пигментами.

Цель данной работы – апробировать различные методики повышения интенсивности комбинационного рассеяния света неорганическими художественными пигментами на примере празеодима желтого, ультрамарина фиолетового и церулеума, а также исследовать влияния размера наночастиц благородных металлов, природы металлов и методики приготовления образцов на усиление комбинационного рассеяния.

Методика эксперимента. В качестве исследуемых образцов были использованы неорганические художественные пигменты: празеодим желтый, ультрамарин фиолетовый и церулеум, представленные в таблице.

Исследуемые неорганические художественные пигменты

Название	Химическая формула	Производитель	Инвентарный номер	Концентрация, моль/л
Празеодим желтый	$O_{21}Pr_2Si_7Zr_2$	«Kremerpigments» (Германия)	#43230	$0,56 \cdot 10^{-3}$
Ультрамарин фиолетовый	$Na_6Al_6Si_6O_{24}S_4$		#42600	$0,62 \cdot 10^{-3}$
Церулеум	Co_2SnO_4		#45730	$2,13 \cdot 10^{-3}$

Для усиления КР использовались золи наночастиц серебра (10–15 нм), полученные по методике восстановления нитрата серебра борогидридом натрия в присутствии цитрата натрия как стабилизатора [8], наночастиц серебра (50–80 нм), полученные восстановлением нитрата серебра цитратом натрия [8], наночастиц золота (10–14 нм), полученные по методике цитратного восстановления из водного раствора $HAuCl_4$ [9], а также пленки на их основе, приготовленные методом послойного электростатического осаждения. Спектры оптической плотности золь характеризуются максимумом плазмонного резонанса в области 399 нм для борогидритного золя серебра, 415 нм – для цитратного золя серебра и 520 нм – для цитратного золя золота (рис. 1, а). Вследствие агрегации наночастиц в приготовленных пленках происходит смещение пика плазмонного резонанса и возникновение дополнительной полосы в пленке наночастиц серебра (10–15 нм) в связи с более плотным расположением наночастиц и их взаимодействиями (рис. 1, б).

Для исследования и сравнения влияния размера наночастиц металлов, природы материала и методики подготовки образцов на усиление интенсивности комбинационного рассеяния было подготовлено три серии образцов:

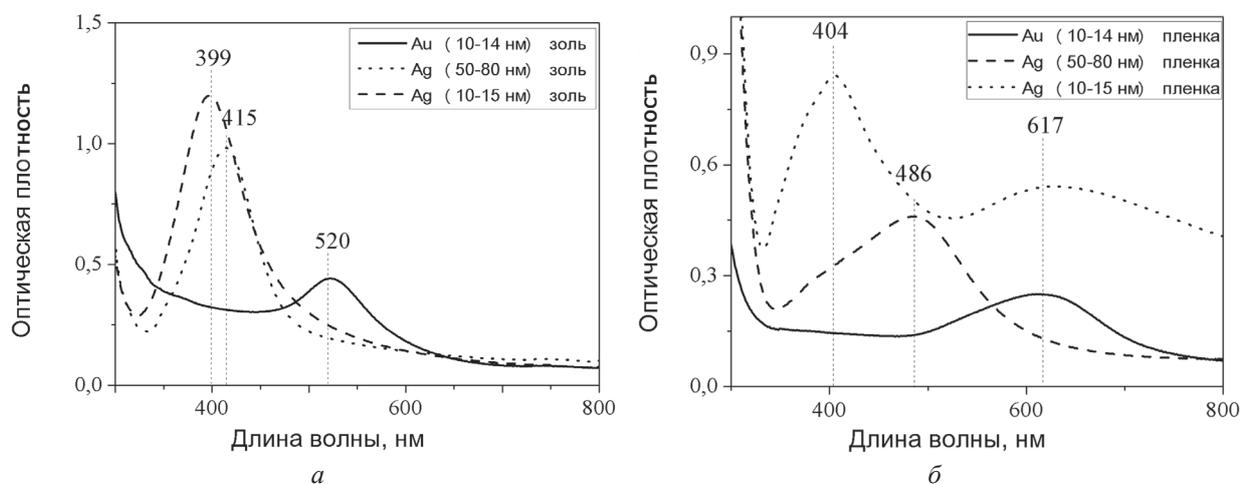


Рис. 1. Спектры оптической плотности золь наночастиц золота и серебра (а) и пленок, приготовленных на их основе (б)

– первая серия образцов представляла собой водные суспензии исследуемых пигментов, которые наносились на подложки, приготовленные на основе пленок наночастиц серебра или золота, и высушивались в горизонтальной плоскости при комнатной температуре;

– вторая серия образцов получена нанесением водных суспензий неорганических пигментов непосредственно на чистые стеклянные поверхности, которые высушивались в горизонтальной плоскости при комнатной температуре, после чего сверху наносились наночастицы благородных металлов и также высушивались в горизонтальной плоскости при комнатной температуре;

– третья серия образцов получена нанесением водной суспензии пигментов на подложки с пленками наночастиц золота, которые высушивались в горизонтальной плоскости при комнатной температуре, после чего сверху на пигмент наносились наночастицы золота и также высушивались в горизонтальной плоскости при комнатной температуре.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на спектрографе (SolarTIS3901) с дифракционной решеткой 1200 штр./мм и ПЗС-матрицы (Princetoninstruments), охлаждаемой жидким азотом, по схеме обратного рассеяния. В качестве источника возбуждения использовался Nd:LSB-лазер с длиной волны излучения 531 нм. Спектры регистрировались в диапазоне $200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$. Время накопления сигнала составляло 3 мин.

Результаты и их обсуждение. Для исследования влияния размера коллоидных наночастиц металла рассмотрим ГКР-спектры празеодима желтого и ультрамарина фиолетового, которые получены от образцов, приготовленных на пленках наночастиц серебра разного размера (рис. 2, а, б).

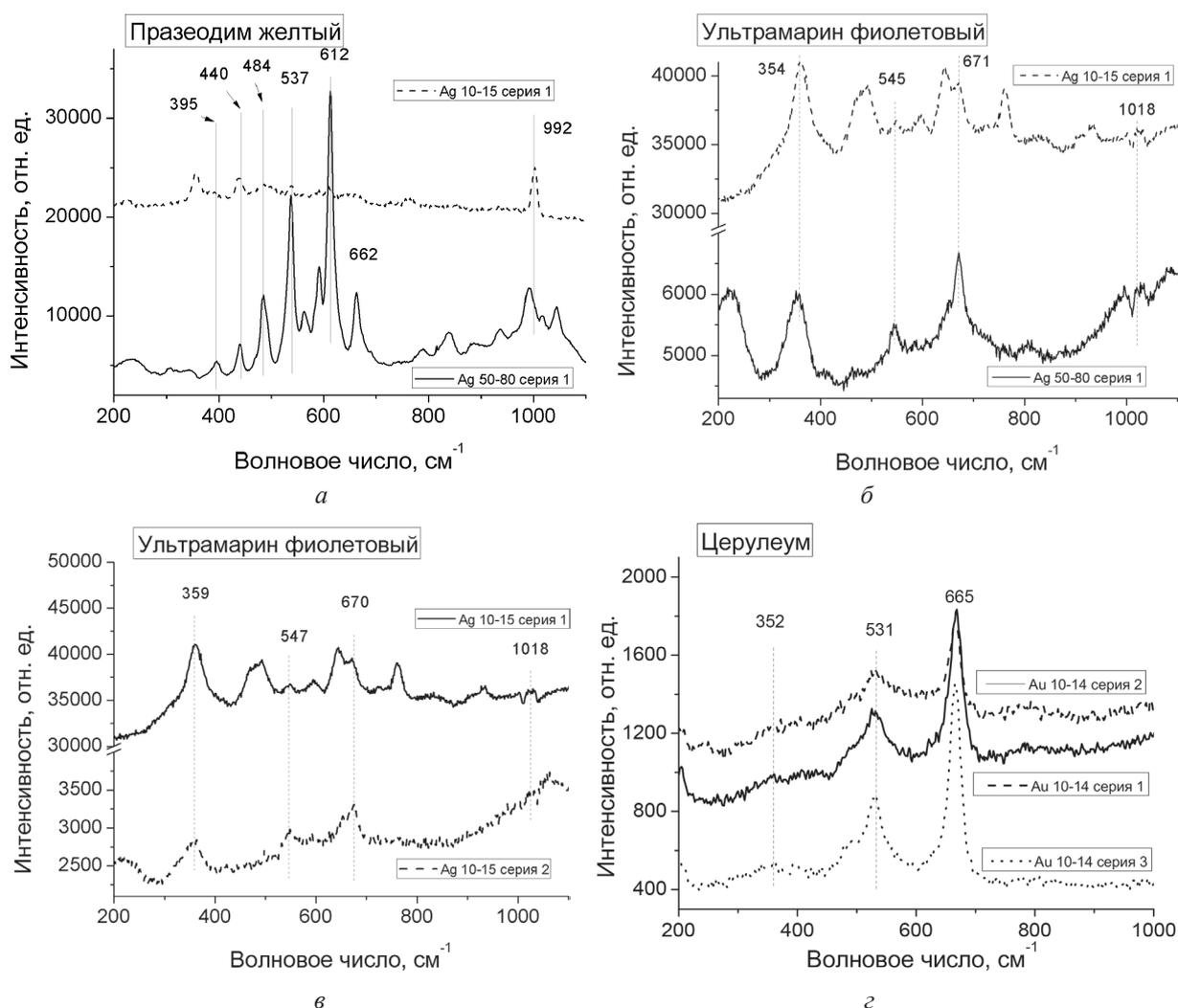


Рис. 2. ГКР-спектры празеодима желтого (а) и ультрамарина фиолетового (б) с наночастицами серебра разного размера, а также ультрамарина фиолетового (в) и церулеума (г) с разным способом подготовки образцов

У празеодима желтого, приготовленного на пленке серебра с размером наночастиц 50–80 нм, в ГКР-спектре проявились все полосы (см. рис. 2, *а*) с большой интенсивностью. Самая интенсивная полоса находится в области 612 см^{-1} и имеет интенсивность 13 840 отн. ед. на полуширине линии, в то время как при использовании наночастиц серебра размером 10–15 нм проявились только некоторые полосы и полоса 612 см^{-1} имеет интенсивность всего 574 отн. ед.

В ГКР-спектрах ультрамарина фиолетового (см. рис. 2, *б*) наблюдается обратная ситуация: наиболее интенсивная полоса в области 354 см^{-1} для образца с наночастицами серебра размером 50–80 нм имеет интенсивность 752 отн. ед., а для образца с наночастицами серебра размером 10–15 нм – 3145 отн. ед. Из полученных спектров также видно, что исследуемые пигменты вблизи наночастиц размером 5080 нм не дают такой высокий люминесцентный фон, как вблизи наночастиц размером 10–15 нм.

Рассмотрим влияние способа подготовки образцов на усиление КР. На рис. 2, *в* представлены ГКР-спектры ультрамарина фиолетового, полученные на образцах из серий 1 и 2 с наночастицами серебра размером 10–15 нм. Интенсивность полосы ультрамарина фиолетового на 359 см^{-1} составила 3145 отн. ед. для образца из серии 1 и 3467 отн. ед. для образца из серии 2. На рис. 2, *г* показаны ГКР-спектры церулеума, полученные на образцах из серий 1, 2 и 3 с наночастицами золота размером 10–14 нм. Интенсивность линии на 665 см^{-1} составила 394 отн. ед. для серии 1, 239 отн. ед. – для серии 2 и 518 отн. ед. – для серии 3. Таким образом, способ подготовки образцов не имеет значительного влияния на фактор усиления.

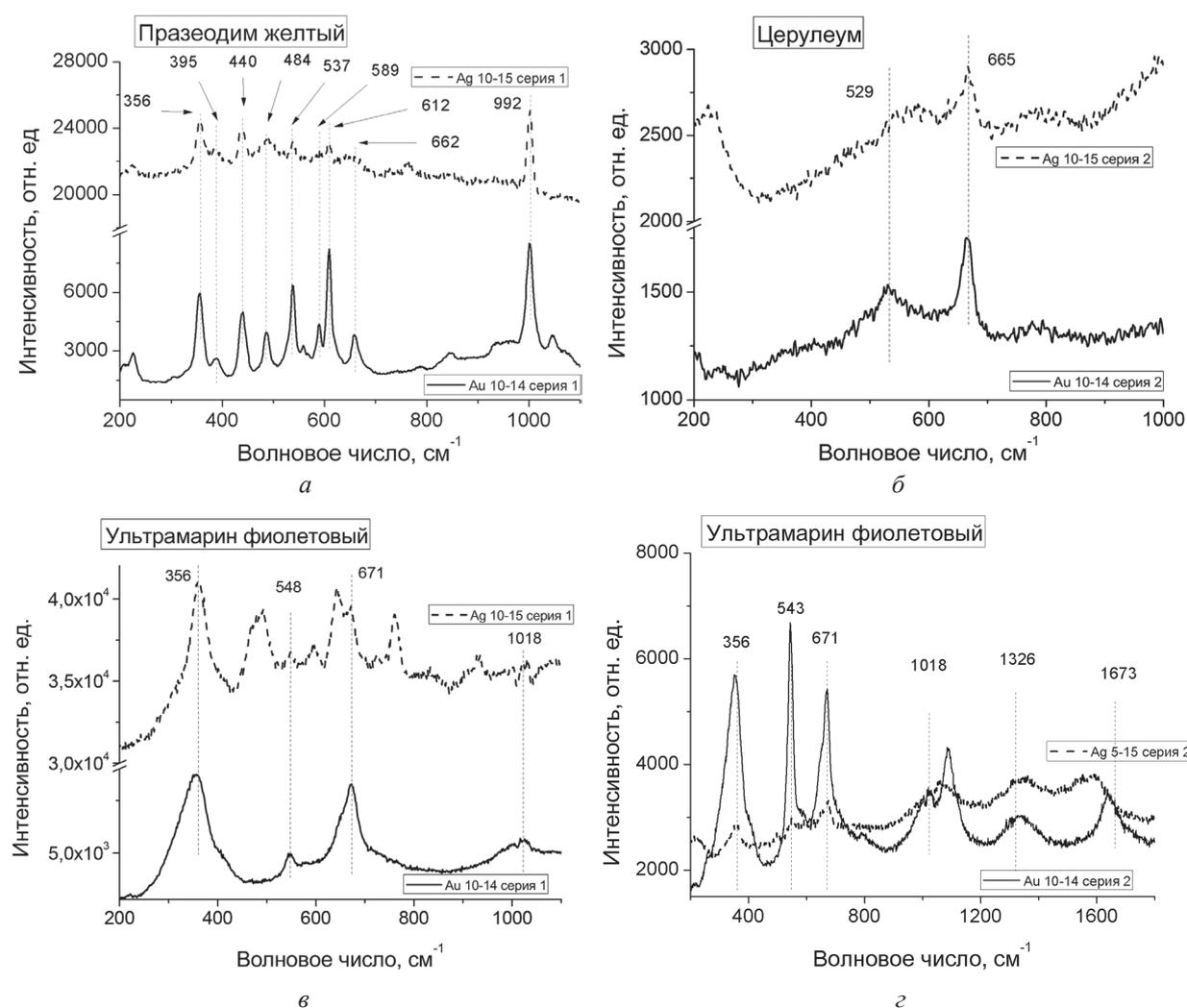


Рис. 3. ГКР-спектры празеодима желтого (*а*), церулеума (*б*) и ультрамарина фиолетового (*в* – серия 1; *г* – серия 2), полученные с помощью наночастиц разной природы

Для исследования влияния природы наночастиц рассмотрим ГКР-спектры, полученные от образцов серий 1 и 2, приготовленных с использованием наночастиц золота (10–14 нм) и серебра (10–15 нм). Рассмотрим ГКР-спектры празеодима желтого и ультрамарина фиолетового, которые были получены на пленках наночастиц (серия 1) золота и серебра размером 10–14 и 10–15 нм соответственно (рис. 3, а, в). У празеодима желтого на таких подложках полосы проявились с разной интенсивностью. Интенсивность полосы на 992 см^{-1} составила 2714 и 2419 отн. ед. на подложках наночастиц золота и серебра соответственно. У ультрамарина фиолетового интенсивность полосы 356 см^{-1} составила 3145 и 2711 отн. ед. на подложках с наночастицами серебра и золота соответственно. Таким образом, использование наночастиц серебра и золота позволило получить соизмеримое усиление сигнала КР.

На рис. 3, б, г представлены ГКР-спектры церулеума и ультрамарина фиолетового из серии 2, приготовленных с помощью наночастиц золота и серебра размером 10–14 и 10–15 нм. Интенсивность полосы церулеума на 665 см^{-1} составила 210 и 202 отн. ед. в присутствии наночастиц золота и серебра соответственно. Интенсивность полосы ультрамарина фиолетового на 353 см^{-1} составила 271 и 1915 отн. ед. вблизи наночастиц серебра и золота соответственно. Таким образом, для образцов из серии 2 наночастицы золота в сравнении с наночастицами серебра в индивидуальной зависимости дают соизмеримое либо в несколько раз превышающее усиление сигнала КР.

Выводы. При исследовании влияния размера наночастиц на усиление комбинационного рассеяния света неорганическими пигментами выявлено, что фактор усиления имеет индивидуальную зависимость от размеров наночастиц для каждого пигмента. Установлено, что способ подготовки образцов не имеет значительного влияния на фактор усиления, однако следует отметить, что способ, который использовался для приготовления образцов серии 2, является наиболее простым и быстрым.

Обнаружено, что интенсивности комбинационного рассеяния при использовании наночастиц золота и серебра соизмеримы, но в спектрах, полученных с помощью золотых наноструктур, отсутствует люминесцентный фон, что значительно упрощает их интерпретацию.

Таким образом, полученные результаты позволяют оптимизировать методику приготовления образцов для усиления комбинационного рассеяния при обнаружении и идентификации неорганических художественных пигментов.

Автор выражает благодарность кандидату физико-математических наук Е. В. Шабуне-Клячковой и кандидату химических наук О. С. Кулакович за плодотворные дискуссии, а также помощь в постановке задачи и проведении эксперимента.

Список использованной литературы

1. *Ельяшевич, М. А.* Атомная и молекулярная спектроскопия / М. А. Ельяшевич. – 2-е изд. – М.: Эдиториал УРСС.
2. Surface-enhanced Raman scattering and Biophysics / K. Kneipp [et al.] // *J. Phys. Condens.* – 2002. – P. R597–R624.
3. *Geiman, I.* Application of Raman Spectroscopy and Surface-Enhanced Raman Scattering to the Analysis of Synthetic Dyes Found in Ballpoint Pen Inks / I. Geiman, M. Leona, J. R. Lombardi // *J. Forensic Sci.* – 2009. – Vol. 54 (4). – P. 947–952.
4. *Chen, K.* Surface-enhanced Raman scattering for identification of organic pigments and dyes in works of art and cultural heritage material / K. Chen, M. Leona, T. Vo-Dinh // *Sen. Review.* – 2007. – Vol. 27 (2). – P. 109–120.
5. *Bruni, S.* Historical organic dyes: a surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectral database on Ag Lee–Meisel colloids aggregated by NaClO_4 / S. Bruni, V. Guglielmi, F. Pozzi // *J. Raman Spectrosc.* – 2011. – Vol. 42. – P. 1267–1281.
6. Усиление комбинационного рассеяния света ультрамарином с помощью пленок серебра на поверхности квантовых точек германия на кремнии / Е. В. Клячковская [и др.] // *Оптика и спектроскопия.* – 2011. – № 110. – С. 53–59.
7. Enhancement of Raman scattering of light by ultramarine microcrystals in presence of silver nanoparticles / E. V. Klyachkovskaya [et al.] // *J. Raman Spectrosc.* – 2012. – Vol. 43. – P. 741–744.
8. *Lee, P. C.* Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols / P. C. Lee, D. Meisel // *J. Phys. Chem.* – 1982. – Vol. 86 (17). – P. 3391–3395.
9. *Turkevich, J.* A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold / J. Turkevich, P. Cooper, J. Hillier // *Discuss. Faraday Soc.* – 1951. – Vol. 11. – P. 55–57.

Поступила в редакцию 11.02.2016