

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОСТРУКТУР И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В ИССЛЕДОВАНИИ ПРОИЗВЕДЕНИЙ ЖИВОПИСИ

С. В. Гапоненко¹, Е. В. Шабуня-Клячковская^{2*}, М. В. Бельков¹

УДК 535.375.5:75.051

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2023-90-2-156-164>

¹ Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь

² Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь;
e-mail: elena.shabunya@gmail.com

(Поступила 10 февраля 2023)

Представлен краткий обзор теории гигантского комбинационного рассеяния с использованием металлодиэлектрических наноструктур и результатов применения этого явления для исследования объектов культурного наследия на примере произведений живописи. Успешно детектированы 20 неорганических пигментов в микрокристаллической форме с повышением чувствительности детектирования в 10—100 раз и использовании для анализа проб массой до 1 мкг.

Ключевые слова: гигантское комбинационное рассеяние, плазмоники, плотность фотонных состояний, культурное наследие.

A brief review is presented on theory of surface enhanced Raman scattering (SERS) with metal-dielectric structures and results of its application for cultural heritage studies with paintings as the representative example. Successful SERS application to 20 inorganic pigments detection in microcrystalline form is reported with 10—100-fold sensitivity enhancement using 1 µg probes.

Keywords: surface enhanced Raman scattering, plasmonics, photon density of states, cultural heritage.

Введение. На раннем этапе своей научной деятельности Б. И. Степанов активно занимался созданием теории колебаний молекул. Итоги этого, ленинградского, периода его научной биографии обобщены в известной монографии [1] и отмечены совместно с М. А. Ельяшевичем и М. В. Волькенштейном Государственной премией СССР. Одновременно с развитием теории колебаний молекул Б. И. Степанов активно занимался прикладными вопросами колебательной спектроскопии. В настоящей работе представлен краткий обзор достижений в теории и практике гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР), обусловленного усилением взаимодействия света и вещества в пространствах с нетривиальной топологией, характеризующейся сильным локальным изменением диэлектрической проницаемости среды на масштабе, соизмеримом с длиной волны первичного (падающего) и вторичного (испущенного и/или рассеянного) излучений.

ГКР обнаружено для органических молекул, адсорбированных на шероховатых металлических поверхностях [2], многократно повторено с использованием металлических поверхностей и наночастиц (НЧ) и доведено до уровня детектирования единичных молекул, что означает усиление вероятности рассеяния для отдельных молекул в 10^{10} и более раз [3—10]. В связи с широким использованием термина “SERS” (Surface Enhanced Raman Scattering) используем понятия “SERS-методика”, “SERS-анализ” и “SERS-спектроскопия”.

HIGH-SENSITIVE VIBRATIONAL SPECTROSCOPY USING NANOSTRUCTURES AND ITS APPLICATION TO ART PAINTING RESEARCH

S. V. Gaponenko¹, E. V. Shabunya-Klyachkovskaya^{2*}, M. V. Belkov¹ (¹ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; ² Yanka Kupala Grodno State University, Grodno, Belarus; e-mail: elena.shabunya@gmail.com)

Значительное повышение интенсивности КР с помощью металлических наноструктур открывает возможности в ~ 10 раз снизить стоимость необходимой для исследований аппаратуры, существенно сократить время анализа, многократно повысить его чувствительность. SERS-анализ до настоящего времени не получил широкого практического распространения, несмотря на относительную простоту экспериментов с использованием шероховатых поверхностей металла, полученных химическим травлением либо напылением в вакууме, а также металлических НЧ в растворах либо осажденных на твердые подложки. Причины этого в следующем. Во-первых, случайный характер металлической поверхности, разброс по размерам металлических НЧ, их часто неконтролируемая агрегация как в растворах, так и при осаждении на подложки, влияние различных факторов на адсорбцию молекул аналита на сложную поверхность затрудняют метрологическую калибровку и накладывают целый ряд условий на пробоподготовку. Во-вторых, SERS-спектры очень часто отличаются от КР-спектров молекул в растворах по причинам избирательного усиления отдельных полос, появления усиленных обертонов, возникновения новых полос вследствие химических процессов при адсорбции аналита на металл, возникновения сильного антистоксова рассеяния. Физическими причинами отличия спектра вторичного излучения адсорбированных на поверхности металла молекул от их спектров в разбавленных растворах являются зависимость интенсивности возбуждения от направления поляризации падающего излучения для различных колебательных мод адсорбированных молекул, зависимость плотности фотонных состояний от частоты вторичного излучения, нелинейность колебаний молекул в условиях их интенсивного возбуждения. В-третьих, усиление КР часто реализуется одновременно для всех молекул в анализируемом растворе, что не позволяет в реальных экспериментах повысить чувствительность обнаружения определенных молекул, а просто сокращает время накопления сигналов КР либо позволяет использовать менее чувствительную аппаратуру для измерений. Эта проблема может быть решена разработкой конкретных методик для каждой аналитической задачи на основе избирательного детектирования искоемых молекул путем введения в раствор или смесь дополнительных молекул, вступающих в химическое взаимодействие с искомыми молекулами. Тогда задача детектирования сводится к обнаружению новых специфичных полос в колебательном спектре аналита, указывающих на возникновение связи дополнительно введенных молекул с молекулами, подлежащими обнаружению. Примерами такого подхода являются эксперименты сотрудников Института физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси по детектированию сурьмы [11] и бромат-ионов в питьевой воде [12].

Как минимум для двух областей задач аналитической спектроскопии — криминалистики и исследования объектов культурного наследия — первичным является не количественный анализ молекулярного состава сложных смесей, а качественный анализ с целью идентификации веществ, присутствующих в смесях. Именно последняя область является предметом настоящей работы.

Теория ГКР. В период от обнаружения ГКР в 1974 г. до конца прошлого века теория SERS сводилась в основном к расчетам напряженности электромагнитного излучения E для модельных металлических структур в зависимости от частоты падающего излучения ω_0 . Значение $E(\omega_0)$ возрастает на 2—3 порядка в определенных, так называемых “горячих”, точках в металлических наноструктурах, например, в промежутках между двумя и более близко расположенными НЧ. Предполагалось, что аналогичным образом усиливается и напряженность поля для вторичного излучения с частотой ω . Дополнительно полагалось, что близость частот ω_0 и ω позволяет принимать, что рост напряженности первичного и вторичного излучений примерно одинаков, т. е. $E(\omega_0)/E_0(\omega_0) \approx E(\omega)/E_0(\omega)$, и в результате увеличение вероятности КР принималось пропорциональным $[E(\omega)]^4$, E_0 — напряженность электрического поля в свободном изотропном пространстве с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = 1$. Обзор теоретических работ этого периода можно найти, например, в [13]. В 2002 г. в [14, 15] было указано, что рассеяние фотонов подобно их спонтанному испусканию должно иметь вероятность, пропорциональную плотности фотонных состояний (электромагнитных мод). Изменение вероятности спонтанных переходов в средах, отличных от вакуума, вследствие изменения плотности фотонных состояний к тому времени было хорошо известно и получило название эффекта Парселла (Purcell effect) по имени автора пионерской работы [16]. Развитие представлений о влиянии плотности фотонных состояний на оптические процессы от пионерской работы С. Н. Бозе (1924 г.) до наших дней описано в [17]. Корреляция вероятности рассеяния фотонов с плотностью фотонных состояний установлена экспериментально для волноводов, фотонных кристаллов и резонаторов [18—20]. В общем случае изменение вероятности КР F_{scatt} на частоте ω молекулой (или нанокристаллом, мало-

атомным кластером), находящейся в точке \mathbf{r} вблизи металлического нанобъекта и возбуждаемой излучением с частотой ω_0 , можно представить в виде

$$F_{\text{scatt}} = \frac{I(\mathbf{r}, \omega)}{I_0(\mathbf{r}, \omega)} = \frac{|E(\mathbf{r}, \omega_0)|^2}{|E_0(\mathbf{r}, \omega_0)|^2} \frac{D(\mathbf{r}, \omega)}{D_0(\omega)} = \frac{|E(\mathbf{r}, \omega_0)|^2}{|E_0(\mathbf{r}, \omega_0)|^2} \frac{\gamma_{\text{rad}}(\mathbf{r}, \omega)}{\gamma_0(\omega)}, \quad (1)$$

где I и I_0 — интенсивность вторичного излучения вблизи нанобъекта и для вакуума; $D_0(\omega) = \omega^2/\pi^2 c^3$ — плотность фотонных состояний в вакууме (c — скорость света в вакууме); $D(\mathbf{r}, \omega)$ — плотность фотонных состояний в точке \mathbf{r} ; γ_{rad} — скорость спонтанных излучательных переходов, измененная присутствием нанобъекта; γ_0 — скорость спонтанных излучательных переходов в вакууме. Соотношение (1) означает, что интенсивность рассеяния и спонтанного испускания фотонов вблизи нанобъекта изменяются одинаковым образом при условии, что присутствие нанобъекта не изменяет квантового выхода фотолюминесценции (ФЛ). Таким образом, с одной стороны, по измеренным спектрам рассеяния можно предсказывать изменение вероятности спонтанных переходов, а с другой — по рассчитанной вероятности спонтанных переходов можно предсказывать изменение вероятности рассеяния фотонов. Это относится как к КР, так и к резонансному, рэлеевскому рассеянию света. Последнее наиболее просто измерить экспериментально как недиссипативную составляющую в спектре экстинкции металлодиэлектрических наноструктур. Это свойство сложных наноструктур одинаково влиять на различные виды вторичного излучения подробно обсуждается в [21] и подтверждается экспериментально в [22].

Таким образом, теория ГКР вблизи нанобъектов, включая металлические НЧ и поверхности сложной топологии, сводится к расчету интенсивности падающего излучения в точке, где находится рассеивающий объект, и плотности фотонных состояний в той же точке на частоте вторичного излучения. Плотность фотонных состояний может быть найдена по рассчитанному изменению скорости спонтанных переходов $\gamma_{\text{rad}}/\gamma_0$. Значение $\gamma_{\text{rad}}/\gamma_0$ может быть рассчитано на основании решения задачи о классическом излучателе вблизи нанобъекта. Такой подход к расчету $\gamma_{\text{rad}}/\gamma_0$ предложен в [23]. Он позволяет задачу об испускании фотонов квантовой системой свести к задаче об испускании излучения классическим осциллятором, реализуя своеобразный принцип соответствия (переход от радиофизики к квантовой электродинамике) в согласии с операциональным определением локальной плотности фотонных состояний [24] и развитой впоследствии концепцией оптической антенны [25]. Отметим, что понятие оптической антенны, как и концепция управления КР с помощью пространства со сложной топологией, шире проблемы SERS и включает в себя не только металлические и металлодиэлектрические, но и чисто диэлектрические наноструктуры [26, 27]. Для некоторых модельных задач (единичная сферическая частица или димер из двух таких частиц, эллипсоид) соотношение (1) может быть рассчитано аналитически, как показано для усиленной люминесценции [27, 28], а затем использовано для анализа в SERS-спектроскопии [29—32]. Например, в случае одиночной сферической наночастицы радиусом $a \ll 2\pi c/\omega$ в вакууме (или в воздухе) интенсивность для нормальной и тангенциальной поляризаций падающего излучения:

$$\frac{|E(\mathbf{r}, \omega_0)|^2}{|E_0(\mathbf{r}, \omega_0)|^2} = \left| 1 + \sigma \left(\frac{\varepsilon(\omega_0) - 1}{\varepsilon(\omega_0) + 2} \right) \left(\frac{a}{r} \right)^3 \right|^2, \quad (2)$$

где $\sigma = +2$ для нормальной и $\sigma = -1$ для тангенциальной поляризаций падающего излучения [28, 33]. В полном согласии с концепцией оптической антенны изменение скорости спонтанных переходов и плотности фотонных состояний в случае сферической частицы описывается аналогичным соотношением

$$\frac{D(\mathbf{r}, \omega)}{D_0(\omega)} = \left| 1 + \sigma \left(\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} \right) \left(\frac{a}{r} \right)^3 \right|^2, \quad (3)$$

однако здесь понятия нормальной и тангенциальной ориентаций относятся к дипольному моменту молекулы, а диэлектрическая проницаемость рассматривается на частоте вторичного излучения.

На рис. 1 показан пример расчета с использованием соотношений (2) и (3) для НЧ Ag [31]. Видно, что даже для единичной НЧ фактор усиления составляет $>10^7$ при оптимальном выборе ориентации дипольного момента молекулы и поляризации падающего излучения, однако усиление быстро спадает с расстоянием и практически отсутствует на расстояниях >50 нм от НЧ металла.

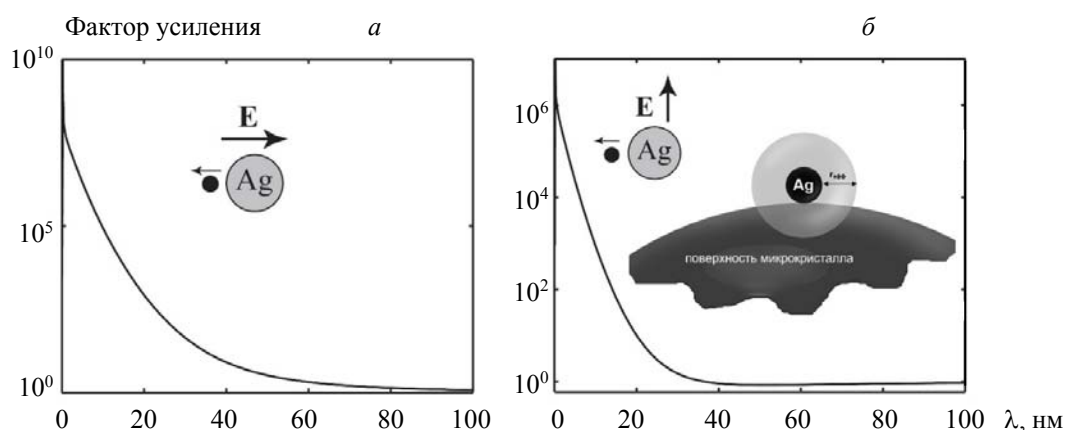


Рис. 1. Рассчитанное с использованием соотношений (1)—(3) увеличение вероятности КР как функция расстояния от поверхности металла до молекулы для колебаний с частотой 10^3 см^{-1} ($\lambda_{\text{возб}} = 532 \text{ нм}$, диаметр НЧ Ag 20 нм) и тангенциальной (а) и нормальной (б) поляризаций падающего излучения; ориентация дипольного момента молекулы показана стрелкой и выбрана нормальной к поверхности металлической частицы для получения максимального фактора усиления SERS; вставка — пояснение возможности получения ГКР для больших микрокристаллов

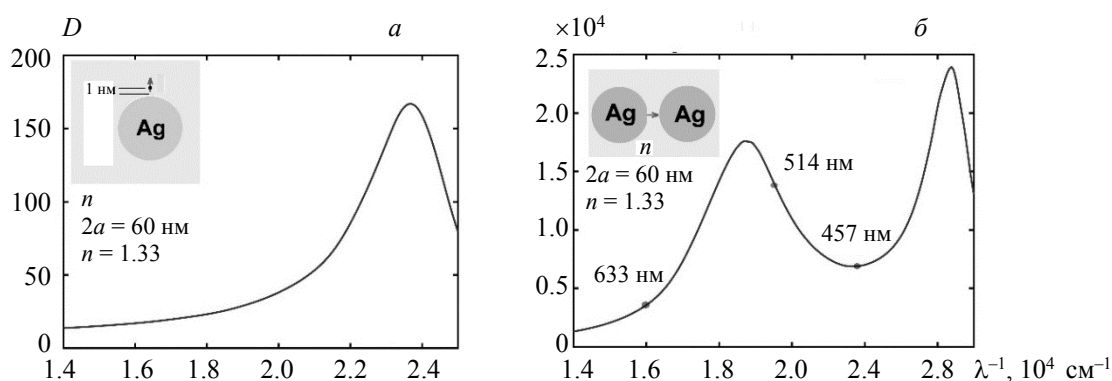


Рис. 2. Локальная плотность фотонных состояний как функция волнового числа на расстоянии 1 нм от НЧ Ag диаметром 660 нм (а) и между двумя НЧ (б) для нормальной ориентации дипольного момента пробной молекулы, находящейся в водном растворе ($n = 1.33$) [34]; указаны типичные длины волн коммерческих лазеров (633, 514 и 457 нм), используемых в установках для изучения КР

Введение локальной плотности фотонных состояний в теорию SERS объясняет не только факторы усиления для различных колебательных мод, но и избирательное усиление антистоксовых компонент в SERS [34], обнаруженное экспериментально. Последнее позволило предложить лазерное охлаждение молекул с помощью гигантского антистоксова SERS [35].

На рис. 2 показаны результаты расчетов плотности фотонных состояний как функции волнового числа λ^{-1} (вторичного излучения) для единичной НЧ Ag и димера из двух НЧ. Аналогично изменяется фактор усиления интенсивности падающего излучения, что позволяет при переходе от единичной НЧ к димеру получить общее увеличение интенсивности КР $\sim 10^{10}$. Отметим, что спектральная зависимость плотности состояний задает разные факторы усиления рассеяния для различных мод и является первичной физической причиной отличия спектров SERS от стандартных КР-спектров.

Применение спектроскопии ГКР для исследования и атрибуции произведений живописи.

Среди произведений живописи наиболее сложными для анализа являются образцы станковой живописи, имеющие в составе до 10 и более различных компонентов, образующих сложную многокомпонентную многослойную структуру. От основы до поверхности располагаются последовательно связывающий промежуточный слой, грунтовые покрытия, изоляционный слой, имприматура, рисунок

(в некоторых случаях), собственно красочные слои, защитный слой [36]. При полноценном анализе такого сложного объекта должен быть использован весь доступный арсенал неразрушающих физико-химических методов, в том числе рентгеновское исследование для получения информации о количестве и общей структуре слоев, атомно-эмиссионный анализ, оптическая микроскопия, рентгенофазовый анализ с целью идентификации кристаллических включений и молекулярный анализ методами колебательной спектроскопии (КР- и ИК-спектроскопия). Полноценная атрибуция может быть сделана только с привлечением дополнительной информации о происхождении картины и типичных для различных исторических периодов и художественных школ пигментах и вспомогательных компонентах.

КР-спектроскопия достаточно широко применяется для исследования объектов культурного наследия, включая произведения живописи [37, 38]. SERS-спектроскопия также используется в таких исследованиях для идентификации органических компонентов в произведениях живописи [39—41]. Примером успешной реализации SERS-спектроскопии для идентификации органических пигментов в объектах живописи может служить результат для малахитового зеленого (рис. 3): применение вытянутых НЧ Au (“наностержней”) как минимум на порядок повышает уровень сигнала КР. С использованием стандартной аппаратуры для регистрации КР и SERS возможна идентификация пигмента на основе анализа пробы массой ~1 мкг. Значительная часть художественных пигментов представляет собой неорганические соединения в виде кристаллитов размером от сотен нанометров до 10 мкм. Применение неорганических пигментов объясняется прежде всего их высокой фотохимической стойкостью по сравнению с органическими пигментами, а также доступностью в составе минералов. Размер кристаллитов в таких пигментах определяется, с одной стороны, возможностями изготовления путем размалывания, а с другой — условиями для рассеяния света. До начала XXI в. на протяжении примерно трех десятилетий ГКР исследовалось только для органических молекул. Существенно, что типичный размер молекул составляет несколько нанометров, т. е. на порядок меньше размера типичных НЧ или неоднородностей в металлодиэлектрических наноструктурах. Только в 2009 г. началось систематическое исследование в области SERS-спектроскопии для полупроводниковых нанокристаллов, размер которых соизмерим с размером молекул и намного меньше размера металлических нанобъектов, используемых для усиления вторичного излучения [42—45]. В работе [45] ГКР для нанокристаллов ZnO позволило предложить их в качестве нерезонансной узкополосной метки для детектирования биомолекул вместо традиционно используемых широкополосных флуоресцентных меток, требующих определенной длины волны возбуждения. В этот период возникает закономерный вопрос: можно ли распространить SERS-спектроскопию на кристаллиты большего размера? Для его решения нами поставлены и успешно реализованы эксперименты сначала для модельных, лабораторных, а затем и для реальных, художественных образцов микрокристаллических пигментов. В первых экспериментах для покрытых золотом и серебром нанотекстурированных Si-Ge-подложек

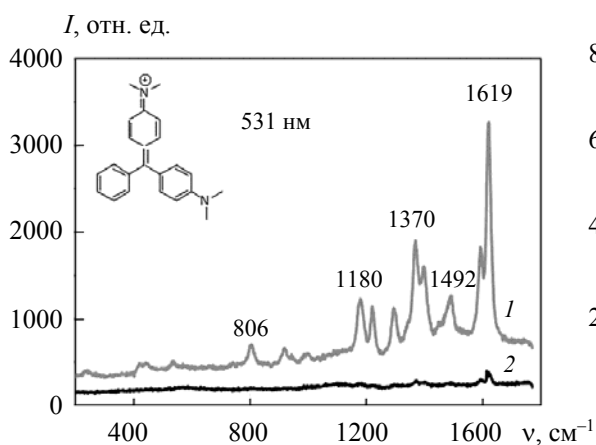


Рис. 3. Усиленное (1) и обычное КР (2) для пигмента малахитовый зеленый, полученное с помощью Au-наностержней

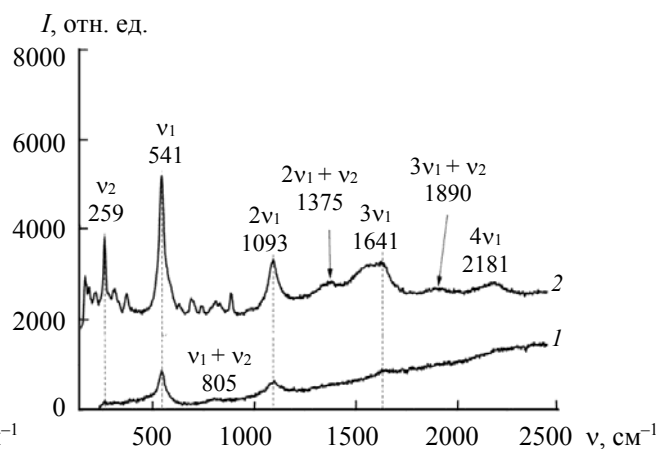


Рис. 4. КР-спектр микрокристаллического ультрамарина *in vitro* (в капилляре) (1) и спектр SERS с использованием металлизированной нанотекстурированной Si-Ge-подложки (2)

реализовано усиление сигнала КР на 1—2 порядка от микрокристаллов ультрамарина (рис. 4) [46, 47]. Для непокрытой металлом подложки КР-спектр ультрамарина не регистрируется на фоне шумов; кроме многократного ($>10^2$ раз) усиления сигнала видно присутствие обертонов и комбинационных мод. Впоследствии были реализованы SERS-эксперименты еще для 19 микрокристаллических неорганических пигментов, используемых в живописи (табл. 1) [46—53], и составлен общий банк SERS-спектров для них [51]. Во всех случаях относительно легко достигается увеличение сигнала КР до 10 раз, в ряде случаев до 100 раз. Предложена интерпретация полученных результатов, в которой микрокристалл размером несколько микрометров окружен наночастицами размером 20—60 нм, каждая из которых (в соответствии с рис. 1 и 2) усиливает КР в приповерхностной области с затуханием в глубину. В результате значительный эффект SERS сохраняется до размера кристаллитов несколько микрон. Дополнительное усиление сигнала КР можно получить, используя сэндвич-конфигурацию, в которой тонкий слой аналита располагается между двумя слоями металлических НЧ [53].

Т а б л и ц а 1. SERS-спектроскопия неорганических микрокристаллов в объектах живописи

Пигмент	Длина волны, нм	Нано-структуры	Литература
Анализ (TiO ₂)	488	Au	[50, 51]
Азурит (2CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂)	488, 531	Au	[49—51]
Кадмий желтый (CdS)	488	Au	[50, 51, 53]
Лазурь (CoO·nSnO ₂)	488, 531	Au, Ag	[50, 51, 53]
Мел (CaCO ₃)	488	Au	[50, 52]
Хром зеленый (Cr ₂ O ₃)	488	Au	[50]
Хром желтый (PbCrO ₄)	488	Au	[50]
Киноварь (HgS)	632.8	Ag/Si/Ge Au/Si/Ge	[48, 50]
Кобальта титанат зеленый (Co ₂ TiO ₄)	531	Au, Ag	[51]
Глауконит (K[(Al ^{III} , Fe ^{III})(Fe ^{II} , Mg ^{II})] ₂ (AlSi ₃ Si ₄)O ₁₀ (OH) ₂)	488	Au	[51]
Малахитовый (CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂)	531	Au, Ag	[51]
Оксид свинца (PbO)	488	Au	[50, 51]
Празеодим желтый ((Zr, Pr)SiO ₄)	531	Au, Ag	[51]
Рутил (TiO ₂)	488	Au	[51, 53]
Ультрамарин голубой (Na ₈ [Al ₆ Si ₆ O ₂₄]Sn)	488, 531	Au, Ag Au/Si/Ge Ag/Si/Ge	[32, 46, 47, 49]
Ультрамарин фиолетовый (Na ₈ [Al ₆ Si ₆ O ₂₄]Sn)	531	Au, Ag	[51]
Виридиан Cr ₂ O ₃ ·H ₂ O	531	Au, Ag	[51]
Цинковые белила (ZnO)	531	Au, Ag	[51]
Гематит (Fe ₂ O ₃)	531	Al	Настоящая работа
Сурик (Pb ₃ O ₄)	531	Al	Настоящая работа

На рис. 5 показан пример использования SERS-спектроскопии для конкретного образца живописи из коллекции музея древнебелорусской культуры НАН Беларуси. Демонстрируется идентификация четырех неорганических пигментов, причем для двух из них (сурика и гематита) SERS-анализ применен впервые. Понятно, что SERS-методика не исчерпывает возможностей спектрального анализа для исследования объектов культурного наследия. При комплексном исследовании она дополняется атомным спектральным анализом, например, с помощью мобильного двухимпульсного лазерного спектрометра, разработанного в Институте физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси [54—56].

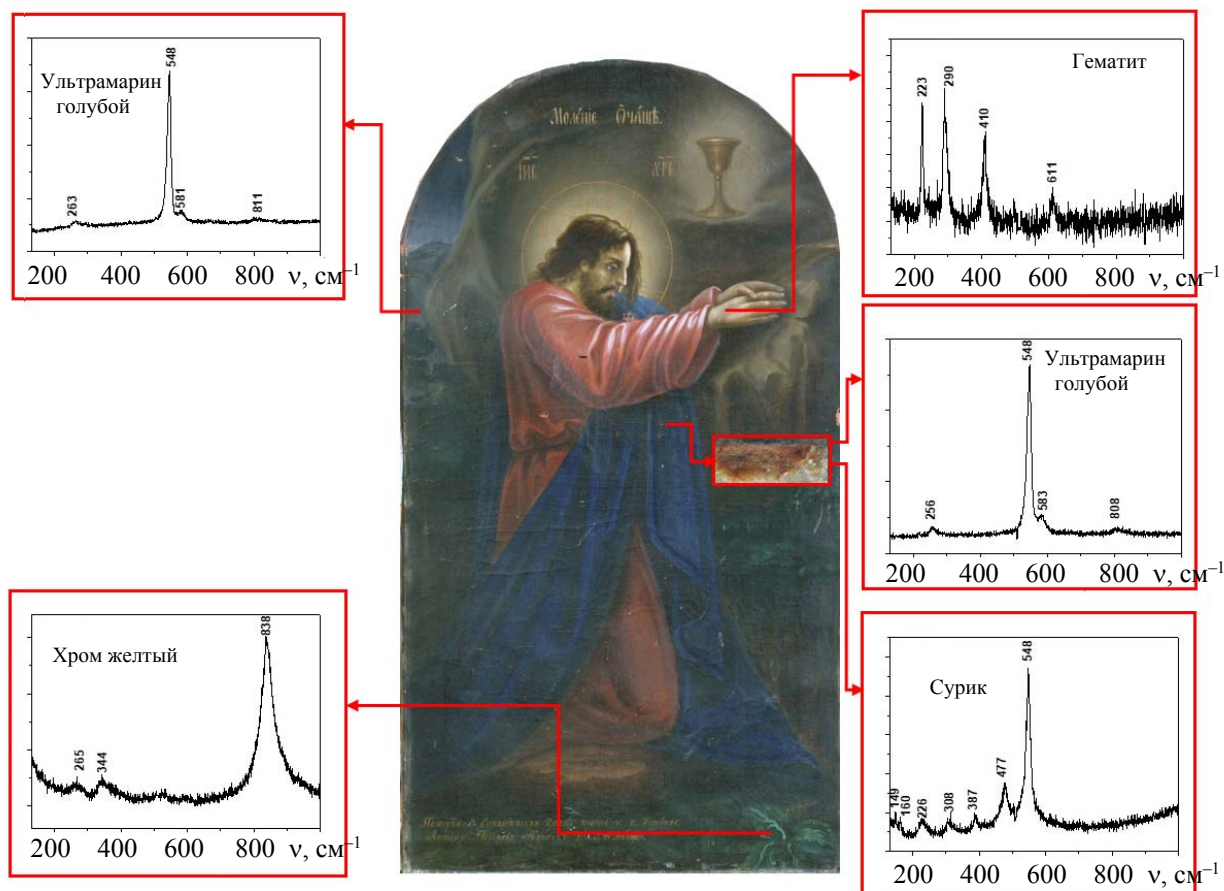


Рис. 5. Детектирование методом ГКР неорганических пигментов в иконе Ж. Е. Шорохова "Моление о чаше" (1882 г.) из д. Жировичи (Сынковичи) Слонимского района Гродненской обл. (из коллекции музея древнебелорусской культуры НАН Беларуси)

Закключение. Введение модифицированной локальной плотности фотонных состояний на частоте вторичного излучения в теорию усиленного металлическими наночастицами комбинационного рассеяния света позволяет корректно описать это явление и создает возможность для расчета вероятности и интенсивности рассеяния по аналогии с вероятностью спонтанных переходов и интенсивностью фотолуминесценции. Корректный учет модифицированной локальной плотности фотонных состояний объясняет факторы усиления для различных колебательных мод и длин волн возбуждающего излучения, включая известные в практике SERS-спектроскопии антистоксовы аномалии. На основе исследования 20 различных пигментов показано, что применение SERS-спектроскопии эффективно для идентификации неорганических художественных кристаллических пигментов и может быть реализовано с использованием проб массой от 1 мкг.

Настоящая работа посвящена 110-й годовщине со дня рождения академика Б. И. Степанова — одного из основателей белорусской оптической школы, внесшего большой вклад в развитие колебательной спектроскопии в Беларуси.

- [1] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, ГИТТЛ (1949)
- [2] M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuilaan. Chem. Phys. Lett., **26** (1974) 163—166
- [3] K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld. Chem. Rev., **99** (1999) 2957—2976
- [4] B. Sharma, R. R. Frontiera, A. I. Henry, E. Ringe, R. P. Van Duyne. Mater. Today, **15** (2012) 16—25
- [5] N. Strekal, A. Maskevich, S. Maskevich, J. C. Jardillier, I. Nabiev. Biopolymers, **57** (2000) 325—328
- [6] A. M. Michaels, J. Jiang, L. Brus. J. Phys. Chem. B, **104** (2000) 11965—11971
- [7] P. A. Mosier-Boss. Nanomaterials, **7** (2017) 142—171

- [8] J. Langer, D. Jimenez de Aberasturi, J. Aizpurua, R. A. Alvarez-Puebla, B. Auguie, J. J. Baumberg, G. C. Bazan, S. E. Bell, A. Boisen, A. G. Brolo, J. Choo. *ACS Nano*, **14** (2019) 28—117
- [9] A. K. Sarychev, A. Sukhanova, A. V. Ivanov, I. V. Bykov, N. V. Bakholdin, D. V. Vasina, V. A. Gushchin, A. P. Tkachuk, G. Nifontova, P.S. Samokhvalov, A. Karaulov, I. Nabiev. *Biosensors*, **12** (2022) 300—310
- [10] Y. Liu, Y. Zhang, M. Tardivel, M. Lequeux, X. Chen, W. Liu, J. Huang, H. Tian, Q. Liu, G. Huang, R. Gillibert. *Plasmonics*, **15** (2020) 743—752
- [11] A. Y. Panarin, I. A. Khodasevich, O. L. Gladkova, S. N. Terekhov. *Appl. Spectr.*, **68** (2014) 297—306
- [12] O. S. Kulakovich, E. V. Shabunya-Klyachkovskaya, A. S. Matsukovich, K. Rasool, K. A. Mahmoud, S. V. Gaponenko. *Opt. Exp.*, **24** (2016) A174—A179
- [13] Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications, Eds. K. Kneipp, M. Moskovits, H. Kneipp, Springer Science & Business Media (2006)
- [14] S. V. Gaponenko. *Phys. Rev. B*, **65** (2002) 140303
- [15] В. С. Зуев, А. В. Францессон. *Опт. и спектр.*, **93** (2002) 117—127 [V. S. Zuev, A. V. Frantsesson. *Opt. and Spectr.*, **93** (2002) 108—117]
- [16] E. M. Purcell. *Phys. Rev.*, **69** (1946) 681—681
- [17] S. V. Gaponenko. *J. Nanophotonics*, **8** (2014) 087599
- [18] S. Guddala, S. A. Kamanoor, A. Chiappini, M. Ferrari, N.R. Desai. *J. Appl. Phys.*, **112** (2012) 084303
- [19] K. Inoue, H. Oda, A. Yamanaka, N. Ikeda, H. Kawashima, Y. Sugimoto, K. Asakawa. *Phys. Rev. A*, **78** (2008) 011805
- [20] H. Sumikura, E. Kuramochi, H. Taniyama, M. Notomi. *Appl. Phys. Lett.*, **102** (2013) 231110
- [21] S. V. Gaponenko, D. V. Guzatov. *Proc. IEEE*, **108** (2020) 704—720
- [22] Y. Chen, K. Munechika, I. Jen-La Plante, A. M. Munro, S. E. Skrabalak, Y. Xia, D. S. Ginger, *Appl. Phys. Lett.*, **93** (2008) 053106
- [23] V. V. Klimov, M. Ducloy, V. S. Letokhov. *Euro. Phys. J. D*, **20** (2002) 133—148
- [24] G. D'Aguanno, N. Mattiucci, M. Centini, M. Scalora, M. J. Bloemer. *Phys. Rev. E*, **69** (2004) 057601
- [25] P. Bharadwaj, B. Deutsch, L. Novotny. *Adv. Opt. Photon.*, **1** (2009) 438—483
- [26] A. E. Krasnok, A. E. Miroshnichenko, P. A. Belov, Y. S. Kivshar. *Opt. Exp.*, **20** (2012) 20599—20604
- [27] S. V. Gaponenko, P. M. Adam, D. V. Guzatov, A. O. Muravitskaya, *Sci. Reports*, **9** (2019) 7138—7146
- [28] Д. В. Гузатов. Влияние нанообъектов сложной конфигурации на характеристики спонтанного испускания атомов и молекул, дис. ... д-ра физ. мат. наук, Гродно (2019)
- [29] D. V. Guzatov, S. V. Vaschenko, V. V. Stankevich, A. Ya. Lunevich, Y. F. Glukhov, S. V. Gaponenko. *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 10723—10733
- [30] S. V. Gaponenko, D. V. Guzatov. *Chem. Phys. Lett.*, **477** (2009) 411—414
- [31] E. V. Klyachkovskaya, D. V. Guzatov, N. D. Strekal, S. V. Vaschenko, A. N. Harbachova, M. V. Belkov, S. V. Gaponenko. *J. Raman Spectr.*, **43** (2012) 741—744
- [32] A. Romyantseva, S. Kostcheev, P. M. Adam, S. V. Gaponenko, S. V. Vaschenko, O. S. Kulakovich, A. A. Ramanenka, D. V. Guzatov, D. Korbutyak, V. Dzhagan, A. Stroyuk. *ACS Nano*, **7** (2013) 3420—3426
- [33] В. В. Климов. Наноплазмоника, Москва, Физ-мат. лит. (2009)
- [34] S. V. Gaponenko, D. V. Guzatov, N. D. Strekal. *J. Phys. Chem. C*, **125** (2021) 27654—27660
- [35] Y. C. Chen, G. Bahl. *Optica*, **2** (2015) 893—899
- [36] Технология, исследование и хранение произведений станковой и настенной живописи, под ред. Ю. И. Гренберга, Москва, Изобразительное искусство (1987)
- [37] J. M. Madariaga. *Anal. Meth.*, **7** (2015) 4848—4876
- [38] P. Vandenabeele, H. G. Edwards, L. Moens. *Chem. Rev.*, **107** (2007) 675—686
- [39] K. Chen, K.-C. Vo-Dinh, F. Yan, M. B. Wabuyele, T. Vo-Dinh. *Anal. Chim. Acta*, **569** (2006) 234—237
- [40] K. L. Wustholz, C. L. Brosseau, F. Casadio, R. P. Van Duyne. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11** (2009) 7350—7359

- [41] C. L. Brosseau, K. S. Rayner, F. Casadio, C. M. Grzywacz, R. P. Van Duyne. *Anal. Chem.*, **81** (2009) 7443—7447
- [42] A. G. Milekhin, L. L. Sveshnikova, T. A. Duda, N. V. Surovtsev, S. V. Adichtchev, Yu. M. Azhniuk, C. Himcinschi, M. Kehr, D. R. T. Zahn. *J. Phys., Conf. Ser.*, **245** (2010) 012045
- [43] J. T. Hugall, J. J. Baumberg, S. Mahajan. *Appl. Phys. Lett.*, **95** (2009) 141111
- [44] M. V. Chursanova, V. M. Dzhagan, V. O. Yukhymchuk, O. S. Lytvyn, M. Ya. Valakh, I. A. Khodasevich, D. Lehmann, D. R. T. Zahn, C. Waurisch, S. G. Hickey. *Nanoscale Res. Lett.*, **5** (2010) 403—409
- [45] A. Rumyantseva, S. Kostcheev, P. M. Adam, S. V. Gaponenko, S. V. Vaschenko, O. S. Kulakovich, A. A. Ramanenka, D. V. Guzatov, D. Korbutyak, V. Dzhagan, A. Stroyuk. *ACS Nano*, **7** (2013) 3420—3426
- [46] E. Klyachkovskaya, N. Strekal, I. Motevich, S. Vaschenko, A. Harbachova, M. Belkov, S. Gaponenko, Ch. Dais, H. Sigg, T. Stoica, D. Grutzmacher. *Plasmonics*, **6** (2011) 413—418
- [47] Е. В. Клячковская, Н. Д. Стрекаль, И. Г. Мотевич, С. В. Ващенко, М. Я. Валах, А. Н. Горбачева, М. В. Бельков, С. В. Гапоненко. *Опт. и спектр.*, **110** (2011) 53—59 [E. V. Klyachkovskaya, N. D. Strekal, I. G. Motevich, S. V. Vashchenko, M. Ya. Valakh, A. N. Gorbacheva, M. V. Belkov, S. V. Gaponenko. *Opt. and Spectr.*, **110** (2011) 48—54]
- [48] Е. В. Шабуня-Клячковская, С. В. Гапоненко, С. В. Ващенко, В. В. Станкевич, Н. П. Степина, А. С. Мацукович. *Журн. прикл. спектр.*, **81** (2014) 378—382 [E. V. Shabunya-Klyachkovskaya, S. V. Gaponenko, S. V. Vaschenko, V. V. Stankevich, N. P. Stepina, A. S. Matsukovich. *J. Appl. Spectr.*, **81** (2014) 399—403]
- [49] E. Shabunya-Klyachkovskaya, O. Kulakovich, S. Vaschenko, D. Guzatov, S. Gaponenko. *Eur. J. Sci. Theol.*, **12**, N 3 (2016) 211—220
- [50] Е. В. Шабуня-Клячковская, Е. В. Корза, Л. Л. Троцюк, А. С. Мацукович, О. С. Кулакович. *Опт. и спектр.*, **122**, N 1 (2017) 66—70
- [51] E. V. Shabunya-Klyachkovskaya, O. S. Kulakovich, S. V. Gaponenko. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectr.*, **222** (2019) 117235
- [52] O. Kulakovich, E. Shabunya-Klyachkovskaya, L. Trotsiuk, A. Matsukovich, Y. Korza. *J. Raman Spectr.*, **50**, N 7 (2019) 936—944
- [53] О. С. Кулакович, Е. В. Шабуня-Клячковская, А. С. Мацукович, Л. Л. Троцюк, С. В. Гапоненко. *Журн. прикл. спектр.*, **83**, № 5 (2016) 824—828 [O. S. Kulakovich, E. V. Shabunya-Klyachkovskaya, A. S. Matsukovich, L. L. Trotsiuk, S. V. Gaponenko. *J. Appl. Spectr.*, **83** (2016) 860—863]
- [54] E. V. Shabunya-Klyachkovskaya, O. S. Kulakovich, A. G. Mitskevich, Y. F. Moiseev, V. V. Kiris, A. S. Matsukovich, A. G. Karoza, L. L. Sysoeva, M. V. Belkov. *J. Cult. Heritage*, **28** (2017) 158—163
- [55] Е. В. Клячковская, Н. М. Кожух, В. А. Розанцев, С. В. Гапоненко. *Журн. прикл. спектр.*, **72**, № 3 (2005) 348—351 [E. V. Klyachkovskaya, N. M. Kozhukh, V. A. Rozantsev, S. V. Gaponenko. *J. Appl. Spectr.*, **72** (2005) 371—375]
- [56] Е. В. Шабуня-Клячковская, В. В. Кирис, А. Н. Шимко, М. В. Бельков, С. Н. Райков. *Журн. прикл. спектр.*, **80** (2014) 920—927 [E. V. Shabunya-Klyachkovskaya, V. V. Kiris, A. N. Shimko, M. V. Belkov, S. N. Raikov. *J. Appl. Spectr.*, **80** (2014) 922—929]