

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ АНАЛИЗА СОСТАВА КРАСОЧНЫХ СЛОЕВ ЖИВОПИСИ МЕТОДОМ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

О. С. Кулакович

УДК 543.42

Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь;
e-mail: o.kulakovich@ifanbel.bas-net.by

(Поступила 19 января 2023)

Разработаны и оптимизированы методы пробоподготовки для использования наночастиц золота в качественном анализе красочных слоев объектов живописи методом гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР). Применение плазмонных наночастиц для ГКР-анализа художественных материалов в реальных объектах живописи позволяет значительно снизить люминесцентный фон, обусловленный присутствием органических связующих красочного слоя, и наряду с многократным усилением интенсивности КР-линий хромофорных групп приводит к повышению соотношения сигнал/шум. Методики успешно опробованы на красочных слоях 12 произведений станковой живописи XVI—XIX вв. при тесном сотрудничестве с музеями Республики Беларусь, могут систематически применяться в искусствоведческой экспертизе для идентификации состава красок и атрибуции объектов культурного наследия.

Ключевые слова: гигантское комбинационное рассеяние света, наночастица золота, пигмент, живопись, плазмоника.

Sample preparation methods have been developed and adapted for using gold nanoparticles in the qualitative analysis of paint layers composition with the surface-enhanced Raman scattering (SERS) method. The use of plasmonic nanoparticles for the SERS analysis of art materials in real objects of painting can significantly reduce the luminescent background caused by the presence of organic binders of the paint layer, and, along with multiple amplification of the chromophore Raman line's intensities, leads to an increase in the signal-to-noise ratio. The techniques are successfully tested on the paint layers of 12 easel paintings of the XVI—XIX centuries in close cooperation with the museums of the Republic of Belarus, can be systematically used in art history expertise for identification of the composition of paints and attribution of cultural heritage objects.

Keywords: surface-enhanced Raman scattering, gold nanoparticle, pigment, painting, plasmonic.

Введение. Наночастицы (НЧ) благородных металлов активны в усилении сигнала комбинационного рассеяния (КР) адсорбированных молекул, называемом гигантским КР (ГКР). Данный процесс обусловлен тремя механизмами. Первый заключается в увеличении интенсивности электромагнитного поля за счет генерации локальных поверхностных плазмонов на поверхности НЧ, что приводит к более эффективному возбуждению исследуемой молекулы [1], второй обусловлен спектральным перераспределением плотности фотонных состояний. Оба механизма в разной степени могут усиливать различные полосы в спектрах ГКР, однако не могут способствовать появлению новых полос по сравнению с КР-спектрами [2]. Третий, химический механизм, может привести к появлению новых линий в спектрах ГКР и ангармонизму молекулярных колебаний [3] в результате формирующихся связей между аналитом и металлом. ГКР как метод колебательной спектроскопии характеризуется

APPLICATION OF PLASMONIC NANOPARTICLES FOR THE COMPOSITION ANALYSIS OF PAINT LAYERS BY SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING

O. S. Kulakovich (B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: o.kulakovich@ifanbel.bas-net.by)

высокой чувствительностью и позволяет регистрировать сигнал даже от одиночных молекул [4], однако не находит широкого практического применения в аналитической спектроскопии. Основные причины — неспецифическое усиление сигнала, смещение и появление новых полос в спектре ГКР по сравнению со спектрами КР. В связи с этим одной из наиболее перспективных областей применения спектроскопии ГКР в реальной аналитической практике является качественный анализ, например, в искусствоведении. В частности, идентификация пигментов в составе красок помогает определить срок создания предметов культурного наследия и подобрать материалы для реставрации.

Со времени обнаружения ГКР в 1974 г. [5] его применение сводилось к детектированию низких концентраций молекул и нанокристаллов, систематического исследования неорганических микрокристаллических веществ методом ГКР не проводилось. Считалось, что плазмонные эффекты не вносят существенного вклада в силу того, что частицы неорганических микрокристаллов на несколько порядков превышают размеры НЧ благородных металлов. В 2011—2014 гг. показана эффективность применения плазмонных пленок для усиления КР микрокристаллами киновари и ультрамарина [6—9]. Фактор усиления при использовании таких наноструктур достигал 10^5 — 10^6 .

В настоящей работе обобщены экспериментальные данные, полученные в центре “Нанопотоника” Института физики с 2015 г. по синтезу и применению золей золота для исследования красочных слоев произведений живописи. Золото выбрано в качестве ГКР-активного субстрата, поскольку оно является наиболее химически устойчивым к воздействию окружающей среды. Актуальна идентификация именно сине-зеленых неорганических пигментов, часто имеющих близкий элементный состав, но разную химическую формулу [10]. В таких случаях методы молекулярной спектроскопии для установления состава и структуры более предпочтительны, чем элементный анализ. Синие и зеленые пигменты поглощают в той же области оптического спектра, что и коллоидные НЧ золота. Это делает возможным более эффективное плазмонное возбуждение [11] и реализацию гигантского резонансного КР (ГРКР) с более высоким фактором усиления сигнала, чем ГКР [12].

Цель данной работы — оптимизация пробоподготовки образцов для ГКР-анализа красочных слоев живописи с точки зрения получения максимального сигнала. Художественные краски представляют собой сложную систему, состоящую из органических молекулярных и неорганических микрокристаллических пигментов, распределенных в связующем органической природы (клей, масло, смолы, воск и др.). Связующее препятствует прямому контакту металл-пигмент и дает собственный фоновый люминесцентный сигнал, что затрудняет регистрацию КР-спектров. С этой точки зрения важно оптимизировать процесс: от выбора типа плазмонных НЧ, стабилизатора на их поверхности, растворителя до предварительной подготовки пробы красочного слоя и способа создания контакта металл-пигмент. Ряд НЧ золота сферической и вытянутой формы с различными типами лигандов-стабилизаторов и в растворителях разной природы рассмотрены с точки зрения получения максимального сигнала ГКР и соотношения сигнал/шум, а также ускорения процесса пробоподготовки.

Методика эксперимента. Синтез НЧ золота (НЧ Au) сферической формы осуществлен по методике цитратного восстановления золотохлористоводородной кислоты [13]. Анизотропные НЧ Au (наностержни) получены методом опосредованного роста зародышей [14]. Формирование частиц ядро-оболочка Au-Ag осуществляли добавлением нитрата серебра и аскорбиновой кислоты к наностержням (НС) Au по методике [15]. Для получения НЧ Au в органической фазе 27.35 мг (0.05 ммоль) тетраоктаммония бромида (ТОАВ), растворенного в 20 мл хлороформа или толуола, добавляли к 5 мл 2 мМ (0.01 ммоль) HAuCl_4 с образованием двухфазной смеси. После 15—20 мин интенсивного перемешивания наблюдался полный перенос ионов золота из водной фазы в хлороформ, о чем свидетельствовало появление оранжевой окраски фазы хлороформа. После удаления водной фазы в реакционную смесь быстро вносили 550 мкл 0.2 М (0.11 ммоль) свежеприготовленного ледяного NaBH_4 в 1 М NaOH и энергично перемешивали. При использовании в качестве стабилизаторов цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) или поливинилпирролидона (ПВП, $M_w = 55\ 000$) их дополнительно вносили в раствор перед добавлением восстановителя [16, 17].

Отработка и оптимизация методов пробоподготовки проводились на ряде красителей и пигментов как органической (малахитовый зеленый, митоксантрон, метиленовый синий, ализарин, фталоцианиновый синий и др.), так и неорганической природы (сухие коммерческие пигменты и краски, образцы красочных слоев, отобранных с поверхности произведений станковой живописи).

Подготовка образцов проводилась следующим образом. На первом этапе связующее красочных слоев удаляли из образцов промыванием навески поочередно в спирте и хлороформе при небольшом нагревании. После каждого цикла растворения проводилось центрифугирование полученных суспен-

зий в течение 2 мин с целью отделения пигментов от растворов связующего. На следующем этапе готовилась суспензия экстрагированных пигментов в хлороформе, которую наносили непосредственно на чистые предметные стекла и высушивали в горизонтальном положении при комнатной температуре. На заключительной стадии гидрозоль золота наносили поверх слоя красителей и также высушивали при комнатной температуре. Дополнительно тестировали другие варианты создания контакта металл-краситель: нанесение приготовленных суспензий пигментов в объеме 3 мкл на заранее подготовленные ГКР-активные подложки, представляющие собой электростатически иммобилизованные НЧ на стекле [18]; нанесение капли суспензии аналита между металлизированной подложкой и верхним слоем коллоидных НЧ [19]. Органозолы золота наносили непосредственно на отобранный образец красочного слоя без предварительного промывания растворителями.

Спектры поглощения в области 350–800 нм зарегистрированы с помощью спектрофотометра Cary-500 Scan (Varian, США). Для регистрации ГКР-спектров образцов применялось следующее оборудование: спектрограф (Solar TII S3901, США), оснащенный дифракционной решеткой 1200 штр./мм и ПЗС-матрицей (Princeton Instruments, США), охлаждаемой жидким азотом. В качестве источников возбуждения использованы Nd:LSB ($\lambda_{\text{возб}} = 531$ нм, $P_{\text{макс}} = 5.5$ мВт) и He-Ne-лазеры ($\lambda_{\text{возб}} = 632.8$ нм, $P_{\text{макс}} = 1.1$ мВт); спектрометр Renishaw, оснащенный Nd:YAG-лазером ($\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм, $P_{\text{макс}} = 2.3$ мВт), He-Ne-лазером ($\lambda_{\text{возб}} = 632.8$ нм, $P_{\text{макс}} = 2$ мВт), диодным лазером HPNIR785 ($\lambda_{\text{возб}} = 785$ нм, $P_{\text{макс}} = 16$ мВт), а также оптическим микроскопом и дифракционными решетками 1200 штр./мм; спектрометр Nanoflex (Solar LS, Беларусь), оснащенный аргоновым лазером (488 нм), оптическим микроскопом Olympus 100 \times , дифракционной решеткой 1200 штр./мм и ПЗС-детектором. Время накопления сигнала 60 с. Изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получены с помощью микроскопа Hitachi S-806TEM/SEM.

Результаты и их обсуждение. Поскольку коэффициент усиления КР зависит от расстояния между металлическими НЧ и аналитом [20], необходимо создать условия максимального контакта анализируемого пигмента с металлическими НЧ для получения эффективного ГКР-сигнала на практике. Прямое нанесение капли водного коллоидного раствора на образец красочного слоя, отобранного с поверхности картины, не является продуктивным [17], поскольку в красочных слоях живописи микрочастицы пигментов распределены в связующем, который дает люминесцентный фон и препятствует контакту микрочастиц и молекул краски с НЧ. По этой причине протестировано две стратегии: предварительная промывка пробы красочного слоя органическими растворителями и последующее применение коллоидных НЧ Au, полученных из гидрозолей; непосредственное нанесение органозолей золота на отобранную пробу красочного слоя. Методики получения органозолей золота, основанные на методе Бруста [21], требуют модификации, поскольку применение в качестве стабилизатора 1-додекантиола, имеющего длинную углеводородную цепь и связанного с НЧ Au прочной ковалентной связью, препятствует идентификации аналита. Поэтому необходимо подобрать стабилизатор с меньшей длиной углеводородной цепи, не проявляющий собственные колебательные линии в диапазоне частот, характерном для пигментов. Протестировано несколько органических растворителей в качестве дисперсионной среды органозолей золота.

На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения частиц золота различных размеров и формы, а также биметаллических частиц Au-Ag, применяемых в качестве ГКР-активных плазмонных наноструктур. Спектры поглощения применяемых в эксперименте гидрозолей [15] и органозолей золота [16, 22] с различными типами стабилизаторов приведены на рис. 2. Следует отметить, что все синтезированные золи седиментационно устойчивы на протяжении нескольких месяцев, за исключением золя Au-ТОАБ в хлороформе, при синтезе которого сначала формировались фрактальные агрегаты (рис. 1, д), а через 10 мин после синтеза НЧ полностью выпадали в осадок. Это связано с большей полярностью хлороформа по сравнению с толуолом, применяемым обычно при синтезе органозолей по методу Бруста [21], и использованием более слабого стабилизатора ТОАБ вместо ЦТАБ. Данные по эффективности рассматриваемых типов металлических НЧ в ГКР-спектроскопии красителей, пигментов и оптимизации процесса пробоподготовки представлены в табл. 1.

Гидрозолы. Наностержни золота представляют интерес для применения в качестве ГКР-активной фазы в связи с возможностью оптической подстройки положения полосы продольных плазмонов и возможного вклада эффекта “светящегося острия” в общее усиление электромагнитного поля [23]. Ранее было показано, что эффективность ГКР выше при адсорбции аналита на агрегатах из НС золота, чем на агрегатах сферических НЧ Au [24]. Сообщалось о многократном повышении ГКР-активности НС при изменении длины волны возбуждения с 488 до 785 нм, связанном с 10-кратным пре-

вышением интенсивности поля продольной моды в сравнении с поперечной модой [25]. Установлено, что перекрытие линии возбуждения с продольным поверхностным резонансом способствует дополнительному усилению в $10\text{--}10^2$ раз [26, 27]. В связи с этим предположено, что вытянутые биметаллические НЧ Au-Ag, характеризующиеся двумя и более плазмонными резонансами в видимой области спектра, более эффективны для широкого спектра красителей, чем сферические и вытянутые НЧ Au. Данные табл. 1 позволяют сравнить эффективность гидрозолей золота для ГКР-красителей и пигментов различной природы и оптических характеристик. Обнаружено, что НС золота более эффективны по сравнению с НЧ Au сферической формы при возбуждении в ИК-области 785 нм, соответствующей продольному плазмонному резонансу НС [28]. В то же время проявилась меньшая ГКР-активность НС, чем у наносфер, при возбуждении 532 нм в области плазмонного резонанса сферических частиц и поперечного резонанса НС. Это может быть связано с равномерным усилением электромагнитного поля во всех направлениях вблизи сферической НЧ, что является более универсальным вариантом при случайной адсорбции молекул в отличие от анизотропного НС, интенсивность поля которого максимальна на концах НС и только при возбуждении длинноволновым светом.

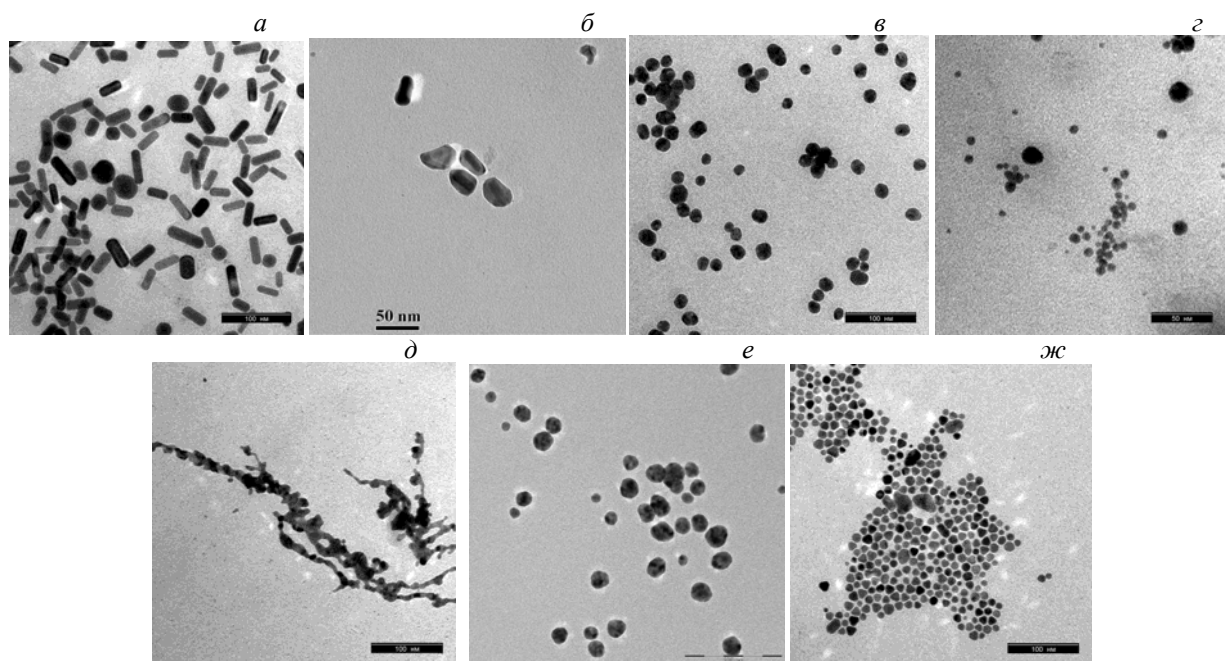


Рис. 1. ПЭМ-изображения НЧ Au, применяемых в качестве ГКР-активной фазы для получения спектров ГКР органических красителей и неорганических микрокристаллов: Au-ЦТАБ гидрозоль [15] (а), Au-Ag-ЦТАБ гидрозоль [15] (б), Au-цитратный гидрозоль (в), Au-ТОАБ в толуоле [22] (з), Au-ТОАБ в хлороформе [17] (д), Au-ПВП в хлороформе [16] (е), Au-ЦТАБ в хлороформе (жс)

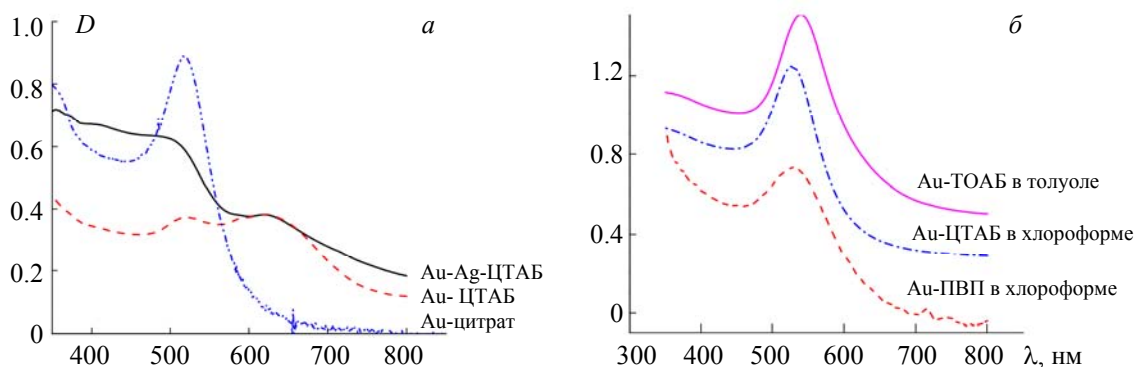


Рис. 2. Спектры поглощения золей золота: а — гидрозоли [15], б — органозоли [16, 22]

На поверхности НС Au и НС Au-Ag находится адсорбированный бислоем ЦТАБ толщиной 3.2 нм, который может замещаться молекулами красителя, но является препятствием для контакта металлической частицы с поверхностью микрокристаллического пигмента. Поэтому НС Au и НС Au-Ag, покрытые ЦТАБ, не эффективны для получения ГКР микрокристаллов неорганической природы [29], соответственно, осуществлено замещение ЦТАБ на стабилизатор с меньшей длиной углеводородной связи, такой как L-цистеин.

Т а б л и ц а 1. Результаты по оптимизации пробоподготовки и применению наночастиц золота в ГКР-спектроскопии красочных слоев

Тип плазмонных НЧ	Стабилизатор	Растворитель	Органические красители	Неорганические пигменты	Образцы живописи	Примечание
Au наностержни	L-цистеин, ЦТАБ	вода	малахитовый зеленый, митоксантрон [27] метиленовый синий, ализарин [15]	ультрамарин, малахит [27]	—	Требуется предварительная промывка краски от связующих.
Au-Ag наночастицы	ЦТАБ	вода	метиленовый синий, ализарин [15]	—	—	Стабилизатор ЦТАБ мешает детекции неорганических микрокристаллических пигментов, требуется замена на L-цистеин.
Au сферы	цитрат	вода	[18, 29, 30]	[30]	9 произведений белорусской живописи XVI—XX вв. [30], в том числе из коллекции Национального художественного музея РБ и Национального Полоцкого музея	Наностержни эффективнее при возбуждении в ИК-области, наносферы – при возбуждении 532 нм [26].
Au сферы	ТОАБ	хлороформ	метиленовый синий, малахитовый зеленый, митоксантрон, фталоцианиновый синий в льняном масле [17]	ультрамарин, хромовый желтый в льняном масле [17]	“Трехручная Богородица” XIX в. [17] из коллекции Национального художественного музея РБ	Эффективны для ГКР-анализа как органических, так и неорганических пигментов, в том числе в составе красочных слоев реальных объектов живописи. Не требуется предварительной промывки от связующего.
Au сферы	ТОАБ	толуол	фталоцианиновый синий в льняном масле	охра [17]	“Портрет молодого человека” XVII в. [17], “Мадонна Одигитрия” XIX в. [22] из коллекции Национального художественного музея РБ	
Au сферы	ПВП	хлороформ	фталоцианиновый синий в льняном масле	ультрамарин, хромовый желтый в льняном масле	—	
Au сферы	ЦТАБ	хлороформ	не эффективно	—	—	Получен только ГКР-сигнал от стабилизатора ЦТАБ при анализе масляных неорганических красок, нет ГКР от пигментов

Применение биметаллических частиц Au-Ag позволяет за счет оболочки серебра существенно повысить эффективность плазмонного резонанса в области 400—500 нм [15] в дополнение к продольному резонансу НС Au в области ≥ 600 нм. По этой причине биметаллические частицы могут эффективно применяться в ГКР для широкого диапазона молекулярных красителей во всей области видимого спектра. В случае наносфер золота, стабилизированных цитратом натрия, можно дополнительно до 60 раз повысить ГКР-сигнал детектируемых молекул, применяя сэндвич-конфигурацию “НЧ Au–аналит–НЧ Au”, и до 14 раз, применяя конфигурацию “аналит под слоем НЧ Au” [30]. Это связано с увеличением количества плазмонных НЧ и “горячих точек”, предотвращением фотодегradации красителя при создании защитного слоя сверху, а также с влиянием плотности фотонных состояний и диэлектрической постоянной среды [2] на коэффициент усиления ГКР.

Органозоли. В случае ГКР-анализа проб, отобранных с поверхности красочных слоев реальных произведений живописи, НЧ Au, диспергированные в органической фазе, проявляются более эффективно по сравнению с НЧ Au в водной фазе при нанесении на пробу без стадии ее предварительной промывки. В качестве растворителей тестировали хлороформ и толуол, поскольку они способны эффективно растворять смолы, масла, краски [30]. В табл. 1 приведены данные об использовании в ГКР-спектроскопии зольей, отличающихся стабилизатором дисперсной фазы и природой дисперсионной среды. Сравнение ГКР-эффективности органозолой по отношению к коммерческой краске фталоцианиновый синий показано на рис. 3, а. Все три золя — Au-ТОАБ в толуоле, Au-ПВП в хлороформе и Au-ТОАБ в хлороформе — проявили ГКР-активность, однако максимальная интенсивность колебательных полос соответствовала применению Au-ТОАБ в хлороформе. Это может быть связано как с морфологией, формированием агрегатов НЧ при синтезе (рис. 1, д) и, соответственно, большим числом “горячих точек” для аналита, так и с минимальной толщиной стабилизатора на поверхности НЧ Au. Золь золота, стабилизированный ЦТАБ, не проявил ГКР-активности по отношению к красителю, зарегистрированы только ГКР-полосы молекул ЦТАБ [32]. Что касается природы растворителя, то золь в хлороформе более эффективен не только с точки зрения максимального сигнала ГКР пигмента, но и вследствие возможности регистрации ГКР-спектра льняного масла, которое является связующим в составе красочного слоя (рис. 3, б).

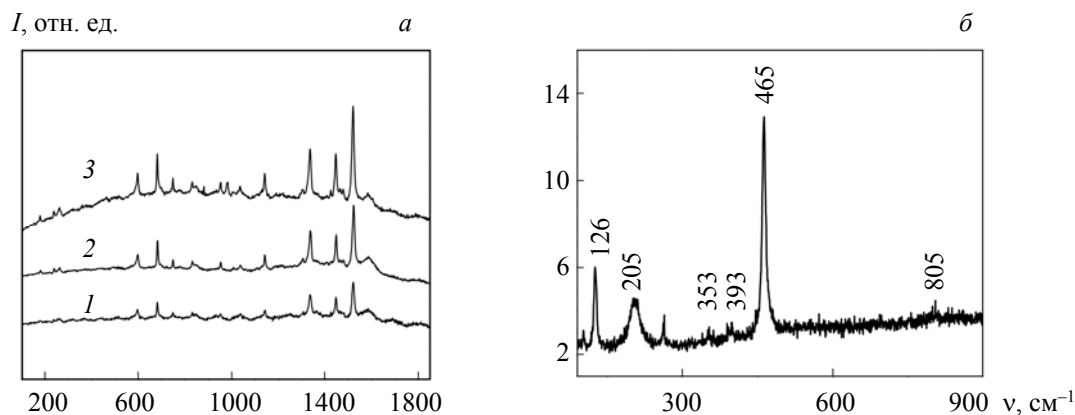


Рис. 3. ГКР-спектры: а — пигмента фталоцианинового синего, полученного с использованием НЧ Au в органических растворителях [31]: Au-ТОАБ в толуоле (1), Au-ПВП в хлороформе (2), Au-ТОАБ в хлороформе (3); б — льняного масла в составе красочного слоя, содержащего фталоцианиновый синий [17]

Применение плазмонных НЧ для ГКР-анализа красочных слоев станковой живописи. При тесном сотрудничестве с Национальным художественным музеем Республики Беларусь и Национальным Полоцким историко-культурным музеем-заповедником с 2015 по 2019 гг. разработаны процедуры пробоподготовки красочных слоев с применением НЧ Au в ГКР-спектроскопии для материаловедческой экспертизы произведений живописи и создана база данных ГКР-спектров пигментов, применявшихся в белорусской живописи XVI—XIX вв. [32, 33]. ГКР-активные НЧ апробированы при исследовании 12 произведений станковой живописи, в результате идентифицированы неорганические пигменты и наполнители красочных слоев.

Разработанные подходы показали эффективность при решении конкретных задач искусствоведения по атрибуции и реставрации художественных произведений. С применением вышеуказанных разработок, спектрально-аналитического оборудования Института физики НАН Беларуси и методов визуализации сохранности произведений живописи (фотофиксации в видимой, УФ- и ИК-областях спектра, рентгенографии), используемых в физико-химической лаборатории Национального художественного музея, проведено комплексное исследование пяти произведений культурного наследия. Установлены состав красок, используемых в белорусской живописи XVI—XIX вв., сроки реставрационных вмешательств в икону “Богоматерь Умиление” [32]. Результаты, полученные при сотрудничестве с Национальным Полоцким историко-культурным музеем, позволили определить нижнюю временную границу возможного создания произведений “Портрет Адама Мицкевича”, “Натюрморт” XIX в., а также различить натуральные и синтетические пигменты в произведении “Натюрморт” [33].

Заключение. Проведена оптимизация методик ГКР-анализа образцов художественных материалов — выбор типа ГКР-активных наночастиц, способа осаждения аналита, предварительной подготовки пробы микрокристаллов. Наиболее эффективными с точки зрения максимального ГКР-сигнала и соотношения сигнал/шум оказались методики с использованием цитратного золя золота и предварительным промыванием пробы красочного слоя в органических растворителях, а также с использованием наночастиц золота, покрытых тетраактаммонием бромидом, в хлороформе. Наночастицы золота в органической фазе значительно упрощают процедуру пробоподготовки и являются перспективными для дальнейшей разработки неразрушающих методов анализа произведений живописи с помощью ГКР-спектроскопии. Неразрушающие способы анализа в сочетании с мобильными ГКР-спектрометрами, а также создание наиболее полных баз данных ГКР-спектров компонентов красочных слоев актуальны для дальнейшего развития данного направления и более широкого внедрения в искусствоведческую практику. Возможность идентификации органических пигментов наряду с неорганическими и установление природы связующего являются демонстрацией универсальности предложенных методик, т. е. применимости для идентификации материалов различной природы в составе красочного слоя, при этом проба, отбираемая для такого анализа, не превышает 1—2 мкг, что позволяет минимизировать вмешательство в ценные объекты культурного наследия.

Разработанные методики пробоподготовки успешно опробованы на красочных слоях 12 произведений станковой живописи XVI—XIX вв. при тесном сотрудничестве с историческими музеями Республики Беларусь. Результаты позволили определить нижнюю временную границу возможного создания произведений, датировать реставрационные вмешательства, различать натуральные и синтетические пигменты.

Автор выражает благодарность академику С. В. Гапоненко, Е. В. Шабуне-Клячковской за плодотворное обсуждение результатов, Л. Л. Троцюк, А. С. Мацукович за помощь в проведении экспериментов, а также сотрудникам Национального художественного музея Республики Беларусь А. Г. Мицкевич, Л. Л. Сысоевой и Ю. Ф. Моисееву за предоставленную возможность исследования произведений живописи

- [1] S. L. McCall, P. M. Platzman, P. A. Wolff. *Phys. Lett. A*, **77**, N 5 (1980) 381—383
- [2] S. V. Gaponenko. *Introduction to Nanophotonics*, CUP, Cambridge (2010)
- [3] M. Moskovits. *Rev. Mod. Phys.*, **57**, N 3 (1985) 783—828
- [4] S. Nie, S. R. Emory. *Science*, **275**, N 5303 (1997) 1102—1106
- [5] M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan. *Chem. Phys. Lett.*, **26**, N 2 (1974) 163—166
- [6] E. Klyachkovskaya, N. Strekal, I. Motevich, S. Vaschenko, A. Harbachova, M. Belkov, S. Gaponenko, Ch. Dais, H. Sigg, T. Stoica, D. Grützmacher. *Plasmonics*, **6**, N 2 (2011) 413—418
- [7] 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**, № 1 (2011) 53—59
- [8] 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**, N 6 (2012) 741—744
- [9] Е. В. Шабуня-Клячковская, С. В. Гапоненко, С. В. Ващенко, В. В. Станкевич, Н. П. Степина, А. С. Мацукович. *Журн. прикл. спектр.*, **81**, № 3 (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]
- [10] Ю. И. Гренберг. *Технология и исследование произведений станковой и настенной живописи*, Москва, ГосНИИР (2000)

- [11] J. Grand, M. Lamy de la Chapelle, J.-L. Bijeon, P.-M. Adam, A. Vial, P. Royer. *Phys. Rev. B*, **72**, N 3 (2005) 033407(1—4)
- [12] G. McNay, D. Eustace, W. E. Smith, K. Faulds, D. Graham. *Appl. Spectr.*, **65**, N 8 (2011) 825—837
- [13] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier. *Disc. Faraday Soc.*, **11**, N 4 (1951) 55—57
- [14] B. Nikoobakht. *Chem. Mater.*, **15**, N 10 (2003) 1957—1962
- [15] A. Matsukovich, L. Trotsiuk, O. Kulakovich, E. Shabunya-Klyachkovskaya, I. Mamedova. *J. Nanophotonics*, **15**, N 1 (2021) 016010(1—8)
- [16] L. Trotsiuk, A. Antanovich, A. Lizunova, O. Kulakovich. *Colloid Interface Sci. Commun.*, **37** (2020) 100289(1—8)
- [17] O. Kulakovich, E. Shabunya-Klyachkovskaya, L. Trotsiuk, A. Matsukovich, Y. Korza. *J. Raman Spectrosc.*, **50**, N 7 (2019) 936—944
- [18] E. Shabunya-Klyachkovskaya, O. Kulakovich, S. Vaschenko, D. Guzatov, S. Gaponenko. *Eur. J. Sci. Theology*, **12**, N 3 (2016) 211—220
- [19] О. С. Кулакович, Е. В. Шабуня-Клячковская, А. С. Мацукович, Л. Л. Троцюк, С. В. Гапоненко. *Журн. прикл. спектр.*, **83**, № 5 (2016) 826—830 [O. S. Kulakovich, E. V. Shabunya-Klyachkovskaya, A. S. Matsukovich, L. L. Trotsiuk, S. V. Gaponenko. *J. Appl. Spectr.*, **83** (2016) 860—863]
- [20] G. J. Kovacs, R. O. Loutfy, P. S. Vincett, C. Jennings, R. Aroca. *Langmuir*, **2**, N 6 (1986) 689—694
- [21] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. J. Whyman. *Chem. Soc., Chem. Commun.*, **7** (1994) 801—802
- [22] E. V. Shabunya-Klyachkovskaya, E. V. Korza, L. L. Trotsiuk, A. S. Matsukovich, O. S. Kulakovich. *Proc. Int. Conf. “Nanomeeting-2017 (Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures)”*, Minsk, 30 May—2 June 2017, World Scientific Publishing, Ed. V. E. Borisenko, Singapore (2017) 236—239
- [23] J. I. Gersten. *J. Chem. Phys.*, **72**, N 10 (1980) 5779—5780
- [24] B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed. *J. Phys. Chem. A*, **107**, N 18 (2003) 3372—3378
- [25] I. Ros, T. Placido, V. Amendola, C. Marinzi, N. Manfredi, R. Comparelli, M. Striccoli, A. Agostiano, A. Abboto, D. Pedron, R. Pilot, R. Bozio. *Plasmonics*, **9**, N 3 (2014) 581—593
- [26] C. J. Orendorff, L. Gearheart, N. R. Janaz, C. J. Murphy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, N 1 (2006) 165—170
- [27] H. Guo, F. Ruan, L. Lu, J. Hu, J. Pan, Z. Yang, B. Ren. *J. Phys. Chem. C*, **113**, N 24 (2009) 10459—10464
- [28] L. L. Trotsiuk, A. S. Matsukovich, E. V. Shabunya-Klyachkovskaya, O. S. Kulakovich. *Proc. Int. Conf. “Nanomeeting-2017 (Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures)”*, Minsk, 30 May—2 June 2017, World Scientific Publishing, Ed. V. E. Borisenko, Singapore (2017) 244—247
- [29] Л. Л. Троцюк, О. С. Кулакович, Е. В. Шабуня-Клячковская, С. В. Ващенко, С. В. Гапоненко. *Докл. НАН Беларуси*, **60**, N 4 (2016) 44—48
- [30] М. К. Никитин, Е. П. Мельникова. *Химия в реставрации*, Ленинград, Химия (1990)
- [31] Л. Л. Троцюк. *Получение наночастиц золота и пленок на их основе для управления оптическими свойствами молекул, нано- и микрокристаллов: дис. ... канд. хим. наук*, Минск (2020)
- [32] E. V. Shabunya-Klyachkovskaya, O. S. Kulakovich, S. V. Gaponenko. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **222**, N 5 (2019) 117235(1—13)
- [33] E. V. Shabunya-Klyachkovskaya, A. G. Mitskevich, Y. F. Moiseev, L. L. Sysoeva, O. S. Kulakovich, V. V. Kiris, A. S. Matsukovich, A. G. Karoza, M. V. Belkov. *J. Cult. Heritage*, **28** (2017) 158—163