

## Золотые нанокристаллы как подложка для микрорамановской спектроскопии

Т.И. Бородинова<sup>1,\*</sup>, В.Г. Кравец<sup>2</sup>, В.Р. Романюк<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Институт биокolloидной химии им.Ф.Д. Овчаренко Национальной академии наук Украины, бульв. Вернадского, 42, Киев 03142, Украина*

<sup>2</sup> *Faculty of Engineering and Physical Sciences, the University of Manchester, Oxford Road, Manchester, M13 9PL*

<sup>3</sup> *Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва Национальной академии наук Украины, пр. Науки, 41, Киев 03028, Украина*

(Получено 04.09.2012; в отредактированной форме – 23.05.2012; опубликовано online 04.06.2012)

Методом микрорамановской спектроскопии исследованы спектры комбинационного рассеяния света молекул родамина R6G и полиметилметакрилата, усиленные поверхностью золотых нанокристаллов. В качестве подложек использованы отмытые от стабилизатора кристаллы золота, имеющие форму тонких нанопризм с основанием в виде правильных треугольников, треугольников с усеченными вершинами и гексагонов. Показано, что максимальная интенсивность отдельных пиков в Рамановских спектрах при их возбуждении лазерным лучом ( $\lambda_{\text{exc}} = 632,8$  нм) возрастает в  $\sim 10^4$  раза при фокусировке его на вершину золотой нанопризмы. Обсуждаются возможные механизмы обнаруженного усиления.

**Ключевые слова:** нанокристаллы, золото, микрорамановская спектроскопия, родамин R6G.

PACS numbers: 61.46.Hk, 78.30. – j

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Рамановская спектроскопия является очень чувствительным и эффективным методом изучения строения макромолекул и их конформационных изменений, а также используется для идентификации и определения очень малых количеств вещества, что важно для фармации, экологии, аналитической химии [1-3], биосенсорики [3-5], биомедицинской диагностики и наномедицины [6-9].

Особенно возрастают возможности этого метода, когда используются специально созданные подложки, на которые наносится исследуемое вещество. Интенсивность спектров комбинационного рассеяния света (КРС) адсорбированными молекулами на таких поверхностях усиливается на несколько порядков (так называемое гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) или поверхностно усиленное рамановское рассеяние (SERS)). Усиление обусловлено двумя механизмами – электромагнитным и химическим (молекулярным) [10, 11]. Первый механизм связан с резким возрастанием локальных полей в случае резонансного взаимодействия падающей световой волны с поверхностными плазмонами. Второй, химический или адсорбционно-молекулярный механизм, связан с взаимодействием адсорбированного вещества с поверхностью металла, в результате которого возрастает поляризуемость адсорбированной молекулы за счет увеличения ее дипольного момента или за счет образования комплекса металл-адсорбат с переносом заряда [10, 12].

Наиболее часто в качестве подложек используются золотые, серебряные (реже платиновые, палладиевые, медные) шероховатые поверхности или нанопористые пленки [13], а также наночастицы этих металлов, имеющие размеры много меньше длины волны падающего света. Возбуждение плазмонного резонанса определяется как геометрическими, так и

оптическими (диэлектрическими) свойствами металла. У металлов в оптическом диапазоне длин волн действительная часть диэлектрической проницаемости отрицательна и поэтому свет быстро затухает в объеме. Но на границе раздела диэлектрик-металл при взаимодействии электромагнитной волны света с поверхностью металла могут возникать поверхностные плазмоны – коллективное колебание обобществленных электронов, которое, попадая в резонанс с электромагнитной волной падающего света, приводит к резкому усилению локального (вблизи поверхности) поля. Такое усиление наибольшее на вершинах неоднородностей, так называемых “горячих точках” (геометрический фактор).

Почему золото или серебро? Во-первых, коэффициент усиления, который прямо пропорционален квадрату отношения действительной части диэлектрической проницаемости к мнимой, в оптическом диапазоне длин волн для серебра значительно выше, чем для золота, поскольку в этом диапазоне величина мнимой части диэлектрической проницаемости серебра меньше, чем у золота [14]. С другой стороны, золото является более инертным металлом по сравнению с серебром, которое легко окисляется. Поэтому золотые подложки или наночастицы более устойчивы по отношению к агрессивным средам.

В связи с резким усилением электромагнитного поля в “горячих точках” в последнее время значительный интерес исследователей вызывают наночастицы золота несферической формы в суспензионной форме или нанесенные на подложку для их использования в SERS-спектроскопии [4, 15, 16]. Теоретические расчеты усиления электромагнитного поля в зависимости от формы частиц (в том числе треугольных нанопризм) и их окружения проведены в работах [17-20]. Однако экспериментальных работ, подтверждающих теоретические расчеты, совсем немного [21-23].

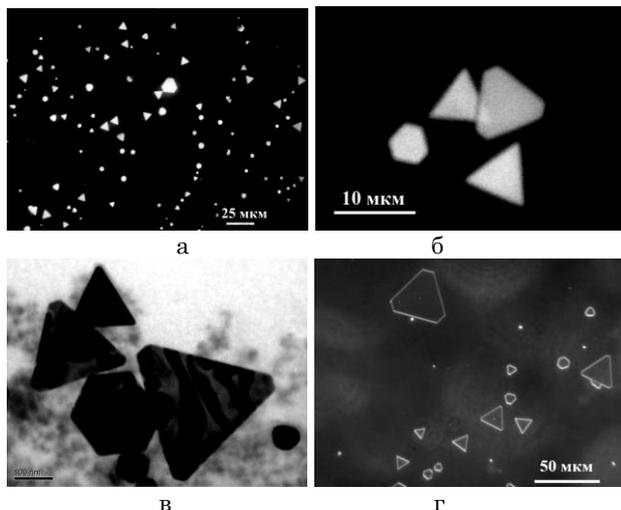
\* borodinova@ua.fm

В данной работе исследовано и экспериментально показано, что синтезированные в водной и неводной среде плоские нанокристаллы золота различной морфологии могут быть успешно использованы в качестве подложки, поверхность которой усиливает Рамановское рассеяние света нанесенными на нее молекулами аналита.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза кристаллов золота использовали золотохлористоводородную кислоту  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ("Sigma-Aldrich"), этиленгликоль (хч, Германия), поливинилпирролидон (м.м. 29 кДа, "Sigma-Aldrich"), этиловый спирт, дистиллированную воду, полисахариды (ПС) микроводоросли *Chlorella vulgaris* ЛАРГ-3. Последние были предварительно выделены по методике [24] из культуральной среды после отделения центрифугированием клеток хлореллы из суспензии. Средний молекулярный вес ПС – 500 кДа – был определен методом высокоэффективной жидкостной гель-проникающей хроматографии [25]. Для формирования пленки кристаллов золота на поверхности стекла в отдельных случаях использовали гексан и ацетонитрил.

Монокристаллы золота в виде плоских нанопризм различной морфологии (правильных треугольников, треугольников с усеченными вершинами, гексагонов) получали в водной и неводной среде – рис. 1.



**Рис. 1** – Кристаллы золота, синтезированные в водной (а, б) и неводной (в, г) среде. Микрофотографии получены методом электронной (в) и оптической микроскопии в режиме светлого (а, б) и темного (г) поля

Способ получения золотых микро- и нано- монокристаллов в водной среде защищен патентами [26, 27]. Свойства полученных кристаллов, морфология, кинетика и механизмы их роста подробно описаны в [25, 28, 29]. Как показано в этих работах, в водном растворе  $\text{HAuCl}_4$  и полисахаридов (конечная концентрация в смеси  $C_{\text{Au}} = 200 \text{ мг/дм}^3$ , биополимеров –  $C_{\text{ПС}} = 25 \text{ мг/дм}^3$ ) при температуре  $40 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  и освещенности 1000 люкс растут плоские монокристаллы золота без примеси поликристаллических наночастиц. Нанопризмы золота в неводной среде получали по модифицированной нами методике [30]. Подбран-

ные дисперсионная среда, соотношение концентраций  $\text{HAuCl}_4$  и поливинилпирролидона (ПВП), температурный и временной режим синтеза позволили получать плоские нанопризмы Au с линейным размером, отличающимся на два-три порядка – от десятков нанометров до десятков микрон. При этом толщина кристаллов составляла 40-60 нм.

Методом электронной дифракции и рентгеноструктурного анализа установлено, что синтезированные нанопризмы имеют монокристаллическую структуру, а рентгенофазовый анализ показал, что они состоят только из атомов золота (в настоящей статье эти данные не приводятся).

Хорошо изученный методом рамановской спектроскопии краситель родамин R6G [31-34] и полиметилметакрилат (ПММА) [35, 36] использовали как модельные вещества для демонстрации усиления Раман-спектра. На поверхность золотых кристаллов или стекла (контроль) во всех опытах наносили раствор родамина R6G ( $4 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) в анизоле ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ ), содержащий 3 % ПММА.

Спектры пропускания суспензии кристаллов золота относительно кюветы с чистой дисперсионной средой снимали на спектрофотометре, изготовленном на базе призматического кварцевого монохроматора ДМР-4. Источником света служила галогеновая лампа накаливания КГМ-100. В качестве фотоприемника использовали кремниевый фотодиод FD288. Измерения проводили в кварцевой кювете толщиной 10 мм.

Спектры комбинационного рассеяния получали на микро-Раман спектрометре (Renishaw, RM 1000, объектив  $\times 50$ ). Возбуждение спектров КРС проводили He-Ne лазером (длина волны возбуждения  $\lambda_{\text{exc}} = 632,8 \text{ нм}$ ). Лазерный луч фокусировали на образце в пятно диаметром до 2 мкм. Мощность возбуждающего лазерного излучения (от 0,2 до 1 мВт) для всех образцов подбирали экспериментально таким образом, чтобы люминесцентное свечение образца было минимальным. Время накопления Раман-спектра – 30 сек.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 Исследование спектров КРС на кристаллах золота, синтезированных в водной среде

Как показали проведенные ранее исследования [25, 29], кристаллы золота, синтезированные в водной среде, полидисперсны и покрыты адсорбционным слоем полисахаридов. Эти биополимеры являются и восстановителем ионов  $\text{AuCl}_4^-$ , и стабилизатором вновь образующейся металлической фазы. Толщина адсорбционного слоя по проведенным оценкам [25] может достигать 10-30 нм. Из литературы известно [10, 31], что усиление колебаний в макромолекуле аналита за счет резонансного взаимодействия с поверхностными плазмонами подложки возможно в том случае, если молекула находится на расстоянии не более чем  $10 \div 15 \text{ нм}$  от поверхности металла.

Поэтому кристаллы золота, используемые в данной работе как подложка для SERS-спектроскопии, предварительно отмывали от адсорбционного слоя ПС. Для этого суспензию кристаллов Au центрифугировали (6000g, 8000 об./мин., центрифуга ОПН-8) в

течение 60 мин, отбирали супернатант, содержащий свободные, не связанные с поверхностью ПС, а осадок кристаллов заливали горячей (~ 80 °С) дистиллированной водой и ресуспендировали. Полученную суспензию снова центрифугировали при тех же условиях (операцию повторяли 4 раза). Методом атомно-силовой микроскопии установлено [25], что такая процедура позволяет очистить поверхность кристаллов золота от адсорбированных биополимеров.

Полученный водный концентрат отмытых золотых кристаллов в виде капли наносили на поверхность предварительно очищенного покровного стекла и высушивали при комнатной температуре.

Анализируемое вещество – родамин R6G с ПММА – в виде раствора наносили на стекло с отмытыми кристаллами золота, и образец высушивали при комнатной температуре. На рис. 2а представлены спектры КРС, записанные с поверхности стекла (кривая 1 – контроль) и с поверхности золотых кристаллов – кривая 2. Микрофотографии участков, в которых снимали рамановские спектры, приведены на рис. 2б.

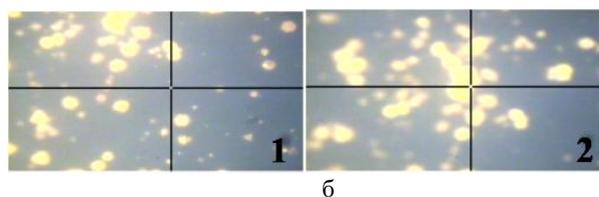
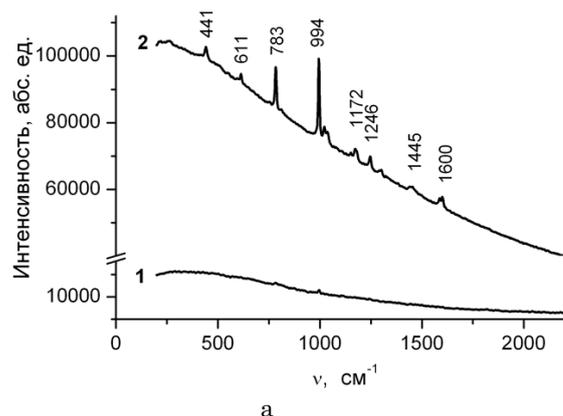
Как видно из рис. 2а, Раман-спектр (кривая 2), записанный с поверхности золотых кристаллов (рис. 2 б-2), имеет ряд интенсивных пиков, которые совсем не проявляются в спектре (кривая 1), полученном с поверхности стекла (рис. 2 б-1). Установлено, что интенсивность пика 994  $\text{см}^{-1}$ , снятого в “горячей точке” на кристалле золота, увеличивается в  $10^4$  раз по сравнению с таковым на кривой 1.

**Таблица 1** – Сравнение характеристических частот в области 400-1600  $\text{см}^{-1}$  спектра КРС молекулами родамина R6G ( $4 \times 10^{-6}$  М) в присутствии 3 % ПММА, усиленного поверхностью кристаллов золота. Для сравнения приведены литературные данные для чистых веществ R6G, ПММА и системы R6G/НЧ Ag

R6G+ПММА/Au	R6G Данные [31]	R6G/Ag Данные [31]	R6G/Ag Данные [32]	R6G/Ag Данные [33]	R6G/Ag Данные [34]	ПММА Данные [36]	ПММА Данные [35]
441	459	457					487
611	614	614	609	613	614	602	604
783	776	774	785	774	774		796
994	937	931	934		929	999	991
1021, 1036							
	1096	1088				1081	
1151	1131	1129	1137		1128		1125
1172, 1181	1187	1183		1187	1183		1161
1246	1271	1268				1264	1234
1291, 1301	1312	1310	1303	1315	1310		
	1365	1363	1357	1365	1362		
1430		1433	1433				1400
1445	1446	1445				1460	1456
1452		1472					1490
	1509	1509	1508	1514	1508		
1586	1575	1575	1572		1572		
1600	1600	1597					

Как правило, на спектрах ГКР усиливаются полосы, отвечающие колебаниям тех групп исследуемой молекулы, которые наиболее приближены к поверхности металла.

В первой колонке таблицы 1 представлены характеристические частоты основных пиков Раман-спектров R6G ( $4 \times 10^{-6}$  М) с 3 % ПММА, которые экспериментально зафиксированы в спектрах, записанных с поверхности кристаллов золота. С целью детального обсуждения мы приводим литературные данные колебательных мод молекул родамина R6G и полиметилметакрилата, активных в рамановской



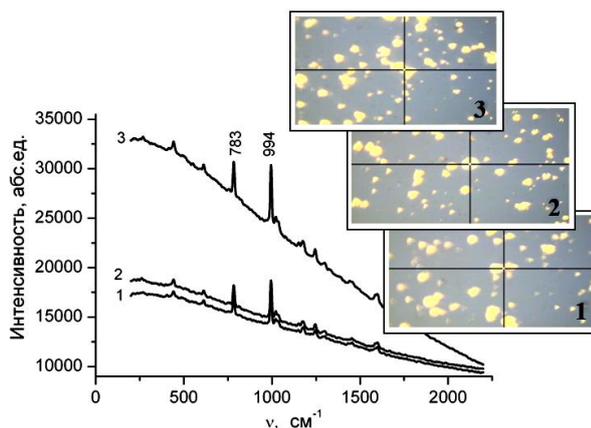
**Рис. 2** – а) - Раман-спектры родамина R6G с ПММА, полученные с поверхности стекла - кривая 1 и поверхности отмытых от ПС золотых кристаллов – кривая 2; б) - микрофотографии участков, в которых записаны спектры 1 и 2. Мощность лазерного облучения 1 мВт

спектроскопии [31, 35, 36]. Для сравнения также приведены характеристические частоты спектра КРС молекул родамина R6G, усиленного поверхностью наночастиц серебра [31-33].

Как видно из таблицы 1, экспериментально установленные частоты основных пиков спектра R6G с ПММА, нанесенного на золотые кристаллы, хорошо совпадают с данными, которые получили авторы [31-33]. Пик 994  $\text{см}^{-1}$  с максимальной интенсивностью, вероятно, принадлежит ПММА. Другие колебательные моды ПММА не проявляются при данной длине волны возбуждающего света. Соглас-

но данным [31, 33], пик  $614 \text{ см}^{-1}$  связан с С-С-С колебаниями в плоскости кольца молекулы R6G, пик  $774 \text{ см}^{-1}$  – с внеплоскостным изгибом связи С-Н, пик  $1183 \text{ см}^{-1}$  – с валентными колебаниями С-С связи. Полосы  $1310$ ,  $1363$  и  $1509 \text{ см}^{-1}$  соответствуют С-С валентным колебаниям ароматического кольца молекулы родамина.

Однако не вся поверхность кристалла золота проявляет одинаковые свойства к усилению Раман-сигнала. Это хорошо демонстрирует ряд спектров, записанных с различных участков поверхности кристалла, а также в зависимости от расположения одного кристалла по отношению к другому – рис. 3.



**Рис. 3** – Раман-спектры родамина R6G с ПММА с различных участков (указаны на микрофотографиях – см. фото на вставке) поверхности отмытых от ПС золотых кристаллов. Мощность лазерного облучения  $0,5 \text{ мВт}$

Для анализа усиливающих свойств поверхности золотых кристаллов за реперные линии были взяты хорошо фиксируемые полосы  $783$  и  $994 \text{ см}^{-1}$ . Самое высокое усиление интенсивности этих пиков наблюдается в том случае, когда луч лазера сфокусирован на вершину одного кристалла золота, лежащего на поверхности другого – кривая 2, рис. 2 и кривая 3, рис. 3. Сравнивая на рис.3 интенсивность пика при  $994 \text{ см}^{-1}$  в спектрах, полученных с поверхности треугольной (кривая 1) и гексагональной золотой нанопризмы (кривая 2), а также спектра, полученного с вершины треугольной нанопризмы, лежащей на другом кристалле (кривая 3), видно, что интенсивность этой полосы для кривых 1 и 2 отличается незначительно ( $\Delta I = 3204$  и  $3821$  абс. ед.), в то время как интенсивность этой же полосы на кривой 3 в 1,7 раза выше, чем на кривой 1 ( $\Delta I = 5528$  абс. ед.). Такое различие можно объяснить разным соотношением вкладов химического и электромагнитного механизмов усиления Раман-сигнала в каждом отдельном случае. Увеличение интенсивности полосы  $994 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3, кривые 1 и 2) в основном связано с адсорбционно-молекулярным (химическим) механизмом усиления спектра КРС, поскольку нет локального усиления поля в случае, когда спектр записан в точке удаленной от вершин кристалла. Для спектра 2 на рис. 2 и спектра 3 на рис. 3 рост интенсивности отдельных полос Раман-спектра можно объяснить как взаимодействием молекул аналита с поверхностью золотой нанопризмы (химический ме-

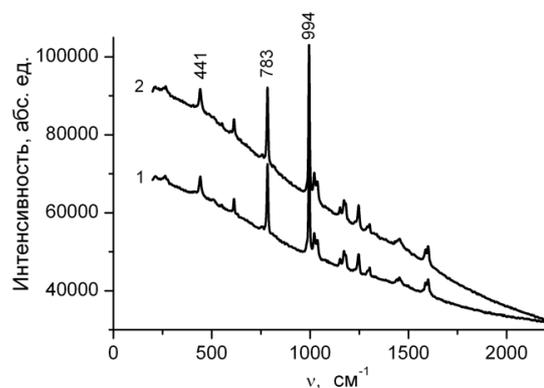
ханизм), так и электромагнитным механизмом – усилением колебаний в молекуле за счет большей интенсивности локального электромагнитного поля вблизи вершин золотого кристалла. Теоретические расчеты электрического поля поверхностного плазмона показывают, что на участках с наибольшей кривизной поверхности (в данном случае вершина треугольной нанопризмы) достигается максимум значения напряженности поля [17], что и приводит к усилению интенсивности полос спектра КРС.

Еще один фактор, возможно, проявляется в случае, когда треугольная нанопризма лежит на поверхности другого кристалла. Усиление электромагнитного поля на верхнем кристалле золота происходит за счет резонансного взаимодействия с электромагнитным полем от коллективного возбуждения плазмонных мод на нижнем кристалле, что приводит к увеличению амплитуды внутримолекулярных колебаний в молекулах аналита и, как следствие, изменению интенсивности полос в спектрах КРС.

Более однородное распределение кристаллов золота на стеклянной поверхности было получено, когда кристаллы наносили по способу, предложенному в работе [37]. Согласно этой методике к  $10 \text{ мл}$  водной суспензии отмытых от ПС кристаллов Au добавляли  $10 \text{ мл}$  гексана, смесь перемешивали, затем по каплям добавляли ацетонитрил. Через несколько минут на границе раздела вода-гексан формировался слой золотых кристаллов. Пленка из кристаллов была поднята на кварцевое покрывное стекло, которое высушивали при комнатной температуре, а затем на неё наносили исследуемое вещество.

На спектрах КРС родамина R6G с ПММА, нанесенного на такие подложки, зарегистрированы интенсивные линии  $783$  и  $994 \text{ см}^{-1}$  – рис. 4. Более однородное распределение золотых кристаллов на стеклянной поверхности дает возможность получать с различных участков образца спектры с примерно одинаковым усилением полос (см. кривые 1 и 2 на рис. 4).

Усиление этих полос свидетельствует о том, что поверхность кристаллов хорошо очищена от адсорбционного слоя ПС (гексан и ацетонитрил испаряются при высушивании), и молекулы исследуемого вещества адсорбируются на очищенной поверхности золота.



**Рис. 4** – Спектры комбинационного рассеяния родамина R6G с ПММА, адсорбированного на поверхности отмытых от ПС кристаллов Au, полученные с различных участков стеклянной подложки с кристаллами. Мощность лазерного облучения  $0,5 \text{ мВт}$ . Пленка кристаллов Au нанесена на покрывное стекло из смеси кристаллы-вода-гексан-ацетонитрил

Увеличение интенсивности полос 783 и 994  $\text{см}^{-1}$  может быть вызвано как локальным усилением электромагнитного поля в “горячих точках” нанокристаллов золота при фокусировке пучка падающего света на их вершины, так и за счет адсорбционно-молекулярного взаимодействия молекул R6G и ПММА с золотом.

### 3.2 Исследование спектров КРС на кристаллах золота, синтезированных в неводной среде

Как показали проведенные исследования, синтезируя кристаллы золота в неводной среде, можно управлять как линейным размером нанопризм, так и получать более высокий процент выхода конечного целевого продукта. Поливинилпирролидон, добавленный в дисперсионную среду, определяет морфологию образующихся кристаллов Au и препятствует их агрегации. При исходной концентрации золота  $C_{\text{Au}} = 100 \text{ мг/дм}^3$  в смеси этиленгликоля и этилового спирта за 24 часа при 80 °С формируются нанопризмы золота со средним линейным размером 12-18 мкм (см. рис. 1г) – крупные кристаллы (Au-100). При концентрации 0,25 мМ  $\text{HAuCl}_4$  в среде ( $C_{\text{Au}} = 50 \text{ мг/дм}^3$ ) за 5 часов при тех же условиях синтеза получены мелкие кристаллы золота (Au-50) – рис. 1в. В этом случае нанопризмы имеют бимодальный характер распределения по линейному размеру: часть кристаллов имеет средний размер ~ 300 нм, а другая – ~ 900 нм.

Известно [20], что размер и форма частиц влияют на энергетический спектр возбуждения поверхностных плазмонов. Поэтому были исследованы оптические свойства синтезированных кристаллов золота. На рис.5 представлены спектры пропускания в области длин волн 360-1060 нм суспензии вновь синтезированных кристаллов Au-50 (кривая 1) и после 120 суток их хранения в темном месте в маточной среде при комнатной температуре – кривая 2. Как видно, на начальном этапе пик поглощения, вызванный возбуждением локальных плазмонов, очень широк, что можно объяснить полидисперсностью полученных кристаллов. Спустя 120 дней более крупные нанопризмы седиментировали, а мелкие остались в объеме. Это отражает второй спектр, где пик стал уже и сместился в коротковолновую область.

Частота возбуждения 632,8 нм Раман-сигнала совпадает с максимумом поглощения суспензии исходных кристаллов Au-50 (рис.5, кривая 1). Возможно, сильное поглощение света кристаллами золота в этой области способствует усилению локального электромагнитного поля на нанопризмах Au-50, нанесенных на поверхность стекла.

Для поверхностно усиленной микрорамановской спектроскопии использовали кристаллы золота, отмытые от адсорбционного слоя ПВП. С этой целью их центрифугированием (6000g, 60 мин.) отделяли от маточной дисперсионной среды, 4 раза промывали дистиллированной водой, и концентрат ресуспендировали в дистилляте. На покровное стекло наносили пленку отмытых кристаллов золота, высушивали при комнатной температуре и покрывали раствором родамина R6G с ПММА в анизоле. Спектры КРС возбуждали, фокусируя луч лазера на раз-

личные участки высушенной подложки с кристаллами золота и без них (контроль).

На рис. 6а представлены спектры КРС родамина R6G ( $4 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) с ПММА, полученные с поверхности отмытых от ПВП кристаллов золота Au-100, на рис. 6б – микрофотографии участков, с которых получены эти спектры. Мощность лазерного облучения образца была 1 мВт, остальные условия эксперимента оставались такими же, как и в предыдущих опытах.

Спектр КРС (рис. 6а, кривая 1), записанный с участка без кристаллов (рис. 6,б-1), демонстрирует

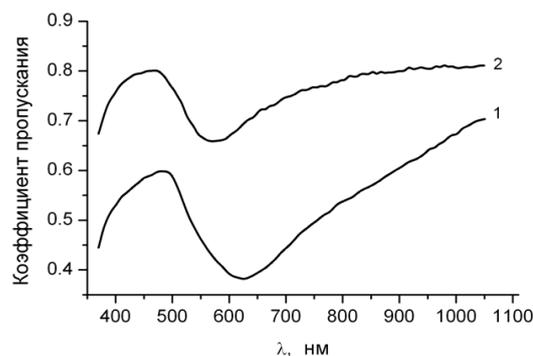


Рис. 5 – Спектры пропускания коллоидных суспензий кристаллов золота Au-50 в маточной (неводной) среде: кривая 1 – суспензия после синтеза, кривая 2 – суспензия через 120 сут.

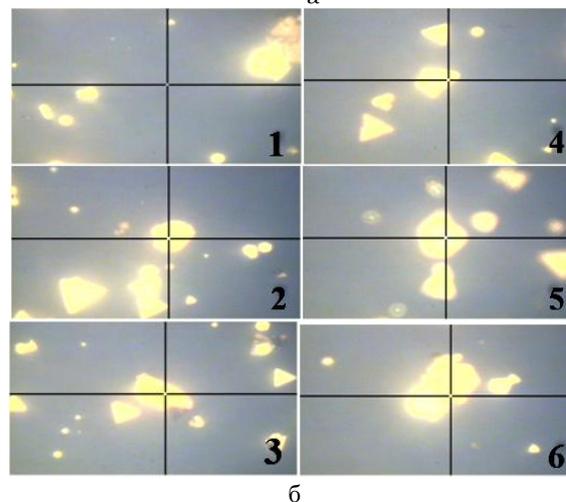
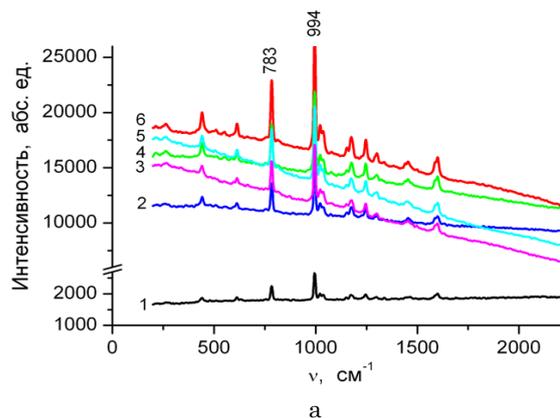


Рис. 6 – а) Спектры КРС родамина R6G с ПММА, полученные с поверхности отмытых от ПВП кристаллов золота Au-100; б) микрофотографии участков, с которых записаны спектры. Мощность лазерного облучения образца - 1 мВт

полосы 783 и 994  $\text{см}^{-1}$  незначительной интенсивности, которые резко усиливаются поверхностью кристаллов Au-100 – спектры 2-6.

Мелкие кристаллы золота Au-50 для усиления Раман-спектров были подготовлены аналогичным способом. Однако фактора разделения 6000g при центрифугировании недостаточно, чтобы осадить все кристаллы Au-50, поэтому часть самых мелких кристаллов терялась при их отмывке от ПВП. Сформировать однородное покрытие из отмывых кристаллов Au-50 на стеклянной поверхности не удалось: наблюдались как одиночные кристаллы, так и их агрегаты. На рис. 7 представлены спектры КРС родамина R6G с ПММА, полученные с поверхности стекла (кривая 1) и усиленные поверхностью кристаллов Au-50 (кривые 2 и 3).

Как видно на рис. 7, Раман-спектр (кривая 3), возбужденный лучом лазера, сфокусированным на агрегат кристаллов, демонстрирует усиление отдельных пиков, которые совсем не проявляются на спектре, полученном с поверхности стекла (кривая 1) и ранее не наблюдались на поверхности крупных кристаллов Au-100. Эти полосы также не связаны с поливинилпирролидоном, который, как можно предположить, остался на поверхности кристаллов Au-50. Появление новой интенсивной полосы в Раман-спектре (рис.7, кривая 3) можно объяснить возбуждением запрещенных Рамановских линий вследствие изменения правил отбора за счет усиления электрического поля на вершинах нанопризм Au-50 из-за их сильной поляризации [38, 39]

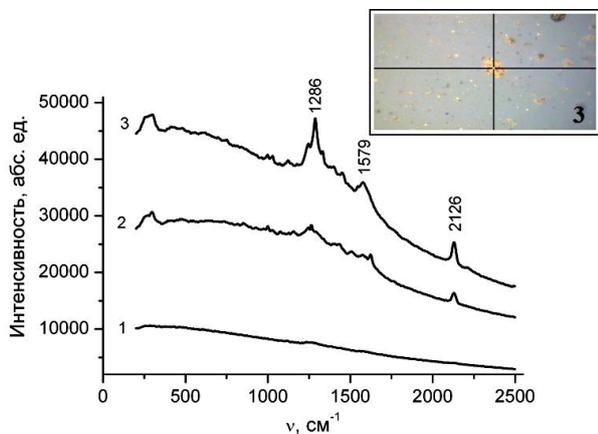


Рис. 7 – Спектры КРС родамина R6G с ПММА, полученные с поверхности отмывых от ПВП кристаллов золота Au-50 (на вставке - микрофотография участка, с которого записан спектр 3). Мощность лазерного облучения образца – 0,2 мВт

или за счет наноразмерного градиента электрического поля, связанного с локализованным поверхностным резонансом [40, 41].

Хотелось бы обсудить еще одну особенность этого эксперимента. Казалось бы, в случае мелких кристаллов золота, большее их количество должно попадать на участок, с которого записывается Раман-спектр, и интенсивность пиков должна резко увеличиваться. Однако величина интенсивности самого сильного пика на кривой 3 рис.7 соизмерима с интенсивностью полосы 994  $\text{см}^{-1}$  на рис. 6, кривая 6. Такое несоответствие можно объяснить следующим. Когда нанопризмы золота агрегированы и хаотически расположены друг относительно друга, то поверхностные плазмоны отдельных кристаллов объединяются и генерируют моды, которые охватывают весь агрегат и покрывают широкий диапазон частот, как следствие - нет выделенной резонансной моды и нет резонансного усиления колебаний в исследуемой молекуле. Поэтому для мелких кристаллов золота очень важно иметь равномерное их распределение на подложке (задача дальнейших исследований), например, как это было сделано для серебряных нанопроволок методом пленок Ленгмюра-Блоджетт [34, 42], и регистрировать Раман-сигнал в “горячих точках”.

#### 4. ВЫВОДЫ

В данной работе показано, что синтезированные в водной и неводной среде и отмывые от адсорбционного слоя стабилизатора кристаллы золота, имеющие форму правильных треугольных, треугольных с усеченными вершинами и гексагональных нанопризм, могут быть использованы в качестве подложки для усиления спектров КРС. Методом микрорамановской спектроскопии продемонстрировано усиление в  $\sim 10^4$  раза интенсивности отдельных полос спектров КРС красителя родамина R6G и ПММА в случае фокусировки лазерного луча на вершину треугольной нанопризмы отдельного кристалла или на вершину нанопризмы, лежащей на поверхности другого кристалла. Такой рост интенсивности вызван электромагнитным механизмом усиления спектров КРС, а именно локальным возрастанием электромагнитного поля на вершине кристалла, где имеется резко выраженная неоднородность поверхности. Увеличение интенсивности пиков Раман-спектра, записанного с поверхности золотой нанопризмы вдали от ее вершины, происходит в основном за счет адсорбционно-молекулярного механизма усиления спектра КРС вследствие увеличения сечения рамановского рассеяния молекулы аналита, адсорбированной на очищенной от стабилизатора поверхности кристалла золота, т.е. химический механизм усиления преобладает над электромагнитным.

## Gold Nanocrystals as a Substrate for Microraman Spectroscopy

T.I. Borodinova<sup>1</sup>, V.G. Kravets<sup>2</sup>, V.R. Romanyuk<sup>3</sup><sup>1</sup> F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloid Chemistry NAS of Ukraine, 42 Vernadsky Avenue, Kyiv 03680, Ukraine<sup>2</sup> Faculty of Engineering and Physical Sciences, the University of Manchester, Oxford Road, Manchester, M13 9PL<sup>3</sup> V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine, 03028 Kyiv, Ukraine

The Raman spectra of rhodamine R6G dye molecules in polymethyl methacrylate were investigated by using microraman spectroscopy technique. It was shown that these spectra are enhanced due to the presence of the gold nanocrystals. As the substrates, we used washed from organic over layer the gold crystals which possess shape of thin nanoprisms with basement of the equilateral triangles, truncated triangles, and hexagons. It was found that the highest intensities of certain Raman peaks are enhanced up to  $10^4$  times when the Raman signal is excited with laser beam ( $\lambda_{exc} = 632,8$  nm) focused on an apex of gold nanoprism. We have discussed the possible mechanisms of the revealed enhancement.

**Keywords:** Nanocrystals, Gold, Microraman spectroscopy, Rhodamine R6G.

## Нанокристали золота як підкладка для мікрораманівської спектроскопії

Т.І. Бородінова<sup>1</sup>, В.Г. Кравець<sup>2</sup>, В.Р. Романюк<sup>3</sup><sup>1</sup> Інститут біоколоїдної хімії ім.Ф.Д. Овчаренка Національної академії наук України,

бульв. Вернадського, 42, Київ 03142, Україна

<sup>2</sup> Faculty of Engineering and Physical Sciences, the University of Manchester, Oxford Road, Manchester, M13 9PL<sup>3</sup> Інститут фізики напівпровідників ім.В.Є. Лашкарьова Національної академії наук України,

пр. Науки, 41, Київ 03028, Україна

Методом мікрораманівської спектроскопії досліджено спектри комбінаційного розсіяння світла молекул родаміну R6G і поліметилметакрилату, підсилені поверхнею золотих нанокристалів. Як підкладки використані відмиті від стабілізатора кристали золота, які мають форму тонких нанопризм з основою у вигляді правильних трикутників, трикутників зі зрізаними вершинами і гексагонів. Показано, що максимальна інтенсивність окремих піків у Раманівських спектрах при їх збудженні променем лазера ( $\lambda_{exc} = 632,8$  нм) зростає у  $\sim 10^4$  разів при фокусуванні його на вершину золотої нанопризми. Обговорюються можливі механізми виявленого підсилення.

**Ключові слова:** нанокристали, золото, мікрораманівська спектроскопія, родамін R6G.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- M. Fan, G.F.S. Andrade, A.G. Brolo, *Anal. Chim. Acta* **693**, 7 (2011).
- Ю.А. Золотов, rusnanotech08.rusnanoforum.ru/sadm\_files/disk/Docs/1/45/9.pdf.
- C.R. Yonzon, D.A. Stuart, X. Zhang, A.D. McFarland, C.L. Haynes, R.P. Van Duyne, *Talanta* **67**, 438 (2005).
- J. Hu, Z. Wang, J. Li, *Sensors* **7**, 3299 (2007).
- Д.Л. Кениг, *Успехи химии* **44** вып.8, 1475 (1975).
- Biomedical Photonics Handbook* (Ed. T. Vo-Dinh) (Boca Raton: CRC Press, FL: 2003).
- C. Yuen, W. Zheng, Z. Huang, *J. Innov. Opt. Health Sci.* **1** No 2, 267 (2008).
- P.C. Chen, S.C. Mwakwari, A.K. Oyelere, *Nanotechnology, Science and Applications* **1**, 45 (2008).
- Š. Bálint, S. Rao, M. Sánchez, V. Huntošová, P. Miškovský, D. Petrov, *J. Biomed. Opt.* **15** No2, 027005 (2010).
- И.Р. Набиев, Р.Г. Ефремов, Г.Д. Чуманов, *УФН* **154** No3, 459 (1988) (I.R. Nabiev, R.G. Efremov, G.D. Chumanov, *Sov. Phys. Usp.* **31**, 241 (1988)).
- О.А. Акципетров, *Природа* No1, 27 (2007).
- M. Gadenne, V. Podolskiy, P. Gadenne, P. Sheng, V.M. Shalaev, *Europhys. Lett.* **53**, 364 (2001).
- L. Qian, B. Das, Y. Li, Z. Yang, *J. Mater. Chem.* **20**, 6891 (2010).
- D.D. Evanoff, J.G. Chumanov, *Chem. Phys. Chem.* **6** No7, 1221 (2005).
- A. Mathew, P.R. Sajanlal, T. Pradeep, *J. Cryst. Growth* **312**, 587 (2010).
- P.R. Sajanlal, T.S. Sreepasad, A.K. Samal, T. Pradeep, *Nano Reviews* **2**, 5883 (2011).
- Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Analytical, Biophysical and Life Science Applications* (Ed. S. Schlücker) (Weinheim: Wiley-VCH: 2011).
- K.L. Shuford, M.A. Ratner, G.C. Schatz, *J. Chem. Phys.* **123**, 114713 (2005).
- N. Féridj, J. Grand, G. Laurent, J. Aubard, G. Lévi, A. Hohenau, N. Galler, F.R. Aussenegg, J.R. Krenn, *J. Chem. Phys.* **128**, 094702 (2008).
- C. Noguez, *J. Phys. Chem. C* **111**, 3806 (2007).
- A. Sabur, M. Havel, Y. Gogotsi, *J. Raman Spectrosc.* **39**, 61 (2008).
- E.S. Shibu, K. Kimura, T. Pradeep, *Chem. Mater.* **21**, 3773 (2009).
- R. Baigorri, J.M. Garcia-Mina, R.F. Aroca, A.A. Alvarez-Puebla, *Chem. Mater.* **20** No4, 1516 (2008).
- И.Я. Захарова, Л.В. Косенко, *Методы исследования полисахаридов микроорганизмов* (Киев: Наукова думка: 1982).
- Коллоидно-химические основы нанонауки* (Ред. А.П. Шпак, З.Р.Ульберг) (Киев: Академперіодика: 2005).
- В.Р. Естрела-Льопис, І.М. Юркова, Т.І. Бородінова, Патент 80781, Україна, МПК(2006): С30В 7/00, С30В 29/00, опубл. 25.10.2007, бюл.№17/2007.
- В.Р. Эстрела-Льопис, И.Н. Юркова, Т.И. Бородинова, Патент 2358042, Российская Федерация, МПК(2006.01): С30В 7/14, В82В 3/00, опубл. 10.06.2009, бюл.№16/2009.

28. В.Р. Эстрела-Льопис, Т.И. Бородинова, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии* **6** No2, 487 (2008).
29. Т.И. Бородинова, В.Р. Эстрела-Льопис, А.А. Марченко, В.Г. Кравец, В.В. Черепанов, В.Я. Маркив, *Наноструктурное материаловедение* No4, 78 (2011).
30. C. Li, W. Cai, B. Cao, F. Sun, Y. Li, C. Kan, L. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **16**, 83 (2006).
31. P. Hildebrandt, M. Stockburger, *J. Phys. Chem.* **88**, 5935 (1984).
32. A.M. Michaels, M. Nirmal, L.E Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9932 (1999).
33. J. Cyriac, G. Li, R.G. Cooks, *Anal. Chem.* **83**, 5114 (2011).
34. A. Tao, F. Kim, C. Hess, J. Goldberger, R. He, Y. Sun, Y. Xia, P. Yang, *Nano Lett.* **3**, 1229 (2003).
35. H.A. Willis, V.J.I. Zichy, P.J. Hendra, *Polymer.* **10**, 737 (1969).
36. K.J. Thomas, M. Sheeba, V.P.N. Nampoori, C.P.G. Vallabhan, P. Radhakrishnan, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **10**, 055303 (2008).
37. X. Huang, *Gold Nanoparticles Used in Cancer Cell Diagnostics, Selective Photothermal Therapy and Catalysis of NADH Oxidation Reaction* (Georgia Institute of Technology: 2006).
38. A.M. Polubotko, *Phys. Lett. A* **146** No1-2, 81 (1990).
39. А.М. Полуботко, *Оптика и спектроскопия* **109** No4, 560 (2010).
40. P.J. Feibelman, *Phys. Rev. B* **12**, 1319 (1975).
41. E.J. Ayars, H.D. Hallen, C.L. Jahncke, *Phys. Rev. Lett.* **85** No19, 4180 (2000).
42. A.R. Tao, *Pure Appl. Chem.* **81** No1, 61 (2009).