

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ФАКУЛЬТЕТ РАДІОФІЗИКИ, ЕЛЕКТРОНІКИ ТА КОМП'ЮТЕРНИХ СИСТЕМ

Кафедра медичної радіофізики

«На правах рукопису»

Робота допущена до захисту в ЕК
рішенням кафедри медичної радіофізики
від _____ 2026 року, протокол № ____.
Завідувач кафедри кандидат фіз.-мат. наук, доцент
_____Сергій РАДЧЕНКО

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА БАКАЛАВРА

на тему:

**«ВПЛИВ НАНОЧАСТИНОК МЕТАЛІВ НА ІНТЕНСИВНІСТЬ ПОВЕРХНЕВО
ПІДСИЛЕНОГО РАМАНІВСЬКОГО РОЗСІЮВАННЯ»**

Виконала:

студентка 4-го курсу
денної форми здобуття освіти
спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали
ОПП Електроніка та інформаційні технології в медицині
Вох Анастасія Сергіївна _____

Науковий керівник:

доктор фіз.-мат. наук, доцент
Іванісік Анатолій Іванович _____

Рецензент:

доктор фіз.-мат. наук, професор
Веклич Анатолій Миколайович _____

Засвідчую, що у цій бакалаврській роботі
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань
Студентка _____ Анастасія ВОХ

РЕФЕРАТ

Дипломна робота бакалавра 55 ст., 19 рис., 2 таб., 27 джерел.

У роботі досліджено вплив наночастинок благородних металів на ефективність явища поверхнево підсиленого раманівського розсіювання. Проведено аналіз спектральних залежностей коефіцієнта підсилення для наночастинок срібла (Ag), золота (Au) та міді (Cu), а також досліджено вплив оптичних констант металів і параметрів навколишнього середовища на положення резонансу і величину підсилення. Показано, що срібло забезпечує найбільше підсилення, золото характеризується кращою хімічною стабільністю та добре узгоджується зі стандартними лазерними джерелами, тоді як мідь має найменшу ефективність підсилення, зокрема через швидке окиснення. Розглянуто комбіновані наночастинок сплавів золота та срібла (Au-Ag) та встановлено, що використання змішаних систем дозволяє керувати спектральними характеристиками, зокрема спектральним положенням резонансу, шириною резонансної області, що дає можливість оптимізувати умови реєстрації сигналу та забезпечити більш рівномірне підсилення спектральних компонентів.

Ключові слова: ПОВЕРХНЕВО-ПІДСИЛЕНЕ РАМАНІВСЬКЕ РОЗСІЮВАННЯ, РАМАНІВСЬКИЙ ЗСУВ, НАНОЧАСТИНКИ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ, КОЕФІЦІЄНТ ПІДСИЛЕННЯ.

ПЕРЕЛІК ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ

ППРР — поверхнево підсилене раманівське розсіювання;

SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) – поверхнево-підсилене раманівське розсіювання;

G — коефіцієнт підсилення;

n — показник заломлення;

k — коефіцієнт поглинання;

ϵ — комплексна діелектрична проникність;

λ — довжина хвилі випромінювання лазера;

λ_R — довжина хвилі раманівського випромінювання;

$\Delta\nu$ — раманівський зсув.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ТЕОРЕТИЧНИХ ОСНОВ ПОВЕРХНЕВО ПІДСИЛЕНОГО РАМАНІВСЬКОГО РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА	7
1.1 Явище раманівського розсіювання світла	7
1.2 Методи та різновиди раманівської спектроскопії.....	13
1.3 Явище поверхнево підсиленого розсіювання світла.....	16
РОЗДІЛ 2. ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК ТА МЕТОДИ РОЗРАХУНКУ	20
2.1 Обґрунтування вибору металевих наночастинок для дослідження	20
2.2 Оптичні характеристики досліджуваних металів.....	22
2.3 Програмна реалізація моделі розрахунку коефіцієнта підсилення	23
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК НА ЕФЕКТ ПОВЕРХНЕВО ПІДСИЛЕНОГО РАМАНІВСЬКОГО РОЗСІЮВАННЯ	27
3.1 Дослідження спектральних характеристик коефіцієнта підсилення для наночастинок срібла, золота та міді.....	27
3.2 Дослідження впливу середовища.....	36
3.3 Аналіз залежності коефіцієнта підсилення срібла від раманівського зсуву	40
3.4 Дослідження комбінованих наночастинок золото-срібло.....	42
ВИСНОВКИ	52
ДЖЕРЕЛА.....	53

ВСТУП

Спектроскопія раманівського розсіювання світла є одним із найбільш інформативних методів дослідження молекулярної структури, хімічного складу та міжмолекулярних взаємодій у різних середовищах. Завдяки своїй неінвазивності та високій селективності цей метод широко застосовується у фізиці твердого тіла, хімії, матеріалознавстві та біомедичних дослідженнях. Попри високу інформативність, класична раманівська спектроскопія має суттєвий недолік – надзвичайно малу інтенсивність сигналу. Це пов'язано з тим, що процес розсіювання є двофотонним та має малу ймовірність. Як наслідок, для реєстрації спектрів необхідне потужне лазерне випромінювання, високочутлива апаратура та високі концентрації досліджуваних речовин.

Одним із найбільш ефективних підходів до подолання цієї проблеми є використання явища поверхнево підсиленого розсіювання світла (англ. SERS). Даний ефект проявляється у значному підсиленні інтенсивності раманівського сигналу – до 10^6 і більше разів – для молекул, адсорбованих на поверхні або поблизу наноструктур благородних металів, таких як срібло, золото та мідь. Завдяки цьому явищу відкривається можливість реєстрації спектрів при наднизьких концентраціях речовин, що на 3-4 порядки менші порівняно зі звичайною раманівською спектроскопією.

Актуальність дослідження впливу наночастинок металів на інтенсивність раманівського розсіяння зумовлена перспективами практичного застосування цього явища у хімічному аналізі, біосенсоріці, медицині, екологічному моніторингу та нанотехнологіях. Зокрема, метод ППРР дає змогу вивчати стан окремих функціональних груп на поверхнях біологічних макромолекул, здійснювати детекцію біологічно активних сполук та молекул-маркерів у надмалих кількостях. У зв'язку з цим дослідження залежності інтенсивності ППРР від характеристик металевих наночастинок є важливими як з фундаментальної, так і з прикладної точки зору.

Метою дипломної роботи є дослідження впливу наночастинок благородних металів на ефективність явища поверхнево підсиленого розсіювання, аналіз спектральних характеристик коефіцієнта підсилення для

наночастинок срібла, золота та міді, а також визначення умов оптимізації параметрів наноструктур для забезпечення ефективного та рівномірного підсилення раманівського сигналу.

Наукова новизна роботи полягає у дослідженні впливу складу наночастинок і параметрів середовища на спектральні характеристики підсилення та визначенні умов оптимізації резонансних властивостей комбінованих систем Au-Ag.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ТЕОРЕТИЧНИХ ОСНОВ ПОВЕХНЕВО ПІДСИЛЕНОГО РАМАНІВСЬКОГО РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА

1.1 Явище раманівського розсіювання світла

Раманівське розсіювання світла було відкрито після ряду експериментів у 1928 році в університеті міста Калькутта. Цим питанням там займалися двоє індійських вчених Раман і Крішнан. Їхні дослідження розпочалися ще в 1921 році, коли Раман з колегами виявили особливості в поляризації розсіяного світла за допомогою дистильованої води. Після чого у 1923 році Раман показує, що такий ефект спостерігається через присутність в середовищі якогось додаткового світіння з довжиною хвилі, що помітно відрізняється від довжини хвилі падаючого випромінювання. В 1928 році Раман припускає, що цей ефект є певним аналогом ефекту Комптона в оптиці, і що фотон може бути «поглинений частково», причому частини не можуть бути довільними і повинні відповідати спектрам інфрачервоного поглинання світла. Тоді Раман і Крішнан експериментально перевіряють цю гіпотезу і виявляють лінійчатий спектр досліджуваного ними випромінювання. Експериментальний матеріал, який був накопичений за багато років дозволив їм в найкоротший термін опублікувати статтю про новий вид світіння, який властивий широкому класу речовин.

У 1930 році він був удостоєний Нобелівської премії з фізики. Нагорода була вручена за його роботи з розсіювання світла та за відкриття ефекту, названого на його честь [1].

У цій роботі було встановлено, що при опроміненні речовини монохроматичним світлом у спектрі розсіяного випромінювання, окрім лінії збудження, з'являються додаткові спектральні лінії, зміщені відносно неї на частоти, що відповідають власним коливанням молекул. Поява цих зміщених ліній є проявом непружного, або раманівського, розсіювання світла. Зсув довжини хвилі залежить від хімічної структури молекул, що були об'єктом розсіяння. Раманівська спектроскопія використовує розсіяне світло для аналізу молекулярних коливань, які надають важливу інформацію про

структуру, симетрію, електронне середовище та характер зв'язків у молекулі[2]. Це дає можливість якісно та кількісно аналізувати окремі сполуки. Важливою особливістю Раман спектроскопії є те, що вона виявляє коливальні та ротаційні стани молекул, дозволяючи отримувати інформацію про їхню структуру та динаміку.

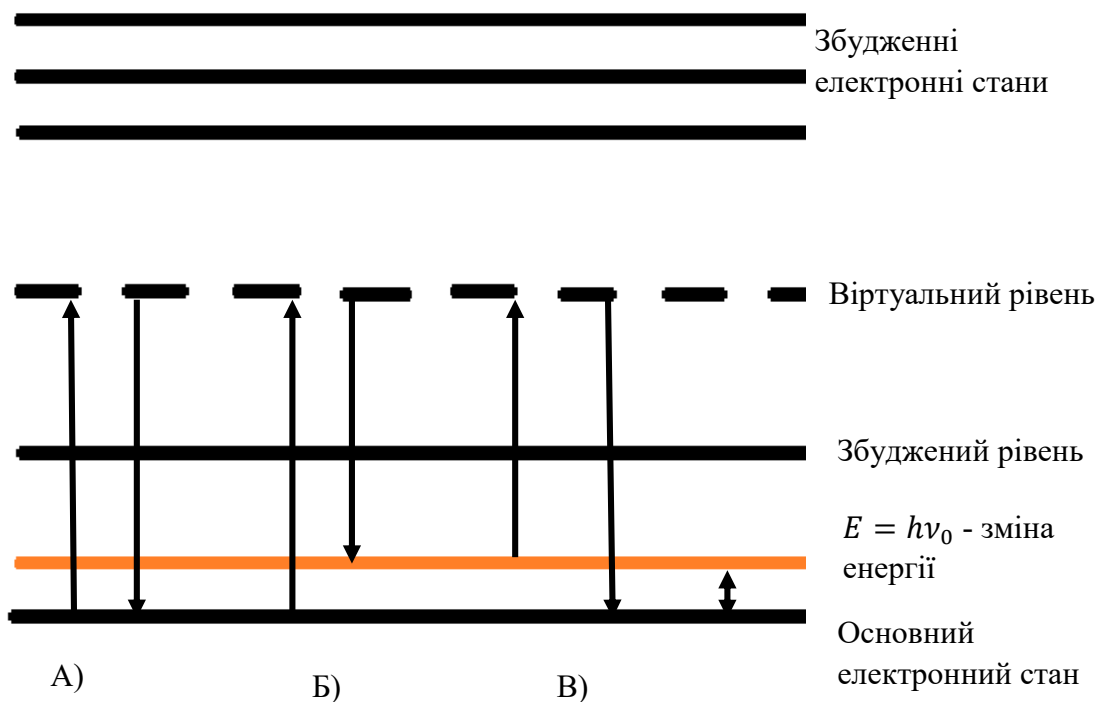


Рис 1.1 Механізми розсіювання. А) Релеєвське (еластичне, $E = E_0$), Б) Стоксове Раман розсіювання (не еластичне $E = E_0 - E_\nu$), В) Анти-Стоксове Раман розсіювання (не еластичне $E = E_0 + E_\nu$) [3]

Для пояснення фізичної природи раманівського розсіювання розглянемо основні типи взаємодії електромагнітного випромінювання з молекулою. Найпростішим випадком є пружне розсіювання, за якого між фотоном і молекулою не відбувається обміну енергією. У цьому випадку частота розсіяного випромінювання збігається з частотою падаючого світла ($E = E_0$). Такий процес називається розсіюванням [4].

Поряд із пружним розсіюванням можливі процеси, що супроводжуються обміном енергією між фотоном та коливальними станами молекули. Якщо молекула передає частину своєї коливальної енергії фотону, енергія розсіяного випромінювання збільшується, а його частота стає вищою за частоту

падаючого світла ($E = E_0 - E_v$). Такий процес називається антистоксовим розсіюванням [5].

У випадку, коли фотон передає частину своєї енергії молекулі, частота розсіяного випромінювання зменшується ($E = E_0 + E_v$), що відповідає стоксовому розсіюванню. За нормальних умов більшість молекул перебуває в основному коливальному стані ($v = 0$), тому ймовірність виникнення стоксових переходів є більшою порівняно з антистоксовими. Це пояснюється законом розподілу Максвелла-Больцмана, відповідно до якого інтенсивність стоксових ліній у раманівських спектрах зазвичай перевищує інтенсивність антистоксових [6].

Випромінювання, частота якого є меншою за частоту падаючого світла, називається стоксовим. У цьому випадку частина енергії фотона передається молекулі та витрачається на збудження її коливальних станів [7]. Внаслідок цього енергія розсіяного випромінювання зменшується порівняно з енергією падаючого світла.

Якщо ж частота розсіяного випромінювання перевищує частоту падаючої хвилі, таке випромінювання називається антистоксовим. Під час антистоксового процесу молекула, що перебуває у збудженому коливальному стані, передає частину своєї енергії фотону, унаслідок чого енергія розсіяного випромінювання збільшується.

Раманівське розсіювання широко використовується для дослідження коливальних спектрів молекул, аналізу структури речовин, а також для вивчення характеристик кристалічних поверхонь та інших фізичних систем [8].

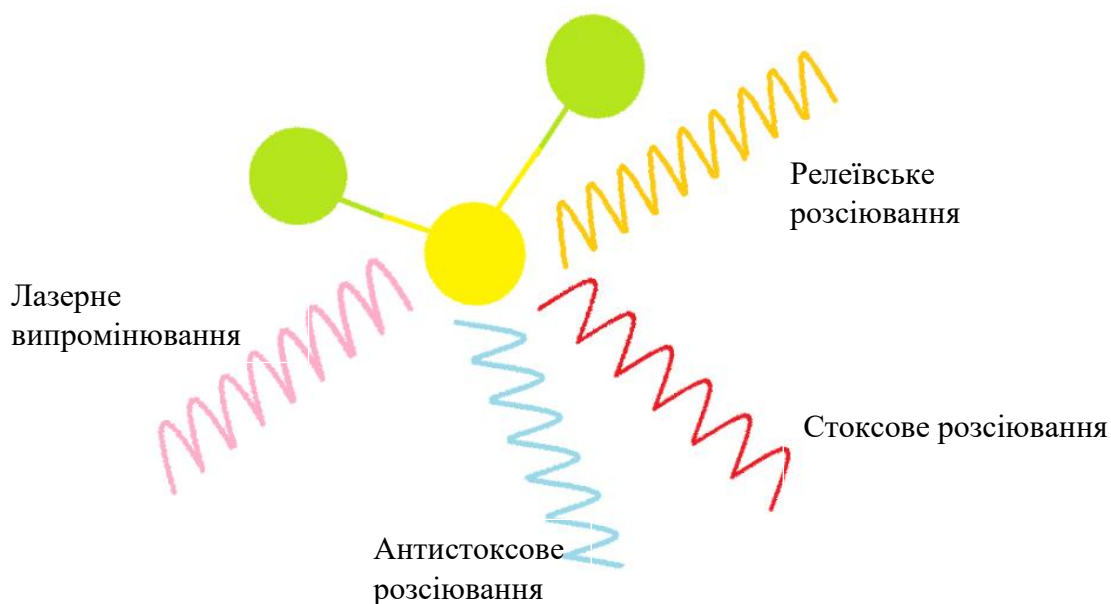


Рис. 1.2 Схематичне зображення механізмів розсіювання світла: релеївського, стоксового та антистоксового розсіювання [9]

У раманівській спектроскопії досліджуваний зразок опромінюють інтенсивним лазерним випромінюванням переважно ультрафіолетового, видимого або ближнього інфрачервоного діапазонів. Вибір джерела збудження суттєво впливає на якість отриманого спектра та визначається особливостями досліджуваної системи [10]. Найбільш поширеними є аргоніві іонні лазери з довжинами хвиль 488,0 та 514,5 нм, криптонові іонні лазери з довжинами хвиль 530,9 та 647,1 нм, а також гелій-неонові лазери з довжиною хвилі 632,8 нм. Для зменшення флуоресцентного фону часто використовують ближнє інфрачервоне випромінювання, наприклад лазери з довжиною хвилі 1064 нм.

Пружне розсіювання світла називається релеївським розсіюванням і є домінуючим типом взаємодії випромінювання з речовиною. Переважна більшість фотонів розсіюється саме пружно, тоді як непружне розсіювання спостерігається значно рідше – у середньому лише один фотон із приблизно десяти мільйонів бере участь у процесі раманівського розсіювання. Під час релеївського розсіювання частота розсіяного випромінювання залишається незмінною та збігається з частотою падаючого світла [11].

За умов кімнатної температури більшість молекул перебуває в основному енергетичному стані. У зв'язку з цим стоксові переходи мають вищу ймовірність виникнення порівняно з антистоксовими. Саме тому інтенсивність стоксових ліній у спектрі раманівського розсіювання зазвичай перевищує інтенсивність антистоксових. Водночас із підвищенням температури кількість молекул у збуджених станах зростає, що приводить до збільшення інтенсивності антистоксових ліній. Крім того, інтенсивність раманівського розсіювання безпосередньо залежить від інтенсивності падаючого випромінювання.

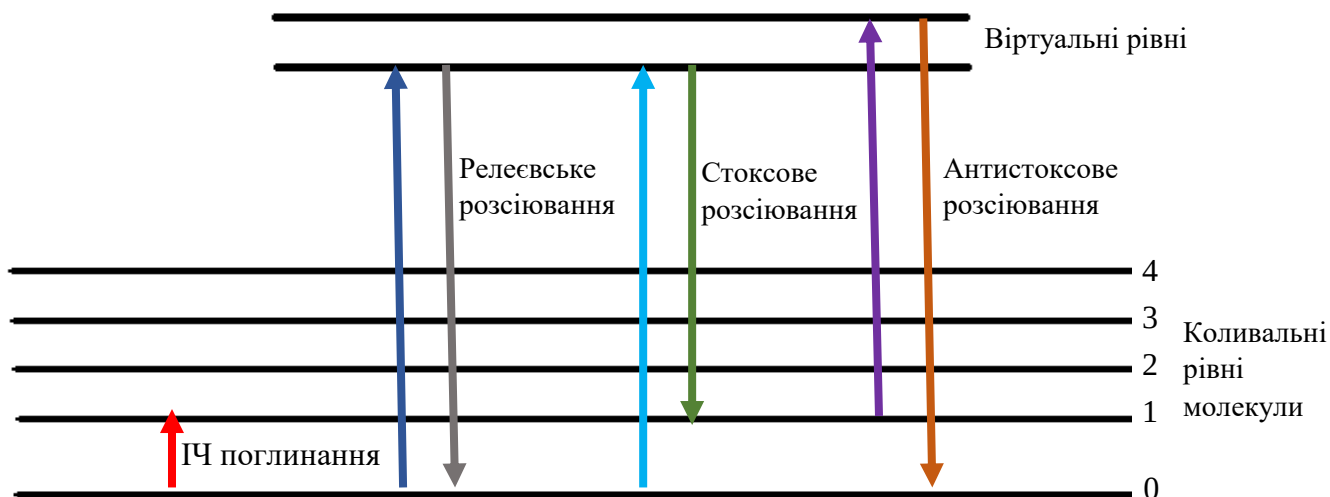


Рис. 1.3 Схема енергетичних переходів при раманівському розсіюванні світла [12]

Класичне пояснення явища раманівського розсіювання базується на взаємодії електромагнітної хвилі з молекулою. Основні положення класичної теорії можна сформулювати таким чином:

- Раманівське розсіювання виникає внаслідок вимушених коливань дипольного моменту молекули, індукованих електричним полем падаючої світлової хвилі.
- У видимому та ближньому ультрафіолетовому діапазонах основний внесок у процес розсіювання забезпечує електронна оболонка

молекули, тоді як зміщення атомних ядер, що формують її структуру, є незначним [13].

Хоча класична теорія розсіювання подає дещо спрощений опис процесу, вона дозволяє пояснити його основну фізичну природу, яка пов'язана з поляризованістю молекул. Під дією зовнішнього електричного поля відбувається перерозподіл зарядів усередині молекули: позитивно заряджені ядра та електронна хмара зміщуються у протилежних напрямках. У результаті виникає наведений дипольний момент, тобто відбувається поляризація молекули.

Нехай електричне поле монохроматичної електромагнітної хвилі, що поширюється в середовищі, змінюється за гармонічним законом:

$$E = E_0 \sin \omega_0 t \quad (1.1)$$

Де E_0 – амплітуда коливань, а ω_0 – частота лазера.

Під дією електричного поля такої хвилі в молекулі індукується дипольний момент:

$$P = \alpha E_0 \sin \omega_0 t \quad (1.2)$$

де α - поляризованість молекули, тобто величина, яка характеризує здатність молекули деформувати свою електронну оболонку під впливом зовнішнього електричного поля. Чим більша поляризованість, тим сильніше молекула реагує на дію зовнішнього поля і тим більший дипольний момент виникає за однакової напруженості електричного поля [14].

Атоми в молекулі здійснюють гармонічні коливання з певною частотою Ω , що призводить до періодичної зміни поляризованості:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta \sin \Omega t \quad (1.3)$$

Унаслідок цього змінюється й індукований дипольний момент:

$$P = (\alpha_0 + \beta \sin \Omega t) E_0 \sin \omega_0 t = \alpha_0 E_0 \sin \omega_0 t + \frac{1}{2} \beta E_0 [\cos(\omega_0 - \Omega) t - \cos(\omega_0 + \Omega) t] \quad (1.4)$$

Змінний дипольний момент випромінює вторинні електромагнітні хвилі. Тому в спектрі розсіяного випромінювання, крім падаючого (збуджуючого)

світла з частотою ω_0 , з'являються додаткові компоненти: стоксова з частотою $\omega_0 - \Omega$ та антистоксова з частотою $\omega_0 + \Omega$ [15].

Однак, попри наочність і простоту такого класичного пояснення природи раманівського ефекту, воно не дозволяє повністю описати явище, зокрема пояснити залежність інтенсивності розсіювання від температури.

1.2 Методи та різновиди раманівської спектроскопії

Розвиток методів спектроскопії раманівського розсіювання світла привів до створення кількох її різновидів, кожен з яких орієнтований на розв'язання певних наукових і практичних задач. Серед основних різновидів раманівської спектроскопії можна виділити поверхнево підсилену спектроскопію раманівського розсіювання, спектроскопію з використанням оптичного пінцета, резонансну спектроскопію, когерентну антистоксову спектроскопію та локально-підсилену спектроскопію раманівського розсіювання.

Спектроскопія ППРР є одним із найбільш поширених та ефективних методів підвищення інтенсивності раманівського сигналу. Найчастіше цей підхід застосовується для дослідження зразків, що містять наноструктури благородних металів, зокрема золота та срібла. Під дією лазерного випромінювання в металевих наночастинках виникають колективні коливання вільних електронів, які називаються плазмонами. З точки зору фізики твердого тіла плазмони розглядаються як квазічастинки, що відповідають колективним коливанням електронного газу відносно йонів кристалічної ґратки. Виникнення плазмонного резонансу супроводжується суттєвим підсиленням локального електромагнітного поля поблизу поверхні металу. Оскільки інтенсивність сигналу раманівського розсіювання безпосередньо залежить від величини локального електричного поля, його зростання призводить до значного підсилення інтенсивності раманівського сигналу. Саме завдяки цьому ефекту ППРР дозволяє реєструвати спектри навіть для надзвичайно малих концентрацій досліджуваних речовин [16].

Спектроскопія раманівського розсіювання з використанням оптичного пінцета застосовується для дослідження окремих мікрочастинок, біологічних клітин та біохімічних процесів. Метод ґрунтується на використанні сфокусованого лазерного випромінювання для захоплення та утримання мікроскопічних об'єктів у певному положенні, що дозволяє здійснювати їх детальне спектральне дослідження без механічного контакту [17].

Резонансна спектроскопія раманівського розсіювання ґрунтується на виборі довжини хвилі збуджуючого випромінювання таким чином, щоб вона відповідала електронним переходам у молекулі або кристалі. За таких умов окремі коливальні моди можуть значно підсилюватися порівняно зі звичайною раманівською спектроскопією. Особливо ефективним цей підхід є при дослідженні складних молекулярних структур [18].

Когерентна антистоксова спектроскопія раманівського розсіювання використовує два лазерних промені для формування когерентного випромінювання антистоксової частоти, що забезпечує високу чутливість методу [19].

Локально-підсилена спектроскопія раманівського розсіювання (TERS – Tip Enhanced Raman Scattering) поєднує принципи поверхнево підсиленої спектроскопії та атомно-силової мікроскопії. Для локального підсилення сигналу використовується металізований наконечник, який дозволяє отримувати інформацію про хімічний склад та особливості поверхні досліджуваного матеріалу з нанометровою просторовою роздільною здатністю [20].

Незалежно від конкретного різновиду раманівської спектроскопії, усі методи базуються на аналізі спектрів розсіювання, які містять інформацію про молекулярну структуру та природу хімічних зв'язків досліджуваних речовин.

Висока інформативність спектрів раманівського розсіювання зумовлює широке використання спектроскопії в різних галузях науки та техніки. Одним із найважливіших напрямів застосування цього методу є ідентифікація матеріалів та визначення їх структурних особливостей. Одна й та сама

речовина може існувати в різних структурних модифікаціях, які мають однаковий хімічний склад, але відрізняються внутрішньою будовою. Наприклад, вуглець може існувати у формі графіту, алмазу або аморфної фази. Традиційні методи хімічного аналізу не завжди дозволяють розрізнити такі структури, тоді як спектри розсіювання для них істотно відрізняються. Це пояснюється тим, що характеристики раманівського спектра визначаються не лише хімічним складом речовини, а й особливостями її кристалічної та молекулярної структури.

За допомогою раманівської спектроскопії можна вивчати процеси плавлення кристалів, кристалізації рідин, досліджувати перебіг хімічних реакцій у розчинах, реєструвати утворення тонких плівок на поверхнях твердих тіл та аналізувати їх структурні характеристики. Зміна температури, тиску та інших зовнішніх факторів може змінювати симетрію кристалічної ґратки, що, у свою чергу, відображається у зміні коливального спектра. Завдяки цьому раманівська спектроскопія є високочутливим методом для дослідження подібних процесів.

Крім того, метод широко застосовується для визначення властивостей твердих тіл, контролю якості продукції та аналітичного супроводу технологічних процесів. Його використовують для моніторингу біологічних і хімічних реакцій, процесів синтезу, кристалізації, змішування, висушування, грануляції та нанесення покриттів. У фармацевтичній галузі раманівська спектроскопія застосовується для виявлення фальсифікованих лікарських засобів, дослідження складу препаратів, а також для картографування та візуалізації розподілу хімічних компонентів у фармацевтичних формах [8].

Отже, використання різних модифікацій спектроскопії раманівського розсіювання дозволяє адаптувати метод до широкого кола наукових і прикладних задач. Це створює передумови для подальшого розвитку високочутливих методів дослідження, зокрема поверхнево ППРР.

1.3 Явище поверхнево підсиленого розсіювання світла

Поверхнево підсилене раманівське розсіювання – це особливе фізичне явище, яке полягає у значному підсиленні інтенсивності раманівського сигналу молекул, розташованих поблизу поверхні металів або металевих наноструктур [21]. Це явище суттєво розширює можливості раманівської спектроскопії, оскільки дозволяє реєструвати сигнали від надзвичайно малих концентрацій речовин та проводити аналіз навіть окремих молекул.

Явище поверхнево підсиленого раманівського розсіювання було вперше експериментально виявлено у 1974 році під час дослідження молекул піридину, адсорбованих на шорсткій поверхні срібного електрода. Спочатку збільшення інтенсивності пояснювали збільшенням площі поверхні, однак подальші дослідження показали, що спостережуване підсилення значно перевищує очікуваний ефект і має іншу фізичну природу [22].

Ефект поверхнево підсиленого раманівського розсіювання спостерігається у випадках, коли молекули адсорбуються на поверхні металів або розташовуються на дуже малій відстані від неї. Найбільш придатними матеріалами для реалізації цього явища є благородні метали, зокрема срібло, золото та мідь. Важливу роль у формуванні ефекту відіграють металеві наноструктури, оскільки їх геометричні параметри та електронні властивості створюють умови для значного підсилення інтенсивності раманівського сигналу.

Незважаючи на значну кількість проведених досліджень, механізми підсилення раманівського розсіювання залишаються предметом активного наукового вивчення. У сучасних дослідженнях розглядаються два основні механізми, які пояснюють природу цього явища: електромагнітний та хімічний. Електромагнітний механізм пов'язує підсилення сигналу із збудженням поверхневих плазмонів у металевих наноструктурах [16]. У свою чергу, хімічний механізм пояснює ефект утворенням комплексів між молекулами та поверхнею металу, що супроводжується переносом заряду.

Хімічний механізм найбільш ефективно описує ситуації, коли між молекулою та металевою поверхнею формується хімічний зв'язок, однак його недостатньо для пояснення всіх експериментально спостережуваних випадків підсилення. Натомість електромагнітний механізм зазвичай застосовується для опису фізичної адсорбції молекул на поверхні металів. Експериментальні результати показують, що підсилення раманівського сигналу може спостерігатися навіть тоді, коли молекули знаходяться на певній відстані від поверхні металу. Подальші дослідження із використанням сучасних спектроскопічних методів також надали додаткові підтвердження на користь електромагнітної природи підсилення.

Електромагнітний механізм є основним механізмом формування ефекту поверхнево підсиленого раманівського розсіювання і може забезпечувати підсилення сигналу до 10^3 – 10^6 разів. Його фізичною основою є збудження локалізованих поверхневих плазмонів - колективних коливань вільних електронів у металевих наночастинках під дією електромагнітного випромінювання [16].

Зростання інтенсивності раманівського сигналу пов'язане зі значним збільшенням локального електричного поля поблизу поверхні металу. Підсилення поля досягає максимального значення тоді, коли частота падаючого випромінювання наближається до частоти резонансу. Для сферичних наночастинок ця частота визначається співвідношенням між плазмовою частотою металу та діелектричними властивостями середовища.

Кількісно електромагнітне підсилення можна описати в межах квазістатичного наближення, справедливого за умови, що радіус частинки значно менший за довжину хвилі падаючого світла ($a \ll \lambda$). Розглянемо сферичну наночастинку з комплексною діелектричною проникністю $\varepsilon_1(\omega)$, розміщену в однорідному електричному полі E_0 у середовищі з проникністю ε_2 .

Згідно з класичним розв'язком задачі про поляризовану сферу, напруженість електричного поля всередині частинки визначається співвідношенням

$$E = \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} E_0 \quad (1.5)$$

Поляризація частинки пов'язана з внутрішнім полем співвідношенням

$$P = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{4\pi} E \quad (1.6)$$

а дипольний момент сфери дорівнює

$$p = a^3 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} E_0 \quad (1.7)$$

Таким чином, локальне електричне поле на поверхні частинки визначається виразом:

$$\frac{E_{loc}}{E_0} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \quad (1.8)$$

Максимальне підсилення спостерігається за умови мінімізації знаменника цього виразу, тобто коли виконується резонансна умова

$$Re[\varepsilon_1(\omega)] = -2\varepsilon_2 \quad (1.9)$$

що відповідає збудженню локалізованого поверхневого плазмонного резонансу [23].

Для виникнення ефекту важливо, щоб коливання вільних електронів мали компоненту, перпендикулярну до поверхні металу. Саме тому у дослідженнях поверхнево посиленого раманівського розсіювання зазвичай використовують шорсткі поверхні або ансамблі наночастинок, які формують локалізовані області концентрації електромагнітного поля.

Підсилення раманівського сигналу відбувається двоетапно. Спочатку підсилюється електричне поле падаючого випромінювання, яке індукуює коливальні моди в адсорбованій молекулі. Далі підсилюється поле розсіяного випромінювання. У результаті сумарний коефіцієнт підсилення пропорційний четвертому степеню локального електричного поля $(\frac{E_{loc}}{E_0})^4$ [16].

Ефективність підсилення залежить також від спектрального положення плазмонного резонансу. Найчастіше для експериментів використовують

срібло та золото, оскільки їх резонанси вільних електронів розташовані у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах спектра, що забезпечує найбільш ефективне збудження раманівських переходів.

Другим механізмом формування ефекту поверхнево підсиленого раманівського розсіювання є хімічне підсилення, яке пов'язане зі зміною електронної структури молекули внаслідок її адсорбції на поверхні металу. У процесі взаємодії між електронними станами молекули та металевої поверхні може відбуватися перенос заряду, що супроводжується утворенням нових електронних станів або проміжних метал-молекулярних комплексів [24].

У випадку, коли енергетичні рівні такого комплексу потрапляють у резонанс із збуджуючим випромінюванням, виникає додаткове підсилення раманівського сигналу. Величина внеску хімічного механізму зазвичай становить від 10 до 100 разів і значною мірою визначається природою адсорбованої молекули, особливостями її взаємодії з поверхнею металу та умовами адсорбції.

Таким чином, хоча внесок хімічного механізму є меншим порівняно з електромагнітним, він відіграє важливу роль у забезпеченні молекулярної селективності та може істотно впливати на спектральні характеристики сигналу.

РОЗДІЛ 2. ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК ТА МЕТОДИ РОЗРАХУНКУ

2.1 Обґрунтування вибору металевих наночастинок для дослідження

Одним із важливих факторів, що визначають ефективність гігантського раманівського розсіювання, є вибір матеріалу металевих наночастинок. Оптичні та електронні властивості металу суттєво впливають на інтенсивність підсилення сигналу комбінаційного розсіювання, тому вибір матеріалу є одним із ключових етапів дослідження. У даній роботі для аналізу були обрані наночастинки срібла, золота та міді, оскільки саме ці матеріали характеризуються найбільш придатними властивостями для дослідження ефекту гігантського раманівського розсіювання.

З хімічної точки зору золото та срібло належать до групи благородних металів, для яких характерна висока стійкість до впливу зовнішнього середовища та низька хімічна активність. Мідь формально не належить до цієї групи через її схильність до окиснення, проте часто розглядається разом із золотом та сріблом завдяки подібним електронним характеристикам.

Вибір саме цих металів обумовлений їх особливими оптичними характеристиками. Багато металів, зокрема матеріали платинової групи, мають значні втрати електромагнітної енергії, що суттєво знижує ефективність підсилення сигналу. Основною причиною цього є великі значення уявної частини комплексної діелектричної проникності, які відповідають інтенсивному поглинанню світла та перетворенню його енергії у теплову. Крім того, міжзонні електронні переходи можуть призводити до додаткових втрат енергії та погіршувати спектральні характеристики матеріалу.

Електронна структура золота, срібла та міді має подібні особливості. Для цих металів характерною є електронна конфігурація типу $d^{10}s^1$, що передбачає наявність повністю заповненої d-підоболонки та одного валентного s-електрона [25]. Така структура суттєво впливає на взаємодію металу з

електромагнітним випромінюванням та визначає його оптичні характеристики.

Срібло характеризується найменшими оптичними втратами у видимому спектральному діапазоні, що забезпечує високі значення підсилення сигналу. Завдяки особливостям його електронної структури вплив міжзонних переходів на оптичні властивості є мінімальним. Це робить срібло одним із найефективніших матеріалів для досліджень гігантського раманівського розсіювання.

Золото забезпечує дещо менші значення підсилення порівняно зі сріблом, проте має важливу перевагу - високу хімічну стабільність. Його поверхня є стійкою до впливу навколишнього середовища, що дозволяє використовувати золоті наночастинки у довготривалих дослідженнях. Крім того, золото широко застосовується в біомедичних системах завдяки його біосумісності.

Мідь, незважаючи на більшу хімічну активність і схильність до окиснення, також є перспективним матеріалом для досліджень. Її оптичні характеристики в окремих спектральних діапазонах подібні до характеристик золота. Важливою перевагою міді є її доступність та значно нижча вартість порівняно зі сріблом та золотом.

Таблиця 2.1 Порівняльна характеристика досліджуваних металів

Метал	Переваги	Недоліки
Срібло	Найвище підсилення, низькі оптичні втрати	Низька хімічна стабільність
Золото	Хімічна стабільність, біосумісність	Менше підсилення порівняно зі сріблом
Мідь	Низька вартість, доступність	Схильність до окиснення

Тому, вибір срібла, золота та міді обумовлений сукупністю їх електронних, оптичних та фізико-хімічних властивостей. Порівняння цих матеріалів дозволяє дослідити вплив характеристик металевих наночастинок

на інтенсивність гігантського раманівського розсіювання та визначити матеріали, що забезпечують найбільш ефективне підсилення сигналу.

2.2 Оптичні характеристики досліджуваних металів

Для дослідження впливу металевих наночастинок на інтенсивність поверхнево підсиленого раманівського розсіювання необхідно враховувати оптичні характеристики матеріалів, оскільки саме вони визначають особливості взаємодії електромагнітного випромінювання з металом. Оптичні властивості безпосередньо впливають на характер поглинання світла, розподіл електромагнітного поля поблизу поверхні частинок та ефективність підсилення сигналу раманівського розсіювання. Для опису таких властивостей використовують комплексний показник заломлення та комплексну діелектричну проникність матеріалу.

Взаємодія світла з металом описується за допомогою комплексного показника заломлення:

$$\tilde{n} = n + ik \quad (2.1)$$

Де n – дійсна частина комплексного показника заломлення, яка характеризує зміну швидкості поширення світла в матеріалі, а k – параметр, пов'язаний із поглинанням електромагнітного випромінювання та ступенем його згасання у середовищі [26].

Показник заломлення характеризує зміну фазової швидкості поширення світла в матеріалі відносно вакууму. Його величина залежить від довжини хвилі падаючого випромінювання та фізичних властивостей речовини. Для металів характерна складна спектральна залежність цього параметра, що обумовлена особливостями їх електронної структури та процесами взаємодії електронів із зовнішнім електромагнітним полем.

Параметр k характеризує поглинання електромагнітної хвилі у матеріалі та визначає втрати енергії під час проходження випромінювання через середовище. Зі збільшенням значення k зростають оптичні втрати, що може суттєво впливати на величину підсилення сигналу. Саме тому для дослідження поверхнево підсиленого раманівського розсіювання особливий інтерес

становлять матеріали з низькими втратами у видимому спектральному діапазоні.

Для подальших розрахунків використовується комплексна діелектрична проникність металу, яка визначається через оптичні константи n та k [27]:

$$\varepsilon = (n + ik)^2 \quad (2.2)$$

Де

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (2.3)$$

Дійсна складова ε_1 визначає реакцію матеріалу на дію зовнішнього електромагнітного поля та впливає на спектральні характеристики системи. Уявна складова ε_2 характеризує втрати енергії у матеріалі та пов'язана з процесами поглинання електромагнітного випромінювання.

У даній роботі для опису оптичних характеристик золота, срібла та міді використовувалися експериментальні значення оптичних констант $n(\lambda)$ та $k(\lambda)$, отримані Johnson та Christy [27]. Дані були визначені на основі експериментальних вимірювань коефіцієнтів відбиття та пропускання тонких металевих плівок у широкому спектральному діапазоні й сьогодні широко застосовуються для опису оптичних властивостей благородних металів.

Оскільки експериментальні дані мають дискретний характер, для побудови неперервних залежностей використовувалась інтерполяція табличних даних. Це дозволило отримати функціональні залежності $n(\lambda)$ та $k(\lambda)$ для всього досліджуваного спектрального діапазону та використати їх у подальших чисельних розрахунках.

Отже, використання оптичних констант n , k та комплексної діелектричної проникності дозволяє описати взаємодію електромагнітного випромінювання з металевими наночастинками та створює основу для подальшого дослідження спектральних характеристик і коефіцієнта підсилення поверхнево підсиленого раманівського розсіювання.

2.3 Програмна реалізація моделі розрахунку коефіцієнта підсилення

Для проведення чисельних розрахунків та побудови графічних залежностей у роботі використовувалося програмне середовище Wolfram

Mathematica. Вибір даного середовища зумовлений його можливостями щодо роботи з масивами даних, побудови інтерполяційних функцій, виконання складних математичних обчислень та візуалізації результатів у вигляді двовимірних і тривимірних графіків.

На початковому етапі в програмне середовище завантажувалися експериментальні дані оптичних констант для досліджуваних металів. Для кожного металу використовувалися табличні значення показника заломлення $n(\lambda)$ та параметра поглинання $k(\lambda)$, які залежать від довжини хвилі випромінювання. Оскільки ці дані задані у дискретному вигляді, у програмі виконувалася їх інтерполяція. Це дало змогу отримати неперервні функції $n(\lambda)$ та $k(\lambda)$, які можна використовувати для розрахунків у всьому заданому спектральному діапазоні.

Наступним етапом було обчислення комплексної діелектричної проникності металу. Вона використовувалася як основний параметр для подальшого розрахунку локального електричного поля поблизу поверхні металевої наночастинки.

Для сферичної металевої наночастинки локальне електричне поле розраховувалося за співвідношенням [23]

$$E_{loc} = 1 + 2 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (2.4)$$

Де E_{loc} – локальне електричне поле поблизу поверхні наночастинки, ε — комплексна діелектрична проникність металу, а ε_m — діелектрична проникність навколишнього середовища. У розрахунках ε_m визначалася через показник заломлення середовища [23]:

$$\varepsilon_m = n_m^2 \quad (2.5)$$

Де ε_m - відносна діелектрична проникність середовища, n_m – показник заломлення навколишнього середовища.

Це дозволило враховувати вплив різних середовищ, зокрема повітря, води, етанолу та скла, на величину коефіцієнта підсилення.

Для опису поверхнево підсиленого раманівського розсіювання враховувалося підсилення як на довжині хвилі падаючого лазерного

випромінювання, так і на довжині хвилі розсіяного раманівського випромінювання. Тому коефіцієнт підсилення визначався за формулою [16]

$$G = |E_{loc}(\lambda)|^2 |E_{loc}(\lambda_R)|^2 \quad (2.6)$$

Довжина хвилі раманівського випромінювання обчислювалася на основі заданого раманівського зсуву. Для цього використовувалося співвідношення між довжиною хвилі падаючого випромінювання та раманівським зсувом [12]:

$$\lambda_R = \frac{10^7}{\frac{10^7}{\lambda} - \Delta\nu} \quad (2.7)$$

де $\Delta\nu$ - раманівський зсув, виражений у см^{-1} . У програмній реалізації враховувалося узгодження одиниць вимірювання, оскільки довжина хвилі задавалася в нанометрах, а раманівський зсув - у см^{-1} .

Для аналізу різних молекулярних систем у програмі задавалися характерні значення раманівських зсувів. Зокрема, розглядалися лінії бензену, толуену, аденіну та родаміну 6G. Це дозволило оцінити, як зміна раманівського зсуву впливає на ефективність підсилення різних спектральних ліній.

Окремо в програмі було реалізовано розрахунок для комбінованих наночастинок системи Ag–Au. Для цього оптичні характеристики суміші визначалися на основі концентраційного співвідношення срібла та золота. Діелектрична функція комбінованої системи задавалася як сума внесків окремих компонентів:

$$\varepsilon_{mix} = x\varepsilon_{Ag} + (1 - x)\varepsilon_{Au} \quad (2.8)$$

де x - концентраційний параметр, що визначає частку срібла в системі, $(1 - x)$ - частка золота в системі, ε_{Ag} - комплексна діелектрична проникність срібла, ε_{Au} - комплексна діелектрична проникність золота. При $x = 0$ система відповідає чистому золоту, а при $x = 1$ - чистому сріблу. Проміжні значення x дозволяють дослідити зміну спектральних характеристик при поступовому переході від золота до срібла.

Для візуалізації результатів використовувалися різні типи графіків. Двовимірні спектральні залежності будувалися для аналізу зміни коефіцієнта

підсилення від довжини хвилі. У випадках, коли значення коефіцієнта підсилення змінювалися на декілька порядків, використовувалася логарифмічна шкала. Це дозволяло одночасно відображати як області малих значень підсилення, так і резонансні максимуми.

Крім того, для більш повного аналізу використовувалися тривимірні поверхні. Вони дозволяли дослідити залежність коефіцієнта підсилення одночасно від двох параметрів, наприклад від довжини хвилі та раманівського зсуву або від довжини хвилі та концентрації компонентів у системі Ag–Au. Такий підхід дав змогу визначити області найбільш ефективного підсилення та оцінити чутливість системи до зміни параметрів.

Таким чином, програмна реалізація розрахунків у Wolfram Mathematica забезпечила можливість послідовного аналізу впливу матеріалу наночастинок, навколишнього середовища, раманівського зсуву та складу комбінованих систем на коефіцієнт підсилення поверхнево підсиленого раманівського розсіювання. Отримані за допомогою розрахунків графічні залежності стали основою для подальшого аналізу спектральних характеристик досліджуваних систем.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК НА ЕФЕКТ ПОВЕРХНЕВО ПІДСИЛЕНОГО РАМАНІВСЬКОГО РОЗСІЮВАННЯ

3.1 Дослідження спектральних характеристик коефіцієнта підсилення для наночастинок срібла, золота та міді

Коефіцієнт підсилення сигналу – це один із основних параметрів, що характеризує ефективність раманівського розсіювання. Його величина визначається оптичними властивостями металевих наночастинок та залежить від довжини хвилі випромінювання. Аналіз залежностей коефіцієнта підсилення від довжини хвилі випромінювання дозволяє визначати області найбільш ефективного підсилення та порівнювати результати для різних металів.

У даній роботі було проведено дослідження характеристик коефіцієнта підсилення для наночастинок срібла, золота та міді на основі експериментальних значень оптичних констант $n(\lambda)$ та $k(\lambda)$. Для кожного металу здійснювався розрахунок комплексної діелектричної проникності та коефіцієнта підсилення у широкому спектральному діапазоні.

Для кращої демонстрації результатів використовувались логарифмічні графіки залежностей та тривимірні поверхні розподілу підсилення. Такий підхід дозволяє оцінити не лише величину максимального підсилення, але й показати зміну параметрів підсилення у різних діапазонах хвиль.

Серед досліджуваних металів найбільші значення коефіцієнта підсилення були отримані для наночастинок срібла, тому доцільно розпочати аналіз характеристик для даного металу та надалі порівнювати його результати із іншими металами.

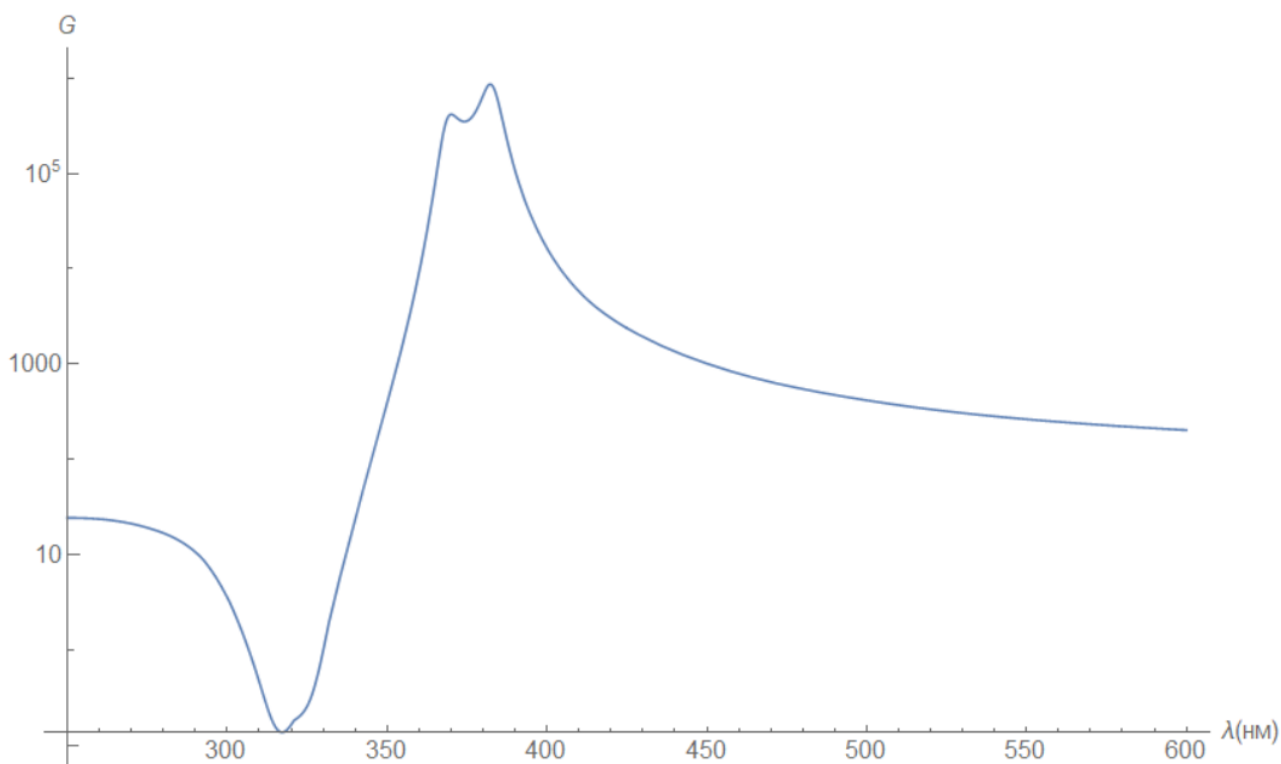


Рис. 3.1 Логарифмічна залежність коефіцієнта підсилення поверхнево підсиленого раманівського розсіювання для наночастинок срібла

Аналізуючи графік наведений на рисунку 3.1 бачимо наявність двох локальних максимумів у діапазоні 370-390 нм. Найбільше значення коефіцієнта підсилення спостерігається при довжині хвилі близько 385 нм та досягає порядку 10^6 . У діапазоні 320-330 нм коефіцієнт підсилення набуває мінімальних значень.

Після проходження максимуму спостерігається поступове зменшення коефіцієнта підсилення. Так, у діапазоні 450 нм його значення зменшується до порядку 10^3 , а поблизу 600 нм уже спадає до 10^2 порядку.

Отримані результати свідчать про існування вузької зони резонансу, у якій наночастинки срібла забезпечують найбільш ефективне підсилення.

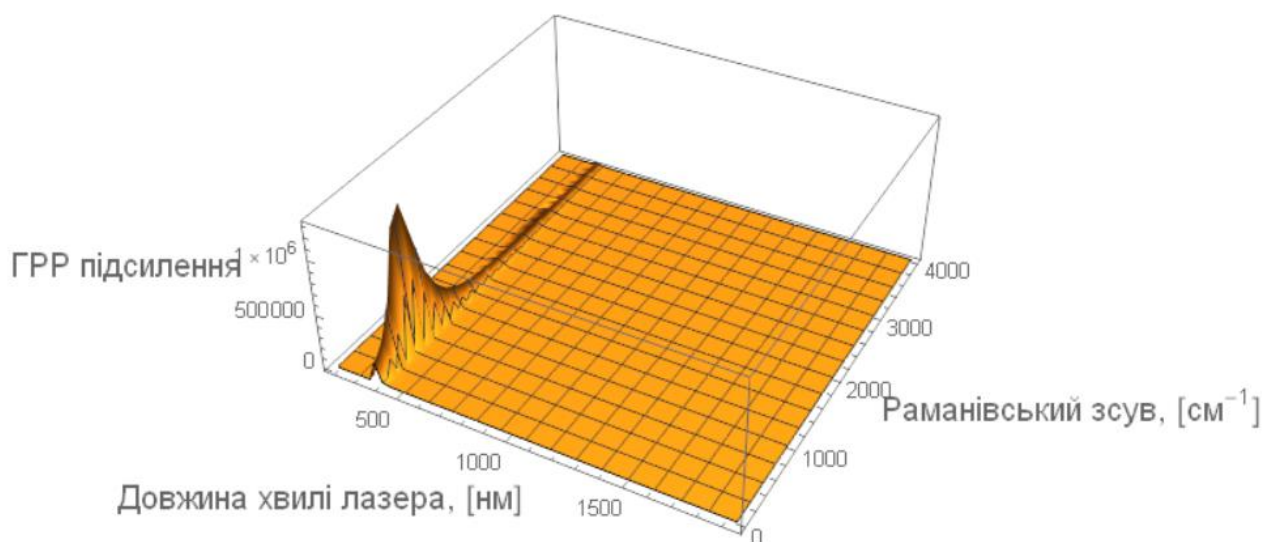


Рис.3.2 Тривимірний розподіл коефіцієнта підсилення для наночастинок срібла залежно від довжини хвилі випромінювання та раманівського зсуву

Аналіз тривимірної поверхні зображеної на рисунку 3.2 показує, що найбільші значення коефіцієнта підсилення знаходяться в обмеженій спектральній області, яку зокрема спостерігали на логарифмічному графіку. Максимальне значення коефіцієнта підсилення досягає порядку 10^6 . При цьому область цього максимального підсилення має вигляд вузького піка, що знаходиться в короткохвильовій частині спектра. За межами цієї області значення коефіцієнта підсилення зменшується на декілька порядків, внаслідок чого поверхня набуває майже плоского вигляду.

На відміну від логарифмічного графіка, що побудований для фіксованого значення раманівського зсуву, а саме 1004 cm^{-1} , тривимірна поверхня дозволяє простежити зміну коефіцієнта підсилення у всьому діапазоні раманівських зсувів. З рисунку 3.2, бачимо, що зі збільшенням відповідно раманівського зсуву величина коефіцієнта підсилення поступово зменшується. Це означає, що ефективність підсилення визначається не лише довжиною хвилі лазерного випромінювання, а й величиною раманівського зсуву. Як наслідок цього різні коливальні моди однієї й тієї самої молекули можуть мати різний ступінь підсилення.

Таким чином, побудова тривимірної поверхні дає можливість оцінювати ширину області ефективного підсилення та визначати діапазони параметрів, у

яких підсилення максимальне, відповідно для срібла бачимо що за умови правильного вибору довжини хвилі та раманівського зсуву отримуємо найкраще підсилення.

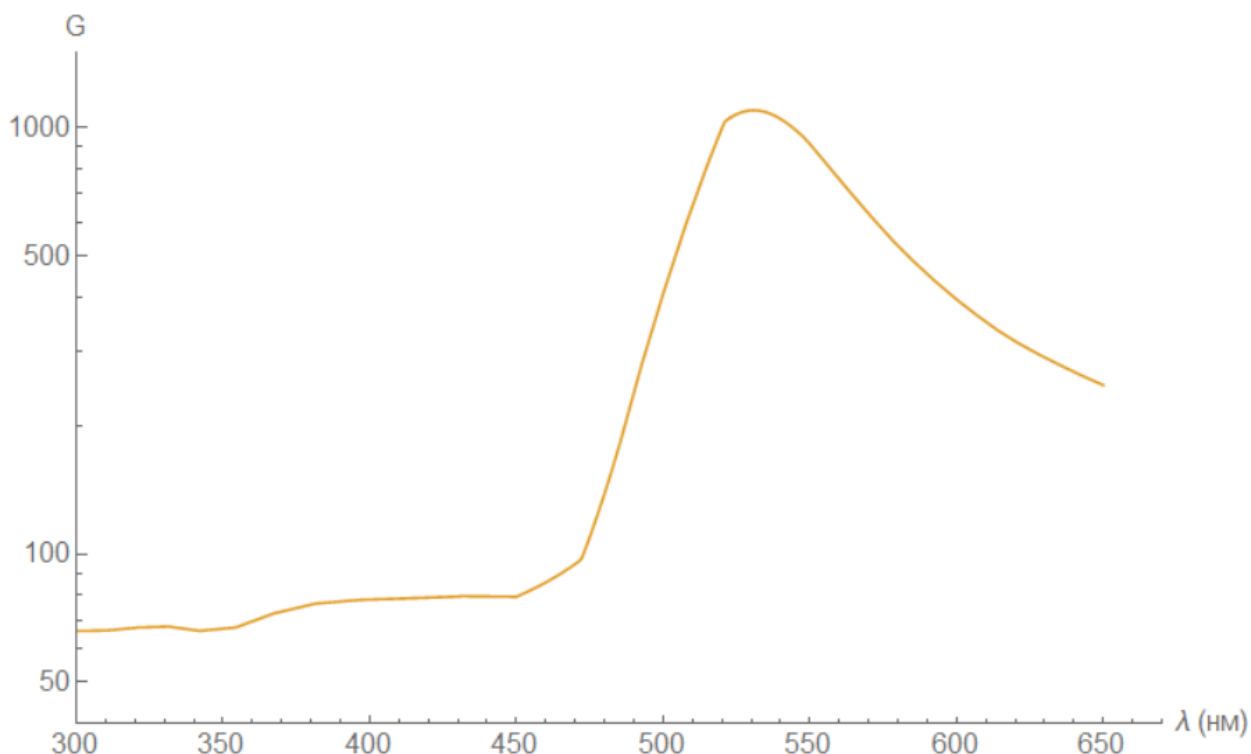


Рис. 3.3 Логарифмічна залежність коефіцієнта підсилення поверхнево підсиленого раманівського розсіювання для наночастинок золота

Аналізуючи графік, наведений на рисунку 3.3, що можна побачити, що для наночастинок золота коефіцієнт підсилення в досліджуваному діапазоні довжин хвиль змінюється більш плавно, ніж у срібла. У діапазоні від 300 до 470 нм його значення залишаються відносно невеликими та перебувають на рівні 60-100, але починаючи з 480 нм приблизно спостерігається різке зростання коефіцієнта підсилення, яке досягає максимуму в області 530-540 нм.

Найбільше значення коефіцієнта підсилення становить близько 10^3 , а саме 1095, що суттєво відрізняється від срібла. Після проходження максимуму коефіцієнт підсилення поступово зменшується.

Отримані результати свідчать про наявність вираженої резонансної області в зеленій частині видимого спектра. На відміну від срібла, максимум підсилення золота має менші значення, але ширший діапазон підсилення.

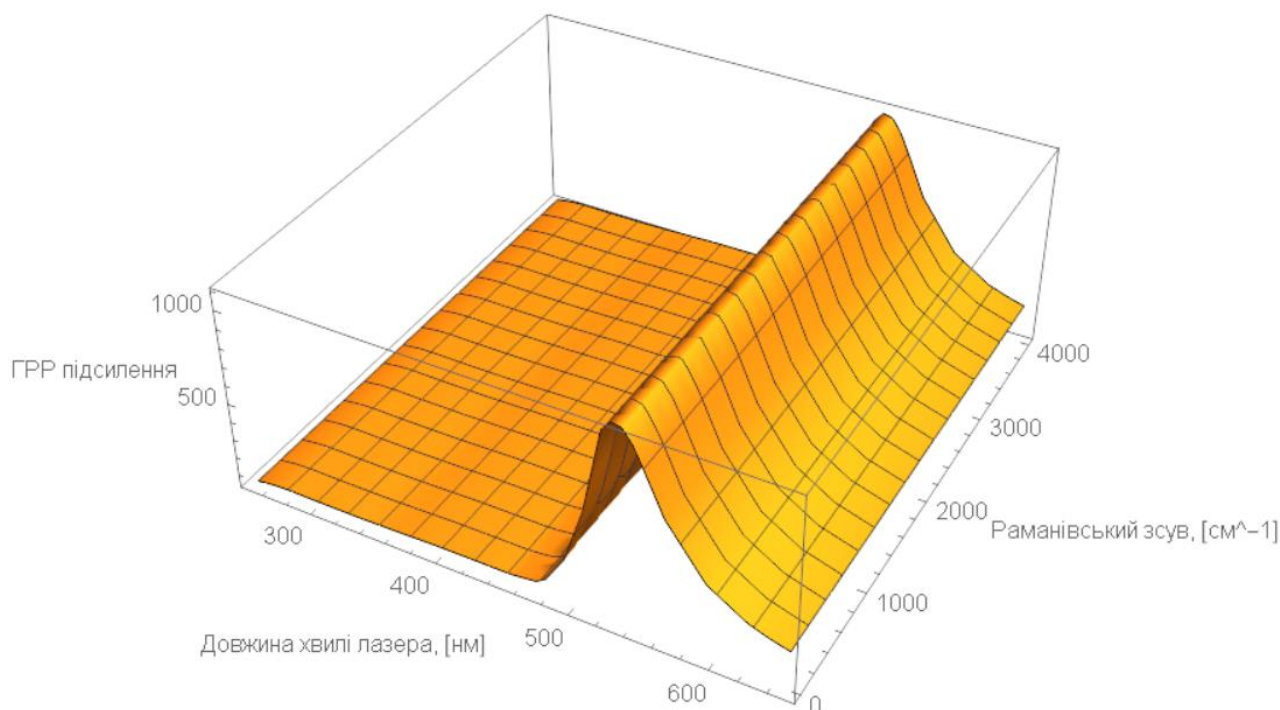


Рис.3.4 Тривимірний розподіл коефіцієнта підсилення для наночастинок

Аналіз тривимірної поверхні, зображеної на рисунку 3.4 показує, що найбільші значення коефіцієнта підсилення також зосереджені в обмеженій області, що відповідає максимуму, що спостерігається на логарифмічному графіку. Максимальне значення коефіцієнта підсилення досягає приблизно 10^3 та знаходиться в області довжин хвиль близько 530-550 нм.

На відміну від срібла, поверхня не має настільки вузького та високого піка, як у випадку срібла, а характеризується більш плавною зміною коефіцієнта підсилення при зміні довжини хвилі. Також підсилення у цьому випадку є менш чутливим до зміни раманівського зсуву, що забезпечує більш рівномірне підсилення різних коливальних мод досліджуваної молекули та сприяє отриманню кращих результатів, зменшуючи залежність результатів від визначеного вибору параметрів експерименту. Завдяки чому наночастинки золота можуть бути більш перспективними для дослідження більш складних

молекулярних систем, спектри яких містять велику кількість раманівських ліній.

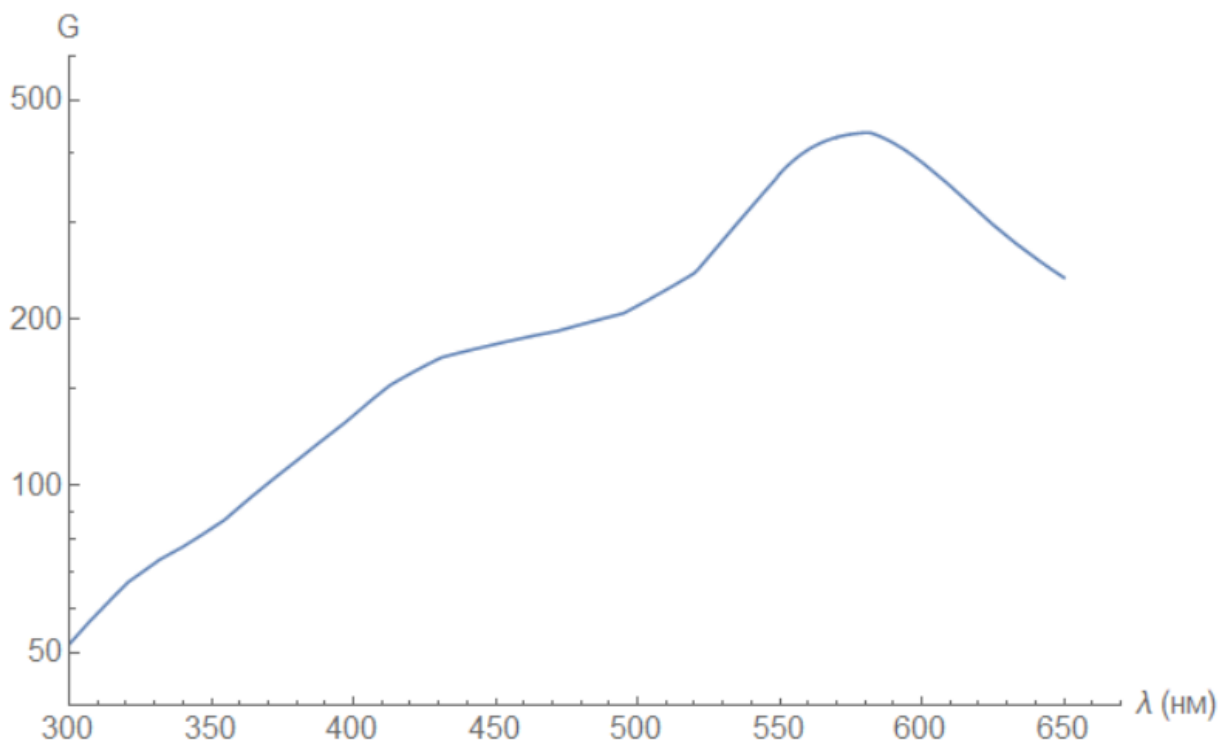


Рис. 3.5 Логарифмічна залежність коефіцієнта підсилення поверхнево підсиленого раманівського розсіювання для наночастинок міді

Аналізуючи графік, наведений на рисунку 3.5, можна побачити, що для наночастинок міді коефіцієнт підсилення зростає більш плавно порівняно зі сріблом та золотом. У діапазоні довжин хвиль від 300 до 350 нм значення коефіцієнта підсилення поступово збільшується приблизно від 50 до 200. Починаючи з області 520-540 нм спостерігається більш інтенсивне зростання коефіцієнта підсилення, яке приводить до формування максимуму поблизу 580-590 нм.

Найбільше значення коефіцієнта підсилення досягає значення 440. Після коефіцієнт підсилення поступово зменшується. Отримані результати свідчать про наявність широкої області підсилення, хоча максимальні значення коефіцієнта підсилення є нижчими порівняно як зі сріблом, так і з золотом.

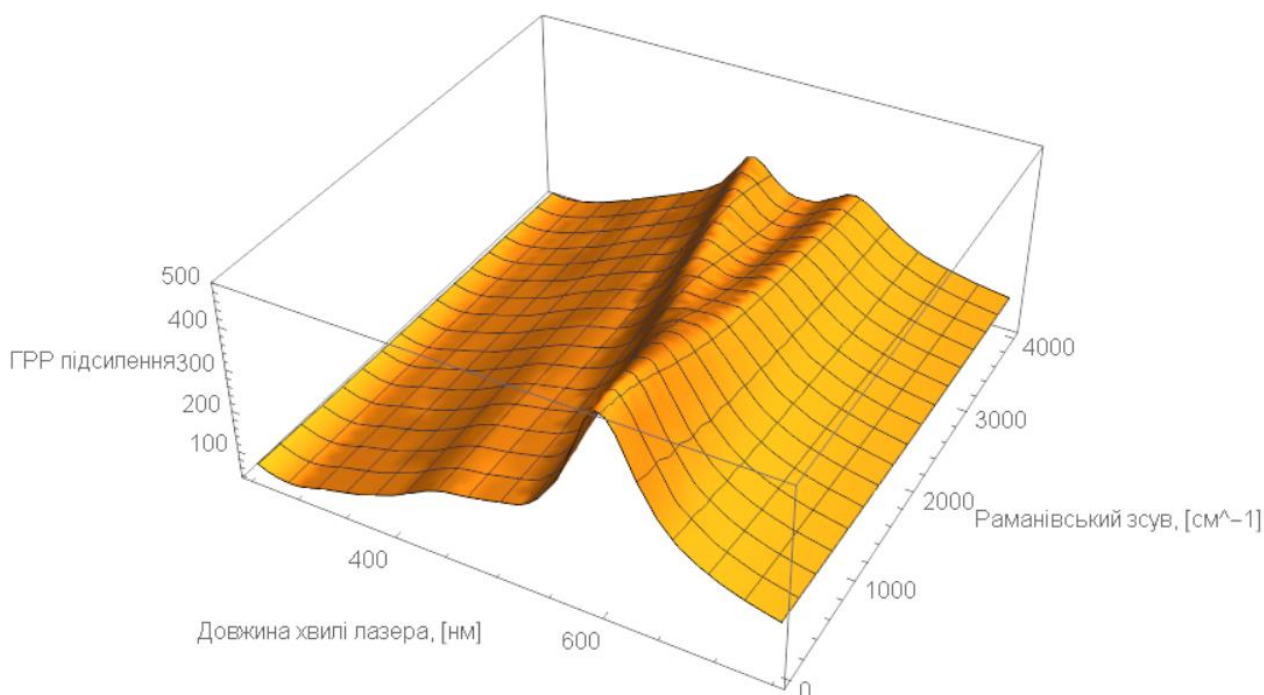


Рис.3.6 Тривимірний розподіл коефіцієнта підсилення для наночастинок

Аналіз тривимірної поверхні, зображеної на рисунку 3.6, показує, що область максимального підсилення для наночастинок міді знаходиться на проміжку довжин хвиль 560–600 нм, що узгоджується з результатами, отриманими з логарифмічного графіка. Максимальні значення коефіцієнта підсилення не перевищують приблизно 500, що є найменшим значенням серед досліджуваних металів.

На відміну від срібла, для якого характерний вузький та інтенсивний максимум, а також від золота, де спостерігається одна широка область максимального підсилення, поверхня для міді характеризується більш плавним рельєфом і відсутністю різких змін коефіцієнта підсилення. Крім основного максимуму, на поверхні спостерігається додаткова локальна область підвищених значень коефіцієнта підсилення, внаслідок чого область резонансу набуває вигляду двох послідовних максимумів. Така особливість може бути пов'язана зі складнішою залежністю оптичних характеристик міді. Унаслідок нерівномірної зміни показника заломлення та коефіцієнта поглинання формуються ще декілька областей, у яких коефіцієнт підсилення набуває підвищених значень.

Також з рисунка видно, що зміна раманівського зсуву впливає на коефіцієнт підсилення меншою мірою, ніж у випадку срібла. Область ефективного підсилення зберігається в широкому інтервалі раманівських зсувів, що вказує на більш рівномірне підсилення різних коливальних мод досліджуваних молекул.

Таким чином, наночастинки міді характеризуються відносно невеликими значеннями коефіцієнта підсилення, проте забезпечують достатньо широку область ефективного підсилення та меншу чутливість до зміни спектральних параметрів. Це може бути корисним у випадках, коли важливим є отримання більш рівномірного підсилення різних раманівських ліній, а не досягнення максимально можливого коефіцієнта підсилення.

Таблиця 3.1 Порівняльна характеристика коефіцієнта підсилення для наночастинок срібла, золота та міді.

Метал	Положення максимуму λ_{max} , нм	Максимальне підсилення G_{max}	Діапазон видимого спектру
Срібло	385	10^6	Фіолетово-синя область
Золото	560	1095	Зелено-жовта область
Мідь	575	440	Жовто-оранжева область

Для узагальнення отриманих результатів у таблиці 3.1 наведено основні характеристики досліджуваних металів, зокрема положення максимуму коефіцієнта підсилення, його максимальне значення та відповідну область видимого спектра.

З наведених даних видно, що найвищий коефіцієнт підсилення спостерігається для наночастинок срібла, для яких максимальне значення досягає порядку 10^6 при довжині хвилі 385 нм. Це свідчить про найвищу ефективність срібла щодо підсилення сигналу раманівського розсіювання

серед досліджуваних металів. Проте область максимального підсилення для срібла є досить вузькою.

Для золота максимум коефіцієнта підсилення спостерігається при довжині хвилі близько 560 нм і становить 1095. Незважаючи на значно менші значення підсилення порівняно зі сріблом, золото характеризується ширшою областю ефективного підсилення та меншою чутливістю до зміни раманівського зсуву, що забезпечує більш рівномірне підсилення різних коливальних мод молекули.

Наночастинки міді демонструють найменше максимальне підсилення серед досліджуваних металів, яке становить 440 при довжині хвилі 575 нм. Водночас для міді характерна плавна зміна коефіцієнта підсилення та наявність широкої області ефективного підсилення, що може бути корисним для дослідження складних молекулярних систем.

Окрім величини коефіцієнта підсилення, важливе значення має спектральне положення його максимуму, оскільки саме воно визначає оптимальний діапазон довжин хвиль збуджуючого випромінювання. Для наночастинок срібла максимум підсилення спостерігається у фіолетовій області спектра поблизу 385 нм, тоді як для золота та міді він зміщується до зелено-жовтої та жовтої областей спектра відповідно. Це свідчить про те, що найбільш ефективне підсилення сигналу досягається за використання лазерного випромінювання з довжиною хвилі, близькою до положення відповідного максимуму. Таким чином, золото та мідь можуть бути більш придатними для роботи з поширеними лазерними джерелами видимого діапазону, зокрема із довжиною хвилі 532 нм, тоді як для срібла найбільш ефективними є джерела випромінювання фіолетової області спектра.

Таким чином, результати дослідження показують, що срібло є найбільш ефективним матеріалом для досягнення максимального підсилення раманівського сигналу, тоді як золото та мідь забезпечують більш рівномірний характер підсилення в ширшому спектральному діапазоні.

3.2 Дослідження впливу середовища

У попередніх розрахунках та наведених графіках залежностей коефіцієнта підсилення від довжини хвилі як навколишнє середовище використовувалася вода з показником заломлення $n=1,33$. Такий вибір обумовлений тим, що вода є одним із найпоширеніших середовищ у біологічних, медичних та хімічних дослідженнях. Більшість молекул і біологічних об'єктів, для аналізу яких застосовують методи поверхнево підсиленого раманівського розсіювання, знаходяться саме у водних розчинах. Тому використання води, як базового середовища дозволяє отримати результати, наближені до реальних умов проведення експериментів.

Для оцінки впливу оптичних властивостей навколишнього середовища на коефіцієнт підсилення додатково були розглянуті повітря ($n=1,00$), етанол ($n=1,36$) та скло ($n=1,5$). Повітря було обрано як середовище з мінімальним показником заломлення, що дозволяє оцінити поведінку системи за відсутності суттєвого впливу навколишнього середовища. Етанол характеризується показником заломлення, близьким до води, та широко використовується як органічний розчинник. Скло ж має найбільший показник заломлення серед розглянутих середовищ, що дає змогу простежити зміну характеристик підсилення при переході до оптично густіших середовищ. Таким чином, вибраний набір середовищ дозволяє дослідити вплив показника заломлення в широкому діапазоні значень.

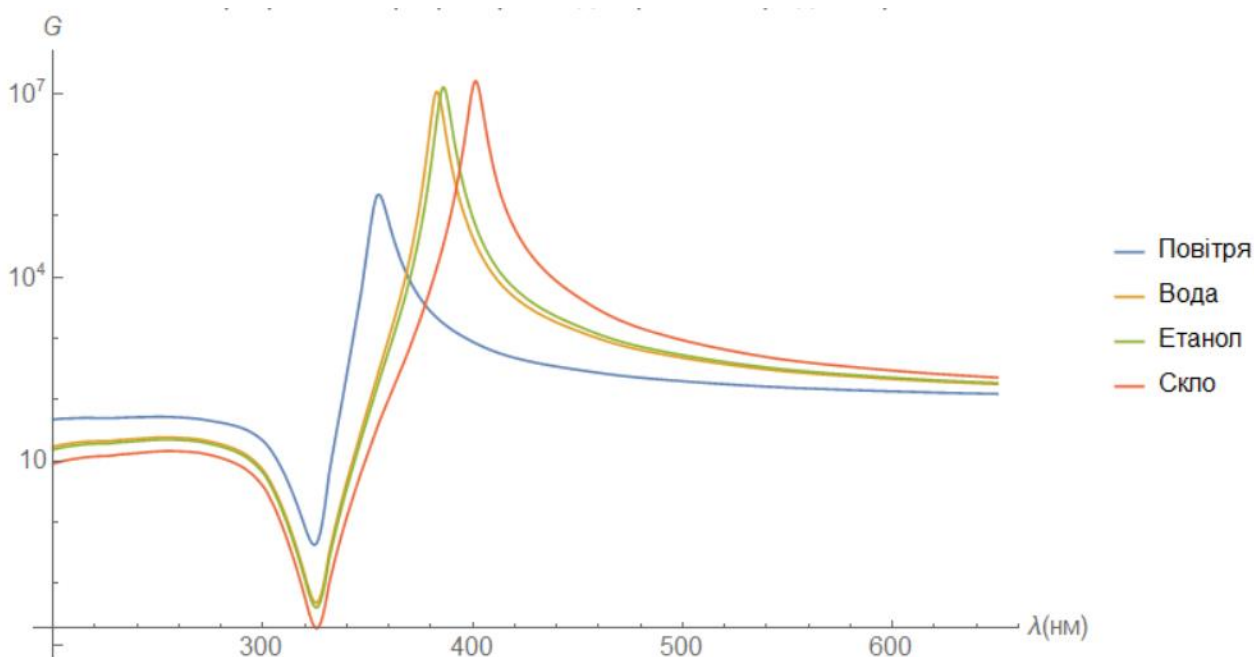


Рис.3.7 Вплив навколишнього середовища на коефіцієнт підсилення для наночастинок срібла

Аналіз графіку для наночастинок срібла показує, що зміна середовища істотно впливає як на величину коефіцієнта підсилення, так і на положення його максимуму. Зі збільшенням показника заломлення навколишнього середовища максимум підсилення зміщується в область ближчих до 400 нм. Так, бачимо що для повітря максимум спостерігається для довжин хвиль 370 нм, тоді як для води та етанолу він зміщується до 390-395 нм, а для скла перетинає позначку 400 нм.

Крім зміщення максимуму, спостерігаємо суттєве зростання величини коефіцієнта підсилення. Для повітря максимальне значення становить 10^5 порядків, тоді як для скла водо вже досягає значення 10^7 . Таким чином, перехід від повітря до середовищ із більшим показником заломлення забезпечує збільшення коефіцієнта підсилення приблизно на два порядки.

Також слід зазначити, що після проходження максимуму для всіх досліджуваних середовищ спостерігається поступове зменшення коефіцієнта підсилення. Проте навіть у діапазоні довжин хвиль понад 500 нм значення підсилення для води, етанолу та скла залишаються вищими, ніж для повітря.

Це свідчить про високу чутливість наночастинок срібла до зміни оптичних властивостей навколишнього середовища.

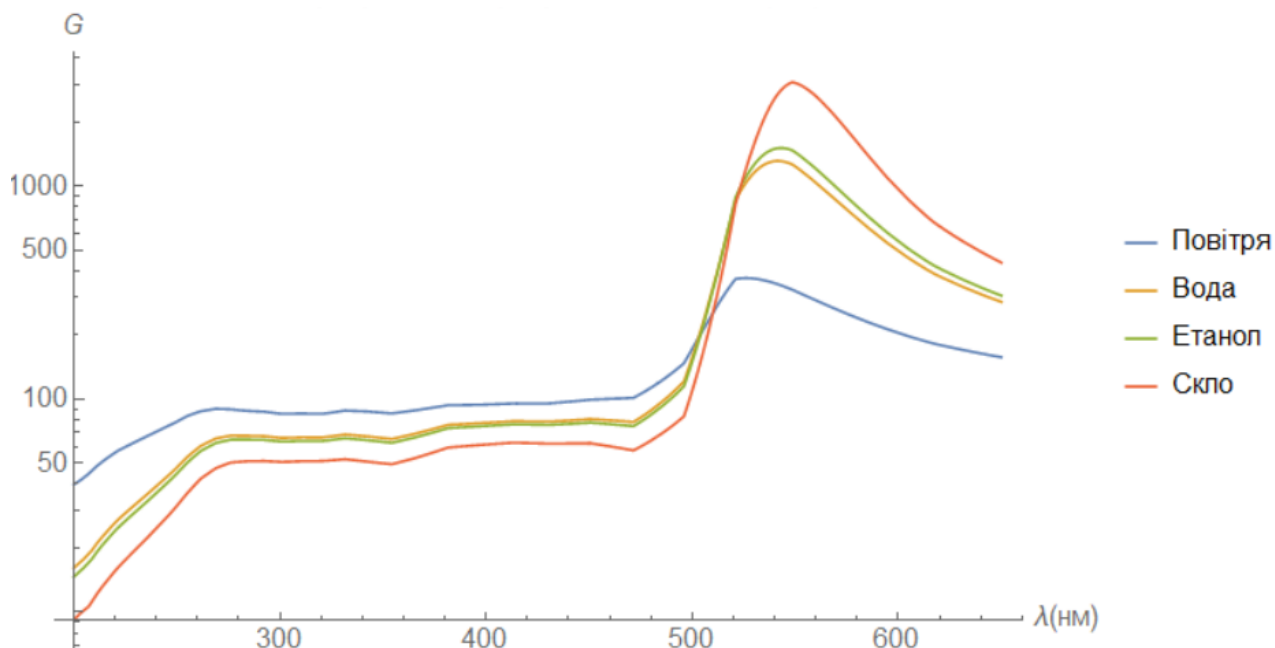


Рис.3.8 Вплив навколишнього середовища на коефіцієнт підсилення для наночастинок золота

Для наночастинок золота також спостерігається зміщення максимуму коефіцієнта підсилення в область більших довжин хвиль зі збільшенням показника заломлення середовища. Для всіх досліджуваних середовищ максимум розташований у діапазоні приблизно 540-560 нм, при цьому його положення поступово зміщується в бік більших довжин хвиль при переході від повітря до скла.

Вплив середовища проявляється не лише у зміні положення максимуму, а й у значній зміні величини коефіцієнта підсилення. Для повітря максимальне значення коефіцієнта підсилення становить 365, тоді як для води та етанолу воно зростає до 1200. Найбільше підсилення спостерігається для скла, де коефіцієнт підсилення досягає близько 2000. Таким чином, перехід від повітря до середовищ із більшим показником заломлення забезпечує збільшення максимального підсилення приблизно у 5 разів.

В області довжин хвиль менше 500 нм відмінності між кривими є відносно незначними, а значення коефіцієнта підсилення знаходяться

переважно в межах 50-100. Однак поблизу резонансного максимуму різниця між середовищами різко зростає, що свідчить про суттєвий вплив показника заломлення навколишнього середовища на ефективність підсилення. Після проходження максимуму для всіх середовищ спостерігається поступове зменшення коефіцієнта підсилення, проте в усьому досліджуваному діапазоні значення для скла залишаються найбільшими, а для повітря - найменшими.

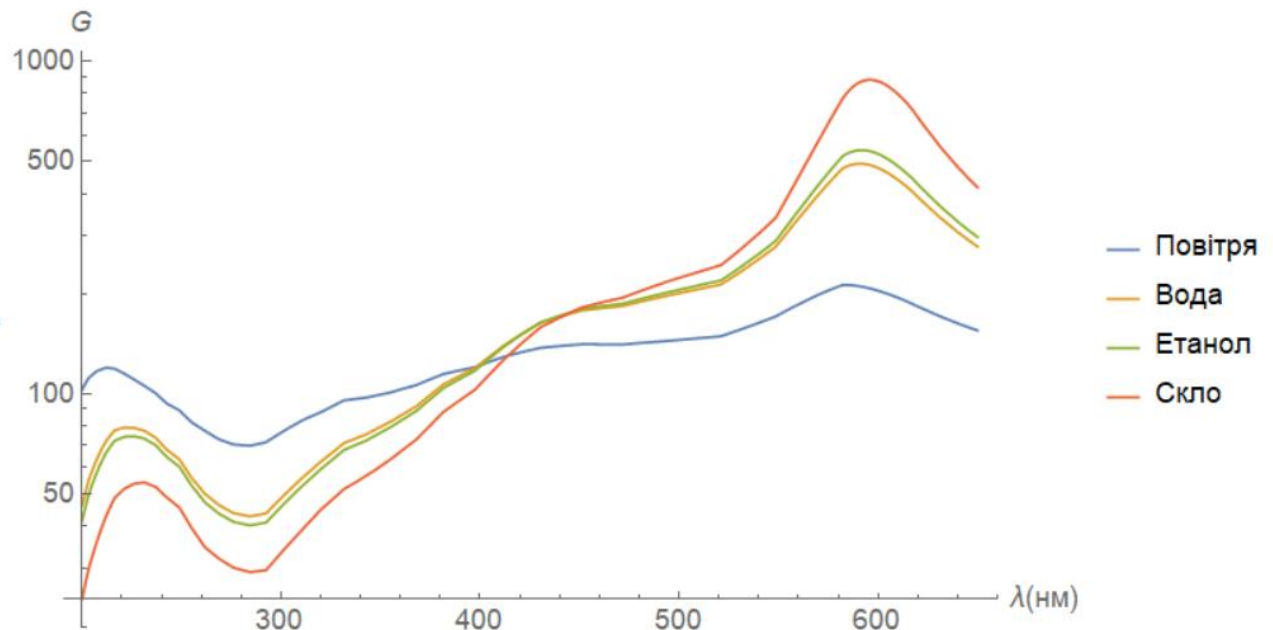


Рис.3.9 Вплив навколишнього середовища на коефіцієнт підсилення для наночастинок міді

Для наночастинок міді також спостерігається помітний вплив навколишнього середовища на спектральну залежність коефіцієнта підсилення. Зі збільшенням показника заломлення середовища максимум коефіцієнта підсилення зміщується в область більших довжин хвиль і залишається в діапазоні приблизно 590-610 нм. Порівняно зі сріблом і золотом зміщення максимуму є менш вираженим, однак загальна закономірність зберігається.

Вплив середовища проявляється також у зміні величини коефіцієнта підсилення. Для повітря максимальне значення коефіцієнта підсилення становить 230, тоді як для води та етанолу воно зростає до 530. Найбільші значення спостерігаються для скла, де коефіцієнт підсилення досягає близько

900. Таким чином, перехід від повітря до середовищ із більшим показником заломлення забезпечує збільшення максимального підсилення майже у чотири рази.

У короткохвильовій області спектра спостерігається немонотонна поведінка коефіцієнта підсилення. Зокрема, в діапазоні приблизно 250-300 нм для всіх середовищ наявний локальний мінімум, після якого коефіцієнт підсилення поступово зростає. У проміжку від 400 до 550 нм відмінності між середовищами залишаються відносно невеликими, проте поблизу максимуму вони стають значно більш вираженими. Після досягнення максимального значення для всіх досліджуваних середовищ спостерігається поступове зменшення коефіцієнта підсилення.

Отримані результати свідчать про те, що навіть для металу з відносно невеликим максимальним підсиленням зміна оптичних властивостей навколишнього середовища дозволяє суттєво впливати на спектральні характеристики системи та підвищувати ефективність підсилення сигналу.

Отримані результати показали, що навколишнє середовище суттєво впливає на спектральні характеристики коефіцієнта підсилення для наночастинок срібла, золота та міді. Зі збільшенням показника заломлення середовища спостерігається зміщення максимуму підсилення в область більших довжин хвиль, а також зростання його максимального значення. Найбільш чутливими до зміни середовища виявилися наночастинок срібла, які забезпечують найвищі значення коефіцієнта підсилення. Таким чином, вибір навколишнього середовища є важливим фактором керування ефективністю поверхнево підсиленого раманівського розсіювання та дозволяє оптимізувати умови отримання максимального підсилення сигналу.

3.3 Аналіз залежності коефіцієнта підсилення срібла від раманівського зсуву

Після аналізу впливу матеріалу наночастинок та властивостей навколишнього середовища доцільно дослідити вплив раманівського зсуву на величину коефіцієнта підсилення. Раманівський зсув є однією з основних

характеристик спектра поверхнево підсиленого розсіювання та відповідає коливальним модам молекули. Різні молекули характеризуються різними значеннями раманівських зсувів, які фактично визначають положення їх характерних спектральних ліній. Тому аналіз залежності коефіцієнта підсилення від раманівського зсуву дозволяє оцінити, наскільки ефективно система підсилюватиме сигнали різних речовин.

Для дослідження були обрані характерні раманівські лінії бензолу (992 см^{-1}), толуолу (1003 см^{-1}), аденіну (733 см^{-1}) та родаміну 6G (1363 см^{-1}). Вибір саме цих речовин обумовлений їх широким використанням у дослідженнях поверхнево підсиленого раманівського розсіювання. Бензол і толуол є типовими представниками органічних ароматичних сполук, аденін є однією з азотистих основ нуклеїнових кислот і часто використовується як модельна біомолекула, а родамін 6G є одним із найбільш поширених тестових барвників для дослідження ефектів підсилення раманівського сигналу.

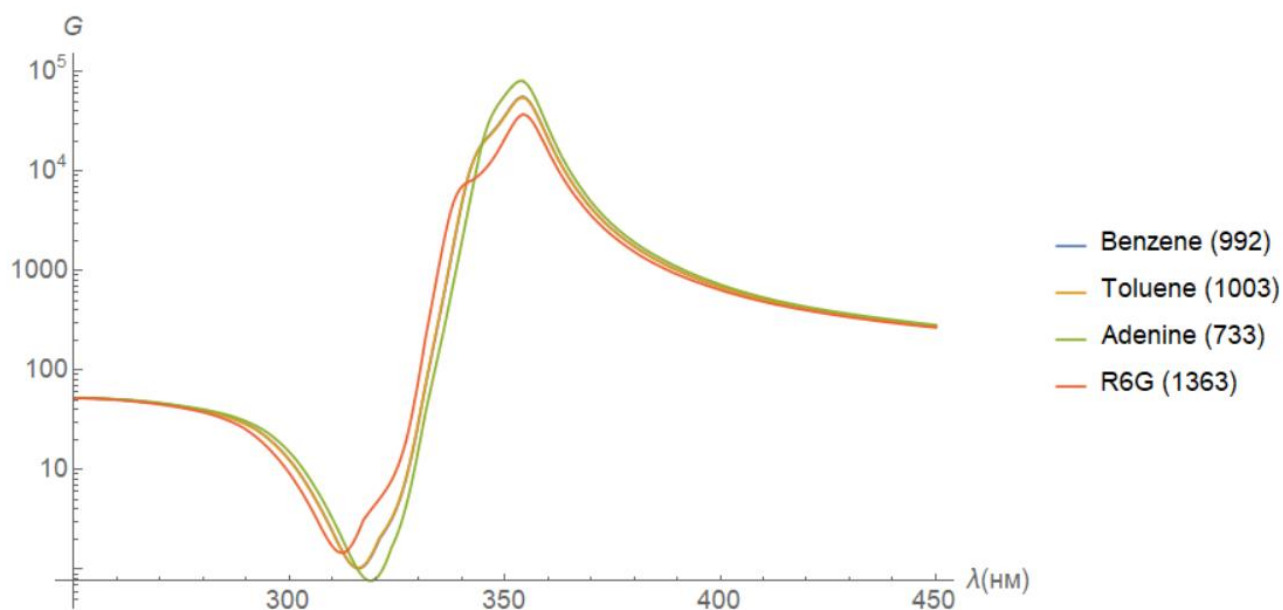


Рис.3.10 Вплив раманівського зсуву на спектральну залежність коефіцієнта підсилення для наночастинок срібла

На рисунку 3.10 наведено спектральні залежності коефіцієнта підсилення для наночастинок срібла, розраховані для різних значень раманівського зсуву. Аналіз отриманих результатів показує, що загальна

форма спектральних залежностей для всіх досліджуваних молекул є подібною. Для всіх кривих спостерігається локальний мінімум у діапазоні приблизно 315–320 нм, після чого коефіцієнт підсилення різко зростає та досягає максимуму в області 350–360 нм.

Найбільше значення коефіцієнта підсилення спостерігається для аденіну з раманівським зсувом 733 см^{-1} , для якого максимум досягає порядку 10^5 . Дещо менші значення отримані для бензолу та толуолу, раманівські лінії яких розташовані поблизу 1000 см^{-1} . Найменший максимум спостерігається для родаміну 6G з раманівським зсувом 1363 см^{-1} .

Отримані результати свідчать про те, що збільшення раманівського зсуву призводить до поступового зменшення максимального коефіцієнта підсилення та незначного зміщення положення максимуму. Це пояснюється тим, що коефіцієнт підсилення залежить не лише від довжини хвилі збуджуючого випромінювання, але й від довжини хвилі розсіяного випромінювання, яка визначається величиною раманівського зсуву.

Після проходження максимуму для всіх досліджуваних молекул спостерігається поступове зменшення коефіцієнта підсилення. При довжинах хвиль понад 400 нм відмінності між кривими стають значно меншими, а значення коефіцієнта підсилення наближаються одне до одного.

Таким чином, результати дослідження показують, що величина раманівського зсуву впливає на ефективність підсилення сигналу. Найбільше підсилення спостерігається для молекул із меншими значеннями раманівського зсуву, тоді як зі збільшенням раманівського зсуву ефективність підсилення поступово зменшується. Це необхідно враховувати під час вибору умов проведення експериментів та інтерпретації спектрів поверхнево підсиленого раманівського розсіювання.

3.4 Дослідження комбінованих наночастинок золото-срібло

Після аналізу характеристик окремих металів цікаво було б дослідити комбіновані наночастинок, що поєднують властивості різних металевих систем. Особливий інтерес становлять наночастинок системи срібло-золото

(Ag-Au), тому що срібло показує найкращі результати поверхнево підсиленого раманівського підсилення, а золото характеризується більш широкою областю ефективного підсилення та меншою чутливістю до зміни параметрів середовища, тобто є більш стабільним металом.

Комбінування металів дозволяє керувати оптичними характеристиками наночастинок шляхом зміни концентрації компонентів. Унаслідок цього змінюються спектральне положення резонансу, ширина області ефективного підсилення та величина коефіцієнта підсилення. Таким чином, дослідження системи Ag–Au дає можливість оцінити вплив складу наночастинок на ефективність підсилення раманівського сигналу та визначити оптимальні співвідношення компонентів для практичного застосування в системах поверхнево підсиленого раманівського розсіювання.

Для опису комбінованих наночастинок використовувався підхід концентраційного змішування оптичних параметрів, у межах якої діелектрична функція системи визначалась через співвідношення частин срібла та золота. Це дозволило дослідити зміну коефіцієнта підсилення при поступовій зміні складу наночастинок від чистого золота до чистого срібла.

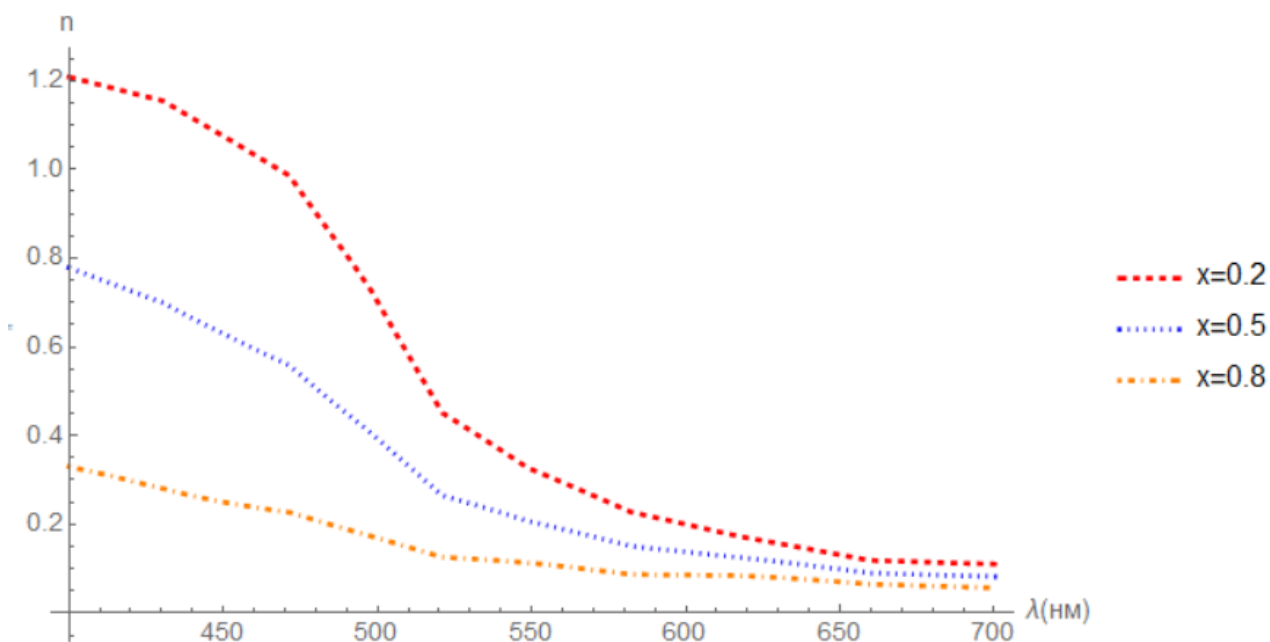


Рис. 3.11 Залежність показника заломлення n від довжини хвилі для комбінованих наночастинок Ag-Au

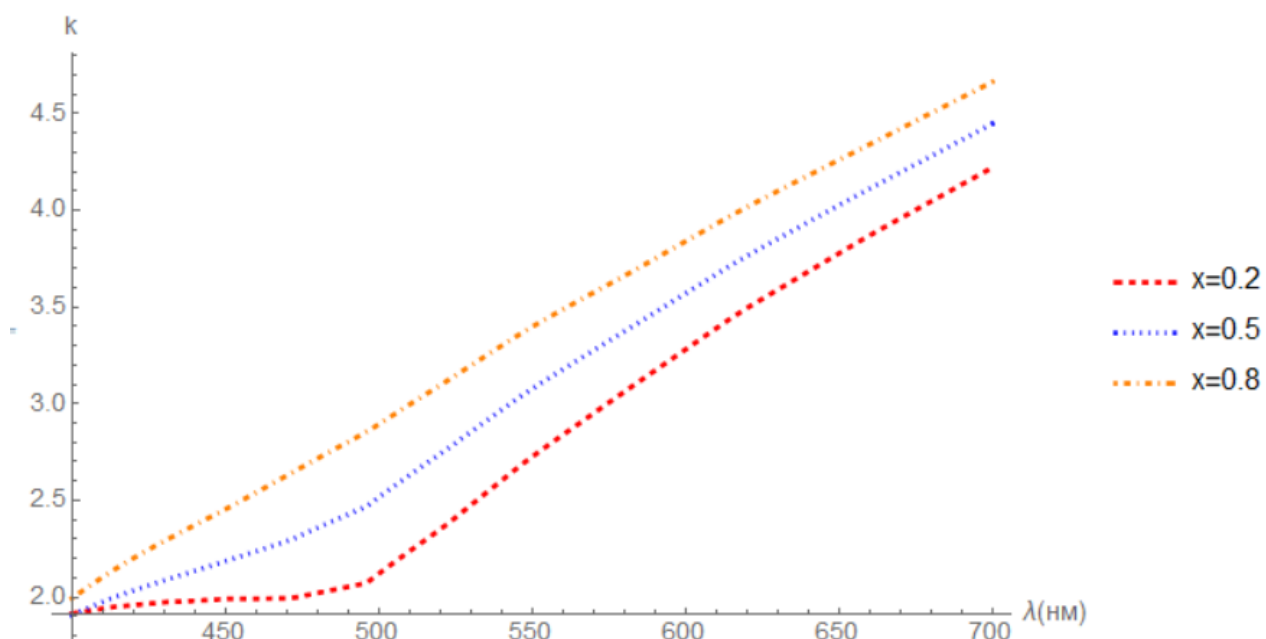


Рис. 3.12 Залежність показника заломлення k від довжини хвилі для комбінованих наночастинок Ag-Au

На рисунку 3.11 та 3.12 наведені залежності показника заломлення n та коефіцієнта k для комбінованих наночастинок Ag-Au при різних концентраціях компонентів. Отримані результати показують, що зміна складу наночастинок призводить до безперервної зміни їхніх оптичних характеристик у всьому досліджуваному діапазоні.

З аналізу графіку показника заломлення n видно, що зі збільшенням частки срібла в системі його значення поступово зменшується. Найбільш помітно бачимо відмінності між кривими в діапазоні довжин хвиль 450–550 нм, де значення n для різних концентрацій відрізняються більш ніж у два рази. При збільшенні довжини хвилі різниця між кривими поступово зменшується, і в області понад 650 нм значення показника заломлення вирівнюються.

Водночас коефіцієнт k демонструє протилежну тенденцію. Зі збільшенням частки срібла його значення зростають в усьому спектральному діапазоні. Найбільш виражене зростання спостерігається в області довжин хвиль понад 500 нм, де значення k збільшуються від приблизно 2 для $x = 0,2$ до понад 4,5 для $x = 0,8$.

Отримані залежності свідчать про те, що зміна концентрації компонентів істотно впливає на оптичні параметри системи Ag–Au. Оскільки саме показники n та k визначають діелектричну функцію металу та умови виникнення локалізованого резонансу, їх зміна безпосередньо відображається на спектральних характеристиках коефіцієнта підсилення.

Для оцінки впливу було проведено розрахунок спектральних залежностей коефіцієнта підсилення для комбінованих наночастинок Ag–Au при різних співвідношеннях компонентів.

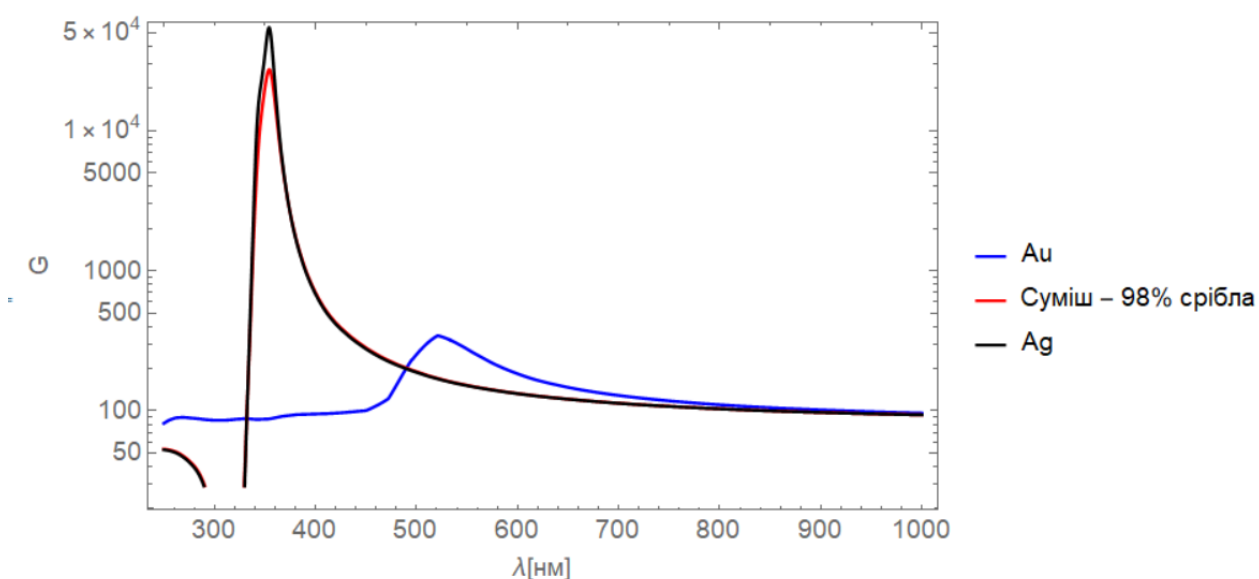


Рис. 3.13 Порівняння залежностей коефіцієнта підсилення для чистого золота, чистого срібла та комбінованих наночастинок Ag–Au з вмістом 98% срібла

Аналіз отриманих залежностей показує, що спектральна характеристика комбінованих наночастинок Ag–Au із вмістом 98% срібла практично збігається зі спектральною залежністю для чистого срібла. Максимум коефіцієнта підсилення для обох систем спостерігається поблизу довжини хвилі 365 нм та досягає величини порядку 10^5 . Для комбінованої системи максимальне підсилення є дещо меншим, ніж для чистого срібла, що свідчить про вплив навіть незначної домішки золота на властивості наночастинок.

На відміну від срібла, для золота максимум коефіцієнта підсилення розташований поблизу 525 нм і становить лише кілька сотень. Таким чином,

величина максимального підсилення для срібла перевищує відповідне значення для золота більш ніж на два порядки. Крім того, резонансний максимум золота зміщений приблизно на 170–180 нм у бік більших довжин хвиль порівняно зі сріблом.

Отримані результати свідчать, що при вмісті срібла 98 % спектральні характеристики комбінованих наночастинок визначаються переважно властивостями срібла. Водночас додавання золота призводить до незначного зменшення коефіцієнта підсилення та зміни форми резонансного піка.

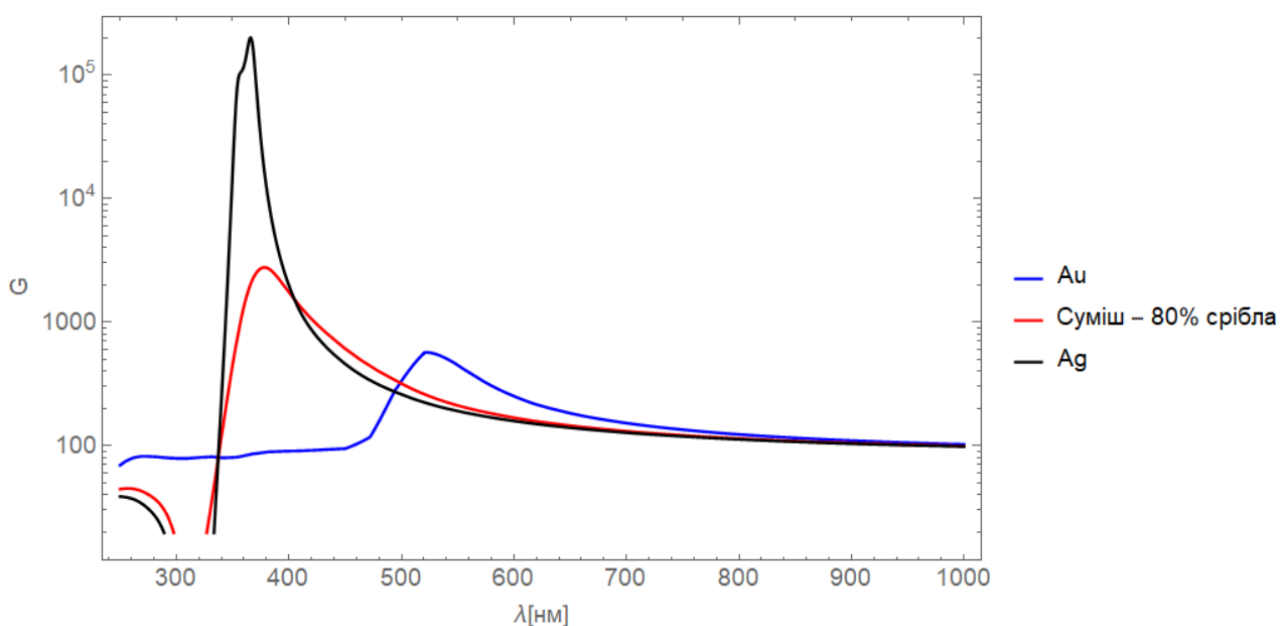


Рис. 3.14 Порівняння залежностей коефіцієнта підсилення для чистого золота, чистого срібла та комбінованих наночастинок Ag-Au з вмістом 80% срібла

Зменшення частки срібла до 80% суттєво впливає на спектральні характеристики коефіцієнта підсилення. Як видно з рисунка 3.14, максимальне значення коефіцієнта підсилення для комбінованих наночастинок значно менше порівняно з чистим сріблом. Якщо для срібла максимум досягає величини порядку 10^5 , то для системи Ag-Au з вмістом 80% срібла він становить лише кілька тисяч. Таким чином, зменшення частки срібла на 20% призводить до зниження максимального коефіцієнта підсилення майже на два порядки.

Водночас положення резонансного максимуму для комбінованої системи залишається близьким до максимуму срібла та спостерігається поблизу 375 нм. Це свідчить про те, що в даному концентраційному діапазоні спектральне положення резонансу все ще визначається переважно властивостями срібла. Проте форма спектральної залежності помітно змінюється: резонансний пік стає ширшим, а спадання коефіцієнта підсилення після максимуму відбувається більш плавно.

Порівняння із залежністю для чистого золота показує, що комбінована система займає проміжне положення між двома металами. З одного боку, вона зберігає характерний для срібла максимум у короткохвильовій області спектра, а з іншого — демонструє розширення області ефективного підсилення, властиве золоту. Отримані результати свідчать про поступовий перехід спектральних характеристик від срібла до золота зі зміною концентрації компонентів.

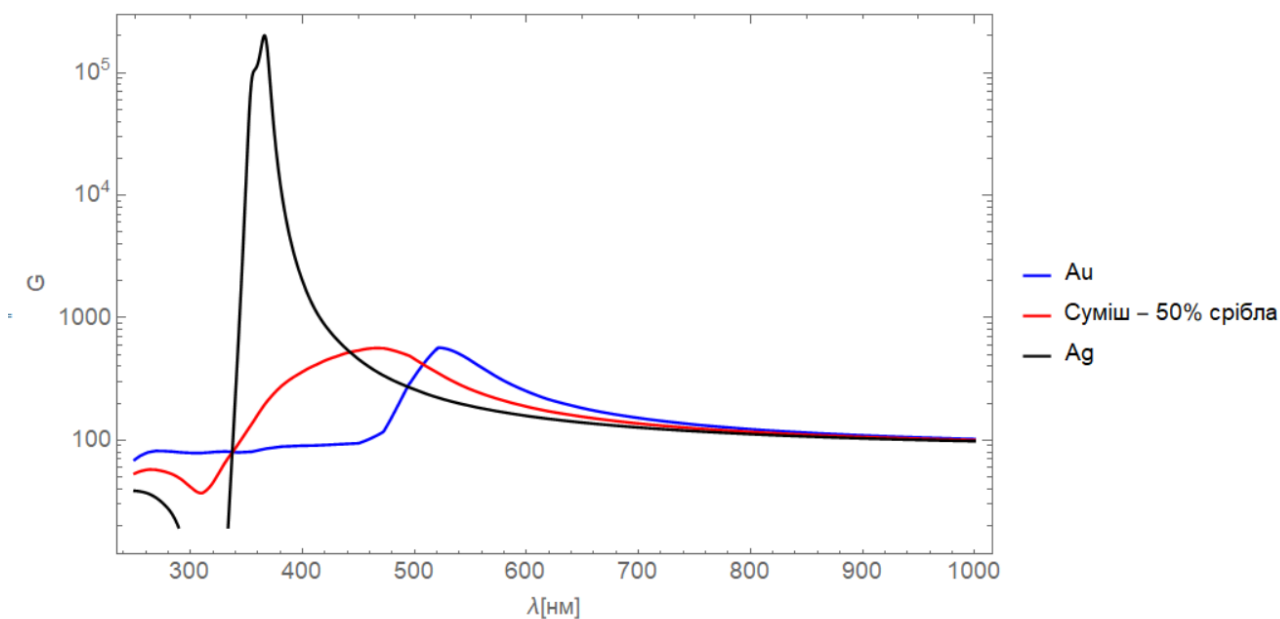


Рис. 3.15 Порівняння залежностей коефіцієнта підсилення для чистого золота, чистого срібла та комбінованих наночастинок Ag-Au з вмістом 50% срібла

Подальше зменшення частки срібла до 50 % призводить до суттєвої зміни спектральної залежності коефіцієнта підсилення. Як видно з рисунка 3.15, максимальне підсилення для комбінованих наночастинок становить

близько 1000, що більш ніж у два порядки менше порівняно з чистим сріблом. Водночас положення максимуму зміщується в область більших довжин хвиль і спостерігається поблизу 475 нм.

На відміну від системи з 80% срібла, де резонансний максимум залишався близьким до максимуму срібла, для рівного співвідношення компонентів вплив золота стає значно більш вираженим. Спектральна залежність набуває проміжного характеру між залежностями для чистого срібла та золота. При цьому максимум підсилення розташовується між характерними максимумами срібла та золота.

Характерною особливістю даної системи є також розширення спектральної області ефективного підсилення. Резонансний пік стає значно ширшим порівняно зі сріблом, що свідчить про зменшення спектральної селективності та забезпечує більш рівномірне підсилення в широкому діапазоні довжин хвиль.

Отримані результати демонструють, що при рівному співвідношенні компонентів система Ag–Au поєднує окремі властивості обох металів: від срібла успадковується відносно високий рівень підсилення, а від золота — зміщення резонансу в довгохвильову область та розширення діапазону ефективного підсилення.

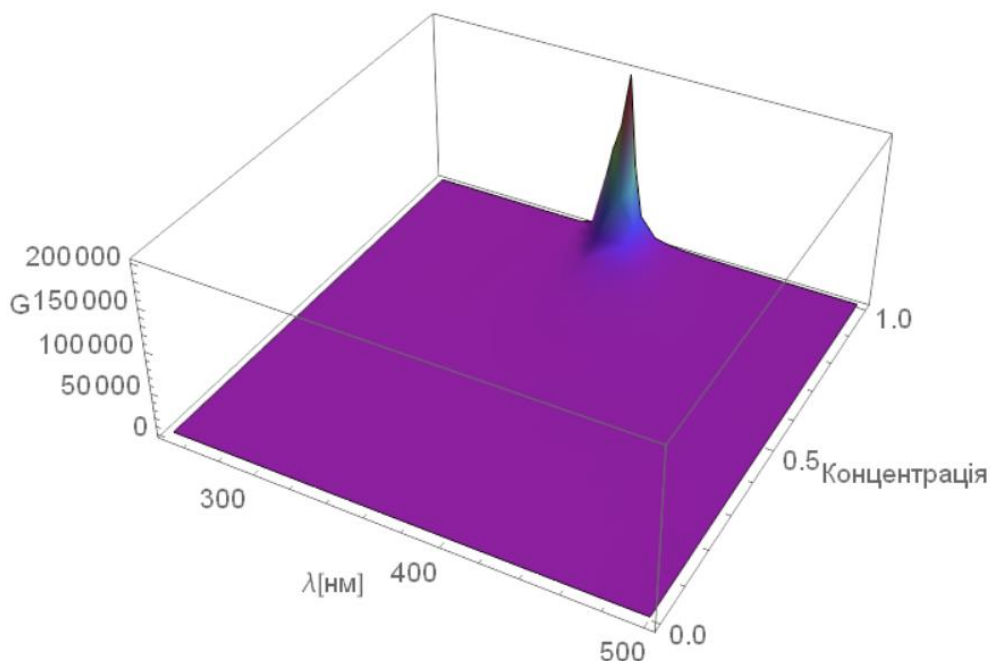


Рис. 3.16 Тривимірна залежність коефіцієнта підсилення від довжини хвилі та концентрації срібла у комбінованих наночастинках Ag-Au

На рисунку 3.16 наведено тривимірну залежність коефіцієнта підсилення від довжини хвилі випромінювання та концентрації срібла в комбінованих наночастинках Ag-Au. Отримана поверхня демонструє різко виражений максимум підсилення в області довжин хвиль близько 350-370 нм при високих концентраціях срібла ($x \rightarrow 1$).

З графіка видно, що найбільші значення коефіцієнта підсилення досягаються для систем, склад яких наближений до чистого срібла. При цьому максимальне підсилення перевищує 10^5 , що узгоджується з результатами аналізу спектральних залежностей для окремих металів. У міру зменшення частки срібла висота резонансного піка швидко зменшується, що свідчить про зниження ефективності підсилення.

Також спостерігається поступове розширення області ефективного підсилення та зміна положення максимуму. Це підтверджує, що концентрація компонентів є важливим параметром керування характеристиками комбінованих наночастинок. Навіть відносно невелика зміна співвідношення золота та срібла призводить до суттєвої зміни величини коефіцієнта підсилення.

Таким чином, тривимірна залежність наочно демонструє, що максимальна ефективність підсилення досягається для систем із високим вмістом срібла, тоді як збільшення частки золота забезпечує більш широкий діапазон роботи, але супроводжується зменшенням максимального коефіцієнта підсилення.

У результаті дослідження комбінованих наночастинок системи Ag-Au встановлено, що зміна концентрацій металів у суміші суттєво впливає на їхні оптичні характеристики та ефективність підсилення поверхнево-підсиленого раманівського розсіювання. Аналіз спектральних залежностей показника заломлення n та коефіцієнта поглинання k показав, що зі зміною концентрації срібла та золота оптичні параметри змінюються безперервно, займаючи проміжні значення між характеристиками чистих металів.

Отримані залежності коефіцієнта підсилення свідчать, що зі зменшенням частки срібла відбувається поступове зниження максимального підсилення та зміщення резонансного максимуму в область більших довжин хвиль. Для систем із високим вмістом срібла (98%) спектральні характеристики практично збігаються з характеристиками чистого срібла, а максимальний коефіцієнт підсилення залишається на рівні 10^5 . При зменшенні концентрації срібла до 80% та 50% спостерігається істотне зменшення висоти резонансного піка, його розширення та поступове зміщення від фіолетово-синьої області спектра, характерної для срібла, у напрямку зеленої області, характерної для золота.

Побудована тривимірна залежність коефіцієнта підсилення від довжини хвилі та концентрації срібла підтвердила, що найбільші значення підсилення досягаються для систем, склад яких наближений до чистого срібла. Водночас збільшення частки золота сприяє розширенню області підсилення та забезпечує більш плавний характер зміни коефіцієнта підсилення в широкому діапазоні довжин хвиль.

Таким чином, результати дослідження демонструють можливість керування характеристиками та ефективністю поверхнево підсиленого

раманівського розсіювання шляхом зміни складу комбінованих наночастинок Ag–Au. Це відкриває перспективи оптимізації наноструктур для різних задач раманівської спектроскопії, де важливими є як максимальна величина підсилення, так і ширина спектральної області ефективної роботи.

ВИСНОВКИ

1. Теоретично досліджено вплив наночастинок металів на інтенсивність поверхнево підсиленого раманівського розсіювання для срібла, золота та міді на основі відомих експериментальних оптичних констант. Розроблено програму розрахунків. Підсилення за зміни раманівського зсуву змінюється багатократно, що є недоліком методу, який потрібно враховувати за аналізу спектрів.

2. Встановлено, що характер спектральної залежності коефіцієнта підсилення визначається типом металу. Зокрема, найбільше підсилення спостерігається для наночастинок срібла, для яких коефіцієнт підсилення досягає порядку 10^6 при довжині хвилі близько 385 нм. Для золота максимальне значення становить близько 1095 при 560 нм, а для міді — близько 440 при 575 нм. Таким чином, підсилення для срібла перевищує відповідні значення для золота та міді на декілька порядків.

3. Показано складний характер розподілу коефіцієнта підсилення залежно від довжини хвилі випромінювання, раманівського зсуву та параметрів навколишнього середовища. Встановлено, що збільшення показника заломлення середовища призводить до зміщення максимуму підсилення в область більших довжин хвиль до 50 нм та зростання його максимального значення в майже 100 разів.

4. Під час аналізу комбінованих наночастинок сумішей металів встановлено, що оптичні параметри (n , k) змінюються безперервно зі зміною концентрації компонентів, що безпосередньо впливає на спектральне положення резонансного максимуму та величину коефіцієнта підсилення. Зі збільшенням частки золота в системі Ag–Au спостерігається зменшення висоти резонансного піка (у 1,5 -2 рази), розширення спектральної області підсилення (більш ніж у 3 рази) та поступове зміщення максимуму від фіолетової області спектра в бік більших довжин хвиль.

5. Доведена можливість керування спектральними характеристиками та ефективністю підсилення шляхом зміни складу металевих наночастинок.

ДЖЕРЕЛА

1. Raman C. V. Біографія [Електронний ресурс] // The Nobel Prize in Physics 1930. NobelPrize.org. – Режим доступу: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1930/raman/biographical/>
2. Державна Фармакопея України. Загальна стаття 2.2.48 «Раманівська спектроскопія» // Державна Фармакопея України : у 3 т. – 2-ге вид. – Харків : ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015.
3. Теорія спектроскопії комбінаційного випромінювання [Електронний ресурс] // LibreTexts Українська. Раманова спектроскопія. – Режим доступу: [https://ukrayinska.libretexts.org/Хімія/Аналітична_хімія/Інструментальний_аналіз_\(LibreTexts\)/18:_Раманова_спектроскопія/18.01:_Теорія_спектроскопії_комбінаційного_випромінювання](https://ukrayinska.libretexts.org/Хімія/Аналітична_хімія/Інструментальний_аналіз_(LibreTexts)/18:_Раманова_спектроскопія/18.01:_Теорія_спектроскопії_комбінаційного_випромінювання) .
4. Поглинання та розсіювання світла [Електронний ресурс] // Фізика для бакалаврів. Елементи оптики. КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Режим доступу: <https://physics.zffft.kpi.ua/mod/book/view.php?id=301&chapterid=93>
5. Nascimento G. M. D. Introductory Chapter: The Multiple Applications of Raman Spectroscopy. Raman Spectroscopy. 2018. URL: <https://doi.org/10.5772/intechopen.75795>.
6. Ferraro J. R., Nakamoto K., Brown C. W. Introductory Raman Spectroscopy. 2nd ed. Amsterdam : Academic Press, 2003. 434 p.
7. Фізика UA. Раманівське розсіювання [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.fizyka.ua.com/post/ramanivske-rozsiyuvannya>
8. What is Raman Spectroscopy? Principles Overview [Електронний ресурс] // Agilent Technologies. - Режим доступу: <https://www.agilent.com/en/support/molecular-spectroscopy/raman-spectroscopy/what-is-raman-spectroscopy-faq-guide> .
9. Rana V. Vast scope of Raman spectroscopy in oral cancers and head & neck regions: A review / V. Rana, J. Fernandes, P. Upadhyay, D. P. R. Konwar, K.

Bhaskar // IP International Journal of Maxillofacial Imaging. – 2022. – Vol. 8, No. 2. – P. 67–72.

10. Hardy M., Chu H. O. Laser wavelength selection in Raman spectroscopy // *Analyst*. – 2025.

11. Мельничук Д. О. Аналітичні методи досліджень. Спектроскопічні методи аналізу: теоретичні основи і методики : навч. посіб. / Д. О. Мельничук, Л. В. Кравченко, О. В. Лаврик [та ін.]. – Київ : Компринт, 2016. – 289 с.

12. Smith E., Dent G. Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach. – 2005.

13. Long D. A. Raman Spectroscopy. – New York : McGraw-Hill, 1977. – 276 p

14. Фелінський Г. С. Загальна фізика : підручник / Г. С. Фелінський ; Міністерство освіти і науки України, Київський національний університет імені Тараса Шевченка. – Київ : Каравела, 2020. – 655 с.

15. Кутовий С. Ю. Теорія груп в застосуванні до спектроскопії багатоатомних молекул : навчальний посібник для студентів фізичних спеціальностей університетів / С. Ю. Кутовий. – Київ, 2012. – 146 с.

16. Pilot R. A Review on Surface-Enhanced Raman Scattering / R. Pilot, R. Signorini, C. Durante, L. Orian, M. Bhamidipati, L. Fabris // *Biosensors*. – 2019. – Vol. 9, No. 2. – Article 57. – 25 p.

17. Chen Y. Optical tweezers Raman spectroscopy for classification of drug-resistant individual acute lymphoblastic leukemia cells / Y. Chen, P. Jiang, S. Lei, X. Chen, Y. Zeng, D. Jiang, D. Lin, X. Jiang, H. Xu // *Journal of Biophotonics*. – 2022. – Vol. 15, No. 9. – Article e202200117. – DOI: 10.1002/jbio.202200117.

18. Tuschel D. Exploring Resonance Raman Spectroscopy [Електронний ресурс] / D. Tuschel // *Spectroscopy*. – 2018. – Vol. 33, No. 12. – Режим доступу: <https://www.spectroscopyonline.com/view/exploring-resonance-raman-spectroscopy> (дата звернення: 07.06.2026).

19. Tolles W. M. A Review of the Theory and Application of Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy (CARS) / W. M. Tolles, J. W. Nibler, J. R.

McDonald, A. B. Harvey // *Applied Spectroscopy*. – 1977. – Vol. 31, No. 4. – P. 253–271.

20. Heppner C. Tip-enhanced Raman scattering / C. Heppner, J. Aizpurua, J. Chen, S. Grafe, A. Jorio, S. Küfer, J. Zhang, V. Deckert // *Nature Reviews Methods Primers*. – 2024. – Vol. 4. – Article 47. – DOI: 10.1038/s43586-024-00340-0.

21. Pérez-Jiménez A. I. Surface-enhanced Raman spectroscopy: benefits, trade-offs and future developments / A. I. Pérez-Jiménez, D. Lyu, Z. Lu, G. Liu, B. Ren // *Chemical Science*. – 2020. – Vol. 11, No. 18. – P. 4563–4577. – DOI: 10.1039/D0SC00809E.

22. Ma H. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Current Understanding, Challenges, and Opportunities / H. Ma, S.-Q. Pan, W.-L. Wang, X. Yue, X.-H. Xi, S. Yan, D.-Y. Wu, X. Wang, G. Liu, B. Ren // *ACS Sensors*. – 2024. – DOI: 10.1021/acssensors.4c00449.

23. Bohren C. F. Absorption and Scattering of Light by Small Particles / C. F. Bohren, D. R. Huffman. – New York : Wiley, 1983. – 530 p.

24. Lombardi J. R. The Theory of Surface-Enhanced Raman Scattering on Semiconductor Nanoparticles: Charge-Transfer Resonance and the Chemical Mechanism of Enhancement / J. R. Lombardi, R. L. Birke // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112. – P. 5605–5617.

25. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія : підручник. – Київ : Ірпінь, 2005. – 480 с.

26. Кадченко В. М. Загальна фізика. Оптика : оглядові лекції для студентів фізико-математичного факультету спеціальності 014 Середня освіта (Фізика) / В. М. Кадченко. – Кривий Ріг : Криворізький державний педагогічний університет, 2020. – 70 с.

27. Johnson P. B. Optical Constants of the Noble Metals / P. B. Johnson, R. W. Christy // *Physical Review B*. – 1972. – Vol. 6, No. 12. – P. 4370–4379.