

ОСОБЛИВОСТІ ПІДСИЛЕННЯ ІЧ-ПОГЛИНАННЯ
МОЛЕКУЛ α -GLY В ЕФЕКТІ SEIRA

О.М. ФЕСЕНКО

УДК 535.34:539.21
© 2012Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ 03680; e-mail: fesenko@iop.kiev.ua)

На прикладі молекул α -Gly показано, що в ефекті SEIRA молекулярні групи підсилюються по-різному, найкраще підсилюються заряджені та з неподіленою парою електронів групи. Коефіцієнт підсилення ІЧ-поглинання для багат шарових плівок молекул α -Gly, осаджених на золото, зменшується зі збільшенням кількості шарів молекул і досягає 2–7 рази для різних молекулярних груп. Його можна збільшити у 3–12 разів для плівок, отриманих термічним вакуумним напленням молекул α -Gly на поверхню золота порівняно з плівками, осадженими з водного розчину. При одночасному термічному напленні α -Gly і золота спостерігається краще розділення смуг поглинання в ІЧ-спектрах. Показано, що при зниженні рН розчину до 2 відбувається підвищення коефіцієнта підсилення ІЧ-поглинання α -Gly на порядок, що дозволило зареєструвати обертони в тонких плівках гліцину (товщиною 250–275 нм).

1. Вступ

Ефекти підсилення оптичних процесів поблизу наноструктурованої поверхні металів нині активно досліджуються як для оптичних переходів в адсорбованих молекулах (комбінаційне розсіяння (КР) світла, люмінесценція, інфрачервоне (ІЧ) поглинання) [1–3], так і для процесів, що не залежать від наявності молекул на поверхні металу (наприклад, генерація другої гармоніки (ДГ)) [4, 5]. Ефект полягає у суттєвому збільшенні ефективності процесу біля металеві поверхні (наприклад, ефективний переріз підсиленого поверхнею комбінаційного розсіяння (SERS – surface enhanced Raman scattering) збільшується у 10^4 – 10^6 [6–9] рази, підсиленого металеві поверхнею ІЧ-поглинання адсорбованих молекул (SEIRA – surface enhanced infrared absorption) у 10 – 10^3 разів [1–3, 10–12]). Інтерпретація ефекту SEIRA аналогічна до ефекту SERS і містить два основних механізми:

електромагнітний, що полягає у підсиленні зовнішнього електромагнітного поля поблизу шорсткої металеві поверхні внаслідок взаємодії з поверхневими або локальними плазмонами [4, 13, 14–24], та *молекулярний*, пов'язаний зі зростанням дипольних моментів переходів та зміною поляризованості адсорбованих молекул біля поверхні металу [15–18, 21, 22, 24–28]. Енергія падаючих фотонів збуджує оптичні переходи в адсорбованих молекулах та поверхневі (локальні) плазмонні коливання в острівцях або шорсткостях поверхні металу. Плазмони – колективні коливання електронної густини, є резонансами, частота яких визначається формою границі поверхні, концентрацією вільних електронів, а також діелектричною проникністю навколишнього середовища. Виходячи із залежності діелектричної функції від частоти для металів та умов, за яких спостерігається явище підсилення, можна говорити про наявність ненульової густини електронних станів у ІЧ-області, про збудження світлом цих станів та появу додаткового локального поля. Енергія від плазмонних коливань передається адсорбованим молекулам, що зумовлює збільшення поглинання цими молекулами.

Теоретичну інтерпретацію ефекту підсилення подано у загальному вигляді В. Кособукіним. Ефективний переріз процесу взаємодії світла з молекулою, адсорбованою на металеві поверхню, можна записати [4, 19, 20]:

$$\sigma_{\alpha}(r, \omega) \sim \sigma_{\alpha}^{(0)} g(r, \omega)^2 h(r)^2, \quad (1)$$

де $\sigma_{\alpha}^{(0)}$ – переріз для вільної молекули за відсутності металу ($E = E_0$); $g(r, \omega)$ – коефіцієнт підсилення електричного поля; $h(r)$ – коефіцієнт підсилення дипольного моменту адсорбованої молекули. З аналізу формули (1) видно, що підсилення в ефекті SEIRA

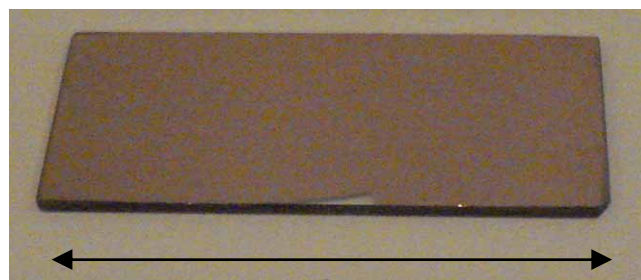
характеризується електромагнітною $g(r, \omega)$ та молекулярною складовими $h(r)$.

Переважаю для вивчення ефекту SEIRA використовують тестову молекулу *p*-НБК (пара-нітробензойної кислоти), яка хімічно адсорбується на поверхню металу. Усі дослідження з цією молекулою зосереджено на вивченні ефекту SEIRA в геометрії на пропускання або порушеного повного внутрішнього відбивання. Виникають питання: чи можна досягнути підсилення для біологічних молекул, які фізично адсорбуються на шорстку поверхню металу, які чинники впливають на ефект SEIRA. Тому у цій роботі вивчення ефекту SEIRA проведено на молекулах гліцину (α -Gly), який фізично адсорбується на шорстку поверхню золота. Цю молекулу вибрано також тому, що у залежності від рН вона може перебувати як в моноіонній, так і в цвіттеріонній формі, яка характеризується великим дипольним моментом. Змінюючи рН розчину, можна змінити структуру молекули Gly і дослідити вплив типу молекулярних груп на підсилення в ефекті SEIRA. У цій роботі вперше застосовано одночасне термічному напиленні α -Gly і золота та досліджено вплив способу осадження і товщини плівки адсорбованих на золоті молекул на ефект SEIRA.

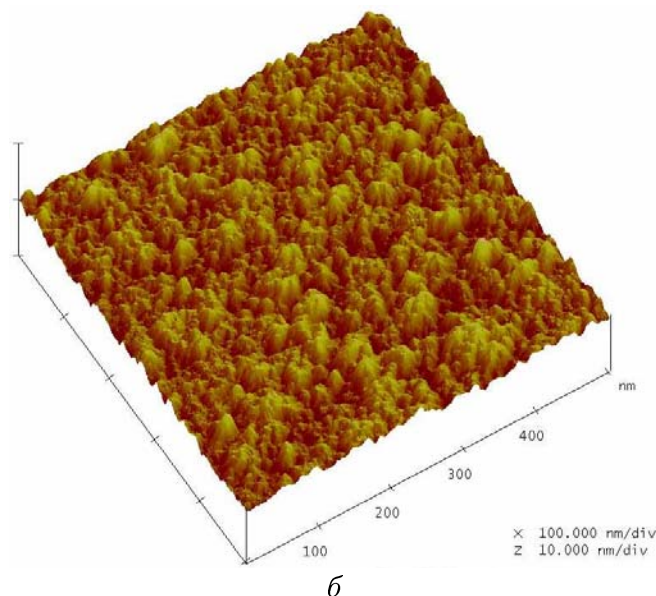
Ці дослідження важливі для перевірки існуючих теорій ефекту SEIRA, а також для подальшого його практичного застосування в ІЧ-спектроскопії, біології та медицині.

2. Методи та матеріали

У роботі використано порошок α -Gly фірми SERVA без подальшої очистки. Підкладки для експериментів SEIRA виготовлено шляхом напилення у вакуумі золота чистотою 99,999 % на скляну підкладку (скло марки TF-1, геометричні розміри – 20×20 мм) з попередньо напиленим проміжним шаром хрому, який забезпечує адгезію золота на скляній поверхні. Перед напиленням золота скляну поверхню очищали розчинами $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ та $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$, обидва у співвідношенні об'ємних концентрацій 1:2:2, протягом 5 хвилин при температурі кипіння. Після цього поверхні промивали у бідистильованій H_2O і висушували в атмосфері чистого азоту. Золото осаджували зі швидкістю 1–1,5 нм/с при кімнатній температурі. У процесі осадження золота та хрому товщину плівок контролювали за допомогою кварцового резонатора і характеризували так звану “масовою” товщиною, що однаково прийнятна як для суцільних, так і острівцевих плівок. Товщина проміжного



2 см
а



б

Рис. 1. Зовнішній вигляд підкладки із золотою поверхнею (а); зображення золотої поверхні, реконструйоване атомно-силовим мікроскопом (б)

шару хрому не перевищувала 50 Å. Товщина золотої плівки в наших експериментах становила 250 Å. Зовнішній вигляд та зображення золотої поверхні, реконструйоване атомно-силовим мікроскопом, наведено на рис. 1.

Підкладку з шорсткою поверхнею золота розділяли на дві половини. На одну половину цієї підкладки осаджували молекули α -Gly з водного розчину концентрацією 1 мг/мл краплею 200 мкл і ліофільно висушували. На іншу половину цієї підкладки α -Gly з порошку термічно напиляли у вакуумі на цю підкладку зі швидкістю 1–1,5 нм/с при температурі 250–255 °С. Ефективну товщину плівки гліцину вимірювали АСМ та мікроінтерферометром Лініка МІІІ-4, вона не перевищувала 385 ± 5 нм як для напиленого, так і адсорбованого зразка.

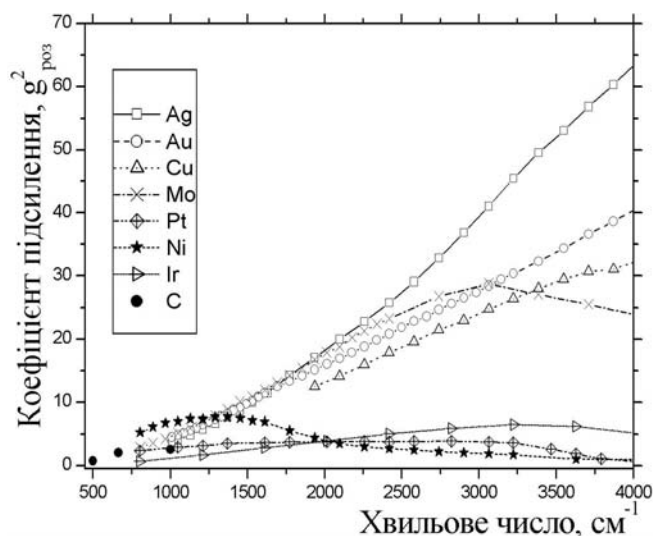


Рис. 2. Оцінка коефіцієнта підсилення електричного поля поблизу поверхонь різних металів та вуглецю

Дослідження ефекту SEIRA проводили за допомогою серійного фур'є-спектрометра Bruker IFS-66 (Німеччина) в області $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ у геометрії на відбиття та пропускання. Обробку спектрів здійснено за допомогою програми Opus-5.5, що входить до складу Bruker IFS-66 та програми OMNIC.

3. Результати та їх обговорення

У цій роботі на прикладі молекул α -Gly експериментально досліджено прояв двох основних механізмів підсилення в ефекті SEIRA, а саме: *електромагнітного та молекулярного*.

Підсилення електромагнітного поля залежить від форми та розміру неоднорідностей металеві плівки, а також діелектричних властивостей металу і довколишнього середовища, але визначається, в основному, функцією діелектричної проникності металу: $g(\omega) \sim |\epsilon'(\omega)|/\epsilon''(\omega)$. Тому розрахунковий коефіцієнт підсилення електромагнітного поля в ефекті SEIRA розраховано нами як відношення дійсної та уявної частини діелектричної проникності металу на відповідній частоті: $g_{\text{роз}} = |\epsilon'(\omega)|/\epsilon''(\omega)$, використовуючи експериментальні значення оптичних констант n і κ для металу. Раніше нами у роботах [29, 30] було розраховано коефіцієнти підсилення електричного поля для таких металів: Ag, Au, Cu, Mo, Pt, Ni, Ir (рис. 2). Розрахунки показали, що Au, Ag та Cu є найбільш вдалими підсилюючими поверхнями в ІЧ-області, серед них золото – хімічно інертне, що й зумовило його вибір для подальших досліджень.

Експериментальний коефіцієнт підсилення ІЧ-поглинання в ефекті SEIRA у цій роботі знаходився як відношення інтегральної інтенсивності смуги поглинання відповідної молекулярної групи на металевій поверхні до інтенсивності смуги поглинання цієї молекулярної групи на нейтральній підкладці CaF_2 – $g_{\text{екс}} = I_{\text{М}}(\omega)/I_{\text{CaF}_2}(\omega)$.

Спочатку було досліджено вплив на ефект SEIRA способу осадження молекул на золото. Для цього порівнювали поглинання плівки молекул α -Gly, осадженої з водного розчину і термічно напиленої у вакуумі на CaF_2 та поверхню золота з нанощорсткістю ~ 13 нм. Порівнюючи ІЧ-спектр поглинання молекул α -Gly, осаджених з розчину, і термічно напилених, можна стверджувати, що при термічному напиленні не відбувається розпаду молекули гліцину (рис. 3).

У випадку цвіттеріонної форми α -Gly для зразка, осадженого з розчину, спостерігалось як зміщення в низькочастотну область валентного NH_3^+ (з 3169 до 3162 см^{-1}), асиметричного COO^- (з 1606 до 1593 см^{-1}) коливання, так і зміщення у високочастотну область деформаційних NH_3^+ коливань з 1661 до 1663 см^{-1} , симетричного COO^- (з 1419 до 1427 см^{-1}) (див. таблицю). Можна припустити, що у цьому випадку золото впливає на донорно-акцепторні властивості молекулярних груп NH_3^+ і COO^- гліцину. Відомо, що сусідні молекули α -Gly у плівці зв'язані міжмолекулярними Н-зв'язками типу $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$, де відстань між двома електронегативними атомами приблизно 3 \AA [32, 33], а між золотом і молекулами α -Gly утворюється проміжний шар молекул води з розчину. Тому для зразків, осаджених з розчину, міжмолекулярна взаємодія між молекулами α -Gly у плівці вища, ніж взаємодія між молекулами α -Gly і золотом. Це може бути однією з причин малого підсилення інфрачервоного поглинання для молекул α -Gly, осаджених з розчину на шорстку поверхню золота. Під час термічного вакуумного напилення вдається певним чином орієнтувати молекули α -Gly на поверхні золота (наші квантово-хімічні розрахунки показали, що у вакуумі відстань між найближчими атомами гліцину та золота становить $2\text{--}2,5\text{ \AA}$ [34, 35]) і досягти підсилення поглинання у 2–13 разів (див. таблицю).

Аналізуючи дані, наведені у таблиці для експериментального коефіцієнта підсилення, можна зробити висновок, що поглинання різних молекулярних груп підсилюється по-різному, тоді як для розрахункового коефіцієнта підсилення величина підсилення монотонно збільшується з частотою світла. Це вказує на те, що крім електромагнітного механізму існує інший механізм, який залежить від типу молекулярних груп

Коефіцієнт підсилення поглинання молекул α -Gly, осаджених різними методами

α -Gly адсорбований на CaF_2 , частота, cm^{-1}	α -Gly адсорбований на Au, частота, cm^{-1}	Коефіцієнт підсилення		α -Gly напилений на Au, частота, cm^{-1}	Коефіцієнт підсилення		Тип коливання
		Експ.	Розр.		Експ.	Розр.	
3169	3162	2,3	36,0	3183	10,2	37,2	NH сим. вал.
2917	2895	2,6	31,4	2914	7,1	31,4	CH вал.
2752	2752	3,9	28,1	2750	4,8	28,1	NH сим. вал.
2130	2135	5,9	16,8	2135	1,7	17,6	2-го порядку
1663	1661	2,5	10,2	1661	2,0	10,3	NH_3^+ асим. деф.
1606	1593	2,1	9,6	1585	7,9	9,6	COO^- асим. вал.
1520	1513	2,2	9,0	1500	12,6	8,4	NH_3^+ сим. деф.
1446	1445	4,5	7,8	1445	2,4	7,7	CH деф.
1419	1427	4,1	7,3	1409	5,7	7,8	COO^- сим. вал.
1335	1332	1,8	6,8	1332	11,7	6,8	NH деф., CH_2 деф.
1134	1133	3	4,8	1134	3,2	4,8	CH_2 деф., NH_3^+ деф.
1116	1114	3,6	4,4	1117	3,0	4,4	CCN деф.

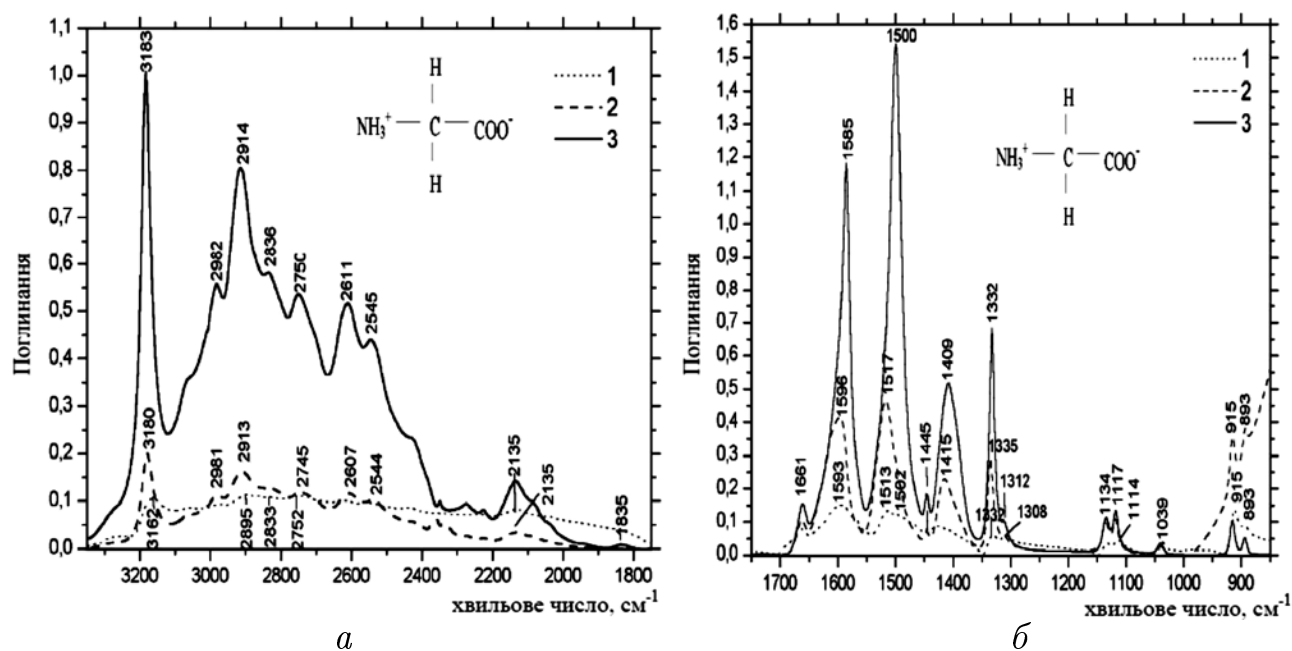


Рис. 3. Спектри ІЧ-поглинання плівки α -Gly: осадженої з розчину на Au/SiO₂ підкладку (1) та термічно напилені у вакуумі на CaF₂ (2) і Au/SiO₂ (3) підкладки в області 3300–1800 (а) та 1800–800 cm^{-1} (б) [31]

та їх просторового розміщення відносно наноструктурованої поверхні золота. Після термічного напилення поглинання молекул α -Gly збільшується в області 3300–1300 cm^{-1} , хоча для цих же молекул, осаджених з розчину, спостерігається зростання підсилення ІЧ-поглинання в області 1300–500 cm^{-1} .

У цій роботі також досліджено вплив товщини плівки адсорбованих молекул на золото на ефект SEIRA. Для збільшення підсилення необхідно максимально наблизити молекули до поверхні металу, як

було зроблено у цій роботі за майже одночасного напилення α -Gly і золота на нейтральну підкладку CaF₂. Порошок гліцину у вакуумній установці термічно напиляли з мідної печі одночасно на дві підкладки CaF₂, які були розділені скляною пластинкою. Під однією з підкладок CaF₂ було розміщено вольфрамову нитку з навіскою золота. Скляну пластину, що розділяла підкладки, закріплено так, щоб золото попадало лише на одну з підкладок CaF₂. У результаті отримано два зразки з однаковою кількі-

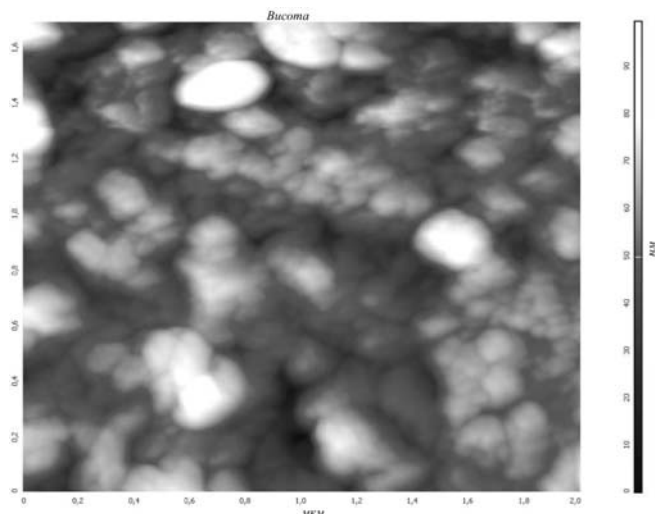
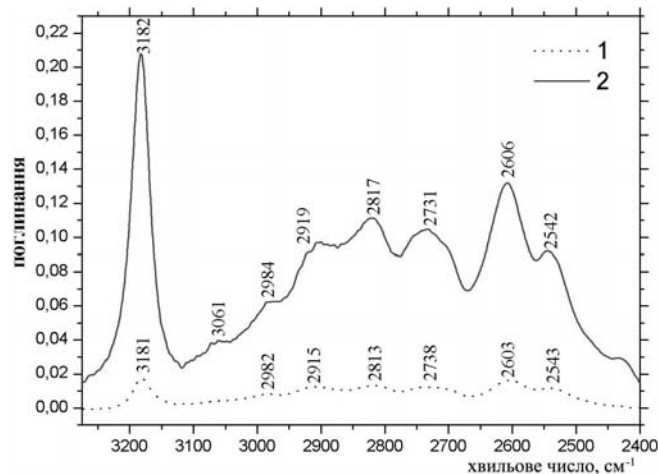


Рис. 4. АСМ зображення напленої плівки α -Gly на наноструктурованому Au

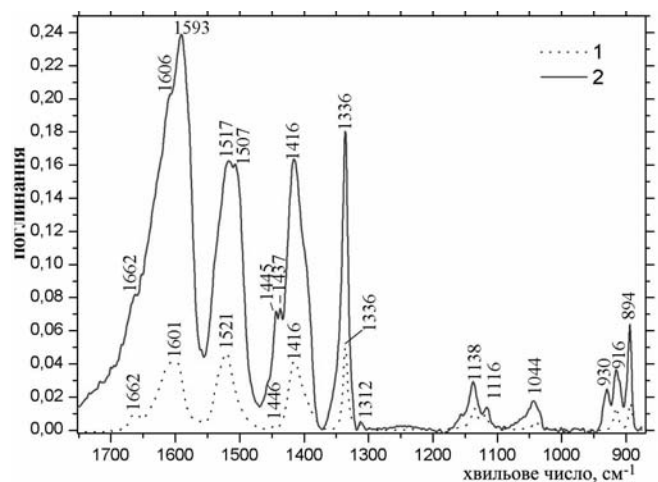
стю напленого гліцину α -Gly на золото. Відмінність полягала в тому, що одна з плівок гліцину містила наноструктури золота. З аналізу АСМ зображення цієї плівки гліцину на наноструктурованому золоті (рис. 4) стає очевидним, що плівка має гранулярну структуру. Розмір гранул становив від 10 до 100 нм.

При одночасному напленні спостерігається краще розділення смуг поглинання α -Gly. У цьому випадку проявилась смуга на 1437 см^{-1} , яка спостерігається для газової форми молекул α -Gly, а також спостерігається підсилення в 22 рази для СН деформаційного коливання на 1445 см^{-1} (рис. 5) Це може вказувати на те, що плівка гліцину розділяється наноструктурами золота, тобто утворюється композитна плівка Au та молекул α -Gly.

Молекула α -Gly у конденсованому стані перебуває у цвіттеріонній формі, але при термічному напленні формується плівка, в якій співіснують молекули α -Gly в цвіттеріонній та молекулярній (нейтральній) формі. Незважаючи на те, що плівки молекул α -Gly при напленні на золото мали товщину ($385 \pm 5\text{ нм}$), нам вдалось зареєструвати підсилення ІЧ-поглинання (в 10–13 разів) для молекул α -Gly. Тому можна припустити, що підсилюється поглинання не лише для шарів молекул, що розташовані близько до золота ($\sim 10\text{--}50\text{ нм}$), але й дальніх. Тобто, існує і короткодійна, і далекодійна компоненти підсилення. Це дає змогу використовувати ефект SEIRA для чутливих спектроскопічних досліджень як для моношарів, так і для багатошарових плівок речовини.



а



б

Рис. 5. ІЧ-спектр поглинання плівки α -Gly, термічно напленої у вакуумі на підкладку CaF_2 (1) та SEIRA спектр α -Gly одночасно напленого із золотом на підкладку CaF_2 (2) в області $3300\text{--}2400\text{ см}^{-1}$ (а); ІЧ-спектр поглинання плівки α -Gly, термічно напленої у вакуумі на підкладку CaF_2 (1) та SEIRA спектр α -Gly одночасно напленого із золотом на підкладку CaF_2 (2) в області $1750\text{--}850\text{ см}^{-1}$ (б)

Молекулу α -Gly використано нами також для вивчення молекулярного механізму підсилення ІЧ-поглинання в ефекті SEIRA. Ця молекула містить дві групи з протилежними властивостями: карбоксильну групу (кислотну) та аміногрупу (з основними властивостями). При нейтральному рН молекула α -Gly перебуває в цвіттеріонній формі, при підвищенні чи пониженні рН молекула переходить в моноіонну форму. Усі амінокислоти при рН=4–9 поведуть себе одночасно як кислоти (донори протонів) і як основи (акце-

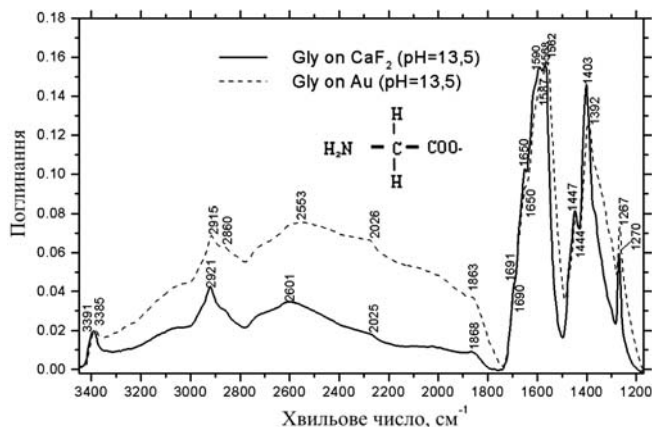
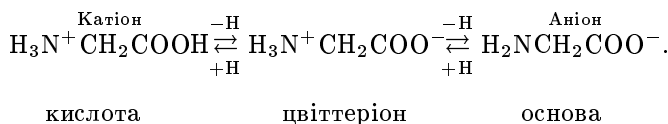


Рис. 6. SEIRA спектри поглинання α -Gly за pH=13,5: чорна крива – адсорбованого на CaF_2 ; червона крива – адсорбованого на Au

птори протонів):



При pH=13,5 на золоті спостерігалось зміщення положення та уширення смуги валентного коливання групи NH_2 з 3391 до 3385 cm^{-1} , а також зміщення смуги COO^- у низькочастотну область (рис. 6). Однак не відбувалось підсилення ні COO^- групи, ні інших груп (рис. 6). У цьому випадку можна припустити, що золото впливає на “акцепторні” властивості молекул α -Gly. Тобто золото впливає на орієнтацію молекул α -Gly на поверхні, притягує до себе електронну оболонку молекулярних груп COO^- і NH_2 , а також впливає на процес передачі протона з одної молекулярної групи до іншої між молекулами α -Gly у плівці. При pH=2 для молекул α -Gly на золоті спостерігали збільшення інтенсивності смуги COOH валентного коливання на 1745 cm^{-1} у 10 разів та підсилення водневопов’язаного валентного на 3167 cm^{-1} і деформаційного на 1604 cm^{-1} NH_3^+ коливання. Наявність смуги на 1745 cm^{-1} , що відноситься до валентного коливання $\text{C}=\text{O}$ у групі COOH , вказує на існування катіонів α -Gly у плівці (рис. 7). Із підвищенням pH ця смуга зникає. При pH=2 можна припустити наявність також деякої кількості молекул α -Gly у цвіттеріонній формі на золоті. Про це свідчить смуга 1424 cm^{-1} , яку відносять до симетричного валентного коливання групи COO^- . При цьому вдалось зареєструвати на золоті обертони для тонкої плівки (250–275 нм) α -Gly в області 2200–2800 cm^{-1} , які, зазвичай, можна зареєструвати лише

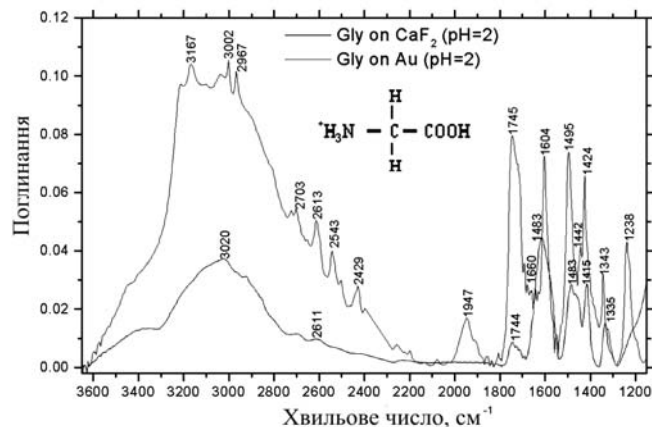


Рис. 7. SEIRA спектри поглинання α -Gly за pH=2: верхня крива – адсорбованого на Au, нижня крива – адсорбованого на CaF_2

в товстих монокристалах (рис. 7). Тому можна припустити, що золото при низькому pH впливає на “донорні” властивості молекул α -Gly та на реорганізацію водневих зв’язків. Отже, на коефіцієнт підсилення ІЧ-поглинання впливає зарядовий стан молекули та наявність заряджених груп у розчині.

При зміні pH золото може впливати на “донорно-акцепторні” властивості молекул α -Gly, що може привести до утворення специфічного зв’язку між золотом і молекулами α -Gly. З аналізу наших даних можна зробити висновок, що ця взаємодія є слабкою. Максимальний зсув частот, який ми спостерігали для молекул α -Gly на золоті (вал. $\text{N}-\text{H}$) $\sim 10\text{--}25 \text{ cm}^{-1}$. Отже, взаємодія між молекулярними групами і золотом менша порівняно з міжмолекулярною взаємодією. Е. Крячко вказує на можливість виникнення нетрадиційних специфічних “якірних” водневих зв’язків $\text{N}-\text{H} \dots \text{Au}$ та $\text{O}-\text{H} \dots \text{Au}$. При цьому спостерігається зміщення смуг: $(\text{N}-\text{H})=199\text{--}221 \text{ cm}^{-1}$ та $(\text{O}-\text{H})=453\text{--}520 \text{ cm}^{-1}$ [36, 37].

Для амінокислот є характерним утворення мідних солей, що мають специфічний синій відтінок. Ці речовини є внутрішніми комплексними солями: у них атом Cu зв’язаний не лише з атомами кисню, а й з атомами азоту аміногруп. У цій роботі при осадженні молекул α -Gly на поверхню Cu змінювався колір зразка, який набував блакитного відтінку та з’явилися нові смуги у спектрі поглинання (рис. 8), тобто утворились комплекси α -Gly з Cu .

На рис. 8 продемонстровано, що при хімічній адсорбції α -Gly на мідь (верхня крива) спостерігається зникнення NH_3^+ сим. деф. коливання смуги на 1500 cm^{-1} та поява нових смуг на 1389 та 1176 cm^{-1} , які

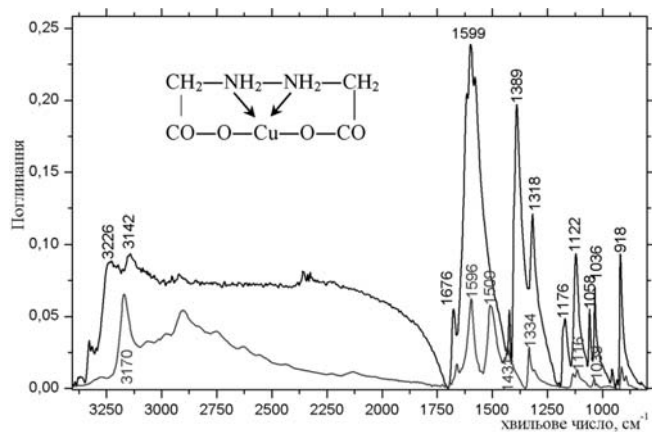


Рис. 8. SEIRA спектр α -Glu на міді (верхня крива) і на золоті (нижня крива)

можна віднести до утворених комплексів між α -Glu і Cu. Крім цього, внаслідок хімічної адсорбції молекул α -Glu на поверхню Cu зростає коефіцієнт підсилення ІЧ-поглинання в ефекті SEIRA, зокрема асиметричне валентне коливання COO^- на 1599 cm^{-1} підсилюється у п'ять разів, а деформаційного CCN коливання на 918 cm^{-1} у шість разів у порівнянні з поглинанням молекул α -Glu, осаджених на шорстку поверхню Au (нижня крива). Отже, наведені результати свідчать про те, що при утворенні хімічного зв'язку зростає коефіцієнт підсилення в SEIRA ефекті.

4. Висновки

У роботі встановлено, що існує залежність підсилення в ефекті SEIRA від зміни товщини молекулярного шару, частоти ІЧ-переходу, pH розчину та способу осадження молекулярного шару і золота, а саме:

1. Показано, що різні молекулярні групи підсилюються по-різному. Найкраще підсилюється поглинання заряджених та з неподіленою парою електронів груп.

2. Показано, що коефіцієнт підсилення ІЧ-поглинання для багат шарових плівок молекул α -Glu, осаджених на золото, зменшується зі збільшенням кількості шарів молекул і досягає 2–7 разів для різних молекулярних груп. Його можна збільшити в 3–12 рази для плівок, отриманих термічним вакуумним напыленням молекул α -Glu на поверхню золота порівняно з плівками, осадженими з водного розчину.

3. При одночасному напыленні α -Glu і золота спостерігається краще розділення смуг поглинання гліцину.

4. Показано, що зміна pH розчину приводить до зміни коефіцієнта підсилення ІЧ-поглинання молекулами α -Glu. При зниженні pH до 2 спостерігалось підвищення коефіцієнта підсилення поглинання α -Glu на порядок, що дозволило зареєструвати обертони у плівках гліцину (товщиною 250–275 нм).

5. При адсорбції α -Glu на поверхню міді спостерігалось утворення хімічного зв'язку та зростання у п'ять разів коефіцієнта підсилення в SEIRA ефекті.

Ця робота була підтримана грантом Президента України для молодих вчених (Державний Фонд для фундаментальних досліджень).

1. A. Hartstein, J.R. Kirtley, and J.C. Tsang, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 201 (1980).
2. M. Osawa and M. Ikeda, *J. Phys. Chem. Lett.* **95**, 9914 (1991).
3. M. Osawa, in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, edited by J.M. Chalmers and P.R. Griffiths (Wiley, Chichester UK, 2002).
4. В.А. Кособукин, *Серия физическая* **49**, 1111 (1985).
5. А.А. Борщ, М.С. Бродин, В. Волков, В.Р. Ляховецкий, Р.Д. Федорович, *Письма в ЖЭТФ* **84**, 248 (2006).
6. M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 783 (1985).
7. K. Kneipp, M. Moskovits, and H. Kneipp, *Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications* (Springer, New York, 2006).
8. R.A. Tripp, R.A. Dluhy, and Yi Zhao, *Nano Today* **3**, 31 (2008).
9. P.W. Li, J. Zhang, L. Zhang, and Y.J. Mo, *Vibrat. Spectrosc.* **49**, 2 (2009).
10. K. Ataka and J. Heberle, *Biochem. Soc. Trans.* **36**, 986 (2008).
11. О.М. Фесенко, *Sensor Electronics and Microsystem Technologies* **2** (8), 19 (2011).
12. A. Fasasi, P.R. Griffiths, and L. Scudiero, *Appl. Spectrosc* **65** (7), 750 (2011).
13. M. Osawa and K. Ataka, *Surf. Sci. Lett.* **262**, L118 (1992).
14. T.R. Jensen, R.P. Duyne, S.A. Johnson, and V.A. Maroni, *Appl. Spectrosc. Lett.* **54**, 371 (2000).
15. Y. Nakao and H. Yamada, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. Lett.* **45**, 113 (1987).
16. T. Watayama, T. Sakurai, S. Ichikawa, and W. Suetaka, *Surf. Sci. Lett.* **198**, 359 (1988).
17. M. Osawa, K. Ataka, K. Yoshii, and N. Nishikawa, *Appl. Spectrosc. Lett.* **47**, 1497 (1993).

18. G.D. Chumanov, R.G. Efremov, and I.R. Nabiev, *J. Raman Spectrosc. Lett.* **21**, 43 (1990).
19. В.А. Кособукин, *Поверхность, физика, химия, механика* **12**, 5 (1983).
20. В.А. Кособукин, *Серия физическая* **48**, 1281 (1984).
21. Р. Ченг, Т. Фуртака, *Гигантское комбинационное рассеяние*, пер. с англ. (Мир, Москва, 1984).
22. В.И. Емельянов, Н.И. Коротеев, *УФН* **135**, 345 (1981).
23. М. Moskovits, *J. Raman Spectrosc. Lett.* **36**, 485 (2005).
24. M. Gadenne, V. Podolskiy, P. Gadenne, P. Sheng, and V.M. Shalaev, *Europhys. Lett.* **53**, 364 (2001).
25. И.Р. Набиев, Р.Г. Ефремов, Г.Д. Чуманов, *УФН* **154**, 459 (1989).
26. C. Pettenkofer and A. Otto, *Europhys. Lett.* **65**, 692 (2004).
27. A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, and W. Akemann, *J. Phys.: Condens. Matter.* **4**, 1143 (1992).
28. S.L. McCall and P.M. Platzman, *Phys. Rev. B* **22**, 1660 (1980).
29. G.I. Dovbeshko, Yu.M. Shirshov, V.I. Chegel, and O.M. Fesenko, *SPIE* **5507**, 309 (2004).
30. G.I. Dovbeshko, O.P. Paschuk, O.M. Fesenko *et al.*, in *Frontiers of Multifunctional Integrated Nanosystems. II Mathematics, Biochem Physics and Chemistry*, edited by E. Buzaneva and P. Scharff (Kluwer, Dordrecht, 2004), **152**, p. 447.
31. G. Dovbeshko, O. Fesenko, V. Chegel, Yu. Shirshov, D. Kosenkov, and A. Nazarova, *Asian Chem. Lett.* **10**, 33 (2006).
32. Г.І. Довбешко, Л.Й. Бережинський, І.В. Секирин, О.М. Пащук, *Оптика. Квантова електроніка* **46**, 34 (2001).
33. P.G. Jonsson and O. Kvik, *Acta Crystallogr. B* **28**, 1827 (1972).
34. О.М. Фесенко, С.О. Єсилевський, *Proc. of 4-th Sensors electronics and microsystems technology (SEMCT-4)* (Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, Одеса, 2010), p.175.
35. O.M. Fesenko, G.I. Dovbeshko, and S.O. Yesylevskyy, in *Proceedings of the 4-th Russian-Ukrainian-Polish Conference on Molecular Interactions* (The Foundation for the Development of Gdacs University, Jastarnia, 2009), p.89–90.
36. E.S. Kryachko and F. Remacle, *Nano Lett.* **5**, 735 (2005).
37. E.S. Kryachko and F. Remacle, *Chem. Phys. Lett.* **404**, 142 (2005).

Одержано 26.02.10

ОСОБЕННОСТИ УСИЛЕНИЯ ИК-ПОГЛОЩЕНИЯ
МОЛЕКУЛ α -GLY В ЭФФЕКТЕ SEIRA

Е.М. Фесенко

Резюме

На примере молекул α -Gly показано, что в эффекте SEIRA молекулярные группы усиливаются по-разному, лучше всего усиливаются заряженные и с неразделенной парой электронов группы. Коэффициент усиления ИК-поглощения для многослойных пленок молекул α -Gly, осажденных на золото, уменьшается с увеличением количества слоев молекул и достигает 2–7 раза для различных молекулярных групп. Его можно увеличить в 3–12 раз для пленок, полученных термическим вакуумным напылением молекул α -Gly на поверхность золота по сравнению с пленками, осажденными из водного раствора. При одновременном термическом напылении α -Gly и золота наблюдается лучшее разделение полос в ИК-спектрах. Показано, что при снижении pH раствора до 2 происходит повышение коэффициента усиления ИК-поглощения α -Gly на порядок, что позволило зарегистрировать обертоны в тонких пленках глицина (толщиной 250–275 нм).

ENHANCEMENT FEATURES OF INFRA-RED ABSORPTION
BY α -GLY MOLECULES IN THE SEIRA EFFECT

O.M. Fesenko

Institute of Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(46, Nauky Ave., Kyiv 03028, Ukraine;
e-mail: fesenko@iop.kiev.ua)

Summary

Molecules of α -Gly are used as an example to demonstrate that the surface enhanced infrared absorption (SEIRA) effect is different for different molecular groups, with the enhancement being maximal for charged groups and groups with an unshared electron pair. The enhancement factor of IR absorption for multilayered films of α -Gly molecules deposited onto a gold substrate decreases, as the number of molecular layers increases, and can become 2 to 7 times lower for various molecular groups. It can be made 3 to 12 times higher for films obtained by the thermal sputtering of α -Gly molecules in vacuum onto a gold surface in comparison with the films deposited from an aqueous solution. If α -Gly and gold are sputtered simultaneously, a better resolution of the IR absorption bands of glycine is observed. It is shown that a decrease of the solution pH index to 2 gives rise to an increase of the enhancement factor of IR absorption by α -Gly by an order of magnitude, which allowed us to register overtones in thin films of glycine (250–275 nm in thickness).