

ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ В ТЕМПЛЕЙТНОМ СИНТЕЗЕ ГКР-АКТИВНЫХ НАНОСТРУКТУР

В.А. Олейников, Н.В. Первов, Б.В. Мчедlishvili***

Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва

*Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова

**Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва

Эффект гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) – один из современных методов анализа и изучения свойств макромолекул. В настоящей работе исследованы нелинейно-оптические свойства нового класса ГКР-активных трековых наноструктур, формируемых по матричной технологии с использованием системы пор трековых мембран (острийные структуры и системы полых нанотрубок). На основе данных, полученных методами генерации гигантской второй гармоники оптического излучения, комбинационного рассеяния и определения линейных оптических свойств этих новых трековых наноструктур, выявлены основные закономерности, связывающие оптические свойства поверхностей, геометрические характеристики поверхностных неоднородностей и параметры материала поверхностей. Показана возможность формирования ГКР-активных наноструктур с заданными оптическими свойствами.

Ключевые слова: трековые наноструктуры, нелинейная оптика, гигантское комбинационное рассеяние, матричный метод.

Surface enhanced Raman scattering spectroscopy (SERS) is the perspective method of the of the macromolecules analysis. In the presented work the nonlinear-optic properties of new type of SERS-active track nanostructures were investigated. The surfaces were produced by template method on the base of track membranes porous system (protruding structures and systems of hollow nanotubes). The correlation of the surfaces optical properties, geometrical characteristics of surface heterogeneity and the material parameters were found by methods of optical radiation of enhanced second harmonic generation, Raman scattering and estimation of linear optic properties of the new track nanostructures.

Key words: track-etched nanostructures, non-linear optics, Raman-spectroscopy, template method.

1. Введение

Несмотря на то, что эффект гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) был открыт еще в 1973 году [1, 2], работы по поиску и созданию новых ГКР-усиливающих поверхностей [3-7] не прекращаются по сию пору. С одной стороны, привлекательно создание поверхностей, обеспечивающих усиление сигнала ГКР только определенных веществ или групп атомов (то есть поверхностей с дистанционнозависимым усилением) для исследования структурных особенностей макромолекул. Для этой цели подходящими являются ГКР-активные поверхности с сильной связью адсорбент-адсорбат, обеспечивающие так называемый "молекулярный" механизм усиления (электроды, обработанные окислительно-восстановительным циклом в электрохимической ячейке, гидрозоли металлов) [8, 9]. С другой стороны, существует возможность создания универсальных ГКР-активных поверхностей, усиление комбинаци-

онного рассеяния (КР) на которых не зависит от свойств нанесенной пробы, а связано только со свойствами металлической поверхности. Усиление КР молекул, находящихся вблизи поверхности таких подложек, обусловлено "электромагнитным" механизмом усиления и не зависит от химической природы адсорбента. Такие поверхности представляют значительный интерес для создания универсальных систем детектирования и исследования микроколичеств биомолекул с высокой чувствительностью. В данной работе представлены результаты исследований нелинейно-оптических свойств нового класса ГКР-активных поверхностей, синтезированных шаблонным (матричным) методом с использованием уникальной системы поверхностных и/или сквозных пор трековых мембран.

2. Электромагнитные механизмы усиления

Для большинства систем типа подложка-адсорбат в поверхностном усилении КР определяющую роль играют электромагнитные меха-

низмы [10-13], связанные с модификацией локального электрического поля $\mathbf{E}_{\text{loc}}(\omega)$ вблизи поверхности:

$$\mathbf{E}_{\text{loc}}(\omega) = \hat{L}(\omega)\mathbf{E}_0(\omega), \quad (1)$$

где $\mathbf{E}_0(\omega)$ – напряженность электрического поля в падающей световой волне; $\hat{L}(\omega)$ – тензор фактора локального поля. Для оценки фактора усиления существенным является отношение абсолютных значений $\mathbf{E}_{\text{loc}}(\omega)$ и $\mathbf{E}_0(\omega)$. Вблизи неоднородностей (частицы, выступы, полости) $\mathbf{E}_{\text{loc}}(\omega)$ может значительно (на порядок и более) превышать $\mathbf{E}_0(\omega)$. В результате этого адсорбированная молекула оказывается в области с повышенной напряженностью поля, что, в частности, приводит к возрастанию ее дипольного момента \mathbf{d} на комбинационной частоте $(\omega - \Omega)$:

$$\mathbf{d}(\omega - \Omega) = \hat{\alpha}_{\text{ef}}\mathbf{E}_{\text{loc}}(\omega) = \hat{\alpha}_{\text{ef}}\hat{L}(\omega)\mathbf{E}_0(\omega), \quad (2)$$

где Ω – частота внутримолекулярных колебаний, определяющая комбинационный сдвиг; $\hat{\alpha}_{\text{ef}}$ – эффективная поляризуемость молекулы, которая может отличаться от КР-поляризуемости свободной молекулы вследствие наличия короткодействующих механизмов усиления, возникающих при непосредственном взаимодействии молекулы с металлом и определяющая молекулярный механизм усиления КР [14, 15].

В свою очередь, дипольный момент $\mathbf{d}(\omega - \Omega)$ поляризует металлическую подложку, наводя в ней дипольный момент $\mathbf{D}(\omega - \Omega)$, который может значительно превышать момент $\mathbf{d}(\omega - \Omega)$. В результате интенсивность излучения молекулы на частоте $(\omega - \Omega)$ оказывается усиленной в $g = |L'(\omega - \Omega)L(\omega)|^2$ раз, где $L'(\omega - \Omega)$ – фактор локального поля, учитывающий изменение условий излучения поля молекулой. Суммарный вклад электромагнитных механизмов в общее поверхностное усиление КР определяется усреднением g по облучаемому участку поверхности: $G = \langle g \rangle$, где G – коэффициент усиления интенсивности ГКР, обусловленного электромагнитными механизмами.

Таким образом, общее усиление определяется двумя факторами: усилением локального

поля вблизи неоднородности на поверхности (электромагнитный механизм) и усилением по химическому (молекулярному) механизму, определяемому изменением эффективной поляризуемости молекулы $\hat{\alpha}_{\text{ef}}$, вызываемой взаимодействием молекулы с металлом.

Для оценки вклада усиления по электромагнитному механизму в настоящей работе использован эффект усиления отраженной второй гармоники оптического излучения [16-18]. Электромагнитные механизмы усиления вызывают рост интенсивности отраженной второй гармоники. Эффективная нелинейная поляризация поверхностного слоя на удвоенной частоте определяется выражением:

$$P_{\text{ef}}(2\omega) = L'(2\omega) \cdot [f_m^{(2)} + N \cdot \beta^{(2)}] \cdot L^2(\omega) \cdot E_0^2(\omega), \quad (3)$$

где $f_m^{(2)}$ – эффективная нелинейная восприимчивость поверхности металла; N и $\beta^{(2)}$ – поверхностная плотность и нелинейная поляризуемость адсорбированных молекул соответственно.

Нелинейная поляризация $P_{\text{ef}}(2\omega)$ и, следовательно, интенсивность второй гармоники не обращаются в нуль при $N = 0$, а значит этот эффект может быть использован для исследования не только системы молекула – металл в целом, но и свойств собственно подложки, не покрытой адсорбатом. Таким образом, метод позволяет определять вклад только электромагнитных механизмов усиления, что невозможно в классической спектроскопии ГКР.

Точный расчет факторов локального поля $L(\omega)$ и коэффициента усиления G для реальных шероховатых металлических поверхностей не представляется возможным. Однако основные закономерности электромагнитных механизмов усиления могут быть качественно исследованы на простых моделях. В данной работе с этой целью были разработаны методики изготовления структурированных шероховатых поверхностей двух типов: с выступами одинаковой формы и размера [19-21], и с углублениями в форме металлических микротрубок на изолирующей поверхности [22]. Исследования взаимодействия оптического излучения с такими поверхностями позволили не только выявить основные закономерности усиления эффекта КР на массивах таких структурных элементов, но и создать ГКР-активные поверхности, усиливающие преимущественно по электромагнитному механизму.

3. ГКР-активные поверхности на основе острых структур

3.1. Приготовление острых структур

Острые структуры готовили по оригинальной методике репликации с шаблонов – специальным образом подготовленных трековых мембран (рис. 1). На первом этапе приготовления трековых мембран лавсановую (полиэтилентерефталатную) пленку толщиной 10 мкм облучали пучком высокоэнергетических ионов аргона с энергией 2,2 МэВ/а.е.м. на ускорителе У-400 (Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна) до получения желаемой поверхностной плотности латентных треков. Пленку затем обрабатывали химически для получения в местах

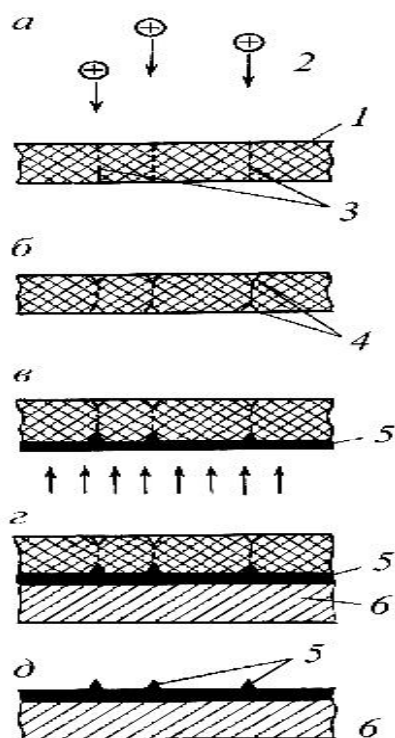


Рис. 1. Этапы приготовления металлических структурированных реплик по технологии трековых мембран: а – облучение полимерной пленки (1) пучком высокоэнергетических ионов (2) и формирование скрытых треков (3); б – травление облученной пленки в водно-спиртовом растворе КОН до образования пор конической формы (4); в – термическое напыление в вакууме слоя металла (5); г – электролитическое упрочнение металлического слоя (6); д – удаление пористой полимерной матрицы-шаблона.

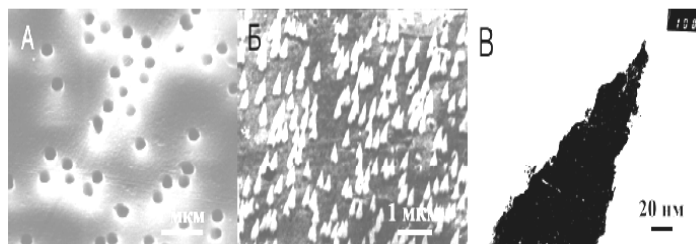


Рис. 2. Микрофотографии металлизированной поверхности трековой мембраны (А) и структурированной металлической поверхности (серебро) с выступами конической формы (Б), полученные в сканирующем электронном микроскопе (JSM-840, JEOL). Микрофотография вершины конического выступа (В); использован просвечивающий электронный микроскоп (JEM-100CX, JEOL, Japan).

треков углублений нужной формы и размера (для получения углублений в форме конусов использовали водно-спиртовые растворы КОН) [23]. Реплики с таких поверхностей представляют собой структуры, с высокой точностью повторяющие структуру исходной матрицы. Процесс снятия реплик с мембран-шаблонов включал в себя термическое напыление металлов в (Al, Cu, Ag) вакууме ($p = 2 \cdot 10^{-6}$ Тор) и последующее химическое и/или механическое удаление исходной пленки. Форма и размеры острых выступов контролировались с помощью растровой, а заостренность вершин – просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2). Особенностью получаемых структур является высокая однородность формы, размеров и ориентации формируемых выступов, а также возможность изготовления геометрически идентичных поверхностных структур из различных металлов.

3.2. Теоретическая оценка нерезонансного и резонансного факторов электромагнитного усиления

Для выявления закономерностей электромагнитных механизмов усиления на поверхностях, содержащих повторяющиеся элементы (например выступы), чаще всего используется модель малого (много меньше длины волны) эллипсоида вращения, имеющая аналитическое решение. Исследование этой модели [2, 10, 16] показало, что большую роль в возрастании локального поля E_{loc} играет резонансное возбуждение светом коллективных колебаний электронной плазмы металла в поверхностных выступах (возбуждение локальных поверхностных плазмонов) [10]. Резонансные частоты поверх-

ностных плазмонов определяются как оптическими константами металлов, так и формой выступов, а резонансные эффекты наблюдаются только в той области частот, где действительная часть диэлектрической проницаемости подложки $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ отрицательна: $\varepsilon' < 0$. Для металлов это область частот ниже плазменной частоты ω_p , для многих других материалов это условие в оптическом диапазоне недостижимо. Кроме того, возрастание E_{loc} зависит от затухания в металле, определяемого мнимой частью ε . Достаточно четко выраженный резонанс локальных плазмонов наблюдается только для гранулярных шероховатостей с размерами, много меньшими длины волны. В противном случае эффекты запаздывания значительно демпфируют такие резонансы и (при размерах шероховатостей порядка длины волны) их роль в возрастании E_{loc} существенно уменьшается.

В отсутствии резонансных эффектов, усиление на поверхности возможно за счет "эффекта громоотвода" ("lightning-rod effect", нерезонансное усиление) [24, 25] – усиления поля вблизи поверхности высокой кривизны. Такое усиление является нерезонансным и, следовательно, не должно быть чувствительным к ε'' . Более того, усиление локального поля за счет эффекта громоотвода может наблюдаться и на поверхности материалов с $\varepsilon' > 0$.

Для теоретической оценки вкладов резонансного и нерезонансного механизмов электромагнитного усиления была разработана следующая методика: были выполнены расчеты локального поля на идентичных поверхностях с реальной диэлектрической проницаемостью данного металла $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ и с диэлектрической проницаемостью, равной модулю $|\varepsilon|$. В последнем случае резонансные свойства металла проявляться не будут, так как локальные плазмоны могут быть возбуждены лишь в материалах с $\varepsilon' < 0$.

Для простой модельной системы – тело в форме малого эллипсоида вращения ($a, b \ll \lambda$, где a и b – полуоси эллипсоида), помещенного во внешнее световое поле с напряженностью E_0 , направленной вдоль его оси, локальное поле вблизи его вершины определяется выражением:

$$E_{loc}(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega)}{1 + [\varepsilon(\omega) - 1]A} E_0(\omega), \quad (4)$$

где A – зависящий от отношения длин полуосей a/b фактор деполяризации эллипсоида $A(a/b) = 1$

– $\xi \cdot Q_1'(\xi)/Q_1(\xi)$, $\xi = a/(a^2 - b^2)^{1/2}$, Q_1 и Q_1' – полином Лежандра второго рода и его производная. Выражение (4) записано в предположении, что диэлектрическая проницаемость окружающей среды равна единице.

Результаты оценки резонансного и нерезонансного вкладов, выполненной на примере малого эллипсоида из серебра, представлены на рис. 3. Показаны зависимости полного фактора усиления локального поля L и его нерезонансной составляющей L_{LR} , связанной с "эффектом громоотвода", от отношения длин полуосей эллипсоида a/b . Обе кривые рассчитаны согласно выражению (4), но во втором случае была сделана подстановка $\varepsilon(\omega) \rightarrow |\varepsilon(\omega)|$. Отношение L/L_{LR} определяет чисто резонансный вклад. Зависимость $L_R(a/b) = L(a/b)/L_{LR}(a/b)$ в этом случае имеет вид типичной резонансной кривой, характерной для вынужденных колебаний осциллятора. Вдали от резонансных условий $L_R \rightarrow 1$.

Полученные результаты показывают, что вдали от резонансных значений a/b усиление локального поля определяется в основном "эффектом громоотвода". При увеличении отношения полуосей нерезонансное усиление локального поля возрастает, приближаясь к своему

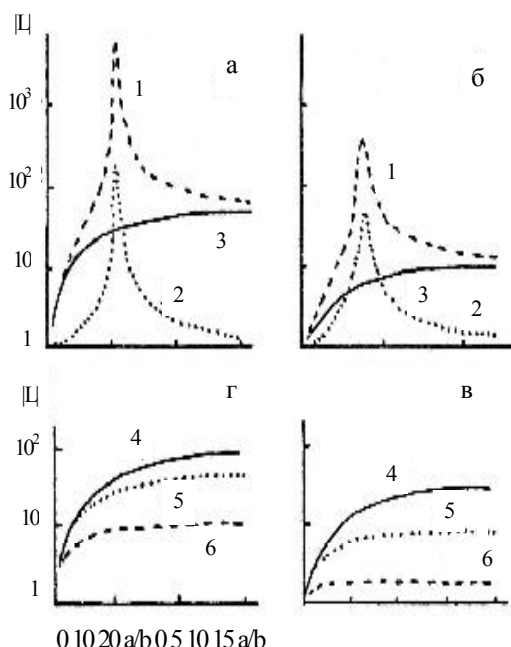


Рис. 3. Разделение полного электромагнитного усиления локального поля L (1) на резонансную L_R (2) и нерезонансную L_{LR} (3) составляющие на примере серебра (а и б). Зависимости $L_{LR}(a/b)$ для алюминия (4), меди (5) и калия (6) (в и г). Длина волны светового поля $\lambda = 1064$ нм (а и в) и $\lambda = 532$ нм (б и г).

максимальному значению, определяемому модулем диэлектрической проницаемости.

Таким образом, по результатам исследования модели малого эллипсоида можно сделать следующие качественные выводы о вкладе нерезонансного механизма усиления локального поля: эффект нечувствителен к уровню диэлектрических потерь в металле (величина ε''). Его роль возрастает с увеличением кривизны поверхности. При этом максимальный нерезонансный вклад в общее усиление локального поля определяется модулем диэлектрической проницаемости металла $|\varepsilon|$.

3.3. Экспериментальная оценка факторов электромагнитных механизмов усиления

Проблема разделения усиления локального поля на резонансную и нерезонансную составляющие возникает и при экспериментальном исследовании этого явления. Для подавления локальных поверхностных плазмонов и связанного с ними резонансного усиления использовались два метода. Один из них основан на подавлении резонансного усиления при увеличении размеров шероховатостей поверхности металла примерно до длины волны используемого в эксперименте оптического излучения. В этом случае эффекты запаздывания значительно демпфируют локальные плазмоны [10]. Поэтому в экспериментах использовались острийные структуры с крупными выступами (~1000 нм). Второй путь связан с использованием металлов с большим затуханием, определяемым ε'' . При этом использовались острийные структуры как из серебра (малое затухание), так и из алюминия и из меди (большое затухание, табл. 1).

Отношение высоты острийного выступа к радиусу кривизны его вершины h/r (аспектное отношение) превышало 100. Сравнение геометрических параметров острийных структур с параметрами исследованной в настоящей работе модели эллипсоида показывает, что столь высокие h/r могут быть получены для эллипсоидов с отношением полуосей $a/b > 10$. При таких a/b нерезонансное усиление локального поля (эффект громоотвода) достигает насыщения и определяется модулем диэлектрической проницаемости металла. То есть можно ожидать, что на вершинах таких острийных выступов будет наблюдаться нерезонансное усиление локального поля, тем более высокое, чем больше диэлектрическая проницаемость металла острий.

Экспериментально генерация гигантской второй гармоники наблюдалась при отражении излучения импульсного YAG:Nd-лазера с длиной волны $\lambda_{\omega} = 1064$ нм, частотой повторения импульсов $f = 10$ Гц, длительностью импульсов $\tau = 15$ нс и плотностью мощности $W = 100$ кВт/см². Излучение второй гармоники с $\lambda_{2\omega} = 532$ нм фокусировалось на входной щели монохроматора ДФС-24, регистрировалось ФЭУ-79 и стробирующей электронной системой регистрации.

Излучение гигантской второй гармоники распределено практически равномерно в телесном угле $2\pi sr$ и существенно деполяризовано. Интенсивность "запрещенной" [26, 27] для гладкой поверхности s -поляризованной компоненты второй гармоники на всех исследованных образцах была того же порядка, что и интенсивность "разрешенной" p -компоненты как при p -, так и при s -поляризации излучения накачки. Такие диффузность и деполяризация характерны для процесса генерации гигантской второй гармоники и связаны с большими флуктуациями излучающей на удвоенной частоте нелинейной поляризации [27, 28]. Измерения проводились при плотностях мощности накачки W , для которых зависимость $I_{2\omega}(W)$ квадратична. Это означает, что в процессе измерений образцы не повреждались.

Интенсивность диффузного сигнала гигантской второй гармоники сравнивалась с интенсивностью зеркальной второй гармоники от реплики поверхности неперфорированного участка трекового шаблона. Результаты экспериментальной оценки коэффициента усиления гигантской второй гармоники $G_{2\omega}$ представлены в табл. 1.

Значительное затухание в алюминии и меди в совокупности с большими размерами выступов полностью подавляют резонансный вклад. Все усиление для этих металлов определяется нерезонансным эффектом громоотвода. В случае серебра, для которого $|\varepsilon|$ мало отличается от $|\varepsilon|$ меди, значительное усиление $G_{2\omega}$ по сравнению с медью определяется неполным подавлением резонансных свойств одним только увеличением размеров выступов.

Последнее особенно важно с точки зрения формирования усиливающих структур в спектроскопии ГКР, поскольку позволяет оптимизи-

Таблица 1. Электрические характеристики материала и усиление второй гармоники оптического излучения на поверхности-реплике с коническими неоднородностями (поверхностная плотность острых структур 10^7 см^{-2} , диаметр оснований 0,8 мкм, отношение высоты к диаметру оснований 2/1; вторую гармонику возбуждали лазером YAG:Nd, $\lambda_{\omega} = 1064 \text{ нм}$, частота повторения 10 Гц, длительность импульса 15 нс, плотность мощности 100 кВт/см^2)

Металл	$\lambda = 1064 \text{ нм}$		$\lambda = 532 \text{ нм}$		Усиление $G_{2\omega}$
	$\epsilon' + i\epsilon''$	$ \epsilon $	$\epsilon' + i\epsilon''$	$ \epsilon $	
Ag	-58,1 + i·0,61	58	-11,8 + i·0,37	12	$(5-10) \cdot 10^3$
Cu	-49,1 + i·4,9	49	-5,5 + i·5,8	8	10^2
Al	-100 + i·26	104	-36,6 + i·11,5	38	10^3

ровать геометрию выступов для максимального усиления одновременно и по резонансному, и по нерезонансному механизмам. Действительно, резонансные свойства, например, для эллипсоида, определяются отношением размеров его осей a/b . Выбором этого отношения можно получить структуры, усиливающие по резонансному механизму в оптическом диапазоне. Заострение вершины конусного выступа практически не изменяет резонансную частоту элемента, но может существенно усилить локальное поле вблизи поверхности высокой кривизны. В исследованном случае больших серебряных выступов вклад усиления по нерезонансному механизму составлял $G_{LR} \approx 500$. А по резонансному (несмотря на усилия по его подавлению) $G_R \approx 50-100$. Использование выступов с размерами, много меньшими длины волны, значение G_R может быть значительно увеличено. Кроме того, дополнительное усиление может быть получено и за счет увеличения общего количества острых (т.е. за счет увеличении их поверхностной плотности).

3.4. Оптические свойства острых поверхностей.

Резонансные свойства структурированных поверхностей, приготовленных по технике трековых мембран, оценивались по их спектрам отражения. На рис. 4 представлены зависимости отражения s - и p -поляризованного света от длины волны λ и угла его падения ϕ . При малых углах падения (близких к нормали) p -поляризованный свет возбуждает пре-

имущественно поперечную компоненту плазмонных колебаний $E_{\text{попер}}$ с длиной волны $\lambda_{\text{попер}} \approx 350 \text{ нм}$ (это значение соответствует резонансной длине волны малой серебряной сферы [10]). Увеличение угла падения ведет к росту продольной компоненты колебаний $E_{\text{прод}}$, направленных вдоль главной оси конических выступов и определяемой отношением высоты конуса к его диаметру (фактор деполаризации A в формуле (4)). Это выражается в появлении длинноволнового минимума в спектре отражения около $\lambda_{\text{прод}} = 600 \text{ нм}$ (для сфероида с $a/b = 4$ оценка дает значение $\lambda_{\text{рез}} = 500 \text{ нм}$). В случае s -поляризованного света возможно возбуждение

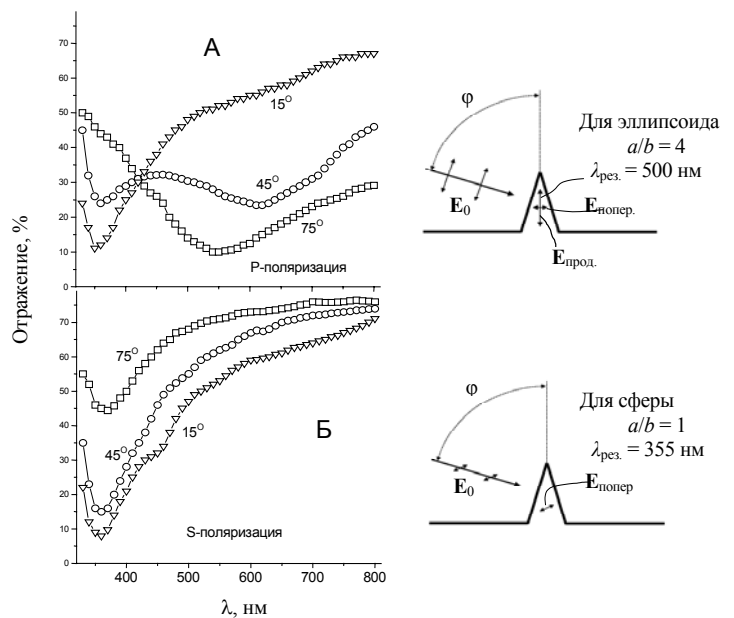


Рис. 4. Спектры отражения серебряных острых структур и геометрия взаимодействия светового поля с выступами при p - (А) и при s -поляризации (Б). Диаметр основания конусов 80 нм, отношение высоты конусов к диаметру их оснований 2/1 (конический выступ аппроксимируется полуэллипсоидом с $a/b = 4$), поверхностная плотность острых $8 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. Углы падения света $\phi = 15^\circ, 45^\circ$ и 75° .

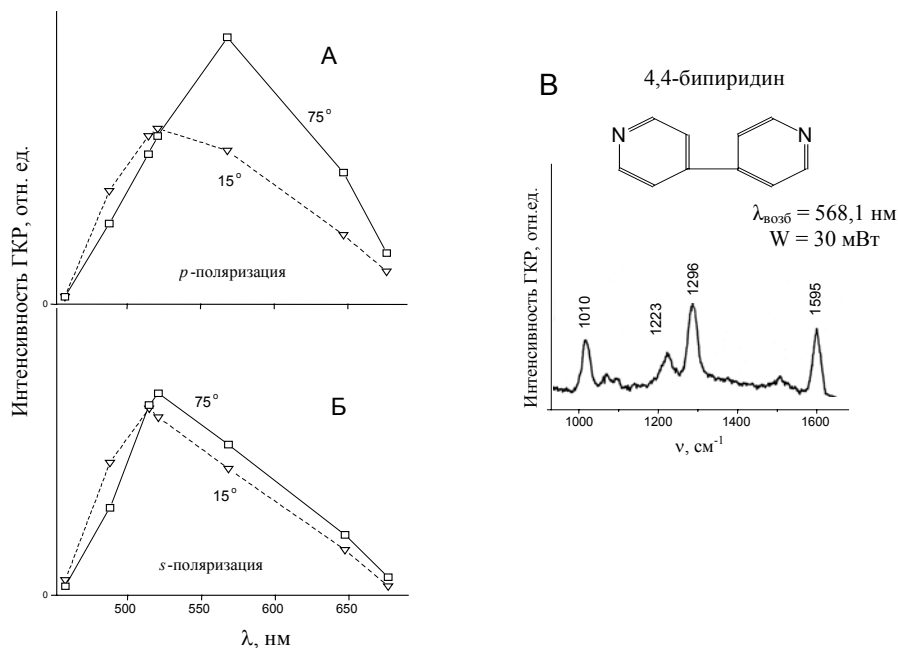


Рис. 5. Спектры возбуждения ГКР молекул 4,4-бипиридина (по линии 1296 см^{-1}), осажденных на поверхность серебряных остриевых структур (диаметр основания конусов 80 нм , отношение высоты конусов к диаметру их оснований $2/1$, поверхностная плотность остриев $8 \cdot 10^8\text{ см}^{-2}$) при p - (А) и при s -поляризации (Б) и углах падения света $\varphi = 15^\circ$ и 75° . Спектр ГКР и химическая формула 4,4-бипиридина (В). Количество вещества соответствует одному монослою молекул. Мощность возбуждения 20 мВт .

Использованы аргоновый и криптоновый лазеры *Coherent Ar⁺ (Innova 90-5)* и *Coherent Kr⁺ (Innova 100)*.

только поперечной компоненты $E_{\text{попер}}$, поэтому в спектре отражения наблюдается только коротковолновый минимум. Возможность преимущественного возбуждения поперечных или продольных резонансов, а также управления резонансной частотой путем изменения геометрических параметров выступов (техника трековых мембран позволяет формировать выступы с параметрами $h/d = 1 - 6$), позволяет направленно создавать подложки с желаемыми резонансными характеристиками и, таким образом, оптимизировать условия получения максимальных сигналов ГКР.

3.5. Резонансные свойства остриевых поверхностей в спектрах возбуждения ГКР

Преимущественное возбуждение определенных типов колебаний в выступах в зависимости от поляризации и угла падающего излучения проявляется в зависимостях от этих параметров интенсивностей спектров ГКР. На рис. 5 показаны спектры возбуждения ГКР от молекул 4,4-бипиридина (прозрачное соединение, не имеющее полос поглощения в оптическом спектральном диапазоне), осажденного на поверхность серебряных остриевых структур. Пара-

метры структурированных поверхностей – как на рис. 4. Показано, что при преимущественном возбуждении продольных колебаний в выступах максимум в спектре возбуждения ГКР смещен в длинноволновую область по сравнению со спектром, усиленным за счет поперечных колебаний. Это коррелирует с представлением о том, что доминирующим в структурированных ГКР-активных поверхностях этого типа является усиление за счет электромагнитных механизмов.

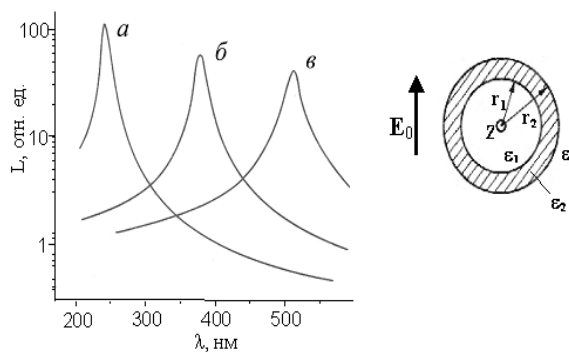


Рис. 6. Частотная зависимость фактора усиления локального поля $L(\lambda) = L(2\pi c/\omega) = \alpha$ во внутренней полости цилиндра из серебра при $(r_1/r_2) = 0,1$ (а); $0,5$ (б) и $0,7$ (в). Z – положение оси цилиндра.

4. Резонансы локализованных плазмонов в системе полых металлических цилиндров

Другой системой, которая может использоваться как модельная для изучения закономерностей взаимодействия световой волны с однородными элементами, а также может иметь практическое значение как ГКР-активная система, является содружество полых металлических цилиндров. Такие наноструктуры были получены путем термического напыления металла в вакууме на поверхность трековой мембраны с цилиндрическими порами.

Связанные с порами неоднородности модифицируют локальное поле E_{loc} падающего излучения. Для оценки E_{loc} рассмотрим локальное поле внутри бесконечно длинного одиночного металлического цилиндра, находящегося во внешнем поле E_0 , перпендикулярном его оси (рис. 6). При этом будем считать, что диаметр цилиндра много меньше длины волны падающего излучения. Тогда в электростатическом приближении выражения для напряженности поля внутри полости, в металле и вне цилиндра имеют вид:

$$E_{loc}(r) = \begin{cases} \alpha \cdot E_0, & r < r_1 \\ \beta \cdot E_0 + (2 \cdot (d_1 r) r - r^2 \cdot d_1) / r^4, & r_1 < r < r_2 \\ E_0 + (2 \cdot (d_2 r) r - r^2 \cdot d_2) / r^4, & r_2 < r \end{cases} \quad (5)$$

Здесь r – проекция радиуса-вектора точки, в которой вычисляется E_{loc} , на плоскость, перпендикулярную оси цилиндра; r_1 и r_2 – внутренний и внешний радиусы цилиндра соответственно.

Входящие в выражение (5) коэффициенты α , β , "двумерные" дипольные моменты d_1 и d_2 с учетом граничных условий имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \alpha &= 4 \cdot \varepsilon_2 \cdot \varepsilon_3 / z, \\ \beta &= 2 \cdot \varepsilon_3 \cdot (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) / z, \\ d_1 &= 2 \cdot E_0 \cdot r_1^2 \cdot \varepsilon_3 \cdot (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) / z, \\ d_2 &= E_0 \cdot (r_1^2 \cdot (\varepsilon_2 + \varepsilon_3) \cdot (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + r_2^2 \cdot (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \cdot (\varepsilon_2 - \varepsilon_3)) / z, \\ z &= (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \cdot (\varepsilon_2 + \varepsilon_3) - (r_1/r_2)^2 \cdot (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \cdot (\varepsilon_2 - \varepsilon_3), \end{aligned} \quad (6)$$

где ε_1 и ε_3 – диэлектрическая проницаемость внутри и вне металлического цилиндра, соответственно, а $\varepsilon_2 = \varepsilon_2' + i \cdot \varepsilon_2''$ – диэлектрическая проницаемость металла. Условием возбуждения локального плазмона является обращение в нуль действительной части изэлектрической

проницаемости металла ε_2'' , определяющей добротность локального плазмона. Аппроксимируя частотную зависимость $\varepsilon_2(\omega)$ формулой Друде

$$\varepsilon_2(\omega) = 1 - \omega_p^2 / \omega \cdot (\omega + i \cdot \gamma) \quad (7)$$

с числовыми значениями плазменной частоты серебра $\omega_p = 1,3 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ и декремента затухания $\gamma = 1,1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, получим спектры усиления локального поля. На рис. 6 показаны частотные зависимости $\alpha(\lambda) = L(\lambda)$ для $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 1$ и $(r_1/r_2)^2 = 0,1; 0,5$ и $0,7$.

Эти зависимости имеют ярко выраженный резонансный характер. В частности, при $(r_1/r_2)^2 = 0,7$ фактор локального поля во внутренней полости цилиндра достигает максимального значения $L(\omega) = 40$ при $\lambda = 520 \text{ нм}$.

4.1. Приготовление структурированных поверхностей в виде системы полых микроцилиндров

Структурированные поверхности готовили напылением металла в вакууме на вращающиеся трековые мембраны с цилиндрическими или коническими порами (рис. 7). Использование в качестве шаблона (матрицы) мембран с коническими углублениями позволило значительно снизить разброс отношения r_1/r_2 , что привело к повышению добротности резонатора, сужению резонансного пика и увеличению фактора усиления локального поля L .

4.2. Оценка фактора электромагнитного усиления

Как и в случае острых структур, для оценки вклада электромагнитного механизма усиления на полых цилиндрах был использован эффект генерации гигантской второй гармоники оптического излучения. Условия эксперимента были идентичными описанным в предыдущем разделе. Кратко: исследовали отражение р-поляризованного излучения одномодового YAG:Nd³⁺ лазера с длиной волны $\lambda = 1064 \text{ нм}$ и длительностью импульса $\sim 15 \text{ нс}$ от поверхности трековой мембраны с цилиндрическими порами диаметром 200 нм и напыленным слоем серебра толщиной $\sim 20 \text{ нм}$. Плотность мощности на образце составляла $\sim 100 \text{ кВт/см}^2$. Поляризацию и диаграмму направленности излучения второй гармоники $\lambda = 532 \text{ нм}$ исследовали по отношению к сигналу, получаемому от металлической

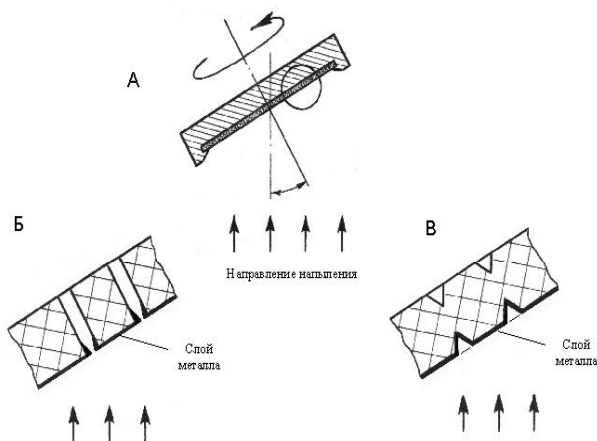


Рис. 7. Схема приготовления структурированных поверхностей – система полых микроцилиндров на вращающемся образце (А). Напыление на мембрану с цилиндрическими порами (Б). Напыление на мембрану с коническими углублениями (В). В последнем случае удастся уменьшить разброс значений $r1/r2$ вглубь поры и, как следствие – улучшить резонансные характеристики структурированной поверхности.

пленки, напыленной на непористую часть трековой мембраны. Обнаружено, что волна второй гармоники, отраженная от участка пленки без пор, имеет слабую деполяризованную компоненту: интенсивность "запрещенной" [26, 27] для гладкой поверхности s -поляризованной компоненты второй гармоники в направлении зеркального отражения в ~ 10 раз меньше интенсивности p -компоненты. В то же время излучение второй гармоники, генерируемое на участке пленки с полыми цилиндрами, полностью деполяризовано и распределено практически равномерно в телесном угле 2π . То есть во втором случае процесс генерации второй гармоники переходит в режим гигантского усиления, связанный с возрастанием локальных полей.

Результат оценки усиления суммарной мощности гигантской второй гармоники по сравнению с интенсивностью зеркальной неусиленной второй гармоники на неперфорированном участке пленки дает значение $(5-10) \cdot 10^2$. Отметим, что это значение примерно в 10 раз ниже полученного для острых структур. Но в данном случае имеет место только резонансный эффект усиления. Кроме того, в описанном эксперименте были использованы трековые мембраны с цилиндрическими порами, то есть синтезировались металлические структуры-реплики, в которых толщина цилиндрических стенок уменьшается в глубину поры. Это ведет к

размыванию резонансной кривой и к снижению усиления.

4.3. Спектры возбуждения ГКР

Возрастание локального поля внутри полых цилиндров ведет к увеличению дипольного момента на комбинационной частоте $(\omega - \Omega)$ молекулы, находящейся в таком модифицированном поле:

$$d(\omega - \Omega) = \alpha_{кр} \cdot E_{loc}(\omega) = \alpha_{кр} \cdot L(\omega) \cdot E_0(\omega), \quad (8)$$

где Ω – частота внутримолекулярных колебаний; $\alpha_{кр}$ – КР поляризуемость молекулы (как уже упоминалось, она может отличаться от поляризуемости свободной молекулы за счет молекулярно-адсорбционных механизмов усиления). Кроме того, неоднородность поверхности металла усиливает поле, излучаемое на частоте $\omega - \Omega$, при возбуждении локализованного плазмона диполем $d(\omega - \Omega)$:

$$E(\omega - \Omega) \sim L(\omega - \Omega) \cdot \alpha_{кр} \cdot L(\omega) \cdot E_0(\omega). \quad (9)$$

Таким образом, интенсивность ГКР ($I_{ГКР}$) молекул, находящихся в полости металлических цилиндров, возрастает:

$$I_{ГКР} \sim |L(\omega - \Omega) L(\omega)|^2 \approx |L(\omega)|^4. \quad (10)$$

Здесь учтено, что $\Omega \ll \omega$ и меньше ширины резонанса локализованных плазмонов.

Аналогично тому, как было описано в пре-

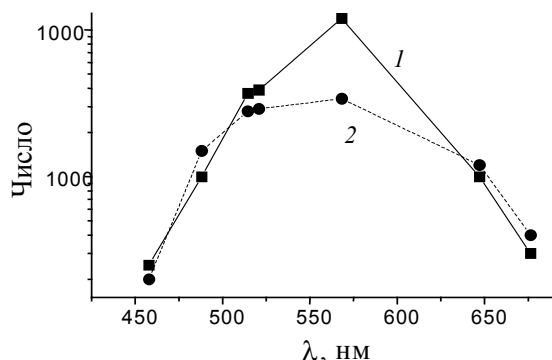


Рис. 8. Спектр возбуждения ГКР молекулы 4,4-бипиридина (по линии 1296 см^{-1}).

Кривая (1) получена при использовании в качестве ГКР-активной системы слоя серебра толщиной 30 нм, напыленного в вакууме под углом 30° (к нормали) на поверхность вращающейся трековой мембраны с коническими углублениями: входной диаметр 200 нм, глубина 600 нм, поверхностная плотность 108 см^{-2} . Кривая (2) – использована мембрана с цилиндрическими порами диаметром 200 нм. Поверхностная плотность пор и условия напыления серебра – как в предыдущем случае. ГКР спектры возбуждали аргоновым и криптоновым лазерами Coherent Ar+ (Innova 90-5) и Coherent Kr+ (Innova 100). Геометрия облучения: s -поляризация, угол падения – 60° к нормали, мощность – 20 мВт.

дыдущем разделе, оценку резонансных характеристик структурированных поверхностей проводили, используя сигнал ГКР 4,4-бипиридина (линия 1296 см^{-1}). Показано, что использование методики напыления слоя металла на трековые мембраны с коническими углублениями позволяет увеличить добротность резонаторов, что ведет к сужению пика возбуждения ГКР и повышению усиления (рис. 8).

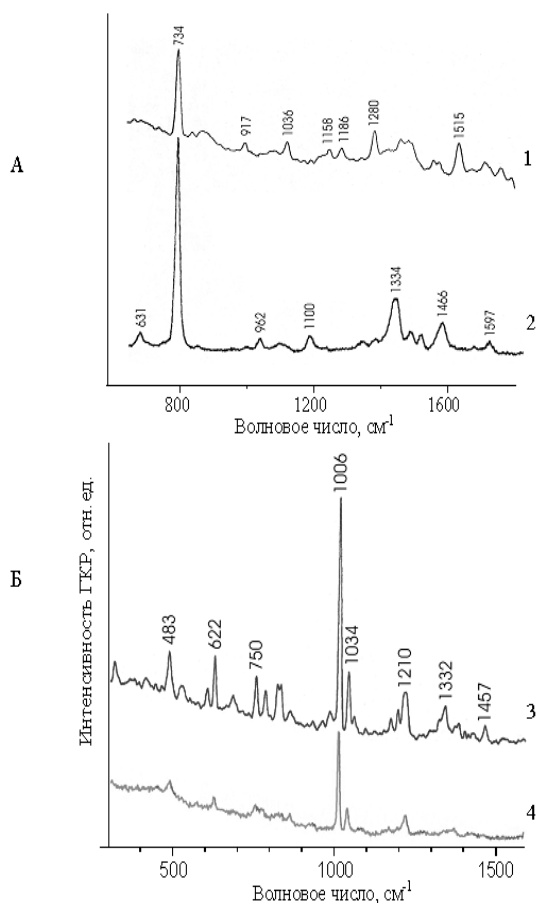


Рис. 9. Спектры ГКР, записанные с использованием ГКР-активных поверхностей, приготовленных по технологии трековых мембран. Параметры поверхности: серебро, поверхностная плотность острий – 10^{11} см^{-2} , высота острий $h=80\text{ нм}$, отношение высоты острий к диаметру $h/d = 2/1$.

А. Спектры ГКР тимусной ДНК (1) и аденозинмонофосфата (2) на остройной поверхности. Количество вещества в пробе – 1 пг. Длина волны возбуждения 514,5 нм, мощность лазерного излучения 30 мВт.

Б. Сравнение ГКР-спектра (3) и КР-спектра (4) фенилаланина. Для записи ГКР спектра использовано количество вещества 1 пг, для записи КР-спектра – 1 мг (!). Длина волны возбуждения – 514,5 нм при мощности 20 мВт для спектров ГКР и 250 мВт для спектров КР.

5. ГКР-спектры биологических молекул. Чувствительность метода при применении новых типов ГКР-активных поверхностей

Как было отмечено, значительное увеличение усиления можно получить на структурированных поверхностях с высокой поверхностной плотностью слепков (например, острый). Поэтому при определении чувствительности метода использовались поверхности с плотностью элементов 10^{11} см^{-2} , диаметром оснований $d = 30\text{ нм}$ и отношением высоты острий к диаметру их оснований $h/d = 2/1$. Записаны спектры ГКР ряда биологических молекул. Спектры наиболее характерных соединений приведены на рис. 9, 10. Во всех случаях спектры ГКР сходны со спектрами КР исследованных соединений, что подтверждает превалирующую роль электромагнитного механизма усиления на ГКР-активных поверхностях, приготовленных по матричной (шаблонной) технологии с использованием в качестве матриц трековых мембран. Практически во всех случаях удавалось получить уверенный сигнал от пробы, содержащей $\sim 1\text{ пг}$ вещества!

Сходные результаты получены при использовании другой матричной ГКР-активной поверхности – системы полых цилиндров. Чувствительность анализа при использовании этих систем примерно на порядок хуже, чем у острийных. Однако, их достоинством является потенциальная возможность создания на их основе мембранных биосенсоров – проточных фильтрующих систем с накоплением исследуемых соединений непосредственно в области резонаторов.

На рис. 10 сопоставлены спектры ГКР лизоцима, записанные с использованием остройной поверхности (спектр 2) и серебряного электрода, огрубленного окислительно-восстановительным циклом в электрохимической ячейке при потенциале нулевого заряда серебра (кривая 1) [8]. Наиболее интенсивные полосы в спектре ГКР лизоцима, адсорбированного на серебряном электроде, отвечают колебаниям входящих в его состав ароматических аминокислотных остатков. Следует отметить отсутствие в этом спектре полос, характерных для колебаний фенилаланина в области 1000 см^{-1} . Молекула лизоцима имеет эллипсоидальную

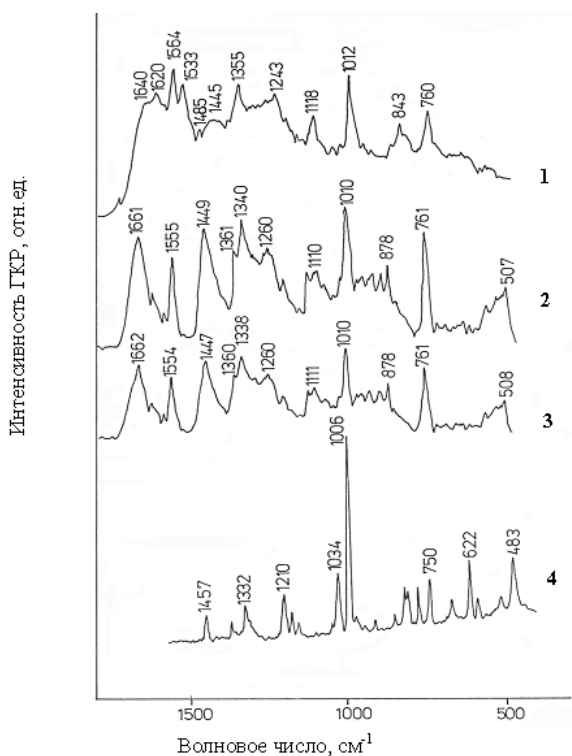


Рис. 10. Спектры ГКР лизоцима, записанные с помощью серебряного электрода (1) и острой поверхности (2); спектр КР лизоцима (3). Для сравнения в той же шкале приведен спектр ГКР фенилаланина (4). Содержание лизоцима и фенилаланина на острой поверхности и лизоцима на электроде – 1 пг вещества в пробе. Концентрация лизоцима в водном растворе – 25 мг/мл. Длина волны возбуждения – 514,5 нм при мощности 20 мВт для спектров ГКР и 250 мВт для спектров КР.

форму с размерами $45 \times 30 \times 30 \text{ \AA}^3$ и включает три остатка фенилаланина (Phe^3 , Phe^{34} и Phe^{38}). Но из-за преимущественной реализации в ГКР-активной системе на базе серебряного электрода в электрохимической ячейке "молекулярного" (короткодействующего по сравнению с размерами белковой молекулы) механизма усиления КР [8, 9] сигналы этих остатков, находящихся внутри белковой глобулы, практически не проявляются.

Обратная ситуация наблюдается для спектров ГКР лизоцима, нанесенного на острую поверхность, приготовленную по технологии трековых мембран. В этом случае наблюдаемый спектр практически не отличается от спектра КР водного раствора лизоцима, хотя и регистрируется при меньшей на три порядка концентрации. Этот факт является ярким подтверждением дальнего действующего механизма усиления, реализуемого на острой поверхности.

Таким образом, применение ГКР-активных поверхностей, полученных путем снятия реплик с трековых мембран, позволяет регистрировать спектры ГКР с использованием пикограммовых количеств соединений различной химической природы. Предложенная ГКР-активная система является универсальной, характеризуется в основном электромагнитной компонентой усиления КР и может быть использована для увеличения чувствительности регистрации спектров КР.

6. Заключение

Основную роль в усилении эффекта КР на этих поверхностях с системой острий играет дальнедействующий электромагнитный механизм. Это означает, что созданные ГКР-активные наносистемы позволяют записывать спектры макромолекул при минимальном искажении их структуры, вызванным взаимодействием с поверхностью. Поскольку электромагнитный механизм является дальнедействующим, спектры ГКР на трековых наноструктурах аналогичны спектрам КР тех же соединений. Это позволяет анализировать спектральные признаки фрагментов как сближенных с поверхностью, так и отдаленных от нее. Совместное использование ГКР-активных систем, усиливающих по близкодействующему механизму, и новых поверхностей с усилением по дальнедействующему механизму, позволяет получать данные о структуре биологических молекул. Чувствительность метода при использовании новых (матричных) ГКР-активных поверхностей позволяет записывать спектры ГКР пикограммовых количеств биологических макромолекул.

Авторы искренне благодарны своим коллегам из Отдела мембранных технологий Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН за понимание и постоянную поддержку своей работы.

Литература

1. Fleishmann M., Hendra P.J., McQuillan A. J. Raman spectra from electrode surfaces. // J. Chem. Soc. Chem., Commun. 1973. V.8, p.80.
2. Гигантское комбинационное рассеяние. Ред. Р. Ченг и Т. Фуртак. Пер. с англ. М.: Мир, 1984, 408 с.
3. Jackson J. B., Westcott S. L., Hirsch L. R., West J. L., Halas N. J. Controlling the surface enhanced Raman

- effect via the nanoshell geometry. // *Applied Phys. Lett.* 2001. V. 82. № 2, p. 257-259.
4. *Kneipp K., Kneipp H., Corio P., Brown S.D., Shafer K., Motz J., Perelman L.T., Hanlon E.B., Marucci A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.* Surface-enhanced and normal stokes and anti-stokes Raman spectroscopy of single-walled carbon nanotubes. // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 84. №15, p. 3470-3473.
 5. *Nie S., Emory S.R.* Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced raman scattering. // *Science.* 1997. V. 275. № 5303, p.1102-1106.
 6. *Oldenburg S.J., Westcott S.L., Averitt R.D., Halas N.J.* Surface enhanced Raman scattering in the near infrared using metal nanoshell substrates. // *J. Chem. Phys.* 1999. V.111. №10, p. 4729-4735.
 7. *Маскевич С.А., Свекло И.Ф., Феофанов А.В., Януль А.И., Олейников В.А., Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В., Набиев И.Р., Кивач Л.Н.* ГКР-активные субстраты на основе тонких серебряных пленок отожженных при высоких температурах: сравнительное изучение методами атомно-силовой микроскопии и спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния. // *Оптика и спектроскопия.* 1996. Т. 81. вып. 1, с.95-102.
 8. *Chumanov G.D., Efremov R.G., Nabiev I.R.* Surface-enhanced Raman spectroscopy of biomolecules. Part I. Water-soluble proteins, dipeptides and amino acids. // *J.Raman Spectrosc.* 1990. V.21. №1, p.43-48.
 9. *Nabiev I.R., Chumanov, G.D., Efremov, R.G.* Surface-enhanced Raman spectroscopy of biomolecules. Part II. – Application of short- and long-range components of SERS to the study of the structure and function of membrane proteins. // *J. Raman Spectroscopy.* 1990. V.21, p.49-53.
 10. *Barber P.W., Chang R.K., Massoudi H.* Electrodynamic calculations of the surface-enhanced electric intensities on large Ag spheroids. // *Phys. Rev. B.* 1983. V.27. №12, p. 7251-7261.
 11. *Das S., Gersten J.I.* Surface shape resonances. // *Phys. Rev. B.* 1982. V.25. №10, p. 6281-6290.
 12. *Das S., Gersten J.I.* Electronic Raman scattering from spherical particles. // *Phys. Rev. B. Condens. Matter.* 1988. V.37. №11, p. 6063-6072.
 13. *Liao P.F., Bergam J.C., Chemla D.C., Wokaun A., Melngailis J., Hawryluk A.M., Economou N.P.* Surface enhanced Raman scattering from microlithographic silver particle surfaces. // *Chem. Phys. Lett.* 1981. V. 82, p. 355.
 14. *Емельянов В.И., Коротеев Н.И.* Эффект гигантского комбинационного рассеяния света молекулами, адсорбированными на поверхности металла. // *Успехи физ. наук.* 1981. №135, p.345-361.
 15. *Набиев И.Р., Ефремов Р.Г., Чуманов Г.Д.* Гигантское комбинационное рассеяние и его применение к изучению биологических молекул. // *Успехи физ. наук.* 1988. Т.154, вып. 3, с.459-494.
 16. *Boyd G.T., Rasing Th., Leite J.R.R., Shen Y.R.* Local-field enhancement on rough surfaces of metal, semi-metals, and semiconductors with the use of optical second-harmonic generation. // *Phys. Rev., B.* 1984. V.30. № 2, p. 519-526.
 17. *Chen C.K., de Castro A.R.B., Shen Y.R.* Surface enhanced second harmonic generation. // *Phys. Rev. Lett.* 1981. V.46, p. 145-148.
 18. *Акципетров О.А., Баранова И.М., Мишина Е.Д., Петухов А.В.* "Эффект громоотвода" при генерации гигантской второй гармоники. // *Письма в ЖЭТФ.* 1984. Т.40. № 6, с. 240-242.
 19. *Mchedlishvili B.V., Beryozkin V.V., Oleinikov V.A., Vilensky A.I., Vasilyev A.B.* Structure, physical and chemical properties and applications of nuclear filters as new class of membranes. // *Journal of Membrane Science.* 1993. V.79, p.285-304.
 20. *Куделина И.А., Кузнецов В.И., Мчедlishvili Б.В., Набиев И.Р., Олейников В.А., Соколов К.В., Шестаков В.Д.* Способ распознавания структуры и ингредиентов вещества. Авт. св. No.1673929. 1991.
 21. *Олейников В.А., Соколов К.В., Набиев И.Р.* Микроанализ веществ методом спектроскопии ГКР с использованием технологии трековых мембран. // *Журн. прикл. Спектроскопии.* 1993. Т.59. №.5-6, с.458-464.
 22. *Куделина И.А., Мурзина Т.В., Мчедlishvili Б.В., Олейников В.А., Петухов А.В., Соколов К.В.* Резонансы локализованных плазмонов полых металлических цилиндров в гигантском комбинационном рассеянии и генерации гигантской второй гармоники. // *Поверхность. Физика, химия механика.* 1991. № 10, с.75-80.
 23. *Oleinikov V.A., Tolmachyova Yu.V., Berezkin V.V., Vilensky A.I., Mchedlishvili B.V.* Polyethileneterephthalate track membranes with conical pores: etching by water-alcohol alkali solutionns. // *Radiation Measurements.* 1995. V.25. № 1-4, pp.713-714.
 24. *Gersten J.I., Nitzan A.* Electromagnetic theory of enhanced Raman scattering by molecules absorbed on rough surfaces. // *J. Chem. Phys.* 1980. V.73, p. 3023-3037.
 25. *Ермушев А.В., Мчедlishvili Б.В., Олейников В.А., Петухов А.В.* Поверхностное усиление локальных световых полей и эффект "громоотвода". // *Квантовая электроника* 1993. Т.20. №5, с.503-509.
 26. *Акципетров О.А., Баранова И.М., Ильинский Ю.А.* Вклад поверхности в генерацию отраженной второй гармоники для центросимметричных полупроводников. // *ЖЭТФ.* 1986. Т. 91, в. 1(7), с. 287-297.
 27. *Акципетров О.А., Кулюк Л.Л., Петухов А.В., Струмбан Э.Е., Цыцану В.И.* Нелинейно-оптический метод исследования и контроля микро неоднородности поверхности металлов и полупроводников. // *Письма в ЖТФ.* 1986. Т.12, в. 22, с. 1345-1349.
 28. *Никулин А.А., Петухов А.В.* Гигантская вторая гармоника на шероховатой поверхности металла: флуктуационный механизм диффузности и деполаризации излучения. // *Докл. АН СССР.* 1989. Т. 304. № 1, с. 87-91.