

ТЕХНИКА ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН В ПРИГОТОВЛЕНИИ ПОДЛОЖЕК ДЛЯ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО АНАЛИЗА БИОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ГКР

© 1996, В.А.Олейников, В.В.Мчедlishvili

Институт кристаллографии РАН, Москва

Поступила в редакцию 22.03.96

Рассмотрены методы изготовления ГКР-активных подложек по технике трековых мембран. Подложки представляют собой поверхности с выступами в виде совершенных по форме конусов, размеры и форма которых могут варьироваться в широких пределах (высота 20–10000 нм), поверхностная плотность может достигать 10^{11} см⁻², а также микротрубчатые структуры — совокупность металлизированных капилляров. Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований оптических свойств таких поверхностей, показана возможность вариации резонансных свойств подложек (в оптическом диапазоне $\lambda = 300$ -600 нм). Дан обзор результатов по получению ГКР-спектров ряда соединений, в том числе биологического происхождения (ДНК, белок).

В последние годы в молекулярной биологии и биофизике все более интенсивно используется явление гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР), заключающееся в значительном (до 10^9 [1]) увеличении сечения комбинационного рассеяния (КР) молекулами, адсорбированными на поверхности металла. В основе явления ГКР лежат два механизма: электромагнитный, дальнедействующий, связанный с увеличением локального электромагнитного поля вблизи поверхности металла, и молекулярный, короткодействующий, определяемый образованием комплексов молекул с металлом.

Реализация в эксперименте систем с преимущественным усилением по молекулярному или электромагнитному механизмам позволяет решать различные классы аналитических задач. В частности, применение короткодействующего механизма усиления эффективно при изучении топографии биомолекул. Например, методом ГКР определяют расположение хромофорных групп хромопротеидов, интегрированных в биомембраны; исследуют гидратированность аминокислотных остатков водорастворимых и мембранных белков; метод позволяет также детектировать участки дестабилизации двойной спирали ДНК, идентифицировать входящие в их состав нуклеотидные звенья.

В экспериментальных системах с дальнедействующим механизмом усиления спектры ГКР практически не отличаются от спектров обычного КР, что позволяет проводить анализ всех колебаний молекул, используя небольшие количества вещества.

В аналитических приложениях такие системы перспективны при создании универсальных инструментов для получения спектров от микроколичеств веществ независимо от химической природы исследуемых соединений. Это вызывает интерес к разработке систем с преимущественным усилением по электромагнитному механизму.

Согласно теоретическим представлениям электромагнитный механизм усиления определяется двумя факторами: во-первых, это эффект резонансного усиления поля за счет коллективных колебаний электронной плазмы в металлических частицах или в неоднородностях на поверхности и, во-вторых, это эффект “светящегося острья” — усиление поля вблизи поверхности высокой кривизны. Резонансная частота определяется материалом и формой частиц или выступов металла. Так, для серебряной сферы с размером много меньшим длины волны излучения, резонансная длина волны составляет $\lambda = 355$ нм [2]. Созданием вытянутых структур и возбуждением продольной моды колебаний удается сместить резонанс в длинноволновую область [3]. Острые микронеровности на поверхности таких структур приводят к локальному усилению поля. Здесь усиление не зависит от частоты, а зависит только от радиуса кривизны этих неровностей (“эффект светящегося острья”) [4–6]. Таким образом, для увеличения вклада электромагнитного механизма усиления ГКР следует инициировать усиление по обоим этим факторам, формируя металлические структуры с острыми микронеровностями на поверхности этих структур,

то есть системы с двухмасштабной неоднородностью. Примерами таких систем могут служить металлические поверхности с выступами конической, цилиндрической или трубчатой форм, с острыми вершинами или кромками.

К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных поиску новых типов ГКР-активных поверхностей. Экспериментально реализованы системы, представляющие собой:

1) коллоидные взвеси металлических микрочастиц, скоагулированных в вытянутые цепочки для получения резонансов в подходящем оптическом диапазоне [7];

2) плоские поверхности с шероховатостями, имеющими широкий спектр форм и размеров. Такие поверхности формируют с помощью окислительно-восстановительного цикла [8—10]; нанесением металла на поверхности изоляторов, огрубленных химическим воздействием [5, 11]; напылением островковых пленок [12, 13]; осаждением металлических частиц из коллоидного раствора [14]; огрублением поверхности механическим воздействием [15]. По-видимому, в таких системах с большой степенью вероятности формируются двухмасштабные неоднородности, но это процесс неконтролируемый и едва ли управляемый;

3) плоские поверхности с регулярными и одинаковыми по форме выступами, сформированными напылением металла на монослой латексных частиц или на кремниевые столбики, изготовленные методом микролитографии [16-18].

Перспективным путем создания структур с двухмасштабной неоднородностью представляется использование техники трековых мембран [19-21], а именно, формирование структурированной поверхности нанесением металлических слоев на поверхность диэлектрика, облученного пучком высокоэнергетических ионов и затем обработанных химическим травителем. Отличительной особенностью трековых мембран является высокое совершенство формы, однородность размеров и ориентации пор, возможность с высокой точностью контролировать и управлять формой пор: цилиндрическая, коническая (сквозные или тупиковые), воронкообразная. Диапазон диаметров пор этих мембран от 10 нм до 50 мкм. Их глубина (или толщина мембраны) определяется пробегом бомбардирующих частиц: при энергии 1 МэВ/нуклон длина пробега в полимерном материале ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$) $\sim 10 \text{ мкм}$. Поверхностная плотность пор может достигать $N \approx 10^{11} \text{ см}^{-2}$, распределение пор по поверхности мембраны случайное.

Впервые техника трековых мембран была использована в нелинейно оптических приложениях в [4]. Авторы наблюдали усиление второй гармоники оптического излучения на острийных поверхностях,

приготовленных по технике трековых мембран. Использовали мембраны с порами цилиндрической формы, металл осаждался косым напылением в вакууме. Острийные выступы имели форму усеченных цилиндров. По экспериментальной оценке авторов, фактор усиления на такой поверхности достигает значения 10^5 , а так как при генерации гигантской второй гармоники молекулярный механизм усиления отсутствует, это значение можно отнести к ожидаемой величине усиления по электромагнитному механизму.

В работе [22] исследовали спектры отражения, люминесценции и комбинационного рассеяния на поверхности, изготовленной осаждением серебра на кварцевую подложку, обработанную по технике трековых мембран. Поры имели форму конусов с размерами 60 нм диаметром и 60 нм глубиной, их поверхностная плотность варьировалась в пределах $(0,06+1,47)10^{10} \text{ см}^{-2}$. ГКР-активная поверхность формировалась на внутренней по отношению к кварцевой пластине стороне серебряной пленки, возбуждение осуществлялось сквозь слой кварца. Надо отметить, что такая структура для аналитических приложений не удобна, главным образом из-за сложности нанесения пробы, которая должна располагаться между кварцевой пластиной и серебряной пленкой. Неравномерность в заполнении пробой конических пор может повести к искажению формы конических выступов. Кроме того, облучение сквозь слой кварца ограничивает максимальный угол падения излучения возбуждения.

Использование в качестве матриц полимерных материалов позволяет отделять ГКР-активную поверхность от исходной матрицы [23-25]. Это дает возможность создавать структуры, удобные для нанесения пробы прикапыванием, погружением в раствор исследуемого соединения, осаждением из потока аэрозоля или по технике осаждения монослоев.

МЕТОДИКА ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТРУКТУР С ДВУХМАСШТАБНОЙ НЕОДНОРОДНОСТЬЮ ПО ТЕХНИКЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

Острийные поверхности

Для изготовления острийных поверхностей трековые мембраны с порами заданной формы используются в качестве матриц. Таким образом формируются структурированные поверхности с выступами в форме конусов, цилиндров, усеченных цилиндров [4, 19, 23, 26—29].

Процесс изготовления трековых мембран включает облучение исходного диэлектрического материала пучком высокоэнергетических ионов и последующее

травление треков до образования пор заданной формы. Форма пор определяется отношением скорости травления материала вдоль трека V_t к скорости травления в направлении, перпендикулярном оси трека V_r . Последняя в большинстве случаев близка скорости травления необлученного полимера V_b . Таким образом, избирательность травления $V \approx V_t/V_b$.

В известных нелинейно-оптических приложениях в качестве полимерной матрицы используется полиэтилентерефталат (ПЭТФ) [4, 24, 25, 30], химическая обработка которого проводится в растворах щелочей. Скорость травления необлученного полимера V_b может быть определена из:

$$V_b = V_0 \cdot C^\alpha \cdot \exp(-E_a/R \cdot T),$$

здесь: V_0 — константа, C — концентрация, α — порядок реакции, E_a — энергия активации, T — температура. Для ПЭТФ и водных растворов щелочей (KOH или NaOH): $\alpha \approx 2$; $E_a \approx 75$ кДж/моль; $V_0 \approx 6 \cdot 10^{11}$ нм/мин [27].

Скорость травления материала вдоль трека зависит от условий облучения и режима химической обработки. Например, для ПЭТФ V_t увеличивается с ростом величины потери энергии бомбардирующим ионом и достигает насыщения при $(-dE/dx) \geq 7$ МэВ/мкм [31]. В связи с этим, избирательность травления V при использовании ионов с энергиями в диапазоне (1-10) МэВ/нуклон, растет с увеличением массы бомбардирующих ионов. Для получения пор конусной формы (с углом при вершине $\alpha \geq 20^\circ$) можно рекомендовать использовать ионы с массами до 40 а.е.м. (например Ag).

Избирательность травления увеличивается с увеличением температуры щелочного травящего раствора и снижением его концентрации [32, 33]. Добавка в травящий раствор спиртов (метанол, этанол) ускоряет процесс растворения ПЭТФ. Избирательность травления при этом снижается [34], этот эффект также используется при изготовлении конических пор [35]. Однако, следует иметь в виду, что полимер при этом охрупчивается и при больших концентрациях спиртов велика вероятность образования дефектов в виде трещин.

Сформированные таким образом поры заполняются металлом с помощью электролиза [28, 29] или путем напыления металла в вакууме [4, 23 — 25]. Последний способ дает возможность формировать структурированные поверхности с идентичной геометрией из различных металлов высокой чистоты [26—27]. Полимерная матрица затем удаляется химическим растворением (обычно используется щелочной раствор), а образованная структура после промывки вылавливается на подложку. С целью увеличения механической прочности острой структуры, слой

металла после напыления наращивается электролитически до толщины (2—10) мкм. В этом случае, при формировании острий конической формы, полимерная матрица может удаляться механически. Этапы формирования остриевых поверхностей представлены на рис. 1 (а).

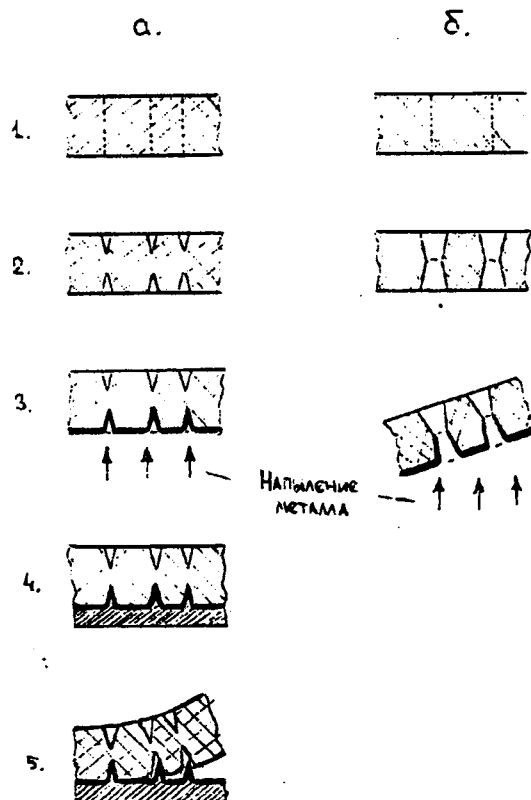
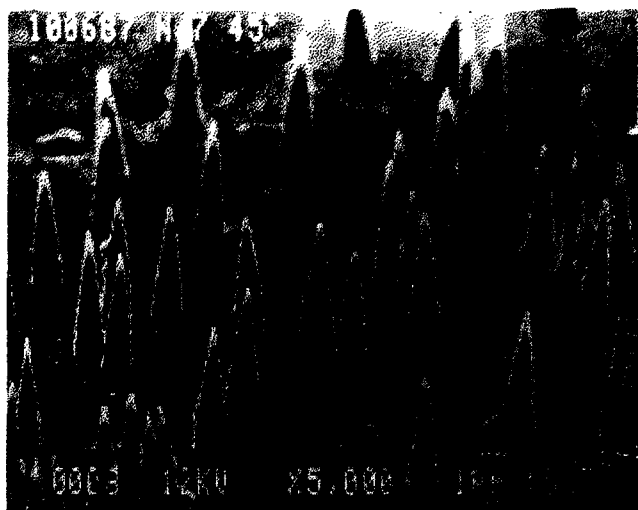


Рис.1. Этапы формирования структурированных поверхностей:

- а) остриевые поверхности;
- б) микротрубчатые структуры.
1. облучение полимера высокоэнергетическими ионами;
2. формирование пор заданной формы химическим травлением;
3. нанесение слоя металла;
4. упрочнение структуры электролитическим осаждением металла;
5. удаление исходной матрицы.

Авторы [28, 29] осуществляли электролитическое осаждение металла на массивный электрод сквозь трековую мембрану, рис.1 (б). Таким способом удается сформировать вторичные структуры с выступами по форме, близкой к цилиндрической.

На рис.2 (а) представлена микрофотография, полученная на растровом электронном микроскопе, структурированной поверхности, изготовленной по технике трековых мембран. Исходная матрица из ПЭТФ была облучена пучком ионов Ag с энергией



б)

Рис.2. Микрофотография поверхности острой структуры, полученной на растровом электронном микроскопе, увеличение $\times 5.000$ (а) и форма вершины острия, просвечивающей электронный микроскоп, увеличение $\times 100.000$ (б).

2,2 МэВ/нуклон на ускорителе У-300, (Лаборатория ядерных реакций Г.Н.Флерова, ОИЯИ, Дубна) и, затем, обработана в водно-спиртовом растворе едкого калия (5 Н раствор КОН в смеси 50% объемных вода + 50% объемных этанол) при температуре 23°C в течение 80 мин. Изготовленная таким образом структура промывалась в дистиллированной воде (5 мин.); кислотой нейтрализующем растворе 0,5% HCL (20 мин.); повторно в дистиллированной воде (60 мин), после чего высушивалась при комнатной температуре на воздухе. На подготовленную таким образом матрицу напылением в вакууме наносили слой серебра до толщины 120 нм. После этого, на сформированную таким образом структуру, электролитически, в сернокислом электролите [23], осаждали слой меди до толщины 4 мкм. Полимерную пленку затем удаляли химическим травлением в 5 Н растворе КОН при температуре 90°C.

Следует подчеркнуть, что поверхность выступов гладкая, выступы однородные по форме и размерам.

Микрофотография вершины острейшего выступа, сделанная на просвечивающем электронном микроскопе показана на рис.2 (б). Некоторая размытость изображения связана с образованием диэлектрической пленки под воздействием пучка электронов в микроскопе. Радиус кривизны острия составляет $\approx 6,5$ нм. Это значение практически не зависит от высоты выступов h в диапазоне $h \leq 1000$ нм. Отметим, что радиус вершины острия больше радиуса зоны деструкции ПЭТФ под воздействием ионов Ag с энергией (1-3) МэВ/нуклон ($R_{\text{дестр.}} \approx 3$ нм [36]) и определяется, по-видимому, характерным размером кластера серебра, образующегося при его конденсации на поверхности полимера.

В работе [30] показано, что критичным параметром для получения спектров ГКР является малость размера выступов. На рис.3 демонстрируется изображение структурированной острой поверхности, полученной на сканирующем туннельном микроскопе, с выступами высотой 20 нм [37].

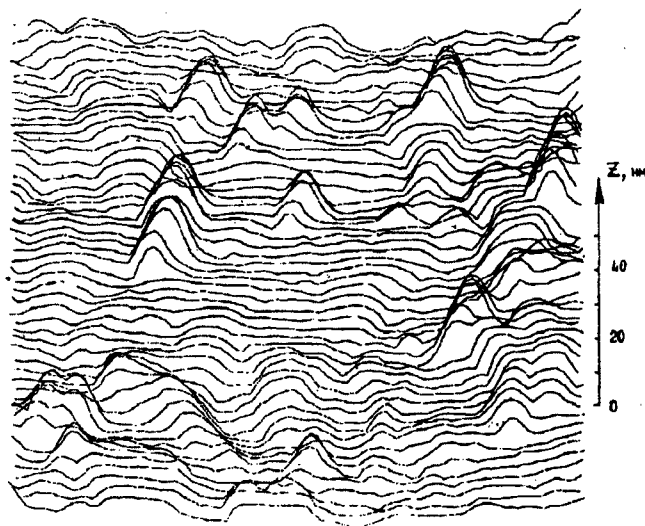


Рис.3. Структура острой поверхности с коническими выступами $h=20$ нм. Поверхностная плотность острий $3 \cdot 10^9$ см⁻². Изображение получено с помощью сканирующего туннельного микроскопа.

Геометрические характеристики острых поверхностей остаются стабильными в течение длительного времени. Форма выступов и кривизна поверхности вблизи вершин острий практически не изменились после нескольких месяцев хранения их на воздухе.

Микротрубчатые структуры

Микротрубчатые структуры формируют путем осаждения металла на поверхность трековых мембран.

В [39] описан способ создания микротрубчатых структур путем химического осаждения металла на поверхность трековых мембран. Систематических исследований структуры осажденных слоев проведено не было, но есть основания предполагать, что в этом случае также формируются микротрубки со стенками постоянной толщины.

Оптические свойства структур с двухмасштабной неоднородностью

Острийные структуры

В электростатическом приближении уравнение поля для эллипсоида вращения, изготовленного из материала с диэлектрической проницаемостью $\xi = \xi' + i \cdot \xi''$, имеет аналитическое решение [3]. В случае ориентации большой оси эллипсоида вдоль вектора электрического поля фактор усиления поля вблизи вершины определяется как:

$$L = \frac{1}{1 + (\xi/\xi_0 - 1) \cdot A},$$

где: ξ_0 - диэлектрическая проницаемость среды, A - деполаризационный фактор, зависящий от отношения a/b , размеров большой и малой осей эллипсоида.

Зависимости фактора усиления от длины волны излучения возбуждения для эллипсоидов, изготовленных из серебра, представлены на рис.4 [3]. При малых значениях a/b фактор усиления L быстро возрастает, становясь максимальным при достижении резонанса локального плазмона. Усиление локального поля в резонансе определяется мнимой частью ξ : чем меньше ξ'' , тем больше добротность плазмона и выше напряженность локального поля вблизи эллипсоида. При увеличении отношения a/b (то есть вытягивании эллипсоида) фактор усиления локального поля L стремится к диэлектрической проницаемости металла [6]. Уменьшая радиус кривизны вершины выступа за счет отклонения его формы от эллипсоидальной, можно получить дополнительное усиление локального поля вблизи вершины в 5—8 раз [40].

На рис.5 представлены спектры отражения серебряных поверхностей с выступами в форме конусов, высотой 220 нм, диаметром основания 130 нм и поверхностной плотностью $8 \cdot 10^8$ см⁻². Излучение возбуждения линейно поляризовано в p - и s -направлениях, угол падения составлял $\varphi = 15^\circ, 45^\circ$ и 75° по отношению к нормали. Возбуждение продольной моды колебаний электронной плазмы в выступах

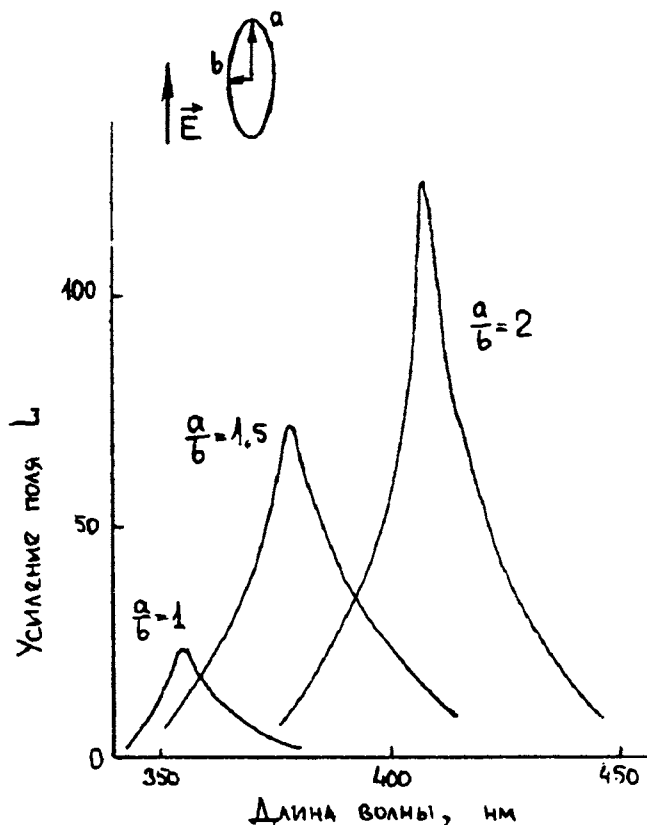


Рис.4. Фактор усиления напряженности электрического поля вблизи вершины эллипсоида из серебра с различными значениями отношения большой и малой осей эллипсоида a/b в зависимости от длины волны возбуждения.

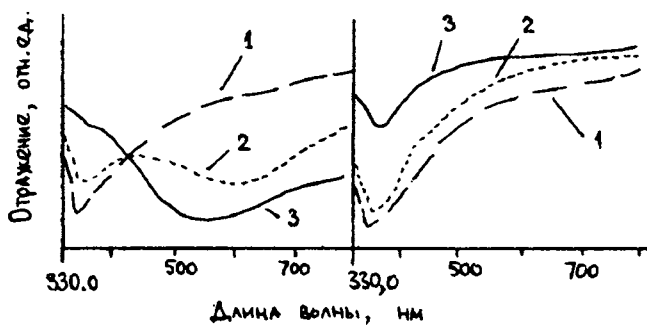


Рис.5. Спектры отражения серебряных поверхностей с выступами в форме конусов, высотой 220 нм, диаметром основания 130 нм и поверхностной плотностью $8 \cdot 10^8$ см⁻². Угол падения излучения возбуждения = 15° (1), 45° (2) и 75° (3). Излучение поляризовано в s - и p -направлениях.

дает ярко выраженный резонанс в области длин волн $\lambda \approx 500$ нм. При малом угле падения и/или при s -поляризации падающего света, возбуждается поперечная мода колебаний, длина волны которой соответствует резонансной длине волны серебряной сферы ($a/b = 1$).

Изменение резонансных свойств структурированных поверхностей достигается вариацией формы конических выступов и/или их поверхностной плотности.

Микротрубчатые структуры

Достоинством микротрубчатых структур является то, что они совмещают в себе свойства пористых мембран, позволяющих направленно транспортировать частицы, содержащие исследуемые соединения в область усиления эффекта КР, и собственно структуры, на которых осуществляется усиление.

Оценка фактора усиления поля выполнена на модели бесконечных полых цилиндров в электростатическом приближении [38]. Значение фактора усиления внутри цилиндрической микротрубки из материала с диэлектрической проницаемостью, имеющей внешний и внутренний радиусы r_1 и r_2 представляется выражением:

$$L = \frac{4 \cdot \xi \cdot \xi_0}{(\xi - \xi_0)^2 - (r_1/r_2)^2 \cdot (\xi - \xi_0)^2},$$

здесь ξ — диэлектрическая проницаемость среды, окружающей микротрубку. Для микротрубок, изготовленных из серебра, зависимости факторов усиления от длины волны излучения (вектор

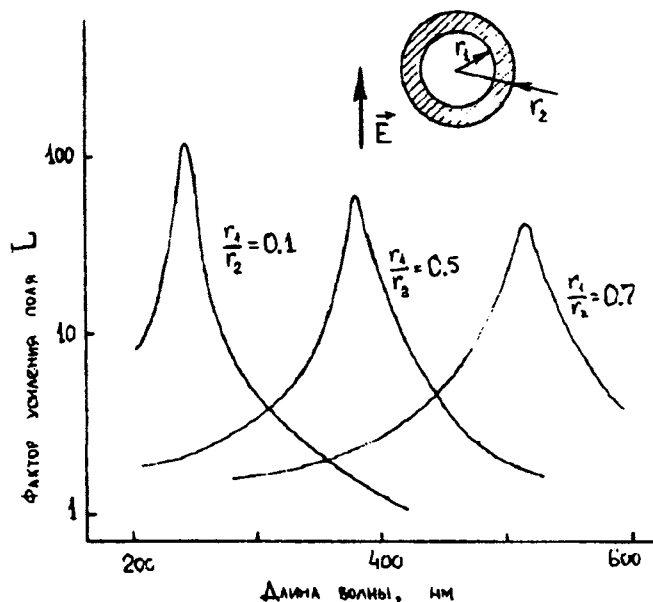


Рис.6. Фактор усиления поля внутри бесконечного серебряного цилиндра для различных значений отношения внутреннего и внешнего радиусов r_1/r_2 от длины волны излучения.

напряженности электрического поля направлен перпендикулярно оси цилиндров) показаны на рис.5 [38]. Варьируя отношение внутреннего и внешнего радиусов цилиндров, можно подбирать необходимые резонансные характеристики такой структурированной поверхности.

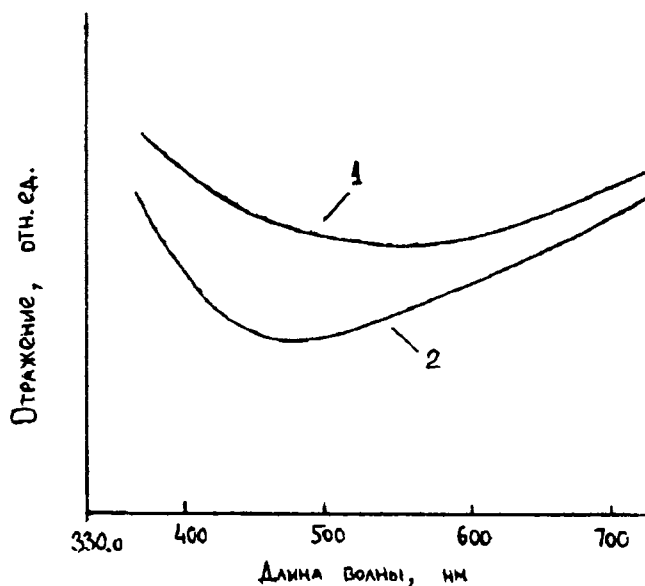


Рис.7. Спектры отражения микротрубчатых серебряных структур. В качестве матрицы использованы трековые мембраны с порами цилиндрической формы диаметром 200 нм. Толщина напыленного слоя 30 нм (1) и 50 (2).

Спектры отражения серебряных поверхностей с неоднородностями в форме микротрубок с внешним диаметром 200 нм и толщиной стенок у входа в микротрубку (толщина напыленного слоя) 30 нм и 50 нм представлены на рис.7. Большая ширина полос поглощения связана с несовершенством формы микротрубок. В качестве пути улучшения резонансных характеристик таких структур можно использовать трековые мембраны с коническими порами. Подбирая угол конусности и режим напыления, возможно реализовать структуры с постоянным значением r_1/r_2 .

Получение спектров гигантского комбинационного рассеяния

К настоящему времени на структурах, изготавливаемых по технике трековых мембран, получены спектры ГКР ряда окрашенных и прозрачных соединений с использованием микроколичеств этих веществ в пробе. В частности, в [25] представлены

спектры пиридина, бензойной кислоты, полистирола, красителя Родамин-6Ж, ДНК, аминокислоты фенилаланина и белка лизоцима. В [30, 39] сообщается о получении спектров тетрапорфирина цинка и 4,4-бипиридина.

Нанесение пробы

На поверхность острой структуры проба может наноситься из раствора в виде капли, погружением в раствор, осаждением из потока аэрозоля или по технике мономолекулярных слоев.

а) На структурированную серебряную поверхность наносили каплю исследуемого соединения объемом 1–2 мкл (растворы L-фенилаланина в воде, ДНК, бензойная кислота в этаноле, полистирол в толуоле, тетрапорфирин цинка или бипиридин в ацетоне) так, чтобы после высушивания в зоне воздействия лазерного луча находилось 0,1–1 пг вещества. Высушивание осуществляли на воздухе при комнатной температуре.

б) Подложку с коническими выступами из серебра погружали в раствор бипиридина в ацетоне (концентрация 10^{-5}) или в раствор тетрапорфирина цинка в ацетоне (концентрация 10^{-4}) на 1 мин. После этого подложку с нанесенной пробой высушивали на воздухе.

в) На серебряную подложку с острыми выступами по технике Ленгмюра-Блоджетт наносили монослой молекул бипиридин- $C_{16}H_{33}$.

Как уже отмечено, микротрубчатые структуры совмещают возможности мембраны, как фильтрующего элемента и структуры, усиливающей сигнал КР. В [25] нанесение пробы осуществляли пропусканием паров пиридина сквозь поры микротрубчатой структуры при температуре $23^{\circ}C$ в течение 40 мин.

Возбуждение спектров ГКР

Для возбуждения спектров ГКР на подложках, приготовленных по технике трековых мембран, использовались Ag и Kг лазеры [24, 25, 30, 38, 39], длина волны $\lambda = 676,4; 647,1; 568,2; 520,8; 514,5; 488,0; 476,5; 457,9$ нм, мощность излучения не превышала 30 мВт.

На спектрах возбуждения ГКР, полученных на острых структурах [39] максимальные значения усиления соответствуют резонансным длинам волн для этих структур ($\lambda = 500+600$ нм). Это говорит об электромагнитной природе усиления на поверхностях, приготовленных по технике трековых мембран.

Для выделения чисто электромагнитного усиления исследован процесс генерации отраженной второй гармоники, наблюдаемой при воздействии излучения одномодового YAG:Nd³⁺ лазера с длиной волны $\lambda = 532$ нм на структурированную поверхность [38]. Излучение второй гармоники, генерируемой такими поверхностями, полностью деполаризовано и практически равномерно распределено в телесном угле 2π рад, то есть процесс генерации второй гармоники переходит в режим гигантского усиления, связанного с усилением локальных полей. Экспериментальная оценка [38] дает значение фактора усиления $(5+10) \cdot 10^2$.

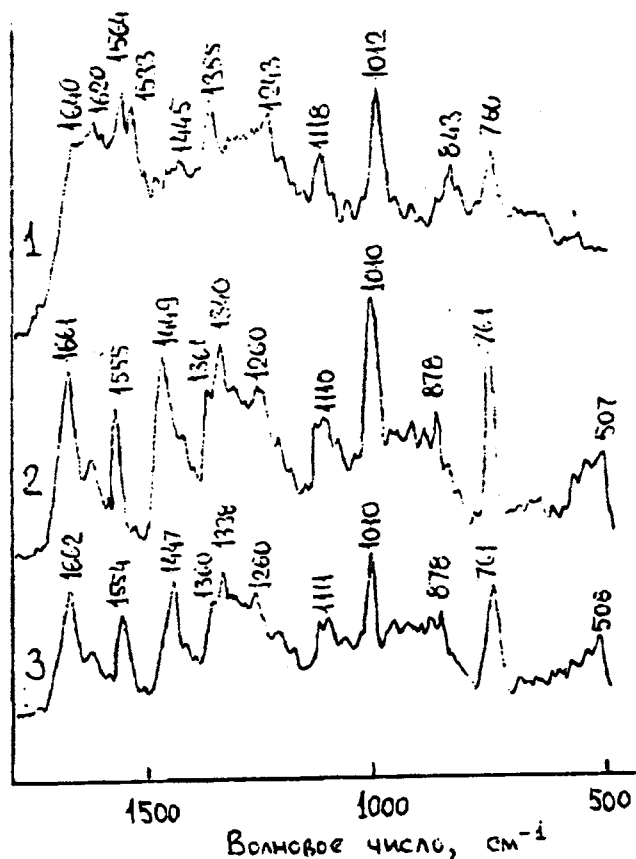


Рис.8. Спектры ГКР (1, 2) и КР (3) белка лизоцима. Содержание лизоцима на острой поверхности и лизоцима на электроде — 1 пг вещества в пробе; Концентрация лизоцима в водном растворе — 25 мг/мл. Длина волны возбуждения 514,5 нм при мощности 10 мВт для спектров ГКР и 250 мВт для КР-спектра. Параметры острой поверхности: диаметр оснований острий $d = 30$ нм, поверхностная плотность острий 10^{11} см⁻².

Электромагнитная природа усиления подтверждается также сравнением спектров ГКР лизоцима, которые были получены на острых поверхностях,

изготовленных по технике трековых мембран, на серебряном электроде и спектров КР этого же соединения, находящегося в растворе [30]. Наиболее интенсивные полосы в спектре ГКР лизоцима, адсорбированного на серебряном электроде, отвечают колебаниям входящих в его состав ароматических аминокислотных остатков, рис.8. Следует отметить отсутствие в этом спектре полос характеристичных колебаний остатков фенилаланина в области 1000 см^{-1} . Молекула лизоцима имеет эллипсоидальную форму с размерами $4,5 \times 3 \times 3\text{ нм}^3$ [30] и включает 3 остатка фенилаланина (Phe^3 , Phe^{34} и Phe^{36}). Тем не менее, за счет преимущественной реализации в ГКР-активной системе на базе серебряного электрода в электрохимической ячейке "молекулярного" (короткодействующего, по сравнению с длиной химических связей) механизма усиления КР, сигналы этих остатков, находящихся внутри белковой глобулы, практически не проявляются.

Обратная ситуация наблюдается для спектров ГКР лизоцима, нанесенного на острийную поверхность, приготовленную по технологии трековых мембран. В этом случае наблюдаемый спектр практически не отличается от спектра водного раствора лизоцима, хотя и регистрируется при меньшей на 3 порядка концентрации. Этот факт является ярким подтверждением дальнедействующего электромагнитного механизма усиления, реализующегося на используемой острийной поверхности.

Заключение

Таким образом, рассмотренные методы изготовления острийных и микротрубчатых структур по технике трековых мембран, позволяют создавать ГКР-активные поверхности с управляемыми оптическими свойствами. В частности, реализованы поверхности с резонансами поглощения в оптическом диапазоне ($\lambda=300+600\text{ нм}$). Подложки представляют собой поверхности с выступами в виде совершенных по форме конусов, размеры и форма которых могут варьироваться в широких пределах (высота 20—10000 нм), поверхностная плотность может достигать 10^{11} см^2 , а также микротрубчатые структуры — совокупность металлизированных капилляров.

Подложки позволяют получать ГКР спектры широкого класса соединений при использовании микроколичеств вещества в пробе (10^{-12} г и менее). Усиление осуществляется преимущественно по электромагнитному механизму, спектры ГКР практически не отличаются от спектров обычного КР соответствующих веществ, получаемых при использовании их в виде растворов.

В рамках научного приборостроения рассмотренные структуры дают возможность создавать универсальные аналитические инструменты для анализа микроколичеств веществ.

Благодарности

Результаты, представленные в настоящем обзоре, базируются не теоретических и экспериментальных исследованиях, проведенных в лаборатории ядерных фильтров Института кристаллографии РАН (Олейников В.А., Мчедлишвила Б.В., Петухов А.В.), совместно с лабораторией спектроскопии Института биоорганической химии РАН (Набиев И.Р., Соколов К.В., Куделина И.А.), Chemistry Dept. Iowa State university (Т.М. Cotton, R.A. Uphaus, J.-H. Kim, G. Chumanov) и кафедрой радиофизики МГУ (Акципетров О.А., Ермушев А.В., Мурзина Т.В.), лабораторией ядерных реакций объединенного института ядерных исследований (Оганесян Ю.Ц., Апель П.Ю., Дидык А.Ю., Ларионова И.Е., Орелович О.Л.), лабораторией ускорителей Физико-технического института им.А.Ф.Иоффе (Гусинский Г.М.), Институтом теоретической и экспериментальной физики (Кушин В.В.).

Литература

1. В.Л. Воейков, П.Д. Решетов, И.Р. Набиев и др. Физико-химические методы исследования биополимеров и низкомолекулярных биорегуляторов - М.: Наука, 1992, 406 с.
2. Adrian F.J. Surface enhanced Raman scattering by surface plasmon enhancement of electromagnetic fields near spheroidal particles on a roughened metal surface. // Chemical Physics Letters, 1981, Vol.78, No.1, p.45-48.
3. Barber P.W., Chang R.K., Massoundi H. Electrodynamics calculations of the surface-enhanced electric intensities on large Ag spheroids. // Physical Review, 1983, Ser. B, Vol.27, No.12, p.7251-7261.
4. 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, N.6, с.240-242.
5. Boyd G.T., Rasing T., Leite J.R.R., Shen Y.R. Local-field enhancement on round surfaces of metals, semimetals, and semiconductors with the use of optical second-harmonic generation. // Phys. Rev., Ser. B, 1984, V.30, No.2, p.519-526.
6. Ермушев А.В., Мчедлишвили Б.В., Олейников В.А., Петухов А.В. Поверхностное усиление локальных световых полей и эффект "громоотвода". -

"Квантовая электроника", 1993, т.20, N.6, с.503-509.

7. *Nabiev I.R., Sokolov K.V., Manfait M.* Surface-enhanced Raman spectroscopy and its biological applications. - In the book and R.E.Hester. 1993, John Wiley & Sons Ltd., p.367-338.

8. *Набиев И.Р., Ефремов Р.Г., Чуманов Г.Д.* Гигинтское комбинационное рассеяние и его применение к изучению биологических молекул. // Успехи физ.наук., 1988, т.154, вып.3, с.459-496.

9. *Schultz S.G., Janic-Czachor M., Van Duyne R.P.* Surface enhanced Raman spectroscopy: a re-examination of the role of surface roughness and electrochemical anodization. // *Surface Science*, 1981, V.104, p.419-434.

10. *Oe S., Fukushima K.* Raman spectricorc study of characteridtic conformations of bipyridines adsorbed on active electrode surface. // *Journ.of Molecular Structure*, 1990, V.223, p.337-344.

11. *Martin F., De Saja J.A., Aroca R.* Effective dielectric constants and electromagnetic enhancement on metal island films. // *Journal of Raman Spectroscopy*, 1990, V.21, p.351-354.

12. *Bergman J.G., Chemla D.S., Liao P.F., Glass A.M., Pinczuk A., Hart R.M., Olson D.H.* Ewlationship between surface-enhanced Rfmfjn scattering and the dielectric properties of aggregated silver films. // *Optics Letters*, 1981, V.6, No.1 p.33-35.

13. *Schlegel V.L., Cotton Th.M.* Silver-Island Films as Substrates for Enhanced Raman Scattering: Effect of Deposition Tate on Intensity. // *Analytical Chemistry*, 1991, Vol.63, No.3, p.241-247.

14. *Cotton T.M.* The applications of surface-enhanced Raman scattering to biochemical systems. - In the Book: "Spectroscopy of Surfaces. Advances in Spectroscopy. Vol.16", 1988, John Wiley & Sons Ltd., p.91-153.

15. *Peng P., Ling K.-J., Tse W.S.* SERS of orystsl violet in sfndblast roughened silver surface. // *Modern Physics Letters B*, 1990, V.4, No.8, p.531-534.

16. *Vo-Dinh T.* Practical Substrate and Apparatus for Static and Continuous Monitoring by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. US Patent No.4,674,878.

17. *Vo-Dinh T., Hiromoto M.Y.K., Begun G.M., Moody R.L.* Surface-enhanced Raman spectrometry for trace organic amalysis. // *Analyt.Chem.*, 1984, V.56, No.9, p.1667-1670.

18. *Liao P.F., Bergman J.G., Chemla D.S., Wokaun A., Melngailis J., Hawrylluk A.M., Economou N.h.* Surface enhanced Raman scattering from microlithographic silver particle sirfaces. // *Chem.Phys.Lett.*, 1981, V.82, p.355.

19. *Fischer B.E., Spohr R.* Production and use of nuclear tracks: inprinring structure on solids. - "Reviews of Modern Physics". 1983. Vol.55, No.4, p.907-948.

20. *Флеров Г.Н.* Синтез сверхтяжелых элементов и применение методов ядерной физики в смежных областях. // *Вестник АН СССР*, 1984, N.4, с.35-48.

21. *Олейников В.А., Петухов А.В., Шестаков В.Д., Мчедlishvili Б.В.* Вторичные структуры на основе ядерных фильтров и их применение. - *Материалы международного совещания специалистов "Ускорительные капиллярные мембраны и их применение в народном хозяйстве"*. Варшава-Катовице, 1990, с.95-100.

22. *Ritchie G., Burstein R., Stephens R.B.* Optical phenomena at a silver surface with submicroscopic burns. // *Journal of the Optical Society of America*. B, 1985, B.2, No.4, p.544-551.

23. *Олейников В.А., Мчедlishvili Б.В., Петухов А.В.* Изготовление эмиттеров электронов путем снятия реплик с поляядерных мембран. - *Тезисы докл.ХХ Всесоюзной конф. по эмиссионной электронике*. Киев, 1987, т.1, с.240.

24. *Oleynikov V.A., Nabiev I.R., Sokolov K.V., Hodrchenko P.V., Mchedlishvili B.V.* Polynuclear membranes as a substrate tor obtaining surface enhanced Raman scattering felms. - Abstracts "3-rd Intern.Conf. "Laser applications in life sciences.", USSR, Moscow, 1990, Vol.2, p.18.

25. *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.СССР N.1673929. 1991.

26. *Мчедlishvili Б.В., Березкин В.В., Васильев А.В., Олейников В.А.* Ядерные фильтры и структуры на их основе. - В кн.: "Физическая кристаллография", М., Наука, 1992, с.43-58, 366 с.

27. *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 coass of membranes. // *Joirmal of Membrane Science*, 1993, V.79, p.285-304.

28. *Penner R.M., Martin C.R.* Preparation and electrochemical characterization of ultramicroelectrode ensembles. // *Analyt.Chemistry*, 1987, Vol.59, No.21, p.2625-2630.

29. *Vetter J., Spohr R.* Application of ion track membranes for preparation of metallic microstructures. // *Nucl.Instrum. & Meth.PhysmRes.*, 1993, Vol.B79, p.691-694.

30. *Олейников В.А., Соколов К.В., Набиев И.Р.и др.* Микроанализ веществ методом спектроскопии ГКР с использованием технологии трековых мембран. // *Журн.прикл.спектроскопии*, 1993, т.59, N.5-6, с.458-464.

31. *Oganessian Yu.Ts., Gikal B.N., Gulbekoan G.G., Didyk A.Yu.* New possibilities on polymeric materials irradiation on U-400 heacy ion accelerator of LNF JINR. - Proc.of the 2nd Meeting "Particle Track Membranes and their Application", 206th Dec. 1991, Szozyrk, Poland, Wrsaw, 1992, p.509.

32. *Маренный А.М.* Диэлектрические трековые детекторы в радиационно-физическом и радио-

биологическом эксперименте., М., Энергоатомиздат, 1987, 182 с.

33. *Lucr H.B.* On the use of polyethylene terephthalate as solid nuclear track detector: kinetics and mechanism of particle track etching. // *Nucl. Instrum. & Meth.*, 1983, V.213, No.2-3, p.507-511.

34. *Третьякова С.П., Козлова Т.И., Акапьев Г.Н.* Изготовление ядерных фильтров с помощью ускоренных ионов углерода, кислорода и азота. 1976, Предпринт ОИЯИ, Дубна, с.14-10235.

35. *Акапьев Г.Н., Коренев С.А.* Взрывоэмиссионный катод, изготовленный с помощью трековой методики. // *Приборы и техн.экспер.*, 1989, N.4, с.155-157.

36. *Albrecht D., Armbruster P., Roth M., Schaupt K., Stuhmann Hm* Investigation of Heavy Ion Produced Defect Structures in Insulators By Small Angle Scattering. // *Applied Physics A*, 1985, Vol.37, p.37-46.

37. *Oleinikov V.A., Sokolov K.V., Nabiev O.R., Cotton T.M., Uphaus R.A.* Optical properties of structure prepared on the base of nuclear felter techniques. Preparation of substrates for trace analysis by Surface-Enhanced Raman

Spectroscopy. - III Intrn. Conf. on Particle Track Membranes and Their Applications. A,stracts., Poland, 1993, No.IV-20.

38. *Куделина И.А., Муравина Т.В., Мchedlishvili 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, N.10, с.75-80.

39. *Asadchikov V.E., Zagorskoj D.L., Mchelkishvili B.V., Olejnikov V.A., Petuchov A.V.* Track membranes technology in non-linear surface optics. - Proc. of the 2nd Meeting "Particle Track Membranes and their Application", 206th Dec., 1991, Szczyrk, Poland, Waesaw, 1992, p.83-90.

40. *Олейников В.А., Петухов А.В., Мchedlishvili Б.В.* Усиление электрического высокочастотного поля вблизи неоднородности на поверхности металла. - Тезисы докл. IX-семинара "Методы расчета электронно-оптических систем", Ташкент, 1988, с.23.

TRACK MEMBRANE TECHNOLOGY IN PREPERATION OF SUBSTRATES FOR HIGH-SENDITIVITY BIOPOLYMER ANALYSIS BY THE GRS TECHNIQU

V.A.Oleinikov, B.V.Mchedlishvili

Institute of Cristallography RAS

The paper HQR describes giant Raman scattering (GRS)-active substrate preparation techniques using the track membrane technology. The substrates constitute surfaces with ideal-cone shaped protrusions whose size and form are widely variable (20-10 000 nm in height), surface density may reach 10^{11} cm⁻², and also microtube structures, a sex of metallized capillaries. The results of theoretical and experimental investigations of optical properties exhibited by such surfaces are given and the possibility to vary the resonance properties of the substrates (in the optical range of 300-600 nm) is shown. The results on obtaining GRS spectra of some compounds including those of biological nature (DNA, protein) are reviewed.