

Усиление наноструктурированной поверхностью серебра инфракрасного поглощения низкотемпературных тонких пленок урацила

А.Ю. Иванов¹, С.Г. Степаньян¹, Л. Адамович², В.А. Карачевцев¹

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: ivanov@ilt.kharkov.ua

²Department of Chemistry and Biochemistry, University of Arizona, Tucson AZ 85721, USA

Статья поступила в редакцию 12 ноября 2015 г., опубликована онлайн 23 декабря 2015 г.

Усиление наноструктурированной металлической поверхностью инфракрасного поглощения (SEIRA) адсорбированных биологических молекул является одним из основных направлений увеличения чувствительности современных оптических биосенсоров. Исследованы ИК фурье-спектры поглощения тонких пленок молекул азотистого основания РНК урацила, осажденных на низкотемпературные подложки ($T = 6$ К) с наноструктурами серебра, в спектральном диапазоне $2700\text{--}600\text{ см}^{-1}$. Показано, что интенсивность полос поглощения валентных колебаний νCO (диапазон $1800\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) тонкослойных пленок урацила возрастает в 3–4 раза. Для многослойных пленок влияние наноструктур на колебательные спектры ослабевает, и для слоев пленки, удаленных от поверхности более чем на 15 нм, усиление практически отсутствует. Проведены расчеты энергий колебательных спектров комплексов мономеров и димеров Уг с 20-атомными тетраэдрическими нанокластерами серебра квантово-механическим методом DFT/B3LYP. Наиболее стабильными являются комплексы с координационной связью между вершиной тетраэдра серебра и кислородом карбонильной группы C4O. Установлено, что при образовании таких комплексов существенно (3–5 раз) усиливается интенсивность валентного колебания νC4O урацила, в то время как интенсивности деформационных колебаний βNH , βCH и кольца существенно не возрастают.

Підсилення наноструктурованою металевою поверхнею інфрачервоного поглинання (SEIRA) адсорбованих біологічних молекул є одним з основних напрямків збільшення чутливості сучасних оптичних біосенсорів. Досліджено ІЧ фур'є-спектри поглинання тонких плівок молекул основи РНК урацилу), осаджених на низькотемпературні підкладки ($T = 6$ К) з наноструктурами срібла, в спектральному діапазоні $2700\text{--}600\text{ см}^{-1}$. Показано, що інтенсивність смуг поглинання валентних коливань νCO (діапазон $1800\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) тонкошарових плівок урацила зростає в 3–4 рази. Для багат шарових плівок вплив наноструктур на коливальні спектри слабшає, і для шарів плівки, віддалених від поверхні більш ніж на 15 нм посилення практично відсутнє. Проведено розрахунки енергій і коливальних спектрів комплексів мономерів і димерів урацилу з 20-атомними тетраедричними нанокластерами срібла квантово-механічним методом DFT/B3LYP. Найбільш стабільними є комплекси з координаційним зв'язком між вершиною тетраедра срібла і киснем карбонільної групи C4O. Встановлено, що при утворенні таких комплексів істотно (у 3–5 разів) посилюється інтенсивність валентного коливання νC4O урацила, в той час як інтенсивності деформаційних коливань βNH , βCH і кільця суттєво не зростають.

PACS: 78.66.–w Оптические свойства специфических тонких пленок;

78.68.+m Оптические свойства поверхностей;

33.20.Ea Инфракрасные спектры.

Ключевые слова: SEIRA, урацил, низкотемпературная матричная изоляция, ИК фурье-спектроскопия.

1. Введение

Разработка сверхчувствительных биосенсоров на основе взаимодействия искусственных наноструктур с биологическими молекулами является одним из приоритетных направлений развития современных нанобиотехнологий. Значительные усилия направлены на исследования эффектов усиления металлической поверхностью комбинационного рассеяния (surface enhanced Raman scattering — SERS) и инфракрасного поглощения адсорбированных молекул (surface enhanced infrared absorption — SEIRA) [1–4].

Оба эффекта можно интерпретировать с помощью электромагнитного и молекулярного механизмов усиления. Электромагнитный механизм усиления обусловлен локальным усилением электромагнитного поля вблизи структурных неоднородностей металла благодаря взаимодействию с поверхностными плазмонами. Молекулярный или химический механизм усиления связан с изменением дипольных моментов отдельных колебательных переходов при образовании координационных связей в первом слое адсорбированных молекул. Как и SERS [5–7], эффект SEIRA впервые был получен на поверхностях со стохастическими структурными неоднородностями [8]. На различных поверхностях усиление интенсивности спектральных полос методом SEIRA варьировалось на уровне 20–500 раз [8,9]. Развитие метода электронно-лучевой литографии позволило получать усиливающие поверхности с наноструктурами заданного размера [10]. Были рассчитаны спектральные и усилительные свойства поверхностей с наноструктурами в форме вибратора наноантенны [11]. Эксперименты показали, что наноантенна или упорядоченные массивы наноантенн позволяют достичь усиления 10^4 – 10^5 для спектральных полос инфракрасного диапазона с частотами, близкими к частоте плазмонного резонанса наноантенны [11–14]. Такое усиление обеспечивает чувствительность аттомольного (10^{-18} моль) диапазона в инфракрасной области спектра [11]. Однако формирование массива наноантенн возможно только с помощью современной электронно-лучевой литографии, а теплофизические и механические свойства специальных подложек могут затруднить их использование при низких температурах. В литературе отсутствуют данные об исследовании методом SEIRA биомолекул при низких температурах.

Целью данных исследований была оценка усилительных возможностей низкотемпературного медного зеркала с наноструктурным серебряным покрытием и перспективы его использования для изучения молекул, изолированных в низкотемпературных матрицах субмикронной толщины. Для регистрации эффекта SEIRA при температурах ниже 10 К были выбраны полосы поглощения инфракрасных спектров тонких пленок урацила (Ur). Эта молекула обладает невысокой тем-

пературой испарения и интенсивными полосами поглощения валентных колебаний CO групп [16,17].

2. Экспериментальные и расчетные методы

Низкотемпературный эксперимент был выполнен с помощью установки для ИК фурье-спектроскопии матричной изоляции, описанной ранее [17–20]. ИК фурье-спектры урацила были получены в диапазоне 2700 – 600 см^{-1} с аподизированным разрешением $2,5$ см^{-1} . При анализе спектров использовались экспериментальные данные о ИК фурье-спектрах изолированных молекул Ur, полученные нами ранее для Ag матриц [17]. Низкотемпературные кварцевые микровесы [20] позволили измерять молекулярные потоки урацила (Sigma-Aldrich, USA) в диапазоне 10 – 20 $\text{нг}/(\text{с}\cdot\text{см}^2)$. Для удаления сорбированной воды порошок Ur отжигался в вакууме при температуре около 350 К. Испарение урацила из ячейки Кнудсена проходило при температуре 390 К. В отличие от известной методики [15], серебро наносилось электрохимическим способом [21] не на слой золота, а на механически полированное медное зеркало диаметром 2 см. Микрофотографии поверхности зеркал были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-820 (JEOL, Japan). В течение одного эксперимента проводилось последовательное напыление молекул урацила на полированное медное зеркало и на медное зеркало с серебряным покрытием. Зеркала и микровесы находились в вакууме $3\cdot 10^{-7}$ Торр при температуре 6 К. Были получены тонкие пленки Ur (10–50 нм) для исследования эффекта SEIRA, а также пленка толщиной около 200 нм для сравнения со спектрами поглощения молекул Ur, изолированных в матрицах Ag.

Для квантово-химических расчетов была использована программа Gaussian 09 [22].

Оптимизация молекулярных структур и расчет колебательных спектров выполнялись методом теории функционала плотности DFT/B3LYP с базисным набором BS1: расширенный базис 6–311++G(df,pd) для урацила и базис с эффективным потенциалом остова Stuttgart RSC 1997 ECP для кластеров серебра. Стандартная для комплексов процедура BSSE (Basis set superposition error) коррекции энергий комплекса не проводилась, поскольку между компонентами комплекса образуется координационная связь длиной $2,4$ Å. Сравнение экспериментальных и расчетных спектров поглощения проводилось с помощью программы SYNSPEC [23].

3. Результаты и обсуждение

Для изучения влияния поверхности зеркала на спектр была выбрана область наиболее интенсивных колебаний Ur 1800 – 1200 см^{-1} (рис. 1). Сравнение спектров поглощения, полученных для молекул Ur, изолированных в матрице Ag, и спектров аморфной низко-

температурной пленки этого соединения позволяет выделить валентные колебания νCO , а также валентные колебания кольца (νring) и деформационные колебания βNH , βCH (рис. 1). С помощью кварцевых микровесов был определен удельный вес образцов Uг на уровне $34 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2$, что соответствует $18,3 \cdot 10^{16}$ молекул/см². При такой плотности молекул Uг пленка состоит примерно из 500–700 слоев. Для расстояния между плоскими кольцами молекул Uг в 3,4 Å [24] это соответствует толщине пленки 170–230 нм. Необходимо отметить, что эти оценки толщины пленки достаточно приблизительны, они сделаны в предположении о преимущественной ориентации плоскости пиримидинового кольца молекулы Uг параллельно поверхности. Для теплых пленок Uг такое положение молекул было обнаружено экспериментально [25]. Однако осаждение молекул на зеркало температурой 6 К приводит к аморфной дефектной структуре пленки с неупорядоченным расположением молекул и структурой межмолекулярных водородных связей. Вследствие аморфности пленки полосы поглощения уширяются. В результате пиковая интенсивность всех полос поглощения в аморфной пленке значительно падает по сравнению со спектром изолированных молекул (рис. 1). Но для колебаний νCO пиковая интенсивность остается достаточно высокой. Это дает возможность зарегистрировать полосы поглощения на фоне шумов в пленках урацила значительно меньшей толщины (10–20 нм).

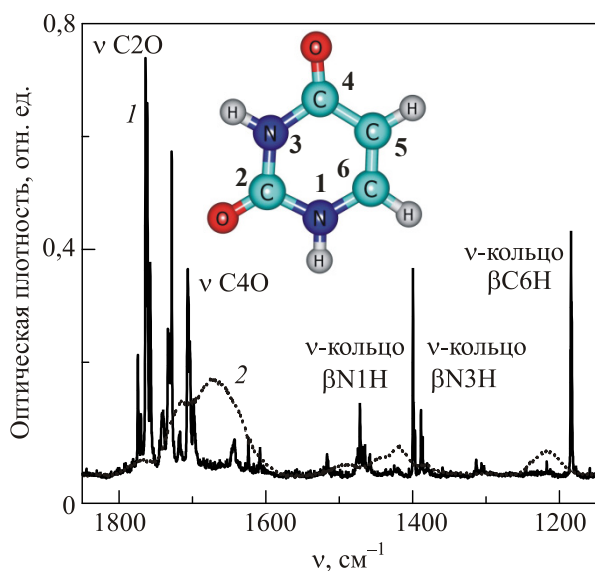


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Структура молекулы урацила и ИК фурье-спектры поглощения в области валентных колебаний νCO , валентных колебаний кольца и деформационных колебаний: 1 — молекулы Uг, изолированные в Ag матрице ($T = 10 \text{ К}$, концентрация 1:1000). 2 — аморфная пленка Uг при $T = 6 \text{ К}$. Спектры приведены к равному удельному количеству молекул Uг около $34 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2$ ($\pm 10\%$), что соответствует $18,3 \cdot 10^{16}$ молекул/см².

Структурирование поверхности серебра может быть выполнено различными методами. Например, для SERS нанокластеры размером 50–100 нм на поверхности монокристалла серебра создавались фотохимическим способом с помощью паров йода [26]. Нанокластеры серебра размером 100–300 нм были получены электрохимическим осаждением слоя серебра толщиной 40 нм на напыленный слой золота толщиной 100 нм [15]. В нашем эксперименте после электрохимического осаждения серебра на относительно гладкой поверхности медного зеркала (рис. 2(а)) на поверхности присутствует много наноструктур значительно большего размера: 200–1000 нм (рис. 2(б)).

В экспериментальном спектре пленки Uг с толщиной около 11 нм (31 слой) на медном зеркале можно надежно идентифицировать полосы νCO и βCH колебаний (рис. 3(а)). Для пленки с таким же количеством молекул Uг на наноструктурированной поверхности серебра мы видим усиление интегральной интенсивности полос поглощения колебаний νCO в 3,5 раза и примерно в 4 раза для плоскостных деформационных колебаний βCH (рис. 3(а)). Отметим, что полосы поглощения, соответствующие колебаниям βNH , вообще не регистрировались в спектре на фоне шумов (рис. 3). В других экспериментах с электрохимическим наноструктурированием поверхности серебра [15] был про-

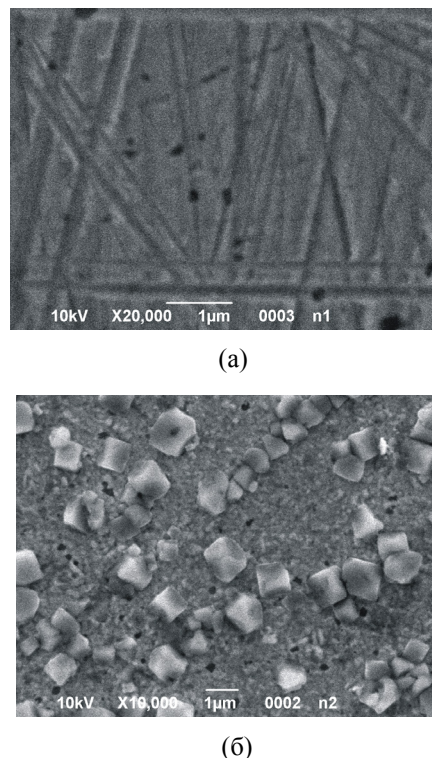


Рис. 2. Топография поверхности, полученная сканирующим электронным микроскопом JEOL: полированное медное зеркало (а); медное зеркало после электрохимического серебрения (б). Линейный масштаб указан на рисунках горизонтальной белой чертой.

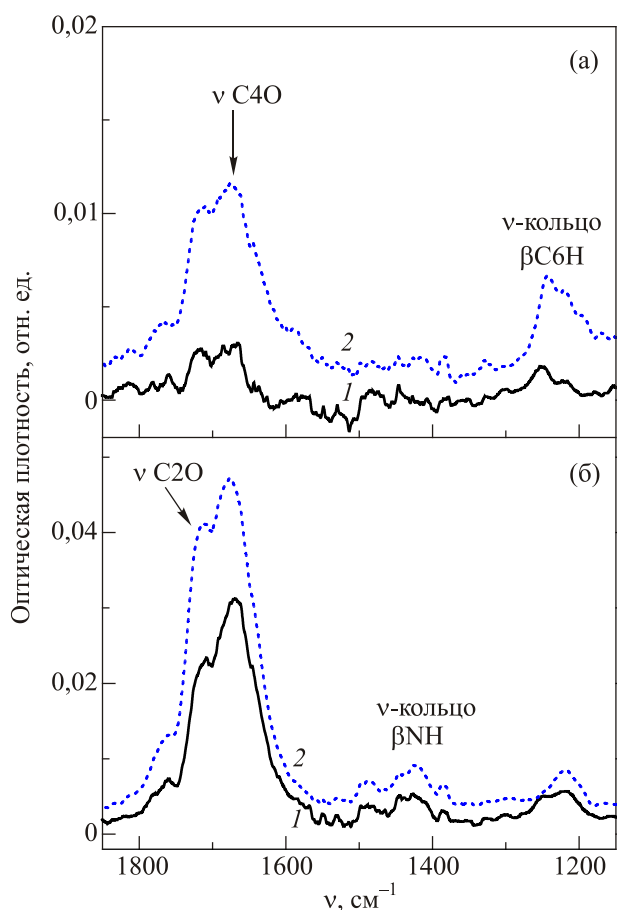


Рис. 3. (Онлайн в цвете) ИК фурье-спектры поглощения низкотемпературных ($T = 6$ К) пленок молекул Uг в области валентных колебаний νCO и колебаний кольца. Пленка Uг плотностью $1,7 \cdot 10^{-6}$ г/см², что соответствует 31 слою или толщине 11 нм (а). Пленка Uг плотностью $8,5 \cdot 10^{-6}$ г/см², что соответствует 150 слоям или толщине 50 нм (б). 1 — пленки на медном зеркале, 2 — пленки на наноструктурированной поверхности серебра.

демонстрирован рост интенсивности в 3–10 раз для пленок подобной толщины. При увеличении толщины пленки Uг до 50 нм (150 слоев) интенсивность полос поглощения колебаний νCO на серебряном зеркале только в 1,65 раза больше, чем на медном зеркале (рис. 3(б)). Знание коэффициентов усиления и толщины пленок позволяет определить средний коэффициент усиления K_x для фрагмента толстой пленки на участке 12–60 нм по формуле

$$K_x = K_1 - \left(\frac{K_0 - K_1}{n - 1} \right), \quad (1)$$

где K_0 , K_1 — экспериментально полученные коэффициенты усиления для тонкой и толстой пленки, а n — отношение их толщин.

Для значений $K_0 = 3,5$, $K_1 = 1,65$, полученных в результате измерения интенсивностей полос, которые соответствуют νCO колебаниям и $n = 5$, из уравнения (1) получаем величину $K_x = 1,12$. Интенсивность полос

поглощения, соответствующих деформационным колебаниям βCH и βNH , незначительна (даже для толстой пленки) (рис. 3(б)), поэтому они не рассматривались при оценке коэффициента усиления.

Отметим, что используемая в эксперименте наноструктурированная поверхность не является оптимальной для получения большого усиления спектральных полос в ИК диапазоне. Известно, что наибольшее усиление в методе SEIRA получают для островковых пленок металла толщиной 5–10 нм, напыленных на диэлектрическую подложку [27]. В таких пленках отдельные островки сливаются в относительно протяженные наноструктуры, находящиеся на грани перколяции [27]. При этом форма полосы поглощения становится асимметричной, типичной для резонанса Фано [27]. У большинства крупных кластеров, исследуемых нами, перколяция практически отсутствует (рис. 2(б)). Однако можно предположить, что часть полученных нами кластеров имеет большие радиусы локальной кривизны. Приближенная оценка затухания усиления на расстоянии d от кластера радиусом R в рамках сферической модели описывается как: $(R/(R + d))^{12}$ для SERS [2] или $(R/(R + d))^6$ для SEIRA [28]. Эксперименты также показывают, что усиление в методе SERS затухает значительно быстрее, чем в методе SEIRA [29]. Ранее экспериментально было установлено, что для островковой серебряной пленки усиление в методе SEIRA уменьшается примерно в 5 раз на расстоянии 15 нм [30]. Этот результат хорошо согласуется с нашим экспериментом.

Известно, что взаимодействие между молекулой и наночастицей металла уже в первом адсорбированном слое может вызывать значительные изменения интенсивности отдельных колебаний [2]. Поэтому для тестирования химического механизма усиления нами были проведены квантово-химические расчеты энергий взаимодействия между нанокластерами серебра (Ag_{20}) и мономерами Uг (U1_20Ag) и димерами Uг (U2_20Ag), а также рассчитаны их колебательные спектры. С таким количеством атомов кластеры серебра представляют собой устойчивую пирамидальную наноструктуру с симметрией T_d . Методом DFT/B3LYP/BS1 были получены общие энергии, энергии взаимодействия и относительные энергии для четырех комплексов U1_20Ag и пяти комплексов U2_20Ag (табл. 1). Наиболее энергетически стабильные комплексы U1_20Ag характеризуются координационной связью между C4O (U1_20Ag_0), C2O (U1_20Ag_1) и атомом серебра на вершине пирамидального кластера (рис. 4). У наиболее энергетически стабильных комплексов димеров U2_20Ag (U2_20Ag_0 , U2_20Ag_1) только C4O связывается с вершиной пирамиды (рис. 4). Расчеты колебательных спектров показывают, что образование таких комплексов приводит к росту интенсивности отдельных колебаний (рис. 5). Интенсивность валентного колебания карбонильной

Таблица 1. Общие энергии (E_{tot} , атомных ед.), энергии взаимодействия между нанокластерами серебра (Ag_{20}) и мономерами или димерами урацила (IE , кДж/моль) и относительные стабильности комплексов (E_{rel} , кДж/моль), рассчитанные методом DFT/B3LYP/BS1.

Комплекс	E_{tot}	IE	E_{rel}
Ag ₂₀ –урацил-мономер			
U1_20Ag_1	-3355,931126	-23,8	5,8
U1_20Ag_0	-3355,933343	-29,6	0,0
U1_20Ag_2	-3355,927935	-15,4	14,2
U1_20Ag_3	-3355,926011	-10,3	19,3
Ag ₂₀ –урацил-димер			
U2_20Ag_2	-3770,914997	-34,7	12,6
U2_20Ag_1	-3770,917868	-32,1	5,1
U2_20Ag_3	-3770,914018	-34,0	15,2
U2_20Ag_4	-3770,912573	-28,4	19,0
U2_20Ag_0	-3770,919814	-32,5	0,0

группы C4O комплекса U1_20Ag_0 (табл. 1), участвующей в образовании координационной связи (рис. 5(a)), возрастает в три раза. В эксперименте интенсивность полосы $\nu C2O$ увеличивается только в два раза (рис. 3(a)). Также в два раза растет интенсивность деформаци-

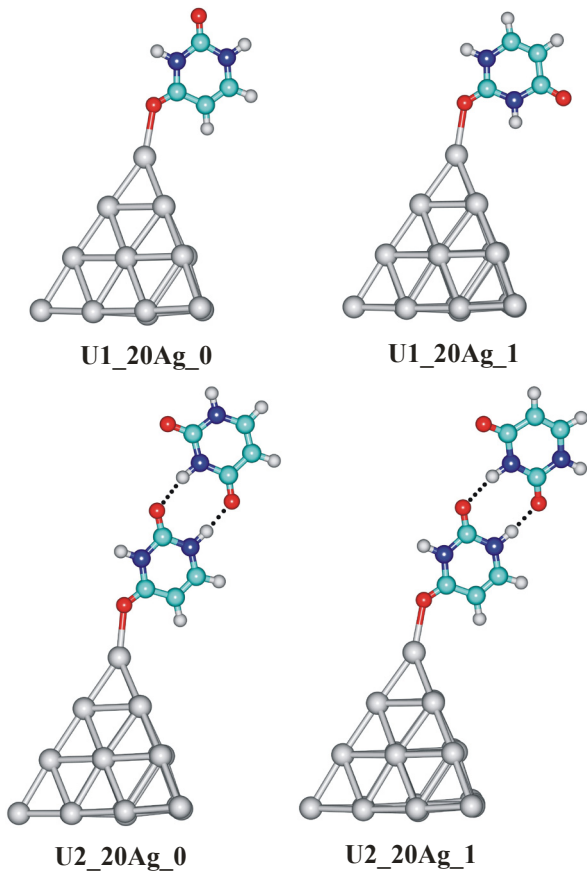


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Энергетически наиболее выгодные структуры мономеров и димеров Ur с 20-атомными тетраэдрическими кластерами серебра (см. табл. 1).

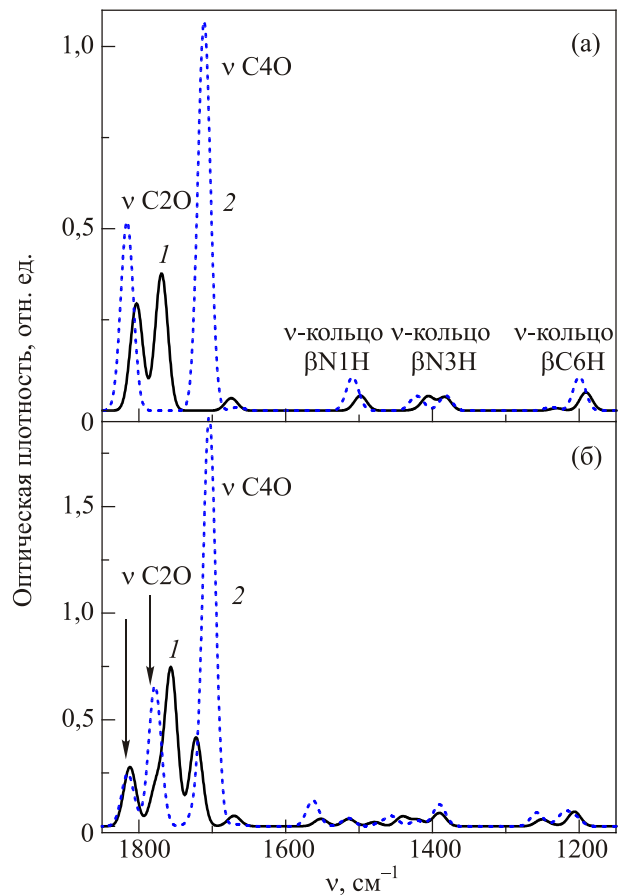


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Колебательные спектры комплексов мономеров и димеров Ur с кластерами Ag, рассчитанные методом DFT/B3LYP/BS1. Спектр мономера Ur (1, сплошная линия), спектр комплекса U1_20Ag_0 (2, пунктирная линия) (a). Спектр димера Ur (1, сплошная линия), спектр комплекса U2_20Ag_0 (2, пунктирная линия) (б).

онных колебаний $\beta N1H$, $\beta C6H$ (рис. 5(a)). Комплекс U2_20Ag_0 демонстрирует пятикратный рост интенсивности $\nu C4O$ (рис. 5(б)). Образование координационной связи практически не оказывает влияния на интенсивность деформационных колебаний βNH , βCH в димере Ur (рис. 5(б)). Такие проявления химического механизма усиления интенсивности полос $\nu C2O$ нужно учитывать при исследовании ИК поглощения монослоев Ur. Однако для многослойных пленок Ur (число слоев больше 30), рассматриваемых в данной работе, эффект от химического усиления не будет превышать 10%.

Величина $K_x = 1,12$, полученная для фрагмента пленки толщиной 50 нм из уравнения (1), показывает, что у наноструктурной серебряной поверхности, используемой в эксперименте, практическое дальное действие электромагнитного усиления не превышает 10–30 нм. Эти оценки согласуются с экспериментальными данными для Ag поверхностей, полученных как напылением [6,30], так и электрохимическим осаждением [15]. Несмотря на быстрое затухание усиления при удалении от наноструктурированной поверхности, метод SEIRA

может быть использован в спектроскопии матричной изоляции для изучения небольших молекул с плоской структурой. Молекулы, которые подобно урацилу, могут встраиваться между плоскостями решетки инертной матрицы, характеризуются узкими полосами поглощения в инфракрасных матричных спектрах. В матричных спектрах поглощения таких молекул, по сравнению со спектрами поглощения пленок, резко возрастают пиковые интенсивности спектральных полос (рис. 1). Это дополнительно улучшает отношение сигнал/шум в экспериментальных спектрах и дает перспективу изучения тонких матриц методом SEIRA даже для простых оптических схем с однократным отражением. Однако у структурно нежестких молекул, таких как нуклеозиды, полосы поглощения в матричных спектрах значительно шире [18]. Поэтому для исследования таких молекул методом SEIRA в тонких матрицах актуальны оптические схемы с многократным отражением [15] или применением массивов наноматриц.

4. Выводы

Исследования показали, что наноструктурированная поверхность серебра, полученная с помощью простой технологии электрохимического осаждения серебра на медное зеркало, может в 3–4 раза усиливать инфракрасное поглощение адсорбированных молекул.

Эффект усиления интенсивности наноструктурированной поверхностью зеркала затухает с ростом толщины адсорбированной пленки, но замечен даже для пленок толщиной 10–30 нм. Проведенные исследования показывают возможность исследований инфракрасных колебательных спектров поглощения молекул, изолированных в низкотемпературных матрицах инертных газов малой толщины.

Квантово-механические расчеты показали, что координационная связь между урацилом и нанокластерами Ag увеличивает в 3–5 раз интенсивность валентных колебаний ν_{CO} и колебаний кольца в первом адсорбированном слое молекул урацила. Однако в многослойных пленках основной вклад в усиление интенсивности этих колебаний обусловлен электромагнитным механизмом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национальной академии наук Украины (грант №0114U001070 и частично грант №15/15Н), а также Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (грант № 54.1/044). Авторы благодарят П. Матейченко за морфологические измерения наноструктурированной серебряной поверхности, а также А.М. Плохотниченко и Ю.В. Рубина за полезную дискуссию.

1. *Surface Enhanced Raman Scattering*, R.K. Chang and T.E. Furtak (eds.), Plenum Press, New York (1982).
2. R. Aroca, *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*, Wiley, New York (2006).

3. *Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications*, K. Kneipp, M. Moskovits, and H. Kneipp (eds.), *Topics in Appl. Phys.*, Springer-Verlag, Berlin (2006), Vol. 103.
4. S. Schlucker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 4756 (2014).
5. M. Fleischmann, P.J. Hendra, and A.J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **26**, 163 (1974).
6. D.L. Jeanmaire and R.P. Van Duyne, *J. Electroanal. Chem.* **84**, 1 (1977).
7. M.G. Albrecht and J.A. Creighton, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5215 (1977).
8. A. Hartstein, J.R. Kirtley, and J.C. Tsang, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 201 (1980).
9. M. Osawa and M. Ikeda, *J. Phys. Chem.* **95**, 9914 (1991).
10. T.R. Jensen, R.P. Van Duyne, S.A. Johnson, and V.A. Maroni, *Appl. Spectroscopy* **54**, 371 (2000).
11. F. Neubrech, A. Pucci, T.W. Cornelius, S. Karim A. Garcia-Etxarri, and J. Aizpurua, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 157403 (2008).
12. A. Pucci, F. Neubrech, D. Weber, S. Hong, T. Toury, and M.L. de la Chapelle, *Phys. Status Solidi B* **247**, 2071 (2010).
13. R. Adato, A.A. Yanik, J.J. Amsden, D.L. Kaplan, F.G. Omenetto, Mi K. Hong, S. Erramilli, and H. Altug, *PNAS* **106**, 46 (2009).
14. R. Adato, A.A. Yanik, C.-H. Wu, G. Shvets, and H. Altug, *Opt. Express* **18**, 4526 (2010).
15. H.D. Wanzenböck, B. Mizaikoff, N. Weissenbacher, and R. Kellner-Fresenius, *J. Anal. Chem.* **362**, 15 (1998).
16. A. Les, L. Adamowicz, M.J. Nowak, and L. Lapinski, *Spectrochimica Acta A* **48**, 1385 (1991).
17. A.Yu. Ivanov, A.M. Plokhotnichenko, E.D. Radchenko, G.G. Sheina, and Yu.P. Blagoi, *J. Mol. Struct.* **372**, 91 (1995).
18. A.Yu. Ivanov, S.A. Krasnokutski, G.G. Sheina, and Yu.P. Blagoi, *Spectrochimica Acta A* **59**, 1959 (2003).
19. A.Yu. Ivanov and V.A. Karachevtsev, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 772 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 590 (2007)].
20. A.Yu. Ivanov and A.M. Plokhotnichenko, *Instr. Experim. Techn.* **52**, 308 (2009).
21. *Справочник по электрохимии*, А.М. Сухотина (ред.), Химия, Ленинград (1981).
22. *Gaussian 09, Revision A.02*, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).

23. K. Irikura, *Program SYNOPSIS*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, USA (1995).
24. W. Saenger, *Principles of Nucleic Acids Structure*, Springer-Verlag, New York (1984).
25. O. Plekan, V. Feyer, A. Cassidy, V. Lyamayev, N. Tsud, S. Ptasinska, S. Reiff, R.G. Acres, and K.C. Prince, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 15181 (2015).
26. *Surface Enhanced Raman Scattering*, R.K. Chang and T.E. Furtak (eds.), Plenum Press, New York (1982), p. 201.
27. H. Nakashima, K. Kita, and Y. Suzuki, *Adv. Appl. Phys.* **2**, 27 (2014).
28. *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons, Topics Appl. Phys.*, M. Osawa and S. Kawata (eds.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **81**, p. 163 (2001).
29. R. Aroca and R. Bujalski, *Vibrational Spectroscopy* **19**, 11 (1999).
30. E. Johnson and R. Aroca, *J. Phys. Chem.* **99**, 9325 (1995).

**Enhancement of infrared absorption
of the low-temperature uracil thin films
by nanostructured silver surface**

A.Yu. Ivanov, S.G. Stepanian, L. Adamowicz,
and V.A. Karachevtsev

Enhancement of infrared absorption (SEIRA) of biological molecules by a nanostructured metal surface is one of the main directions of increasing the sensitivity of modern optical biosensors. The FTIR

absorption spectra of thin films of uracil (a RNA base) deposited on low-temperature substrate ($T = 6$ K) with nanoscale silver structures were investigated in the spectral range 2700–600 cm^{-1} . It was shown that the intensity of the absorption bands of stretching vibrations νCO (range 1800–1600 cm^{-1}) of uracil thin films (Ur) increases by a factor 3–4. For multilayer films the influence of nanostructures on the vibrational spectra is weakening and for the layers of the film that are spaced from the surface more than 15 nm the gain is absent practically. The energies and the vibrational spectra of complexes uracil monomers and dimers with 20 tetrahedral atomic nanoclusters of silver were calculated by the quantum-mechanical method DFT/B3LYP. The most stable complexes have the coordination bond between the top of the tetrahedron of silver and oxygen of the carbonyl group C4O. It was found that the formation of such complexes significantly (3–5 times) amplifies the intensity of the stretching vibration νC4O of uracil, while the intensity of the deformation vibrations βNH , βCH , and the rings are not experiencing significant growth.

PACS: **78.66.-w** Optical properties of specific thin films;
78.68.+m Optical properties of surfaces;
33.20.Ea Infrared spectra.

Keywords: SEIRA, uracil, low-temperature matrix isolation FT-IR spectroscopy.