

Усиление полос поглощения в инфракрасных спектрах низкотемпературных пленок урацила с помощью интерференции

А.Ю. Иванов, А.М. Плохотниченко, В.А. Карачевцев

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

Статья поступила в редакцию 23 июня 2018 г., опубликована онлайн 26 сентября 2018 г.

Предложен экспериментальный метод, позволяющий существенно усилить полосы в ИК спектрах поглощения низкотемпературных пленок, используя стандартную аппаратуру матричной изоляции. Эффект достигается за счет интерференционного усиления электромагнитной волны при использовании подслоя из пленки аргона. В диапазоне $2000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ с разрешением 3 см^{-1} получены ИК фурье-спектры низкотемпературных пленок молекул урацила (Ur). При низких температурах были выращены тонкие пленки Ur толщиной около $0,3\text{ мкм}$ на поверхности пленок аргона толщиной $2,3$ и $1,1\text{ мкм}$. Для первой бислойной структуры зарегистрировано усиление в спектральной области $1250\text{--}500\text{ см}^{-1}$, а для второй — в диапазоне $2000\text{--}500\text{ см}^{-1}$. Благодаря усилению в спектре низкотемпературной пленки урацила впервые зарегистрированы полосы поглощения в области внеплоскостных деформационных колебаний $1000\text{--}500\text{ см}^{-1}$. Установлено, что внеплоскостные фундаментальные моды NH групп Ur наиболее чувствительны к изменениям кристаллической структуры пленки. Показано, что спектр поглощения отогретой до комнатной температуры пленки Ur отличается от спектра кристалла Ur, полученного из раствора, что свидетельствует о различии в их структурах.

Ключевые слова: основания РНК, графен, урацил, низкотемпературная матричная изоляция, квантово-механические расчеты, ИК фурье-спектроскопия.

1. Введение

Изучение структурной организации биомолекул на твердых поверхностях наноразмерных объектов представляет большой интерес для различных областей прикладной и фундаментальной науки [1–7]. В частности, проводятся эксперименты по функционализации металлических и полупроводниковых наноструктур для молекулярной наноэлектроники [1,2]. Кроме того, широко исследуются свойства биогибридных наноматериалов на основе графена/оксида графена для создания биосенсоров и применения в медицине [9,10]. Важной составной частью многих наноструктурных исследований является анализ инфракрасных спектров. Эти спектры дают важную информацию о водородных связях в гибридных бионаноструктурах. К сожалению, возможности метода инфракрасной спектроскопии существенно ограничиваются низкой чувствительностью. Кроме того, измерение поглощения пленки в оптической схеме зеркального отражения может еще больше уменьшить

чувствительность метода. Фундаментальной причиной, ослабляющей спектральное поглощение тонких пленок, нанесенных на металлическое зеркало, является деструктивная интерференция вблизи поверхности зеркала при углах падения, близких к нормали [11,12]. Чтобы увеличить амплитуду электромагнитной волны, меняют наклон зеркала под «магическим» углом [11,12] и различные схемы многократного отражения [12,13]. Однако применение этих методов усложняет оптическую схему и может увеличить размер образца. Ранее мы показали, что пленка-подслой графена позволяет уйти из интерференционного минимума и существенно усилить полосы поглощения в инфракрасном спектре [14]. В этой работе мы используем экспериментальную установку для низкотемпературной матричной изоляции [15], чтобы усилить поглощение в инфракрасных спектрах пленок основания РНК урацила (Ur) на пленке-подслое Ag, заданной толщины. Для отнесения полос в спектрах Ur кроме литературных данных были использованы квантово-механические расчеты методом DFT.

2. Методы эксперимента и расчетов

Характеристики базовой экспериментальной установки низкотемпературной матричной изоляции были представлены нами в работах [15–17]. ИК фурье-спектры пленок урацила регистрировались в диапазоне $2000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ с аподизированным разрешением 3 см^{-1} . При испарении Ur температура ячейки Кнудсена стабилизировалась на уровне 470 К . Нанесение пленок Ur и Ag производилось на плоские медные зеркала при температурах 5 и 10 К . Чистота инертного газа (Ar) превышала $99,99\%$. Молекулярные потоки Ur (Sigma, Eurore) и Ag измерялись с помощью низкотемпературных кварцевых микровесов (КМВ) [17]. Для оценки толщин пленок Ag по данным КМВ было выбрано промежуточное значение плотности конденсата ($1,5\text{ г/см}^3$). Такой выбор был обоснован литературными данными о падении плотности газового конденсата с уменьшением температуры конденсации [18]. Кроме спектров пленок, был получен спектр изолированных молекул Ur в матрице Ag при концентрации (matrix to sample ratio = M/S) $800:1$. Количество вещества в матрице совпадало с пленочными образцами. ИК фурье-спектр матричного образца регистрировался с аподизированным разрешением $0,3\text{ см}^{-1}$.

Квантово-механические расчеты выполнялись с помощью программы Firefly (версия 8.0) [19], которая частично использует алгоритмы программы GAMESS (US) [20]. Расчеты выполнялись на рабочей станции, а также грид-кластере ФТИИТ им. Б.И. Веркина НАН Украины. Оптимизация молекулярной структуры Ur и расчет колебательного спектра проводились методом теории функционала плотности DFT/B3LYP с базисом $6\text{--}311++\text{G}(\text{df},\text{pd})$. Ранее было показано, что метод DFT/B3LYP/ $6\text{--}311++\text{G}(\text{df},\text{pd})$ обеспечивает хорошее совпадение между частотами полос поглощения расчетных и экспериментальных спектров [21,22].

3. Результаты и обсуждение

Расчеты, выполненные нами, и литературные данные [23,24] позволили выполнить отнесение фундаментальных мод в матричном спектре основной дикето-формы урацила (рис. 1(а)). По сравнению с Ag матрицей в спектрах низкотемпературных пленок Ur хорошо видно уширение полос поглощения, сдвиг частот и падение пиковых интенсивностей (рис. 1(б)). Спектр пленки Ur, нанесенной на пленку-подслой Ag (рис. 1(б), кривая 1), резко отличается от спектра пленки, нанесенной непосредственно на медное зеркало (рис. 1(б), кривая 2), интенсивностью полос поглощения. Известно, что интенсивность спектрального поглощения прямо пропорциональна среднему квадрату амплитуды электрического поля [25]. Исходя из этого, мы рассчитали изменение амплитуды электромагнит-

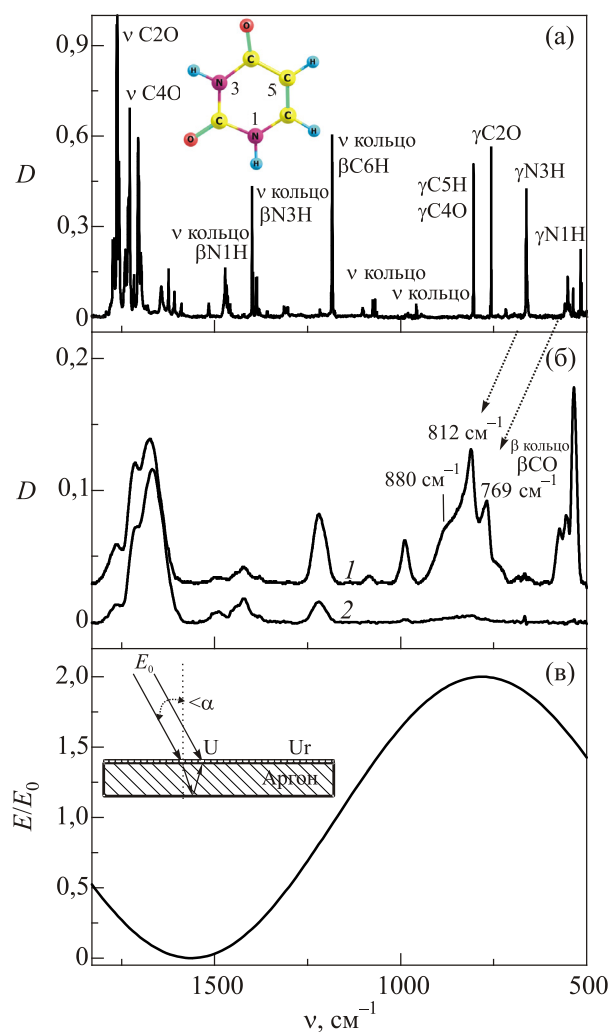


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Колебательные спектры молекул урацила в различных агрегатных состояниях и интерференционный профиль E/E_0 в области $1830\text{--}500\text{ см}^{-1}$: Ur в Ag матрице ($T = 10\text{ К}$, $M/S = 800:1$) (а). Пленки Ur выращенные на медном зеркале при 10 К (1), на пленке-подслое Ag толщиной $2,3\text{ мкм}$ при 5 К (2) (б). Относительное изменение амплитуды излучения на пленке Ur для толщины подслоя $2,3\text{ мкм}$ (в).

ной волны в такой пленочной системе с помощью упрощенной схемы интерференции (рис. 1(в)). В этой схеме мы не учитывали толщину пленки Ur, которая, согласно измерениям с помощью КМВ, не превышает $0,3\text{ мкм}$. Кроме того, в наших экспериментах угол падения излучения на образец ($<\alpha$) достаточно мал ($<10^\circ$). Следовательно, относительное изменение амплитуды электромагнитной волны в точке U (рис. 1(в)) можно рассчитать в приближении нормального падения излучения по стандартной формуле [25]:

$$E / E_0 = 1 - \cos(2\pi(2nL / \lambda)), \quad (1)$$

где l — толщина пленки Ag, n — коэффициент преломления пленки Ag, λ — длина волны инфракрасного излучения.

Если вместо длины волны λ использовать шкалу волновых чисел ν размерностью см^{-1} , то уравнение (1) можно записать в виде

$$E/E_0 = 1 - \cos(2\pi(2nLv/10000)). \quad (2)$$

Зависимость E/E_0 от волнового числа для пленки Ag толщиной L около 2,3 мкм хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 1(б), (в)). Двукратному росту амплитуды (рис. 1(в)) соответствует резкий рост спектрального поглощения двухслойной пленки для частот ниже 1000 см^{-1} (рис. 1(б), кривая 1) по сравнению с поглощением пленки, нанесенной непосредственно на медное зеркало (рис. 1(б), кривая 2). Согласно экспериментальным данным, интенсивность полос поглощения в этом диапазоне увеличивается более чем в 15 раз, а для самой низкочастотной группы полос ($560\text{--}500 \text{ см}^{-1}$) более чем в 30 раз (рис. 1(б), кривая 2). Интерференционный минимум вблизи 1600 см^{-1} (рис. 1(в)) совпадает с уменьшением интенсивности полос поглощения валентных колебаний νCO и плоскостных деформационных колебаний βNH в двухслойной пленке (рис. 1(б), кривая 1) по сравнению со спектром пленки Uг на медном зеркале (рис. 1(б), кривая 2). Если уменьшить толщину пленки Ag до 1,1 мкм, то интерференционный максимум будет располагаться вблизи 1700 см^{-1} (рис. 2(а)). Этот результат согласуется с экспериментальными спектрами двухслойных пленок Uг/Ag, где более чем в 7 раз увеличивается интенсивность полос поглощения колебаний νCO и βNH (рис. 2(б)). Причем в спектре двухслойной пленки, нанесенной на зеркало с температурой 10 К (рис. 2(б), кривая 1), рост интенсивности этих колебаний больше, чем для пленки на зеркале с температурой 5 К (рис. 2(б), кривая 2). Но в спектре пленки на зеркале с температурой 5 К более интенсивными являются полосы поглощения низкочастотного диапазона (рис. 2(б)). Это говорит о том, что на более низкотемпературном зеркале формируется более толстая пленка Ag, возможно, за счет более пористой структуры конденсата Ag [18]. Сравнение интерференционных максимумов для пленок Ag разной толщины (рис. 1(в), рис. 2(а)) показывает, что более тонкий подслой Ag обеспечивает усиление в большем диапазоне частот (рис. 2(а)). Ранее близкий уровень усиления для полос колебаний νCO , βNH мы регистрировали для двухслойной пленки 5F-урацил/оксид графена [14].

Использование интерференционного усиления впервые позволило получить инфракрасные спектры низкотемпературных пленок Uг с интенсивным поглощением и сравнить полосы поглощения пленочных спектров (рис. 1(б), 2(б)) с матричным (рис. 1(а)). В высокочастотной области спектра ($2000\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с матрицей, частоты полос поглощения валентных колебаний νCO уменьшаются, а для плоскостных деформационных колебаний βNH , CH и валентных коле-

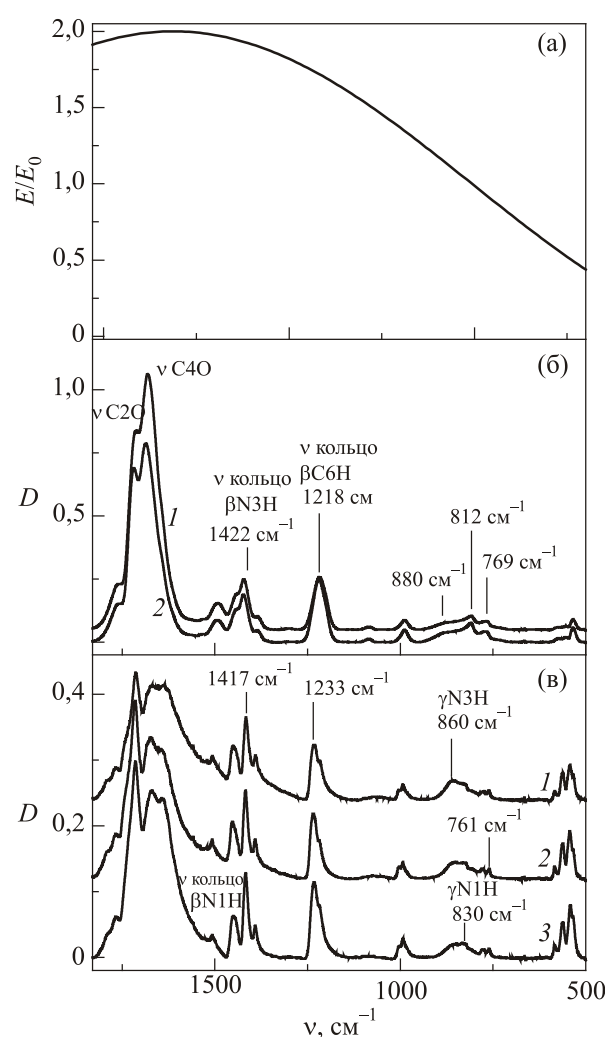


Рис. 2. Сравнение колебательных спектров пленок урацила при различных температурах и интерференционный профиль E/E_0 в области $1830\text{--}500 \text{ см}^{-1}$: относительное изменение амплитуды излучения на пленке Uг для толщины подслоя 1,1 мкм (а). Пленки Uг выращенные на пленке-подслое Ag толщиной 1,1 мкм при 10 К (1), на пленке-подслое Ag толщиной 1,1 мкм при 5 К (2) (б). Отогретые пленки Uг полученные из пленки выращенной на медном зеркале при 10 К (1); пленки выращенной на пленке-подслое Ag толщиной 2,3 мкм при 5 К (2); пленки выращенной на пленке-подслое Ag толщиной 1,1 мкм при 10 К (3) (в).

баний кольца немного возрастают (рис. 1(а), (б)). Однако наиболее сильно межмолекулярные взаимодействия в пленке влияют на частоты внеплоскостных изгибных колебаний групп N1H, N3H (рис. 1(а)). Ранее для поликристаллических образцов урацила было показано, что полосы поглощения колебаний γN3H и γN1H располагаются около 854 и 809 см^{-1} при 300 К и $873, 828 \text{ см}^{-1}$ при 10 К [23]. В отличие от совершенных кристаллов урацила, полученных из водного раствора, низкотемпературные пленки Uг имеют более сложную структурную организацию. Так, измерения с помощью туннельного микроскопа показали, что формирование

пленки урацила на поверхности Cu(111) при 70 К начинается с образования 2D островков состоящих из тримеров урацила [26]. Экспериментальные наблюдения хорошо согласуются с двумя различными структурами межмолекулярных водородных связей в тримерах урацила [26]. Можно предположить, что понижение температуры подложки приведет к еще большему разнообразию структуры стартовых островков при росте пленки Uг. Как результат, мы наблюдаем, что полосы поглощения колебаний γNH в низкотемпературной пленке (рис. 1(б)) заметно отличаются от поглощения поликристаллического образца [23]. Смещаются не только частоты, но также выравниваются интегральные интенсивности полос поглощения колебаний γN3H (880 см^{-1}) и γN3H (812 см^{-1}). Отогрев низкотемпературных пленок Uг до комнатных температур приводит к их структурному упорядочению и заметному сужению полос поглощения в инфракрасных спектрах (рис. 2(в)). Интересно отметить, что, в отличие от низкотемпературной пленки Uг на медном зеркале (рис. 1(б), кривая 2), в спектрах отогретых пленок хорошо видны низкочастотные колебания (рис. 2(в)). Возможно, в процессе кристаллизации пленки при повышении температуры появляется зазор между отдельными фрагментами пленки и поверхностью зеркала, что приводит к росту пиковой интенсивности полос поглощения. Этот прирост усиливается также и за счет уменьшения ширины полос поглощения. В спектрах отогретых пленок контур полос поглощения колебаний βNH (рис. 2(в)) хорошо совпадает со спектральными данными для поликристаллического образца [23]. Однако для колебаний γNH вместо разделенных полос с частотами 854 и 809 см^{-1} [23] мы наблюдаем перекрывающиеся полосы с частотами 860 и 830 см^{-1} (рис. 2(в)). Эти полосы имеют близкую интегральную интенсивность, что говорит о различии структуры водородных связей в отогретой пленке Uг и кристалле Uг, полученном из раствора. Такой вывод согласуется с данными расчетов, которые предсказывают возможность существования нескольких энергетически близких вариантов структурной организации ассоциатов урацила [27,28].

4. Выводы

Впервые предложен экспериментальный метод, который позволяет существенно усилить полосы ИК поглощения образца в низкотемпературных пленках с помощью интерференционного усиления электромагнитной волны при использовании аппаратуры матричной изоляции. На примере пленки урацила с использованием подслоя из пленки Ag показано, что интенсивность отдельных полос в спектре ИК поглощения может увеличиваться более чем в 30 раз.

Изменения в контуре поглощения полос внеплоскостных γNH колебаний как в низкотемпературной, так

и отогретой пленки урацила свидетельствуют о возможном полиморфизме структуры поликристаллической пленки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национальной академии наук Украины (гранты №0117U002287 и N15/18-H в рамках программы «Фундаментальные проблемы создания новых наноматериалов и нанотехнологии»). Авторы благодарят Ю.В. Рубина и С.Г. Степаньяна за обсуждение работы, а также Л.Ф. Белоуса за помощь в проведении расчетов на ГРИД-кластере Физико-технического института низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины.

1. J.V. Barth, G. Costantini, and K. Kern, *Nature* **437**, 671 (2005).
2. J.V. Barth, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 375 (2007).
3. M. Preuss, W.G. Schmidt, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 236102 (2005).
4. L. Cheng, *Materials* **9**, 1016 (2016).
5. N. Saikia, F. Johnson, K. Waters, and R. Pandey, *Nanotechnology* **29**, 195601 (2018).
6. L. Porte, *Int. J. Nanotechnol.* **9**, 325 (2012).
7. O. Plekan, V. Feyer, N. Tsud, M. Vondráček, V. Cháb, V. Matolín, and K.C. Prince, *Surf. Sci.* **606**, 435 (2012).
8. P.T. Yin, S. Shah, M. Chhowalla, and K.-B. Lee, *Chem. Rev.* **115**, 2483 (2015).
9. S.J. Heerema and C. Dekker, *Nature Nanotechnology* **11**, 127 (2016).
10. T. Zhou, X. Zhou, and D. Xing, *Biomaterials* **35**, 4185 (2014).
11. R.G. Greenler, *J. Chem. Phys.* **44**, 310 (1966).
12. P.R. Griffiths and J.A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Second Edition, Wiley, New York (2007).
13. R.G. Greenler, *J. Chem. Phys.* **50**, 1963 (1969).
14. А.Ю. Иванов, В. С. Леонтьев, Л.Ф. Белоус, Ю.В. Рубин, В.А. Карачевцев, *ФНТ* **43**, 492 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 400 (2017)].
15. А.Ю. Иванов, А.М. Плокhotnichenko, Е.Д. Radchenko, G.G. Sheina, and Yu.P. Blagoi, *J. Mol. Struct.* **372**, 91 (1995).
16. А.Ю. Иванов and V.A. Karachevtsev, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 772 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 590 (2007)].
17. А.Ю. Иванов and А.М. Плокhotnichenko, *Instr. Experim. Techn.* **52**, 308 (2009).
18. R.A. Haefler, *Kryo-Vacuumtechnik*, Springer-Verlag, Heidelberg (1981).
19. A.A. Granovsky, *Firefly*, version 7.1G, <http://classic-chem.msu.su/gran/firefly/index.html>, (2009).
20. M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, and J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
21. А.Ю. Иванов, Yu.V. Rubin, S.A. Egupov, L.F. Belous, and V.A. Karachevtsev, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 704 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 546 (2013)].

22. А.Ю. Иванов, Ю.В. Рубин, С.А. Егупов, Л.Ф. Белоус, В.А. Карачевцев, *ФНТ* **40**, **1409**, (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 1097 (2014)].
23. M. Rozenberg, G. Shoham, I. Reva, and R. Fausto, *Spectrochimica Acta Part A* **60**, 2323 (2004).
24. C. Puzzarini, M. Biczysko, and V. Barone, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3702 (2011).
25. Н.И. Калитеевский, *Волновая оптика*, Уч. пособие для ун-тов, Выш. школа, Москва (1978).
26. T. Nakagawa, H. Tanaka, and T. Kawai, *Surf. Sci.* **370**, 144 (1997).
27. S.L. Price and K. S. Wibley, *J. Phys. Chem. A* **101**, 2198 (1997).
28. S.A. Barnett, A.T. Hulme, N. Issa, Th.C. Lewis, L.S. Price, D.A. Tocher, and S.L. Price, *New J. Chem.* **32**, 1761 (2008).

Підсилення смуг поглинання в інфрачервоних спектрах низькотемпературних плівок урацилу за допомогою інтерференції

О.Ю. Иванов, А.М. Плехотніченко, В.О. Карачевцев

Запропоновано експериментальний метод, що дозволяє істотно підсилити смуги в ІЧ спектрах поглинання низькотемпературних плівок, використовуючи стандартну апаратуру матричної ізоляції. Ефект досягається за рахунок інтерференційного підсилення електромагнітної хвилі при використанні підшару з плівки аргону. В діапазоні 2000–500 cm^{-1} з розділенням 3 cm^{-1} отримані ІЧ фур'є спектри низькотемпературних плівок молекул урацилу (Ur). При низьких температурах були вирощені тонкі плівки Ur завтовшки близько 0,3 мкм на поверхні плівок аргону товщиною 2,3 та 1,1 мкм. Для першої двошарової структури зареєстровано підсилення в спектральній області 1250–500 cm^{-1} , а для другої в діапазоні 2000–500 cm^{-1} . Завдяки підсиленню, в спектрі низькотемпературної плівки урацила вперше зареєстровані смуги поглинання в області позаплощинних деформаційних коливань 1000–500 cm^{-1} . Встановлено, що позаплощинні фундаментальні моди NH груп Ur найбільш чутливі до змін кристалічної структури плівки. Показано, що спектр поглинання відігрітої

до кімнатної температури плівки Ur відрізняється від спектру кристала Ur, отриманого з розчину, що свідчить про відмінність в їхніх структурах.

Ключові слова: основи ДНК, графен, оксид графену, урацил, низькотемпературна матрична ізоляція, квантово-механічні розрахунки, ІЧ фур'є спектроскопія.

The enhancement of the absorption bands in the infrared spectra of low-temperature films of uracil with using interference

A.Yu. Ivanov, A.M. Plokhotnichenko, and V.A. Karachevtsev

The experimental method has been proposed which makes it possible to substantially enhance of the bands in the infrared absorption spectra of low-temperature films by using the standard matrix isolation equipment. The effect is achieved due to the interference amplification of the electromagnetic wave when using an underlayer of argon film. The infrared Fourier spectra of low-temperature films of uracil molecules (Ur) were obtained in the range 2000–500 cm^{-1} with a resolution of 3 cm^{-1} . At low temperatures, thin Ur films with a thickness of about 0.3 μm were grown on the surface of the 2.3 and 1.1 μm thick argon films. The gain in the spectral range of 1250–500 cm^{-1} is recorded for the first bilayer structure, and for the second bilayer structure in the range of 2000–500 cm^{-1} . Owing to the amplification, in the spectrum of the low-temperature uracil film, the absorption bands were first recorded in the region of the out-of-plane deformation vibrations: 1000–500 cm^{-1} . It is established that the out-of-plane fundamental NH modes of Ur groups are most sensitive to changes in the crystal structure of the film. It is shown that the absorption spectrum of the Ur film heated to room temperature differs from the spectrum of the Ur crystal obtained from the solution, which indicates a difference in their structures.

Keywords: DNA bases, graphene, graphene oxide, uracil, low-temperature matrix isolation, quantum-mechanical calculations, FTIR spectroscopy.