

УДК 543.424.2

СИНТЕЗ МНОГОСЛОЙНОГО СУБСТРАТА ДЛЯ НАБЛЮДЕНИЯ МОЛЕКУЛ ГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНО-УСИЛЕННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Е.А. Ясенко^а, В.П. Челибанов^а

^аЗАО «ОПТЭК», Санкт-Петербург, 199178, Российская Федерация

Адрес для переписки: geoyasenko@gmail.com

Информация о статье

Поступила в редакцию 01.10.14, принята к печати 17.03.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-3-435-442

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Ясенко Е.А., Челибанов В.П. Синтез многослойного субстрата для наблюдения молекул гидроксibenзойных кислот методом поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния света // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Т. 15. № 3. С. 435–442.

Аннотация

Предмет исследования. Представлены результаты синтеза многослойного субстрата, обладающего эффектом усиления сигнала комбинационного рассеяния света от молекул гидроксibenзойных кислот, которые адсорбированы на его поверхности.

Методы. Для получения усиливающего субстрата применялись методы коллоидной химии: промывка коллоидных растворов с использованием лабораторной центрифуги ОПн-8УХЛ4.2, проведение последовательных химических реакций по модификации поверхности полупроводниковых частиц SiO₂ в растворе, определение максимума спектра поглощения полученного субстрата (в диапазоне от 400 до 1000 нм). Для наблюдения молекул гидроксibenзойных кислот использовался метод комбинационного рассеяния света на спектрометре ОПТЕС-785 Видео-М.

Основные результаты. Предложен новый метод химического синтеза субстрата, обладающего эффектом гигантского комбинационного рассеяния света на длине волны возбуждения излучения 785 нм, на основе микронных частиц диоксида кремния с иммобилизованной поверхностью из золота и серебра. Экспериментально получены и интерпретированы спектры комбинационного рассеяния света гидроксibenзойных кислот (галловой и пара-гидроксibenзойной) в свободном и адсорбированном состоянии. Показано, что обе кислоты в кристаллическом состоянии находятся в форме димеров. Наличие определенной группы характеристических полос указывает на то, что гидроксibenзойные кислоты образуют химическую связь с поверхностью субстрата через кислородный мостик депротонированных гидроксильных групп. При этом, в отличие от галловой кислоты, пара-гидроксibenзойная кислота переходит в форму мономера.

Практическая значимость. Методику приготовления усиливающего субстрата можно использовать в лабораторных условиях, не имея сложного технического оборудования. Экспериментальные данные о способе крепления гидроксibenзойных кислот и форме их существования на поверхности данного субстрата будут полезными при разработке сенсорных систем на их основе. Неискаженные характеристические полосы ароматического кольца гидроксibenзойных кислот также могут быть использованы при разработке сенсорных систем и в аналитических целях при идентификации таниновых соединений в экстрактах лекарственных растений.

Ключевые слова

гигантское комбинационное рассеяние света, модификация поверхности, галловая кислота, пара-гидроксibenзойная кислота, гидроксibenзойные кислоты.

SYNTHESIS OF MULTI-LAYER SUBSTRATE FOR OBSERVING OF HYDROXYBENZOIC ACIDS MOLECULES BY SERS

Е.А.Yasenko^а, V.P.Chelibanov^а

^аJSC «OPTEC», Saint Petersburg, 199178, Russian Federation

Corresponding author: geoyasenko@gmail.com

Article info

Received 01.10.14, accepted 17.03.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-3-435-442

Article in Russian

For citation: Yasenko E.A., Chelibanov V.P. Synthesis of multi-layer substrate for observing of hydroxybenzoic acids molecules by SERS. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2015, vol.15, no. 3, pp. 435–442.

Abstract

Subject of study. The paper deals with the results of the multilayer substrate synthesis having an effect of SERS from hydroxybenzoic acid molecules which are adsorbed on its surface.

Methods. To produce SERS substrate we have applied colloid chemistry methods: washing of colloids using a laboratory centrifuge OPn-8, carrying out serial chemical reactions for modifying the surface of semiconductor particles of SiO₂ in the solution, determining the maximum of the absorption spectrum of the substrate obtained (in the range from 400 to 1000 nm). To observe hydroxybenzoic acids molecules the method of Raman scattering on OPTEC-785 Video-M spectrometer has been used.

Main results. A new method of the substrate chemical synthesis is proposed, which has the effect of SERS by radiation excitation wavelength of 785 nm, based on micron silica particles with immobilized surface of gold and silver. Raman spectra of hydroxybenzoic acids (Gallic and p-hydroxybenzoic) in free and adsorbed state have been experimentally obtained and interpreted. It was shown that both acids in a crystalline state are in the form of dimers. Also, the presence of a certain group of characteristic bands indicates that the hydroxybenzoic acid is chemically bonded to the substrate surface through an oxygen bridge of deprotonated hydroxyl groups. However, unlike Gallic acid, p-hydroxybenzoic acid passes into the monomer form.

Practical significance. This technique for enhancing substrate preparation is usable in the laboratory without sophisticated technical equipment. Experimental data on the method of securing the hydroxybenzoic acids and form of their existence on the surface of the substrate will be useful in the design of sensor systems based on them. Characteristic bands of undistorted aromatic ring of hydroxybenzoic acids may also be used in developing sensory and analytical systems for identification purposes of the tannin compounds in extracts of medicinal plants.

Keywords

SERS, surface modification, Gallic acid, p-hydroxybenzoic acid, hydroxybenzoic acids.

Введение

Известно [1], что метод комбинационного рассеяния света (КРС), благодаря относительной простоте применения и высокой аналитической селективности, нашел широкое применение в научных исследованиях и промышленном производстве. В некоторых аналитических задачах необходимо определять малые количества вещества. И именно это требует высокой чувствительности метода, что часто затруднительно с использованием стандартного подхода. Повышение чувствительности метода КРС может быть реализовано при использовании эффекта гигантского комбинационного рассеяния света (ГКРС). Эффект ГКРС проявляется при наблюдении спектров молекул, адсорбированных на шероховатых металлических поверхностях, выполненных из золота, серебра или меди [2]. Механизм явления ГКРС до конца не совсем ясен. Тем не менее, известно, что, кроме физико-химических свойств металла, на коэффициент усиления сигнала существенное влияние оказывает длина волны, на которой происходит возбуждение комбинационных частот, и форма неровностей шероховатой поверхности. Ранее было экспериментально обнаружено, что интенсивность КРС может резко возрасти, когда полоса поглощения субстрата с адсорбированными молекулами вещества приближается к длине волны возбуждения [3].

Известные методы синтеза субстратов, на которых наблюдается эффект ГКРС, подразделяют на два типа:

1. методы технологического структурирования поверхности (сублимация в вакуумных условиях, литография) [4–8]. Благодаря этим методам получают очень точные и высокоструктурируемые субстраты. Сами методы обладают отличной воспроизводимостью, поэтому субстраты применяются для количественных измерений. Основным недостатком методов является их высокая стоимость и наличие редкого оборудования;
2. методы химического формирования поверхности (золь-гель-технология, электрохимическое осаждение) [9–12]. Эти методы являются более простыми и доступными для решения исследовательских задач в химической лаборатории, хотя и обладают низкой воспроизводимостью. Получаемые субстраты применяются при качественной идентификации веществ, исследовании молекул и кинетики химических реакций.

Коллоидные частицы, получаемые на основе благородных металлов, также обладают способностью усиливать сигнал КРС. Такие коллоиды обладают достаточной высокой стабильностью характеристик во времени и могут быть относительно просто синтезированы в условиях химической лаборатории. Авторами работ [13, 14] была предложена методика приготовления новых гибридных систем, которые состояли из диэлектрического ядра и оболочки, выполненной из благородных металлов. Было обнаружено, что подобные частицы (гибридные системы) могут проявлять особые оптические свойства. Диэлектрическое ядро частиц при нанесении на него тонкого слоя металла становится химически индифферентным по отношению к сорбируемым молекулам аналита. При этом наблюдается достаточно сильное оптическое поглощение на длине волны лазерного возбуждения и, как следствие, резко повышается сигнал рассеяния от анализируемых молекул вещества (эффект ГКРС). Управляемыми параметрами такой системы являются размер диэлектрических частиц, толщина и химическая природа пленки металла (подбирается в зависимости от применяемой длины волны лазерного излучения [14]).

Целью настоящей работы являются синтез многослойной системы $\text{SiO}_2\text{-Ag/Au}$, обладающей эффектом ГКРС на длине волны возбуждающего излучения 785 нм, а также исследование механизма адсорбции гидроксibenзойных кислот (галловой и пара-гидроксibenзойной) на этой системе.

Экспериментальная часть

В настоящей работе применяли коммерчески доступные готовые сферические частицы SiO_2 , с характеристическим размером порядка 2 мкм, которые затем покрывали пленками серебра с золотом. На рис. 1 показана схема процесса приготовления субстрата. Частицы диоксида кремния обрабатывают поверхностно-модифицирующим веществом (3-алкоксисиланом). Аминогруппы 3-алкоксилана применены в качестве терминальных узлов для обеспечения связывания с коллоидными частицами серебра. Частицы серебра являются центрами коалесценции для частиц золота, которыми и покрывается диэлектрическое ядро SiO_2 .

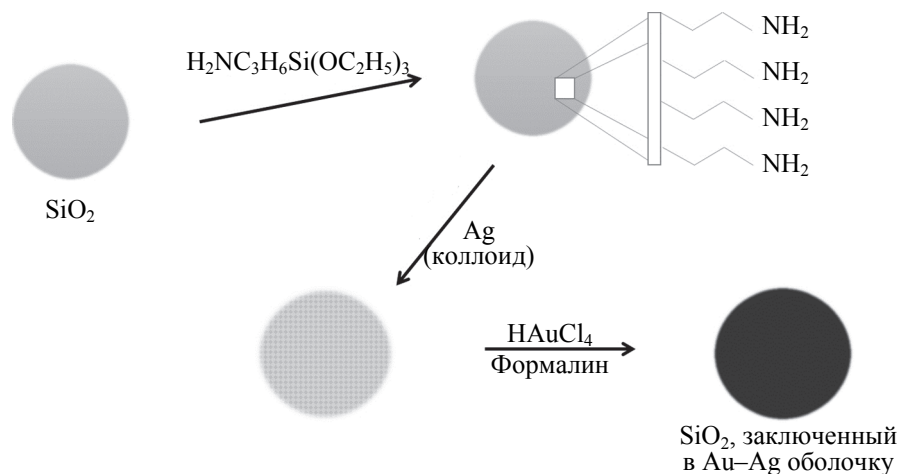


Рис. 1. Схема процесса приготовления субстрата с эффектом гигантского комбинационного рассеяния света

Гидроксibenзойные кислоты – органические ароматические соединения, имеющие две функциональные группы: гидроксильную и карбоксильную (рис. 2). Подобные соединения присутствуют в природных средах, являются антиоксидантами и участвуют в различных биологических процессах. Из-за особенностей своего строения гидроксibenзойные кислоты способны образовывать внутри- и межмолекулярные водородные связи, а также сложные полимерные структуры (танины). Благодаря своему строению, эти органические кислоты являются перспективными объектами для построения сенсоров [15]. В настоящей работе гидроксibenзойные кислоты были использованы в качестве модельных соединений для исследования эффекта поверхностно-усиленного КРС при их адсорбции на поверхности иммобилизованных частиц SiO_2 .

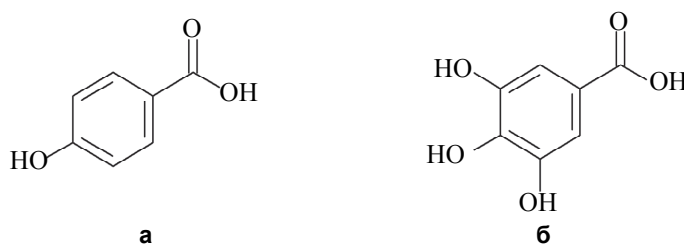


Рис. 2. Структурные схемы гидроксibenзойных кислот: пара-гидроксibenзойная кислота (а); 3,4,5-тригидроксibenзойная (галловая) кислота (б)

Контроль качества полученного субстрата проводился по спектрам поглощения в ультрафиолетовой (УФ) и видимой области спектра 400–1000 нм и по спектрам КРС. Нанесение синтезированного субстрата на инертную поверхность наноразмерной пленки золота осуществляли капельным способом с последующим испарением остатков растворителя с поверхности до постоянного веса образца. После удаления растворителя на пленке образовывался тонкий слой из частиц субстрата, на который наносили из спиртового раствора аналит – гидроксibenзойные кислоты.

Материалы. Все реагенты и растворители использовались без дополнительной очистки: 3-аминопропилтриэтоксисилан (99%), этанол, карбонат калия (98%), тетрахлоаурат (III) водорода (коммерческий продукт компании «Aldrich», 95%), галловая кислота (коммерческий продукт компании

«Acros Organic»), пара-гидроксibenзойная кислота (коммерческий продукт компании «Aldrich»), деионизованная вода, очищенная с помощью системы «Milli Q Synthesis», формалин, микронные частицы диоксида кремния (кварц молотый пылевидный, ГОСТ 9077-82¹, марка А, дисперсность: порядка 2 мкм), коллоидное серебро (коммерческий продукт компании «Альтера Холдинг», размер частиц 8 нм в деионизованной воде).

Методы. Для определения спектра поглощения частиц, в диапазоне 400–1000 нм, использовали спектрометр компании «Ocean Optics», мод. QE65000, и полихроматический источник излучения компании «Ocean Optics», мод. LS-1-LL. Спектры комбинационного рассеяния (в диапазоне частот 100–3400 см⁻¹) получали на конфокальном рамановском микроспектрометре компании ЗАО «ОПТЭК», мод. ОРТЕС-785 Видео-М, объектив микроскопа 20^x, спектральное разрешение системы 7–9 см⁻¹, возбуждение КРС от твердотельного многомодового лазера на линии 785 нм. В работе также использовалась центрифуга лабораторная медицинская ОПн-8УХЛ4.2 и автоматические микродозаторы с диапазонами: 0,1–3 мкл; 100–1000 мкл; 500–5000 мкл.

Приготовление иммобилизованных частиц субстрата. Для получения частиц SiO₂ с иммобилизованной поверхностью золота с серебром использовалась вышеописанная схема (рис. 1).

Синтез состоял из четырех этапов.

1. Подготовка частиц SiO₂. Исходные 300 мг SiO₂ промывали в 10 мл этанола в ультразвуковой бане в течение 10 мин, затем провели декантацию растворителя с помощью центрифуги (4000 об/мин в течение 5 мин).
2. Функционализирование частиц SiO₂. Промытые частицы помещали в 50 мл этанола, добавляли 300 мкл 3-аминопропилтрипропoxисилана, закрывали емкость крышкой и интенсивно перемешивали в течение нескольких минут магнитной мешалкой. Реакционную смесь оставляли на 12 ч при температуре 298 К, после чего нагревали на водяной бане с обратным холодильником и перемешивали магнитной мешалкой в течение 2 ч. Затем для удаления оставшегося реагента 1 мл придонной взвеси отбирали в отдельную емкость и промывали растворителем – этанолом. Промывку функционализированных частиц SiO₂ выполняли с использованием центрифуги (скорость вращения центрифуги – 3000 об/мин в течение 5 мин). После расслаивания смеси (частицы и раствор над частицами) раствор заменяли на чистый этанол. Промывку повторяли 5 раз.
3. Покрытие функционализированных частиц SiO₂ серебром. На данной стадии процесса к 1 мл коллоидного раствора с серебром приливали 100 мкл коллоидного раствора функционализированных частиц SiO₂ и интенсивно перемешивали (встряхиванием) в течение 5 мин. Реакционную смесь оставляли на 12 ч при температуре 298 К, после чего промывали с помощью центрифуги (2000 об/мин 3 раза×5 мин).
4. Последняя стадия – осаждение золота на частицы. Перед непосредственным нанесением золота переводили в форму соли: 8 мг K₂CO₃ растворяли в 22 мл воды в течение 10 мин, затем добавляли 3,63 мг HAuCl₄ и перемешивали до исчезновения желтой окраски раствора. К 1 мл полученного раствора добавляли 50 мкл коллоидного раствора частиц SiO₂ с адсорбированным серебром (из пункта 3) и 3 мкл формалина (формалин использовали для проведения реакции восстановления Au из его соли). Полученную суспензию интенсивно перемешивали встряхиванием в течение 5 мин. Раствор постепенно приобретал синий цвет, что качественно свидетельствовало о протекании химической реакции. Контроль образования структуры, которая обеспечивает наилучшие параметрами получения ГКРС, проводили по спектрам поглощения в УФ и видимом диапазоне длин волн (400–1000 нм) и по спектрам КРС. Затем смесь тщательно промывали с использованием центрифуги (5 раз×5 мин со скоростью 2000 об/мин). К полученным частицам для сохранения их свойств и структуры вторично добавляли 50 мкл воды, и затем готовый субстрат помещали для сохранения в холодильную камеру при +4 С°.

Измерения. Для экспериментов по получению спектров ГКРС субстрат наносили на плоскую, покрытую наноразмерной пленкой золота кремниевую пластинку в виде «микрокапли» (объем 0,3 мкл). При испарении раствора на поверхности оставалось пятно из частиц субстрата диаметром до 2 мм. По площади полученного пятна частицы субстрата распределяются неравномерно: имеет место «хроматографический эффект». Как известно [16], наибольшая концентрация частиц наблюдалась на границе полученного пятна. Исходя из этого, чтобы нивелировать влияние неоднородности на конечные результаты, все спектры снимались на границе пятна. Далее на поверхность пятна наносили анализируемые гидроксibenзойные кислоты из спиртовых растворов. При этом на поверхности субстрата образовывался мономолекулярный слой аналита. Контроль процесса образования тонкой молекулярной пленки гидроксibenзойных кислот на поверхности субстрата осуществляли по характеристичным сигналам в спектрах КРС. Например, образование комплексов аналита с субстратом «bridge» (катехолатного) типа сопровождается депротонированием гидроксильных групп молекул кислоты с появлением моно- либо бидентатной связи: лиганд–активный центр субстрата в области 1100–1300 см⁻¹. В случае комплексообразования с

¹ ГОСТ 9077-82 Кварц молотый пылевидный. Общие технические условия.

участием карбоксильной группы аналита (при депротонировании этой группы, как известно, появляется карбоксил-анион COO^-) может быть зафиксирована полоса в области колебательных частот около 1380 см^{-1} [17–19].

Используемая в экспериментах концентрация галловой кислоты составила $0,5 \text{ мМ}$, концентрация пара-гидроксибензойной кислоты – $0,4 \text{ мМ}$. Оптимальные спектры КРС были получены при следующих параметрах рамановского микроспектрометра: установленная мощность лазера 90 мВт на линии возбуждения 785 нм ; время накопления аналитического сигнала 31 с ; расфокусировка пучка лазера относительно фокальной плоскости 300 мкм ; осреднение полученных спектров проводили по 10 измерениям. Для идентификации и соотнесения полос в спектрах КРС в аналогичных условиях были сняты спектры от кристаллов исходных (чистых) гидроксибензойных кислот.

Результаты и обсуждения

На рис. 3 представлены спектры поглощения исходных и иммобилизованных частиц SiO_2 в водном растворе. При образовании оболочки из золота и серебра на поверхности частиц SiO_2 максимум полосы поглощения $440\text{--}500 \text{ нм}$ смещается в красную область спектра около 650 нм . При сорбции на уже иммобилизованные частицы гидроксибензойных кислот (аналитов) максимум поглощения еще более смещается в красную область – около 780 нм . Близость полученного максимума поглощения к возбуждающей линии лазера (785 нм) приводит к появлению эффекта ГКРС. Иммобилизованные частицы способны сохранять эффект ГКРС в течение месяца (при хранении при температуре $+4 \text{ C}^\circ$). Также они сохраняют свою активность в сухом адсорбированном виде в течение недели. Основным недостатком применения данного метода является выявленная неоднородность распределения субстрата на поверхности при нанесении его из водного раствора капельным способом. Данный недостаток был нивелирован: все спектры снимались на границе пятна.

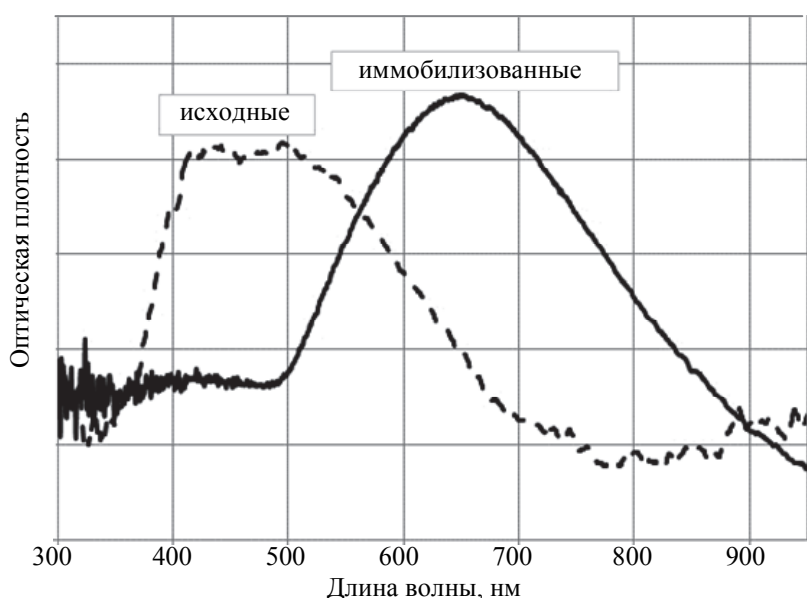


Рис. 3. Спектры поглощения в УФ и видимой области спектра исходных и иммобилизованных сферических частиц SiO_2

На рис. 4 представлены спектры КРС гидроксибензойных кислот с двух типов поверхностей:

- гидроксибензойные кислоты, нанесенные на наноразмерную пленку золота, которая покрывает кварцевую пластинку (подложку) (кривые А);
- гидроксибензойные кислоты, нанесенные на поверхность субстрата (иммобилизованные частицы SiO_2) (кривые Б).

Как следует из полученных спектров, усиление сигнала КРС на частицах достигает трех порядков, что позволяет исследовать адсорбированные гидроксибензойные кислоты. При этом наблюдается некоторое увеличение сигнала люминесценции в области комбинационных частот $800\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$.

Пара-гидроксибензойная кислота. На рис. 5 (кривая Б) представлен спектр ГКРС пара-гидроксибензойной кислоты. По сравнению с обычным спектром КРС кислоты (рис. 5, кривая А), в спектре ГКРС наблюдаются уширения основных частот, исчезают/появляются определенные характеристичные полосы. Данные обстоятельства позволяют судить об образовании химической связи с поверхностью субстрата. Характеристичные полосы ароматического кольца сопряжения – линии 641 см^{-1} и около 850 см^{-1} (пара-замещение в ароматическом кольце), около 1606 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ -колебания в ароматическом кольце), 3074 см^{-1} (C-H -колебания ароматического кольца, не показаны на рисунке) – присутствуют на обоих

спектрах. Эти данные подтверждают сохранение ароматичности пара-гидроксибензойной кислоты на поверхности субстрата. Появление полосы 1716 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ колебания кислоты) свидетельствует о мономерной форме существования кислоты на поверхности субстрата [18]. Исчезает интенсивная полоса 1287 см^{-1} ($\text{C}-\text{OH}$ -колебания гидроксильной группы), по-видимому, смещаясь в более длинноволновую область спектра: $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$. Из этого делаем вывод, что молекула кислоты образует комплекс с субстратом через кислород депротонированной гидроксильной группы [17, 18, 20].

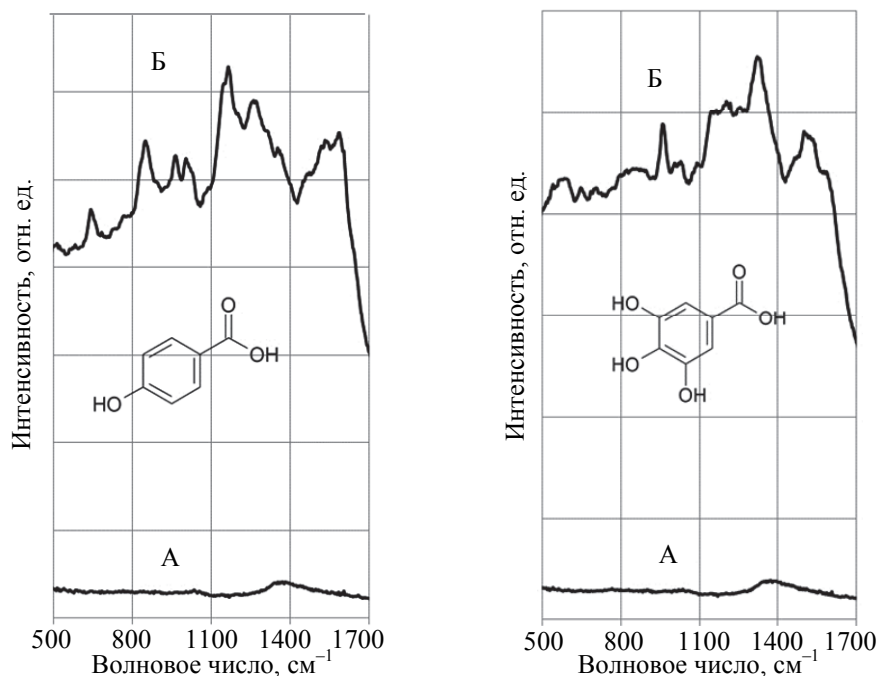


Рис. 4. Спектры КРС-поверхностей с молекулами гидроксибензойных кислот. Кривая А – поверхность кварцевой пластинки; кривая Б – иммобилизованная поверхность частиц SiO_2

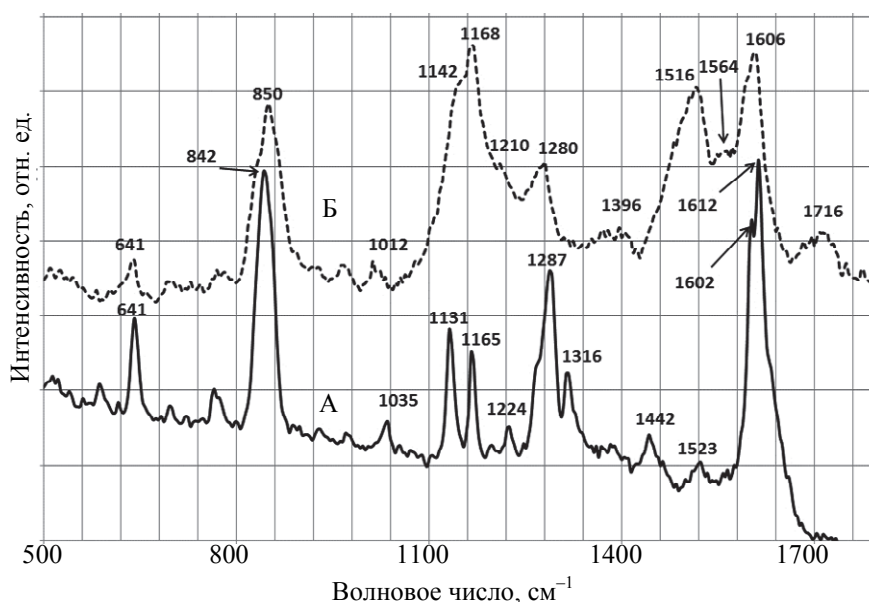


Рис. 5. Скомпенсированные спектры молекул пара-гидроксибензойной кислоты. Кривая А – кристаллическая форма; кривая Б – адсорбированные молекулы на иммобилизованной поверхности частиц

Галловая кислота. На рис. 6 (кривая Б) изображен спектр ГКРС галловой кислоты. Как и в случае с пара-гидроксибензойной кислотой, наблюдается изменение спектрального контура по сравнению с обычным спектром (рис. 6, кривая А), что свидетельствует о наличии химического взаимодействия молекул с поверхностью субстрата. В полученных спектрах отсутствует полоса свободной карбоксильной группы около 1690 см^{-1} : кислота находится в димерной форме [17]. Присутствуют характерные аромати-

ческие полосы: 1610 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ -колебания в ароматическом кольце), 1502 см^{-1} (колебания ароматического кольца): сохраняется ароматичность молекул, расположенных на субстрате. Аналогично спектру ГКРС, в пара-гидроксибензойной кислоте исчезает интенсивная линия 1265 см^{-1} ($\text{C}-\text{OH}$ – колебания гидроксильной группы), смещаясь в более длинноволновую область спектра: $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$. В связи с наличием трех гидроксильных групп в спектре ГКРС присутствуют полосы, характеризующие водородные связи ($1334, 1217, 958\text{ см}^{-1}$). Прикрепление молекулы к субстрату идет по «катехолатному типу» через депротонирование двух гидроксильных групп и образование «кислородных мостиков». Полосы, характеризующие колебания $\text{C}-\text{O}$, проявляются также в области $543\text{--}594\text{ см}^{-1}$ [17, 18, 20].

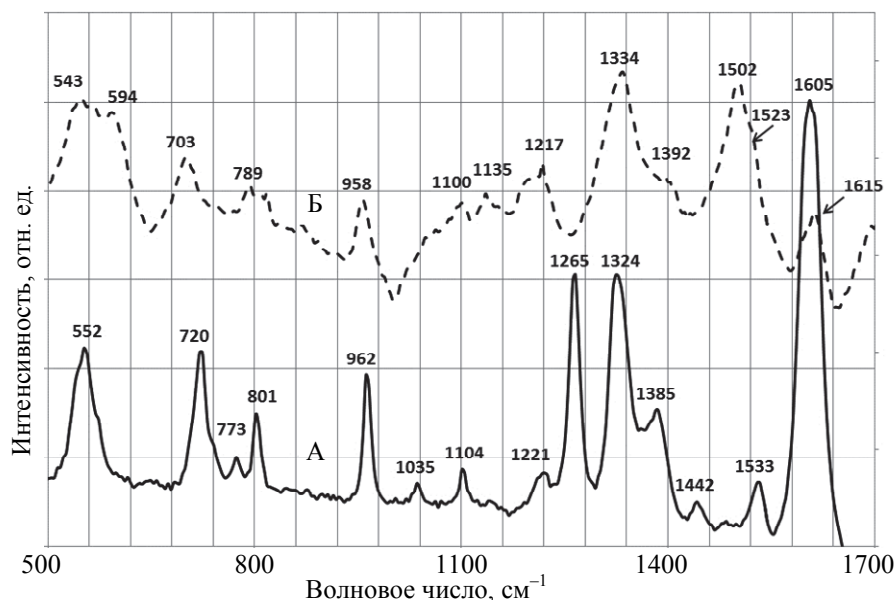


Рис. 6. Скомпенсированные спектры КРС-молекул галловой кислоты. Кривая А – кристаллическая форма; Кривая Б – адсорбированные молекулы на иммобилизованной поверхности частиц

Заключение

На основе методики последовательной модификации поверхности был синтезирован субстрат, обладающий эффектом гигантского комбинационного рассеяния света на длине волны возбуждающего излучения 785 нм . Установлено, что при хранении субстрата в холодильнике при 277 К он сохраняет свою активность в течение месяца. Можно сделать вывод, что данную методику приготовления субстрата можно использовать в лабораторных условиях, не имея сложного технического оборудования. Методика может быть применена для изучения механизмов комплексообразования с поверхностью металла (из которого состоит оболочка усиливающих частиц).

Были исследованы гидроксибензойные кислоты, адсорбированные на приготовленном усиливающем субстрате. При нанесении данных кислот из спиртовых растворов на поверхность частиц происходит образование комплексов. По данным спектров комбинационного рассеяния света было определено, что комплексообразование кислот с поверхностью идет через депротонированные гидроксильные группы. В случае пара-гидроксибензойной кислоты молекула при адсорбции переходит из димерного состояния в мономерное. Из-за наличия трех гидроксильных групп в кольце сопряжения спектр галловой кислоты претерпевает более сильные изменения. Также по характеристичным сигналам спектров комбинационного рассеяния света установлено, что кислоты сохраняют свою ароматическую структуру.

Литература

1. Граселли Дж., Снейвилли М., Балкин Б. Применение спектроскопии КР в химии. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 216 с.
2. Емельянов В.И., Коротеев Н.И. Эффект гигантского комбинационного рассеяния света молекулами, адсорбированными на поверхности металла // Успехи физических наук. 1981. Т. 135. № 10. С. 345–361. doi: 10.3367/UFNr.0135.198110h.0345
3. Etchegoin P.G., Ru E.C.L. Basic electromagnetic theory of SERS. In: Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Analytical, Biophysical and Life Science Applications. Ed. S. Schlucker. Wiley, 2010. P. 1–37. doi: 10.1002/9783527632756.ch1
4. Zhang L.S., Fang Y., Zhang P. Laser-MBE of nickel nanowires using AAO template: a new active substrate of surface enhanced Raman scattering // Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2008. V. 69. N 1. P. 91–95. doi: 10.1016/j.saa.2007.03.035

5. Schlegel V.L., Cotton T.M. Silver-island films as substrates for enhanced Raman scattering: effect of deposition rate on intensity // *Analytical Chemistry*. 1991. V. 63. N 3. P. 241–247.
6. Zhang L., Zhang P., Fang Y. Magnetron sputtering of silver nanowires using anodic aluminum oxide template: a new active substrate of surface enhanced Raman scattering and an investigation of its enhanced mechanism // *Analytica Chimica Acta*. 2007. V. 591. N 2. P. 214–218. doi: 10.1016/j.aca.2007.03.069
7. Zhang L.S., Fang Y., Zhang P.X. Experimental and DFT theoretical studies of SERS effect on gold nanowires array // *Chemical Physics Letters*. 2008. V. 451. N 1–3. P. 102–105. doi: 10.1016/j.cplett.2007.11.077
8. Chattopadhyay S., Lo H.-C., Hsu C.-H., Chen L.-C., Chen K.-H. Surface enhanced Raman spectroscopy using self assembled silver nanoparticles on silicon nanotips // *Chemistry of Materials*. 2005. V. 17. N 3. P. 553–559. doi: 10.1021/cm049269y
9. Ke W.H., Zhou D., Wu J., Ji K. Surface-enhanced Raman spectra of calf thymus DNA adsorbed on concentrated silver colloid // *Applied Spectroscopy*. 2005. V. 59. N 4. P. 418–423.
10. Schmuck C., Wich P., Kustner B., Kiefer W., Schlucker S. Direct and label-free detection of solid-phase-bound compounds by using surface-enhanced Raman scattering microspectroscopy // *Angewandte Chemie - International Edition*. 2007. V. 46. N 25. P. 4786–4789. doi: 10.1002/anie.200605190
11. Leopold N., Lendl B. New method for fast preparation of highly surface-enhanced Raman scattering (SERS) active silver colloids at room temperature by reduction of silver nitrate with hydroxylamine hydrochloride // *Journal of Physical Chemistry B*. 2003. V. 107. N 24. P. 5723–5727.
12. Rivas L., Sanchez-Cortes S., Garcia-Ramos J.V., Morcillo G. Growth of silver colloidal particles obtained by citrate reduction to increase the Raman enhancement factor // *Langmuir*. 2001. V. 17. N 3. P. 574–577. doi: 10.1021/la001038s
13. Pham T., Jackson J.B., Halas N.J., Lee T.R. Preparation and characterization of gold nanoshells coated with self-assembled monolayers // *Langmuir*. 2002. V. 18. N 12. P. 4915–4920. doi: 10.1021/la015561y
14. Oldenburg S.J., Averitt R.D., Westcott S.L., Halas N.J. Nanoengineering of optical resonances // *Chemical Physics Letters*. 1998. V. 288. N 2–4. P. 243–247.
15. Ferreira D.C., Rodrigues L.P., Madurro J.M., Madurro A.G.B., de Oliveira R.T.S. Jr., Abrahao O. Jr. Graphite electrodes modified with poly(3-hydroxybenzoic acid) for oligonucleotides sensors // *International Journal of Electrochemical Science*. 2014. V. 9. N 11. P. 6246–6257.
16. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A. Contact line deposits in an evaporating drop // *Physical Review E – Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*. 2000. V. 62. N 1 B. P. 756–765. doi: 10.1103/PhysRevE.62.756
17. Billes F., Mohammed-Ziegler I., Bombicz P. Vibrational spectroscopic study on the quantum chemical model and the X-ray structure of gallic acid, solvent effect on the structure and spectra // *Vibrational Spectroscopy*. 2007. V. 43. N 1. P. 193–202. doi: 10.1016/j.vibspec.2006.07.008
18. Brandan S.A., Marquez Lopez F., Montejo M., Lopez Gonzalez J.J., Ben Altabef A. Theoretical and experimental vibrational spectrum study of 4-hydroxybenzoic acid as monomer and dimer // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2010. V. 75. N 5. P. 1422–1434. doi: 10.1016/j.saa.2010.01.012
19. Trout C.C., Tambach T.J., Kubicki J.D. Correlation of observed and model vibrational frequencies for aqueous organic acids: UV resonance Raman spectra and molecular orbital calculations of benzoic, salicylic, and phthalic acids // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2005. V. 61. N 11–12. P. 2622–2633. doi: 10.1016/j.saa.2004.10.015
20. Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra / Eds. D.W. Mayo, F.A. Miller, R.W. Hannah. NJ: Wiley-Interscience, 2004. 567 p. doi: 10.1002/0471690082

Ясенко Егор Андреевич

– инженер, ЗАО «ОПТЭК», Санкт-Петербург, 199178, Российская Федерация, geoyasenko@gmail.com

Челибанов Владимир Петрович

– кандидат химических наук, доцент, генеральный директор, ЗАО «ОПТЭК», Санкт-Петербург, 199178, Российская Федерация, chelibanov@gmail.com

Egor A. Yassenko

– engineer, JSC «OPTEC», Saint Petersburg, 199178, Russian Federation, geoyasenko@gmail.com

Vladimir P. Chelibanov

– PhD, Associate professor, Director General, JSC «OPTEC», Saint Petersburg, 199178, Russian Federation, chelibanov@gmail.com