Барыкинский Геннадий Михайлович

**Спектроскопия УПКР:
библиография 1974–2006**

Barykinsky Gennady Mikhailovich

**Spectroscopy SERS:
bibliography 1974–2006**

Barykinsky Gennady Mikhailovich

Institute of conceptual studies

Moscow, Russia

E-mail: k@genn.ru

Spectroscopy SERS: bibliography 1974–2006

Abstract: this bibliographic edition contains 2810 references to scientific works on spectroscopy SERS published for the period 1974–2006, including 72% of references are provided with brief abstracts, moreover, all references of foreign authors are presented in English and Russian.

Keywords: spectroscopy SERS, bibliography, abstracts.

Барыкинский Геннадий Михайлович

Институт концептуальных исследований

Москва, Россия

E-mail: k@genn.ru

Спектроскопия УПКР: библиография 1974–2006

Аннотация: в данном библиографическом издании содержится 2810 ссылок на научные работы по спектроскопии УПКР опубликованные за период 1974–2006гг, в том числе 72% ссылок снабжены краткими рефератами, более того все ссылки зарубежных авторов представлены на английском и русском языках.

Ключевые слова: спектроскопия УПКР, библиография, рефераты.

ISBN 978-3-903197-73-2

Subscribe to print 04/09/2018. Format 84×108 ¹/₁₆.

Offset Paper. Garinitura Arno. Conv. Pec. liter. 11. Edition of 500 copies.

Typeset in Berling by Ziegler Buchdruckerei, Linz, Austria.

Printed by Premier Publishing s.r.o. Vienna,

Vienna, Austria on acid-free paper.

Am Gestade 1, 1010 Vienna, Austria

pub@ppublishing.org, ppublishing.org

ISBN 978-3-903197-73-2

© G.M. Barykinsky 2018.

© Premier Publishing s.r.o. Vienna, 2018.

Предисловие автора

*Вещей суть познавая,
Мы обретаем знание.
А смысл вещей осозная,
Мы создаем сознание [1].*

Мир нанотехнологий, сам факт его рождения и бурного развития, особое внимание к нему со стороны широкой научной общественности, деловых людей и государственных деятелей многих стран, обязан целому ряду научных открытий, совершенных учеными в течение последних нескольких десятилетий в области физики, химии, молекулярной биологии и медицины.

Познание фундаментальных свойств существования и движения материи на уровне единичных и нанометровых скоплений атомов и молекул востребовало от науки создание абсолютно новых методов и технологий, адекватно вписывающихся в нано-размерный масштаб пространства.

Нанотехнологии и наноматериалы: кто и когда все это придумал? Этой теме была посвящена моя встреча с медицинским обозревателем газеты «Известия» Татьяной Батенёвой [2]. Татьяна — умный и талантливый журналист. Журналисты гораздо чаще получают признание не у государства, а у читателей. Когда признание государства и читателей совпадают, этому стоит только удивляться. Приятно удивился и я, когда узнал, что Батенёва Указом президента РФ награждена орденом «За заслуги перед Отечеством» II степени. Между тем, мы разместились в уютном кафе на Садовой-Кудринской в Москве и увлеченно обсуждали итоги работы научно-практической конференции «Нанотехнологии и наноматериалы для биологии и медицины», состоявшейся в Новосибирске в 2007 году [3], и незаметно углубились в историю обсуждаемой проблемы.

Мысль о применении микроскопических устройств в медицине впервые была высказана в 1959 году знаменитым американским физиком Ричардом Фейнманом в нашумевшей лекции «Там, внизу, много места». Он описал микро-робота, который может проникать через сосуды в сердце и выполнять там операции по исправлению, например, клапана.

В 1967 году биохимик и писатель-фантаст Айзек Азимов первым выдвинул идею «мокрой технологии», т.е. использования для лечения людей живых микроорганизмов, существующих в природе. В частности, предложил собирать их из нуклеиновых кислот, белков, ферментов и других биологических объектов.

В след за этим Роберт Эттингер предложил использовать для ремонта клеток модифицированные микробы.

Термин «нанотехнологии» широко распространился в мире после выхода в 1986 году знаменитой книги «Ма-

шины творения» физика Эрика Дрекслера. Он стал называть свои предложения по конструированию отдельных молекул, обладающих заданными свойствами и соответствующий раздел науки «Молекулярными нанотехнологиями».

Что же нанотехнологии сулят, например такой важной теме как медицина, кроме уже широко разрекламированных, но пока почти нереальных «нано-роботов», которые будут шастать внутри человека и что-нибудь там починять?

Да, человечество находится в самом начале развития эры нанотехнологий. Но, как ни странно, мыслям Человека уже становится тесно в рамках восходящей эры. То здесь, то там, семимильными шагами бродят еще более фантастические идеи.

Однако истории выдумщиков иногда постепенно переходят в плоскость практическую.

Человека всегда притягивало стремление повторить, а еще лучше приспособить к своим нуждам то, что он видит в действиях природы, и в частности: целевым образом перемещать отдельные атомы и молекулы на нано-размерном уровне.

Это стало возможным с 1981 года, когда впервые был создан сканирующий туннельный микроскоп, позволивший наблюдать и перемещать отдельные атомы и молекулы проводящего материала.

В дальнейшем в 1986 году был создан атомно-силовой микроскоп, позволивший оперировать с любыми материалами.

Создание указанных выше микроскопов выдвинуло задачу создания соответствующих манипуляторов, способных работать на нанометровом уровне, а также новых технических устройств и химических технологий, которые вместе составляют основу существующих нанотехнологий. Все это стало возможным благодаря глубоким физическим исследованиям в области силового взаимодействия атомов и молекул с поверхностью различных веществ.

Как ни странно, но еще до завершения эры выдумщиков, а точнее в 1974 году было сделано открытие невероятного масштаба.

Так в 1974 году Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J., изучая спектры комбинационного рассеяния (КР) с лазерным возбуждением молекул пиридина, адсорбированных из водного раствора на нано-структурированной поверхности Ag-электрода обнаружили, что спектры ча-

стот «дыхательного» колебания пиридина в области 990–1050 см⁻¹ в сравнении со спектрами чистого пиридина и его водных растворов увеличивают свою интенсивность в зависимости от изменения потенциала электрода [4].

В 1979 году Creighton J. A., Blatchford C. G., Albrecht M. G. обнаружили, что при лазерном возбуждении химических молекул, адсорбированные на поверхности наночастиц Ag в водном растворе, интенсивность КР света увеличивается более чем в 10⁶ раз по сравнению с сигналом от этой же молекулы, но в свободном состоянии [5].

Что всё это означает? А означает это только то, что фактически родилась новая ветвь спектроскопии КР, в основе которой лежит силовое взаимодействие атомов и молекул с поверхностью наночастиц (НЧ), и которая получила название: усиленное поверхностью КР (УПКР), или (surface enhanced Raman scattering — SERS).

Открытия [4, 5], связанные со значительным усилением интенсивности КР света молекулами, адсорбированными на поверхности НЧ, например — Ag, являются чрезвычайно важными, но это ещё не всё! Изюминкой этих открытий является ещё более интересное явление.

Дело в том, что раствор жидкости и НЧ металлов по своей сути является наногетерогенной химической системой. Если введённая в эту систему исследуемая молекула адсорбируется на поверхности НЧ, то это означает, что она фактически находится в пограничном наноразмерном слое двух несмешивающихся сред, при этом электрическое поле пограничного слоя поляризовано нормально к поверхности НЧ, а эффективность его действия экспериментально определена в пределах нескольких нанометров [6].

Представим себе, что адсорбированная молекула может менять свою ориентацию на поверхности НЧ. При этом становится очевидным тот факт, что усиление КР будет наблюдаться в большей степени от молекулярных связей, направленных вдоль градиента электрического поля, а значит спектры УПКР становятся более информативными в отношении пространственной структуры молекулы. Такая возможность проиллюстрирована автором в [7] на примере молекулы Аденозин-5'-монофосфата (АМФ) в условиях перезарядки поверхности НЧ Ag ионами Cl⁻.

Звершая общую часть предисловия, можно констатировать, что экспериментальные исследования поведения атомов и молекул перешли на нано-размерный уровень и нашли своё самое широчайшее применение во многих отраслях науки, чем и подтверждается огромный объём библиографического материала, содержащегося в настоящей библиографии и ещё больше в мировой науке.

Задача настоящего предисловия более чем скромная — это демонстрация особой важности фантастиче-

ских открытий 1974–1979 годов, на примере нескольких отдельных достижений в области молекулярной биологии.

Общепризнано, что спектроскопия КР света является наиболее информативным средством среди других инструментальных методов в вопросах регистрации и изучения пространственной структуры химических соединений, но низкомолекулярных, имеющих важнейшее значение в генной инженерии. Однако, здесь существуют три проблемы, связанные со специфичностью исследования биологических молекул [8].

1. Это невысокая чувствительность метода, связанная с объективно существующим ограничением относительно количества и концентрации выделяемого первичного материала.
2. Это объективное присутствие в образцах посторонних химических веществ.
3. Это химическая чистота и биологическая восприимчивость растворов, содержащих НЧ Ag в качестве исследуемой подложки.

Исследования автора в 1985–1990 годах показали, что предел чувствительности спектроскопии КР света для, например, нуклеотидов или пептидов, находящихся в свободном состоянии в жидкости, составляет min 10⁻² М, в то время как типичные концентрации указанных молекул, которые выделяют биохимики, составляют max 10⁻⁴ М и ниже. Т.е. между min и max значениями концентраций существует тёмная почти не проходимая область в 10² раз.

Однако принципиальные ограничения по чувствительности снимаются, если рассматриваемые молекулы адсорбированы на поверхности НЧ Ag. В этом случае автором [9] зарегистрированы предельные по чувствительности спектры УПКР света молекулами АМФ с концентрацией менее чем 10⁻¹⁰ М. В данных исследованиях абсолютный объём материала варьировался в пределах 30–300 мкл.

Известные способы приготовления НЧ Ag из водного раствора AgNO₃ методом химического восстановления или облучения светом неизбежно связаны с применением химических и в первую очередь органических восстановителей. Использование восстановителей для получения НЧ Ag делает этот процесс весьма продолжительным. Более того, посторонние химические примеси, связанные или образующиеся в связи с использованием восстановителей, оказывают химическое воздействие на НЧ и исследуемые молекулы, особенно биологические, искажают спектр КР и усложняют его интерпретацию. Все эти недостатки составляют серьёзные препятствия в вопросах практического применения существующих технологий получения НЧ Ag в спектроскопии УПКР [8].

Преодолеть указанные выше недостатки удалось, при использовании новейших лазерных технологий. В 1987 году

экспериментально обнаружена пороговая область зародышеобразования НЧ Ag для исходной концентрации водного раствора AgNO_3 в диапазоне $(5\div 8)10^{-4}$ М. В интервале указанной концентрации в процессе облучения раствора излучением аргонового лазера наиболее эффективно образуются НЧ Ag и наиболее пригодные для исследования биологических молекул методом УПКР [3, 10, 11].

Таким образом:

1. Новая нанотехнология основанная на спектроскопии УПКР позволила преодолеть тёмную не проходимую область концентраций и достичь порога усиления ответного сигнала молекул при их концентрации: 10^{-10} М. В настоящее время достигнут порог 10^{-18} М и определена вполне реальная задача, связанная с регистрацией единичных молекул.

2. На фоне огромного числа методов приготовления растворов НЧ Ag, возникла новая технология получения химически чистых растворов «голых» НЧ в моногенной жидкости, т.е. наночастиц полученных без применения химических восстановителей, стабилизаторов и прочих сопутствующих химических веществ. Важно, что в большинстве случаев исследуемые молекулы могут выступать и часто выступают в роли стабилизаторов НЧ.

К настоящему времени метод спектроскопии УПКР стал в высшей степени востребованным. О его продолжающемся и расширяющемся бурном развитии свидетельствует лавинообразный рост числа научных публикаций.

Так по сведениям автора и Соловьевой Елены Викторовны — сотрудника Санкт-Петербургского государственного университета, основанных на данных РЖ РАН и наукометрического ресурса Scopus, в свет вышло более 13000 научных работ, в которых упоминается спектроскопия УПКР. Восходящая динамика выхода научных работ за различные периоды представлена ниже в таблице:

Периоды (годы)	Количество (шт)
1974-2006	2810
2007-2009	1849
2010-2012	3217
2013-2015	4650

Общее число публикаций по всему миру, связанных с УПКР, увеличилось примерно с 3000 статей до 25000 статей в интервале с 2000 года по 2011 год.

Сопоставимый характер показывает и динамика появления патентов, относящихся к области УПКР или смежным направлениям.

В научном мире библиографических материалов издается огромное количество, однако ценность настоящего библиографического издания заключается в том, что из 2810 ссылок 72% снабжены краткими рефератами, более того все ссылки зарубежных авторов представлены на английском и русском языках.

Основная часть экспериментальных работ автора выполнена в Новосибирском ВНИИ молекулярной биологии. Особую признательность и благодарность автора за всестороннюю поддержку развития обсуждаемого в настоящем издании научного направления снискал директор тех лет Новосибирского ВНИИ молекулярной биологии академик РАН Сандахчиев Лев Степанович. История располагает многими свидетельствами о принятых Сандахчиевым Л. С. во ВНИИ МБ стратегически важных решениях, в том числе оказавших существенное влияние на развитие спектроскопии УПКР. Однако, не вдаваясь в научно-административную рутину отмечу лишь одно из принятых им решений. Это решение по мимо своей показательности носит ещё и курьёзный характер: так в 1990 году, зам. генерального директора ВНИИ МБ по науке и начальник отдела биофизики решили немедленно закрыть и закрыли в институте направление связанное с развитием спектроскопии УПКР, спустя несколько дней об этом решении было доложено генеральному директору — тот также немедленно своим решением освободил обоих руководителей от занимаемых должностей за близорукость.

Автору приятно подблагодарить за помощь при составлении базы данных своих сыновей: Романа и Евгения, а также сотрудника лаборатории Коновалову Н. В.

Настоящая книга послужит вполне доступным введением в ряд важнейших, в первую очередь экспериментальных, аспектов спектроскопии УПКР.

Литература к предисловию:

1. Барыкинский Г. М. / Вселенная сознания и картина мира. // Материалы VII российского философского конгресса, Уфа, 2015, т. 2, с. 117.
2. Батенёва Т. / Добро пожаловать в клетку. // Москва, газета «Известия», № 27, 2008, 15 февраля.
3. Барыкинский Г. М. / Эволюция серебра от ионов к наночастицам. // Материалы научно-практической конференции с международным участием «Нанотехнологии и наноматериалы для биологии и медицины». Новосибирск, 2007, часть 1, С. 26–29.
4. Fleischmann M., Hendra P. J., McQuillan A. J. / Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. // Chem. Phys. Lett., 1974, v. 26, № 2, С. 163–166.

5. Creighton J. A., Blatchford C. G., Albrecht M. G. / Plasma Resonance Enhancement of Raman Scattering by Pyridine Adsorbed on Silver or Gold Sol Particles of Size Comparable to the Excitation Wavelength. // J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1979, v. 75, Part 2, № 5, С. 790–798.
6. Barykinsky G. M. / Formation and structure of colloid particles and silver films in the boundary layer of two unmixing liquids. // Mat. 11th International Conference “Surface forces”, Moscow, Russia, June 25–29, 1996, p. 15.
7. Барыкинский Г. М. / Эффект химического моделирования процессов изменения ориентации молекул, адсорбированных на фотогидрозоле серебра. // Мат. VIII международной конференции «Теория и практика адсорбционных процессов», Москва, 20–24 мая 1996, с. 137.
8. Барыкинский Г. М. / Некоторые особенности конструирования препаратов коллоидного серебра. // Препринт № 3. Применение препаратов серебра в медицине. Новосибирск, ИКИ СО РАМН, 1994, С. 89–99.
9. Барыкинский Г. М., Тузиков Ф. В., Коновалова Н. Н., Вавилин В. И. / Спектроскопия УПКР света адсорбатов фотозоля Ag. // Тез. докл., XX Всесоюзного съезда по спектроскопии, Киев, Наукова думка, 1988, часть 2, с. 210.
10. Барыкинский Г. М. / Пороговый эффект образования фотозолей серебра. // Препринт № 4. Серебро в медицине, биологии и технике. Новосибирск, ИКИ СО РАМН, 1995, С. 161–163.
11. Барыкинский Г. М., Тузиков Ф. В. / Физико-химические свойства фотогидрозолей серебра и других препаратов на его основе по данным: спектрофотометрии, спектроскопии УПКР, рентгеноструктурного анализа и других методов. // Серебро в медицине, биологии и технике. Новосибирск, 1996, С. 136–157.

Библиография: 1974-2006 годы

1. Fleischmann M., Hendra P. J., McQuillan A. J. / Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. // Chem. Phys. Lett., 1974, v. 26, № 2, P. 163–166.

Спектры КР пиридина, адсорбированного на Ag-электроде.

Получены спектры КР с лазерным возбуждением молекул пиридина, адсорбированных из водного раствора на поверхности Ag-электрода. Спектры исследовали в области частот «дыхательного» колебания пиридина $990\text{--}1050\text{ см}^{-1}$. Проведено отнесение наблюдаемых линий рассеяния к колебаниям различных адсорбированных форм. Интерпретация основана на изменении зависимости интенсивностей и частот линий от потенциала электрода, а также на сравнении со спектрами чистого пиридина и его водных растворов. Показано что существуют молекулы пиридина как непосредственно взаимодействующие с поверхностью электрода через атом азота, так и связанные водородной связью с адсорбированными молекулами воды.

2. Egerton T. A., Hardin A. H. / The application of Raman spectroscopy to Surface chemical studies. // Catel. Revs., 1975, 11, 1, P. 71–116.

Применение спектроскопии КР к изучению химических процессов на поверхности.

Проанализированы возможности колебательной спектроскопии при изучении химпроцессов на поверхности твердых тел. Подчеркнута эффективность сопоставления данных ИК-поглощения и КР при исследовании механизма адсорбции. Показано, что колебания связи адсорбент-адсорбер активны в спектрах КР и не маскируются слабыми линиями обычно применяемых окисных адсорбентов при любой толщине подложки. Приведены спектры КР ряда адсорбентов, а также некоторых адсорберов, молекулы пиридина, бензола и его производных. Сформулированы общие проблемы поверхностных явлений, которые могут быть решены привлечением метода КР и с развитием экспериментальной техники КР.

3. Hendra P. J., McQuillan A. J., Turner I. D. M. / Laser Raman spectra of species adsorbed at solid-gas and solid-liquid interfaces. // Dechema-monogr., 1975, v. 78, № 1537–1548, ER 271–283.

Спектры КР соединений, адсорбированных на поверхности разделов газ-твердое тело и жидкость-твердое тело.

Описан метод изучения систем «адсорбент-адсорбер», а также характеристики спектров КР и аппаратуры для регистрации спектров КР, адсорбированных молекул. Зарегистрированы спектры КР Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 и HgO полученные электрохимическим способом на электродах Hg в воде при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$ мощность $0,1\text{ Вт}$. Приведены спектры КР пиридина, адсорбированного на поверхности кремнезема и глинозема. Показано, что интенсивность линии КР адсорбированных молекул максимальна при падении возбуждающего лазерного луча на подложку под углом $\sim 25^\circ$, причем флуоресцентный фон в спектрах КР уменьшается при прогревании подложки на воздухе или в атмосфере O_2 .

4. McQuillan A. J., Hendra P. J., Fleischmann M. / Raman spectroscopic investigation of silver electrodes. // J. Electroanal. Chem., 1975, v. 65, P. 933–944.

Исследование методом спектроскопии КР на Ag-электроде.

5. Paul R. L., McQuillan A. J., Hendra P. J., Fleischmann M. / Laser Raman Spectroscopy at the surface of a copper electrode. // J. Electroanal. Chem., 1975, v. 66, P. 248–249.

Лазерная спектроскопия КР на поверхности Cu-электрода.

6. Fleischmann M., Hendra P. J., McQuillan A. J., Paul R. L., Reid E. S. / Raman spectroscopy at electrode-electrolyte interfaces. // J. Raman Spectr., 1976, v. 4, P. 269–274.

Спектроскопия КР на межфазной границе электрод-электролит.

7. Howe M. L., Watters K. L., Greenler R. G. / Investigation of thin surface films and adsorbed molecules using laser Raman spectroscopy. // J. Phys. Chem., 1976, v. 80, № 4, P. 382–385.

Взаимодействие поверхности тонких пленок и адсорбированных молекул с помощью спектроскопии КР.

С целью определения предельной чувствительности методов изучены спектры КР CCl_4 , адсорбированного на высокоразвитой поверхности ($700\text{ м}^2/\text{г}$) плавленого кварца и спектры КР тонких плёнок полистирола на поверхности Ag. Спектры тонких пленок снимались при многократных отражениях возбуждающего лазерного пучка в узкой щели поверхностями исследуемых образцов. Указано, что в оптических условиях могут быть получены спектры КР от пленок полистирола толщиной $\sim 50\text{ Å}$. Количество адсорбированных молекул CCl_4 , которые могут быть зарегистрированы, отвечает плотности в 40% от соответствующей плотности монослоя.

8. Shigeishi R. R., et.al., / *Surface Sci*, 1976, 58, 379. Экспериментальные данные по сдвигу частот собственных колебаний молекулы в зависимости от степени покрытия поверхности хорошо объясняются диполь-дипольным взаимодействием молекул на основе развитой теории.
9. Takenaka T., Nakanga T. / *Resonance Raman spectra of monolayers adsorbed at the interface between carbon tetrachloride and an aqueous solution of a surfactant and a dye.* // *J. Phys. Chem.*, 1976, v. 80, № 5, P. 475–480.
Спектры РКР монослоев ПАВ и красителя, локализованных на границе раздела между CCl_4 и H_2O .
 Получены поляризационные спектры РКР монослоя продуктов взаимодействия водных растворов цетилтриметиламмонийбромида (1) и метилоранжа (2) при отражении возбуждающего излучения от границы раздела CCl_4 и H_2O с концентрациями 1 и 2 = 10^{-4} – 10^{-5} моль/л. Возбуждающее лазерное излучение с длиной волны 514,5 и 488,0 нм, мощность 100 мВт. Проведено сопоставление спектров КР молекул 2 в монослое, водном растворе и твердом состоянии. Обнаружено, что частоты колебаний 2 в монослое имеют значения, характерные для молекул 2 в твердом состоянии. Проведена теор. оценка интенсивности линий КР для ориентированных по оси молекул при полном отражении возбуждающего излучения от монослоя. Показано, что длинные оси молекул в монослое составляют угол 50–60 градусов к нормали поверхности раздела CCl_4 и H_2O .
10. Albrecht M. G., Creighton J. A. / *Anomalous Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode.* // *Am. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, № 15, P. 5215–5217.
Аномальная интенсивность спектров КР пиридина на Ag-электроде.
11. Cooney R. P. / *Interfacial analysis by laser Raman Spectroscopy. New light on the chemistry of surfaces.* // *Chem. Austral.*, 1977, v. 44, № 11, P. 275–279.
Межфазный анализ методом спектроскопии КР. Новое в химии поверхностей.
 Дан обзор современных методов исследования поверхностных явлений (на границе газ-твердое тело, жидкость-твердое тело и 2 жидкость) по спектрам КР. Исследованы особенности спектров РКР, адсорбированных продуктов. Показано, что анализ спектров КР адсорбентов позволяет определить ориентацию адсорбированных молекул, идентифицировать типы центров адсорбции, а также изучать процессы изомеризации и полимеризации адсорбента. В качестве примеров рассмотрена зависимость интенсивности линии КР пиридина, адсорбированного на стекле, от количества адсорбента и спектра КР ацетилена, адсорбированного на цеолите NaA. Описана перспективность изучения процессов коррозии с помощью спектроскопии КР.
12. Cooney R. P., Hendra P. J., Fleischmann M. / *Raman spectra from adsorbed iodine species on an unroughened platinum electrode surfaces.* // *J. Raman Spectr.*, 1977, v. 6, 65, P. 264–266.
Спектры КР йода, адсорбированного на гладкой поверхности Pt-электродов.
 Получены спектры КР (100 – 250 см^{-1}) кислых ($1,0\text{M H}_2\text{SO}_4$) водных растворов KI при концентрации 10^{-3}M и возбуждении лазерной линии 514,5 нм мощностью 0,1 Вт. Излучение лазера было сфокусировано на поверхность электрода в виде шнура, который проецировался на входную щель (10 см^{-1}) спектрометра. Использовано накопление и усреднение полезного сигнала. Линия $214,5\text{ см}^{-1}$ приписана газоподобным адсорбированным молекулам I_2 . Колебание адсорбированного иона I_3^- составляет 115 см^{-1} . Отмечено, что эффективность фокусирования возбуждающего излучения в точку при изучении продуктов адсорбции на электродах ниже, чем при фокусировании лазерного пучка в виде шнура.
13. Cooney R. P., Fleischmann M., Hendra P. J. / *Raman spectrum of carbon monoxide on a platinum electrode surface.* // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1977, v. 7, P. 235–237.
Спектр КР молекулы CO на поверхности Pt-электрода.
14. Cooney R. P., Reid E. S., Hendra P. J., Fleischmann M. / *The Raman spectrum of adsorbed iodine on a platinum electrode surface.* // *Am. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, № 6, P. 2002–2003.
Спектр КР йода, адсорбированного на поверхности Pt-электрода.
 Получены спектры КР молекул I_2 адсорбированного, но поверхности платиновых электродов из кислой среды ($2 \cdot 10^{-3}\text{M KI}$; $0,1\text{M H}_2\text{SO}_4$) при разности потенциалов между электродами, равной +500 мВ, и возбуждении лазерной линии 514,5 нм мощностью 130 мВт. Обнаружено, что при разности потенциалов ~700 мВ интенсивность линии 174 см^{-1} в спектре КР адсорбированного I_2 пренебрежимо мала. Проведено сопоставление спектров КР I_3^- , PtI_2^{2-} , а также газообразных, кристаллических и адсорбированных на поверхности платиновых электродов молекул I_2 . Предположено, что понижение частоты валентных колебаний адсорбированных молекул I_2 по сравнению с аналогичными значениями в спектре кристаллического I_2 отражает изменение эффективности межмолекулярных

взаимодействий при адсорбции I_2 . Сделан вывод, что уменьшение интенсивности линии 174 см^{-1} адсорбированного I_2 с ростом разности потенциалов обусловлено поглощением возбуждающего и рассеянного излучения молекулами I_3^- в электролите.

15. Cooney R. P., Reid E. S., Fleischmann M., Hendra P. J. / Thiocyanate adsorption and corrosion at silver electrodes: A Raman spectroscopic study. // J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1977, v. 73, P. 1691–1698.

Изучение методом спектроскопии КР адсорбции и коррозии тиоцианата на Ag-электроде.

16. Howkridge F. M., et. al. // Anal. Chem., 1977, 46, 1646 p.

17. Jeanmaire D. L., Van Duyne R. P. Surface Raman spectroelectrochemistry silver electrode. // J. Electroanal. Chem., 1977, v. 84, P. 1–20.

Поверхностная спектроскопия КР спектроскопии электрохимии Ag-электрода.

18. Nakanaga T., Takenaka T. / Resonance Raman spectra of monolayers of a Surface-active dye adsorbed at the CCl_4 и H_2O interface. // J. Phys. Chem., 1977, v. 81, № 7, P. 645–649.

Спектры РКР монослоев ПАВ красителя, локализованных на границе раздела, между CCl_4 и H_2O .

Получены спектры РКР водных растворов бриллиантового красного (1), а также монослоев 1, адсорбированных на границе раздела CCl_4 и H_2O с использованием метода полного внутреннего отражения падающего излучения при возбуждении рассеяния лазерной линией $488,0\text{ нм}$, мощностью 100 мВт . Угол падения лазерного излучения составил 84° . Обнаружено изменение интенсивности линий КР 1 при изменении концентрации 1 в водной фазе. Сделан вывод, что при конц 1 ниже 10^{-4} моль/л молекулы 1 располагаются свободно в монослое, тогда как при повышении концентрации 1 происходит упорядочивание 1 под углом к границе раздела вследствие межмолекулярного взаимодействия между молекулами.

19. Van Duyne R. P. // J. Phys. (Paris), 1977, 38, p. 5, Suppl.11, 239.

20. Маринюк В. В., Лазоренко-Маневич Р. М. // Электрохимия, 1978, т. 14, С. 452–455.

О сечении КР, адсорбированного на Ag пиридина.

21. Маринюк В. В., Лазоренко-Маневич Р. М., Колотыркин Я. М. // Электрохимия, 1978, т. 14, № 7, С. 1019–1023. Резонансное КР пиридина, адсорбированного на Ag.

22. Маринюк В. В., Лазоренко-Маневич Р. М., Колотыркин Я. М. // Электрохимия, 1978, т. 14, № 10, С. 1747–1750. Спектроскопическое исследование влияния галогидных ионов на адсорбционные свойства Ag.

23. Маринюк В. В., Лазоренко-Маневич Р. М., Колотыркин Я. М. // ДАН СССР, 1978, т. 242, № 6, С. 1382–1385. Резонансное КР, адсорбированного на Ag органических катионов.

Получены спектры КР ($600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) органических катионов тетраметиламмония (1), тетраэтиламмония (2) и тетрабутиламмония (3), адсорбированных на Ag-электродах из водных растворов этих соединений. Отмечено, что активизация линий в спектрах КР адсорбированных 1–3 наблюдается после предварительной обработки Ag-электродов ионами галогенов. Показано, что сечение рассеяния, адсорбированных 1–3, на 5 порядков выше аналогичных сечений в объеме раствора 1–3, причем наибольшее значение интенсивности линий КР 1–3 зарегистрированы при возбуждении лазерной линией $632,8\text{ нм}$, которая резонирует с электронной полосой переноса заряда адсорбционного комплекса. Предположено, что перераспределение заряда внутри адсорбированного катиона при изменении потенциала электрода приблизительно линейно связано с величиной сдвига колебательных линии в спектрах.

24. Albrecht M. G., Creighton J. A. // Electrochem. Acta., 1978, v. 23, № 1103.

25. Creighton J. A., Albrecht M. G., Hester R. E., Matthew J. A. D. / The dependence of the intensity of Raman bands of pyridine at a silver electrode on the wavelength of excitation. // Chem. Phys. Lett., 1978, v. 55, № 1, P. 55–58.

Зависимость интенсивности линий КР пиридина, адсорбированного на Ag-электроде, от длины волны возбуждающего света.

Исследованы спектры КР ($100\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) пиридина, адсорбированного на поверхности Ag-электрода, а также жидкого пиридина и пиридина в водных растворах NaClO_4 при возбуждении набором лазерных линий в диапазоне $350,6\text{--}676,4\text{ нм}$. Обнаружено резкое увеличение интенсивности линий $1000\text{--}1050$ и 1600 см^{-1} , адсорбированного пиридина и линий связей Ag-N (239 см^{-1}), C-H (3076 см^{-1}) и деформационных колебаний кольца 669 см^{-1} типа ν_2 при увеличении длины волны возбуждающего света. Предположено, что наблюдаемая активизация линий в спектрах КР пиридина при адсорбции на электродах Ag и длинноволновом возбуждении рассеяния обусловлены эффектом резонансного возбуждения поверхностных плазмонов в электроде.

26. Efrima S., Metiu H. / *Classical theory of light scattering by a molecule located near a solid surface.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1978, v. 60, № 1, P. 59–64.

Классическая теория рассеяния света молекулами, локализованными около поверхности твердого тела.

Проведен теоретический анализ увеличения интенсивности, изменения степени деполяризации линий и углового распределения интенсивности рэлеевского и КР молекул, адсорбированных на поверхности металлических электродов в рамках классической модели, описывающей изменения тензора поляризуемости молекулами около поверхности адсорбента с учетом диэлектрических свойств плоской металлической подложки. Предположительно, что в молекуле адсорбента индуцируется дипольный момент, величина которого зависит от ориентации молекул по отношению к подложке, величины первичного поля адсорбента, эффективности «зеркального» многократного отражения, рассеянного молекулой излучения подложкой, а также изменения расположения электронных уровней молекулы при хемосорбции, что приводит к резонансной активизации линий КР. Отмечено, что интенсивность рассеянного света молекул в электролите может меняться в 2 раза в зависимости от величины угла между возбуждающим пучком и направлением регистрации полезного сигнала, тогда как переориентация молекулярного диполя по отношению к подложке приводит к увеличению интенсивности сигнала в 50 раз.

27. Fontana A., Mariotto G., Montagna M., Capozzi V., Cazzanelli E., Fontana M.P. / *Temperature dependence of anomalous and ordinary Raman scattering in β -AgJ.* // *Solid State Commun.*, 1978, v. 28, № 1, P. 35–37.

Температурная зависимость аномального и обычного КР в кристаллах β -AgJ.

С помощью He-Ne- и Ag^+ -лазеров исследованы спектры КР кристаллов β -AgJ в области $5\text{--}150\text{ см}^{-1}$ при $t^\circ 12\text{--}150^\circ\text{K}$. При гелиевых t° в системах КР кристаллов Ag наблюдаются линии $17, 106, 112, 124\text{ см}^{-1}$. При повышении t° положение и ширина линии 17 см^{-1} практически не изменяется, а ее интенсивность имеет обычную для процессов t° зависимость. В тоже время интенсивность линий $106, 112$ и 124 см^{-1} быстро убывает с ростом t° и при $T = 50^\circ\text{K}$ эти линии полностью исчезают из спектра. При этом в спектре рассеяния появляются две новые широкие полосы с максимумами 47 и 93 см^{-1} . Температурная зависимость интенсивности этих полос может быть описана в предположении активационного механизма. Обсуждается связь наблюдаемых температурных изменений спектров КР кристаллов β -AgJ с установлением неупорядоченности в подрешетке Ag^+ при $T = 50^\circ\text{K}$.

28. Furtak T.E. / *Anomalous intense Raman scattering at the solid-electrolyte interface.* // *Solid State Commun.*, 1978, v. 28, № 11, P. 903–906.

Аномальная интенсивность КР на поверхности раздела электролит-электрод.

Получены спектры КР ($100\text{--}2400\text{ см}^{-1}$) продуктов адсорбции на поверхности Ag-электродов в растворе $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KCN}$ при концентрации $0,1$ и $0,01\text{ M}$ соответственно при возбуждении лазерной линии 488 нм мощностью $0,17\text{ Вт}$. Идентифицированы линии валентно ковалентного цианидного иона с частотой 2114 см^{-1} и колебании связи Ag-C между цианидным ионом и подложкой. Выполнен анализ изменений интенсивности линий КР 2114 см^{-1} при вариации напряжения U и между электродами. Обнаружено, что максимальное значение интенсивности линий 2114 см^{-1} цианидного иона наблюдается при $U = -0,95\text{ В}$. Отмечено, что степень заполнения поверхности электрода слабо влияет на интенсивность линии КР 2114 см^{-1} . Предположительно, что при адсорбции цианидного иона на поверхности Ag происходит образование связей между адсорбентом и адсорбером с перекрытием волновых функций электродов Ag и молекулярных орбиталей цианидного иона. Сделан вывод о перспективности исследования поверхности комплексов Ag методом КР.

29. Hagen G., Glavaski B.S., Yeager E. / *The Raman spectrum of an adsorbed species on electrode surface.* // *J. Electroanal. Chem.*, 1978, v. 88, P. 269–275.

Спектры КР соединений, адсорбированных на поверхности электрода.

30. Jrotter P.J. / *Surface reactions on silver-zeolite molecular silver monitored by laser-Raman spectroscopy.* // *J. Phys. Chem.*, 1978, v. 82, № 22, P. 2396–2400.

Изучение поверхностных реакций на Ag-цеолитовых молекулярных ситах методом КР.

Получены спектры КР ($200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) н-гексена (I) адсорбированного на поверхности $\text{Ag}^+ 13\text{ X}$ цеолита, а также ИК спектры адсорбированного I. Обнаружено понижение значений частоты валентных колебаний связи $\text{C}=\text{CI}$ при образовании комплексов с ионами Ag^+ адсорбента до 1545 см^{-1} по сравнению с частотой колебания связи $\text{C}=\text{CI}$, адсорбированного физически на поверхности $\text{Ag}^+ 13\text{ X}$ цеолита (1639 см^{-1}). Изучены колебательные спектры комплексов, образованных на поверхности $\text{Ag}^+ 13\text{ X}$ цеолита с участием молекул пиразола, имидазола и бензотриазола. Показано, что в спектрах, перечисленных адсорберов наблюдаются полосы ассиметричные и симметричные

валентного колебания цепочки N-Ag-N, отмечено, что действие растворов, изученных азольных лигандов в H_2O и CHCl_3 приводит к стабилизации кристаллической структуры типа N-Ag-N-Ag на поверхности $\text{Ag}^+ - 13\text{X}$ цеолита. Предположительно, что адсорбция бензотриазола идет при образовании промежуточных изолированных комплексов этого соединения с ионами Ag^+ .

31. King F. W., Van Duyne R. P., Schatz G. C. / *Theory of Raman scattering by molecules adsorbed on electrode surfaces.* // *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 69, № 10, P. 4472–4481.

Теория КР молекулами, адсорбированными на поверхности электродов.

Предположена простая электростатическая модель для объяснения природы увеличения интенсивности КР молекулами, адсорбированными на поверхности электродов. Основной экспериментальный факт, для которого развивается теория-это увеличение ($\sim 10^5 - 10^6$) интенсивности рассеяния молекулами пиридина, адсорбированными на поверхности Ag-электродов. В предполагаемой модели молекула пиридина рассматривается как точечный диполь, локализованный в центре молекулы. Увеличение интенсивности связывается с большими изменениями производной поляризуемости по нормальной координате, благодаря полю изображений, создаваемому диполем пиридина. Качественно рассматривается вопрос о влиянии концентрации противоионов на увеличение интенсивности рассеяния. Обсуждаются ограничения предположенной модели и предлагаются эксперименты, которые помогут выяснению природы наблюдаемого явления.

32. Moskovits M. / *Surface roughness and the enhanced intensity of Raman scattering by molecules adsorbed on metals.* // *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 69, № 9, P. 4159–4161.

Шероховатость поверхности и УПКР адсорбированных молекул на металлах.

33. Otto A. / *Raman spectra of CN^- adsorbed at a silver surface.* // *Surface Sci.*, 1978, v. 75, № 2, L 392–L 396.

Спектры КР анионов CN^- , адсорбированных на поверхности Ag.

Исследованы спектры КР ($200 - 2500 \text{ см}^{-1}$) ионов $(\text{CN})^-$, адсорбированных на поверхности Ag, при возбуждении лазерными линиями 488,0 и 514,5 нм мощностью 0,5 Вт. Интенсивная линия $2105 - 2140 \text{ см}^{-1}$ приписана валентному колебанию группы CN. Линия $225 - 260 \text{ см}^{-1}$ отнесена к валентному колебанию группы Ag- $(\text{CN})^-$. Предположено, что различие интенсивности линий КР $2105 - 2140 \text{ см}^{-1}$ $(\text{CN})^-$ в спектрах образцов, полученных электрохимическим методом и адсорбцией из газовой фазы, обусловлено заполнением разных центров адсорбции на поверхности Ag.

34. Pettinger B., Wenning U. / *Raman spectra of pyridine adsorber on silver (100) and (111) electrode surfaces.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1978, v. 56, № 2, P. 253–257.

Спектры КР пиридина, адсорбированного на поверхностях (100) и (111) Ag-электродов.

Исследованы спектры КР монокристаллов пиридина, адсорбированного на поверхности Ag-электродов с ориентацией 100 и 111, а также поликристаллических соединений адсорбированных образцов пиридина при возбуждении лазерной линии 488,0 нм мощностью 25 мВт. Выполнен анализ изменения интенсивности ~ 1009 и $\sim 1037 \text{ см}^{-1}$ пиридина в зависимости от величины потенциала и ориентации электрода. Показано, что интенсивность сигнала КР адсорбированного пиридина пропорциональна величине тока между электродами и достигает максимального значения при переносе заряда, эквивалентного нескольким монослоям Ag. Предположено, что наблюдаемый спектр адсорбированного пиридина характеризует расстояние между молекулами пиридина, занимающими различные центры адсорбции.

35. Pettinger B., Wenning U., Kolb D. M. / *Raman and reflectance spectroscopy of pyridine adsorbed on single crystal-line silver electrodes.* // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1978, v. 82, № 12, P. 1326–1334.

Спектроскопии отражения и КР пиридина, адсорбированного на монокристаллических Ag-электродах.

Изучены спектры КР пиридина, адсорбированного на поверхности монокристаллических Ag-электродов, при концентрации пиридина в электролите 0,05 М возбуждении рассеяния набором линии Ag- и Kr-лазеров. Получены спектры дифференциального отражения адсорбированного пиридина. Предположено, что наблюдаемое увеличение интенсивности линий КР пиридина (в $10^5 - 10^6$ раз) при адсорбции на поверхности Ag связано с образованием комплексов между молекулами пиридина и поверхностью электрода в присутствии галогенидных ионов и обусловлено резонансной активностью колебательных линий пиридина при возбуждении в полосе электронного потенциала комплекса 750 нм. Отмечено, что присутствие галогенидных ионов в электролите (при концентрации 0,1 М) препятствует ухудшению качества поверхности электродов в течение цикла анодизации. Сделан вывод, что активизация линий КР пиридина при адсорбции на поверхности Ag-электродов не связана с возбуждением поверхности плазменной подложки.

36. Stencel J. M., et.al. / Raman spectra of CO, H₂ and O₂ adsorbed on Ni(III). // *Spectrosc. Lett.*, 1978, v. 11, № 8, P. 563–570.

Спектры КР молекул CO, H₂ and O₂, адсорбированных на поверхности Ni(III).

Получены спектры КР (40–4400 см⁻¹) молекул CO, H₂, O₂, адсорбированных при t ° 300 ° С на поверхности никеля (III). Изучены вариации интенсивности линии 80 см⁻¹ адсорбированных продуктов при изменении времени экспозиции подложки в парах адсорбента и откачки исследуемого газа. Отмечено, что напуск O₂ в кювету при t ° 350 ° С приводит к уменьшению интенсивности линии 80 см⁻¹, тогда как прогревание образца при температуре выше 440 ° С сопровождается восстановлением интенсивности этой линии до 92% от первоначального значения, причем при последующем напуске H₂ зарегистрировано дальнейшее увеличение интенсивности линии 80 см⁻¹. Показано, что при адсорбции молекулы CO на поверхности Ni, обработанную кислородом, наблюдается увеличение интенсивности линии 80 см⁻¹. Предположено, что адсорбции CO, H₂, O₂ на поверхности Ni аналогичны адсорберам, полученным при адсорбции циклических углеводородов.

37. Лазоренко–Маневич Р. М., Маринюк В. В., Колотыркин Я. М. // *ДАН СССР*, 1979, т. 244, № 3, С. 641–645.

О механизме возникновения аномально интенсивного КР при адсорбции на электродах

Изучены спектры КР пиридина и тетрабутиламмония, адсорбированных на Ag, As и Cu–электродах при различных методах обработки поверхности. Поверхность Ag-электрода была обработана путем анодирования Ag в растворах различных галогенных ионов с последующим восстановлением галогенного Ag, адсорбцией галогенных ионов без анодирования и электроосаждения Ag. Отмечено, что интенсивность линии пиридина 1005 см⁻¹ на гладком Ag без анодирования почти не зависит от добавок Cl⁻-ионов. Предположено, что резонансный характер возбуждения спектров КР пиридина и тетрабутиламмония обусловлен существованием стабильных адсорбционных центров, имеющих на исходных электродах, и нестабильных, появляющихся после анодирования и необратимо исчезающих после сильной катодной поляризации Ag. Сделан вывод, что нестабильными центрами адсорбции являются адатомы Ag, стабилизированные адсорбированными галогенными ионами.

38. Allen C. S., Van Duyne R. P. / *Orientational specificity of Raman scattering from molecules on silver electrodes.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1979, v. 63, № 3, P. 455–459.

Ориентационная специфика КР молекул, адсорбированных на Ag-электродах.

Получены спектры КР (100–2500 см⁻¹) молекул 2, 3 и 4 цианопиридинов (I) адсорбированных на поверхности Ag-электродов из водного раствора электролита (с концентрацией 0,05M в присутствии 0,1M HCl) при возбуждении рассеяния лазерной линии 514,5 нм. Отмечено хорошее согласование спектров ИК–поглощения и КР растворов химических комплексов I и Ag в отсутствии электродов. Обнаружено резкое увеличение интенсивности линий полносимметричного колебания группы CN I при адсорбции этих молекул на электродах, причем относительная интенсивность линии колебания группы CN существенно зависит от ее положения в молекуле адсорбера относительно атома N. Выполнен количественный анализ изменения интенсивности линий валентных колебаний группы CN и дыхательного колебания кольца I при переходе от твердого комплекса к раствору I и молекулам I, адсорбированных на поверхности электродов. Сделан вывод, что интенсивность линии КР колебания групп CN адсорбированных молекул I в значительной мере определяется ориентацией этих молекул относительно подложки, причем различные расстояния между группами CN и подложкой в 2–I и 4–I практически не влияет на интенсивность линий КР этого колебания.

39. Bergman J. G., Heritage J. P., Pinezuk A., Worlock J. M., McFee J. H. / *Cyanide coverage on silver in conjunction with SERS.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1979, v. 68, № 2–3, P. 412–415.

Зависимость УПКР на Ag от заполнения поверхности Ag цианидными группами.

Изучены спектры КР (400–3000) см⁻¹ цианидных групп (1) и их изотопических аналогов (⁴CN), адсорбированных на поверхности пленок Ag из разбавленного (0,01 M) р-ра KCN при возбуждении лазерной линией 514,5 нм мощностью 0,1Вт. Обнаружено, что аномально высокая интенсивность линии 2144 см⁻¹ вал. кол. связи CN адсорбера обусловлена рассеянием на поверхностных группах, составляющих монослой адсорбера (~10¹⁵/см²). Показано, что ионы не десорбируются при облучении поверхности электронным пучком. Отмечено, что интенсивность релеевского рассеяния адсорбера существенно увеличивается в процессе электрохимической обработки поверхности. Предположено, что наблюдаемый рост интенсивности линий рассеяния 1 на поверхности обусловлена не только увеличением числа молекул адсорбера, но и электрохимической обработкой поверхности подложки, вследствие чего происходит химическая и структурная перестройка 1 с увеличением сечения рассеяния адсорбированных 1.

40. Birke R. L., Lombardi J. R., Gersten J. J. / **Observation of a continuum in enhanced Raman scattering from a metal-solution interface.** // *Phys. Rev. Lett.*, 1979, v. 43, № 1, P. 71–75.

Наблюдение континуума в спектрах УПКР от поверхности раздела металл-раствор.

Изучены спектры КР (400–1700) см^{-1} молекул пиридина (1), адсорбированных на поверхности Ag-электрода при возбуждении лазерной линией 488 нм мощностью 2,5 Вт. Обнаружено, что интенсивность фонового континуума в спектрах КР адсорбированных молекул 1 в стоксовой и антистоксовой областях зависит от величины потенциала в растворе электролита, причем антистоксовая часть континуума может быть описана функцией распределения Ферми. Изложены элементы теории резонансной активизации линии в спектрах КР адсорбированных молекул. Предположено, что наблюдаемый континуум в спектрах 1 соответствует процессу радиационной рекомбинации адсорбированных молекулярных ионов, образованных при фотоионизации молекул 1.

41. Burstein E., Chen C. Y., Lundquist S. / **Giant Raman scattering by molecules adsorbed on metals. An overview.** // *Light Scatter. Solid, Proc. 2nd Joint USA-USSR Symp., New York City № V, 1979. New-York-London, 1979, P. 479–498.*

УПКР молекул, адсорбированных на металлах. Обзор.

Обсуждено современное состояние теории УПКР. Проведен анализ последних экспериментов в области УПКР. Отмечено, что наблюдаемое расхождение результатов теории и опыта связано с отсутствием сведений об электронных состояниях системы адсорбент-адсорбер.

42. Chen C. Y., Davoli I., Ritchie G., Burstein E. **Giant Raman scattering and luminescence by molecules adsorbed on Ag and Au metal island films.** // *Non-Traditional Approaches to the study of the solid-electrolyte Interface, Proc. Int. Conf. Showmass., Colo, P. 24-27, sept., 1979. Surface Sci., 1980, v. 101, № 1–3, P. 363–366.*

УПКР и люминесценция молекул, адсорбированных на металлических островковых пленках Ag и Au.

Исследованы спектры КР (150–3100 см^{-1}) молекул изоникотиновой кислоты (1), бензойной кислоты (2), изотиоцианата флуоресцеина, родамина 6 Ж и ацетата кристаллического фиолетового, адсорбированных на пленках Ag и Au при возбуждении набором лазерных линий в диапазоне 488,0–647,1 нм. Проведено сопоставление увеличения интенсивности линий КР молекул (1) и (2), адсорбированных на стеклянной подложке при нанесении на адсорбер пленки Ag толщиной 50 ангстрем и при непосредственной адсорбции молекул на металлическую поверхность. Отмечено, что увеличение интенсивности линий КР (2) отсутствует. Предположено, что активизация линий КР (2) при адсорбции (2) на металлическую подложку обусловлена характером хемисорбции этих молекул. Показано, что пленка Ag тушит флуоресценцию адсорбированных молекул красителей и приводит к увеличению интенсивности линий КР адсорбера.

43. Chen C. Y., Burstein E., Lundquist S. / **Giant scattering by pyridine and CN^- adsorbed on silver.** // *Proc. of the 1979 V. S. Japan seminar on Inelastic Light Scattering, Santa Monica, Calif., Jan., 1979. Solid State Commun., 1979, v. 32, № 1, P. 63–66.*

УПКР пиридина и CN^- , адсорбированных на Ag.

Проведен теор анализ спектров КР пиридина (1) и анионов CN^- (2), адсорбированных на Ag. Отмечено, что резкое увеличение интенсивности КР адсорбированных 1 и 2 сопровождается активизацией мощного континуума в спектрах КР, который сопоставлен неупругому рассеянию света на носителях заряда в металлической подложке. Предположено, что такая активизация связана с возбуждением поверхностных электромагнитных волн в металлической подложке, причем относительный вклад в процесс возбуждения совместно вносят различные механизмы.

44. Creighton J. A., Blatchford C. G., Albrecht M. G. / **Plasma Resonance Enhancement of Raman Scattering by Pyridine Adsorbed on Silver or Gold Sol Particles of Size Comparable to the Excitation Wavelength.** // *J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1979, v. 75, Part 2, № 5, P. 790–798.*

Плазменное увеличение интенсивности УПКР пиридина, адсорбированного на частицах золя Ag или Au с размерами, сопоставимыми с длиной волны возбуждения.

Изучены спектры КР (200–1800 см^{-1}) молекул пиридина, адсорбированного на частицах водного золя Ag или золота при размерах частиц сопоставимых с длиной волны возбуждающего света (лазерные линии в диапазоне 457,9–647,1 нм). Обнаружено, что интенсивность линии ~ 1038 , ~ 1015 и ~ 260 см^{-1} молекул пиридина сильно зависит от длины волны возбуждающего света, причем максимум профилей возбуждения перечисленных линий наблюдается на длине волны, соответствующий максимуму поглощения Ми этих металлических частиц. Предположено, что активизация линий КР связанная с размером частиц, обусловлена модуляцией поляризуемости частиц металла колебаниями адсорбированных молекул пиридина и зависит от эффективности поверхностных колебаний металлической плазмы частиц адсорбента.

45. Eesley J. L., Smith I. R. / *Enhanced Raman scattering on metal surfaces.* // *Solid State Commun.*, 1979, v. 31, № 11, P. 815–819.

УПКР на металлических поверхностях.

Изложена теор. модель УПКР. Предположено, что усиление КР связано с возникновением экранирующих полей, индуцируемых оптически поляризованными молекулами адсорбента, вследствие возбуждения накачкой их колебаний. Отмечена резкая зависимость усиления от степени заполнения поверхности и диэлектрической функции подложки. Наблюдается согласие теор. и экпер. кривых интенсивности линий КР пиридина, адсорбированного на поверхности Ag и Cu. Сделан вывод о существенной роли переноса энергии с адсорбента на подложку.

46. Efrima S., Metiu H. / *Resonant Raman scattering by adsorbed molecules.* // *J. Chem. Phys.*, 1979, v. 70, № 4, P. 1939–1947.

РКР адсорбированными молекулами.

Развита теоретическая модель для описания процесса РКР молекул, адсорбированных на металлической поверхности. Уравнения классической модели Друде решены для стационарного случая и гармоничных колебаний индуцированного в молекуле дипольного момента (на одной частоте). Предположено, что поверхность адсорбента изменяет первичное локальное поле молекулы, причем световые волны индуцированного в молекуле дипольного момента отражаются металлической поверхностью и взаимодействует с молекулой адсорбента (эффект самополяризации). Показано, что влияние металлической подложки проявляется в понижении значений частот, при которых наблюдается резонансное увеличение интенсивности линий КР фундаментальных колебаний и обертонов адсорбированных молекул. Отмечено, что влияние поверхности достаточно велико даже на расстояниях больше 20 Å. Сделан вывод, что поляризационные соотношения и угловое распределение интенсивности рассеянного света зависит от ориентации адсорбированных молекул на подложке. Определенные расхождения теоретической и экспериментальной величин интенсивности рассеянного света адсорбированными молекулами связаны с разбросом значений расстояний между адсорбером и подложкой.

47. Gold H. S., Buck R. P., // *J. Raman Spectr.*, 1979, v. 8, P. 323–325.

48. Heritage J. P., Bergman J. G., Pinezuk A., Worlock J. M. / *Surface picosecond Raman gain spectroscopy of a cyanide monolayer on silver.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1979, v. 67, P. 229–232.

Пикосекундная спектроскопия УПКР цианидов на монослое Ag.

49. Hexter R. M. / *Enhanced Raman intensity of molecules adsorbed on metal surfaces experiments and theory.* // *Proceedings of the 1979 U.S.–Japan seminar on Inelastic Light scattering, Santa Monica, Calif.*, P. 22–25 Jan, 1979. *Solid State Commun.*, 1979, v. 32, № 1, P. 55–57.

УПКР молекул, адсорбированных на металлических поверхностях.

Эксперименты и теория.

Проведен анализ современных теор. моделей УПКР на Ag-электродах. Предположено, что в результате электрохимического окисления и восстановления адсорбента образуется слой металлического Ag высокой чистоты и монослой адсорбированных ионов Cl^- . Интенсивная линия $\sim 240 \text{ см}^{-1}$ в спектре КР описанной системы приписана к связи Ag–Cl. Сделан вывод о том, что интенсивность указанной линии связана с синхронизацией колебаний адсорбента и поверхностными плазмонами подложки, которые образуют континуум промежуточных состояний в процессе КР.

50. Hexter R. M., Albrecht M. G. / *Metal surface Raman spectroscopy: theory.* // *Spectrochem. Acta*, 1979, A 35, № 35, P. 233–251.

Спектроскопия КР на металлических поверхностях: теория.

Рассмотрены правила отбора оптических переходов в спектрах ИК-поглощения и КР молекул, адсорбированных на поверхности металла. Показано, что такие правила отбора могут быть получены при рассмотрении комплекса, состоящего из молекулы и ее зеркального изображения, причем заряды зеркального изображения имеют противоположный знак. Отмечено, что адсорбция молекул на поверхности металла, как правило сопровождается их преимущественной ориентацией, что повышает возможности получения информации о структуре адсорбированных молекул. Рассмотрены оптимальные геометрические и поляризационные условия для получения в отражении спектров ИК-поглощения и КР молекул, адсорбированных на металлических поверхностях. Обсуждаются возможные причины УПКР адсорбированными монослоями молекул. Наблюдаемое увеличение полярного сечения КР ($\sim$ на 4 порядка) не может быть объяснено химическим взаимодействием молекул с металлом. Высказано предположение, что увеличение сечения КР происходит в результате взаимодействия электронного спектра молекул с поверхностными плазмонами металла, что приводит к образованию континуума промежуточных состояний в области частоты возбуждающего света, вследствие чего рассеяние приобретает резонансный характер.

51. King F. W., Schatz G. C. / Theory of Raman scattering by molecules adsorbed at electrode surfaces. Model calculations for resonance Raman scattering by an adsorbed diatomic. // *J. Chem. Phys.*, 1979, v. 38, № 2, P. 245–256.

Теория КР молекул, адсорбированных на поверхности электродов. Модельные вычисления для РКР адсорбированными двухатомными молекулами.

Вычислены значения сечения РКР гомоядерных двухатомных молекул, адсорбента на поверхности металлического электрода. В рамках выбранной теории интенсивность линий КР описана вкладом кондоновского члена в предположении, что вклад герцберг-теллеровских вибронных взаимодействий в молекулах адсорбента пренебрежительно мал. Отмечено, что слабому дипольному взаимодействию между возбужденными и основными электронными состояниями молекул адсорбента соответствует сильное электрическое поле в системе адсорбент-адсорбер, которое обуславливает процессы активизации линий адсорбента, причем наибольший вклад вносит возбужденное состояние, связанное с переносом заряда с адсорбента на металлическую подложку. Серьезным упрощением данной теоретической модели является пренебрежение делокализацией электронов в металлической подложке. Показано, что интенсивность линий КР молекул при адсорбции может увеличиваться в 10^4 – 10^8 раз.

52. Marinyuk V. V., Lajzorenko-Manevich R. M., Kolotyrkin J. M., // *J. Electroanal. Chem.*, 1979, v. 110, P. 111–118.
 53. Moskovits M. / Enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on electrodes—a theoretical model. // *Proceedings of the 1979–Japan seminar on Inelastic Light scattering, Santa Monica, Calif., 22–25 Jan, 1979. Solid State Commun.*, 1979, v. 32, № 1, P. 59–62.

УПКР молекулами, адсорбированными на электродах-теоретическая модель.

Развита теор модель УПКР. Предположено, что слой металл-электролит можно описать набором металлических сфер с радиусом R , окруженных молекулами адсорбента. Исследована зависимость величины $\Delta R/R$, а также интенсивность линий КР от длины волны возбуждения (500–800 нм) для молекул пиридина, адсорбированного на поверхности Ag-электродов. Отмечено увеличение интенсивности линии 1008 см^{-1} адсорбированного пиридина с ростом длины волны возбуждающего света. Показано, что развитая теор модель удовлетворительно согласуется с экспериментом.

54. Pettinger B., Wenning U., Wetzel H. / Angular resolved Raman spectra from pyridine adsorbed on silver electrodes. // *Chem. Phys. Lett.*, 1979, v. 67, № 1, P. 192–196.

Угловое разрешение в спектрах КР пиридина, адсорбированного на Ag-электроде.

Получены спектры КР пиридина (1), адсорбированного на поверхности Ag-электродов при изменении угла падения лазерного пучка на образец и углов наблюдения рассеянного излучения и возбуждения излучением Ar^+ и Kr^+ -лазеров мощностью 0,1 Вт. Предположено, что пик в спектре 1 при $\varphi=45^\circ$ на частоте 1009 см^{-1} полносимметричного дыхательного колебания кольца 1 соответствует фоновому излучению лазера и не связан с колебаниями адсорбента. Мах интенсивности линии 1009 см^{-1} 1 получен при $\varphi = 63^\circ$. В дипольном приближении изложены элементы теории рассеяния, адсорбированными молекулами с угловым разрешением. Предположено, что наблюдаемое угловое распределение интенсивности линий КР адсорбированных молекул 1 связано с вкладом поверхностных плазмонных колебаний адсорбента при определенных значениях угла φ .

55. Smardzewski R. R., Cotton R. J., Murray J. S. / Enhanced Raman scattering by pyridine physisorbed on a clean silver surface in ultra-high vacuum. // *Chem. Phys. Lett.*, 1979, v. 68, № 1, P. 53–57.

УПКР физисорбированного пиридина на чистой поверхности Ag.

Получены спектры КР (200 – 3200 см^{-1}) пиридина (1) и его дейтерированного производного, физисорбированных на поверхности Ag при возбуждении лазерными линиями 514,5 и 488,0 нм мощностью 5 Вт. Сорбция молекул 1 проводилась при $T = 77^\circ\text{K}$ и сверхвысоком вакууме на поверхность пленки Ag, предварительно обработанную бомбардировкой ионами Ar. Интенсивность линий 3051 , 1031 и 991 см^{-1} сопоставлены валентным колебаниям связи C–H и кольца 1 соответственно. Показано, что интенсивность линий КР начального монослоя 1 эквивалентна интенсивности линий КР $\sim 10^{-3}$ последующих слоев адсорбента. Предположено, что активизация линий КР молекул 1 связана с образованием двойного электрического слоя около поверхности подложки с участием адсорбированных противоионов.

56. Stensel J. M., Bradley E. B. / Raman spectra of carbon monoxide adsorbed on oriented crystalline nickel surfaces. // *J. Raman Spectr.*, 1979, v. 8, № 4, P. 203–205.

Спектры КР молекул СО, адсорбированных на ориентированных кристаллических поверхностях Ni.

Исследованы спектры КР (1950 – 2200 см^{-1}) молекул СО адсорбированных на поверхности 100, 110 и 111 монокристалла Ni при $t^\circ 125$, 185 и 205 K и возбуждения лазерной линией 514,5 нм мощностью 40 мВт. Наблюдаемые линии 2020 – 2033 см^{-1} сопоставлены колебаниям хемосорбированных молекул СО, тогда как линия 2141 см^{-1} в спектре об-

разца, адсорбированного на поверхности 100 Ni при $t = 205$ К приписана колебаниям физически адсорбированных молекул CO. Предположено, что часть молекул CO при адсорбции на поверхности 111 Ni участвует во взаимодействиях с атомами кислородного слоя окиси, который блокирует определенное число центров адсорбции.

57. Tsang J. C., Kirtley J. R. / *Raman Spectroscopy of Molecular Monolayers in Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy Junctions*. // *Light Scatter. Solids. Proc. 2nd Joint USA–USSR Symp., New-York City, № V., 1979. New-York–London, 1979, P. 499–508.*

Сопоставление результатов спектроскопии КР и спектроскопии неупругого электронного туннелирования монослоев адсорбера.

Получены спектры КР ($500–3500\text{ см}^{-1}$) молекул 4-пиридинкарбоксальдегида, внедренных в слоистую туннельную структуру $\text{Al}-\text{AlO}_x-\text{I}-\text{Ag}$ при $t = 1,8–300$ К и возбуждении набором лазерных линий в диапазоне $356,4–568,4\text{ нм}$, а также спектры неупругого электронного туннелирования 4-пиридинкарбоксальдегида в описанной системе. Проведен анализ зависимости интенсивности КР 4-пиридинкарбоксальдегида при адсорбции на поверхности AlO_x при увеличении числа адсорбированных молекул 4-пиридинкарбоксальдегида. Отмечено, что молекулы 4-пиридинкарбоксальдегида на поверхности AlO_x в слоистой структуре образуют монослой адсорбера с разрывом связи $\text{C}=\text{O}$ альдегидной группы исходных молекул 4-пиридинкарбоксальдегида и стабилизацией поверхностного комплекса с функциональной группой $\text{O}-\text{C}-\text{O}$. Обсуждены механизмы УПКР пиридина, адсорбированного на коллоидных частицах Ag и молекул 4-пиридинкарбоксальдегида в слоистой структуре. Сделан вывод, что УПКР 4-пиридинкарбоксальдегида в слоистой структуре связано с возбуждением плазменных колебаний подложки, взаимодействующей с колебанием молекул адсорбера

58. Tsang J. C., Kirtley J. R. // *Solid State Commun.*, 1979, v. 30, P. 617–620.
59. Tsang J. C., Kirtley J. R., Bradley J. A. / *SERS and surface plasmons*. // *Phys. Rev. Lett.*, 1979, v. 43, P. 772–775.

УПКР и поверхностные плазмоны.

60. Van Duyne R. P. / *Laser excitation of Raman scattering from adsorbed molecules on electrode surfaces*. // *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, v. 4, ed. Moore C. B. (Academic Press., New York, 1979) P. 101–185.

Лазерное возбуждение КР молекулами, адсорбированными на поверхности электродов.

Обзор гипотетических методик УПКР.

61. Wood T. H., Klein M. V. // *J. Vac. Sci. Technol.*, 1979, v. 16, P. 459–461.
62. Маринюк В. В., Лазоренко–Маневич Р. М., Колотыркин Я. М. // *ДАН СССР*, 1980, т. 253, № 1, С. 155–159.

О роли адатомов металла в возникновении РКР света адсорбированным на Ag пиридином.

С помощью измерения соотношения интенсивностей стоксовых и антистоксовых линий КР жидкого и адсорбированного на Ag-электроде пиридина (1) определены энергия $h\nu_e = 1,9$ эв и полуширина $h\Gamma = 0,2$ эв полосы поглощения, ответственной за резонансное КР адсорбированного (1). Получены спектры электроотражения (ЭО) Ag в $1\text{н HClO}_4-0,1\text{н AgNO}_3$ в режиме модуляции (М) плотности тока i при нулевой постоянной составляющей i , обеспечивающем отклонения потенциала от равновесного не более 10 мВ. В спектре составляющей ЭО, сдвинутой по фазе на 90° относительно колебаний i , имеется положительный пик ЭО при энергии $h\omega = 1,9$ эв и $h\Gamma = 0,3$ эв. Сделан вывод, что этот пик вызван возбуждением электронного перехода с адатома Ag в металле, а спектр ЭО обусловлен только ЭМ концентрации адатомов. Совпадение $h\Gamma$ с $h\nu_e$ указывает, что этот переход обуславливает резонансное КР (1), образующего комплекса с адатомом Ag.

63. Маринюк В. В., Лазоренко–Маневич Р. М. / *Механизм возникновения аномально интенсивного КР при адсорбции на электроде*. // *Электрохимия*, 1980, т. 16, № 3, С. 332–339.
64. Мостовая Л. М. / *Исследование методом КР особенностей адсорбции ненасыщенных углеводородов на пленках Ni и Ag при низких температурах*. // *ИСАН СССР, Препринт*, 1980, № 13, 19 с.
65. Allen C. S., Schatz G. C., et.al. / *Tunable laser excitation profile of SERS from pyridine adsorbed on a copper electrode surface*. // *Chem. Phys. Lett.*, 1980, v. 75, № 2, P. 201–205.

Профили линий УПКР пиридина, адсорбированного на поверхности Cu-электрода, возбужденные перестраиваемым лазером.

Исследованы спектры КР ($1000–1600\text{ см}^{-1}$) пиридина, адсорбированного на поверхности медного электрода, при возбуждении излучением лазера на растворе родамина В в области $600–660\text{ нм}$. Обнаружено, что увеличение интенсивности линий КР молекул при адсорбции на неанодизированном электроде (в 10^4 раз) не связано с шероховатостью подложки. Анодизация электрода увеличивает интенсивность линий КР адсорбера еще в 10^2 раз. Построены профили возбуждения

линий КР адсорбированного пиридина. Отмечено увеличение интенсивности линий КР 1015 см^{-1} адсорбированного пиридина при длинноволновом возбуждении рассеяния. Сделан вывод, что аномальное увеличение интенсивности линий КР адсорбента имеет пороговый характер в зависимости от частоты возбуждающего света.

66. Aravind P. K., Metiu H. / **The enhancement of Raman and fluorescent intensity by small surface roughness. Changes in dipole emission.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1980, v. 74, № 2, P. 301–305.

Усиление КР и интенсивности флуоресценции при малой шероховатости поверхности. Изменение излучения диполя.

Проведен теоретический анализ зависимости интенсивности линий КР и полос флуоресценции адсорбированных молекул от степени шероховатости подложки. Предположено, что возбуждающее излучение индуцирует дипольный момент, в адсорбированных молекулах, величина, которого моделируется колебанием ядер адсорбента. Изложена схема решения уравнений Максвелла системы «адсорбент-адсорбер» в борновском приближении. Отмечено, что при определенной шероховатости подложки происходит возбуждение плазменных колебаний металлической подложки и увеличение излучающей способности индуцированного диполя. Показано, что максимальное излучающая способность индуцированного диполя наблюдается при шероховатости подложки с перепадами высот 20–50 Å. Сделан вывод, что интенсивность линий КР и полос флуоресценции адсорбента в значительной мере определяется эффективностью возбуждения плазменных колебаний в металлической подложке.

67. Atkinson G. F., Guzonas D. A., Irish D. E. / **Raman spectral studies at the silver surface of the Ag/KCl, pyridine electrode.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1980, v. 75, №3, P. 557–560.

Изучение спектров КР пиридина на поверхности Ag-электрода в системе Ag/KCl.

Исследованы спектры КР ($100\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) соединений, адсорбированных на поверхности Ag-электрода из р-ра электролита KCl/пиридин при возбуждении лазерными линиями 488,0 и 514,5 нм. Выполнен анализ изменения интенсивности линий КР 233, 1038, 1025, 1011, 1215, 1595, 3074 см^{-1} в зависимости от потенциала электрода и концентрации пиридина в р-ре. Предположено, что при потенциале электрода от 0 до $-0,7$ В происходит десорбция ионных пар пиридин- H^+ - Cl^- с поверхности электрода, причем центры адсорбции в этом случае заполняются комплексами пиридина и его радикалами, связанными водородными связями с молекулами H_2O с образованием мостиковых связей между молекулами H_2O и атомами Ag-подложки. Сделан вывод, что молекулы пиридина при адсорбции на Ag ориентируются параллельно поверхности адсорбента.

68. Benner R. E., Dornhaus R., Chang R. K., Laube B. L. / **Correlations in the Raman spectra of cyanide complexes adsorbed on Ag electrodes with voltammograms.** // *Surface Sci.*, 1980, v. 101, P. 341–347.

Корреляция спектров КР цианидных комплексов, адсорбированных на Ag электроде, с вольтамперограммами.

69. Benner R. E., Dornhaus R., Chang R. K., Laube B. L. // *Surface Sci.*, 1980, v. 101, P. 363–366.

70. Bilmann J., Otto A. / **Experimental evidence for a local mechanism of SERS.** // *The sixth Solid-Vacuum Interface Conf. Appl. of Advanced Surface spectroscopic Techniques Delft, 7–9 May, 1980. Appl. Surface Sci.*, 1980, v. 6, № 3–4, P. 356–361.

Экспериментальное свидетельство локального механизма УПКР, адсорбированных соединений.

Изучены спектры КР ($100\text{--}2300\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина и цианидных ионов, адсорбированных из водного раствора электролита ($0,1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$) на поликристаллической поверхности Ag-электрода при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Выполнены измерения интенсивности линий КР адсорбированных молекул пиридина и цианидных ионов в процессе адсорбции-десорбции при разных потенциалах электрода. Отмечено, что в спектрах КР адсорбированных молекул пиридина и цианидных ионов отсутствуют линии валентных колебаний связи О–Н и деформационных колебаний группы О–Н–О молекул электролита, отделенных от подложки монослоем молекул пиридина или цианидных ионов. Проведен сравнительный анализ локальной и нелокальной модели взаимодействия молекул пиридина и цианидных ионов с подложкой. Показано, что наблюдаемые изменения интенсивности линий КР молекул пиридина и цианидных ионов при адсорбции на Ag-электродах согласуются с выводами модели локальных взаимодействий этих молекул с центрами адсорбции металлической подложки.

71. Bilmann J., Kovacs G., Otto A. / **Enhanced Raman effect from cyanide adsorbed on a silver electrode.** // *Surface Sci.*, 1980, v. 99, № 1, P. 153–173.

УПКР цианида, адсорбированного на поверхности Ag-электрода.

Изучены спектры КР ($100\text{--}2500\text{ см}^{-1}$) ионов (CN^-) (1), адсорбированных на поверхности Ag-электродов при возбуждении излучения Ar-лазера мощностью 0,2 Вт. Интенсивная линия 2113 см^{-1} приписана валентным колебаниям

(1) в поверхностном комплексе $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$. Предположено, что окисление (1) на поверхности с образованием групп NCO происходит с переворачиванием ионов (1) и стабилизацией связи между атомами Ag и N. Обсуждены особенности процесса адсорбции (1) на поверхности Ag-электрода и напыленную подложку Ag. Показано, что увеличение интенсивности линий КР адсорбированного (1) (в 10^6 раз) связано с присутствием микронеровностей поверхности (размеры которых сопоставимы с размерами атомов Ag), при которых происходит нарушение правила сохранения момента в электрон-фотонных, электрон-электронных взаимодействиях и взаимодействия электронов с ионами (1) и резонансная активизация линий КР колебаний (1) с участием электронов металлической подложки.

72. Bobrov A. V., Kimelfeld J. M., Mostovaya L. M. Raman spectroscopic studies of chemisorbed unsaturated hydrocarbons on, nickel and silver films. // *Contributed papers from the XIVth European Congress on Molecular Spectroscopy, Frankfurt, Sept., 1979, Part 2. Mol. Struct.*, 1980, v. 60, P. 431–435.

Спектры КР хемисорбированных ненасыщенных углеводородов на пленках Ni и Ag.

Исследованы спектры КР ($1300\text{--}3200\text{ см}^{-1}$) молекул C_2H_4 , C_2H_2 и C_6H_6 , адсорбированных из газовой фазы на тонкие напыленные пленки Ag и Ni при $t = 80^\circ\text{K}$ и возбуждении лазерной линией $488,0\text{ нм}$ мощностью $0,15\text{ Вт}$. Зарегистрировано существенное ($\sim 100\text{ см}^{-1}$) уменьшение частот валентных колебаний связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{C}$ в C_2H_4 и C_2H_2 при адсорбции, тогда как смещение линий КР адсорбированных молекул C_6H_6 не обнаружено. Предположено, что при адсорбции C_2H_4 и C_2H_2 образуются поверхностные П-d-структуры адсорбера с атомами подложки, причем взаимодействие «адсорбент-адсорбер» в C_2H_4 сильнее, нежели в C_2H_2 . Хемисорбция C_6H_6 на исследованных подложках происходит посредством П – электронов адсорбера. Сделан вывод, что гибридизация атомов C в C_2H_4 и C_2H_2 при хемисорбции изменяется от sp^2 и sp до sp^3 и sp^2 соответственно.

73. Bradley E. B., Stensel J. M. Polarization of Raman modes of CO adsorbed on Ni(III). // *Ordering Two Dimensions. Proc. Int. Conf., Lake Geneva, Wisc., May 28–30, 1980. New York e.a., 1980, P. 255–257.*

Поляризация линий КР молекул CO, адсорбированных на Ni(III).

Получены поляризационные спектры КР ($40\text{--}2200\text{ см}^{-1}$) молекул CO, адсорбированных на поверхности Ni (111) из газообразной смеси $\text{CO}+\text{H}_2$ при возбуждении рассеяния лазерными линиями $488,0$ и $514,5\text{ нм}$ мощностью $1,5\text{ Вт}$. Исследованы изменения относительной интенсивности линий КР 81 и 2181 см^{-1} CO при бомбардировке подложки с адсорбером пучком ионов Ar^+ , а также при поверхностной адсорбции молекул O_2 на подложку при $t\text{-ре } 350^\circ\text{C}$. Отмечено, что наблюдаемые линии КР адсорбированных молекул CO исчезают только при полировке подложки. Предположено, что линия 81 см^{-1} соответствует решеточным колебаниям кристаллической углеводородной циклической структуры адсорбера. Сделан вывод, что молекулы CO образуют на поверхности адсорбера графитоподобные слои CO с высоким соотношением атомов C/H в структуре адсорбера.

74. Bunding K. A., Lombardi J. R., Birke R. L. Surface enhanced Raman spectra of methylpyridines. // *Chem. Phys.*, 1980, v. 49, № 1, P. 53–58.

УПКР метилпиридинов.

Получены спектры КР ($100\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) молекул 2, 3 и 4-метилпиридинов, адсорбированных на поверхности, Ag-электродов при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$, а также спектры водных, р-ров 2, 3 и 4-метилпиридинов. Обнаружено, что интенсивность линий КР 2, 3 и 4-метилпиридинов при адсорбции увеличивается в $10^4\text{--}10^6$ раз. Проведен колебательный анализ спектров, адсорбированных 2, 3 и 4-метилпиридинов. Выполнен расчет интенсивностей линий КР 2, 3 и 4-метилпиридинов для различных ориентаций молекул адсорбера относительно подложки. Показано, что наблюдаемое относительное увеличение интенсивности линий полно симметричных колебаний 2, 3 и 4-метилпиридинов согласуется с данными расчета при ориентации этих молекул относительно подложки на 0° , 60° и 120° соответственно. Предположено, что активизация линий неплоских колебаний 2, 3 и 4-метилпиридинов при адсорбции связано с большей поляризуемостью этих молекул в перпендикулярном к подложке направлении. Сделан вывод, что различия в степени увеличения интенсивности линий КР полно и неполносимметричных колебаний 2, 3 и 4-метилпиридинов могут быть интерпретированы в рамках модели адсорбции молекул под большим углом ($> 45^\circ$) к подложке и противоречат теории обратного поляризующего действия адсорбента на адсорбер.

75. Bunding K. A., Birke R. L., Lombardi J. R. The surface enhanced Raman spectrum of 2,6-lutidine. // *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 54, № 1, P. 113–121.

УПКР 2,6-лутидина.

Получены спектры КР ($200\text{--}300\text{ см}^{-1}$) молекул 2,6-лутидина, адсорбированных на поверхности Ag-электродов, а также водных р-ров 2,6-лутидина при возбуждении лазерными линиями $488,0$ и $514,5\text{ нм}$. Проведен анализ измене-

ния частот и относительных интенсивностей линий КР 2,6-лутидина при адсорбции. Отмечено расщепление ряда линий валентных колебаний связей С–Н метильных групп в спектре адсорбированного 2,6-лутидина. Обсуждены механизмы адсорбции 2,6-лутидина на разных кристаллических поверхностях Ag. Предположено, что стабилизация связей Ag–N на поверхностях (100) и (110) электродов может быть выполнена только при значительном искажении конфигураций металлических групп вследствие адсорбции на шероховатой поверхности адсорбера, причем длина слабо ковалентной связи Ag–N в этом случае составляет $\approx 2,5$ Å, тогда как адсорбция на поверхности (111) Ag не связана с определенным уровнем макроскопических шероховатостей подложки.

76. Bunding K. A., Birke R. L., Lombardi J. R. // *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 54, P. 448–452.

77. Bush J. A., Cohen D. K., Scherkoske K. D., Sori S. O. Measurement of roughness induced wavelength corrections to the surface-plasmon resonance in silver. // *Opt. Soc. Am.*, 1980, v. 70, № 8, P. 1020–1023.

Измерение поправок к длине волны резонансной поверхностным плазмонам в пленке Ag от степени шероховатости.

При комнатной тем-ре исследована спектральная и угловая зависимость рассеяния и поглощения света в видимой области поверхностными плазмонами в плитках Ag с различной шероховатостью. Пленки Ag (толщина 0,5 мк) нанесли на стеклянную подложку, покрытую предварительно слоем CaF_2 (0,05–0,3 мк). Установлено, что увеличение толщины слоя CaF_2 монотонно увеличивает высоту шероховатости на поверхности пленки Ag. Обнаружено, что с ростом высоты шероховатостей наблюдаемое значение резонансной частоты поверхностных плазмонов смещается в сторону меньших энергий. На основании существующей теории проведены модельные вычисления спектров отражения пленок Ag для различных значений высоты шероховатостей.

78. Cahyun M. R. V. / *Aspects of Bonding in Silver Clusters.* // *Growth and Prop. Metal Clusters: Appl. Catal. and Photogr. Process. Proc. 32nd Int. Meet. Soc. Chem. Phys. Villeurbanne, Sept., 1979, Amsterdam e.a. 1980, P. 379–385.*
Вопросы связывания в Ag кластерах.

На основе общих методов термодинамики и квантовой химии рассчитаны энергии связи для присоединения атома Ag к уже существующей малой группе атомов Ag при разных размерах последней. Получена также зависимость устойчивости кластеров к окислению от числа атомов в них при двух возможных вариантах механизма Мотта и Митчела, причем в обоих случаях зависимость немонотонна, но общий ее ход в дух случаев зеркален. Определена вероятность образования добавочного атома Ag за счет электрона, переданного проявителем, и на этой основе даны оценки селективности проявления при разной величине Ag-кластеров, а также линии, размеров центра проявления.

79. Chen C. Y., Burstein E. Giant Raman scattering by molecules at metal-island films. // *Phys. Rev. Lett.*, 1980, v. 45, № 15, P. 1287–1291.

УПКР молекулами на металлических островковых пленках.

Развита теоретическая модель КР молекул, адсорбированных на Ag-пленках. Предположено, что молекулы адсорбера могут быть моделированы вращательно-симметричными эллипсоидами с размерами, значительно уступающими длине волны возбуждающего света и однозначно ориентированными по отношению к подложке. Получены выражения для интенсивности линий КР адсорбированных молекул. Показано, что аномальное увеличение интенсивности линий КР адсорбера связано с резким увеличением напряженности электрического поля в приповерхностной области при возбуждении поперечных коллективных колебаний электронов металлической подложки световым полем, а также вследствие возникновения значительных дипольных моментов, индуцированных в подложке кулоновским полем возбужденных молекул адсорбера.

80. Cooney R. P., Mahoney M. R., Howard M. W. Intense Raman spectra of surface carbon and hydrocarbons on silver electrodes. // *Chem. Lett.*, 1980, v. 76, № 3, P. 448–452.

Интенсивные спектры КР поверхностных углерода и гидроуглерода на Ag-электродах.

Изучены спектры КР (1000–3000 см^{-1}) углерода (1) и углеводородов (2), адсорбированных на поверхности Ag-электродов из водного р-ра электролита при потенциале $-0,2$ В и возбуждении набором лазерных линий в диапазоне 632,8–457,9 нм. Идентифицированы линии колебаний (1) в разупорядоченной твердой фазе и слоев графита, адсорбированных на Ag-электроде (≈ 1360 и ≈ 1580 см^{-1} соответственно). Построены профили возбуждения линий КР адсорбированного (1). Отмечено резкое увеличение интенсивности линий КР(1) при длинноволновом возбуждении. Исследована кинетика диффузии (1) с поверхности Ag-электрода. Отмечено, что скорость адсорбции молекул (1) меньше скорости образования этих молекул на поверхности электрода. Сделан вывод, что увеличение интенсивности линий КР адсорбера зависит от величины эффективной поверхности слоев (1) на электроде.

81. Cotton T. M., Schultz S. G., Van Duyne R. vP. // J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, P. 7960–7962.
82. Creighton J. A. Raman spectroscopy of adsorbates at metal surfaces. // Vibr. Spectrosc. Adsorbates. Berlin e.a., 1980, P. 145–164.

Спектроскопия КР адсорбированных на металлических поверхностях.

Дан обзор работ по исследованию спектров КР молекул, адсорбированных на металлических поверхностях. Проведено сопоставление информационных возможностей методов спектроскопии энергетических потерь электронов, оже и фотоэлектронной спектроскопии, масс-спектрометрии вторичных ионов, спектроскопии КР адсорбированных соединений. Отмечено, что резонансное увеличение интенсивности линий КР молекул при адсорбции не связано с требованием равенства частоты полосы электронного поглощения адсорбента, а обусловлено рассеянием в приповерхностном монослое. Обсуждены перспективы использования явления активизации линий КР адсорбированных молекул для исследования свойств металлических поверхностей. Сделан вывод о необходимости развития теоретических моделей для описания особенностей адсорбции молекул на поверхности при различных потенциалах и меры шероховатости подложки.

83. Dilella D. P., Bohin A., Lipson R. H., McBreen P., Moscovits M. Enhanced Raman spectroscopy of CO adsorbed on vapour deposited silver. // J. Chem. Phys., 1980, v. 73, № 9, P. 4282–4295.

УПКР молекул СО, адсорбированных на поверхности Ag, осажденного из газовой фазы.

Получены поляризационные спектры КР ($80\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) молекул СО, адсорбированных на поверхности пленок Ag, осажденных из газовой фазы при $t^\circ = 11\text{ К}$, при возбуждении излучениями Ag^+ -лазера и лазера на растворе родамина – 6 Ж. Идентифицированы линии валентных колебаний молекул СО в монослое на подложке адсорбента и в последующих слоях адсорбента. Отмечено, что интенсивность линий КРСО в приповерхностном слое в 10^6 раз больше интенсивности линий КРСО в остальной части пленки адсорбента. Развита модель взаимодействия молекул СО с Ag-подложкой. Предположено, что молекулы СО и иррегулярные дефекты поверхности адсорбента образуют кластерные соединения, в которых стабилизируются электронные состояния с участием электронов проводимости подложки и электронов молекул СО, причем активизация линий КРСО при адсорбции обусловлена резонансом возбуждающего излучения с энергетическими состояниями кластерного соединения.

84. Dornhaus R., Long M. B., Benner R. E., Chang R. K. Time development of SERS from pyridine, pyrimidine, pyrazine and cyanide adsorbed on Ag-electrodes during an oxidation–reduction cycle. // Surface Sci., 1980, v. 30, № 1, P. 240–262.

Временная зависимость УПКР пиридина, пиримидина, пиазина и цианида, адсорбированных на Ag-электродах, в течение окислительно-восстановительного цикла.

Исследована кинетика изменения интенсивности линий КР молекул пиридина, пиримидина, пиазина и цианида, адсорбированных на поверхности Ag-электродов, в течение 0–25 сек. в процессе окислительно–восстановительного цикла в р-ре электролита при возбуждении рассеяния лазерной линией 514,5 нм и регистрации сигнала с помощью оптического многоканального анализатора. Обсуждены механизмы интенсификации линий КР перечисленных адсорбентов. Обнаружено, что резкое увеличение интенсивности линий КР колебаний аминных групп адсорбентов наблюдается при восстановлении малого количества молекул AgCl, образованных в процессе окисления в растворах амин/KCl. Показано, что интенсивность, полуширина и частота линий КР адсорбента зависит от величины потенциала на электродах в р-ре электролита. Причем наибольшие изменения характеристик колебательных линий адсорбента отмечены для пиридина и пиримидина.

85. Dornhaus R., Benner R. E., Chang R. K. / Surface plasmon contribution to SERS. // Non-Traditional Approaches to the study of the solid-electrolyte Interface, Proc. Int. Conf. Showmass., Colo, 24–27, sept., 1979. Surface Sci., 1980, v. 101, № 1–3, P. 367–373.

Вклад поверхностных плазмонов в УПКР.

Получены спектры КР ($200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) изоникотиновой кислоты, 4-нитробензойной кислоты и 4-аминобензойной кислоты, адсорбированных на пленках Ag, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм мощностью 0,05 Вт. Детально описана методика возбуждения поверхностных плазмонов в пленке Ag при нанесении ее на поверхность согласующей призмы и изменения угла падения лазерного пучка. Проведено сопоставление интенсивности линий КР адсорбента при толщине металлической подложки 5 и 57 нм. Отмечено, что для подложки 7 нм возможно прямое возбуждение плазмонных колебаний, вследствие чего интенсивность линий КР адсорбента увеличивается в ~ 10 раз, тогда как для подложки Ag толщиной 57 нм зарегистрировано более резкое увеличение интенсивности линий КР адсорбента. Пред-

положено, что различие эффективности Ag-подложек разной толщины связано с изменением структуры поверхности или модификацией центров хемисорбции молекул при вариации толщины металлического слоя.

86. Dornhaus R., Chang R. K. / **Comments on the 210–243 cm⁻¹ mode in SERS from the pyridine-Ag system.** // *Solid State Commun.*, 1980, v. 34, № 10, P. 811–815.

Замечания относительно полосы 210–243 см⁻¹ УПКР в системе пиридин-Ag.

Изучены спектры КР (80–1200 см⁻¹) молекул пиридина, адсорбированного на поверхности Ag-электродов при возбуждении лазерной линией 514,5 нм мощностью 0,05 Вт. Проведен анализ изменения интенсивности линий пиридина в области 80–300 см⁻¹ при вариации напряжения на электродах в системе пиридин/Ag/KCl. Предположено, что эффективность коадсорбции ионов галогенов (Cl, Br, I) с образованием поверхностных групп AgHal в значительной мере определяется числом заполненных центров поверхности, причем частота характеристических линий 210–243 см⁻¹ резко зависит от типа атомов галогена. Отмечено, что интенсивность линий 1008 см⁻¹ адсорбированного пиридина и линий 210–243 см⁻¹ не связана с валентными колебаниями между атомами Ag подложки и атомами N пиридина, также не может быть отнесена к валентным колебаниям остаточных групп AgCl. Сделан вывод, что линия 210–243 см⁻¹ соответствует колебанию связи между пиридином и ионами галогенов, совместно адсорбированных на металлической подложке.

87. Efrima S., Metiu H. / **Surface induced resonant Raman scattering.** // *Surface Sci.*, 1980, v. 92, № 2–3, P. 417–432. **Резонансное КР, активированное поверхностью.**

Теоретически исследовано явление увеличения интенсивности линий КР молекул при адсорбции на металлических поверхностях. Отмечена не эффективность, моделирования адсорбированной молекулы точечным диполем при сопоставимых длинах волн возбуждающего света и расстояния между адсорбером и подложкой. Предположено, что взаимодействие адсорбера с подложкой требует учета поляризуемости каждой связи и величины индуцированного дипольного момента адсорбера. Показано, что поляризация металлической подложки должна определяться с помощью диэлектрических постоянных с пространственной дисперсией. Модель увеличения интенсивности линий КР адсорбера включает описание взаимодействия между индуцированным диполем адсорбера и подложкой, с образованием электронно-дырочных пар, причем лучшее согласие теоретических и экспериментальных значений интенсивности линий КР достигается при учете кулоновских взаимодействий между электронами металлической подложки.

88. Efrima S., Metiu H. / **Vibrational frequencies of a chemisorbed molecule. The role of the electrodynamic interactions.** // *Surface Sci.*, 1980, v. 92, № 2–3, P. 433–452.

Колебательные частоты хемисорбированной молекулы: роль электродинамических взаимодействий.

Развита теоретическая модель для описания электродного взаимодействия между хемисорбированной двухатомной молекулой и металлической подложкой. Показано, что распределение заряда в адсорбированной молекуле не может быть представлено в виде точечного диполя и требует учета электронной поляризуемости связей адсорбера, причем энергия взаимодействия адсорбера с подложкой в этом случае не зависит от параметров экранирующего слоя Тома-са-Ферми. Предположено, что равновесная конфигурация адсорбированной молекулы устанавливается в процессе ее электродинамических взаимодействий с подложкой, приводящих к изменению частоты валентных колебаний этой молекулы. Отмечено, что для полярных и неполярных типов молекул СО изменение частоты колебаний происходит в высоко и низкочастотной области соответственно. Сделан вывод, что эффективность электродинамических взаимодействий адсорбера с подложкой в решающей степени зависит от пространственного распределения зарядов адсорбера по отношению к подложке.

89. Erdheim G. R., Birke R. L., Lombardi J. R. **Surface enhanced Raman spectrum of pyrazine observation of forbidden lines at the electrode surface.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1980, v. 69, № 3, P. 495–498.

УПКР пиразина, наблюдение запрещенных линий при адсорбции на поверхности электрода.

Исследованы спектры КР (200–3100 см⁻¹) пиразина, адсорбированного на поверхности Ag-электродов при возбуждении лазерной линией 488,0 нм. Проведено сопоставление колебательных спектров пиразина в водном растворе и адсорбированного на Ag-электродах. Отмечено, что все линии пиразина, наблюдаемые в спектре р-ра, сохраняются при осаждении пиразина на поверхность электродов, причем интенсивность колебательных линий при этом изменяется в 3–4 раза. Ряд дополнительных линий в спектре адсорбированного пиразина сопоставлен антисимметричным валентным колебаниям пиразина не активным в спектре изолированных молекул. Предположено, что при адсорбции молекул пиразина происходит понижение симметрии этих молекул от D_{2h} до C_{2v} вследствие взаимодействия пиразина с дискретными центрами адсорбции подложки.

90. Erven K. M., Koglin E., Sequaris J. M., Valenta P., Nurnberg H. W. // *J. Electroanal. Chem.*, 1980, v. 114, P. 179–194.
91. Furtak T. E., Trott G., Loo B. H. / *Enhanced light scattering from the metal/solution interface: chemical origins. // Non Traditional Approaches to the study of the solid-electrolyte Interface, Proc. Int. Conf. Showmass., Colo, 24–27, sept., 1979. Surface Sci.*, 1980, v. 101, № 1–3, P. 374–380.

УПКР на границе раздела металл/раствор: роль химических реакций.

Получены спектры КР пиридина и ионов CN^- , адсорбированных на поверхности на (110) электродов Ag и подложки Au при возбуждении лазерной линии 514,5 нм. Детально изучена зависимость интенсивности линий КР адсорбированных молекул пиридина и ионов CN^- от величины потенциала электрода. При адсорбции пиридина на поверхности Au с определенным числом Ag (менее монослоя), выполнена оценка числа заполненных центров адсорбции, которое соответствует наблюдаемому увеличению интенсивности линий КР пиридина. Предположено, что при адсорбции CN^- на металлической подложке стабилизируется 2 формы адсорбента, причем только одна форма рассеивает излучение с аномально высокой эффективностью. Сделан вывод, что аномальное увеличение интенсивности линий КР адсорбированных молекул обусловлено образованием химических связей между адсорбентом и металлической поверхностью.

92. Furtak T. E., Reyes J. / *A critical analysis of theoretical models for the giant Raman effect from adsorbed molecules. // Surface Sci.*, 1980, v. 93, № 2–3, P. 351–382.

Критический анализ теоретических моделей явления УПКР адсорбированных молекул.

Дан обзор современных теорий КР молекул, адсорбированных на металлических поверхностях. Обсуждены исходные предпосылки и методы расчета аномально высокой интенсивности линий КР адсорбированных молекул. Отмечено, что при сопоставимых размерах адсорбированных молекул и расстояниях между адсорбентом и подложкой все варианты теории должны учитывать перераспределение зарядов в молекуле и подложке. Предположено, что взаимодействие молекул адсорбента с металлической подложкой могут быть разделены на кулоновские взаимодействия и специфические электронные взаимодействия, которые обусловлены гибридизацией орбиталей молекул с энергетическими состояниями металла, а также процессами, переноса заряда в этих системах. Показано, что детальная теория явления оперирует понятиями парных электронно-дырочных возбуждений и описывает коллективные взаимодействия в системе «адсорбент-адсорбер». Сделан вывод, что модификация теории КР адсорбированных молекул требует исследования зависимости интенсивности линий КР адсорбента от частоты возбуждающего света.

93. Furtak T. E., Kester J. / *Do metal alloys work as substrates for surface enhanced Raman spectroscopy? // Phys. Rev. Lett.*, 1980, v. 45, P. 1652–1655.

Металлические сплавы в качестве подложки для УПКР?

94. Genack A. L., Weitz D. A., Gramila T. J. Very low frequency SERS. // *Non Traditional Approaches to the study of the solid electrolyte Interface, Proc. Int. Conf. Showmass., Colo, sept., 1979. Surface Sci.*, 1980, v. 101, № 1–3, P. 381–386.

УПКР адсорбированных молекул в области предельно малых частот.

Исследованы спектры КР ($5\text{--}35\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина и пиразина, адсорбированных на поверхности Ag-электродов при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Отмечено, что интенсивность линии 8 см^{-1} в спектре адсорбированного пиридина в ~20 раз превышает интенсивность линий 1008 см^{-1} в аналогичных условиях. Обсуждена зависимость интенсивности низкочастотных линий в спектрах, адсорбированных пиридина и пиразина от температуры ($2\text{--}300\text{ °K}$) и разности потенциалов в р-ре электролита. Предположено, что вращательные степени свободы пиридина и пиразина трансформируются при адсорбции в либрационные колебания этих молекул, с участием молекул электролита и атомов подложки. Показано, что интенсивность низкочастотных линий в спектре КР адсорбированных пиридина и пиразина зависит от ориентации этих молекул на подложке. Сделан вывод, что наблюдаемые высококачественное смещение линий КР адсорбента, с ростом частоты возбуждающего света, обусловлено резонансным характером рассеяния в системе «адсорбент-адсорбер».

95. Gersten J. J. / *The effect of surface roughness on SERS. // J. Chem. Phys.*, 1980, v. 72, № 10, P. 5779–5780.

Влияние шероховатости поверхности на УПКР.

В дипольном приближении изложены элементы теории КР молекул, адсорбированных на шероховатой металлической поверхности. Предположено, что молекулы адсорбента могут быть моделированы сферическими частицами с заданной поляризуемостью, а подложка является идеальным проводником и состоит из набора эллипсоидов, причем молекулы адсорбента фиксированы вдоль главной оси эллипсоидов на заданном расстоянии. Получены выражения для электростатического потенциала подложки в вершинах модельных эллипсоидов, индуцированных в эллипсоидах дипольных моментов и полного дипольного момента системы «адсорбент-адсорбер». Обнаружено,

что при малых величинах констант затухания интенсивность линий КР молекул адсорбента определяется чисто геометрическими соотношениями в системе «адсорбент-адсорбер». Обнаружены варианты изложенной теории в случае адсорбции на подложке с не идеальной проводимостью.

96. Gersten J.J. / Rayleigh, Mie and Raman scattering by molecules adsorbed on rough surfaces. // J. Chem. Phys., 1980, v. 72, № 10, P. 5780–5781.

Рэлеевское, Ми и КР молекулами, адсорбированными на шероховатых поверхностях.

В рамках полуклассической теории исследованы относительные вариации интенсивности линий КР молекул, адсорбированных на шероховатых металлических подложках, связанные с вкладом индуцированного дипольного момента и степенью шероховатости адсорбента. Получены выражения для сечений рэлеевского рассеяния и рассеяния Ми в системе с идеально проводящей подложкой. Отмечено, что соотношение вкладов рэлеевского и КР в системе «адсорбент-адсорбер» зависит от величины поляризуемости и постоянной затухания молекул адсорбера. Выполнено сопоставление значений полных индуцированных электрического и магнитного дипольных моментов в молекулах адсорбера при моделировании шероховатой поверхности набором эллипсоидов. Сделан вывод, что вторичное излучения в системе «адсорбент-адсорбер» позволяет экспериментально определить роль микронеровностей подложки в увеличении интенсивности линий КР адсорбированных молекул.

97. Gersten J., Nitzan A. / Electromagnetic theory of enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on rough surfaces. // J. Chem. Phys., 1980, v. 73, № 7, P. 3023–3037.

Электромагнитная теория УПКР молекулами, адсорбированными на шероховатых поверхностях.

Представлена макроскопическая теория эффекта аномального усиления сечения КР молекулами, адсорбированными на шероховатых металлических поверхностях. Рассмотрено три основных механизма усиления-взаимодействие молекулы с ее электростатическим изображением, эффект «громоотвода», приводящий к усилению локального поля, действующего на молекулу, и резонансное взаимодействие электронных состояний с поверхностными плазмонами металла. Использована модель шероховатой поверхности, предлагающая наличие выпуклых полусфер на плоскости. Расчеты показывают, что при наиболее благоприятном выводе параметров увеличения сечения может достигать 10^4 . Однако с учетом усреднения неровностей реальная оценка ожидаемого усиления составляет 10^4 – 10^6 , что находится в согласии с экспериментальными результатами. Отмечено, что эффекты взаимодействия с электростатическим изображением могут иметь заметную величину, только при расстоянии молекулы от поверхности менее 5 Å.

98. Girlando A., Gordon J. G., Heitmann M. D., Philpott M. R., Seki H., Swalen J. D. / Raman spectra of molecules on metal surfaces. // Non-Traditional Approaches to the study of the solid-electrolyte Interface, Proc. Int. Conf. Showmass., Colo, sept., 1979. Surface Sci., 1980, v. 101, № 1–3, P. 417–424.

Спектры КР молекул на металлической поверхности.

Исследованы спектры КР (180 – 3100 см $^{-1}$) молекул пиридина, хинолина, изохинолина и акридина, адсорбированных на голографических металлических решетках на поверхности Ag-электродов при возбуждении лазерными линиями в диапазоне $457,9$ – 800 нм. Изучены параметры голографических решеток и описана методика их образования на Ag-электродах. Построен профиль возбуждения линий КР 1008 и 1037 см $^{-1}$ пиридина. Отмечено, что максимумы профилей возбуждения перечисленных линий расположены в области 650 – 750 нм. Предположено, что определенное увеличение интенсивности линий КР адсорбера связано с возбуждением поверхностных плазмонных колебаний подложки, а также с образованием поверхностных комплексов с полосами электронного поглощения в видимой области спектра. Показано, что метод КР может быть применен для определения ориентации и концентрации молекул адсорбера на металлической поверхности.

99. Girlando A., Philpott M. R., Heitmann M. D., Swalen J. D., Santo R. / Raman spectra of thin organic films enhanced by plasmon surface polaritons on holographic metal gratings. // Chem. Phys. 1980, v. 72, № 9, P. 5187–5191.

Спектры КР тонких органических пленок, усиленные поверхностными поляритонами на голографических металлических решетках.

Исследованы изменения интенсивности линий КР полистирола, нанесенного на голографическую Ag-решетку, в зависимости от значения угла падения ϕ возбуждающего лазерного пучка ($\lambda = 457,9$ нм) на подложку. Обнаружено, что максимальная интенсивность сигнала КР адсорбера достигается при значениях ϕ , соответствующих возбуждению поверхностных плазмонных колебаний в металлической подложке. Обсуждены корреляции между величиной интенсивности сигнала КР и эффективностью возбуждения поляритонных колебаний металлического адсорбента. Предположено, что наблюдаемое увеличение интенсивности линий в нерезонансных спектрах КР полистирола

может быть использовано для исследования структуры тонких пленок полистирола. Сделан вывод, что применение машинного анализа спектров КР полистирола позволит получить спектры рассеяния пленок с толщиной, не превышающей толщину монослоя исследуемого соединения.

100. Heritage J. P., Allara D. L. / **Surface picosecond Raman gain spectra of a molecular monolayer.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1980, v. 74, № 3, P. 507–510.

Спектры УПКР молекулярного монослоя в пикосекундном диапазоне.

Получены спектры УПКР монослоя пара-нитробензойной кислоты (1), хемисорбированной на подложке окиси Al, и возбуждаемой цугом импульсов пикосекундной длительности ($\Delta t \sim 8$ псек) лазера на красителе, синхронно накачиваемого импульсными излучениями аргонового лазера с синхронизированными модами. Амплитуда импульсов лазера на красителе была модулирована с частотой 10,7 МГц с помощью электрооптического модулятора, установленного перед образцом (1). В качестве окрашивающего излучения использован более длинноволновый световой пучок 2-го лазера на красителе, импульсы которого синхронизированы с импульсами накачки и вводятся в систему через регулируемую задержку. Проведено сопоставление спектров КР монослоя (1) и объемного образца аналогичного состава. Идентифицированы линии колебаний хемисорбированных молекул (1) и более НЧ-линии продуктов фотохимических разложений (1). Сделан вывод, об эффективности исследования адсорберов на отражающих подложках методом УПКР, при котором достигается высокая чувствительность.

101. Heritage J. P. **Surface picosecond Raman gain spectra of a molecular onolayer and ultrathin films.** // *Picosecond Phenomena 2, Proc. 2nd Int. Conf. Cape Cod. Mass., 1980, Berlin e.a., 1980. P. 343–347.*

Пикосекундные спектры УПКР молекулярного монослоя и ультратонких пленок.

Методом спектроскопии УПКР с высоким спектральным разрешением измерены спектры КР ультратонких молекулярных пленок и монослоев, химически осажденных на поверхности окиси алюминия. Возбуждение исследуемых объектов осуществлялось двумя синхронизированными лазерами по схеме, аналогичной схемам активной спектроскопии КР, причем из пучков (луч лазера «накачки») моделировался ВЧ-сигналом (~ 10 МГц), что приводило к соответствующей модуляции интенсивности (огibaющей) импульсов полезного сигнала (стоксовой компоненты). Применение синхронного детектирования при этой схеме регистрации существенно улучшает соотношение сигнал/шум. Приведен ряд примеров спектров УПКР изменений при сканировании частоты одного из лазеров в пленках и монослоях по схеме на пропускание. Разработанный метод удобен при работе с гладкими прозрачными диэлектрическими подложками и позволяет регистрировать спектры КР с соотношением сигнал/шум 100:1. Указана возможность применения метода для случая сильноотражающих подложек.

102. Hilton P. R., Oxtoby D. W. / **Surface enhanced Raman spectra. A critical review of the image dipole dascrption.** // *Chem. Phys.* 1980, v. 72, № 12, P. 6346–6348.

Критический анализ модели изображения диполя при описании УПКР.

Проведен теоретический анализ явления увеличения интенсивности линий КР пиридина, адсорбированного на поверхности Ag-подложки. В рамках модели отраженного диполя выполнена оценка изменения эффективной поляризуемости α эфф. молекул адсорбера при отражении в металлической подложке точечного диполя адсорбера и зеркальном воспроизведении наведенного диполя в молекулах адсорбера. Показано, что удовлетворительное согласие теоретических и экспериментальных значений интенсивности линий КР адсорбированных молекул наблюдается при использовании формализма асимптотической теории при аномально малых расстояниях между подложкой и адсорбером. Рассчитаны значения α эфф водородного атома около зеркальной поверхности. Отмечено, что расчет α эфф по методу самосогласованного поля Хартри–Ф, для критических расстояний между адсорбером и подложкой приводит к аномально малому увеличению интенсивности линий КР адсорбера.

103. Howard M. W., Cooney R. P. McQuillan A. J. / **The origin of intense Raman spectra from pyridine at silver electrode surfaces: the role of surface carbon.** // *J. Raman Spectr.*, 1980, v. 9, № 4, P. 273–278.

Причина усиления КР пиридина, адсорбированного на поверхности Ag-электродов: роль поверхностных атомов углерода.

Исследованы спектры КР (800^{-1} – 800 см $^{-1}$) пиридина, адсорбированного на поверхности полированных Ag-электродов из 0,1 М KCl (или KF) водных растворов при возбуждении лазерной линией 514,5 нм мощностью 0,15 Вт. Обнаружено, что интенсивность линий КР пиридина резко увеличивается при адсорбции на поверхности Ag-электродов, покрытых графитом. Отмечена идентичность зависимости интенсивности линий КР 1008 см $^{-1}$ пиридина и 1595 см $^{-1}$ графита от величины потенциала на электроде. Предположено, что молекулы пиридина обра-

зуют ассоциаты с поверхностными атомами углеода-графита на электродах. Линия 1025 см^{-1} приписана колебанию комплекса Ag-пиридин. При сопоставлении спектров КР молекул пиридина, адсорбированных на Ag-электродах из р-ра электролита и газовой фазы сделан вывод, что прочность связи молекул пиридина с металлической подложкой превосходит прочность связи между пиридином и атомами углеродаграфита на Ag-электродах.

104. Jha S.S., Kirtley J.R., Tsang J.C. / **Intensity of Raman scattering from molecules adsorbed on a metallic grating.** // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1980, v. 22, № 8, P. 3973–3982.

Интенсивность КР молекулами, адсорбированными на металлической решетке.

Вычислена интенсивность стоксового КР сложными молекулами, адсорбированными на шероховатой металлической поверхности. Предполагается, что шероховатая поверхность может быть представлена как наложение синусоидальных решеток, период и амплитуда, которых значительно меньше длины волны света. Показано, что в результате резонансного взаимодействия световой поляризации с поперечными световыми плазмонами возможно существенное увеличение сечения поверхностного КР. Рассмотрено два основных механизма увеличения интенсивности КР, проведено сопоставление их относительной эффективности.

105. **Surface-enhanced Raman effect.** // *Phys. Today*, 1980, v. 33, № 4, P. 18–20.

Эффект УПКР.

Обзор последних работ, посвященных исследованию адсорбированных соединений методом КР. Отмечено, что интенсивность линий КР молекулярного моно слоя, адсорбированного на металлической поверхности, в $\sim 10^6$ раз превышает интенсивность линий аналогичных колебаний свободных молекул в конденсированной фазе. Показано, что величина микронеровностей подложки адсорбера, в этом случае составляла 500–100 ангстрем. Проведен сравнительный анализ увеличения интенсивности линий КР молекул при адсорбции на Ag, Cu и Au. Обнаружено, что увеличение интенсивности линий КР адсорбера сопровождается активизацией бесструктурной фоновой подставки в спектрах и существенно определяется оптическими свойствами адсорбера и степенью шероховатости подложки. Сделан вывод, что суммарная активизация линий КР адсорбера, связана с образованием зеркального дипольного слоя в системе адсорбент-адсорбер, резонансной активизацией линий КР адсорбера и механизмом взаимодействия возбуждающего излучения с плазмонными колебаниями металлической подложки.

106. Kerker M., Siiman O., Bumm L. A., / Wang D.S. **SERS of citrate ion adsorbed on colloidal silver.** // *Appl. Opt.*, 1980, v. 19, № 19, P. 3253–3255.

УПКР цитратного иона, адсорбированного на коллоидном Ag.

Исследованы спектры КР ($200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) водных растворов цитрата натрия при концентрации 1,37М и возбуждении лазерными линиями в области 406,7–647,5 нм, а также молекул цитрата натрия, адсорбированных на коллоидных частицах Ag, образовавшихся в исходном растворе при введении NaNO_3 . Обнаружено относительное увеличение линий КР аниона цитрата натрия в 10^5 раз при адсорбции на поверхности коллоидных частиц Ag. Обнаружены изменения значений частот и степени деполяризации, соответствующих линий аниона цитрата натрия при адсорбции. Показано, что величина относительного увеличения интенсивности линий КР аниона цитрата натрия резко зависит от длины волны возбуждающего света и достигает максимальных значений при возбуждении в длинноволновой области спектра. Предположено, что анионы цитрата натрия хемосорбируются на поверхности коллоидного Ag, причем данные колебания анализа спектров цитрата натрия свидетельствует о неэквивалентности связей карбоксильных групп с подложкой или взаимодействии колебаний этих групп.

107. Kerker M., Wang D. S., Chew H. / **SERS by molecules adsorbed at spherical particles.** // *Appl. Opt.*, 1980, v. 19, № 19, P. 3373–3383.

УПКР молекулами, адсорбированными на сферических частицах.

Развита теория КР адсорбированными молекулами для модели, описывающей подложку в виде набора сферических частиц и представления адсорбера классическим электрическим диполем. Предположено, что молекулы адсорбера находятся в поле, возбуждающей световой волны и отраженного поля подложки, причем вклад членов взаимодействия между диполем и сферической частицей подложки пренебрежительно мал. Отмечено, что данная модель удовлетворительно описывает увеличение интенсивности линии КР 1010 см^{-1} пиридина в 10^6 раз при адсорбции на подложке Ag с размерами микронеровностей много меньше длины волны возбуждающего света. Получены выражения для углового распределения интенсивностей и поляризационных соотношений в спектрах КР адсорбера, которые зависят от размера поверхностных частиц, расстояние между адсорбером и подложкой, длины волны возбуждающего света и метало-аккумуляции адсорбера на подложке.

108. Kerker M., Wang D. S., Chew H. / SERS by molecules adsorbed at spherical particles: errata. // *Appl. Opt.*, 1980, v. 19, № 24, P. 4159–4174.

УПКР молекулами, адсорбированными на сферических частицах: исправление.

Предположена модель расчета сечения КР молекулами, находящимися вблизи поверхностных металлических сфер малого радиуса. Рассеивающаяся молекула рассматривается как диполь, находящийся в поле падающего излучения и излучения, рассеянного сферой. Оценка, выполненная для молекул пиридина, адсорбированных на поверхности сферических частиц Ag, с размерами много меньше длины волны света, для колебания 1010 см^{-1} предсказывает увеличение сечения рассеяния на 6 порядков по сравнению с раствором, при использовании возбужденного света и расстояния рассеивающих молекул от поверхности сферы. Предсказана возможность аналогичного усиления интенсивности люминесценции молекул, адсорбированных на металлических поверхностях большой кривизны.

109. Kirtley J. R., Jha S. S., Tsang J. C. // *Solid State Commun.*, 1980, v. 35, P. 509–512.
110. Koglin E., Sequaris J. M., Valenta. // *J. Molec. Struct.*, 1980, v. 60, P. 421–425.
111. Kotz R., Yeager E. // *J. Electroanal. Chem.*, 1980, v. 111, P. 105–110.
112. Kotz R., Yeager E. // *J. Electroanal. Chem.*, 1980, v. 113, P. 113–125.
113. Krasser W., Fadini A., Renouprez A. J. / The vibrational spectra of chemisorbed carbon monoxide and ethylene. // *Contributed Papers from the XIVth European Congress on Molecular Spectroscopy, Frankfurt, sept., 1979, Part 2. J. Mol. Struct.*, 1980, v. 60, P. 427–430.

Колебательные спектры хемисорбированных этилена и СО.

Изучены спектры КР молекул СО и этилена, адсорбированных на металлических подложках. Предположено, что молекулы СО, адсорбированные на пленке Ni, образуют линейные структуры Ni-CO с характеристической частотой валентно ковалентной группы $\text{CO} > 2000\text{ см}^{-1}$ и мостиковые комплексы $\text{Ni}_n\text{-(CO)}$, где $n \geq 2$ с частотой $\nu(\text{CO}) < 2000\text{ см}^{-1}$. Проведен анализ нормальных колебаний перечисленных поверхностных структур и определены силовые постоянные связей СО, Ni-C и деформационных колебаний связей Ni-CO. Наблюдаемые линии КР в области $100\text{--}360\text{ см}^{-1}$ сопоставлены заторможенным вращательным колебаниям поверхностных групп вокруг осей, параллельной поверхности адсорбента. Показано, что при комнатной температуре адсорбированные молекулы этилена разлагаются с образованием ацетилена, тогда как при низкой температуре разложение этилена отсутствует. Обсуждены изменения правил отбора для интенсивности линий КР адсорбированных молекул СО и этилена.

114. Krasser W., Fadini A., Rozemuller E., Renouprez A. J. // *J. Mol. Struct.*, 1980, v. 66, P. 135–148.
115. Krasser W., Ervens H., Fadini A., Renouprez A. J. / Raman scattering of benzene and deuterated benzene chemisorbed on silica-supported nickel. // *J. Raman Spectr.* 1980, v. 9, № 2, P. 80–84.

КР бензола и дейтерированного бензола, хемисорбированного на Ni, нанесенном на окись Si.

Получены спектры КР ($200\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) молекул бензола и его дейтерированного аналога, адсорбированных на слое никеля, нанесенного на подложку окиси кремния. Описана методика дифференцированного вычитания сигнала подложки в 2-канальной схеме регистрации КР. Отмечено, что частоты линий КР бензола мало меняются при адсорбции на металлической подложке, тогда как интенсивность линий увеличивается в $\sim 10^3$ раз. Обнаружена активизация ряда линий в спектре адсорбированного бензола. Показано, что часть новых линий имеет аналоги в ИК-спектре бензола, тогда как другие линии принадлежат к колебаниям, не активным в спектрах КР и ИК-поглощения бензола. Проведен колебательный анализ спектров адсорбированного бензола. Предположено, что крутильные колебания τ (сссс) типов симметрии I_{2g}, I_{2u} , не активные в колебательных спектрах бензола, частично гибридизованы с фоновым континуумом подложки. Сделан вывод, что в результате взаимодействия бензола с адсорбентом, симметрия молекул бензола понижается до C_{3v} .

116. Kunz R. E., Gordon J. G., Philpott M. R., Girlando A. // *J. Electroanal. Chem.*, 1980, v. 112, P. 391–395.
117. Laufer G. Schaaf T. F., Huneke J. T. / SERS from cyanide adsorbed on copper. // *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 73, № 6, P. 2973–2976.

УПКР цианида, адсорбированного на Cu.

Получены спектры КР ($200\text{--}2700\text{ см}^{-1}$) цианидных групп, адсорбированных электрохимическим методом на поверхности медной подложки, при возбуждении лазерными линиями в области $457,9\text{--}632,8\text{ нм}$. Отмечено незначительное ($\sim 4\text{ см}^{-1}$) увеличение частоты валентно ковалентной связи $\text{C} \equiv \text{N}$ в спектрах адсорбированного соединения по сравнению со спектром твердой соли CuCN , тогда как частота валентных колебаний связи Cu-C практически не меняется. Предположено, что высшие цианидные комплексы Cu при адсорбции цианидных групп не образуются.

Обсуждены вариации интенсивности линии валентно ковалентной связи $C \equiv N$ поверхности комплекса цианидных групп и флуоресцентного фона в спектрах цианидных групп при изменении концентрации ионов CN^- в р-ре электролита. Показано, что флуоресцентный фон принадлежит молекулам адсорбента на границе «адсорбент-адсорбер», причем интенсивность линий КР цианидных групп в многослойной структуре адсорбента также определяется первыми слоями адсорбента. Относительное увеличение интенсивности линий КР цианидных групп при адсорбции на поверхности Cu составляет 10^4 .

118. Lippitsch M. E. / **Observation of SERSpc by adsorption to silver colloids.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1980, v. 74, №1, P. 125–127.

Наблюдение спектров УПКР адсорберов частиц коллоидного Ag.

Получены спектры КР ($100\text{--}200\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, бензола, дейтеробензола, ацетонитрила и N,N -диметиланилина, адсорбированных на коллоидных частицах Ag. Обнаружено длинноволновое смещение полос электронного поглощения адсорбированного пиридина при увеличении концентрации пиридина в коллоидном растворе Ag. Отмечено, что выдерживание коллоидного раствора пиридина в течение 24 ч сопровождается резкой активизацией слабых линий КР пиридина в области ($300\text{--}1700\text{ см}^{-1}$). Предположено, что при адсорбции перечисленных соединений на коллоидных частицах Ag происходит образование побочных продуктов, идентификация которых затруднительна.

119. Lombardi J., Birke R. L. / **Unhomogeneous broadening of the metal nitrogen line in the surface enhanced Raman spectrum.** // *Surface Sci.*, 1980, v. 95, № 2–3, L 259–L 262.

Неоднородное уширение линии УПКР металл-азот.

Получены спектры КР 0,01 М водного р-ра изохинолина с 0,02М HCl в качестве электролита вблизи Ag-электрода при напряжении на нем $-0,6$ В. Полоса 220 см^{-1} отнесена к колебаниям молекулы относительно поверхности с участием связи Ag-N. Методом спектральных моментов проведен анализ контура этой полосы. Колебательная частота определена из условия $\mu = 0$, второй момент характеризует полуширину, неравенство нулю μ_3 указывает на некоторую асимметрию формы полосы. Отклонение формы полосы от дисперсионной указывает на неоднородный характер измерения. В качестве основного механизма измерения принята неоднородность адсорбирующей поверхности.

120. Loo B. H., Furtak T. E. / **The giant Raman effect from pyridine on a chemically modified gold substrate.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1980, v. 71, 1, P. 68–71.

УПКР пиридина на химически модифицированной золотой подложке.

Исследованы спектры КР ($1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, адсорбированных на Au-подложке, а также подложке Au с нанесенным монослоем Ag, при возбуждении рассеяния лазерной линии 514,5 нм. Описана методика электрохимического осаждения Ag на подложку Au. Обнаружено резкое увеличение интенсивности линий КР пиридина при адсорбции на поAg подложку. Показано, что при испарении Ag на подложку Au полученный адсорбент отмечается меньшей шероховатостью, вследствие чего активизация линий КР пиридина не наблюдается. Предположено, что монослой Ag на подложке содержит центры адсорбции, которые связывают молекулы пиридина с образованием комплексных соединений пиридина, для которых возбуждающее лазерное излучение резонирует длинноволновыми полосами электронного поглощения. Обсуждены возможные модели мостиковых связей подложки Au с адсорбером посредством монослоя Ag, а также модели взаимодействия подложки с адсорбером.

121. Mahoney M. R., Howard M. W., Cooney R. P. / **Carbon dioxide conversion hydrocarbons at silver electrode surfaces. Raman spectroscopic evidence for surface carbon intermediates.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1980, v. 71, P. 59–63.

Преобразование диоксида углерода в углеводороды на поверхности Ag-электрода. Доказательство с помощью КР образования на поверхности углеродных производных.

122. Maniv T., Metiu H. / **Electrodynamics at a metal surface with application to the spectroscopy of adsorbed molecules. General theory.** // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1980, v. 22, № 10, P. 4731–4738.

Электродинамика металлических поверхностей с приложениями к спектроскопии адсорбированных молекул.

Развита методика расчета реакции металлических поверхностей на внешнее электромагнитное возмущение (задача может иметь приложения, как к спектроскопии адсорбированных молекул, так и к рефлектометрии металлических поверхностей). Для металла принята модель желе. Предполагается, граница не проницаема для электронов. Поляризационный оператор (ПО) металла вычисляется в приближении хаотических фаз. Предположена методика решения уравнения для ПО путем разложения уравнения в ряд Фурье с последующим образованием. Развита методика разделения компонентов с высокой и низкой пространственной частотой, что позволило разработать расчетную

схему, т.к. из-за присутствия границы возникают высокие пространственные частоты, а частоты поверхностных и объемных плазмонов малы и без разделения, прямые подсчеты не возможны вследствие слишком большого объема. Развита также процедура коливровочно-инвариантного введения в модель процессов релаксации электронов на фононах или примесях, что позволяет избежать сингулярности ПО при больших длинах волн.

123. Maniv T., Metiu H. / **Some comments concerning the microscopic theory of Raman scattering by adsorbed molecules.** // *Non-Traditional approaches to the study of the solid–electrolyte Interface. Proc. Int. Conf. Showmass, Colo 24–27 sept., 1979. Surface Sci., 1980, v. 101, № 1–3, P. 399–408.*

Некоторые комментарии относительно микроскопической теории КР адсорбированных молекул.

Дан обзор современных теорий увеличения интенсивности линий КР молекул при их адсорбции на металлической (Ag, Cu, Au) поверхности в рамках модели, описывающей рассеивающие центры в виде точечных диполей при учете общей поляризации системы—«адсорбент-адсорбер». Обсуждена зависимость увеличения интенсивности линий КР адсорбера от частоты возбуждающего света, степени шероховатости подложки и типа металлической поверхности. Проведено сопоставление макроскопических моделей эффекта увеличения интенсивности линий КР адсорбента, а также микроскопические и феноменологические уравнений движения ядер адсорбированных молекул. Предположено, что шероховатость подложки появляется в активизации излучательных переходов между молекулой и подложкой в эффекте зеркального отражения, рассеянного излучения на стоковой частоте. Сделан вывод, о возможности резонансного увеличения интенсивности линий КР адсорбера при образовании поверхностных комплексов между молекулами и подложкой.

124. McCall S. L., Platzman P. M. / **Raman scattering from chemisorbed molecules at surfaces.** // *Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1980, v. 22, № 4, P. 1660–1662.*

КР молекулами, хемисорбированными на поверхности.

Предложена модель для вычисления интенсивности КР молекулами, хемисорбированными на металлических поверхностях. Предполагается, что в результате существования сильной связи молекул с поверхностью колебания молекул вызывают модуляцию отражательной способности металла, что проявляется в возникновении сдвинутых частот в спектре отраженного поверхностью света, представляющих собой линии рассеяния. Эта модель использована для описания экспериментальных данных по спектрам КР молекул CN хемисорбированного на поверхности Ag. Результат вычислений хорошо воспроизводит распределение относительных интенсивностей двух линий, наблюдаемых в спектре КР. Одна из этих линий соответствует колебанию, при котором в основном меняется длина связи C-N, а другая – колебанию молекул CN относительно поверхности как целого.

125. McCall S. L., Platzman P. M., Wolff P. A. / **SERS.** // *Phys. Lett., 1980, A 77, № 5, P. 381–383.*

УПКР поверхностных соединений.

Проведен теоретический анализ механизма увеличения интенсивности линий КР молекул, адсорбированных на металлических подложках. Предположено, что микронеровности металлической поверхности адсорбента могут быть моделированы с помощью сфер малого радиуса, а колебания которых возбуждаются в пучке монохроматического света с длиной волны λ при условии, что $\alpha \ll \lambda$. Получены выражения для величин общего дипольного момента системы «адсорбент-адсорбер». В рамках адиабатического приближения выполнено сопоставление сечений КР свободных и адсорбированных молекул. Различие радиусов модельных сфер и их взаимодействие с учетом – введения набора резонансных частот системы. Отмечено, что данная модель, предсказывает увеличение интенсивности линий КР молекул при адсорбции в 104–105 раз и существенную деполяризацию линий КР адсорбера. Сделан вывод, что увеличение интенсивности линий КР адсорбера связано с флуктуациями локального поля в области микронеровностей подложки.

126. McQuillan A. J., Pope C. Y. / **Raman spectra of formate and acetate ions adsorbed on silver particles in aqueous solutions.** // *Chem. Phys. Lett., 1980, v. 71, № 2, P. 349–352.*

Спектры КР формиатных и ацетатных ионов, адсорбированных на частицах Ag в водных растворах.

Исследованы спектры КР ($100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) водных растворов формиатных и ацетатных ионов, адсорбированных на поверхности частиц Ag при возбуждении лазерной линией 530,9 нм, мощностью 50 мВт. Частицы Ag получены путем восстановления ионов Ag в водном растворе. Проведены сопоставления колебательных спектров свободных формиатных и ацетатных ионов в растворе, а также адсорбированных формиатных и ацетатных ионов. Обнаружено, что ионы формиата при адсорбции на поверхности Ag нестабильны и разлагаются с образованием карбокси–соединений, которые имеют частоты характеристических колебаний 900, 1390, 1590 см^{-1} . Показано, что

увеличение концентрации формиатных ионов и ионов Ag в исходном растворе приводит к увеличению концентрации продуктов распада. Обсуждены причины подобия колебательных спектров кристаллического ацетата Ag, свободных ионов ацетата в растворе и адсорбированных ионов ацетата.

127. **Moskovits M., Dilella D. P. / Surface enhanced Raman spectroscopy of benzene and benzene-d₆ adsorbed on silver. // Chem. Phys. 1980, v. 73, № 12, P. 6068–6075.**

Спектроскопия УПКР молекул бензола и бензола-d₆, адсорбированных на Ag.

Получены спектры КР (300–330 см⁻¹) молекул бензола и его дейтерированного аналога, адсорбированных на пленке Ag, полученной осаждением из газовой фазы, при возбуждении излучением аргонового лазера. Проведено сопоставление ИК-спектров, КР объемных образцов и адсорбированных молекул бензола. В спектре адсорбированного бензола обнаружено резкое увеличение интенсивности линий КР адсорбированных молекул бензола, в которых рассмотрено понижение симметрии молекул бензола вследствие адсорбции на центрах поверхности с образованием связей с тремя атомами Ag или стабилизацией в приповерхностном слое мощного градиентного электромагнитного поля, искажающего первоначальную структуру молекул бензола. Сделан вывод, что выбор модели рассеяния молекулами адсорбера, может быть сделан на основе данных о спектральной зависимости интенсивности линии КР адсорбированных молекул.

128. **Moskovits M., Dilella D. P. Enhanced Raman spectra of ethylene and propylene adsorbed on silver. // Chem. Phys. Lett., 1980, v. 73, № 3, P. 500–505.**

УПКР этилена и пропилена, адсорбированных на Ag.

Получены спектры КР (500–3100 см⁻¹) этилена (1) и пропилена (2), адсорбированных на поверхности пленки Ag, при возбуждении лазерной линией 488,0 нм. Проведено сопоставление спектров КР (1) и (2), нанесенных на подложки Ag и Al. Обнаружена активизация новых линий и относительное увеличение интенсивности линий 2996 и 1330 см⁻¹ в спектрах (1) и (2), адсорбированных на подложке Ag, причем интенсивность ряда новых линий не зависит от толщины пленки адсорбера. Обнаружено совпадение частот активизированных линий в спектрах (1) и (2) на подложке Ag и ИК-полос поликристаллического (1) и (2). Предположено, что молекулы адсорбента образуют с атомами Ag-подложки поверхностные комплексы, симметрия которых ниже симметрии исходных молекул (1) и (2), а полосы электронного поглощения смещены в длинноволновую область спектра. Сделан вывод, что увеличение интенсивности линий КР (1) и (2) при адсорбции обусловлено резонансом возбуждающего излучения с электронными полосами поглощения перечисленных комплексов.

129. **Murphy W. F. (Ed), Proc. VII Int. Conf. Raman Spectrosc. Notth-Holland, Amsterdam, 1980.**

130. **Naaman R., Buelow S. J., Cheshnovsky O., Herschbach D. R. / SERS from molecules adsorbed on mercury. // J. Phys. Chem. 1980, v. 84, № 21, P. 2692–2694.**

УПКР молекулами, адсорбированными на Hg.

Получены спектры КР (800–1100 см⁻¹) пиридина (1), бензола (2) и циклогексана (3), адсорбированных на поверхности жидкой Hg при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Проведено сопоставление спектров КР газообразных и адсорбированных молекул (1)–(3) и их р-ров в CCl₄ и метаноле. Отмечено, что коэффициент относительного увеличения интенсивности линий КР (1)–(3) при адсорбции на поверхности Hg составляет 104–106. Интенсивная широкая полоса ~ 1600 см⁻¹ в спектре адсорбера сопоставлена люминесцентному фону молекул (1)–(3), локализованных на подложке Hg, и связанному с излучательной рекомбинацией молекулярных ионов адсорбера, образующихся при фотоионизации молекул (1)–(3) при адсорбции на поверхности Hg подобна аналогичному увеличению интенсивности линий адсорбера на твердых подложках и не связана со степенью шероховатости адсорбента.

131. **Nichols H., Herter R. M. / Molecular dipole model for the internal optic modes of surface adsorbed molecules. Classical image theory. // J. Chem. Phys. 1980, v. 73, № 2, P. 965–974.**

Модель молекулярных диполей для внутренних оптических мод, адсорбированных на поверхности молекул. Классическая теория изображений.

Исследовано влияние диполь-дипольного взаимодействия между молекулами на внутренние моды колебаний молекул, адсорбированных на поверхности металла. При расчете учтен метод классического изображения. Влияние взаимодействия, в т.ч. с изображением на симметрию колебаний CO, адсорбированных на поверхности Pt. Предположено, что молекулы образуют квадратную решетку. Отмечено, что в ИК-поглощении активны только те колебания, у которых имеется ненулевая компонента производной дипольного момента перпендикулярная поверхности. В КР активны колебания, у которых отличны элементы тензора КР a_{xx} , a_{yy} , a_{zz} , и a_{xy} , где a – нормаль к поверхности.

132. Otto A. / SERS, what do we know? // *The Sixth Solid-Vacuum Interface Conf.: Appl. of Adv. Surf. Spectrosc. Techniques Delft.*, 7–9 May, 1980. *Appl. Surface Sci.*, 1980, v. 6, № 3–4, P. 309–355.

УПКР. Что мы знаем?

Дан обзор работ по спектроскопии КР молекул и ионов, адсорбированных на металлических поверхностях. Проведено сопоставление модели «классического» увеличения интенсивности линий КР молекул в приповерхностном слое шероховатой подложки адсорбента вследствие возбуждения плазмонных колебаний в металлической подложке, а также последовательной квантово-механической модели взаимодействия адсорбированных молекул с электромагнитным полем металлической поверхности. Отмечено, что спектры КР адсорбера содержат фоновую бесструктурную подставку при полной деполяризации линий КР и фонового сигнала, причем в профилях возбуждения линий КР, адсорбера отсутствуют резкие максимумы в отличие от аналогичных профилей в спектрах объемных образцов. Показано, что в ряде случаев в спектрах КР адсорбированных молекул проявляются линии колебаний, не активных в спектрах КР и ИК-поглощения этих молекул. Сделан вывод о большей информативности метода спектроскопии КР адсорбированных соединений по сравнению с методами спектроскопии потерь энергии электронов и ИК-спектроскопии.

133. Otto A. / *Raman scattering from adsorbates on silver.* // *Surface Sci.*, 1980, v. 92, № 1, P. 145–152.

КР адсорберов на Ag.

Получены спектры КР ($100\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) цианидных ионов (1), адсорбированных на поверхности (100) Ag при возбуждении лазерной линией 514,5 нм мощностью 0,2 Вт. Проведено сопоставление колебательных спектров свободных и адсорбированных (1), а также сложных ионов $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{CN})_3^-$ и $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$. Наблюдаемая дублетная линия $2141\text{--}2102\text{ см}^{-1}$ в спектре адсорбированных (1) отнесена к валентным колебаниям связи $\text{C} \equiv \text{N}$ поверхностных комплексов $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ и $\text{Ag}(\text{CN})_3^-$. Отмечено, что наибольшая интенсивность линий КР адсорбированных (1) появляется в спектрах, содержащих интенсивную фоновую подставку. Выполнен теоретический анализ процессов активизации колебательных линий молекул при адсорбции на металлических поверхностях. Предположено, что увеличение сечения рассеяния для колебаний адсорбированных молекул (в ~ 103 раз) связано с Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями между адсорбером и металлической подложкой, причем дальнейшее увеличение интенсивности линий адсорбера (и активизация фонового сигнала) обусловлены вкладом рассеяния на свободных блоховских электронах поверхности металлической подложки.

134. Otto A., Timper J., Bullmann J., Pockrand I. / *Enhanced inelastic light scattering from metal electrodes caused by adatoms.* // *Phys. Rev. Lett.*, 1980, v. 45, P. 46–49.

Усиление неупругого рассеяния света на металлических электродах, вызванных адатомами.

135. Otto A., Timper J., Bullmann J., Kovacs G., Pockrand I. *Surface roughness induced electronic Raman scattering.* // *Surface Sci.*, 1980, v. 92, № 1, L 55–L 57.

Электронное КР индуцированное шероховатостью поверхности.

Проведен теоретический анализ интенсивности фонового сигнала в спектрах КР молекул, адсорбированных на металлических поверхностях. Отмечено, что сигнал фона присутствует в спектре рассеяния чистой подложки, причем его интенсивность в случае Ag-электродов достигает максимума при толщине слоя $\text{Ag}_2\text{O} \sim 60$ Å. Показано, что не идеальность решетки адсорбента приводит к аналогичному увеличению интенсивности фонового сигнала. Предположено, что бесструктурная фоновая подставка в спектрах КР адсорбированных молекул обусловлена электронным КР индуцированным неровностями поверхности с размерами, сопоставимыми с рекомбинационной люминесценцией фотоионизированных молекул адсорбера. Сделан вывод, что величина фонового сигнала в спектрах КР адсорбированных молекул может быть использована для оценки величины микронеровностей подложки.

136. Patey G. N. / *The Interaction of Two Spherical Colloidal Particles in Electrolyte Solution. An Application of the Hypernetted-chain Approximation.* // *J.Chem.Phys.*, 1980, v. 72, № 10, P. 5763–5771.

Взаимодействие двух сферических коллоидных частиц в растворе электролита. Использование гиперприближения.

137. Pettinger B., Wenning U., Wetzel H. / *Surface plasmon enhanced Raman scattering frequency and angular resonance of Raman scattered light from pyridine on Au, Ag and Cu-electrodes.* // *Non-Traditional Approaches to the study of the solid-electrolyte Interface, Proc. Int. Conf. Showmass., Colo.*, 24–27, sept., 1979. *Surface Sci.*, 1980, v. 101, № 1–3, P. 409–416.

Угловой резонанс и частота линий КР пиридина, усиленных за счет плазмонных колебаний поверхности Au, Ag и Cu-электродов.

Получены спектры КР ($150\text{--}1200\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина (1), адсорбированных на поверхности Au-, Ag-, Cu-электродов при возбуждении набором лазерных линий в диапазоне $457\text{--}647\text{ нм}$. Детально исследована зависимость интенсивности линий КР адсорбированных молекул (1) от угла падения пучка возбуждающего света, а также потенциала электрода и числа циклов окисления/восстановления. Проведен анализ угловой зависимости интенсивности линий КР адсорбента в рамках модели возбуждения поверхностных плазмонных колебаний адсорбента. Показано, что наблюдаемая дискретная зависимость интенсивности линий КР адсорбента от угла падения светового пучка удовлетворительно согласуется с правилом сохранения моментов движения для дискретного набора плазмонных частот. Сделан вывод, что плазмонные колебания подложки приводят к возникновению интенсивного приповерхностного электромагнитного поля, которое изменяет параметры рассеивающей системы.

138. Pockrand I., Otto A. / **Raman scattering from silver/vacuum.** // *The Sixth Solid-Vacuum Interface Conference: Applications of Advanced Surface Spectroscopic Techniques Delft.*, 7–9 May, 1980. *Appl. Surface Sci.*, 1980, v. 6, № 3–4, P. 362–371.

КР на границе раздела Ag/вакуум.

Получены спектры КР ($200\text{--}3200\text{ см}^{-1}$) чистотой поликристаллической поверхности Ag и монокристалла Ag, а также молекул CO, O₂, HCOOH и C₅H₅N, адсорбированных на поверхности Ag при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Изучены спектры Оже чистой поверхности (110) монокристаллического Ag и поликристаллической подложки Ag. Предполагается, что интенсивные линии КР в области $1000\text{ и }1600\text{ см}^{-1}$, в спектрах перечисленных адсорбированных молекул, принадлежат колебаниям карбонатных (углеродных) примесей, внедренных в подложку Ag ниже границы раздела Ag/вакуум, тогда как интенсивные линии $996\text{ и }1037\text{--}1040\text{ см}^{-1}$ в спектре адсорбированного пиридина на поликристаллической подложке и поверхности (110) монокристаллического Ag при $t\ 150\text{ К}$ соответствуют рассеянию на молекулах адсорбента в относительно толстых слоях, вследствие чего интенсивность перечисленных линий линейно возрастает с увеличением числа молекул адсорбента.

139. Pockrand I., Otto A. / **Coverage dependence of Raman scattering from pyridine adsorbed to silver/vacuum interface.** // *Solid State Commun.*, 1980, v. 35, № 11, P. 861–865.

Зависимость интенсивности линии КР пиридина, адсорбированного на границе раздела Ag/вакуум от количества молекул адсорбента на поверхности.

Изучены спектры КР пиридина, адсорбированного на Ag-подложке, которая была приготовлена путем осаждения паров Ag из газовой фазы на охлаждаемую поверхность, при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Обнаружено, что аномальное увеличение интенсивности линий КР пиридина при адсорбции наблюдается уже при малом числе адсорбированных молекул и достигает максимума при количестве адсорбента, эквивалентного монослою молекул пиридина на подложке Ag. При дальнейшей адсорбции молекул пиридина в спектре зарегистрированы линии, характерные для чистого объемного образца твердого пиридина. Предполагается, что отсутствие увеличения интенсивности линий КР пиридина, адсорбированного на идеальную поверхность монокристалла, свидетельствует о роли топографии (шероховатости) подложки, в процессе активизации рассеяния адсорбером, не связанного с образованием химической связей с адсорбентом.

140. Regis A., Corset J. / **A chemical interpretation of the intense Raman spectra observed at a silver electrode in the presence of chloride ion and pyridine: formation of radicals.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1980, v. 70, № 2, P. 305–310.
Химическая интерпретация УПКР, наблюдаемого на Ag-электродах в присутствии ионов Cl⁻ и пиридина: образование радикалов.

Исследованы спектры КР ($100\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) продуктов адсорбции ионов Cl⁻ и пиридина на поверхности Ag-электродов при возбуждении лазерной линией $647,1\text{ нм}$ мощностью $0,1\text{ Вт}$. Обсуждены изменения интенсивности линий КР адсорбента в зависимости от времени адсорбции Cl⁻ и пиридина на Ag-подложке образуются слои нерастворимых солей Ag. Одновременная адсорбция Cl⁻ и пиридина на Ag-электрод приводит к установлению динамического равновесия между продуктами адсорбции с переносом заряда и стабилизацией анион-радикалов Cl₂⁻ на слоях AgCl. Частота валентного колебания радикала Cl₂⁻ составляет 227 см^{-1} . Интенсивные линии КР $1025, 1008\text{ и }1036\text{ см}^{-1}$, а также полоса электронного поглощения $\sim 650\text{ нм}$ сопоставлены образованию анион-радикалов и пиридиinium-ионов пиридина и не связана с возбуждением плазменных колебаний металлической подложки.

141. Rezende S. M., De Araujo, e. a. / Giant enhancement of the Raman scattering by local magnon modes in $\text{FeF}_2:\text{Mn}^{2+}$. // *Solid State Commun.*, 1980, v. 35, № 8, P. 627–680.

УПКР локальными магнонами в кристаллах $\text{FeF}_2:\text{Mn}^{2+}$.

При $T=10^\circ\text{K}$ с помощью Ar^+ лазера (488 нм) исследованы спектры КР монокристаллов FeF_2 с примесью Mn^{2+} (концентрация 0,28–0,75%) в области $10\text{--}70\text{ см}^{-1}$. Полученные спектры, помимо линии рассеяния на фононах B_{1g} ($68,8\text{ см}^{-1}$), содержат линию одномагнитного рассеяния FeF_2 ($52,7\text{ см}^{-1}$), линию, обусловленную локализованными спиновыми возбуждениями Mn^{2+} ($48,6\text{ см}^{-1}$). Интенсивность линии локализованных возбуждений So лишь в несколько раз меньше интенсивности одномагнитного рассеяния в основной решетке. Высказано предположение, что аномальная интенсивность линии So обусловлена энергетической близостью локализованных состояний к зоне собственных спиновых возбуждений. Для описания полученных результатов использована модель взаимодействия мод. Эта модель хорошо описывает «отталкивание» частоты локализованного состояния от зоны основных состояний при увеличении содержания Mn^{2+} , однако значительно хуже воспроизводит концентрационную зависимость интенсивности линий So. Высказано предположение, что различие между теорией и экспериментом обусловлено сильной делокализацией спиновых возбуждений Mn^{2+} в результате резонансного взаимодействия с зоной спиновых волн.

142. Rowe J. E., Chank C. V., Zwemer D. A., Murray C. A. / Ultra high-vacuum studies of enhanced Raman scattering from pyridine on Ag surfaces. // *Phys. Rev. Lett.*, 1980, v. 44, № 26, P. 1770–1773.

Исследование УПКР пиридина, адсорбированного на поверхности Ag в условиях сверхвысокого вакуума.

Изучены спектры КР ($900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) пиридина, адсорбированного на поверхности Ag из газовой фазы при t от 135°K и возбуждении лазерными линиями 496,5; 488,0; 514,5 нм. Проверено сопоставление коэффициента увеличения интенсивности линий КР пиридина из жидкой и твердой фаз, а также на границе раздела твердых веществ. Обнаружено, что коэффициент интенсивности линий КР, адсорбированных молекул пиридина в значительной мере определяется шероховатостью подложки адсорбента и числом молекул адсорбента. Показано, что при адсорбции молекул пиридина на монослой адсорбента относительное увеличение интенсивности линий КР достигает 104. Предположено, что активизация линий КР молекул при их адсорбции на металлических подложках не связана с образованием поверхностных комплексов и обусловлена электромагнитными взаимодействиями в системе «адсорбент-абсорбат»

143. Sanda P. N., Warlaumom J. M., Demuth J. E., Tsang J. C., Cristmann K., Bradley J. A. / SERS from pyridine on Ag(III). // *Phys. Rev. Lett.*, 1980, v. 45, № 18, P. 1519–1525.

УПКР пиридина на Ag(III).

Исследованы спектры КР пиридина, адсорбированного на сверхвысоком ($2 \cdot 10^{-10}$ мм рт ст) вакууме поверхности Ag при t 80°K и возбуждении лазерными линиями 488,0 и 514,5 нм. Отмечено, что поверхность монокристаллического адсорбента была модулирована микронеровностями с периодом $\sim 1\text{ мкм}$ и высотой 1000 Å . Обсужден механизм взаимодействия поверхностных плазменных поляритонов подложки с полем возбуждающего излучения и полем адсорбента. Обнаружено резкое увеличение ($\sim 10^4$ раз) интенсивности сигнала КР адсорбента в первом слое на поверхности Ag в условиях резонанса колебаний рассеивающей системы и поляритонов подложки. Показано, что нанесение последующих слоев адсорбента сопровождается уменьшением интенсивности сигнала КР пиридина. Выполнен теоретический анализ зависимости увеличения интенсивности сигнала КР пиридина от эффективности взаимодействия колебаний пиридина и плазменных колебаний подложки с учетом сил ближнего и дальнего порядка. Сделан вывод, что определенный вклад в интенсивность линий КР адсорбированных молекул связан с перестройкой молекул пиридина при хемисорбции на изолированных атомах Ag подложки.

144. Schatz G. C., Van Duyne R. P. / Image field theory of enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on metal surfaces: detailed comparison with experimental results. // *Non-Traditional Approaches to the study of the solid-electrolyte Interface, Proc. Int. Conf. Showmass., Colo, 24-27, sept., 1979. Surface Sci.*, 1980, v. 101, № 1–3, P. 425–438.

Теория зеркального изображения при интерпретации УПКР молекулами, адсорбированными на металлических поверхностях: детальное сопоставление с результатами эксперимента.

Развита теория увеличения интенсивности линий КР адсорбированных молекул в присутствии наведенного световой волной зеркального приповерхностного электромагнитного поля. Исследована зависимость интенсивности линий КР адсорбента от угла падения возбуждающего пучка, а также вариации степени деполяризации линий КР

адсорбера и правил отбора для колебательных спектров адсорбированных молекул, помещенных в зеркальное поле. Обсуждена связь интенсивности линий КР адсорбера с частотой возбуждающего света, типом металлической подложки, характером адсорбированных молекул и потенциалом поверхности электрода-адсорбента. Сделан вывод, что развитая теория качественно описывает наблюдаемое увеличение интенсивности линий КР молекул при их адсорбции на металлических электродах.

145. Seki H., Philipott M. R. / SERS by pyridine on silver island films in an ultrahigh vacuum. // J. Chem. Phys., 1980, v. 73, № 10, P. 5376–5379.

УПКР пиридина на островковых пленках Ag в сверхвысоком вакууме.

Изучены спектры КР ($200\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, адсорбированного на пленке Ag в сверхвысоком ($1\cdot 10^{-11}$ мм рт ст) вакууме при возбуждении излучением Kr + лазера. Обсуждены изменения относительно интенсивности линий КР 648, 988, 1028 и 3050 см^{-1} пиридина при адсорбции монослоя и нескольких слоев адсорбера. Отмечено, что интенсивность линий КР пиридина, адсорбированного на изолированных пленках Ag толщиной 10 нм и длиной 100–200 нм, при $t\ 5^\circ\text{K}$ практически не меняется при адсорбции дополнительных слоев адсорбера. Предположено, что эффект увеличения интенсивности линии КР в спектрах адсорбированного пиридина определяется взаимодействием в приповерхностном монослое адсорбера и не согласуется с моделью дальнего действия фрагментов в системе «адсорбент-адсорбер».

146. Soo B. H., Furtak T. E. / The giant Raman effect from pyridine on a chemically modified gold substrate. // Chem. Phys. Lett., 1980, v. 71, № 1, P. 68–71.

УПКР пиридина на химически модифицированной Au подложке.

147. Trott G. R., Furtak T. E. / The relationship of angle resolved light scattering from surface optical resonances to the surface enhanced Raman effect. // Solid State Commun., 1980, v. 36, № 11, P. 1011–1015.

Связь углового распределения упруго рассеянного света поверхностью с УПКР.

Исследовано угловое распределение интенсивности света, рассеянного шероховатой поверхностью Ag. Измерения проведены с использованием лазерных линий 647,1 и 514,5 нм. Отмечено, что это распределение в основных чертах аналогично угловому распределению интенсивности КР молекулами пиридина и ионами циана, адсорбированными на той же поверхности. Сделан вывод, что упругое рассеяние света поверхностными колебаниями и усиленное КР адсорбированных молекул испытывают сходные влияние шероховатостей поверхности.

148. Trott G. R., Furtak T. E. // Rev. Sci. Instrum., 1980, v. 51, P. 1493–1496.

149. Tsang J. C., Kirtley J. R., Theis T. H. // Solid State Commun., 1980, v. 35, P. 667–670.

150. Tsang J. C., Demuth J. E., Sanda P. N., Kirtley J. R. / Enhanced Raman scattering from carbon layers on silver. // Chem. Phys. Lett., 1980, v. 76, № 1, P. 54–57.

УПКР слоёв углерода на Ag.

Получены спектры КР ($800\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) слоев углерода, адсорбированного на тонких пленках Ag в электрохимических ячейках при сверхвысоком вакууме возбуждениями лазерными линиями 514,5 и 647,1 нм. Пленки Ag были нанесены на предварительно приготовленные подложки стекла и CaF_2 с определенными уровнями шероховатости поверхности. Зарегистрированы спектры энергетических потерь электронного пучка и оже-спектры изученной системы. Идентификация широких полос 1350 и 1550 см^{-1} углерода выполнена путем сопоставления колебательных спектров углерода и совместно адсорбированной на подложке Ag бензойной кислоты. Отмечено, что интенсивность линий КР углерода монотонно увеличивается с ростом толщины слоя углерода на пленке Ag, причем линии углерода наблюдаются даже при неполном (менее монослоя) заполнении поверхности адсорбента. Сделан вывод, что атомы углерода на поверхности Ag образуют аморфную структуру с частотами характеристических колебаний $1350\text{--}1550\text{ см}^{-1}$.

151. Ueba H. / Effective resonant light scattering from adsorbed molecules. // J. Chem. Phys., 1980, v. 73, № 2, P. 725–732.

Эффективное резонансное рассеяние света адсорбированными молекулами.

Предположена теория, объясняющая увеличение сечения КР полно-симметричными колебаниями органических молекул, адсорбированных на металлических поверхностях. Высказано предположение, что основной причиной увеличения сечения является сдвиг частоты электронных переходов молекул в видимую область спектра, в результате чего рассеяние при обычных условиях возбуждения приобретает резонансный характер. Причиной такого сдвига является взаимодействие электронных состояний адсорбированной молекулы с d-состояниями электронов

в металлическом электроде. Основные качественные выводы теории находятся в согласии с имеющимися экспериментальными данными.

152. Ueda H. *Abnormal raman scattering from asorbed molecules.* // Никон бутсури гаккаиси, Butsuri, 1980, v. 35, № 4, P. 341–345.

Аномальное КР адсорбированными молекулами.

Обзор экспериментальных и теоретических исследований нового явления, получившего название УПКР адсорбированными молекулами. Обнаружено, что молекулярное сечение КР адсорбированных электрохимических монослоев сложных органических молекул на поверхности Ag может увеличиваться в 10^5 – 10^6 раз по сравнению со свободными молекулами. Обсуждаются возможные причины наблюдаемого гигантского усиления, перечислены теоретические модели, существующие в настоящее время для объяснения этого явления.

153. Van Duynе R. P. / *SERSp an extremely versatile tool for molecular surface analysis.* // Pittsburgh, PA 1980, 659 p. Спектроскопия УПКР универсальный инструмент для анализа молекулярной поверхности.

154. Venkatssan S., Erdheim G. R., Lombardi J. R., Birke R. L. *Voltage dependence of the surface molecule line in the enhanced Raman spectrum of several nitrogen containing compaunds.* // Non-Traditional Approaches to the study of the solid-electrolyte Interface, Proc. Int. Conf. Showmass., Colo, sept., 1979. Surface Sci., 1980, v. 101, № 1–3, P. 387–398.

Зависимость от электрического потенциала электрода усиления спектров КР, адсорбированных азотсодержащих соединений.

Получены спектры КР (100 – 300 см^{-1}) молекул гуанина, аденина, инозина, глютамина, глицина и β – аланина, адсорбированных из водного раствора электролита ($0,1\text{KCl}$) на поверхности Ag – электродов. Интенсивная линия 240 см^{-1} приписана валентному колебанию связи Ag-N между подложкой и адсорбером. В приближении гармонического осциллятора развита теория рассеяния хемисорбированными молекулами с учетом влияния электрического поля двойного слоя в системе «адсорбент-адсорбер». Обнаружено уменьшение частоты колебания линии 240 см^{-1} при увеличении отрицательного потенциала и интенсивности этой линии. Предположено, что силовая постоянная связь Ag-N зависит от эффективности хемисорбции молекул, параметров зеркального поля в области адсорбера и увеличение дискретного заряда около рассеивающего центра, обсуждены изменения параметров линий КР адсорбера, обусловлены различиями в типе центров адсорбции и числом связей атомов N с подложкой.

155. Wang D. S., Chew H., Kerker M. / *SERS of a spherical particle.* // Appl. Opt., 1980, v. 19, № 14, P. 2256–2257. УПКР сферической частицы.

156. Weber W. H., Ford G. W. / *Enhanced Raman scattering by adsorbates in cluding the nonlocal response of the metal and the excitation of nonradiative modes.* // Phys. Rev. Lett., 1980, v. 44, № 26, P. 1774–1777.

Оценка усиления КР адсорберов с учетом нелокализованного воздействия металлической подложки и безызлучательного возбуждения уровней.

Проведен теоретический анализ увеличения интенсивности линий КР молекул, адсорбированных на шероховатых металлических подложках. Высказано предположение, что взаимодействие в системе «адсорбент-адсорбер» могут быть описаны с учетом возбуждения поверхностных волн в адсорбенте точечным диполем адсорбера, испытывающего обратное воздействие наведенного зеркального диполя подложки. Получены выражения для эффективной поляризуемости молекул адсорбера и постоянной скорости без-излучательных переходов в данной системе. Показано, что увеличение интенсивности линий КР адсорбера, в следствии роста эффективной полярности в поле адсорбера зеркального диполя (в 10^3 раз), возрастает до 10^6 при учете, структуры электромагнитных полей шероховатой подложки, причем эффект шероховатости адсорбента появляется только на расстоянии 10^2 Å с иллюстративной целью рассчитано увеличение интенсивности линий КР пиридина, адсорбированного на А-подложке.

157. Weitz D. A., Gramila T. J., Genack A. L., Gersten T. J. / *Anomalous Low-frequency Raman scattering from rough metal surfaces the origin of SERS.* // Phys. Rev. Lett., 1980, v. 45, № 5, P. 355–358.

Связь низкочастотного УПКР с шероховатостью металлических поверхностей.

Изучены низкочастотные (3 – 30 см^{-1}) спектры КР электро-химически обработанной поверхности Ag-электродов и молекул пиридина, адсорбированного на этих электродах, при возбуждении лазерными линиями в области $457,9$ – $647,1\text{ нм}$. Идентифицированы полосы локализованных акустических колебаний шероховатой подложки. Обсуждены корреляции между увеличением интенсивности линий КР адсорбера и степенью шероховатости подложки. Обнаружено монотонное увеличение частоты полосы акустических колебаний fr адсорбера с уменьшением длины волны

возбуждающего света. Предположено, что зависимость величины fr от показателя преломления электролита связано с различием пространственным расположением молекул адсорбента и места резонансного оптического возбуждения дипольных плазмонов металлической подложки. Сделан вывод, что максимальное увеличение интенсивности линий КР адсорбента происходит в области возбуждения плазменных колебаний неидеальной поверхности электрода.

158. Wenning U., Pettinger B., Wetzel H. / **Angular-resolved Raman spectroscopy of pyridine on copper and gold electrodes.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1980, v. 70, № 1, P. 49–54.

Угловое разрешение в спектроскопии КР пиридина на Cu- и Au-электродах.

Изучены спектры КР пиридина, адсорбированного на поверхности Cu- и Au- электродов при возбуждении излучениями Ar⁺ и Kr⁺ лазерами мощностью 0,1 Вт и вариации угла падения возбуждающего пучка Φ на образец. Обнаружена резкая зависимость интенсивности линий 1015 см⁻¹ дыхательного колебания адсорбированных молекул пиридина от угла Φ с максимальным значением интенсивности при $\Phi = 61^\circ$, причем аномальное значение интенсивности линий 1015 см⁻¹ на медной подложке наблюдается только при возбуждении лазерной линии 647,1 нм. Аналогичная активизация линий 1015 см⁻¹ в спектре пиридина, адсорбированного на Au-подложке, зарегистрирована при $\Phi = 59^\circ$. Предположено, что молекулы пиридина слабо связаны с атомами подложки (M = Cu, Au, Ag). Сделан вывод, что аномально большое увеличение интенсивности линии пиридина, адсорбированного на перечисленных подложках, связано с ролью микронеровностей адсорбента, имеющих атомные размеры.

159. Wetzel H., Pettinger B., Wenning U. // *Chem. Phys. Lett.*, 1980, v. 75, P. 173–178.

160. Wetzel H., Gerischer H. // *Chem. Phys. Lett.*, 1980, v. 76, P. 460–464.

161. Wood T. H., Klein M. V. // *Solid State Commun.*, 1980, v. 35, 3, P. 263–265.

Получены спектры КР (200–3600 см⁻¹) молекул СО, адсорбированных на пленках Ag и Au, осажденных из газовых фаз на охлаждаемую медную подложку. Идентифицированы линии КР колебания адсорбированных молекул СО при малом (менее монослоя) заполнении поверхности. Обнаружено, что интенсивность фонового континуума и линий КР адсорбента резко падает после отжига подложки в сверхвысоком вакууме при комнатной t°. Предположено, что отжиг подложки приводит к упорядочению поверхностной структуры и уменьшению микронеровностей поверхности адсорбента. Исследованы зависимости степени активизации линий КР адсорбента от длины волны возбуждающего света в диапазоне 647,1–476,5 нм. Отмечено, что при коротковолновом возбуждении интенсивность соответствует линии КР СО, адсорбированного на Ag, в ~ 20 раз больше, нежели при возбуждении в красной области спектра, тогда как в системе СО-Ag более эффективно длинноволновое возбужденное рассеяние.

162. Wood T. H., Klein M. V. / **Studies of the mechanism of enhanced Raman scattering in ultrahigh vacuum.** // *Solid State Commun.*, 1980, v. 35, № 8, P. 627–680.

Изучение механизма УПКР адсорбентов в сверхвысоком вакууме.

163. Zwemer D. A., Shanc C. V., Rowe J. E. / **SERS as a function of molecule surface separation** // *Chem. Phys. Lett.*, 1980, v. 73, № 2, P. 201–204.

УПКР как функция расстояния между молекулой и подложкой.

Получены спектры КР (920–1000 см⁻¹) молекул пиридина, адсорбированного на пленках металлического Ag при t = 120 °К и возбуждении лазерной линией 488,0 нм мощностью 0,1–0,4 Вт. Исследована зависимость интенсивности линий КР адсорбированного пиридина от толщины пленки адсорбента, определяемой методом оптической спектроскопии. Обсуждены изменения интенсивности и частоты линий КР пиридина при адсорбции изотопического (d 5) аналога пиридина. Обнаружено, что аналогичное увеличение интенсивности линий КР пиридина при адсорбции на шероховатой поверхности Ag определяется рядом монослоев адсорбента, причем попеременное напыление молекул пиридина и изотопического аналога позволяет оценить степень активизации рассеяния в зависимости от расстояния между адсорбером и подложкой. Показано, что рассеяние адсорбированными молекулами пиридина может быть описано в рамках модели локального поля на сферических частицах Ag и не связано с переносом заряда, образованием химических продуктов и стабилизацией зеркальных диэлектрических слоев на границе адсорбент-адсорбер.

164. Блок В. Р. / **Роль локального поля поглощающих частиц в аномальном увеличении сечения КР адсорбированных молекул.** // *ДАН СССР*, 1981, т. 261, № 5, С. 1107–1109.

Показано, что сечение спонтанного КР адсорбированных на металле молекул может возрасти на несколько порядков из-за наложения двух факторов-появления виртуального уровня с переносом заряда с молекулы на металл, обладающего большим дипольным моментом перехода, и эффекта увеличения сечения КР вблизи поглощающей

накачку частицы. Показано, что последний эффект может быть использован для селективного изучения только тех молекул, которые образуют комплексы поглощающей молекулой-зондом.

165. Бобров А. В., Кимельфельд Я. М., Туманова Л. М. / Исследование методом КР хемосорбции ненасыщенных углеводородов на пленках Ni и Ag. // Ж. физ. хим., 1981, т. LV, № 4, С. 1004–1009.

166. Горобей Н. Н., Ипатова И. Т., Субамиев А. В. / Электромагнитная теория гигантского усиления КР света адсорбированными молекулами. // Письма в ЖЭТФ, 1981, т. 34, № 4, С. 157–161.

Построена микроскопическая теория гигантского усиления КР света. Показано, что эффект усиления поля вблизи точки обращения в нуль диэлектрической проницаемости может служить объяснением УПКР.

167. Емельянов В. И., Коротеев Н. И. / Эффект УПКР света молекулами, адсорбированными на поверхности металла. // УФН, 1981, т. 135, № 2, С. 345–362.

168. Набиев И. Р., Траханов С. Д., Ефремов Е. С., Маринюк В. В., Лазоренко-Маневич Р. М. / Аномально интенсивные спектры КР некоторых биологических молекул, адсорбированных на Ag-электродах. // Биоорганическая химия, 1981, т. 7, № 6, С. 941–945.

Изучение интенсивности и усиления в КР спектроскопии адсорбированных биополимеров на Ag-электроде.

169. Abe H., Manrel K., Schulze W., Moscovits M., Dilella D. P. / SERS of CO adsorbed on colloidal silver particles. // J. Chem. Phys., 1981, v. 74, № 2, P. 792–797.

Спектроскопия УПКР молекул CO, адсорбированных на частицах коллоидного Ag.

Изучены спектры КР ($50\text{--}2200\text{ см}^{-1}$) молекул CO (I), адсорбированных на поверхности частиц коллоидного Ag с диаметром $\sim 10\text{ нм}$ при возбуждении набором линий Kr^+ -лазера в диапазоне $520,8\text{--}676,5\text{ нм}$. Отмечено подобие спектров КР молекул I, адсорбированных на поверхности коллоидного Ag и пленки Ag, образованной осаждением из газовой фазы. Построены профили возбуждения линии КР $2113, 160$ и 64 см^{-1} , приписанных валентным колебаниям адсорбированных молекул I, а также валентные колебания связи Ag-C и деформационные колебания группы Ag CO, соответственно. Отмечено, что увеличение интенсивности линии 3113 см^{-1} I при коротковолновом возбуждении коррелирует с ростом интенсивности полосы поглощения плазменных колебаний подложки. Предположено, что при валентных колебаниях связи Ag-C происходит эффективное взаимодействие колебательных движений адсорбента и плазменных колебаний подложки с частичным переносом заряда на металлическую поверхность адсорбента.

170. Adrian F. J. / SERS by Surface plasmon Enhancement of Electromagnetic Fields Near Spheroidal Particles on a Roughened Metal Surface. // Chem. Phys. Lett., 1981, v. 78, № 1, P. 45–49.

Увеличение интенсивности линий КР адсорбента при увеличении напряженности электромагнитных полей при близительном сферических частиц на шероховатой металлической поверхности за счет поверхностных плазмонов. Развита теория КР молекул, адсорбированных на металлической поверхности. Предположено, что в модельных сферических нерегулярных дефектах металлической подложки возможно возбуждение плазменных колебаний в поле ядерного излучения, вследствие чего происходит существенное изменение локального электромагнитного поля вокруг молекул адсорбента и величины наведенного молекулярного дипольного момента. Получены выражения для интенсивных линий КР адсорбента с учетом значений комплексной диэлектрической постоянной металлической подложки $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$. Показано, что резкое увеличение интенсивности линий КР адсорбента происходит в области резонансов плазменных колебаний, которые реализуются при малых значениях ϵ и для Ag – подложки занимают практически всю видимую область, тогда как для Au и Cu – подложек увеличение интенсивности линий КР адсорбента возможно только при возбуждении излучением с $\lambda > 600\text{ нм}$.

171. Allen C. S., Van Duyne R. P. / Molecular generality of SERS. A detailed investigation of the hexacyanoruthenate ion adsorbed on silver and copper electrodes. // Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, № 25, P. 7497–7501.

Молекулярная общность процесса УПКР. Детальное исследование гекса-циан-рутенатного иона, адсорбированного на Ag- и Cu- электродах.

Получены спектры КР ($500\text{--}2200\text{ см}^{-1}$) ионов $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$ (I), адсорбированных из водного раствора электролита на поверхности Ag- и Cu- электродов при возбуждении излучением Ar^+ -лазера или лазера на красителе. Обсуждены изменения интенсивности линий КР адсорбента при вариации потенциала подложки от $-0,6$ до $+0,2\text{ В}$. Предположено, что ионы I взаимодействуют с атомами металла подложки посредством мостиковых групп CN, причем сила такого взаимодействия зависит от типа подложки и потенциала электрода. Отмечено подобие спектров КР адсорбированных ионов I и ИК-спектров объемных образцов I. Сделан вывод о понижении симметрии ионов I при

адсорбции, причем наблюдаемое увеличение интенсивности линий КР адсорбированных ионов I в значительной мере определяются величиной потенциала подложки.

172. Anderson A. B., Kotz R. Y. E. / **Theory for C-N and Ag-C vibrational frequency dependence on potential: cyanide on a silver electrode.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1981, v. 82, № 1, P. 130–134.

Теория зависимости колебательных частот C-N и Ag-C от потенциала: цианида на Ag-электрод.

В спектре КР адсорбированного на поверхности Ag-электрода измерены частоты колебаний связей C-N и Ag-C в зависимости от потенциала на электроде. По частотам рассчитаны валентные силовые постоянные и построены графики их зависимости от потенциала. Для объяснения наблюдаемых закономерностей предполагается, что с изменением потенциала стабильность и донорская способность анти-связывающей орбитали $5\sigma_{\text{PCN}}$, что влечет за собой изменение потенциалов ионизации атомов углерода, азота и Ag. В предположении, что на поверхности возникают однократные адсорбционные ячейки, выполнен расчет силовых постоянных по методу МО в хорошем согласии со спектроскопическими данными. Построены корреляционные диаграммы для рассчитанных по методу МО уровней энергии.

173. Batchelder D. N., Poole N. J., Bloor D. / **SERS of molecular oxygen adsorbed on polydiacetylene single crystals.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1981, v. 81, № 3, P. 560–564.

Спектроскопия УПКР молекулярного кислорода при адсорбции на поверхности монокристаллов полидиацетилена.

Получены спектры КР ($1400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) молекул O_2 (I), адсорбированных на поверхности монокристаллов полидиацетилена, при возбуждении излучением лазера на красителе в видимой области спектра. Интенсивная линия 1521 см^{-1} приписана валентным колебаниям адсорбированных молекул I. Обсуждены вариации интенсивности линий КР 1521 см^{-1} при изменении состояния поверхности подложки. Отмечено, что нагревание или лазерное облучение приводит к образованию продуктов окисления адсорбента, блокирующих центры адсорбции I. Проведен анализ зависимости интенсивности линий 1521 см^{-1} I от частоты возбуждающего света. Предположено, что электронная полоса поглощения системы «адсорбент-адсорбер» соответствует переносу заряда с сопряженных полидиацетиленовых цепей на адсорбированные молекулы I.

174. Benner R., Von Raben K. U., Dornhaus R., Chang R. K., Laube B. L., Otter F. A. / **Correlation of SERS with cycle voltammetry for cyanide complexes adsorbed on Cu electrodes.** // *Surface Sci.*, 1981, v. 102, № 1, P. 7–17.

Корреляции между линиями УПКР цианидных комплексов, адсорбированных на Cu-электрод и циклическим изменением напряжения.

Изучены спектры КР ($2000\text{--}2300\text{ см}^{-1}$) ионов CN^- (I), адсорбированных из раствора электролита на поверхность Cu-электродов при возбуждении лазерными линиями в диапазоне $457,9\text{--}600\text{ нм}$ и регистрации рассеянного света с помощью оптического моноканального анализатора. Получены вольтамперограммы циклической реакции $\text{Cu CN} + e \rightarrow \text{Cu} + \text{CN}^-$ на поверхности электрода при изменении потенциала подложки. Предположено, что в системе I–Cu-электрод образуются 2 типа поверхностных комплексов с участием I. Показано, что при длинноволновом возбуждении рассеяния ($\lambda > 575\text{ нм}$) в спектре КР I присутствуют изолированные колебательные полосы, которые сливаются в квази-непрерывный фон при возбуждении рассеяния лазерной линией $457,9\text{ нм}$. Проведено сопоставление спектров КР и ИК – поглощения поверхностных комплексов I. Сделан вывод, что многократная циклическая адсорбция и десорбция ионов I или ClO_4^- из раствора электролита существенно влияет на микроскопическую шероховатость поверхности электрода.

175. Bergman J. G., Chemla D. S., Liao P. F., Glass A. M., Pinczuk A., Hart R. M., Olson D. H. / **Relationship between SERS and the dielectric properties of aggregated silver films.** // *Opt. Lett.*, 1981, v. 6, № 1, P. 33–35.

Соотношение между УПКР и диэлектрическими свойствами агрегированных пленок Ag.

Изучены спектры цианидных ионов (I), адсорбированных на поверхности пленки Ag, при возбуждении лазерными линиями $476,5$ и $514,5\text{ нм}$. Обсуждены изменения относительной интенсивности валентного колебания 2144 см^{-1} адсорбера от толщины подложки, напылённой из газовой фазы. Выполнены электронографические измерения параметров пленок адсорбента и определение зависимости эффективности диэлектрической постоянной подложки от ее толщины. Отмечены резкая зависимость ее сечения рассеяния адсорбера от диэлектрических свойств адсорбента. Предположено, что изменения интенсивности линий КР I при вариации диэлектрических свойств подложки Ag могут быть описаны в рамках модели локального поля системы «адсорбент-адсорбер». Сделан вывод, что максимальное увеличение интенсивности линий КР адсорбера на подложке Ag согласуется с толщиной пленки, соответствующей максимуму величины мнимой части диэлектрической постоянной подложки.

176. Blatchford C. G., Campbell J. R., Creighton J. A. / Raman excitation profiles of adsorbates at roughened silver surfaces. // *Surface Sci.*, 1981, v. 108, № 2, P. 411–420.

Профили возбуждения линий КР адсорберов на шероховатых Ag поверхностях.

Исследованы спектры КР молекул пиридина (I), трифенилфосфина (II), иона CN⁻ (III) и катиона $[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]^{6+}$ (IV), адсорбированных на шероховатой подложке Ag в водном растворе. Построены профили возбуждения ряда линий КР I–IV в диапазоне 458–799 нм. Для линий КР I, II и IV отмечено резкое увеличение интенсивности рассеяния в области 590–750 нм. При сопоставлении спектров КР, адсорбированных молекул II на поверхности Ag в водном растворе и атмосфере N₂, обсуждены изменения профилей возбуждения линий КР, связанные с влиянием внешней среды на параметры системы «адсорбент-адсорбер». Проведен анализ моделей рассеяния адсорбированными соединениями. Сделан вывод, что для неокрашенных образцов, профили возбуждения линий КР адсорбера коррелируют с профилями интенсивности возбуждения плазменных колебаний в шероховатой подложке Ag.

177. Blondeau G., Corset J., Regis A., Jaffrezic N. // *Thin. Solid Films*, 1981, v. 82, 97 p.
178. Cooney R. P., Howard M. W., Mahoney M. R., Mernagh T. / Chemical reactivity and SERS. // *Chem. Phys. Lett.*, 1981, v. 79, № 3, P. 459–464.

Химическая реакционная способность и УПКР.

Исследованы спектры КР (500–2000 см⁻¹) молекул 1,10-фенантролина (I) и пиридина (II), адсорбированного из раствора муравьиной кислоты на поверхности Ag-электродов, а также ряда комплексов AgC II при возбуждении лазерными линиями 514,5 и 568,2 нм. Проведен анализ моделей увеличения интенсивности линий КР при адсорбции. Обнаружено, что поверхностные комплексы II с атомами Ag подвергаются фото-разложению в лазерном пучке с образованием ионов. Показано, что при отсутствии II осаждение атомов С на электроде происходит вследствие разложения солей муравьиной кислоты. Отмечено подобие колебательных спектров хеми-сорбированного II на электронно-акцепторных центрах подложки и молекул II в комплексах с координационными связями.

179. Cotton T. M. // *FEBS Lett.*, 1981, v. 133, P. 39–40.
180. Chang R. K., Benner R. E., Dornhaus R., Von Raben K. N., Laube B. L. / SERS of molecules adsorbed on Ag, Cu and Au surface. // *Lasers and Appl. Proc. Sergio Porto Mem. Symp., Rio de Janeiro, June 29–July 3, 1980. Berlin e.a.*, 1981, P. 55–66.

УПКР молекул, адсорбированных на поверхностях Ag, Cu и Au.

Дан обзор работ по исследованию УПКР металл-цианидных комплексов, адсорбированных на поверхности металлических электродов (Ag, Pt, Cu и Au) и коллоидных частицах Au, а также молекул изоникотиновой кислоты, адсорбированных на пленках Ag. Изучены вариации интенсивности и частоты линий КР адсорбера от величины потенциала электрода. Обсуждена зависимость электронно-оптических параметров линий КР адсорбера от длины волны возбуждающего света. Изложены основные положения моделей переноса заряда и локального электромагнитного поля при возбуждении КР в системе «адсорбент-адсорбер». Показано, что при коротковолновом возбуждении КР относительная величина вклада механизма локального поля в формировании интенсивности линий КР адсорбера не велика и существенно возрастает при увеличении длины волны возбуждающего света, тогда как изменение поляризуемости адсорбированных молекул и, собственно, вариации интенсивности линий КР адсорбера при переносе заряда между адсорбированными молекулами и подложкой увеличивается при уменьшении длины волны возбуждающего света.

181. Demuth J. E., Sanda P. N. // *Phys. Rev. Lett.*, 1981, v. 47, P. 57–60.
182. Dilella D. P., Lipson R. H., McBreen P., Moskovits M. // *J. Vac. Sci. Technol.*, 1981, v. 18, P. 453–459.
183. Dilella D. P., Moskovits M. // *J. Phys. Chem.*, 1981, v. 85, P. 2042–2046.
184. Dorain P. B., Von Raben K. U., Chang R. K., Laube B. L. / Catalytic formation of SO₃²⁻ and SO₄²⁻ from SO₂ on silver observed by SERS. // *Chem. Phys. Lett.*, 1981, v. 84, № 2, P. 405–409.

Каталитическое образование ионов SO₃²⁻ и SO₄²⁻ из SO₂, адсорбированных на Ag, по данным УПКР.

Получены спектры КР (400–2200 см⁻¹) продуктов адсорбции молекул SO₂ (I) из газообразной смеси I + He на поверхности поликристаллического Ag при возбуждении лазерными линиями 514,5 и 488,0 нм. Произведено сопоставление спектров КР I адсорбированных из газовой фазы и раствора электролита. Предположено, что адсорбированные молекулы I в ходе кристаллической реакции на поверхности адсорбента образуют ионные структуры SO₃²⁻, тогда как при термической адсорбции I при температуре от 108 °C в атмосфере O₂ возможно образование ионов SO₄²⁻. Отмечено, что ориентация ионов SO₃²⁻ на поверхности Ag предполагает амбивалентность связей

трех атомов О этих ионов со спектрами адсорбции. Сделан вывод, что центры адсорбции поверхности Ag после термической десорбции в атмосфере O_2 разрушаются или блокируются другими молекулами, вследствие чего повторная адсорбция I не происходит.

185. **Dupeyrat R. / Raman spectroscopy of interface and thin films. // Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1981, v. 85, № 6, P. 490–492.**

Спектроскопия КР границ раздела и тонких пленок.

Обсуждаются принципиальные основы исследования спектров КР границ раздела, адсорбированных слоев и тонких пленок. Уменьшение величины рассеивающего объема, от которого может быть уверенно зарегистрировано КР, возможно либо за счет увеличения сечения рассеяния (например, в условиях резонанса), либо за счет концентрации возбуждающей энергии в тонком слое исследуемого вещества. Последнее может быть достигнуто при создании волноводных условий для распространения света. В частности, так называемые четырех-слоевые системы позволяют увеличивать эффективность интенсивности возбуждающего света на 3–4 порядка. Современное состояние техники спектроскопии УПКР позволяет регистрировать спектры слоев толщиной несколько нм, а в отдельных случаях даже монослоев.

186. **Eesley G. L. / Coverage dependence of enhanced adsorbate Raman scattering. // Phys. Lett., 1981, v. A 81, № 2–3, P. 193–196.**

Зависимость усиления КР адсорбированных молекул от степени заполнения поверхности.

Изучены спектры КР ($960\text{--}1060\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина (I), адсорбированных на поверхности поликристаллического Ag, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Методом дифракции медленных электронов исследованы изменения рабочей функции Ag при монотонном заполнении подложки до монослоя адсорбента. Обсуждены вариации интенсивности линий КР 990, 1002 и 1032 см^{-1} с ростом числа адсорбированных молекул I, а также их корреляции с кривыми термической десорбции I с поверхности Ag. Обнаружено, что при малом числе адсорбированных молекул I интенсивность линий КР адсорбента пропорциональна числу молекул I и достигает максимума при уменьшении расстояний между молекулами I на подложке вследствие взаимодействия дипольных моментов I с последующим уменьшением линий КР I в монослой. Сделан вывод, что молекулы I на поверхности Ag ориентированы в двух различных конфигурациях.

187. **Eesley G. L., Simon D. L. / Enhanced adsorbate Raman scattering from pyridine on silver in ultrahigh vacuum. // Vac. Sci. and Technol., 1981, v. 18, № 2, P. 629–632.**

Увеличение интенсивности линий КР пиридина при адсорбции на Ag в сверхвысоком вакууме.

Изучены спектры КР ($960\text{--}1060\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина (I), адсорбированных на пленке Ag, напыленной из газовой фазы. Проведено измерение числа адсорбированных молекул I при различных экспозициях подложки в парах I и температуре подложки 123–300 К. Исследовано изменение интенсивности линий КР I, в зависимости от меры шероховатости подложки. Проведено сопоставление спектров адсорбированного и поликристаллического. Предполагается, что молекулы I стабилизированы не менее, чем в двух конфигурациях на поверхности поликристаллического Ag. Обсуждены модели увеличения интенсивности линий КР молекул, адсорбированных на металлах (Ag, Cu, Au). Сделан вывод, что одним из механизмов увеличения интенсивности КР является зеркальные взаимодействия, изменяющие поляризуемость молекул адсорбента.

188. **Eesley G. L., Burkstrand J. M. / X-ray-photoemission and Raman spectroscopy investigation of pyridine on Ag. // Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1981, v. 24, № 2, P. 82–85.**

Изучение молекул пиридина, адсорбированных на поверхности Ag, методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии КР.

Получены спектры КР ($980\text{--}1020\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина I, адсорбированных на поликристаллической подложке Ag при температуре 118 К и возбуждении лазерной линией 514,5 нм, а также рентгеновские фотоэлектронные спектры адсорбированных молекул I. Зарегистрировано расщепление и уширение полос Is N в фотоэлектронных спектрах I при увеличении числа молекул адсорбента, обусловленное спецификой присоединения молекул I к подложке посредством атома N. Показано, что максимальная интенсивность рассеянного излучения соответствует вкладу монослоя адсорбента. Сделан вывод, что молекулы I на поверхности Ag заполняют не менее двух типов центров адсорбции.

189. **Fleischmann M., Hendra P. L., Hill I. R., Pemble M. E. // J. Electroanal. Chem., 1981, v. 117. P. 243–255.**

190. **Fleischmann M., Robinson J., Waser R. // J. Electroanal. Chem., 1981, v. 117. P. 257–266.**

191. Ford G. W., Weber W. H. / *Electromagnetic effects in the SERS from a molecule at a liquid Hg surface.* // *Surface Sci.*, 1981, v. 110, № 1, L 587–L 592.

Электромагнитные эффекты в УПКР молекул, адсорбированных на поверхности жидкой Hg.

Проведен теоретический анализ явления УПКР молекул, адсорбированных на поверхности жидкой ртути. Выполнен расчет относительно вкладов в интенсивность линий КР адсорбера, связанных с изменением поляризуемости молекул в зеркальном поверхностном слое и возбуждением плазменных колебаний шероховатой металлической подложки. Отмечено, что шероховатость подложки жидкой Hg связана с термическими флуктуациями поверхностных групп атомов Hg. Показано, что при адсорбции молекул на жидкой Hg по данным электронно-магнитной теории интенсивность линий КР адсорбера возрастает в ~ 20 раз. Сделан вывод, что более интенсивное рассеяние адсорбированных молекул на поверхности жидкой Hg не связано с проявлениями электронно-магнитных эффектов зеркального слоя и возбуждения плазменных колебаний подложки.

192. Garrell R. L., Shaw K. D., Krimm S. / *Coverage-dependent surface enhanced Raman spectra of halide ions on colloidal silver.* // *J. Chem. Phys.*, 1981, v. 75, № 8, P. 4155–4157.

Зависимость интенсивности УПКР галогенидных ионов, адсорбированных на коллоидном Ag, от степени заполнения поверхности.

Изучены спектры КР ($80\text{--}300\text{ см}^{-1}$) ионов $X-(I)$, где $X = Cl, Br$ и J , адсорбированных на поверхности коллоидных частиц Ag с диаметром ~ 300 Å. Идентифицированы линии валентных колебаний связи $Ag-X^-$ в системе адсорбент-адсорбер. Обсуждены изменения интенсивности линий КР I от степени заполнения центров адсорбции поверхности Ag. Обсуждена тонкая структура линий КР I, адсорбированных на поверхности Ag. Проведен теоретический анализ спектров I в рамках модели Никольса-Гекстера. Показано, что тонкая структура линий КР адсорбированных ионов I обусловлена неэквивалентностью локальных силовых полей ионов I на центрах адсорбции подложки Ag.

193. Girlando A., Knoll W., Philpott M. R. // *Solid State Commun.*, 1981, v. 381, P. 895–898.

194. Kotz R., Yeager E. // *J. Electroanal. Chem.*, 1981, v. 123, P. 335–344.

195. Krasser W., Renouprez A. J. / *Enhanced Raman spectra of coadsorbed carbon monoxide and hydrogen on small nickel particles.* // *J. Raman Spectr.*, 1981, v. 11, № 6, P. 425–429.

Спектры УПКР молекул CO и водорода, совместно адсорбированных на малых частицах Ni.

Исследованы спектры КР ($1600\text{--}2100\text{ см}^{-1}$) молекул CO (I), этилена (II) и H_2 (III), адсорбированных на частицах Ni, внедренных в подложку окиси кремния, при возбуждении набором лазерных линий в области 362,8–514,5 нм. Обнаружено резкое (в 102–104 раз) увеличение интенсивности линий КР I–III при адсорбции на частицах Ni. Отмечено, что при совместной адсорбции I и III на подложке адсорбента образуются изолированные группы I, углеводородно-подобные соединения и различные окисленные углеводородные формы, тогда как при хемисорбции II на подложке наиболее стабильны атомы H, молекулы бензола, ацетилен, дегидрированного ацетилен и углерода. Показано, что максимальная интенсивность линий КР всех адсорберов наблюдается при возбуждении рассеяния в области 520–450 нм и резко зависит от способа приготовления (обработки) образцов.

196. Laor U., Schatz G. C. / *The role of surface roughness in SERS: the importance of multiple plasmon resonances.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1981, v. 82, № 3, P. 566–570.

Роль поверхностной неровности в спектроскопии УПКР. Возможность существования нескольких плазменных резонансов.

Теоретически рассмотрено увеличение сечения КР молекулами, адсорбированными на металлических поверхностях. Учитывается увеличение локального поля световой волны, обусловленное резонансным взаимодействием света с поверхностными плазмонами неровностей на поверхности. Неровности моделируются полусферами, хаотически расположенными на поверхности. Показано, что для небольших кластеров ($n = 6 + 8$) таких полусфер частотная зависимость усиления КР имеет несколько максимумов, что обусловлено взаимодействием плазмонов. В предположении хаотического расположения удастся качественно правильно воспроизвести частотную зависимость усиления КР, наблюдаемую на поверхностях Cu и Ag. Однако вычисленная величина усиления 10^2 существенно отличается от наблюдаемых значений, достигающих 10^6 .

197. Laufer G., Huneke J. T., Schaaf T. F. / *SERS of cyanide complexes on silver surfaces.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1981, v. 82, № 3, P. 571–578.

Спектроскопия УПКР цианидных комплексов на поверхностях Ag.

Изучены ИК – спектры ($2300\text{--}1900\text{ см}^{-1}$) комплексом цианидных ионов (I) с атомами Ag подложки в водном растворе электролита, а также спектры КР I при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Показано, что относительная интенсивность и структура полосы валентного колебания адсорбированных ионов I меняется при контакте исследуемой подложки с воздухом, причем замена ионов в растворе ($\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$) приводит к длинноволновому смещению полос I. Предположено, что при отсутствии контакта подложки с воздухом, атомы Ag образуют поверхностные комплексы с I типа $\text{M}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, где $\text{M} = \text{K}^+$ или Na^+ . Влияние воздуха заключается в разрушении приповерхностного монослоя адсорбента и стабилизации новых комплексов I с иным стехиометрическим содержанием атомов Ag при сохранении параллельной ориентации дипольного момента связи $\text{C} = \text{N}$ относительно подложки.

198. Lee T. K., Birman J. L. / *A note on a quantum theory of SERS.* // *J. Raman Spectr.*, 1981, v. 10, № 1, P. 140–144.

К вопросу о квантовой теории УПКР.

Рассмотрена теория КР света сложными органическими молекулами, адсорбированными на поверхности металла. Предполагается, что увеличение сечения КР обусловлено взаимодействием адсорбированной молекулы с ее электростатическим изображением в металле. Оценки, проведенные для молекул пиридина на Ag, показывают, что в случае идеально плоской поверхности результаты, сопоставимые с экспериментом могут быть получены только при использовании нереалистических значений параметров. Расчет в правильной модели показывает, что взаимодействие с изображением в случае пиридина может привести к появлению узкого пика сечения при частотах возбуждения около 3,7 эВ. Однако и в этом случае ожидаемая величина удельного сечения рассеяния на 3 порядка меньше наблюдаемых значений. Сделан вывод, что для создания теории УПКР на поверхности металлов существенным является правильный учет влияния шероховатостей.

199. Liao P. F. / *SERS from lithographically prepared microstructures.* // *Laser spectrosc. 5. Proc. 5 Int. Conf., Jasper, 29 June–July, 1981. Berlin e.a., 1981, P. 420–424.*

УПКР на литографически приготовленных микроструктурах.

Исследованы спектры I КР адсорбированных ионов CN(I) на пленке металлического Ag, нанесенной на предварительно приготовленную по методу микро-литографии подложку с заданной степенью шероховатости. Построены профили возбуждения линии КР валентного колебания I 2144 см^{-1} в диапазоне частот излучения Ar^+ – лазера и лазера на растворе Rбж. Обнаружены значительные смещения максимума профиля возбуждения линий КР I при вариации размеров частиц адсорбента и диэлектрической постоянной среды при помещении подложки в жидкий циклогексан или H_2O . Установлено удовлетворительное согласие наблюдаемых вариаций интенсивности линий КР адсорбента и данных расчета с использованием модели возбуждения плазмонных колебаний в подложке адсорбента. Отмечена возможность исследования усиления люминесценции 2-фотонного поглощения и генерации второй гармоники на поверхности электродов, обработанных по методу микро-литографии.

200. Liao P. F., Bergman J. G., Chemla D. S., Wokaun A., Meingailis J., Hawryluk A. M., Economou N. P. / *Raman scattering from microlithographic silver particle surface.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1981, v. 79, № 2, P. 355–359.

КР на поверхности микро-литографических частицах Ag.

Исследованы спектры КР цианидных групп (I), адсорбированных на поверхности Ag при возбуждении набором лазерных линий в области 437,9–650 нм. Детально описана процедура литографической обработки подложки SiO_2 перед нанесением слоя Ag. Проведен анализ изменения интенсивности линий КР I при вариации размера частиц адсорбента и длины волны возбуждающего света. Обнаружено, что максимум профиля возбуждения линии валентного колебания I зависит от соотношения размеров частиц адсорбента и подложки. Обсуждены изменения интенсивности линий КР адсорбированных частиц I при изменении диэлектрической постоянной внешней среды (Na_2 , H_2O , циклогексан). Сделан вывод, что наблюдаемые профили возбуждения линий КР I удовлетворительно описываются в рамках модели возбуждения плазмонных колебаний металлической подложки в системе «адсорбент-адсорбер».

201. Lippitsch M. E. / *SERS spectra of biliverdine and pyromethenone adsorbed to silver colloids.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1981, v. 79, №2, 224–226.

Увеличение интенсивности линий КР биливердина и пиррометенона, адсорбированных на коллоидном Ag.

Получены спектры КР ($100\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) молекул биливердина (I) и пиррометенона (II), адсорбированных на частицах коллоидного Ag, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм мощностью 0,2 Вт. Отмечено, что в спектрах КР, адсорбированных I и II, флуоресцентный фон пренебрежительно мал по сравнению с фоном в спектрах КР исходных I и II. Предположено, что молекулы I и II образуют слабые комплексы с атомами Ag с участием атомов

Н адсорбера, причем значительное увеличение интенсивности линий КР I и II при адсорбции обусловлено резонансным характером возбуждения рассеяния этих комплексов I и II, тогда как вклад в интенсивность линий КР адсорбера, связанный с не-идеальностью поверхности коллоидных частиц Ag, невелик.

202. Lombardi J. R., Shields K. E. A., Birke R. L. // *Chem. Phys. Lett.*, 1981, v. 79, P. 75–78.

203. Lombardi J. R., Shields K. E. A., Birke R. L. Evidence for a Ag adatom-molecule complex in SERS. // *Chem. Phys. Lett.*, 1981, v. 79, № 2, 214–219.

Свидетельство образования комплексов адсорбированных молекул с атомами Ag-подложки путем УПКР адсорбера.

Получен спектр КР ($150\text{--}400\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина (I) и анионных фрагментов уксусной и муравьиной кислот, адсорбированных на поверхности золы Ag, при возбуждении лазерной линией 488,0 нм. Проведен детальный анализ спектров КР адсорбированного I при отсутствии анионов Cl^- в электролите и при образовании связей между центрами адсорбции подложки и ионами Cl^- . Предположено, что линии $200\text{--}300\text{ см}^{-1}$ в спектрах адсорбированного I соответствуют валентным колебаниям связи Ag-N поверхностного комплекса, который в свою очередь физио-сорбирован на подложке адсорбента, причем присутствие ионов Cl^- стабилизирует определенную ориентацию этого комплекса на поверхности.

204. Loo B. H. / *SERS from pyridine adsorbed on cadmium*. // *J. Chem. Phys.*, 1981, v. 75, № 12, P. 5955–5956.

УПКР пиридина, адсорбированного на Cd.

Получены спектры КР ($200\text{--}3200\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина (I), адсорбированных из водного раствора электролита на поверхности Cd-электродов, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм мощностью 150 мВт. Проведено сопоставление колебательных спектров I, адсорбированных на поверхности Cd, Ag и Hg. Обсуждены изменения интенсивности линий КР I при вариации потенциала электрода. Интенсивная линия 215 см^{-1} сопоставлена колебанию связи между I и изолированными атомами Cd. Выполнен расчет силовой постоянной связи Cd-I. Сделан вывод об эквивалентности меры увеличения интенсивности линий КР молекул I, адсорбированных на поверхности Cd- и Zn-электродов.

205. Mahoney M. R., Cooney R. P. / *The association of SERS cyanide at silver electrode surfaces with a stabilized oxide phase*. // *J. Raman Spectr.*, 1981, v. 11, № 2, P. 141–142.

Связь УПКР цианидных ионов, адсорбированных на поверхности Ag-электродов, со стабилизацией окисной фазы.

Исследованы спектры КР цианидных ионов (I), адсорбированных на поверхности Ag-электродов из раствора электролита ($0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$, $0,01\text{M KCN}$, $\text{pH} \sim 11$). Детально изучена зависимость интенсивности линий КР 2112 см^{-1} адсорбера от величины pH электролита и степени восстановления подложки. Предположено, что изменение интенсивности линий КР адсорбированных ионов I в цикле окисления–восстановления адсорбента связано со стабилизацией или разрушением поверхностных окисных пленок, которые влияют на эффективность адсорбции I. Отмечено, что тиоцианатные ионы не образуют комплексов с поверхностью адсорбента посредством окисных соединений, вследствие чего в аналогичных условиях интенсивность линий КР этих ионов по сравнению с I пренебрежимо мала.

206. Malshukov A. G. / *Theory of inelastic light scattering by a molecule adsorbed at the metal surface*. // *Solid State Commun.*, 1981, v. 38, № 10, P. 907–913.

Теория неупругого рассеяния света молекулой, адсорбированной на поверхности металла.

Представлена теория КР света сложными молекулами, адсорбированными на металлической поверхности с шероховатостями большого периода. Показано, что существенный вклад в увеличение сечения такого рассеяния вносит модуляция В4-восприимчивости металла, колебаниями зарядов в адсорбированной молекуле. Величина эффекта зависит от времени жизни возбужденных колебательных состояний молекулы. Частотная зависимость усиленного сечения, вычисленная для поверхности Cu и Ag, находится в качественном согласии с экспериментальными данными. Рассмотрена также угловая зависимость интенсивности КР адсорбированными молекулами. Отмечено, что эта зависимость может быть использована для определения среднего периода шероховатостей поверхности.

207. Maniv T., Metiu H. / *Raman reflection, a possible mechanism for enhancement of Raman scattering by an adsorbed molecule*. // *Chem. Phys. Lett.*, 1981, v. 79, № 1, P. 79–85.

КР отражение; возможный механизм УПКР адсорбированных молекул.

Развита теория увеличения интенсивности линий КР молекул при их адсорбции на металлических подложках в рамках модели, предполагающей эффективное взаимодействие ядерных колебаний адсорбера и электронного облака под-

ложки. Предположено, что модуляции движения электронов адсорбента колебаниями ядер адсорбента происходит на частоте молекулярного перехода, вследствие чего суммарная поляризуемость адсорбированных молекул существенно увеличивается. Получены выражения для зависимости отношения амплитуд световых полей на стоксовой частоте для изолированных и адсорбированных молекул при вариации частоты возбуждающего лазерного излучения. Показано, что влияние металлической подложки на рассеяние света адсорбированными молекулами в рамках данной модели проявляется в резком увеличении (в ~ 104 раз) интенсивности рассеяния света на частоте комбинационного перехода.

208. Murray C. A., Allara D. L., Rhineuine M. / *Silver–molecule separation dependence of SERS.* // *Phys. Rev. Lett.*, 1981, v. 46, № 1, P. 57–60.

Зависимость УПКР от расстояния между адсорбированными молекулами и Ag-подложкой.

Исследованы спектры КР ($800\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ пара-нитро-бензойной кислоты и поли (пара-нитро-стирола) (II), адсорбированных на поверхности окиси Al и экранированных контролируемым по толщине слоем Ag при возбуждении лазерной линией $488,0\text{ нм}$ мощностью 40 мВт . Степень шероховатости слоя Ag и его расстояние от адсорбента определялось относительным содержанием соединения CaF_2 , внедренного в пленку Ag. Изучены изменения интенсивности линий КР I и II в зависимости от расстояния между I, II и слоем Ag. Показано, что интенсивность линий КР I и II не испытывает резкого изменения при непосредственном контакте со слоем Ag. Значительное увеличение интенсивности линий КР адсорбированных I и II (в $\sim 10^3$ раз) по сравнению с объемными образцами I и II наблюдается при расстоянии между I, II и слоем Ag, не превышающим 100 Å .

209. Nichols H., Hexter R. M. / *Site symmetry of surface adsorbed molecules.* // *J. Chem. Phys.*, 1981, v. 75, № 6, P. 3126–3136.

Симметрия положения молекул, адсорбированных на поверхности.

В связи с проблемой исследования УПКР света молекулами, адсорбированными на поверхности металлов, рассмотрены возможные ограничения симметрии положений адсорбированной молекулы, определяемой точечной группой симметрии свободной молекулы и симметрии адсорбционного места. Рассмотрен ряд конкретных примеров, в частности молекулы, образующие группу симметрии D_{3h} и оценено влияние деполяризации молекулярных связей обусловленной шероховатостью поверхности. На основе опытных данных КР сделана попытка определения ориентации адсорбированных молекул пиридина и этилена на поверхности Ag. Отмечается, что одной из трудностей задачи является влияние нескольких атомных слоев на спектры КР.

210. Nitzan A., Brus L. E. / *Can photochemistry be enhanced on rough surfaces?* // *J. Chem. Phys.*, 1981, v. 74, № 9, P. 5321–5322.

Могут ли поверхности усиливать фотохимические реакции?

Рассмотрена модель, адсорбированные молекулы в виде классического диполя, находятся на определенном расстоянии от поверхности диэлектрической сферы и возбуждаемого падающим электромагнитным излучением с длиной волны λ , намного превышающей характерные размеры системы. Проведены модельные расчеты эффективного сечения фото-диссоциации молекул F_2 , адсорбированных на поверхности Ag, и сечения ИК – многофотонного поглощения излучения CO_2 – лазера модельной молекулой с параметром осциллятора перехода $\text{O} \rightarrow 1\nu_3$ в SF_6 на поверхности частицы антимонида индия 4-типа. Показано, что во всех случаях адсорбция приводит к интенсификации взаимодействия молекул с полем излучения, причем параметры взаимодействия зависят от размеров частиц адсорбента и расстояния между молекулой адсорбента и поверхностью.

211. Nuernberg H. W., Koglin E., Sequaris J. M., Valenta P. / *SERS spectroscopy of DNA nucleotides and nucleosides at the silver electrode.* // *Proc. 6 Int. Symp. Bioelectrochem. and Bioenerg.*, Kibbutz Kiryat Anavim., 28 june–3 july, 1981, S.L. 19 OAOS 18.

УПКР нуклеотидов и нуклеозидов ДНК на Ag-электроре.

Развит новый спектроскопический метод УПКР, основанный на усилении интенсивности света, рассеянного НК и её компонентов, адсорбированных на заряженной интерфазе Ag-водного электролита. Фактор усиления зависит от предварительной электрохимической обработки электрода и потенциала на нем. По спектрам УПКР. 51-AMP, Ag, ApU, ApG, ApC, поли (A) и ДНК наблюдали имеющее место сильное взаимодействие основания аденина с поAgнной поверхностью электрода. Анализ УПКР – спектра денатурированной ДНК указывает, что вибрационные полосы в 734 см^{-1} и 1330 см^{-1} чувствительны к т-ному переходу двойной спирали в хаотическую одонитевую структуру. Проведенное исследование указывает на важность данного метода в изучении поведения био-молекул, адсорбированных на заряженной интерфазе.

212. Ohsawa M., Matsuda H., Suetaka W. / Behavior of mercaptobenzothiazole on silver electrodes by SERS. // *Chem. Phys. Lett.*, 1981, v. 84, № 1, P. 163–166.

УПКР и поведение меркаптобензотиазола на Ag-электродах.

Исследованы спектры КР ($900\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) молекул меркаптобензотиазола (I), адсорбированных из водного раствора электролита на поверхности Ag-электродов при возбуждении рассеяния лазерной линией $514,5\text{ нм}$ мощностью $0,12\text{ Вт}$. Обсуждены изменения относительной интенсивности линий КР адсорбента при вариации потенциала электрода, а также изменении кислотности раствора электролита. Выполнено сопоставление эффективности адсорбции молекулы пиридина и I. Сделан вывод, что молекулы I и пиридина занимают аналогичные центры адсорбции с образованием более прочных связей между I и подложкой.

213. Otto A. / *Light Scattering in Solids*. (Eds): Cardona M., Guntherodt G. // Springer, 1981.

214. Pemberton J. E., Buck R. P. / Dithizone adsorption at metal electrodes. 2. Raman spectroelectrochemical investigation of effect of applied potential at a silver electrode. *J. Phys. Chem.*, 1981, v. 85, № 3, P. 248–262.

Адсорбция дифенилтиокарбазона на металлических электродах. ч. 2 Спектроэлектрохимическое исследование влияния потенциала Ag-электрода методом КР.

Получены спектры КР ($100\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) анионов дифенилтиокарбазона (I), адсорбированных на поверхности Ag-электродов, при возбуждении излучением Ar^+ – лазера. Обсуждены изменения частот и интенсивности линий КР при изменении pH электролита ($10\text{--}12$) и потенциала электрода. Проведен колебательный анализ спектров адсорбированного I и сопоставление их со спектрами аналогичных анионов в растворе. Показано, что строение и состав адсорбированных анионов I практически не меняется в исследованном диапазоне потенциалов электрода ($-1,20\text{--}1,00\text{ В}$). Предположено, что анион I при адсорбции на электроде с положительным потенциалом образует дисульфиды I. Отмечена идентичность типа связей атомов Ag электрода с атомами S и N адсорбированных соединений типа I. Сделан вывод, что анализ спектров КР адсорбированного I позволяет оценить ориентацию поверхностных комплексов I.

215. Persson B. N. / On the theory of SERS. // *J. Chem. Phys.*, 1981, v. 82, № 3, P. 561–565.

К теории УПКР.

Теоретически рассмотрено влияние электронного взаимодействия адсорбированных молекул с металлической поверхностью на интенсивность КР. В результате такого взаимодействия возможен перенос отрицательного заряда на молекулы в энергетическую систему металла. Расчет сечения КР, выполненный для такой системы, показывает, что образование комплексов с переносом заряда приводит к увеличению сечения молекулярного рассеяния примерно на 2 порядка. Рассмотрена также зависимость величины усиления сечения от относительного расположения уровня Ферми в металле и электронных уровней молекулы. Вычислена частотная зависимость величины усиления сечения КР.

216. Pettinger B., Wetzel H. / Surface enhanced Raman spectroscopy of pyridine on Ag electrodes. Surface complex formation. // *Chem. Phys. Lett.*, 1981, v. 78, № 2, P. 398–403.

Спектроскопия УПКР пиридина, адсорбированного на Ag-электродах. Образование поверхностных комплексов.

С использованием лазерной линии $514,5\text{ нм}$ исследованы спектры КР молекул пиридина, адсорбированных на поверхности шероховатого Ag-электрода. Адсорбция пиридина проводилась из раствора в H_2O или D_2O . Установлено, что одновременное введение в раствор KCl существенно повышает интенсивность наблюдаемого спектра КР. Проведен подробный анализ спектров КР в области $25\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, полученных при различных потенциалах электрода. В НЧ-области до 300 см^{-1} наблюдается интенсивный фон с несколькими широкими максимумами, спадающий от возбуждающей линии. На основании зависимости спектра от потенциала электрода высказано предположение, что рассеяние в этой области обусловлено колебаниями поверхностного комплекса, образуемого адсорбирующими атомами Ag, ионами хлора и молекулами пиридина. Спектры КР содержат также линии, соответствующие 25 нормальным колебаниям молекул пиридина и около 50 слабых линий, отнесенных к колебаниям комплексов, образуемых на поверхности Ag при адсорбции неконтролируемых примесей.

217. Pettinger B. / Surface enhanced Raman spectroscopy of pyridine on Ag electrodes. // *Chem. Phys. Lett.*, 1981, v. 78, № 2, P. 404–409.

Спектроскопия УПКР пиридина, адсорбированного на Ag-электродах.

Изучены спектры КР ($600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина (I), адсорбированных из растворов H_2O и D_2O на поверхность Ag-электродов. Проведен анализ нормальных колебаний адсорбированных молекул I в группе симметрии

C_{2v} . Предположено, что молекулы I образуют с атомами Ag поверхностные комплексы при определенной степени шероховатости подложки с активизацией линий колебаний типов a_1 , b_1 , b_2 и a_2 . Идентифицированы линии составных колебаний и обертонов шести колебаний I типа симметрии a_1 . Обсуждена степень ан-гармоничности перечисленных колебаний в молекулах адсорбированного I, а также соотношение континуума перекрывающихся линий КР и континуума переходов в комплексах, обусловленного не-идеальностью подложки. Сделан вывод, что аномальное увеличение интенсивности линий КР молекул при их адсорбции связано с возбуждением поляритонных плазмонов поверхности и резонансным характером возбуждения КР поверхностных комплексов.

218. Pettinger B., Wetzel H. // *Ber. Bun. Phys. Chem.*, 1981, v. 85, P. 473–481.

219. Pettinger B., Philpott M.R., Gordon J.G. / *SERS spectroscopy of metal-halide vibrations on Ag and Cu electrodes.* // *J. Phys. Chem.*, 1981, v. 85, № 19, P. 2746–2751.

УПКР металл-галогенидных колебаний на Ag- и Cu-электродах.

Изучены спектры КР (50–500 cm^{-1}) ионов галогенидов ($X = \text{Cl}^-$, Br^-), адсорбированных на поверхности Ag- и Cu-электродов из водного раствора электролита при концентрации $\text{NaX} \sim 1\text{--}10\text{ M}$. Обсуждены изменения интенсивности линий КР адсорбента при вариации потенциала электрода. Отмечено, что при отсутствии разности потенциалов относительное увеличение интенсивности линий КР невелико даже при высокой степени шероховатости поверхности электрода, тогда как после цикла окисления-восстановления наблюдается резкий рост интенсивности линий КР адсорбированных ионов X. Предположено, что активизация линий КР ионов X в растворе электролита связана с образованием поверхностных комплексов атомов Ag, Cu и X в процессе электролиза.

220. Pettinger B., Philpott M. R., Gordon J. G. / *Contribution of specifically adsorbed ions, water and impurities to the SERS of Ag electrodes.* // *J. Chem. Phys.*, 1981, v. 74, № 2, P. 934–940.

Вклад специфически адсорбированных ионов, воды и примесей в увеличение УПКР адсорберов Ag-электродов.

Исследованы спектры КР (200–3000 cm^{-1}) молекул H_2O , D_2O , ионов галогенов (NaCl , NaBr) и ряда органических молекул, адсорбированных на поверхности Ag-электродов при возбуждении лазерной линией 530,9 нм мощностью 1 Вт. Предположено, что фоновый бесструктурный сигнал в спектрах КР адсорбента связан с люминесценцией поверхностных соединений и рассеянием света на микронеровностях подложки. Идентифицированы линии валентных, деформационных и либрационных колебаний адсорбированных молекул H_2O и D_2O . Проведено сопоставление спектров КР объемных образцов и аналогичных молекул, адсорбированных на Ag-электродах. Показано, что увеличение интенсивности линий КР молекул H_2O (D_2O) и ионов Cl^- , Br^- при их адсорбции обусловлено образованием поверхностных комплексов с участием атомов Ag подложки и молекул (ионов) адсорбента.

221. Pettinger B., Philpott M. R., Gordon J. G. / *Further observations of the SERS spectrum of water on silver and copper electrodes.* // *Surface Sci.*, 1981, v. 105, № 2–3, P. 469–474.

Дальнейшие исследования УПКР воды на Ag- и Cu-электродах.

С помощью Kr^+ лазера (647,1 нм) исследованы спектры КР воды, адсорбированной на поверхности металлических электродов (Cu или Ag). Электроды представляли собой полированные поликристаллические образцы; адсорбция производилась из растворов электролитов (растворы Ag, KCl или NaCl). Основную трудность представляло отделение рассеяния адсорбированных молекул от рассеяния объемом электролита. Предложено два метода получения спектров адсорбированных молекул. В первом методе из спектра вычитывается спектр, полученный при потенциале электрода –0,6 В относительно электролита, когда адсорбция воды на электрод прекращается. Вторым методом основан на регистрации спектра электрода непосредственно сразу после удаления электролита из кюветы. Установлено, что полоса рассеяния валентными колебаниями OH (область 3600 cm^{-1}) в случае адсорбированных молекул смещена в сторону высоких частот по сравнению со спектром электролита. Кроме того, наблюдается сужение полосы OH в результате адсорбции. Высказано предположение, что это сужение связано с упорядоченным расположением адсорбированных молекул.

222. Plieth W., Roy B., Bruckner H. // *Ber. Bun. Phys. Chem.*, 1981, v. 85, P. 499–502.

223. Pockrand J., Otto A. // *Solid State Commun.*, 1981, v. 37, P. 109–112.

224. Pockrand J., Otto A. / *SERS: annealing the silver substrate.* // *Solid State Commun.*, 1981, v. 38, № 12, P. 1159–1163.

УПКР: отжиг Ag-подложки.

Изучены вариации интенсивности линий КР ($40\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина (I), адсорбированных на поверхности пленок Ag, при изменении температуры подложки от 120 до 300 К. Линия 170 см^{-1} приписана фоновым колебаниям подложки с разупорядоченной структурой. Обнаружено монотонное увеличение интенсивности линий КР I при увеличении температуры от 120 до $\sim 220\text{ К}$ и последующее уменьшение интенсивности линий КР адсорбента с ростом температуры. Предположено, что при низких температурах молекулы I физисорбированы на поверхности пленки Ag, а увеличение температуры подложки приводит к образованию хеми-сорбированных продуктов и последующей десорбции I. Предположено, что фоновый сигнал в спектрах адсорбированного I связан с рассеянием на дефектах кристаллической структуры подложки. Сделан вывод, что величина фонового сигнала в отличие от интенсивности линий КР I не зависит от меры шероховатости подложки.

225. **Regis A., Corset J. / Raman spectroscopic study of the adsorption states of the N,N' -dimethyl 4,4'-bipyridinium ion and of its monoradical cation at a silver electrode. // Chim. phys. et phys.-chim. biol., 1981, № 9, P. 687–693.**
Исследование состояний адсорбции ионов N,N' -диметил-4,4'-бипиридина и его катион-радикала на Ag-электродах методом спектроскопии КР.

Получены спектры КР ($200\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) иона N,N' -диметил-4,4'-бипиридина (I), адсорбированного из водных растворов дихлорида и диiodида I на поверхности Ag-электрода при возбуждении рассеяния лазерной линией $647,1\text{ нм}$. Детально изучены вариации интенсивности линий КР I на поверхности электрода в процессе цикла окисления–восстановления подложки. Предположено, что на окисленных Ag-электродах катион I стабилизируется в форме комплекса $I + 2AgX$, где $X = Cl, I$, тогда как после восстановления поверхности электрода ионы I образуют комплексы типа $(Ag^0)_n \cdot I$. При потенциале электрода $-0,6\text{ В}$ на поверхности адсорбента наиболее устойчива катионная форма I.

226. **Robinson G. W. / SERS: a new method for the study of electronic structure in ultrasmall particles. // Chem. Phys. Lett. 1981, v. 80, №3, P. 404–408.**

УПКР: новый метод исследования электронной структуры в ультрамалых частицах.

Суммированы ранее полученные результаты и дано дальнейшее развитие теории УПКР. В рамках предложенной модели проанализировано влияние на усиление: размеров адсорбирующей частицы, расположение адсорбированной молекулы, плотности состояний, длины волны возбуждающего излучения и др.

227. **Ruppin R. / Electric field enhancement near a surface bump. // Solid State Commun., 1981, v. 39, № 8, P. 903–906.**

Увеличение электрического поля около выпуклости на поверхности.

Рассчитано усиление электрического поля вблизи вершины полусферической выпуклости на металлической поверхности. Радиус полусферы предполагается малым по сравнению с длиной волны излучения, что позволяло и для поля световой волны использовать приближение постоянного внешнего поля с учетом дисперсии диэлектрической проницаемости. Для спектральной области $2,0\text{--}3,7\text{ эВ}$ выполнены расчеты фактора усиления поля (g^2) для поверхностей Ag, Au и Na в воде и воздухе для поля, параллельного и перпендикулярного поверхности. Отмечено, что усиление интенсивности КР, пропорциональное g^4 , для молекулы, расположенной вблизи вершины выпуклости поверхности, может достигать $\sim 10^6$ раз.

228. **Rzepka E., Taurel L., Lefrant S. / First Raman scattering induced by Na and Ag colloids in NaCl, NaBr and NaJ. // Small particles and Inorganic Clusters. Proc. 2nd Int. Meet. Lausanne, 8–12 Sept. Surface Sci., 1981, v. 106, № 1–3, P. 345–349.**

КР 1-го порядка коллоидными частицами Na и Ag в NaCl, NaBr, NaJ.

Исследованы спектры РКР ($10\text{--}300\text{ см}^{-1}$) коллоидных частиц Ag и Na в монокристалле NaX ($X = Cl, Br, J$) при возбуждении излучениями Ar^+ –лазера и лазера на растворе родамина бж. Обсуждены вариации интенсивности линий КР перечисленных частиц при изменении размера частиц и длины волны возбуждающего света. Предположено, что наблюдаемые линии КР соответствуют возбуждению поверхностных плазменных колебаний на границы раздела коллоидных частиц и кристаллической решетки матрицы. Проведено сопоставление эффективности рассеяния коллоидными частицами в монокристаллической матрице и при адсорбции этих частиц на металлической подложке. Сделан вывод, что активизация линий КР коллоидных частиц в кристаллической матрице связана с переносом заряда между ионами матрицы и атомами примеси.

229. **Sanches L. A., Birke R. L., Lombardi J. R. / The surface enhanced Raman spectrum from pyridine on mercury. // Chem. Phys. Lett., 1981, v. 79, № 2, P. 219–223.**

Спектры УПКР пиридина, адсорбированного на Hg.

Получены спектры КР ($100\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина (I), адсорбированных на поверхности Hg-электродов из водного раствора электролита ($0,05\text{M I} + 0,1\text{M KCl}$) при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Отмечено подобие спектров КР I, адсорбированных на поверхности Ag и Hg-электродов. Интенсивные линии $180\text{--}360\text{ см}^{-1}$ в спектре адсорбированного I приписаны валентно-колебательной связи Hg-N поверхностного комплекса I и его обертоны соответственно. Проведено сопоставление значений силовых постоянных связей с участием молекул, адсорбера при изменении интенсивности линий КР адсорбированного I при вариации потенциала Hg-электрода. Предположено, что увеличение интенсивности линий КР I при адсорбции на поверхности Hg не связано с определенным уровнем микродефектов поверхности подложки и обусловлено резонансным характером возбуждения рассеяния поверхностных комплексов I.

230. Seki H. / *SERS of pyridine on Ag island films prepared on a sapphire substrate.* // *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1981, v. 18, № 2, P. 635–637.

УПКР пиридина на островковой пленке, приготовленной на сапфировой подложке.

Получены спектры КР ($100\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина (I), адсорбированных на пленках Ag, нанесенных In-situ на сапфировую подложку, при температурах $10\text{--}300\text{ K}$, и возбуждении лазерной линией $530,9\text{ нм}$. Обсуждены изменения интенсивности линий КР адсорбированных молекул I при вариации температуры и числа молекул адсорбера. Предположено, что наблюдаемое увеличение интенсивности линий КР I противоречит модели изолированных связей молекул I и атомов Ag-подложки. Показано, что интенсивность линий 989 см^{-1} физисорбированных молекул I резко падает при увеличении температуры до 130 K , тогда как интенсивность линий 996 см^{-1} хемисорбированных молекул I остается практически постоянной при температуре подложки выше 300 K . Сделан вывод, что молекулы I при адсорбции на пленках металлического Ag занимают центры различной природы, вследствие чего активизация линий КР I обусловлена вкладами в рассеяние различных поверхностных соединений.

231. Sequaris J. M., Koglin E., Valenta P., Nurnberg H. W. // *Ber. Bun. Phys. Chem.*, 1981, v. 85, P. 512–513.
 232. Schultz S. G., Janik C. M., Van Duyne R. P. / *SERS: a reexamination of the role of surface roughness and electrochemical anodization.* // *Surface Sci.*, 1981, v. 104, № 2–3, P. 419–434.

Спектроскопия КР адсорбированных соединений, повторный анализ шероховатости поверхности и электрохимической анодизации.

Дан обзор современного состояния спектроскопии КР адсорбированных соединений, Отмечено, что практически все эксперименты в данной области выполнены с использованием металлических подложек, отличающихся большей или меньшей степенью шероховатости. Обсуждена мера увеличения интенсивности линий КР пиридина и ионов $\text{Pt}(\text{CN})_4^{-2}$, адсорбированных на идеальной (неанодизированной) поверхности металлического Ag. Показано, что общее увеличение интенсивности линий КР молекул при адсорбции на металлических подложках (в 10^6) образовано за счет влияния шероховатости поверхности ($\sim 10^2$) при образовании комплексов и не связанным состоянием подложки механизмом образования зеркального дипольного слоя в системе «адсорбент-адсорбер» (10^4), который изменяет силовые постоянные молекул адсорбера.

233. Temperini M. L. A., Chagas H. C., Sala O. / *Raman spectra of pyridine adsorbed on a copper electrode.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1981, v. 79, № 1, P. 75–78.

Спектры КР пиридина, адсорбированного на Cu-электроде.

Исследованы спектры КР пиридина, адсорбированного на поверхности Cu-электрода, при возбуждении излучением с $\lambda = 647,1\text{ нм}$. Получены зависимости интенсивности полос СРР от потенциала Cu-электрода в диапазоне $300\text{--}1200\text{ мВ}$. Найдено, что интенсивность полосы 1216 см^{-1} ($\beta\text{-CH}$) изменяется в указанном диапазоне в ~ 10 раз по отношению к интенсивности полосы 1011 см^{-1} , в то время как для полос 632 и 1597 см^{-1} это изменение не превышало 3 х. Полученные данные составлены с результатом аналогичных исследований системы «пиридин-Ag».

234. Tsang J. C., Jha S. S., Kirtley J. R. / *Dependence of SERS from Ag-Pd alloys on substrate dielectric function.* // *Phys. Rev. Lett.*, 1981, v. 46, № 15, 1044 p.

Зависимость УПКР на Ag-Pd сплаве от диэлектрической функции подложки.

Проведен теоретический анализ зависимости интенсивности линий КР молекул пиридина (I), адсорбированных на поверхности Ag-Pd сплава, от величины диэлектрической функции ϵ адсорбента. Изложены элементы теории возбуждения поверхностных плазменных колебаний подложки в локальном электрическом поле системы «адсорбент-адсорбер». Построены кривые зависимости интенсивности линий КР адсорбированных молекул от состава

Ag-Pd сплава и меры шероховатости подложки. Показано, что моделирование неоднородностей поверхности адсорбента набором сферических частиц не согласуется с данными эксперимента на адсорбции I на поверхности Ag-Pd сплава. Сделан вывод, что наибольший вклад в увеличение интенсивности линий КР адсорбированных молекул вносят силы взаимодействия иона адсорбера и поверхностных плазменных колебаний подложки.

235. Udagawa M., Chou C.C., Hemminger J.C., Ushioda S. / **Raman scattering cross section of adsorbed pyridine molecules on a smooth silver surface.** // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1981, v. 23, № 12, P. 6843–6846.

Сечения КР колебаний молекул пиридина, адсорбированных на гладкой Ag-поверхности.

Изучены спектры КР ($970\text{--}1050\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина (I), адсорбированных на поверхности (100) монокристаллического Ag, обработанной пучком ионов аргона в сверхвысоком ($\sim 10^{-10}$ мм рт.ст.) вакууме. Обсуждены изменения интенсивности линий КР I от экспозиции подложки в парах I (числа заполненных центров адсорбции). Проведено сопоставление спектров КР газообразного, жидкого и адсорбированного I. Определены сечения рассеяния колебания 1004 см^{-1} молекул I в различных агрегатных состояниях. Отмечено значительное увеличение (в $4,4 \cdot 10^2$ раз) сечения рассеяния этого колебания при адсорбции I на полированных подложках из газовой фазы. Предположено, что линия 1004 см^{-1} соответствует колебаниям хемисорбированных молекул I в приповерхностном слое, тогда как частота аналогичного колебания молекул I в последующих слоях адсорбера (991 см^{-1}) практически совпадает с частотой колебания газообразных молекул I.

236. Ueba H. / **Raman scattering of adsorbed molecules.** // *Нихон буццүри гаккайси, Butsuri*, 1981, v. 36, № 7, P. 513–524.

КР адсорбированных молекул.

Дан обзор экспериментальных работ по КР молекул, адсорбированных на металлических подложках. Проведен анализ зависимости интенсивности линий КР пиридина, адсорбированного на поверхности Ag-электрода, от потенциала этого электрода, а также длины волны возбуждающего света. Выполнен расчет напряженности зеркального электрического поля в приповерхностном слое адсорбента. Обсуждены механизмы активизации линий валентных симметричных колебаний $1008\text{--}1015\text{ см}^{-1}$ молекул пиридина, адсорбированных на подложках Ag, Au и Cu. Изложены элементы теории увеличения интенсивности линий КР адсорбированных молекул на шероховатых металлических подложках при условии эффективного возбуждения плазменных колебаний в приповерхностном слое адсорбента. Показано, что степень увеличения интенсивности линий КР адсорбера в значительной мере определяется типом центров адсорбции и величиной микро-неоднородностей металлической подложки.

237. Ueba H., Ichimura S. / **Raman scattering of adsorbed molecules.** // *Chem. Phys.* 1981, v. 74, № 5, P. 3070–3075.

КР адсорбированными молекулами.

Вычислена частотная зависимость сечения УПКР молекулами, адсорбированными на металлических поверхностях. Предполагается, что увеличение сечения молекулярного рассеяния происходит в тех случаях, когда виртуальное возбуждение состояния молекулы оказывается близким по энергии к уровню Ферми металлической подложки. Таким образом, величина эффекта существенно зависит от положения уровня основного состояния адсорбированной молекулы относительно уровня Ферми в металле. Подтверждением этого вывода является более длинноволновое положение области максимального усиления сечения КР в случае адсорбции на Cu и Au по сравнению с адсорбцией на Ag. Однако детальное сопоставление теоретических результатов и экспериментов затруднено отсутствием данных по величине работы выхода для различных металлических поверхностей с адсорбированными молекулами.

238. Von Raben K. U., Chang R. K., Laube B. L. / **SERS of Au(CN)₂⁻ ions adsorbed on gold colloids.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1981, v. 79, № 3, P. 465–469.

Увеличение интенсивности линий КР ионов Au(CN)₂⁻, адсорбированных на коллоидных частицах Au.

Изучены спектры КР ($500\text{--}7000\text{ см}^{-1}$) ионов Au(CN)₂⁻ (I), адсорбированных на частицах коллоидного Au при возбуждении набором лазерных линий в области $457,9\text{--}720\text{ нм}$. Идентифицированы линии КР валентных колебаний цианидных групп ($\sim 2138\text{ см}^{-1}$) и молекул H₂O растворителя, а также широкополосный сигнал фоновой подставки, связанной с процессом излучательной рекомбинации электронно-дырочных пар в sp-полосе Au. Отмечено монотонное уменьшение интенсивности фонового сигнала в спектрах при длинноволновом возбуждении. Построен профиль возбуждения линии КР 2138 см^{-1} . Обсуждены особенности рассеяния ионов I, адсорбированных на частицах Ag и Au. Показано, что сложная структура дефектов поверхности частиц Au приводит к стабилизации набора центров адсорбции, вследствие чего зарегистрированный профиль возбуждения линии КР адсорбера не согласуется с выводом теоретической модели локального поля системы «адсорбент-адсорбер».

239. Wang D. S., Kerker Mz. / SERS by molecules adsorbed at the surface of colloidal spheroids. // *Phys. Rev. B.: Condens. Matter*, 1981, v. 24, № 4, P. 1777–1790.

УПКР молекул, адсорбированных на поверхности коллоидных сферических частиц.

Развита электронно-динамическая теория увеличения интенсивности линий КР молекул, адсорбированных на поверхности коллоидных сферических частиц. Получена система уравнений для амплитуды световой волны рассеянного излучения в предположении, что размеры частиц адсорбента малы по сравнению с длиной волны возбуждающего света. Предположено, что молекулы адсорбента могут быть произвольно распределены на поверхности произвольно ориентированных частиц адсорбента и образуют моно-слойное покрытие. Обсуждены зависимость увеличения интенсивности линий КР адсорбента от формы коллоидных частиц Ag, Au и Cu. Показано, что с ростом эксцентricности сферических частиц наблюдается длинноволновое смещение профиля возбуждения линий КР адсорбента при увеличении деформации сферических частиц. Сделан вывод, что детальная теория увеличения интенсивности линий КР адсорбированных молекул должна учитывать специфичность взаимодействия в системе адсорбер-металлическая подложка.

240. Weber W. H., Ford G. W. / Optical electric-field enhancement at a metal surface arising from surface-plasmon excitation. // *Opt. Lett.*, 1981, v. 6, № 3, P. 122–124.

Увеличение интенсивности поля оптического излучения вблизи металлической поверхности, связанное с возбуждением поверхностных плазмонов.

Проведен теоретический анализ процесса увеличения интенсивности оптического поля около металлической подложки при возбуждении поверхностных плазмонов в пучке лазерного излучения. Предположено, что введение оптического поля в металлическую подложку может быть осуществлено с помощью призмы, дифракционной решетки или посредством микронеровностей поверхности. Отмечено, что рост напряженности электрического поля в приповерхностном слое при возбуждении поверхностных плазмонов приводит к увеличению интенсивности линий КР адсорбированных молекул. С учетом закона сохранения энергии выполнен расчет максимальных значений напряженности наведенного приповерхностного поля. Получены численные результаты величины напряженности величины такого поля для Ag⁺, Au⁺ и Cu⁺ подложек. Показано, что мера увеличения приповерхностного поля зависит от условий ввода светового пучка в подложку и минимальна для произвольно шероховатой поверхности.

241. Wetzel H., Gerischer H., Pettinger B. / SERS from silver-halide and silver-pyridine vibrations and the role of silver ad-atoms. // *Chem. Phys. Lett.*, 1981, v. 78, № 2, P. 392–397.

УПКР колебаний Ag-галоген и Ag-пиридин и роль совместно адсорбированных атомов Ag.

Исследованы спектры КР в области 100–300 см⁻¹ Ag-электродов, помещенных в растворы Na (Cl, Br, J) + AgNO₃ + пиридин. Управление процессами адсорбции и очистки поверхности электрода достигались изменением его потенциала относительно раствора. Полученные спектры содержат широкие линии, обусловленные колебаниями Ag-Cl (246 см⁻¹), Ag-Br (166 см⁻¹), Ag-J (117 см⁻¹) и Ag-пиридин (173 и 252 см⁻¹). На основании сопоставления спектров, полученных в различных электрохимических условиях, сделан вывод, что для наблюдения аномального увеличения сечения КР адсорбированными атомами или молекулами в 10⁵–10⁶ раз в исследованной системе необходимо одновременное наличие резкой шероховатости поверхности и присутствие совместно адсорбированных атомов Ag.

242. Wetzel H., Gerischer H., Pettinger B. / SERS from silver-cyanide and atoms. // *Chem. Phys. Lett.*, 1981, v. 80, № 1, P. 159–162.

Роль адатомов в УПКР цианидов и тиоцианатов, адсорбированных на Ag.

Изучены спектры КР (150–2200 см⁻¹) анионов CN⁻(I) и SCN⁻(II), адсорбированных на поверхности Ag-электродов при возбуждении лазерной линией 676 нм мощностью 0,2 Вт. Обсуждены вариации относительной интенсивности линий КР (221 и 2111 см⁻¹ I) (218 и 2132 см⁻¹ в спектре II) при изменении потенциала электрода (от –0,1 до –1,4 В) линии 211 ионов I и II, связанных с адатомами подложки. Наблюдаемое длинноволновое смещение и уменьшение интенсивности линий 211 и 218 см⁻¹ с ростом отрицательного потенциала с обусловленной десорбцией I и II и ослаблением связей в системе «адсорбент-адсорбер». Отмечено, что необратимое уменьшение интенсивности линий КР адсорбированного I и II при потенциале электрода ниже –1,4 и –0,9 В соответственно. Предположено, что потенциал адатома Ag в системе «адсорбент-адсорбер» в значительной мере определяет поляризуемость этой системы.

243. Wood T. H. / Role of atomic-scale roughness in SERS. // *Phys. Rev. B.: Condens. Matter*, 1981, v. 24, № 4, P. 2289–2291.

Роль шероховатости атомного размера в УПКР.

Исследованы спектры КР ($900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина (I), адсорбированных на подложку Ag при температуре 180 К, давлении паров $\sim 3 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст. и возбуждении рассеяния лазерной линией 488,0 нм и мощностью 0,3 Вт. Изложена методика напыления монослойных ($\sim 3,6\text{ Å}$) и многослойных подложек Ag. Обнаружено, что при адсорбции I на монослойных подложках Ag увеличение интенсивности линий КР адсорбента не происходит. Отмечено, что активизация линий КР 1003 и 1030 см^{-1} адсорбированных молекул I наблюдается только для подложек Ag с толщиной, превышающей 150 Å. Предположено, что микронеровности адсорбента атомного размера не влияют на изменение сечения молекул при адсорбции. Сделан вывод, что аномальное увеличение интенсивности линий КР адсорбированных молекул может быть описано в рамках теории возбуждения поверхностных плазменных колебаний в многослойных металлических подложках.

244. Wood T. H., Zwemer D. A. // *J. Vac. Sci. Tech.*, 1981, v. 18, P. 619–650.

245. Wood T. H., Zwemer D. A., Shank C. U., Rowe J. E. / *The dependence of SERS on surface preparation: evidence for an electromagnetic mechanism.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1981, v. 82, № 1, P. 5–8.

Зависимость УПКР адсорбированных соединений от способа приготовления поверхности: свидетельство проявления электромагнитного механизма.

Получены спектры КР молекул пиридина I, адсорбированных на поверхности Ag при температуре 100 К и возбуждении лазерной линией 488,0 нм мощностью 0,1–0,3 Вт. Детально исследованы изменения интенсивности линий КР I при вариации числа адсорбированных молекул подложки. Обсуждена зависимость степени увеличения интенсивности линий КР адсорбента от меры шероховатости подложки. Показано, что при напылении молекул I на поверхность Ag, стабилизируются силы взаимодействия ближнего порядка, причем увеличение интенсивности линий КР адсорбента прямо пропорционально размерам поверхностных кластеров. Сделан вывод, что активизация линий КР молекул при адсорбции на шероховатых подложках может быть описана в рамках модели электромагнитного взаимодействия в системе «адсорбент-адсорбер».

246. Wood T. H., Klein M. V., Zwemer D. A. / *SERS from adsorbates on metal films in ultrahigh vacuum.* // *Surface Sci.*, 1981, v. 107, № 2–3, P. 625–635.

УПКР адсорберов металлических пленок в сверхвысоком вакууме.

При температуре 100 К с помощью Ar^+ и Kr^+ лазеров исследованы спектры КР в области $20\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ тонких пленок Ag и Au, нанесенных на полированные охлаждаемые Cu – подложки в сверхвысоком вакууме. Исследованы также спектры КР пленок, на которые была проведена адсорбция CO из газовой фазы. Спектры пленок Au содержат широкую полосу, отнесенную к люминесценции. В спектрах пленок Ag отчетливо проявляются линия валентных колебаний CO 2130 см^{-1} и линия валентных колебаний комплексов CO-Ag 1600 см^{-1} . Оценки показывают, что использованная методика позволяет зарегистрировать линию валентных колебаний молекул CO при покрытии $\sim 1\%$ поверхности монослоем адсорбированных молекул. Установлено, что частота валентных колебаний CO уменьшается при увеличении относительной доли поверхности, покрытой адсорбированными молекулами. В спектрах КР пленок Ag наблюдались также колебания адсорбированного атомарного кислорода.

247. Yamada H. / *Applied Laser spectroscopy. IV. Laser Raman scattering of adsorbed molecules.* // *Бунко кэнкю = J. Spectroscop. Soc. Jap.*, 1981, v. 30, № 4, P. 269–286.

Лазерная спектроскопия КР адсорбированных молекул.

Дан обзор работ по спектроскопии КР молекул и ионов, адсорбированных на металлических подложках. Изложены элементы теории КР адсорбированных молекул. Обсуждены модели рассеяния адсорбированных молекул на металлических подложках разного типа (Ag, Cu, Pt) с различной шероховатостью поверхности. Выполнен анализ зависимости увеличения интенсивности линий КР адсорбента от частоты возбуждающего света, в том числе при резонансе возбуждающего излучения с электронной полосой поглощения адсорбента. Описана методика регистрации спектров КР адсорбированных молекул. Исследована зависимость интенсивности линий КР адсорбента от величины потенциала подложки в растворе электролита. С иллюстративной целью приведены спектры КР ряда органических молекул и ионов, адсорбированных на металлических подложках.

248. Yamada H., Yamamoto Y. / *SERS spectra of pyridine adsorbed on silver, gold, nickel and platinum metals.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1981, v. 77, № 3, P. 520–522.

Спектры УПКР пиридина, адсорбированного на Ag, Au, Ni и Pt.

С помощью Ar^+ –лазера исследованы спектры металлических пленок Ag, Au, Ni и паров пиридина. Измерения спектров проведены в области $1000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$. Полученные спектры содержат интенсивный фон, спадающий от

возбуждающей линии, и широкие полосы, отнесенные к колебаниям молекул пиридина, хемисорбированных на поверхности металлов. Сопоставление спектров, полученных при возбуждении Ag^s – лазером и лазером на красителе ($\lambda = 600$ нм), показывает, что линии КР молекул пиридина испытывают сильное резонансное усиление при увеличении частоты возбуждающего света.

249. Баранов А. В., Бобович Я. С. / УПКР, как структурно-аналитический метод изучения вещества. // *Опт. и спектр.*, 1982, v. 52, № 3, С. 385–387.

Исследовано явление УПКР чрезвычайно резкого (до 10 раз) увеличения сигнала спонтанного КР молекул красителей, введенных в гидрозоль Ag. Исследуются трифенилметановые, ксантеновые и тиазиновые красители, а также розодиметиланилин и перилен. Концентрация красителей варьирует в пределах 10–7–109 М. По возможности спектры УПКР сопоставлялись со спектрами КР полученными обычными методами. Возбуждение УПКР производилось излучением Cd и Ag–лазеров. Описана методика синтеза устойчивого, свободного от побочных продуктов золя Ag восстановлением окиси Ag в водном растворе водородом. Показано, что интенсивность линий УПКР пропорционально интенсивности возбуждающего излучения в диапазоне мощностей 2–100 мВт и концентрации адсорбированного на золе вещества в диапазоне от минимально обнаруженной концентрации до концентрации на 1–1,5 порядка большей. Сделан вывод, что, применение золя Ag повышает пороговую чувствительность метода КР на 2–4 порядка, наиболее подходящими объектами исследования при этом являются нейтральные молекулы.

250. Баранов А. В., Бобович Я. С. / УПКР высших порядков. // *Письма в ЖЭТФ*, 1982, v. 35, № 4, С. 149–150.

251. Баранов А. В., Бобович Я. С. / Обнаружение гигантского усиления гипер-КР от красителей, адсорбированных на частицах коллоидного Ag. // *Письма в ЖЭТФ*, 1982, v. 36, № 8, С. 277–281.

252. Блок В. Р. / Аномальное возрастание сечения спонтанных комбинационных процессов вблизи поглощающей частицы. // *ЖЭТФ*, т. 82, № 3, С. 678–684.

Показано, что сечение спонтанного КР может возрастать в такой системе на несколько порядков, что благодаря сильному линейному штарковскому сдвигу, зависящему от поля накачки, может быть использовано для селективного изучения только тех дипольных молекул или только тех частей больших молекул, которые образуют комплексы с поглощающей молекулой-зондом. Показано, что для адсорбированных на металле молекул, помимо отмеченного выше медленно спадающего с расстоянием усиления «локальным путем», для первого монослоя есть еще один эффективный механизм усиления, связанный с резким увеличением дипольных моментов перехода в виртуальное состояние из-за образования нового состояния с переносом заряда с молекулы на металл.

253. Бобров А. В., Гасс А. Н., Капуста О. И., Омелянская Н. М. / Гигантское усиление интенсивностей линий в спектрах КР субмонослойных пленок этилена, адсорбированных на Ag. // *Письма в ЖЭТФ*, 1982, т. 35, № 12, С. 506–508.

Впервые получены спектры КР субмонослойных пленок этилена, адсорбированных в вакууме $\sim 10^{-10}$ мм рт. ст. на осажденных пленках Ag. Основное увеличение сечения КР происходит в первом адсорбированном монослое и оценено в 10^4 – 10^6 раз.

254. Маринюк В. В., Лазоренко-Маневич Р. М. / Об интерпретации спектров КР поверхности Ag-электрода в области 2700–3000 cm^{-1} . // *Электрохимия*, 1982, т. 18, № 1, 153 с.

255. Adrian F. J. / Charge transfer effects in SERS. // *J. Chem. Phys.*, 1982, v. 77, № 11, 5302 p.
Эффект переноса заряда в УПКР.

256. Agarwal G. S., Jha S. S. / SERS in a two-oscillator electromagnetic model. // *Phys. Rev. B.*, 1982, v. 26, № 8, 4013 p.
УПКР в двух-фотонной электромагнитной модели.

257. Akins D. L. / Resonance-enhanced Raman scattering by aggregated-Cyanine on colloidal silver. // *Colloid. Interface Sci.*, 1982, v. 90, 373 p.

Резонансно-усиленное КР 2,2–цианина при агрегации Ag-коллоида.

258. Aravind P. K., Metiu H. / Use of a perfectly conducting sphere to excite the plasmon of a flat surface. 1. Calculation of the local field with application to surface-enhanced spectroscopy. // *J. Phys. Chem.*, 1982, v. 86, № 26, 5076 p.
Применение вполне проводящих сфер к возбуждению плазмонов в плоской поверхности. 1. Расчет локального поля применительно к спектроскопии УПКР.

259. Aravind P. K., Rendell R. W., Metiu H. / A new geometry for field enhancement in surface-enhanced spectroscopy. // *Chem. Phys. Lett.*, 1982, v. 85, № 4, P. 396–403.

Новая геометрия для увеличения электромагнитного поля при регистрации спектров УПКР.

Развита теоретическая модель увеличения интенсивности линий КР, электронного поглощения и флуоресценции молекул, адсорбированных на шероховатых подложках с малыми размерами микронеровностей ($\leq 400 \text{ \AA}$). Обсуждена мера увеличения интенсивности излучения, преобразованного в системе адсорбент-адсорбер, от эффективности возбуждения плазменных колебаний в металлической подложке. Отмечено, что активизация спектров адсорбера может быть результатом возникновения поверхностных экситонных, плазменных поляритонных колебаний адсорбента. Показано, что при адсорбции молекул на поверхности соединений InSb и SiC увеличение интенсивности преобразованного излучения превышает аналогичное увеличение на поверхности Ag-подложки и может наблюдаться также в ИК-области спектра. Сделан вывод, что влияние приповерхностного электромагнитного поля меняет интенсивность отраженного излучения, эффективность эмиссии фотоэлектронов и время жизни флуоресценции адсорбированных молекул.

260. Aroca R., Loutfy R. O. / *SERS from molecular dye films on silver*. // *J. Raman Spectr.*, 1982, v. 12, № 3, P. 262–265.

УПКР молекулярных пленок красителей на Ag.

Получены спектры КР ($100\text{--}160 \text{ см}^{-1}$) тонких пленок безметалльного фталоцианина (1), нанесенных на пленку Ag при толщине пленок 25 и 15 нм соответственно и возбуждении рассеяния набором линий Ar⁺ лазера в диапазоне 488,0–514,5 нм. Проведено сопоставление спектров КР и ИК-поглощения 1. Выполнен колебательный анализ спектров 1. Идентифицированы линии колебаний 16-членного внутреннего макроцикла, пиррольных и изоиндольных колец в структуре 1. Обнаружено, что относительное увеличение интенсивности линий КР в спектрах пленочного образца по сравнению с кристаллическим образцом составляет $\sim 10^3$. Отмечено изменения относительной интенсивности линий КР 1 при вариации длины волны возбуждающего света. Предположено, что наблюдаемое увеличение интенсивности линий КР, колебаний 16-членных макроциклов в спектре пленок 1 обусловлено локальными взаимодействиями этих макроциклов с шероховатой поверхностью пленок металлического Ag.

261. Arya K., Zeyher R., Maradudin A. A. / *Electric field enhancement near a randomly rough metal surface*. // *Solid State Commun.*, 1982, v. 42, № 6, P. 461–464.

Усиление электрического поля около металлической поверхности с произвольным распределением микронеровностей.

Проведен теоретический анализ увеличения интенсивности линий КР молекул, адсорбированных на металлических подложках с произвольным распределением микронеровностей. С учетом законов сохранения энергии получено решение уравнения Бете-Салпетера и определена усредненная функция Грина для описания процесса рассеяния в системе «адсорбент-адсорбер». Отмечено, что увеличение сечения КР молекул, адсорбированных на шероховатых подложках Cu и Ag составляет 10^2 и 10^3 соответственно. Показано, что развитая модель увеличения интенсивности линий КР не может быть применена к описанию рассеяния в системе с регулярными флуктуациями профиля поверхности адсорбента вследствие пренебрежения эффектами локализации молекул адсорбера на выделенных центрах подложки.

262. Baranov A. V., Bobovich V. S. / *Giant Raman scattering as a structural analytic method for material studies*. // *Opt. Spectrosc.*, 1982, v. 52, № 3, 231 p.

УПКР как структурно-аналитический метод.

263. Barz F., Gordon J. G., Philpott M. R., Weaver M. J. / *Effect of laser illumination during oxidation–reduction cycles upon SERS from silver electrodes*. // *Chem. Phys. Lett.*, 1982, v. 91, № 4, P. 291–295.

Влияние лазерного облучения в процессе циклов окисления–восстановления на спектры УПКР на Ag-электродах.

Изучены спектры КР ($100\text{--}2200 \text{ см}^{-1}$) тиоцианатных (1) и хлоридных анионов (2), адсорбированных из раствора электролита на поверхности Ag-электродов при возбуждении лазерной линией 530,9 нм. Обнаружено, что интенсивность линий валентных колебаний в спектрах КР адсорбированных ионов 1 и 2 в значительной мере определяется интенсивностью лазерного излучения, направляемого на электрод в цикле окисления–восстановления. Отмечено, что интенсивность линий деформационных колебаний групп NCS на поверхности адсорбента практически не меняется от воздействия лазерного излучения на поверхность Ag-электрода. С использованием оптического многоканального анализатора исследована кинетика изменения интенсивности линий КР 1 и 2 при облучении электрода. Предположено, что лазерное облучение системы «адсорбент-адсорбер» в процессе окисления-восстановления приводит к образованию на поверхности адсорбента кластерных соединений атомов Ag по механизму спектральной сенсibilизации фотографических эмульсий при фотовосстановлении кристаллических слоев Ag-1.

264. Bechtold P. S., Kettler U., Krasser W. / **Enhanced Raman spectra of metal-molecule clusters.** // **International Quantum Electronics Conference, Munich 22–25 June, 1982 Appl. Phys., 1982, B 28, № 2–3, 231 p.**

Спектры УПКР металл–молекулярных кластеров.

Изучены спектры КР ($70\text{--}330\text{ см}^{-1}$) малых кластерных соединений Agm и Cum ($m = 1\text{--}3$), изолированных при $t^\circ 10^\circ\text{K}$ в аргоновой или ксеноновой матрице на медной подложки и возбуждении рассеяния лазерными линиями 351 и 413 нм мощностью 20 мВт, а также сложные кластеры молекул пиридина и атомов Ag и Cu. Полосы люминесценции в спектрах КР кластеров, идентифицированы как излучение заполненных центров адсорбции CuO подложки. Линии $120\text{--}190\text{ см}^{-1}$ сопоставлены валентным колебаниям связей Ag-Ag в кластерах Ag₃ и Ag₂ соответственно. Предположено, что интенсивность линии 242 см^{-1} валентных колебаний связи Ag-пиридин может быть использована для оценки прочности этой связи в матрично–изолированных кластерах Ag.

265. Bechtold P. S., Kettler U., Krasser W. // **Raman Spectr., Proc. Int. Conf., 8th, 1982, P. 91–92.**

266. Bilmann J., Otto A. / **Electronic surface state contribution to SERS.** // **Solid State Commun., 1982, v. 44, № 2, P. 105–107.**

Вклад электронного состояния поверхности в процесс УПКР.

Изучены спектры КР ($600\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, адсорбированного на поверхности Ag-электродов при возбуждении набором лазерных линий в области 457,9–676,4 нм и потенциалами электрода от $-0,16$ до $-1,0\text{ В}$. Обсуждены вариации интенсивности линий КР пиридина при изменении потенциала подложки. Построены профили возбуждения линий КР адсорбированных молекул пиридина при различных значениях потенциала поверхности электрода. Исследованы изменения интенсивности линий КР молекул пиридина, адсорбированных на различных кристаллических поверхностях Ag-электрода в заданном диапазоне потенциалов поверхности. Обнаружено существенное коротковолновое смещение профилей возбуждения линий КР адсорбированных молекул пиридина при уменьшении величины отрицательного потенциала электрода. Предположено, что наблюдаемые смещения максимумов кривых профилей возбуждения линий КР пиридина обусловлены влиянием электронного состояния поверхности адсорбента с переносом заряда на молекулы пиридина.

267. Blatchford C. G., Campbell J. R., Greighton J. A. / **Plasma resonance-enhanced Raman scattering by adsorbates on gold colloids: the effects of aggregation.** // **Surface Sci., 1982, v. 120, № 2, 435 p.**

Плазменное резонансно–усиленное КР адсорбентами Au-коллоидов: эффект агрегации.

268. Bolduan F., Jode M. J. / **Raman spectroscopy on matrix-isolated NO⁺, NO₃[−], and N₂O₄ in Ne.** // **Chem. Phys. Lett., 1982, v. 85, № 3, P. 283–286.**

Спектры КР NO⁺, NO₃[−], и N₂O₄ изолированных в матрице Ne.

При 9 К с помощью Ar⁺–лазера исследованы спектры КР в области $200\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ тонких пленок (40 мкм) полученных осаждением смеси Ne и NO₂ (концентрация NO₂ 3–5 моль/г) на охлажденную подложку из полированной меди. В условиях, использованных при осаждении газ NO₂ содержит в основном мономерные молекулы, а доля димерных молекул N₂O₄ невелика. Анализ спектров КР пленок показывает, что в процессе осаждения основная часть NO₂ димеризуется, причем в спектрах отчетливо проявляется существование двух конформаций N₂O₄. Установлено, что отжиг пленок при 50 К приводит к существенному изменению спектров КР и появлению новых линий. Эти новые линии отнесены к колебаниям ионов NO⁺ и NO[−], образуются при диссоциации молекул N₂O₄. Отмечено, что при изоляции NO₂ в низко температурных матрицах Ar, Kr или Xe димеризация не происходит. Высказано предположение, что димеризация NO₂ при осаждении, а также диссоциация молекул N₂O₄ при обжиге могут быть объяснены при учете конкретной структуры размеров межатомных полостей, возникающих в матрицах твердого Ne.

269. Bradley E. B., Arunkumar K. A. / **Raman spectra of CO adsorbed on Ni(100).** // **Spectrosc. Lett., 1982, v. 15, № 2, P. 113–124.**

Спектры КР СО, адсорбированного на Ni(100).

Получены спектры КР ($10\text{--}2500\text{ см}^{-1}$) молекул СО, адсорбированных на поверхности (100) монокристаллического никеля при $t\text{--}re\text{--}131^\circ\text{C}$ и возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Проведено сопоставление спектров КР СО, адсорбированных на различных гранях монокристаллического Ni. Отмечено изменение частоты валентных колебаний СО при повышении $t\text{--}ры$ подложки. Интенсивная линия $2050\text{--}2028\text{ см}^{-1}$ принадлежит колебаниям молекул СО в линейных и поверхностных мостиковых комплексах соответственно. Предположено, что тип поверхностного комплекса молекул СО определяется степенью заполнения центров адсорбции металлической подложки. Частоты симметричного валентного колебания связи Ni-C и деформационные колебания цепочки связей ОС-Ni составляют

466 и 419 см^{-1} соответственно. Сделан вывод, что поверхностные линейные и мостиковые комплексы СО имеют симметрию C_{4v} и C_{2v} соответственно.

270. Bunding R. A., Bell M. J. / *SERS spectroscopy of pyridine derivatives. Effects of adsorption on electronic structure.* // *Surface Sci.*, 1982, v. 118, № 1–2, P. 329–344.

Спектроскопия УПКР производных пиридина. Влияние адсорбции на электронную структуру.

Получены спектры КР ($100\text{--}3800\text{ см}^{-1}$) 2-, 3-, 4-пиридинкарбоксальдегидов (1), метилкетонов (2) и 3-, 4-карбинолов (3), а также спектров КР водных растворов 1–3 и молекул 1–3, адсорбированных на поверхности Ag-электродов, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Обнаружено изменение частоты валентных колебаний карбонильной связи 1,2 при адсорбции, тогда как спектры водных растворов и адсорбированных молекул 1,3, замещенных в 3-положении, практически совпадают. Предположено, что в системе «адсорбент-адсорбер» электроны неподеленной пары атомов N в молекулах 1,2 взаимодействуют с атомами Ag адсорбента с переносом заряда на подложку и увеличением гидратации карбонильных групп 1,2. Предполагается, что подобие колебательных спектров адсорбированных молекул 1 и 4-пиридинкарбинола связано с полной гидратацией альдегидных групп адсорбера в растворе электролита при отсутствии электрохимического восстановления 1,2 в цикле окисления-восстановления на Ag-электродах.

271. Bunding R. A., Bell M. J., Durst R. A. // *Chem. Phys. Lett.*, 1982, v. 89, P. 54–58.

272. Busby C. C., Creighton J. A. / *Factors influencing the enhancement of Raman spectral intensity from a roughened silver surface. The adsorption and surface Raman scattering of 2-amino-5-nitro pyridine.* // *J. Electroanal. Chem.*, 1982, v. 133, № 1, P. 183–193.

Факторы, влияющие на усиление КР адсорберов на шероховатой поверхности Ag. Адсорбция и УПКР 2-амино-5-нитропиридина.

Получены спектры КР ($800\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул 2-амино-, 5-нитропиридина (1), адсорбированных на шероховатой поверхности Ag, образованной электрохимическим способом, при возбуждении рассеяния лазерной линией 647,1 нм мощностью 0,1 Вт. Идентифицированы линии КР адсорбированных анионов 1. Определена концентрация ионов 1 на поверхности адсорбента. Показано, что концентрация ионов 1 на подложке линейно зависит от величины переноса заряда в цикле окисления-восстановления в р-ре электролита. Исследована корреляция между увеличением интенсивности линий КР адсорберов и степенью шероховатости подложки. Сделан вывод, что резкое увеличение интенсивности линий КР адсорберов на сильно шероховатых металлических подложках обусловлено эффективным связыванием молекул, 1 поверхностными силами адсорбента и большей концентрацией молекул 1 на подложке Ag.

273. Busby C. C., Creighton J. A. // *J. Electroanal. Chem.*, 1982, v. 140, P. 379–390.

274. Champion A. J., Keenan B., Grizzle V. M. / *Surface Raman spectroscopy without enhancement: nitrobenzene on Ni (100).* // *Surface Sci.*, 1982, v. 115, № 3, L 153–L 158.

Спектроскопия КР на поверхности без усиления: нитробензол на Ni(100).

Изучены спектры КР ($700\text{--}2300\text{ см}^{-1}$) молекул нитробензола, адсорбированных на поверхности Ni (III) при t-ре 100 К и возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Обсуждены изменения интенсивности линий КР нитробензола в зависимости от числа заполненных центров подложки (от 0,3 до 25 монослоев адсорбера). Отмечено, что величины интенсивности зарегистрированных линий КР нитробензола не определяются механизмами резонансного взаимодействия возбуждающего излучения с системой электронных состояний нитробензола, а также эффектами гигантского увеличения интенсивности линий КР в системе «адсорбент-адсорбер». Показано, что описанный метод получения спектров КР адсорбированных молекул отличается универсальностью и может быть применен для анализа каталитических свойств поверхности подложек различного типа.

275. Chamber J. A., Buck R. P. // *J. Electroanal. Chem.*, 1982, v. 140, P. 173–177.

276. Chang R. K. // *Time-Resolved Vib. Spectrosc. (Proc. Int. Conf. TRVS)*, 1982, P. 369–375.

277. Chang R. K., Furtak T. E., / (Eds), *SERS*, // Plenum, N. Y., 1982.

УПКР.

278. Chen T. T., Von Raben K. U., Owen J. F., Chang R. K., Laube B. L. / *Laser illumination effects on the surface morphology, cyclic voltammetry, and SERS of Ag electrodes.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1982, v. 91, № 4, 494 p.

Эффект лазерной иллюминации на морфологии поверхности, окислительно-восстановительный цикл и УПКР.

279. Chen T. T., Owen J. F., Chang R. K., Laube B. L. / *SERS of water adsorbed on silver electrodes.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1982, v. 89, № 4, P. 356–361.

УПКР воды, адсорбированной на Ag-электродах.

Исследованы спектры УПКР ($1300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) молекул воды, D_2O , HDO , адсорбированных на поверхности Ag-электродов, при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$ и регистрации рассеянного излучения с помощью многоканального анализатора. Обсуждена кинетика, излучения интенсивности линий КР воды в ходе цикла окисления-восстановления электродов в р-ре электролита при концентрации солей KCl и KBr до 1М . Отмечено различие параметров линий КР молекул воды на поверхности электрода и в объеме электролита. Показано, что число адсорбированных молекул воды и прочностей связей в системе «адсорбент-адсорбер» определяются типом аниона в р-ре электролита, причем в растворах с анионами F^- , ClO_4^- и NO_3^- адсорбция молекул воды не сопровождается гигантским увеличением интенсивности линий КР адсорбера.

280. Chew H., Wang D. S. / **Double resonance in fluorescent and Raman scattering by molecules in small particles.** // *Phys. Rev. Lett.*, 1982, v. 49, № 7, 490 p.

Двойной резонанс во флуоресценции и КР молекул на малых частицах.

281. Chi K.H. / **A model of coherent parametric excitation for giant Raman effect.** // *Surface Sci.*, 1982, v. 115, № 3, P. 513–523.

Модель когерентного параметрического возбуждения УПКР.

Предложена классическая теория УПКР, при котором усиление прежде всего на Ag, составляет $10^4\text{--}10^6$ раз. Т.о., согласно предложенной модели, эффект УПКР относится к явлениям стимулированного КР нелинейной оптики. После решения соответствующих уравнений автор делает количественную оценку расстояния от поверхности Ag-электрода для адсорбированных молекул C-N- и пиридина и временного интервала необходимого для достижения наблюдаемого усиления молекул под воздействием излучения Ag-лазера.

282. Chuang T. J., Seki H. // *SPiE*, 1982, v. 362, P. 24–30.

283. Chuang T. J., Seki H. // *Phys. Rev. Lett.*, 1982, v. 49, P. 382–386.

284. Cotton T. M., Van Duyne R. P. / **Resonance Raman scattering from Rhodopsendomonas sphaeroides reaction centers adsorbed on a silver electrode.** // *Febs. Lett.*, 1982, v. 147, № 1, 81 p.

РКР реакционных центров сфероидов Rhodopsendomonas, адсорбированных на Ag-электроде.

285. Cotton T. M., Schultz S. G., Van Duyne R. P. / **SERRS from watersoluble porphyrins adsorbed on a silver electrode.** // *Am. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, № 24, P. 6528–6532.

УПКР растворимых в воде порфиринов, адсорбированных на Ag-электроде.

Изучены спектры резонансного КР ($200\text{--}188\text{ см}^{-1}$) растворимых в воде тетранатрий-мезо-тетракис(4-сульфонато) порфина (1) и мезо-тетракис(4-карбоксифенил) порфина (2) при возбуждении лазерными линиями $457,9$ и $514,5\text{ нм}$, а также спектры КР (1) и (2), адсорбированных на поверхности Ag-электрода. Отмечено, что интенсивность линий в спектрах РКР (1) и (2) при адсорбции увеличивается в 10^5 раз. Показано, что степень деполяризации всех линий КР в спектрах, адсорбированных (1) и (2) превышает 0,5. Отмечена существенная зависимость интенсивности и частоты линий КР, соответствующих колебаниям координационных связей с атомами металла от величины потенциала подложки в цикле окисления-восстановления. Сделан вывод, что стереохимические различия сульфонатных и карбоксинатных групп определяют различную фотохимическую устойчивость адсорбированных молекул (1) и (2).

286. Demuth J. E., Sanda P. N., Warlaumont J. M., Tsang J. C., Christmann K. / **Vibrations at Surfaces.** (Eds): Candano R., Gilles J. M., Lucas A. A. // Plenum, N. Y., 1982.

287. Dilella D. P., Suh J. S., Moskovits M. / **SERS and the spectroscopy of adsorbed molecules.** // *Raman Spectrosc.: Linear and Nonlinear. Proc. S. Int. Conf., Bordeaux, 6–11 Sept., 1982. Chichester e.a., 1982, P. 63–64.*

УПКР и спектроскопия адсорбированных молекул.

Получены спектры КР ($400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$) молекул бензола, адсорбированных на поверхности Ag, Li и In, а также поликристаллических образцов бензола и молекул, парааминобензойной кислоты, адсорбированной из водного раствора на поверхности коллоидного Ag. Обсуждены изменения интенсивности линий КР бензола при адсорбции на металлических подложках различного типа. Предполагается, что наблюдаемое увеличение интенсивности линий КР адсорбированных молекул бензола, запрещенных правилами отбора для изолированных молекул бензола, при переходе In к Ag согласуется с моделью искажения структуры бензола в приповерхностном слое около металлической подложки с сильным градиентом электрического поля в этом слое. Отмечены значительные вариации интенсивности линий КР адсорбированных молекул парааминобензойной кислоты при изменении t° от 12

до 43 °С. Показано, что при понижении t° на поверхности коллоидного Ag происходит образование полимерных структур парааминобензойной кислоты.

288. Dornhaus R. / *Spectral properties of pyrazine adsorbed on silver electrodes and cold silver films from SERS.* // *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.*, 1983. 30: *Vibr., Surfaces. Proc. Int. Conf., Asilomar, Calif.*, 1–4 sept. 1982, PtB P. 197–202.

Спектральные свойства пиразина, адсорбированного на Ag-электродах и холодных пленках Ag по данным УПКР.
Проведен теоретический анализ спектров КР молекул пиразина, на поверхности металлических электродов, изолированных металлических пленках, коллоидных частицах и пленках металлов, осажденных из газовой фазы на охлажденную металлическую подложку. Обсуждены корреляции между спектрами КР пиразина в твердой фазе и адсорбированных молекул пиразина. Установлены величины изменения частот и интенсивности линий КР пиразина, соответствующих колебаниям различной симметрии, при изменении условий адсорбции и типа поверхности адсорбента. Предположено, что наблюдаемые вариации интенсивности в спектрах КР адсорбированных молекул пиразина обусловлены переориентацией молекул на металлической подложке. Показано, что наиболее стабильная конфигурация молекул пиразина на подложке соответствует образованию 2-х эквивалентных связей неподеленных атомов N пиразина с атомами Ag в составе поверхностных комплексов, причем совместная адсорбция молекул пиразина и ионов галогенов приводит к увеличению прочности связей хемисорбированных молекул пиразина с подложкой.

289. Dornhaus R. // in Caudano R., Gilles J.M., Lucas A.A., (Eds), *Vibrations at Surfaces*, Plenum, N.Y., 1982, P. 445–455.

290. Eloelicher M., Froment M., Hugot-Le G. A., Vansam A. M. / *SERS and roughness of single-crystals silver electrodes induced by oxidation-reduction cycles.* // *Raman Spectrosc.: Linear and Nonlinear. Proc. 8 Int. Conf., Bordeaux*, 6–11 sept., 1982. Chichester e.a. 1982, P. 83–84.

УПКР и шероховатость монокристаллических Ag-электродов, возникающая в ходе циклов окисления–восстановления.

Получены спектры КР ионов CN^- , адсорбированных на поверхности монокристаллического или поликристаллического Ag-электрода. Методом электронной микроскопии выполнена оценка степени шероховатости поверхности Ag-электрода. Обнаружено, что этап первичного окисления поверхности электрода сопровождается резким увеличением шероховатости электрода, тогда как этап восстановления и последующие циклы окисления–восстановления слабо влияют на степень шероховатости поверхности Ag-электрода. Показано, что присутствие ионов CN^- в р-ре электролита приводит к увеличению шероховатости поверхности электрода. Отмечено, что в ходе цикла окисления–восстановления поверхность электрода приобретает вид набора полусфер с эллиптическими основаниями, причем высота полусфер зависит от типа кристаллической поверхности Ag. Сделан вывод, что увеличение интенсивности линий КР CN^- при адсорбции на Ag электроде обусловлено механизмом возбуждения плазменных резонансов подложки.

291. Fleischmann M., Hill I. R., Pemble M. E. // *J. Electroanal. Chem.*, 1982, v. 136, P. 361–370.

292. Garrell R. L., Shaw K. D., Krimm S. / *SERS spectroscopy of halide ions on colloidal silver.* // *Raman Spectrosc.: Linear and Nonlinear. Proc. S. Int. Conf., Bordeaux*, 6–11 Sept., 1982 Chichester e.a., 1982, P. 79–80.

Спектроскопия УПКР ионов галогенов на коллоидном Ag.

Изучены спектры КР ионов галогенов, адсорбированных на частицах коллоидного Ag. Проведен расчет частот колебаний ионов X^- ($X = Cl, Br$), адсорбированных на различных кристаллических поверхностях Ag с учетом влияния дефектов решеточной структуры Ag. Показано, что увеличение интенсивности линий КР адсорбированных ионов X^- не связано с образованием классических соединений Ag. Отмечено, что тонкая структура линий КР адсорбированных ионов X^- обусловлена вкладами различных поверхностных комплексов этих ионов, при чем низкочастотные компоненты структуры соответствуют колебаниям комплексов, которые преимущественно стабилизируются на поверхности частиц при малой концентрации адсорбера. Построена теоретическая модель немоноотонной зависимости интенсивности линий КР ионов X^- от концентрации адсорбера.

293. Goudonnet J. P., Begum G. M., Arakawa E. T. / *SERS on silver-coated teflon sphere substrates.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1982, v. 92, № 2, P. 197–201.

УПКР на сферических частицах тефлона, покрытых Ag.

Исследованы спектры КР ($150–1800\text{ см}^{-1}$) молекул фталевой, бензойной и нитробензойной кислот, адсорбированных на однородных по размеру сферических частицах тефлона, покрытых Ag, путем осаждения Ag из газовой

фазы на пленку тефлона на стеклянной подложке при возбуждении рассеяния набором лазерных линий в области 488,0–632,8 нм. Проведено сопоставление колебательных спектров адсорбированных молекул и поликристаллических образцов перечисленных кислот. Обнаружено, что при коротковолновом возбуждении в спектрах КР кислот присутствует широкая полоса 1340–1580 см⁻¹, приписанная колебаниям связей в атомных углеродных слоях на поверхности адсорбента, образованных при разложении органической подложки в лазерном пучке. Отмечено удовлетворительное согласие наблюдаемого изменения интенсивности линии КР адсорбента в зависимости от степени шероховатости подложки/размера частиц адсорбента.

294. **Hart R. M., Bergman J. G., Wokaun A. / SERS from silver particles on polymer-replica substrates. // ? . Lett., 1982, v. 7, № 3, P. 105–107.**

УПКР от частиц Ag, внедренных в полимерные подложки-реплики.

Изучены спектры КР полимерных подложек стирола, приготовленных в виде реплик на графически обработанной поверхности SiO₂ и содержащих частицы коллоидного Ag, осажденных на подложку из газовой фазы. Возбуждение рассеяния выполнено с помощью лазерных линий в области 468–674 нм. Построены профили возбуждения линии валентных колебаний группы CN. Выполнен теоретический анализ интенсивности линий КР стирола для модели плазменных резонансов в металлическом слое с учетом эффектов затухания излучения в рассеивающей системе. Обсуждены корреляции между оптическими параметрами подложек стирола и профилями возбуждения линий КР стирола. Сделан вывод, что увеличение интенсивности линий КР полученной системы может быть описано с помощью магнитной модели возбуждения плазменных колебаний в Ag.

295. **Howard M. W., Cooney R. P. / SERS spectra of benzene at silver electrodes. // Chem. Phys. Lett., 1982, v. 87, № 3, P. 299–304.**

УПКР бензола на Ag-электродах.

Исследованы спектры КР (800–1800 см⁻¹) молекул бензола, адсорбированных на поверхности Ag-электродов из р-ра электролита при возбуждении рассеяния лазерной линией 514,5 нм мощностью 0,1 Вт. Проведено сопоставление спектров КР жидкого бензола и молекул бензола, адсорбированных на пористом стекле и поверхности Ag-электродов. Обсуждены изменения интенсивности линий КР бензола при вариации потенциала электрода. Изложены теоретические модели рассеяния в системе «адсорбент-адсорбер». Предположено, что наблюдаемое увеличение интенсивности линий КР ароматических молекул при их адсорбции на металлических подложках, содержащих углеродные структуры, может быть интерпретировано в рамках механизма физической сорбции этих молекул на поверхностных углеродных структурах и не согласуется с моделями зеркального дипольного слоя химической сорбции молекул бензола на металлической подложке.

296. **Inoue M., Ohtaka K. / SERS by a two-dimensional array of dielectric spheres. // Phys. Rev. B: Condens. Matter., 1982, v. 26, № 6, P. 3487–3480.**

УПКР на двумерном множестве диэлектрических сфер.

Проведен теоретический анализ процесса УПКР молекул, адсорбированных на подложке, образованной двумерным множеством диэлектрических сфер. Выполнен числовой расчет значений интенсивности линий КР адсорбента в модельной системе. Предположено, что экспериментально наблюдаемое увеличение интенсивности линий КР молекул при адсорбции связано с двойным возбуждением периодической структуры индуцированных электромагнитных локализованных состояний. Построены кривые дисперсии энергетических состояний центров адсорбции. Отмечено, что максимальное увеличение интенсивности линий КР адсорбента достигается при расположении значений частот и волновых векторов возбуждающего и рассеянного излучения на кривых дисперсии локализованных состояний адсорбента и составляет ~10⁴. Сделан вывод, что в упорядоченных системах «адсорбент-адсорбер» максимальное увеличение интенсивности линий КР соответствует зеркальному углу регистрации рассеянного света.

297. **Ishida H., Ishitani A. // Raman Spectrosc., Proc. Int. Conf., 8th, 1982, P. 69–70.**

298. **Janic C. M. // Wiad. Chem., 1982, v. 36, P. 477–492.**

299. **Kerker M., Blatchford C. G. / Elastic scattering adsorption and SERS by cocentric spheres comprised of a metallic and a dielectric region. // Phys. Rev. B, 1982, v. 26, № 8, 4052 p.**

Поглощение упругого рассеяния и УПКР концентрическими сферами, включающими в себя металлические и диэлектрические области.

300. **Kim J. J., Shin G. S. / Mode dependence of SERS from pyridine on silver. // Raman Spectrosc.: Linear and Non-linear. Proc. 8 Int. Conf., Bordeaux, 6–11 sept., 1982. Chichester e.a. 1982, P. 71–72.**

Зависимость УПКР пиридина на Ag от типа колебаний.

Изучены спектры КР ($200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, адсорбированных из раствора электролита на поверхности Ag-электродов при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$ мощностью $0,1\text{ Вт}$. Изложены основы теоретических моделей увеличения интенсивности линий КР молекул при адсорбции на шероховатой металлической поверхности. Обнаружено, что при увеличении отрицательного потенциала электрода интенсивность линии пиридина монотонно падает, тогда, как интенсивности линий других колебаний пиридина увеличивается в большей или меньшей степени в зависимости от типа колебаний пиридина. Предположено, что наблюдаемые вариации интенсивности линий КР адсорбированных молекул, соответствующих колебаниям различного типа, обусловлены изменениями электрооптических параметров этих колебаний при образовании связей адсорбента с шероховатой поверхностью металлического электрода.

301. Knoll W., Philpott M. R., Golden W. G. / Surface Infrared and surface enhanced Raman vibrational spectra of monolayer assemblies in contact with rough metal surfaces. // *J. Chem. Phys.*, 1982, v. 77, 219 p.

Спектры поверхностной ИК-спектроскопии и УПКР монослоев агрегатов, находящихся в контакте с шероховатой металлической поверхностью.

302. Knoll W., Philpott M. R., Swalen J. D., Girlando A. J. / Surface plasmon enhanced Raman Spectra of monolayer assemblies. // *J. Chem. Phys.*, 1982, v. 77, 2254 p.

Усиление КР поверхностными плазмонами монослоя агрегатов.

303. Koglin E., Sequaris J. M., Valenta P. / SERS spectroscopy of nucleic acid bases on Ag electrodes. // *Proc. of the 15 European Congress on Molecular Spectroscopy University of East Anglia, Norwich 7–11 sept., 1981. Mol. Struct.*, 1982, 79, P. 185–189.

Спектроскопия УПКР нуклеотидов на Ag-электродах.

С помощью Ar^+ -лазера ($514,5\text{ нм}$) исследованы спектры КР в области $200\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ четырех нуклеотидов (аденина, гуанина, тимина, цитозина), адсорбированных из водных растворов различной кислотности на Ag-электроды. Наблюдалось существенное увеличение сечения КР основными колебаниями, обусловленное взаимодействием с поверхностью Ag. Отмечено незначительное изменение колебательных частот адсорбированных молекул нуклеотидов по сравнению с частотами свободных молекул в р-рах. Отмечено, что усиленное поверхностью КР может быть эффективно использовано для исследования сильно разбавленных р-ров нуклеиновых кислот.

304. Krasser W. / SERS spectra of molecules adsorbed on small metal particles. // *Infrared Papers from the 15 European Congress on Molecular Spectroscopy, Norwich, Sept., 1981, Mol. Struct.*, 1982, v. 80, P. 187–190.

Спектры УПКР молекул, адсорбированных на малых металлических частицах.

Получены спектры КР ($200\text{--}3200\text{ см}^{-1}$) молекул бензола, адсорбированных на частицах Ni и Pt, при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$, а также молекул пиридина, адсорбированных на кластерах Ag, Ag_2 и Ag_3 . Отмечено подобие спектров КР молекул бензола, адсорбированных на частицах Ni, Pt с диаметром $80\text{--}130\text{ Å}$ и участках многослойного покрытия этих металлов на подложке SiO_2 с размером $10\text{--}30\text{ Å}$. Показано, что наиболее интенсивные линии в спектрах адсорбированных молекул бензола принадлежат полно симметричным колебаниям бензола. Идентифицированы линии валентных колебаний связей Ni-C и Pt-C. Обсуждена зависимость увеличения интенсивности линий КР бензола при адсорбции от длины волны возбуждающего света. Сделан вывод, что относительное увеличение интенсивности линий КР адсорбированных молекул бензола определяется размерами и формой металлических частиц адсорбента.

305. Krasser W., Renouprez A. / SERS of benzene chemisorbed on small platinum clusters. // *Solid State Commun.*, 1982, v. 41, № 3, P. 231–235.

Увеличение интенсивности линий КР бензола, хемисорбированного на малых кластерах Pt.

Получены спектры КР $500\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ молекул бензола (1), адсорбированных на малых кластерных соединениях платины с размерами, существенно меньше длины волны возбуждающего света ($457,9\text{--}647,1\text{ нм}$). Обнаружено, что интенсивность линий КР адсорбированных молекул (1) увеличивается в $10^3\text{--}10^4$ раз по сравнению с интенсивностью рассеяния от свободных молекул (1), причем уменьшение длины волны возбуждающего света сопровождается дальнейшим ростом интенсивности всех линий КР (1). Показано, что ряд слабых линий в спектре адсорбированных молекул (1) соответствует колебаниям (1), активным в ИК-спектрах этих молекул. Предположено, что молекулы (1) адсорбируются на кластерах Pt с параллельным расположением кольца относительно поверхности адсорбента с незначительным искажением структуры молекул (1), адсорбированных на центрах адсорбции двух типов.

306. Krasser W., Kettler U., Bechthold P. L. // *Chem. Phys. Lett.*, 1982, v. 86, P. 223–227.
307. Laor U., Schatz G. C. / The effect of randomly distributed surface bumps on local field enhancements in SERS spectroscopy. // *J. Chem. Phys.*, 1982, v. 76, № 6, P. 2888–2899.

Влияние произвольно распределенных неровностей поверхности на усиление локальным полем в УПКР поверхностных соединений.

Развита теоретическая модель увеличения интенсивности линий КР молекул, адсорбированных на металлических подложках при описании поверхности посредством набора произвольно расположенных полусфер и учета только дипольных взаимодействий между полусферами. Определены зависимости между интенсивностью линий КР адсорбера и параметрами локального поля при возбуждении плазменных колебаний в шероховатой подложке адсорбента. Обсуждены различия параметров локального поля в подложках Ag, Cu, Au, Hg и Pt при различных длинах волн возбуждающего света. Показано, что механизм возбуждения плазменных колебаний металлической подложки обуславливает увеличение в $\sim 10^3$ интенсивности линий КР адсорбера и наблюдаемое увеличение порядка 10^6 интенсивности рассеяния связано с вкладами других физико-химических процессов в системе «адсорбент-адсорбер».

308. Larkin D., Kendall L.G., Hupp J.T., Weaver M.J. // *J. Electroanal. Chem.*, 1982, v. 138, P. 401–423.
309. Lee P. C., Melsel D. / Adsorption and SERS of dyes on silver and gold sols. // *J. Phys. Chem.*, 1982, v. 86, № 17, P. 3391–3395.

Адсорбция и УПКР красителей на частицах золя Ag и Au.

Исследованы спектры КР ($300\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) молекул 4,5-бензоиндотрикарбоцианина, сульфородамина, тетрасульфоната Cu-фталоцианина и метилового оранжевого, адсорбированных на частицах золя Ag и Au, при возбуждении рассеяния лазерными линиями 514,5 и 647,1 нм. Обнаружено резкое увеличение интенсивности линий КР карбоцианинового красителя при адсорбции на коллоидных Ag и Cu, интерпретированное в рамках модели УПКР. Построены профили возбуждения линий КР адсорбированных красителей. Предположено, что молекулы карбоцианинового красителя при адсорбции агрегируют в кластерные соединения и присоединяются к поверхности золя посредством нафталиновых групп. Предположено, что различие эффективности адсорбции и процесса УПКР в изученных красителях связано с особенностями изомеризации, агрегации и ориентации этих молекул, обусловленных их строением. Сделан вывод, что метод УПКР красителей на металлических подложках может быть использован для исследования стадий фото-каталитической реакцией и протекания фотографических процессов с участием сенсibilizаторов.

310. Le Goff A., Vansam A. M. // *Raman Spectrosc., Proc. Int. Conf.*, 8th, 1982, P. 83–84.
311. Liao P. F. / Surface enhanced optical process. // *Int. Quant. Electronics Conf., Munich*, 22–25 June, 1982. *Appl. Phys.*, 1982, B 28, № 2–3, 228 p.

Оптические процессы, усиленные поверхностью.

Проведено сопоставление теоретических моделей увеличения интенсивности линий КР молекул при их адсорбции на шероховатой металлической поверхности, а также увеличения интенсивности люминесценции, излучения 2-й гармоники возбуждающего света и неупругого рассеяния на акустических колебаниях в системе «адсорбент-адсорбер». Отмечено, что основные механизмы увеличения интенсивности излучения, преобразованного в системе «адсорбент-адсорбер» могут быть описаны в рамках модели локализованных плазменных колебаний металлической подложки. Получены выражения для функции увеличения интенсивности линий КР молекул, адсорбированных на частицах с размерами менее длины волны возбуждающего света. Показано, что увеличение интенсивности линий КР адсорбера в значительной мере определяется формой металлических частиц адсорбента.

312. Liao P. F., Stern M. B. / SERS on gold and aluminium particle arrays. // *Opt. Lett.*, 1982, v. 7, № 10, P. 483–485.

УПКР на частицах Au и Al.

Получены спектры КР ($500\text{--}720\text{ см}^{-1}$) ионов CN^- и молекул пара-нитробензойной кислоты, адсорбированных на поверхности металлических Au и Al, обработанных микро-литографическим способом, при возбуждении излучением Ar^+ -лазера и лазера на красителе. Построены профили возбуждения линий КР адсорбера. Отмечено, что относительное увеличение интенсивности линий КР адсорбированных молекул может быть описано в рамках теории гУПКР с использованием понятий возбуждения плазменных колебаний в приповерхностном слое адсорбента. Установлены интенсивности линий КР перечисленных молекул, адсорбированных на идентично приготовленных поверхностях Ag, Au, и Al. Показано, что относительное увеличение интенсивности линий КР адсорбера на поверхности Al в ~ 500 раз меньше увеличения интенсивности линий КР аналогичных молекул на поверхности Ag.

Предположено, что низкая эффективность поверхности Al в процессе УПКР обусловлена присутствием окиси Al на поверхности адсорбента.

313. Liao P. F., Wokaun A. / **Lightning rod effect in SERS.** // *J. Chem. Phys.*, 1982, v. 76, № 1, P. 751–752.

Эффект громоотвода в УПКР.

Обсуждается влияние геометрической формы шероховатости металлической поверхности на величину усиления сечения КР адсорбированных молекул. Предполагается, что основным механизмом усиления является взаимодействие плазменных колебаний, локализованных на металлических неровностях, с электронной поляризуемостью молекул. При этом существенную роль играет индукция электромагнитной энергии вблизи вытянутых участков неровностей, аналогичная имеющей место вблизи громоотвода. Оценки показывают, что для неровностей, имеющих форму вытянутого эллипсоида вращения с соотношением осей 4:1, коэффициент увеличения напряженностей поля составляет около 20, что может привести к увеличению сечения КР для молекулы, расположенной в благоприятном положении, примерно на 4 порядка. Одновременно наблюдается уменьшение напряженности поля для других возможных точек адсорбции. Сделан вывод, что суммарный эффект усиления сечения КР молекулами, адсорбированными на металлических неровностях, может сильно зависеть от геометрической формы шероховатостей поверхности.

314. Lippitsch M. E. / **SERS by adsorbing molecules.** // *Raman Spectrosc.: Linear and Nonlinear Proc. S. Int. Conf., Bordeaux, 6–11 Sept., 1982, Chichester e.a., 1982, P. 65–66.*

УПКР адсорбированных молекул.

Получены спектры КР ($100\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) молекул гексаметилпиррометена (1), адсорбированных на частицах коллоидного Ag, при возбуждении излучением аргонного лазера мощностью 0,1 Вт. Обсуждены физические механизмы УПКР в системе «адсорбент-адсорбер». Построены профили возбуждения ряда линий КР адсорбированных молекул (1). Показано, что интенсивность линий КР молекул (1) на поверхности Ag, существенно выше интенсивности флуоресцентного фона, тогда как в объемных образцах линии КР не наблюдаются на фоне интенсивной люминесценции (1). Отмечено, что максимум профилей возбуждения всех линий КР адсорбированных молекул (1) расположен в области $\sim 500\text{ нм}$ и не совпадает с максимумом кривой электронного поглощения (1) ($\lambda = 484\text{ нм}$). Сделан вывод, что увеличение интенсивности линий КР адсорбированных молекул (1) обусловлено рядом физических механизмов, включающих возбуждение плазменных колебаний и изменение энергетических состояний адсорбированных молекул (1).

315. Loo B. H. / **Platinum and palladium as substrates for SERSp.** // *Solid State Commun.*, 1982, v. 43, № 5, P. 349–353.

Pt и Pd как подложки для спектроскопии УПКР.

Получены спектры УПКР ($100\text{--}300\text{ см}^{-1}$) молекул I_2 и ионов I_3^- , адсорбированных из раствора электролита на поверхности Pt- и Pd-электродов и возбуждении рассеяния набором лазерных линий в диапазоне $488,0\text{--}647,1\text{ нм}$. Проведено сопоставление колебательных спектров молекул I_2 и ионов I_3^- в газовой фазе, растворе в CHCl_3 и спектров адсорбированных соединений молекул I_2 и ионов I_3^- . Построены профили возбуждения линий КР молекул I_2 и ионов I_3^- . Выполнен теоретический анализ спектров адсорбированных молекул I_2 и ионов I_3^- с учетом электронно-оптических свойств металлических подложек. Предположено, что наблюдаемое резкое увеличение интенсивности линий КР молекул I_2 и ионов I_3^- при адсорбции не связано с возбуждением плазменных колебаний и обусловлено взаимодействиями электронов на p-орбиталях I_2 и d-орбиталях атомов Pt и Pd металлических электродов с образованием комплексов с переносом заряда и резонансной активизацией линий КР при возбуждении рассеяния в полосе переноса заряда.

316. Loo B. H. / **Molecular orientation of thiourea chemisorbed on copper and silver surfaces.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1982, v. 89, № 4, P. 346–350.

Молекулярная ориентация тиокарбамида, хемисорбированного на поверхности Cu и Ag.

Получены спектры УПКР ($300\text{--}1200\text{ см}^{-1}$) молекул тиокарбамида (1), хемисорбированных на поверхности Cu- и Ag-электродов при возбуждении лазерной линией $647,1\text{ нм}$. Обсуждена зависимость интенсивности линий КР адсорбированных молекул (1) от величины потенциала электрода. Проведен колебательный анализ спектров поверхностных комплексов (1). Отмечено перераспределение интенсивности линий КР адсорбера при изменении длины волны возбуждающего света в диапазоне $\lambda = 488\text{--}647\text{ нм}$. Выполнена оценка значений силовых постоянных связей в системе «адсорбент-адсорбер». Предположено, что изолированные молекулы (1) образуют связи с ато-

мами Cu и Ag подложки по средствам атомов S, причем в состав поверхностных комплексов молекул (1) в растворе электролита входят ионы галогенов (Cl^- или Br^-).

317. Loo B. H. / *SERSp-vibrational spectroscopy of adsorbates at the metal-electrolyte interface.* // *Spectrosc. Lett.*, 1982, v. 15, № 2, P. 85–111.

Спектроскопия УПКР адсорберов на поверхности раздела металла-электролит.

Дан обзор работ по спектроскопии КР молекул, адсорбированных на металлических поверхностях. Изложены современные методы гигантского увеличения интенсивности линий КР пиридина (1) и цианидных ионов (2), адсорбированных из раствора электролита на поверхности Cu^- , Ag^- и Au^- –электродов. Отмечено, что частоты валентных колебаний (1) практически не зависят от типа подложки и подобны частотам колебаний молекул (1) в водном растворе. Идентифицированы НЧ-линии валентных колебаний связей (1)–М (М = Cu, Ag, Au) поверхностного комплекса (1). Показано, что ионы (2) образуют широкий набор поверхностных комплексов. Сделан вывод, о перспективности исследования структуры комплексов и ориентации молекул адсорбера методами колебательной спектроскопии.

318. Loo B. H. // *J. Electroanal. Chem.*, 1982, v. 131, P. 381–385.

319. Loo B. H. // *J. Electroanal. Chem.*, 1982, v. 136, P. 209–213.

320. Loo B. H. // *J. Phys. Chem.*, 1982, v. 86, P. 433–437.

321. Lopez R. T., Pettenkofer C., Pockrand J., Otto A. / *Enhanced Raman scattering from aluminium films.* // *Surface. Sci.*, 1982, v. 121, № 1, L 541–L 544.

УПКР на пленках Al.

Изучены спектры КР ($200\text{--}3200\text{ см}^{-1}$) пленок алюминия толщиной $\sim 100\text{Å}$, нанесенных из газовой фазы на полированную поверхность Cu при тем-ре 130K, давлении паров пленок алюминия $5 \cdot 10^{-10} - 5 \cdot 10^{-7}\text{ мм рт ст}$ и возбуждении рассеяния лазерной линией 514,5 нм, мощностью 0,25Вт. Зарегистрированы интенсивные линии КР 560, 845, 930 и 1100 см^{-1} пленок алюминия, причем интенсивность этих линий значительно уменьшается при адсорбции молекул пиридина на охлажденную пленку алюминия. Отмечено подобие частот колебаний пленок алюминия и четырех линий в спектре КР Ag-пленки, выдержанной в атмосфере кислорода. Показано, что при повышении тем-ры до 300K интенсивность линий КР продуктов адсорбции O_2 на поверхности пленок алюминия резко уменьшается. Предположено, что наблюдаемые интенсивные линии в спектре КР пленок алюминия соответствуют колебаниям молекул O_2 , локализованных на центрах адсорбции пленок алюминия, тогда как линии малой интенсивности 1810 и 2110 см^{-1} в спектре пленок алюминия соответствуют колебаниям молекул CO, адсорбированных на поверхности пленок алюминия.

322. Lund P. A., Smardzewski R. R., Tevault D. E. / *SERSpc of benzene and benzene-d6 on vapor-deposited sodium.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1982, v. 89, № 6, P. 508–510.

Спектры УПКР бензола и бензола-d₆ на поверхности пленок Na, осажденного из газовой фазы.

Получены спектры КР ($200\text{--}3200\text{ см}^{-1}$) молекул бензола и его дейтерированного аналога (J-d6), адсорбированных на пленках Na при тем-ре 15K и возбуждении рассеяния набором лазерных линий в диапазоне 476,2–752,5 нм. Описана методика осаждения пленок Na из газовой фазы и приготовление образцов J и J-d6 при числе слоев адсорбера до 100. Проведено сопоставление спектров КР объемных образцов и адсорбированных молекул J и J-d6. Обнаружено, что в спектрах КР адсорбированных молекул J и J-d6 присутствуют линии, запрещенные правилами отбора для группы симметрии D_{6h} этих молекул. Отмечено подобие колебательных спектров J и J-d6 адсорбированных на пленках Na и Ag. Предположено, что искажение молекул J и J-d6 в приповерхностном слое системы «адсорбент-адсорбер» на пленках Na меньше, нежели на пленках Ag.

323. Mabuchi M., Takenaka T., Fujiyoshi Y., Ueda N. / *SERS of citrate ions adsorbed on gold sol particles.* // *Surf. Sci.*, 1982, v. 119, № 213, 150 p.

УПКР цитратного иона, адсорбированного на частицах золы Au.

324. Macomber S. H., Furtak T. E. / *The Short-range component of SERS thiourea adsorbed on a silver electrode.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1982, v. 90, № 59.

Короткодействующая компонента УПКР тиомочевины, адсорбированной на Ag-электрод.

325. Macomber S. H., Furtak T. E., Devine T. M. / *SERS magnified by photochemical activation of the silver electrode in aqueous halide electrolytes.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1982, v. 90, № 6, P. 439–444.

УПКР, активированное фотохимической активацией Ag-электрода в водных галогенидных электролитах.

Получены спектры КР ($100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) ионов Cl^- , Br^- и I^- , а также молекул пиридина, H_2O и тиокарбамида, адсорбированных из раствора электролита на поверхности поликристаллического Ag-электрода, при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Обнаружено резкое увеличение интенсивности линий КР валентных колебаний адсорбента в ходе окислительно-восстановительного цикла в растворе электролита и при облучении поверхности электрода сфокусированным лазерным пучком. Проведено сопоставление эффективности рассеяния в системе «адсорбент-адсорбер» на поверхности Ag-электрода при облучении лазерными линиями $514,5$ и $647,1\text{ нм}$. Предположено, что цикл окисления восстановления в электролите приводит к образованию галогенидов и других комплексов Ag на поверхности электрода, которые испытывают фото-разложение при лазерном облучении. Обсуждены возможные структурные изменения поверхности электрода при образовании кластерных соединений Ag в ходе фото-разложения галогенидов Ag.

326. Macomber S. H., Furtak T. E., Devine T. M. / Enhanced Raman Characterization of adsorbed water at the electrochemical double layer on silver. // *Surf. Sci.*, 1982, v. 132, № 3, 556 p.

Характеризация усиления КР адсорбированной водой электрохимическим двойным слоем на Ag.

327. Manzel K., Schulze W., Moskovits M. / Surface enhanced Raman spectra of C_2H_2 and C_2H_4 adsorbed on silver colloid. // *Chem. Phys. Lett.*, 1982, v. 85, № 2, P. 183–186.

Увеличение интенсивности линий КР молекул C_2H_2 и C_2H_4 , адсорбированных на коллоидных частицах Ag.

Изучены спектры КР ($50\text{--}320\text{ см}^{-1}$) молекул C_2H_2 (1) и C_2H_4 (2), адсорбированных на коллоидных частицах Ag в аргоновой матрице при возбуждении лазерными линиями $520,8$ и $647,1\text{ нм}$. Описана методика осаждения коллоидных частиц Ag из газовой фазы на охлаждаемую подложку при 4 К и изоляции частиц со средним диаметром 100 Å в аргоновой матрице. Обсуждены вариации интенсивности линий КР адсорбированных молекул (1) и (2) при изменении длины волны возбуждающего света. Проведен колебательный анализ спектров (1) и (2), адсорбированных на частицах Ag и изолированных в Ag-матрице. Предположено, что активизация линий в спектрах КР адсорбированных (1) и (2) не проявляющихся в спектрах КР изолированных молекул (1) и (2), связано с понижением симметрии молекул (1) и (2) при адсорбции в приповерхностном электрическом поле системы адсорбент-адсорбер.

328. Marinyuk V. V., Lasorenko-Manevitch R. M. Kolotyrkin V. M. / SERS induced by silver adatoms on Platinum. // *Solid State Commun.*, 1982, v. 43, № 10, 721 p.

УПКР индуцированное адатомами Ag на Pt.

329. McMahon J. J. / Electronic state perturbation and resonance Raman enhancement mechanism for trans-1,2-bis-(4-pyridyl) ethylene at a silver electrode. // *Raman Spectr.: Linear and Nonlinear. Proc. 8 Int. Conf., Bordeaux, 6–11 sept., 1982. Chichester e.a. 1982, P. 77–78.*

Возмущение электронного состояния и механизм УПКР транс-1,2-бис(4-пиридил) этилена, адсорбированного на Ag-электроде.

Получены спектры КР ($600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$) молекул транс-1,2-бис(4-пиридил) этилена (1), адсорбированных на поверхности Ag-электродов при возбуждении набором лазерных линий в диапазоне $550\text{--}650\text{ нм}$. Построены профили возбуждения шести линий КР (1). Обсуждены изменения профилей возбуждения линий КР адсорбированных молекул (1). Отсутствует в аналогичных профилях молекул (1) в р-ре и испытывает коротковолновое смещение при увеличении отрицательного потенциала электрода. Предположено, что наблюдаемые необратимые изменения в профилях возбуждения линий КР адсорбированных молекул (1) при коротковолновом возбуждении рассеяния связаны с образованием димерных форм (1) на поверхности Ag-электрода.

330. Mills D. L., Weber M. / Enhanced electric fields near gratings: comments on enhanced Raman scattering from Surfaces. // *Phys. Rev. B.*, 1982, v. 26, № 2, 1075 p.

Усиление электрического поля вблизи решетки: замечание к УПКР.

331. Moerl L., Pettinger B. / The role of Cu atoms on silver electrodes in SERS pyridine: giant enhancement by a minority of adsorbed molecules. // *Solid State Commun.*, 1982, v. 43, № 5, P. 315–320.

Роль атомов Cu на поверхности Ag-электродов в УПКР молекул пиридина: гигантское усиление от малой части молекул адсорбента.

Получены спектры УПКР ($1000\text{--}1050\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, адсорбированных на поверхности Ag-электродов, покрытых субмонослоем атомов Cu ($\text{O} = 0,003\text{--}01$), при возбуждении рассеяния лазерными линиями $514,5$ и $647,1\text{ нм}$. Обнаружено, что частоты валентных колебаний кольца адсорбированных молекул пиридина изменяются при вариации концентрации атомов Cu на Ag-электродах, причем при большой концентрации атомов

$\text{Cu}(\theta \sim 0,1)$ наблюдается активация новых линий в спектрах КР адсорбента. Предполагается, что молекулы пиридина образуют 2 типа поверхностных комплексов с атомами Cu и Ag подложки адсорбента. Показано, что максимальная интенсивность линий КР соответствует рассеянию на монослое адсорбента и увеличивается от $2 \cdot 10^6$ до $1,6 \cdot 10^7$ при длинноволновом смещении линий возбуждающего излучения.

332. Moskovits M. / Surface selection rules. // J. Chem. Phys., 1982, v. 77, № 9, 4408 p.

Правила отбора для КР на поверхности.

333. Moskovits M., Dillela D.P. // J. Chem. Phys., 1982, v. 97, P. 1655–1660.

334. Murray C. A. / Using SERS to study vibrations of adsorbates on thin metallic overlayers on silver. // J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom., 1983, 29: Vibr. Surfaces. Proc. 3 Int. Conf., Asilomar, Calif., 1-4 sept., 1982. PtA, P. 371–382.

Использование УПКР для изучения колебаний адсорбентов на тонких металлических слоях, нанесенных на Ag. Получены спектры КР ($1900\text{--}2200\text{ см}^{-1}$) ионов CN^- , адсорбированных на полях Au, нанесенных на пленки металлического Ag, при возбуждении рассеяния лазерной линией $488,0\text{ нм}$. Обнаружено монотонное уменьшение интенсивности линий КР ионов CN^- с ростом толщины слоя Au от $0,5$ до 10 Å . Предположено, что наблюдаемые вариации линии КР ионов CN^- могут быть интерпретированы в рамках модели возбуждения плазменных колебаний Ag-подложки в процессе УПКР и затухания этих колебаний в слое Au. Выполнен расчет толщины слоя Ni, необходимого для подавления УПКР ионов CN^- на подложке Ag. Изложены модели конкуренции различных механизмов возбуждения плазменных колебаний в Ag-подложке и кластерах постороннего металла. Сделан вывод, что влияние слоя постороннего на интенсивность линий КР адсорбента может быть интерпретировано с помощью модели диэлектрической пленки с заданной диэлектрической постоянной ϵ .

335. Murray C. A., Allara D. L. / Measurement of the molecule-silver separation dependence of SERS in multilayered structures. // J. Chem. Phys., 1982, v. 76, № 3, P. 1290–1303.

Измерение зависимости сечения УПКР в многослойных системах от расстояния молекулы до поверхности Ag. Исследованы спектры КР молекулярных слоев полинитростирола и полинитробензойной кислоты в многослойных системах, содержащих шероховатые пленки Ag (толщина 200 Å). Основное внимание уделено зависимости сечения КР от расстояния между рассеивающими молекулами и пленкой Ag. Использовано две конфигурации. В первой конфигурации расстояние молекул до поверхности Ag изменялось нанесением между ними пассивного диэлектрического слоя (полиметилметакрилат). Установлено, что сечение КР в такой системе уменьшается в 10 раз на каждые $35\text{--}50\text{ Å}$ увеличения расстояния. Отсюда сделан вывод, что усиление сечения рассеяния вблизи поверхности Ag не связано с короткодействующим химическим взаимодействием, а определяется в основном электромагнитным далекодействующими механизмами. Второй тип экспериментов заключался в исследовании зависимости сечения КР от толщины пленки рассеивающего в-ва, находящегося в непосредственном контакте с Ag. Результаты этих изменений согласуются с опытами первой серии.

336. Murray C. A., Allara D. L., Hebard A. F., Padden F. J. / Determination of sample morphology of multilayered structures used in SERS experiments. // Surface Sci., 1982, v. 119, № 213, 449 p.

Определение морфологии образца многослойных систем, используемых в УПКР экспериментах.

337. Murphy D. V., Von Raben K. U., Chang R. K., Dorain P. B. / Surface enhanced hyper-Raman scattering from SO_3^{2-} adsorbed on Ag powder. // Chem. Phys. Lett., 1982, v. 85, P. 43–47.

Гипер-УПКР ионов SO_3^{2-} , адсорбированных на Ag-порошке.

Исследованы спектры КР ($300\text{--}200\text{ см}^{-1}$) и гиперКР ионов SO_3^{2-} (1), адсорбированных на поверхности поликристаллического Ag при возбуждении излучением лазера на АИГ: Nd_3^+ с модулированными добротностью ($\lambda = 1,06\text{ мк}$, $P = 3,6\text{ мДж}$, $\Delta t = 15$). Предположено, что наблюдаемое уменьшение интенсивности линий гиперКР (1) при облучении образца связано с изменением морфологии подложки в мощном световом поле. Показано, что оценка увеличения интенсивности линий гипер КР ионов при их адсорбции на поверхности поликристаллического Ag затруднена вследствие разной геометрии хода световых лучей в объемном образце и системе адсорбент-адсорбер и неконтролируемого уменьшения интенсивности линий гипер КР адсорбированных ионов в мощном световом поле.

338. Nevier M., Reinisch R. / Electromagnetic study of the surface-plasmon-resonance contribution to SERS. // Phys. Rev. B., 1982, v. 26, № 10, 5403 p.

Изучение электромагнитного вклада резонансных поверхностных плазмонов в УПКР.

339. Nichols H., Hexter R. M. / Dipole sums on a surface with fractional coverage: Application to enhanced Raman spectra of halide ions on silver. // *J. Chem. Phys.*, 1982, v. 76, № 11, P. 5595–5598.

Суммирование дипольных моментов на поверхности с частичным заполнением центров адсорбции: применение к спектрам УПКР галогенидных ионов на Ag.

Развит метод расчета суммарного дипольного момента S молекул адсорбента на поверхности с неполным заполнением центров адсорбции при перпендикулярной ориентации дипольных моментов относительно подложки. Отмечено, что выражение для S содержит вклады соседних дипольных моментов, а также усредненные вклады молекул, локализованных на значительном расстоянии от исходного центра адсорбции. Выполнен расчет частот колебаний анионов Cl^- адсорбированных на поверхности (100) металлического Ag при различной степени заполнения центров подложки. Получены гистограммы распределения частот колебаний адсорбированных ионов Cl^- при одинаковой концентрации ионов адсорбента и различном распределении этих ионов по центрам адсорбции подложки. Показано, что при малых концентрациях адсорбента рассчитанные значения частоты колебаний ионов Cl^- зависят только от распределения ближайших ионов по центрам адсорбции.

340. Nimmo J. A., McConnell A. A., Smith W. E. // *Raman Spectrosc., Proc. Int. Conf.*, 8th., 1982, P. 89–90.

341. Nimmo J. A., Brown D. H., Smith W. E. // *Chem. Phys. Lett.*, 1982, v. 92, P. 212–214.

342. Numata H. / Contribution to SERS of Surface Plasmon polariton modes on sinusoidal metal surface. // *Phys. Soc.*, 1982, v. 51, № 8, 2575 p.

Вклад в УПКР плазменных поляритонных мод на синусоидальной металлической поверхности.

343. Ohtaka K., Inoue M. / Electromagnetic aspects on the SERS by a molecule, adsorbed on a polarisable sphere. // *J. Phys. C.*, 1982, v. 15, № 31, 6463 p.

Электромагнитный аспект УПКР молекул, адсорбированных на поляризованной сфере.

344. Otto A. / On the chemical effect in SERS. // *Raman Spectrosc.: Linear and Nonlinear. Proc. 8 Int. Conf., Bordeaux*, 6–11 sept., 1982. Chichester e.a. 1982, P. 49–54.

О химическом эффекте в УПКР.

Обзор работ по исследованию УПКР молекул пиридина, адсорбированных на поверхности Ag-электрода. Обсуждены вариации максимумов профилей возбуждения линий КР пиридина при изменении потенциала электрода. Изложены физические основы модели увеличения интенсивности линий КР при возбуждении плазменных колебаний в металлической подложке и «химического эффекта» изменения параметров энергетических уровней пиридина при образовании связей с металлической подложкой. Показано, что основные закономерности процесса УПКР могут быть объяснены в рамках модели переноса заряда в системе «адсорбент-адсорбер». Обсуждены относительные вклады механизмов возбуждения плазменных колебаний и перестройки энергетических состояний пиридина в интенсивности линий КР адсорбента. Сделан вывод, что «химический эффект» смещения электронных состояний проявляется при адсорбции из газовой фазы и раствора электролита.

345. Otto A. / On the contribution of charge transfer excitations to SERS. // *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.*, 1983, 29: *Vibr. Surfaces. Proc. 3 Int. Conf., Asilomar, Calif.*, 1–4 sept., 1982. PtA, P. 329–342.

О вкладе возбужденного электронного состояния с переносом заряда в УПКР.

Проведен теоретический анализ спектров КР молекул пиридина и бензола, адсорбированных на различных гранях монокристаллического Ag. Предположено, что увеличение интенсивности линий КР пиридина на 1–2 порядка при адсорбции связано с резонансным характером возбуждения КР в электронной полосе переноса заряда с атомов Ag на нижние свободные орбитали молекул пиридина. Показано, что максимальный вклад описанного механизма по сравнению с вкладами других физических механизмов, достигается при размерах шероховатости металлической подложки. Обсуждены изменения интенсивности линий КР пиридина при вариации потенциала Ag-электрода и изменении длины волны, возбуждающего света. Сделан вывод, что описанный механизм переноса заряда может быть использован для интерпретации спектров КР пиридина на холодных металлических подложках и дефектных структурах адсорбента.

346. Pandey P. K. K., Schatz G. C. / Time dependent Hartree–Fock calculations of surface enhanced Raman intensities. H_2 adsorbed on a model Li cluster. // *Chem. Phys. Lett.*, 1982, v. 88, № 2, P. 193–197.

Вычисление интенсивности линий УПКР с помощью зависящего от времени метода Хартри-Фока. Случай адсорбции H_2 на модельном кластере Li.

Методом зависящего от времени метода Хартри-Фока проведено вычисление из первых принципов поляризуемости и ее производной по координате для модельной системы, предполагающей адсорбцию молекулы H_2 на

молекуле Li_2 . Параметры модели были выбраны так, чтобы приблизить оптические свойства модельного кластера Li_2 к свойствам объемного металла. Результаты численного расчета показывают, что для межмолекулярных расстояний $\text{Li}_2\text{--H}_2$, соответствующих реальной ситуации, можно ожидать существенного увеличения сечения КР молекулярными колебаниями H_2 .

347. Pemberton J.E., Buck R.P. // *J. Electroanal. Chem.*, 1982, v. 136, 201–208.

348. Pemberton J.E., Buck R.P. / Dithizone adsorption at metal electrodes. 4. Voltammetric and surface Raman Spectroelectrochemical investigation at a copper electrode. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, №, 4076.

Адсорбированный дитизон на металлических электродах. Спектроэлектрохимическое исследование окислительно–восстановительного цикла и УПКР на Cu-электроде.

349. Pettinger P., Moerl L. / Influence of foreign metal atoms deposited at electrodes on local and nonlocal processes in SERS. // *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.*, 1983, 29: *Vibr. Surfaces. Proc. 3 Int. Conf., Asilomar, Calif.*, 1–4 sept., 1982. PtA, 383–395.

Влияние посторонних атомов металла нанесенных на электроды, на ход локальных и нелокальных процессов при УПКР.

Изучены спектры КР молекул пиридина, адсорбированных из р-ра электролита на поверхности Ag-электрода, активированного атомами Cu, при возбуждении рассеяния лазерными линиями 514,5 и 647,1 нм. Проведено сопоставление изменения интенсивности линий в спектрах КР адсорбированных молекул пиридина, ионов, галогенов, цианида и тиоцианата, а также молекул H_2O и D_2O , при вариации потенциала электрода. Показано, что интенсивность линий КР абсорбера уменьшается при увеличении отрицательного потенциала электрода и при $U = -1,7\text{ В}$ интенсивность линий КР пиридина пренебрежимо мала в отсутствие атомов Cu и практически не меняется для электродов с атомами Cu менее монослоя ($\Theta = 0,003$). Сделан вывод, что атомы Cu формируют центры адсорбции, не связанные с центром адсорбции поверхности Ag-электрода.

350. Plieth W.J. / Electrochemical properties of small clusters of 5metal atoms and their role in SERS. // *J. Phys. Chem.*, 1982, v. 86, №16, 3166.

Электрохимические свойства малых кластеров атомов металлов и их роль в УПКР.

351. Plieth W., Roy B., Bruckner H. / SERS of cyanide chemisorption layers on silver electrodes. Part II. // *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 1982, v. 86, №4, P. 273–276.

УПКР хемисорбированных цианидных слоев на границах Ag/электролит.

Исследованы спектры КР валентных колебаний ионов CN^- , адсорбированных на поверхность Ag-электродов. Установлено, что интенсивность КР чрезвычайно чувствительна к методу электромеханической обработки электрода в процессе адсорбции. Установлено так же, что решающую роль для наблюдения рассеивания с достаточной интенсивностью играет наличие шероховатости на поверхности электрода. Исследована зависимость сечения поверхностного рассеяния от длины волны возбуждающего света в интервале 440–520 нм, а также зависимость сечения рассеяния от угла падения возбуждающего света и угла наблюдения. Анализ полученных результатов позволяет предположить, что основную роль в усилении КР поверхностью играет резонансное взаимодействие возбуждающего света с микроскопическими частицами Ag, образующимися при электрохимической обработке на поверхности электрода.

352. Pockrand J. / Ethylene on silver: development of surface enhanced Raman lines with exposure. // *Surface Sci.*, 1983, v. 126, №1–3. ECOS-5 Proc. 5 Fur. Conf. Surface Sci, Gent 24–27 Aug, 1982, P. 192–196.

Этилен на Ag: изменение интенсивности линий в спектрах УПКР при изменении экспозиции.

Исследованы спектры КР молекул этилена, адсорбированных на пленках Ag, при тем-ре 120 К и возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Показано, что асимметрия линии КР ν_3 абсорбера уменьшается с увеличением числа молекул этилена на подложке с одновременным ВЧ-сдвигом этой линии в спектре КР на $\sim 5\text{ см}^{-1}$. Отмечено, что наблюдаемые изменения электрооптических параметров линий КР этилена на металлической подложке могут быть связаны с вкладами рассеяния молекул этилена, локализованных на эквивалентных центрах поверхности абсорбера и диполь-дипольными взаимодействиями в системе адсорбент-адсорбер. Предположено, что молекулы этилена преимущественно адсорбируются на атомах Ag подложки, которые обладают положительным зарядом в поле кислородных атомов.

353. Pockrand J. // *Surface Sci.*, 1982, v. 122, L569–L573.

354. Pockrand J. / SERS from silver, copper and gold films in UHV. Excitation spectra. // *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.*, 1983, 29: *Vibr. Surfaces. Proc. 3 Int. Conf., Asilomar, Calif.*, 1–4 sept., 1982. PtA, P. 357–362.

УПКР на пленках Ag, Cu и Au в сверхвысоком вакууме. Спектры возбуждения.

Получены спектры КР ($900\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) молекул $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ и CO , адсорбированных в сверхвысоком вакууме на пленках Ag , Cu и Au при возбуждении набором лазерных линий в диапазоне $337,1\text{--}694\text{ нм}$. Построены профили возбуждения линий КР ряда колебаний адсорбированных молекул. Отмечено, что при увеличении числа адсорбированных молекул наблюдается изменение кривой профиля возбуждения и ее совпадение с аналогичной кривой объемного образца и монослоя адсорбированных молекул связано с появлением электромагнитных взаимодействий этих молекул с полем поверхностных плазмонов металлической подложки и соответствующим изменением поляризуемости молекул адсорбента. Определены размеры микронеровностей металлической подложки ($1\text{--}2\text{ нм}$), формирующих электромагнитное поле поверхности адсорбента. Сделан вывод, что отдельное увеличение интенсивности линий КР молекул при адсорбции может быть связано с перестройкой электронной структуры этих молекул при образовании химических связей с металлической подложкой.

355. Pockrand J. / Raman spectroscopy of pyridine-exposed Ag, Cu and Au films in UHV comparative study. // Chem. Phys. Lett., 1982, v. 85, №1, P. 37–42.

Спектроскопия КР пиридина, нанесенного на пленки Ag, Cu и Au в сверхвысоком вакууме. Сравнительное изучение.

Исследованы спектры КР ($100\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, адсорбированных при 120 К на пленках Ag , Cu и Au при возбуждении линиями $676,4$ и $568,2\text{ нм}$. Обсуждены изменения интенсивности линий КР пиридина при вариации частоты возбуждающего света. Обнаружено, что при адсорбции пиридина на поверхности Au и Cu заметное увеличение интенсивности рассеянного света наблюдается только при длинноволновом возбуждении. Предположено, что основная часть молекул адсорбента непосредственно связана с атомами металла подложки, причем поверхность пленки Cu отличается значительной шероховатостью по сравнению с пленками Au . Сделан вывод, что на поверхности Cu молекулы пиридина образуют комплексы с перераспределением электронной плотности и увеличением поляризуемости связей пиридина.

356. Pockrand J. / SERS from evaporated Ag films. Size of relevant roughness features and range of classical enhancement. // Chem. Phys. Lett., 1982, v. 92, №5, P. 509–513.

УПКР пленок Ag, осажденных из газовой фазы. Параметры шероховатости подложки и диапазон классического увеличения интенсивности рассеяния.

Получены спектры КР молекул пиридина, адсорбированных на пленках Ag , при возбуждении лазерными линиями $647,1$ и $676,4\text{ нм}$. Построены профили возбуждения линий КР пиридина при различной концентрации молекул адсорбента на подложке. Обнаружено длинноволновое смещение максимума кривой профиля возбуждения линий КР 1006 см^{-1} пиридина при увеличении числа адсорбированных молекул с насыщением сдвига максимума при числе слоев адсорбента ~ 10 . Изложены основные модели УПКР адсорбированных молекул с участием поверхностных плазменных колебаний металлической подложки. В рамках теории электромагнитных взаимодействий в системе «адсорбент-адсорбер» выполнена оценка размеров микронеровностей подложки адсорбента, равных $1\text{--}2\text{ нм}$. Показано, что увеличение интенсивности линий КР пиридина образующих 2-ой и последующие слои адсорбента, в $10\text{--}100$ раз меньше аналогичного увеличения интенсивности линий КР монослоев адсорбированных молекул пиридина.

357. Pockrand J. / SERS from evaporated Ag films. Influence of adsorbate and annealing on excitation spectra. // Chem. Phys. Lett., 1982, v. 92, №5, P. 514–518.

УПКР пленок Ag, осажденных из газовой фазы. Влияние типа адсорбента и отжига на профили возбуждения линий КР.

Изучены спектры КР молекул $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, O_2 , C_2H_4 и CO , адсорбированных на поверхности пленок Ag , осажденных из газовой фазы. Построены профили возбуждения линий КР молекул адсорбента. Обнаружено, что максимумы профилей возбуждения линий КР смещаются в коротковолновую сторону при «обжиге» системы «адсорбент-адсорбер», причем более НЧ-колебания адсорбента имеют максимумы профилей возбуждения линий КР смещенные в длинноволновой области по сравнению с профилями более ВЧ-колебаний. Показано, что вариации положения максимумов кривых профилей возбуждения линий КР адсорбента могут быть объяснены в рамках модели поверхностных плазменных колебаний в шероховатой подложке адсорбента. Отмечено, что при образовании химических связей между подложкой и адсорбером наблюдаемое увеличение интенсивности линий КР в значительной мере определяется процессом переноса заряда и резонансным характером возбуждения КР.

358. Podini P., Schnur J.M. / Applicability of SERS to the study of adsorption at high pressure. // Chem. Phys. Lett., 1982, v. 93, №1, P. 86–90.

Применимость метода УПКР для изучения адсорбции при высоком давлении.

Получены спектры КР ($100\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, адсорбированных на поверхности Ag, при гидростатическом давлении 1–4 кбар и возбуждении рассеяния набором лазерных линий в диапазоне 476–530,9 нм. Обнаружены изменения частоты, интенсивности и формы контура линий КР адсорбированных молекул пиридина при вариации давления, обсуждены возможные механизмы структурной перестройки металлической подложки и изменения эффективности взаимодействий колебательных движений в системе «адсорбент-адсорбер» при высоком давлении. Отмечено незначительное ($> 10\%$) необратимое понижение плотности изолированных участков металлической пленки, а также уменьшение интенсивности линий КР адсорбера ростом давления. Предположено, что наблюдаемые изменения электрооптических параметров линий КР адсорбированных молекул пиридина связаны с изменением числа центров адсорбции и изменением шероховатости пленки при высоком давлении.

359. Ray N.K., Anderson A.B. / *Variations in C–O and Pt–C frequencies for CO on a platinum electrode.* // *J. Phys. Chem.*, 1982, v. 86, №25, 4851 p.

Частоты колебаний C–O и Pt–C для CO на Pt-электрод.

360. Regis A., Dumas P., Corsel J. / *Raman spectroscopy study of pyridine adsorbed from the gas phase, on electrochemically prepared silver surfaces.* // *Raman Spectrosc.: Linear and Nonlinear. Proc. 8 Int. Conf., Bordeaux, 6–11 sept., 1982. Chichester e.a. 1982, P. 75–76.*

Изучение молекул пиридина, адсорбированных из газовой фазы на электрохимически обработанные поверхности Ag методом КР.

Получены спектры КР ($150\text{--}1050\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, адсорбированных из газовой фазы на поверхность Ag-электродов, электро-химически обработанных в ходе цикла окисления-восстановления электрода, при возбуждении рассеяния лазерной линией 647,1 нм. Обсуждены изменения числа и интенсивности линий КР адсорбированных молекул пиридина при изменении потенциала электрода, а также при адсорбции пиридина на подложку Ag, содержащую хлориды Ag. Предположено, что низкочастотные компоненты дублетных линий в спектрах адсорбированных молекул пиридина соответствуют колебаниям анион–радикальных комплексов адсорбера. Показано, что при длительном выдерживании поверхности Ag в парах пиридина наблюдается фотовосстановление галогенидов Ag с образованием агрегированных форм металлического Ag, причем в ряде случаев олигомеры Ag изолированы от поверхности металлического электрода.

361. Regis A., Dumas P., Corsel J. / *SERS study of pyridine vapor exposed to silver substrates electrochemically prepared.* // *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.*, 1983, 29: *Vibr. Surfaces. Proc. 3 Int. Conf., Asilomar, Calif., 1–4 sept., 1982. PtA, P. 203–208.*

Изучение адсорбции паров пиридина на электро-химически обработанной поверхности Ag методом УПКР.

Исследованы спектры КР ($150\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, адсорбированных из газовой фазы при $t^\circ=300^\circ\text{K}$ на поверхности Ag-электродов, предварительно выдержанных в р-ре электролита с солями KCl, KBr, KNO_3 , при возбуждении рассеяния лазерными линиями 488,0 и 647,1 нм. Проведен колебательный анализ спектров адсорбции пиридина. Предположено, что молекулы пиридина на поверхности электрода образуют комплексы с галогенидами Ag. Обнаружено, что при отсутствии молекул пиридина и избытке галогенидов Ag на поверхности электрода, в спектре КР при коротковолновом возбуждении наблюдается широкая линия 233 см^{-1} , интенсивность которой изменяется в процессе фотовосстановления поверхностных комплексов галогенов Ag в агрегированные формы Ag. Предположено, что наблюдаемые линии КР в спектрах адсорбированных молекул, а также молекул пиридина, слабо связанных с металлической подложкой и участвующих в процессах обратимой десорбции в составе комплексов галогенидов Ag на поверхности адсорбента.

362. Rosetti R., Beck S.M., Brus L.E. / *Transient Raman scattering observation of surface reactions in aqueous TiO_2 colloids.* // *Am. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, №25, 7322 p.

Наблюдение с помощью КР кинетики поверхностных реакций в водном коллоидном растворе TiO_2 .

363. Rubim J.C., Sala O., Gutz I.G.R. // *An. Simp. Bras. Eletroquim. Eletroanal.*, 3 rd., 1982, v. 1, P. 157–166.
364. Sakoda K., Ohtaka K., Hanamura E. / *SERS in attenuated total reflection arrangement.* // *Solid State Commun.*, 1982, v. 41, №5, P. 393–397.

УПКР в условиях нарушенного полного внутреннего отражения.

Предположен новый метод изучения УПКР, использующий явление нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). На рабочую поверхность элемента НПВО (кварцевая призма) была нанесена тонкая пленка Ag (500 Å),

поверхность погружалась в водный р-р пиридина. Возбуждающий свет (5145 Å) проникал в пленку Ag в условиях полного внутреннего отражения и возбуждал поверхностные плазмоны. Электромагнитное поле поверхностной волны возбуждало молекулы пиридина, адсорбированные на внешней поверхности пленки Ag. Выход излучения КР осуществлялся по отработанному каналу. В использованной конфигурации было достигнуто увеличение сечения рассеяния по сравнению со свободными молекулами в 10^4 раз. Отмечено, что в использованной конфигурации наличие неровностей на поверхности пленки Ag не является обязательным. Наблюдаемая величина усиления сечения, а также угловая зависимость эффекта, находиться в согласии теорией.

365. Sala O., Rubim J.C., Gutz I.G.R. // *An. Simp. Bras. Eletroquim. Eletroanal.*, 3 rd., 1982, v. 1, P. 147–156.

366. Sandroff C.J., Herschbach D.R. / *Surface enhanced Raman study of organic sulfides adsorbed on silver: facile cleavage of S–S bonds*. // *Raman Spectr.: Linear and Nonlinear. Proc. 8 Int. Conf., Bordeaux, 6–11 sept., 1982*. Chichester e.a. 1982, P. 87–88.

Изучение УПКР органических сульфидов, адсорбированных на Ag: слабое расщепление полос S–S.

Получены спектры УПКР ($100\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул дифенил-дисульфида (1) и дифенил-сульфида (2), адсорбированных на Ag-подложке, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Обнаружено подобие спектров КР адсорбированных молекул (1) и (2). Проведено сопоставление спектров КР (1), (2) дибензил-сульфида и дибензил-дисульфида. Отмечено, что в спектрах, адсорбированных (1) и дибензил-дисульфида отсутствует линия валентного колебания связей S–S этих молекул. Предполагается, что молекулы (1) при адсорбции разлагаются с образованием адсорбированных молекул (2), тогда как разложение молекул дибензил-дисульфида на поверхности Ag-подложки сопровождается образованием бензил-меркаптидов. Предполагается, что метод УПКР может быть использован для исследования каталитической активности металлических поверхностей и моделирования процессов смазки с участием органических дисульфидов.

367. Sandroff C.J., Herschbach D.R. / *Surface enhanced Raman study of organic sulfides adsorbed on silver. Facile cleavage of S–S and C–S bonds*. // *J. Phys. Chem.*, 1982, v. 86, №17, P. 3277–3279.

Изучение органических сульфидов, адсорбированных на Ag, методом УПКР. Слабое расщепление полос S–S и C–S.

Изучены спектры КР ($100\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул RSSR и RSR, где $R = C_6H_5 - C_6H_5CH_2$ адсорбированных на поверхности Ag, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Проведен анализ изменения числа и относительных интенсивностей линий КР перечисленных молекул при переходе от твердой фазы к адсорбированному состоянию. Предполагается, что при комнатной тем-ре молекул RSSR и RSR на поверхности Ag разлагаются с образованием соответствующих меркаптидов, причем линии валентных колебаний связей S–S и C–S адсорбента при этом расщепляются. Показано, что значения частот валентных колебаний фенильных колец адсорбента согласуются с планарным расположением фенильных структур на поверхности адсорбента и нормальном к подложке расположении бензойных колец адсорбента. Сделан вывод, что стабилизация меркаптидов на поверхности Ag из перечисленных дисульфидов происходит через стадию образования моносульфидов, а не путем гомолитического расщепления дисульфидов.

368. Sandroff C.J., Weitz D.A., Chung J.C., Herschbach D.R. / *SERS study of charge transfer from tetrathiafulvalene to silver and gold surfaces*. // *Raman Spectr.: Linear and Nonlinear. Proc. 8 Int. Conf., Bordeaux, 6–11 sept., 1982*. Chichester e.a. 1982, P. 61–62.

Изучение переноса заряда от молекул тетратиофульвалена на поверхности Ag и Au методом УПКР.

Получены спектры УПКР ($300\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) молекул тетратиофульвалена (1), адсорбированных из р-ра электролита на поверхности Ag и Au при возбуждении лазерными линиями 514,5 и 647,1 нм. Проведено сопоставление колебательных спектров 1 в р-ре и адсорбированных молекул 1. Предполагается, что молекулы 1 на поверхности Ag и Au образуют катион-радикальные формы. Обсуждены изменения частот колебаний органических молекул при стабилизации анионных и катионных монослоев адсорбента. Отмечено, что катион-радикалы 1 на поверхности Ag и Au локализованы в центрах адсорбции двух типов. Показано, что связь катион-радикалов 1 с Ag-подложкой более прочна нежели с поверхностью Au, причем, при больших концентрациях 1 на поверхности Ag происходит образование наряду с катион-радикалами более сложных заряженных форм 1. Сделан вывод, о существенном влиянии электронных полос с переносом заряда на увеличение интенсивности линий КР адсорбированных молекул.

369. Seki H.J. / *The SERS phenomenon in light of recent excitation profile measurements*. // *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.*, 1983, 29: *Vibr. Surfaces. Proc. 3 Int. Conf., Asilomar, Calif., 1–4 sept., 1982*. PtA, P. 413–420.

Явление УПКР света по данным последних измерений профилей возбуждения.

Проведен теоретический анализ спектров КР молекул пиридина и СО, адсорбированных на различных гранях монокристаллического Ag в сверхвысоком вакууме. Обсуждены профили возбуждения линий КР адсорбента. Показано, что положение максимума кривой профиля возбуждения определяется типом адсорбента и способом приготовления (обработки) металлической подложки. Выполнено сопоставление спектров КР и электронных спектров отражения перечисленных систем «адсорбент-адсорбер». Отмечено, что увеличение интенсивности линий КР молекул при адсорбции зависит от величины вкладов взаимодействия электромагнитных полей, связанных с возбуждением плазменных колебаний подложки и изменением поляризуемости молекул адсорбента при переносе заряда в системе «адсорбент-адсорбер», причем отношение величин этих вкладов определяется морфологией поверхности адсорбента.

370. Seki H. / **SERS of pyridine on different silver surfaces.** // *J. Chem. Phys.*, 1982, v. 76, №9, P. 4412–4418.

УПКР пиридина на различных Ag-поверхностях.

Получены спектры УПКР ($100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, адсорбированных на Ag-подложках, при возбуждении набором лазерных линий в диапазоне 514,5–647,1 нм. Проведен анализ зависимости интенсивности линий КР адсорбента от способности приготовления адсорбента на кварцевой подложке и условий «отжига» адсорбента. Построены профили возбуждения ряда линий КР пиридина. Обнаружено, что способ приготовления Ag-подложки определяет число и относительная интенсивность линий КР адсорбированных молекул пиридина. Предполагается, что наблюдаемые изменения спектров КР пиридина на различных Ag-подложках не могут быть объяснены в рамках классической электромагнитной теории и связаны с микроскопическими деталями морфологии пленки адсорбента. Сделан вывод, что число и плотность центров адсорбции на поверхности Ag-пленки зависят от способа напыления и термической обработки этой пленки.

371. Seki H. / **The role of direct surface interaction in SERS by pyridine and CO on silver.** // *Solid State Commun.*, 1982, v. 42, №10, P. 695–699.

Роль прямого влияния поверхности на процесс УПКР молекул пиридина и СО на Ag.

Исследованы спектры УПКР ($100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина и СО, адсорбированных на пленках Ag, при возбуждении лазерными линиями 514,5 и 530,9 нм. Проведено сопоставление эффективности рассеяния пиридина и СО, адсорбированных на пленках Ag с различным режимом выращивания. Обнаружено, что при адсорбции молекул пиридина при $t\text{-ре } 10\text{ К}$ на подложку, приготовленную при $t\text{-рах } 370\text{ и } 150\text{ К}$, максимальная интенсивность линий КР пиридина достигается после прогрева подложки до $t\text{-ры } \sim 70\text{ К}$, причем относительная интенсивность линий КР пиридина на «холодной» подложке меньше, нежели на пленке Ag, нанесенной при $t\text{-ре } 370\text{ К}$. Наблюдаемое влияние $t\text{-ры}$ на интенсивность линий в спектрах КР адсорбированных молекул интерпретировано в рамках модели активных центров адсорбента, чувствительных к структуре молекул адсорбента.

372. Seki H. // *J. Vac. Sci. Tech.*, 1982, v. 20, P. 584–587.

373. Seki H., Chuang T.J. / **The detection by SERS resonantly excited desorption of pyridine from silver island film by IR Laser absorption.** // *Solid State Commun.*, 1982, v. 44, № 4, 473 p.

Регистрация УПКР при резонансном возбуждении десорбции пиридина с островковой Ag-пленки при поглощении ИК-излучения лазера.

374. Sequaris J.M., Koglin E., Valenta P., Nuernberg H.W. // *Raman spectr. Proc. Int. Conf. 8th*, 1982, P. 93–94.

375. Siiman O., Bumm L.A., Callaghan R., Kerker M. // *Time-Resolved Vib. Spectrosc. (Proc. Int. Conf. TRVS)*, 1982, P. 387–390.

376. Siiman O., Callaghan R., Bumm L.A., Kerker M. / **SERS by citrate on colloidal silver.** // *Raman Spectr.: Linear and Nonlinear Proc. S. Int. Conf., Bordeaux, 6–11 Sept., 1982, Chichester e.a., 1982*, P. 69–70.

377. Siiman O., Callaghan R., Bumm L.A., Kerker M. / **SERS by citrate on colloidal silver.** // *Raman Spectrisc.: Linear and Nonlinear Proc. S. Int. Conf., Bordeaux, 6–11 Sept., 1982, Chichester e.a., 1982*, P. 85–86.

УПКР цитрата на коллоидном Ag.

Получены спектры КР цитрата (1), адсорбированного на поверхности коллоидного Ag, при возбуждении набором лазерных линий в диапазоне 406,7–620 нм. Построены профили возбуждения линии КР 1400 см^{-1} адсорбированного (1). Установлено, что положение максимума на кривой профиля возбуждения зависит от размера частиц коллоидного Ag и способа приготовления адсорбента. Отмечено существенное различие длин волн максимумов кривых электронного поглощения и профилей возбуждения адсорбированного (1). Обсуждено влияние форм частиц адсорбента и степени их агрегации в кластеры на параметры линий КР адсорбента. Предположено, что

основным физическим механизмом, определяющим вариации электрооптических параметров линий КР (1) при осаждении на поверхность коллоидного Ag является хемосорбция (1) с установлением прочных связей между (1) и атомами Ag подложки.

378. Takahashi H., Umemura J., Takenaka T. / *Resonance Raman spectra and micellization of a surface-active azo dye in aqueous solution*. // *J. Phys. Chem.*, 1982, v. 86, №24, 4660 p.

РКР и мицеллообразование поверхностно-активных азо красителей в водных растворах.

379. Temperini M.L.A., Barreto W.J., Sala O. // *An. Simp. Bras. Eletroquim. Eletroanal.*, 3rd, 1982, v. 1, P. 243–250.

380. Tevault D.E., Smardzewski R.R. / *Infrared spectra of silver atom/cluster complexes with pyridine and their relationship to the surface enhanced Raman effects*. // *J. Chem. Phys.*, 1982, v. 77. 2221 p.

ИК-спектры Ag-комплексов атом/кластер с пиридином и их связь с УПКР.

381. Tom H.W.K., Chen C.K., DeCastro A.R.B., Shen Y.R. / *Effect of extended surface plasmons on SERS*. // *Solid State Commun.*, 1982, v. 41, № 3, P. 259–262.

Влияние делокализованных поверхностных плазмонов на УПКР.

Изучены спектры КР молекул пиридина, адсорбированных из раствора электролита на поверхности слабо шероховатых Ag-электродов толщиной ~40 нм, при возбуждении рассеяния лазерной линией 514,5 нм. Проведены измерения отражающей способности подложки при различных углах падения световой волны и определена интенсивность поля поверхностных плазмонов в исследованной системе. Обнаружено, что дополнительное увеличение интенсивности линий КР адсорбированных молекул пиридина, связанное с влиянием поля делокализованных поверхностных плазмонов, удовлетворительно коррелирует с величиной усредненного макроскопического поля на границе раздела «металл–электролит», а также эффективностью генерации 2-й гармоники при отражении от шероховатой поверхности Ag-электрода.

382. Tsang J.C., Avouris P., Kirtley J.R. // *Raman Spectrosc., Proc. Int. Conf.* 8th, 1982, 67–68.

383. Tsang J.C., Kirtley J.R., Theis T.N. / *Long and short range effects in SERS*. // *J. Chem. Phys.*, 1982, v. 77, № 2, P. 641–645.

Эффекты взаимодействия ближнего и дальнего порядка в УПКР.

Получены спектры КР ($400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) молекул бензола и пиридина, адсорбированных на поверхности Ag-решетки при t -рах 100 и 300 К и возбуждения лазерной линией 514,5 нм. Проведено сопоставление интенсивности линий КР адсорбированных молекул (1) и (2) при различной степени заполнения центров адсорбции (0,3–3 монослоя адсорбера), а также линий КР молекул (1) и (2), адсорбированных на участках подложки с различной отражающей способностью. Отмечено, что интенсивности и частоты линий КР молекул адсорбера при концентрации менее монослоя значительно отличается от электрооптических параметров линий КР последующих слоев адсорбированных молекул (1) и (2). Предположено, что наблюдаемые изменения интенсивности и частот линий КР (1) и (2) при адсорбции связаны с влиянием локального поля микродефектов шероховатой подложки адсорбера и эффектов взаимодействия дальнего порядка между адсорбированными молекулами (1) и (2) и подложкой.

384. Tsang J.C., Kirtley J.R., Theis T.N., Jha S.S. / *SERS from molecules in tunnel junctions*. // *Phys. Rev. B: Condens Matter*, 1982, v. 25, №8, P. 5070–6089.

УПКР молекул в туннельных структурах.

Получены спектры КР ($100\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) молекул 4-пиридин-карбоксильной кислоты (1) и 4-нитробензойной кислоты (2), спектры УПКР молекул (1) и (2), адсорбированных в слоистых структурах $\text{Al--AlO}_x\text{--Ag}$, при t -рах 2–300 К и возбуждении излучениями Ar^+ –и Kr^+ –лазеров, также спектры неупругого электронного туннелирования адсорбированных молекул (1) и (2). Развита теория УПКР в системе «адсорбент-адсорбер». Развита теория УПКР в системе «адсорбент-адсорбер». Получены решения уравнений Максвелла для электромагнитных полей вблизи подложки с суб-макроскопическими неровностями и поверхности голографической решетки. Исследована зависимость интенсивности линий в спектрах УПКР от топологии адсорбента. Показано, что увеличение интенсивности линий КР (1) и (2) при адсорбции связано с делокализованным возбуждением плазменных колебаний в металлической подложке и туннельным взаимодействием ближнего порядка молекул (1) и (2) и электронов адсорбента, причем эффективность взаимодействий ближнего порядка в значительной мере определяется атомной структурой поверхности адсорбента.

385. Ueba H., Ichimura S., Yamada H. / *Where are we in the study of SERS? Role of chemisorption and charge transfer*. // *Surface Sci.*, 1982, v. 119, № 213, 433 p.

Где мы находимся в изучении УПКР? Роль хемосорбции и переноса заряда.

386. Ueba H. / Role of charge transfer excitation in SERS. // *Raman Spectrosc.: Linear and Nonlinear. Proc. 8 Int. Conf., Bordeaux, 6–11 sept., 1982. Chichester e.a. 1982, P. 59–60.*

Роль возбуждения с переносом заряда в процессе УПКР.

Теоретически исследовано изменение энергии состояний молекул пиридина при их хемосорбции на поверхности Ag. Предполагается, что в процессе адсорбции происходит перенос электронов не-поделенной пары атомов азота пиридина на атомы Ag подложки и перераспределение зарядов по системе связей пиридина, а также образование системы «адсорбент-адсорбер» с участием π -электронов пиридина. Показано, что дырочные состояния металлической подложки стабилизируют комплексы пиридина с переносом заряда. Обсуждено возможное увеличение интенсивности линий КР пиридина при возбуждении рассеяния в электронной полосе переноса заряда. Выполнена оценка энергии полос с переносом заряда в различных системах «адсорбент-адсорбер». Сделан вывод, что наблюдаемое увеличение интенсивности линий КР связано с различными физическими механизмами, причем для хемосорбированных молекул значительная часть такого увеличения обусловлена резонансным возбуждением рассеяния в электронной полосе переноса заряда.

387. Von Raben K.U., Chang R.K., Dorai R.B., Laube B.L. / SERS from oxy-anions and oxides adsorbed on Ag powder. // *Raman Spectr.: Linear and Nonlinear Proc. S. Int. Conf., Bordeaux, 6–11 Sept., 1982, Chichester e.a., 1982, P. 81–82.*

УПКР окси анионов и окислов, адсорбированных на порошкообразном Ag.

Исследованы спектры УПКР продуктов адсорбции молекул SO_2 , NO, NO_2 и O_3 на поверхности частиц Ag с размерами 0,1–10 нм. Проведено сопоставление колебательных спектров продуктов адсорбции и ряда солей Ag. Отмечено, что при адсорбции молекул SO_2 на поверхности Ag происходит образование молекул Ag_2SO_4 . Аналогичное изменение адсорбента наблюдаются при адсорбции и последующем нагревании подложки с адсорбированными молекулами NO. При введении изотопов ^{16}O и ^{18}O в ходе адсорбции молекул O_3 обнаружена стабилизация поверхностных соединений AgO_2 . Предположено, что каталитическое превращение адсорбированных окислов и окси-анионов на поверхности Ag происходят с участием атомов кислорода, предварительно адсорбированных на поверхности подложки из газовой фазы.

388. Walrafen J.E., Krishnan P.N., Hokmaladi M., Griscom D.L., Munro R.G. / Surface Raman scattering from effervescent magnetic peroxyborates. // *J. Chem. Phys.*, 1982, v. 77, № 8, P. 3840–3846.

УПКР газовыделяющих парамагнитных пероксидоборатов.

Получены спектры КР ($30\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) твердых сыпучих соединений $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ряда пероксидоборатов, подвергнутых бомбардировке электронными пучками и нагретых до $t\text{-ры } 110\text{--}180^\circ\text{C}$, а также твердых Na_2O_2 и BaO_2 при возбуждении лазерными линиями 488,0 и 514,5 нм мощностью 1 Вт. Проведен колебательный анализ спектров перечисленных соединений. Обсуждены изменения интенсивности линий КР пероксидоборатов при нагревании. Предположено, что разрыв связей перокси-групп приводит к образованию молекул O_2 , внедренных в структуру исходных соединений. Показано, что излучения интенсивности линий КР изученных соединений при электронной бомбардировке или длительном нагревании согласуются с моделью автокаталитических реакций 2-го рода, эффективность которых зависит от произведения концентраций перокси-групп и молекул O_2 , и параллельно обратимой реакции разложения перокси боратов 1-го рода, зависящей только от концентрации молекул O_2 .

389. Watanabe T., Pettinger B. / SERS from crystal violet adsorbed on a silver electrode. // *Chem. Phys. Lett.*, 1982, v. 89, № 6, P. 501–507.

УПКР молекул кристаллического фиолетового, адсорбированных на Ag-электродах.

Получены спектры КР ($100\text{--}1650\text{ см}^{-1}$) молекул кристаллического фиолетового (1), адсорбированных из раствора электролита на поликристаллическом Ag-электроде, при возбуждении рассеяния набором лазерных линий в диапазоне 457,9–647,1 нм. Проведено сопоставление спектров КР адсорбированных молекул (1) и спектров РКР (1) в органических растворителях. Построены профили возбуждения линии КР адсорбированных молекул (1). Показано, что профили возбуждения линии КР (1) в растворе и адсорбированных молекул (1) подобны, причем интенсивность линий КР (1) при адсорбции увеличивается в $\sim 10^3$ раз. Обсуждены изменения интенсивности линий КР при вариации величины потенциала электрода. Установлены величины потенциалов электрода, при которых происходит эффективное образование лейко-формы (1). Отмечено, что наблюдаемые аномалии распределения интенсивности линий КР адсорбированных молекул при резонансном возбуждении спектров КР могут быть связаны со стабилизацией устойчивых комплексов (1) с атомами Ag на поверхности адсорбента.

390. Weitz D.A., Garoff S., Alvarez M.S. / Spectroscopy of adsorbed molecules using silver-island films. // *Int. Quant. Electronics Conf., Munich, 22–25 june, 1982. Appl. Phys.*, 1982, v. B 28, № 2–3, 230 p.

Спектроскопия адсорбированных молекул с использованием островковых пленок Ag.

Отмечено, что пленки, содержащие островки Ag, являются идеальными поверхностями для изучения флуоресценции, а также спонтанного и резонансного КР адсорбированных молекул, т.к. имеют известные оптические свойства и обладают большим усиливающим действием в отношении указанных процессов. Дана количественная оценка величин усиления интенсивностей спонтанного КР монослоя нитробензола ($\geq 5 \cdot 10^5$) и РКР родамина бж и фуксина (от 10^2 до 10^4 в зависимости от толщины покрытия и длины волны возбуждения). Показано, что усиливающее действие на интенсивность флуоресценции молекул сильно зависит от квантового выхода флуоресценции ($\Phi_{\text{фл}}$). Найдено, что для молекул фуксина при величине $\Phi_{\text{фл}} \approx 0,01$ усиление флуоресценции составляет ~ 10 , в то время как для родамина бж при $\Phi_{\text{фл}} \approx 1$, наоборот, наблюдается уменьшение интенсивности флуоресценции в 3 раза. Обсуждены механизмы усиливающего действия частиц Ag на излучательные свойства адсорбированных молекул.

391. Weitz D.A., Garoff S., Gramila T.J. / Excitation spectra of SERS on silver-island films. // *Opt. Lett.*, 1982, v. 7, № 4, P. 168–170.

Профили возбуждения линий УПКР молекул на островковых пленках Ag.

Получены спектры КР молекул паранитро–бензойной кислоты (1) и родамина бж (2), адсорбированных на поверхности изолированных пленок Ag с толщиной 50 Å при возбуждении рассеяния в области 457,9–568,2 нм. Построены профили возбуждения ряда линий КР 1 и 2. Изложены элементы теории увеличения интенсивности линий КР молекул, адсорбированных на металлических подложках. Обнаружено подобие кривых электронного поглощения и профилей возбуждения линий КР 1 и 2. Показано, что корреляция между электронными спектрами поглощения и профилями возбуждения линий КР 1 и 2 не меняются при увеличении числа заполненных центров адсорбера. Обнаружена зависимость степени увеличения интенсивности линий КР 1 и 2 при адсорбции от эффективности возбуждения плазменных колебаний металлической подложке. Сделан вывод, что анализ профилей возбуждения линий КР адсорбированных молекул может быть использован для оценки параметров электромагнитного поля в системе «адсорбент-адсорбер».

392. Weitz D.A., Garoff S., Gersten J.J., Nitzan A. / A comparison of Raman scattering, resonance Raman scattering, and fluorescence from molecules adsorbed on silver island films. // *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.*, 1983, 29: *Vibr. Surfaces. Proc. 3 Int. Conf., Asilomar, Calif.*, 1–4 sept., 1982. PtA, P. 363–370.

Сравнение КР, РКР и флуоресценции молекул, адсорбированных на островковых пленках Ag.

Получены спектры КР и флуоресценции молекул паранитробензоата, родамина бж и фуксин-основания, адсорбированных на островковых пленках Ag, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Обнаружено, что относительное увеличение интенсивности вторичного излучения молекул при адсорбции составляет 10^5 (для КР), 10^3 (для РКР) и 0,1–10 (для флуоресценции исходных молекул). В рамках электромагнитной теории возбуждение плазменных колебаний в металлической подложке, проведен теоретический анализ влияния морфологии поверхности адсорбера и тушащего действия поверхностных состояний на процесс КР в системе адсорбированных молекул. Показано, что подавление фона флуоресценции при одновременном увеличении интенсивности линий КР молекул при адсорбции может быть использовано для получения колебательных спектров сильно флуоресцирующих и, в части биологических молекул.

393. Wetzel H., Gerischer H., Pettinger B. / Comparison of the potential dependence of the surface enhanced Raman effect at colloid silver particles and bulk silver electrodes. // *Chem. Phys. Lett.*, 1982, v. 85, № 2, P. 187–189.

Сопоставление зависимости увеличения интенсивности линий КР адсорбера от потенциала на коллоидных частицах Ag и объемных Ag-электродах.

Получены спектры КР ($980\text{--}1060\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, адсорбированных на коллоидных частицах Ag, а также на объемных Ag-электродах. Значения потенциала U на коллоидных частицах Ag (от $-0,1$ до $-0,9\text{В}$) устанавливалось путем изменения относительной концентрации ионов $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ в растворе электролита. Обсуждены зависимости интенсивности линий КР адсорбированных молекул пиридина от величины U на коллоидных частицах и объемных Ag-электродах. Отмечена идентичность изменения интенсивности линий КР адсорбера при вариации величины U в центрах численных системах. Предположено, что наблюдаемое подобие характеристик адсорбента при изменении U обусловлено подобием кристаллических структур коллоидных частиц и поверхности объемного Ag-электрода.

394. Whaley K.B., Light J.C., Cowin J.P., Sibener S.J. / Calculation of rotationally mediated selective adsorption in molecules surface scattering HD on Pt(III). // *Chem. Phys. Lett.*, 1982, v. 89, № 1, P. 89–92.

Вычисление вкладов вращательно-усредненной селективной адсорбции молекул в спектрах рассеяния поверхностных состояний: HD на Pt(III).

С использованием формализма R-матриц проведен теоретический анализ процесса адсорбции молекул HD на поверхности Pt(III) для дискретных промежуточных вращательных состояний молекул адсорбента. Предположено, что молекулы HD могут быть описаны с помощью модели жесткого волчка, а потенциальная ф-ция в системе «адсорбент-адсорбер» зависит только от расстояния Z до поверхности адсорбента. Определены вероятности переходов $J = 0 \rightarrow 1$ для набора связанных колебательно-вращательных состояний системы. Отмечено удовлетворительное согласие данных расчета потенциальной ф-ции рассеивающей системы и спектров упругого и вращательно-неупругого рассеяния молекул HD, адсорбированных на нагретой до т-ры 500K поверхности Pt(III). Отмечено, что дальнейшее усовершенствование модели требует учета диссипативных сил и явления дифракции света в системе «адсорбент-адсорбер».

395. Wokaun A., Liao P.F., Humphrey L.M., Stern M.B. / Reflectivity of silver particle arrays exhibiting surface enhancement. // *Int. Quant. Electronics Conf., Munich, 22-25 June, 1982. Appl. Phys.*, 1982, v. B 28, № 2–3, P. 230-231.

Увеличение интенсивности отражения от поверхностных структур на частицах Ag.

Исследовано отражение интенсивного излучения от плоской решетки из металлических частиц (Ag, $\sim D1000\text{\AA}$). Решетка создавалась на кварцевой подложке методом микро-литографии и помещалась в иммерсионную (для кварца) среду. Определены зависимости коэффициента отражения от длины волны, поляризации и угла падения излучения. Продемонстрировано поверхностное усиление различных нелинейных процессов. Для объяснения полученных результатов привлечены представления о дипольном взаимодействии между металлическими частицами, вызывающем сдвиги и увеличения плазменных резонансов.

396. Yamada H., Yamamoto Y. / SERS of pyridine adsorbed on smooth surfaces of various kinds of metals and metal oxides. // *Raman Spectrosc.: Linear and Nonlinear. Proc. 8 Int. Conf., Bordeaux, 6–11 sept., 1982. Chichester e.a.* 1982, P. 73–74.

УПКР пиридина, адсорбированного на гладких поверхностях металлов и окисей металлов.

Получены спектры КР ($950-3150\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, адсорбированных на гладких поверхностях металлических пленок Ag, Au, Ni, Pt, Pd, Ti и монокристаллических окисей NiO и TiO₂ при возбуждении излучением Ar⁺-лазера и лазера на красителе. Построены профили возбуждения линий КР адсорбированных молекул пиридина. Предположено, что молекулы пиридина хемисорбируются на поверхности перечисленных металлов с образованием координационных связей с переносом электронов неподеленной пары атомов N на металлическую подложку. Отмечено, что вид кривой профилей возбуждения линии КР полно-симметричных колебаний кольца пиридина зависит от типа металлической поверхности. Сделан вывод, что УПКР пиридина при адсорбции обусловлено механизмом резонансного возбуждения КР молекул пиридина в составе комплексов с переносом заряда и перераспределением электронной плотности в приповерхностном слое системы адсорбент-адсорбер.

397. Yamada H., Yamamoto Y., Tani N. / SERS of adsorbed molecules on smooth surfaces of metals and metal oxides. // *Chem. Phys. Lett.*, 1982, v. 86, № 4, P. 397–400.

УПКР молекулами, адсорбированными на гладких поверхностях металлов и окислов металлов.

С помощью Ar⁺-лазера и перестраиваемого лазера на красителях (мощность 90 мВт) исследованы спектры КР молекул пиридина, адсорбированных на пленках Ni, Pd, Pt, Ag, и Au полученных осаждением в вакууме. Во всех случаях наблюдалось существенное увеличение сечения КР. Установлено, что частоты молекулярных колебаний пиридина зависят от химической природы адсорбирующих поверхностей. Установлено так же, что частотная зависимость сечения КР при адсорбции на Ni, Pd, Pt отличается от частотной зависимости сечения КР пиридина, адсорбированного на Ag или Au. Сделан вывод, что причиной увеличения сечения КР при адсорбции является образование комплексов молекул с металлом. Наблюдалось так же некоторое увеличение сечения КР при адсорбции молекул пиридина на поверхностях скола монокристаллов NiO. При адсорбции лентмюровских пленок стеариновой кислоты на поверхности пленок Ag увеличение сечения КР не обнаружено.

398. Акципетров О.А., Кост Е.Н., Мишина Е.Д., Рубин Л.Б. / Исследование УПКР молекулами рибозы, урацила и уридина. // *Применение лазеров в биологии. Материалы Всес. сов., ИБОХ АН СССР. окт., 1983. – М., 1983, P. 110–112.*

Спектры на Ag сравнены с объемными спектрами КР. Спектры УПКР возбуждали λ 6328–30 мВт и λ 4880, 5145 = 200 мВт. Молекулы Rib и Ura рассматривали в качестве фрагментов Urd. Соответственно большее при $\nu > 500 \text{ см}^{-1}$ УПКР = КР. В спектре Urd есть линии 228, 238, 265 см^{-1} , отсутствующие в спектре объемного КР. Отличия особенно для Urd при $\nu < 300 \text{ см}^{-1}$. Линия 238 см^{-1} в спектре УПКР чистого электролита исчезла при U $\sim 0,4$ вольт, когда плотность хемо-сорбированных анионов хлора мала, относится, по-видимому, к валентному колебанию связи Ag-Cl ионов Cl, адсорбированных на Ag. Линии 228 и 265 тах при U $\sim 0,5$ и 0,7 В соответственно. Низкочастотные линии принадлежат колебанию связи Ag-N, которые возникли при хемосорбции Urd.

399. Кособукин В.А. / Усиление КРС молекулами вблизи плоской поверхности металла. // Физ. тверд. тела., 1983, т. 25, № 9, С. 2738–2746.

Рассмотрена классическая теория усиления КР света (КРС) 1-го порядка через состояния поверхностных плазменных поляритонов (ПП) на молекулах, адсорбированных на плоской поверхности металла. ПП возбуждается в схеме методом нарушенного полного внутреннего отражения. Интенсивность КРС резонансно увеличивается на собственной частоте ПП ω_s в $(\omega_s/\Gamma)^2$ раз, р-поляризованными компонентами падающей или рассеянной волн (Γ –параметр затухания ПП). Наличие дисперсии у ПП позволяет реализовать резонансное увеличение КРС в широком спектральном диапазоне путем сдвига ω_s при изменении угла падения света в приеме волн. вектора ПП.

400. Маринюк В.В., Лазоренко Маневич Р.М., Колотыркин Я.М. // ДАН СССР, 1983, т.272, № 5, С. 1161–1165.

401. Набиев И.Р. / Применение эффекта УПКР к изучению биологических молекул. // Применение лазеров в биологии. Материалы Всес. сов., ИБОХ АН СССР. окт., 1983. М., 1983, С. 104–108.

Особенности КР на поверхности. Исследованы спектры КР на поверхности белков и пептидов на Ag-электродах и гидрозолях Ag. Получено, что на гидрозоле Ag происходит коагуляция мицелл Ag и появляется деполаризованная линия в виде области тах полуширины которой зависит от концентрации адсорбера. Показано, что эта полоса электр. перехода комплекса золь-адсорбер и определяет эффект УПКР. Для всех био-молекул есть линия 230 см^{-1} , относящаяся к колебаниям связи Ag-N. Полагают, что адсорбция био-молекул на поверхности Ag происходит посредством образования п-электронных связей ароматических колец с адсорбированными центрами на поверхности Ag. Ранее было показано, что при адсорбции на Ag белок сохраняет свою активность, а конформация полипептидной цепи не меняется.

402. Сафонов В.Д., Черноброд Б.М. / УПКРС в газах. // Инст. Автоматики и электрометрии, СО АН СССР, Препринт, 1983, №200, 7 с.

403. Чуманов Г.Д., Набиев И.Р. / УПКР некоторых белков, адсорбированных на Ag-электроде. // Применение лазеров в биологии. Материалы Всес. сов., ИБОХ АН СССР. окт., 1983. М., 1983, С. 150–152. УПКР адсорбированного лизоцима на Ag-электроде.

404. Agarwal G.S., O'Neil S.V. / Effect of hydrodynamic dispersion of the metal on surface plasmons and surface enhanced phenomena in spherical geometries. // Surface Stud. Lasers. Proc. Int. Conf., Mauterndorf, March 9–11, 1983. Berlin e.a., 1983, P. 105–108.

Влияние гидродинамической дисперсии металла на поверхностные плазмоны и усиленные поверхностью явления в сферической геометрии.

Теоретически изучена роль гидродинамической дисперсии (нелокального характера диэлектрической функции) на характеристики сферических металлических частиц, существенные при описании взаимодействия с электромагнитным излучением и явлений поверхностного усиления при адсорбции молекул на частицах. Получено выражение для функции Грина с учетом решения гидродинамических уравнений для электронного газа. Найдены частоты плазменного резонанса для частиц радиусом 100 Å и получены выражения для поляризуемостей n-го порядка.

405. Albano E.V., Doiser S., Ertl G., Miranda R., Wandelt K., Garsia N. / Nature of SERS active sites coldly condensed Ag films. // Phys. Rev. Lett., 1983, v. 51, №25, P. 2314–2317.

Природа активных центров в УПКР на Ag-пленках, осажденных при низких температурах.

Получены спектры УПКР молекул пиридина I, адсорбированных на пленках Ag, которые были осаждены из газовой фазы при температурах 58–330 °K. Обнаружено, что пленки адсорбента, приготовленные при низкой ($> 250 \text{ K}$) температуре, являются пористыми, причем при температуре $> 130 \text{ °K}$ молекулы I эффективно диффундируют в пористую подложку. Изложены теоретические основы механизма УПКР при адсорбции I в порах металлической подложки. Показано, что активные центры адсорбции пористой подложки необратимо разрушаются при температуре

>250 °K, вследствие чего УПКР I при высокой температуре определяется молекулами адсорбента, локализованными только на поверхности металлической подложки.

406. Aravind P.K., Metiu H. / **The effects of the interaction between resonance in the electromagnetic response of a sphere-plane structure: application to surface enhanced spectroscopy.** // *Surface Sci.*, 1983, v. 124, 506 p.

Эффекты взаимодействия между резонансами в электромагнитном отклике плоско-сферических структур, применение спектроскопии УПКР.

407. Arunkumar K.A., Bradley E.B. / **Theory of SERS.** // *J. Chem. Phys.*, 1983, v. 78, № 1–6, P. 2882.
Теория УПКР.

408. Avouris P., Demuth J.E. / **Electronically excited states of adsorbates on metal surface.** // *Surface Stud. Lasers. Proc. Int. Conf., Mauterndorf, March Berlin e.a.*, 1983, P. 24–34.

Электронно-возбужденные состояния адсорбентов на металлических поверхностях.

Проверен теоретический анализ параметров электронно-возбужденных состояний молекул, адсорбированных на металлических поверхностях, по данным спектров потерь энергии электронного пучка высокого разрешения в системе «адсорбент-адсорбер». Установлено, что физио-сорбируемые атомы и молекулы сохраняют структуры электронных состояний аналогичных изолированных соединений, причем смещение подуровней электронно-возбужденных состояний при адсорбции $\leq 0,1$ эВ. Показано, что наблюдаемое уширение электронных полос в спектрах адсорбированных молекул согласуется с уменьшением времени жизни электронно-возбужденных состояний при адсорбции 10^5 – 10^6 раз. Отмечено, что перенос заряда между молекулами адсорбента и металлической подложкой возникает на гладких поверхностях монокристаллов и шероховатых пленках металлов. Сделан вывод, что усиление линий УПКР адсорбированных молекул составляет 10 – 10^2 .

409. Bachackashvili A., Efrima S., Katz B., Priel Z. / **Is these SERS by molecules at resonance?** // *Chem. Phys. Lett.*, 1983, v. 94, № 6, P. 571–575.

Существует ли эффект УПКР при резонансном возбуждении молекул?

Изучены спектры КР (1700 – 900 см^{-1}) молекул метилового красного (I) и пиридина (II), адсорбированных на коллоидных частицах Ag, при возбуждении рассеяния излучением Ar-лазера, а также спектры КР чистого жидкого II и РКР водных растворов I. Проведен анализ изменения интенсивности линий КР при адсорбции на металлической подложке. Обнаружено, что эффект УПКР при адсорбции молекул наблюдается только при отсутствии резонансного механизма увеличения интенсивности линий КР колебаний молекул II. Изложены возможные модели изменения положения энергетических уровней I при адсорбции с реализацией условий нерезонансного возбуждения КР. Предположено, что наблюдаемое уширение линий КР I при адсорбции может быть связано с уменьшением времени жизни взаимодействующих электронных состояний I вследствие безызлучательного переноса энергии возбуждения на металлическую подложку.

410. Baltruschat H., Heitbaum J. // *J. Electroanal. Chem.*, 1983, v. 157, P. 319–326.

411. Barber R.W., Chang R.K., Massoudi H. / **Surface-enhanced electric intensities on large silver spheroids.** // *Phys. Rev. Lett.*, 1983, v. 50, № 13, 997 p.

Усиленные поверхностью электрические интенсивности на больших Ag сфероидсах.

412. Barz F., Gordon J.G., Philpott M.R., Weaver M.J. / **Intense electrochemical SERS signal following hydrogen evolution.** // *Chem. Phys. Lett.* 1983, v. 94, № 2, P. 168–171.

Интенсивность сигнала УПКР в электрохимических условиях, сопровождающихся выделением водорода.

Получены спектры УПКР (50 – 400 см^{-1}) ионов Cl^- , адсорбированных из раствора электролита на поверхности Ag-электрода, при возбуждении лазерной линией $530,8$ нм мощностью $0,2$ Вт. Обсуждены изменения интенсивности линий КР адсорбента в ходе цикла окисления-восстановления поверхности адсорбента. Обнаружено резкое (в ~ 10 раз) увеличение интенсивности линий КР 240 см^{-1} валентных колебаний адсорбированных ионов Cl^- при условии выделения водорода на поверхности электрода под действием напряжения $U = -2,25$ В, приложенного к электроду перед циклом окисления-восстановления. Отмечено, что частота валентных колебаний связи Ag-Cl в системе «адсорбент-адсорбер» не зависит от процесса выделения или сохранения водорода в этой системе. Предположено, что наблюдаемое увеличение интенсивности линий 240 см^{-1} обусловлено изменением морфологии поверхности адсорбента при восстановлении металлической подложки в атмосфере газообразного водорода, выделенного под действием отрицательного напряжения на электроде и связано с фотохимической генерацией дополнительных центров адсорбции на поверхности Ag-электрода.

413. Benner R.E., Von Raben K.U., Lee K.C., Owen J.F., Chang R.K., Laube B.L. / Raman scattering from $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ absorbed on Pt colloids. // *Chem. Phys. Lett.*, 1983, v. 96, № 1, 65 p.
КР иона $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$, адсорбированного на Pt-коллоидах.
414. Birke R.L., Bernard I., Sanchez L.A., Lombardi J.R. // *J. Electroanal. Chem.*, 1983, v. 150, P. 447–455.
415. Blatchford C.G., Kerker M., Wang D.S. / SERS of water: amplications of the electromagnetic model. // *Chem. Phys. Lett.*, 1983, v. 100, № 3, P. 230–235.
Спектроскопия УПКР воды. Выводы электромагнитной модели.
Проведено теоретическое рассмотрение с целью объяснения отсутствия экспериментальных фактов наблюдения УПКР воды. Вычисления основаны на электромагнитной модели УПКР (M. Kerker et al "Appl. Opt", 1980, 19, 4159) для малых металлических сфер. Показано, что в коллоидных золях сигнал УПКР от адсорбированной воды не наблюдается из-за малого сечения КР, а также из-за большого волнового числа колебательной моды воды.
416. Blatchford C.G., Siiman O., Kerker M. / Potential dependence of SERS from citrate on colloidal silver. // *J. Phys. Chem.*, 1983, v. 87, № 14, P. 2503–2508.
Зависимость от потенциала УПКР цитрата на коллоидном Ag.
Исследовано влияние изменения электрохимического поверхностного потенциала коллоидных частиц Ag на спектры поглощения и КР коллоидных Ag-гидрозолей с адсорбированным цитратом. Величина электрохимического потенциала изменялась добавлением NaBH_4 к коллоидным растворам. Исследования проведены на желтом и красном Ag-золях. Проведен теоретический анализ влияния электрохимического потенциала на спектры поглощения и УПКР. На основе сопоставления экспериментальных и теоретических данных сделан вывод, что изменения в спектрах обусловлены скорее эффектами агрегации–деагрегации, чем изменением диэлектрической константы поверхностного слоя.
417. Bobrov A.V., Gass A.N., Kapusta I.O., Omel'yanovskaya N.M. // *J. Phys. Collog.*, 1983, v. 10, 327–330.
418. Bolger B. / Overview of vibrational spectroscopy of adsorbed atoms and molecules. // *Surface Stud. Lasers. Proc. Int. Conf., Mauterndorf, March 9–11, 1983. Berlin e.a., 1983, P. 2–13.*
Обзор колебательной спектроскопии адсорбированных атомов и молекул.
Обсуждены различные методы изучения строения адсорбированных атомов и молекул (КР, неупругое туннелирование электронов, спектроскопия потерь энергии электронного пучка и ИК–спектроскопия). Отмечено, что перечисленные методы позволяют идентифицировать состав адсорбента, оценить структуру центров адсорбции, определить прочность связей в системе «адсорбент-адсорбер» и установить величину потенциальных барьеров для миграции адсорбента между различными центрами адсорбции. Сопоставлены результаты исследования адсорбированных комплексов на металлических и диэлектрических подложках. Приведены колебательные спектры адсорбированных молекул CO, C_2H_2 и поверхностных комплексов, образованных при адсорбции водорода на металлических поверхностях.
419. Bradley E., Arunkumar K., Stencel J. / Raman band shapes from CO adsorbed on Ni(111), Ni(110) and Ni(100). // *Spectral Line Shapes. Vol. 2. Proc. 6 Int. Conf., Boulder, Colo, July 12-16, 1982. Berlin, New York, 1983, P. 625–633.*
Контуры линий КР молекул CO, адсорбированных на Ni(111), Ni(110) и Ni(100).
Получены поляризационные спектры КР ($2000\text{--}2100\text{ см}^{-1}$) молекул CO (I), адсорбированных на центрах поверхностей (111), (110), (100) монокристаллического никеля при температуре 200K и возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Проведено сопоставление колебательных линий в спектрах КР адсорбированных молекул I и молекул I в газовой фазе. Предположено, что наблюдаемые изменения частоты колебания I при адсорбции обусловлены переносом электронной плотности между 5σ -орбиталями I и d-орбиталями атомов металла, а также обратным переносом электронов металла на незаполненную $2\pi^*$ -орбиталь I. Обнаружено, что контуры линий КР адсорбированных молекул I в значительной мере определяются топологией поверхности металлического адсорбента. Обсуждены вариации контуров линий КР адсорбента при изменении температуры подложки в диапазоне температур $125\text{--}210^\circ\text{ K}$. Сделан вывод о стабилизации прочных связей Ni–C в составе поверхностных комплексов I на поверхности Ni.
420. Brundle C.R. Morawitz H., Editors, *Proc. 3rd Int. Conf. Vibrations at Surfaces, Asilomar, California (Sept., 1982)*, // *J. Electron. Spectroscop.*, 1983, P. 29–30.
421. Bunding K.A., Durst R.A., // *J. Electroanal. Chem.*, 1983, v. 150, P. 437–446.
422. Campbell J.R., Creighton J.A. // *J. Electroanal. Chem.*, 1983, v. 143, P. 353–359.

423. **Campion A.** // *J. Elect. Spectr.*, 1983, v. 29, P. 397–400.
424. **Campion A., Mullins D.R.** / *Normal Raman scattering from pyridine adsorbed on the Low-index faces of silver.* // *Chem. Phys. Lett.* 1983, v. 94, № 6, 576 p.
Нормальное КР пиридина, адсорбированного на Ag-плоскости с низким показателем.
425. **Campion A., Mullins D.R.** // *Springer Ser. Chem. Phys.*, 1983, v. 33, P. 36–38.
426. **Campion A., Grizzle V.M., Mullins D.R., Brown J.K.** // *J. Phys. Collog.*, 1983, v. c 10, P. 341–344.
427. **Chang R.K.** // *J. Phys. Collog.*, 1983, v. c 10, P. 283–294.
428. **Chang R.K.** / *Surface enhancement mechanisms.* // *Time-Resolved Vibr. Spectr.*, New York e. a., 1983, P. 363–375.
Механизм усиления поверхностью.
Изложены теоретические основы и результаты экспериментальных исследований спектров УПКР адсорбированных соединений с временным разрешением. Отмечено, что подавление фона флуоресценции в спектрах КР адсорбированных биомолекул может быть выполнено при остро-резонансном возбуждении рассеяния в электронных полосах переноса заряда и вследствие безызлучательного размена энергии возбуждения в ансамбле плазменных колебаний подложки адсорбента. Сопоставлены условия регистрации спектров КР с временным разрешением молекул адсорбера на поверхностях металлических электродов, островковых пленках и коллоидных частицах. Показано, что при адсорбции макромолекул на коллоидных частицах достигается эффективное фото-возбуждение адсорбера с реализацией КР на электронно-возбужденных состояниях. Кратко обсуждены основные механизмы УПКР для молекул, адсорбированных на металлических поверхностях. Для гладких поверхностей рассмотрено влияние сил изображения, изменение отражательной способности подложки, распространение поверхностных плазмонов. Для шероховатых поверхностей отмечены такие факторы как увеличение плотности адсорбера, резонансное возбуждение локализованных поверхностных плазмонов, влияние процессов переноса заряда между адсорбером и подложкой.
429. **Chen C.K., Heinz T.F., Chen Y.R.** // *Phys. Rev. B.*, 1983, v. 27, P. 1965–1979.
430. **Chew H., Wang D.S., Kerker M.** / *Effect of surface severage in SERS: interaction of two dipoles.* // *Phys. Rev. B: Condens Matter*, 1983, v. 28, № 8, P. 4169–4178.
Влияние заполнения поверхности на процесс УПКР. Взаимодействие двух диполей.
В рамках классической электромагнитной модели развита теория УПКР молекул, адсорбированных на сферической поверхности с учетом диполь-дипольных взаимодействий молекул адсорбера. Обсуждена зависимость эффективности таких взаимодействий от числа адсорбированных молекул. Полученные численные расчеты интенсивности линий КР молекул, адсорбированных на сферических частицах Ag с радиусом 10, 50 и 100 нм в водном растворе при изменении длины волны возбуждающего света в диапазоне $\lambda = 350\text{--}650$ нм. Показано, что интенсивность линий КР адсорбированных молекул уменьшается на ~ 15 % с ростом эффективности диполь-дипольных взаимодействий при увеличении концентрации рассеивающих молекул.
431. **Chou C.C., Reid C.E., Hemminger J.C., Ushioda S.** // *J. Elect. Spectrosc.*, 1983, v. 29, P. 401–406.
432. **Creighton J.A.** / *SERS by metal colloids.* // *Surface Stud. Lasers. Proc. Int. Conf. Mauterndorf. March 9-11. Berlin e.a., Springer Ser. Chem. Phys.*, 1983, v. 33, P. 55–63.
УПКР на металлических коллоидах.
Изложены результаты экспериментальных работ по возбуждению КР на коллоидных частицах различных металлов. Сопоставлены спектры возбуждения КР адсорбера с полосами электронного поглощения адсорбированных молекул. Показано, что интенсивность линий КР адсорбированных молекул в значительной мере определяется концентрацией этих молекул на поверхности коллоидных частиц. Установлено удовлетворительное согласие наблюдаемых спектров КР адсорбера с выводами электромагнитной теории увеличения интенсивности линий КР молекул при адсорбции на металлических поверхностях. Обсуждена возможность оценки ориентации молекул адсорбера на поверхности коллоидных частиц с использованием метода УПКР в системе «адсорбент-адсорбер».
433. **Creighton J.A.** / *Surface Raman electromagnetic enhancement factors for molecules at the surface of small isolated metal spheres: the determination of adsorbate orientation from SERS relative intensities.* // *Surface Sci.*, 1983, v. 124, № 1, P. 209–219.
Фактор электромагнитного УПКР для молекул на поверхности маленьких изолированных металлических сфероидов: определение адсорбционной ориентации из соотношения интенсивностей линий УПКР.
434. **Creighton J.A., Alvarez M.S., Weitz D.A., Garoff S., Kim M.W.** / *SERS by molecules adsorbed on aqueous copper colloids.* // *J. Phys. Chem.*, 1983, v. 87, № 24, P. 479–4799.

УПКР молекул, адсорбированных на частицах гидрозоля Cu.

Изучены спектры КР пиридина (I), адсорбированного на частицах (диаметр ~ 20 нм) гидрозоля Cu, полученного восстановлением Cu^{2+} боргидридом натрия. Наблюдалось усиление ($\sim 1,5 \cdot 10^5$ раз) линий КР, адсорбированного I при возбуждении области λ возб. $> 647,1$ нм. Отмечено увеличение интенсивности линии КР с ростом λ возб., что обусловлено возрастанием диэлектрической проницаемости Cu в длинноволновой области. Проведено сопоставление данных со спектрами КР I, адсорбированными на медных электродах в электрохимической ячейке. Показано, что возникающий на поверхности коллоидных частиц пт приводит к ориентации молекул I. Прослежено за вытеснением I с поверхности дифенилсульфидом и тиофенолом.

435. Cooney R.P., Mernagh T.P., Mahoney M.R., Merrick R., Spink J.A. // *J. Phys. Chem.*, 1983, v. 87, 5314–5319.

436. Cotton T.M., Kaddi D., Jorga D. / *SERS study of bipyridyl-modified Ag electrodes.* // *Am. Chem. Soc.*, 1983, v. 105, № 25, 7462 p.

Изучение методом УПКР Ag-электродов модифицированных бипиридиллом.

437. Dendramis A.L., Schwinn E.W., Sperline R.P. / *A SERS study of CTAB adsorption on copper.* // *Surface Sci.*, 1983, v. 134, № 3, P. 675–688.

Исследование УПКР бромида цетила триметиламмония, адсорбированного на Cu.

Явление УПКР использовано для изучения адсорбированных характеристик длинных углеводородных цепных катионов на меди непосредственно в процессе осаждения. Исследованы осаждения бромида цетила триметиламмония I из одного раствора на полированный торец Cu-стержня диаметром 3,18 мм. Наблюдаемые спектры УПКР сопоставлены со спектрами КР I в водном растворе и твердом состоянии. Определена скорость осаждения. Обнаружена природа адсорбции. Наблюдаемый процесс осаждения I на медь объяснен физисорбцией или слабой хемосорбцией, обусловленной четырьмя связями группы аммония. Обсуждена возможность использования «поверхностных правил отбора» (King F.W. et al. "J. Chem. Phys" 1978, 69, 4472) для определения ориентации осажденных молекул относительно поверхности.

438. Dornhaus R. // *J. Elect. Spectrosc.*, 1983, v. 30, P. 197–202.

439. Efrima S. / *The effect of large electric field gradients on the Raman optical activity of molecules adsorbed on metal surfaces.* // *Chem. Phys. Lett.* 1983, v. 102, № 1, 79 p.

Эффект значительных градиентов электрического поля в оптической активности КР молекул, адсорбированных на металлических поверхностях.

440. Erturk U., Pockrand J., Otto A. / *SERS from pyridine on copper in UHV.* // *Surface Sci.*, 1983, v. 131, № 2–3, P. 367–384.

УПКР пиридина, адсорбированного на Cu из газовой фазы при сверхвысоком вакууме.

Получены спектры КР ($200 - 1800 \text{ см}^{-1}$) молекул пиридина (I), адсорбированных на охлажденную Cu-подложку при температуре 120–300 К из газовой фазы при давлении $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. и возбуждении рассеяния лазерной линией 647,1 нм мощностью 0,18 Вт. Проведен колебательный анализ спектров адсорбированных молекул I. Предположено, что часть молекул I локализуется на гладкой (в атомном масштабе) поверхности подложки, тогда как ряд молекул I стабилизируется дефектными центрами поверхности адсорбера. Обсуждены изменения интенсивности линий КР при вариации температуры подложки в процессе адсорбции. Показано, что интенсивность КР молекул I, адсорбированных на дефектных центрах поверхности, в $\sim 10^2$ раз выше интенсивности линий КР молекул I, локализованных на «гладкой» подложке адсорбента.

441. Farquharson S., Weaver M.J., Lay P.A., Magnuson R.H., Taube H. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, v. 105, P. 3350–3351.

442. Fleischmann M., Hill J.R. // *J. Electroanal. Chem.*, 1983, v. 146, P. 353–365.

443. Fleischmann M., Hill J.R. // *J. Electroanal. Chem.*, 1983, v. 146, P. 367–376.

444. Fleischmann M., Hill J.R., Sundholm G. // *J. Electroanal. Chem.*, 1983, v. 157, № 2, P. 359–368.

445. Fleischmann M., Hill J.R., Sundholm G. // *J. Electroanal. Chem.*, 1983, v. 158, P. 153–164.

446. Fleischmann M., Graves P.R., Hill J.R., Robinson J. / *Raman spectroscopy of pyridine adsorbed on roughened beta palladium hydride electrodes.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1983, v. 95, № 4–5, P. 322.

Спектроскопия КР пиридина, адсорбированного на шероховатых beta palladium hydride электродах.

447. Fleischmann M., Hill J.R., Robinson J. / *SERS from silver electrodes. Potential and cation dependences of the very-low frequency mode.* // *Chem. Phys. Lett.* 1983, v. 97, № 4–5, P. 441–445.

УПКР на Ag-электродах: зависимость от потенциала и катионов самой низкочастотной моды.

С помощью Ar^+ -лазера исследованы спектры КР шероховатых Ag-электродов в контакте с водными растворами щелочно-галогидных солей. Основное внимание уделено самой H4-линии КР, расположенной в интервале 6–12 см^{-1} . Установлено, что положение максимума этой линии изменяется при изменении типа катиона в электролите, а также при изменении разности потенциалов между электродом и раствором. Полученные данные интерпретированы на основании, модели, предполагающей проявление в спектре КР акустических колебаний шероховатостей малого размера. Обсуждено взаимодействие этих колебаний с плазменными колебаниями шероховатостей и адсорбированными комплексами сольватированных катионов.

448. Fleischmann M., Graves P.R., Hill J.R., Robinson J. / *Simultaneous Raman spectroscopic and differential double-layer capacitance measurements of pyridine adsorbed on roughened silver electrodes.* // *Chem. Phys. Lett.* 1983, v. 98, № 5, P. 503–506.

Одновременное измерение спектров КР пиридина, адсорбированного на шероховатой поверхности Ag-электродов, и дифференциальной электрической емкости двойного слоя.

Получены спектры КР (100–1700 см^{-1}) молекул пиридина (I), адсорбированных из водного раствора электролита на поверхности Ag-электродов при возбуждении рассеяния лазерной линией 514,5 нм и одновременном измерении электрической емкости в системе «адсорбент-адсорбер». Исследована зависимость интенсивности линий КР адсорбированных молекул I от величины потенциала поверхности электрода. Установлены корреляции между величиной электрической емкости в приповерхностном слое на границе раздела между электродом и электролитом и параметрами линий КР адсорбера. Отмечено, что необратимое уменьшение интенсивности линий КР I при больших отрицательных потенциалах поверхности электрода не согласуется с ходом кривой электрической емкости поверхности при вариации потенциала. Сделан вывод, что наличие микронеровностей поверхности адсорбента является необходимым, но не достаточным условием для реализации эффекта УПКР в системе «адсорбент-адсорбер».

449. Fujishima A., Handa K. // *Bunho Kenkyu*, 1983, v. 32, № 5, P. 349–361.

450. Furtak T.E. // *J. Electroanal. Chem.*, 1983, v. 150, № 1–2, P. 375–388.

451. Furtak T.E. // *Adv. Laser Spectrosc.*, 1983, v. 2, P. 175–205.

452. Furtak T.E., Macomber S.H. / *Voltage-induced shifting of charge-transfer excitation and their role in SERS.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1983, v. 95, № 4–5, 328 p.

Возбуждение изменением потенциала переноса заряда и их роль в УПКР.

453. Furtak T.E., Roy D. / *Nature of the active site in SERS.* // *Phys. Rev. Lett.*, 1983, v. 50, № 17, P. 1301–1304.

Природа активных центров в УПКР.

С помощью Ar^+ -лазера (2,41 эВ) исследованы спектры КР шероховатых поверхностей Ag, находящихся в контакте с электролитом, содержащем ионы Cl^- SCN^- и молекулы пиридина. Анализ спектров КР, полученных с электролитами разного состава, а также при различных значениях потенциала электрод-электролит, позволяет сделать вывод, что адсорбция каждого из типов молекул оказывает сильное влияние на адсорбцию других компонентов (конкурентная и кооперативная адсорбция). Высказано предположение, что основной вклад в интенсивность КР дают молекулы, адсорбированные на дефектах, занимающих менее 3 % площади Ag. Предполагается также, что основной вклад в УПКР молекулами пиридина и SCN^- обусловлен образованием комплексов с переносом заряда с участием Ag, составные электронные переходы которых находятся в резонансе с возбуждающим излучением.

454. Garoff S., Sandroff C.J. // *J. Phys. Collog.*, 1983, v. 10, P. 483–486.

455. Garrell R.L., Shaw K.D., Krimm S. / *SERS of halide ions on colloidal silver: morphology and coverage dependence.* // *Surface Sci.*, 1983, v. 124, 613 p.

УПКР галогидных ионов на коллоидном Ag: зависимость морфологии и охвата.

456. Hansen W.N., Kolb D.M., Lynch D.W., Editors, *Proc. Int. Conf. on Electronic. and Molecular. Structure of Electrode-Electrolyte interfaces*, Logan, Utah (July, 1982). // *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 150 p.

457. Heard S.M., Grieser F., Barraclough C.G. / *SERS from amphiphilic and polymer molecules on silver and Gold Sols.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1983, v. 95, № 2, 154 p.

УПКР амфифильных и полимерных молекул на золях Ag и Au.

458. Heard S.M., Grieser F., Barraclough C.G., Sanders J.V. / *The Characterization of Ag Sols by Electron Microscopy, Optical Absorption and Electrophoresis.* // *of Coll. and Interface Science*, 1983, v. 93, № 2, P. 545–555.

Характеризация золь Ag электронной микроскопией, спектрофотометрией, и электрофорезом.

459. Hutchinson K., McQuillan A.J., Hester R.E. / Non-aqueous SERS: Pyridine in N,N'-Dimethylformamide solution at a silver electrode. // *Chem. Phys. Lett.*, 1983, v. 98, № 1, 27 p.
УПКР в неводной среде: раствор пиридина в N,N'-диметилформамиде на Ag-электроде.
460. Hwang K.C., Chang H. / The SERS of pyridine on an electrochemically plated silver electrode. // *Chem. Phys. Lett.*, 1983, v. 98, № 6, P. 597–602.
УПКР пиридина на электрохимически обработанном Ag-электроде.
Изучены спектры КР ($150\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина (I), адсорбированных из раствора электролита на поверхность Ag-электрода, предварительно обработанную методом электрохимического травления, при возбуждении рассеяния лазерной линией 514,5 нм мощностью 180 мВт. Обнаружено, что эффект УПКР адсорбированными молекулами I на поверхности электрохимически обработанного Ag-электрода наблюдается при отсутствии разности потенциалов в изученной системе, тогда как в аналогичных условиях для шероховатой поверхности Ag-электродов, приготовленной по методу окисления-восстановления в растворе электролита, резкое увеличение интенсивности линий КР отмечено только при создании отрицательного потенциала на электроде. Сделан вывод, что процесс УПКР I на поверхности Ag-электродов, обработанной методом окисления-восстановления происходит с усилением ионов Cl^- , адсорбированных совместно с молекулами I на металлической поверхности электрода.
461. Inoue M., Ohtaka K. / Enhanced Raman scattering by two-dimensional array of polarizable spheres. // *Phys. Soc. Jpn.*, 1983, v. 52, № 4, 1457 p.
УПКР в двухмерном множестве поляризованных сфер.
462. Inoue M., Ohtaka K. / SERS by metal spheres. 1. Cluster effect. // *Phys. Soc. Jpn.*, 1983, v. 52, № 11, 3853 p.
УПКР металлических сфер, кластерный эффект.
463. Inoue M., Kurokawa T. / SERS by cylindrical gratings. // *Phys. Soc. Jpn.*, 1983, v. 52, № 12, 4257 p.
УПКР на цилиндрических решетках.
464. Irish D.E., Guzonas D.A., Atkinson G.F. // *J. Electroanal. Chem.*, 1983, v. 150, P. 457–468.
465. Ishida H., Ishitani A. / Raman microprobe analysis of thin films formed on the surface of silver electrical contacts utilizing the SERS effect. // *Appl. Spectrosc.*, 1983, v. 37, № 5, 450 p.
Анализ микропроб с помощью спектроскопии КР тонких пленок образцов на поверхности Ag электрических контактах, адаптированных к эффекту УПКР.
466. Itabashi M., Kato K., Itoh K. / Electrochemical processes of meso-tetrakis-(4-sulfonatophenyl) porphine at a silver electrode studied by surface-enhanced resonance Raman spectroscopy. // *Chem. Phys. Lett.*, 1983, v. 97, № 6, P. 528–532.
Изучение электрохимических процессов с участием молекул мезо-тетракис 4-сульфонатофенил порфина на Ag-электроде методом спектроскопии УПКР.
Получены спектры резонансного УПКР ($60\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул меза-тетроикс (4-сульфонатофенил) порфина (I), адсорбированных из кислого водного раствора электролита на поверхности Ag-электрода при потенциале поверхности адсорбента от 0 до 0,5 В и возбуждении лазерной линией 488 нм. Обнаружено значительное изменение интенсивности линий КР адсорбированных молекул I при вариации потенциала электрода. Предположено, что молекулы I при низких потенциалах поверхности электрода образуют агрегированные формы, которые диссоциируют со стабилизацией мономеров I при потенциале – 0,3 В. Наблюдаемые изменения интенсивности линии КР I при потенциале подложки 0,4 В приписаны образованию комплексов молекул I с атомами поверхности электрода.
467. Jha S.S., Tsang J.C. / Limit on short-range resonant-charge-transfer contribution to SERS. // *Phys. Rev.B: Condens Matter*, 1983, v. 28, № 8, P. 4216–4219.
Предельное значение вклада резонансного перехода заряда ближнего порядка в процессе УПКР.
Развита модель УПКР в системе молекул, адсорбированных на металлических подложках. Определена величина вклада эффекта переноса заряда при хемисорбции на интенсивность КР адсорбированных молекул. Выполнено сопоставление меры изменения поляризуемости связей молекулы, обусловленных взаимодействиями ближнего и дальнего порядка (переноса заряда при хемисорбции и влиянием поля плазменных колебаний металлической подложки соответственно). Показано, что относительное увеличение интенсивности линий КР адсорбента вследствие чего влияния переноса заряда в системе адсорбент-адсорбер достигает $10^2\text{--}10^3$. Обсуждены возможные экспериментальные способы идентификации вкладов взаимодействий ближнего и дальнего порядка в интенсивность линий КР адсорбированных молекул.

468. Kester J.J. / The effect of underpotential deposition on the surface enhanced Raman effect. // J. Chem. Phys., 1983, v. 78, № 12, P. 7466–7472.

Влияние субмонослоя металла при пониженном потенциале на УПКР.

Изучены спектры КР ($500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул бензотриазола (I), адсорбированных на поверхности Ag-электродов, при возбуждении излучениями Ar^+ - и Kr^+ -лазеров. Обсуждены изменения интенсивности линий КР I при нанесении на поверхность адсорбента субмонослоя атомов Tl при пониженном потенциале Ag-электрода. Отмечено монотонное уменьшение интенсивности линий КР адсорбента с ростом числа атомов Tl на подложке, причем скорость изменения интенсивности линий КР I зависит от первоначальной топографии поверхности адсорбента. Показано, что при окислении атомов Tl на подложке наблюдается восстановление значений частот колебаний молекул I, адсорбированных на чистой поверхности электрода. Сделан вывод, что механизм УПКР в изученной системе «адсорбент-адсорбер» определяется распределением электронной плотности на поверхности электрода, и прочностью связей между атомами металла и молекулами адсорбента.

469. Kniepp K., Hinzmann G., Fasler D. / SERS of polymethine dyes on silver colloidal particles. // Chem. Phys. Lett., 1983, v. 99, № 5–6, P. 503–506.

УПКР полиметиновых красителей на частицах коллоидного Ag.

Исследовано УПКР различных полиметиновых красителей, адсорбированных на Ag-коллоидах. Спектры КР получены с использованием лазера на Ar^+ ($514,5\text{ нм}$). Полученные спектры сопоставлены со спектрами КР тех же красителей в растворах. Сделан вывод, что КР на Ag-коллоидных частицах является простым и чувствительным методом для изучения колебательных спектров полиметиновых красителей. Получена дополнительная информация о молекулах, используемых в фотографических слоях.

470. Koglin E., Sequaris J.M. // J. Phys. Collog., 1983, v. 10, P. 487–490.

471. Koglin E., Sequaris J.M., Valenta P. // Springer Ser. Chem. Phys., 1983, v. 33, P. 64–71.

472. Krasser W., Bechthold P.S., Kettler U. // Fresenius Z Anal. Chem., 1983, v. 314, P. 319–323.

473. Kydd R.A., Cooney R.P. / Raman spectra of adsorbed ammonia on carbon-overlayered silver electrodes. // Chem. Soc. Faraday Trans., 1983, Pt1, v. 79, № 12, P. 2887–2897.

Спектры КР аммиака на Ag-электродах, покрытых слоем углерода.

Фотоэлектрохимическим методом изучены спектры УПКР аммиака, адсорбированного из водного раствора, содержащего NH_3 и KF на Ag-электродах, покрытых слоем углерода. Описаны методы карбонизации Ag и устройство фотоэлектрохимических ячеек. В спектрах КР найдены линии адсорбированных на слое углерода NH_3 и NH_4^+ . Показано, что интенсивность линий УПКР в полученных спектрах вдвое превосходит интенсивность УПКР пиридина на поверхности Ag. Обсуждены возможные причины большой величины усиления КР на слое углерода.

474. Labouceur H.D., Tevault D.F., Smardzewski R.R. / SERS from vapor-deposited copper, silver and gold. Excitation profiles and temperature dependence. // J. Chem. Phys., 1983, v. 78, № 2, P. 980–985.

УПКР на поверхности пленок Cu, Ag и Au осажденных из газовой фазы. Профили возбуждения и температурная зависимость.

Получены спектры КР ($200\text{--}3300\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина (I), адсорбированных на пленках Cu, Ag и Au, осажденных из газовой фазы при температуре $15\text{--}150\text{ °K}$ и возбуждении рассеяния набором линий Kr^+ -лазера, а также спектры КР молекул I, адсорбированных на поверхности монокристалла Ag. Построены профили возбуждения линий КР I. Отмечено увеличение интенсивности линий КР адсорбированных молекул I при длинноволновом возбуждении рассеяния. Обсуждена зависимость интенсивности линий КР адсорбента от температуры подложки. Предположено, что наблюдаемые линии в спектре I соответствуют колебаниям хемисорбированных молекул I. Отмечено, что интенсивность линий КР адсорбированных молекул I при низких плотностях излучения ($< 1\text{ МВт/см}^2$) пропорциональна интенсивности светового излучения лазера непрерывного действия, используемого для возбуждения спектров КР адсорбента.

475. Lee P.C., Meisel D. / SERS of colloid-stabilizer systems. // Chem. Phys. Lett., 1983, v. 99, № 3, P. 262–265.

УПКР в системах стабилизированных коллоидных частиц.

Изучены спектры УПКР ($400\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул поливинилового спирта, полиэтиленгликоля и поливинилпиридина, адсорбированных на поверхности коллоидных частиц Ag и Au при возбуждении рассеяния лазерными линиями $514,5$ и $647,1\text{ нм}$. Обсуждены возможные конформации молекул адсорбента на поверхности коллоидных частиц. Предположено, что молекулы поливинилового спирта и полиэтиленгликоля связаны с металлической по-

верхностью адсорбента посредством негидролизированных ацетатных групп и групп С-О-С соответственно, тогда как молекулы поливинилпиридина локализируются на металлической подложке посредством пиридиновых кольцевых систем, расположенных параллельно поверхности адсорбента. Установлено, что молекулы додецилсульфата натрия стабилизируют коллоидные частицы Ag и Au без образования кластерных соединений на поверхности этих частиц.

476. **Lehmann H.W., Widmer R., Ebnoether M., Wokaun A., Meier M., Miller S.K.** // *J. Vac. Sci. Tech.*, 1983, v. 1-B, P. 1207–1210.
477. **Liang N.T., Chen T.T., Chang H., Chou J.C., Wang S.** // *Opt. Lett.*, 1983, v. 8, P. 374–376.
478. **Liao P.F.** // *Springer Ser. Chem. Phys.*, 1983, v. 33, P. 72–78.
479. **Lippitsch M.E., Aussenegg F.R.** / *The charge transfer contribution to SERS.* // *Surface Stud. Lasers. Proc. Int. Conf., Mauterndorf, March 9–11, 1983. Berlin e.a., 1983, P. 41–49.*

Вклад переноса заряда в УПКР.

Теоретически исследовано соотношение вкладов электромагнитного механизма и резонансного возбуждения в области электронных полос переноса заряда в интенсивность линий КР адсорбированных соединений. Получены спектры возбуждений линий КР пиридина и пиррометилена в диапазоне длин волн 450–550 нм. Изложены теоретические основы эффекта увеличения интенсивности линий КР адсорбера при возбуждении в полосе переноса заряда. Показано, что образование комплексов молекул адсорбера на поверхности металлических подложек сопровождается перестройкой электронной структуры молекул с изменением поляризуемости связей в этих молекулах. Сделан вывод, что наблюдаемые расхождения теоретических оценок и результатов экспериментов по возбуждению КР адсорбированных молекул могут быть описаны с привлечением понятий о вибронных взаимодействиях между молекулами адсорбера и набором энергетических состояний металлической подложки.

480. **Loo B.N.** / *SERSp of platinum. 2. Enhanced light scattering of chloride adsorbed on platinum.* // *J. Phys. Chem.*, 1983, v. 87, № 16, P. 3003–3007.

Спектроскопия УПКР Pt. ч. 2. УПКР хлора, адсорбированного на Pt.

Получены спектры КР ($500\text{--}700\text{ см}^{-1}$) молекул $\text{Cl}_2(\text{I})$, адсорбированных из раствора электролита на поверхности Р-электродов, при возбуждении лазерной линией в диапазоне 488,0–676,4 нм. Исследованы изменения интенсивности линий КР адсорбера при вариации потенциала электрода. Построены профили возбуждения линий КР(I). Предположено, что линии КР I с частотами 509 и 541 см^{-1} и соотношением интенсивности 1:2 принадлежат к колебаниям мостиковых и линейных структур адсорбированных молекул I соответственно. Показано, что электронные взаимодействия молекул I с металлической подложкой сопровождается УПКР (в $10^4\text{--}10^5$ раз), которое наиболее значительно при коротковолновом возбуждении рассеяния.

481. **Lopez R.T., Borensztein Y., Yuye G.** / *Roughening of a smooth coldAg surface by Ag overlayers studied by differential reflectivity.* // *J. Phys Lett., (Fr)* 1983, v. 44, № 3, L 99–L 104.

Увеличение шероховатости гладкой холодной поверхности Ag избыточными слоями Ag методом дифференциального отражения.

Методом дифференциального отражения исследовано изменение морфологии гладкой поверхности поликристаллического Ag при нанесении дополнительных слоев Ag с толщиной 10–200 Å при температуре 140 °К. Изучено влияние отжига шероховатой поверхности Ag при температуре 140–260 К на относительную величину микронеровностей подложки. Показано, что отжиг подложки приводит к уменьшению интенсивности полосы $\lambda = 35$ нм в спектре электронного поглощения этой подложки. Обсуждены корреляции между степенью шероховатости подложки и увеличением интенсивности линий в спектрах УПКР адсорбированных молекул. Сделан вывод, что процесс УПКР определяется механизмом возбуждения плазменных колебаний в металлической подложке и локальными изменениями силового поля в системе адсорбент-адсорбер на центрах адсорбции.

482. **Lyon S.A.** / *Role of electromagnetic resonances in the surface enhanced Raman effect.* // *Phys Rev. Lett.*, 1983, v. 51, № 7, P. 593–596.

Роль электромагнитных резонансов в УПКР.

Оценена величина вклада плазменного резонанса в УПКР, наблюдаемое при адсорбции молекул п-нитробензойной кислоты на островковых пленках Ag. В экспериментах использована графитовая подложка, подавляющая плазменные колебания в Ag-частицах с клиновидным слоем SiO, отделяющим частицы Ag от графитовой подложки. Получено увеличение интенсивности УПКР в 300 раз при увеличении толщины слоя SiO от 0 до 200 Å. Установлен резонансный характер зависимости интенсивности УПКР от длины волны возбуждающего света при подложке SiO и отсут-

ствие резонанса при графитовой подложке. Сделан вывод, что вклад электромагнитных резонансов в коэффициент усиления УПКР ≤ 500 –1000, а дополнительный коэффициент усиления $\sim 10^3$ определяется иными механизмами.

483. Macomber S.H., Furtak T.E. // *Solid State Commun.*, 1983, v. 45, P. 267–271.

484. Mahoney M.R., Cooney R.P. / *Laser damage on silver electrode surfaces exhibiting intense Raman scattering from cyanide.* // *Phys Chem.*, 1983, v. 87, № 23, 4589 p.

Лазерное повреждение поверхности Ag-электрода при экспонировании интенсивного КР цианида.

485. Melendres C.A., Rios C.B., Feng X., McMasters R. / *In situ laser Raman spectra of iron phthalocyanine adsorbed on copper and gold electrodes.* // *J. Phys. Chem.*, 1983, v. 87, № 18, 3526 p.

In situ лазерные спектры КР Fe-фталоцианина, адсорбированного на Cu и Au-электродах.

486. Mernagh T.P., Cooney R.P. / *Absence of SERS by pyridine on cleaned roughened silver electrodes.* // *Raman Spectrosc.* 1983, v. 14, № 3, P. 138–143.

Отсутствие эффекта УПКР пиридина на чистых шероховатых Ag-электродах.

Изучены спектры КР (100 – 1700 см⁻¹) молекул пиридина (I), адсорбированных на поверхности Ag-электродов, предварительно очищенной катодным разрядом. Отмечено отсутствие эффекта УПКР I на поверхности Ag-электродов с заданной степенью шероховатости. Предположено, что в процессе адсорбции I на поверхности металлической подложки могут быть образованы комплексы I с углеродом, колебания которых и определяют эффект УПКР. Показано, что интенсивность линий УПКР I в комплексах не зависит от наличия адсорбированных радикальных форм, реализующих эффект резонансного возбуждения рассеяния. Построена модель образования поверхностных структур с участием I и атомов углерода на металлической подложке. Сделан вывод, что наблюдаемое УПКР на поверхности Ag-электрода обусловлено рассеянием карболизированных структур I.

487. Metcalfe K., Hester R.E. / *Raman scattering from thin polystyrene films on gold diffraction gratings.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1983, v. 94, № 4, 411 p.

КР тонких полистироновых пленок на Au дифракционных решетках.

488. Metcalfe K., Hester R.E. / *Resonance Raman and luminescence spectra from colloidal semiconductor surfaces.* // *Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, № 3, 133 p.

Спектры КР и люминесценции поверхностей полупроводниковых коллоидов.

489. Mo Y., Morke J., Wachter P. / *SERS of pyridine on silver surfaces of different roughness.* // *Surface Sci.*, 1983, v. 133, № 1, L 452–L 458.

УПКР пиридина на Ag-поверхностях разной шероховатости.

Исследовано УПКР пиридина на различных Ag-поверхностях (механически полированные пластинки Ag или химически осажденные пленки Ag на стеклянной или кварцевой подложке. Контроль шероховатости поверхности осуществляется с помощью сканирующего электронного микроскопа. КР исследовалось при возбуждении излучением Ar-лазера (514,5, 40 мВт). Образец Ag помещался в раствор 0,5 М гидрида/0,1 М KCl. Найдено, что max усиление КР достигается при средней шероховатости поверхности ~ 100 Å. УПКР в системе Ag/0,05 М пиридин/0,1 М KCl (раствор) наблюдается без использования электрического потенциала. Обнаружена большая чувствительность величины усиления к макроскопической шероховатости и слабая чувствительность к микро-шероховатости.

490. Moskovits M. / *The dependence of the metal-molecule vibrational frequency on the mass of the adsorbate and its relevance to the role of adatoms in SERS.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1983, v. 98, № 5, 498 p.

Зависимость колебательных частот металл-молекула от массы адсорбента и уместность роли адатомов в УПКР.

491. Murphy D.V., Von Raben K.U., Chen T.T., Owen J.F., Chang R.K., Laube B.L. // *Surface Sci.*, 1983, v. 124, 529 p.

492. Murray C.A. // *J. Elect. Spectrosc.*, 1983, v. 29, P. 371–381.

493. Nabiev I.R., Savchenko V.A., Efremov E.S. / *Surface-enhanced Raman spectra of aromatic amino acids and proteins adsorbed by silver hydrosols.* // *J. Raman Spectr.*, 1983, v. 14, № 6, P. 375–379.

Спектры УПКР ароматических аминокислот и белков, адсорбированных на поверхности гидрозолей Ag.

Получены спектры УПКР (200 – 1800 см⁻¹) молекул шести ароматических аминокислот и цитоксина, адсорбированных из водного раствора на поверхности гидрозолей Ag при возбуждении набором линий Ar⁺-лазера и лазера на растворе родамина бж, а также электронные спектры поглощения (200–800 нм) перечисленных систем. Интенсивная полоса 450–650 нм в спектре адсорбированных аминокислот приписана поглощению поверхностного комплекса аминокислот с гидрозолями. Установлено разрушение комплексов при УЗ – обработке образца. Построены

профили возбуждения линий КР адсорбированных аминокислот. Предположено, что наблюдаемое увеличение интенсивности линий КР аминокислот при адсорбции в $\sim 10^2$ раз обусловлено резонансом возбуждающего излучения с электронными полосами поверхностного комплекса. Обсуждены возможные конформационные изменения структуры аминокислот при адсорбции на поверхности гидрозолей Ag.

494. Ohsawa M., Suetaka W. // *J. Elect. Spectrosc.*, 1983, v. 30, P. 221–226.

495. Ohtaka K., Inoue M. / *Enhanced raman scattering from a dielectric sphere.* // *Surface Stud. Lasers. Proc. Int. Conf., Mauterndorf, March 9-11, 1983. Berlin e.a., 1983, P. 97–100.*

УПКР от диэлектрических сфер.

Проведен теоретический анализ процесса УПКР молекул, адсорбированных на модельных сферических частицах с диэлектрической проницаемостью $\epsilon(\omega)$. Получено решение уравнений Максвелла, описывающих эффект КР в системе адсорбент-адсорбер. Установлено, что наблюдаемое увеличение интенсивности линий КР молекул при адсорбции обусловлено не только возбуждением плазменных колебаний в адсорбенте, но и зависит от геометрии локального поля центра адсорбции (эффект запаздывания). Показано, что возбуждение локализованных колебаний в такой схеме позволяет описать существенное увеличение интенсивности линий КР адсорбера, в том числе при больших положительных значениях $\epsilon(\omega)$ подложки. Обсуждены возможные условия наблюдения этого явления при адсорбции молекул на сферических частицах из полупроводниковых или диэлектрических материалов.

496. Ohtaka K., Inoue M. / *Enhanced raman scattering from a periodic monolayer of dielectric sphere.* // *Surface Stud. Lasers. Proc. Int. Conf., Mauterndorf, March 9–11, 1983. Berlin e.a. 1983, P. 101–104.*

УПКР от периодического монослоя из диэлектрических сфер.

Изложены теоретические основы явления УПКР на периодической плоской структуре, состоящей из модельных сферических частиц. Получены выражения для параметров локального поля на поверхности такой структуры. Выполнена оценка увеличения интенсивности КР молекул при адсорбции на сферических частицах вследствие возбуждения плазменных колебаний подложки и влияния геометрии локальных центров адсорбции, формирующих поле системы адсорбент-адсорбер посредством ближнего порядка. Предположено, что в качестве модельных структур для изучения эффекта локального поля могут быть выбраны монослои сферических частиц полистирола на поверхности воды или коллоидные частицы между плоскими диэлектрическими поверхностями. Сделан вывод, что обусловленное топологией поверхности увеличение интенсивности линий КР адсорбированных молекул достигает 10^4 .

497. Orrit M., Bernard J., Turlet J.M., Kottis P. / *SERS and lineshape analysis of monolayer surface phonons of the anthracene crystals.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1983, v. 95, № 4–5, 315 p.

Спектроскопия УПКР и анализ формы линий поверхностных фононов монослоев кристаллов антрацена.

498. Otto A. // *Vacuum*, 1983, v. 33, № 10–12, P. 797–802.

499. Otto A. / *Evidence of SERS active sites of atomic scale.* // *Surface Stud. Lasers. Proc. Int. Conf. Mauterndorf. March Berlin e.a., 1983, P. 39–40.*

Доказательство роли активных центров атомного размера в процессе УПКР.

Сопоставлены 2 теоретических механизма, описывающих УПКР молекул на металлических поверхностях: «электромагнитный» механизм и «модель атома», учитывающая взаимодействие ближнего порядка между атомом и активными центрами на поверхности металла. Приведены экспериментальные данные по УПКР кислорода на Ag и пиридина на меди, свидетельствующие в пользу модели адатома.

500. Otto A. / *Comment on “Role of atomic-scale roughness in SERS”.* // *Phys. Rev. B.*, 1983, v. 27, № 8, 5132 p.

Замечание о роли атомных размеров шероховатости в УПКР.

501. Owen J.F., Chen T.T., Chang R.K., Laube B.L. / *Irreversible loss of adatoms on Ag electrodes during potential cycling determined from surface enhanced Raman intensities.* // *Surface Sci.*, 1983, v. 131, № 1, P. 195–220.

Необратимые потери адатомов на Ag-электродах при повторном сканировании потенциала, определяемое по УПКР.

Измерены интенсивности УПКР ряда растворов в электролитической ячейке с Ag-электродами при повторном сканировании потенциала, приложенного к электродам. Изучены водные растворы, содержащие разные концентрации КХ ($X = Cl$) (Br, J, F) и пиридина. Измерения проведены на линиях КР Ag^0-X- , H_2O и пиридина. Исследование проведено с целью определения роли адатомов (неровностей поверхности Ag с атомными размерами) в механизме УПКР сканирование потенциала проведено в нефарадеевской области (при отсутствии тока через электролит). Показано, что изменением области сканирования удастся отделить механизм изменения интенсивности УПКР, свя-

занный с изменением степени адсорбции молекул на поверхности, от механизма, связанного с наличием адатомов. Обнаружены необратимые потери адатомов при повторном сканировании потенциала. Отмечено, что механизм УПКР, связанный с адатомами, влияет на коэффициент усиления только в пределах 10^2 .

502. Owen J.F., Chen T.T., Chang R.K., Laube B.L. / **Competition among adsorbed species for surface sites on Ag electrodes as determined by SERS.** // *Surface Sci.*, 1983, v. 125, № 3, P. 679–698.

Изучение конкуренции адсорбированных соединений при заполнении центров адсорбции методом УПКР. Исследованы спектры УПКР ионов X^- ($X = F, Cl, Ba$ и J) молекул H_2O и пиридина, адсорбированных из раствора электролита, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Обсуждены вариации интенсивности линий КР адсорбера при изменении потенциала Π электрода. Предположено, что в ходе цикла окисление–восстановление подложки изменяются условия адсорбции (A) для ионов и молекул разного типа, вследствие чего преимущественное заполнение центров A и соответственно интенсивность линий КР определяется типом адсорбера и величиной потенциала электрода. Установлено, что молекулы пиридина образуют поверхностные комплексы с участием ионов X^- и стабилизируют центры A на Π Ag-электрода, тогда как ионы F^- слабо связаны с Π подложки и не влияют на число центров A на Π Ag-электрода.

503. Owen J.F., Chen T.T., Chang R.K., Laube B.L. // *J. Electroanal. Chem.*, 1983, v. 150, P. 389–398.

504. Pettenkofer C., Otto A. // *J. Phys. Collog.*, 1983, v.c 10, P. 337–340.

505. Pettenkofer C., Pockrand J., Otto A. / **SERSpc of oxygen adsorbed on silver.** // *Surface Sci.*, 1983, v. 135, № 1–3, P. 52–64.

Спектры УПКР кислорода, адсорбированного на Ag.

В условиях сверхвысокого вакуума при температуре 120 К изучены спектры УПКР кислорода, адсорбированного на Ag. Полосы 697 и 1053 см^{-1} приписаны молекулярному кислороду, адсорбированного в процессе работы ионного геттерного насоса, имеют ряд добавочных полос, предположительно приписанных адсорбированным дивалентным образованиям кислорода неизвестной природы. Отмечено, что полученные результаты указывают на сложность интерпретации каталитических процессов на шероховатой поверхности Ag.

506. Pettinger B., Moere L. // *J. Phys. Collog.*, 1983, v.c 10, P. 333–336.

507. Pettinger B., Moere L. // *J. Elect. Spectrosc.*, 1983, v. 29, P. 383–395

508. Pettinger B., Moere L. // *J. Electroanal. Chem.*, 1983, v. 150, P. 415–424.

509. Philpott M.R. // *J. Phys. Collog.*, 1983, v.c 10, P. 295–303.

510. Philpott M.R., Girlando A.G., Golden W.G., Knoll W., Swalen J. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1983, v. 96, P. 335–351.

511. Philpott M.R., Barz F., Gordon J.G., Weaver M.J. // *J. Electroanal. Chem.*, 1983, v. 150, P. 399–414.

512. Plieth W.J., Foerster K.J., // *Springer Ser. Chem. Phys.*, 1983, v. 33, P. 216–220.

513. Pockrand J. / **Ethylene on silver: development of surface enhanced Raman lines with exposure.** // *Surface Sci.*, 1983, v. 126, № 1–3, 192 p.

Этилен на Ag: обнаружение линий УПКР от экспозиции.

514. Pockrand J. // *J. Elect. Spectrosc.*, 1983, v. 29, P. 357–362.

515. Pockrand J., Pettenkofer C., Otto A. // *J. Elect. Spectrosc.*, 1983, v. 29, P. 409–412.

516. Pockrand J., Billmann J., Otto A. / **SERS from pyridine on silver-UHV interfaces: excitation spectra.** // *Chem. Phys.*, 1983, v. 78, № 11, P. 6384–6390.

УПКР пиридина, адсорбированного на Ag из газовой фазы в сверхвысоком вакууме. Спектры возбуждения.

Исследованы спектры КР ($600\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина (I), адсорбированных на пленке Ag, нанесенной на охлажденную медную подложку из газовой фазы, при возбуждении рассеяния набором лазерных линий в диапазоне $457,9\text{--}647,1\text{ нм}$. Построены профили возбуждения линий КР адсорбированных молекул I. Обнаружено, что максимумы области $\lambda \sim 620\text{ нм}$ для всех изученных колебаний I и испытывают длинноволновое смещение при дополнительной адсорбции слоев I на тонкой пленке Ag. Показано, что профили возбуждения линий КР молекул I адсорбированных на тонких пленках в объемных образцах Ag, существенно различаются. Предположено, что доминирующим физическим механизмом при увеличении интенсивности линий КР I в процессе адсорбции, является возбуждение плазменных колебаний металлической подложки и их взаимодействие с колебаниями молекул адсорбера. Сделан вывод о возможном влиянии химических реакций в системе «адсорбент-адсорбер» на эффективность УПКР молекул I на поверхности Ag.

517. Potts J.E., Merlin R., Partin D.L. // *Phys. Rev. B.*, 1983, v. 27, P. 3905–3908.

518. Regis A., Dumas P., Corset J. // Springer Ser. Chem. Phys., 1983, v. 33, P. 50–54.
519. Regis A., Dumas P., Corset J. // J. Elect. Spectrosc., 1983, v. 30, P. 203–208.
520. Rubim J.C., Gutz J.G.R., Sala O. / SERSpc of benzotriazole adsorbed on a silver electrode. // J. Mol. Struct., 1983, v. 101, № 1–2, 1 p.
Спектры УПКР бензотриазола, адсорбированного на Ag-электродe.
521. Rubim J.C., Gutz J.G.R., Sala O. / SERSpc of benzotriazole adsorbed on a copper electrode. // J. Mol. Struct., 1983, v. 100, 571 p.
Спектры УПКР бензотриазола, адсорбированного на Cu-электродe.
522. Sandroff C.J., Garoff S., Leung K.P. / Surface enhanced Raman Study of the Solid/Liquid interface conformational changes in adsorbed molecules. // Chem. Phys. Lett., 1983, v. 96, № 5, 547 p.
Исследование УПКР конформационных изменений, адсорбированных молекул в пограничном слое твердое тело/жидкость.
523. Sandroff C.J., Weits D.A., Chung J.C., Herxchbach D.R. / Charge transfer from tetrathiafulvalene to silver and gold surfaces studied by SERS. // J. Chem. Phys., 1983, v. 87, № 12, 2127 p.
Перенос заряда тетративульвалена на Ag-и Au-поверхностях, изучение методом УПКР.
524. Seki H. // J. Elect. Spectrosc., 1983, v. 29, P. 413–419.
525. Seki H. // J. Electroanal. Chem., 1983, v. 150, P. 425–436.
526. Seki H., Chuang T.J. / The role of cavity sites in SERS. // Chem. Phys. Lett., 1983, v. 100, № 5, P. 393–396.
Роль размеров пор подложки в УПКР.
Изучен процесс термической десорбции молекул пиридина (I) с поверхности пленок Ag, осажденных из газовой фазы при сверхвысоком вакууме. Проведено сопоставление спектров УПКР и данных масс-спектрометрии анализа продуктов десорбции I при температуре 160–320 °K. Обнаружено, что распределение интенсивности линий в спектрах КР и число десорбированных молекул I при заданной температуре в значительной мере определяется способом обработки подложки адсорбента. Показано, что молекулы I образуют более прочные связи с поверхностью охлажденной подложки при отсутствии цикла отжига этой подложки при повышенных температурах. Предположено, что эффективность процесса десорбции и интенсивность линий КР адсорбированных молекул I определяется величиной и числом пор на поверхности адсорбента, которые образуются при нанесении пленки металла из газовой фазы. Обсуждены вклады механизма хемисорбции и образования кластерных соединений в процессе УПКР I на металлической подложке.
527. Shaw K.D., Garrell R.L., Krimm S. / SERS of halide ions on colloidal silver: simulation of silver-halide ion spectra. // Surf. Sci., 1983, v. 124, № 2–3, 623 p. Спектроскопия УПКР галогенидных ионов на коллоидном Ag: моделирование спектральных линий Ag-галогенид ион.
528. Shoji K., Kovajashi Y., Itoh K. / SERSpc of meso-tetraphenylporphine and its metal complexes in a layered structure having an Ag/sample/CaF₂ 0-roughened- substrate configuration. // Chem. Phys. Lett., 1983, v. 102, № 2–3, P. 179–183.
Спектры УПКР молекул мезотетрафенилпорфирина и его комплексов с металлами в слоистой структуре, обладающей конфигурацией Ag/образец CaF₂ на шероховатой подложке.
Получены спектры УПКР молекул мезотетрафенилпорфирина (ТПФ) типа Ag/ТПФ/CaF₂ при толщине слоев Ag и CaF₂ в 60 и 150 нм соответственно и возбуждении УПКР излучением Ag-лазера. Выполнено сопоставление спектров УПКР и резонансного спонтанного КРТФП и его комплексов с перечисленными металлами. Обсуждены вариации интенсивности линий в спектрах УПКР молекул ТФП в слоистой структуре в зависимости от меры шероховатости слоя CaF₂. Обнаружено, что наблюдаемые изменения интенсивности линий УПКР образцов ТФП определяются эффектом внедрения атомов Ag в структуру тетрапиррольного лиганда, а также процессами замещения атомов Mg и Zn атомами Ag при изготовлении слоистого образца. Сделан вывод о возможности координации 2 атомов Ag на лиганде ТФП в слоистой структуре.
529. Siiman O., Lepp A., Kerker M. / Absorption and surface-enhanced Raman spectra of silver organosols in ethanol. // Chem. Phys. Lett., 1983, v. 100, № 2, P. 163–168.
Спектры поглощения и УПКР органоэолой Ag в этаноле.
Получены спектры КР (600–1700 см⁻¹) молекул N4-диметиламиноазобензол-4-сульфонил-аспартата (I), адсорбированных на поверхности коллоидного Ag в этаноле, при возбуждении рассеяния излучением Ag-лазера. Описана

процедура стабилизации частиц золя Ag посредством нанесения слоя поливинилпирролидона. Обнаружено, что эффект УПКР в системе адсорбированных молекул (I) возникает только при избытке молекул этоксида натрия в растворе с частицами золя. Обсуждены вариации интенсивности полос поглощения частиц золя Ag при изменении концентрации полимера и молекул этоксида натрия в растворе. Предположено, что молекулы этоксида натрия участвуют в процессе адсорбции I на поверхности частиц золя и (или) инициируют агрегирование этих частиц в жидком этаноле. Показано, что эффект УПКР I в описанной системе подобен УПКР при адсорбции молекул I на поверхности коллоидного Ag в водном растворе.

530. Siiman O., Lepp A., Kerker M. / **Combined surface-enhanced and resonance Raman scattering from the aspartic acid derivative of methyl orange on colloidal silver.** // *J. Phys. Chem.*, 1983, v. 87, № 26, P. 5319–5325.

Одновременное УПКР и УПКР аспартата метилового оранжевого на коллоидном Ag.

Исследованы спектры КР (600–1700 см⁻¹) молекул аспартата метилового оранжевого (I), адсорбированного на частицах золя Ag при возбуждении излучениями Ar⁺, Kr⁺-лазеров и лазера на растворе родамина 6 ж. Отмечено, что электронный спектр поглощения I практически совпадает с профилем возбуждения линий КР коллоидного золя Ag. Показано, что вклады УПКР на частицах золя Ag и на молекулах адсорбента могут быть разделены на основе вариации интенсивности линий КР при изменении частоты возбуждающего света. Предположено, что по сравнению с цитратными ионами интенсивность линий КР при адсорбции увеличивается меньше вследствие различий в расположении малых цитратных ионов и больших молекул на поверхности частиц золя. Сделан вывод, что смещение профилей возбуждения линий КР адсорбированных молекул I на длинноволновый край полосы поглощения I не может быть интерпретировано в рамках использованной электродинамической модели УПКР.

531. Siiman O., Bumm L.A., Callaghan R., Kerker M. **Combined surface enhanced and resonance Raman scattering by dabsyl aspartate on colloidal silver.** // *Time-Resolved Vibr. Spectrosc.*, New York e.a., 1983, P. 387–390.

Совместное изучение аспартата дабсила на коллоидном Ag методами УПКР и резонансного КР.

Исследованы спектры УПКР и РКР аспартата дабсила (I), адсорбированного на коллоидных частицах Ag, а также спектры РКР растворов I при возбуждении набором лазерных линий в видимой области спектра. При коротковолновом возбуждении интенсивность КР адсорбента обусловлена эффектами УПКР и РКР. При длинноволновом возбуждении наблюдается исключительно усиление КР поверхностью адсорбента. Сопоставлены спектры КР адсорбированных цитратных ионов и I. Показано, что изменения интенсивности линий КР адсорбента могут быть интерпретированы в рамках электродинамической теории рассеяния на частицах Ag произвольной формы и радиусом ~ 5 нм. Изучены спектры КР и электронные спектры поглощения цитрата Na(I), резонансный спектр КР ($\lambda=514,5$ нм) дабсиласпартата (II), адсорбированных на частицах гидрозолей Ag различного диаметра. Для ряда линий КР исследованы контуры возбуждения. В случае II одновременно наблюдали УПКР и РКР. Показано, что усиление КР II поверхностью Ag не превосходит 10³, в то же время для I оно достигает 10⁵ (что хорошо согласуется с результатами теоретических оценок в рамках электромагнитной теории при размере частиц Ag ~ 5 нм). Кроме того, при Ад происходило перераспределение интенсивностей в спектре КР II. Отмечено, что контуры совпадают со спектрами поглощения I и II.

532. Siiman O., Bumm L.A., Callaghan R., Blatchford C.G., Kerker M. / **SERS by citrate on colloidal silver.** // *J. Phys. Chem.*, 1983, v. 87, № 6, P. 1014–1023.

УПКР цитрата на коллоидном Ag.

Получены спектры КР (200–4000 см⁻¹) цитратных ионов (I), адсорбированных на коллоидных частицах Ag, при возбуждении набором линий Ar⁺, Kr⁺ лазеров и лазера на растворе родамина 6 Ж. Обсуждены изменения интенсивности линий (ИЛ) КР I при вариации размеров частиц Ag от 13 до 38 нм и изменении степени агрегации этих частиц. Построены профили возбуждения линий КР I. Методом радиоактивного обмета установлена концентрация адсорбированных ионов I, цитратных комплексов меди и ионов в растворе. Выполнен расчет абсолютных значений увеличения ИЛКР при адсорбции удовлетворительно описывается в рамках электродинамической модели системы адсорбент-адсорбер. Сделан вывод, что различие рассчитанных экспериментальных профилей возбуждения линий КР I связаны с химическими взаимодействиями между I и частицами Ag и влияниями геометрии частиц на показатель преломления рассеивающей системы.

533. Simic G.B., Zecevic S., Yeager E. / **Spectroscopic and electrochemical studies of transition-metal tetrasulfonated phthalocyanines: 4. A correlation between Raman band intensities and oxidation-reduction cycles for adsorbed metalfree and cobalt tetrasulfonated phthalocyanines on silver electrodes.** // *J. Phys Chem.*, 1983, v. 87, № 23, 4555 p.

Спектроскопическое и электрохимическое изучение переходных металло-тетрасульфонатных фталоцианинов: 4. Корреляция между интенсивностями полос КР и окислительно-восстановительным циклом для адсорбированного свободного металла и тетрасульфонатов фталоцианина кобальта на Ag-электродах.

534. Simic G.B., Zecevic S., Yeager E. // *J. Electroanal. Chem.*, 1983, v. 150, P. 469–479.

535. Soma Y., Soma M., Harada I. / *Resonance Raman spectra of benzene adsorbed on Cu²⁺-montmorillonite. Formation of poly(p-phenylene) cations in the interlayer of the clay mineral.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1983, v. 99, № 2, P. 153–156.

Спектры РКР молекул бензола, адсорбированных на Cu²⁺-монтмориаллоните. Образование катионов поли(пара-фенилена) в слоистой структуре минеральных глин.

Изучены спектры РКР (700–1700 см⁻¹) молекул бензола (I) и его дейтерированного аналога, адсорбированных на поверхности Cu²⁺ и Ru³⁺-монтмориаллонитов, при возбуждении излучением Ar-лазера обнаружено существенное изменение частот и интенсивностей линий КР при адсорбции. Проведено сопоставление колебательных спектров адсорбированных молекул I, пара-терфенина, пара-кватерфенила и пара-диметоксибензола. Предположено, что при адсорбции молекул I на поверхности минеральных глин происходит образование агрегированных форм I со стабилизацией полимерных пара-фениленовых катионов в слоистой структуре адсорбента. Показано, что продукты адсорбции дифенила и пара-терфенила на поверхности Cu²⁺-монтмориаллонита подобны. Обсуждены возможные геохимические реакции на поверхности глин во влажной атмосфере с участием ароматических соединений.

536. Stacy A.H., Van Duyne R.P. / *SERS and resonance Raman spectroscopy in a non-aqueous electrochemical environment: tris (2,2'-bipyridine) ruthenium (II) adsorbed on silver from acetonitrile.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1983, v. 102, № 4, P. 365–370.

УПКР и УПКР в неводных электрохимических системах: трис(2,2'-бипиридин)рутений II, адсорбированный на Ag из ацетонитрила.

Получены спектры УПКР (200–1800 см⁻¹) молекул трис (2,2-бипиридин) рутения, адсорбированных из ацетонитрильного раствора на поверхности Ag-электродов, при возбуждении рассеяния излучениями Ar⁺ и Kr⁺-лазеров. Обсуждены изменения интенсивности линий КР адсорбента при вариации потенциала поверхности адсорбента и резонансным возбуждением КР молекул, адсорбированных на металлических электродах из неводных растворов электролитов. Показано, что при увеличении шероховатости подложки адсорбента в цикле окисления–восстановления величина относительной интенсивности КР адсорбента во 10⁵ раз выше интенсивности линий КР аналогичных молекул в растворе электролита.

537. Stacy A.H., Van Duyne R.P. / *Time resolved studies of electrochemical SERS: the pyridine (Cl⁻) Ag model system.* // *Time-Resolved Vibr. Spectrosc. New York e.a.*, 1983, P. 377–385.

Изучение электрохимического УПКР с временным разрешением: модельная система пиридин Cl⁻ Ag.

Получены спектры УПКР молекул пиридина и ионов Cl⁻, совместно адсорбированных из раствора электролита на поверхности (П) Ag-электрода, при возбуждении лазерной линией 647,1 нм. Исследована кинетика изменения интенсивности полос КР адсорбента при различных потенциалах П электрода. Предположено, что в цикле окисления-восстановления подложки происходит изменение микроструктуры П адсорбента и переориентация молекул адсорбента. Отмечено, что эффект усиления КР П адсорбента в значительной мере определяется наличием концентрации примесных ионов и подвижностью молекул адсорбента на подложке.

538. Suh J.S., Dilella D.P., Moskovits M. *SERS of colloidal metal systems: A two-dimensional phase equilibrium in p-aminobenzoic acid on silver.* / *Phys. Chem.*, 1983, v. 87, № 9, 1540 p.

Спектроскопия УПКР коллоидных металлических систем: равновесие в межфазном пространстве p-аминобензойной кислоты на Ag.

539. *SERS.* / Ed. Chang R.K., Furtak T.E. // Plenum Press, 1983. УПКР.

540. Takahashi M., Ito M. // *Chem. Phys. Lett.*, 1983, v. 103, P. 512–516.

541. Takahashi H., Umemura J., Takenaka T. / *Structural change of a surface-active azo dye on adsorption at the aqueous solution-carbon tetrachloride interface studies by resonance Raman spectra.* // *J. Phys. Chem.* 1983, 87, 5, 739 p. Структурные изменения поверхностно-активных азо-красителей, адсорбированных между фазами водного раствора и CCl₄.

542. Takenaka T. // *Kagaku no Ryoiki, Zokan*, 1983, v. 139, P. 91–105.

543. Takenaka T. // *Nippon Kinzoku, Gakkai Kaiho*, 1983, v. 29, № 9, P. 792–801.
544. Temperini M.L.A., Barreto W.J., Sala O. / The dependence of SERS on the vibrational mode exciting radiation and applied potential. // *Chem. Phys. Lett.*, 1983, v. 99, № 2, P. 148–152.
Зависимость параметров УПКР от типа колебания, частоты возбуждающего света и приложенного потенциала.
 Получены спектры УПКР ($500\text{--}1300\text{ см}^{-1}$) молекул 4-метилпиридина (I), адсорбированных на поверхности Ag-электродов, при возбуждении набором лазерных линий КР колебаний молекулы адсорбента с различными типами симметрии при изменении частоты возбуждающего света и потенциала электрода. Обнаружено, что интенсивность линий КР адсорбента резко меняется при увеличении потенциала от $-0,8$ до $-1,0$ В и практически постоянна при потенциале подложки в диапазоне от $-0,2$ до $-0,4$. Обсуждены возможные физические механизмы увеличения интенсивности линий КР адсорбированных молекул I. Предположено, что одним из механизмов, определяющих процесс УПКР в описанной системе, является резонансное возбуждение рассеяния в электронной полосе переноса заряда между подложкой и молекулами I реализующими набор ориентации относительно поверхности адсорбента.
545. Tomlin J.L., Walmsley D.G., Turner R.J., Brown N.M.D. / Test of short range effects in SERS: an elastic tunneling study of pyridine-metal interfaces. // *Surface. Sci.*, 1983, v. 127, № 2, 331 p.
Эффекты тестирования коротких областей в спектроскопии УПКР: изучение упругого туннелирования в пограничном слое пиридин-металл.
546. Tsang J.C., Avouris P., Kirtley J.R. Multichannel Raman spectroscopy of molecules on evaporated metal films. // *Chem. Phys. Lett.*, 1983, v. 94, № 2, 172 p.
Многоканальная спектроскопия КР молекул на металлических пленках, осажденных из газовой фазы.
547. Tsang J.C., Avouris P., Kirtley J.R. // *J. Elect. Spectrosc.*, 1983, v. 29, P. 343–348.
548. Tsang J.C., Avouris P., Kirtley J.R. / Raman spectroscopy of molecular monolayers without giant field enhancement. // *J. Chem. Phys.*, 1983, 79, 1, 493 p.
Спектроскопия КР молекулярных монослоев без гигантского усиления поля.
549. Ueba H. / Role of defect induced charge transfer excitation in SERS. // *Surface. Sci.*, 1983, v. 129, № 2–3, L 267–L270.
Роль возбуждения переноса заряда, индуцированного дефектами, в процессе УПКР.
 Проведен расчет величины комбинационной поляризуемости молекул, хемосорбированных на металлической поверхности. Предположено, что энергия виртуального состояния в процессе КР совпадает с энергией электронной полосы переноса заряда между дефектными центрами поверхности адсорбента и адсорбированными молекулами. Выполнена оценка относительного увеличения интенсивности линий КР адсорбента при резонансе частоты возбуждающего света с электронными полосами дефектных центров поверхности адсорбента континуумом энергетических состояний металлической подложки. Показано, что интенсивность линий РКР в системе дискретных полос поглощения в $\sim 10^3$ раз выше, нежели при возбуждении КР в континууме энергетических состояний адсорбента. Сделан вывод, что наблюдаемый эффект УПКР пиридина адсорбированных на поверхности Ni, Pt и PoI не связан с возбуждением плазменных колебаний подложки и определяется резонансом частоты возбуждающего света с электронными полосами дефектных центров поверхности адсорбента.
550. Ueba H. / Theory of Raman scattering from molecules adsorbed at semiconductor surfaces. // *Surface. Sci.*, 1983, v. 131, № 213, 328 p.
Теория КР молекул, адсорбированных на полупроводниковых поверхностях.
551. Ueba H. / Theory of charge transfer excitation in SERS, // *Surface. Sci.*, 1983, v. 131, № 2–3, 347 p.
Теория возбуждения переноса заряда в УПКР.
552. Ueba H. / Complement to theory of Raman scattering from adsorbed molecule on semiconductor. // *Surface. Sci.*, 1983, v. 133, № 1, L 432.
Дополнение к теории КР адсорбированных молекул на полупроводниках.
553. Ueba H. // *Kagaku no Ruoiki, Zokan*, // 1983, v. 139, P. 107–118.
554. Van Duyne R.P., Haushalter J.P. / SERRSp of adsorbates semiconductor electrode surface: tris (bipyridine) Ruthenium (II) adsorbed on silver-modified n-GaAs (100). // *J. Phys. Chem.*, 1983, v. 87, № 16, P. 2989–3003.
Спектроскопия УПКР адсорбентов на поверхности полупроводниковых электродов: три (бипиридин) рутений, адсорбированный на поверхности n-GaAs(100), модифицированной Ag.

Получены спектры РКР ($100\text{--}1900\text{ см}^{-1}$) молекул три (бипиридин) рутений (I), адсорбированных из ацетонитрильного раствора на поверхности электродов $n\text{-GaAs (100)}$, покрытой ~ 100 слоями металлического Ag, при возбуждении рассеяния лазерной линией $\lambda=457,9\text{ нм}$ мощностью $0,1\text{ Вт}$. Исследованы циклические вольтамперные характеристики изученных образцов, и выполнен электронографический анализ поверхности электродов с адсорбированными молекулами. Показано, что общее число молекул (I) на поверхности электрода не превышает монослоя. Идентифицированы колебания поверхностных углеродных структур в описанной системе. Обсуждены возможные механизмы УПКР I на поверхности полупроводниковых электродов, модифицированной атомами Ag.

555. Van Duyne R.P., Janik C.M. / **Molecular generality of SERSp: Application to the study of surface resonance Raman-enhanced complexes of iron (II) with 1, 10-phenanthroline on silver and iron.** // *J. Electrochem. Soc.*, 1983, v. 130, № 12, P. 2320–2323.

Молекулярный аспект УПКР: приложение к изучению УПКР комплексов Fe(II) с 1,10-фенантролином на Ag и Fe.

Изучено УПКР комплексов железа II с 1,10-фенантролином Fe(phen)_3^{2+} , адсорбированных на Ag и Fe. С помощью измерения зависимости интенсивности КР от потенциала подложки доказана принадлежность сигнала КР адсорбированным молекулам. Спектр КР на поверхности железа получен путем сочетания УПКР (величина усиления оценена, как $< 10^3$). Отмечено, что полученный результат может иметь практическое значение для изучения коррозии металлов во влажной среде.

556. Von Raben K.V., Dorain P.B., Chen T.T., Chang R.K. / **NO_2^- and NO_3^- formation on oxygenated Ag surfaces exposed to nitrogen oxide gases: a SERS study.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1983, v. 95, № 3, 269 p.

Образование NO_2^- и NO_3^- на поверхности oxygenated Ag подвергнутой действию газообразной окиси азота: изучение УПКР.

557. Watanabe T. // *Nippon Shashim Gakkaishi*, 1983, v. 46, № 4, P. 290–298.

558. Watanabe T., Kawanami O., Honda K., Pettinger B. **Evidence for surface AgT complexes: as the SERS-active sites on Ag electrodes.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1983, v. 102, № 6, 565 p.

Свидетельство поверхностных AgT комплексов: УПКР-активные места на Ag-электродах.

559. Watanabe T., Kawanami O., Honda K., Pettinger B. // *Chem. Phys. Lett.*, 1983, v. 102, P. 565–570.

560. Watanabe T., Yanagihara N., Honda K., Pettinger B., Moerl L. **Effects of underpotentially deposited Tl and Pb submonolayers on the SERS from pyridine at Ag electrodes.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1983, v. 96, № 6, P. 649–655.

Влияние субмонослоев Tl и Pb, нанесенных при недопряжении на поверхность Ag-электродов, на процесс УПКР, адсорбированных молекул пиридина.

Получены спектры КР молекул пиридина I, адсорбированных на поликристаллической поверхности чистых Ag-электродов на поверхности электродов, содержащей напыленные пленки Tl и Pb, при возбуждении лазерной линией $488,0\text{ нм}$ мощностью $0,1\text{ Вт}$. Установлены корреляции Tl и Pb и потенциалом Ag-электрода. Обнаружено, что при нанесении атомов Tl на поверхность электрода и покрывающих $\sim 3\%$ этой поверхности, эффект УПКР адсорбированных молекул I практически отсутствует, причем удаление атомов Tl с поверхности подложки не сопровождается увеличением интенсивности линий КР адсорбента. Предположено, что эффект УПКР реализуется только для части молекул I, адсорбированных на специфических центрах поверхности Ag-электрода, которые блокируются атомами Tl и разрушаются при десорбции атомов.

561. Weaver M.J., Barz F., Gordon J.G., Philpott M.R. / **SERSp of electrochemically characterized interfaces: potential dependence of Raman spectra for thiocyanate at silver electrodes.** // *Surface. Sci.*, 1983, v. 125, № 2, 409 p.

Спектроскопия УПКР при электрохимической характеристизации границ раздела: зависимость спектров КР для тиоцианата от потенциала Ag-электрода.

562. Weitz D.A., Garoff S., Gersten J.I., Nitzan A. / **The enhancement of Raman scattering, resonance Raman scattering, and fluorescence from molecules adsorbed on a rough silver surface.** // *J. Chem. Phys.*, 1983, v. 78, № 9, P. 5324–5338.

УПКР, РКР и флуоресценция молекул, адсорбированных на шероховатой Ag-поверхности.

Исследованы спектры вторичного свечения некоторых органических молекул (п-нитробензоат, красители) адсорбированных на поверхности плавленого кварца, покрытой тонкой пленкой Ag (толщина 5 нм). Покрытие занимало $30\text{--}40\%$ площади и состояло из круглых островков диаметрами $\sim 20\text{ нм}$. В спектрах поглощения пленок наблюдается максимум при 400 нм , обусловленный возбуждением поверхностных плазмонов в островках Ag. Установлено, что для адсорбированных молекул, возбуждаемых вне резонанса с собственным электронным погло-

щением, увеличение сечения КР по сравнению с растворами достигает 10^5 . Для резонансного рассеяния сечение увеличивается в 10^3 раз. Интенсивность флуоресценции с малым квантовым входом увеличивается примерно в 10 раз, в случае большого квантового выхода может наблюдаться изменение флуоресценции. Представлена теория свечения, описывающая увеличение интенсивности свечения в результате концентрации электромагнитной энергии поверхностными плазмонами Ag и тушение свечения за счет передачи электронной энергии молекул плазмонам.

563. Weitz D.A., Garoff S., Gersten J.I., Nitzan A. // *J. Elect. Spectrosc.*, 1983, v. 29, P. 363–370.

564. Willis R.F., Lucas A.A., Mahan G.D. / *Vibrational properties of adsorbed molecules.* // *Chem. Phys Solid Surface and Heterogeneous Catal.* v. 2, Amsterdam e.a., 1983, P. 59–163.

Колебательные свойства адсорбированных молекул.

Обзор работ по спектроскопии ИК-поглощения, КР и неупругого рассеяния электронов для молекул, адсорбированных на поверхностях твердых тел. Обсуждены изменения правил отбора для колебательных спектров молекул при адсорбции вследствие искажения равновесной структуры молекул в системе «адсорбент-адсорбер». Показано, что интенсивности и частоты линий в колебательных спектрах адсорбированных молекул зависят от типа связи между этими молекулами и подложкой. Рассмотрены типы центров адсорбции на диэлектрических и металлических поверхностях. Проведен теоретический расчет изменения поляризуемости связей молекул вследствие перераспределения электронной плотности при хемисорбции. Установлено, что данные колебательных спектров могут быть использованы для оценки меры упорядоченности расположения адсорбированных молекул на поверхности и типа поверхностных комплексов, образующихся между адсорбером и подложкой.

565. Wokaun A., Lutz H.-P., King A.P. / *Distance dependence of surface enhanced luminescence.* // *Surface Stud. Lasers. Proc. Int. Conf., Mauterndorf, March 9–11, 1983. Berlin e.o., 1983., 1983, P. 86–89.*

Зависимость усиленной поверхностью люминесценции от расстояния.

Исследована зависимость интенсивности люминесценции и КР молекул фуксина, покрытых слоем окиси кремния, и адсорбированных на поверхности частиц Ag от расстояния между молекулами адсорбера и металлической подложкой. Показано, что при увеличении толщины промежуточного слоя интенсивность люминесценции адсорбера возрастает и достигает максимального значения при толщине слоя окиси кремния $d = 25 \text{ \AA}$, тогда как интенсивность линии КР 1520 см^{-1} адсорбера монотонно уменьшается с ростом толщины слоя. Изложены физические основы явления усиления поверхностью люминесценции адсорбированных молекул. Показано, что зарегистрированное увеличение интенсивности люминесценции адсорбера в ~ 200 раз удовлетворительно описывается в рамках модели возбуждения плазменных колебаний металлического адсорбента.

566. Wood T.H. / *Reply to "Comment on Role of atomic-Scale roughness in SERS".* // *Phys. Rev. B.*, 1983 v. 27, № 8, 5137 p. Ответ к замечанию о роли размеров атомной шероховатости в УПКР.

567. Yamada H., Yamamoto Y. / *SERS of chemisorbed species on various kinds of metals and semiconductors.* // *Surface Sci.*, 1983, v. 134, № 1, P. 71–90.

УПКР различных хемосорберов на различных типах металлов и полупроводников.

568. Yamada H., Tani N., Yamamoto Y. // *J. Elect. Spectrosc.*, 1983, v. 30, P. 13–18.

569. Yamashita M., Tsuji M. / *Simple theory for surface-plasmon-polariton resonance on sinusoidal metal surface: application to SERS.* // *J. Phys. Soc. Jap.*, 1983, v. 52, № 7, 2462 p.

Несложная теория для поверхностных плазмон-поляритонных резонансов на синусоидальной металлической поверхности: применение к УПКР.

570. Баранов А.В., Бобович Я.С., Денисов В.Н., Петров В.И., Подобедов В.Б. / *Гигантское гиперКР высших порядков и симметрия рассеивающих центров.* // *Опт. и спектр.*, 1984, т. 56, № 4, С. 580–582.

571. Баранов А.В., Бобович Я.С., Петров В.И. / *Сенсибилизированная люминесценция частиц коллоидного Ag при двухфотонном возбуждении.* // *Опт. и спектр.*, 1984, т. 56, № 1, С. 3–5.

572. Бобров А.В., Гасс А.Н., Капуста О.И., Омеляновская Н.М. / *УПКР этилена, адсорбированного на Ag.* // *Физ. тверд. тела*, 1984, т. 26, №2, С. 341–344.

Изучены спектры КР этилена, адсорбированного на напыленных в сверхвысоком вакууме пленках Ag с массовой толщиной от 5 до $2500 \text{ \AA}$. Напыление и эксперимент проводились при температуре $\sim 120 \text{ }^\circ\text{K}$. В спектрах наблюдались линии КР на частотах 963 , 1326 и 1582 см^{-1} , а также на порядок более слабые линии при 2970 и 300 см^{-1} . Интенсивность наиболее сильных линий как функция толщины d пленки Ag выходит на насыщение при $d \sim 100\text{--}150 \text{ \AA}$. При этом для пленок $d \sim 30 \text{ \AA}$ интенсивность меньше максимальной в 3–4 раза. При изучении зависимости

интенсивности линий от величины покрытия поверхности этиленом насыщение достигается при $\sim 0,2$ монослоя, а наиболее значительный рост при $< 0,1$ монослоя. Полученные результаты согласуются с допущением о наличии некоторых «активных» центров, которые занимают $\sim 20\%$ площади адсорбента.

573. Ипатов И.П., Кособукин В.А. / Эффект усиления рассеяния света молекулами, адсорбированными на поверхности металлов. // *Вопр. физ. полупроводников. Докл. 11 Зимн. шк. ФТИ, 22 февр.-марта, 1984. Л., 1984, С. 60–133.*

574. Кособукин В.А. / Гигантское рассеяние света молекулами, адсорбированными на поверхности металла. // *Изв. АН. СССР. Сер. Физ. 1984, т. 48, № 7, С. 1281–1288.*

Обзор работ, посвященных явлению усиления (до 5–6 порядков) сечения КР света молекулами вблизи поверхности металла или границы раздела сред. Обсуждаются электрохимический и молекулярный механизм усиления.

575. Крейгтон Д. / Спектроскопия КР света адсорбентами на поверхности металлов. // *Физика поверхности: колебательная спектроскопия адсорбентов. Под редакцией Уиллиса Р. М. Мир. 1984, С. 196–220.*

576. Полуботко А.Н. / Теория УПКРС молекулами, адсорбированными на поверхности металлов. // *ФТИ АН СССР. Препринт, 1984, № 882, 21 с.*

Показано, что причиной УПКР является поверхностные поля, появляющиеся на шероховатых поверхностях и ведущее себя сингулярным образом в окрестности изломов поверхности. Результат объясняет порядок величины усиления, высокие, поляризационные, частотные и ориентационные зависимости УПКР, зависимость его от сорта металлической подложки. Предложенный механизм явления причиной усиления генерации 2-ой гармоники, фотоэмиссии и поглощения.

577. Трухин М.И. / Методы генерирования кластеров Ag. // *ЛИЯФ, Препринт, 1984, № 957, 51 с.*

578. Трухин М.И. / Методы спектроскопии кластеров и субмикроскопических структур Ag. // *ЛИЯФ, Препринт, 1984, № 965, 66 с.*

579. Ченг Р., Фуртак Т. / УПКР. // *Пер. под ред. Аграновича В.М., М., Мир. 1984.*

580. Abrantes L.M., Fleischmann M., Hill I.R., Peter L.M., Mengoli M., Zotti G. // *J. Electroanal. Chem., 1984, v. 164, № 1, P. 177–187.*

581. Agarwal G.S., Jha S.S., Oneil S.V. / Line shifts of vibrational modes of adsorbed molecules in SERS. // *Proc. 9 Int. Conf. Raman Spectrosc. Tokyo, Aug. 27 Sept. 1, 1984. Tokyo, 1984, P. 542–543.*

Сдвиги линий, отвечающих колебательным модам адсорбированных молекул в спектрах УПКР.

Двух осцилляционная модель УПКР, предложенная авторами, применена для вычисления формы линий КР молекул, адсорбированных на поверхности металлов. Получено выражение для электромагнитного компонента волны на частоте КР, поляризованной перпендикулярно к поверхности адсорбента. Показано, что сдвиг и ширина линии в спектре КР адсорбента описывается реальной и мнимой частями тензора Грина $G(\omega)$, соответственно, для замкнутой системы «адсорбент-адсорбер». Отмечено, что численные оценки величины $G(\omega)$ возможны для металлической поверхности в виде сферы с заданным радиусом. Установлено, что смещение частоты колебания молекул при адсорбции в такой модели зависит от величины радиуса сферической поверхности адсорбента и равновесного расстояния между адсорбированной молекулой и поверхностью адсорбента. Рассчитаны контуры линий КР и величины изменения частот колебаний молекул пиридина и СО при их адсорбции на поверхности Ag.

582. Arya K., Zeyher R. // *Top. Appl. Phys., 1984, v. 54, P. 419–462.*

583. Bates C.W., Jr. // *Appl. Phys. Lett., 1984, v. 45, P. 1058–1059.*

584. Bachackashvili A., Katz B., Priel Z., Efrima S. / SERS of azo dyes. // *J. Phys. Chem., 1984, v. 88, № 25, P. 6185–6190.*

УПКР азокрасителей.
Получены спектры КР ($900-1700\text{ см}^{-1}$) водных растворов молекул пяти азо-красителей (АК) и молекул АК, адсорбированных совместно с молекулами пиридина на поверхности частиц золя Ag, при возбуждении набором линий аргонового лазера. Обсуждены изменения интенсивности линий КР адсорбированных молекул АК при вариации частоты возбуждающего света. Показано, что степень увеличения интенсивности КР молекул АК при адсорбции существенно меньше, чем у молекул пиридина. Обнаружено, что интенсивность КР адсорбированных молекул АК зависит от условий возбуждения и достигает минимальных значений при точном резонансе частот возбуждающего света и максимумов полос электронного поглощения адсорбента. Обсуждена корреляция между интенсивностью КР и мерой подавления флуоресцентного фона в спектрах АК при их адсорбции на металлической поверхности.

585. Billman J., Otto A. / Charge transfer between adsorbed cyanide and silver probed by SERS. // *Surface Sci.*, 1984, v. 138, № 1, P. 1–25.

Анализ переноса заряда между адсорбированными цианидными группами и Ag методом УПКР.

Показаны спектры УПКР ($50\text{--}2200\text{ см}^{-1}$) цианидных групп, адсорбированных из р-ра электролита на поверхности металлического Ag, при возбуждении набором лазерных линий в диапазоне 457,9–676,1 нм. Обсуждены вариации интенсивности линий КР адсорбера при изменении потенциала поверхности металлической подложки. Развита модель динамического переноса заряда в системе «адсорбент-адсорбер» и РКР в электронной полосе переноса заряда. Предположено, что наблюдаемое смещение линий КР адсорбера при изменении потенциала подложки определяется слабым статистическим переносом заряда между 5-орбиталью атомов CN⁻ и поверхностью адсорбента. Сделан вывод о стабилизации прочных цианидных комплексов Ag на поверхности изученного адсорбента.

586. Burstein E. / Raman scattering by molecules adsorbed on metals. // *Proc. 9 Int. Conf. Raman Spectr. Tokyo, Aug. 27-Sept. 1, Tokyo, 1984*, P. 548–549.

КР молекул, адсорбированных на металлах.

Проведен теоретический анализ явления УПКР молекул, адсорбированных на металлических подложках. Предположено, что при физической сорбции молекул на поверхности адсорбента возникают комплексы, которые могут быть охарактеризованы на основании наблюдаемых электронных полос переноса заряда между подложкой и молекулами адсорбера. Отмечено, что возникающее уширение собственных электронных полос поглощения молекул при адсорбции обусловлено частичным перекрытием этих полос с полосами поглощения поверхностных плазмонов металлической подложки, а также существенным уменьшением времени жизни электронно-возбужденных состояний молекул в составе комплексов на поверхности адсорбента. Показано, что разделение вкладов различных физических механизмов в интенсивность излучения УПКР и оценка параметров электронных состояний адсорбера возможны путем расчета профилей возбуждения линий КР адсорбированных молекул.

587. Busby C.C. / Voltage induced intensity changes in surface Raman bands from a 2-chromophore probe, 4-benzil pyridine adsorbed on roughened silver electrodes and their variation with excitation frequency. // *Surface Sci.*, 1984, v. 140, № 2, P. 294–296.

Изменение интенсивности линий УПКР хромофорных групп адсорбированных молекул 4-бензил-пиридина на шероховатой поверхности электрода при вариации потенциала электрода и их зависимость от частоты возбуждающего света.

Исследованы спектры КР молекул 4-бензил пиридина (1), адсорбированных из водного раствора электролита на шероховатой поверхности Ag-электрода, при возбуждении лазерными линиями 514,5 нм и 647,1 нм. Обсуждены вариации интенсивностей линий КР адсорбера в цикле окисления-восстановления подложки с заданной шероховатостью поверхности. Обнаружено, что максимумы интенсивности линий КР адсорбированных молекул (1) для различных длин волн возбуждающего света достигаются при различных потенциалах поверхности адсорбента. Проведено сопоставление спектров КР адсорбированных молекул (1), пиридина и пиколинов. Предположено, что наблюдаемые вариации интенсивности линий КР адсорбированных молекул (1) определяются мерой переноса заряда между адсорбером и подложкой при различных потенциалах электрода и условия резонансного возбуждения КР в электронной полосе поглощения комплексов с переносом заряда на поверхности электрода.

588. Busby C.C. // *J. Electroanal. Chem.*, 1984, v. 162, P. 251–262.

589. Campion A. // *Comments Solid State Phys.*, 1984, v. 11, № 3, P. 107–123.

590. Celii F.G., Casassa M.P., Janda K.C. / Photodesorption of weakly bound molecules. // *Surface Sci.*, 1984, v. 141, № 1, P. 169–190.

Фото-десорбция слабосвязанных молекул.

Представлена модель колебательной фото-десорбции слабосвязанных молекул, адсорбированных на поверхности твердых тел. Показано, что однофотонное приближение хорошо описывает процесс фото-десорбции. Фото-десорбция возникает в случае, если сила связи адсорбера меньше энергии адсорбированного фотона. Получено аналитическое выражение для зависимости степени покрытия поверхности от параметров лазерного пучка и свойств молекул. Рассмотрены экспериментальные системы для реализации эффекта фото-десорбции с применением CO₂-лазера и лазера, основанного на F-центрах.

591. Chambers J.A., Buck R.P. / SERRSp of highly fluorescent complexes. // *J. Raman Spectr.*, 1984, v. 15, № 5, P. 350–353.

Спектроскопия УПКР сильно флуоресцирующих комплексов.

В области $400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ получены спектры УПКР ряда соединений с сильно флуоресцирующими (квантовый выход ≈ 1) комплексами рутения (П) (R) с 2,2-бипиридином (В) и 1,10-фенантролином (Р) (серия комплексов RB_3 , RB_2P , RBP_2 и RP_3), адсорбированных на Ag-электродах. Обсуждены систематические изменения интенсивностей полос в спектре УПКР в этой серии комплексов и влияние приложенного электрического потенциала ($-1,0\text{--}0\text{В}$) в спектры УПКР. Показано, что качественная информация о соотношении числа лигандов каждого типа может быть извлечена из относительных интенсивностей линий в спектре УПКР. Никаких существенных ориентационных изменений для исследованных комплексов не обнаружено в экспериментах по зависимости спектров УПКР от величины приложенного электрического потенциала.

592. Chambers J.A., Buck R.P. / *SERSp of ruthenium-pyridyl complex at copper electrodes.* // *J. Raman Spectr.*, 1984, v. 15, № 3, P. 160–164.

Спектроскопия УПКР комплексов пиридина с рутением на Cu-электродах.

Исследованы спектры КР ($1000\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул 2,2'-бипиридина и комплексов пиридина, поливинилпиридина и бипиридина с рутением, адсорбированных из водного раствора электролита на поверхности Cu-электрода, при возбуждении набором лазерных линий в диапазоне $457,9\text{--}595\text{ нм}$. Обсуждены вариации интенсивности линий КР адсорбированных комплексов при изменении потенциала электрода от $-0,2$ до -1 В . Построены профили возбуждения линий КР адсорбированных комплексов. Обнаружены существенные различия вариаций интенсивности линий КР перечисленных комплексов при изменении потенциала на электродах Cu и Ag. Отмечено, что эффект УПКР адсорбированных комплексов Ru проявляется только при длинноволновом ($\lambda > 514,5\text{ нм}$) возбуждении спектров. Сделан вывод, что изученные комплексы образуют прочные связи с атомами Cu-поверхности адсорбента посредством бипиридиновых колец.

593. Chang H., Hwang K.C. / *The behavior of pyridine, pyridinium ion, and pyridinium halide on a Ag electrode and their SERS spectra.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, v. 106, № 22, P. 6596–6592.

Поведение пиридина, пиридиниум-иона и галогенида пиридиния на Ag-электроде и их спектры УПКР.

Исследованы спектры КР ($200\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, адсорбированных из водного раствора электролита на поверхности Ag-электродов, при возбуждении излучением Ag-лазера. Обсуждены изменения интенсивности линий КР адсорбента при вариации потенциала электрода, изменение кислотности электролита и растворении в электролите ионов Cl^- , Br^- и I^- . Предположено, что в основном и нейтральном растворах электролита на поверхности электрода стабилизируются молекулы пиридина, причем ионы пиридиниума из кислого раствора электролита также осаждаются на поверхность адсорбента в виде нейтральных молекул. Установлено, что при совместной адсорбции на поверхности электрода ионов галогенидов и пиридиниума образуются соли галогенидов пиридиния которые разлагаются при изменении потенциала электрода, соответствующем диффузии ионов галогенидов в раствор электролита.

594. Chang H., Laube B.L. // *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 1984, v. 12, № 1, P. 1–73.

595. Chen T.T., Owen J.F., Chang R.K. / *Cation-induced superequivalent adsorption of Cl^- ions: temporal and potential evolution of SERS.* // *Dyn Surfaces Proc. 17 Jerusalem Symp.*, 30 Apr.-3 May, 1984, Dordrecht e.a., 1984, P. 365–378.
Катион-индуцированная супер-эквивалентная адсорбция ионов Cl^- : временное и потенциальное изменение УПКР.

Интенсивность I линий (Λ_n) УПКР отвечающих валентным колебаниям $\text{Ag}^0\text{--Cl}^- \sim 240\text{ см}^{-1}$, O--H воды $\sim 3400\text{ см}^{-1}$ и Λ_n пиридина (1) $\sim 3070\text{ см}^{-1}$, на Ag –Э в $0,1\text{ Н NaCl} + 0,5\text{ М (1)}$ медленно (в течение минут изменяются после быстрого добавления (БД) $1\text{ м MCl} + 0,05\text{ М(1)}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) при $E = -0,1\text{ В}$ (насыщ.к.э.). Рост I Λ_n 240 и 3400 см^{-1} во времени выше в случае БД K^+ , Rb^+ и Cs^+ , чем Li^+ и Na^+ . I Λ_n 3700 см^{-1} растет в случае БД Li^+ и Na^+ и падает после БД K^+ , Rb^+ и Cs^+ . С изменением E от $-0,1$ до $-0,7\text{ В}$ I Λ_n 240 см^{-1} падает из-за десорбции Cl^- , I Λ_n 3700 см^{-1} продолжает расти в растворах Li^+ и Na^+ и падает в растворах K^+ , Rb^+ и Cs^+ , а I Λ_n 3700 см^{-1} растет в растворах Li^+ и Na^+ и проходит через минимум при $E = -0,4\text{ В}$ в растворах K^+ , Rb^+ и Cs^+ . Сделан вывод, что специфически адсорбирующиеся ионы K^+ , Rb^+ и Cs^+ , входя в плотную часть двойного слоя вытесняют (1) и способствуют сверхэквивалентной адсорбции ионов Cl^- и координированной с ним воды, что ведет к соответствующим изменениям I УПКР. Изучены спектры УПКР ионов Cl^- , молекул пиридина и H_2O , адсорбированных из водного раствора электролита на поверхности Ag-электрода, при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Обсуждены вариации интенсивности линий КР адсорбента при изменении потенциала подложки и при растворении в электролите хлоридов Li , Na , K , Rb и Cs . Изучена кинетика изменения интенсивности линий КР адсорбента. Обнаружено,

что наблюдаемые вариации интенсивности линий КР адсорбера во времени при изменении концентрации солей в растворе электролита или потенциала подложки могут быть интерпретированы с учетом внедрения катионов Cs, Rb и K во внутренние слои системы адсорбент-адсорбер с последующей ассоциацией на центрах адсорбции или изменением пространственного расположения молекул адсорбера.

596. Chen T.T., Chang R.K., Laube B.L. / **Detection of interfacial hydroxyl ions (OH^- and OD^-) on Ag electrodes by SERS.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 108, № 1, P. 39–44.

Регистрация ионов (OH^- и OD^-) на границе раздела Ag-электродов с электролитом методом УПКР.

Исследованы спектры КР ($3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$) ионов OH^- и OD^- в водном растворе электролита и аналогичных ионов, адсорбированных на поверхности Ag-электродов, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм и оптической многоканальной регистрации спектров. Обсуждены изменения интенсивности линий КР адсорбера при вариации потенциала поверхности электрода, изменении числа ионов в электролите при растворении KOH или KCl, а также при электрохимическом способе получения ионов OH^- и молекул H_2 на поверхности электрода. Отмечено, что линия КР адсорбированных ионов является дублетной. Предположено, что ионы OH^- (OD^-) ориентированы на поверхности электрода с образованием связей через атомы O или протоны, причем в последнем случае атомы O образуют непрочные связи с гидратированными катионами K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в растворе электролита.

597. Chen T.T., Von Raben K.U., Murphy D.V., Chang R.K., Laube B.L. / **SERS and secondharmonic generation from CN^- complexes and SO_4^{2-} on Ag electrodes during oxidation-reduction cycles.** // *Surface Sci.*, 1984, v. 143, № 2–3, P. 369–390.

УПКР и ГВГ в слоях адсорбированных комплексов CN^- и SO_4^{2-} на поверхности Ag-электродов в процессе циклов окисления-восстановления.

Изучено УПКР комплексов ионов CN^- и SO_4^{2-} , адсорбированных из раствора электролита на поверхность Ag-электрода, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм, а также генерации 2-ой гармоники излучения лазера на АИГ:Nd³⁺ ($\lambda = 1,06\text{ мкм}$, $\Delta t = 15\text{ нс}$, $P \sim 1,4\text{ мДж}$) в приповерхностном слое адсорбента. Обсуждены изменения интенсивности линий КР и излучения 2-ой гармоники в процессе окисления-восстановления поверхности электрода. Показано, что эффективность генерации 2-ой гармоники в изученной системе зависит от состава электролита. Отмечено, что при величине pH электролита > 7 на поверхности электрода происходит образование слоя молекул Ag_2O , вследствие чего интенсивность генерации 2-ой гармоники резко уменьшается. Установлено, что максимальная интенсивность линий КР адсорбера соответствует режиму адсорбции ионов на адатомах Ag^0 поверхности электрода. Сделан вывод, что интенсивность КР адсорбера зависит от эффективности переноса заряда между комплексами ионов и металлической подложкой.

598. Chen T.T., Smith K.E., Owen J.F., Chang R.K. / **The metal cation effect on the SERS of interfacial D_2O and H_2O .** // *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 108, № 1, P. 32–38.

Влияние катиона металла на процесс УПКР молекул D_2O и H_2O на границе раздела электрода и электролита.

Исследованы спектры КР ($2000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) молекул H_2O и D_2O в составе сольватной оболочки анионов X^- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), адсорбированных из раствора электролита на поверхности Ag-электродов, при возбуждении рассеяния лазерной линией 514,5 нм и оптической многоканальной регистрации спектров. Отмечены изменения интенсивности и контура линий КР изученных молекул при вариации потенциала подложки, концентрации ионов X^- в растворе электролита и введении в электролит катионов металлов M ($M = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}, \text{Li}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$). Обнаружено, что изменения параметров линий КР валентных колебаний связей O–H и O–D коррелируют с величиной энергии гидратации ионов M в растворе электролита. Сделан вывод о различии эффекта ориентации молекул H_2O и D_2O на границе раздела электрод–электролит под действием катионов с малой (Cs^+ , Rb^+ , K^+) и большой энергией гидратации.

599. Chew H., Wang D.S., Kerker M. / **Surface enhancement of coherent antistokes Raman scattering by colloidal spheres.** // *Opt. Soc. Am. (B)*, 1984, v. 1, № 1, 56 p.

Поверхностное усиление когерентного антистоксового КР коллоидными сферами.

600. Chou Y.C., Liang N.T. / **SERS from tetracyanoethylene deposited on thin Ag films and charge transfer effect.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 106, № 5, P. 472–476.

УПКР тетрацианэтилена, нанесенного на тонкие пленки Ag, и эффекты переноса заряда.

Получены спектры КР ($200\text{--}2350\text{ см}^{-1}$) молекул тетрацианэтилена (1), адсорбированных на поверхности шероховатых пленок Ag толщиной $\sim 50\text{ Å}$ при возбуждении набором лазерных линий в диапазоне 457,9–514,5 нм. Вы-

полнено сопоставление колебательных спектров нейтральных изолированных молекул (1), анионов и адсорбированных молекул. Проведен колебательный анализ спектров (1) в системе «адсорбент-адсорбер». Предположено, что молекулы (1), локализованные на поверхности тонких пленок Ag, образуют комплексы с переносом заряда с участием атомов Ag. Выполнена оценка увеличения интенсивности линий КР адсорбированных молекул (1) вследствие перераспределения заряда и изменения положения энергетических уровней при образовании комплексов и реализацией резонансного возбуждения КР в системе «адсорбент-адсорбер», а также по механизму возбуждения плазменных колебаний в металлической подложке.

601. Chou Y.C., Liang N.T., Pan R.L., Kuo C.S., Chen T.T. / **The effect of protonation on the SERS from ATP molecules adsorbed on the Ag electrode.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 137, № 4, P. 386–390.

Влияние протонирования на УПКР молекулами АТР, адсорбированными на Ag-электрод.

Получены спектры КР (600–1600) см^{-1} молекулы аденозин 5'-трифосфата. Предположено, что изменения частот линий КР адсорбера при переходе от нейтрального к кислому раствору связано с локализацией р-электронной плотности на адениновом фрагменте этих молекул вследствие их протонирования.

602. Cooney R.P., Mernagh T.P. / **The chemical origins of SERS effects: a review of laser microzone damage.** // *J. Electroanal. Chem.*, 1984, v. 168, № 1–2, P. 67–90.

Химическое происхождение эффекта УПКР: обзрение лазерных микроразностных повреждений.

603. Copeland R.A., Fodor S.P.A., Spiro T.G. / **SERS spectra of an active flavo enzyme. Glucose oxidase and riboflavin binding protein on silver particles.** // *Am. Chem. Soc.*, 1984, v. 106, № 13, P. 3872–3874.

Спектры УПКР активного флавофермента. Глюкозидаза и белок, связывающий рибофлавин, на частицах Ag.

Получены спектры КР глюкозидазы и белка, связывающего рибофлавин, адсорбированных на мелких частицах Ag. Спектры сопоставлены со спектрами РКР флавина в отсутствие Ag. Установлено значительное усиление КР при адсорбции молекул на Ag-частицах без существенного изменения активности фермента. Показано, что при увеличении концентрации молекул эффект усиления достигает предельного значения, а дальнейшее увеличение концентрации приводит лишь к росту фонового свечения, обусловленного люминесценцией. Предположено, что предельная величина эффекта обусловлена конечным числом молекул, которые могут быть адсорбированы на одной Ag частице.

604. Corn R.M., Philpott M.R. / **The interpretation of very low frequency Raman scattering from roughened silver electrode: Clusters, cavities, or complexes ?** // *J. Chem. Phys.*, 1984, v. 81, № 9, P. 4138–4142.

Интерпретация низкочастотного КР на шероховатых Ag-электродах: кластеры, полости или комплексы ?

Получены спектры КР (3–20 см^{-1}) молекул пиридина, адсорбированных из водного раствора электролита на шероховатой поверхности Ag-электродов при возбуждении излучением криптонового лазера. Обсуждены вариации интенсивности стоксовой и антистоксовой линий КР колебания с частотой 5–8 см^{-1} пиридина при изменении потенциала электрода. Показано, что параметры линий КР адсорбера зависят от химического состава раствора электролита. Установлено, что наблюдаемые изменения интенсивности линий КР адсорбированных молекул пиридина не могут быть полностью интерпретированы в рамках электромагнитной теории возбуждения плазменных колебаний металлической подложки. Сделан вывод, о необходимости учета переноса заряда в комплексах адатомов с участием молекул пиридина на поверхности электрода для описания НЧ-спектров КР адсорбированных молекул.

605. Corn R.M., Philpott M.R. / **Surface plasmon-enhanced Raman scattering at thin silver films.** // *J. Chem. Phys.*, 1984, v. 80, № 10, P. 5245–5249.

КР на поверхности тонких пленок Ag, усиленное участием поверхностных плазмонов.

Предложен новый способ исследования спектров КР тонких молекулярных слоев, адсорбированных на металлических поверхностях. Сущность метода заключается в том, что на колебаниях рассеивается не свет, а поверхностные плазмоны, возбуждаемые в металлической пленке. Для возбуждения плазмонов может быть использована призма полного внутреннего отражения. В отличие от других типов поверхностного рассеяния объектом детектирования являются также поверхностные плазмоны, возникающие после рассеяния первичных плазмонов на колебаниях и имеющие, как следствие, меньшую энергию. Регистрация этих плазмонов производится с помощью той же самой призмы, причем угол выхода, под которым наблюдается излучение рассеянных плазмонов, однозначно определяется их энергией. Предложенный метод использован для получения спектров КР n-гексана, CCl_4 и лентгмюровских пленок (10 монослоев) арахида кадмия. В качестве призмы использован полуцилиндр из стекла с высоким показателем преломления ($n = 1,89$ на длине волны возбуждающего Kr^+ -лазера 530,9 нм). Плоская поверхность призмы

была покрыта тонкой пленкой Ag толщиной 45 нм и находилась в контакте с исследуемым веществом. Полученные спектры находятся в хорошем согласии с обычными спектрами КР объемных образцов.

606. Cotton T.M., Vavra M. / **Simultaneous Raman and cyclic voltammetry study of the redox behavior of 4,4'-bipyridine on silver.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 106, № 6, P. 491–497.

Одновременное изучение окислительно-восстановительной реакции 4,4'-бипиридина на Ag методами КР света и циклической вольтамметрии.

Изучены спектры КР ($1000\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) молекул 4,4-бипиридина (1), адсорбированных из раствора электролита на Ag-электродах при возбуждении излучением Ar-лазера в оптической многоканальной регистрации спектров (1). Обсуждены изменения интенсивности линий КР адсорбента при вариации потенциала электрода. Отмечено образование комплексов Ag с (1) в процессе анодизации Ag. Обсуждено, что при отрицательных потенциалах электрода восстановление электродных молекул (1) зависит от концентрации молекул (1) в растворе электролита. Показано, что для разделения линий КР адсорбированных и растворенных молекул (1) может быть использовано явление УПКР молекул, адсорбированных на металлической поверхности Ag-электрода.

607. Devine T.M., Furtak T.E., Macomber S.H. // *J. Electroanal. Chem.*, 1984, v. 164, P. 299–313.

608. Dorain P.B., Von Raben K.U., Chang R.K. // *Surface Sci.*, 1984, v. 148, P. 439–452.

609. Dorain P.B., Chen T.T., Chang R.K. // *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 1984, v. 482, P. 116–124.

610. Druger S.D., McNulty P.J. / **Radiation pattern of Raman scattering from randomly oriented molecules in or near small particles.** // *Phys. Rev. A: Gen. Phys.*, 1984, v. 29, № 3, P. 1545–1547.

Излучение образцом КР произвольно ориентированных молекул на или вблизи маленькой частицы.

611. Efrima S. / **Raman optical activity of molecules adsorbed on metal surfaces.** // *Dyn. Surfaces Proc. 17 Jerusalem Symp.*, 30 Apr.-3 May, 1984, Dordrecht e.a., 1984, P. 395–400.

Оптическая активность КР молекул, адсорбированных на металлических поверхностях.

Обсуждается влияние больших градиентов электрических полей вблизи Пв металла на романовскую оптическую активность (РОА), адсорбированных молекул. Показано, что большие градиенты поля могут приводить к высоким значениям поляризуемости молекулы, более чем на порядок превышающим соответствующее значение в р-ре. Рассмотрены некоторые другие факторы, влияющие на РОА, в частности, эффекты поляризации и Пт «изображения». Обсуждены физические механизмы явления комбинационной оптической активности (КОА) в ансамбле адсорбированных молекул. Показано, что разность интенсивностей циркулярно-поляризованных комплексов в спектрах КОА молекул адсорбента зависит от величины градиента электрического поля в приповерхностном слое, а также от изменения состояния поляризации световой волны около поверхности адсорбента. Обнаружено, что при больших градиентах поля разность интенсивностей Δ полос право- и лево-поляризованных компонентов в спектрах КР молекул адсорбента на порядки величин превосходит значения Δ для полос в спектрах аналогичных молекул в растворе. Сопоставлены информативные возможности метода КОА и УПКР при определении градиентов локальных электрических полей в системе адсорбент-адсорбер.

612. England W.A., Jenny S.N., Greenhalgh D.A. / **Chromium oxide film thickness measurements using spontaneous Raman scattering.** // *J. Raman Spectr.*, 1984, v. 15, № 3, P. 156–159.

Измерения толщины пленок окиси хрома методом спонтанного КР.

Получены спектры КР ($300\text{--}700\text{ см}^{-1}$) твердых пленок Cr_2O_3 (1) на подложке металлического хрома при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Обсуждены изменения интенсивности линий КР (1) при вариации толщины пленок. Рассчитана толщина пленок (1) на основании данных интенсивности линий КР и рассеяния пучка ионов аргона. Показано, что метод КР может быть использован для оценки толщины пленок (1) в диапазоне 0,1–1,2 мкм. Отмечено, что 50%-ная длина поглощения возбуждающего излучения в пленке (1) соответствует толщине пленки, равной 0,9 мкм. Предел чувствительности метода КР соответствует толщине пленки 0,06 мкм. Сделан вывод о возможности регистрации спектров КР и определения толщины пленок (1) порядка 0,01 мкм при увеличении длины взаимодействия возбуждающего излучения с пленкой при использовании при использовании многократных отражений светового пучка в пленке.

613. Farquharson S., Lay P.A., Weaver M.J. / **SERSp of pentaammineosmium (III) and pentaammineruthenium (II) containing pyridine, pyrazine or 4,4'-bipyridine ligands at silver electrodes: vibrational assignments.** // *Spectrochim. Acta*, 1984, v. A40, № 10, P. 907–921.

Спектроскопия УПКР пентааминоосмия (III)/(II) и пентааминорутения (II), содержащих лиганды пиридина, пиазина или 4,4'- бипиридина, на Ag-электродах: интерпретация колебательных спектров.

Получены спектры КР ($250\text{--}3300\text{ см}^{-1}$) комплексов пентаамминосмия и пентаамминрутения, содержащих лиганды пиридина, пиразина и 4,4-бипиридина, адсорбированных из водного раствора электролита на поверхности Ag-электродов при возбуждении лазерными линиями 514,5 и 647,1 нм. Проведено сопоставление спектров КР и ИК-поглощения протонированных и дейтерированных комплексов в растворе и поверхности адсорбента. Выполнен колебательный анализ спектров комплексов с учетом смещения колебательных полос при дейтерировании лигандов в этих комплексах. Обсуждены изменения правил отбора для интенсивности колебательных полос при адсорбции сложных молекул и комплексов. Сделан вывод о возможности использования метода УПКР для изучения колебательных спектров неустойчивых соединений, которые стабилизируются при адсорбции на металлической поверхности.

614. Farquharson S., Guyer K.L., Lay P.A., Magnuson R.H., Weaver M.J. / **SERS for redox-active adsorbates: pentaammineosmium (III)/(II) and pentaammineruthenium (II) containing nitrogen heterocycle ligands.** // *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, v. 106, № 18, P. 5123–5131.

УПКР редокс-активных адсорберов: пентааминосмия (III)/(II) и пентаамминрутения (II), содержащие азотные гетероциклические лиганды.

Получены спектры КР ($220\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) комплексов пентааминосмия и пентаамминрутения, адсорбированных из водного раствора электролита на поверхности Ag-электродов, при возбуждении лазерными линиями 514,5 и 647,1 нм. Обсуждены изменения интенсивности линий КР адсорбера при вариации потенциала электрода. Установлено, что максимальное увеличение интенсивности линий КР адсорбера проявляется в комплексах, содержащих молекулы пиразина и бипиридина. Проведен колебательный анализ спектров адсорбированных комплексов. Идентифицированы линии КР колебаний гетероциклических кольцевых лигандов в структуре адсорбера, колебаний связей металл-лиганд и колебаний аминовых групп. Предположено, что наблюдаемые вариации интенсивности линий КР адсорбера с ростом отрицательного потенциала обусловлены электрода восстановления атомов металла в комплексах. Сделан вывод, что интенсивность линий КР адсорбированных молекул зависит от длины волны возбуждающего света вследствие резонансного характера возбуждения рассеяния в системе адсорбент-адсорбер.

615. Farquharson S., Milner D., Tadayoni M.A., Weaver M.J. // *J. Electroanal. Chem.*, 1984, v. 178, P. 143–152.
616. Fleischmann M., Hill I.R. / **Raman spectroscopy.** // *Compr. Treatise Electrochem.*, Vol. 8. New York; London, 1984, P. 373–432.

Спектроскопия КР.

Обзор работ спектроскопии УПКР молекул, адсорбированных из раствора электролита на поверхности металлических электродов. Изложены основы КР в системе «адсорбент-адсорбер». Сопоставлены спектры КР молекул в растворе электролита и поверхности электрода. Приведены современные модели УПКР молекул на металлических подложках. Обсужден физический механизм широкополосного фона в спектрах КР адсорбированных молекул. Установлена величина вклада в интенсивность рассеяния эффекта возбуждения плазменных колебаний в приповерхностном слое металлического электрода. Показано, что при интенсивности наблюдаемых зависимостей и степени деполяризации КР адсорбера от частоты мощности возбуждающего света необходим учет ориентации адсорбированных молекул на поверхности металлического электрода.

617. Fleischmann M., Hill I.R. // *Compr. Treatise Electrochem.*, 1984, v. 8, P. 373–432.
618. Ford G.W., Weber W.H. / **Electromagnetic interaction of molecules with metal surfaces.** // *Phys. Repts.*, 1984, v. 113, № 4, P. 195–287.

Электромагнитные взаимодействия молекул с металлическими поверхностями.

Изложены результаты теоретических и экспериментальных работ по электронной и колебательной спектроскопии молекул, адсорбированных на металлических поверхностях. Описаны современные модели электромагнитных взаимодействий в системе «адсорбент-адсорбер». Рассчитаны параметры флуоресценции адсорбированных молекул на малых сферических частицах, на полу-бесконечной металлической подложке и диэлектрическом двойном слое на поверхности адсорбента. Выполнена оценка изменения частот и уширения колебательных линий в спектрах молекул в процессе адсорбции. Обсуждена зависимость интенсивностей и частот колебательных линий адсорбера от степени покрытия поверхности адсорбента. Отмечено влияние шероховатости металлической подложки на усиление линий КР молекул при адсорбции. Приведены спектры УПКР некоторых молекул, адсорбированных на упорядоченных решеточных структурах на поверхности металлической подложки.

619. Fujita M., Jto M. / SERSpc and molecular orientation of phthalazine adsorbed on a silver electrode. // *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 109, № 2, P. 122–127.
Спектры УПКР и молекулярная ориентация фталазина, адсорбированного на Ag-электроде.
620. Gao X., Wan C., He T., Li J., Xin H., Liu F.C. / SERS and enhanced fluorescence of dyes on silver chloride sols. // *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 112, № 5, P. 465–468.
УПКР и флуоресценция молекул красителя на золях хлоридов Ag.
Получены спектры КР ($150\text{--}3350\text{ см}^{-1}$) и флуоресценции молекул красителя №1555(1) и пиридина (2), адсорбированных на частицах золя хлорида Ag, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Проведено сопоставление спектров КР (2) в жидкой фазе и адсорбированных на золях Ag и AgCl. Предположено, что наблюдаемое увеличение интенсивности линий КР (1) и флуоресценции этих молекул при адсорбции на частицах золя AgCl определяется присутствием изолированных частиц Ag на поверхности золя AgCl и может быть описано в рамках теоретической модели двойного слоя в системе «адсорбент-адсорбер». Сделан вывод, что данные спектров УПКР (1) согласуются с теорией спектральной сенсбилизации молекул красителей посредством переноса энергии в фотографических слоях.
621. Gao Y., Lopez R.T. // *Phys. Rev., Lett.*, 1984, v. 53, P. 2583–2586.
622. Garcia N., Diaz G., Saenz J.J., Ocal C. / Intensities and field enhancement of light scattered from periodic gratings. Study of Ag, Au and Cu surfaces. // *Surface Sci.*, 1984, v. 143, № 2–3, P. 342–358.
Интенсивность и усиление поля рассеянного света периодическими решетками. Изучение поверхностей Ag, Au и Cu.
Теоретически рассчитана интенсивность оптического излучения, рассеянного на периодических решетках на поверхности металлических Ag-, Au-, и Cu-подложек. Установлены основные соотношения между интенсивностью рассеянного излучения на длине волны λ периодом решетки a и величинами реальной ϵ_r и мнимой ϵ_i частей комплексной диэлектрической постоянной металлической подложки. Показано, что максимальное усиление рассеянного излучения в приповерхностном слое подложки при $\lambda \sim a$ соответствует направлению минимального отражения падающей световой волны. Предположено, что более эффективное усиление поля рассеянного излучения на поверхности Ag по сравнению с подложками Au и Cu обусловлено наименьшим значением ϵ_i подложки из металлического Ag. Сделан вывод, что эффект УПКР на поверхности Ag с усилением рассеянного излучения в $10^4\text{--}10^5$ раз может быть удовлетворительно описан в рамках классической электромагнитной теории.
623. Goncher G.M., Parsons C.A., Harris C.B. / Photochemistry on rough metal surfaces. // *J. Phys. Chem.*, 1984, v. 88, № 19, P. 4200–4209.
Фотохимические реакции на шероховатых металлических поверхностях.
Рассмотрены основные особенности фотохимических реакций, индуцированных лазерным излучением на поверхности металлов. Основное внимание уделено реакциям образования аморфного графита при размножении адсорбированных на Ag ароматических молекул бензола, пиридина, анилинабензальдегида и других. Описана экспериментальная техника с использованием высоковакуумной аппаратуры и КР для определения графита на поверхности Ag. Установлено, что для большинства исследуемых молекул первичным фотофизическим процессом, приводящим к разложению, является многофоновое возбуждение адсорбированных молекул. Для бензальдегида и пиридина при возбуждении светом с длиной волны 406 нм имеет место двух-фотонный процесс. При исследовании фото-разложения пиридина и пиразина обнаружены полосы, принадлежащие промежуточным поверхностным соединениям, которые идентифицированы как поверхностные фрагменты C_3H_3N . Установлена зависимость скорости реакции разложения пиридина от расстояния между адсорбированными молекулами и подложкой Ag (толщиной слоя адсорбированных нейтральных молекул бензола, не активных в реакции). Имеющая вид кривой с тах при $15\text{--}20\text{ \AA}$, свидетельствует демпфирующей роли поверхности, за счет передачи энергии твердому телу от возбужденных молекул. Обсужден механизм реакции разложения. Сделан вывод, о том, что для ряда молекул, например, бензальдегида, реакция протекает по радикальному механизму, а для других молекул — с образованием поверхностных ионов.
624. Guzonas D.A., Atkinson G.F., Irish D.E. / SERSp of the non-aqueous system silver/acetoneitrile, KSCN. // *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 107, № 2, P. 193–197.
Спектроскопия УПКР неводной системы Ag/ацетонитрил, KSCN.
Получены спектры КР ($2000\text{--}2400\text{ см}^{-1}$) ионов $SCN^-(1)$, адсорбированных из раствора в ацетонитриле на поверхности Ag-электродов, при возбуждении рассеяния лазерной линией 514,5 нм. Идентифицированы линии КР валентных колебаний ν , групп CN ионов (1) и аналогичных групп в составе молекул электролита. Предположено,

что ионы (1) локализуются на поверхности Ag-электрода посредством атомов S. Обсуждены изменения интенсивности и частоты линий КР адсорбента при вариации потенциала поверхности электрода. Установлено, что наблюдаемое увеличение интенсивности линий КР валентных колебаний групп CN молекул растворителя определяется процессом образования комплексов между молекулами ацетонитрила и катионами Ag^+ в жидкой фазе.

625. Hallmark V.M., Campion A. / **Unenhanced Raman spectroscopy of benzene adsorbed on single crystal silver surfaces: Evidence for surface selection rules.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 110, № 6, P. 561–564.

Неусиленная спектроскопия КР бензола, адсорбированного на поверхности монокристаллов Ag: установление правил отбора для молекул на поверхности.

Получены спектры КР ($400\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) молекул полностью дейтерированного бензола (1), адсорбированных при $t = 90^\circ\text{K}$ на гранях (111) и (110) монокристаллического Ag, при возбуждении лазерной линией $488,0\text{ нм}$. Проведен колебательный анализ спектров адсорбированных молекул (1). Установлено, что линии максимальной интенсивности в спектрах (1) на поверхности адсорбента, соответствуют колебаниям (1) в направлении нормали к подложке, тогда как колебания со смещением атомов в плоскости подложки практически не проявляются в спектрах КР. Отмечено, что при большой поляризуемости связи в спектрах КР адсорбента возможна активизация полос колебаний со смещением атомов под углом к нормали. Показано, что при адсорбции как правило, происходит понижение симметрии молекул, причем увеличение интенсивности линий КР адсорбированных молекул зависит также от геометрии центра адсорбции подложки. Сделан вывод, что вклад квадрупольной поляризуемости связей в интенсивность КР молекул, адсорбированных на гладких поверхностях монокристаллов, не превышает вклада, определяемого изменением симметрии молекул при адсорбции.

626. Havashi S., Samejima H. / **SERS from copper phthalocyanine thin films.** // *Surface Sci.*, 1984, v. 137, 442 p.
УПКР на Cu тонких пленок фталоцианина.

627. Heidberg J., Stein H., Szilagyi Z., Hoge D., Weis H. / **Desorption by resonant laser adsorbate vibrational coupling.** // *Dyn. Surfaces Proc. 17 Jerusalem Symp.*, 30 Apr.-3 May, 1984, Dordrecht e.a., 1984, P. 329–344.

Десорбция в результате резонансного взаимодействия лазерного излучения с колебаниями адсорбента.

Обзор экспериментальных исследований процессов десорбции под действием лазерного облучения сложных молекул, адсорбированных на поверхности тонких кристаллов, полупроводников или металлов. Обсуждаются основные механизмы, которые могут приводить к накоплению колебательной энергии, достаточной для разрыва связи адсорбированных молекул с поверхностью. Рассмотрены процессы тепло-ионизации резонансно поглощаемой лазерной энергии от адсорбента к адсорбенту. Информация, получаемая методами лазерной десорбции сопоставлена с результатами полученными по спектрам ИК-поглощения адсорбированных молекул.

628. Hildebrandt P., Stockburger M. / **Surface-enhanced resonance Raman spectroscopy of rhodamine 6G adsorbed on colloidal silver.** // *Phys. Chem.*, 1984, v. 88, № 24, P. 5935–5944.

Спектроскопия УПКР родамина 6 G, адсорбированного на коллоидном Ag.

Изучены спектры УПКР родамина 6 G, адсорбированного на частицах коллоидного Ag. Из полученных данных найдены изотермы адсорбции родамина. Установлено, что на поверхности Ag образуются центры УПКР двух типов: первый тип центров характеризуется большой концентрацией молекул красителя на поверхности и дает коэффициент усиления КР порядка 3000, объяснимый в рамках обычной электромагнитной модели; центры второго типа образуются в присутствии анионов Cl^- , Br^- , I^- , F^- и SO_4^{2-} в малых концентрациях. Для таких центров, образующих анионный комплекс при хемосорбции молекул красителя, характерны коэффициенты усиления порядка 10^6 . Показано, что 2 типа центров имеют характерные отличия в спектрах УПКР. Обнаружен резонансный характер УПКР с максимумом возбуждения при 530 нм .

629. Jennings C., Aroca R., Hor A.M., Loutfy R.O. / **SERS from copper and zinc phthalocyanine complexes by silver and indium island films.** // *Anal. Chem.*, 1984, v. 56, № 12, P. 2033–2035.

УПКР комплексов фталоцианина Cu и цинка на островковых пленках Ag и индия.

Для наблюдения УПКР применяли островковые пленки из Ag и In, напыляемые на стеклянные подложки (размер островков $\leq 20\text{ нм}$ при толщине $7,5\text{ нм}$). Толщина пленок фталоцианина (P_c) составляла $7,5$ и 25 нм . Лазерный луч ($\lambda = 514,5\text{ нм}$, мощность 150 мВт , S-поляризация) падал под углом со стороны стеклянной подложки, рассеянное излучение регистрировалось под углом 90° к падающему излучению. Усиление рассеяния вследствие УПКР оценивалось по наиболее интенсивным линиям $1528\text{ см}^{-1}(\text{CuP}_c)$ и $1512\text{ см}^{-1}(\text{ZnP}_c)$ и оно составило ~ 500 раз для пленок из Ag и 100 раз для Zn-пленок, но с учетом того, что усиливается рассеяние только двумя монослоями образца, ближайшими к металлическим пленкам,

общее усиление оценивается равным 10^4 для Ag и $2 \cdot 10^3$ для Zn. В спектрах УПКР CuP_c и ZnP_c сдвиги колебательных полос не наблюдались по сравнению со спектрами обычного КР. Делается вывод, что металлические островковые пленки на стеклянных подложках могут использоваться как стандартная методика для наблюдения УПКР от различных химических систем. При этом требуемое для исследований количество образца снижается до нескольких нг.

Исследованы спектры КР ($25\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) комплексов фталоцианина (1) меди и цинка, адсорбированных на островковых пленках Ag и In толщиной 7,5 нм при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Толщина пленок адсорбента 200 нм. Проведено сопоставление спектров спонтанного КР объемных твердых комплексов (1) и аналогичных комплексов, адсорбированных в виде пленок на поверхностях металлов. Отмечено, что частоты колебаний (1) в составе комплексов практически не меняются при адсорбции. Описана процедура регистрации спектров КР от монослоя адсорбента. Усиление поверхностью линий КР адсорбента составляло $10^2\text{--}5 \cdot 10^2$. Сделан вывод о наличии упорядоченности в расположении молекул адсорбента в монослое на поверхности Ag и In.

630. Jha S.S. / **Quantum theory of surface Raman scattering from adsorbates.** // *Surface Sci.*, 1985, v. 158, № 1–3: SAS'84: Spectrosc. stud. adsorb. solid Surfaces. Proc. Int. Symp., Sanda, 3–5 sept., 1984, P. 190–210.

Квантовая теория УПКР адсорберов.

В рамках упрощенной модели взаимодействия молекулы с Пв твердого тела сформулирована общая теория Кр на Пв. Показано, как эта теория учитывает электромагнитную и химическую модификации рассеяния для различных систем, независимо от того, получается ли в результате сильное увеличение сечения КР. Эта последовательная квантовая формулировка необходима для анализа экспериментальных результатов и различия механизмов усиления. Развита общая модель УПКР молекулами, адсорбированными на твердой поверхности, с использованием понятий электромагнитных взаимодействий световых полей и ансамбля энергетических состояний адсорбента, а также «химических» взаимодействий ближнего порядка, обусловленных перераспределением электронной плотности между молекулами адсорбента и подложкой с реализацией резонансного характера возбуждения КР в электронной полосе переноса заряда. Выполнена оценка вкладов механизмов возбуждения плазменных колебаний подложки адсорбента и эффектов локального поля в центрах адсорбции в интенсивность КР адсорбента. Сделан вывод о необходимости учета эффекта туннелирования электронов в системе «адсорбент-адсорбер» при квантово-механическом описании УПКР адсорбированными молекулами.

631. Joo T.H., Kim K., Kim M.S. / **SERS of $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ in silver sol. Effect of pyridine.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 112, № 1, P. 65–68.

УПКР от $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ в золе Ag. Влияние пиридина.

Изучен спектр КР ($\lambda = 514,5\text{ нм}$) иона $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ (1), адсорбированного из раствора на Пв частиц гидрозоля Ag. В спектре проявились линии (1) $\nu_1 = 2143\text{ см}^{-1}$, $\nu_4 = 420\text{ см}^{-1}$, $\nu_5 = 257\text{ см}^{-1}$, $\nu_6 = 309\text{ см}^{-1}$. При этом интенсивность линии ν_1 в ~ 50 раз превосходила интенсивность соответствующей линии (1) в растворе. Добавление к гидрозолю Ag с адсорбированными ионами (1) пиридина (2) в концентрации $\approx 2 \cdot 10^{-2}\text{ М}$ приводило к сильному (в ≈ 200 раз) увеличению интенсивности линии при 2143 см^{-1} . Результаты сравнения контуров возбуждения ($\lambda = 457,9\text{--}514,5\text{ нм}$) линий КР $\sim 2143\text{ см}^{-1}$ (1) и 1010 см^{-1} (2) указывают на то, что введение (2) приводит к появлению нового (продольного) плазменного резонанса для золя Ag, что и вызывает дополнительное увеличение интенсивности линий $\sim 2143\text{ см}^{-1}$ адсорбированного иона (1). Приготовление золя со ссылкой на 1979г. Greighton. Получены спектры УПКР ионов $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, адсорбированных на частицах Ag-гидрозоля. Обнаружено, что добавление в гидрозоль небольших количеств пиридина приводит к увеличению коэффициента усиления УПКР от $3 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^5$. Показано, что добавление пиридина не вызывает образования комплексов. Сделан вывод, что увеличение коэффициента усиления обусловлено изменением частоты продольного плазменного резонанса частиц Ag, приобретающих нитевидную форму в присутствии пиридина. Вывод подтвержден изменениями в спектре пропускания гидрозоля, возникающими при добавлении пиридина, и зависимостями интенсивности УПКР от длины волны возбуждающего лазерного излучения.

632. Ikesawa Y., Saito H., Toda G. / in 422.

633. Ishida H., Ishitani A. / **Characterization of the surface and microstructure of industrial materials by laser Raman spectroscopy.** // *Proc. 9 Int. Conf. Raman Spectr.*, Tokyo, 27 Aug.-1 Sept., 1984, Tokyo, 1984, P. 74–77.

Характеристика поверхности и микроструктуры промышленных материалов методом лазерной спектроскопии КР.

Дан обзор работ по исследованию химического свойства кристаллической структуры соединений и эффективности межмолекулярных взаимодействий методом КР с использованием микроскопических насадок для возбуждения и

сбора рассеянного излучения. Обсуждено пространственное разрешение описанного метода при регистрации КР частиц CaCO_3 в пленках полипропилена. Показано, что при использовании микронасадов возможно установление степени кристалличности локальных участков терефталата полиэтилена. Установлено, что анализ интенсивности линий КР валентных колебаний связей Pb-O может быть применен для оценки процесса коррозии поверхности образцов металлического Pb. Отмечена высокая эффективность метода КР при изучении структуры керамик на циркониевой основе. Приведены спектры КР графитовых волокон, покрытых слоями Ag толщиной 51–106 Å. Сделан вывод о наличии разупорядоченных углеродных структур на поверхности объемных пиролитических образцов графита и волокон на его основе.

634. Itabashi M., Masuda T., Itoh K. // *J. Electroanal. Chem.*, 1984, v. 165, P. 265–278.

635. Kerker M. / *Electromagnetic model for SERS on metal colloids.* // *Acc. Chem. Res.*, 1984, v. 17, № 8, P. 271–277.
Электромагнитная модель для УПКР на металлических коллоидах.

В рамках классической электромагнитной модели подробно рассмотрены особенности возникновения УПКР для молекул, адсорбированных на Пв коллоидных металлических частиц. Показано, каким образом интенсивности и контуры возбуждения линий КР зависят от формы частицы (сферическая или сфероидальная), их размеры и диэлектрической проницаемости. Оценки проведены так же для частиц коллоидного Ag, покрытых тонким слоем диэлектрика. Результаты теоретического анализа для частиц гидрозоля Ag хорошо согласуются с экспериментальными данными. Отмечается, что электромагнитная модель позволяет объяснить многие характерные особенности усиленного Пв КР.

Предложена электромагнитная модель для объяснения явления УПКР на коллоидных металлических частицах (КЧ). Проведены численные оценки для КЧ различной формы (сфер, концентрических сфер, цилиндров и сфероидов). Обсуждены причины, не позволяющие наблюдать УПКР от молекул воды, окружающих КЧ, зависимости величины сигнала УПКР от степени покрытия поверхности КЧ адсорбированными молекулами красителя. Рассмотрено влияние электрооптических эффектов на явление УПКР и поведение активных молекул на сферических металлических частицах. Показано, что классическая электромагнитная модель коллоидной оптики, примененная к явлению УПКР, объясняет большинство экспериментальных характеристик этого явления. Электромагнитное поле вблизи малой металлической частицы усиливается на частотах резонансных поверхностных плазмонов, возбуждаемых в частице падающим электромагнитным излучением. Сделан вывод, что возмущение электромагнитного поля вблизи поверхности малых металлических частиц ответственно за многие оптические явления, в частности, за 4-волновое смещение, когерентное антистоксовое КР и двойной резонанс на диэлектрических поверхностях.

636. Kerker M. / *SERS of macromolecules on colloidal silver.* // *Pure and Appl. Chem.*, 1984, v. 56, № 10, P. 1429–1437.
УПКР макромолекулами на коллоидном Ag.

Обзор теоретических и экспериментальных работ по исследованию УПКР макромолекулами, адсорбированными на шероховатых подложках и коллоидных частицах Ag. Изложены основы явления упругого и неупругого рассеяния в системе «адсорбент-адсорбер». Проведен расчет интенсивности линий КР монослоя адсорбера на модельных сферических частицах Ag с радиусом от 5 до 500 нм в воде. Сопоставлены спектры электронного поглощения, рассеяния и профили возбуждения КР коллоидного Ag. Обсуждены соотношения между мерой увеличения интенсивности КР адсорбера, длиной световой волны, размерами коллоидных частиц и типом адсорбированных молекул. Показано, что при адсорбции на коллоидных частицах макромолекул с хромофорными группами возможна раздельная регистрация вкладов резонансного КР и УПКР при числе адсорбированных молекул, не превышающем монослоя.

637. Kerker M., Siiman O., Wang D.S. / *Effect of aggregates on extinction and SERS spectra of colloidal silver.* // *Phys. Chem.* 1984, v. 88, № 15, P. 3168–3170.

Влияние агрегирования на экстинкцию и спектры УПКР коллоидного Ag.

Теоретически рассмотрен вопрос о влиянии образования агрегатов частиц коллоидного Ag на спектры поглощения и УПКР молекул, адсорбированных на частицах. Анализ проводился на примере гидрозолей Ag. Показано, что присутствие в коллоидном растворе даже очень незначительной части несферических частиц «провоцирующих» агрегирование, приводит к низкочастотному сдвигу тах контуров возбуждения линий КР H_2O и появлению низкочастотного «плеча» в электронном спектре поглощения. Результат теоретических оценок хорошо согласуются с экспериментальными данными. Исследованы спектры поглощения ($300\text{--}700\text{ см}^{-1}$) и УПКР цитратных ионов, адсорбированных на частицах коллоидного Ag, при возбуждении набором лазерных линий в области 450–510 нм. Построены профили возбуждения линий КР адсорбера. Обсуждены корреляции между спектрами поглощения

и профилями возбуждения линий КР адсорбированных ионов. Проведен теоретический расчет изменения интенсивности линий КР адсорбера при вариации длины волны возбуждающего света. Предположено, что явление УПКР в описанной системе определяется рассеянием на сферических частицах коллоидного Ag, которые могут быть агрегированы в водном растворе. Сделан вывод о возможности использования данной модели для описания наблюдаемых профилей возбуждения линий КР гидрозолей Ag.

638. Kerker M., Wang D.S. / **Comments on intense electrochemical SERS signal following hydrogen evolution.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 104, № 5, 516 p.

Замечания об интенсивности сигнала УПКР в электрохимических условиях, сопровождающихся выделением водорода.

639. Kim M., Iton K. / **SERS spectra of 2,2'-bipyridine adsorbed on an Ag electrode from its KCl solution.** // *Chem. Lett.*, 1984, v., № 3, 357 p.

Спектры УПКР 2,2'-бипиридина, адсорбированного на Ag-электроде в растворе с KCl.

640. Kniepp K., Fassler D. / **SERS excitation profile investigation of a cyanine dye adsorbed on silver colloidal particles.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 106, № 6, 498 p.

Исследование профилей возбуждения УПКР цианиновых красителей, адсорбированных на частицах коллоидного Ag.

641. Kniepp K., Hinzmann G., Fassler D., // *J. Mol. Lig.*, 1984, v. 29, P. 197-206.

642. Koglin E., Sequaris J.M., Valenta P., Nuernberg H.W. // *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1984, v. 317, P. 112–118.

643. Koglin E., Sequaris J.M., Valenta P., Nuernberg H.W. // *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1984, v. 317, № 6, P. 699–700.

644. Koglin E., Sequaris J.M., Fritz J.C., Valenta P. / **SERS of nucleic acid bases adsorbed on silver colloids.** // *J. Mol. Struct.*, 1984, v. 114, *Mol. Spectrosc. and Mol. Struct.*, Proc. 16 Eur. Congr., Sofia, 12-16 Sept., 1983, PtB, P. 219–223.

УПКР света оснований нуклеиновых кислот, адсорбированных на коллоидном Ag.

Получены спектры КР ($100\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул гуанина, аденина, тимина, цитозина, адсорбированных на коллоидных частицах Ag, при возбуждении рассеяния лазерной линией 514,5 нм. Обнаружено, резкое увеличение интенсивности линий валентных колец перечисленных соединений в области $653\text{--}797\text{ см}^{-1}$ по механизму УПКР при адсорбции этих молекул на частицах Ag. Выполнено сопоставление колебательных спектров оснований нуклеиновых кислот и некоторых пиримидинов. Рассчитаны значения частот характеристических колебаний в спектрах этих кислот. Обсуждены изменения частот колебаний нуклеиновых кислот при переходе из р-ра к твердой фазе. Отмечено, что механизм УПКР на коллоидных частицах Ag может быть использован для исследования нуклеиновых к-т в водных р-рах in situ при концентрации этих соединений $\leq 10^{-6}\text{M}$.

645. Koglin E., Sequaris J.M., Lewinsky H., Valenta P., Nuernberg H.W. / **Applications of SERS-spectroscopy in biochemistry.** // *Proc. 9 Int. Conf. Raman Spectrosc.*, Tokyo, 27 Aug.-1 Sept., 1984, Tokyo, 1984, P. 532–533.

Применение спектроскопии УПКР в биохимии.

Описываются возможные применения УПКР. Приводятся примеры использования УПКР для исследования следующих объектов A_p , G_p , C_p , U_p , поли (A), ДНК на Ag-электродах и Ag коллоидах. Водного р-ра белков, адсорбированных на Ag-электродах и коллоидах. Анаболики в частности диэтилстилбэстрол, обычный спектр которого невозможно было получить из-за его очень малой растворимости в воде.

646. Kreibig V. / **Electromagnetic resonance in systems of small metallic particles and SERS.** *Dyn. Surfaces Proc.* 17 Jerusalem Symp., 30 Apr.-3 May, 1984, Dordrecht e.a., 1984, P. 447–460.

Электромагнитные резонансы в системах небольших металлических частиц и УПКР.

Теоретически рассмотрен вопрос о влиянии электромагнитных резонансов (резонансов Му) небольших (размеров до $\approx 200\text{ нм}$) частиц благородных металлов (Ag и Au) на интенсивность линий в спектрах КР молекул, адсорбированных на Пв этих частиц или располагающихся в непосредственной близости от нее. Показано, что усиление линий КР поверхностью определяется внутренними плазменными резонансами частиц. Анализируется влияние различных факторов на эффект усиления КР света в молекулах, осажденных на сферических металлических частицах малого размера, вследствие резонансного характера поглощения света объемными и поверхностными плазмонами. Рассмотрено влияние разброса частиц по размерам, их несферичности, агломерации, зависимости диэлектрической проницаемости металлических частиц от размера на эффект усиления. Показано, что эти факторы, за исключением несферичности, приводят к ослаблению эффекта усиления КР.

647. Lefrant S., Bernier P., Kaner R.B. / An in situ Raman study after N-doping of a cis-rich polyacetylene electrode in an electrochemical cell. // *Jap. J. Appl. Phys.*, Pt.2, 1984, v. 23, № 12, P. 883–885.

Исследование КР in situ N-doping цис-обогащенного полиацетиленом электрода в электрохимической ячейке.

648. Li X., Gu B., Akins D.L. / SERS by cyanine chloride. // *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 105, № 3, P. 263–267.

УПКР цианинхлорида.

Получены спектры УПКР ($200\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) молекул 1,1-диэтил-2,2-цианинхлорида (1), адсорбированных на поликристаллических Ag-электродах и Ag-коллоидах при возбуждении лазерной линией 488,0 нм. Оценена интенсивность рассеянного излучения (1), поглощенная раствором электролита. Обсуждены вариации интенсивности линий КР адсорбированных молекул (1) при изменении потенциала поверхности электрода. Показано, что при адсорбции (1) на коллоидном Ag интенсивность линий КР увеличивается в 10^2 раз, тогда как для молекул (1) на поверхности Ag-электрода. Наблюдается увеличение интенсивности в $\sim 10^4$ раз. Установлено, что мера увеличения интенсивности КР молекул (1) на поверхности электрода зависит от шероховатости этой поверхности. Сделан вывод, что зарегистрированное увеличение интенсивности линий КР (1) на Ag-электроде согласуется моделью стабилизации (1), на поверхности посредством анионов Cl^- , Br^- или I^- из раствора электролита.

649. Lin J.T., Murphy W.C., George T.F. / Theory of laser-induced surface chemistry with applications to microelectronics and heterogeneous catalysis. // *Int. and Eng. Chem. Prod. Res. and Dev.*, 1984, v. 23, № 3, P. 334–344.

Теория индуцированных лазерным излучением химических явлений на поверхности и ее применение к микроэлектронике и гетерогенному катализу.

Обзор. Теоретически рассмотрено влияние лазерного излучения на адсорбцию и десорбцию молекул и их миграцию по поверхности. Обсуждены стимулированные излучением лазера процессы диссоциации и рекомбинации на поверхности, а также реакции лазерного осаждения, травления и отжига. Приведены результаты экспериментальных исследований лазерно-стимулированных процессов в системах газ-металл и газ-полупроводник.

650. Lippitsch M.E. / Ground-state charge transfer as a mechanism for SERS. // *Phys. Rev. B.*, 1984, v. 29, № 6, 3101 p.

Обоснование состояний с переносом заряда как механизма УПКР.

651. Liver N., Nitzan A., Gersten J.I. / Local fields in cavity sites of rough dielectric surfaces. // *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 111, № 4–5, P. 449–454.

Локальные поля в полостях шероховатых диэлектрических поверхностей.

С целью интерпретации результатов по УПКР молекул, адсорбированных на пористых тонких пленках Ag, теоретически исследована возможность усиления локального поля в полостях на шероховатых поверхностях. Рассмотрены две модели полостей: полости конической формы и полости, образованные близко расположенными или соприкасающимися сферическими металлическими частицами. Обнаружено отсутствие локального поля в первой модели и возможность усиления во второй. Показано, что вследствие увеличения локального электромагнитного поля в плоскостях второго типа возможно усиление резонансных оптических явлений, таких, как флуоресценция и фотохимические реакции.

652. Lombardi J.R., Birke R.L., Sanchez L.A., Bernard I., Sun S.C. / The effect of molecular structure on voltage induced shifts of charge transfer excitation in SERS. // *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 104, № 2–3, P. 240–247.

Влияние молекулярной структуры на индуцированное напряжением изменение возбуждения переноса заряда в процессе УПКР.

Изучены спектры УПКР молекул пиридина (1), 5-ти замещенных аналогов (1), пиперидина, имидазола, пирролидина и пиперазина, адсорбированных из водного р-ра электролита на поверхности Ag-электродов при изменении потенциала электрода от 0 до $-1,2\text{ В}$ и возбуждении рассеяния лазерными линиями 488,0 и 600 нм. Обсуждены изменения интенсивности линий КР при вариации потенциала подложки и частоты возбуждающего света. Установлено, что при коротковолновом возбуждении рассеяния адсорбированных молекул (1) и их аналогов максимальное значение интенсивности линий КР соответствуют большим (положительным) значениям потенциала подложки, тогда как в идентичных условиях возбуждения рассеяния для адсорбированных гетероциклических соединений азота максимумы интенсивности линий КР зарегистрированы при пониженных (отрицательных) значениях потенциала поверхности адсорбента. Обсуждены корреляции между величинами смещений максимумов потенциала, константами Гамметта для замещенных пиридинов и константами pK_a молекул с насыщенными азотосодержащими гетероциклами. Предположено, что наблюдаемые изменения интенсивности линий КР адсорбированных молекул обусловлены переносом заряда в системе «адсорбент-адсорбер».

653. Loo B.H., Lee Y.G. / *SERSp of platinum. 3. Enhanced light scattering of electrogenerated bromine and tribromide ions coadsorbed on a platinum electrode.* // *J. Phys. Chem.*, 1984, v. 88, № 4, P. 706–709.

Спектроскопия УПКР Pt. Ч.4. Увеличение интенсивности рассеяния ионов Br^- и Br_3^- , образованных при электролизе и совместно адсорбированных на Pt-электроде.

Исследовано УПКР ($100\text{--}700\text{ см}^{-1}$) ионов Br^- и Br_3^- , адсорбированных из раствора электролита на поверхности платинового электрода, при возбуждении рассеяния набором линий Ar^+ и Kr^+ – лазеров в диапазоне $488,0\text{--}676,4\text{ нм}$. Проведено сопоставление колебательных спектров перечисленных анионов, адсорбированных на поверхности платины и цеолита, а также в различных растворах и твердом состоянии. Линия 161 см^{-1} приписана валентному колебанию ионов Br_3^- на поверхности электрода, тогда как линия 305 см^{-1} отнесена к колебаниям адсорбированных молекул Br_2 . Обсуждены вариации интенсивности линий КР адсорбента при изменении потенциала металлической подложки и длины волны возбуждающего света. Сделан вывод, что наблюдаемое увеличение интенсивности линий КР Br_2 и Br_3^- при адсорбции определяется изменением поляризуемости этих соединений около поверхности адсорбента и смещением электронных полос поглощения с реализацией механизма возбуждения КР.

654. Loo B.H., Lee Y.G. // *J. Electroanal. Chem.*, 1984, v. 163, P. 401–405.

655. Loo B.H., Lee Y.G. / *SERSp study of the adsorption of thioacetamide on copper and silver electrodes: Coordination of surface species to metals through sulfur atom.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 112, № 6, P. 580–584.

Изучение адсорбции тиацетамида на Cu- и Ag-электродах методом УПКР. Координация поверхностных соединений с металлами по средствам атома серы.

Получены спектры КР ($150\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул тиацетамида (1), адсорбированных из водного раствора электролита на поверхностях Cu- и Ag-электродов, при возбуждении лазерной линией $647,1\text{ нм}$. Изучена зависимость интенсивности линий КР от потенциала поверхности адсорбента. Отмечено изменение частот колебаний (1) при адсорбции, причем наибольшее понижение частоты (на $20\text{--}30\text{ см}^{-1}$) установлено для валентных колебаний связи $\text{C}=\text{S}$. Предположено, что молекулы (1) на поверхности электродов не образуют агрегированных форм. Сделан вывод, что связь молекул (1) с металлической поверхностью происходит посредством атома S.

656. Lopez R.T., Gao Y., Vuze G. / *Influence of Al submonolayers on SERS of pyridine on Ag surfaces.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 111, № 3, P. 249–253.

Влияние субмонослоев Al на процесс УПКР пиридина на поверхности Ag.

Исследованы спектры КР ($200\text{--}1650\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина (1), адсорбированных на поверхности сплошных и островковых пленок Ag при $T\text{--}120\text{ К}$ и возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Обнаружено резкое уменьшение интенсивности и уширение линий КР адсорбента при дополнительном напылении субмонослоев Al на поверхность адсорбента. Отмечено изменение частоты некоторых линий КР колебаний (1) типа симметрии a_1 при напылении пленок Al. Предположено, что основной вклад в формирования поля системы адсорбент-адсорбер вносят монослои металлической подложки, причем мера увеличения интенсивности линий КР (1) при адсорбции определяется образованием химических связей с участием (1), эффектами ориентации (1) на подложке и слабо зависит от степени шероховатости поверхности адсорбента.

657. Lopez R.T., Wirgin A. / *Role of waveguide and surface plasmon resonances in SERS at coldly evaporated metallic films.* // *Solid State Commun.*, 1984, v. 52, № 2, P. 197–201.

Роль волноводных и поверхностных плазменных резонансов в процессе УПКР металлических пленок, осажденных из газовой фазы при низкой температуре.

Развита теоретическая модель УПКР адсорбированных молекул на металлических пленках. Получены выражения для меры увеличения интенсивности линий КР адсорбента в зависимости от параметров подложки и условий адсорбции. Показано, что для модельной структуры металлической поверхности в виде дифракционной решетки с прямоугольным профилем штрихов реализуются 2 механизма УПКР адсорбента, один из которых обусловлен возбуждением плазменных колебаний плоской металлической поверхности, тогда как более значительный вклад в интенсивность рассеяния определяется условиями волнового резонанса в системе штрихов решетки. Отмечено, что эффективность волнового резонанса увеличивается с ростом отношения периода решетки к ширине штриха. Сделан вывод, что данная модель может быть использована для интерпретации явления УПКР в системах «адсорбент-адсорбер», приготовленных при низкой, и высокой температурах.

658. Lund P.A., Tevault D.E., Smardzewski R.R. / *SERSp of benzene adsorbed on vapor-deposited sodium chemical contribution to the enhancement mechanism.* // *Phys. Chem.* 1984, v. 88, № 9, 1731 p.

Спектроскопия УПКР бензола, адсорбированного на осажденном из паров натрия, химический вклад в механизм усиления.

659. Mahoney M.R., Howard M.W., Cooney R.P. / Raman spectra of carbon monoxide adsorbed on silver electrodes. // J. Electroanal. Chem., 1984, v. 161, № 1, P. 163–167.

Спектры КР монооксида углерода, адсорбированной на Ag-электродах.

Исследована зависимость интенсивности и положение линий в спектре КР монооксида углерода СО на поверхности Ag-электрода от величины приложенного потенциала. Спектры КР получены при возбуждении излучением Ar^+ -лазера (514,5 нм, 200 мВт). В экспериментах использованы электролиты, водные растворы 0,1М КСl и 0,1М Na_2SO_4 . Наблюдаемый сдвиг линий в спектрах КР при изменении величины приложенного потенциала объяснен в предположении передачи электрона от Ag на разрыхляющее состояние π электро-сорбированного СО. Результаты сопоставлены с данными авторов для спектров КР цианида, адсорбированного на Ag-электроде.

660. Marzouk H.A., Arunkumar K.A., Bradley E.B. / Normal unenhanced Raman spectra of CO and residual gas adsorbed on Ni (111). // Surface Sci., 1984, v. 147, № 2–3, P. 477–496.

Спектры КР СО и остаточного газа, адсорбированного на Ni (111), при отсутствии усиления поверхностью.

Получены спектры КР ($400\text{--}2100\text{ см}^{-1}$) остаточных газов и молекул СО, адсорбированных на поверхности кристаллического Ni (111) при t -ре 98 К и возбуждении лазерными линиями 488,0 и 514,5 нм. Проведено сопоставление спектров адсорбированных молекул СО при t -рах 98 и 298 К. Идентифицированы линии КР адсорбированных молекул кислорода, озона и водорода. Рассчитана концентрация адсорбированных молекул на поверхности адсорбента. Отмечено отсутствие увеличения интенсивности КР адсорбера в поле системы «адсорбент-адсорбер». Определены частоты валентных колебаний адсорбированных молекул СО и связей Ni-C. Предположено, что молекулы СО на поверхности Ni(111) могут образовывать линейные и мостиковые связи с подложкой адсорбента.

661. Mazzacurati V., Ruocco G., Signorelli G., Cazzanelli E., Fontana A., Mariotto G. / Raman spectra in partially disordered solids: silver iodide in 7 0 7 a 0 and 7 b 0 phases. // Proc. 9 Int. Conf. Raman Spectr., Tokyo, 27 Aug.-1 Sept., 1984, Tokyo, 1984, P. 880–881.

Спектры КР частично неупорядоченных кристаллов: и фазы хлористого Ag.

В поляризованном свете исследованы спектры КР монокристаллов AgI (1) в области $60\text{--}150\text{ см}^{-1}$ при t -рах 10–600 К. В температурном интервале 420–570 К кристаллы обладают высокой ионной проводимостью и принадлежат к α -фазе, структура которой может быть представлена в виде базо-центрированной кубической решетки ионов иода и неупорядоченной подрешеткой ионов Ag^+ . Наличие меж-катионного отталкивания приводит существованию корреляции межатомного расположения в этой подрешетке. В соответствии с неупорядоченной структурой α -фазы кристаллов (1) спектр КР содержит широкие полосы, воспроизводящие ф-цию распределения плотности колебательных состояний по частотам. Установлено, что эти полосы могут быть зарегистрированы в спектрах КР в виде слабого фона, начиная с $T = 30^\circ\text{K}$, что указывает на сохранения частичной неупорядоченности в подрешетке Ag^+ при самых низких t -рах. Выше 570°K интенсивность КР в кристаллах (1) уменьшается более чем в 10 раз, одновременно увеличивается степень поляризации рассеянного света. Высказано предположение, что наблюдаемые изменения спектра КР связаны с перестройкой в подрешетке ионов Ag.

662. Mernagh T.P., Cooney R.P., Turner K.E. // Chem. Phys. Lett., 1984, v. 110, P. 536–548.

663. Mernagh T.P., Cooney R.P., Spink J.A. / Chemical origins of SERS by water on silver-and carbon-overlayered silver electrodes. // J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1984, Pt 1, v. 80, № 12, P. 3469–3479.

Химическое происхождение УПКР воды на Ag-электродах, покрытых Ag и С.

Получены спектры УПКР молекул H_2O , адсорбированных из водного раствора электролита на поверхности Ag-электродов, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Установлено, что интенсивность КР адсорбера зависит от концентрации графито-подобной окиси углерода, присутствующей на поверхности адсорбента. Получены спектры оже исследованной системы «адсорбент-адсорбер». Предположено, что эффект УПКР адсорбированных молекул H_2O определяется внедрением этих молекул в структуру графитового слоя на поверхности электрода одновременно с катионами из раствора электролита.

664. Metiu H., Das P. / The electromagnetic theory of surface enhanced spectroscopy. // Annu. Rev. Phys. Chem., Palo Alto, Calif., 1984, v. 35, P. 507–536.

Электромагнитная теория УПКР.

Изложены теоретические основы процесса усиления КР и флуоресценции молекул, адсорбированных на поверхности твердых тел. Отмечено, что основными физическими механизмами, определяющими вариации оптических свойств молекул в приповерхностном слое металлической подложки, являются изменение энергетических состояний этих молекул при образовании химических связей с атомами поверхности и эффект возбуждения плазменных колебаний подложки, вследствие чего изменяются параметры локального поля системы адсорбент-адсорбер. Показано, что в общем случае разделение вкладов электромагнитных и химических механизмов увеличения интенсивности вторичного излучения сложно и может быть проведено путем оценки влияния топологии подложки, а также расчета зависимости интенсивности линий КР и полос флуоресценции от частоты возбуждающего света.

- 665. Miller S.K., Baiker A., Meier M., Wokaun A. / SERS and the preparation from of copper substrates for catalytic studies. // Chem. Soc. Faraday Trans., 1984, Ptl, v. 80, № 5, P. 1305–1312.**

УПКР и приготовление образцов Cu для каталитических исследований.

Изучены спектры КР ($400\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) молекул Нильского голубого (1) и пара-нитробензойной кислоты (2), адсорбированных на поверхности металлического Cu, при возбуждении излучением лазера на красителе с $\lambda \approx 662\text{ нм}$. Методом электронографии выполнена оценка степени шероховатости поверхности металлической подложки. Отмечено, что средняя величина микронеровностей адсорбера составляла $10\text{--}100\text{ нм}$. Обнаружено, что интенсивность линий КР(1) и (2) при адсорбции увеличивалась в $10^3\text{--}10^4$ и $10^5\text{--}10^6$ раз соответственно. Показано, что эффект УПКР при адсорбции (2) не связан с резонансным возбуждением рассеяния в системе адсорбент-адсорбер. Сделан вывод, что наблюдаемое УПКР(1) и (2) при адсорбции на Cu может быть описано с использованием модели возбуждения плазменных колебаний в металлической подложке в процессе КР аналогично процессу КР адсорбера на поверхности металлического Ag.

- 666. Mo Y., Morke I., Wachter P. / The influence of surface roughness on the Raman scattering of pyridine on copper and silver surfaces. // Solid State Commun., 1984, v. 50, №2, 829-832.**

Влияние поверхностной шероховатости на КР пиридина на поверхностях Cu и Ag.

Исследовано УПКР молекул пиридина, адсорбированных на пленках Cu и Ag с контролируемой шероховатостью поверхности, при возбуждении набором лазерных линий в диапазоне $\lambda = 515\text{--}662\text{ нм}$. Исследованы изменения интенсивности линий КР адсорбера при вариации средней величины шероховатости то 100 до 5000 Å . Построены профили возбуждения линий КР адсорбера. Установлено, что максимум интенсивности линий КР адсорбера достигается при наличии средней шероховатости поверхности Ag и Cu в 1000 и 500 Å соответственно. Изложены основы модели формирования локальных полей шероховатой металлической подложки с образованием резонансных ячеек между соседними микронеровностями адсорбента, которые взаимодействуют с молекулами адсорбера. Сделан вывод, что данная модель может быть использована для интерпретации спектров УПКР молекул, адсорбированных на поверхностях полупроводников и изоляторов.

- 667. Mo Y., Von Kaenel H., Wachter P. / SERS from tris (bipyridine) Ruthenium (II) adsorbed on silver-modified p-GaAs. // Solid State Commun., 1984, v. 52, №2, 213–215.**

УПКР tris (bipyridine) Ruthenium (II), адсорбированного на поверхности p-GaAs, модифицированной Ag.

- 668. Moskovits M., Suh J.S. / The geometry of several molecular ions adsorbed on the surface of colloidal silver. // Phys. Chem. 1984, v. 88, № 7, P. 1293–1298.**

Геометрия некоторых молекулярных ионов, адсорбированных на поверхности коллоидного Ag.

Получены спектры КР ($100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$) диаминов фталиевой, изофталиевой, тетафталиевой, малеиновой и фумариновой кислот и карбамида, адсорбированных из водного раствора на поверхности золя Ag, при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Проведен колебательный анализ спектров адсорбера и сопоставление колебательных спектров этих анионов в растворе и на поверхности золя Ag. Отмечено, что некоторые диамины образуют 2-х изомерные формы на поверхности адсорбента, отличающиеся относительным расположением 2-х карбоксилатных групп. Предположено, что расположение карбоксилатных групп в адсорбированных анионах фталиевой и малеиновой кислот приводит к искажению плоской геометрии этих анионов на поверхности адсорбента. Установлено, что анионы изофталиевой кислоты и тетафталиевой кислоты образуют π -связи с адсорбентом посредством бензольных колец, тогда как анионы фумариновой кислоты за счет π -орбиталей связи $\text{C}=\text{C}$, а в анионах фталиевой и малеиновой кислот возможны δ -связи с адсорбентом с участием неподеленных электронов карбоксилатных групп. Сделан вывод, об искажении плоской конфигурации карбамида на поверхности золя Ag при образовании связей с подложкой с участием неподеленных электронов NH_2 адсорбера.

669. **Moskovits M., Suh J.S. / Surface selection rules for surface-enhanced Raman spectroscopy: Calculation and application to the surface-enhanced Raman spectrum of phthalazine on silver. // J. Phys. Chem., 1984, v. 88, № 23, P. 5526–5530.**
Правила отбора в спектроскопии УПКР: расчеты и применение к спектру УПКР фталазина на Ag.
 Получены спектры КР ($100\text{--}3400\text{ см}^{-1}$) молекул фталазина (1), адсорбированных из водного раствора на поверхности коллоидных частиц Ag, при возбуждении набором лазерных линий в диапазоне $457,9\text{--}602\text{ нм}$. Построены профили возбуждения линий КР (1). Для модельной системы адсорбированных молекул на сферических частицах металла приведены правила отбора для интенсивности линий КР адсорбера с учетом величины расстояния между адсорбером и подложкой. Показано, что наблюдаемые профили возбуждения линий КР (1) симметрии a_1 и b_2 согласуются с выводами электромагнитной теории рассеяния в системе «адсорбент-адсорбер» с учетом явления агрегирования коллоидных частиц адсорбента в водном растворе.
670. **Moskovits M., Wolkow R. / SERS as a probe to the multiphoton decomposition of adsorbed molecules. // Proc. 9 Int. Conf. Raman Spectrosc., Tokyo, 27 Aug.-1 Sept., 1984, Tokyo, 1984, P. 874–875.**
Спектроскопия УПКР как метод изучения многофотонного разложения адсорбированных молекул.
 Изучены вариации интенсивности линий в спектрах УПКР триазина (1) и продуктов его фотораспада, адсорбированных на шероховатой поверхности металлического Ag, в зависимости от толщины слоя адсорбера и длины волны возбуждающего света ($\lambda = 337,1$ и $488,0\text{--}514,5\text{ нм}$). Установлено отсутствие фотохимического разложения в монослое адсорбера. Отмечено, что скорость фото-разложения (1) видимым светом в многослойной структуре адсорбера квадратично возрастает при увеличении интенсивности лазерного излучения и достигает максимальных значений при резонансе длины волны возбуждающего излучения с максимумом полосы поглощения поверхностных плазмонов шероховатой подложки адсорбента. Сделан вывод, что оптимум эффективности фото-разложения адсорбера определяется временем жизни молекул (1) в электронно-возбужденных состояниях, которое уменьшается под действием электромагнитного поля в системе «адсорбент-адсорбер» и величиной этого поля, достигающего максимальных значений около поверхности адсорбента.
671. **Mullins D.R., Campion A. / Angle-resolved surface Raman scattering. // J. Phys. Chem., 1984, v. 88, № 1, P. 8–10.**
УПКР с угловым разрешением.
 Измерено угловое распределение КР света молекулами бензола, адсорбированными на поверхности (111) Ag, при субмонослойном покрытии. Показано, что наблюдаемая угловая зависимость интенсивности КР может быть описана в предположении, котором, расположенным вблизи металлической поверхности с помощью классической электромагнитной теории, при которой падающее и рассеянное электромагнитные поля вычисляются по формулам Френеля. Обнаружена возможность использования таких измерений для определения симметрии колебательных мод адсорбированных молекул и их ориентации на поверхности.
672. **Mullins D.R., Campion A. / Unenhanced Raman scattering from pyridine chemisorbed on a stepped silver surface: Implications for proposed SERS mechanism. // Chem. Phys. Lett., 1984, v. 110, № 6, P. 565–570.**
Отсутствие усиления КР пиридина, хемисорбированного на поверхности Ag со ступенчатым профилем: связь с возможными механизмами УПКР.
 Получены спектры КР ($800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина (1), адсорбированных на поверхности монокристаллов Ag (540) из газовой фазы при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Описана методика обработки ступенчатой поверхности адсорбента при сверхвысоком вакууме пучком ионов Ag и адсорбции (1) при давлении 10^{-8} мм рт.ст. . Проведено сопоставление колебательных спектров (1), хемисорбированных на Ag-подложке при t -рах 100 , 230 и 270 К . Отмечено, что молекулы (1) при хемисорбции на грани (540) адсорбента образуют устойчивые поверхностные комплексы при t -рах до 273 К с частотами колебаний, измененными по сравнению с колебаниями (1) в жидкой фазе. Обнаружено отсутствие вариации интенсивности линий КР адсорбера при изменении длины волны возбуждающего света от $514,5$ до $457,9\text{ нм}$. Сделан вывод, что хемисорбция на грани (540) кристаллического Ag не сопровождается увеличением интенсивности линий КР адсорбера, и эффект УПКР в системе адсорбент-адсорбер связан с возбуждением плазменных колебаний металлической подложки.
673. **Otto A. // Top. Appl. Phys., 1984, v. 54, P. 289–418.**
674. **Otto A., Billmann J., Eickmans J., Erturk U., Pettenkofer C. // Surface Sci., 1984, v. 138, P. 319–338.**
675. **Otto C., Van Velie A., Desong E., DeMul F.F.M. // J. Mod. and J. Greve., J. Phys., E., 1984, v. 17, P. 624–626.**
676. **Owen J.F., Chang R.K. / SERS of H_2O adsorbed on a Ag electrode: the role of high salt concentration. // Chem. Phys. Lett., 1984, v. 104, № 5, P. 510–515.**

УПКР H_2O , адсорбированной на Ag-электродах. Роль высокой концентрации соли.

Исследовано влияние большой концентрации соли в электролите на процесс УПКР воды, адсорбированной на Ag-электродах. Сопоставлены сигналы УПКР, записанные при одинаковой концентрации соли в электролите, но при разной предварительной обработке электродов, когда электроды окислены и восстановлены при низкой или высокой концентрации соли в электролите. Сделан вывод, что большая концентрация соли влияет на процесс разрыва водородных связей адсорбированной воды. Продемонстрировано влияние наличия пиридина и различных катионов в электролите на УПКР воды.

677. Owen J.F., Chang R.K. / **Increased enhancement in SERS from Ag electrodes with the addition of pyridine to the electrolite.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 104, № 1, P. 59–64.

Увеличение интенсивности линий УПКР на поверхности Ag-электродов при добавлении пиридина в электролит.

Изучены спектры УПКР ($2800\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) молекул H_2O и ионов Cl^- , адсорбированных на поверхности Ag-электродов из р-ра электролита с солями KCl, при возбуждении рассеяния лазерной линией 514,5 нм. Обнаружено, что добавление пиридина в р-р электролита перед циклом окисления-восстановления приводит к значительному увеличению интенсивности линий КР адсорбированных молекул H_2O и связей Ag-Cl на поверхности электрода, тогда как добавление пиридина после цикла окисления-восстановления подложки практически не влияет на процесс КР в системе «адсорбент-адсорбер». Предположено, что молекулы пиридина образуют комплексы на поверхности электрода, которые стабилизируют адатомы Ag в ходе цикла восстановления подложки и увеличивают число центров адсорбции для молекул H_2O и ионов Cl^- .

678. Pandey P.K.K., Schatz G.C. / **A detailed analysis of the Raman enhancement mechanisms associated with the interection of a Raman scattering with a resonant metal cluster. Results for $\text{Li}_n\text{-H}_2$.** // *J. Chem. Phys.*, 1984, v. 80, № 6, P. 2959–2972.

Детальный анализ механизмов УПКР, связанных с взаимодействием комбинационного осциллятора с резонансным металлическим кластером. Результаты для $\text{Li}_n\text{-H}_2$.

В рамках метода Хартри-Фока проведен теоретический расчет производных поляризуемости связей в кластерах $\text{H}_2\text{-Li}_n$ (1), где $n = 2, 4$ и 6. Выполнена оценка увеличения интенсивности линий КР молекул H_2 при адсорбции на кластерах (1). Обнаружено, что коэффициент увеличения интенсивности линий КР адсорбера равен $10^3\text{--}10^4$, не зависит от размеров кластеров и меняется в 2–4 раза в зависимости от места локализации молекул адсорбера на поверхности кластеров. Установлено, что увеличение интенсивности линий КР адсорбера зависит то расстояния R между молекулами H_2 и поверхностью кластеров и максимально при значении R меньше равновесных расстояний R_0 , тогда как при R, превышающих R_0 , интенсивность линий КР меняется по знаку R^{-3} . Сделан вывод о существенном влиянии механизма возбуждения плазменных колебаний в кластерах процесс УПКР в изученных системах.

679. Parker W.L., Hexter R.M., Irish D.E., // *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 107, P. 96–98.
 680. Patterson M.L., Allen C.S., // *Appl. Surf. Sci.*, 1984, v. 18, P. 377–388.
 681. Pemberton J.E. // *J. Electroanal. Chem.*, 1984, v. 167, P. 317–323.
 682. Pettinger B. / **The role of energy transfer processes in surface (enhanced) inelastic light scattering.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 110, № 6, P. 576–581.

Роль процессов переноса энергии в усиленном поверхностью неупругом рассеянии света.

Изучены спектры РКР ($500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) и резонансной флуоресценции молекул родамина 6 ж(1), адсорбированных из водного раствора на частицах золя Ag. Обнаружено, что при концентрации (1) в растворе $\sim 10^{-8}\text{ М}$ в спектре КР адсорбера полоса флуоресценции отсутствует. Развита теоретическая модель УПКР молекул (1) на поверхности золя Ag с размерами частиц $\sim 200\text{ Å}$. Предположено, что увеличение интенсивности линий КР(1) при адсорбции в 10^{10} раз определяется процессом эффективного переноса энергии между возбужденными электронными состояниями (1) и металлической подложки с последующей радиационной дезактивацией электронно-возбужденных состояний адсорбента. Сделан вывод, что изложенная модель КР в системе «адсорбент-адсорбер» может быть использована для интерпретации эффекта тушения флуоресценции (1) при увеличении числа абсорбированных молекул.

683. Pettinger B., Gerolymatou A. / **Dyes adsorbed at Ag-colloids: Substitution of foulrescence by similarly efficient surface fluorescence and surface Raman scattering.** // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1984, v. 88, № 4, P. 359–363.
 Красители, адсорбированные на коллоидном Ag. Замена флуоресценции аналогичной по эффективности поверхностной флуоресценцией и поверхностным КР.

Исследовано изменение спектра флуоресценции ($\lambda = 514,5$ нм) разбавленного ($\sim 6 \cdot 10^{-10}$ М) водного раствора родамина бж (1) при добавлении к нему гидрозоля Ag. Объемная флуоресценция раствора в присутствии ионов хлора Cl^- ($\approx 0,01$ М NaCl или HCl) сменялась поверхностной флуоресценцией и усилением Пв РКР. При этом в спектре КР проявлялись серии обертонов и составных тонов (1) с частотой до $\approx 3300 \text{ см}^{-1}$. В тоже время спектр КР H_2O не проявлялся. Это указывает на то, что увеличение сечения КР при $A_A(1)$ на коллоидных частицах связано с наличием активных центров (как на Э). Квантовый выход, КР оценен в 0,0004, сечение КР сравнимо с сечением флуоресценции. Отмечается, что все линии в спектре КР поляризованы, а в спектре поверхностной флуоресценции деполяризованы. Исследована флуоресценция и УПКР молекул родамина б ж(1), адсорбированных на частицах золя Ag из р-ра при концентрации $\sim 10^{-10}$ М. (Возбуждение осуществлялось лазерной линией вблизи 514,5 нм). Обсуждено влияние кислотности р-ра и состояния поляризации возбуждающего излучения на эффективность КР и флуоресценции молекул адсорбера. Установлено, что при одновременной адсорбции молекул (1) и анионов галогенов из р-ра на поверхность частиц Ag, суммарная интенсивность преобразованного изменения практически равна интенсивности флуоресценции обычного р-ра (1). Рассчитано значение среднего квадратного выхода КР адсорбированных молекул (1), равное $4 \cdot 10^{-4}$. Показано, что степень деполяризации линий КР на фундаментальных колебаниях, обертонах и составных частицах, а также широкополосного континуума в спектре адсорбированных молекул (1) составляет 0,55, тогда как флуоресценция этих молекул в р-ре и на поверхности Ag полностью деполяризована.

684. Philpott M.R., Corn R., Golden W.G., Kunimatsu K., Seki H. / *Raman and Infrared spectroscopy of molecules adsorbed on metal electrodes.* // *Dyn. Surfaces Proc.* 17 Jerusalem Symp., 30 Apr.- May, 1984, Dordrecht e.a., 1984, P. 401–412.

ИК и КР спектроскопии молекул, адсорбированных на металлических электродах.

Спектроскопия КР и инфракрасная спектроскопия молекул, адсорбированных на металлических электродах. На примере A_A арахида кадмия на Ag-пленке описано использование поверхностных плазмонов для усиления КР молекул адсорбера. Приведены примеры использования спектров УПКР (Ag-Э после анодирования в 0,1 М NaCl + 0,01 М NaSCN). Описано применение ИК-отражательно-адсорбционных спектров (ИКОАС) на примере Ag-Э в 0,1 н K_2SO_4 + 0,1 н KCN. Зависимость ИКОАС от P_T Е сопоставлена с аналогичной зависимостью УПКР Ag в том же р-ре от Е. Линий в УПКР более уширены, чем в ИКОАС. В обоих случаях частота валентных колебаний C-N падает на $\sim 30 \text{ см}^{-1}/\text{В}$ с уменьшением Е. Сделан вывод, что в ИКОАС проявляют себя все молекулы адсорбера, удовлетворяющие поверхностному правилу отбора, а в спектрах УПКР – только молекулы, связанные с определенными центрами, окружение которых сильно неоднородного, что и ведет к уширению линий УПКР. Обзор работ по изучению механизма взаимодействия адсорбированных молекул и ионов с поверхностью металлического электрода методами спектроскопии КР и ИК-поглощения.

685. Philpott M.R., Corn R., Golden W.G., Kunimatsu K., Seki H. // *Report 1984 Avail. NTIS from Gov. Rep. Announce. Index U.S.*, 1984, v. 84, № 22, 51 p.

686. Pockrand I. / *Surface enhanced Raman vibrational studies at solid/gas interfaces.* // Berlin e.a., Springer, 1984, 164p. **УПКР на границах раздела твердое тело/газ.**

Обзор. Даны теоретические основы спектроскопии УПКР, основные экспериментальные методики. Рассмотрены результаты исследования Ад пиридина и Ув на поверхности пленок Ag, Au и Cu, полученных напылением на холодную подложку. Обсуждены вопросы применения УПКР для исследования проблем трибохимии и катализа.

687. Potts J.E., Merlin R. / *Comment on enhanced Raman scattering from adsorbates on semiconductor surfaces.* // *Surface. Sci.*, 1984, v. 147, № 1, L 617–L 618.

Замечание по УПКР адсорберов на поверхности полупроводников.

Проведено сопоставление результатов теоретических расчетов интенсивности линий КР и величины поляризуемости связей молекул, адсорбированных на поверхности полупроводниковых материалов, с наблюдаемой интенсивностью линий КР аморфного углерода, адсорбированного на поверхности твердого РbТс. Отмечено, что увеличение интенсивности линий КР адсорбера соответствует участка поверхности адсорбента с выраженной шероховатостью, тогда как модель возбуждения связанных электронных состояний системы «адсорбент-адсорбер» не учитывает влияние топологии подложки. Установлено существенное различие наблюдаемых и теоретических профилей возбуждения линий КР адсорбера на поверхности полупроводника. Сделан вывод, что УПКР в изученной системе определяется несколькими физическими механизмами, один из которых описан в цитируемой теоретической модели. (см. Ueba H. "Surface Sci.", 1983, 133, L 432).

688. Raman Spectrosc., Proc. Int. Conf. 9th, Tokyo., 1984.

689. Regis A., Dumas P. Corset J. / Raman spectra of electrochemically prepared silver surfaces and silver halide layers protonation of pyridine by adsorbed water. // Chem. Phys. Lett., 1984, v. 107, № 6, P. 502–507.

Спектры КР электро-химически приготовленных поверхностей Ag и слоев галогенидов Ag.

Получены спектры КР ($50\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина (1), адсорбированных на границе раздела Ag/AgX, где X = Cl, Br и I при температуре 77 и 300 °К и возбуждении лазерной линией 647,1 нм. Обсуждены изменения частот и интенсивности линий КР поверхности адсорбента при вариации потенциала подложки или в ходе фотохимической реакции с участием групп AgX. Предположено, что при облучении подложки возможно образование кластеров типа $(\text{Ag}^0)_n$ и анионов X_2^- , а также поверхностных комплексов $\text{Ag}^0 \dots \text{X}_2^-$, которые являются дефектными центрами коллоидных слоев AgX. Установлено, что перечисленные кластеры и комплексы стабилизированы на подложке посредством сольватации этих соединений молекулами H_2O из раствора электролита. Сделан вывод, что наблюдаемое протонирование молекул (1), осажденных на подложку из газовой фазы, определяется реакцией между молекулами (1) и молекулами H_2O сольватной оболочки поверхностных структур.

690. Reimer H., Fischer F. / SERS from Ag colloids in alkali halide crystals. // Phys. status. solidi. 1984, B123, № 1, P. 61–67.

УПКР на коллоидах Ag в щелочно-галогидных кристаллах.

Изучено КР в кристаллах NaCl, KCl, KBr и KI, содержащих Ag. Показано, что отжиг кристаллов приводит к образованию коллоидных частиц Ag из центров Ag^- и наблюдение УПКР. На основании сопоставления интенсивности УПКР и спектров поглощения кристаллов, приготовленных в одинаковых условиях, сделан вывод, что интенсивность УПКР определяется наличием «активных центров» на поверхности коллоидных частиц. Установлено, что в спектрах УПКР, полученных при низкой т-ре (77 К), преимущественно проявляются высокие частоты спектра кристаллических колебаний.

691. Rogers D.J., Luck S.D., Irish D.E., Guzonas D.A., Atkinson G.F. / SERSp of pyridine pyridinium ions and chloride ions adsorbed on the silver electrode. // Electroanal. Chem., 1984, v. 107, № 1–2, P. 237–249.

Спектроскопия УПКР пиридина, ионов пиридиния и ионов хлоридов, адсорбированных на Ag-электродах.

Исследованы спектры КР молекул пиридина (1) адсорбированных на поверхности Ag-электрода из водного раствора электролита, содержащего ионы K^+ и Cl^- , при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Обсуждены изменения интенсивности линий КР адсорбента при вариации потенциала подложки, а также величины pH раствора электролита в диапазоне 1,9–8,5. Интенсивная линия КР 240 см^{-1} приписана колебаниям адсорбированных ионов Cl^- , локализованных на центрах адсорбции 2-х типов. Предположено, что ионы Cl^- на поверхности адсорбента стабилизируют физисорбированные молекулы (1), причем при малых pH молекулы (1) на подложке преимущественно образуют ионы пиридиния. Сделан вывод, что ионы Cl^- и пиридиния на поверхности Ag существуют в виде прочных ионных пар.

692. Rossetti R., Brus L.E. / Time-resolved Raman scattering study of adsorbed, semioxidized eosin Y formed by excited-state electron transfer into colloidal TiO_2 particles. // Am. Chem. Soc., 1984, v. 106, № 16, P. 4336–4340.

КР с временным разрешением адсорбированного полуокисленного эозина Y, образованного при переносе электрона из возбужденных состояний на коллоидные частицы TiO_2 .

Исследованы спектры резонансного КР ($1200\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) водно-этанольных растворов полуокисленной формы эозина Y(1), а также молекул (1) адсорбированных на коллоидных частицах TiO_2 , при возбуждении импульсами 2-ой гармоники лазера на АИГ: Nd^{3+} ($\lambda = 532\text{ нм}$, $\Delta t = 12\text{ нс}$) и комб. лазера на газообразном CH_4 ($\lambda = 488\text{ нм}$), накачиваемого излучением 3-ей гармоники этого лазера. Отмечена идентичность спектров КР полу-окисленной формы (1) в растворе и адсорбированных молекул (1), возбужденных импульсами с $\lambda = 532\text{ нм}$ и задержанными во времени импульсами комб. лазера. Установлены значительные изменения интенсивности линий КР(1) в растворе при вариации соотношения компонент этанол/ H_2O . Времена стабилизации и тушения электронно-возбужденного состояния адсорбированных молекул (1) составляют $< 5\text{ нс}$ и $\sim 1\text{ мкс}$ соответственно. Предположено, что наблюдаемые различия интенсивностей линий КР(1) в растворе и на поверхности адсорбента обусловлены меньшей полярностью локального поля протонированных молекул (1) на подложке по сравнению с полярностью сольватной оболочки (1) в растворе.

693. Roy O., Furtak T.E. / Characterization of surface complexes in enhanced Raman scattering. // J. Chem. Phys., 1984, v. 81, № 9, P. 4168–4175.

Характеристика поверхностных комплексов в УПКР.

Исследованы спектры КР ($150\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) продуктов адсорбции молекул паранитрозодиметиланилин (1) из раствора электролита на поверхности Ag-электрода. Предположено, что центрами адсорбции молекул (1) на поверхности электрода являются положительно заряженные атомы Ag, которые стабилизированы анионами Cl^- . Показано, что акцепторный характер центров адсорбции сильно зависит от числа ионов Cl^- на подложке и может быть изменен посредством увеличения концентрации катионов Tl^+ в растворе электролита и вариацией потенциала электрода. Сделан вывод, что наблюдаемое увеличение интенсивности линий КР (1) при адсорбции в значительной мере обусловлено резонансным характером возбуждения рассеяния в полосе поглощения, определяемой переносом заряда от комплексов (1) к поверхности электрода.

694. Rubim J.C., Gutz I.G.R., Sala O. / *SERS and fluorescence spectra from mixed copper(I)/pyridine/iodide complexes on a copper electrode*. // *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 111, № 1–2, P. 117–122.

УПКР и спектры флуоресценции смешанных комплексов Cu с пиридином и йодом на поверхности Cu-электрода.

Получены спектры КР ($100\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) комплексов CuPy_2J (1) и $[\text{CuPyJ}_2]$ (2), где Py-пиридин, при возбуждении лазерной линией 647,1 нм, спектры флуоресценции (1) и (2) при возбуждении лазерной линией 457,9 нм, а также спектры КР продуктов адсорбции на поверхности Cu-электрода из водного раствора электролита, содержащего молекулы Py и J_2 . Обсуждены вариации интенсивности линий КР адсорбера при изменении концентрации Py в растворе электролита от 0,06 до 0,56 М. Отмечено подобие спектров КР (1), (2) и адсорбированных комплексов. Предположено, что центры поверхности адсорбента, определяющие эффект УПКР в системе адсорбент-адсорбер, связаны с наличием положительно заряженных частиц или адатомов на поверхности Cu-электрода.

695. Saad E., Lippitsch., Leitner A., Aussenegg F.R. // *Springer Ser. Chem. Phys.*, 1984, v. 39, P. 486–490.

696. Saito H., Ikezawa Y., Toda G. / *SERS-active sites on silver electrode induced by oxidation-reduction cycles*. // *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 110, № 3, P. 291–293.

Центры адсорбции на поверхности Ag-электрода, активные в процессе УПКР, вызванные окислительно-восстановительными циклами.

Получены спектры КР ($950\text{--}1050\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина (1), адсорбированных из раствора электролита на поверхности Ag-электродов, при возбуждении лазерной линией 632,8 нм. Исследованы изменения интенсивности линий КР адсорбера в результате окислительно-восстановительного цикла при различных концентрациях (1) в растворе электролита. Установлено, насыщение интенсивности линий КР адсорбера при концентрации (1) в растворе, превышающей $3 \cdot 10^{-3}$ моль. Предположено, что на поверхности Ag-электродов существуют «островки», состоящие из многих центров активных в УПКР, часть из которых дезактивируется при сильном уменьшении концентрации молекул (1). Сделан вывод, что обнаруженные не обратимые изменения интенсивности линий УПКР при малых концентрациях (1) исключают модель центров адсорбции, связанную с наличием углеродных поверхностных атомов.

697. Sanchez L.A., Lombardi J.R., Birke R.L. / *SERS of ammonia*. // *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 108, № 1, P. 45–50.

УПКР аммиака.

Исследованы спектры КР ($200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) молекул аммиака (1), адсорбированных из водного раствора электролита на поверхности Ag-электродов, при возбуждении лазерной линией 488,0 нм. Обсуждены изменения интенсивности линий КР адсорбера при изменении потенциала электрода от $-0,6$ до $+0,25$ В. Рассчитано увеличение интенсивности линий КР (1) в системе «адсорбент-адсорбер», равное $3 \cdot 10^5$. Идентифицированы линии валентных колебаний связей Ag-Cl и Ag-N поверхностных комплексов с участием молекул (1). Отмечено, что линии полно-симметричных колебаний (1) на поверхности электрода деполаризованы. Показано, что аномально большое увеличение интенсивности линий КР (1) при адсорбции наблюдается только при значительной концентрации ($\sim 0,5$ М) этих молекул в растворе электролита. Сделан вывод, что в процессе адсорбции молекул (1) на металлической поверхности происходит разрыв водных связей на границе раздела электрода с электролитом и перенос заряда от молекул (1) на металлической поверхности адсорбента.

698. Sanchez L.A., Birke R.L., Lombardi J.R. / *SERS of piperidine. The effect of electrode potential on intensity*. // *J. Phys. Chem.*, 1984, v. 88, № 9, P. 1762–1766.

УПКР пиперидина. Влияние потенциала электрода на интенсивность рассеяния.

Исследованы спектры КР ($100\text{--}3400\text{ см}^{-1}$) молекул пиперидина (1), адсорбированных из раствора электролита на поверхность Ag-электрода, при возбуждении лазерной линией 488,0 нм. Проведено сопоставление спектров

КР чистого жидкого (1) водных растворов и адсорбированных молекул (1). Обсуждены вариации частот и интенсивностей линий колебаний адсорбированных молекул (1) при изменении потенциала электрода от 0,90–1,11 В. Обнаружено, что максимальная интенсивность линий КР симметричных колебаний достигается при более отрицательных потенциалах поверхности адсорбента, нежели интенсивности линий антисимметричных колебаний (1). Показано, что при замене водного раствора электролита раствором D_2O , содержащими ионы K^+ и Cl^- , наблюдается понижение частоты колебательной линии (1) от 965 до 758 cm^{-1} . Сделан вывод о стабилизации комплексов (1) с участием молекул H_2O и D_2O на поверхности Ag-электрода.

699. Sandroff C.J., King H.E., Herschbach D.R. / *Effects of high pressure on adsorbed monolayers.* // *High Pressure Sci. And Technol. Proc. 9 AIRAPT Int. High Pressure Conf., Albany, N Y., July, 1983, Pt 3, New York e.a., 1984, P. 353–356.*

Влияние высокого давления на адсорбированные монослои.

Получены спектры УПКР молекулярных монослоев адсорбированных на коллоидных частицах золота, взвешенных в водном растворе в ячейке с алмазными наковальнями. Спектры УПКР получены с использованием оптического многоканального анализатора при давлении до 26 кбар. Исследованы молекулы пиридина- d_5 ; тетрагидрофульвалена (1) и тетрацианхинодиметана (2) (соединения с переносом заряда) и длинный, гибкий полимер 4-(поли)винилпиридин, обеспечивающий стабильность коллоида в течение нескольких часов. В ряде случаев зарегистрированы частотные сдвиги и уширение линий в колебательных спектрах при увеличении давления. Показано, что для слабо хемисорбируемого пиридина- d_5 зависимость сдвига полно-симметричной моды ν_1 от давления совпадает с аналогичной зависимостью для водного раствора пиридина с концентрацией 1,6 моль ($\partial\nu/\partial P \sim 0,3 \text{ см}^{-1}/\text{кбар}$); у хемисорбированных молекул (1) и (2) обнаружено уменьшение степени переноса заряда с ростом давления. Обнаружен сильный сдвиг некоторых полимерных полос с ростом давления ($\partial\nu/\partial P \sim 1 \text{ см}^{-1}/\text{кбар}$). Предположено, что давление вызывает сильные конформационные изменения. Обсуждена перспективность использования ячейки с алмазными наковальнями для исследования поверхности.

700. Sandroff C.J., King H.E., Herschbach D.R. / *High-pressure study of the liquid/solid interface: SERS from adsorbed molecules.* // *Phys. Chem., 1984, v. 88, № 23, P. 5647–5653.*

Изучение границы раздела жидкость/твердое тело при высоком давлении: УПКР адсорбированных молекул. Получены спектры КР молекул (М) пиридина, тетрагидрофульвалена, тетрацианхинодиметана и 4-поливинилпиридина, адсорбированных из водного раствора на коллоидных частицах золота, при давлении до 26 кбар и возбуждении лазерной линией 647,1 нм. Установлено монотонное увеличение частоты валентного колебания ν_1 молекул пиридина с ростом давления с коэффициента $\sim 0,3 \text{ см}^{-1}/\text{кар}$, а также значительное уширение линий КР адсорбера. Показано, что смещение линий КР адсорбера при изотопическом замещении превышает аналогичный сдвиг полос этих М в растворе. Предположено, что в процессе адсорбции происходит перераспределение электронной плотности между М и подложкой адсорбента, аналогичное изменению электронной плотности при взаимодействии растворенных М и М растворителя в жидкой фазе.

701. Sasaki Y., Nishina Y. // *Bunko Kenkyu, 1984, v. 33, P. 3–14.*

702. Schatz G.C. / *Theoretical studies of SERS.* // *Acc. Chem. Res. 1984, v. 17, № 10, P. 370–376.*

Теоретические исследования УПКР.

Обзор экспериментальных работ и теоретических моделей УПКР адсорбированных молекул. Обсуждена зависимость степени увеличения интенсивности КР свободных молекул при адсорбции от типа подложки, частоты возбуждающего света, топологии поверхности адсорбента и типа адсорбированных молекул. Изложены основы теории электромагнитных возбуждений в системе «адсорбент-адсорбер». Показано, что наблюдаемое УПКР адсорбированных молекул зависит от типа связи между молекулой и подложкой, причем перераспределение электронной плоскости молекул при хемисорбции приводит к длинноволновому смещению электронных полос поглощения молекул, возникновению электронных полос переноса и резонансному увеличению интенсивности линий КР адсорбера при возбуждении рассеяния в этих полосах. Сделан вывод о необходимости развития единой теории УПКР адсорбированных молекул с учетом различия физических механизмов, определяющих увеличение интенсивности линий КР адсорбера.

703. Schulze W., Breithaupt B., Charli K.P., Kloss V. / *SERS at matrix isolated metal clusters of Ag, Na and K.* // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1984, v. 88, № 3, P. 308–310.*

УПКР на матрично изолированных металлических кластерах Ag, Na и K.

Получены спектры УПКР ($100\text{--}2100\text{ см}^{-1}$) молекул CO, N_2 и O_2 , адсорбированных на кластерах Ag, натрия и калия в низкотемпературных матрицах окиси углерода при возбуждении излучением Kr^+ -лазера. Величина частиц металлических кластеров в матрицах не превышает $100\text{ \AA}$. Частоты колебаний молекул CO матрицы и молекул CO, адсорбированных на кластерах Ag, составляли 2140 и 2113 см^{-1} соответственно. Обнаружено резкое увеличение интенсивности линий КР адсорбированных молекул CO при возбуждении рассеяния в электронной полосе Ag, Na и K с одновременным значительным увеличением ширины линий КР адсорбера. В аналогичных условиях возбуждения рассеяния интенсивности линий КР адсорбированных молекул N_2 и O_2 на матрично-изолированных кластерах металлов, а также изменение полуширины линий и их смещение в шкале частот по сравнению с параметрами свободных молекул N_2 и O_2 существенно меньше, чем в случае адсорбированных молекул CO. Установлено, что наблюдаемые аномальные изменения параметров линий КР адсорбированных молекул CO обусловлены образованием химических связей между молекулами адсорбера и металлической подложкой.

704. Sequaris J.M., Koglin E., Malfoy B. / *Inner and outer complexes of Pt-coordination compounds with DNA probed by SERS spectroscopy.* // *Febs. Lett.*, 1984, v. 173, № 1, P. 95–98.

Внутренние и внешние комплексы Pt-координационных соединений с ДНК по данным спектроскопии УПКР.

Комплексы цис $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ (1) и $[\text{Pt}(\text{диэтилентриамин})\text{Cl}]\text{Cl}$ (2) с ДНК тимуса теленка изучены методом УПКР. Появление интенсивных сигналов в случае комплекса ДНК с (2) указывает на то, что монодентантный лиганд локализуется на поверхности спирали ДНК. В отличие от этого, образование комплекса с (1) не сопровождается появлением сигналов УПКР, откуда следует, что бидентантный лиганд локализуется внутри спирали ДНК, искажая ее структуру. Обсуждаются структурные особенности комплексов, обуславливающие различия в биологической активности этих 2-х лигандов.

705. Sheppard N., Erkelens J. / *Vibrational spectra of species adsorbed on surfaces: forms of vibrations and selection rules for regular arrays of adsorbed species.* // *Appl. Spectr.*, 1984, v. 38, № 4, P. 471–485.

Колебательные спектры адсорбированных веществ. Формы колебаний и правила отбора при упорядоченном расположении адсорбера.

Проведен теоретический анализ влияния упорядоченности расположения адсорбированных молекул на интенсивность КР, ИК-поглощения и эффективность рассеяния электронного пучка молекулами адсорбера. Выполнен теоретико-групповой анализ колебаний модельных 3-мерных решеток адсорбера в системе «адсорбент-адсорбер». Определены правила отбора для интенсивности КР и ИК-поглощения моно- и 2-атомных соединений, адсорбированных на поверхностях (111), (100) или (110) металлических подложек с гранецентрированными кубическими решетками. Установлены различия интенсивности линий КР и ИК-полос адсорбера на диэлектрических и проводящих подложках. Показано, что правила отбора для колебаний адсорбированных молекул зависят от упорядоченности расположения этих молекул на поверхности адсорбера.

706. Siiman O., Lepp A. / *Protonation of the methyl orange derivative of aspartate adsorbed on colloidal silver: A surface-enhanced resonance Raman scattering and fluorescence emission study.* // *J. Phys. Chem.*, 1984, v. 88, № 12, P. 2641–2650.

Протонирование комплексов аспартата с метиловым оранжевым, адсорбированным на коллоидном Ag. Изучение методом УПКР и флуоресценции.

Получены электронные спектры поглощения ($300\text{--}700\text{ нм}$), флуоресценции и РКР ($200\text{--}4500\text{ см}^{-1}$) водных растворов протонированных комплексов аспартата (1) с метиловым оранжевым и комплексов (1), адсорбированных на частицах коллоидного Ag при возбуждении набором линий излучения Ar^+ лазера. Обсуждены вариации интенсивности линий КР(1) в комплексах при изменении кислотности р-ра. Определены константы r_k комплексов (1) в р-ре и на поверхности адсорбента. Показано, что увеличение интенсивности линий КР и флуоресценции комплексов (1) при адсорбции составляет $20\text{--}300$ и $1\text{--}20$ соответственно в зависимости от концентрации коллоидных частиц Ag в растворе. Сделан вывод, что длинноволновое смещение максимума полос электронного поглощения и более резкого увеличения интенсивности линий КР комплексов (1) в растворах с повышенной кислотностью обусловлены процессами эффективной агрегации комплексов (1) на поверхности адсорбента.

707. Skonieczny J. // *Postępy Fiz.*, 1984, v. 35, 181 p.

708. Streusand B.J., Schreder G.L. / *Resonance Raman spectre of porphyrins on Gamma-alumina and silica.* // *Appl. Spectrosc.*, 1984, v. 38, № 3, P. 433–435.

Спектры КР порфиринов на Y-окиси Al и Si.

Получены спектры КР ($100\text{--}1900\text{ см}^{-1}$) молекул Ni-тетрафенилпорфирина (Ni-ТФП), адсорбированных на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-SiO}_2$ при возбуждении лазерными линиями 488,0 и 514,5 нм. Обсуждены изменения интенсивности и полуширины линий КР адсорбированных молекул Ni-ТФП при выдерживании адсорбента в атмосфере азота при тем-ре 300К. Отмечена идентичность колебательных спектров чистого твердого Ni-ТФП на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, не подвергнутой термообработке в атмосфере азота. Обсуждены возможные типы локализации молекул Ni-ТФП на кислотных и основных центрах поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Сделан вывод, что при адсорбции на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ атомы Ni выходят из плоскости порфиритового кольца с понижением симметрии адсорбированных молекул Ni-ТФП, тогда как при адсорбции на поверхности $\gamma\text{-SiO}_2$ молекулы Ni-ТФП сохраняют симметрию типа D_{4h} .

709. Tadayyoni M.A., Farquharson S., Weaver M.J. / Observation of SERS for transition-metal hexaammine cations at the outer Helmholtz plane. Implications for enhancement mechanisms at electrochemical interfaces. // J. Chem. Phys., 1984, v. 80, № 3, P. 1363–1365.

Наблюдение УПКР для катионов гексааминов переходных металлов на внешней плоскости Гельмгольца. Выводы для механизмов усиления на электрохимических границах раздела.

Проанализированы результаты исследований явления УПКР неорганических адсорбентов на поверхности раздела Ag-электролит. Систематически исследовано влияние природы взаимодействия системы адсорбент-поверхность на спектры УПКР. В качестве адсорбентов использованы аминные комплексы ионов Cr(3), Co(3), Ru(3) и Os(3), содержащие такие лиганды как тиоцианат, бромид или пиразин, при изменении, которых сильно меняется природа взаимодействия системы адсорбент-поверхность. Электролитами служат растворы KCl и KBr. Спектры КР получены при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 647 нм (~100 мВт). Сделан вывод, что эффективное УПКР может наблюдаться при достаточно большой приповерхностной концентрации несвязанных молекул адсорбента, даже отстоящих на несколько Å от металлической поверхности. Присоединение молекул к поверхности Ag не вносит дополнительного сигнала в УПКР. На основе обнаруженного факта обсужден механизм усиления КР поверхностью.

710. Tadayyoni M.A., Farquharson S., Tommi T.T. Li., Weaver M. J. // J. Phys. Chem., 1984, v. 88, P. 4701–4706.
711. Takahashi M., Jto M. / SERSpc of quinoxaline adsorbed at a silver electrode. // Chem. Phys. Lett., 1984, v. 103, № 6, P. 512–516.

Спектры УПКР хипоксалина, адсорбированного на Ag-электроде.

Исследовано УПКР хипоксалина, адсорбированного на Ag-электроде (поликристаллический полированный Ag). Обнаружена зависимость спектра УПКР от концентрации хипоксалина в электролите ($10^{-1}\text{--}5\cdot 10^{-3}$ моль/л) и потенциала, приложенного к электроду (0–0,6 В). Наблюдаемые зависимости объяснены в предположении существования двух типов адсорбированных частиц, по-разному ориентированных относительно металлической поверхности. Обсужден механизм УПКР.

712. Takahashi M., Fujitan M., Jto M. / SERS and molecular orientation of phthalazine adsorbed on a Ag-electrode. // Chem. Phys. Lett., 1984, v. 109, P. 122–127.

Спектры УПКР и молекулярная ориентация фталазина, адсорбированного на Ag-электроде.

Получены спектры КР ($300\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) молекул фталазина (1), адсорбированных из водного раствора электролита на поверхности поликристаллического Ag-электрода. Обсуждены изменения интенсивности линий КР(1) на поверхности электрода при вариации потенциала подложки и концентрации (1) в растворе электролита. При сопоставлении спектров КР адсорбированных молекул (1) и молекул (1) в растворе электролита идентифицированы линии валентных колебаний кольца (1) и деформационных колебаний связи C-H и линий скелетных колебаний (1). Обнаружено что молекулы (1) на поверхности электрода ориентируются нормально к поверхности по средствам связей с участием электронов не-поделенных пар атомов N(1) или при низких концентрациях (1) образуют монослой с параллельным расположением плоскости молекулы и подложки посредством связей с участием π -электронов (1). Обсуждены правила отбора для интенсивности линий КР адсорбированных молекул (1). Показано, что наблюдаемое увеличение интенсивности линий КР(1) при адсорбции зависит от величины электрического поля в приповерхностном слое металлической подложки адсорбента.

713. Takenaka T., Eda K., Mabuchi M., Fujiyoshi Y., Ueda N. / SERS by isomeric monobromopyridines adsorbed on gold and silver particles. // Bull Inst Chem. Res. Kyoto Univ. 1984, v. 62, № 4, P. 219–232.

УПКР изомерных монобромпиридинов, адсорбированных на частицах золя Au и Ag.

Получены спектры КР ($100\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) молекул 2-, 3- и 4-бромпиридина, адсорбированных на поверхности частиц золя Au и Ag, при возбуждении набором лазерных линий в диапазоне $457,9\text{--}750\text{ нм}$. Построены профили возбуждения линий КР адсорберов. Установлено длинноволновое смещение полос электронного поглощения и максимумов профилей возбуждения линий КР адсорбера при агрегации частиц золя. Коэффициент УПКР адсорбированных молекул на частицах золя составлял 10^4 . Отмечено, что интенсивность КР валентных колебаний колец адсорбера пропорциональна интенсивности поглощения длинноволновой части спектра системы «адсорбент-адсорбер» при агрегации частиц. Сделан вывод, что физический механизм УПКР в описанной системе заключается в возбуждении колебаний поверхностных плазмонов золя в поле световой волны.

714. Thietke J., Billman J., Otto A. / Charge transfer excitations in SERS: comparative study of benzene, pyridine and pyrazine. // *Dyn. Surfaces Proc.* 17 Jerusalem Symp. 30 Apr.-3 May, 1984, Dordrecht e.a., 1984, P. 345–364.

Возбуждение переноса заряда в УПКР: сравнительное изучение бензола, пиридина и пиразина.

Обсуждена модель оптического переноса заряда между металлом и адсорбером, объясняющая зависимость интенсивности I линий УПКР от энергии возбуждающего света $\hbar\omega_e$ и Пт Е. Спектры УПКР C_6H_6 (1), пиридина (2) и пиразина (3) на Ag-Э получены соответственно в насыщении (1) р-ре 0,1М KCl (4), в р-рах 0,1 М(4) + 0,05М (2) и 0,1 М(4) (или Na_2SO_4) + 0,05 М(3). В случае (3) на вольтамперных кривых имеются пики восстановления (3) при $E = -1,3\text{В}$ (насыщ. К.Э.) и пики окисления анион-радикала (3) при $E = -1,0\text{В}$. Кривые I-E для полно-симметричных скелетных колебаний (1), (2) и (3) с частотами $\nu \sim 990\text{ см}^{-1}$ (для (1)), около $1010, 1220$ и 1594 см^{-1} (для (2) и (3)) проходят через максимум при Пт $E = E_{\text{max}}(\nu)$, зависящем линейно от $\hbar\omega_e$. В случае (3), в противоположность (2), при всех ν прямые $\hbar\omega_e - E_{\text{max}}(\nu)$ почти совпадают. Наклоны прямых $\hbar\omega_e - E_{\text{max}}(\nu)$ зависят от природы аниона фона (Br^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-}) и всегда больше 1 эВ/В. Предполагается, что большая величина этих наклонов связана с большим отличием локального Е от среднего. Получены спектры КР ($900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) молекул бензола, пиридина и пиразина, адсорбированных из раствора электролита на поверхности Ag-электрода при возбуждении набором лазерных линий в диапазоне $457\text{--}647\text{ нм}$. Развита модель РКР в системе адсорбированных молекул с учетом переноса заряда полем световой волны между поверхностью электрода и адсорбером, а также с учетом влияния эффектов сольватации кулоновской релаксации в ансамбле энергетических состояний системы. Установлено удовлетворительное согласие зависимости интенсивности линий КР адсорбера при различных потенциалах поверхности электрода и энергии возбуждающего света. Обнаружен обратимый статистический перенос заряда в поле световой волны для молекул пиразина, адсорбированных на Ag-электроде. Сделан вывод о необходимости учета эффектов туннелирования зарядов при интерпретации спектров УПКР адсорбированных ароматических молекул.

715. Tran C.D. / Subnanogram detection of dyes on filter paper by SERS spectrometry. // *Anal. Chem.*, 1984, v. 56, № 3, 824 p.

Регистрация методом спектроскопии УПКР субнанограммовых количеств красителей на бумажных фильтрах.

716. Ueba H. / Is roughness an absolute requisite for SERS on semiconductor? Reply to a comment. // *Surface. Sci.*, 1984, v. 147, № 1, L 619–L 621.

Является ли шероховатость поверхности полупроводника необходимым условием для УПКР? Ответ на замечание.

Ответ на замечание (Potts J.E. et al. «Phys.Rev.», 1983, В 27, 3905). Изложены основы теории УПКР в ансамбле молекул, адсорбированных на поверхности полупроводника. Отмечено, что электронное возбуждение молекулы сопровождается возбуждением экситонных состояний и переходами между зонами в подложке адсорбента. Показано, что профили возбуждения линий КР адсорбера могут быть использованы для оценки положения полос взаимодействующих электронных переходов. Обсуждены изменения эффективности диполь-дипольных взаимодействий в системе «адсорбент-адсорбер» при различной степени шероховатости подложки. Сделан вывод, что эффект УПКР молекул на поверхности полупроводников возможен при любой степени шероховатости поверхности, причем с увеличением шероховатости интенсивность линий КР адсорбера возрастает.

717. Virdee H.R., Hester R.E. / SERSpc of $[\text{Ru(II)}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and electrochemically generated $[\text{Ru(II)}(\text{bpy})_3]^+$ on a silver electrode. // *J. Phys. Chem.*, 1984, v. 88, № 3, P. 452–455.

Спектры УПКР $[\text{Ru(II)}(\text{bpy})_3]^{2+}$ и электрохимическая генерация $[\text{Ru(II)}(\text{bpy})_3]^+$ на Ag-электродах.

718. Vo-Dinh T., Hiromoto M.Y.R., Begun G.M., Moody R.L. / Surface enhanced Raman spectrometry of trace organic analysis. // *Anal. Chem.* 1984, v. 56, № 9, 1667 p.

Анализ спектрометрией УПКР следов органики.

719. Von Raben K.U., Lee K.C., Chang R.K., Benner R.E. / *Enhanced Raman scattering from cesium suboxides in photocathodes: Ag-O-Cs (S-1) and Bi-Ag-O-Cs (S-10)*. // *J. Appl. Phys.*, 1984, v. 55, № 11, P. 3907–3911.

УПКР субокислов цезия в фотокатодах: Ag-O-Cs(S-1) и Bi-Ag-O-Cs(S-10).

Получены спектры КР ($100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$) окислов щелочных металлов и Ag на поверхности фотокатодов при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Проведено сопоставление спектров КР фотокатодов состава Ag-O-Cs (типа S-1) и Bi-Ag-O-Cs (типа S-10), стекла и чистых окислов щелочных металлов. Показано, что спектр КР фотокатода S-1 идентичен спектру окиси Cs_{11}O_3 . Установлены корреляции между интенсивностью линий КР окислов Cs_{11}O_3 при коротковолновом ($\lambda = 457,9\text{ нм}$) и длинноволновом ($\lambda = 647,1\text{ нм}$) возбуждении и спектральной чувствительностью. Показано, что окислы Cs_{11}O_3 образуют также периферийную зону фотокатода S-10.

720. Von Raben K.U., Chang R.K., Laube B.L., Barber P.W. // *J. Phys. Chem.*, 1984, v. 88, P. 5290–5296.

721. Watanabe J.I., Sekine T., Uchinokura K., Matsuura E. / *Observation of increase in Raman intensity of surface phonon polaritons on rough surface of ZnTe*. // *Solid State Commun.*, 1984, v. 51, № 5, P. 289–291.

Наблюдение увеличения интенсивности КР света поверхностными фононными поляритонами на шероховатых поверхностях.

При комнатной тем-ре измерялась интенсивность КР света поверхностными фононными поляритонами (ПП) в геометрии «воздух-тонкая (толщина ~ 7 мкм) пластинка монокристалла TnZe-воздух». Образцы с шероховатостями поверхности различной высоты приготавливались полировкой порошками с разным средним размером зерна, характер поверхности определялся по интенсивности диффузного рассеяния лазерного света. Наблюдалось увеличение интенсивности КР и сдвиг дисперсионных частот ПП, оба пропорциональные среднему квадрату высоты шероховатостей. Сдвиг частоты ПП интерпретирован на основе теории возмущений для рассеяния ПП на шероховатостях поверхности.

722. Weaver M.J., Hupp J.T., Bars F., Gordon J.G., Philpott M.R. // *J. Electroanal. Chem.* 1984, v. 160, P. 321–330.

723. Weller H., Koch U., Gutierrez M., Henglein A. / *Photochemistry of colloidal metal sulfide. s. 7. Absorption and fluorescence of extremely small ZnS particles. (The world of the neglected dimensions)*. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1984, v. 88, № 7, P. 649–656.

Фотохимия коллоидных сульфидов металлов. Ч. 7. Поглощение и флуоресценция чрезвычайно малых частиц ZnS. (Мир пренебрежимых размеров).

Очень малые (диаметром ~ 1,7 нм) коллоидные частицы ZnS получены либо фотодеградацией частиц размером 3 нм, либо быстрым осаждением в содержащих фосфатных буфер водных растворах при pH = 7–8. Показано, что спектры поглощения этих частиц отличаются от спектров микрокристаллов ZnS. Обнаруженные изменения рассматриваются как указание на существование с увеличением размера частиц перехода от полупроводного ZnS к полимолекулярному ZnS. Изучены зависимости интенсивности люминесценции коллоидов ZnS от размера частиц, т-ры фотоанодной коррозии и конц-ии различных тушителей. Показано, что в растворе и на SiO_2 без стабилизатора фотоанодная коррозия сильно влияет на люминесцентные свойства ZnS. Найдено, что одного адсорбированного иона Cd^{2+} на коллоидной частице ZnS достаточно для эффективного тушения ее люминесценции. Отмечено появление при этом новой полосы люминесценции. Очень эффективным тушителем оказался также метилвиологен. Получены экспериментальные данные по зависимости кинетики затухания люминесцентных частиц ZnS от длины волны возбуждения. Обсуждены механизмы взаимодействия люминесцирующих центров и тушителей.

724. Wirgin A., Lopez R.T. / *Can SERS be caused by wave guide resonance*. // *Opt. Commun.*, 1984, v. 48, № 6, 416 p.

725. Wirgin A., Lopez R.T. / *Can SERS be caused by wave guide resonance*. // *Opt. Commun.*, 1984, v. 49, № 6, 455 p.

726. Wokaun A. // *Solid State Phys.*, 1984, v. 38, P. 223–294.

727. Yamada H. // *Bunseki*, 1984, v. 3, P. 163–167.

728. Yamada H., Kishibe K., Nagata H. *Resonance Raman spectra of adsorbates on solid surfaces*. // *Proc. 9 Int. Conf. Raman Spectr.*, Tokyo, 27 Aug.-1 Sept., 1984, Tokyo, 1984, P. 736–737.

Спектры РКР адсорберов на поверхности твердых тел.

Получены спектры РКР ($1000\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) молекул Бенгальского розового (1) и Бриллиантового красного (2), адсорбированных из водных растворов на поверхности пленок Ag и никеля с толщиной 5–50 нм, а также на поверхности стекла и окиси цинка при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Обнаружено УПКР на металлическом Ag (1) и (2), причем интенсивность линий КР адсорбера достигает максимальное значение для монослоев

(1) и (2) на пленках Ag с толщиной, при которой реализуется спектральное совпадение полосы поглощения поверхностных плазмонов адсорбента и молекул адсорбера. Отмечено монотонное увеличение интенсивности КР в слоях (1) и (2) большой толщины при одновременном увеличении толщины металлической подложки. Сделан вывод, что наблюдаемые вариации интенсивности линий КР (1) и (2) при различных параметрах системы «адсорбент-адсорбер» на металлическом Ag обусловлены вкладами РКР и УПКР адсорбированных молекул, тогда как на поверхности стекла и окиси Zn интенсивность КР(1) и (2) определяется только резонансными условиями возбуждения рассеяния.

729. Yoshikawa M., Nakashima S., Mitsuishi A. / *SERS from TCNQ on evaporated metal films.* // *Proc.9 Int. Conf. Raman Spectrosc., Tokyo, 27 Aug.-1 Sept., 1984, Tokyo, 1984, P. 722–723.*

УПКР тетрацианхинодметана на напыленных металлических пленках.

Получены спектры КР ($800\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) пленок тетрацианхинодметана (1), осажденных из газовой фазы на поверхности пленок Ag толщиной $500\text{ \AA}$. Обсуждены изменения интенсивности и числа линий КР адсорбера при вариации его толщины. Отмечено подобие спектра КР толстых адсорбированных пленок и объемного образца кристаллического (1). Обнаружены новые линии $970; 1180; 1280; 1330$ и 1648 см^{-1} в спектре адсорбированного (1), причем интенсивность этих линий возрастает в $\sim 10^2$ раз при уменьшении толщины слоя адсорбера от 1500 до $100\text{ \AA}$. Предположено, что перечисленные линии в спектре КР обусловлены образованием ионных комплексов (1) с атомами Ag. Обсуждены возможные изменения равновесной структуры молекул (1) при образовании анионных форм в приповерхностном слое системы «адсорбент-адсорбер».

730. Zeman E.J., Schatz G.C. / *Electromagnetic theory calculations for spheroids: An accurate study of the particle size dependence of SERS and hyper-Raman enhancements.* // *Dyn. Surfaces Proc. 17 Jerusalem Symp. 30 Apr.-3 May, 1984, Dordrecht e.a., 1984, P. 413–424.*

Расчеты для сфероидов в рамках электромагнитной теории: точное изучение зависимости параметров УПКР и гиперкомбинационного усиления от размера частиц.

Теоретически оценен вклад электромагнитного механизма в усиление линий в спектрах КР и гипер-КР молекул, адсорбированных на сфероидальных Ag, Cu и Au. При расчете учитывалось рассеяние на Π_v , затухания и динамическая деполяризация излучения. Показано, что коэффициент усиления для КР и гипер-КР существенно зависит от формы и размеров частиц.

В рамках электромагнитной теории проведен анализ зависимости интенсивности линий КР в спектрах молекул, адсорбированных на сфероидальных частицах Ag, Cu и Au, от размеров и формы этих частиц с учетом значений диэлектрической постоянной материала частиц, параметров затухания излучения и динамической деполяризации световых волн в системе адсорбент-адсорбер. Обнаружено, что максимальная интенсивность КР адсорбера достигается при некоторых размерах частиц и слабо зависит от формы этих частиц, тогда как интенсивность гипер-КР существенно зависит от формы частиц адсорбера. Установлены оптимальные значения длины главной оси сфероидов. Обсуждены физические механизмы увеличения интенсивности КР и гипер-КР при адсорбции молекул на поверхности металлических сфероидов.

731. Zimmer D., Klostermann K. // *Z., Chem., 1984, v. 24, P. 302–303.*

732. Zimmer D., Klostermann K. // *Z., Chem., 1984, v. 24, P. 450–451.*

733. Алимардонов Э.А., Гасс А.Н., Капуста О.И., Климин С.А. / *Спектры УПКРС этаном, адсорбированным на Ag.* // *Письма в ЖЭТФ, 1985, т. 41, № 8, С. 345–347.*

Впервые зарегистрирован спектр УПКР света молекулами этана, адсорбированными на холодно-осажденных в сверхвысоком вакууме пленке Ag, обнаружено три формы адсорбции этана, а также фото-стимулированное превращение адсорбированного этана в этилен при низких заполнениях поверхности адсорбера и, по-видимому, каталитическое-при высоких.

734. Баранов А.В., Бобович Я.С., Петров В.И. / *Резонансное неупругое трехфотонное рассеяние: физическая модель и экспериментальные результаты.* // *ЖЭТФ, 1985, т. 88, № 3, P. 741–753.*

Осуществлен метод получения спектров неупругого резонансного трех-фотонного рассеяния (ТФР) от сильно разбавленных растворов красителей ($\sim 10^{-6}\text{ М}$), основанный на использовании эффекта УПКР излучения молекулами, адсорбированными на частицах коллоидного Ag. Метод применен к исследованию большого числа красителей разного класса (родаминов, пиронинов, тиюиндигоидов и др.). На случай ТФР обобщена вибронная теория обычного (двух-фотонного) РКР, что позволило отделить друг от друга полно-симметричные колебания и некоторые типы

неполно-симметричных колебаний и тем самым дать правила для интенсивности линий резонансного неупругого ТФР. С помощью этой теории качественно интерпретирован ряд общих спектральных закономерностей.

735. Баранов А.В., Петров В.И. / Профили возбуждения КР перилена, адсорбированного на частицах коллоидного Ag. // *Опт. и спектр.*, 1985, т. 58, № 1, С. 227–229.

Исследовано влияние адсорбции на электронный спектр перилена. Получены профили возбуждения линий спонтанного РКР перилена, адсорбированного на частицах гидрозоля Ag для фундаментальных и обертоновых колебаний. Возбуждение спектров РКР осуществлялось линиями аргонового и кадмиевого лазеров. Установлено, что актуальный в рассеянии электронный переход адсорбированных молекул перилена уширен преимущественно неоднородно. Неоднородность уширения объяснена различной величиной адсорбционных сил в местах локализации молекул перилена на поверхности частиц Ag.

736. Баранов А.В. / УПКР перилена: вклад собственного молекулярного резонанса. // *Опт. и спектр.*, 1985, т. 59, № 3, С. 540–544.

Исследованы профили возбуждения УПКР перилена и пиридина, со-адсорбированных на частицах гидрозоля Ag. Показано, что возрастание интенсивности спектра КР перилена определяется в основном одновременным действием собственного молекулярного резонанса и увеличением интенсивности локальных полей при возбуждении плазмонных резонансов в ультрадисперсных частицах Ag. Выделен вклад в УПКР собственного молекулярного резонанса перилена.

737. Баранов А.В., Бобович Я.С., Петров В.И. / Исследование гигантских рассеяний, инициированных адсорбцией молекул на микрочастицах коллоидного Ag. // *Опт. и спектр.*, 1985, т. 58, № 3, С. 578–582.

Получены спектры трехфотонного неупругого рассеяния ряда красителей при весьма низкой концентрации ($\sim 10^{-8}$ М). Продемонстрирована возможность применения этих спектров для получения информации о симметрии и структуре адсорбированных молекул. Резкое увеличение интенсивности спектральных линий поставлено в связь с одновременным действием молекулярных резонансов и усиления электромагнитных полей локальными поверхностными плазмонами частиц Ag. Обнаружено аномальное возрастание интенсивности линии на удвоенной частоте накачки и качественно рассмотрены разные механизмы этого явления.

738. Беленов Э.М., Быковский А.Ю., Парфенов А.В., Романенко В.И., Соболева Е.М., Соболев А.Г., Усков А.В. / Рассеяние поверхностных электромагнитных волн на границе металл-жидкий кристалл. // *Квантовая электроника*, 1985, т. 12, № 12, С. 2451–2455.

739. Бобович Я.С., Вовк С.М., Петров В.И., Ценер М.Я., Шорыгин А.М. / Влияние размеров частиц анатаза и рутила на интенсивность их спектров КР. // *Опт. и спектр.*, 1985, т. 59, № 6, С. 1390–1392.

С помощью Ag⁺ лазера исследована зависимость сечения (С) КР (в пересчете на молекулу) в микрокристаллах анатаза (I) и рутила (II) от среднего размера частиц. Установлено, что С монотонно убывает при уменьшении размера частиц в интервале 30–15 нм. Такое поведение, а также величина С, экстраполирование к размеру частиц находится в качественном соответствии с теорией. В то же время наблюдаемая скорость изменения С значительно больше предсказываемой теорией. Предположено, что отличие обусловлено процессами агломерации частиц, а также существенной дисперсией их размеров.

740. Бродский А.М., Дайхин Л.И., Урбах М.И. / Электрохимическая оптическая спектроскопия металлов. // *Успехи химии*, 1985, т. LIV, № 1, С. 3–31.

741. Гасс А.Р., Капуста О.И. / Спектры УПКР слабо и сильно связанного этилена при адсорбции на холодноосажденных пленках Ag. // *Физ. Тверд. Тела*, 1985, т. 27, № 8, С. 2309–2312.

Усиливающую способность холодно-осажденных пленок Ag можно увеличить в несколько раз применением цикла нагрев-охлаждение. Применение этой методики позволило зарегистрировать спектры КР не только хемосорбированных, но и слабо связанных с поверхностью молекул этилена. Оценена величина усиления химическим механизмом $\sim 10^2$.

742. Гасс А.Р., Капуста О.И., Климин С.А. / Исследование адсорбции и превращения этана на холодно-осажденных пленках Ag методом УПКР. // *Тез. докл. 3 всес. науч. совещ. по химии низк. температур, М., дек., 1985. М., 1985, С. 189–191.*

743. Горелик В.С., Кнайпп К., Файзулов Т.Ф. / О влиянии импульсного лазерного облучения на спектры УПКР света в тиакарбоцианиновых красителях. // *Кратк. сообщ. по физ.*, 1985, № 5, С. 7–10.

Установлено, что при импульсном лазерном облучении коллоидного красителя интенсивность УПКР изменяется со временем с различными скоростями для двух линий спектре. Обсуждаемый эффект связывается с разложением молекул красителя на частицах Ag.

744. Гуминецкий С.Г., Житарюк В.Г., / Черновицкий ун-т, 1985, 27 с.
Матрицы отражения шероховатых поверхностей.
745. Жижин Г.Н., Сигарев А.А., Яковлев В.А. / Влияние тонких слоев Ag на поглощение ПЭВ органической пленкой на металле. // Поверхность: Физ. Хим. Мех., 1985, № 11, С. 115–118.
746. Кособукин В.А. / Коллективные эффекты в усилении внешнего электрического поля на поверхности металлов. // Изв. АН СССР, сер. физ., 1985, т. 49, № 6, С. 1111–1120.
Дан обзор представлений об усилении внешнего электрического поля благодаря возбуждению поверхностных электромагнитных мод (ПЭМ) в неоднородных диэлектрических средах с искривленной границей раздела.
747. Набиев И.Р. / Спектроскопия УПКР биополимеров. Мембранные белки, бактериородопсин и родопсин, адсорбированные на Ag электродах и гидрозолях Ag. // Конформационные изменения биополимеров в растворах. Мат. симп., 20–22 ноября, Тбилиси, 1985, 75 с.
Получены спектры УПКР бактериородопсина клеток и хромопротеидов аналогов бактериородопсина на электродах и золях. Показано, что альдимин ретиналя находится на расстоянии 6–9 Å от наружной поверхности пурпурной мембраны. Из анализа спектров УПКР фоторецепторных дисков показано, что альдимин ретиналя родопсина находится на расстоянии 5–10 Å от цитоплазматической поверхности мембраны диска.
748. Набиев И.Р., Ефремов Р.Г., Чуманов Г.Д., Курятов А.Б. / Расположение альдимина ретиналя относительно поверхности пурпурной мембраны, спектроскопия УПКР. // Биол. Мембраны, 1985, т. 2, № 10, С. 1003–1015.
749. Набиев И.Р., Чуманов Г.Д., Маныкин Э.А. / Хемосорбция биомолекул на поверхности металла и ее роль в эффекте аномально интенсивного КР. // Изв. вузов. Физ., 1985, т. 28, № 3, С. 33–37.
На примере аминокислот и их производных изучен механизм УПКР молекул, адсорбированных на гидрозолях Ag. Показано, что адсорбция происходит за счет неподеленных электронных пар атомов азота и кислорода амино- и карбоксильных групп, а также за счет образования π -электронных связей ароматических колец с адсорбированными центрами на поверхности металла. Показано, что усиление претерпевают только колебания групп атомов, находящиеся в непосредственном контакте с металлом, т.е., механизм усиления имеет локальный характер. Представлена модель связывания аминокислот с поверхностью металла.
750. Намиот В.А. / УПКР и определение структуры биологических макромолекул. // Биофизика, 1985, т. 30, № 4, С. 602–604.
751. Огивара Тааки. / Исследование адсорбции водорода по спектрам КР графита, интеркалированного щелочными металлами. // Буссэй кэнкю, 1985, т. 44, № 4, С. 667–668.
752. Полуботко А.М., Цыганенко А.А. / Влияние поверхностных волн на УПКР света. // Опт. и спектроск., 1985, т. 59, № 4, С. 881–883.
Теоретически рассмотрена возможность получить возрастание напряженности электрического поля, которым в настоящее время объясняют УПКР света молекулами, адсорбированными на поверхности металлов, из решения задачи дифракции с граничными условиями непрерывности тангенциальных составляющих на границе. Рассмотрен случай идеально проводящей поверхности с условием $E_t = 0$.
753. Суров С.П., Сычугов В.А., Свахин А.С. / О природе приповерхностного излучения ПЭВ на гофрированной поверхности металла. // Письма в ЖТФ, 1985, т. 11, № 16, С. 979–983.
Выполнены исследования распространения поверхностных электромагнитных волн вдоль гофрированной поверхности металла. Экспериментально определен эффективный коэффициент преломления указанных волн для решетки из Si как при наличии на решетке дополнительного непоглощающего исследованное излучение (10,6 мкм) покрытия из Si, так и без него. Установлено, что покрытие приводит к увеличению эффективного коэффициента преломления и к уменьшению потерь поверхностных волн за счет преобразования их в объемные с соответствующим излучением в свободное пространство.
754. Черноброд Б.Д. / Теория УПКР света в газе. // Ин-т автоматизации и электротехники СО АН СССР. Препринт, 1985, № 262, 15 с.
755. Чуманов Г.Д. / Спектроскопия УПКР аминокислот, дипептидов и водорастворимых белков, адсорбированных на поверхности металла. // Конформационные изменения биополимеров в растворах. Мат. 6 симп., 20–22 ноября, Тбилиси, 1985, 57 с.
756. Ямамото Итиро. // Буссэй кэнкю. 1985, т. 44, № 4, 577 с.
Исследование КР молекул, адсорбированных на поверхности металла.

757. Albano E.V., Daiser S., Miranda R., Wandelt K. / On the porosiry of coldly condensed SERS active Ag films. II. Comparison of adsorption and Raman scattering of pyridine. // *Surface Sci.* 1985, v. 150, № 2, С. 386–398.

К вопросу о пористости активных в процессе УПКР пленок Ag при их холодной конденсации. ч. II. Сравнение адсорбции и КР пиридина.

Получены УФ-спектры молекул пиридина (I), адсорбированных на пленках Ag при их холодной конденсации из газовой фазы при отжиге подложки при температуре 58–300 °К. Исследован процесс термической десорбции I с поверхности адсорбента. Определена работа выхода молекул в зависимости от степени заполнения пор на поверхности подложки. Отмечено, что при температуре ниже 60 ° поверхностная диффузия адсорбированных молекул мала и происходит при температуре выше 130 °К с энергией активации для миграции молекул I на поверхности подложки ~ 4 ккал\моль. Установлен ингибирующий характер предварительной адсорбции ксенона на процесс диффузии I в поры адсорбента. Сделан вывод, что активные в процессе УПКР центры поверхности адсорбента расположены в порах пленок Ag.

758. Andrea A.D. / Resonant Raman scattering from molecules adsorbed at semiconductor surface a polaron theory. // *Phys. C: Solid State Phys.*, 1985, v. 18, № 31, P. 5921–5933.

РКР молекулами, адсорбированными на поверхности полупроводников: поляронная теория.

Рассмотрена теоретическая модель, описывающая РКР молекулами, слабо адсорбированными на поверхности полупроводника. Модель учитывает пространственную дисперсию экситонных состояний в полупроводнике и поляронные эффекты, обусловленные электронно-колебательным взаимодействием молекулы. В предельном случае пренебрежения этим взаимодействием модель приводит к результатам, полученным ранее приближенными методами. Проведены численные расчеты сечения рэлеевского и КР для параметров, характеризующих адсорбцию молекул пиразина на поверхности GaAs.

759. Aroca R., Martin F. / Tuning metal island films for maximum SERS. // *J. Raman Spectr.*, 1985, v. 16, № 3, P. 156–162. **Металлические островковые пленки с изменяемыми размерами для максимума УПКР.**

В рамках электромагнитной теории УПКР проведен расчет коэффициента увеличения f интенсивности линий КР адсорбента на островковых пленках Ag, Cu и Al. Обсуждены изменения значений f при вариации длины волны возбуждающего света в диапазоне $\lambda = 488,0\text{--}640$ нм, а также относительных размеров сфероидальных частиц на пленках с изменяемыми размерами. Показано, что при фиксированной длине волны возбуждающего света максимальное увеличение интенсивности линий КР адсорбента достигается при некоторых оптимальных размерах пленок и степени шероховатости поверхности адсорбента. Установлены корреляции между значениями f и частотами колебаний адсорбента.

760. Aroca R., Jennings C., Kovacs G.J., Loutry R.O., Vincett P.S. / SERS of langmuir-blodgett monolayers of phthalocyanine by indium and silver island films. // *Phys. Chem.*, 1985, v. 89, № 19, P. 4051–4054.

УПКР от монослоев фталоцианина, нанесенных по методу Ленгмюра-Блоджетта на островковых пленках In и Ag.

Изучены спектры КР (λ 514,5 нм) монослоев тетратрет-бутилфталоцианина (I) на поверхности островковых пленок Zn и Ag. Пленки Zn и Ag толщиной 7,5–20 нм наносились на стеклянную подложку в вакууме (остаточное давление ~ 10^{-4} Па), после чего на монослой I. Наблюдали спектры УПКР I в присутствии островковой пленки-подложки. Оно имело место даже тогда, когда монослой I наносился на предварительно осажденную на поверхность Zn или Ag моно-молекулу пленки арахиновой кислоты толщиной 2,7 нм. При этом сдвигов линий КР не происходило.

761. Baltruschat H., Rach E., Heitbaum J. / Correlation of SERS intensity potential profiles with adsorption/desorption peaks of pyridine on Au. // *Electroanal. Chem.*, 1985, v. 194, № 1, P. 109–122.

Корреляция между зависимостью интенсивности УПКР пиридина на Au от потенциала и пиками адсорбции/десорбции.

Изучено зависимость интенсивности полосы КР 1010 см^{-1} пиридина, адсорбированного на покрытом золотом электроде, от его потенциала. Полученные результаты интерпретированы в предположении, что при адсорбции пиридина образуются поверхностные комплексы за счет взаимодействия электронов пиридина с атомами Au в состоянии b_2 вблизи дефектов поверхности. Обсужден возможный вклад переноса заряда в механизм УПКР и природа фонового свечения в спектрах УПКР. Составлены потенцио-динамические вольтамперные кривые (ВАК) Au–Э в 1М КОН + (20–50)мМ C_5H_5 (I) с зависимостями интенсивности $I \equiv$ УПКР I на Au–от Пт Е. Циклическая активация (ЦА) Au проводилась при $E = 1,55$ В(о.в.э.) в течение 10 мс с последующей линейной разверткой Е до

0,0 В (80 мс) и выдержкой при 0,8 В (50 мс). После ЦА на поверхности оставался Au-слой, что доказано методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Ад I ведет к появлению на ВАК анодных пиков 0,3 и 0,5 В. При $E < 0,3$ В $J = 0$.

762. Boo D.W., Oh W.S., Kim M.S., Kim K., Lee H.C. / SERS on chemically prepared silver film. // *Chem. Phys. Lett.*, 1985, v. 120, № 3, P. 301–306.

УПКР на химически приготовленной Ag-пленке.

Описана методика осаждения шероховатой Ag пленки на стеклянную подложку с помощью гомогенного химического восстановления. Получены спектры УПКР п-нитробензойной кислоты, тиофенола и 2,2-дипиридина, иллюстрирующие пригодность пленки для изучения УПКР.

763. Bovill A.J., McConnell A.A., Nimmo J.A., Smith W.E. / Raman scattering of α -copper phthalocyanine and other complexes formed at a silver surface using a compacted electrode. // *SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3-5 sept., 1984. Surface Sci.* 1985, v.158, P. 333–340.

764. Brabec V., Niki K. / Raman scattering from nucleic acids adsorbed at a silver electrode. // *Biophys. Chem.*, 1985, v. 23, № 1, P. 63–70.

Спектры КР нуклеиновых кислот, адсорбированных на Ag-электрод.

Поведение полинуклеотидов на заряженных поверхностях изучали с помощью нового метода УПКР-спектроскопии. Использовали Ag электрод с шероховатой поверхностью (полученный предварительной электрохимической обработкой), поляризованный до $-0,1$ – $-0,6$ В. В присутствии 0,1М KCl при pH 7 в спектрах УПКР мономерных компонентов НК и полинуклеотидов присутствуют два пика: 735 и 1334 см^{-1} в случае Ade, Ado, 5'-AMP и поли (А), которые отнесены к вибрационным колебаниям колец оснований. Приведены данные для Ura и Urd (5'-ИМР и поли (И) не адсорбируются на поверхности. В случае поли (А) и поли (И) и для ДНК амплитуда обеих полос резко уменьшилась в результате уменьшения количества остатков Ade, взаимодействующего с поверхностью. Показана возможность наблюдения щелочной денатурации ДНК и образования одно-цепочных разрывов при действии ДНКазы I по изменению амплитуды полосы при 734 см^{-1} . Полученные данные указывают на отсутствие заметной денатурации НК на положительно заряженной шероховатой поверхности.

765. Brandt E.S. // *Anal. Chem.*, 1985 v. 57, P. 1276–1280.

766. Brotman A., Burstein E., Jiang J.D. / Resonance Raman scattering as a spectroscopic probe of adsorbates on metals. // *SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci.* 1985, v. 158, P. 1–20.

РКР как спектроскопический метод исследования адсорбированных на поверхности металлов.

Обзор применения УПКР с варьируемой длиной волны для получения информации об электронных возбуждениях в комплексах адсорбер-металл. Обсуждено электронное строение и электронные возбуждения для различных адсорберов (простые ароматические молекулы, двухатомные молекулы, атомы) на поверхности различных металлов (металлы d-зоны, благородные металлы, переходные металлы). Рассмотрены факторы, определяющие интенсивность рассеяния и зависимость от частоты возбуждения. Для иллюстрации рассмотрены профили КР кристаллов фиолетового, малахитового зеленого и фталоцианина.

767. Bunding K.A., Gordon J.G., Seki H. // *J. Electroanal. Chem.*, 1985, v. 184, P. 405–410.

768. Campion A. / Raman spectroscopy of molecules adsorbed on surfaces. // *Abstr. pap. Pittsburg Conf. and expos. anal. chem. and appl. spectr.*, New Orleans, LA, 25 Febr., 1 march, 1985*S.L., 19АН А0S, 716 p.

Спектроскопия КР молекул, адсорбированных на поверхностях.

Сообщается о разработке метода спектроскопии УПКР, применим к изучению любых молекул на подложках любой природы. В основе метода лежит усовершенствование оптической схемы и использование многократного оптического детектирования.

769. Campion A. / Normal (unenanced) Raman spectroscopy of molecules adsorbed on surfaces. // *Vac. Sci. and Technol.*, 1985, v. B3, № 5, P. 1404–1407.

Нормальная неусиленная спектроскопия КР молекул, адсорбированных на поверхности.

Получены спектры КР (800 – 2200 см^{-1}) молекул нитробензола, этилена и ацетонитрила, адсорбированных на поверхностях Ni (III), Ag (110) и Si (100) при температуре 100°K и возбуждении набором линий излучения Ar-лазера. Проведен теоретический расчет параметров локальных электромагнитных полей в системе адсорбент-адсорбер. Установлены геометрические соотношения для световых пучков и подложки адсорбента, при которых УПКР

отсутствует. Обсуждены возможные ориентации молекул адсорбента на подложке. Показано, что максимальная интенсивность излучения КР адсорбента наблюдается при углах возбуждения и сбора рассеянного света $\varphi \sim 60^\circ$. Отмечено, что при использовании многоканальной регистрации спектров КР возможна идентификация субмонослоев адсорбента на поверхности монокристаллических металлов и поверхностях полупроводников.

770. **Campion A., Mullins D.R. / Unenhanced Raman scattering from pyridine adsorbed on stepped and kinked silver surface under ultrahigh vacuum. // SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci. 1985, v. 158, P. 263–270.**

Отсутствие УПКР пиридина, адсорбированного на ступенчатой и содержащей изгибы поверхностях Ag при сверхвысоком вакууме.

Получены спектры КР ($800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина (I), адсорбированных на поверхностях кристаллического Ag при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Установлено, что на образцах Ag(521) и Ag(987), поверхности которых имеют сложный микрорельеф с различной шириной изгибов, молекулы I не хемисорбируются, а эффект УПКР отсутствует. Отмечено отсутствие УПКР молекул I, хемисорбированных на поверхностях Ag(540). Изложены основы теоретических моделей УПКР в системах с переносом заряда между молекулами адсорбента и подложкой. Сделан вывод о существенном влиянии резонансного возбуждения на эффект УПКР адсорбента.

771. **Chambers J.A., Buck R.P. / Orientation of Ru(pyridine)₆(BF₄)₂ at silver electrodes. // J. Raman Spectr., 1985, v. 16, № 3, P. 171–173.**

Ориентация Ru(pyridine)₆(BF₄)₂ на Ag-электродах.

Получены спектры КР ($200\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) комплексов Ru (пиридин)₆(BF₄)₂, адсорбированных из раствора электролита на поверхности Ag электродов. Сопоставлены колебательные спектры этих комплексов в растворе, твердом состоянии и на поверхности электрода, а также спектры этих комплексов и комплексов Ru(бипиридин)₂(пиридин)₄(ClO₄)₂. Обсуждены изменения интенсивности линий КР адсорбента при вариации потенциала поверхности электрода.

772. **Chang R.K. / SERS from adsorbates on electrodes during oxidation-reduction cycles. // SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci. 1985, v. 158, P. 405–406.**

773. **Chen T.T., Chang R.K. / SERS of interfacial DOD, HOD, and OD⁻. // SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci. 1985, v. 158, P. 325–332.**

УПКР DOD, HOD, и OD⁻, локализованных на границе раздела.

Получены спектры КР ($1900\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) молекул DOD, HOD и анионов OD⁻, адсорбированных из раствора электролита на поверхности Ag электродов, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Изучены изменения интенсивности линий КР адсорбента при вариации потенциала поверхности электрода. Обсуждена зависимость параметров линий КР адсорбента от состава электролита и концентрации ионов в электролите. Показано, что при использовании электролита в виде эквимольной смеси молекул H₂O и D₂O в спектре адсорбента наблюдаются линии валентных колебаний связей O–D молекул HOD. Установлено, что интенсивность линий КР адсорбента зависит от энергии гидратации катионов металла. Сделан вывод, что наблюдаемые различия контуров линий КР адсорбированных молекул DOD и HOD связаны с изменением ориентации локальных полей молекул адсорбента на поверхности электрода.

774. **Chen Y.J., Carter G.M., Tripathy S.K. / Study of Langmuir-Blodgett polydiacetylene polymer films by SERS. // Solid State Commun., 1984, v. 54, № 1, P. 19–22.**

Изучение ленгмюр-блджетовских полимерных пленок полидиацетилена методом УПКР.

Получены спектры КР ($100\text{--}2300\text{ см}^{-1}$) полидиацетилена (I), адсорбированного на островковых пленках Ag, при возбуждении лазерной линией 632,8 нм. Идентифицированы линии КР валентных колебаний связей C=C и C≡C адсорбента. Обнаружено понижение частоты этих колебаний с ростом числа слоев адсорбента на подложке. Сопоставлены спектры КР объемных и адсорбированных на полированной и шероховатой Ag пленках образцов I. Отмечена идентичность спектров объемного и адсорбированного I при числе слоев более двух. Сделан вывод о существенной делокализации электронной плотности по цепи полимера I при его адсорбции на металлических поверхностях.

775. **Chen H., Kerker M. / SERS from metal films containing dielectric cavities. // Opt. Soc. Am. 1985, B2, № 7, P. 1025–1027.**

УПКР в металлических пленках, содержащих диэлектрические полости.

Рассмотрен процесс КР молекулами, помещенными в полости тонкой металлической пленки. Показано, что в этом случае может быть достигнуто существенное увеличение интенсивности возбуждающего электромагнитного поля за счет возбуждения поверхностных плазмонов. Наиболее сильное увеличение сечения КР ожидается для сплюснутых сфероидальных полостей, ориентированных параллельно поверхности пленки. Численные оценки, сделанные для воздушных полостей в пленках Ag, показывают, что увеличение сечения КР может достигать 10–11 порядков. Эффект имеет максимальное значение для возбуждающего света в ближней ИК-области ($\lambda \approx 1 \text{ мкм}$).

776. Chu L.C., Wang S.Y. / Simple treatment of the enhancement of Raman scattering due to a two-dimensional array of metallic spheroids. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 1985, v. 31, № 2, P. 693–699.

Простое описание УПКР двумерным ансамблем металлических сферических частиц.

Изложена теоретическая модель УПКР молекул, адсорбированных на плоскости из металлических сферических частиц. С использованием понятий электромагнитной теории и возбуждения при рассеянии плазменных колебаний подложки получены выражения для интенсивности КР адсорбента. Отмечено удовлетворительное согласие данных расчета и эксперимента в приближении преимущественного вклада сил диполь-дипольного взаимодействия, величина которых убывает с ростом расстояния r между адсорбером и подложкой по закону r^{-3} . Обсуждена зависимость интенсивности КР адсорбента от размера сферических частиц подложки и ориентации вектора возбуждающей световой волны.

777. Chu L.C., Wang S.Y. / Contributions of r^{-1} , r^{-2} , r^{-3} terms of the full dipole fields associated with Raman scattering enhancement from CN molecules adsorbed on a 2-D array of Ag spheroids. // *J. Appl. Phys.* 1985, v. 57, № 2, P. 453–459.

Вклады членов r^{-1} , r^{-2} , и r^{-3} в выражении полного дипольного момента, связанном с УПКР молекул CN двумерной поверхностью сфероидов Ag.

Исследовано увеличение интенсивности КР групп CN(I) при их адсорбции на двумерном ансамбле микросферических ($d \sim 250 \text{ Å}$) частиц Ag. Проведен теоретический анализ явления УПКР в описанной системе с использованием выражения для полного набора сил диполь-дипольного характера. Показано, что степень увеличения интенсивности КР I при адсорбции зависит от геометрии системы «адсорбент-адсорбер» в пучке возбуждающего света. Установлено, что вклад в интенсивность рассеянного излучения членов, пропорциональных величине r^{-1} , где r – расстояние между молекулами I и подложкой, пренебрежимо мал, тогда как вклады членов, пропорциональных r^{-2} и r^{-3} .

778. Creighton J.A. / The effective Raman tensor for SERS by molecules adsorbed at the surface of a spherical particle. // *SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci.* 1985, v. 158, P. 211–221.

Эффективный тензор КР для УПКР молекулами, адсорбированными на поверхности сферической частицы.

Получены спектры КР ($200\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$) катионов N-метилпиридиния, адсорбированных из раствора электролита на поверхности Ag электрода, при возбуждении лазерными линиями 514,5 и 647,1 нм. Сопоставлены спектры КР адсорбированных катионов и аналогичных катионов в растворе электролита. Изложены теоретические основы КР адсорбента, однородно покрывающего металлическую сферу малого радиуса. Приведены выражения для интенсивности и степени деполяризации линий КР адсорбированных молекул при возбуждении рассеяния в области плазменных резонансов адсорбента и вне этой области. Показано, что КР адсорбированных молекул в такой системе может быть описано посредством эффективного тензора КР, причем уравнения для интенсивности и степени деполяризации линий КР с использованием вращательных инвариантов данного тензора идентичны уравнениям для ансамбля произвольно ориентированных свободных молекул. Установлено удовлетворительное согласие теоретических и экспериментальных параметров КР и оценок степени ориентации адсорбента на сферической поверхности адсорбента. Предложенная ранее («*Surf. Sci.*» 1983, 124, 209) теория КР для молекул, однородно покрывающих поверхность маленькой сферы (диаметр $\ll$ длины волны), при частотах возбуждения, близких к плазменным резонансам сферической частицы, расширена на случай частот, далеких от плазменных резонансов. Показано, что рассеяние может быть описано с помощью эффективного рамановского тензора (ЭРТ), эти формулы аналогичны выражениям для случайно ориентированных свободных молекул. Рассмотрены эффекты поверхности для различных мод колебаний. Анализ спектров УПКР для катиона N-метилпиридиния на Ag-электроде с помощью предложенной теории показал, что адсорбированные молекулы ориентированы параллельно поверхности. Проанализированы лит. данные по спектрам пиридина в различном химическом окружении (свободный, в водном растворе, адсорбированный на Cu, Ag, Au, некоторые комплексы).

779. Corrigan D.S., Foley J.K., Gao P., Pons S., Weaver M.J. / Comparison between surface-enhanced Raman and surface infrared spectroscopies for strongly perturbed adsorbates: thiocyanate at gold electrodes. // *Langmuir*, 1985, v. 1, № 5, P. 616–620.

Сравнение между спектроскопиями УПКР и ИК поверхности сильно возмущенных адсорберов.

Изучены спектры УПКР (λ 647,1 нм) и ИК-спектры отражения иона NCs^- , адсорбированные в электрохимической ячейке из воды, раствора, содержащего 1 тМ NaCs, 0,1–0,5М Na_2SO_4 , NaClO_4 , KCl на Au-Э при различных потенциалах электрода ($V = \pm 500$ МВ). ИК-спектры регистрировали на фурье-спектрометре. Показано, что оба метода позволяют обнаруживать линию, относящуюся к валентным колебаниям связи C-N $\sim 2120\text{--}2130$ cm^{-1} . Зависимость (C-N) от V в обоих случаях одинакова. При этом ИК-спектры могут регистрироваться без усиления как на полированных, так и на шероховатых электродах, в то время как спектр КР регистрировали на шероховатых электродах. Таким образом, методы КР и ИК позволяют получать одну и ту же информацию. Анализ спектров указывает на то, что основная масса ионов NCS^- связывается с поверхностью через атом и лишь небольшая часть – через атом N.

780. Cooney R.P., Mahoney M.R., Howard M.W., Spink J.A. / **Auger and Raman spectroscopic studies of visible laser microzones in the electrochemical SERS system: silver/2,2'-bipyridine.** // *Langmuir*, 1985, v. 1, № 3, P. 273–277. **Исследование методами оже и КР спектроскопии видимых лазерных микрозон в электрохимической системе УПКР Ag/2,2'-дипиридил.**

Изучены спектры УПКР (λ 514,5 и 568,2 нм) Dipy (I), адсорбированного в электрохимической ячейке из водного раствора, содержащего KCl, HA Ag-Э при различных потенциалах электрода (V). Исследование Ag-Э после наблюдения на нем УПКР I методами оже-спектроскопии и микроскопии показало, что в месте фокусировки возбуждающего лазерного пучка происходит разрушение и карбанизация I и образование слоя углерода толщиной $\sim 100\text{--}200$ нм (300–600 ат. слоев). Таким образом, УПКР наблюдается от интеркалированного I углерода (I имеет цис-конформацию). При больших освещенностях происходит окисление слоя углерода. Отмечено образование радикалов при $V = -1,0$ В.

781. Cotton T.M. // in “**Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers**”, v. 2. Ed, J. Andrade, Plenum Press, 1985, 161 p.

782. Das P., Metiu H. / **Enhancement of molecular fluorescence and photochemistry by small metal particles.** // *Phys. Chem.* 1985, v. 89, № 22, P. 4680–4687.

Усиление молекулярной флуоресценции и фотохимии малыми металлическими частицами.

Теоретически исследована квантово-механическая модель усиления люминесценции (Λ) и ускорение фотохимических реакций молекул на поверхности металлических частиц малого размера. В модели учтены следующие механизмы воздействия электромагнитных резонансов в частицах на свойства молекул: понижение эффективности поглощения и Λ из-за передачи энергии безызлучательным модам частиц, усиление излучения и поглощения благодаря увеличению эффективности поля, а также усиление Λ за счет передачи энергии, запасенной в частицах, излучательным состоянием молекул.

783. Dehong L., Renao G., Hanru Z., Yongzhang L. / **Experimental study of factors affecting enhancement of SERS spectra.** // Гуансюэ сюэбао, *Acta opt. sin.* 1985, v. 5, № 11, P. 1035–1039.

Экспериментальное исследование факторов, влияющих на УПКР.

Получены спектры КР молекул пиридина, адсорбированных из водного раствора электролита на поверхности Ag-электродов. Сопоставлены интенсивности линий КР адсорбера на поверхности электродов, предварительно обработанных электрохимическим методом. Приведены спектры КР адсорбера при различных потенциалах подложки. Показано, что электрохимическая обработка поверхности электрода и облучение адсорбера приводят к образованию более прочных связей между молекулами адсорбера и подложкой.

784. Dilella D.P., Smardzewski R.R., Guha S., Lund P.A. / **A SERS investigation of the decomposition of fluorobenzene on a silver surface.** // SAS-84: *Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA*, 3–5 sept., 1984. *Surface Sci.* 1985, v. 158, P. 295–306.

785. Dohi H., Tago S., Fukui M., Tada O. / **Spatial dependence of reflected light intensity in ATR geometry: long-range surface plasmon polariton case.** // *Solid State Commun.*, 1985, 55, № 11, P. 1023–1026.

Пространственная зависимость интенсивности отраженного света в геометрии ослабленного полного внутреннего отражения (ATR): случай дальнедействующих поверхностных плазмонных поляритонов.

Экспериментально исследовано рассеяние света в геометрии ATR в случае возбуждения поверхностных поляритонов с большой длиной распространения. Эксперименты проведены с излучением He-Ne-лазера (632,8 нм) и пленкой из Ag, освещаемой через слой согласующего масла через основание призмы из материала с коэффициентом преломления 1,845. Экспериментальные зависимости пространственного распределения интенсивности

отраженного светового пучка по поперечной координате находятся в хорошем согласии с теорией, учитывающей конечный диаметр возбуждающего пучка, что необходимо вследствие большой длины пробега возбуждаемых поверхностных поляритонов, которая может достигать миллиметров. Доказана возможность использования пространственного распределения отраженного света в геометрии ART для определения параметров поверхностных поляритонов.

786. Dorain P.B., Von Raben K.U. // *Surface Sci.*, 1985, v. 160, P. 164–170.

787. Dumas P., Tobin R.G., Richards P.L. / *Interaction of CO molecules with evaporated silver, gold and copper films: an infrared spectroscopic investigation using a thermal detection technique.* // *J. Electron. Spectr. and Relat. Phenom.*, 1986, v. 39: *Vibr. Surfaces 1985. Proc. 5 Int. Conf., Bowness-on-Windermere, 15–19 Sept., 1985, PtB*, P. 183–189.

Взаимодействие молекул СО с осажденными пленками Ag, Au и Cu. Изучение методом ИК спектроскопии с использованием техники термического детектирования.

Получены ИК-спектры ($2200\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) молекул СО (I), адсорбированных на пленках золота и меди. Обсуждены зависимости полуширины и интенсивности ИК-полос I от температуры пленки и концентрации молекул адсорбента. Сопоставлены ИК-спектры молекул I на пленках Ag, Au, и Cu. Установлены значения температуры пленки, при которых достигается хемисорбция молекул I. Рассчитаны статические и динамические компоненты поляризуемости адсорбента. Отмечено отсутствие усиления поверхностью интенсивности ИК-полос I, аналогичное эффекту УПКР на металлических пленках при низких температурах.

788. Efrima S. / *Raman scattering of molecules adsorbed on metal surfaces. Theoretical considerations.* // *J. Phys. Chem.*, 1985, v. 89, № 13, P. 2843–2849.

КР молекулами красителей, адсорбированных на металлических поверхностях. Теоретическое рассмотрение.

Дан сравнительный анализ теоретических моделей эффекта УПКР молекулами, адсорбированными на металлической поверхности. Сопоставлены 2 группы моделей: 1) модели усиления за счет резонанса системы адсорбент-адсорбер с возбуждающим излучением и; 2) модели увеличения интенсивности излучения при воздействии локальных полей на поверхности. Параллельно рассмотрены случаи УПКР молекулами красителей и молекулами, не содержащими хромофорных групп. Сделан вывод о преимущественном вкладе резонансного механизма в УПКР красителей и показано несоответствие моделей локального поля имеющимся экспериментальным данным.

789. Efrima S. / *SERS.* // *Mod. Aspects Electrochem.* №16, New York, London, 1985, P. 253–269.

УПКР.

Дан краткий обзор экспериментальных и теоретических работ в области УПКР по состоянию на конец 1984 года. Приведены данные о методах оценок коэффициента усиления КР и сведения об особенностях проявления эффекта в разных условиях: электрохимической ячейки, коллоидные системы, сверхвысокий вакуум, островковые пленки в воздухе, а также гладкие поверхности металлов. Большое внимание уделено попыткам использования УПКР как для изучения свойств адмолекул и поверхности, так и процессов вблизи металлических поверхностей.

790. Efrima S. / *Raman Optical Activity of molecules adsorbed on metal surfaces: theory.* // *J. Chem. Phys.*, 1985, v. 83, № 3, P. 1356–1362.

Рамановская оптическая активность молекул, адсорбированных на поверхностях металлов: теория.

Рассмотрена возможность усиления рамановской оптической активности (РОА) адсорбированных хиральных молекул по сравнению с объемной фазой за счет градиентов локального электронного поля вблизи поверхности. Рассчитаны разности круговой интенсивности (РКИ) при измерении РОА для молекул, адсорбированных на металлах. Показано, что необычно большие величины РКИ можно ожидать при условии, что: 1) эл. поле вблизи поверхности изменяется на расстояниях намного меньших по сравнению с длиной волны падающего света; 2) градиенты поля имеют разные фазы с самим полем 3) тензоры молекулярной поляризуемости имеют мнимую часть.

791. Elson J.M. / *Theory of light scattering from a rough surface with 0.5 a nonlocal inhomogeneous dielectric permittivity.* // *US Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ.*, 1985, №697: *OM Basic Prop. Opt. Mater. Sum. Pap. Top. Conf., Gauthersburg, Md, May 7–9, 1985, P. 21–23.*

Теория рассеяния света на шероховатой поверхности с нелокальной неоднородной диэлектрической проницаемостью.

Экспериментально исследована угловая зависимость интенсивности отраженного света при падении коллимированного пучка ($\lambda = 6328\text{ Å}$) под углом 60° на Ag зеркало. Результаты измерений, проведенных отдельно для

s- и p-поляризаций падающего и рассеянного света, обнаруживают значительное расхождение с теоретическими предсказаниями, полученными в рамках 1-го порядка теории возмущений по величине шероховатости поверхности зеркала: отмечается распространенность подобной ситуации в экспериментах. Предложена модификация теоретической формулы для интенсивности рассеянного излучения, призванная учесть случайные вариации диэлектрической постоянной материала зеркала по его поверхности и содержащая члены, пропорциональные величинам автокорреляционных функций шероховатости, неоднородности диэлектрической проницаемости и кросс-корреляции между ними.

792. Ertork O., Pettenkofer C., Otto A. / *SERS activity of coldly deposited Ag and Cu films quenched by oxygen. // Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.*, 1986, v. 39: *Vibr. Surfaces* 1985. *Proc. 5 Int. Conf., Bowness-on-Windermere*, 15–19 Sept., 1985, PtB, P. 113–122.

Ослабление интенсивности УПКР холодно-осажденных пленок Ag и Cu при адсорбции кислорода.

Наблюдалось УПКР света на поверхности пористых пленок Ag и Cu, адсорбировавших этан или этилен при температуре 30 К. Наблюдалось существенное ослабление интенсивности УПКР при дополнительной адсорбции субмонослойных пленок кислорода. Существенного изменения интенсивности зеркального отражения и сечения упругого рассеяния при этом не наблюдалось. Результаты эксперимента не согласуются с классической теорией УПКР.

793. Fleischmann M., Graves P.R., Robinson J. // *J. Electroanal. Chem.*, 1985, v. 182, P. 73–85.
 794. Fleischmann M., Graves P.R., Robinson J. // *J. Electroanal. Chem.*, 1985, v. 182, P. 87–98.
 795. Fleischmann M., Hill I.R., Mengoli G., Musiani M.M., Akhavan J. // *Electrochem. Acta*, 1985, v. 30, P. 879–888.
 796. Frie H., Pimentel G.C. / *Infrared induced photochemical processes in matrices. // Annu. Rev. Phys. Chem.* v. 36, Palo Alto, Calif., 1985, P. 491–524.

Фотохимические процессы в матрицах, индуцированных ИК-излучением.

В обзоре приведены данные по процессам изомеризации, связанным с вращением вокруг одинарной связи в: $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2\text{F}$, $\text{HO}-\text{ON}$, $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2=\text{CCL}-\text{CH}_2\text{OH}$ и ряда других молекул в твердых матрицах благородных и инертных газов (Ar, Xe, Kr и N_2) при температуре 10–20 К, вызванных селективным ИК-возбуждением в диапазоне частот излучения $1500-3200\text{ см}^{-1}$ (полупроводниковые ИК-лазеры).

797. Fortenberry R.M. / *Surface coherent anti-stokes Raman spectroscopy. // Dyn. Phenom. Surfaces, Interfaces and Superlattices. Proc. Int. Summer SCH., ERICE, July 1–13, 1984. Berlin e.a., 1985, 304, 900.*

Спектроскопия когерентного антистоксова КР на поверхности.

Обсуждается возможность использования метода КАРС и интегральной оптики для исследования молекул, адсорбированных на поверхности. Показано, что при Ад молекул на поверхности световодов удается получать спектры хорошего качества от 0,01 монослоя. При этом можно эффективно ослаблять рассеяние в самом световоде. Разрешающая способность метода определяется лишь полушириной линии генерации лазеров, использующихся для возбуждения спектров. Метод также позволяет проводить исследования с высоким временным разрешением (от мкс до пс в зависимости от типа лазера) и проследить за быстропротекающими процессами.

798. Furtak T.E., Roy D. / *The short-range mechanism of SERS. // SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci.* 1985, v. 158, P. 126–146.

Механизм близкого действия в процессе УПКР.

Обзор работ по исследованию процесса УПКР молекулами, адсорбированными из раствора электролита на поверхности электродов. Рассмотрены современные модели модификаций структуры молекул и образования комплексов при адсорбции с участием молекул электролита и ионов металла подложки. Обсуждены изменения интенсивности линий КР адсорбента при вариации потенциала поверхности электрода. Показано, что степень увеличения интенсивности линий КР адсорбента зависит от состава комплексов, который определяется типом электролита, наличием растворенных катионов металла и их концентраций, а также содержанием галогенидных или псевдогалогенидных ионов в составе комплекса.

799. Garrell R.L., Schultz R.H. / *Surface-enhanced Raman spectroscopy using nonaqueous colloidal silver. // Colloid and Interface Sci.* 1985, v. 105, №2, P. 483–491.

Спектроскопия УПКР с использованием неводных коллоидов Ag.

Разработана методика приготовления золей Ag в ацетонитриле (I), ТГФ (II), ДМСО (III), акрилонитриле (IV) и N, N'-диметилформалиде (V). Изучены их электронные спектры поглощения (300–800 нм). Показано, что золи Ag в I, III и V отличаются достаточно высокой стабильностью; размеры их частиц составляют $\approx 100\text{Å}$. Так что они вполне

подходят для исследования УПКР. В качестве примера изучен спектр КР трет-бутиламина (VI), адсорбированного на частицах Ag в I. Отмечена различная ориентация адсорбированных на частицах золя молекул VI. Полученные данные указывают на возможность применения метода спектроскопии УПКР при исследовании неводных систем.

800. **Garrell R.L., Beer K., Duffy F. / Vibrational spectroscopy of polymer modified electrodes. // Abstr. Pap. Pittsburg Conf. and EXPOS. Anal. Chem. and Appl. Spectr., New Orleans, La, Febr.-1 March, 1985, S.L., 19 AN A0S, 978 p. Колебательная спектроскопия электродов, модифицированных полимерами.**

Методом СКР исследованы модифицирующие полимерные слои, адсорбированные на поверхности шероховатого Ag Э и на поверхности коллоидного Ag. Использование адсорбентов с развитой поверхностью дает эффект значительного усиления сигнала КР от исследования адсорбированного вещества. В качестве модифицирующих полимеров использовали поли-(2-винилпиридин) и поли-(4-винилпиридин). Для отнесения полос в спектрах модифицирующих слоев были получены спектры пиридина, 2-4-этилпиридина, мономеров и димеров 2-4-винилпиридина и поливинилпиридинов в виде чистых веществ и растворов. На основе результатов анализа получена информация об энергии взаимодействия адсорбер-субстрат и об ориентации полимерных молекул на поверхности субстрата.

801. **Gao P., Weaver M.J. / SERS as a probe of adsorbate-surface bounding: benzene and monosubstituted benzenes adsorbed at gold electrodes. // J. Phys. Chem. 1985, v. 89, № 23, P. 5040–5046.**

Применение метода УПКР-спектроскопии для изучения химической связи адсорбированной молекулы с поверхностью: бензол и монозамещенные бензолы, адсорбированные на Au-электродах.

Получены спектры КР ($150\text{--}1350\text{ см}^{-1}$) молекул бензола и 8 монозамещенных бензолов, адсорбированных на поверхности Au-электрода, при возбуждении лазерной линией $647,1\text{ нм}$. Обсуждены изменения частот и интенсивностей линий КР молекул адсорбера при вариации потенциала электрода. Установлено уменьшение частоты валентного колебания кольца этих молекул при адсорбции на $20\text{--}30\text{ см}^{-1}$. Исследована зависимость частот колебаний адсорбера от стерических взаимодействий с участием групп заместителей. Показано, что основным типом связи ароматических молекул с поверхностью являются координационные связи посредством π -электронов кольца, причем атомы галогенов в составе молекул адсорбера также обладают способностью формировать связи с подложкой. Методом спектроскопии УПКР исследовано взаимодействие ряда ароматических молекул (бензол и его замещенные $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$, $\text{X} = \text{CH}_3$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, Cl , Br , CN , NH_2 , CO_2^- и CHO) с поверхностью золотого Э. В УПКР-спектре бензола обнаружено заметное понижение (на $20\text{--}30\text{ см}^{-1}$) частоты симметричного («дыхат.») колебания Υ_1 скелета. Интерпретация этого эффекта в терминах дативного переноса электрона от металла на π^* -орбиталь бензола приводит к выводу о плоской ориентации молекулы бензола при адсорбции на Э. При адсорбции молекул $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ (где X-алкильные группы CHO , CO_2^-) происходит сдвиг (на $5\text{--}15\text{ см}^{-1}$) частот нормальных колебаний Υ_{12} и Υ_{18a} , характеризующих колебания бензольного скелета и уширение соответствующих линий, что свидетельствует о плоской ориентации молекул $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ у поверхности металла, но более слабом взаимодействии их с Э (по сравнению с бензолом) из-за стерического влияния заместителей. Анализ спектров УПКР с прочими замещенными бензолами позволяет сделать вывод, что эти молекулы присоединяются к Э посредством X-группы, а не через бензольное кольцо.

802. **Gao P., Patterson M.L., Tadayoni M.A., Weaver M.J. / Gold as a ubiquitous substrate for intense SERS. // Langmuir, 1985, v. 1, № 1, P. 173–176.**

Au как универсальная подложка для УПКР.

Показано, что золото как подложка для наблюдения УПКР адсорбированных молекул в водных растворах не уступает Ag, если поверхность предварительно обработана методом окислительно-восстановительных циклов. Подробно описана процедура обработки поверхности, приводящая к умеренной ее шероховатости. Приведены примеры записей спектров УПКР на колебаниях адсорбированных анионов галогенов, кислородсодержащих анионов, комплексов металлов в различном окружении и этилена. Отмечено, что подложка из золота имеет ряд преимуществ перед Agm, в частности, позволяя изучать УПКР химически активных соединений.

803. **Gao Y., Yu Y.G., Lopez R.T. / SERS of oxygen on Ag surfaces covered by Al submonolayers. // Surface Sci. 1985, v. 164, № 2–3, L 819–L 822.**

УПКР кислорода на поверхностях Ag, покрытых субмонослоями Al.

Исследовано влияние Al при степенях покрытия 0,2 и 0,5 монослоя на спектры УПКР O_2 , адсорбированного на пленках Ag толщиной 1000 Å . Найдено, что в присутствии Al интенсивность линий кислорода очень сильно уменьшается без существенного сдвига, причем линии при 697 и 1047 см^{-1} в меньшей степени, чем другие линии. Предполагается, что наблюдаемый эффект связан не с влиянием Al на поверхности электромагнитного поля, а обусловлен химическим

связыванием Al с кислородом. Получены спектры КР ($200\text{--}1400\text{ см}^{-1}$) молекул O_2 , адсорбированных из газовой фазы при температуре 120 К на поверхности Ag, покрытой субмонослоем Al, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм мощностью 0,3 Вт и сопоставлены со спектрами КР адсорбента на чистой поверхности Ag. Обнаружено уменьшение интенсивности линий КР при сохранении частот колебаний на поверхности Ag с субмонослоем Al. Предположено, что молекулы адсорбента образуют прочные связи с атомами Al в виде оксидов Al. Отмечено, что наблюдаемая хемисорбция O_2 на модифицированной поверхности Ag идентична хемисорбции молекул пиридина на поверхности Al.

804. Gao Y., Lopez R.T. / **Changes of the SERS background induced by metal monolayers.** // *Surface Sci.*, 1985, v. 162, № 1–3: ECOSS-7: Proc. 7 Eur. Conf. Surface Sci., Aix-en rovence, 1–4 Apr., 1985, P. 976–979.

Изменения интенсивности фона в спектрах УПКР, индуцированные монослоями металла.

Исследовано распределение интенсивности фонового излучения в спектрах островковых пленок (ОП) Ag при температуре 120 °К и возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Сопоставлены интенсивности фона в стоксовой ($80\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) и антистоксовой областях спектра. Предположено, что основной вклад в формирование фона связан с рассеянием на электронно-дырочных парах этих ОП. Проведен теоретический расчет интенсивностей фонового рассеяния ОП. Обсуждены вариации интенсивности фона при дополнительном нанесении на пленки слоя палладия. Установлено, что для структур с монослоем Pd наблюдается 5-кратное уменьшение интенсивности фона в спектрах ОП Ag с сохранением спектрального распределения фона. Сделан вывод, что изменение интенсивности фона при нанесении монослоя Pd обусловлено модификацией параметров локальных электромагнитных полей на нерегулярных структурах поверхности ОП.

805. Gersten J.I., Nitzan A. / **Photophysics and photochemistry near surfaces and small particles.** // *SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci.* 1985, v. 158, P. 165–189.

Фотофизика и фотохимия вблизи поверхностей и небольших частиц.

Отмечено, что практически все оптические свойства молекул могут значительно изменяться при адсорбции на поверхности или вблизи нее по сравнению со свойствами свободных молекул. Дан обзор электромагнитной теории этих явлений. Особое внимание уделено резонансным процессам. Рассмотрены времена жизни возбужденных молекул в таких условиях, а также поглощение, выходы флуоресценции и рассеяния света, перенос энергии между адсорбированными молекулами и фотохимические процессы. Показано, что основными факторами, влияющими на такие свойства, являются сильные локальные поля и резонансы диэлектрической среды.

806. Giergiel J., Reed C.E., Ushioda S., Hemminger J.C. / **ATR studies of evaporated silver films and molecular overlayers.** // *SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci.* 1985, v. 158, P. 271–274.

807. Girlando A., Sandona G. / **SERS spectra of TCNQ and TTF radical ions adsorbed on Ag and Au electrodes.** // *Surface Sci.* 1985, v. 160, № 1, P. 87–102.

Спектры УПКР радикал-ионов тетрацианохинодимера и тетратиофульвалена, адсорбированных на Ag- и Au-электродах.

Получены спектры КР ($100\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) молекул тетрацианохинодимера и тетратиофульвалена, адсорбированных на поликристаллических электродах Ag и Au, при возбуждении линиями излучения Ar^+ и Kr^+ -лазеров. Установлено, что наблюдаемые линии КР в спектре адсорбента принадлежат радикал-ионам этих молекул. Предположено, что зарегистрированные изменения интенсивности линий КР адсорбента при вариации потенциала электрода и длины волны возбуждающего света могут быть описаны в рамках электромагнитной теории УПКР. Сделан вывод о пренебрежимо малом вкладе механизма переноса заряда в системе адсорбент-адсорбер в интенсивность КР адсорбированных ионов.

808. Goncher G.M. // *Energy Res. Abstr.*, 1985, v. 10, 1007 p.

809. Gu B., Akins D.I. / **Adatom sites, structure and mobility effects on the SERS of cyanine.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1985, v. 113, № 6, P. 558–562.

Влияние адатомных центров, структуры и подвижности на УПКР.

Получены спектры КР ($1100\text{--}1650\text{ см}^{-1}$) молекул 2,2'-цианина (I), адсорбированных из раствора электролита на поверхности Ag электродов, при возбуждении лазерной линией 488,0 нм. Обсуждены изменения интенсивности линий КР I при изменении потенциала подложки. Отмечена зависимость интенсивности линий КР молекул адсорбента от концентрации КJ в растворе электролита. Предположено, что часть адсорбированных молекул образует агрегированные формы на поверхности электрода. Показано, что наблюдаемые спектры адсорбента и зависимость интенсивности

линий КР I от потенциала электрода и концентрации молекул и ионов в растворе электролита согласуются с моделью различных «адаптивных» центров адсорбции и высокой подвижностью I на поверхности адсорбента.

810. Guy A.L., Bergami B., Pemberton J.E. / **The effect of underpotentially deposited Pb on the SERS ability of polycrystalline Ag.** // *Surface Sci.* 1985, v. 150, № 1, P. 226–244.

Влияние осажденного при пониженных потенциалах свинца на способность к УПКР поверхностью поликристаллического Ag.

Изучены спектры КР ($150\text{--}1150\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина и ионов Cl^- , адсорбированных из раствора электролита на поверхности поликристаллических Ag электродов с предварительно нанесенным монослойным или субмонослойным покрытием свинца при пониженных потенциалах (от $-0,40$ до $-0,52\text{ В}$) и возбуждении рассеяния лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Показано, что при слое Pb, покрывающем 70% поверхности адсорбента, эффект УПКР отсутствует. Установлено, что при осаждении Pb меняется электронная структура приповерхностного слоя металлического адсорбента и мера шероховатости подложки, которые определяют интенсивность КР адсорбента.

811. Guy A.L., Pemberton J.E. / **Time dependence of SERS at silver in the presence of underpotentially deposited lead and its implications for the role of surface roughness.** // *Langmuir*, 1985, v. 1, № 4, P. 518–525.

Зависимость от времени УПКР на Ag от присутствия, осажденного под потенциалом свинца и его связь с ролью шероховатости поверхности.

Исследована зависимость интенсивности линий КР ($\lambda\ 514,5\text{ нм}$) $\sim 1013\text{ см}^{-1}$ пиридина (I) и $\sim 235\text{ см}^{-1}$ Cl^- (вал. кол. на связи Ag-Cl), адсорбированных в электрохимической ячейке на Ag-Э из водных растворов, содержащих ионы Pb^{2+} (конц. $\sim 10^{-3}\text{ М}$) от времени при различных потенциалах электрода. Показано, что осаждение $\sim 0,7\text{--}1,0$ монослоя в ~ 2 раза интенсифицирует обе линии. Это обусловлено уменьшением степени шероховатости на атомном уровне приповерхностного слоя.

812. Hayashi S. / **SERS on random rough silver surfaces: Evidence of surface plasmon excitation and the enhancement factor for copper phthalocyanine.** // *SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA*, 3–5 sept., 1984. *Surface Sci.* 1985, v. 158, P. 229–237.

УПКР на произвольно шероховатых поверхностях Ag: свидетельство возбуждения поверхностных плазмонов и коэффициент усиления для фталоцианина Cu.

Получены спектры КР ($100\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) молекул Cu-фталоцианина, адсорбированных на шероховатых подложках Ag, при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Описана методика изменения степени шероховатости подложки посредством предварительного напыления пленок CaF_2 и слоев алюминия с последующим осаждением Ag из газовой фазы. Сопоставлены интенсивности линий КР адсорбента при различной величине шероховатости подложки адсорбента. Показано, что максимальное увеличение интенсивности линий КР адсорбента (в 10^4 раз) достигается при адсорбции на подложках со средней высотой микрорельефа $\sim 100\text{ Å}$. Отмечено удовлетворительное согласие данных интенсивности линий КР и параметров нарушенного полного внутреннего отражения в адсорбере и выводов теоретической модели возбуждения плазмонных колебаний в приповерхностном слое адсорбента.

813. Hayashi S., Samejima M. / **SERS activity of gas-evaporated silver particles.** // *Solid State Commun.*, 1985, v. 55, № 12, P. 1085–1088.

Активность осажденных из газовой фазы частиц Ag в УПКР.

Получены спектры КР ($50\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) молекул Cu-фталоцианина (Cu-ФЦ), адсорбированных на пленках Ag, при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Описана методика приготовления многослойной подложки адсорбента. Выполнена оценка изменения интенсивности линий КР адсорбента при изменении технологии осаждения частиц Ag из газовой фазы на микрокристаллическую поверхность Ag. Отмечено УПКР молекул Cu-ФЦ в $\sim 4 \cdot 10^3$ раз при адсорбции на поверхности частиц Ag и дополнительное 5-кратное увеличение интенсивности КР адсорбента на пленке Ag толщиной 30 нм , нанесенной на слой частиц Ag. Сделан вывод, что УПКР адсорбента поверхностью адсорбента связано с механизмом возбуждения плазмонных колебаний в приповерхностном слое металлической подложки.

814. Heard S.M., Grieser F., Barraclough C.G., Sanders J.V. / **SERS as a means of studying competitive adsorption onto silver colloids.** // *J. Phys. Chem.* 1985, v. 89, № 3, P. 389–392.

УПКР-как метод исследования конкурентной адсорбции на Ag коллоидах.

Методом УПКР, исследована совместная адсорбция пиридина и цитрата на желтой и красной Ag коллоидных солях Карея Ли. Обнаружено сильное влияние на адсорбционные процессы присутствия ионов Cl^- в коллоидах. Обсуждено использование поливинилпирролидона для стабилизации коллоидных агрегатов и проведено сравне-

ние конкурентной адсорбции на стабилизированных и нестабилизированных солях. Показано, что УПКР может быть использовано для исследования адсорбции на металлических коллоидах, хотя полной интерпретации происходящих процессов на дано.

815. Horwitz J.S., Kohler B.E., Spiclanin T.A. / Two-photon resonance-enhanced hyper-Raman scattering from diphenylbutadiene. // *Phys. Chem.* 1985, v. 89, № 9, P. 1574–1576.

816. Innes R.A., Sambies J.R. / Simple thermal detection of surface plasmon-polaritons. // *Solid State Commun.*, 1985, 56, № 6, P. 493–496.

Прямое тепловое детектирование поверхностных плазмонных поляритонов.

Переход электромагнитной энергии плазмонных поляритонов (ПП) в джоулевы потери изучался с помощью тонкопленочной термопары, образованной In-Sn-окислом и металлом (Ag или Au), нанесенной на поверхность призмы. ПП возбуждались методом НВПО в геометрии призма–металл–вакуум. Измерена резонансная зависимость термо–э.д.с. от угла падения света в призме, достигающая ≈ 10 мкВ ($\approx 0,05$ К) в максимуме, хорошо согласующаяся с результатами измерения минимума отражения р-полярного света в методе НВПО.

817. Irish D.E., Stolberg L. / SERSp and electrochemistry at the copper/iodide, water interface. // *SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci.* 1985, v. 158, P. 238–253.

Спектроскопия УПКР и электрохимия на границе раздела медь/йодид, вода.

Получены спектры КР ($65\text{--}190\text{ см}^{-1}$) продуктов адсорбции из водного раствора йодидов различных металлов на поверхности медного электрода при возбуждении лазерной линией 647,1 нм. Проведены измерения электропроводности в описанной системе. Методом циклической вольтамметрии рассчитаны профили катодного восстановления продуктов адсорбции. Предположено, что при концентрации йодидов в растворе около 10^{-1} М и величине рН, равной 9,2, на поверхности электрода стабилизируются продукты типа CuJ_2^- , тогда как при изменении потенциала поверхности электрода возможно образование молекул Cu_2O и CuJ . Обнаружено обратимое разложение этих молекул и формирование катионов Cu^{2+} при увеличении концентрации йодидов в растворе. Установлено, что с ростом катодного потенциала подложки не исключено образование поверхностных комплексов катионов Cu^+ с анионами OH^- и J^- .

818. Irish D.E., Hill I.R., Archambault P., Atkinson D.F. / Investigation at electrode surface in acetonitrile solution using SERSp. // *J. Solut. Chem.*, 1985, v. 14, № 3, P. 221–243.

Исследование электродных поверхностей в ацетонитрильных растворах с использованием спектроскопии УПКР.

Спектры УПКР Ag-Э в 1М NaJ (I) в безводном CH_3CN (II) содержат линию валентного колебания Ag-J при 115 см^{-1} ; интенсивность J которой падает с уменьшением потенциала E. Частоты и J линий II в УПКР в 1М LiJ (III) при 2271 и 2300 см^{-1} и E = –0,8 В и в 1М I при 2262 см^{-1} и E = –0,6 В падают с уменьшением E. Сделан вывод, что II связан CH_3 -группой с адсорбированным ионом йода, а N-атомом с катионом раствора. В УПКР в I обнаружена линия OH–при 360 см^{-1} , обусловленная следами воды. При E $\leq -1,1$ В в УПКР в III появляется очень узкая линия 3664 см^{-1} , отвечающая иону OH^- , не участвующему в H-связях. Сделан вывод об образовании слоя LiOH на поверхности. При E $\leq -1,0$ В в УПКР в I и III обнаружена линия 2096 см^{-1} , отвечающая CN–при фотоэлектрохимическом разложении II в присутствии H_2O .

819. Irish D.E., Guzonas D., Atkinson G.F. / Surface enhanced Raman spectroscopy of the silver/KCl, triethylenediamine (DABCO), water system. // *SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci.* 1985, v. 158, P. 314–324.

820. Iwasaki N., Sasaki Y., Nishina Y. / Raman spectral study of a Ag electrode in NaOH solution. // *SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci.* 1985, v. 158, 352–358.

821. Jha S.S. / Quantum theory of surface Raman scattering from adsorbates. // *SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci.* 1985, v. 158, P. 190–210.

822. Jia W.J., Shang Y.S., Tang R.M., Yao Z.Y., Wang Y.Y., Lin J.Q., He S.A. / Raman spectrum of pyridine at high pressure. // *Ули сюэбао Acta Phys. Sin.* 1985, v. 34, № 9, P. 1215–1219.

Спектр КР пиридина при высоких давлениях.

При комн. температуре исследованы спектры КР $30\text{--}300\text{ см}^{-1}$ и $900\text{--}3200$ пиридина при гидростатическом давлении до 90 кбар. Анализ полученных спектров указывает на наличие структур и фазовых переходов при давлении 6, 4, 19 и 60 кбар. Уменьшение числа линий КР при 60 кбар отнесено к переходу из кристаллической в пластическую фазу. В области дыхательных колебаний кольца 980 см^{-1} обнаружена слабая линия, отнесенная к колебаниям мо-

лекул, адсорбированных на поверхности кристалла рубина, используемого для контроля давления. Рассмотрены причины, вызывающие аномально высокую интенсивность рассеяния.

823. Joo T.H., Kim H., Kim M.S. // *Chem. Phys. Lett.*, 1985, v. 117, P. 518–522.

824. Kerker M. / Effect of optical constants on calculated values of SERS. // *J. Opt. Soc. Am.*, 1985, B2, № 8, P. 1327–1329.

Влияние оптических констант на расчетные значения УПКР.

С использованием двух разных наборов оптических констант для Ag и Au, опубликованных в литературе (Jonson P.B. et al. «*Phys. Rev. B.*», 1972, 6, 4370; Hagemann H.-J. et al. «*J. Opt. Soc. Am.*», 1975, 65, 742), рассчитаны зависимости коэффициента усиления КР для молекул на поверхности металлических коллоидных частиц в воде от длины волны возбуждающего света. Показано, что расхождение в опубликованных данных приводит к большому различию коэффициента усиления, особенно для частиц Ag при возбуждении вблизи 382 нм, где происходит резонансное возбуждение плазмонов.

825. Kerker M. // *J. Colloid and Interface Sci.*, 1985, v. 105, P. 297–314.

826. Kettler U. / *Optische Spektroskopie an adelsgasolierten Silberaggregaten.* // *Ber. Kernforschungsanlage Julich*, 1985, № 1980, s. 101, ill.

Оптическая спектроскопия агрегатов Ag, изолированных в благородных газах.

Обзор работ по исследованию электронных и колебательных свойств молекулярных кластеров Ag, изолированных в твердых матрицах благородных газов (Xe, Kr, Ar, Ne) методами спектроскопии электронного поглощения, индуцированной лазерным излучением флуоресценции и спектроскопии резонансного КР. Приведены данные о частотах валентных колебаний и решеточных колебаниях димеров Ag в различных центрах матриц ксенона, криптона и аргона. Выполнена оценка меры взаимодействия внедренных агрегатов Ag с колебаниями низкотемпературной матрицы. Предположено, что наблюдаемая тонкая структура полос флуоресценции димеров Ag в матрице неона обусловлена либрационными колебаниями этих димеров. Установлено обратимое взаимное фотопревращение 3 тримеров Ag в матрицах Xe и Kr. Идентифицированы полосы флуоресценции тримеров Ag и высших олигомерных форм Ag в матрицах.

827. Kim J.J. / Comments on surface carbon peaks in SERS. // *Chem. Phys. Lett.* 1985, v. 122, № 1–2, P. 139–142.

Замечание по поводу пиков поверхностного углерода в УПКР.

Получены спектры КР ($150\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, адсорбированных на поверхности Ag-электрода. Сопоставлены интенсивности полос КР адсорбента (А), осажденного из водного и этанольного электролитов. Установлено, что в спектре КР А из этанольного электролита отсутствуют полосы колебаний поверхностных углеродных структур. Предположено, что наблюдаемое увеличение интенсивности полос КР А при отсутствии поверхностного углерода согласуется с моделью УПКР без участия слоев углерода на подложке. Сделан вывод, что присутствие углерода на поверхности электрода определяет наблюдаемую зависимость интенсивности линий КР А от потенциала электрода. Сопоставлены спектры УПКР на Ag –Э в 0,05М $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (I), в 0,1М водном растворе (ВР) KCl (II), 0,1М метанольном растворе (МР) LiCl (III), 0,001М II МР и в ВР I после предварительного анодирования в растворе 0,1М II при $E=0,1\text{В}$ (насыщ. к.э.) в течение 60 с и последующего восстановления при $E=-1,0\text{В}$. УПКР I в ВР II содержат линии I, Ag–Cl–и поверхностного углерода (ПУ) при $1200\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. В УПКР I в МР II и III полосы ПУ отсутствуют, хотя интенсивность J линий I и Ag–Cl–в ВР II и МР III одного порядка. В УПКР в МР II J линий I и Ag–Cl– понижена из-за малой концентрации Cl^- . В отсутствие Cl^- в ВР I в УПКР наблюдается параллелизм в поведении J линий I и ПУ. Сделан вывод, что ПУ не является обязательным условием возникновения УПКР, а представляет собой один из проявляющихся в УПКР видов адсорбента наряду с I и Cl^- .

828. Kim J.J., Shin G.S. / SERS of pyridine and benzene in non-aqueous electrochemical systems of alcoholic solvents. // *Chem. Phys. Lett.* 1985, v. 118, № 5, P. 493–497.

УПКР пиридина и бензола в неводных электрохимических системах на основе спиртовых растворителей.

Получены спектры КР ($100\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина (I) и бензола (II), адсорбированных на поверхности Ag электродов из метанольного и этанольного растворов электролита, содержащего соли LiCl. Спектры КР возбуждались излучением Ar-лазера. Исследованы изменения интенсивности линий КР адсорбента при вариации потенциала электрода. Отмечены скачкообразные изменения интенсивности линий КР I на поверхности электрода, соответствующие образованию адатомных кластеров Ag с I при определенных потенциалах подложки. Наблюдаемые вариации интенсивности линий КР II согласуются с моделью хемисорбции этих молекул на металлических поверхностях.

829. Kim M., Itoh K. / SERS study on the structure of 2,2'-bipyridine adsorbed on an Ag electrode. // *Electroanal. Chem.*, 1985, v. 188, № 1–2, P. 137–151.

Изучение структуры 2,2'-бипиридина, адсорбированного на Ag-электродах, методом УПКР.

Исследованы спектры УПКР молекул 2,2'-бипиридина (I), адсорбированных из раствора электролита на поверхности Ag-электродов, при возбуждении набором линий излучения аргонового лазера. Проведено сопоставление колебательных спектров объемных кристаллических образцов I, комплекса I с AgNO_3 и адсорбированных молекул I. Установлено, что при различных потенциалах металлической подложки стабилизируются 4 типа структуры адсорбента, причем одна из них идентична структуре объемного комплекса I с AgNO_3 . Показано, что при увеличении отрицательного потенциала плоскость молекулы I в составе комплексов ориентируется преимущественно параллельно поверхности адсорбента. При величине потенциала $> -0,5\text{В}$ молекулы I образуют координационные связи с атомами Ag в комплексах типа льюисовских кислот. Определены частоты характеристических колебаний физисорбированных и хемисорбированных молекул I на поверхности Ag-электрода.

830. Kobayashi M., Imai M. / ERS intensities of pyridine and its derivatives adsorbed on Ag-electrodes. // *SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci.* 1985, v. 158, P. 275–285.

Интенсивности УПКР пиридина и его производных, адсорбированных на Ag-электродах.

Получены спектры КР ($950\text{--}1050\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина (П), протонированной формы ПН^+ и 4-этил- и 2-этил-П, адсорбированных из раствора электролита на поверхности Ag электродов при возбуждении лазерными линиями 488,0; 514,5 и 632,8 нм. Установлено, что равновесие концентраций П и ПН^+ на поверхности адсорбента зависит от величины потенциала поверхности электрода. Построены профили возбуждения линий КР адсорбированных молекул П и ПН^+ . Показано, что этилирование П практически не влияет на эффективность адсорбции этих молекул, тогда как число адсорбированных молекул ПН^+ сильно зависит от введения и места присоединения групп заместителя в пиридиновом кольце. Сделан вывод о значительном относительном увеличении интенсивности КР линий колебаний кольца П типа симметрии b_2 при адсорбции этилированных производных П, замещенных в положении 2.

831. Kobayashi Y., Itoh K. / SERRSpc of meso-substituted porphines in layered structures having CaF_2 /porphine/Ag and CaF_2 /Ag/porphine configurations. // *J. Phys. Chem.* 1985, v. 89, №24, 5174–5178.

Спектры УПКР мезозамещенных порфинов в слоистых структурах с конфигурациями CaF_2 /порфин/Ag и CaF_2 /Ag/порфин.

Получены спектры УПКР ($90\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) молекул тетрафенилпорфина и его 4 замещенных аналогов в слоистых структурах, включающих подложку CaF_2 и пленку Ag, при возбуждении лазерной линией 457,9 нм. Сопоставлены спектры КР молекул пигментов (МП) в составе слоистых структур и в объемных твердых образцах с КВ. Обсуждены изменения структуры МП при взаимодействии с атомами Ag, осаждаемыми из газовой фазы, а также со слоями Ag при осаждении МП. Установлено образование комплексов МП с атомами Ag, причем наибольшей реакционной способностью обладают молекулы, содержащие группы N-метилпиридиловых заместителей. Сделан вывод о наличии активных центров адсорбции на пленке Ag, на которых возможно образование комплексов МП с атомами Ag подложки адсорбента.

832. Koglin E., Lewinsky H.H., Sequaris J.M. / The short-range sensitivity of SERS: results for biomolecules. // *SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci.* 1985, v. 158, P. 370–380.

Чувствительность параметров УПКР ближнего порядка: результаты исследования биомолекул.

Получены спектры КР ($200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) молекул 3'-монофосфата цитидина, аденилил ($3'\text{--}5'$) уридина и аденилил ($3'\text{--}5'$) цитидина, адсорбированных из водного раствора электролита на поверхности поликристаллических Ag электродов при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Сопоставлены колебательные спектры перечисленных молекул в растворе и на поверхности адсорбента. Установлены значительные изменения интенсивности и числа линий КР адсорбента при вариации потенциала подложки. Линия КР 236 см^{-1} приписана колебанию изолированных групп OPO_3^{2-} , возникающих на поверхности адсорбента при потенциале электрода $E = -0,1\text{ В}$. С увеличением катодного потенциала электрода в спектре адсорбента зарегистрированы только линии фундаментальных колебаний цитидиновых оснований. Сделан вывод, что увеличение интенсивности линий КР этих молекул при адсорбции наблюдается только в приповерхностном слое системы «адсорбент-адсорбер» и быстро уменьшается с ростом расстояния между адсорбером и поверхностью электрода.

833. Koyama T., Yamaga M., Kim M., Itoh K. / Resonance Raman and SERRS studies on electrochemical redox processes of iron tetrakis (N-methyl-4-pyridiniumyl) porphine. // *Inorg. Chem.*, 1985, v. 24, № 25, P. 4258–4262. Изучение методом РКР и УПКР электрохимического окислительно-восстановительного процесса с участием тетраакис (N-метил-4-пиридинимил) порфина железа.

Методом КР-спектроскопии изучена электрохимическая реакция восстановления тетраакис (N-метил-4-пиридини...) порфинового комплекса железа (3^+)I при $\text{pH } 1,0$ (0,1 НМ2804) и $\text{pH } 10,5$ ($0,5\text{HK}2804^+ + \text{KOH}$). Конверсия в комплекс $\text{Fe } (2^+)$ при $\text{pH} = 1$ сопровождалась понижением частоты валентных колебаний $\text{C}_\beta\text{--C}_\alpha$ с 1557 до 1547 cm^{-1} , валентных колебаний C_2N с 1363 до 1375 cm^{-1} . Аналогичные частотные сдвиги наблюдались при $\text{pH} = 10,5$. Сделан вывод, что при обоих значениях pH (+3) и (+2)–комплексы находятся в высокоспиновом состоянии. Восстановление I, адсорбированное на Ag-Э, исследовано также методом спектроскопии УПКР. При потенциалах $-0,1$ и $-0,35\text{В}$ относительно $\text{Ag}\backslash\text{AgCl}$ электрода УПКР + КР ($\text{pH} = 5,6$) почти идентичны со спектрами в объеме. При $\text{pH} = 1,0$ происходит заметное изменение спектра УПКР + КР при изменении потенциала электрода от $-0,5$ до $+0,135\text{В}$, которое объяснено выходом центрального иона из комплекса при $0,135\text{ В}$ и обратной рекомбинации при $-0,135\text{ В}$.

834. Lepp A., Siiman O. / Surface Raman investigation of the sorption of dabsyl aspartate polyvinylpyrrolidone on colloidal silver in ethanol. // *J. Colloid. and Interface Sci.*, 1985, v. 105, № 2, P. 325–341.

Исследование методом УПКР адсорбции дабсиласпартата и поливинилпирролидона на коллоидном Ag в этаноле. Изучены спектры УПКР ($\lambda 514,5; 576,3$ и $578,8\text{ нм}$) поливинилпирролидона (I) и дабсил-(N-4-диметиламиноазобензол-4'-сульфонил)–аспартата (II), адсорбированных из растворов (10^{-4} – 10^{-3}М) в этаноле на частицах золя Ag. Прослежено за Дс I, преадсорбированного на частицах органозоля, при введении в раствор II. Показано, что Ад II хорошо описывается изотермой Ленгмюра. Отличие констант равновесия Ад, определенных по спектрам КР и из данных ультрацентрифугирования золь, указывает на то, что Ад II происходит как на поверхности частиц Ад, так и на адслое I. Отмечена хемисорбция II на Ag.

835. Lepp A., Siiman O. / Surface resonance Raman and SERS excitatoin profiles for dabsyl aspartate on colloidal silver in ethanol. // *J. Phys. Chem.*, 1985, v. 89, № 6, P. 3494–3502.

Профили возбуждения линий в спектрах резонансного и УПКР дабсил аспартата на коллоидном Ag в этаноле. Получены спектры РКР (200 – 1700 см^{-1}) молекул дабсил-N [[4-(4-диметиламино) фенил] азо] фенил] сульфониласпартата, адсорбированных из этанольного раствора на поверхности золь Ag совместно с поливинилпирролидоном, при возбуждении набором линий излучения Ar^+ –, Kr^+ –лазеров и лазера на красителе. Построены профили возбуждения линий КР адсорбера. Выполнена оценка вкладов гигантского и резонансного КР в интенсивность линий КР адсорбера в диапазоне 400 – 680 нм .

836. Liang N.T., Chou Y.C., Chen T.T., Lin H.J. Wang S.Y. / Studies of quenching of SERS of Ag island film by ultra-thin Sb overlayer. // *SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp.*, SANDA, 3–5 sept., 1984. *Surface Sci.*, 1985, v. 158, P. 398–404.

Изучение тушения УПКР на островковой пленке Ag внешним сверхтонким слоем Sb.

Исследованы спектры КР (600 – 1900 см^{-1}) молекул пара-нитробензойной кислоты, адсорбированных на островковых пленках Ag, при возбуждении излучениями аргонового, He–Ne-лазеров и лазера на растворе родамина бж. Обнаружено уменьшение интенсивности линий КР адсорбера в 500 раз при напылении на адсорбер пленки Sb толщиной 20 Å . Изложены основы электромагнитной теории УПКР адсорбированных молекул. Предположено, что наблюдаемые вариации интенсивности линий КР адсорбера при нанесении дополнительного слоя Sb могут быть интерпретированы посредством модели гашения электромагнитных резонансов в системе «адсорбент-адсорбер» поглощающим слоем Sb. Сделан вывод о возможности разделения вкладов в интенсивность КР адсорбера механизмов, связанных с возбуждением плазмонных электромагнитных колебаний и эффектом перераспределения электронной плотности в молекулах при образовании поверхностных комплексов адсорбера.

837. Loo B.H., Lee Y.G., Yazid Z. / SERSp study of the metal-silfur bonding: Adsorption of N,N-dimethyl-thioformamide on copper and silver electrodes. // *Chem. Phys. Lett.*, 1985, v. 114, № 4, P. 405–410.

Изучение связи металл-сера методом спектроскопии УПКР. Адсорбция N,N-диметил-тиоформамиде на Cu- и Ag-электродах.

Получены спектры КР (200 – 1600 см^{-1}) молекул N,N-диметилтиоформамида (I), адсорбированных из раствора электролита на поверхности Cu- и Ag-электродов. Проведено сопоставление колебательных спектров I в жидкой

фазе и на поверхности электродов. Обсуждены вариации интенсивности линий КР адсорбера при изменении потенциала подложки. Отмечено подобное уменьшение частоты валентных колебаний связи $C \equiv S$ в спектрах I, тиокарбамида и тиоцетамида при адсорбции на поверхности металлических Cu и Ag на $30\text{--}40\text{ см}^{-1}$. Предположено, что молекулы I при адсорбции образуют связи с подложкой посредством атомов серы.

838. Loo B.H., Lee Y.G., Frazier D.O. / **SERS study of the adsorption of dinitriles at the copper-aqueous electrolyte interface: observation of gauche and trans rotational isomers of succinonitrile on copper surfaces.** // *J. Phys. Chem.*, 1985, v. 89, № 22, P. 4672–4676.

Изучение адсорбции динитрилов на границе раздела: Cu-водный электролит методом УПКР: наблюдение гош- и трансизомеров вращения сукцинонитрила на Cu-поверхностях.

Получены спектры КР ($300\text{--}2300\text{ см}^{-1}$) молекул сукциннитрила, адсорбированных из водного раствора электролита на поверхности медных электродов, при возбуждении лазерной линией $647,1\text{ нм}$. Сопоставлены спектры КР адсорбера и спектры КР и ИК-поглощения исходных молекул в растворе и твердой фазе. Проведен колебательный анализ спектров адсорбированных молекул. Идентифицированы линии КР валентных колебаний связей $C \equiv N$, $C\text{--}C$, $C\text{--}CN$ и деформационных колебаний групп $C\text{--}C \equiv N$, $C\text{--}C\text{--}C$ и CH_2 . Предположено, что исходные молекулы хемisorбируются на поверхности электрода в транс- и гошконформациях. Наблюдаемое расщепление полосы вырожденного колебания связи $C \equiv N$ в спектре адсорбера обусловлено неэквивалентным расположением этих групп в системе адсорбент-адсорбер. В области $250\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ измерены спектры УПКР сукциннитрила (I), адсорбированного на Cu при $-0,8\text{ В}$ в водном растворе $0,05\text{ М}$ и $0,1\text{ М}$ KCl при комнатной температуре. На основе сравнения с лит. ИК- и КР-спектрами I и его комплексов с различными металлами полосы 2271 и 2080 см^{-1} в спектрах адсорбированного I отнесены к валентным колебаниям, соответственно, свободной и связанной с Cu π -связью $C \equiv N$ группы. На поверхности Cu I адсорбируется в виде гош- и трансизомеров с параллельным и перпендикулярным к поверхности Cu направлением главной $C\text{--}C$ -оси.

839. Loo B.H., Lee Y.G., Frazier D.O. / **SERS study of the coordination chemistry of malononitrile on copper surfaces: Removal of $\nu(C \equiv N)$ degeneracy through π -coordination.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1985, v. 119, № 4, P. 312–316.

Изучение координационной химии малононитрила на поверхностях Cu методом спектроскопии УПКР: снятие вырождения колебаний $\nu(C \equiv N)$.

Получены спектры КР ($200\text{--}2400\text{ см}^{-1}$) молекул малононитрила, адсорбированных из раствора электролита на поверхности Cu-электродов, при возбуждении лазерной линией $647,1\text{ нм}$. Сопоставлены колебательные спектры адсорбера и исходных молекул в растворе. Установлено расщепление линии КР 2263 см^{-1} дважды вырожденного валентного колебания связи $C \equiv N$ этих молекул при адсорбции на металлической поверхности. Обсуждены изменения частот компонент дублетной линии КР адсорбера при вариации потенциала подложки. Сделан вывод, что наблюдаемое НЧ-смещение компонент дублетной линии КР адсорбера обусловлено образованием координационных π -связей одной из групп CN с поверхностью электрода, тогда как другая группа CN не взаимодействует с адсорбентом.

840. Loo B.H., Lee Y.G., Yazid Z. / **Molecular interaction and orientation of selenourea on copper and silver electrode surfaces: A SERS study.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1985, v. 115, № 2, P. 134–138.

Молекулярное взаимодействие и ориентация селенокарбамида на поверхностях Cu- и Ag-электродов. Изучение методом УПКР.

Получены спектры КР ($200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) молекул селенокарбамида (I), адсорбированных из водного раствора электролита на поверхности Cu- и Ag-электродов при возбуждении лазерной линией $647,1\text{ нм}$. Сопоставлены частоты колебаний изолированных молекул I и молекул I на поверхности электродов. Теоретически рассчитаны значения частот колебаний I и выполнена оценка распределения потенциальной энергии по колебательным состояниям I. Обсуждена зависимость параметров колебательных линий адсорбера от потенциала поверхности электрода. Установлено значительное уменьшение частоты линий I, связанных с валентным колебанием групп CSe при адсорбции. Сделан вывод, что молекулы I образуют связи с металлической подложкой посредством атомов селена.

841. Lopez R.T., Gao Y. / **Large modification of the SERS of pyridine on Ag surfaces by Pd submonolayers.** // *Vac. Sci. and Technol.*, 1985, v. B3, № 5, P. 1539–1542.

Сильное изменение УПКР пиридина на поверхностях Ag субмонослоями Pd.

Получены спектры УПКР ($300\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, адсорбированных на охлажденных и островковых пленках Ag. Получены спектры оже и отражения системы адсорбент-адсорбер (A). Обнаружено уменьшение интенсивности линий (ИЛ) КР A при последующем нанесении слоев металлического Pd. Исследована зависимость

уменьшения ИЛ КР А от толщины Pd. Установлено увеличение ИЛ КР А при дополнительном нанесении монослоя Ag. Отмечено различие параметров Г-КР А на различных металлических подложках с одинаковой макроскопической шероховатостью. Сделан вывод, что наблюдаемые вариации ИЛ КР-А не могут быть интерпретированы в рамках модели электромагнитных взаимодействий в ансамбле изолированных частиц.

842. **Loyselle P.L., Luehrs D.C., Cornilsen B.C. / Nickel electrode structures. // J. Electrochem. Soc., 1985, v. 132, № 8, 337 p. Структура Ni-электрода.**

Для оценки структуры Ni-Э, хим. источников тока, меняющейся, в зависимости от условий приготовления Э, и их циклирования, использован метод спектроскопии КР.

843. **Machoney M.R., Cooney R.P. / Intensely-scattering phase in SERS by cyanide on gold electrodes. // Chem. Soc. Faraday Trans., Pt 1, 1985, v. 81, № 9, P. 2115–2122.**

Интенсивно рассеивающая фаза в УПКР цианидом на Au-электродах.

В спектрах УПКР поликристаллического Au-Э в 0,1М КОН + 0,1М KCN имеется линия валентного колебания C-N, частота γ которой падает с 2116 до 2095 см^{-1} при уменьшении потенциала E от -0,8 до -1,3 В (насыщ. к.э.), и линия при $\gamma = 530 \text{ см}^{-1}$ приписываемая окислу Au (3+). Интенсивность этой линии около 2100 см^{-1} максимальна при E = 1,0 В. При E $\geq$ -0,65 В J = 0. УПКР наблюдается только после анодирования (Ан) при E $\geq$ 0,05 В. После анодизации при E = 0,55В УПКР извлеченного из раствора и высушенного Au содержит линию при $\gamma = 2138 \text{ см}^{-1}$, а также карбонатные линии при $\gamma = 1025$ и 1063 см^{-1} . После Ан при E = 0,3В линия при 2163 см^{-1} не появляется. УПКР Ag-Э в том же растворе подобен УПКР Au. Сделан вывод, что в обоих случаях имеется общая рассеивающая окисно-цианидная стехиометрическая фаза.

844. **Machoney M.R., Cooney R.P. / Chemical origins of SERS by cyanide on copper electrode. // Chem. Soc. Faraday Trans., Pt 1, 1985, v. 81, № 9, P. 2123–2130.**

Химическое происхождение УПКР цианидом на Cu-электродах.

Спектры УПКР поликристаллического Cu-Э в 0,1 МNa₂SO₄ + 0,01МКCN содержат умеренную асимметричную линию валентных колебаний C-N, частота γ которой зависит от потенциала E и равна 2113 см^{-1} при E = -1,25 В (насыщ. к.э.). Интенсивность J этой линии меняется во времени после анодирования (Ан) при E = 0,4В в течение 5с и максимальна через 60 минут после Ан. J зависит от E и растет после прерывания освещения лазером с длиной волны 647,1 нм. При E = -0,6В линия сдвинута к $\gamma = 2137 \text{ см}^{-1}$ и наиболее уширена. Авторы полагают, что это связано с преобладанием при этой E цианидных комплексов (ЦК) и Cu(+). УПКР Cu наблюдались при 10,5 $\geq$ pH $\geq$ 2,5 после импульсного анодирования в перемешиваемом растворе. J УПКР снижается с уменьшением pH. Сделан вывод, что УПКР возникают в интенсивно рассеивающей фазе, состоящей из равновесной смеси ЦК Cu(+), стабилизированных ассоциацией, с Cu₂O в микроне лазерного разрушения.

845. **Machoney M.R., Cooney R.P. / The evidence for a stoichiometric silver oxide-cyanide phase in cyanide SERS from silver electrodes. // Chem. Phys. Lett. 1985, v. 117, № 1, P. 71–76.**

Данные о стехиометрической фазе окиси цианида Ag в спектрах УПКР цианида на Ag-электродах.

Получены спектры КР цианида (I), адсорбированных из раствора электролита на поверхности Ag электродов, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Проведено сопоставление колебательных спектров адсорбера при различных потенциалах поверхности электрода и величины pH электролита. Рассчитаны константы диссоциации комплексов I на поверхности электрода. Обсуждены возможные структуры комплексов адсорбированных ионов I. Предположено, что наблюдаемое подобие частот колебаний адсорбированных ионов I в области 218–228 см^{-1} на подложках Ag и золота обусловлено идентичностью строения поверхностных ионов I с окислами металла в этих системах.

846. **Malshukov A.G. / The role of surface electronic states in SERS. // Solid State Commun., 1985, v. 54, № 11, P. 969–974. Роль электронных состояний поверхности в процессе УПКР.**

Изложены теоретические основы явления УПКР в ансамбле молекул, адсорбированных на поверхностях (П) металлических электродов. С использованием понятия адиабатического переноса заряда исследована зависимость интенсивности КР в системе «адсорбент-адсорбер» от величины потенциала электрода. Обсуждены корреляции между интенсивностью КР и параметрами электронных состояний П электрода. По данным спектров отражения монокристалла Ag выполнена оценка вклада состояний П электрода в нелинейную поляризуемость подложки адсорбента. Установлено удовлетворительное согласие полученных теоретических оценок и результатов измерения интенсивности КР молекул пиридина, адсорбированных на П Ag электрода.

847. Maradudin A.A., Wirgin A. / Resonant electric field enhancement in the vicinity of a bare metallic grating exposed to s-polarized light. // *Surface Sci.*, 1985, v. 162, № 1–3: ECOSS-7: Proc. 7 Eur. Conf. Surface Sci., Aix-en-rovence, 1–4 Apr., 1985, P. 980–984.

Усиление резонансного электрического поля в окрестности чистой металлической решетки, облученной s-поляризованным светом.

Проведен теоретический расчет параметров электрического поля в штрихах дифракционной решетки на поверхности Ag при различной поляризации световой волны и геометрии освещения. Установлено, что s-поляризованная световая волна индуцирует аномально высокую локальную напряженность электрического поля. Рассчитана кривая отражательной способности решетки в диапазоне 0,4–0,7 мкм. С использованием понятий поверхностных плазмонных колебаний изложена физическая модель формирования локальных энергетических полей на поверхности решетки. Сделан вывод, что наиболее эффективным методом исследования распределения локальных электрических полей на металлической поверхности с периодической структурой является УПКР адсорбированных молекул.

848. Maradudin A.A., Visscher W.M. / Electrostatic and electromagnetic surface shape resonances. // *Z. Phys.*, 1985, v. B 60. № 2–4, P. 215–230.

Электростатические и электромагнитные резонансы, связанные с формой поверхности.

Получены однородные интегрированные уравнения для расчета электромагнитного поля вблизи локальной выпуклости или вогнутости на плоской вакуумной границе полубесконечного диэлектрика, а также металлической пленки, нанесенной на диэлектрическую подложку. Использована квадратурная схема Гаусса–Лагерра, позволившая преобразовать интегрированное уравнение к матричному и сравнительно легко определить частоты поверхностных резонансов. Расчеты проведены как в квазистатическом приближении, так и с учетом эффектов запаздывания для профилей гауссовой и экспоненц. формы.

849. Martin F., Aroca R. / Excitation spectra of SERS on sols. // 17th Eur. Congr. mol. spectrosc., Madrid, 8–13 Sept., 1985: EUCMOS XVII. Abstr. S.L., 19 P-AO, 226 p.

Спектры возбуждения УПКР на золях.

Изложен феноменологический подход при проведении практических расчетов спектров возбуждения в эффекте УПКР на металлических (Ag, Au) коллоидах.

850. Martin F., Merino J.C., De SaJa J.A. / Axial Ratio distribution effect on Ag films. SERS and absorption spectrum. // 17th Eur. Congr. mol. spectrosc., Madrid, 8–13 Sept., 1985: EUCMOS XVII. Abstr. S.L., 19 P-AOS, 269 p.

Эффект распределения отношений полуосей сфероидов на Ag-пленках. УПКР и спектры поглощения.

Установлена связь спектра возбуждения УПКР со спектром поглощения (СП) островковых Ag-пленок.

851. Marzouk H.A., Bradley E.B. / Laser Raman spectroscopy the adsorption of CO on Ni single crystal. // *Laser Spectrosc. VII. Proc. 7 Int. Conf.*, Hawaii, June 24–28, Berlin e.a., 1985, P. 331–332.

Лазерная спектроскопия КР: адсорбция СО на монокристалле Ni.

Получены спектры КР (1900–2100 см⁻¹) молекул СО, адсорбированных из газовой фазы при давлении < 10⁻³ мм. рт.ст., при температуре – 165 °С и возбуждении лазерной линией 488,0 нм мощностью 2 Вт. Сопоставлены спектры КР монослоев адсорбера и его изотопического (¹³СО) аналога. Обсуждены возможные ориентации молекул в монослое адсорбера. Предположено, что частота валентного колебания адсорбера определяется эффективностью переноса электронов подложки на 2π*–антисвязывающую орбиталь молекул СО. Сопоставлены спектры КР и спектры потерь энергии электронного пучка в изученной системе адсорбент-адсорбер.

852. Marzouk H.A., Bradley E.B. / Normal unenhanced Raman spectra of ¹³CO, adsorbed on Ni(111): a comparison study. // *Spectrosc. Lett.*, 1985, v. 18, № 10, P. 791–814.

Нормальные неусиленные спектры КР молекул ¹³СО, адсорбированных на Ni(111): сравнительное исследование.

Изучены спектры КР(λ 4880 Å) молекул ¹³СО(I), адсорбированных в сверхвысоком вакууме (~ 10⁻⁸ Торр) на поверхности (111) кристалла Ni при T ~ 98 К. исследования проводили при дозах I ~ 10⁶ лэнгмюр, а также при давлении I ~ 1 атм. В спектрах проявлялись линии, относящиеся к валентному колебанию ¹³С-О (~ 1900–2100 см⁻¹) и валентному колебанию Ni–¹³С (~ 350–550 см⁻¹). Наблюдали также линии валентных колебаний ¹²С-О и Ni–¹²С молекул ¹²СО из остаточных газов. Отмечены различные положения адсорбции молекул I на поверхности Ni. Показано, что на поверхности Ni одновременно присутствуют мостиковые 2-координированные молекулы I и связанные с ними линейные молекулы I. Получены спектры КР(340–2000 см⁻¹) молекул ¹²СО и ¹³СО, адсорбированных на

поверхности монокристалла Ni (111) при температуре 77 К и возбуждении лазерной линией 488,0 нм. Обсуждены изменения частот колебаний адсорбента при изотопическом замещении. Идентифицированы линии валентных колебаний связей $^{13}\text{C}-\text{O}$ и $\text{Ni}-^{13}\text{C}$. Сопоставлены частоты колебаний адсорбента при осаждении на подложку при низкой температуре и при температуре 151 К и атмосферном давлении. Показано, что при высоких температурах и давлениях молекулы ^{13}CO замещают линейные комплексы ^{12}CO со стабилизацией мостиковых линейных структур адсорбента на поверхности Ni(111).

853. Marzouk H.A., Bradley E.B., Arunkumar K.A. / Normal unenhanced Raman spectra of CO, adsorbed on Ni(100): at liquid-nitrogen temperature and at room temperature. // *Surface Sci.* 1985, v. 161, № 2–3, P. 462–478.

Нормальные, неусиленные спектры КР молекул CO, адсорбированных на Ni (100) при температуре жидкого азота и комнатной температуре.

Получены спектры КР (1700–2200 cm^{-1}) молекул CO, адсорбированных на поверхности кристаллических Ni(100) при температуре 77 и 300 °К, давлении паров этих молекул менее 10^{-1} мм рт. ст. и возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Установлено отсутствие эффекта гигантского увеличения интенсивности линий КР в системе адсорбент-адсорбер. Проведен колебательный анализ спектров КР адсорбента. Идентифицированы линии КР валентных колебаний связей C-O и Ni-C. Отмечено, что частота валентного колебания связи C-O адсорбента не зависит от температуры подложки. Рассчитаны частоты колебаний молекул адсорбента при линейной, 2- и 4-координированной мостиковых структурах адсорбента на подложке с участием атомов Ni поверхности адсорбента и молекул примесных газов.

854. McMahon J.J., Dougherty T.P., Riley D.J., Babcock G.T., Carter R.L. / SERS and photodimerization of pyridil-substituted ethylenes at a silver electrode surface. // *SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci.* 1985, v. 158, P. 381–392.

855. Meier M., Wokaun A., Vo-Dinh T. / Silver particles on stochastic quartz substrates providing tenfold increase in Raman enhancement. // *J. Phys. Chem.*, 1985, v. 89, № 10, P. 1843–1846.

Частицы Ag на стохастических кварцевых подложках, обеспечивающих десятикратное увеличение интенсивности КР.

Получены спектры КР молекул пара-нитробензойной кислоты (I), адсорбированных на частицах Ag, нанесенных на подложку из кварцевого стекла, при возбуждении линиями излучения Ag-лазера и лазера на красителе. Описана процедура формирования регулярного микрорельефа на стеклянной подложке при плазменной обработке поверхности со средним расстоянием между микро-возвышенностями ~ 110 нм. Обсуждена зависимость интенсивности линий КР адсорбента от частоты возбуждающего света. Установлено 10-кратное увеличение интенсивности линий КР I, адсорбированных на описанных подложках, по сравнению со спектрами I в других системах «адсорбент-адсорбер». Показано, что увеличение интенсивности КР наблюдается также при адсорбции молекул фенантрена, бензохинолина и коронена на описанной подложке.

856. Mernagh T.P., Cooney R.P. / Laser microzone damage in SERS by pyridine on copper electrodes. // *J. Raman Spectr.*, 1985, v. 16, № 1, P. 62–66.

Лазерное микрозонное разрушение в процессе УПКР пиридина на медных электродах.

Получены спектры КР (900–1700 cm^{-1}) молекул пиридина, адсорбированных из раствора электролита на анодизированной поверхности медного электрода, при возбуждении лазерной линией 647,1 нм. Обсуждены изменения интенсивности КР адсорбента при вариации величины pH электролита и в процессе окисления-восстановления поверхности электрода. Установлено, что УПКР наблюдается для молекул адсорбента, локализованных в разрушенной лазерным пучком области поверхности адсорбента с поперечными размерами ~ 0,1 мкм и глубиной ~ 500 нм. Предположено, что при возбуждении КР длинноволновым излучением ($\lambda > 620$ нм), значительная часть вторичного излучения определяется вкладом РКР на комплексах атомов Cu с молекулами адсорбента, которые образуются при лазерном разрушении поверхности адсорбента.

857. Mernagh T.P., Cooney R.P., Spink J.A. / Carbon association of SERS by pyridine on gold electrodes: a Raman and Auger spectroscopic study. // *J. Raman Spectr.*, 1985, v. 16, № 1, P. 57–61.

Связь углерода с процессом УПКР пиридина на золотых электродах: изучение методом КР и Оже спектроскопий.

Получены спектры КР (300–1650 cm^{-1}) молекул пиридина (I), адсорбированных из водного раствора электролита на поверхности Ag и Au-Cl электродов, при возбуждении лазерными линиями 514,5 и 647,1 нм. Обсуждены

вариации интенсивности линий КР адсорбера в процессе цикла окисления–восстановления подложки. Получены спектры Оже описанной системы «адсорбент-адсорбер». Предположено, что молекулы I образуют комплексы с атомами углерода, локализованными на поверхности электродов. Удаление монослоя углерода приводит к резкому уменьшению интенсивности линий КР адсорбированных молекул I. Сделан вывод о более эффективном удалении углерода с поверхности адсорбента при коротковолновом возбуждении рассеяния.

858. **Morotti A.L., Robertson W.M., Fisher B., Ralph B.** / *Surface-enhanced brillouin scattering on silver film.* // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, 1985, v. 31, № 6, P. 3361–3368.
859. **Moskovits M.** / *Surface enhanced spectroscopy.* // *Rev. Mod. Phys.* 1985, v. 57, № 3, Pt1, P. 783–826.

Спектроскопия УПКР.

Проанализированы различные механизмы УПКР на адсорбированных на металлах молекулах. Сделан вывод, что основную роль в формировании данного эффекта играет электромагнитный механизм усиления, связанный с резким возрастанием напряженности электрического поля около шероховатых поверхностей металлов, на которых могут существовать локализованные поверхностные плазмоны.

Обзор теоретических и экспериментальных работ по исследованию УПКР молекул, адсорбированных на металлических поверхностях.

860. **Moskovits M., Suh J.S.** / *Conformation of mono and dicarboxylic acids adsorbed on silver surfaces.* // *Amer. Chem. Soc.*, 1985, v. 107, № 24, P. 6826–6829.

Конформации монокислот, адсорбированных на поверхности Ag.

Изучены спектры КР ($\lambda = 514,5$ нм) монокислот (МКК), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ($n = 3-8$) и дикарбоновых кислот (ДНК), глутаминовая, адипиновая, пимелиновая, пробковая, янтарная, адсорбированных на поверхности частиц гидрозоля Ag. Наблюдала линии УПКР при Ад. Анализ области валентных колебаний связей C–C (~ 1100 см⁻¹), C–H (~ 3000 см⁻¹), деформационных колебаний C–C–C (~ 300 см⁻¹) и валентных колебаний CH_3 -групп показал, что МКК принимают при Ад транс-конфигурацию, что уменьшает вероятность взаимодействия между алкильными группами и окружающими молекулами H_2O . При этом связь с поверхностью Ag осуществляется через карбонильную группу. ДНК связываются с Ag двумя карбонильными группами. Это приводит к появлению на поверхности Ag гош-и цис-стр р. В частности, для янтарной кислоты реализуется цис-конформация.

861. **Murayama A., Oka Y., Fujisaki H.** / *Picosecond spectroscopy of Raman scattering and luminescence from rhodamine 6G molecules adsorbed on Ag surfaces.* // *SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci.* 1985, v. 158, P. 222–228.
862. **Murray C.A.** / *Simple model for estimating the electromagnetic enhancement in SERS from molecules adsorbed on to metal particles coated with overlayers.* // *Opt. Soc. Am.*, 1985, v. B2, № 8, P. 1330–1339.

Простая модель для оценки электромагнитного увеличения интенсивности УПКР молекул, адсорбированных на частицах металла, покрытых дополнительными слоями.

Получены выражения для поляризации и эффективной диэлектрической постоянной частиц. Показано, что данная модель позволяет найти количественные оценки интенсивности (И)КР при малом заполнении центров адсорбции при малых размерах частиц. В рамках электромагнитной теории обсуждены качественные оценки роли промежуточного слоя на частицах на ИКР адсорбера. Рассчитаны относительные И КР модельных молекул, адсорбированных на островковых пленках Ag, покрытых промежуточными слоями золота, никеля, непоглощающего диэлектрика и кластеров Au и Ni. Установлено монотонное уменьшение ИКР адсорбера с увеличением толщины промежуточного слоя. Обсуждены возможные усовершенствования модели.

863. **Murray C.A., Bodoff S.** / *Depolarization effects in Raman scattering from cyanide on silver-island films.* // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, 1985, v. 32, № 2, P. 671–688.

Деполаризационные эффекты в КР цианида на островковых Ag-пленках.

Исследованы спектры (КР) для молекул цианидов на поверхности островковых пленок Ag с весовой толщиной 50 Å. Обнаружено, что интенсивность рассеяния, усиленного поверхностью, нелинейно зависит от заполнения поверхности. Это объясняется локальными микроскопическими полями и электронной поляризуемостью адсорберов. Полученные данные согласуются с моделью Ад CN-групп в двух различных состояниях в I-м монослое на поверхности Ag. Изучены спектры КР ($200-2300$ см⁻¹) ионов CN⁻(I), адсорбированных на островковых Ag пленках, при возбуждении лазерной линией 514,5 см. Сопоставлены частоты колебаний адсорбера, содержащего изотопы ¹²C и ¹⁴C. В рамках классической модели взаимодействия излучения с системой адсорбент-адсорбер рассчитаны

параметры микроскопического и макроскопического полей в этой системе. Обнаружено, что интенсивность КР адсорбента не является линейной функцией числа адсорбированных молекул. Предположено, что изолированные группы I локализуются на центрах адсорбции монослоя подложки 2-х типов. Сделан вывод о необходимости учета эффекта поляризуемости соседних групп адсорбента при расчете интенсивности линий в спектрах КР этих ионов на поверхности адсорбента.

864. Otto A., Frank K.H., Reihl B. / *Inverse photoemission of peridine on SERS active silver films.* // *Surface Sci.*, 1985, v. 162, №1–3: ECOS-7: Proc. 7 Eur. Conf. Surface Sci., Aix-en rovence, 1–4 Apr., 1985, P. 891–895.

Обратная фотоэмиссия пиридина на активных в УПКР Ag-пленках.

Исследованы фотоэлектронные спектры молекул пиридина (I), адсорбированных на поверхности пленок Ag. Рассчитаны положения энергетических уровней молекул адсорбента (A). Установлено, что энергетические состояния монослоя молекул A могут участвовать в индуцированном световым полем переносе заряда на энергетич. состояния металлической подложки, вследствие чего процесс КР в монослое A имеет резонансный характер, а УПКР в последующих слоях A отсутствует. Обсуждены модели УПКР молекул I с участием электронных состояний переноса заряда и возбуждения поверхностных плазмонных колебаний металлической подложки.

865. Patterson M.L., Weaver M.J. / *SERSp as a probe of adsorbate-surface bonding: simple alkenes and alkynes adsorbed at gold electrodes.* // *J. Phys. Chem.*, 1985, v. 89. № 23, P. 5046–5051.

Применение метода УПКР для изучения химической связи адсорбированной молекулы с поверхностью. Простые алкены и алкины, адсорбированные на Au-электродах.

Изучены спектры КР (250–3100 см⁻¹) 8 алкенов и алкинов, адсорбированных из раствора электролита на поверхности золотых электродов, при возбуждении лазерными линиями 514,5 и 647,1 нм. Сопоставлены спектры КР исходных молекул в жидкой фазе и на поверхности адсорбента. Установлено уменьшение частоты валентных колебаний связей C = C и C ≡ C этих молекул при адсорбции, обусловленное образованием координационных связей между адсорбентом и поверхностью электрода с участием данных групп. Обсуждены изменения интенсивности линий КР адсорбента при вариации потенциала электрода. Отмечено различие частот валентных колебаний связей C–H в составе парафиновых, олефиновых и ароматических групп адсорбента. Предположено, что отсутствие полос колебаний адсорбированных молекул ацетилена может быть объяснено эффектом полимеризации адсорбента. Методом УПКР исследовано взаимодействие различных алкенов и алканов (1-пентен, 1-гексен, циклопентен, 1,3- и 1,4-циклогексадиены, фенилацетилен, 2-бутин, 1-пентин) с поверхности золотого Э. Обнаруженное значительное понижение при адсорбции частоты валентных колебаний C = C и C ≡ C (Δγ ~ 70–140 см⁻¹) приписано взаимодействию этих групп с поверхностью. Наблюдаемые корреляции между Δγ и Пг. Э для обеих групп соединений интерпретированы в терминах взаимодействия π-электронов алкенов и алкинов с поверхностью Э при котором π-электроны акцентируются полувакантной 6S-орбиталью Au. В спектрах УПКР изученных молекул идентифицированы полосы, отвечающие валентному колебанию C–H и другим колебаниям скелета. В случае парафинов, олефинов и ароматических соединений частоты γ(C–H) легко различимы, но для ацетиленовых молекул соответствующие сигналы не были обнаружены.

866. Pemberton H.E. *SERS at Ag electrodes in non-aqueous pyridine solutions.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1985, v. 115, № 3, P. 321–327.

УПКР на Ag-электродах в неводных растворах пиридина.

Рассмотрена возможность использования явления УПКР для исследования структуры двойных слоев в безводном электрохимическом окружении. Представлены результаты исследования УПКР не граничных групп пиридина и Br⁻ для Ag электродов в неразбавленных растворах пиридина, содержащих бромид тетра-н-бутиламмония. Получены зависимости частот пиков УПКР, ширины полос и относительных интенсивностей от величины приложенного электр. потенциала. Полученные результаты интерпретированы с учетом переориентации молекул пиридина в двойном приповерхностном слое. Полоса 221 см⁻¹, наблюдаемая при определенных потенциалах, приписана продольному колебанию связи Ag–N для молекул пиридина на Ag поверхности в неводной электрохимической среде, обсуждена применимость известных из литературы механизмов, ответственных за явление УПКР.

867. Pettenkofer C., Eickmans J., Erturk U., Otto A. / *On the nature of SERS active sites.* // *Surface Sci.* 1985, v. 151, № 1, P. 9–36.

О природе центров активных в УПКР.

С целью одной из двух альтернативных теоретических моделей центров, активных в УПКР, проведено систематическое исследование УПКР молекул CO, N₂, O₂, этилена и пиридина, адсорбированных на рыхлых и гладких пленках

Ag. Рассмотрены модели: 1) полостей с локальными электромагнитными резонансами; 2) центров с шероховатостями атомного размера с переносом заряда между металлом и адсорбером под действием фотонов. Параллельно изучению УПКР проведены измерения термосорбции масс-спектрометрическим методом. Установлена малая интенсивность УПКР кислорода при покрытиях металла, не превышающих монослоя, и увеличение интенсивности в случае многослойного покрытия гладкой поверхности Ag. Обнаружено тушение УПКР пиридина и этилена кислородом. Сделан вывод в пользу второй модели активных центров.

868. **Pettenkofer C., Otto A. / Chemical effects of vibrational lifetime and frequency of CO on Ag. // Surface Sci. 1985, v. 151, № 1, P. 37–51.**

Влияние химических эффектов на время жизни колебательного состояния и частоту CO на Ag.

Получены спектры КР молекул CO и их изотопических аналогов, адсорбированных на холодной напыленной подложке Ag при температуре 30 ° K и возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Обнаружено уменьшение частоты и уширение линии КР валентного колебания адсорбированных молекул с ростом их числа на подложке. Установлено, что наблюдаемые изменения параметров КР при вариации числа молекул адсорбера не связаны с изменением эффективности диполь-дипольных взаимодействий. Предположено, что основным типом взаимодействия в изученной системе «адсорбент-адсорбер» является «химический эффект» переноса 2 π -электронной плотности адсорбера на подложку, который влияет на время жизни колебательно-возбужденных молекул адсорбера и зависит от степени заполнения центров адсорбции металлической подложки.

869. **Pettinger B., Gerolymatou A. / Dyes at Ag colloids: the role of energy transfer processes for surface fluorescence and SERRS. // Surface Sci. 1985, v. 156, № 2: Small Part. and Inorg. Clusters Proc. 3 Int. Meet., Berlin (West), 9–13 July, 1984, Pt 2, P. 859–866.**

Красители на Ag-коллоидах: роль процессов передачи энергии для поверхностной флуоресценции и УПКР.

Установлено, что спектры КР чистой воды и гидрозоля Ag почти тождественны, т.е. степень электромагнитного УПКР воды присутствием коллоида металла, что ожидалось и из теоретических соображений. Добавление золя Ag в раствор родамина 6ж (10^{-10} М/л) вызывает появление интенсивного УПКР и исчезновение флуоресценции (Ф) раствора красителя. При более высокой концентрации красителя (10^{-8} М/л) Ф раствора отсутствует, но наряду с УПКР появляется поверхностная Ф. Оценка сечения УПКР приводит к значениям выше 10^{-20} см²/ср молекула-фотон, что несовместимо с объяснением усиления более чем на 10 порядков за счет взаимодействия слабых электромагнитных и молекулярных РКР, но согласуется с моделью переноса энергии между красителем и металлом.

870. **Pettinger B. / The role of active sites in SERS at electrodes. // SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci., 1985, v. 158, P. 409–410.**

Роль активных центров в процессе УПКР на электродах.

Изложены теоретические основы метода УПКР молекулами, адсорбированными на поверхности металлических электродов. Сопоставлены механизмы резонансного возбуждения КР при взаимодействии колебаний адсорбера и поверхностных плазмонных колебаний металлического электрода. Отмечено, что вклады этих механизмов в интенсивность КР адсорбера зависят от топологии поверхности электрода и условий предварительной обработки этой поверхности. Показано, что число центров поверхности, активных в процессе УПКР, может быть резко уменьшено при вариации катодного потенциала, напылении таллия до 3% монослоя или добавлением анионов S₂O₃²⁻ в раствор электролита. Сделан вывод о существенной стабилизации центров поверхности электрода, активных в процессе УПКР, при напылении меди и понижении температуры поверхности электрода.

871. **Pham T.M. / Microprobe study of enhancement Raman scattering effect on WO₃/Ag thin films. // Chem. Phys. Lett. 1985, v. 115, № 2, P. 130–133.**

Микроконтактное исследование эффекта УПКР тонких пленок WO₃ на Ag.

С использованием спектрометра с устройством для микроанализа изучено УПКР пленок WO₃ (100–500 Å) на пленках Ag (180 Å), нанесенных на кремниевую подложку. Исследованы зависимости спектров от толщины пленок WO₃ и режима термообработки. С помощью электронного микроскопа установлена неоднородность Ag пленки с размером зерен порядка 500 Å. На основе анализа спектров установлено образование вольфрамовой бронзы на границе раздела WO₃/Ag и показано, что термообработка способствует диффузии ионов Ag в пленку WO₃ и образованию вольфрамата Ag.

872. **Phillips J.C. / Giant enhancement of network coherence through mixed-alkali-metal-oxide addition to rapidly quenched vitreous silica. // Phys. Rev. B: Condens. Matter., 1985, v. 32, № 10, P. 6972–6974.**

Большое увеличение когерентности сетки быстро-охлажденного стеклообразного кремнезема при добавлении смешанных оксидов щелочных металлов.

Развита теоретическая модель для описания S -кратного увеличения интенсивности линий КР 775 см^{-1} сетки кварцевого стекла, полученного при быстром охлаждении расплава и содержащего оксида натрия и цезия. Отмечено, что интенсивность линий КР остальных колебаний сетки стекла и колебаний «дефектных» центров практически не зависит от процедуры приготовления стекла и содержания легирующих оксидов. Линия 775 получена в зависимости от концентрации оксидов. Предположено, что изменения интенсивности линий КР в спектрах легированного кварцевого стекла согласуется с кристобалитной моделью стеклообразного состояния.

873. Pockrand I. / *Surface enhanced Raman vibrational studies at solid/gas interfaces.* // *SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci., 1985, v. 158, P. 407–408.*

УПКР на границах раздела твердое тело/газ.

Обсуждены результаты исследования структуры молекул открытых цепочных углеводородов, адсорбированных на пленках благородных металлов при низкой температуре, методом УПКР. Отмечено подобие спектров изолированных молекул метана и этана в газовой фазе и на поверхности адсорбента, тогда как при адсорбции молекул этилена на пленках Ag или меди при температуре 120 °K восстановлено резкое увеличение интенсивности молекул адсорбента. Показано, что контуры линий КР адсорбированных молекул этилена зависят от эффективности смешения молекулярных состояний подложки. Установлено, что при адсорбции молекул ацетилен на пленках Ag возникают комплексы молекул C_2H_2 со слабой π -связью и монодентатные ацетилиды C_2H с σ -связью, которые при температуре $170\text{--}220\text{ °K}$ разлагаются с образованием бидентатных ацетилидов с двумя σ -связями.

874. *Proc. Spectroscopic Studies of Adsorbates on Solid Surfaces. Sanda, Japan, 3–5 Sept., 1984., Ueba H., Yamada H. (Eds), SAS'84.* // *Surface Sci., 1985, v. 158.*

875. Reichert W.M., Andrade J.D. / *Surface Raman spectroscopy.* // *Surface and Int. Aspects Biom. Ed. Polym. Vol. 1 New York, London, 1985, P. 421–442.*

КР на поверхности.

876. Ritchie G., Burstein E., Stephens R.B. / *Optical phenomena at a silver surface with submicroscopic bumps.* // *Opt. Soc. Am., 1985, B2, № 4, P. 544–551.*

Оптические явления на поверхности Ag с субмикроскопическими выпуклостями.

Получены спектры отражения ($350\text{--}700\text{ нм}$) поверхности Ag, содержащей изолированные микронеровности рельефа с высотой и шириной $\sim 60\text{ мкм}$, и спектры КР молекул родамина, адсорбированных на этой поверхности, при возбуждении лазерной линией $476,5\text{ нм}$. В спектре отражения подложки идентифицированы 2 полосы, соответствующие поглощению локализованными плазмонными колебаниями, причем интенсивность этих полос резко меняется при адсорбции молекул красителя. Установлено, что интенсивность КР и люминесценции адсорбента пропорциональна плотности микронеровностей подложки. Показано, что интенсивность и профиль полосы люминесценции адсорбента зависят от состояния поляризации световых пучков и могут быть удовлетворительно описаны с использованием понятия поляризации локализованных плазмонных колебаний в приповерхностном слое адсорбента.

877. Sanchez L.A., Spiro T.G. // *J. Phys. Chem.* 1985, v. 89, P. 763–768.

878. Sandroff C.R., Herschbach D.K. // *Langmuir*, 1985, v. 1, P. 131–135.

879. Sbrana G., Neto N., Muniz M.M. / *SERSp of pyrazine adsorbed to silver colloids.* // *17th Eur. Congr. Mol. Spectrosc., Madrid, 8–13 Sept., 1985: EVCMOS Abstr. L., 19 AH A0S, 278 p.*

Спектры УПКР пиразина, адсорбированного на коллоидном Ag.

Изучены спектры УПКР ($\lambda 514,5\text{ нм}$) пиридина (I), адсорбированного из $10^{-4}\text{--}10^{-2}$ водных растворов на частицах гидрозолей Ag. Наибольшее усиление (≈ 3 раза) наблюдали при концентрации 10^{-2} М для четных колебаний I в случае красного золя. Кроме того, в спектре адсорбированного I появлялся и ряд нечетных колебаний, запрещенных в спектре КР. Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследования спектра КР I, адсорбированного на Ag Э в электрохимической ячейке.

880. Schulze W., Breithaupt B., Frank F. / *Absorption and decomposition of NH_3 on sodium clusters investigated by SERS.* // *Surface Sci.* 1985, v. 156, № 2, P. 963–965.

Исследование методом УПКР адсорбции и разложения NH_3 на кластерах натрия.

Молекула аммиака исследована методом УПКР. Адсорбция и разложения NH_3 на кластерах натрия. Здесь же приведены таблицы полос.

881. Schulze W., Charle K.P., Kloss U. / Formation of N_2^- on small potassium particles observed by SERS. // *Surface Sci.* 1985, № 2i Small Part. and Inorg.Clusters. Proc. 3 Int. Meet., Berlin (West), 9–13 July, 1984, Pt2, P. 822–829. **Образование N_2^- на мелких частицах калия, наблюдаемое с помощью УПКР.**

Исследованы спектры УПКР коллоидной системы, состоящей из мелких частиц K ($\sim 100 \text{ \AA}$), помещенных в матрицу твердого азота (концентрация $K_3 \cdot 10^{-3}$). При температурах $< 10 \text{ K}$ не обнаружено взаимодействия N_2 с металлическими частицами, но колебательная полоса молекул $^{14}N_2$ (2328 cm^{-1}) усилена в 10 раз по сравнению с аналогичной полосой в чистой азотной матрице равной толщины. Быстрый подъем температуры матрицы до 30 K в темноте приводит к образованию иона N_2^- на поверхности металлических частиц, что сопровождается появлением четырех дополнительных полос в спектре КР: интенсивных 273 и 1822 cm^{-1} и более слабых 2286 и 3611 cm^{-1} . Полосы 1822 и 3611 cm^{-1} приписаны колебанию иона $^{14}N_2^-$ и его первому обертому соответственно. Обсужден механизм наблюдаемого УПКР. Здесь же таблицы и графики.

882. Seibert H., Cotton T.M. / A surface-enhanced Raman signal associated with functional manganese in oxygen-evolving photosystem II vtvbranes. // *Febs. Lett.*, 1985, v. 182, № 1, P. 34–38

Сигнал УПКР, связанный с функционально активным марганцем в мембранах фотосистемы II, обладающих кислородовыделяющей активностью.

Субхлоропластные частицы шпината, обогащенные фотосистемой (ФС) 2, наносили на Ag-электроды и подвергали анодированию, ($0,45 \text{ V}$, 25 мКл см^{-2}) с посл. последующей восстановительной обработкой ($-0,6 \text{ V}$) среде, содержащей $100 \text{ мМ Na}_2\text{SO}_4$, 20 мМ MES , $\text{pH } 6,0$ и 300 мМ сахарозы. Спектр при 225 см^{-1} (возб. $\lambda = 514,5 \text{ нм}$) наблюдали в препаратах ФС2, предварительно обработанных CaCl_2 (1 M), что приводит к удалению внешних белков $17,23$ и 33 КД , но не затрагивает связанных Мп. В препаратах, обработанных NaCl (экстрагируются белки $17,23,33 \text{ КД}$ и Мп), этот сигнал не наблюдается. Обнаруженный сигнал нестабилен, уменьшение его амплитуды коррелирует с уменьшением кислородо-выделяющей активности в препаратах ФС2 и свиливанием препарата Мп. Частота сигнала близка к частотам Мп–N, Мп–O, или Мп–Cl колебаний. Предложена модель согласно, которой пул лабильного Мп ФС2 локализован между белком 33 КД и мембраной тилаконда, вероятно в конусе расположения белка 34 КД .

883. Seibert H., Cotton T.M. // *FEBS Lett.*, 1985, v. 182, P. 151–157.

884. Seibert H., Cotton T.M. // *J. Phys. Chem.*, 1985, v. 89, 13431 p.

885. Seki H., Chuang T.J., Philpott M.P., Albano E.V., Wandelt K. / Effect of Xe underlayers on SERS of pyridine on silver films deposited at low temperatures. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, 1985, v. 31, № 8, P. 5533–5535.

Влияние нижних подложек Хе на УПКР пиридина на Ag-пленках, осажденных при низких температурах.

Получены спектры КР ($900\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$) молекул пиридина, адсорбированных на поверхности пленок Ag, при возбуждении излучением Kr^+ -лазера. Показано, что осаждение Ag на охлажденную подложку приводит к формированию микроскопических пор и полостей в приповерхностном слое пленки адсорбента, которые являются центрами адсорбции для молекул пиридина и атомов Хе. Установлено резкое уменьшение интенсивности линий КР адсорбированных молекул пиридина и отсутствие эффекта УПКР для этих молекул на поверхности пленки Ag, предварительно выдержанной в атмосфере Хе. Сделан вывод о резкой зависимости эффективности УПКР от размеров пор и полостей на поверхности адсорбента.

886. Seki H., Chuang T.J., Escobar J.F., Morawitz H., Albano E.V. / Small cavities as major active sites for SERS. // *SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci.*, 1985, v. 158, P. 254–262.

Малые полости как основные активные центры УПКР.

Получены спектры КР ($950\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$) молекул пиридина I, адсорбированных на пленках Ag при температуре 10 K и возбуждении лазерной линией $530,2 \text{ нм}$. Обсуждены вариации интенсивности КР адсорбента при изменении температуры подложки и нанесении слоя Ag из газовой фазы на слой адсорбента. Установлено увеличение интенсивности линий КР адсорбента при толщине внешнего слоя Ag $\sim 20 \text{ \AA}$ и последующее значительное уменьшение интенсивности этих линий с ростом толщины слоя Ag на адсорбенте. Изложены основы теории УПКР молекул на металлических поверхностях. Предположено, что центры адсорбции в пленке, причем наблюдаемые вариации интенсивности КР адсорбента могут быть описаны с использованием модели возбуждения коллективных электронных резонансов в приповерхностном слое адсорбента.

Обсуждена роль, которую играют малые полости в металлических пленках на субстрате в УПКР. Проведены эксперименты для тонких пленок Ag. УПКР возрастает при средней толщине пленки $\sim 20 \text{ \AA}$. Результаты обсуждены

в рамках теоретической модели коллективных электронных резонансов в малой сферической полости вблизи поверхности металла.

887. Sequaris J.M., Koglin E. / Subnanogram colloid surface-enhanced Raman spectroscopy of methylated guanine on silica gel plates. // *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1985, v. 321, № 8, P. 758–759.

Спектроскопия УПКР субнанogramмовых количеств метилированного гуанина и коллоидных частиц на силикагелевых пластинках.

На примере исследования спектров 9-метилгуанина (I) и O⁶-метилгуанина (II) продемонстрирована возможность использования коллоидных частиц Ag в УПКР для исследования малых коллоидов (~пг) I и II. В гидрозоль Ag вводится раствор I или II (конц. ~10⁻³–10⁻⁵М). Капля этой смеси объемом ~1мкл наносилась на поверхность покрытой СГ пластинки для ТСХ. Спектр КР (λ 514,5 нм) получался от пятна на пластинке диаметром ≈ 2 нм. Показано, что удается регистрировать спектры хорошего качества от образцов, содержащих ≈ 120 пг I и II. Таким образом, можно исследовать растворы с концентрацией ~10⁻⁷М, в то время как обычное КР позволяет изучать растворы с концентрацией ~10⁻²М. Отмечается относительное ослабление линии деформационных колебаний Н-О-Н в спектрах УПКР.

888. Sequaris J.M., Fritz J., Lewinski H., Koglin E. / SERS spectroscopy of methylated guanine and DNA. // *Colloid and Interface Sci.* 1985, v. 105, № 2, P. 417–425.

Спектроскопия УПКР метилированного гуанина и ДНК.

Изучено КР (λ 514,5 нм) гуанина и его 1-(I), 3-(II), 7-(III) и 9-метил (IV) пр-ных и 6-хлоргуанина, адсорбированных из разбавленных водных растворов (~10⁻⁵М) на частицах гидрозоля Ag. Исследовано также КР исходной и метилированный ДНК(V), адсорбированных на Ag Э при различных его потенциалах. Получены усиленные (в 10⁵–10⁶ раз) спектры КР хорошего качества. Отсутствие в спектрах II и IV линий, относящихся к валентным колебаниям связей С = О свидетельствует, по-видимому, об их химическом взаимодействии с Ag. Не исключено также влияние на спектры ориентации молекул II и IV на поверхность. В спектре КР V на поверхности Ag наблюдается полоса остатка III. При этом фиксируются также конформационные изменения V по сравнению с исходной ДНК.

889. Shelnutt J.A., Ginley D.S. / Raman spectroscopy of polymers of metal protoporphyrin free acids on metal electrodes. // *Phys. Chem.* 1985, v. 89, № 25, P. 5473–5476.

Спектроскопия КР полимеров свободных кислот металло-протопорфиринов на металлических электродах.

Cu (II)-, Ni (II)- и Zn (II) протопорфирины (МП), растворенные в MeOH, содержащем до 5% водного раствора NaOH и 0,2 М Bu₄N⁺BF₄⁻, полимеризуются на поверхности и погруженного в раствор металлического электрода при E_{1/2} ~ 0,6 В. Fe(III)- и Sn(II) протопорфирины не образуют полимерных пленок. Предполагается π-катион порфирина с последующей миграцией электрона от винильной группы к порфириновому кольцу. Активированная винильная группа взаимодействует с винильной группой соседней молекулы порфирина. На Ag электроде в отличие от платинового наблюдается сильное усиление интенсивности спектра резонансного КР полимерной пленки МП. Наблюдается небольшая разница в спектрах КР монослоя полимера, прилегающего к Агу электроду, и монослоями, удаленными от электродной поверхности. В соответствии с данными КР в полимерных образцах МП в координационной сфере металла отсутствуют аксиальные лиганды. Спектры КР (СКР) пленок на Pt, Ag, SnO–Э, полученных окислительной полимеризацией (ОП) Cu, N²-, Zn-пр-ных протопорфиринов IX в щелочнометанольном растворе, сопоставлены с СКР соответствующих мономерных пр-ных в растворе. Сделан вывод, то ОП идет через насыщение винильных заместителей этих пр-ных. На Ag-Э наблюдаются УПКР монослойных полимерных пленок, интенсивность которых падает с ростом толщины пленки.

890. Shin G.S., Kim J.J. / Non-aqueous SERS spectra of benzene. // *Chem. Phys. Lett.* 1985, v. 120, № 6, P. 569–572.

Спектры УПКР бензола в неводных средах.

Получены спектры КР (100–1700 см⁻¹) молекул бензола (I), адсорбированных из спиртового раствора электролита на поверхности Ag-электрода. Обсуждена зависимость интенсивности линий КР адсорбента от потенциала U поверхности электрода. Предположено, что молекулы I локализуются на центрах адсорбции различного типа, причем преимущественное заполнение центров какого-либо типа зависит от величины U и электрохимических явлений с участием молекул адсорбента. Изучены спектры УАКР бензола (I), адсорбированного из растворов в металле (0,05 М), содержащих 0,1М LiCl, на Ag-Э при потенциалах E от 0,0 до -1,2 В (насыщ. к.э.). В спектрах УПКР I с наибольшей интенсивностью проявлялась линия ~990 см⁻¹, состоящая из трех компонент (Δγ = 986, 993 и 995 см⁻¹). Каждая из этих компонент имеет различную зависимость от E. Это свидетельствует о том, что эти линии характеризуют различные ориентации адсорбированных частиц I на Э. Линия ~ 993 см⁻¹, по-

видимому, характеризует молекулы I, располагающиеся перпендикулярно поверхности Ag. Отмечается, что УПКР I в ~10 раз меньше, чем усиление линии пиридина (II). Сопоставлены особенности адсорбции I и II.

891. Shin G.S., Kim J.J. / **SERS in a non-aqueous electrochemical cell: pyridine, benzoic acid, and nitrobenzene in methanol.** // SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci., 1985, v. 158, P. 286–294.

УПКР в неводной электрохимической ячейке: пиридин, бензойная кислота, и нитробензол в метаноле.

Получены спектры КР (100–1700 см⁻¹) молекул пиридина, бензойной кислоты и нитробензола, адсорбированных из метанольного раствора электролита на поверхности Ag электрода при возбуждении лазерными линиями 488,0 и 514,5 нм. Сопоставлена интенсивность линий КР аналогичных молекул, адсорбированных из водных и неводных растворов электролитов. Обсуждены изменения интенсивности КР адсорбированных молекул при вариации потенциала подложки. Установлена слабая зависимость параметров рассеяния адсорбента от типа раствора электролита за исключением возможных химических реакций между растворенными молекулами и электролитом. Сделан вывод, что наблюдаемое отсутствие линий КР молекул нитробензола в спектре адсорбента обусловлено стабилизацией на поверхности электрода продуктов восстановления этих молекул типа анилина и фенилгидроксиламина.

892. Shindo H., Nishihara C. / **Raman spectra of adsorbates observed during electrochemical reduction of nitrobenzene.** // SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci., 1985, v. 158, P. 391–397.

893. Shiratory Y., Serita M., Itoh K. / **Resonance Raman spectra of mesotetramethylporphine, meso-tetraethylporphine and their nickel complexes measured by using the SERS technique.** // Chem. Phys. Lett., 1985, v. 118, № 6, P. 595–599.

Спектры РКР мезо-тетраметилпорфина, мезотетраэтилпорфина и их никелевых комплексов, регистрируемых при помощи УПКР.

Изучены спектры РКР (200–1800 см⁻¹) молекул мезо-тетраметил- и мезо-тетраэтилпорфина (ТМП и ТЭП), а также комплексов ТМП и ТЭП с Ni при возбуждении лазерными линиями 457,9 514,5 нм в слоистых структурах на подложке CaF₂ со слоем Ag, напыленным на подложку или на слой твердых ТМП и ТЭП. Установлены значительные изменения интенсивности и числа линий КР в спектрах ТМП и ТЭП в зависимости от относительного расположения слоев в описанной системе. Обсуждены величины вкладов в интенсивность КР ТМП и ТЭП, связанные с резонансным характером возбуждения рассеяния в этих молекулах и эффектом УПКР на границе слоев этих молекул и металлического Ag. Показано, что в зависимости от процедуры приготовления слоистой структуры возможна диффузия атомов Ag в слои ТМП и ТЭП или замещение атомов Ni атомами Ag в комплексах этих молекул.

894. Siiman O., Smith R., Blatchford C., Kerker M. / **Combined surface-enhanced and surface resonance Raman spectra of dabsyl aspartate adsorbed on a silver electrode.** // Langmuir, 1985, v. 1, № 1, P. 90–96.

Комбинированные спектры УПКР и УПКР аспартата дабсила, адсорбированного на Ag-электроде.

Получены спектры КР (750–1650 см⁻¹) молекул 4-(диметиланилин)-азобензол-4'-сульфониласпартата, адсорбированных из раствора электролита на поверхности Ag электрода, при возбуждении набором лазерных линий в диапазоне $\lambda = 476\text{--}676$ нм. Исследованы изменения интенсивности линий КР адсорбента в процессе окисления-восстановления поверхности электрода. Построены профили возбуждения линий КР адсорбента. Идентифицированы 2 максимума на кривых профилей возбуждения линий КР адсорбента, связанные с процессами гигантского и резонансного КР в системе «адсорбент-адсорбер» на длинах волн $\lambda = 600\text{--}700$ и 520 нм соответственно. Сделан вывод о пренебрежимом вкладе «химического» механизма перераспределения электронной плотности молекул красителя при адсорбции в интенсивность КР адсорбента.

895. Simic G.B., Zecevic S., Yeager E. / **Spectroscopic and electrochemical studies of transition-metal tetrasulfonated phthalocyanines. 3. Raman scattering from electrochemically adsorbed tetrasulfonated phthalocyanines on silver electrodes.** // Am. Chem. Soc., 1985, v. 107, № 20, P. 5625–5635.

Спектроскопическое и электрохимическое исследование комплексов тетрасульфонированных фталоцианинов с переходными металлами. КР тетрасульфонированных фталоцианинов, электрохимически адсорбированных на Ag-электродах.

Спектры УПКР H₂-(I), Co-(II) и Fe-тетрасульфонированных фталоцианинов (III), предварительно адсорбированных на Ag-Э из 10⁻⁵ М растворов I, II или III, получены в 0,05 М H₂SO₄ (pH ~1), 0,05 М Na₂SO₄ (pH ~7) и 0,1 М NaOH (pH ~13). Адсорбция I, II и III ведет к тушению их флуоресценции (Ф), наименьшему для I и

наибольшему для III. Ф адсорбера увеличивается (особенно в случае I) с ростом pH. Интенсивность J линий УПКР зависит от pH, частота γ большинства линий постоянна в пределах $\pm 2 \text{ см}^{-1}$. Форма спектров УПКР совпадает с формой спектров I, II и III в растворе. Спектры УПКР сильно деполаризованы, тогда как спектры I, II и III в растворе и в толстых (до 100 монослоев) пленках на Ag поляризованы. Сделан вывод, что I, II и III ориентированы «ребром» к поверхности, а деполаризация спектров УПКР обусловлена ее микро-шероховатостью. С ростом потенциала E в области $-0,5 \leq E \leq 0,15 \text{ В}$ (насыщ. к.э.) при pH~1 растут γ линий I, II и III ($\sim 506, 612$ и 763 см^{-1} соотв.), отвечающие внеплоскостным колебаниям пиррольного кольца. Вид кривых γ -E зависит от длины волны возбуждения λ и pH. Кривая γ -E для III имеет перегибы, совпадающие по положению с пиками окисления-восстановления III на вольтамперных кривых (ВАК). Кривые J (γ)-E обратимы и имеют гистерезис между анодной и катодной ветвями. Форма кривых J (γ)-E зависит от λ . В случае III кривые J(γ)-E при $\gamma = 1346$ и 1136 см^{-1} имеют максимум, положение которого совпадает с E пика окисления на ВАК. Сделан вывод, что окислению и восстановлению подвергается пиррольное кольцо.

Получены спектры резонансного и УПКР ($250\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$) молекул безметалльного тетрасульфонируемого фталоцианина (Фц) и их комплексов с Co и Fe, адсорбированных из раствора электролита на поверхности Ag, электродов, при возбуждении лазерными линиями в области $488,0\text{--}632,8 \text{ нм}$. Обсуждены зависимости интенсивности линий КР адсорбера от потенциала электрода, величины pH электролита и длины волны возбуждающего света.

896. **Small Particles and Inorganic Clusters. Proc. Int. Meeting 3 rd. Freie Universital Berlin, (1984). // Surface Sci., 1985, v. 156.**

897. **Smulevich G., Spiro T.G. / Surface SERSpevidence that adsorption on silver articles can denature heme proteins. // J. Phys. Chem. 1985, v. 89, № 24, P. 5168–5173.**

Подтверждение методом спектроскопии УПКР возможной денатурации гемопротеинов, адсорбированных на частицах Ag.

Получены спектры КР ($1300\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$) молекул гемоглобина, цитохрома b и цитохрома c, адсорбированных из водного раствора на поверхности (П) частиц Ag, при возбуждении лазерной линией $413,1 \text{ нм}$ в области электронной полосы Core этих молекул. Сопоставлены спектры КР адсорбированных молекул и их растворов в H_2O и CH_2Cl_2 . Наблюдаемые изменения интенсивности и частоты линий КР молекул при адсорбции приписаны проявления образования гемин- μ -оксодимеров на П адсорбента при выделении простетических групп гемма из макромолекул. Показано, что концентрация димеров на П зависит от степени агрегации частиц Ag и потенциала П, причем наличие ионов Ag^+ на П инициирует разрыв тиозфирных связей гем-протеина. Изучены резонансные спектры КР ($\lambda 413,1 \text{ нм}$) гемоглобина I, цитохромов b(II) и c(III), адсорбированных из водных растворов ($\sim 10^{-5}$ и 10^{-4} М) на частицах гидрозоля Ag. Наблюдали усиленное (в $\sim 10^6$ раз) поверхностью частиц КР I–III. Сравнение с резонансными спектрами КР растворов I–III показало, что во всех случаях на поверхности Ag образуются μ -оксодимеры (наиболее эффективно - для I и III). Таким образом, Ag выступает в роли катализатора, вызывающего разрыв тиозфирных связей молекул I–III. При Ад восстановленных соединений I–III димеры не образуются. Отмечено уменьшение частоты валентных колебаний связи Fe-имидазол (~ 215 до 200 см^{-1}) в спектре КР деоксигемоглобина при Ад, что вызвано изменением окружения гема.

898. **Edited by A.J.P. Alix. Bernard L., Manfait M., Wiley J., and Jons, N.Y., 1985. Spectroscopy of Biologicalb Molecules.**

899. **Stidham H.D., Harris S.M. / SERS spectra of aqueous silver borohydride sols of pyridine and deuterium-containing pyridines. // J. Raman Spectr. 1985, v. 16, № 3, P. 193–201.**

Спектры УПКР Ag-борогидридных зольей пиридина и дейтерированного пиридина.

Получены поляризационные спектры КР ($50\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$) водных растворов Ag-борогидридных зольей пиридина (I) и его 4-d; 2,6-d и 3,5-d₂-замещенных аналогов при возбуждении излучением He–Ne-лазера. Установлены корреляции между величинами степени деполаризации и концентрацией I в золях. Предположено, что молекулы I и его аналогов адсорбируются на центрах поверхности золя различного типа. Отмечено, что УПКР I определяется процессом агрегации частиц золя в виде длинных цепочных структур. Показано, что гигантское увеличение интенсивности характерно только для линий КР полносимметричных колебаний адсорбированных молекул I типа симметрии a_1 .

900. **Sun S.C., Bernard I., Birke R.L., Lombardi J.R. / The effect of pH, chloride ion and background eelectrolyte concentration on the SERS of acidified pyridine solutions. // Electroanal. Chem., 1985, v. 196, № 2, P. 359–374.**

Влияние pH, концентрации ионов хлора и фонового электролита на спектры УПКР подкисленных растворов пиридина.

Исследовано влияние pH, концентрации хлорид-ионов и концентрации фонового электролита на УПКР ионов пиридиния (I) на поверхности поликристаллического Ag–Э в области 100–4000 см⁻¹. Изучено влияние pH и потенциала электрода на низкочастотное колебание вблизи 235 см⁻¹, наблюдаемое в УПКР пиридиний-хлоридной системы, которое интерпретировано как колебание Ag–Cl, возмущенное взаимодействием с I. Показано, что концентрация основного электролита не влияет на интенсивность полос спектра пиридина, но сильно влияет на спектр I. Сделан вывод, что ионы I расположены в диффузной части двойного слоя и отделены от Э прослойкой из галогенид-ионов, с которыми они образуют ионные пары. Специфические, адсорбированные ионы Cl⁻ приводят к понижению pH у поверхности Э, что объяснено сдвигом электростатического потенциала на внешней плоскости Гельмгольца.

901. **Takahashi M., Goto M., Ito M. / SERS of phenazine, large intensities of overtones and combination bands. // Chem. Phys. Lett., 1985, v. 121, № 4–5, P. 458–463.**

УПКР феназина. Большая интенсивность полос обертонов и составных тонов.

Исследованы спектры УПКР (300–2100 см⁻¹) молекул феназина, адсорбированных из водного и метанольного растворов электролита на поверхности Ag-электродов. Обсуждены изменения интенсивности молекул адсорбента (А) при вариации потенциала электрода и росте кислотности раствора электролита. Идентифицированы линии колебаний обертонов и составных частот в спектре А, показано отсутствие неполно-симметричных колебаний. Предположено, что данные молекулы при адсорбции образуют комплексы с переносом заряда с участием атомов Ag-подложки. Сделан вывод о преимущественном вкладе резонансного механизма увеличения интенсивности линий КР А при возбуждении в электронной полосе переноса заряда. Изучены спектры УПКР (λ 514,5 и 647,1 нм) феназина (I), адсорбированного из раствора в метаноле (концентрация 10⁻⁴М) на Ag–Э при потенциалах E Э от –0,6 до +0,2 В (насыщ. к.э.). Наблюдали УПКР, относящихся как к основным колебаниям, так и к обертонам и составным тонам при адсорбции I на Ag. Это связано с переносом заряда между I и Ag с участием незанятой π*-орбитали I. Исследована зависимость интенсивности линий УПКР от E. Указывается на возможность фотохимической реакции между I и CH₃OH при E = –0,6 В.

902. **Takahashi M., Fujita M., Ito M. / SERS application to some electroorganic reactions. // SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci. 1985, v. 158, P. 307–313.**

903. **Takenaka T., Eda K. / SERS by 4-bromopyridine adsorbed on colloidal Au-Pt alloy particles. // Colloid. and Interface Sci. 1985, v. 105, № 2, P. 342–347.**

УПКР 4-бромпиридина, адсорбированного на коллоидных частицах сплава Au-Pt.

Изучены спектры КР (λ 676,4 нм) 4-бромпиридина (I), адсорбированного из водного раствора (~10⁻⁴М) на коллоидных частицах диаметром ~2 нм сплавов Au–Pt, содержащих 1;5 и 25% Pt. Наблюдали усиление интенсивности линии КР I при Ад. Коэффициент усиления уменьшался по мере роста содержания в сплавах Pt. Вид контуров возбуждения ряда линий КР I на частицах Au–Pt оказался таким же, как и на частицах Au. Это указывает на то, что УПКР определяется в основном плазменными резонансами агрегатов частиц Au. Снижение же коэффициента усиления при введении Pt связано с участием d-состояний Pt, вызывающих дополнительное затухание.

904. **Takenaka A., Takeuchi S., Kobayashi Y., Itoh K. / SERRS of trivalent metal tetraphenylporphine complexes in a layered structure of a CaF₂-roughened substrate/sample/Ag. // SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci. 1985, v. 158, P. 359–369.**

905. **Taniguchi I., Iseki M., Yamaguchi H., Yasukouchi K. // J. Electroanal. Chem., 1985, v. 186, P. 299–307.**

906. **Thi M.P. // Chem. Phys. Lett. 1985, v. 115, P. 130–133.**

907. **Thierry D., Leygraf C. / The influence of photoalteration on SERS from copper electrodes. // Surface Sci. 1985, v. 149, № 2–3, P. 592–600.**

908. **Uphaus R.A., Cotton T.M., Mobius D. / SERRSp of synthetic dyes and photosynthetic pigments in monolayer and multilayer assemblies. // Thin Solid Films, 1985, v. 132, P. 173–184.**

Спектроскопия УПКР синтетических красителей и фотосинтетических пигментов в монослойных и многослойных образцах.

Получены спектры резонансного УПКР (700–1700 см⁻¹) молекул 7-ми цианиновых красителей, адсорбированных на островковых пленках Ag, приготовленных методом Ленгмюра-блоджетт, при возбуждении излучением Ar-лазера. Установлено эффективное тушение люминесценции адсорбента при непосредственном контакте хромофорных групп красителей с металлической подложкой. Уменьшение интенсивности полос КР на ~40% при увеличении расстояния между адсорбером и поверхностью адсорбента посредством осаждения промежуточных

слоев Ag толщиной $\sim 56 \text{ \AA}$ согласуется с электромагнитным механизмом УПКР в описанной системе. Отмечено фото-обесцвечивание и фотоокисление адсорбированных красителей в лазерном пучке.

909. Ursu I., Alexandrescu R., Draganescu V., Mihailescu I.N., Morjan I., Prokhorov A.M., Karlov N.V., Kravchenco V.A., Orlov A.N., Petrov Y.N. / On molecular orientability on a fine porous surface. // J. Phys. (Fr), 1985, v. 46, № 6, P. 883–888.

К вопросу об ориентационной способности молекул на мелкопористой поверхности.

Изучены изменения показателя преломления тонких прозрачных мелкопористых полимерных пленок при адсорбции на поверхности этих пленок молекул различной величиной постоянного дипольного момента (CO_2 , H_2O , C_7H_8 , CH_3I , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, CH_3CN , CCl_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$). Установлены значительные вариации оптических параметров исследуемых систем при их облучении мощным излучением СО-лазера. Предположено, что в резонансном электромагнитном поле ориентация молекул адсорбента изменяется. Выполнена количественная оценка числа и ориентации молекул адсорбента в порах адсорбента. Развита теоретическая модель ориентирующего действия мощного светового излучения на адсорбированные молекулы. Предположено, что увеличение потенциала адсорбции в мощном световом поле происходит вследствие взаимодействия ориентированных полей молекул на поверхности адсорбента и взаимодействия индуцированного дипольного момента с его отражением в материале пористой подложки.

910. Van Duyne R.P., Haushalter J.P., Janic C.M., Levinger N. / SERRSp of adsorbates on semiconductor electrode surfaces. 2: In situ studies of transition metal (Fe and Ru) complexes on Ag/GaAs and Ag/Si. // J. Phys. Chem., 1985, v. 89, № 19, P. 4055–4061.

УПКР адсорбентами на полупроводниковых электродах 2. Исследования комплексов переходных металлов (Fe и Ru) на границах Ag/GaAs и Ag/Si в растворах электролитов.

Получены спектры резонансного УПКР света для различных адсорбентов на полупроводниковых Э, покрытых островковыми пленками Ag. Показано, что оптимальное количество Ag, при которых достигается наибольшее УПКР, составляют примерно 10 монослоев, однако эффект УПКР наблюдается даже в случае 1–2 монослоев Ag, осажденных на поверхности GaAs. Для комплексов Ru, напыленных на GaAs, максимальный коэффициент усиления был равен 10^2 – 10^3 .

911. Vo Dinh T., Enlow P.D., Gondonnet J.P., Ferrell T.L., Arakawa E.T. / A new technique for trace organic analysis by SERSp. // Abstr. pap. Pittsburg Conf. and expos. anal. chem. and appl. spectrosc., New Orleans, LA, 25 Febr., 1 march, 1985*S.L., 19 AN A0S, 974 p.

Новая техника спектроскопии УПКР для анализа следов органики.

Разработана методика изготовления специальных твердых подложек, предназначенных для определения полувелических соединений (пирен, бензокинолин, карбазол и т.д.) на уровнях $\sim \text{нг}$ по спектрам УПКР. Полученные чувствительности достаточны для того, чтобы проводить мониторинг загрязнений воздуха нитроциклическими соединениями.

912. Watanabe M., Hashimoto M. / Surfaces analysis by Raman-ellipsometry spectroscopy. // Синку, J.Vac. Soc. Jap., 1985, v. 28, № 11, P. 810–830.

Анализ поверхности методом эллипсометрии и спектроскопии КР.

Получены спектры КР продуктов диссоциации молекул СО, адсорбированных на поверхности Fe, с одновременной регистрацией структуры слоя адсорбента методом эллипсометрии и масс-спектрометрическим анализом газовой смеси над поверхностью адсорбента при давлении 1 атм. Рассчитана толщина и диэлектрическая постоянная слоя адсорбента. Показано, что при внедрении атомов С и О в подложку, происходит образование диффузионного слоя, в котором при толщине 11 нм стабилизируются слои Fe_2O_4 . Установлено различие частот колебаний Fe_2O_4 в объеме и на поверхности образца и УПКР от слоев адсорбента.

913. Watanabe T., Kawanami O., Katoh H., Honda K., Nishimura Y., Tsuboi M. / SERS study of molecular adsorption: some nucleic acid bases on Ag electrodes. // SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci. 1985, v. 158, P. 341–351.

914. Weaver M.J., Farquharson S., Tadayyoni M.A. / Surface enhancement factors for Raman scattering at silver electrodes, role of adsorbate-surface interaction and electronic structure. // Chem. Phys. 1985, v. 82, № 11.

Коэффициенты усиления КР на Ag-электродах. Роль взаимодействий адсорбент-поверхность и электронной структуры.

Получены значения коэффициента УПКР при Ад гексамиачных комплексов (КМ) $\text{Cr}(3^+)$, $\text{CO}(3^+)$, $\text{Os}(3^+)$ и $\text{Os}(2^+)$, замещенных аммиачных КМ(Cr^{+3}) с NCS^- (I), $\text{Os}(3^+)$ с пиридином (II) и пиридином (III), (Os^{2+})–с III, а также свободных лигандов I, II и III на Ag-Э в хлоридных и перехлоратных растворах поверхностной концентрации КМ определены из емкостных и вольтамперных измерений. КПУ существенно не зависят от структуры адсорбента, характера связи КМ с поверхностью и колебательной моды (КМ) в случае КМ с поверхностью и колебательной моды (КМ) в случае КМ(Cr^{+3}) и $\text{CO}(3^+)$ с I. КПУ $\text{Os}(3^+)$ и $\text{Os}(2^+)$ с II и III зависят от КМ, а в случае КМ $\text{Os}(2^+)$ – также от длины волны λ возбуждающего света, что связано с наличием РКР. Пик $\lambda = 590$ нм в спектре возбуждения КР адсорбированного $\text{KMOs}(\text{NH}_3)_5\text{pz}^{2+}$ ($\text{pz} = \text{III}$) сдвинут в красную сторону по сравнению с пиком этого КМ в объеме раствора на 60 нм вследствие (по мнению автора) электростатического взаимодействия катиона $\text{Os}(2^+)$ с адсорбированным Cl-ионом.

915. Weitz D.A., Lin M.Y., Sandroff C.J. / **Colloidal aggregation revisited: new insights based on fractal structure and SERS.** // SAS-84: Spectrosc. Stud. Adsorb. Solid Surfaces. Proc. Int. Symp., SANDA, 3–5 sept., 1984. Surface Sci., 1985, v. 158, P. 147–164.

Пересмотр представлений о коллоидном агрегировании: новое понимание, основанное на дробноразмерной структуре и данных УПКР.

Изучены спектры КР ($700\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) хлоратных и цитратных ионов и молекул пиридина, тетрагидрофульвалена и тетрацианхинодметана, адсорбированных на поверхности кластеров золота, при возбуждении лазерными линиями 647,1 и 632,8 нм. Детально исследована кинетика агрегирования частиц золя Au в водном растворе по данным интенсивности линий КР адсорбента. Показано, что на поверхности адсорбента возможно формирование центров адсорбции донорного и акцепторного типа. Установлено, что молекулы пиридина и тетрагидрофульвалена в отличие от молекул тетрацианхинодметана вытесняют цитратные ионы на поверхности адсорбента. Рассчитаны средние размеры кластеров Au в одном растворе. Обзор результатов экспериментальных работ (в основном авторов), посвященных изучению процессов агрегирования в гидрозолях Au (диаметр частиц 145 Å, концентрация 10^{12} см^{-3}) и причин нарушений агрегативной устойчивости при введении в дисперсию некоторых неионогенных веществ. Методом спектроскопии УПКР доказано, что поверхность Чс сильно гетерогенна и обладает одновременно донорными и акцепторными центрами, устойчивость золя вызвана наличием на поверхности Чс цитрат-ионов, что связано с методикой его приготовления. Дестабилизация происходит в результате вытеснения этих отрицательных ионов с поверхности Чс сильно адсорбирующимися молекулами (в частности, пиридина). Агрегирование изучалось с помощью динамического рассеяния света и электр. микроскопии. Установлено, что скорость роста агрегатов при быстрой коагуляции контролировалась диффузией, а при медленной-вероятностью слипания Чс при контакте. Показано, также что образовавшиеся агрегаты имеют разветвленную структуру с дробной размерностью 1,75, что хорошо согласуется с известными теоретическими результатами.

916. Wokaun A., Baiker A., Miller S.K., Fluhr W.J. // J. Phys. Chem., 1985, v. 89, № 19, P. 1910–1914.

917. Yoshimori A., Inaoka T., Sugibayashi T. / **Coverage dependence of the vibrational frequencies of adsorbed H on W(100).** // Electron Spectrosc. and Relat. Phenom., 1986, v. 39: Vibr. Surfaces 1985. Proc. 5 Int. Conf., Bowness-on-Windermere, 15–19 Sept., 1985, PtB, P. 197–206.

Зависимость колебательных частот адсорбированных атомов H на от степени покрытия поверхности.

В рамках модели Эйнштейна проведен теоретический анализ частот в спектрах потерь энергии электронного пучка для атомов H, адсорбированных на поверхности W(100). Обсуждена зависимость частот колебаний адсорбента от степени покрытия поверхности. Оценены силовые постоянные связей W–H–W. В рамках модели плоского ротатора при малой концентрации адсорбента установлено эффективное взаимодействие колебаний ближайших связей H–W в составе изолированных групп W–H–W, в которых параметры связей зависят от числа атомов адсорбента на подложке.

918. Zhang P.X., Gao X.P., Zhuang W.P. / **SERS from benzoic acid, salicylic acid and P-hydroxybenzoic acid in Ag colloids.** // Ули сюэбао, Acta Phys. Sin. 1985, v. 34, № 12, P. 1603–1612.

УПКР от бензойной, салициловой и парагидроксibenзойной кислот на частицах коллоидного Ag.

Получены спектры УПКР ($400\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул бензойной, салициловой и пара-гидроксibenзойной кислот, адсорбированных на коллоидных частицах Ag, при возбуждении лазерными линиями 488,0 и 514,5 нм. Идентифицированы линии валентных колебаний связей C–CO и C–OH молекул адсорбента (А). Обсуждена зависимость степени увеличения интенсивности линий КР от ориентации молекул А и расстояния до подложки. Обнаружено, что наблюдаемое распределение интенсивности линий КР А не может быть описано в рамках электромагнитной теории

УПКР и зависит от степени коагуляции частиц золя адсорбента. Изучены спектры КР (λ 488,0 и 514,5 нм) бензойной (I), салициловой (II) и п-гидроксibenзойной (III) кислот, адсорбированных на частицах гидрозоль Ag диам. $\approx$ 300 Å. Наблюдали усиление линий в спектрах КР I–III поверхности Ag в $\sim 10^4$ раз. Сравнение коэффициента усиления для различных колебаний I–III с результатами теоретических оценок в рамках электромагнитной теории с учетом ориентации молекул на поверхности Ag и расстояния между соответствующими диполями и поверхностью показало, что электромагнитная теория не в состоянии дать удовлетворительную интерпретацию экспериментальных данных; обсуждены возможные причины этого. Отмечается, что на коэффициент усиления сильное влияние оказывает коагуляция частиц Ag. Рекомендованы оптические условия для регистрации спектров УПКР на кол. частиц Ag.

919. Абдулаев Н.Г., Набиев И.Р., Ефремов Р.Г., Чуманов Г.Д. / Расположение альдимида ретиналя родопсина относительно поверхности фоторецепторного диска. // Биол. мембраны., 1986, т. 3, № 1, С. 26–33.
920. Акципетров О.А. / УПКРС на гладкой поверхности Ag. // Тез. докл. III Всес. конф. по СКРС, Душанбе, 30 сент.-2 окт., Красноярск, 1986, С. 214–215.
921. Акципетров О.А. / Поиск размерных эффектов в УПКР на ультрадисперсных островковых пленках. // Тез. докл. III Всес. конф. по СКРС, Душанбе, 30 сент.-2 окт., 1986. Красноярск, 1986, С. 216–217.
922. Алимардонов Э., Гасс А.Н., Капуста О.И., Климин С.А. / Исследование адсорбции и превращений этана на холодноосажденных Ag-пленках методом УПКР. // Тез. докл. III Всес. конф. по СКРС, Душанбе, сент.-2 окт., 1986. Красноярск, 1986, С. 198–199.
923. Баранов А.В., Бобович Я.С., Петров В.И. / Исследование спектров РКР и неупругого трехфотонного рассеяния индигоидных красителей, усиленных адсорбцией на коллоидных частицах Ag. // Опт. и спектр. 1986, № 3, С. 505–510.
924. Баранов А.В., Вениаминов А.В., Петров В.И. / Исследование резонансных спектров КР индигоидных красителей, адсорбированных на коллоидных частицах Ag. // Ж. прикл. спектр., 1986, т. 44, № 1, С. 59–64.
Получены спектры УПКР ряда фотохромных индигоидных красителей при нескольких длинах волн возбуждающего света. Показано, что адсорбция приводит к резкому уменьшению относительного квантового выхода транс-цис-изомеризации. Это приводит к тому, что при любых условиях возбуждения спектр РКР принадлежит трансизомеру в-ва, а изменения относительных интенсивностей линий при изменении частоты возбуждения связаны со сложной структурой ДВ-полосы поглощения красителей. Для двух красителей сделаны количественные оценки влияния адсорбции на квантовые выходы фото-изомеризации.
925. Баранов А.В. / Проявление адсорбционных сил в УПКР. // Опт. и спектр. 1986, т. 60, № 3, С. 502–506.
На примере нескольких в-в, адсорбированных на золях Ag, показано, что электронная подсистема молекул значительно чувствительнее ядерной к степени взаимодействия адмолекул с поверхностью металла, поэтому исследование профилей возбуждения УПКР может дать дополнительную информацию о характере этого взаимодействия.
926. Баранов А.В., Бобович Я.С., Петров В.И. / О соотношении интегральных интенсивностей дискретных и непрерывных компонент вторичного свечения красителей, адсорбированных шероховатой поверхности Ag при одно- и двухфотонном возбуждениях. // Опт. и спектр. 1986, т. 61, № 5, С. 992–997.
Изучалось соотношение интегральных интенсивностей между резонансными спектрами КР и неупругого 3-фотонного рассеяния в родамине бж и сопутствующим им непрерывным фоном в условиях усиления на частицах коллоидного Ag. Показано, что тушение люминесценции молекул красителя при адсорбции может быть обусловлено не только возникновением канала без-излучательной передачи энергии электронного возбуждения частицами металла, но и изменением других констант релаксации. При 2-фотонном возбуждении такая передача энергии приводит к возникновению широкополосного фона, преобладающего в спектре вторичного свечения и обусловленного свечением частиц металла с квантовым выходом 10^{-2} . Различие между интегральными интенсивностями дискретных и непрерывных компонентов спектров при 1- и 2-фотонном возбуждении интерпретируется как результат различия релаксационных характеристик актуальных в КР и 3-фотонном рассеянии промежуточных состояний.
927. Баранов А.В., Бобович Я.С., Петров В.И. / Процессы резонансного линейного и нелинейного рассеяния света в условиях гигантского усиления на частицах Ag. // Тез. докл. 3 Всес. конф. по спектроскопии КРС, Душанбе, сент.- 2 окт. 1986, Красноярск, 1986, С. 193–197.
928. Баранов А.В., Бобович Я.С. / Двойной молекулярный резонанс в гигантском неупругом трехфотонном рассеянии света. // Тез. докл. 3 Всес. конф. по спектроскопии КРС, Душанбе, сент.-2 окт., 1986, Красноярск, 1986, С. 222–223.

929. Бондарь Е.А. / Роль размерных зависимостей оптических характеристик малых металлических частиц в явлении УПКР света. // *Опт. и спектр.* 1986, т. 60, № 3, С. 507–510.
На основании электромагнитной модели явления УПКР света молекулами, адсорбированными на поверхности малых металлических частиц с дипольными размерами, и экспериментальных значений удельной динамической поляризуемости сферических частиц Ag и золота с радиусами $R_0 = 9-160 \text{ \AA}$ получены размерные зависимости коэффициента усиления КР света для случая адсорбции монослоя молекул на таких объектах. Проведена качественная оценка роли электромагнитного механизма усиления КР молекул при физической адсорбции их на адатомах.
930. Бродский А.М. / Образование поверхностных солитонов в электродинамике границы металл/электролит. // *Электрохимия*, 1986, т. 22, № 2, С. 270–273.
931. Воронкова Н.П., Мелаид А.Е., Пашинин П.П., Поливанов Ю.Н., Саяхов К.Ш., Сычев В.В. / УПКРС в Ag-кислородно-цезиевых фотокатодах. // Тез. докл. III всес. конф. по СКРС, Душанбе, сент.-2 окт., 1986. Красноярск, 1986, С. 212–213.
932. Иванов Е.В., Ипатова И.П., Косолобов С.Н., Щекочихин Ю.М. / Использование КРС для контроля качества приповерхностных полупроводниковых структур. // Физтех институт, АН СССР, Препринт, 1986, № 1040, 44 с.
933. Иогансен Л.В. / Коллективная ферми-резонансная природа УПКР. // Письма в ЖТФ. 1986, т. 12, № 11, С. 649–653.
Проведен теоретический анализ УПКР молекул пиридина, адсорбированных на поверхности Ag. Развита модель коллективных движений электронов вигнеровской цепочки (ВЦ) колец адсорбера. Предположено, что при адсорбции происходит изменение свойств поверхности адсорбента с образованием незамкнутых или циклических таммовских вигнеровских комплексов (ТВК), причем увеличение интенсивности КР поверхностью обусловлено стабилизацией двух ТВК посредством ВЦ. Показано, что ферми-резонансное перемешивание колебательных уровней адсорбера с электронными уровнями ТВК+ВЦ определяет увеличение интенсивности КР адсорбера в $\geq 10^6$ раз.
934. Ипатова И.П., Иванов Е.В., Косолобов С.Н., Субашиев А.В., Щекочихин Ю.М., Ржанов А.В. / Исследование спектров КРС поликристаллических пленок халькогенидов свинца в области валентных колебаний адсорбированного кислорода. // *Физтех полупроводников*, 1986, т. 28, №2, 243–247.
Экспериментально исследовано КР поликристаллических пленок селенида и сульфида свинца, обусловленное валентными колебаниями кислорода, адсорбированного на Пв. Установлено, что адсорбированный кислород проявляется в спектрах рассеяния окисленных пленок в виде полос в области частот колебаний $500-1300 \text{ см}^{-1}$. Обнаружено увеличение сечения рассеяния адсорбированной молекулы по отношению к сечению рассеяния света свободной молекулой кислорода в $\sim 10^5$ раз. Сканированные Пв сфокусированным возбуждающим излучением выявлено наличие островков размером доли миллиметра с особо высокой интенсивностью рассеяния. Это позволяет использовать обнаруженный эффект для изучения неоднородности пленок халькогенидов свинца.
935. Леонова Л.Е., Мардашев Ю.С., Михайлов В.И., Нефедов Б.К., Чукин Г.Д. / УПКР пиридина, адсорбированного на композитах Ag/MgF₂ или Ag/BaF₂. // *Ж. физ. химии*, 1986, т. 60, № 9, Р. 2300–2302.
Показано, что УПКР пиридина, хемосорбированного на композитах 30% Ag/BaF₂ или 30% Ag/MgF₂ зависят от природы подложки. Предположено, что влияние подложки обусловлено либо прямым воздействием на поляризуемость π -электронов пиридинового кольца, либо непосредственно через воздействие на плазменные колебания частиц Ag. При исследовании композитов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обнаружено, что при практически одинаковой стехиометрии по Ag, Mg и F композит Ag/BaF₂ содержит в 1,4 раза больше хемосорбированного азота, которому соответствует полоса $\nu = 1010 \div 1099 \text{ см}^{-1}$.
936. Маринюк В.В. / Интерпретация зависимостей от потенциала электрода интенсивности линий спектра КР адсорбированного на Ag пиридина. // *Электрохимия*, 1986, т. 22, № 2, Р. 282–284.
Изучена зависимость интенсивности линий КР молекул пиридина, адсорбированных из раствора электролита на поверхности Ag-электродов, от потенциала электрода. Обсуждены физические модели увеличения интенсивности КР при адсорбции. Показано, что оценка влияния потенциала на эффективность КР в системе «адсорбент-адсорбер» может быть выполнена при сопоставлении интенсивности стоксовой и антистоксовой линий. Рассмотрен обусловленный резонансный механизм возбуждения КР.
937. Набиев И.Р., Чуманов Г.Д. / Спектроскопия УПКР биополимеров: водорастворимые белки, аминокислоты и дипептиды, адсорбированные на Ag электродах и гидрозолях Ag. // *Биофизика*, 1986, т. 31, № 2, Р. 183–190.

938. Набиев И.Р., Ефремов Р.Г., Чуманов Г.Д. / Спектроскопия УПКР света как метод изучения биополимеров. // Тез. докл. 3 Всес. конф. по спектроскопии КРС, Душанбе, 30 сент.-2 окт., 1986, Красноярск, 1986, С. 218–219.
939. Тезисы докладов III всес. конф. по спектроскопии КР света, Душанбе, 30 сент.-2 окт., 1986. Красноярск, 1986, 369 с.
940. Чуманов Г.Д., Набиев И.Р. / Усиление КР света и другие оптические свойства некоторых биомолекул, адсорбированных на гидрозольных Ag. / Тез. докл. 3 Всес. конф. по спектроскопии КРС, Душанбе, 30 сент.-2 окт., 1986, Красноярск, 1986, С. 220–221.
941. Шалаев В.М., Штокман М.И. / Оптические свойства фрактальных кластеров (восприимчивость, УПКР на примесях). // ИАН СО АН СССР, Препринт, 1986, № 391 Ф, 27 с.
942. Agass D., George T.F. / Surface plasmon dispersion Relation and Local Field enhancement distribution for a deep Sinusoidal grating. // Surface Sci. 1986, v. 172, № 1, P. 230–256.
Дисперсионное соотношение поверхностных плазмонов и распределение усиления локального поля для глубокой синусоидальной решетки.
943. Aroca R., Martin F. / Trace analysis of tetrasulphonated copper phthalocyanine by SERS. // Raman Spectr., 1986, v. 17, № 3, P. 243–247.
944. Baltruschat H., Heitbaum J. / Evidence for a double charge transfer contribution to SERS in the $\text{Ag}/\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ system. // Surface Sci. 1986, v. 166, № 1, P. 113–128.
Свидетельство вклада двойного переноса заряда в УПКР в системе $\text{Ag}/\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.
Получены спектры УПКР анионов $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, образованных на поверхности плоских Ag-электродов, при возбуждении лазерными линиями 488,0; 514,5 и 647,1 нм. Исследована зависимость интенсивности КР адсорбента от величины потенциала поверхности электрода. Сопоставлены интенсивности линий КР адсорбента при коротко- и длинноволновом возбуждении. Показано, что линия КР валентного колебания связи C-N адсорбента имеет дублетную структуру, причем профили возбуждения компонентов дублета существенно различаются. Рассчитаны энергии активации процесса адсорбции и энергии состояний акцептора в системе «адсорбент-адсорбер». Сделан вывод, о возможности вклада двойного переноса заряда в интенсивность линий КР адсорбента.
945. Beck R., Weil K.G. / SERS from thiocyanate ions, adsorbed on evaporated silver films. // Z. Phys. Chem., 1986, v. 148, № 2, P. 147–151.
УПКР от тиоцианатных ионов, адсорбированных на напыленных Ag-пленках.
Изучены спектры КР ($\lambda = 514,5$ нм) ионов SCN^- , адсорбированных из водного раствора KSCN на ПЛ Ag и на Ag-фольге. ПЛ Ag толщиной ~ 200 нм напыляли в вакууме $\sim 10^{-9}$ Торр на свежие сколы слюдяных пластинок при $T_s = 20\text{--}200^\circ\text{C}$. Изучено влияние электрохимического заглубления ПЛ и фольги на интенсивности линий КР. В спектрах ионов SCN^- , адсорбированных на исходных ПЛ Ag и фольге с шероховатой ПЛ наблюдали лишь одну линию при $\approx 2117\text{ см}^{-1}$, относящуюся к валентным колебаниям связи C-N. Коэффициент усиления интенсивности этой линии ПЛ Ag достигал 10^7 и слабо зависел от T_s и заглубления ПЛ. Таким образом, усиление линий КР определяется шероховатостями (дефектами) ПЛ размером 10–50 нм, изначально присутствующими на ней. Получены спектры УПКР ионами тиоцианата, адсорбированных на Ag-пленках, приготовленных напылением в вакууме на керамическую подложку. Изучена зависимость характеристик КР от условий напыления пленок Ag и глубины шероховатостей, полученных последующей электрохимической обработкой. Установлено, что максимальному усилению КР ($2,7 \cdot 10^7$) отвечает глубина шероховатостей 7,5 нм, однако значительное усиление наблюдается и на гладкой Ag-пленке.
946. Brabec Y., Niki K. / Surface-enhanced spectroscopic study of the adsorption of nucleic acids a silver electrode. // Stud. Biophys., 1986, v. 114, № 1–3, P. 111–114.
УПКР нуклеиновых кислот, адсорбированных на Ag-электроде.
Методом КР исследовано взаимодействие биосинтетических полирибонуклеотидов и ДНК тимуса телят с положительно заряженным Ag-электродом (СЭ) в среде 0,1 н KCl при pH = 7. Установлено, что одонитевые НК, содержащие Ade, на поверхностных КР-спектрах дают две интенсивные полосы при 1334 и 735 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям колец Ade. У двунитевых НК интенсивность этих полос существенно ниже, что связано с трудностью достижения поверхности СЭ аденинами НК. Заключают, что двунитевые НК при адсорбции на СЭ не подвергаются денатурации. Это подтверждают ранее сделанные выводы при исследовании адсорбции НК на графитном электроде.

947. **Campion A. / Raman spectroscopy of adsorbed molecules. // Chem. And Phys. Solid surfaces VI Berlin E.A. 1986, P. 261–283.**

Спектроскопия КР, адсорбированных молекул.

Обзор работ по спектроскопии КР молекулами, адсорбированными на поверхности твердых тел. Рассмотрено угловое распределение рассеянного излучения, не усиленного поверхностью адсорбера. Определены параметры электромагнитного поля в системе «адсорбент-адсорбер» и правила отбора для частот и интенсивностей линий КР адсорбера. Изложены физические основы механизма усиления КР полем поверхностных плазмонов, а также резонансное увеличение интенсивности КР при хемисорбции молекул и длинноволновом смещении электронных уровней молекул вследствие перераспределения зарядов между молекулами и подложкой.

948. **Carron K.T., Fluhr W., Meier M., Wokaun A., Lehmann H.W. / Resonances of two-dimensional particle gratings in SERS. // Opt. Soc. Am. 1986, v. B3, № 3, P. 430–440.**

Резонансы двумерных решеток из частиц в УПКР.

Получены спектры УПКР молекул пара-нитробензойной кислоты, адсорбированных из этанольного раствора на поверхности частиц Ag в виде плоской 2-мерной решетки, при возбуждении излучениями Ag^+ -лазера и лазера на красителе. Построены профили возбуждения линий КР при различных углах падения пучка возбуждающего света на подложку. Изложена модель дипольных взаимодействий частиц адсорбента в конфигурации правильной плоской решетки. Показано, что такие взаимодействия приводят к смещению и уширению полос плазмонных резонансов и появлению дополнительных низкочастотных электронных полос поглощения подложки, которые влияют на интенсивность и вид кривых профилей возбуждения линий КР адсорбера.

949. **Chaozhi W., Tianjing H., Xiaoping G., Jungqing L., Houwen X., Fan-Chen L. / Relation between SERS intensity and electronic structures for a series of compounds $C_6H_5(CH_2)_nCOOH$ ($n=0, 1, 2$). // J. Mol. Struct. 1986, v. 140, № 3–4, P. 227–234.**

Соотношение между интенсивностью УПКР и электронными структурами серии соединений $C_6H_5(CH_2)_nCOOH$ ($n=0, 1, 2$).

Получены спектры УПКР ($100–1700\text{ см}^{-1}$) молекул $C_6H_5(CH_2)_nCOOH$ (1), где $n=0, 1$ и 2 , адсорбированных из водных растворов на поверхности коллоидного Ag. Сопоставлены колебательные спектры молекул адсорбера (А) с различной длиной цепочек связей, и аналогичных молекул в водном растворе. Дополнительные линии КР $219–230\text{ см}^{-1}$ в спектрах А приписаны колебаниям связей Ag–O. Установлено резкое уменьшение интенсивности линий КР колебаний фенильного кольца молекул А с ростом n . Предположено, что наблюдаемые зависимости определяются резонансным механизмом возбуждения КР в электронной полосе переноса заряда в спектрах А.

950. **Chen Y.J., Tripathy S.K., Carter G.M., Ehman B.S., Koteles E.S., George J.J. / Resonant SERS by ultra thin Langmuir-Blodgett polydiacetylene polymer films. // Solid State Commun., 1986, v. 58, № 2, P. 99–100.**

УПКР сверхтонких полидиацетиленовых полимерных пленок Ленгмюра-Блоджетт.

Получены спектры УПКР ($700–2200\text{ см}^{-1}$) в моно- и многослойных пленках полидиацетилена (ПДА), приготовленных по методу Ленгмюра-Блоджетт, при возбуждении КР набором лазерных линий в диапазоне $530–676\text{ нм}$. Интенсивные линии КР 1500 и 2100 см^{-1} в спектрах пленок ПДА приписаны валентным колебаниям связей $C=C$ и $C\equiv C$ соответственно. Линии КР в области $700–1400\text{ см}^{-1}$ отнесены к дефектным колебаниям полимерных цепей ПДА. Обсуждена зависимость частот и интенсивностей линий КР ПДА от числа слоев. Предположено, что увеличение слоев приводит к упорядочению структуры пленок ПДА.

951. **Chou Y.C., Liang N.T., Tse W.S. / Enhancement of resonance Raman scattering from crystal violet deposited on island silver films. // J. Raman Spectr., 1986, v. 17, № 6, P. 481–484.**

УПКР кристаллического фиолетового, осажденного на островковых Ag-пленках.

Исследован эффект УПКР поликристаллических пленок кристаллического фиолетового красителя, нанесенного на островковые пленки Ag. Зависимость интенсивности РКР от толщины пленок указывает на существенный вклад неровности поверхности, т.е. локального возрастания электромагнитного поля, на коэффициент усиления. Эта зависимость совпадает с таковой для УПКР. По форме профиля возбуждения выделены три механизма резонансного усиления (электромагнитный резонанс, молекулярно-резонансный эффект и резонанс переноса заряда), вклады которых в полный коэффициент усиления интенсивности перемножаются.

952. **Cline M.P., Barber P.W., Chang R.K. / Surface-enhanced electric intensities on transition and noble-metal spheroids. // Opt. Soc. Am. 1986, v. B3, № 1, P. 15–21.**

Усиленные поверхностью электрические интенсивности на сфероидах из переходных и благородных металлов.

В рамках классической электродинамики теоретически рассчитано усиление интенсивности электромагнитного излучения на Пв вытянутых сфероидальных частиц Ag, Au, Pt, Ni, Pd, Rh и Ir (отношение полуосей $a:b = 2$, $a \approx 1-100$ нм). Показано, что наибольшее усиление имеет место для частиц Ag и Au при $a < 30$ нм. Для частиц Ag и Au больших размеров оно меньше и сравнимо с усилением на Пв сфероидальных частиц из переходных металлов различных размеров. Заметное усиление сохраняется не только в воздухе, но также в H_2O и ЦГ. Это открывает широкие перспективы для использования УПКР при исследовании механизма гетор. Катализа. Развита теоретическая модель усиления электромагнитных волн около поверхности сфероидных частиц металлов ($M = Ag, Au, Pt, Ni, Pd, Rh$ и Ir) с соотношением осей $a:b = 2$ и величинами $a = 1-101$ нм на воздухе и в воде вследствие возбуждения поверхностных плазмонных колебаний. Обсуждена зависимость меры усиления электромагнитных волн от размеров частиц и природы M . Показано, что процесс УПКР адсорбированных молекул зависит от морфологии поверхности сфероидов, вследствие чего УПКР может быть использован для исследования каталитических химических реакций на поверхности частиц *in situ*.

953. Cotton T.M., Uphaus R.A., Mobius D. / Distance dependence of surface-enhanced resonance Raman enhancement in Langmuir-Blodgett dye multilayers. // *Phys. Chem.*, 1986, v. 90, № 23, P. 6071–6073.

Зависимость усиления УПКР от расстояния в мультислойных структурах Ленгмюра-Блоджетт красителей.

Изучены спектры УПКР ($1000-1700$ см⁻¹) монослоев поверхностного-активного красителя S-120, локализованных по методу Ленгмюра-Блоджетт на поверхности островковых пленок Ag, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Сопоставлены интенсивности линий КР слоев адсорбента, отделенных от подложки слоями метиларахидата. Установлено, что обусловленное поверхностью увеличение интенсивности КР адсорбента сохраняется при толщине промежуточных слоев арахидата до 16 нм. Сделан вывод, что линии УПКР адсорбента определяется электромагнитным механизмом и не связано с перераспределением зарядов в системе «адсорбент-адсорбер».

954. Creighton J.A. / The resonance Raman contribution to SERS: pyridine on copper or silver in aqueous media. // *Surface Sci.* 1986, V.173, № 2–3, P. 665–672.

955. Das S., Gersten J.I. / Theory of continuum surface Raman scattering from electrons in metals. // *J. Chem. Phys.*, 1986, v. 85, № 2, P. 647–655.

Теория непрерывного КР от электронов на поверхности металлов.

Развита теория КР на свободном электронном газе в металлах вблизи Пв. Поведение электронов описано в рамках модели Зоммерфельда в предположении, что ограничения на движении электронов вносятся Пт у Пв. Показано, каким образом по виду спектров вторичного излучения можно получать информацию о распределении плотности состояний электронов вблизи Пв раздела металл-газ и металл-жидкость.

956. Davies J.P., Pachuta S.J., Cooks R.G., Weaver M.J. / SERS from sputter-deposited silver surfaces. // *Anal. Chem.*, 1986, v. 58, № 7, P. 1290–1294.

УПКР от поверхностей Ag, нанесенного распылением.

Описана методика нанесения Пл Ag с развитой Пв на различные подложки с помощью распыления Ag-мишени пучком ионов аргона. Исследовано влияние материала подложки на интенсивность и форму спектров КР тиоцианата. Получены спектры УПКР ($150-2200$ см⁻¹) ионов SCN^- , адсорбированных из газовой фазы и раствора электролита на твердых подложках Pt, графита, Ag и Al_2O_3 , покрытых пленкой Ag, при возбуждении лазерными линиями 514,5 и 647,1 нм. Описана методика нанесения слоя адсорбента с помощью распыления Ag ионным пучком. Полученные образцы обладают устойчивостью при длительном хранении на воздухе и значительной активностью в процессе УПКР. Сделан вывод, что активность пленок в УПКР определяется возникновением структуры на поверхности пленки Ag при действии лазерного излучения.

957. Desilvestro J., Weaver M.J. / Surface structural changes during oxidation of gold electrodes in aqueous media as detected using SERS. // *J. Electroanal. Chem.*, 1986, v. 209, № 2, P. 377–386.

958. Desilvestro J., Corrigan D.A., Weaver M.J. / Spectroelectrochemistry of thin nickel hydroxide films on gold using SERS. // *J. Phys. Chem.* 1986, v. 90, № 24, P. 6408–6411.

Спектро-электрохимия тонких пленок гидроксида Ni на Au с использованием метода УПКР.

Получены спектры УПКР ($200-700$ см⁻¹) тонких пленок гидроксида никеля, адсорбированных из щелочного водного раствора на поверхности Au-электродов, при возбуждении набором лазерных линий в диапазоне 488,0–641,1 нм. Установлены корреляции между потенциалом поверхности электрода и интенсивностью линий

КР адсорбера. Одиночная линия КР 455 см^{-1} в спектре восстановленной пленки адсорбера приписана валентному колебанию связи Ni-OH. Показано, что окисление пленки приводит к исчезновению линий 455 см^{-1} и появлению интенсивных линий КР адсорбера. Отмечено, что максимальная интенсивность линий КР адсорбера при длинноволновом ($647,1\text{ нм}$) возбуждении достигается при толщине пленки в 5 монослоев, тогда как при коротковолновом возбуждении или адсорбции на полированных поверхностях Au и Pt интенсивность КР пропорциональна толщине слоя адсорбера.

959. Dorain P.B. / *The observation with SERS of the sequential electrochemical formation of adsorbed O^{2-} , OH^- , and H_2O on Ag electrode.* // *J. Phys. Chem.*, 1986, v. 90, № 22, P. 5808–5812.

Наблюдение последовательного электрохимического образования O^{2-} , OH^- и H_2O на Ag-электроде по данным УПКР.

Получены спектры УПКР ($300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$) смешанных оксидов Ag и Mn, адсорбированных на поверхности поликристаллических Ag-электродов в водных растворах хлоридов щелочных металлов и KMnO_4 , при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Обсуждена зависимость интенсивности и частоты линий КР адсорбера от величины потенциала электрода. Обнаружено, что при катодных потенциалах электрода адсорбированные оксиды могут быть протонированы с образованием гидроксидов и адсорбированных молекул H_2O . Сделан вывод, что наблюдаемые обратимые химические реакции протонирования адсорбера обусловлены изменением величины pH около поверхности адсорбента при различных потенциалах электрода.

960. Dorain P.B. / *Molecular precursors to the formation of H_2 and the reduction of O_2 at a Ag cathode: A SERS experiment.* // *J. Phys. Chem.* 1986, v. 90, № 22, P. 5812–5816.

Молекулярные предшественники образования H_2 и восстановления O_2 на Ag-катоде, эксперимент по УПКР. Исследованы спектры УПКР ($2900\text{--}3800\text{ см}^{-1}$) адсорбированных оксидов Ag и Mn и продуктов их восстановления на поверхности Ag-электрода. Обсуждены возможные химические превращения адсорбера при вариации потенциала электрода предшествующие выделению газообразного H_2 . Рассчитаны равновесные концентрации гидроксидов и протонированных форм адсорбера при различных потенциалах поверхности электрода. Установлено изменение хода реакции протонирования адсорбера при насыщении раствора электролита газообразным O_2 . Сделан вывод о возможности образования комплексов диоксонов в изученной системе «адсорбент-адсорбер».

961. Eickmans J., Otto A., Goldmann A. / *On the annealing of SERS active silver films: UPS and TDS of adsorbed xenon.* // *Surface Sci.*, 1986, v. 171, № 2, P. 415–441.

Отжиг активных в УПКР Ag-пленок ФЭС и термо-десорбционная спектроскопия адсорбированного Хе.

Исследован отжиг осажденных при $t\text{-ре } 30\text{--}120^\circ\text{ К}$ пленок Ag, которые активны в УПКР. В процессе отжига до комнатной $t\text{-ры}$, приводящего к исчезновению УПКР, контролировались: изменение пористости пленок, теплота адсорбции Хе E_a , электропроводность на постоянном токе σ , работа выхода ϕ . Исследованы фотоэлектронные спектры системы пленке-Хе. Показано, что по мере отжига уменьшается пористость пленок, сопровождающаяся увеличением σ и монотонным ростом E_a , а также ростом выхода до предельного значения $\Delta\phi = 0,2\text{ эВ}$. Сделан вывод, что осажденные при низкой $t\text{-ре}$ пленки обладают сильно нарушенной структурой при максимальной пористости, а отжиг приводит к возникновению структуры с выраженной поверхностью Ag.

962. El H.A., Alonso V.N., Chartier P., Goetz G.G., Heimbürger R., Lerdy M.J.F. / *Interfacial spectroelectrochemical Raman study of the silver/1,10-phenanthroline system in chloride medium.* // *J. Electroanal. Chem.*, 1986, v. 207, № 1–2, P. 127–150.

Спектроэлектрохимическое исследование границы раздела Ag/1,10-фенантролин в хлоридной среде с помощью спектроскопии УПКР.

Сопоставлены циклические вольт-амперные кривые (ВАК) Ag-Э в $0,1\text{ М КCl}$ (1) + $2,5\text{ мМ } 1,10\text{-фенантролина (Phen)}$ (2) с ВАК Pt-Э в $0,1\text{ М (1)}$ или $0,1\text{ М KNO}_3$ (3) после нанесения на Pt слоя комплексов Ag(Phen)_2^+ , $\text{NO}_3^-\text{H}_2\text{O}$ (4) и Ag(Phen)NO_3 (5) из р-ра ДМФА. На ВАК Ag-Э после циклического окисления-восстановления (О-В) в $0,1\text{ М (1)}$ в области $0,3 \geq E \geq 0,6\text{ В}$ (насыщ. к. э.) имеются пики О-В адсорбированного $\text{Ag(Phen)}_x\text{Cl}$ (6) с равновесным $E = -0,17\text{ В}$. На ВАК Pt-Э $0,1\text{ М (1)}$ при $-0,6 \geq E \geq 0,45\text{ В}$ имеются пики О-В (4) и (5) и пики О-В (6). Предполагается, что пики (4) и (5) связаны с переходом $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^0$ с распадом комплекса, а пик (6)-подобным внутри-сферным переходом в адсорбированном состоянии. Спектры УПКР на Ag-Э в $0,1\text{ М (1)} + 2,5\text{ мМ (2)}$ и появляются после цикла О-В. Интенсивность УПКР растет с ростом числа циклов О-В до 20–26. УПКР содержат полосы (2), а также уширенные полосы H_2O и графита, образующегося при частичной карбонизации (1).

963. Enlow P.D., Buncick M., Warmack R.J., Vo-Dinh T. / Detection of nitro polynuclear aromatic compounds by SERS. // *Anal. Chem.*, 1986, v. 58, № 6, P. 1119–1123.

Детектирование нитропроизводных полициклических ароматических соединений с помощью спектроскопии УПКР.

Проведено исследование нитропроизводных полициклических ароматических соединений (1-нитропирен, 9-нитратрацен, 2-нитронафталин, 2-нитрофлуорен) с помощью спектроскопии КР по методике с усилением сигнала за счет использования свойств активной Пв подложки. Использовали подложки с Пв из Ag (толщиной 150 нм), напыляемого на слои микросфер (диаметром 0,364 мкм) из латекса, закрепленных на стекле, кварце или фильтровальной бумаге. Сигнал КР за счет Пв усиливается в $5 \cdot 10^6$ – $9 \cdot 10^6$ раз для 1-нитропирена, адсорбированного на активной Пв подложки различной природы. ПрО для 1-нитропирена составляет 0,3 нг.

964. Feilchenfeld H., Siiman O. / Surface Raman excitation and enhancement profiles for chromate, molybdate and tungstate on colloidal silver. // *J. Phys. Chem.*, 1986, v. 90, № 10, P. 2163–2168.

Контуры возбуждения и усиления КР поверхностью для хромат-, молибдат- и вольфрамат-ионов на коллоидном Ag.

Изучены спектры КР ионов CrO_4^{2-} (1), MoO_4^{2-} (2) и WO_4^{2-} (3), адсорбированных из водных растворов на Пв частиц золя Ag, исследованы также их электронные спектры поглощения (обл. 300–750 нм). Наблюдали усиление линий КР Пв частиц Ag в $\sim 10^4$ раз для (2) и (3). Изучены контуры возбуждения ряда линий КР. Их максимумы для (2) и (3) лежат в области $\lambda_{\text{макс}} \approx 600$ нм, что совпадает со 2-м максимумом в электронном спектре поглощения золя, обусловленным агрегированием частиц Ag. В случае (1) $\lambda_{\text{макс}} \approx 560$ нм, что связано с меньшей вероятностью образования агрегатов. Указывается на то, что на частицах Ag имеет место хемосорбция (1)–(3). Исследовано УПКР ионов MO_4^{2-} , где M = Cr, Mo и W, адсорбированных на поверхности коллоидных частиц Ag, при возбуждении набором лазерных линий в диапазоне 457,9–676,4 нм. Построены профили возбуждения линий КР адсорбента. Максимумы кривых профилей возбуждения составили 560 нм для M = Cr и 600 нм при M = Mo и W приписано образованию агрегированных частиц золя. Рассчитаны коэффициент усиления поверхностью линий КР адсорбента. Сделан вывод о существовании хемосорбированных ионов MO_4^{2-} на поверхности Ag при отсутствии слоев комплексов Ag_2MO_4 .

965. Feilchenfeld H., Siiman O. / Adsorption and aggregation kinetics and its fractal description for chromate, molybdate and tungstate ions on colloidal silver from surface Raman spectra. // *J. Phys. Chem.* 1986, v. 90, № 19, P. 4590–4599.

Кинетики адсорбции и агрегирования и их фрактальное описание по данным спектров УПКР для хромат-, молибдат- и вольфрамат-ионов на коллоидном Ag.

Методом УПКР исследована кинетика адсорбции ионов CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} на Пв агрегирующих ЧС Ag в водных растворах соответственно Na^+ и K^+ солей. Золи Ag состояли из практически одинаковых ЧС диаметром 25 нм, концентрация твердой фазы составляла 0,2 г/л, характер КР-спектров указывает на хемоадсорбционный характер взаимодействия анионов с Пв. Уширение спектров поверхностных анионов (примерно в 6 раз по сравнению с анионами в растворе) приписано гетерогенности адсорбированных центров либо ориентации ионов на Пв ЧС. При концентрации анионов выше 10^{-3} М их адсорбция и агрегирование ЧС следовали зависимостям, характерным для реакций 1-го порядка. Дано возможное объяснение этого явления и измерены константы скорости реакций для разных анионов при разных концентрациях. Из анализа изменения интенсивности со временем сделаны оценки фрактальной мерности агрегатов, образующихся в условиях быстрой и медленной коагуляции.

966. Fleischmann M., Sundholm G., Tian Z.Q. / An SERS study of silver electrodeposition from thiourea and cyanide containing solutions. // *Electrochem. Acta*, 1986, v. 31, № 8, P. 907–916.

967. Furtak T.E., Miragliotta J. / SERS from silver-pyridine complexes adsorbed on a platinum substrate. // *Surface Sci.* 1986, V.167, № 2–3, P. 381–392.

УПКР комплекса Ag-Рy, адсорбированными на платиновой подложке.

Получены спектры УПКР (950 – 1070 см^{-1}) молекул пиридина (1), одновременно осажденных из раствора электролита с атомами Ag на поверхности поликристаллических электродов Pt, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Обсуждена зависимость интенсивности линий КР адсорбента от величины потенциала подложки. Предположено, что при образовании слоев Ag на поверхности адсорбента молекулы (1) локализуются на положительно заряженных центрах Ag. Показано, что при адсорбции (1) на Pt увеличение интенсивности линий КР вследствие возбуждения

плазмонных колебаний в подложке отсутствует. Сделан вывод, что структура и распределение заряда в комплексах адсорбента слабо зависят от типа подложки.

968. Furukawa H., Takahashi M., Ito M. / *A surface-enhanced Raman study of the electrochemical reduction of 4-cyanopyridine.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1986, v. 132, № 6, P. 498–501.

Изучение электрохимического восстановления 4-цианопиридина методом УПКР.

Получены спектры УПКР ($150\text{--}2300\text{ см}^{-1}$) молекул 4-цианопиридина, адсорбированных из водного раствора электролита на поверхности Ag-электродов, при возбуждении лазерной линии 514,5 нм. Исследована зависимость интенсивности линий КР адсорбента от концентрации молекул в растворе в диапазоне $4 \cdot 10^{-3}\text{--}10^{-1}$ М. Обсуждены изменения частоты линий КР адсорбента при вариации потенциала поверхности электрода. Предположено, что локализация молекул на поверхности осуществляется посредством связей между атомами N пиридинового кольца и атомами Ag подложки. Установлено необратимое образование цианидных ионов при восстановлении молекул на подложке с увеличением катодного потенциала электрода.

969. Gao P., Weaver M.J. / *Metal-adsorbate vibrational frequencies as a probe of surface bonding: halides and pseudohalides at gold electrodes.* // *J. Phys. Chem.*, 1986, v. 90, № 17, P. 4057–4063.

970. Gao X., Liu F., Zhuang W., Zhang P. / *SERS excitation profiles of coadsorbed molecules of o-nitrobenzoic acid and pyridine.* // *Chin. Phys. Lett.*, 1986, v. 3, № 10, P. 477–480.

Профили возбуждения УПКР совместно адсорбированных молекул орто-нитробензойной кислоты и пиридина.

Получены спектры УПКР ($500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул орто-нитробензойной кислоты (1) и пиридина (2), совместно адсорбированных на частицах золя Ag, при возбуждении набором лазерных линий в диапазоне 457,9–632,8 нм. Построены профили возбуждения линий КР адсорбированных молекул. Установлено спектральное различие максимумов кривых профилей возбуждения (1) и (2). Обсуждены вклады электромагнитных и химических механизмов в процессе УПКР адсорбированной смеси (1) и (2). Отмечено преимущественное влияние эффектов локального переноса заряда на интенсивность линий КР (1) и (2), и отсутствие зависимости интенсивности КР от возбуждения плазмонных колебаний адсорбента.

971. Gao Y., Lopez R.T. / *SERS of silicon evaporated on Ag island films.* // *Solid State Commun.*, 1986, v. 60, № 1, P. 55–57. **УПКР Si, напыленного на островковые Ag-пленки.**

Изучены спектры УПКР пленок Si, напыленных из газовой фазы на поверхности островковых пленок Ag, при температуре 140К и возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Обсуждена зависимость интенсивности КР пленки Si от толщины слоя адсорбента d в диапазоне 1–25Å. Сопоставлены интенсивности КР пленок Si на металлической поверхности и на адсорбированных молекулах пиридина. Установлено, что интенсивность КР пленок Si не увеличивается с ростом d пленок, тогда как интенсивность линий КР молекул пиридина обратно пропорциональна величине d. Отмечено подобие спектров КР адсорбированных пленок Si и образцов аморфного Si.

972. Gernald D.L., Bowley H.J. / *Raman Spectroscopy.* // *Anal. Chem.*, 1986, v. 58, № 5, P. 6 R-13 R.

Спектроскопия КР.

Рассмотрены основные достижения последних лет в области спектроскопии КР (СКР). Аппаратурные усовершенствования заключаются в использовании многоканальных детекторов, спектрометров с Фурье-преобразованием, новых методов подавления флуоресценции и переходе к новым источникам возбуждения УФ-диапазона. Отмечено интенсивное использование СКР для анализа водных р-ров, расплавов, изучения реакций в газовой фазе. Резонансная спектроскопия широко применяется для анализа биологических соединений и полимеров. Большая часть обзора посвящена применению СКР для анализа тонких ПЛ и микрообъектов, исследованию реакций на Пв твердого тела, процессов Ag и катализа, особенно методами микрозондовой, резонансной и УПКР.

973. Giergiel J., Ushioda S., Hemminger J.C. / *Relative Raman scattering cross sections for chemisorbed and physisorbed pyridine molecules adsorbed on SERS-active Ag films in ultrahigh vacuum: local-field effects in the low-coverage region.* // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, 1986, v. 33, № 8, P. 5657–5663.

Относительные сечения КР пиридина, химически и физически адсорбированного в сверхвысоком вакууме на пленке Ag, обладающей активностью в отношении УПКР: эффекты локальных полей в области малых заполнений.

Относительные сечения КР на молекулах пиридина, химически и физически адсорбированных в сверхвысоком вакууме на пленках Ag, обладают активностью в отношении УПКР: эффекты локальных полей в области малых заполне-

ний. Методом СКР исследована адсорбция пиридина (1), на пленках Ag, напыленных в вакууме 10^{-10} торр при 100 К. Молекулы (1) находятся на Пв в хемосорбированном ($2\% 1003 \text{ см}^{-1}$) и физически адсорбированных ($98\% 991 \text{ см}^{-1}$) состояниях. Для обоих видов адсорбированных молекул (1) обнаружен эффект УПКР на Ag. При $\theta = 1 \text{ КР}$ в 55 раз больше для хемосорбированных молекул, а интенсивность КР этими молекулами зависит от θ . Впервые измерены относительные сечения КР для двух форм молекул (1) на Пв. При $\theta \leq 0,75$ экспериментальные результаты можно объяснить с помощью простых моделей с деполяризацией. В случае изотопно-замещенных молекул (1) предварительная адсорбция с их насыщением и последующая адсорбция незамещенного (1) приводит к смещению ранее адсорбированных молекул к центрам физической адсорбции. При этом отношении сечений КР двух форм адсорбированных молекул < 4 . Изучено УПКР молекулами пиридина, адсорбированными на пленках Ag, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Пленки адсорбента приготовлены напылением на расщепленную слюду при сверхвысоком вакууме ($\sim 10^{-8}$ мм рт. ст.) и т-ре 100 °К. Отмечено первоначальное заполнение преимущественно хемисорбционных центров поверхности, общее число которых составляло 2% от физисорбционных центров. Установлено, что линии УПКР в монослое хемисорбированных молекул в ~ 55 раз выше, чем для физисорбированных. Рассчитанное по данным селективного заполнения центров подложки молекулами протонированного и дейтерированного пиридина отношение сечений КР адсорбента на центрах хеми- и физисорбции составило < 4 , причем усиление КР адсорбента около центров хемисорбции не связано с переносом заряда в системе «адсорбент-адсорбер».

974. Goudonnet J.P., Inagaki T., Ferrell T.L., Warmack R.J., Buncick M.C., Arakawa E.T. / **Enhanced Raman scattering from benzoic acid on silver and gold prolate spheroids on large and transparent patterned areas.** // *J. Chem. Phys.*, 1986, v. 106, № 2, P. 225–232.

УПКР бензойной кислоты на Ag и Au вытянутых площадках.

Разработана технология получения сфероидальных частиц Ag и Au на прозрачной подложке из плавленого кварца. Она состоит в том, что сначала на отполированную кварцевую подложку наносится слой Si толщиной 50 мкм, а поверх него островковая Пл Ag толщиной 80 Å. После плазменного травления в разряде в CHF_3 и химические очистки получали кварцевую пластинку, покрытую столбиками SiO_2 , средний поперечный размер столбиков $\sim 4000 \text{ Å}$, при расстоянии между ними 2000–3000 Å (плотность распределения столбиков 60 шт/мкм²). При напылении металлов в вакууме под углом 45° на одной стороне столбиков формировались вытянутые сфероидальные частицы Ag и Au. Наблюдали УПКР с усилением ($\sim 10^7$ раз) ($\lambda 632,8$ и 514,5 нм) бензойной кислоты, нанесенной на такую подложку из раствора в этаноле (концентрация $\sim 0,1 \text{ мг/мл}$). Максимумы контуров возбуждения линий КР совпадают с максимумами в электронных спектрах поглощения подложки, что свидетельствует об определенной роли электромагнитного механизма усиления линий КР. Получен также УПКР изоникотиновой кислоты, адсорбированной на приготовленных аналогичным образом сфероидальных частицах Ni. Получены спектры КР ($200\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$) молекул бензойной кислоты, адсорбированных на продолговатых частицах Ag и Au на прозрачной подложке из кварцевого стекла, при возбуждении лазерными линиями 514,5 и 632,8 нм. Детально описана процедура приготовления адсорбента с площадью 6 см² и плотностью центров адсорбции $\sim 60/\text{мкм}^2$. Показано, что минимальная мощность излучения He-Ne лазера для возбуждения КР адсорбента не превышала 0,7 мВт. Рассчитан коэффициент усиления УПКР в описанной системе, равный $5 \cdot 10^7$. Обсуждены возможности дистанционной регистрации органических адсорберов с использованием аналогичных адсорбентов.

975. Graves P.R. / **The use of SERS to investigate the surface chemistry of chromia films.** // *Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1986, № 18, P. 1418–1419.

Использование УПКР для исследования химии поверхности пленок оксида хрома.

Изучены спектры КР ($\lambda_{\text{возб.}} 476,5\text{--}514,5 \text{ нм}$) поверхностных оксидных слоев (толщиной $\approx 200 \text{ Å}$) металлического Cr, а также тонких Пп оксида хрома (1) на кварцевой подложке с нанесенными поверх них тонкими (200–900 Å) Пл Ag. Изучены также спектры КР тонких Пл (1) нанесенных на осажденные на кварцевую подложку тонкие Пл Ag. Спектры регистрировали с использованием микроприставки к спектрометру КР. В спектрах оксидных Пл на металле наблюдали линию 880 см^{-1} , а в спектрах Пл (1) на А-линии 780 и 814 см^{-1} относящиеся к колебаниям окси-анионов Cr^{4+} , зависимость их интенсивности от $\lambda_{\text{возб.}}$. Отличалась от закона $1/\lambda^4$. Это свидетельствует об усилении КР Пв Ag (или о проявлении резонансных эффектов). Таким образом, метод УПКР на Ag может использоваться для исследования химических превращений на Пв. Отмечено, что при нанесении Пл Ag на Пл (1) линий заметной интенсивности в спектре КР обнаружить не удалось.

976. Gu R., / **УПКР.** // *Chemistry=хуасюэ тунбао*, 1986, № 5, P. 20–25.

977. Hallmark V.M., Campion A. / Selection rules for Surface Raman spectroscopy: experimental results. // *Chem. Phys.* 1986, v. 84, № 6, P. 2933–2941.

Правила отбора в спектроскопии КР поверхности. Экспериментальные результаты.

Изучены спектры КР ($\lambda = 4880\text{Å}$) бензола- d_6 (1), пиридина (2) и s-триамина (3), адсорбированных в вакууме на гранях (111) и (110) монокристаллов Ag. Показано, что изменение относительных интенсивностей линий и вида спектров КР (1)–(3) при адсорбции обусловлены изменением эффективной симметрии молекул на Пв, влиянием изображения диполей и вкладом в интенсивность линий КР квадрупольной поляризуемости. Анализ спектров (1)–(3) указывает на то, что при адсорбции симметрия молекул (1)–(3) понижается до C_{2v} . При этом на гранях (111) плоскости молекул ориентированы параллельно Пв, а на гранях (110) молекулы (2) и (3) наклонены к Пв. Последний эффект определяется участием неподеленной пары электронов атомов N в связывании молекул (2) и (3) с Ag. Получены спектры УПКР ($400\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) молекул бензола, его дейтерированного аналога, пиридина и сим-триамина, физисорбированных на поверхностях (111) и (110) монокристаллов Ag при $t\text{-ре } 90\text{K}$. Обсуждены правила отбора для интенсивностей линий. Сопоставлены относительные вклады в интенсивность линий КР понижения симметрии молекул при адсорбции, наведения зеркального диполя в приповерхностном слое и квадрупольной поляризуемости системы «адсорбент-адсорбер». Показано, что удовлетворительное согласие данных расчета и эксперимента может быть получено при учете геометрии адсорбера и эффекта наведения диполя в металлической подложке.

978. Hallmark V.M., Campion A. / A modification of the image dipole selection rules for surface raman scattering. // *Chem. Phys.* 1986, v. 84, № 6, P. 2942–2944.

Модификация правил отбора зеркального диполя в УПКР.

Проведен теоретический анализ правил отбора для интенсивностей линий в спектрах УПКР молекул, адсорбированных на металлических поверхностях. Предположено, что полный дипольный момент системы «адсорбент-адсорбер» образован дипольным моментом молекул адсорбера и зеркальным дипольным моментом, индуцированным в приповерхностном слое металлической подложки. Установлено, что при расчете производной поляризуемости связей с использованием теории групп Гекстера и Альбрехта необходим учет перекрестных членов для согласия выводов электромагнитной теории УПКР с результатами эксперимента. Получены выражения для компонентов тензора КР адсорбера на поверхности с неидеальным отражением. Сформулированы правила отбора в спектрах КР для молекул, адсорбированных на Пв металлов, с использованием модифицированной модели диполей изображения. Рассматривали систему «реальный диполь-диполь изображения». Показано, что в этом случае можно учесть позиционную симметрию и проводить анализ спектров в рамках теории групп аналогично тому, как это делается для конденсируемых сред. Результаты такого рассмотрения хорошо согласуются с данными точного анализа в рамках электромагнитной теории.

979. Harradine D., Campion A. / Summary abstract: surface Raman spectroscopy of pyridine adsorbed on Ni(111) and Ni(100) surface. // *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1986, v. A4, № 3, Pt 2, P. 1467–1468.

Итоговое резюме: спектроскопия УПКР пиридина, адсорбированного на поверхностях Ni(111) и Ni(100).

Получены спектры УПКР монослоев пиридина (1), адсорбированных на поверхностях Ni(100) и Ni(111) при $t\text{-ре } 100^\circ\text{K}$ и возбуждении лазерной линией $476,5\text{ нм}$ с углом между световым пучком и поверхностью, равным 70° , и поляризацией световой волны в плоскости падения. Показано, что частоты колебаний (1) в монослое зависят от числа вакантных центров поверхности адсорбента. Предположено, что линия 1014 см^{-1} в спектре КР монослоя (1) соответствует колебаниям хемисорбированных молекул, тогда как многослойная структура образована физисорбированными молекулами (1). Сделан вывод, что молекулы (1) на поверхности Ni(100) образуют связи посредством неподеленных электронов атома N, а на поверхности Ni(111) — посредством системы π -электронов.

980. Hetherington W.M., Ho Z.Z., Koenig E.W., Stegeman G.I., Fortenberry R.M. / Surface CARS spectroscopy using optical waveguides. // *Proc. Soc. Photo-opt. Instrum. Eng.*, 1986, № 620, P. 102–108.

Спектроскопия КАРС поверхности с использованием световодов.

Показана теоретически и подтверждена экспериментально возможность исследования спектров КАРС монослойных покрытий, нанесенных на планарные световоды. Возбуждающее излучение вводилось световоды (и выводилось из них) при помощи призм НПВО (схема Кретчмана). В качестве примера изучены спектры КАРС слоя TiO_2 толщиной 28Å на Пв световода из Nb_2O_5 , а также нанесенных в световысоком вакууме на световоды из ZnO монослоев пиридина и фенола. Отмечается, что тушение спектров КАРС самих световодов в специально

подобранных условиях в результате интерференционных эффектов позволяет надеяться на возможность регистрации спектров КАРС субмонослойных покрытий.

981. Hetherington W.M., Ho Z.Z., Koenig E.W., Stegeman G.I., Fortenberry R.M. / *Surface CARS spectroscopy of pyridine and phenol on ZnO optical waveguides.* // *Chem. Phys. Lett.* 1986, v. 128, № 2, P. 150–155.

Исследование пленок пиридина и фенола на оптических волноводах из ZnO, с помощью спектроскопии поверхностного КАРС.

Спектроскопия поверхностного когерентного антистоксового рассеяния света (КАРС) использована для получения колебательных спектров, адсорбированных в-в. Получены спектры КАРС фенола и пиридина на ZnO. При отдельных условиях интерференции можно избавиться от вклада в КАРС окиси цинка и определить вклад субмолекулярного адсорбированного слоя. Установлено, что мода ν_{12} фенола, которой соответствует линия на частоте 1002 см^{-1} , нечувствительна к природе связи с поверхностью. Мода ν_1 пиридина дает линии на частотах 993 , 1000 и 1008 см^{-1} , соответствующие различным узлам. При высоких плотностях мощности наблюдается фотоиндуцированная десорбция пиридина.

982. Hildebrand P., Stockburger M. / *Surface-enhanced resonance Raman spectroscopy of cytochrome C at room and low temperatures.* // *Phys. Chem.* 1986, v. 90, № 22, P. 6017–6024.

Спектроскопия УПКР цитохрома С при комнатной и низких температурах.

Изучены резонансные КР спектры (λ 457,9–514,5 нм) цитохрома (1), адсорбированного из водного раствора (концентрация $\sim 10^{-4}\text{ М}$) на частицах колодного Ag (золя). Анализ спектра (1) в области линий, чувствительных к значению. Спина ($1300\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) и сравнение со спектром адсорбированного хлорида протопорфирина Fe(IX) (2) показано, что при адсорбции имеет место частичный переход (1) из состояния с низким значением спины в состояние с высоким значением. Этот переход, обратим при тем-рах $77\text{--}295^\circ\text{ К}$. Исследованы изотермы адсорбции (1) и (2). Показано, что УПКР на Ag при адсорбции (1) достигает 10^6 раз. Оно в ~ 7 раз больше, чем при адсорбции (2), что связано с различием в ориентации порфиринового кольца относительно Пв Ag. Основной вклад в усиление линий КР вносит электромагнитный механизм.

983. Ishida H., Fikuda H., Katagiri G., Ishitani A. / *An application of SERS to the surface characterization of carbon materials.* // *Appl. Spectrosc.* 1986, v. 40, № 3, P. 322–330.

Применение УПКР для характеристики поверхности углеродистых материалов.

Получены спектры УПКР ($1200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) островковых пленок Ag с размерами $50\text{--}1000\text{ А}$ на поверхности пиро-литического графита и его сильно ориентированной модификации стеклообразного углерода, алмаза и волокон на основе углерода при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Сопоставлены спектры УПКР кривые потерь энергии электронного пучка и фотоэлектронные спектры адсорбера. Обнаружено резкое увеличение интенсивности линий КР подложки с ростом концентрации адсорбера, интерпретированное в рамках электромагнитной теории УПКР. Наблюдаемые изменения интенсивности линий УПКР сопоставлены с изменениями химической и кристаллической структуры алмаза и графита при бомбардировке пучком ионов аргона.

984. Itoh K., Tsukada M., Koyama T., Kobayashi Y. / *SERS spectra of 1-butene and 1.3-butadiene adsorbed on coldly evaporated silver films.* // *J. Phys. Chem.* 1986, v. 90, № 21, P. 5286–5291.

Спектры УПКР 1-бутана и 1,3-бутадиена, адсорбированных на напыленных пленках Ag при низкой температуре.

Изучено УПКР ($200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) мономолекулярных слоев 1-бутена (1) и 1,3-бутадиена (2), адсорбированных на пленках Ag при тем-ре 60° К , при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Сопоставлены спектры КР адсорбированных молекул и объемных образцов (1) и (2). Наблюдаемое НЧ-смещение линий КР валентного колебания связи $\text{C}=\text{C}$ (1) при адсорбции приписано влиянию слабых связей между (1) и адсорбентом, причем молекулы (1) на подложке обладали цис-конфигурацией. Показано, что молекулы (2) образуют комплексы с положительно заряженными атомами Ag или координированы на поверхности посредством одной или 2-х двойных связей с атомами Ag.

985. Jiang P., Zhang C., Zhang G. / *The calculation of the Raman depolarization ratios for the breathing vibrant modes of pyridine adsorbed on silver sol particles.* // *Surface Sci.* 1986, V.171, № 2, P. 470–478.

Расчет степени деполяризации линий КР дышащих мод колебаний пиридина, адсорбированного на частицах золя Ag.

В рамках модели статического электрического поля рассчитаны значения степени деполяризации ρ линий КР дышащих мод колебаний колец молекул пиридина, адсорбированных на частицах золя Ag. Получены выражения

для компоненты тензора КР линий адсорбера в би-сферических координатах. Показано, что агрегация частиц золя изменяет параметры поля в системе адсорбент-адсорбер, вследствие чего значения ρ увеличиваются. Установлена резкая зависимость значений ρ от расстояния между частицами адсорбента. Отмечена необходимость учета ориентации молекул адсорбера при хемосорбции.

986. Jiang J.D., Burstein E., Kobayashi H. / **Resonant Raman scattering by crystal-violet molecules adsorbed on a smooth gold surface: evidence for a charge-transfer excitation.** // *Phys. Rev. Lett.*, 1986, v. 57, № 14, P. 1793–1796.

РКР молекулами кристаллического фиолетового, адсорбированными на гладкой поверхности Au: свидетельство возбуждения переноса заряда.

Исследованы спектры РКР молекул кристаллического фиолетового (КФ), адсорбированных из газовой фазы на поверхности пленок Au, при возбуждении излучением лазера на красителе ($\lambda \sim 570\text{--}660\text{ нм}$). Построены профили возбуждения валентных колебаний КФ, связанных с движением центрального атома С. Установлена зависимость интенсивности линий КР адсорбера от взаимной ориентации векторов световой волны и плотности молекул КФ на поверхности. Показано, что профиль возбуждения линий КР, обусловленной компонентами XX и УУ тензора рассеяния, повторяет форму полосы синглетного электронного перехода $\pi\text{-}\pi^*$, тогда как для КР, связанного с компонентом ZZ тензора, кривая профиля возбуждения идентична кривой полосы межмолекулярного переноса заряда в КФ.

987. Joo T.H., Kim K., Kim M.S. / **SERS of 1-propanethiol in silver sol.** // *J. Phys. Chem.*, 1986, v. 90, № 22, P. 5816–5819.

УПКР 1-пропантиола на Ag золях.

Методика УПКР использована для изучения конформационных изменений 1-пропантиола (1-ПТ) при адсорбции молекул на поверхности гидрозоля Ag. Сравнение с обычными спектрами КР родственных соединений показало, что при адсорбции разрывается связь S-H и молекула связывается с поверхностью через атом S. Анализ спектров позволил провести соотнесение линий УПКР и колебаний различных конформеров 1-ПТ. Показано, что при высоких концентрациях молекул в объеме (10^{-4} М) на поверхности преобладает транс-конформер, а при низких ($5 \cdot 10^{-6}\text{ М}$) сосуществуют транс- и гош-конформеры.

988. Kahl J.L., Faulkner L.R., Dwarakanath K., Tachikawa H. / **Reversible oxidation and rereduction of magnesium phthalocyanine electrodes. Electrochemical behavior and in situ Raman spectroscopy.** // *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, v. 108, № 18, P. 5434–5440.

Огромное окисление и ревосстановление электродов фталоцианина Mg. Электрохимическое поведение в условиях измерения КР.

С помощью циклической вольтамперметрии и хронокулонометрии в водных р-рах NaCl, NaNO₃, NaClO₄ и гидрофталаата калия в интервале Пот 0–0,9В относительно насыщенных к.э. изучено электрохимическое поведение пленок фталоцианина магния, нанесенных на Au-электрод. КР спектры, регистрируемые in situ в процессах электро-окисления (ЭО) и последующего электро-восстановления, свидетельствуют об изменениях в колебательной структуре колец, что указывает на ЭО непосредственно кольца. Спектральные данные показывают, что в процессе ЭО анионы проникают внутрь, а при восстановлении – наружу электродной пленки. Причем маленькие анионы успевают проникать даже при больших скоростях сканирования Пот, тогда как большие – ингибируют ЭО. Данные Оже-спектроскопии свидетельствуют о том, что анионы в окисленной пленке распределены равномерно.

989. Kettler U., Bechthold P.S., Krasser W. / **Photochemistry and resonance Raman scattering of Ag₃ clusters isolated in solid xenon matrices.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1986, v. 131, No. 3, P. 213–217.

Фотохимия и РКР кластеров Ag₃, изолированных в матрицах из твердого Хе.

Получены спектры РКР ($10\text{--}590\text{ см}^{-1}$) кластеров Ag₃ (1), изолированных в твердых ксеноновых матрицах на подложках кристаллического сапфира при t-ре 25 °К и одновременном возбуждении 2-мя лазерными линиями в диапазоне 416–480 нм. Предположено, что наблюдаемые вариации интенсивности линий КР (1) при изменении длины волны возбуждающего света обусловлены обратимыми фотохимическими превращениями в (1) с преимущественной стабилизацией одной из 3-х форм (1). Изучена кинетика фото-изомеризации в твердых инертных матрицах, которая связана с заселением локальных неэквивалентных центров матрицы. Сделан вывод о возможности использования данного метода для изучения обратимых фото-превращений в биологических молекулах. В области 360–600 нм измерены электронные спектры поглощения кластеров Ag, изолированных в матрицах из Хе. На основании анализа изменения интенсивностей полос после отжига и облучения перестраиваемым лазером в области поглощения, показано, что полосы 475, 442 и 425 нм относятся к трем различным кластерам Ag, причем первый (475) является наиболее фоточувствительным, второй (442) наиболее фото-стабильным, третий (425)

термостабильным. С использованием 2 лазеров – возбуждающего (445,89 нм) и «стабилизирующего» (476,49 нм), предназначенного для обратной конверсии, измерены спектры РКР одного из кластеров Ag_3 и определена частота основного колебания (111 см^{-1}). Из анализа зависимостей интенсивностей спектров РКР от интенсивностей излучений лазеров предположена упрощенная кинетическая схема фото-превращения в матрицах.

990. Kiefer W. / *New development in Raman spectroscopy.* // *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1986, v. 324, № 7, P. 642–648. **Последние достижения в спектроскопии КР.**

Краткий обзор аппаратных и методических разработок в области КР-спектроскопии за последние 5 лет. Для линейного КР отмечены успехи в области микро-технологии, основанные на оптической левитации под действием светового давления, а также на использовании эффекта УПКР поверхностью. Для линейного КР обсуждены достижения в спектроскопии когерентного антистоксового КР, а также в методе стимулированного КР с ионизацией возбужденных молекул и последующем детектировании ионизированных компонентов. Рассмотрено применение КР-спектроскопии в молекулярной спектроскопии высокого разрешения, а также детектирования продуктов сгорания.

991. Kim S.K., Joo T.H., Suh S.W., Kim M.S. / *SERS of nucleic acid components in silver sol: adenine series.* // *Raman Spectr.* 1986, v. 17, № 5, P. 381–386.

УПКР компонент нуклеиновых кислот в золе Ag: ряд аденина.

Исследованы спектры УПКР ($300\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$) различных компонентов нуклеиновых кислот, адсорбированных из водного раствора на частицах золя Ag, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Сопоставлены частоты колебаний адсорбера и исходных молекул в объеме растворителя. Установлено уменьшение частоты валентного колебания кольца адсорбированного аденина (А) от 746 до 735 см^{-1} при увеличении концентрации (А) в растворе. Предположено, что ориентация молекул (А) на поверхности частиц золя зависит от числа адсорбированных молекул. Сделан вывод, что изменение интенсивности молекул адсорбера при вариации величины рН раствора может быть описано в рамках теории возбуждения плазмонных колебаний адсорбера. Изучены спектры УПКР Ade, dAdo, Ado, dAMP, rAMP, rADP и rATP в водном Ag золе при различных рН и концентрациях. Положение полос в спектрах УПКР мало отличается от положения полос в спектрах обычного КР, однако интенсивность полос УПКР на 4–6 порядков выше интенсивности полос КР.

992. Kim M., Tsujino T., Itoh K. / *SERRS spectra of tetrakis (4-N-methylpyridyl) porphine adsorbed on Ag colloids.* // *Chem. Phys. Lett.* 1986, v. 125, № 4, P. 364–368.

Спектры резонансного УПКР тетраакис(4-N-метилпиридил) порфина, адсорбированного на коллоидных частицах Ag.

Получены спектры УПКР ($100\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$) комплексов тетраакис(4-N-метилпиридил) порфина (1), адсорбированных из водного раствора на поверхности коллоидных частиц Ag, при возбуждении лазерной линией 488,0 нм. Сопоставлены спектры КР(1) на частицах Ag и в водном растворе. Обсуждена зависимость интенсивности линий КР(1) от величины рН раствора. Предположено, что при рН-7,4 на поверхности частиц происходит образование комплексов (1) с атомами Ag адсорбента, тогда как при рН-3 отмечены изменения конформации адсорбера. Сделан вывод, что зарегистрированные конформационные изменения (1) при адсорбции из кислых растворов обусловлены преимущественным заполнением центров адсорбента ионами Cl^- .

993. Kneipp K., Flemming J. / *SERS of nucleic acids adsorbed on colloidal silver particles.* // *Mol. Struct.* 1986, v. 145, № 1–2, P. 173–179.

УПКР нуклеиновых кислот, адсорбированных на коллоидных частицах Ag.

Получены спектры УПКР ($500\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$) естественной и термически денатурированной ДНК(1), адсорбированной из водного раствора с концентрацией $\sim 10^{-6} \text{ г/мл}$ на поверхности частиц золя Ag, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Сопоставлены спектры КР(1) на частицах золя Ag-электродах, а также в растворах. Изучены профили возбуждения линий КР(1) на частицах золя. Предположено, что УПКР адсорбента (1) определяется электромагнитным механизмом взаимодействия (1) и подложки. Сделан вывод о сохранении сложной молекулярной структуры (1) при адсорбции на частицах золя.

994. Kneipp K., Kneipp H., Dinjus E. / *SERS on surface-enhanced excited-state Raman scattering of a tris(2,2'-bipyridine)Cr complex adsorbed on colloidal silver.* // *Chem. Phys. Lett.* 1986, v. 126, № 1, P. 69–73.

УПКР и УПКР в возбужденном состоянии комплекса трис (2,2'-бипиридин) хрома, адсорбированного на коллоидном Ag.

Получены спектры УПКР ($700\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) комплексов $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$ (1), где bpy-2,2-бипиридин, адсорбированных из водного раствора на коллоидных частицах Ag, при возбуждении лазерными линиями 510,6 и 514,5 нм. Спектры КР (1) в растворе и на поверхности адсорбента сопоставлены со спектрами КР аналогичных комплексов Fe и Ru. Предполагается, что наблюдаемое изменение спектров КР(1) при вариации агрегатного состояния и подобие спектров (1) на частицах Ag и в растворах комплексов Fe и Ru связаны с восстановлением атомов Cr в составе (1) при адсорбции. Зарегистрированы новые линии в спектрах КР (1) на частицах Ag при возбуждении импульсным излучением Cu-лазера, которые сопоставлены колебаниям (1) в возбужденном электронном состоянии.

995. Koglin E., Sequaris J.M. / **Interaction of proflavine with DNA studied by colloid surface enhanced resonance Raman spectroscopy.** // *J. Mol. Struct.* 1986, v. 141, P. 405–409.

Изучение взаимодействия профлавина с ДНК с помощью УПКР на Ag-поверхности.

С помощью РКР изучали интеркаляцию профлавина (ПФ) в тимусную ДНК на поверхности коллоидных частиц, содержащих Ag. Сигналы КР молекул, адсорбированных на коллоидных частицах, увеличились в $10^3\text{--}10^6$ раз; кроме того, коллоидные частицы Ag почти полностью гасят сильную флуоресценцию ПФ. Использование этой методики позволило получить спектры свободного ПФ и в комплексе с ДНК в широком частотном диапазоне, интеркаляция практически не изменяет значений колебания частиц ПФ. В тоже время изменяется интенсивность полос при 350 и 412 см^{-1} , соотносительных с колебаниями аминогрупп ПФ.

996. Koglin E., Sequaris J.M. / **SERS of Biomolecules.** // *In Topics in Current chemistry*, Boschke, F.L., Ed, Springer-Verlag, N Y, 1986, P. 1–57.

УПКР биомолекул.

997. Kovacs G.J., Loutry R.O., Vincett P.S., Jennings C., Aroca R. / **Distance dependence of SERS enhancement factor from Langmuir-Blodgett monolayers on vetal island films: evidence for the electromagnetic mechanism.** // *Langmuir*, 1986, v. 2, № 6, P. 689–694.

998. Kovacs G.J., Loutry R.O., Vincett P.S., Jennings C., Aroca R. / **On the electromagnetic origin of SERS.** // *Can. Res.*, 1986, v. 19, № 8, P. 33–34.

999. Koyama T., Itoh K. / **Comparison of electrochemical redox processes on silver electrode surface between meso-tetrakis (2-N-methylpyridyl) porphine and meso-tetrakis (4-N-methylpyridyl) porphine. Study by SERRSp.** // *J. Electroanal. Chem.*, 1986, v. 215, № 1–2, P. 209–222.

Сравнение электрохимических редокс процессов на поверхности Ag-электрода для мезо-тетракис (2-Т-метилпиридил) порфина и мезо-тетракис(4-Т-метилпиридил) порфина. Исследование с помощью спектроскопии УПКР.

Методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии УПКР изучены редокс превращения мезо-тетракис (2-N-метилпиридил) порфина (1) и мезо-тетракис (4-N-метилпиридил) порфина (2) адсорбированных на поверхности Ag электрода (Э). Установлено, что при адсорбции на Э из 1М р-ра HCl (1) превращается в смесь свободного основания и монокатиона флорина, тогда как (2) сохраняет свою дикислотную форму. Это предполагает образование поверхности такой структуры (1), при которой восстановленные участки Э находятся в тесном контакте с кольцами порфина. Показано, что при циклической вольтамперограмме и КР спектры для (1) и (2) в р-ре являются практически идентичными. Это указывает на аналогичность их электрохимических свойств, а также электронных и геометрических структур. Поэтому различия в адсорбционных свойствах вызваны только положением N-Ме групп в мезо-заместителе (1) и (2). Заключают, что поверхность Ag-Э катализирует процесс элиминирования электрона и протона от порфометанов, приводя к образованию флоринов.

1000. Kung H.P., Chen T.T. / **Anion effect on SERS of water molecules on silver electrodes.** // *Chem. Phys. lett.* 1986, v. 130, № 4, P. 311–315.

Влияние анионов на УПКР молекул воды на Ag-электродах.

Получены спектры УПКР молекул воды в межфазовом слое и Ag-Э в концентрированном растворе KCl, KBr и KI. Характер спектров объяснен исходя из представления о разрыве Н-связей между молекулами воды в межфазном слое и остальной водой в присутствии анионов Cl^- , Br^- и I^- . В случае ионов F^- эффект не обнаружен. Получены спектры УПКР ($3000\text{--}3800\text{ см}^{-1}$) молекул H_2O , локализованных на границе раздела «электролит-Ag-электрод», при возбуждении лазерной линией 514,5 нм и оптической многоканальной регистрации спектров КР. Установлено отсутствие активных в процессе УПКР молекул H_2O в приповерхностной зоне электрода при низкой концентрации солей в растворе электролита. Показано, что УПКР молекулами H_2O возникает при добавлении в р-р электролита

концентрированных растворов KCl, KBr, KI и отсутствие в образце, содержащем концентрированный р-р KF. Сделан вывод, что УПКР возможно при разрыве водородных связей между молекулами H_2O и анионами галогенов.

1001. Kurosawa K., Pierce R.M., Ushioda S., Hemminger J.C. / *Raman scattering and attenuated-total-reflection studies of surface-plasmon polaritons.* // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, 1986, v. 33, № 2, P. 789–798.

1002. Lee N.S., Sheng R.S., Morris M.D., Schopfer L.M. / *The active species in SERS of flavins on silver colloids.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1986, v. 108, № 20, P. 6179–6183.

Соединения активные в УПКР от флавинов на частицах коллоидного Ag.

Изучены спектры КР ($\lambda = 488,0$ нм) рибофлавина(1), люмифлавина(2), аденилаттрансферазы(3), пирифосфорилазы(4), N(3)-метил-рибофлавина(5), N(3)-метилмомифлавина(6), N(3)-карбоксиметилмомифлавина(7) и момихрома(8), адсорбированных из растворов в H_2O и D_2O (концентрация $\sim 10^{-4}$ М) на частицах коллоидного Ag. Наблюдаем усиление спектров КР (1)–(4) и (8) Пв Ag. Исследование зависимости вида спектров от pH растворов (2–7,2) позволило показать, что в спектрах адсорбированных свободных флавинов проявляются колебания N(3)-анионов. Это подтверждается так же, тем, что усиление спектров КР поверхностного Ag не наблюдали для N(3)-метилзащеченных соединений.

1003. Ling D., Leng J., Zhu H., Gu R. / *Experimental study of factors affecting enhancement of SERS spectra.* // *Гуансюэ сюэбао, Acta opt. Sin.*, 1986, v. 6, № 12, P. 1086–1091.

Экспериментальное исследование факторов, влияющих на усиление линий в УПКР.

Получены спектры УПКР ($200–1600\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, адсорбированных из водного раствора электролита на электро-химически обработанной поверхности Ag-электрода, при возбуждении набором лазерных линий в диапазоне 488,0–632,8 нм. Обсуждена зависимость интенсивности линий КР адсорбера от потенциала поверхности электрода и частоты возбуждающего света. Предположено, что вариации потенциала поверхности адсорбента приводят к изменению энергии колебательных состояний адсорбера в приповерхностном слое. Сделан вывод о необходимости учета сдвига уровней адсорбера под действием потенциала подложки в теоретической модели переноса заряда в системе «адсорбент-адсорбер»

1004. Lombardi J.R., Birke R.L., Lu T., Xu J. / *Charge-transfer theory of SERS: Herzberg-Teller contribution.* // *J. Chem. Phys.*, 1986, v. 84, № 8, P. 4174–4180.

Теория переноса заряда в УПКР: вклады Герцберг-Теллеровских взаимодействий.

С использованием теории переноса заряда развита модель УПКР молекул, адсорбированных на металлических поверхностях. Описана процедура учета герцберг-теллеровского смещения электронных борн-оппенгеймеровских состояний нулевого порядка в слагаемых гамильтониана, определяющих вибранные взаимодействия в системе «адсорбент-адсорбер». Обсуждены соотношения величин переноса заряда адсорбера на подложку и обратного переноса на молекулы адсорбера. Показано, что развитая модель может быть использована для описания зависимости интенсивности линий КР адсорбера от величины потенциала подложки.

1005. Loo B.H., Lee Y.G., El H.A. / *Adsorption dynamics of imidazole and imidazolium ion on copper and silver electrode surface.* // *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, 1986, № 742, P. 143–150.

Динамика адсорбции имидазола и иона имидазолия на поверхности Cu- и Ag- электродов.

Сопоставлены УПКР имидазола (1) на Cu- и Ag-Э в 1мМ (1) + 0,1М KCl в зависимости от pH и Пт Э. УПКР (1) на Cu-Э при pH 7,7 и $-0,3 \leq E \leq -0,8$ В (насыщ. к Э) близки к спектрам КР (1) в водном р-ре, а УПКР (1) на Ag-Э при всех pH и $-0,3 \leq E \leq -0,8$ В заметно отличаются от них. При pH 2,9 УПКР (1) на Cu-Э подобны УПКР (1) на Ag-Э, а при pH 5,6 степень сходства с последними зависит от E и уменьшается при $E < -0,7$ В. Сделан вывод, что УПКР (1) на Ag-Э отвечают, «плоской» ориентации кольца адсорбированного (1), взаимодействующих между собой с образованием Н-связей, а на Cu-Э в нейтральных р-рах преобладает ориентация «пиридиновых» и N-атомов (1) к металлу. С понижением pH и появлением иона имидазолия (2) в р-ре эта ориентация сменяется «плоской», а с усилением выделения H_2 при $E \leq -1,0$ В и депротонированием (2) она начинает снова преобладать. С ростом концентрации (1) до 0,05 М на Ag-Э УПКР указывают на появление ориентации N-атомом металлу.

1006. Loo B.H., Lee Y.G., Frazier D.O. / *Enhanced Raman spectroscopic study of rotational isomers on metal surfaces.* // *Proc. Soc. Photo-opt. Instrum. Eng.*, 1986, № 620, P. 117–125.

Исследование методом УПКР поворотных изомеров на поверхности металлов.

Полученные УПКР ($\lambda 647,1$ нм) сукцинонитрила (1) и N-метилтиоацетамида (2), адсорбированных (из водных растворов) содержащих 0,1М KCl в электрохимической ячейке на Э из Cu и Ag. Показано, что на Пв Cu и Ag

одновременно присутствуют гом- и транс- изомеры (1). При Ag на Cu происходит снятие вырождения с дважды вырожденного валентного колебания ν ($C \equiv N$) (1). Таким образом, (1) связывается с Cu что делает связи $C \equiv N$ неэквивалентными. Ag и Cu приводит к повышению относительного содержания более стабильного цис-изомера (2). Индуцированную Пв металлов изомеризацию необходимо учитывать при исследовании каталитических превращений на металлах.

1007. Lu H., Chen K., He M., Wang Z. / Study of the IR Laser photoacoustic spectra of organic molecules adsorbed on the surface of metal. // Гуансюэ сюэбао, Acta opt. Sin., 1986, v. 6, № 12, P. 1057–1062.

Изучение ИК-лазерных фото-акустических спектров органических молекул, адсорбированных на поверхности металла. Спектры возбуждения УПКР на золях.

С использованием перестраиваемого по частоте непрерывного излучения CO_2 -лазера ($\lambda = 9,2\text{--}10,8\text{ мкм}$) получены фото-акустические спектры некоторых сложных органических молекул, адсорбированных на Ag-подложке. Сопоставлены ИК-спектры адсорберов и аналогичных молекул в твердой фазе. Установлена стабилизация адсорберов с различной поверхностной плотностью в 4-слойной структуре адсорбера. Показано, что частоты колебаний адсорбированного диацетата целлюлозы с повышенной поверхностной плотностью идентичны частотам полос в спектрах ИК-пропускания объемного образца и отличаются на $\sim 5\text{ см}^{-1}$ от частот адсорбера с низкой плотностью.

1008. Martin F., Aroca R. / Excitation spectra of SERS on sols. // Mol. Struct., 1986, v. 143, P. 143–146.

Предположен эмпирический метод расчета контуров возбуждения (КВ) линий КР молекул, адсорбированных на Пв колл. частиц (Чс) металлов (золях). Расчет проводится с учетом электромагнитного механизма усиления КР за счет возбуждения поверхностных плазмонов в агрегатах Чс сферической или сфероидальной формы. Сначала по спектру поглощения золь оценивается эффективное значение действительной части диэлектрической проницаемости металлических Чс. Затем оно используется при расчете КВ линий КР. Результаты теоретических расчетов КВ линий КР 1038 и 1014 см^{-1} пиридина, адсорбированного соответственно на Чс Ag и Au размером 10–20 нм, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Развита феноменологическая модель УПКР молекул, адсорбированных на коллоидных частицах металлов. Рассчитана интенсивность линий КР и профили возбуждения линий КР адсорбера при возбуждении рассеяния в области плазмонных резонансов адсорбента. Отмечено, что рассчитанная полуширина $\Delta\nu$ профиля возбуждения линии КР 1038 см^{-1} молекул пиридина, адсорбированных на частицах Ag, меньше экспериментальной величины $\Delta\nu$. Отмеченные различия теоретических и экспериментальных результатов объяснены разбросом диаметров реальных частиц адсорбента.

1009. Martinez J.L., Gao Y., Lopez R.T. / SERS of obliquely evaporated Ag films. // Phys. Rev. B: Condens. Matter., 1986, v. 33, № 8, P. 5917–5919.

УПКР на наклонно напыленных Ag-пленках.

Изучен спектр КР ($\lambda = 514,5\text{ нм}$) н-нитробензоата (1), адсорбированного из р-ра в этаноле (концентрация 10^{-3} М) на наклонно напыленных Пл Ag. Наблюдали усиление линий КР (1) Пв Ag при Ag. Исследована зависимость коэффициента усиления от угла падения (θ) пучка атомов Ag на подложку при напылении. Показано, что максимальное усиление наблюдается для Пл Ag, напыленных при $\theta \approx 85^\circ$. Как показали исследования топографии Пл Ag на электронном микроскопе, в этом случае при напылении получают «столбчатые» Пл с диаметром столбиков $\approx 300\text{ Å}$ и длиной их $\approx 2000\text{ Å}$ наличие такой шероховатости и на Пл Ag и приводит к усилению КР адсорбированного (1), что хорошо описывается в рамках электромагнитного механизма усиления линий КР поверхностью. Получены спектры УПКР ($500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) молекул пара-нитробензоата, адсорбированных на поверхности пленок Ag, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Сопоставлены интенсивности КР адсорбера (А) на пленках, осаждаемых из газовой фазы при различных углах пучка атомов Ag. Обнаружена анизотропия эффекта усиления поверхностью излучения КР (А) при зеркальных углах нанесения пленки Ag. Установлены корреляции между величиной оптического поглощения пленки адсорбента и интенсивностью КР (А). Отмечена возможность исследования морфологии поверхности методом анизотропного УПКР.

1010. Matsuta H., Hirokawa K. / SERS observation of the effects of pressure and water on the adsorbed state of nitrogen dioxide on a silver powder surface. // Surface Sci., 1986, v. 172, № 3, L 555–L 560.

Наблюдение с помощью УПКР влияния давления и воды на адсорбированное состояние двуокиси азота на поверхности порошкообразного Ag.

Методом УПКР исследовано поведение NO_2 , адсорбированной на Пв порошкообразного Ag, полученной восстановлением $NaBH_4$ водн. р-ров $AgNO_3$. Найдено, что после $A_{\Delta} NO_2$ на поверхности на Пв Ag, при 10^2 Па и после

повышением давления до $\sim 10^5$ Па путем введения сухих газов (Ar , N_2 , O_2) на Пв образуется частицы NO_3^- и NO_2^- . При понижении давления протекает реакция $2 \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{NO}^+$, направление которой меняется при повышении давления. Обратимость этой реакции, однако теряется при использовании влажных газов или воздуха. В этом случае наблюдали NO_3^- и NO_2^- .

1011. Melendres C.A., McManon J.J., Ruther W. / High-temperature in-situ surface Raman spectroelectrochemistry in aqueous solutions. // *Electroanal. Chem.* 1986, v. 208, № 1, P. 175–178.

Высокотемпературная спектроэлектрохимия поверхностного КР в водных растворах.

Описана конструкция электрохимической ячейки с сапфировыми окошками для проведения спектроскопических и электрохимических измерений на Пв электрода при давлении до 100 атм. И температурах до 290 °С. В качестве примера приведены циклические вольтамперные кривые Pb-электрода в $7 \cdot 10^{-10}$ М Na_2SO_4 (1) при pH = 6,2 и 280 °С, а также спектры КР (СКР) Pb-электрода при 150–280 °С при потенциале –0,10 В (по Ag/Ag₂SO₄-электрода в насыщенном (1)). Судя по СКР, образующаяся на электроде пленка толщиной 1–5 мкм состоит из кристаллов PbO и PbSO₄.

1012. Moerke I., Von Kaenel H., Wachter P. / Beobachtung der reduktion von methylviologen auf Ag- und 7 b 0-ZnP₂-elektroden. // *Helv. Phys. Acta*, 1986, v. 59, № 6–7. P. 1085–1088.

Наблюдение восстановления метилвиологена на Ag- и β-ZnP₂-электродах. Изучено электрохимическое восстановление (ЭВ) декатиона метилвиологена (MB^{2+}) на фоне водн. 0,1 KCl на Ag и β-ZnP₂-Э. Методом КР-спектроскопии показано, что при Пт $\sim -0,8$ В относительно насыщ. к.э. ($E_{1/2}$ волны ЭВ –0,69 В) MB^{2+} восстанавливается на гладком Ag-Э до MB^+ ; аналогичный процесс (но с большей интенсивностью) протекает на шероховатом Ag-Э. Облучение лучом лазера полупроводникового β-ZnP₂-Э приводит к образованию MB^+ уже при –0,2 В. Полагают, что метод КР спектроскопии может оказаться удобным при исследовании реакций на Тв. поверхности.

1013. Morris M.D., Bienstock R.J. / Resonance Raman spectroscopy of flavins and flavoproteins. // *Spectr. Biol. Syst.*, Chichester e.a., 1986, P. 395–442.

Спектроскопия РКР флавинов и флавопротеинов.

Обзор работ по спектроскопии РКР флавинов (Ф) и ферментов, содержащих Ф и белки с ковалентными и нековалентными связями. Обсуждены возможные устойчивые структуры Ф и их комплексов в биологических соединениях. Рассмотрены условия регистрации спектров УПКР макромолекул Ф, адсорбированных на поверхности коллоидного Ag, а также РКР Ф при УФ-возбуждении без интенсивности флуоресцентного фона. Предположено, что метод КР может быть использован для исследования промежуточных продуктов в каталитических превращениях Ф и кинетики каталитических реакций с участием флаво-протеинов.

1014. Muniz M.M., Neto N., Sbrana G. / SERS of pyrazine adsorbed on silver colloidal particles. // *J. Mol. Struct.*, 1986, v. 143, P. 275–278.

УПКР от пиразина, адсорбированного на частицах коллоидного Ag.

Изучены спектры КР (λ 514,5 нм) пиразина (1), адсорбированного из водного раствора (концентрация $\sim 10^{-2}$ М) на Пв частиц золя Ag. Сравнение со спектром КР р-ра (1) показало, что при A_A имеют место усиление (в ~ 100 раз) линий, относящихся к колебаниям типов A_g , B_{1g} и B_{3g} (1), и проявление линий, запрещенных по симметрии, что свидетельствует о понижении симметрии (D_{2h}) молекулы (1) в результате A_A . Кроме того, в спектрах появляются дополнительные линии, не относящиеся к колебаниям (1). Это указывает на инициирование NaBH_4 , использовавшимся для получения золя Ag, реакцией восстановления или замещения (1) (дополнительные линии в спектрах могут быть отнесены к валентным колебаниям связей N–H и алифатических связей C–H), приводящей к образованию дигидропиразина или его димера. Это подтверждается результатами масс-спектрометрических исследований. Получены спектры УПКР ($150\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$) молекул пиразина (1), адсорбированных из водного раствора на поверхности коллоидных частиц Ag, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Сопоставлены спектры КР (1), адсорбированных на коллоидных частицах и на поверхности электрода. Установлено увеличение интенсивности линий КР колебаний (1) типа симметрии g и активизация линий колебаний, запрещенных правилами отбора для изолированных молекул (1). Предположено, что в результате химической реакции между (1) и адсорбентом на коллоидных частицах стабилизируются молекулы дигидропиразина и его димера.

1015. Murray C.A. / What we can learn with SERS. // *Adv. Laser. Spectrosc.*, v. 3., Chichester e.a., 1986, P. 49–88.

Что можно узнать с помощью спектроскопии УПКР света?

Представлен обзор, включающий краткое изложение известных моделей как «классического», так и «химического» механизмов увеличения интенсивности рассеяния. В эффекте УПКР и анализ ряда работ по использованию УПКР

для изучения различных процессов на границе разделов: твердое–твердое тело, жидкость, газ, вакуум. Показана перспективность использования метода колебания спектроскопии для изучения фотоэмиссии и фотодесорбции с поверхности металла. Популярная статья. Кратко описаны различные виды ИК- спектроскопии (поглощения, диффузного отражения, нарушенного полного внутреннего отражения, фото-акустическая спектроскопия, ИК-фуры- спектроскопия поглощения и отражения), а также спектроскопия КР. Обсуждены возможности применения колебательных спектров в химии, в частности для изучения адсорбции, катализа и для целей химического анализа.

1016. Murray C.A., Boodff S. / **Cyanide adsorption on silver and gold overlayers on island films as determined by SERS.** // J. Chem. Phys., 1986, v. 85, № 1, P. 573–584.

Исследование адсорбции цианида на адсорбированных слоях Ag и Au на островковых пленках методом спектроскопии УПКР.

В области $0,01 < \theta < 1,0$. Измерены спектры КР CN, на воздухе на Пв островковых Пл Au и Ag, на которые предварительно наносили 0,2–4,0 монослоя Au и Ag. Для каждого из исследуемых адсорберов обнаружены два типа поверхностных центров, на которых CN, адсорбируются в линейной конфигурации над атомами метанола. Один из них (В) отвечает поверхностным дефектам, направлениям, ступеням, а другой (А) – более упорядоченным поверхностным центрам. Параметры колебания хемосорбированных молекул CN на этих центрах существенно отличаются для Au и Ag. Установлен следующий порядок заполнения различных центров Ag: AuB, AuA, Ag/AuB и Ag/AuA на Au-подложке и Au/AgB, Au/AgA, AgB и AgA на Ag-подложке. Исследовано УПКР цианида (CN), адсорбированного на воздухе на островковых пленках Ag и Au (толщиной 50 Å), а также, на этих пленках, покрытых тонким слоем (0,2–4 монослоя MI) Au и Ag соответственно. Степень покрытия пленок адсорбированных CN менялась от 0,01 до 1 MI. Обнаружены и обсуждены сходства и различия спектров КР CN на различных подложках. Для каждой изученной системы подложек обнаружено два линейных типа центров адсорбции, частоты 3-х колебательных мод для которых зависят от типа подложки. Обсуждена природа связей адсорбента и адсорбера и механизмы УПКР.

1017. Nanba T., Yamamoto I. Ikezawa M. / **SERS of CO adsorbed on silver film.** // J. Phys. Soc. Jap., 1986, v. 55, № 8, P. 2716–2722.

УПКР молекул СО, адсорбированных на Ag-пленке.

Получены спектры КР ($100\text{--}2500\text{ см}^{-1}$) молекул СО, адсорбированных на пленках Ag, при сверхвысоком вакууме ($\sim 10^{-9}$ мм рт. ст.), t -рах 15–150 °К и возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Отмечено, что при температуре ниже 120 °К молекулы СО образуют прочные химические связи с подложкой. Проведен, колебательный анализ спектров адсорбера (А). Установлено НЧ-смещение, увеличение интенсивности и полуширины линий 2142 см^{-1} валентного колебания связи С-О с ростом числа слоев А или при адсорбции атомов Кг или Хе на поверхности А. Сделан вывод, что в толстых слоях А интенсивность КР слабо зависит от диполь–дипольных взаимодействий и определяется природой химических связей между молекулами.

1018. Ni F., Cotton T.M. / **Chemical procedure for preparing SERS active silver films.** // Anal. Chem., 1986, v. 58, № 14, P. 3159–3163.

1019. **Nonlinear processes at surfaces.** // Bull. Am. Phys. Soc., 1986, v. 31, № 5, P. 990–991.

Нелинейные процессы на поверхности.

1020. Opila R.L., Worlock J.M. / **SERS studies of silver-filled epoxy.** // J. Electrochem. Soc. 1986, v. 133, № 5, P. 974–976. **Изучение наполненной Ag эпоксидной смолы методом УПКР.**

Получены спектра КР ($400\text{--}220\text{ см}^{-1}$) наполненной Ag эпоксидной смолы (1). Измерено электрическое сопротивление образцов при различных концентрациях Ag. Линии 1375 и 1605 приписаны колебаниям атомов углерода в аморфной 3-х координированной структуре. Установлено, что интенсивность этих линий $\sim$ величине электрического сопротивления. Сделан вывод о наличии тонкого изолирующего слоя аморфного углерода в структуре (1).

1021. **Optical properties of surfaces.** // Bull. Amer. Phys. Soc., 1986, v. 31, № 3, P. 631–634. **Оптические свойства поверхностей.**

Jiang J.D., Kobayashi H., Burstein E. / **Polarization ‘Resolved’ Excitation-Profiles for Crystal Violet Adsorbed on a Smoother Gold Surface.** // Un. of Pennsylvania.

Giergiel J., Hemminger J.C., Ushioda S. / **Relative Raman scattering Cross Sections for Chemisorbed and Physisorbed Pyridine Molecules adsorbed on SERS Active Ag Films in UNF.** // Un. of California.

Giergiel J., Reed C.E., Hemminger J.C., Ushioda S. / **The Attenuated Total Reflection for Raman Spectroscopy of Monolayers in UNF.** // Un. of California.

Thomsen M., Madhukar A. / *Laser-enhanced Surface Processes.* // Un. of Southern California.

1022. Otto C., Van Den Tweel T.J.J., De mul F.F.M., Greve J. / *SERSp of DNA bases.* // *J. Raman Spectr.*, 1986, v. 17, № 3, P. 289–298.

Спектроскопия УПКР оснований ДНК.

С использованием микроскопических насадок для фокусировки возбуждающего света и сбора рассеянного излучения получены спектры УПКР аденина, гуанина, цитозина и тимина, адсорбированных на поверхности Ag-электрода, при возбуждении лазерной линией 632,8 нм. Сопоставлены спектры КР адсорберов и аналогичных молекул в растворах. Отмечено постоянство частот некоторых колебаний этих молекул при адсорбции. Установлено уширение линий КР молекул при адсорбции, за исключением линий КР валентных колебаний карбонильных групп цитозина и тимина. Наблюдаемое увеличение интенсивности линий КР деформационных колебаний при адсорбции молекул связано с особенностями ориентации молекул адсорбера на поверхности электрода.

1023. Pettinger B. / *Light scattering by adsorbates at Ag particles: Quantum-mechanical approach for energy transfer induced interfacial optical processes involving surface plasmons, multipoles, and electron-hole pairs.* // *Chem. Phys.* 1986, v. 85, № 12, P. 7442–7451.

Рассеяние света адсорберами частиц Ag: Квантово-механическое рассмотрение переноса энергии, вызванного оптическими процессами на поверхности, включающими поверхностные плазмоны, мультиполи, электрон-дырочные пары.

Развито квантово-механическое рассмотрение процессов, приводящих к увеличению эффективности преобразования энергии оптического излучения вблизи поверхности частиц Ag, способное разрешить известные противоречия относительно механизмов поверхностного усиления. Показано, что процесс включает в себя 2-а механизма усиления потерь. Последний связан с без-излучательной передачей энергии мульти-полям и электрон-дырочным парам металла. Первый классический механизм усиления, возникающий вследствие роста интенсивности локальных электромагнитных полей, второй механизм усиления связан с переносом энергии, приводящим к повышению скорости возбуждения молекул.

1024. Plieth W.J., Forster K.J. / *SERSp of p-dimethylaminobenzonitrile: field dependence and molecular orientation.* // *Electroanal. Chem.* 1986, v. 214, №1–2, 675–684.

1025. Proniewicz L.M., Bajdor K., Nakamoto K. / *Resonance Raman spectra of ferrylporphyrins and related compounds in dioxygen matrices.* // *J. Phys. Chem.* 1986, v. 90, № 9, P. 1760–1766.

Спектры РКР феррилпорфиринов и родственных соединений в матрицах кислорода.

Получены спектры РКР ($200\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) твердых комплексов Fe-тетрафенил-(ТФП) и октаэтил-(ОЭП) порфина, осажденных из газовой фазы одновременно с молекулами O_2 на охлажденную подложку при температуре 15 °К. Возбуждение КР осуществлено набором лазерных линий в диапазоне 406,7–676,4 нм. Фотолитическое образование феррил–производных ТФП и ОЭП проведено при коротковолновом облучении. Частота валентных колебаний групп Fe–O в комплексах составляет 852 см^{-1} . Отмечено, что Fe-комплексы фталоцианина в аналогичных условиях образуют координационные связи с молекулами O_2 и не формируют феррильные группы. Рассчитаны силовые постоянные связей Fe–O в комплексах ТФП и ОЭП.

1026. Roth P.G., Venkatachalam R.S., Boerio F.J. / *SERS from p-nitrobenzoic acid.* // *Chem. Phys.*, 1986, v. 85, № 2, P. 1150–1155.

УПКР от п-нитробензойной кислоты.

Получены спектры КР ($400\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) молекулярных пленок пара-нитробензойной кислоты (1), осажденной из этанольного р-ра на поверхности островковых пленок Ag, при возбуждении излучением Ar^+ лазера и ИК-спектра адсорбированных молекул (1). Установлено подобие спектров КР натриевой соли (1) и адсорбированных молекул (1) при мощности возбуждающего света 0,005 Вт, тогда как при возбуждении излучением с большей мощностью ($\sim 0,6\text{ Вт}$) зарегистрировано уменьшение интенсивности линий КР 1355 и 1115 см^{-1} и появление новых линий 1460 и 1150 см^{-1} . Сделан вывод, что адсорбированные молекулы (1) в мощном лазерном пучке разлагаются с образованием азодибензоата. Изучены спектры КР п-азобензойной к-ты (1), адсорбированной из растворов в этаноле (концентрация $\sim 0,01\text{ М}$) на напыленных в вакууме $\sim 10^{-6}\text{ Торр}$ на стеклянную подложку островковых Пл Ag толщиной $\approx 40\text{ Å}$. При мощности возбуждающего лазерного излучения $\sim 5\text{ мВт}$ в спектрах наблюдали усиленные Пв линии 875 , 1115 , 1355 , 1395 и 1600 см^{-1} (1). Сравнение со спектром Na-соли (1) показано, что (1) адсорбируется на Ag в виде соли (частота симметричных валентных колебаний карбоксилатных

групп–1395 cm^{-1}). С повышением мощности лазера до 600 мВт линии при 1355 и 1115 cm^{-1} исчезают и появляются новые линии при 1150 и 1460 cm^{-1} . Это свидетельствует о восстановлении (1) и образовании азодибензоата. Наблюдали также восстановление (1), адсорбированной на стеклянных подложках и покрытой сверху тонкой островковой ПЛ Ag.

1027. Roy D., Furtak T.E. / **Vibrational characteristics of silver clusters in SERS.** // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, 1986, v. 34, № 8, Pt1, P. 5111–5117.

Колебательные характеристики кластеров Ag в УПКР.

Обзор работ по спектроскопии УПКР кластеров Ag на поверхности пленок Ag и поликристаллической поверхности Ag-электродов. Проведен теоретический расчет частот колебаний модельных структур кластеров Ag. Предположено, что наиболее стабильными являются кластеры типа Ag_4^+ . Обсуждена зависимость частот колебаний кластеров на поверхности адсорбента от прочности связей в системе «адсорбент-адсорбер», эффекта «зеркального» взаимодействия с металлическим адсорбентом и природы совместно адсорбированных анионов галогенов. Установлено удовлетворительное согласие рассчитанных и экспериментальных значений линий КР колебаний адсорбированных кластеров Ag.

1028. Roy C., Furtak T.E. / **The origin of the potential dependence of the SERSpc of chloride on silver.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1986, v. 129, № 5, P. 501–504.

Природа зависимости УПКР хлора на Ag от потенциала.

В электрохимической ячейке исследована зависимость интенсивности и сдвига частоты КР, в УПКР, хлора на Ag от электростатического потенциала поверхности в интервале от –0,3 до +0,4 В. Показано, что эффект Штарка и возмущение химической связи играют относительно небольшую роль в зависимости спектра от потенциала. Наибольшее влияние на интенсивность и частоту КРУП оказывает степень покрытия поверхности ионами Cl^- в совокупности с эффектами динамической поляризации. Сообщено также об обнаружении двух форм адсорбции Cl^- на поверхности Ag.

1029. Roy C., Furtak T.E. / **Evidence for Ag cluster vibrations in enhanced Raman scattering from the Ag/electrolyte interface.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1986, v. 124, № 4, P. 299–303.

Свидетельство колебаний кластеров Ag в УПКР на границе раздела Ag/электролит.

Получены спектры УПКР (60–300 cm^{-1}) поверхностных комплексов, образованных на Ag-электродах в водных растворах электролитов с ионами Cl^- . Обсуждена зависимость интенсивности полос КР от величины потенциала поверхности электрода и последовательности циклов окисления–восстановления поверхности адсорбента. Предположено, что зарегистрированные полосы КР принадлежат колебаниям малых кластеров Ag, стабилизированных на центрах адсорбции подложки. Выполнен расчет нормальных колебаний кластеров для модельной пирамидальной структуры Ag_4^+ . Сделан вывод о возможном вкладе рассеяния от изученных кластеров в интенсивность адсорбированных молекул при сложном составе адсорбера.

1030. Rubim J.C., Sala O. / **The contribution of charge transfer excitation to the SERS effect on copper electrodes.** // *J. Mol. Struct.*, 1986, v. 145, № 1–2, P. 157–172.

Вклад возбуждения с переносом заряда в эффект УПКР на Cu-электродах.

Сопоставлены спектры флуоресценции (СФ) электрохимически генерируемых комплексов. $(\text{Км}) [\text{Cu} (+) \text{LX}]_4$ ($\text{L} = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ (1), 4-метилпиридин (2), 4-цианопиридин (3); $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) со спектрами УПКР (1), (2) и (3) на Cu-Э в 0,1 М КХ + 0,06 МЛ. Энергия максимума поглощения многослойных пленок Км с (1) на Cu-Э при $E = 0,0$ В (насыщ.к.э.) в зависимости от L при $\text{X} = \text{I}$ – в ряду (3) < (1) < (2). Сделан вывод, что X изменяют положение t_2 -уровня Cu(t), а изменение основности L влияет как на t_2 -уровень Cu(t), так и на π^* -орбиталь L. Интенсивность I СФ (1) на Cu-Э падает, а I УПКР (1) растет с уменьшением E в потенцио-динамическом режиме при $E \leq -0,5$ В. Е пика I линий 1010 cm^{-1} в УПКР (1) растет в ряду $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$. УПКР в 0,1 М KI и спектры нормального КР Км с (1), (2) и (3) при $\text{X} = \text{I}$ почти идентичны, хотя в УПКР (3) на Cu-Э имеется новая линия около 2135 cm^{-1} , I которой падает, а частота растет с E при $-0,6 \geq E \geq -1,2$ В. Сделан вывод, что УПКР связаны с возникновением РКР при возбуждении перехода с переносом заряда с Cu-адатома на π^* -орбиталь L.

Исследованы спектры флуоресценции комплексов $[\text{Cu} (1) \text{LX}]_4$ где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{S}$ и $\text{L} = 4\text{-метилпиридин}, \text{пиридин}$ и 4-цианопиридин и спектры УПКР соединений L, адсорбированных на медных электродах в электрохимической ячейке. Обсужден процесс возбуждения с переносом заряда (ПЗ) в комплексах Cu (1) и его связь с процессом ПЗ в явлении УПКР в системах медных электрод-адсорбирования молекул L.

1031. Sato H., Kawasaki M., Kasatani K., Kawai E., Suzuki H. / Competitive adsorption of 2- and 4-methylpyridine and pyridine on a polycrystalline Ag electrode as studies by SERS. // *Chem. Phys. Lett.*, 1986, v. 123, № 4, P. 355–358.
Исследование конкурирующей адсорбции 2- и 4-метилпиридина и пиридина на поликристаллическом Ag-электроде с помощью УПКР.

В предположении, что интенсивности j линий в спектрах УПКР Ag-Э в р-рах $0,1 \text{ M KCl} + x\text{M}2\text{-C}_5\text{H}_4\text{NCH}_3$ (1) (или $y\text{M}4\text{-C}_5\text{H}_4\text{NCH}_3$) (2) + $z\text{M C}_5\text{H}_5\text{N}$ (3) ($x + z = 0,05$ и $y + z = 0,05$) пропорциональны заполнениям Пв (1) (θ_1), (2) (θ_2) и (3) (θ_3) получены зависимости $\theta_1/(\theta_1 + \theta_3) \cdot x/(x + z)$ и $\theta_2/(\theta_2 + \theta_3) \cdot y/(y + z)$ при $E = -0,4 \text{--} -0,7 \text{ В}$ (насыщ. к.э.). Адсорбция (A_{Δ}) (1) слабее, чем A_{Δ} (3), при всех E , Ag (2) прочнее, чем Ag (3), при $E < -0,5 \text{ В}$. Сделан вывод, что j УПКР зависит как от электро-недонорных свойств молекул, так и от стер. фактора.

1032. Seki H. / Raman spectra of molecules considered to be surface enhanced. // *J. Electron Spectr. and Relat. Phenom.*, 1986, *Vibr. Surfaces* 1985. *Proc. 5 Int. Conf., Bowness-on-Windermere*. 15–19 Sept., 1985. Pt B, P. 289–310.
Спектры КР молекул, усиленные поверхностью.

Обзор работ по исследованию УПКР адсорбированных молекул, ионов и комплексов по состоянию на середину 1985г. Табулированы спектры КР адсорбера (А) на поверхностях электродов различного состава и спектры КР (А), осажденных из водных и не водных растворов электролитов. Выделены работы, посвященные изучению физического механизма УПКР, обусловленного возбуждением плазмонных колебаний подложки и (или) образованию химических комплексов в системе «адсорбент-адсорбер». Отмечено, что после 1982г. Выполнены работы по ИК-спектроскопии отражения-поглощения и спектроскопии КР субмонослойных (А).

1033. Sheng R.S., Zhu L., Morris M.D. / Sedimentation classification of silver colloids for SERS. // *Anal. Chem.*, 1986, v. 58, № 6, P. 1116–1119.

Классификация осаждения коллоидных частиц Ag для УПКР.

Исследованы спектры УПКР ($700\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$) молекул кристаллического фиолетового (КФ), адсорбированных из водного раствора на поверхности коллоидных частиц Ag различного размера, при возбуждении набором линий излучения аргонового и He-Ne-лазеров. Описана процедура приготовления частиц адсорбента методом восстановления ионов Ag цитратными и борогидридными анионами, а также разделения частиц Ag по размерам при их осаждении из раствора. Установлено, что интенсивность линий КР адсорбера зависит от размеров частиц адсорбента. Минимальная концентрация молекул КФ, которая может быть зарегистрирована методом УПКР при оптимальных размерах частиц Ag, составляет $3 \cdot 10^{-11} \text{ М}$. Восстановление водного р-ра AgNO_3 (концентрация $\approx 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) NaBH_4 или $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ с последующим осаждением через определенные промежутки времени образовавшихся коллоидных частиц Ag (КЧС) на стеклянную подложку применено для приготовления КЧС заданных размеров. Показано, что они вызывают усиление интенсивности линий КР адсорбированного на них кристаллического фиолетового (1) в характерное для каждого размера частиц число раз. Осаждение на стекло КЧС хорошо сохраняются в течении нескольких недель. Это существенно облегчает выбор оптимальных условий регистрации спектров КР адсорбированных на них молекул. Предел обнаружения (1) на КЧС составляет $3 \cdot 10^{-11} \text{ М}$. Таким образом, метод УПКР можно с успехом применять для обнаружения малых примесей в растворах. Отмечено, что восстановление AgNO_3 с помощью $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ дает более однородные гидрозолы.

1034. Shin L.B., Williams R.W. / Raman spectroscopic determination of solubilization equilibria in surfactant solution. // *Phys. Chem.* 1986, v. 90, № 8, P. 1615–1620.

Определение методом КР солюбилизационного равновесия в растворах поверхностно-активных веществ.

Предположен метод определения коэффициента распределения (К) в-в между водной мицеллярной фазами основанный на анализе их спектров КР. Установлено, что спектры КР многих в-в при включении в мицеллы претерпевают изменения и отличаются от их спектров в водной фазе. Этот метод использован для оценки (К) бензилового спирта в водных растворах додецилсульфата натрия.

1035. Siiman O., Hsu W.P. / SERS enhancements and excitation profiles for 3,5-pyridinedicarboxylate and dabsyl aspartate on colloidal gold. // *Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1986, Pt1, v. 82, № 3, P. 851–867.

Увеличение интенсивности и профили возбуждения линий в спектрах УПКР 3,5-пиридиндикарбоксилата и дабсиласпартата на коллоидных частицах Au.

Получены спектры УПКР ($800\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$) 3,5-пиридиндикарбоксилата (1) и дабсиласпартата (2), адсорбированных на поверхности коллоидных частиц Au в водном и этанольном растворах, соответственно, при возбуждении лазерными линиями в диапазоне $457,9\text{--}676,4 \text{ нм}$. Построены профили возбуждения линий КР адсорбера. Пока-

зано, что максимальное увеличение интенсивности КР (1) при адсорбции составляет $1,4 \cdot 10^5$ при возбуждении КР в длинноволновой области, а для (2) рано 10^2 – 10^3 при возбуждении в области 590 нм. Обсуждено влияние кислотности раствора и конкурирующего заполнения центров подложки при одновременной адсорбции (1), (2) и поливинилпирролидона на интенсивность линий КР.

1036. Simic G.B. / **Spectroscopic and electrochemical studies of transition-metal tetrasulfonated phthalocyanines: 7. A correlation between SERS and photography.** // *J. Phys. Chem.* 1986, v. 90, № 17, P. 3863–3865.

1037. Smulevich C., Feis A. / **Surface-enhanced resonance Raman spectra of adriamycin 11-deoxycarminomycin their model chromophores, and their complexes with DNA.** // *J. Phys. Chem.*, 1986, v. 90, № 23, P. 6388–6392.

Спектры УПРКР адриамицина, -дезоксикарминомицина их модельных хромофоров и их комплексов с ДНК. Получены спектры УПРКР (200 – 1700 см $^{-1}$) молекул адриамицина, 11-дезоксикарминомицина, их модельных хромофоров и комплексов с ДНК, адсорбированных на частицах золя Ag, при возбуждении лазерной линией 457,9 нм. Проведен анализ колебательных спектров адсорбера с учетом изменения равновесной конфигурации исходных молекул при адсорбции. Установлено, что молекулы адсорбера локализованы на поверхности посредством хромоформных групп C = O...H-O. Предположено, что изменение интенсивности линий КР комплексов исходных молекул с ДНК при адсорбции связано с различием параметров равновесных конфигураций комплексов в основном и электронно-возбужденном состояниях. Получены спектры УПРКР адриамицина (1), 11-дезоксикарминомицина (2), их модельных хромофоров-1,8 и 1,4-дигидроксиантроханонов (3), (4) соответственно и комплексов (1) и (2) с тимусной ДНК. Все адсорбировали на золях Ag. ПУР спектры (3) и (4) хорошо соответствуют полученным автоматически ранее спектрам в растворе, но более информативны благодаря комплексному тушению флуоресценции (наблюдаемые небольшие отличия связаны с взаимодействием OH...O = C группы (3) или (4) с поверхностью). На основе металлических данных по ИК КР- и флуоресцентным спектрам Н-алканов и с учетом C_{2v} симметрии сделано отнесение всех полос в спектрах УПРКР (3) и (4), которое, в свою очередь, использовано для отнесения полос в спектрах УПРКР (1) и (2). Изменения интенсивных полос в спектрах (1) и (2) при связывании с ДНК объясняются изменением нормальных координат и их равновесных положений при переходе от основных к возбужденным состояниям, отражающим взаимодействие в возбужденном состоянии между п.н. ДНК и двумя центральными кольцами (1) и (2) (и их C = O и C-OH заместителями). Сделан вывод о более слабом связывании (2) с ДНК по сравнению с (1).

1038. Suh J.S., Moskovits M. / **SERS of amino acids and nucleotide bases adsorbed on silver.** // *Am. Chem. Soc.*, 1986, v. 108, № 16, P. 4711–4718.

Спектроскопия УПРКР аминокислот и оснований нуклеотидов, адсорбированных на Ag.

Изучены спектры КР (λ 514,5 нм) глицина (1), α -аланина (2), β -аланина (3), 6-аминокапроновой (4), о-аминобензойной (5) и м-аминобензойной (6) кислот, аденина (7), цитозина (8), урацила (9) и ряда их дейтеропроизводных, адсорбированных из растворов в H $_2$ O или D $_2$ O на частицах коллоидного Ag. Анализ спектров и сравнение со спектрами соответствующих растворов позволили установить характер связей, образуемых (1)–(9) с Ag, и определить конформацию молекул (1)–(9) и их ориентацию на Пв Ag. Показано, что алифатические аминокислоты связываются с Ag через амино-карбоксилатные группы. Отмечена зависимость конформации молекул (6) от pH раствора.

1039. Tadayoni M.A., Gao P., Weaver M.J. / **Application of SERS to mechanistic electrochemistry. Oxidation of iodide at gold electrodes.** // *Electroanal. Chem.* 1986, v. 198, № 1, P. 125–136.

Применение спектроскопии УПРКР для изучения механизмов в электрохимии. Окисление иодид-ионов на Au-электродах.

Методом УПРКР в комбинации с вольтамперометрией на вращающемся дисковом-Э из золота изучено электроокисление иодид-ионов в водном растворе. В спектре УПРКР идентифицированы полосы (123 – 158 см $^{-1}$), приписанные колебаниям адсорбированных на Э иодид-ионов. Из анализа интенсивности полос ряда других низкочастотных колебаний и их зависимости от потенциала сделан вывод, что иодид-ионы образуют адсорбированный и электронеактивный слой на поверхности золота. Предположен механизм электроокисления иодид-ионов.

1040. Takahashi M., Sakai Y., Fujita M., Ito M. / **SERS of guinoxaline adsorbed at silver surfaces. Evidence for the types of orientation.** // *Surface Sci.*, 1986, v. 176, № 1–2, P. 351–366.

УПРКР хиноксалина, адсорбированного на Ag поверхностях. Свидетельство двух типов ориентации.

Обнаружено, что вид спектров УПРКР хиноксалина, адсорбированного на частицах коллоидного Ag зависят как от концентрации адмолекул, так и от степени агрегации частиц. Определено влияние каждого из факторов и

высказано предположение, что адмолекулы связаны с поверхностью через неподеленную электронную пару атома N и ориентированы в зависимости от их концентрации либо в плоскости поверхности, либо нормально к ней. Предположение подтверждается временной эволюцией интенсивностей групп линий КР характеризующих разные типы ориентации хиноксалина и спектральной картиной линий в оберточной области.

1041. Takenaka T., Isono N., Umtmura J., Shimomura M., Kuniteke T. / *Polarized UV resonance Raman and absorption spectra of monolayers at the aqueous solution-carbon tetrachloride interface.* // *Chem Phys. Lett.*, 1986, v. 128, №5–6, P. 551–554.

Поляризованные спектры УФ РКР и спектры поглощения монослоев, адсорбированных на границе раздела CCl_4 и H_2O .

Получены электронные спектры поглощения (250–500 нм) монослоев одноцепочечных амфифилов аммония (1), содержащих молекулы азобензола и адсорбированных в форме геля на поверхности раздела CCl_4 и H_2O , а также поляризованные спектры РКР $1(1000\text{--}1500\text{ см}^{-1})$ при возбуждении рассеяния лазерной линией 350,7 нм. Сопоставлены спектры 1 в монослое и в водном растворе. Обсуждена зависимость интенсивности и состояния поляризации электронных полос от концентрации 1 в растворе. Показано, что при малых конц 1 молекулы в располагаются свободно тогда как при конц 10^{-5} М монослой адсорбера приобретают жидкокристаллическую структуру.

1042. Thierry D., Leygraf C. / *Enhanced Raman scattering of 1, 2, 4-triazole and imidazole adsorbed on microlithographically prepared copper surfaces.* // *Electrochem. Soc.* 1986, v. 133, № 11, P. 2236–2239.

1043. Tsukamoto I., Machida K. / *Intensity measurement of resonance Raman spectra of adsorbed dyes by the divided disc method.* // *J. Raman Spectr.*, 1986, v. 17, № 2, P. 199–202.

Измерения интенсивности линий в спектрах РКР адсорбированных красителей методом разделенного диска.

Получены спектры РКР ($900\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул кристаллического фиолетового (КФ) и метилового оранжевого (МО), адсорбированных из водного раствора на поверхности силикагеля, при возбуждении лазерными линиями 488,0 и 514,5 нм. Установлено подобие спектра КР адсорбированных молекул КФ и УПКР этих молекул на Ag-электроде, тогда как спектр КР адсорбированного МО идентичен спектру протонированного кристаллического МО, осажденного из кислого раствора. Показано, что молекулы МО при адсорбции стабилизируются в азониевой форме. Интенсивность линий КР валентных колебаний связи C–C молекул МО при адсорбции увеличивается в ~50 и 100 раз при возбуждении в области 488,0 и 514,5 нм соответственно.

1044. Tuschel D.D., Pemberton J.E., Cook J.E. / *SERS and SEM of roughened silver electrode surfaces formed by controlled oxidation-reduction in aqueous chloride media.* // *Langmuir*, 1986, v. 2, № 4, P. 380–388.

1045. Uphaus R.A., Cotton T.M., Mobius D. / *SERRSp of synthetic dyes and photosynthetic pigments in monolayer and multilayer assemblies.* // *Thin Solid Films*, 1986, v. 132, P. 173–184.

Спектроскопия УПКР синтетических красителей фотосинтетических пигментов в моно и полислоевых ансамблях.

Изучены резонансные спектры КР ($\lambda = 457,9\text{--}514,5\text{ нм}$) смешанных монослоев перхлоратов 3, 3-диоктадецилбензоксазол триметинциана(1), 3,3-диоктадецилбензоксазол триметинцианина(2), 3,3-диоктадецилбензоксазол-нометонцианина(3), 1-метил-1-октадецил-2-2-цианина(4), хлорофилла а(5), бактериохлорофилла а(6) и бактериофеофитина (7) с метиларахидатом (или метилстеаратом) и арахидоновой кислотой, перенесенных методом Ленгмюра–Блоджетт с Пв воды на стеклянные пластинки покрытые островками пленками Ag, толщиной 50 Å. Наблюдали усиление Пв Ag линий в спектрах КР с (1)–(7) в $10^4\text{--}10^5$ раз. При этом происходит эффект тушения люминесценции. При «удалении» смещения монослоев от Пв Ag на расстоянии 50 Å за счет предварительного нанесения монослоев арахидоновой кислоты, коэффициент усиления уменьшился в 2 раза. Это свидетельствует о преимущественном вкладе электромагнитного механизма в усиление линий КР.

1046. Van Duyne R.P., Altkorn R.I., Haller K.L. / *Surface Raman spectroscopy as an in-situ probe of laser microchemical processes.* // *IEEE Circuits and Devices Mag.*, 1986, v 2, № 1, P. 61–65.

Спектроскопия УПКР как метод исследования лазерных микрохимических процессов in situ.

Обзор работ по исследованию химических реакций на поверхности твердых тел методом УПКР. Рассмотрены физические основы метода УПКР. Отмечена перспективность использования микроскопической техники для возбуждения и регистрации спектров УПКР. Изучен процесс фото-термического разложения комплексов 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-гептафтор-2, 2-диметил-3, 5 октандионата с атомами Ag на поверхности металлического Ag в пучке

излучения Ar-лазера (514,5 нм) с регистрацией спектров УПКР продуктов разложения. Показано, что метод может быть использован для анализа микроструктуры металлических поверхностей и пленок, а также содержания аморфного углерода на поверхности твердых тел.

1047. Van Duyne R.P., Haller K.L., Altkorn R.I. / **Spatially resolved SERS: Feasibility, intensity dependence on sampling area and attomole mass sensitivity.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1986, v. 126, № 2, P. 190–196.

Спектроскопия УПКР с пространственным разрешением: возможности, зависимости интенсивности от площади пробы и массовая чувствительность на уровне аттомоля.

Приведено описание микрозондовой лазерной системы, позволяющей регистрировать спектры УПКР адсорбента на Пв электрода, помещенного в электрохимическую ячейку. Использовали излучение Kr^{+} -лазера с длиной волны 647,1 нм. Модуляцию лазерного пучка осуществляли при помощи акустооптического устройства. Рассеянный свет собирался и передавался через волоконную оптику на двойной монохроматор. Электрохимическую ячейку устанавливали на платформу металлургического микроскопа. Управление системой, операции сбора, хранения, обработки и построения спектров проводили при помощи микрокомпьютерной системы (Data General Novall/apple). Эксперименты с модельной системой пиридин/Ag показали, в соответствии с теорией, независимость интенсивности КР-сигнала от облучаемой площади. Минимальный диаметр лазерного пучка составлял 1,4 мкм. Получен предел определения пиридина 10^5 молекул, что соответствует его определению на уровне аттомоля (10^{-18} моль). С использованием микроскопической техники получены спектры УПКР ($100\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, адсорбированных на поверхности Ag-электродов при линейном размере образца ~ 1 мкм. Показано, что интенсивность линий КР не зависит от площади образца при плотности мощности возбуждающего излучения $\sim 200\text{ кВт/см}^2$. Сопоставлены интенсивности линий КР адсорбента при различных потенциалах подложки. Показано, что использованная методика УПКР с пространственным разрешением позволяет зарегистрировать сигнал от $\sim 10^5$ молекул адсорбента, что эквивалентно чувствительности спектрометра $\sim 0,17 \cdot 10^{-18}\text{ М}$.

1048. Vo-Dinh T., Meier M., Wokaun A. / **SERS with silver particles on stochastic-post substrates.** // *Anal. Chim. Acta*, 1986, № 181, P. 139–148.

Спектроскопия УПКР с использованием субстрата в виде Ag-частиц, лежащих на случайно расположенных островах.

Предложен новый существенно более эффективный (по сравнению с известными) субстрат, позволяющий получить спектры УПКР. Для приготовления субстрата кварцевую пластину подвергают ионному травлению в плазме трифторметана и прокаливают ($950\text{ }^{\circ}\text{C}$, 45 мин). Маску для травления получают испарением Ag на Пв кварца в виде слоя 5 нм. Далее субстрат импульсно прокаливают в течение 20 ч ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$). При этом Ag слой собирается в маленькие случайно расположенные глобулы, обрабатывают маску для травления трифторметановой плазмой. После химической очистки и удаления Ag образуются маленькие островки SiO_2 , на которые в вакууме испаряют Ag ($1,5\text{ нм/с}$), на полученный субстрат наносят каплю раствора пробы, образуя хемосорбированный монослой (избыток раствора сдувают потоком N_2). КР возбуждают Ag^{+} лазером или лазером на красителях. Необходимое условие усиления КР – высокая плотность распределения островков и их иглообразная форма. Приведены КР-спектры 7, 8-бензохинолина, фенантрена, коронена в интервале $300\text{--}1800\text{ см}^{-1}$. Сигнал УПКР достигает максимума при толщине Ag- частиц, равной 100 нм. Оптимальный угол направления испарения Ag с нормалью к Пв равен 55° . Метод УПКР отличается высокой селективностью.

1049. Wall K.F., Chang R.K. / **J_2 -vapor notch filter with optical multichannel detection of low-frequency-shift inelastic scattering from SERS active electrodes.** // *Opt. Lett.*, 1986, v. 11, № 8, P. 493–495.

Использование фильтра на парах J_2 оптическом многоканальном детектировании неупругого рассеяния света с малым сдвигом частоты от электродов активных в УПКР.

Для исследования неупругого рассеяния света от Ag электрода, активного в УПКР, применен оптический, многоканальный приемник на базе фотодиодной линейки. Регистрировалась одновременно стоковая и антистоковая области спектра (от $+60$ до -60). Привязка длины волны возбуждающего света ($\sim 514,5\text{ нм}$) к полосе поглощения паров I_2 и использование последнего в качестве фильтра рассеянного излучения позволили надежно (84 дБ) дискриминировать линию упругого рассеяния и исследовать область малых частотных сдвигов. Минимальный сдвиг ($0,5\text{ см}^{-1}$) ограничен разрешением диодной линейки. Сравнением со спектром поглощения фильтра и измерение величины ослабления упругого рассеяния показали, что наблюдаемая спектральная картина не является следствием рэлеевского рассеяния,

а связана с неупругим рассеянием от шероховатого электрода. Последнее состоит из дискретных компонентов и интенсивного континуума, который отнесен к рекомбинационной люминесценции электрон-дырочных пар.

1050. Wall K.F., Chang R.K. / Separation of the low-frequency mode from the inelastic continuum scattering of a SERS active electrode. // *Chem. Phys. Lett.* 1986, v. 129, № 2, P. 144–148.

1051. Wall K.F., Temperini M.L.A., Chang R.K. / Potential-dependent measurements of the low-frequency mode, the inelastic continuum, elastic scattering, and SERS from a Ag electrode. // *Chem. Phys. Lett.* 1986, v. 129, № 3, P. 253–257.

1052. Wokaun A., Baiker A. / Potential of SERS for catalytic research. // *Chimia*, 1986, v. 40, № 1, P. 2–11.

Потенциал УПКР в катализе.

Описан механизм эффекта усиления сигнала от специально приготовленной металлической Пв в СКР, позволяющий использовать метод для исследования адсорбции и поверхностных реакций органических молекул на металлах. Исследована адсорбция м-толуидина и пиперидина на Cu. Обсужден механизм реакции аминирования спиртов на Cu-катализаторе. Предполагено, что причиной дезактивации катализатора является образование Cu_3N . Рассмотрены перспективы развития метода спектроскопии КР с поверхностным усилением сигнала.

1053. Wolkow R.A., Moskovits M. / Benzene adsorbed on silver: an electron energy loss and surface-enhanced Raman study. // *Chem. Phys.* 1986, v. 84, № 9, P. 5196–5199.

Адсорбция бензола на Ag: изучение с помощью спектроскопии энергетических потерь электронов и УПКР.

С помощью СЭПЭ и спектроскопии УПКР света, исследована адсорбция C_6H_6 на Пв пленок Ag, полученных напылением при температурах 60–300 °K. Вид колебательных спектров и его зависимость от заполнения Пв существенно определяется температурой приготовления Пв. Предполагается, что это не связано с эффектом переориентации в отличие от случая адсорбции пиридина на Пв Ag (3). Сделан вывод, что температура приготовления Пв оказывает влияние на степень ее шероховатости Пв, приготовленная при низких температурах характеризуется сильной шероховатостью и одним типом состояний, тогда как для более гладкой Пв, полученной при высоких температурах, характерны 2 типа состояний. Изучены изменения линий УПКР ($300\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) молекул бензола в процессе их адсорбции на пленке Ag, осажденной из газовой фазы при сверхвысоком ($\sim 1\cdot 10^{-11}$ мм.рт.ст.) вакууме. Получены спектры потерь энергии электронного пучка ($0\text{--}3500\text{ см}^{-1}$) в системе «адсорбент-адсорбер» при температурах 60–300 °K. Установлено, что распределение интенсивностей линий КР в спектре адсорбера зависит от типа преимущественно заполняемых центров подложки при заданной температуре. Сделан вывод о существенном различии морфологии поверхности адсорбента при высоких и низких температурах, которая определяет ориентационную упорядоченность и интенсивность линий КР адсорбера.

1054. Wu J.A., Metiu H., Kirtman B. / Cluster-model calculation of Raman intensity for vibration of CO adsorbed on copper. // *Surface Sci.*, 1986, v. 177, № 1, P. 101–113.

Расчет, в рамках кластерной модели, интенсивности КР молекулы СО, адсорбированной на Cu.

1055. Yamada H., Nagata H., Kishibe K. / Surface resonance Raman spectra of dyes adsorbed on metals. // *J. Phys. Chem.*, 1986, v. 90, № 5, P. 818–823.

Спектры РКР красителей, адсорбированных на поверхности металлов.

Изучены спектры РКР ($\lambda 488,0\text{--}628,0\text{ нм}$) бриллиантового красного (1), бенгальского розового (2), метиленового синего (3) и нильского голубого (4), адсорбированных из водных растворов (концентрация $10^{-5}\text{--}10^{-3}\text{ М}$) на Пв напыленных в вакууме $\sim 10^{-5}$ Торр тонких островковых Пв Ag. Исследована зависимость интенсивности линий в спектрах от толщины Пв и степени покрытия Пв красителем. Показано, что интенсивность достигает максимума в том случае, когда максимум полосы поглощения красителя совпадает с максимумом полосы поглощения Пв, при этом они сравнимы с интенсивностью линий в усиленном Пв Ag спектре КР пиридина. $A_{\text{Д}}$ приводит к стабилизации внутримолекулярных резонансов молекул (1)–(4) и тушению Ам. Сравнение спектров (2), адсорбированных на Пв Пв Ag, Ni, ZnO и стекла указывает на более сильное проявление хемосорбции на Пв Ag. Рассмотрен вопрос о вкладе электромагнитного механизма в усиление КР линий на Пв Ag. Получены спектры УПКР ($100\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) молекул метиленового голубого, нильского голубого, бенгальского розового и бриллиантового красного, адсорбированных на островковых пленках Ag, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Сопоставлены спектры КР молекул адсорбированных красителей и их водных растворов. Обсуждены вариации интенсивности линий КР адсорбера при изменении толщины слоя адсорбента и концентрации молекул красителей на подложке. Установлено, что максимальная интенсивность линий КР адсорбера соответствует совпадению максимумов полос электронного

поглощения красителей и пленок Ag. Сделан вывод, что увеличение интенсивности КР молекул красителя при их адсорбции не связано с переносом заряда в системе «адсорбент-адсорбер».

1056. Yamada H., Nagata H., Teranishi H. / **SERS of cyclohexene and pyridine adsorbed on Ag colloids.** // *J. Phys. Chem.*, 1986, v. 90, № 11, P. 2384–2388.

УПКР циклогексена и пиридина, адсорбированных на коллоидном Ag.

Изучены спектры КР циклогексена (1) и пиридина, адсорбированных из водных растворов (концентрация $\approx 0,05$ М) на частицах золя Ag. Наблюдали УПКР. Кроме того, в спектре (1) происходило сильное понижение частоты валентных колебаний связи $C=C$ (1655 см^{-1} для раствора до 1482 и 1560 см^{-1} на Пв Ag). По-видимому, (1), адсорбируется в двух формах, а понижение частоты валентных колебаний $C=C$ свидетельствует о взаимодействии (1) с Ag с переносом заряда (в комплексе (1)-Ag частоты соответствующих линий равны 1568 и 1650 см^{-1}). Таким образом, химический механизм вносит основной вклад в усиление КР. Определенную роль играет также образование агрегатов частиц Ag. Контур возбуждения линии КР $\approx 1482\text{ см}^{-1}$ (1) ($\lambda = 457,9\text{--}600,0\text{ нм}$), имеет тах при $\lambda = 520\text{ нм}$, хотя в электронном спектре поглощения полоса в видимой области отсутствует. Отмечено, что усиление линии КР адсорбированной H_2O ($\approx 3400\text{ см}^{-1}$) невелико.

1057. Yoshikawa M., Nakashima S., Mitsuishi A. / **Raman spectra of thin TCNQ films deposited on silver films.** // *J. Raman Spectr.*, 1986, v. 17, № 4, P. 369–371.

Спектры КР тонких пленок тетрацианхинодимера, осажденных на Ag-пленках.

Исследована зависимость спектров КР пленок ТЦХ, осажденных в вакууме на тонких пленках Ag, от толщины слоя ТЦХ. Увеличение толщины слоя ТЦХ приводит к появлению линий КР, характерных для этого в-ва и усилением в 10^2 раз из-за близости поверхности Ag по сравнению со спектрами КР пленки на стекле. Констатируется совпадение модифицированных спектров КР с соответствующими спектрами α , α -дициан- π -толуилицианида ($\Delta\text{ЦТЦ}^-$) –продукта окисления ТЦХ^{2-} , делается вывод, что тонкий слой ТЦХ ($20\text{ \AA}$), прилегающий к Ag, трансформируется в $\Delta\text{ЦТЦ}^-$ при участии Ag как катализатора.

1058. Zhang C., Zhang G., Jiang P. / **Surface-enhanced Raman spectra of O-phenanthroline, 2,2'-bipyridine and their complex ions adsorbed on silver colloid.** // *Acta Opt. Sin.*, Гуансюэ сюэбао, 1986, v. 6, № 4, P. 298–306.

Спектры УПКР о-фенантролина, 2,2'-бипиридина и комплексных ионов с их участием, адсорбированных на частицах коллоидного Ag.

Изучены спектры КР (λ 488,0; 514,5; 632,8) о-фенантролина, [o-phen] (1), 2,2'-дипиридина [Bpy] (2), $[\text{Fe}(\text{Bpy})_3]^{2+}$ (3) и $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$ (4) адсорбированных из водных растворов на частицах коллоидного Ag. Наблюдали усиление интенсивности линий КР (1)–(4) Пв Ag, анализ электронных спектров поглощения растворов (1)–(4) и результатов электронно-микроскопических исследований гидрозолей Ag указывает на определяющую роль плазменных резонансов и образование агрегатов частиц Ag при УПКР адсорбированных (1)–(4). Показано, что линии при $\approx 200\text{ см}^{-1}$ в спектрах КР адсорбированных (1)–(4) относятся к валентным колебаниям связей. Изучены спектры УПКР ($100\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) о-фенантролина (1), 2,2'-дипиридина (2) и комплексов (1) и (2), адсорбированных из водного раствора на поверхности коллоидных частиц Ag, при возбуждении лазерными линиями 514,5 и 632,8 нм. Получены электронные спектры поглощения и выполнен электронографический анализ адсорбера. Сопоставлены спектры КР кристаллических (2) и адсорбированных молекул (2). Идентифицированы линии колебаний (1) и (2) в составе их адсорбированных комплексов. Линия КР 200 см^{-1} приписана валентным колебаниям связи N-Ag. Установлено применение интенсивности линий КР адсорбера при вариации относительного содержания (1) и (2) в составе адсорбированных комплексов.

1059. Агеев Л.А., Блоха В.Б., Милославский В.К. / **О конкуренции волноводных мод при формировании фотоиндуцированных периодических структур в пленках AgCl-Ag на диэлектриках.** // *Оптика и спектроскопия*, 1987, 62, № 3, P. 681–685.

Методом малоугловой дифракции исследована эволюция структуры поверхностных слоев, формируемых лазерным излучением на пленке AgCl-Ag, нанесенной на стеклянную подложку, по мере роста экспозиции. Показана перспективность предлагаемой методики.

1060. Акимов И.А., Баранов А.В., Будков В.М., Петров В.И., Сулабе Е.А. / **Влияние формы и агрегации частиц Ag на усиление спектров КР и второй гармоники.** // *Опт. и спектр.*, 1987, т. 63, № 6, P. 1276–1279.

Получены спектры УПКР красителя-сенситизатора эмульсии в системе с вытянутыми частицами, в то время как для изолированных сфер спектр КР зарегистрировать не удалось. Агрегация частиц Ag привела к резкому

возрастанию интенсивности КР и генерации второй гармоники. Результаты обсуждаются с точки зрения электро-динамического механизма.

- 1061. Акципетров О.А., Мишина Е.Д., Мурзина Е.В., Петухов А.В., Петухова А.А. / Механизм фотоактивации и закон Бунзена-Роско в УПКР и гигантской второй гармонике. // Письма в ЖЭТФ, 1987, т. 45, № 49, Р. 407–410.**

Экспериментально установлен механизм явления фото-активации гигантских нелинейно-оптических процессов на шероховатой поверхности Ag. Показано, что фотоактивация гигантской второй гармоники подчиняется закону Бунзена-Роско.

- 1062. Алимардонов Э., Гасс А.Н., Капуста О.И., Климин С.А. / УПКР света этана, адсорбированного на Ag. // Поверхность: Физ. Хим. Мех., 1987, № 3, Р. 10–20.**

Исследовано влияние степени заполнения поверхности адсорбером Q, температуры T и времени воздействия лазерного излучения t на спектр УПКР света этаном, адсорбированным на холодно-осажденной (85 К) в сверхвысоком вакууме Пл Ag. В спектре УПКР этана проявляются все колебания, активные в спектрах. КР, а также ряд колебаний, которые активны в ИК-спектрах изолированной молекулы. Обнаружено, что этан адсорбируется тремя различными формами, образовавшимися последовательно одна за другой по мере увеличения Q. При больших Q все три формы сосуществуют на поверхности. Показано, что их можно отождествить с физ-адсорбированной, диссоциативной, с разрывом C = H и некоторой промежуточной формами Ад. Последняя характеризуется сильным взаимодействием C = H связей с металлом, что приводит к снижению частоты валентных колебаний $\nu_{\text{C}=\text{H}} \sim \text{до } 2660 \text{ см}^{-1}$. Ряд линий в спектре по положению и относительной интенсивности совпадают со спектром УПКР этилена. На основании изменений, происходящих в спектре при изменении параметров эксперимента Q, T и t показано, что переход этана в этилен на начальном этапе заполнения поверхности адсорбером фото-стимулирован лазерным излучением ($\lambda = 488 \text{ нм}$), а при больших Q, по-видимому, каталический.

- 1063. Арсеев П.И. / Теория возмущений для функции Грина электромагнитного поля на шероховатой поверхности. // ЖЭТФ, т. 92, № 2, Р. 464–474.**

Построена теория возмущений, основанная на переходе в криволинейную систему координат, в которой поверхность раздела становится плоской. Благодаря такому переходу появляется возможность правильно описать изменение полей на поверхности, что необходимо при исследовании процессов типа поглощения или рассеяния света адсорбированными на поверхности молекулами. В первом порядке по характерному размеру неровностей ξ найдены выражения для интенсивности рассеянного на пленках с неровными границами света. Показано, что в тонких пленках шероховатости приводят к локализации поверхностных поляритонов.

- 1064. Бакулов М.И., Сорокин Ю.М. / Эффект гигантского усиления в резонансном экстремуме концентраций инвертированного плазменного слоя. // Поверхность: Физ. Хим. Мех., 1987, № 12, Р. 10–12.**

Указано на существование механизма увеличения взаимодействия электромагнитных волн с шероховатыми металлическими поверхностями, определяемого статическими характеристиками ансамбля поверхностных неоднородностей. Для активных сред рассмотрен связанный с этим новый эффект из класса аномальных поверхностных явлений-гигантское усиление падающей волны в резонансном экстремуме (или перегибе) концентрации тонкого эквивалентного слоя инвертированной плазмы. Эффект заключается в качественном увеличении уд. энергосъема с активной среды по сравнению с нерезонансным случаем.

- 1065. Бутенко А.В., Шалаев В.М., Штокман М.И. / Гигантские примесные нелинейности в оптике фрактальных кластеров. // ИФ СО АН СССР, Препринт, 1987, № 426-Ф, 29 с.**

- 1066. Гасс А.Н., Капуста О.И. / УПКРС этиленом, адсорбированным на поверхности Ag, кинетика графитизации поверхности. // Поверхность: Физ. Хим. Мех., 1987, № 4, С. 27–32.**

Методом УПКР света прослежена кинетика образования разупорядоченного углеродного слоя с элементами графитной структуры на поверхности холодно-осажденной в сверхвысоком вакууме при 85 К пленки Ag с адсорбированным этиленом при нагреве ее от 85 К до комнатной. Процесс формирования углеродного покрытия начинается при $\sim 160 \text{ К}$ с изменения характера химич. связей этилена с поверхностью. Адсорбционная связь, в которой участвуют π -электроны этилена, переходит в ди- σ -связь. В дальнейшем образуются промежуточные продукты: частично дегидрогенизированные цепочки парафиновых углеводородов, длина и степень разветвления которых увеличивается по мере роста, разупорядоченные углеродные образования, образующиеся в результате дальнейшей дегидрогенизации, в которых сначала наблюдается наличие кратных связей между атомами углерода, а затем элементы графитной структуры.

1067. Гафуров М.М., Косов Ю.В. / КР света ионами, адсорбированными на Pt-электродах в нитратных расплавах. // Тез. докл. 9 Всес. конф. по физ. химии и электрохимии ион. расплавов и тверд. электролитов, Свердловск, 20–22 окт., 1987, Свердловск, 1987, С. 219–220.
Получены спектры УПКР на Ag ионов NO_3^- (I) на Pt-Э в нитратном расплаве. При отрицательном потенциале E интенсивность (Ин) линии I в УПКР, при положительном E появляется линия NO_2 . Ин этой линии в ходе электролиза падает вследствие накопления продукта на поверхности анода и перехода от УПКР к спектрам нормального КР.
1068. Горбатов И.А. / О форме некоторых полос УПКР на металлических подложках. // Физич. электрон. Ташкент, 1987. С. 10–13.
Приведены формулы, связывающие сдвиг частоты гармонического осциллятора. При учете ангармоничности 3-го и 4-го порядков, в предположении об экспоненц. распределении плотности осцилляторов рассчитан аналитический вид суммарного контура и сдвиг его максимума. Сделана попытка объяснить наблюдаемые в ряде экспериментов по УПКР ассим. формы контуров линий КР действием «внутреннего» ангармонизма.
1069. Манюров И.Р., Кузнецов А.М. / Адсорбция поверхностно-активных агентов и молекулярные модели УПКРС. // 9 Всес.науч.-техн. конф. по электрохим. технол., «Гальванотехн»-87, Казань, 22–24 сент., Тез. докл., Казань, 1987, С. 24–25.
Рассматриваются теоретические особенности метода УПКР света, применяемого для изучения состояния поверхности электрода в процессе электро-осаждения. Предложен молек. механизм УПКР, основанный не следующих положениях: 1) в результате хемосорбции происходит гибридизация дискретных электронных уровней молекулы с состоянием непрерывного энергетического спектра металла; 2) электронно-колебательное взаимодействие способно вызвать резонансные переходы между такими гибридизированными состояниями. Показано, что спектры УПКР могут использоваться для получения информации и характере хемосорбции и ориентации молекул на поверхности электрода. На основании предложенной модели рассмотрены эффекты геометрической структуры поверхности, а также роль донорно-акцепторных свойств молекул в образовании поверхностных комплексов.
1070. Разумас В.И., Видугирис Г.А., Кулис Ю.Ю. / УПКР щелочной фосфатазы, пероксидазы из хрена и лактопероксидазы на Ag электродах. // Биофизика, 1987, т. 32, № 6, С. 967–971.
Исследовано УПКР трех ферментов: щелочной фосфатазы, пероксидазы из хрена и лактопероксидазы. Установлено, что интенсивность нормальных колебаний отдельных аминокислот определяется их ориентацией на поверхности и зависит от потенциала электрода. Показано, что щелочная фосфатаза и лактопероксидаза на поверхности электрода комплексуются с ионами Ag.
1071. Раутиан С.Г., Сафонов В.П., Чубаков П.А., Шалаев В.М., Штокман М.И. / Гигантское параметрическое рассеяния света на кластерах Ag. // Письма в ЖЭТФ, 1987, т. 47, № 4, С. 200–203.
1072. Раутиан С.Г., Сафонов В.Г., Чубаков П.А., Шалаев В.М., Штокман М.И. / Гигантское усиление нелинейного рассеяния света при агрегации частиц Ag в кластеры. // ИАиЭ, ИФ СО АН СССР, Препринт, 1987, № 466-Ф, 9 с.
1073. Рыжиков Б.Д., Шихлинская Р.Э. / Усиление люминесценции родамина 6Ж в коллоидном растворе Ag. // Вестн. МГУ Физ., Астроном., 1987, т. 28, № 6, С. 42–46.
Обнаружен эффект усиления Лм. и поглощения родамина 6Ж в водном растворе коллоидного Ag. Исследована зависимость коэффициента усиления от оптических свойств коллоида, длина волны возбуждения и толщина слоя раствора. Проанализирована роль электронных резонансов металлических частиц в механизме усиления.
1074. Шалаев В.М., Штокман М.И. / Оптические свойства фрактальных кластеров (восприимчивость, УПКР на примесях). // ЖЭТФ, 1987, т. 92, № 2, С. 509–521.
1075. Шалаев В.М., Штокман М.И. / Оптические свойства фрактальных кластеров. // Кластеры в газовой фазе., Новосибирск, 1987, С. 126–131.
Теоретически описаны оптические свойства фракталов. Показано их существенное отличие от свойств газов и конденсированных сред. Показано, что на примесных центрах, внедренных во фрактал, должен наблюдаться эффект УПКР. Рассчитанный фактор усиления G_{max} сопоставлен с аналогичной величиной для КР примесной частицы на поверхности сферы (moscovits v. «Rev. Mod. Phys, 1985, 57, 783). Сделан вывод, что полученный результат объясняет непонятный экспериментальный факт максимального усиления КР на агрегированных металлических коллоидах, являющихся фракталами.
1076. Abdulaev N.G., Nabiev I.R., Efremov R.G., Chumanov G.D. / Retinal schiff base position relative to the surfaces of photoreceptor disk. // FEBS Lett., 1987, .213, № 1, С. 113–118.

Расположение шиффового основания ретиналя по отношению к поверхностям фоторецепторного диска. При освещении суспензии фоторецепторных дисков (ФД) светом с λ 500 нм происходит обесцвечивание родопсина. Однако, после суспензирования ФД в гидрозоль Ag обесцвечивание не наблюдалось регистрация осуществлялась с помощью спектроскопии УПКР в течение нескольких часов. В спектрах УПКР протонированных и непротонированных шиффовых оснований, производных родопсина и бактериородопсина обнаружена хорошая корреляция частот колебаний связей C = C с положениями максимума ОП (для ФД γ 1500 см^{-1} ; λ_{max} 500 нм). При адсорбции на Ag-коллоидах полиеновые цепи ретиналя сохраняют 11-цис-конформацию, соответствующую темновой форме пигмента. Амплитуда УПКР-сигнала вывернутых везикул ФД была значительно ниже, а у частично гидролизированных в 3–5 раз выше по сравнению с нативным препаратом ФД. Антитела к С-концу родопсина подавляли сигнал УПКР, а к N-концу не влияло на него. Заключают, что взаимодействие ФД с металлом ограничивается весьма коротким расстоянием ($\sim 5 \text{ \AA}$). Анализ собственных и лит. данных позволил сделать вывод, что альмидиновая связь родопсина локализована на расстоянии 5–10 $\text{\AA}$ от цитоплазм. поверхности мембраны ФД. Обсуждают роль поверхностной локализации хлорофорной группы в мембране.

1077. Abraham M., Tadjeddine A. / **The influence of plasma waves on the dispersion of surface plasmons: experimental evidence.** // *J. Phys. (FR)*, 1987, 48, № 2, P. 267–275.

Влияние плазменных волн на дисперсию поверхностных поляритонов: экспериментальное доказательство. С помощью 2-лучевой установки с переключением р- и s-поляризованного излучения в спектральном диапазоне 1,9–5 эВ, падающего на образец в геометрии Отто, исследовано возбуждение поверхностных плазмонов в системе тонкая пленка Ag толщиной 5 нм-пленка Al толщиной 100 нм-кварцевая подложка. Результаты объясняются в рамках гидродинамической модели электронов проводимости в пленках Ag и Al. Вычисленные и измеренные дисперсионные соотношения и спектры коэффициента отражения указывают на необходимость учета продольных плазменных волн. Обсуждены связанные плазменные волны–поверхностные плазмоны моды, локализованные на границах раздела Ag-воздух и Ag-Al.

1078. Agarwal G.S., Jha S.S., O'Neil S.V. / **Raman line shifts of adsorbed molecules in surface Raman spectroscopy.** // *Phys. Rev. B. Condens. Matter*, 1987, v. 35, № 12, P. 6122–6126.

Сдвиг линий в спектроскопии КР молекул, адсорбированных на поверхности.

На основе двух-осцилляторной модели электромагнитного взаимодействия между молекулой и металлом, описываемым в рамках модели Томаса–Ферми, с учетом пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости металла проведен расчет уширения и сдвигов линий КР молекулами, адсорбированными на поверхности металлических сфер, в зависимости от радиуса сфер и расстояния (d) от молекулы до поверхности. Обсуждаются причины отклонений последней зависимости от классической $1/d^3$. Результаты расчета сдвига линий КР молекулами СО и пиридина на Ag хорошо согласуются с экспериментом.

1079. Ahern A.M., Garrell R.L. / **In situ photoreduced silver nitrate as a substrate for SERS.** // *Anal. Chem.*, 1987, v. 59, № 23, P. 2813–2816.

Фотовосстановление нитрата Ag in situ для получения субстрата в УПКР.

Предложено в водные растворы исследуемых органических веществ вводить AgNO_3 из которого под действием возбуждающего лазерного излучения образуются коллоидные частицы Ag, на поверхности которых адсорбируется органическое вещество, дающие спектры УПКР. На примере водного раствора пиридина (10^{-2}м), цитрата натрия ($2 \cdot 10^{-1}\text{м}$), биотина ($2,4 \cdot 10^{-4}\text{м}$) показана эффективность предложенного приема. Исследовано влияние концентрации AgNO_3 на интенсивность спектра цитрата натрия, сходные результаты получены с AgClO_4 . Рассмотрели некоторые общие проблемы образования фото коллоидов и возможные влияния продуктов окисления.

1080. Akins D.L., Lombardi J.R. / **Excitation wavelength dependence of enhanced Raman bands of aggregated molecules.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1987, v. 135, № 6, P. 495–500.

Зависимость интенсивности линий УПКР агрегированных молекул от длины волны возбуждающего света.

Теоретически рассмотрен вопрос о влиянии диполь-дипольного взаимодействия молекул в агрегатах в растворе и на гладкой поверхности металлов на интенсивность спектров КР молекул. Получена формула, описывающая дисперсию интенсивности КР с учетом только франк-кондоновского члена в выражении для поляризуемости агрегатов молекул, электронные состояния которых представлены как экситонно-колебательные уровни. Показано, что профиль возбуждения КР в области J-полосы агрегатов может дать информацию об

энергии диполь-дипольного взаимодействия молекул в ряде случаев о структуре агрегатов. Рассматривается вопрос о возможности использования профиля возбуждения КР для определения параметров электронных состояний металла.

1081. Alak A.M., Vo-Dinh T. / *SERS of organophosphorus chemical agents.* // *Anal. Chem.*, 1987, v. 59, № 17, P. 2149–2153.

Спектроскопия УПКР химических соединений класса органофосфоров.

Получены спектры УПКР восьми соединений класса органофосфоров, используемых в качестве инсектицидов. Соединения адсорбированы на поверхности покрытых слоем Ag (750 Å) шариков латекса диаметром 100–400 нм на стеклянных и целлюлоидных поверхностях. Показано, что спектры являются характеристичными и приведены таблицы частот линий. Эти обстоятельства позволяют привести быстрый качественный, а в некоторых случаях и количественный анализ токсичных смесей неизвестного состава при общем количестве соединений порядка 30 нт. Обсуждаются преимущества метода Ки в качественном и количественном анализе. Исследовали фосфор органические инсектициды по $P = S$ и $P = O$ связям. Аналитическое определение в 3 мкл 10^{-3} – 10^{-5} М/л на латексе, покрытом Ag $O = 0,364$ мкм $\lambda_{\text{возб.}} = 647,1$

1082. Blatter M.I., Von K.H., Wachter P. / *Observation of the reduction of methylviologen at Ag and β -Zn/P2 electrodes by Raman scattering.* // *J. Phys. Chem.*, 1987, v. 91, № 3, P. 663–668.

Наблюдение восстановления метилвиологена на Ag- и β -Zn/P2-электродах с помощью КР.

Спектры РКР монокаатиона (МК) 1,1-диметил-4,4-бипиридин (I) на гладком Ag-Э в 0,1 М KCl + 1 мМ I наблюдается при $E \leq -0,7$ В (насыщ. к.э.), что согласуется с положением пика электро-восстановления I до МК на вольтамперной кривой (ВАК). На анодированном Ag-Э при $E \leq -0,2$ В наблюдается спектр УПКР I, а также линии УПКР адсорбированного МК I при $E \leq -0,5$ В. Зависимость интенсивности УПКР МК I на β -Zn/P2+ Э от E воспроизводит по форме ВАК освещенного Э.

1083. Bunding L.K.A., McLennan G., Gordon J.G. / *SERS from ethylenediaminetetraacetic acid.* // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1987, v. 91, № 4, P. 305–308.

УПКР этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Исследовано УПКР молекулами натриевой соли ЭДТА, адсорбированными на Ag и медном электродах. На медном электроде сигнала УПКР ЭДТА на обнаружено предположительно вследствие образования растворимого комплекса Cu-ЭДТА. На Ag-электроде вид спектра УПКР зависит от состава электролита: в нитратном он совпадает со спектром КР молекул в растворе, в хлоридном – сильно изменяется. Сравнение со спектрами КР и УПКР родственного соединения тетраметилэтилендиамина показано, что в последнем случае, видимо, имеет место декарбоксилизация ЭДТА.

1084. Cao L., Leng Y., Ling D. / *Studies of SERS effect of pyridine. The influence of silver film thickness.* // Гуансюэ сюэбао, *Acta opt. Sin.*, 1987, v. 7, № 4, P. 356–360.

Изучение УПКР в пиридине. Влияние толщины Ag-пленки.

Исследовано УПКР (200 – 1800 см $^{-1}$) молекулами пиридина, адсорбированными на пленках Ag, при возбуждении излучением Ar $^{+}$ -лазера. Толщина d пленок адсорбента, полученных методом химического осаждения, составляла 0,4–10 мкм. Установлено влияние геометрии поверхности адсорбента на интенсивность КР адсорбированных молекул. Показано, что увеличение интенсивности КР адсорбента зависит от размера поликристаллических частиц адсорбента, расстояние между частицами на поверхности, а также отношения этих величин. Проведен теоретический расчет зависимости интенсивности d пленки. Отмечено, что наблюдаемая интенсивность КР адсорбента может быть описана в рамках волноводной резонансной теории.

1085. Carrabba M.M., Edmonds R.B., Rauh R.D. / *Feasibility studies for the detection of organic surface and subsurface water contaminants by SERS on silver electrodes.* // *Anal. Chem.*, 1987, v. 59, № 21, P. 2559–2563.

Возможность обнаружения органических загрязнений в поверхностных и грунтовых водах методом УПКР на Ag-электродах.

Показано, что спектроскопия УПКР может быть использована в качестве гибкой аналитической методики для обнаружения типичных органических загрязнений, адсорбированных из воды на поверхности Ag-Э. Спектры УПКР возбуждали при 488 и 514,5 нм. Исследовали Ад таких соединений как C_6H_6 , $PhNH_2$, CCl_4 , $MeOH$, пиридин, хинолин и некоторые другие. Спектроскопия УПКР позволяет идентифицировать пиридин и хинолин при совместном присутствии путем изменения электродного КТ и длины волны возбуждающего света. ПрО хинолина

по полосе 1372 см^{-1} составляет $5,7 \cdot 10^{-6}$ моль (700 мМД^{-1}), а пиридина по полосе 1006 см^{-1} – $5 \cdot 10^{-5}$ моль (4 мМН^{-1}). При этом поверхностное покрытие Э составляет 0,014 монослоя.

1086. Chou Y.C., Liang N.N., Pan R.L., Kyo C.S., Chen T.T. / The effects of protonation on the SERS from ATP molecules adsorbed on the Ag-electrode. // Chem. Phys. Lett., 1987, v. 137, № 4, P. 386–390.

Влияние протонирования на УПКР молекул АТР, адсорбированных на Ag-электрод.

Получены спектры УПКР ($600\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) молекул аденозин-5'-трифосфата (I), адсорбированных из водного раствора на поверхности поликристаллического Ag-электрода, при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Обсуждены зависимости интенсивности линий КР адсорбента от величины рН раствора электролита. Установлены обратимые изменения интенсивности линий КР адсорбента при вариации величины рН раствора. Предположено, что зарегистрированные изменения частот линий КР адсорбента при переходе от нейтрального к кислому раствору связано с локализацией π -электронной плотности на адениновом фрагменте этих молекул вследствие их протонирования в этих растворах.

1087. Coria G.J., Pemberton J.E., Sobocinski R.L. / SERS investigation of interfacial Pb(II) species in weakly acidoc aqueous halide media. // J. Electroanal. Chem., 1987, v. 219, № 1–2, P. 291–309.

Исследование поверхностных соединений Pb^{2+} в слабокислых водных галогенидных средах с помощью УПКР.

Получены зависимости интенсивностей J низкочастотных линий (Λ) в спектрах УПКР электрохимически разрыхленного Ag-Э в $0,5\text{ М КСl}$ (или KBr) + $0,5\text{ М Pb}(\text{NO}_3)_2$ рН 5,5 от концентраций Cl^- , Br^- и Pb^{2+} , Pb при $\text{Пт } E = -0,2\text{ В}$ (насыщ. к.э.) и от E . J и частоты Λ валентных колебаний Ag-Cl при 240 см^{-1} и Ag-Br при 170 см^{-1} падает с уменьшением E в области $-0,2 \geq E \geq -0,9\text{ В}$. При 40%-ном покрытии Пв Э ионами Cl^- и Br^- эти Λ исчезают. При концентрациях $\text{Pb}(2^+) \geq 5 \cdot 10^{-5}\text{ М}$ при $E = -0,2\text{ В}$ в УПКР появляются новые Λ при 135 и 118 см^{-1} . $\Lambda\text{ Cl}^-$ и Br^- сдвигаются соответственно до 233 и 157 см^{-1} их J максимальна при концентрациях $\text{Pb}(2^+) 0,5$ и $0,5\text{ мМ}$. Λ при 135 см^{-1} отнесена к адсорбированным с участием Cl^- и Br^- комплексами $[\text{Pb}(\text{OH})_x]^{x+}$, концентрация которых пропорциональна концентрации I и максимальны при рН 6–6,5. С уменьшением E от $-0,2$ до $-0,35\text{ В}$ J всех Λ в УПКР падает вдвое, а Λ при 118 см^{-1} исчезает. В области суб-потенциального осаждения Pb при образовании Pb-монослоя, но появляется и растет слабая Λ при 110 см^{-1} отнесенная к колебаниям Pb-Pb. Сделан вывод, что УПКР обусловлены «химическим» механизмом усиления.

1088. Craig R.A., Exarhos G.J., Pawlavicz W.T., Williford R.E. / Interference-SERS from $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ multilayers: measurement and theory. // Appl. Opt., 1987, v. 26, № 19, P. 4193–4192.

Интерференция и УПКР в многослойных структурах $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$: измерение и теория.

С использованием интерферометрического метода получены спектры КР многослойных структур $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, образованных напылением исходных соединений на кварцевую подложку, при возбуждении КР излучением лазера на красителе. Установлено, что интенсивность линии КР 143 см^{-1} колебания TiO_2 в форме анатаза в спектре слоя сильно зависит от длины волны λ возбуждающего света в области $574\text{--}636\text{ нм}$. Предположено, что эффект УПКР обусловлен возникновением стоячих волн в монослойной структуре пленки.

1089. Cross N.A., Pemberton J.E. / SERS of pyridine on Ag electrodes formed with controlled-rate oxidation-reduction cycles. // Electroanal. Chem., 1987, v. 217, № 1, P. 93–100.

1090. De Groot J., Hester R.E. / SERSsp of oxyhemoglobin adsorbed onto colloidal silver. // J. Phys. Chem., 1987, v. 91, № 7, P. 1693–1696.

Спектроскопия УПКР оксигемоглобина, адсорбированного на коллоидном Ag.

Представлены результаты исследования профилей возбуждения УПКР молекулами оксигемоглобина, адсорбированными на гидрозолях Ag. Совпадение спектров КР адмолекул и молекул в растворе показывает, что адсорбция не приводит к изменениям колебательной подсистемы молекул, а следовательно, их структуры. Отмечено, что электронные состояния молекул несколько изменились при адсорбции. Сделан вывод, что контакт с поверхностью Ag привел к понижению симметрии порфиринового макроцикла. Относительно небольшое увеличение интенсивности КР при адсорбции объясняется тем, что хромофор удален на значительное расстояние от поверхности частицы ввиду больших размеров биомолекулы.

1091. Desilvestro J., Weaver M.J. / Redox mediation involving oxide films as examined by SERSp: peroxodisulfate reduction at oxide-modified gold electrodes. // Electroanal. Chem., 1987, v. 234, № 1–2, P. 237–249.

Исследование окислительно-восстановительного катализа окисными пленками с помощью УПКР: восстановление пероксодисульфата на модифицированных окислом Au-электродах.

Спектры УПКР электро-химически разрыхленного Au–Э в растворах 1 М КОН + (1–20) mM K_2S_{208} (I) содержат полосу (П) валентных колебаний (ВК) связи Au–О специфически адсорбированных OH-ионов при 430 см^{-1} при Пт $E = 0,4$ и $-0,1$ В (нас. к.э.) и П ВКАu–О в поверхностной Au–гидроокиси (II) около 560 см^{-1} при $E = -0,3$ – $0,5$ В. В отсутствии I П II исчезают при $E \leq 0,15$ В. Частота П II падает с 560 до 500 – 515 см^{-1} при $E < 0,2$ В в присутствии I и при $E < 0,2$ – $0,1$ В без I. Циклические вольтамперные кривые (ВАК) Au–Э содержат пики восстановления окисла при $E = 0,0$ В как в растворе с после выдержки Э при $E \leq 0,35$ В, так и в растворе без после окисления при $E < 0,65$ В. ВАК Au–Э, покрытого 3,5 монослоя $Ni(OH)_2$, содержат пики редокс-перехода при $E = 0,2$ – $0,35$ В, что указывает на более высокую, чем на Au–Э, скорость электро-восстановления I. УПКР Au– $Ni(OH)_2$ –Э в растворе с I содержат П при 480 и 650 см^{-1} , отвечающие деф. кол. и ВК связи Ni–О, при $E \geq 0,2$ В, а в растворе без I П отсутствует при $E < 0,3$ В. Сделан вывод, что I способствует окислению Au–Э с образованием адсорбированной II, которая катализирует электро-восстановление I.

1092. Duval E., Mariotto G., Montagna M., Pilla O., Viliani G., Barland M. / **Low-frequency SERS from fractal vibrational modes localized at the NaCl–Na colloid interface.** // *Europhys. Lett.*, 1987, v. 3, № 3, P. 333–339.

Низкочастотное УПКР на поверхностных колебательных модах фракталов коллоида NaCl–Na.

Изучены поляризованные низкочастотные спектры КР ($\lambda = 514,5; 647,1$ и $676,4\text{ нм}$ $\Delta\gamma = 3$ – 300 см^{-1}) кристаллов NaCl, содержащих кол. 4 сNa и подвергнуть электролитическому окрашиванию при $T = 4$ – 320 К . Исследованы гол. образцы свободные от F-центров, поглощающие при $\lambda_{\max} = 580\text{ нм}$ и $C_5\text{O нм}$ и коричнево-красные образцы, содержа F-центры и колл. 4с Na ($\lambda_{\max} = 480$ и 600 нм) наблюдалось интенсивное деполаризованное рассеяние вблизи релеевской линии ($\Delta\gamma \leq 6\text{ см}^{-1}$). Показано, что оно обусловлено акустическими модами NaCl и модами, локализованными на границе между NaCl и коллоидными частицами Na. При этом имеет место усиление интенсивности рассеяния из-за плазменных осцилляций на межфазной границе. Характер распределения интенсивностей в спектрах указывает на то, что Пв раздела NaCl–Na имеет фрактальную структуру. Получены поляризационные спектры УПКР (3 – 300 см^{-1}) на коллоидных частицах Na в NaCl при температуре 4 – 320 °К и возбуждении набором линий излучения Ar^+ – и Kr^+ –лазеров. Обсуждены зависимости интенсивностей линий КР от температуры образца и длины волны возбуждающего света. Предположено, что интенсивность НЧ линий КР обусловлена возбуждением плазменных колебаний на поверхности коллоидных частиц. Установлено подобие колебательных спектров коллоидов Na в NaCl, K в KBr и Ag в NaCl. Интерпретация спектров КР выполнена в рамках релаксационной теории для разупорядоченных систем. Доказана фрактальная структура коллоида Na в NaCl.

1093. Erturk U., Otto A. / **Bonding of C_2H_4 to Cu-, Ag- and Au- “SERS-active” films.** // *Surface Sci.*, 1987, v. 179, № 1, P. 163–175.

Характер связи C_2H_4 с Cu-, Ag- и Au-пленками активными в УПКР.

Методом термо-десорбционной спектроскопии исследован характер электронной связи адмолекул C_2H_4 (I) с шероховатыми Пл Cu, Ag, Au, активными в отношении УПКР. Электронная связь адсорбер-адсорбент характеризовалась $\pi\sigma$ -параметром. $\pi\sigma$ -параметр характеризует степень регибридизации π -орбитали C–C связи этилена в две σ -связи C–подложка. Для C_2H_4 он равен 0, а для гош $C_2H_4Br_{2-1}$. Показано, что для осажденных при 30 К Пл, Ag, Cu, Au, толщиной 200 нм величина $\pi\sigma$ -параметра при Ag C_2H_4 составляет 0,12; 0,26; 0,29, соответственно. Отмечено, что полученные значения $\pi\sigma$ -параметра близки к аналогичным значениям для AgC_2H_4 на монокристаллах благородных металлов и для катионных комплексов C_2H_4 с этими металлами, но сильно отличаются от значений $\pi\sigma$ -параметра для нейтральных комплексов C_2H_4 -благородный металл.

1094. Evand D.H. / **A SERSst of the effect of pH and electrode potential on the surface cocentrations of the electroactive forms of pyridinecarboxaldehydes.** // *Abst. Pap.*, 194 th ACS Nat. Meet. (Amer. Chem. Soc.), New Orleans, La, Aug. 30-sept. 4., 1987. Washington, D., C., 1987, 312 p.

Исследование влияния pH и электродного потенциала на поверхностную концентрацию электроактивных форм пиридин карбоксальдегидов методом УПКР.

По спектрам УПКР показано, что соотношение различных форм 3– и 4–пиридинкарбоксальдеида, адсорбированных на Ag–Э из водного раствора (протонированный и нейтральный гидраты; протонированный и нейтральный альдегиды), такое же как и в объеме раствора. При сдвиге Пт в сторону отрицательных значений (от $-0,2$ до $-0,1$ В по насыщ. к.э.) сигнал УПКР падает, а относительное количество гидратов на Пв Ag увеличивается, что автор связывает с уменьшением pH в двойном слое.

1095. Fleischmann M., Tian Z.Q. / **The effects of the underpotential and overpotential deposition of lead and thallium on silver on the Raman spectra of adsorbates.** // *Electroanal. Chem.*, 1987, v. 217, № 2, P. 385–395.

Влияние субпотенциального и обычного осаждения Pb и Tl на Ag на спектры КР адсорбированных.

На Ag-Э предварительно анодированных в 1М KCl при Пт $E = 0,15$ В (насыщ. к.э.) с протеканием заряда ~ 20 сКл см^{-2} и последующим гальваностатическим восстановлением AgCl током $7,5 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ до $E = 0,25$ В и катодно поляризованных при $E = -1,7$ В в течение 10 минут, получены стабильные и достаточно интенсивные спектры остаточного УПКР пиридина I в растворе $0,2 \text{ М NaCH}_3\text{COO}$ (II) + $0,05 \text{ ММ Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (III) ацетат-иона (IV) в $0,5 \text{ ММ} + 0,01 \text{ М CH}_3\text{COOH} + 5 \text{ мМ III}$ и бензотриазола (V) в $0,1 \text{ М K}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ мМ V} + 1 \text{ ММ Tl}_2\text{SO}_4$. Субпотенциальное осаждение (СПО) Pb ведет к падению интенсивности J СОУПКР I и IV, которое после 3 циклов СПО и растворения Pb-слоя становится обратимым. Осаждение полислоев Pb ведет к сильному падению J СОУПКР I и II. Адсорбция Cl^- сильно понижает J СОУПКР IV. Сделан вывод, что СОУПКР обусловлена в основном электромагнитным усилением поля на шероховатой поверхности.

- 1096. Fleischmann M., Tian Z.Q., Li L.J. / Raman spectroscopy of adsorbates on thin film electrodes deposited on silver substrates. // Electroanal. Chem., 1987, v. 217, № 2, P. 397–410.**

Спектроскопия КР адсорбированных на тонкопленочных электродах, осажденных на Ag-подложки.

Субпотенциальное осаждение (СПО) Zn на Ag-Э, обеспечивающие получение спектров остаточного УПКР (см. пред. реф.) при Пт $E \leq -1,25$ В (насыщ.к.э.) в растворе $0,1 \text{ М K}_2\text{SO}_4$ (I) + $0,05 \text{ М KCN}$ (II) + $0,01 \text{ М ZnSO}_4$ снижает интенсивность J линии валентных колебаний CN при 2108 см^{-1} в СОУПКР, а также приводит к появлению новой Λ при 2127 см^{-1} J которой падает с ростом толщины Zn-слоя, и Λ при $352,252$ и 115 см^{-1} , указывающих на адсорбцию цианидных комплексов на Пв Zn-слоя. Сходные новые линии появляются в СОУПКР Ag-Э после СПО Ni и Co из аналогичных растворов. СПО Ni на Ag-Э изменяет соотношение J Λ в СОУПКР пиридина, повышая деформационной моды кольца при 1216 и 1596 см^{-1} . Сделан вывод, что СОУПКР при СПО металлов на Ag-Э обусловлены электромагнитным усилением возбуждающего поля на шероховатой поверхности.

- 1097. Fleischmann M., Tian Z.Q. / The induction on SERS on smooth Ag by the deposition of Ni and Co. // Electroanal. Chem., 1987, v. 217, № 2, P. 411–416.**

Индукция УПКР на гладком Ag путем осаждения Ni и Co.

Электро-осаждения (ЭО) Ni на гладком Ag-Э при Пт $E = -0,7$ В (насыщ.к.э.) ведет к появлению спектра УПКР пиридина (I) в растворе $0,1 \text{ М K}_2\text{SO}_4$ (II) + $0,05 \text{ мМ NiSO}_4$. Интенсивности J от линий в спектре норм. КР I в объеме раствора, а также УПКР I на шероховатом Ag-Э. J падает с ростом толщины Ni-слоя. ЭО Co на гладкий Ag-Э из раствора $0,1 \text{ ММ} + 0,05 \text{ ММ} + 1 \text{ мМ CoSO}_4$ при $E = -0,9$ В также ведет к появлению УПКР, J которого медленно растет в ходе электро-осаждения.

- 1098. Fornasiero D., Grieser F. / Analysis of the visible absorption and SERS excitation spectra of silver sols. // J. Chem. Phys., 1987, v. 87, № 5, P. 3213–3217.**

Анализ спектров поглощения в видимой области и возбуждения УПКР золя Ag.

Получены электронные спектры поглощения частиц золя Ag и спектр УПКР цитратных ионов, адсорбированных на частицах золя, при возбуждении линиями излучения Ar^+ и Kr^+ -лазеров. Описана методика разложения перекрывающихся полос в спектрах золя в виде набора полос с газовым профилем. Идентифицированы полосы поглощения мономеров и агрегированных частиц золя. Зарегистрированная зависимость длины волны максимума полосы поглощения от степени агрегации золя удовлетворительно согласуется с выводами экситонной теории для линейной цепочечной структуры агрегата. Установлена пропорциональность интенсивностей полос поглощения агрегата и линий УПКР адсорбированного на агрегированных частицах золя. Изучено влияние образования агрегатов коллоидальных частиц (при уменьшении pH в результате введения, например, пиридина) на электронные спектры поглощения водных Ag-золей и КР-спектры адсорбированного на Пв коллоидальных частиц цитрата Na (I). Образование агрегатов приводит к сдвигу максимума полосы поглощения $\sim 400 \text{ нм}$ мономерных частиц Ag в длинноволновую область (до $\sim 480 \text{ нм}$). Это хорошо согласуется с результатами теоретического расчета электронного спектра поглощения Ag-золя в рамках экситонной модели. УПКР линий на Ag имеет место лишь при возбуждении спектров в области полосы поглощения агрегатов Ag. Исследование контура возбуждения линии КР $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$ адсорбированного I указывает на то, что имеет место линейная зависимость между интенсивностью полосы поглощения агрегатов Ag в области возбуждающей линии и интенсивностью линий КР адсорбированного I.

- 1099. Funtikov A.M., Sigalov S.K., Kazarinov V.E. / SERS and local photoemission currents on the freshly prepared surface of a silver electrode. // Electroanal. Chem., 1987, v. 228, № 1–2, P. 197–218.**

УПКР и локальные токи фото-эмиссии на свежеприготовленной поверхности Ag-электрода.

Исследовано УПКР и фото эмиссия ионов SO_4 , адсорбированных на свежеприготовленных поверхностях электродов Ag, при возбуждении лазерными линиями 488,0 и 514,5 нм, а также токи фото эмиссии в системе адсорбент-адсорбер при возбуждении линиями излучения ртутной лампы. Установлено, что аномальное увеличение интенсивности КР и фото эмиссии адсорбера обусловлено существованием оптически активных центров на свежеприготовленной поверхности адсорбента. Оценены параметры электромагнитного поля и области таких центров. Обсуждены условия образования и стабилизация активных центров на поверхности электродов.

1100. Furtak T.E., Roy D. / **Silver clusters as the active sites for SERS.** // *Adv. Laser Sci.-II: Proc. 2 Int. Laser Sci. Conf., Seattle, Wash., Oct. 20–24, 1986, New York, N Y. 1987, P. 452–454.*

Кластеры Ag как активные центры для УПКР.

Предположено, что увеличение интенсивности КР адсорбера на поверхности Ag обусловлено кластерами (K) Ag_4^+ . Рассчитаны энергии колебательных движений в К. Предположено, что К на поверхности адсорбента подобны активным центрам в фотографических эмульсиях.

1101. Gao P., Gosztola D., Leung L.W.H., Weaver M.J. / **SERS at gold electrodes: dependence on electrochemical pretreatment conditions and comparisons with silver.** // *Electroanal. Chem.*, 1987, v. 233, № 1–2, P. 211–222.

УПКР на Au-электродах: зависимость от условий предварительной электрохимической обработки и сравнение с Ag.

Исследовано влияние параметров цикла окисление-восстановление (ЦОВ) на интенсивность сигнала УПКР модельных адмолекул на золотом электроде. Определены оптимальные значения параметров, а также влияние рН электролита и его чистоты. Электронная микроскопия показала, что при этом на поверхности формируются Au-сферы диаметром $\sim 100 \text{ \AA}$. Приготовленные таким образом поверхности могут быть использованы для получения УПКР в воздушной или неводной среде. Проведено сравнение Au и Ag электродов как активного для УПКР поверхностей и сделан вывод, что первый предпочтительнее в смысле стабильности. На примере спектров УПКР бензонитрила (I) и NCS(II) на Ag-Э в растворах $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 4 \text{ mM I}$ и $0,1 \text{ M NaClO}_4$ (III) + 10 mM II исследована роль параметров циклических потенциодинамических импульсов (ПИ), применяемых при электрохимической активации Au-Э в $0,1 \text{ M KCl(IV)}$. Интенсивность (И) линий валентных колебаний C–N в УПКР I и II резко растет при увеличении числа ПИ $n > 10$ и максимума при $n = 20–30$ оптимальные параметры ПИ при $n + 25$; выдержка в течение 1, 3 с при $E = 1,2 \text{ В}$ (насыщ.к.э.) с протеканием количества электричества $= Q_{25} \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$, затрачиваемого на анодное растворение Au; выдержка 30 с при $E = -0,3 \text{ В}$; скорости изменения E от $-0,3$ до $1,2 \text{ В}$ и обратно соответственно, 1 и $0,5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. Сопоставлены УПКР пиридина (V) на Ag-Э, подвергнутом 5-кратному циклу окисления-восстановления прямоугольными ПИ в $0,1 \text{ M IV}$ при $Q = 20 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$ в каждом ПИ на Au-Э после указанной выше оптимальной обработки.

1102. Gao Y., Lopez R.T. / **Effect of Ag and Cu overlayers on the SERS at Cu and Ag cold films.** // *Chem. Phys.* 1987, v. 87, № 4, P. 2327–2331.

Влияние покрытий Ag и Cu на УПКР от холодно-осажденных Cu- и Ag-пленок.

Получены спектры УПКР молекул пиридина, нанесенных на холодно осажденную пленку Ag с различной толщиной покрытия Cu ($0–10 \text{ \AA}$) и на холодно осажденную пленку Cu с различной толщиной покрытия Ag ($10–1000 \text{ \AA}$). С ростом толщины покрытия Cu на пленке Ag по интенсивности спектров наблюдалось постепенное исчезновение усиления КР, а также сдвиги и расщепления полос пиридина V_1 , V_3 и V_5 . С ростом толщины покрытия Ag на пленке наблюдается рост усиления КР, постепенно насыщающийся при толщинах, близких к $1000 \text{ \AA}$. Для каждой толщины покрытия Ag на Cu исследована зависимость интенсивности КР от толщины покрытия слоя л пиридина (для покрытий до 100 лнгмюр). Из оже-спектров установлен послойный непрерывный рост Ag на Cu увеличением толщины покрытия Ag. Из спектров отражения в области 1,4–3,7 эВ найдено, что спектры покрытия Ag, кроме полосы $\sim 2,5 \text{ эВ}$, свойственной объемному образцу, имеют структуры вблизи 1,9 эВ, которая обусловлена вкладом только самых верхних монослоев покрытия.

1103. Garrell R.L., Beer K.D., Tanner W. / **Trapped probing molecules near, on and under electrode surfaces with SERS.** // *Abstr. Pap. Pittsburgh conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectr. Atlantic City, N Y., March 9–13, 1987, Pittsburch, Pa, 1987, 1025 p.*

Захваченные молекулы вблизи, на и под электродными поверхностями, определяемые с помощью УПКР.

Сопоставлены спектры УПКР пиридина (I), 4-этилпиридина (II) и 4-цианопиридина (III) на Ag и Au-Э после электрохимического рыхления в фоновом растворе и в присутствии адсорбера I, II или III. Во втором случае в

- УПКР имеются линии, отсутствующие в УПКР в первом случае и идентичные линиям КР комплексов Ag и Au с II и III. Сделан вывод, что рыхление в присутствии адсорбера приводит к захвату комплексов I, II или III слоем рыхлого осадка, затрудняя количественные определения с помощью УПКР.
- 1104. Gosztolc D., Weaver M.J. / SERS as a temporal probe of electrode processes. // Abst. Pap., 194th ACS Nat. Meet. (Amer. Chem. Soc.), New Orleans, La, Aug. 30- sept. 4., 1987. Washington, D., C., P. 352–353.**
Использование УПКР для исследования временной зависимости электродного процесса.
 Показано, что использование многоканальной оптической регистрации сигнала (ОМРС) позволяет получать УПКР за 1–40 с. С помощью ОМРС возможно одновременное применение УПКР и циклической вольтамперометрии, а также и импедансных измерений в проточных системах.
- 1105. Goundonnet J.P., Inagaki I., Arakawa E.T., Ferrell T.L. / Angular and polarization dependence of SERS in attenuated-total-reflection geometry. // Phys. Rev. B. Condens. Matter, 1987, v. 36, № 2, P. 917–921.**
Угловая и поляризационная зависимости УПКР в условиях нарушенного полного внутреннего отражения.
 Исследована угловая и поляризационная зависимости сечения КР колебанием 1006 см^{-1} молекул бензойной кислоты, адсорбированных на частицах Ag, имеющих форму дисков (диаметр $\sim 60\text{ нм}$ при толщине $\sim 12\text{ нм}$). Частицы Ag были нанесены на плоскую поверхность стеклянной призмы нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) установлено, что интенсивность КР света Ag^+ -лазера при возбуждении через элемент НПВО значительно больше, чем при возбуждении со стороны воздуха. Показано, что сечение КР имеет измеримую интенсивность только в условиях, соответствующих возбуждению плазменных колебаний в частицах Ag. Процессы поглощения, не связанные с возбуждением плазмонов, не сопровождаются усилением поверхностного КР.
- 1106. Gu R., Leng Y., Ling D. / Experimental study of factors affecting enhancement of SERS spectra. // Гуансюэ сюэбао, Acta Opt. Sin., 1987, т. 7, №4, 361–365.**
Экспериментальное изучение факторов, влияющих на усиление в УПКР.
 Исследована зависимость интенсивности числа линий в спектрах УПКР ($700\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул бензойной кислоты, адсорбированных из водного раствора электролита на поверхности Ag-электрода, при возбуждении лазерной линией $488,0\text{ нм}$. Обсуждено влияние потенциала поверхности адсорбента и величины pH раствора электролита на интенсивность КР адсорбера. Установлено, что адсорбция молекул кислоты на шероховатой поверхности электрода происходит посредством группы COO^- . Сделан вывод, что изменение величин pH и потенциала подложки влияет на плотность молекул адсорбера, а также на эффективность переноса заряда между группами COO^- и поверхностью адсорбента.
- 1107. Guohai L., Gouzen W. / Surface-enhanced Raman study of benzidine on a silver electrode: an interpretation for different adsorption configurations at various applied voltages. // J. Mol. Struct., 1987, v. 161, P.75–85.**
Изучение бензидина на Ag-электроде методом УПКР. Интерпретация, основанная на представлении об изменении конфигурации адсорбера при изменении приложенного потенциала.
 Измерены спектры УПКР бензидина на золых Ag и на Ag Э в $0,1\text{ KCl} + 10^{-4}$ бензидина при различных значениях скачка Пт. Полученные спектры сопоставлены с результатами измерений в кристаллической фазе и в растворе ДМСО. Проведен теоретико-групповой анализ экспериментальных данных. Методом вольт-амперометрии показано, что адсорбированные на Э частицы представляют собой молекулы бензидина, а не окисленные или восстановленные промежуточные продукты. Высказано предположение, что на золых Ag и на Ag Э при Пт больших $-0,2\text{ В}$ (относит.насыщ.к.э.) молекулы бензидина адсорбируются перпендикулярно Пв, причем одна из двух аминогрупп обретае химическую связь с Ag При Пт меньших $-0,4\text{ В}$ молекулы Пв Э и обе аминогруппы адсорбированы на Ag.
- 1108. Guy A.L., Pemberton J.E. / Interpretation of SERS intensity-lead coverage profiles for pyridine and chloride ion in terms of electromagnetic enhancement and charge-transfer excitation. // Langmuir, 1987, v. 3, № 5, P. 777–785.**
Интерпретация зависимости интенсивности УПКР от заполнения поверхности свинцом для пиридина и хлорид-иона в рамках механизмов электромагнитного усиления и возбуждения с переносом заряда.
 Спектры возбуждения УПКР пиридина (I) и Cl^- иона (II) на Ag-Э получены в зависимости от степени Пк Э Пв Рб –атомами в области субпотенциального осаждения в $0,1\text{ M KCl} + 0,05\text{ M I} + 0,1\text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$ (pH 5,5). Интенсивность (И) линий УПКР I при 1013 см^{-1} и II при 235 см^{-1} при длинах волн возбуждающего света λ в $\leq 500\text{ нм}$ почти линейно падает до нуля с ростом Θ от до $0,8$. При λ в $= 622,6\text{ нм}$ И линии I слабо меняется с 0 до $\Theta \leq 0,6\text{--}0,7$, после чего резко падает, тогда как И линии II спадает сразу же после появления Рб-атомов на Пв Ag-Э. Расчеты по модели электромагнитного усиления УПКР на Ag-эллипсоидах, покрытых Рб–Пл, совпадают с измеренными

кривыми И– Θ для I только при $\Theta \leq 0,1$ ($\lambda = 450$ и 515 нм) и при $\Theta \leq 0,6$ ($\lambda = 625$ нм); для II расхождение между расчетом и кривыми И– Θ заметно больше. Снижение размеров этих эллипсоидов улучшает согласие расчетов с кривыми И– Θ . Сделан вывод, что УПКР определяется в значительной степени возбуждением переходов с переносом заряда на точечных дефектах, а осаждение Pb влияет на энергию этих переходов.

1109. Ha D.H., Lee S.K., Kim H. / **Rexamination of adatomic effects in electrochemical SERS systems.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1987, v. 141, №1–2, P. 104–107.

Повторная проверка адатомных эффектов в электрохимических системах в условиях УПКР.

Получены спектры УПКР молекулами пиридина, адсорбированными из водного раствора электролита с солями KCl на поверхности Ag-электродов, при возбуждении лазерной линией 530,9 нм. Идентифицированы полосы КР валентных колебаний связи $\text{Ag}^0\text{--Cl}^-$ и колебаний молекул адсорбента, а также фон неупругого расстояния в области 510 см^{-1} . Обсуждены вариации интенсивности КР фона при измерении потенциала поверхности электрода в ходе окисления–восстановления подложки. Обнаружены различия кинетики изменения интенсивности перечисленных полос КР и фона при практически полном восстановлении подложки, которые интерпретированы с помощью модели адатома. Интенсивность фона при 510 см^{-1} линии пиридина (I) при 1006 см^{-1} и линии Ag--Cl^- при 240 см^{-1} в УПКР Ag–Э в 0,1 М KCl + 0,05 М I после 1 минуты окисления при $E = 0,2\text{ В}$ (насыщ.к.э.), восстановления в течение 2 минут, при $E = -0,1 \geq E \geq -1,1\text{ В}$, восстановления 1 мин. при $E = -1,2\text{ В}$ и переключения вновь к рабочему E растут по мере восстановления и необратимо падают после восстановления при $E = -1,2\text{ В}$. Различия состоят в резком падении интенсивности фона при $E \leq -0,8\text{ В}$ и линий Ag--Cl^- при всех E и резком росте интенсивности линий I при $E \leq -0,6\text{ В}$ после окончания восстановления II. При циклической линейной развертке E интенсивности фона и обеих линий растут после окончания восстановления II и максимальны при $E \sim -0,6\text{ В}$. Сделан вывод, что временные зависимости интенсивности связаны с изменениями концентрации Ag-адатомов, обеспечивающих УПКР в комплексах с I и Cl^- .

1110. Harradine D., Campion A. / **Surface Raman spectroscopy without enhancement pyridine adsorbed on Ni(111) and Ni(100).** // *Chem. Phys. Lett.*, 1987, v. 135, № 6, P. 501–505.

Спектроскопия КР на поверхности без усиления: пиридин, адсорбированный на Ni(111) и Ni(100).

Получены спектры КР пиридина, адсорбированного на поверхностях Ni (111) и Ni (100) в вакууме при разной степени покрытия (от 0,5 до 0,8 монослоев). Спектры КР хемисорбированного пиридина регистрируются на Ni (100) при меньшем покрытии, чем на Ni (111)–0,5 и 1,5 слоя соответственно. При увеличении числа слоев спектр КР пиридина совпадает с его спектром в растворе, что говорит о физисорбции молекул. Результаты объясняются исходя из того, что увеличение степени покрытия приводит к изменению ориентации плоскости молекул относительно поверхности от параллельной до нормальной к ней, при этом интенсивность КР растет ~ в 4 раза. Сделан вывод, что ориентационный фазовый переход происходит на Ni (111) при большей степени покрытия, чем на Ni (100).

1111. Hembree D.M.J., Oswald J.C., Smyrl N.R. / **Surface-enhanced Raman microspectroscopy at electrode surfaces.** // *Appl. Spectrosc.*, 1987, v. 41, №2, 267–272.

Микро-спектроскопия УПКР на поверхности электродов.

С использованием микроскопических насадок получены спектры УПКР пиридина, ионов пиридиниума и цианида калия, адсорбированных из раствора электролита на поверхностях Ag, Au и Ni-электродов при возбуждении КР лазерной линией 514,5 нм. Пространственной разрешенности при регистрации спектров КР адсорбента составляло ~1 мкм. Изучены изменения интенсивности линий КР адсорбента при вариации потенциала поверхности электрода. Описана разработанная кювета для изучения микро-количественного адсорбента методом УПКР. Отмечено, что использованная микроскопическая техника может быть применена для установления морфологии поверхности электродов путем измерения интенсивности отраженного света.

1112. Ho Z.Z., Wijekoon W.M.K.P., Koenig E.W., Hetherington W.M. / **Coherent anti-stokes Raman scattering spectrum of O_2 adsorbed on a ZnO optical waveguide.** // *J. Phys. Chem.*, 1987, v. 91, № 4, P. 757–760.

Спектры когерентного антистоксова КР O_2 , адсорбированного на световоде ZnO.

Изучен спектр КАРС O_2 , адсорбированного из газовой фазы (давл. ~1 атм) на Пв планарного световода ZnO толщиной 0,6 мкм, нанесенного на подложку из плавленого кварца. Спектр возбуждали двумя перестраиваемыми импульсными лазерами на красителях, излучение в световод вводили (а также выводили из световода) при помощи призм из SrTiO_3 . В спектре наблюдали линию ~1549 см^{-1} , характеризующую физически адсорбированный

O_2 . Небольшой низкочастотный сдвиг ($\sim 6 \text{ см}^{-1}$) при переходе газ. к адсорбированному O_2 хорошо согласуется с малой теплотой адсорбции O_2 ($\sim 2 \text{ ккал/моль}$).

1113. Holt R., Cotton T.M. / **Free flavin interference in surface enhanced resonance. Raman spectroscopy of glucose oxidase.** // *Am. Chem. Soc.* 1987, v. 109, № 6, P. 1841–1845.

Наложение сигналов свободного флавина в спектрах УПКР глюкозооксидазы.

Исследование методом УПКР глюкозооксидазы (ГО), адсорбированной на Ag электроде, затрудняются вследствие присутствия свободного FAD. Свободный FAD обнаружен в коммерческих препаратах белка, а также в растворах ГО при комнатной температуре FAD удается удалить лишь вытеснительной хр-фией при комнатной температуре или интенсивным диализом при 6°C . Этими путями можно добиться повышения стабильности растворов ГО, анодизация электрода приводит к ослаблению взаимодействия FAD-ГО, т.к. FAD адсорбируется поверхностью Ag. Полное отделение свободного и слабосвязанного FAD необходимо вследствие того, что даже при его концентрации 10^{-10} М затруднена регистрация РКР-спектров ГО. Обнаружили корреляцию между усилением сигналов РКР и интенсивностью флуоресценции для растворов ГО, инкубированных при комнатной температуре.

1114. Holze R. / **Raman spectroscopic investigation of aniline: adsorption and polymerisation.** // *Electroanal. Chem.*, 1987, v. 224, № 1–2, P. 253–260.

Раман-спектроскопическое исследование анилина: адсорбция и полимеризация.

С применением УПКР исследована адсорбция и полимеризация анилина (А) на Au–Э из $0,1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$. Раман-спектр принимали на различных участках циклической вольтаммограммы. До 700 мВ (против каломельного Э) процесс полностью обратим. Выше 700 мВ начинается полимеризация А, идущая через стадию адсорбции А на Au–Э с образованием продуктов, похожих на полимеризации на различных Пв. Дальнейшее окисление приводит к образованию проводящего материала, причем процесс полностью обратим—при отрицательном Пт вновь образуется восстановленная форма. Среди полос Раман-спектров имеются полосы, свойственные как бензидину, так и дифениламину.

1115. Jiang X., Campion A. / **Chemical effects in SERS: pyridine chemisorbed on silver adatoms on Rh(100).** // *Chem. Phys. Lett.*, 1987, v. 140, № 1, P. 95–100.

Химические эффекты в УПКР пиридином, хемисорбированном на адатомах Ag на Rh(100).

Получены спектры УПКР пиридином, хемисорбированным на адатомах Ag, которые получены нанесением субмонослойного покрытия Ag на поверхность рН (100) в условиях сверхвысокого вакуума. Топология поверхности с адатомами определена разными методами электр. спектроскопии. Расположение атомов исключает любые коллективные эффекты. Система рассматривалась как идеальная для появления исключительно химических механизмов усиления. Частоты линий УПКР оказались характерными для пиридина, хемисорбированного на адатомах Ag, коэффициент усиления достигал 15–65. Поскольку электромагнитное усиление на гладкой поверхности ≤ 4 , делается вывод о существовании химического механизма усиления и определяется его величина.

1116. Joo T.H., Kim M.S., Kim K. / **SERS of 2-butanethiol in silver sol.** // *J. Hol. Struct.*, 1987, v. 160, № 1–2, P. 81–89. **УПКР 2-бутантиола в золе Ag.**

Получены спектры УПКР ($150\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$) молекул 2-бутантиола (I), адсорбированных из водного раствора на частицах золя Ag. Сопоставлены спектры КР адсорбированных молекул I, чистого жидкого I, водных растворов I и кристаллов соли I с Ag. Предположено, что хемисорбция I и родственных молекул 1-пропантиола и 1-бутантиола на поверхности Ag происходит посредством разрыва связей I–H этих молекул. Отмечено, что при концентрации I в растворе, превышающий монослой адсорбера, преимущественная конформация адсорбированных молекул соответствует соли изомеру относительно связи C(2)–C(3)I.

1117. Joo T.H., Kim M.S., Kim K. / **SERS of benzenethiol in silver sol.** // *J. Raman Spectr.*, 1987, v. 18, № 1, 57–60. **УПКР бензолитиола в золе Ag.**

Получены спектры УПКР ($200\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$) молекул бензолитиола (I), адсорбированных из водного раствора Ag, а также спектры КР и ИК-поглощения чистого I бензолитиолята Ag. Проведен колебательный анализ спектров адсорбера. Предположено, что молекулы I хемисорбируются на поверхности золя с разрывом связей S–H и образованием бензотиолятных групп, связанных с подложкой посредством атома серы. В рамках электромагнитной теории определены правила отбора для интенсивности линий КР адсорбера и возможные ориентации групп адсорбера на подложке. Сделан вывод о парал. расположении плоскости I и поверхности адсорбента. Изучены спектры КР бензолитиола (I), адсорбированного из раствора (конц.–на $\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$) в метаноле на частицах гидрозоля Ag. Срав-

нение со спектром порошкообразного I показало, что имеет место диссоциативная Ад I на частицах Ag (при Ад в спектре исчезают интенсивные линии ~ 917 и ~ 2507 см^{-1} , относящиеся к деф. и валентным колебаниям связей S–H, соответственно). Характер изменения частот линий, относящихся к колебаниям γ_1 , γ_{6a} , γ_{7a} и γ_{16} I, указывает на то, что связь атома I с Ag осуществляется через атом S на основе сопоставления спектра КР адсорбированного I с КР- и ИК-спектрами порошкообразного I. Сделано предположение о том, что бензольное кольцо при Ад располагается параллельно Пв Ag.

- 1118. Joo T.H., Kim K., Kim M.S., / SERS of 1-butanethiol in silver sol. // J. Mol. Struct., 1987, v. 158, P. 265–274.**
УПКР 1-бутантиола в золе Ag.

Получены спектры УПКР ($100\text{--}3000$ см^{-1}) молекул 1-бутантиола (I), адсорбированных на частицах золя Ag. Сопоставлены спектры КР чистого I, водных растворов I и твердой Ag–соли I. Установлено, что хемисорбция I на частицах золя происходит с разрывом связей S–H I. Отмечено различие условий адсорбции конформеров I на поверхности адсорбента, причем при концентрации I более монослойная преимущественная стабилизация транс-конформера происходит вокруг оси C(1)–C(2). Проведен колебательный анализ спектров I с учетом эффекта УПКР адсорбента.

- 1119. Kellogg D.S., Pemberton J.E. / Effects of solution conditions on the SERS of cyanide species Ag electrodes. // J. Phys. Chem., 1987, v. 91, № 5, P. 1120–1126.**

Влияние состава раствора на УПКР цианистым соединением на Ag-электродах.

Интенсивность J линии (Λ) валентных колебаний $\text{C} \equiv \text{N}$ около $2100\text{--}2130$ см^{-1} в спектрах УПКР Ag–Э в $0,1$ M NaCl(I) или NaClO_4 (II) или NaSO_4 (III) + $0,05$ M NaCN (IV) и в $0,1$ MII+ ($2,5 \cdot 10^{-4}\text{--}0,5$)M IV зависит от РН и Пт Е. При РН 11 в УПКР имеется одна узкая линия вблизи 2100 см^{-1} J которой максимальна при $E \approx -1,0$ В (насыщ.к.э.) в растворе I, при $E \approx -0,8$ В в растворе III и при $E \approx -1,2$ В в растворе II. При РН 11 частота γ это Λ падает с уменьшением Е на 21 см^{-1} В в растворе I и на 10 см^{-1} В в растворах II и III. Сделан вывод, что при РН 11 имеет место адсорбция CN^- , а при РН2–адсорбция HCN с участием как неподеленной пары N-атома, так и π -электронов связи $\text{C} \equiv \text{N}$.

- 1120. Kellogg D.S., Pemberton J.E. / SERS of HCN at Pb-modified Ag surfaces. // J. Phys. Chem., 1987, v. 91, № 5, P. 1126–1130.**

УПКР HCN на поверхности Ag, модифицированной Pb.

Исследовано УПКР молекул HCN, адсорбированных на поликристаллических Ag-электродах, модифицированных монослойными и субмонослойными Pb-покрытиями. Существенное падение интенсивности УПКР для всех наблюдаемых полос с ростом покрытия объяснено замещением атомов Ag в активных комплексах HCN–Ag атомами Pb. Наиболее легко меняют место адсорбции молекулы HCN, расположенные перпендикулярно поверхности. Сделан вывод о преобладающем влиянии на интенсивность УПКР химических эффектов по сравнению с электронными свойствами поверхности.

- 1121. Kelly K., Rospendowski B.N., Smith W.E., Wolf C.R. / SERRS as a probe of the spin state of structurally related cytochromes from rat liver. // Febs. Lett., 1987, v. 222, № 1, P. 128–124.**

УПКР как зонд для изучения спинового состояния цитохрома со сходной структурой из печени крыс.

Анализ с помощью УПКР фенобарбитала цитохрома p-450 (I) из печени крыс с низкоспиновым состоянием (Pb_{3a}) и с высокоспиновым состоянием (Pb_{3b}) и интубируемого 3-метилхолантеном I со смешанным высоко- и низкоспиновым состоянием (MC_{1a}) показал, что о состоянии окисления Fe в молекуле I можно судить по полосе 1375 см^{-1} , а о спиновом состоянии по полосам 1625 , 1633 ; 1575 и 1585 см^{-1} . Интенсивность полосы 1400 см^{-1} зависела от содержания I с высокоспиновым состоянием. Заключают, что данная методика позволяет определить спиновое состояние I со сходной структурой в разбавленных растворах (10^{-8} M) и изучать белково-субстратные взаимодействия.

- 1122. Kerker M. / Estimation of SERS from surface-averaged electromagnetic intensities. // Colloid and Interface Sci., 1987, v. 118, № 2, P. 417–421.**

Оценка УПКР по усредненным по поверхности интенсивностям электромагнитного излучения.

Теоретически рассчитаны коэффициенты усиления интенсивностей линий КР (~ 1010 и ~ 3500 см^{-1}) для молекул адсорбированных на Пв сферических микрочастиц Ag и Au (размером $5\text{--}500$ нм) в рамках электродинамической теории, учитывающей переизлучение, и на основании усредненных по Пв интенсивностей электромагнитного излучения. Показано, что обе модели дают близкие результаты. В то же время использование 2-й модели для линий

КР Пв металлов представляется более простым и естественным (особенно для частиц, размеры которых намного меньше длины волны возбуждающего излучения). Кроме того, эту модель легко применить для несферических микрочастиц металлов.

1123. Kim M., Itoh K. / **pH Dependence of SERS spectra from 2,2'-bipyridine adsorbed on Ag colloids.** // *J. Phys. Chem.*, 1987, v. 91, № 1, P. 126–131.

Зависимость от pH спектров УПКР 2,2'-дипиридина, адсорбированного на коллоидном Ag.

Исследованы УПКР спектры (λ 514,5 нм) 2,2'-дипиридина (I), адсорбированного из водных растворов (конц $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) содержащих HCl, HJ или H_2SO_4 на частицах золя Ag. Наблюдалось сильное изменение вида спектров I при варьировании pH. Анализ спектров позволит выделить 2 типа адсорберов. Один из них существует при всех значениях pH и близок по молекулярному строению к комплексу Ag (Dipy) $_2NO_3$; такие образования наблюдались ранее при Ад I на Ag-электродах из растворов, содержащих KCl, 2 тип адсорбера образовался при pH < 4,0. Он представляет собой поверхностный комплекс, содержащий ионы Cl^- , Br^- , J^- или SO_4^{2-} и I, образуются при их одно-временной Ад на адатоме или кластере Ag.

1124. Kim S.K., Kim M.S., Suh S.W. / **SERS of aromatic amino acids and their glycyl dipeptides in silver sol.** // *Raman Spectr.*, 1987, v. 18, № 3, P. 171–175.

УПКР ароматических аминокислот и глицилдипептидов в золях Ag.

Получены спектры УПКР ароматическими аминокислотами (L-деониапанином, L-тирозином и L-триптофаном) и глицил дипептидами (глицил –L-триптофаном), адсорбированных на частицах гидрозоля Ag. Коэффициенты усиления для всех адсорберов оказались равными $\sim 10^5$. Для всех соединений обнаружена удовлетворительная корреляция между спектрами УПКР и обычного КР. Наиболее существенной особенностью спектров УПКР исследованных соединений является резкое возрастание максимумов при 930 и 1390 cm^{-1} , которые обусловлены соответствующими валентными колебаниями C–COO $^-$ связи и симметричными валентными колебаниями групп COO $^-$. Этот факт указывает на то, что в адсорбционном взаимодействии данных соединений с Пв Ag участвует карбоксилатная группа.

1125. Kneipp K., Kneipp H., Rentsch M. / **SERS on a 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine dye adsorbed on colloidal silver.** // *J. Mol. Struct.*, 1987, v. 156, № 3, P. 331–340.

УПКР 1,1'-диэтил-2,2'-цианинового красителя, адсорбированного на коллоидном Ag.

Получены спектры УПКР (400–1600 cm^{-1}) молекул псевдо-изоцианина (I), адсорбированных из водного раствора на поверхности коллоидного Ag, при возбуждении импульсивным излучением лазера на парах Cu (λ = 510 и 578 нм). Сопоставлены спектры УПКР I и адсорбированных молекул тиокарбо-цианиновых красителей. Установлено усиление КР I поверхностью частиц золя, которое наиболее велико при резонансе частоты возбуждающего света с электронной полосой поглощения J-агрегатов I. Показано, что интенсивность КР не зависит от режима импульсного возбуждения и слабо меняется при добавлении в раствор анионов галогенов, которые изменяют морфологию поверхности частиц адсорбента.

1126. Koglin E., Sequaris J.M. / **SERS SERRS of biomolecules.** // *Abstr. Pap. Pittsburgh conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectr. Atlantic City, N Y., March 9–13, 1987, Pittsburgh, Pa, 1987, 1029 p.*

УПКР, УПКР биомолекул.

Приведены результаты применения метода УПКР (в т.ч. резонансного) для определения органических веществ на Пв Ag-Э, холл. Ag и пластинах, используемых в ВЭЖХ. Получен спектр КР гуанина на Ag-Э при содержании на Пв $2 \cdot 10^{-7}$ моль. Описано применение метода для локального анализа хр-мм при ВЭЖХ при содержаниях анализируемого вещества на уровне нанограммов.

1127. Koh R., Hayashi S., Yamamoto K. / **Optimum surface roughness for SERS.** // *Solid State Commun.*, 1987, v. 64, № 3, P. 375–378.

Оптимальная для УПКР шероховатость поверхности.

Исследовано изменение интенсивности УПКР тонкой пленки фталоцианина меди в зависимости от размера осажденных на поверхность частиц кремния, на основании полученных данных сделан вывод о том, что максимальный сигнал, превосходящий исходный примерно в 10 раз, наблюдается при характер. размерах шероховатости поверхности около 100 Å. Предполагается, что эффект имеет чисто электромагнитную природу и связан с более благоприятными условиями возбуждения поверхностных плазмонов при определенной степени шероховатости поверхности.

1128. Laserna J.J., Torres E.L., Winefordner J.D. / **Studies of sample preparation for surface-enhanced raman spectrometry on silver hydrosols.** // *Anal. Chim. Acta.*, 1987, v. 200, № 1, P. 469–480.

Исследование [методов] приготовления проб для спектроскопии УПКР на гидрозолях Ag.

На примере п-нитробензойной (I) и п-аминобензойной кислот (II) проведено исследование использования Ag-гидрозолей в спектроскопии УПКР. Описаны три способа получения Ag-гидрозолей из 10^{-3} М растворов AgNO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; растворы I и II готовили в этаноле. Показано, что спектры поглощения в области 360–600 нм и дисперсность гидрозоля зависят от методики его приготовления. Отмечено, что в присутствии HNO_3 и NaNO_3 интенсивность полос в спектрах УПКР увеличивается. Исследовано влияние процессов старения растворов на воспроизводимость спектров УПКР I или II. Показано, что в спектрах II со временем происходит смещение некоторых полос и появление новых. Дано объяснение наблюдаемых эффектов с точки зрения влияния Ag определяемого компонента и электролита на процессы коагуляции коллоидных Ag-частиц. Сделан вывод, что для получения воспроизводимых результатов необходимо работать со свежеприготовленными растворами, соблюдая определенные временные рамки и с использованием электролитов в качестве активирующих добавок.

1129. Lee N.S., Hsieh Y.Z., Morris M.D., Schopfer L.M. / **Reinterpretation of surface-enhanced resonance Raman scattering of flavoproteins in silver colloids.** // *Am. Chem. Soc.*, 1987, v. 109, № 5, P. 1358–1363.

Повторная интерпретация резонансного УПКР флавопротеинов на коллоидном Ag.

Изучены РКР спектры (λ 488,0 нм) глюкоксидазы, лактооксидазы, п-гидроксibenзоатгидроксидазы, флаводоксина и некоторых других флавопротеинов, адсорбированных из водных растворов (конц-я $\sim 10^{-6}$ М) при различных значениях pH на частицах золя Ад. Анализ спектров и сравнение со спектрами родственных соединений показали, что при Ад на Ад происходит диссоциация флавопротеинов и в спектрах появляются линии, относящиеся к колебаниям образовавшегося при этом флавина. Диссоциация флавопротеинов подтверждается также изменением спектров КР со временем. Исследованы спектры гигантского резонансного КР ($1100\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) 7 флавопротеинов (I), адсорбированных из водного раствора на поверхности коллоидных частиц Ag, при возбуждении лазерной линией 488,0 нм. Сопоставлены спектры резонансного КР I в растворах и на поверхности адсорбента. Предположено, что известная в литературе интерпретация спектров КР адсорбированных соединений I соответствует диссоциированной форме флавинов. Показано, что спектры КР адсорбента I идентичны спектрам свободного флавина, выделенного из белков, и не содержат линии КР флавинов, координированных с белками. Обсуждены спектры КР адсорбированных порфиринов, выделенных из гемм-протеинов.

1130. Leng Y., Gu R., Zhu H., Ling D. / **Experimental investigation on adsorption of some chemicals in SERS spectra.** // *Чжунго цзигуан, Chin. I. Lasers*, 1987, v. 14, № 2, P. 96–101.

Экспериментальное исследование адсорбции некоторых химических соединений методом УПКР.

Получены спектры УПКР ($400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина и анионов SCN^- , адсорбированных из водного раствора электролита на поверхности Ag-электрода, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Сопоставлены спектры КР изолированных адсорберов и адсорбированной смеси этих соединений. Идентифицированы линии КР валентных колебаний пиридинового кольца и колебания связи $\text{C} \equiv \text{N}$. Сделан вывод, что перечисленные молекулы и ионы при адсорбции образуют химические связи с атомами Ag поверхности адсорбента.

1131. Leung P.T., George T.F. / **Surface distortion of asymmetric line profiles.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1987, v. 134, № 4, P. 375–378

Искажение поверхностью формы ассиметричных линий.

Предлагается феноменологическая модель для описания, обусловленного поверхностью искажения контура Фано для молекулярной системы, которая находится вблизи поверхности металла, имеющей форму синусоидальной решетки. Отмечается наличие двухпиковой структуры и смещение спектра, обусловленных влиянием поверхностных плазмонов.

1132. Leung P.T., Wu Z.C., Jelski D.A., George T.F. / **Molecular lifetimes in the presence of periodically roughened metallic surfaces.** // *Phys. Rev. B. Condens. Matter*, 1987, v. 36, № 3, P. 1475–1479.

Время жизни молекул на периодически шероховатых металлических поверхностях.

На основании феноменологической полуклассической модели рассчитано время жизни возбужденного состояния молекулы на металлической поверхности с периодическим синусоидальным рельефом. Показано, что наличие шероховатости поверхности может в зависимости от частоты излучения, расстояния между молекулой и поверхностью, а также ориентации молекулы приводить как к увеличению, так и к уменьшению жизни в сравнении со

случае гладкой поверхности. С точки зрения полученных результатов обсуждены проведенные ранее расчеты и данные экспериментов по УПКР

1133. Leung L.W.H., Weaver M.J. / *Extending the metal interface generality of SERSp: underpotential deposited layers of mercury, thallium and lead on gold electrodes.* // *Electroanal. Chem.*, 1987, v. 217, № 2, P. 367–384.

Расширение применимости спектроскопии УПКР металлических поверхностей: субпотенциально осажденные слои ртути, таллия и свинца на Au-электродах.

При субпотенциальном осаждении (СПО) Hg-атомов на Au-Э, предварительно подвергнутом электрохимическому рыхлению в 0,1M KCl, в спектре УПКР в 1M HClO₄ + 10 mM NaCl + mM Hg²⁺ линия (Λ) адсорбированного Cl-около 275 см⁻¹ сдвигается до 250 см⁻¹ при E = 0,7–0,35 В (насыщ.к.э.), причем ее интенсивность J не меняется. УПКР получены также при предварительном СПО Hg с последующим переносом Э в рабочий раствор. Аналогичные УПКР наблюдаются при адсорбции Br-после СПО Hg. В случае J-после СПО УПКР очень слабы. В УПКР после СПО Hg лишь при E > -0,2 В имеется слабая Λ C–N при 2121 см⁻¹, но имеется сильная Λ металл (M)–SCN при 235–225 см⁻¹. В УПКР пиридина (I) после СПО Hg изменено соотношение J Λ по сравнению с УПКР Au–Э. Зависимости емкости C после СПО Hg от E в растворах Cl- и Br-аналогичны кривым C–E Hg–Э. СПО Tl и Pb на Au–Э ведет к исчезновению УПКР Cl- и Br-, J УПКР I после СПО Tl и Pb необратимо снижается в 2 раза после СПО 0,1 монослоя и обратимо снижается еще на 10–20 % при полном покрытии. Сделан вывод, что при СПО Hg наблюдается УПКР адсорберов, связанных с осажденным M, а не с Au, а малая J УПКР после СПО Tl и Pb связана с низкой адсорбируемостью I на Tl и Pb, а также с меньшей устойчивостью активных мест.

1134. Leung L.W.H., Weaver M.J. / *Adsorption and electrooxidation of carbon monoxide on transition metal films as studied by SERS and IR spectroscopies.* // *Abst. Pap.*, 194th ACS Nat. Meet. (Amer. Chem. Soc.), New Orleans, La, Aug. 30 sept. 4., 1987. Washington, D.C., 1987, 297 p.

Исследование адсорбции и электроокисления окиси углерода на пленках из переходных металлов с помощью спектроскопий ИК и УПКР.

Спектры УПКР и ИК-спектры отражения CO (I) на Pt, Pd, Rh и Ru–Пл, электро-осажденных на активированных Au–Э, получены при различных Пт. С помощью УПКР изучено влияние образования окислов на электроосаждение I. Сделан вывод о применимости УПКР к исследованию Пл из переходных металлов.

1135. Leung L.W.H., Weaver M.J. / *Extending SERSp to transition-metal surfaces: carbon monoxide adsorption and electro-oxidation on platinum- and palladium-coated gold electrodes.* // *Am. Chem. Soc.*, 1987, v. 109, № 17, P. 5113–5119.

Использование спектроскопии УПКР для исследования поверхности переходных металлов: адсорбция и электроокисление окиси углерода на Au-электродах, покрытых слоем платины и палладия.

Исследованы УПКР спектры CO, адсорбированного на тонких (1–3 монослоя) пленках Pt и Pd, покрывающих поверхность шероховатого золотого электрода в электрохимической ячейке. Частоты линий УПКР CO соответствуют адсорбции молекул на Pt и Pd, а не на Au, что подтверждают данные ИК-спектроскопии. Показано, что CO адсорбируется на поверхности двумя способами: одним концом, либо мостиком. Лишь в первом случае наблюдается существенное усиление КР. Использован процесс электроосаждения обеих форм на поверхности Pt и Pd. Обсуждаются перспективы использования УПКР молекулами на поверхностях переходных металлов.

1136. Li J., Liang J., Korzeniewski C., Pons S. / *Electrochemical and Raman spectroelectrochemical investigation of underpotentially deposited silver on a gold substrate.* // *Langmuir*, 1987, v. 3, № 4, P. 470–476.

Электрохимическое и спектро электрохимическое с помощью КР исследование субпотенциально осажденного Ag на Au подложке.

Спектры УПКР Au–Э в 0,1 M KCl (I) и 0,1 M HClO₄ (II) при разомкнутой цепи содержат полосу колебаний Au–Au при 165 см⁻¹, а также содержат полосу валентных колебаний Au–Cl при 245 см⁻¹ (только в растворе), интенсивность (I) которой не зависит от Пт при E < 0,9 В (нас.к.э.) и увеличивается с ростом длины волны T₁ возбуждающего света. При субпотенциальном осаждении (СПО) Ag на Au–Э в 1M II + 0,01 M AgNO₃ (III) в УПКР при E < 0,98 В и λ₁ = 647,1 нм появляется полоса образующегося при фотохимическом агрегировании Ag-атомов линейного Ag₃-кластера при 128 см⁻¹. УПКР Au–Э в 1 M LiClO₄ в водном растворе. И полосы Au–Cl при СПО падают при E < 0,6 В, а кривая V–E не зависит от наличия Ag⁺ в растворе.

1137. Ling D., Cao Z., Leng Y. / *SERS of pyridine on silver island film.* // *Чжунго цзигуан, Chin. I. Lasers*, 1987, v. 14, № 6, P. 362–366.

УПКР пиридина на островковой Ag-пленке.

Получены спектры УПКР ($200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, адсорбированных посредством химического осаждения на островковые пленки Ag, приготовленные в виде решеток с числом штрихов $108\text{--}5000\text{ штр/мм}$, и возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Установлена зависимость относительной интенсивности и сдвига частоты линий КР адсорбента от плотности штрихов и времени облучения системы «адсорбент-адсорбер». Обсуждены возможные корреляции между параметрами УПКР и островковой структурой поверхности адсорбента. Сделан вывод об изменении характера адсорбции молекул пиридина на таких пленках при выдерживании в течение 20 минут в лазерном пучке.

1138. Liu F., Xin H. // *China univ. sci. and technol.*, Чжунго кэсюэ цзишу дасюэ., № 3, P. 352–358.

Поляризуемости взаимодействующих систем.

Проведен теоретический анализ влияния межмолекулярных взаимодействий различного типа на поляризуемость молекул (L). Подробно рассмотрены особенности проявления межмолекулярных взаимодействий в эффекте Керра для газов, в спектрах КР комплексов с переносом заряда и УПКР. Оценены с учетом межмолекулярных взаимодействий вторые вириальные коэффициенты, определяющие эффект Керра в полярных газах CH_3F , CH_2F_2 и H_2S . Оценены (с использованием теории Малликена) значения L для комплексов с переносом заряда. Рассчитаны значения L для молекул $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (где $n = 0, 1$ и 2), адсорбированных на Пв Ag, Cu и Au. Это позволило проследить за изменением коэффициента усиления линии КР Пв металлов при применении n.

1139. Lopez R.T. / *SERS at metal/vacuum interfaces.* // *Electron. Spectr. and Relat. phenom.*, 1987, № 45, P. 65–78.

УПКР на поверхности раздела металл/вакуум.

Обзор, в котором рассмотрены следующие аспекты явления УПКР:

1. УПКР в порах холл. Пв Ag;
2. зависимость УПКР от природы поверхностных адатомов;
3. зависимость УПКР от толщины Пв Ag;
4. возможности УПКР как аналитического средства исследования.

1140. Macor K.A., Su Y.O., Miller L.A., Spiro T.G. / *Electrochemical and resonance Raman spectroscopic characterization of polyaniline and polyaniline-metalloporphyrin electrode films.* // *Inorg. Chem.*, 1987, v. 26, № 16, P. 2594–2598.

Электрохимическое поведение и спектроскопия РКР полианилиновых и полианилин-металлопорфириновых пленочных электродов.

Методами циклической вольтамперометрии и резонансной (РСКР) спектроскопии КР исследованы пленочные Э из полианилина (ПА) и полианилин-металлопорфиринов (ПМП), полученные в среде CH_2Cl_2 анодной полимеризацией анилина (А) или тетра- $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ - (2-аминофенил)-металлопорфирина соответственно ($M = \text{Zn, Mn, CO}$). В кислотно-водных растворах ($\text{pH} = 1$) на вольтампером. кривой ПА имеются один или два резонанс-пика в зависимости от анодного предсл. развертки Пт, в среде CH_2Cl_2 – четыре редокс-пика, отражающие окислительно-восстановительные процессы в макромолекулярных цепях, а также взаимодействия отдельных редокс-мост. Сопоставлены данные РСКР для А, п-фенилендиамина, ПА, а также ПА, содержащего изотопы ^{15}N и D. Предполагается, что в макромолекулах ПА макромерные звенья расположены в пара положении относительно друг друга. Обсуждаются резонансные колебательные взаимодействия отдельных химических связей и фрагментов полимера. Спектральные характеристики ПМП включают интенсивную полосу C_{core} , смещенную в длинноволновую часть спектра относительно раствора кобальтопорфирина. На вольтамперометрические кривые ПМП наблюдаются пики, характеризующие редокс-процесса ПА и собственно металлопорфириновых центров. Последний процесс не зависит от электронной проводимости ПР.

1141. Malta O.L. / *Raman scattering by small metallic particles in amorphous media.* // *Phys. Lett.*, 1987, A 125, № 2–3, P. 80–82.

КР малыми металлическими частицами в аморфных средах.

С использованием модели сферического осциллятора проведен теоретический анализ явления неупругого рассеяния света частицами металлов, внедренными в изотропные аморфные тела. Изложены физические основы КР тепловыми движениями таких частиц. Найдено выражение для тензора поляризуемости и сечения стоксова КР σ в описанной системе. Получены численные оценки величин σ для частиц Ag с размерами $\sim 5 \cdot 10^{-7}\text{ см}$ при возбуждении КР в видимой области спектра ($\lambda = 514,5\text{ нм}$). С учетом возможной концентрации частиц в аморфной матрице и вычисленных значений σ сделан вывод о возможности регистрации низкочастотных линий КР в спектрах таких систем.

1142. Martinez J.L., Gao Y., Lopez R.T., Wirgin A. / *Anisotropic SERS at obliquely evaporated Ag films.* // *Phys. Rev. B. Condens. Matter*, 1987, v. 35, № 18, P. 9481–9488.

Анизотропия УПКР на Ag-пленках косоугольного осаждения.

При комнатной температуре поляризованном свете с помощью Ar^+ -лазера (514,5 нм) исследованы условия и ориентационная зависимость спектров КР молекул *p*-нейтробензоната на поверхности пленок Ag, полученных наклоненным осаждением на стеклянную подложку. Установлена сильная анизотропия интенсивности рассеяния по отношению к углу между направлением поляризации возбуждающего света. Исследование пленок Ag методами электронной и оптической микроскопии показывает наличие фибриллярной структуры таких пленок. В соответствии с этим интерпретация данных по КР проведена с учетом возбуждения поверхностных плазмонов в системе взаимодействующих цилиндров Ag малого радиуса.

1143. Matsuta H., Hirokawa K. / *SERS observation of the adsorption behavior of SO_2 on silver powder surfaces at nearly real environmental conditions.* // *Appl. Surface Sci.* 1987, v. 27, № 4, p. 482–486.

Исследование адсорбционных свойств SO_2 на поверхности Ag-порошка в условиях окружающей среды, приближенных к реальным, методом УПКР.

Изучено влияние O_2 и паров H_2O на адсорбционные свойства SO_2 на поверхности ультрадисперсного Ag-порошка (1–10 мкм) методом УПКР. Показано, что присутствие в окружающей среде O_2 ($\sim 10^4$ – 10^5 Па) и H_2O ($\sim 10^3$ Па) приводит к адсорбции SO_2 в виде SO_3^{2-} и SO_4^{2-} , что идентифицируется по появлению в спектре УПКР характерных линий ($\sim 625, 925, 960 \text{ см}^{-1}$). Предполагается, что O_2 и H_2O стабилизируют центры адсорбции (адатомы или небольшие кластеры) на поверхности Ag. Вакуумирование образцов ($\sim 1,3 \cdot 10^{-3}$ Па) приводит к исчезновению линий УПКР, что связывается с десорбцией O_2 и H_2O исчезновением центров адсорбции.

1144. Maynard K.J., Moskovits M. / *Carbon monoxide adsorption on alkali metal predosed silver surfaces.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1987, v. 142, № 3–4, P. 298–301.

Адсорбция окиси углерода на субмонослойной пленке щелочного металла, нанесенной на Ag-поверхности.

Обнаружено, что в спектре УПКР CO, адсорбированной на поверхности Ag, на которую предварительно нанесено субмонослойное покрытие K (менее 0,3 атомов K на поверхность атом Ag), помимо обычной линии $\sim 2130 \text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям C–O, присутствуют еще 2 линии 737 и 1216 см^{-1} . Изучены зависимости интенсивности и частоты этих линий от степени покрытия K, CO и изотопического замещения C или O. Наиболее вероятно отнесение этих линий к маятниковым K–OC или валентным O–C колебаниям комплекса K–OC соответственно.

1145. Mazely T.L., Koenig E.W., Hetherington W.M. / *Waveguide surface CARS spectroscopy and the orientation distribution of adsorbates.* // *J. Chem. Phys.*, 1987, v. 116, № 1, P. 113–121.

Волноводная спектроскопия поверхностного когерентного антистоксового КР и распределение адсорбентов по ориентациям.

Проанализированы возможности применения спектроскопии поверхностного когерентного антистоксового КР (ПКАКР), реализованной в геометрии плоского оптического волновода, для получения информации о распределении молекул адсорбента по ориентациям. Получены выражения для измеряемой интенсивности ПКАКР через напряженности падающих и рассеянных электромагнитных волн на Пв и через тензор диэлектрической восприимчивости третьего порядка (ТДВТП) для адсорбента. Установлено, что при использовании в качестве полей с частотами ω_1, ω_2 и ω_3 различных комбинаций ТЕ и ТМ могут быть найдены некоторые элементы усредненного по Пв ТДВ адсорбента. В том случае, когда для отдельной молекулы ТДВТП известен, обработка экспериментальных данных с помощью полученных формул позволяет восстановить распределение адсорбированных молекул по ориентациям. В качестве примера проведен анализ модели адсорбционного слоя, в которой предполагается, что распределение по ориентациям однородно относительно вращения вокруг некоторой оси и молекулы адсорбента обладают C_{2v} или $C_{\infty v}$ симметриями.

1146. McBreen P.H., Moskovits M. / *A surface-enhanced Raman study of ethylene and oxygen interacting with supported silver catalysis.* // *J. Catal.*, 1987, v. 103, № 1, P. 188–199.

1147. Mengoli G., Musiani M.M., Fleischmann M., Mao B., Tian Z.Q. / *Enhanced Raman scattering from iron electrodes.* // *Electrochem. Acta*, 1987, v. 32, № 8, P. 1239–1245.

УПКР на Fe-электродах.

Электроосаждение (ЭО) Fe-монослоя на электрохимически разрыхленной Ag-Э из раствора $0,1 \text{ MFe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 + 0,1 \text{ M KCl} + 0,05 \text{ M пиридин (I)}$ ($\text{pH} = 3,5$) позволяет получать спектры УПКР I на Fe-Э при $E < -0,6 \text{ В (нас.к.э.)}$.

Частоты и соотношения интенсивностей линий в УПКР I на Fe–Э (при $E < -0,6$ В) и на Ag–Э (при $E > -0,6$ В) заметно различны. ЭО 100 Fe-слоев существенно не меняет вид УПКР I на Fe на отдельных участках Пв. На других участках УПКР I типичны для Ag–Э. Отмечено, что ЭО\ Fe на Cu–Э дает аналогичные результаты.

1148. **Miragliotta J. Furtak T.E. / Enhanced Raman scattering with one monolayer of silver. // Phys. Rev. B. Condens. Matter, 1987, v. 35, № 14, P. 7382–7391.**

УПКР на Ag-монослой.

Методом спектроскопии УПКР исследована структура системы пиридин–монослой Ag на поверхности Pt. Исследовано изменение спектра в зависимости от состава компонентов при росте адслоя в электрохимической ячейке. Обнаружено, что окисление монослоя Ag и последующее восстановление в растворе, содержащем ионы пиридина и Cl^- является необходимым условием усиления КР.

1149. **Mrozek I., Otto A. / No evidence for local electromagnetic depolarization effects in SERS from coldly deposited silver films. // J. Electron. Spectr. and Relat. phenom., 1987, № 45, P. 143–152.**

Отсутствие доказательств существования электромагнитных деполяризованных эффектов в УПКР холодно осажденных Ag-пленок.

Исследована зависимость КР Ру бзл циклогексана, адсорбированных на холодных Пл Ag ($10 \text{ K} < T_s < 100 \text{ K}$), от степени заполнения Пв. Пл Ag толщиной 100 нм готовили путем термического напыления на полированную медную подложку в условиях сверхвысокого вакуума. Найдено, что полученные зависимости не могут быть описаны в рамках классической модели деполяризации. Для объяснения экспериментальных данных предложена модель электронного усиления, основная идея которой заключается в 4-х ступенчатом процессе, осуществляемом благодаря усилению электронно-фононного взаимодействия в дефектном крист. Ag. Предполагается, что «горячие» электроны, возникающие при аннигиляции лазерных фотонов, неупруго рассеиваются на колебаниях адсорбера. Рассеянные электроны дезактивируются, отдавая фотоны Шотки. Процесс КР становится резонансным, если $E(A) - E_F = \hbar\omega_L$, где $E(A) - E_F$ – энергет. положение уровня средства адсорбированных молекул относительно уровня Ферми Ag.

1150. **Niki K., Kawasaki Y., Kimura Y., Higuchi Y., Yasuoka N. / SERS of cytochromes C_3 adsorbed on silver electrode and their redox behavior. // Langmuir, 1987, v. 3, № 6, P. 982–986.**

УПКР цитохромов C_3 , адсорбированных на Ag-электрод, и их окислительно-восстановительные свойства.

Формальные PтE^0 гемов в цитохромах C_3 (I), определенные с помощью дифференциальной полярографии (ДИП) в 0,03 М фосфатном буферном растворе, сопоставлены с E_0I , адсорбированных на Ag–Э, определенными с помощью циклической вольтамперометрии (ВА) и УПКР на Ag–Э при $E = -0,2$ и $-0,8$ В (х.с.э.) E^0 по данным ДИП и ВА почти совпадают откуда сделан вывод о слабом влиянии Ад на состояние всех 4 генов в I. Частота дыхательной моды пиррольных колец в УПКР I равна 1385 см^{-1} при $E = -0,2$ В, что отвечает ферриформе, и изменяется до 1375 см^{-1} при $E < -0,32$ – $-0,35$ В, что отвечает появлению ферроформы I. Показано, что E^0 , полученные из УПКР близки к E^0 наиболее электро положительнее гена в I. E^0 адсорбированного цитохрома C_3 (II) на 0,5 В отрицательнее E^0 II в растворе. Сделан вывод, что Ад на Ag–Э происходит путем взаимодействия с Пв аминов лизиновых и глутаминовых остатков, окружающих гам-1 в I.

1151. **Noda L.K., Sala O. / SERS effect of isonicotinic acid adsorbed on a copper electrode. // J. Mol. Struct., 1987, v. 162, № 1–2, P. 11–17.**

Эффект УПКР изоникотиновой кислоты, адсорбированной на Cu-электрод.

Спектры УПКР изоникотиновой кислоты (I) на Cu –Э при $E \leq -0,6$ В (насыщ.к.э.) в 0,1 М KCl, HCl (II) или $\text{HClO}_4 + 0,005 \text{ M}$ i при pH 1,17–8,0 идентичных спектрам нормального КР (СНКР) депротонированной I (Д-I) в растворе. При $E = -0,3$ В в 0,1 М II УПКР I идентичен СНКР полностью протонированной I (II-I). В 0,1 М H_2SO_4 при всех E в УПКР проявляется только Д – I. В 0,1 М KJ при $E = -0,9$ В наблюдается УПКР II–I, при $E = -1,0$, В–УПКР II–I и Д – I, а при $E = -1,1$ В линии II–I исчезают. Предполагается, что II–I стабилизируется на Пв благодаря образованию ионной пары его специфически адсорбированным анионом. Характер УПКР бензойной кислоты (III) указывает на Ад III только в нейтральном и щелочном растворах в виде бензонат-иона. Сделан вывод, что I связана с металлом через непротонированный атом.

1152. **Notholt J., Gottmann K. / Comment on size measurement of SERS-relevant silver colloid particles by photon correlation spectroscopy. // J. Phys. Chem., 1987, v. 91, № 7, P. 2007–2008.**

Комментарий к измерению размеров коллоидных частиц Ag, активных в процессе УПКР, методом фотонной корреляционной спектроскопии.

С использованием метода корреляции фотонов измерены интенсивности света, рассеянного коллоидными частицами Ag, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм мощностью 50–200 мВт. В приближении сферические формы частиц рассчитаны средние радиусы r_0 этих частиц в чистой суспензии (18 нм) и в растворе, содержащем молекулы пиридина (21 нм). Показано, что значения r_0 зависят от способа приготовления коллоидных частиц и меняются при хранении суспензии. Сделан вывод о высокой устойчивости золя Ag, приготовленного методом восстановления нитрата Ag этилендиаминтетрауксусной кислотой.

- 1153. Oertling W.A., Saleni A.C.S., Babcock G.T. / Resonance Raman spectroscopic detection of demetallation of metalloporphyrin π -cation radicals. // J. Phys. Chem., 1987, v. 91, № 11, P. 3114–3116.**

Регистрация деме­таллирования π -катион-радикалов металлопорфирина методом РКР.

Получены спектры РКР (600–1700 см^{-1}) растворов Co и Zn-октаэтил порфинов (ОЭП) в CH_2Cl_2 , содержащих соли AgClO_4 и $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ и HClO_4 при возбуждении лазерными линиями 363,8 и 406,7 нм. Идентифицированы линии КР колебаний катионов металл–ОЭП. Осуществлены изменения числа линий КР при вариации длины волны возбуждающего света. Показано, что присутствие HClO_4 и ее солей в растворе определяет деме­таллирование и протонирование образующегося безметалл 6НО2О ОЭП. Установлены изменения интенсивности линий КР в спектрах Zn-ОЭП при лазерном облучении. Рассмотрены возможные механизмы фотохимических превращений в этих комплексах.

- 1154. Osawa M., Suetaka W. / SERS on evaporated silver films: the importance of short-ranged electromagnetic fields in the film. // Surface Sci., 1987, v. 186, № 3, P. 583–600.**

УПКР на полученных испарением Ag-пленках: важность электромагнитных полей ближнего порядка в пленке.

Методом нарушенного полного внутреннего отражения исследовано УПКР тонкими пленками Си-фталоцианина, адсорбированными на поверхности осажденных из газовой фазы пленках Ag, при возбуждении КР лазерной линией 514,5 нм. Рассчитана зависимость интенсивности КР адсорбента от морфологии поверхности островкового или пористого адсорбента, величины угла падения светового пучка, поляризации световой волны и толщины металлического адсорбента. Показано, что эффект УПКР молекулами при адсорбции обусловлен возникновением сильных локальных электрических полей в центрах, окруженных островками или порами адсорбента.

- 1155. Pemberton J.E., Guy A.L., Sobocinski R.L. / SERS in electrochemical systems: the complex roles of surface roughness. // Abstr. Pap. Pittsburch conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectr. Atlantic City, N Y., March 9–13, 1987, Pittsburch, Pa, 1987, 262 p.**

УПКР в электрохимических системах: ложное влияние шероховатости поверхности.

Показано, что влияние шероховатости Э сводится к увеличению поглощения излучения Пв Э, а не адсорбером. Изучено влияние температуры Э на микрорельеф Пв и перенос электронов между адсорбированными атомами и их кластерами.

- 1156. Pemberton J.E., Coria G.J.C., Hoff L.R. / Effect of underpotentially deposited lead on the SERS of chloride, bromide, and thiocyanate adsorbed at silver electrodes: evidence for chemical contributions to SERS. // Langmuir, 1987, v. 3, № 2, P. 150–159.**

Влияние субмонослойного металлического покрытия на УПКР хлорида, бромид и тиоцианата, адсорбированных на Ag-электродах: свидетельство в пользу химических вкладов в УПКР.

Исследовано влияние субмонослойного свинцового покрытия Ag-электрода на эффективность УПКР адсорбированными молекулами Cl^- , Br^- , SCN^- . Найдено, что нанесение слоя Pb приводит к уменьшению интенсивности УПКР, особенно в случае SCN^- . Эффект объясняется разрушением неоднородностей атомного масштаба (кластеры из нескольких атомов Ag), играющих важную роль в образовании и свойствах комплексов переноса заряда адмолекула – металл. Показано, что последние дают основной вклад в УПКР рассматриваемыми молекулами.

- 1157. Pettenkofer C., Mrozek I., Bornemann T., Otto A. / On the contribution of classical electromagnetic field enhancement to Raman scattering from adsorbates on coldly deposited silver films. // Surface Sci., 1987, v. 188, № 3, P. 519–556.**

О вкладе усиления классического электромагнитного поля в КР адсорбентами на Ag-пленках, осажденных при низкой температуре.

Получены спектры КР молекул CO и C_6H_6 , адсорбированных на пленках Ag, при возбуждении излучением He-Ne-лазера ($\lambda = 632,8$ нм). Пленки адсорбента приготовлены методом осаждения из газовой фазы при температуре 9 К.

Установлено, что усиление КР поверхностью адсорбента для хемисорбированных молекул СО составляет $7 \cdot 10^6$ при числе этих молекул СО физисорбированы и не вносят вклада в интенсивность КР. Интенсивность УПКР валентными колебаниями связей С–Н и С–С молекул C_6H_6 достигает насыщения при количестве адсорбента, равном 40 и 4% монослоя соответственно. Коэффициент усиления КР этими колебаниями поверхностью равны $6 \cdot 10^4$ и $1,9 \cdot 10^4$ соответственно. Показано, что предварительная обработка поверхности кислорода препятствует УПКР 1-го слоя адсорбента. Сделаем вывод об отсутствии вклада механизма классического электромагнитного усиления в интенсивность УПКР адсорбента на пленках Ag, осажденных при низкой температуре.

- 1158. Pettinger B. / Quantum-mechanical model for surface (un)-enhanced resonance Raman scattering of adsorbates at metals. Common effects in SERRS and SUERS. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1987, v. 91, № 4, P. 308–312. Квантово-механическая модель для усиленного и неусиленного РКР адсорбатами на металлах. Общие явления в обоих процессах рассеяния.**

Краткий обзор последних работ автора по развитию квантово-механического подхода к описанию влияния поверхности металлов на эффективность РКР адсорбированными молекулами. Показано, что эффективность определяется 4-мя факторами: «классическим» электромагнитным усилением, потерями на возбуждение в металле электрон-дырочных пар, собственным молекулярным резонансным усилением и усилением за счет изменения соотношения констант дефазировки и релаксации адмолекул по сравнению со свободными молекулами. Обсуждаются особенности КР адмолекулами на гладких поверхностях, в том числе при наличии и отсутствии молекулярного резонанса.

- 1159. Pettinger B., Tiedemann U. / Surface Raman spectroscopy at Pt electrodes. // Electroanal. Chem., 1987, v. 228, № 1–2, P. 219–228.**

Спектроскопия УПКР на Pt-электродах.

Получены спектры УПКР ($500–2000\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина и кристаллического фиолетового, адсорбированных на поверхности Pt-электродов, при возбуждении лазерной линией 5145 нм и периодическом извлечении и опускании электрода в раствор электролита. Отмечено, что развитая методика позволяет установить прецизионные зависимости интенсивности КР адсорбента от потенциала электрода. Установлены корреляции между интенсивностью полос КР адсорбента и ориентацией электрического вектора возбуждающей световой волны. Сделан вывод, что перенос энергии в системе адсорбент-адсорбер компенсирует потери интенсивности КР адсорбента вследствие развития конкурирующего процесса возбуждения электронно-дырочных пар поверхности электрода.

- 1160. Pons S. / In situ vibrational spectroelectrochemistry. // J. Electron. Spectr. and Relat. phenom., 1987, № 45, P. 303–322. Колебательная спектроскопия in situ.**

Обзор, посвященный использованию спектроскопии УПКР и ИК-спектроскопии (спектроскопии отражения–поглощения, ИК-спектроскопии при электрохимической модуляции и нормализованной разностной фурье-спектроскопии Пв раздела) для исследования Пв раздела между растворами и Э и протекающих на них электрохимических реакций. Показано, что методы КР и ИК-спектроскопии позволяют изучать *in situ* АДС с нейтральных молекул и ионов на Пв Э и проследить за реакциями на Пв Э (в частности, за реакциями, сопровождающимися переносом электронов). Отмечено, что для интерпретации результатов измерений существенны полученные в последнее время данные зависимости частот колебаний адсорбированных на Пв Э молекул от Пт Э. В качестве примера приведены результаты исследования Ад СО и ферроцианинов, а также электрохимических реакций с участием на Пв Э.

- 1161. Quan D.W., Zeng Q.X. / Light adsorption and scattering of small colloidal particles in metallic colloidal particles semiconductor thin films. // Ули сюэбао, Acta phys. sin., 1987, v. 36, № 2, P. 183–190.**

Поглощение и рассеяния света малыми коллоидными частицами металла в тонких полупроводниковых пленках.

Представлены формулы для коэффициента поглощения и отражения, а также рассчитанные зависимости этих коэффициентов от длины волны для тонких полупроводниковых пленок, содержащих коллоидные частицы металла различной формы и размеров. Полученные данные сопоставлены с экспериментальными для коллоидных частиц Ag в пленках оксида цезия.

- 1162. Roth P.G., Boerio F.J. / SERS from poly(4-vinyl pyridine). // Polym. Sci., 1987, v. № 9, P. 1923–1933.**

УПКР поли-4-винил пиридина.

Измерены спектры УПКР поли-4-винилпиридина (ПВП), адсорбированного на островковые Ag-пленки (silver island films). УПКР-спектры сравнены с обычными спектрами КР и предположена уточненная интерпретация

наблюдаемых полос. Сделан вывод, что ПВП адсорбируется через атомы азота Ру в вертикальной конформации, в которой ось симметрии 2-го порядка Ру-фрагмента направлена нормально к Пв пленки. Катализируемое Ag фотохимическое окисление (часто затрудняющее эксперименты с УПКР) может быть предотвращено путем нанесения дополнительного слоя другого полимера (например, ПММА) с малым поперечным сечением для КР. В образцах с двухслойным покрытием наблюдаются УПКР только внутреннего слоя, контактирующего с Ag. Сделан вывод, что УПКР является короткодействующим эффектом, простирающимся не более чем на несколько десятков ангстрем от Пв Ag. Получены ИК-спектры ($4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$) твердого поли-(4-винилпиридина) (I), спектры КР I при возбуждении излучением Ar^+ -лазера, а также спектры УПКР I, адсорбированного на островковых пленках Ag. Установлено увеличение интенсивности линий 1219 и 1613 см^{-1} и одновременное уменьшение интенсивности линии КР 1020 см^{-1} I при адсорбции.

- 1163. Roy D., Furtak T.E. / Aspects of the adsorption of chloride on silver revealed through SERS. // Electroanal. Chem., 1987, v. 228, № 1–2, P. 229–250.**

Аспекты адсорбции хлоридов на Ag, обнаруживаемые в УПКР.

Получены спектры УПКР ($60\text{--}300\text{ см}^{-1}$) ионов Cl^- и J^- , адсорбированных из водного раствора электролита на поверхности Ag-электродов. Обсуждена зависимость частот и относительных интенсивностей линий КР адсорбента от потенциала подложки. Установлено, что частота валентного колебания связи $\text{Cl}\text{--Ag}$ и интенсивность полос КР зависит от концентрации адсорбированных ионов. Предположено, что активны в процессе УПКР центры адсорбции образованы кластерами Ag на поверхности электрода. Сделан вывод о наличии сил ближнего порядка в системе кластеров и ионов, оправдывающих усиление КР поверхностью адсорбента.

- 1164. Rubim J.C. / SERS on silver electrodes as a technical tool in the study of the electrochemical reduction of cyano-pyridines and in quantitative analysis. // Electroanal. Chem., 1987, v. 220, № 2, P. 339–350.**

УПКР на Ag-электродах как рабочее средство при исследовании электрохимического восстановления и определения цианопиридино.

Изучены КР-спектры 2, 3 и 4-цианопиридинов (ЦП), адсорбированных на Пв Ag-Э. Из зависимости интенсивности линий КР-спектров от приложенного Пт обнаружено существование на Ag-Пв нескольких форм адсорбированных частиц ЦП. Показано, что ЦП могут адсорбироваться или по N-связи пиридинового кольца с материалом Э или по плоскости кольца. Изучена возможность использования КР-спектров для определения ЦП. Найдено, что относительная интенсивность линий при 2120 и 1008 см^{-1} при заданных значениях объемной концентрации Ру, Пт и интенсивности облучения линейно зависит от концентрации вещества в пределах $1 \cdot 10^{-7}\text{--}1 \cdot 10^{-5}$ моль/л ЦП. Селективность метода оценена по КР-спектрам при переменном Пт для смесей, содержащих по $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л ЦП, Ру и 4-метилпиридина на фоне $0,1\text{ М}$ раствора KCl .

- 1165. Sanders L.J. / Resonance Raman spectroscopy of metal clusters in proteins. // Abstr. Pap., Washington, D.C., 1987, 574 p.**

Спектроскопия резонансного КР применительно к изучению кластеров металлов в белках.

Наличие интенсивных переходов с переносом заряда лиганд $\rightarrow$ металл в металлопротеинах вызывает, значит, усиление линий в их спектрах РКР. Анализ спектров часто дает возможность идентификации таких лигандов ионов металлов, как фенолятное кольцо тирозина, тиолатная группа цистеина и имидазольная группа гистидина, в случае гемоцианина наличие имидазольных лигандов подтверждено сдвигами частот при замене $\text{H}(,2)\text{O} \rightarrow \text{D}(,2)\text{O}$. В случаях биядерных железосодержащих белков с окса-связями, а также биядерных и тетраядерных железосодержащих белков связывающие лиганды удалось идентифицировать путем замещений изотопами (^{18}O) и (^{34}S), характер спектров $\text{FE}(,2)$ – и $\text{FE}(,4)$ –содержащих ферредоксинов позволил получить информацию о координационной геометрии кластера, в гемэритрине и рибонуклеотидредуктазе частота и интенсивность спектрального пика, соответствовавшего колебаниям $\text{FE}\text{--O}\text{--FE}$, связаны с величиной угла $\text{FE}\text{--O}\text{--FE}$ и включением других лигандов в кластер.

- 1166. Sayed M.B. / Raman UV-visible spectral investigation of azobenzene at the $\text{CCl}_4/\text{silica}$ interface. // Colloid and Interface Sci., 1987, v. 118, № 1, P. 111–116.**

Спектроскопии КР, UV и VIS азабензола на границе фаз CCl_4 диоксида кремния.

Изучены спектры поглощения в УФ и видимой области и КР-спектры ($\lambda\ 514,5\text{ нм}$) азабензола (I), адсорбированного из $0,1\text{ М}$ раствора в CCl_4 на Пв активированного при $T = 673\text{ К}$ или дегидроксилированного при $T = 1073\text{ К}$ SiO_2 . Прослежено за изменением зависимости спектров от степени покрытия Пв. Анализ спектров, полученных

при большей степени покрытия и сравнение со спектрами I в различных растворителях указывают на то, что при Ад образует Н-связи с силановыми группами на Пв SiO_2 . Отмечено наличие протонно-донорных центров на Пв SiO_2 , приводящих к разложению I. Аналогичное разложение I имеет место в растворах, содержащих HCl.

1167. Schmidt P.P., Seversen M., Korzeniewski C., Pons S. / **The analysis of vibrational spectra of species adsorbed at the electrodesolution interface. A theoretical model for the effects of potential on the observed spectra.** // *Electroanal. Chem.*, 1987, v. 225, № 1–2, P. 267–272.

Анализ колебательных спектров соединений, адсорбированных на границе раздела электрод-раствор. Теоретическая модель для описания влияния потенциала на наблюдаемые спектры.

Предложена теоретическая модель для описания влияния Пт Э на колебательные спектры молекул, адсорбированных на Пв разделе между металлическим Э и жидким раствором. Она учитывает влияние эл. поля на силовые постоянные взаимодействующих и не взаимодействующих с Пв металла связей, действия описываются рядами Тейлора (рассмотрение производится в декартовых координатах). В качестве примера проведен анализ колебательных спектров молекул CO, адсорбированных на поликристаллическом платиновом Э, при различных Пт Э. Отмечено, что предложенная модель позволяет оценивать суммарный эффект изменения химических связей и взаимодействий с эл. полем.

1168. Sequaris J.M.L., Koglin E. / **Direct analysis of high-performance thin-layer chromatography spots of nucleic pyrine derivatives by SERS spectrometry.** // *Anal. Chem.*, 1987, v. 59, № 3, P. 525–527.

Прямое определение производных пурина на высокоэффективных тонкослойных хроматограммах методом спектроскопии УПКР.

Методом УПКР исследованы пятна гуанина, аденина, пурина, 1, 3,7, 9-метилгуанинов, 1-метиладенина, 1-метилгипоксантина на хроматограммах. После ТСХ на СГ хр-мы высушивали и обрабатывали коллоидным раствором Ag, приготовленным восстановлением AgNO_3 при концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л с помощью NaBH_4 . Спектры УПКР отдельных пятен возбуждали Ag-лазером (514,5 нм) при выходной мощности 10 мВт. Для идентификации веществ в хромат. пятнах использовали 600–700 см^{-1} , отвечающую пульсационным колебаниям колец. В указанных условиях ПрО пуринов соответствует 5 H_2 в пятне.

1169. Sobocinski R.L., Pemberton J.E. / **Laser-induced thermal decay of SERS as a probe of silver surface active sites in electrochemical systems.** // *Abst. Pap., 194th ACS Nat. Meet. (Amer. Chem. Soc.), New Orleans, La, Aug. 30-sept. 4., 1987. Washington, D., C., 1987, 312 p.*

Индукцированный лазером термический спад УПКР как индикатор активных мест на поверхности Ag в электрохимических системах.

Определена энергия активации E_a процесса необратимого снижения интенсивности спектра УПКР пиридина (I) и иона Cl^- (II) Ag-Э при лазерном нагреве. Обнаружены 2 типа активных мест с $E_a = 13$ и 26 ккал/моль для I и $E_a = 13$ и 25 ккал/моль для II.

1170. Sokabe N. / **The status of SERS research in Japan.** // Улисюэ цзиньчжан, *Progr. Phys.* 1987, v. 7, № 3, P. 247–263. **Состояние исследования УПКР в Японии.**

Отмечено, что зарегистрированные коэффициенты усиления КР поверхностью приближаются к теоретическим оценкам этих коэффициентов. Установлена важная роль процессов хемисорбции в явлении. Рассчитаны области резонансов в спектрах физисорбированных систем, позволяющие оценить величины малого переноса электрического заряда между непрерывным набором уровней поверхности и возбужденными состояниями молекул адсорбера, а также определить влияние переноса заряда на интенсивность и спектр КР адсорбера.

1171. Suh J.S., Michaelian K.H. / **SERS as a probe of surface geometry effects on the polymerization of acrylic acid on silver.** // *J. Phys.Chem.*, 1987, v. 91, № 3, P. 598–600.

УПКР как метод исследования влияния поверхности подложки на полимеризацию акриловой кислоты на Ag.

Методом спектроскопии КР света изучали полимеризацию акриловой кислоты (АК), адсорбированной на Ag-коллоидных Пв. Информацию о полимеризации получали по полосе 2928 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям CH_2 -групп в полимере. О геометрии молекул АК судим по изменению интенсивности СН колебаний. При больших концентрациях этиленовая плоскость АК наклонена по соотношению с Пв подложки, и полимеризация не идет. При низкой концентрации молекула АК распластана на Пв подложки–в этих условиях полимеризация идет. Сделан вывод, что полимеризация осуществляется только в том случае, когда π -электроны этиленовой группы могут взаимодействовать с электронами Пв металла.

1172. Tait C.D., Vess T.M., Wertz D.W. / **A non-aqueous SERS study of the 2,2'-bipyridine free ligand and the tris(bpy) Ru(II) complex reduction products.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1987, v. 142, № 3–4, P. 225–230.
Изучение свободных лигандов 2,2'-бипиридина и продуктов восстановления комплекса $[(\text{Ru-tpy})_3]^{2-n}$ методом УПКР в неводной среде.
 Получены и исследованы спектры УПКР 2,2'-бипиридина (bpy) и $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2-n}$, адсорбированных на Ag-электроде в электрохимической ячейке с электролитами: диметилформалид \ Ks и ацетонитрил \ перхлорат тетраметиламмония. Получены спектры возбуждения УПКР и исследована их зависимость от потенциала электрода, обсуждается влияние резонансных условий возбуждения на интенсивность спектров УПКР. Отсутствие значительных изменений в спектре КР адмолекул по сравнению с молекулами в растворе позволило сделать вывод о слабом влиянии электрода на свойства электронных состояний молекул.
1173. Takahashi M., Niwa M., Ito M. / **Vibrational frequency shifts of adsorbed pyridazine on a silver electrode studies by SERS.** // *J. Phys. Chem.*, 1987, v. 91, № 1, P. 11–14.
Исследование сдвигов колебательных частот адсорбированного пиридазина на Ag-электроде с помощью УПКР.
 Спектры УПКР пиридина (I) на Ag-Э в 0,1M KCl + 5mM I имеют максимальную интенсивность в области $\text{Pt E} -005 \geq \text{E} \geq -0,55 \text{ В (х.с.э.)}$ УПКР I сопоставлены со спектрами нормального КР жидк. I и 0,2 M I в водном растворе. Большинство частот γ плоских колебаний кольца I в УПКР выше, чем в КР. Показано, что сдвиги γ тем выше, чем больше вклад энергии колебаний связи N–N в потенциальную энергию рассматриваемого колебания. Сделан вывод, что I адсорбирован с переносом заряда неподеленных пар N-атомов в металл, величина которого зависит от E.
1174. Takahashi M., Ito M. / **SERS of aromatic and heterocyclic compounds at silver surface: origin of frequency shift and relative intensity charge.** // *Abstr. Pap. Pittsburch conf. And Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectr. Atlantic City, N Y., March 9–13, 1987, Pittsburch, Pa, 1987, 1026.*
1175. Temperini M.L.A., Lacconi G.I., Sala O. **Raman spectroscopy investigation of the silver oxide/silver electrode. Influence of experimental conditions.** // *Electroanal. Chem.*, 1987, v. 227, № 1–2, P. 21–28.
Исследование методом спектроскопии КР электродной поверхности Ag-оксид Ag.
 Сопоставлены циклические вольтамперные кривые (ВАК) и спектры КР Ag-Э в 0,1M NaOH в зависимости от интенсивности (ИН) освещения светом с длиной волны 514,5 нм. Освещение увеличивает пики, отвечающие образованию и восстановлению $\text{Ag}_2\text{O(I)}$ и AgO (II) на ВАК. В СКР содержатся только линии II, которые появляются при Пт существования как II, так и I. Сделан вывод, что II образуется из при лазерном освещении в ходе получения СКР. Соотношение ИН линий в СКР зависит от условий формирования слоя II, что связывается с различным расстоянием рассеивающих участков слоя II от поверхности металла.
1176. Torres E.L., Winefordner J.D. / **Trace determination of nitrogen-containing drugs by SERS spectrometry on silver colloids.** // *Anal. Chem.*, 1987, v. 59, № 13, P. 1626–1632.
Определение следовых количеств азотсодержащих лекарственных веществ методом спектрометрии УПКР на коллоидном Ag.
 Метод спектрометрии УПКР применен для определения лек. азотсодержащих соединений. Показана возможность определения п-аминобензойной кислоты, фенитоина, урацила, 2-аминофлуорена. ПРО п-аминобензойной кислоты и 2-аминофлуорена составили 35 и 7 мг соответственно. Описанный метод КР обеспечивает высокую спектральную селективность, а также высокую аналитическую чувствительность и низкий ПРО для азотсодержащих соединений.
1177. Valentini J. / **Laser Raman techniques.** // *Laser Spectrosc. and Appl. New York. Basel, 1987, P. 507–564.*
Техника лазерной спектроскопии КР.
 Обзор работ по использованию метода КР для определения химического состава и физических параметров (температуры, плотности и т.д.) сплошных смесей и вариаций параметров этих смесей в пространстве и во времени. Рассмотрены условия регистрации спектров КР в пламенах, в биологически активных средах на поверхности твердых тел и катализаторов, в плазме и в процессе фотохимических реакций. Изложены основы методов спонтанного и когерентного КР. Обсуждены пределы спектрального и временного разрушения, достижимые методами когерентного антистоксова и спонтанного КР, а также перспективы диагностического использования спектроскопии КР в промышленных и технологических целях.

1178. Weaver M.J., Corrigan D.S., Gao P., Gosztola D., Leung L.W.H. / Some application of surface Raman and Infrared spectroscopies to mechanistic electrochemistry involving adsorbed species. // *J. Electron. Spectr. and Relat. phenom.*, 1987, № 45, P. 291–302.

Некоторые применения спектроскопий ИК и КР для изучения поверхности в электрохимии с участием адсорбированных соединений.

На ряде примеров продемонстрированы возможности использования спектроскопии УПКР и ИК-спектроскопии отражения-поглощения для исследования электрохимических реакций на металлический Э с участием адсорбированных органических молекул. Отмечается, что применение многоканал. фотоэл. КР-спектрометров и ИК-фурье-спектрометров позволяет проследить за изменениями колебательных спектров адсорбированных молекул с высоким разрешением во времени. Одновременное проведение вольтамперметрических измерений дает возможность проследить за кинетикой электрохимических реакций на границе раздела между раствором и Э, что в большинстве случаев недоступно исследованию другими методами.

1179. Wolkow R.A., Moskovits M. / Enhanced photochemistry on silver surfaces. // *J. Chem. Phys.* 1987, v. 87, № 10, P. 5858–5869.

Усиленная фотохимия на поверхности Ag.

На установке со сверхвысоким вакуумным методом спектроскопии УПКР изучены продукты фотохимических превращений пиразина (I) и триамина (II), адсорбированных на шероховатой Пв Ag, под действием сфокусированного света 514,5 нм лазера на ионах Ar^+ (плотность потока лазерного излучения $I+1-20 \text{ кВт/м}^2$). Облучение проводили при температуре Пв 50 К. Скорость образования основного продукта Фт-графита—измеряли в зависимости от I и от толщины слоев I и II, а также слоев Хе или безл., нанесенных в промежутке между Ag и I или II. Показано, что процесс Фт является двухфотонным. Наиболее эффективно фотохимический процесс протекает непосредственно на металлической Пв, а не на некотором расстоянии от нее, как можно было бы ожидать на основе соображений о конкуренции между безызлучательной релаксацией возбужденной молекулы и возбуждением в поверхностно-усиленном эл. поле. Найдено, что скорость Фт можно повысить путем нанесения поверх адсорбированных молекул слоев I или II или же другого вещества (Хе или безл.), что объяснено настройкой локализованных поверхностных плазмонных колебаний на шероховатой Пв металла в резонанс с возбуждающим лазером. Образование графита объяснено многофотонным процессом, протекающим после начальной двухфотонной стадии. Кажущееся отсутствие безызлучательной дезактивации приписано интерколеб. конверсии в триплетное состояние, для которого скорость безызлучательной дезактивации сильно снижена.

1180. Wolze R. / Potential- and pH-dependence adsorption of aniline on silver as evidenced with SERS. // *Electrochim. Acta*, 1987, v. 32, № 10, P. 1527–1532.

Спектроскопия УПКР потенциальной и pH-зависимости адсорбции анилина на Ag.

Спектры УПКР анилина (I) на Ag-Э в 0,1 М КСl + 0,1 Мl и в 0,1 М НСl + 0,1 Мl сопоставлены с вольтамперными кривыми (ВАК) и спектрами поглощения I в водном растворе. I ингибирует образование и восстановление AgCl, несколько смещая к положительному Пот Е и снижает пики тока на ВАК при всех pH. В УПКР I в нейтральных растворах при Е = -0,1 В (насыщ.к.э.) имеются линии (Л) колебаний в плоскости кольца, Л при 195 см^{-1} . Сделан вывод о преимущественной Ад I с участием аминогруппы (АГ). При Е = -0,8 В Л С-N сдвигается до 1288 см^{-1} , Л Ag-N исчезает, а Л кольца остаются слабо сдвинутыми относительно Л I в растворе, что указывает на неплоскую ориентацию и на слабую связь с Пв, без участия Ат. В кислых растворах при Е = -0,1 и -0,55 В в УПКР I Л кольца и CN также слабо сдвинуты относительно Л I в растворе, но при Е = 0,1 В более выражены внеплоскостные колебания кольца, что указывает на существование плоской и неплоской ориентации.

1181. Wu G. et. al. / Измерены спектры УПКР тиомочевина (I), адсорбированной на Ag электроде при различных электродных потенциалах. Интенсивность линий УПКР интерпретированы на основе алгоритма, предложенного в работе (*J. Chem. Phys.* 1987. 87. С. 7300) и позволяющего получить информацию о производных поляризуемостей связи. Результаты исследований свидетельствуют, что молекулы I адсорбируются на электроде через атом S с наклонной ориентацией.

1182. Yamada H., Toba K., Nakao Y. / SERS of pyridine and picolines adsorbed on Ag island films-CT bands and Af morphologies. // *J. Electron. Spectr. and Relat. phenom.*, 1987, № 45, P. 113–122.

УПКР пиридина и пиколина на островковых Ag-пленках. Полосы переноса заряда и морфологии Ag.

Изучены спектры КР ($\lambda 514,5 \text{ нм}$) и электронные спектры поглощения (300–800 нм) пиридина (I), α -(II), p-(III), j-пиколина (IV), адсорбированных в вакууме $\sim 10^{-4}$ Пк при комнатной температуре на напыленных в вакууме $\sim 10^{-4}$

Па на кварцевую подложку. Тонких (толщиной 3–4 нм) и отожженных при $T = 150\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере H_2 островковых Пл Ag. Исследование Пл Ag на сканирующем электронном микроскопе показало, что морфология Пл не изменяется при Ад на них I–IV (Пл не содержит агрегатов частиц Ag различных размеров). В спектрах поглощения обнаружены полосы переноса заряда $\sim 2,07$; $\sim 2,10$ и $2,15\text{ эВ}$ для I, IV и III соответственно. Наблюдалось увеличение интенсивностей линий КР при Ад I–IV соответственно, в $\sim 10^6$, $10\text{--}10^2$, $10\text{--}30$ и 10^3 раз. Показано, что оно определяется влиянием степени покрытия Пв, а также вклады электромагнитного эффекта и переноса заряда в сечение КР.

1183. Yamada H. / Charge-transfer band and SERS mechanism for the pyridine-Ag system. // *Surface Sci.*, 1987, v. 182, № 1–2, P. 269–286.

Полосы переноса заряда и механизм УПКР для системы пиридин-Ag.

Изучены спектры поглощения и УПКР пиридина, хемисорбированного на островковых пленках Ag, в том числе отожженных при $T = 150\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа. Обнаружена полоса поглощения вблизи 600 нм, которая появляется при адсорбции пиридина и исчезает при его десорбции. Профиль возбуждения и интенсивность КР (линия 1010 см^{-1}) коррелирует с поглощением и интенсивностью этой полосы. Полоса приписана комплексу переноса заряда системы пиридин-Ag. Оценены вклады в усиление КР за счет электромагнитного ($10\text{--}10^2$) и химического (10^3) механизмов. Обсуждены причины, по которым данная полоса не была ранее обнаружена.

1184. Xu J., Birke R.L., Lombardi J.R. / SERSp from flavins adsorbed on a silver electrode: observation of the unstable semiquinone intermediate. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, v. 109, № 19, P. 5645–5649.

Спектроскопия УПКР флавинов, адсорбированных на Ag-электрод: наблюдение нестабильных промежуточных семихинонов.

Получены спектры УПКР ($100\text{--}2100\text{ см}^{-1}$) молекул флавинов, не со содержащих белковых структур и адсорбированных на поверхности Ag-электрода, при возбуждении набором линий Ar^+ -лазера и лазера на красителе. Сопоставлены спектры КР окисленной формы адсорбера при коротковолновом резонансном и длинноволновом резонансном возбуждении. Обсуждены изменения интенсивности линий КР адсорбера при вариации потенциала электрода. Отмечено, что малая интенсивность линий КР восстановленных форм адсорбера обусловлена отсутствием комплексообразования с участием молекул адсорбера и атомов Ag подложки. Линии КР адсорбера, осажденного из кислого раствора, зарегистрированные при длинноволновом возбуждении, приписаны семихинон-радикалам флавина.

1185. Zeman E.J., Carron K.T., Schatz G.C., Van Duyne R.P. / A surface enhanced resonance Raman study of cobalt phthalocyanine on rough Ag films: theory and experiment. // *Chem. Phys.* 1987, v. 87, № 7, P. 4189–4200.

Исследование фталоцианината Co на шероховатых Ag-пленках методом УПКР. Теория и эксперимент.

Экспериментально и теоретически исследованы коэффициенты поверхностного усиления РКР в зависимости от толщины ПК и частоты облучения для фталоцианината кобальта (CoPC) на шероховатых Ag-Пл на подложке CaF_2 . Эксперимент показал, что при малых толщинах и при возбуждении вблизи молекулярного резонанса наблюдается сильная зависимость от толщины ПК с пиком при 0,07 монослоя. При больших толщинах наблюдается резкий спад интенсивности рассеянного сигнала. Зависимость от толщины ПК существенна именно для шероховатой Пв. В теоретической модели рассмотрено электромагнитное взаимодействие между поглотителем и подложкой, где подложка моделируется как вытянутый металлический сфероид; а поглотитель – как слой с переменной толщиной ПК. Для этого слоя рассмотрены 2 модели: эффективная модель среды, в которой и молекулы, и металл рассматриваются как поляризуемые диполи. На основе этих моделей показано, что падение интенсивности рассеянного сигнала при толщинах $> 0,1$ монослоя происходит вследствие тушения плазменного резонанса поглотителя.

1186. Zeman E.J., Schatz G.C. / An accurate electromagnetic theory study of surface enhancement factors for Ag, Au, Cu, Li, Na, Al, Ga, In, Zn, and Cd. // *J. Phys. Chem.*, 1987, v. 91, № 3, P. 634–643.

Исследование коэффициентов поверхностного усиления для Ag, Cu, Au, Li, Na, Al, Ga, In, Zn, и Cd с помощью точной электромагнитной теории.

С помощью модели одной сфероидальной металлической частицы (Ч), учитывающей электродинамические эффекты и поверхностное рассеивание электронов в Ч рассчитаны коэффициенты усиления электромагнитного поля R вблизи Ч и коэффициент усиления КР $\varepsilon = R(w) R(w - \Delta w)$ при различных частотах возбуждающего света w для Ag , Au , Cu , Li , Na , Al , Ga , In , Zn и Cd в зависимости от размера и формы Ч . Приведены спектры $R(w)$ и $\varepsilon(w)$, оптимизированные по этим параметрам.

1187. Zhang P. / The study on condensed matter by light scattering techniques. // *Ylu, Physics.*, 1987, v. 16, № 8, P. 506–512.

Изучение конденсированного состояния методами рассеяния света.

Популярное изложение методов применения спектроскопии спонтанного, УПКР для исследования твердых тел.

1188. Акципетров О.А., Васильев С.И., Панов В.И. / Роль шероховатости в УПКР и сканирующая туннельная микроскопия поверхности. // *Письма в ЖЭТФ*, 1988, т. 47, № 4, С. 187–190.

1189. Алимардонов Э., Капуста О.И., Климин С.А. / Исследование химических превращений этана, адсорбированного на Ag, методом УПКР. // *Поверхность: Физ. Хим. Мех.*, 1988, № 9, С. 51–56.

Методом УПКР исследованы химические превращения этана, адсорбированного на Пв осажденной при 85 К Пл Ag в условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 10^{-8}$ Па). При температуре 85 К часть молекул этана, адсорбированных на некоторых активных центрах сильно разупорядоченной Пв Пл, превращается в этилен фото каталитически. Для каталитического перехода этан-этилен необходимо увеличение либо температуры до ~ 100 К, либо ПК до ~ 1 монослоя. При нагреве образца до ~ 110 К и выше в результате объединения молекул этилена образуются более крупные молекулы C_nH_n , по-видимому, частично дегидрогенизированные с $C=C$ и $C-C$ связями в углеродной основе. Данные молекулы являются короткоживущим промежуточными образованиями конечного продукта реакции – углеродных кластеров, спектр которых наблюдается при температурах выше 200 °К.

1190. Алимардонов Э., Гасс А.Н., Капуста О.И., Климин С.А. / УПКР на поверхностных структурах холодно осажденных пленок Ag. // *Поверхность: Физ. Хим. Мех.*, 1988, № 2, С. 133–136.

Наблюдались два типа спектров УПКР холодно-осажденной в сверхвысоком вакууме пленки Ag: спектр $1-183\text{ см}^{-1}$ в интервале температур 85–240 °К, спектр $2-155, 112$ и 70 см^{-1} в интервале температур $\sim 130-280$ °К. Показано, что спектр 1 может быть отнесен к колебаниям поверхностных структур, ответственных за т.наз. химический (короткодействующий) механизм усиления. Такими структурами могут быть кластеры из нескольких атомов Ag, а также и адатом Ag.

1191. Барыкинский Г.М., Тузиков Ф.В., Коновалова Н.Н., Вавилин В.И. / Спектроскопия УПКР света адсорбированных на фотозоле Ag. // *Тез. докл. XX Всес. съезда по спектроскопии*, Киев, 1988, часть 2, с.210.

Сообщается о первом экспериментальном наблюдении и исследовании эффекта УПКР молекулами, адсорбированными на фотозоле Ag, приготовленном методом лазерного облучения чистых водных растворов $AgNO_3$. Получены спектры УПКР молекул пиридина, рутениевого красного, а также нуклеотидов, олигонуклеотидов и др. компонентов нуклеиновых кислот, адсорбированных из водного раствора на фотозоле Ag. Методом спектроскопии УПКР и кругового дихроизма проведено экспериментальное наблюдение избирательного усиления определенных типов колебаний молекулы аденозин-5'-монофосфата (АМФ), связанное с различными условиями хемосорбции и локальным механизмом усиления КР. Записаны предельные по чувствительности спектры УПКР молекулы АМФ с концентрацией менее 10^{-10} М.

1192. Гасс А.Н., Капуста О.И., Климин С.А., Мальшуков А.Г. / Природа фона в спектре УПКРС холодно осажденных пленок Ag. // *Физ. Тверд. тела*, 1988, т. 30, № 11, С. 3219–3225.

Исследована форма спектра фона в эффекте УПКР света на холодно осажденных пленках Ag в широком интервале частот стоксова сдвига. С ростом частоты интенсивность фона возрастает, достигает максимума при частотах 3700 см^{-1} , а затем медленно спадает. Такое поведение хорошо описывается теорией, в основу которой положена модель, предполагающая присутствие в окрестностях уровня Ферми холодно осажденной пленки узких квазистационарных одноэлектронных состояний, локализованных вблизи активных центров поверхности. Интенсивный фон обусловлен неупругим рассеянием света на флуктуациях числа электронов, локализованных на таких квазиуровнях.

1193. Гудавичюс А.В., Разумас В.И., Кулис Ю.Ю. / Адсорбция цитохрома С на модифицированной полиэтиленмином поверхности Ag. // *Труды АН ЛИТ ССР*, 1988, В, № 2/102, С. 152–158.

Методом спектроскопии КР установлено, что полиэтиленмин (ПЭИ), существующий в водном растворе в форме $(CH_2CH_2NH_2)_N$ при замене H_2O на D_2O переходит в форму $(CH_2CH_2ND_2)_N$. Методом спектроскопии УПКР света установлено, что ПЭИ адсорбируется на поверхности Ag, образуя координационную связь Ag-N, что приводит к увеличению частоты колебаний N-H в 1,1 раза. Записаны и интерпретированы спектры УПКР цитохрома С, адсорбированного на Ag-Электроде. Отсутствие в спектре УПКР модиф. ПЭИ Ag-Электрода полос колебаний, характерных для адсорбированного цитохрома С, свидетельствует о том, что белок из раствора не проникает через

- слой полимера и не достигает поверхности Ag, это подтверждает тот факт, что окислительно-восстановительная реакция цитохрома С на модиф. ПЭИ Ag-электроде не происходит.
1194. Манюров И.Р., Кузнецов А.М. / Молекулярный механизм УПКР. Роль электронно-колебательных взаимодействий. // *Электрохимия*. 1988, т. 24, № 4, С. 427–432.
Предложен механизм УПКР, предсказывающий значительное увеличение сечения рассеяния. Оценки показывают, что коэффициент усиления имеет порядок 10^4 – 10^5 раз. Отдельно рассмотрен случай резонансного перехода с орбитали адсорбента на уровень металла. Получено отношение сечений стока и антистока КР.
 1195. Манюров И.Р., Кузнецов А.М. / Плазменные колебания ад-ионов в спектрах УПКР света. // *Электрохимия*. 1988, т. 24, № 4, С. 572–573.
Двойной электрический слой, полоса в КР около 18 см^{-1} принадлежит галогенидам.
 1196. Набиев И.Р., Ефремов Р.Г., Чуманов Г.Д. / УПКР и его применение к изучению биологических молекул. // *Успехи физ. наук*, 1988, т. 154, № 3, С. 459–496.
 1197. Нлуря Г.А., Малинаускас А.А. / Исследование адсорбции на медном электроде методом УПКР. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тез. докл. 8 Всес. симп., 23–25 июня, 1988. Тарту, 1988, С. 291–293.
 1198. Abbate G., Maddalene P., Santamato E., Mormile P., Pierattine G. / Observation of lateral displacement of an optical beam enhanced by surface plasmon excitation. // *Mod. Opt.*, 1988, v. 35, № 7, P. 1257–1262.
Наблюдение увеличения горизонтального смещения оптического пучка при возбуждении поверхностных плазмонов.
 1199. Abello L., Genet F., Nigretto J.M., Lucazeau G. / SERSpc of L-methionine on a silver electrode. // 11th Int. Conf. on Raman Spectr.: Proc., London, 5–6 sept., Chichester etc., 1988, P. 249–250.
УПКР L-метионина на Ag-электроде.
 1200. Ahern A.M., Garrell R.L. / SERS as a probe of protein-metal interactions in colloid-protein conjugates for cell labeling. // Pittsburgh Conf. and Expo, Anal. Chem. and Appl. Spectr., New Orleans, La, Febr., 22–26, 1988, Abstr. Pittsburgh, Pa.
Спектроскопия УПКР в качестве зонда для исследования взаимодействий белок-металл в конъюгатах коллоид-белок, используемых для мечения клеток.
 1201. Anderson M.R., Evans D.M. / SERSst of the effect of electrode potential and solution pH upon the interfacial behavior of 4-pyridinecarboxaldehyde. // *Am. Chem. Soc.*, 1988, v. 110, № 20, P. 6612–6617.
Исследование влияния потенциала электрода и pH раствора на свойства 4-пиридинкарбоальдегида у поверхности методом УПКР.
 1202. Angel S.M., Katz L.F., Archibald D.D., Lin L.T., Honigs D.E. / Near-infrared SERSp. Part I. Copper and gold electrodes. // *Appl. Spectrosc.*, 1988, v. 42, № 8, P. 1324–1331.
Спектроскопия УПКР в ближнем ИК диапазоне. Часть I. Медные и золотые электроды.
 1203. Apell P., Flores F., Martin R.A., Monreal R. / Raman scattering from atomic adsorbates. // *Phys. scr.*, 1988, v. 38, № 2, P. 180–187.
КР атомными адсорбентами.
 1204. Aroca R., Clavijo R.E. / Molecular orientation of phthalimide adsorbed on colloidal silver. // *Spectrochem. Acta*, 1988, A 44, № 2, P. 171–174.
Ориентация молекул фталимида, адсорбированных на коллоидном Ag.
 1205. Aroca R., Kovacs G.J. / SERS on silver-coated tin spheres. // *J. Mol. Struct.*, 1988, v. 174, P. 53–58.
УПКР сферических частиц олова, покрытых Ag.
 1206. Aroca R., Akers K., Hor A.M., Loutfy R.O. / SERS and SERRS of perylene tetracarboxylic derivatives on silver island films. // 11th Int. Conf. on Raman Spectr.: Proc., London, 5–6 sept., Chichester etc., 1988, P. 245–246.
Спектры УПКР и УПКР тетракарбоксильных производных перилена на островковых Ag-пленках.
 1207. Aroca R., Clavijo R.E., Jennings C.A., Kovacs G.J., Loutfy R.O. / Resonant Raman of Lu and Yb bis-phthalocyanine in thin solid films and SERRS on Ag island films. // 11th Int. Conf. on Raman Spectr.: Proc., London, 5–6 sept., Chichester etc., 1988, P. 247–248.
РКР тонких пленок твердого бис-фталацианинов Lu и Yb и УПКР на островковых Ag-пленках.
 1208. Berthod A., Laserna J.J., Winefordner J.D. / Analysis by surface enhanced Raman spectroscopy on silver hydro-sols and silver coated filter papers. // *Pharm. and Biomed. Anal.* 1988, v. 6, № 6–8, P. 599–608.

Анализ УПКР на гидрозолях Ag и фильтрованной бумаге, покрытой Ag.

1209. Bertoline J.R., Temperini M.L.A., Sala O. / SERS effect of hexamethylenetetramine adsorbed on a silver electrode. // *J. Mol. Struct.*, 1988, № 178, P. 113–120.

Эффект УПКР гексаметиленetetрамина, адсорбированного на Ag-электрод.

1210. Bleckmann P., Trippe H.D. / Characterization of the SERS by use of Raman-spectroscopic and quantum mechanical investigations of simple cluster compounds. // *11th Int. Conf. on Raman Spectrosc.: Proc., London*, 5–6 sept., Chichester etc., 1988, P. 181–182.

Описание УПКР с помощью спектроскопии КР и квантовомеханического исследования простых кластерных соединений.

1211. Bleckmann P., Thibud M., Trippe H.D. / Characterization of the SERS by use of Raman-spectroscopic and quantum mechanical investigations of simple cluster compounds. // *J. Mol. Struct.*, 1988, № 174, P. 59–64.

Характеристика УПКР при использовании для исследования простых кластерных соединений методами СКР и квантовомеханических расчетов.

1212. Blue D., Helwing K., Moskovits M., Preston C., Wolkow R.A. / Interference effects in SERS. // *11th Int. Conf. on Raman Spectr.: Proc., London*, 5–6 sept., Chichester etc., 1988, P. 275–276.

Интерференционные эффекты в УПКР.

1213. Brabec V., Niki K. / SERS spectroscopy of flavodoxin on graphite electrode with silver colloids. // *Chem. Lett.*, 1988, № 8, P. 1445–1448.

Спектроскопия УПКР флаводоксина на графитовом электроде в присутствии Ag коллоидов.

Вольтамперометрические кривые (ВАК) мононуклеотида флавина (1), иммобилизованного на пиролитическом графитовом электроде (ПГЭ), в 0,03 М фосфатном буферном растворе имеют пики обратимого окисления и восстановления (1) при ПТ $E = -0,445$ В (х.с.э.) ВАК флаводиоксина (2) на ПГЭ имеют анодный пик при $E = -0,365$ В и два катодных пика при $E = -0,445$ и $E = -0,485$ В. Спектры УПКР (1) и (2) на ПГЭ, наблюдаемые только при осаждении на адсорбционный слой (1) или (2) коллоидальных частиц Ag сопоставлены с УПКР (1) и (2), осажденных на Ag-Э. УПКР (1) на Ag-Э наблюдаются только для окисленной хинонной формы (1) при $E \geq -0,45$ В. УПКР в (2) подобны УПКР (1), но менее интенсивны. УПКР в (2) на ПГЭ более интенсивны, чем на Ag-Э, и лучше разрешены, а УПКР (1) на ПГЭ почти отсутствуют. Сделан вывод о неблагоприятной конформации (1) на ПГЭ, препятствующей взаимодействию (1) с Ag-частицей, необходимому для возникновения УПКР.

1214. Brandt E.S. / Direct observation of a spectral sensitizing dye adsorbed to AgBr microcrystals in a photographic films containing gelatin using SERRSp. // *Appl. Spectr.*, 1988, v. 42, № 5, P. 882–891.

Прямое наблюдение спектра УПКР сенсibilизирующего красителя, адсорбированного на микрокристаллах AgBr в фотографической пленке, содержащей желатин.

Методом спектроскопии УПКР получены молекулярные спектры 1,1'-диэтил-2,2'-цианина в фотографической матрице, содержащей желатин. Для создания необходимых условий регистрации КР и увеличения отношения сигнал/шум, а также для подавления сигнала КР от желатиновой основы использовали частичное проявление фотографической матрицы. На модельных соединениях определены факторы усиления КР и пределы детектирования УПКР. Методом электронной микроскопии на модельных соединениях исследованы центры в фотографической ПЛ, активные в области КР.

1215. Bukowska J., Szklarczyk M. / SERS of dimethyl sulphoxide on silver electrodes and on silver chloride sol. // *Electroanal. Chem.*, 1988, v. 251, № 2, P. 339–348.

УПКР света диметилсульфоксидом на Ag-электродах и на золе AgCl.

УПКР $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (1) на Ag-Э в 0,1 М NaCl + $(10^{-3}-0,2)$ М (1) при ПТ $E = 0,1 - 0,9$ В (насыщ. к. э.) получены с использованием 3-кратного цикла электрохимического рыхления (ЦЭР) Пв при сканировании E в интервале ПТ $0,3 \geq E \geq -0,3$ В и без ЦЭР. УПКР (1) как после ЦЭР, так и без ЦЭР содержат интенсивные линии симметричных валентных колебаний C–S при 678 см^{-1} и C–H при 2925 см^{-1} , а также линию при 710 см^{-1} и линию Ag–Cl при 240 см^{-1} (последнюю только после ЦЭР). Интенсивность всех линий необратимо падала после поляризации Э при $E = -0,9$ В, а также при выдержке при $E = -0,2$ В. Сканирующая электронная микроскопия не выявила существенных различий между Э после ЦЭР и без ЦЭР. Показано, что ЦЭР приводит к образованию золя AgCl, на частицах которого адсорбируется (1), и наблюдается УПКР (1) в отсутствие электрода.

1216. Chase D.B., Parkinson B.A. / SERSp in the near-infrared. // *Appl. Spectr.*, 1988, v. 42, № 7, P. 1186–1187.

Спектроскопия УПКР в ближнем ИК диапазоне.

Получены спектры УПКР пиридином, адсорбированным на Ag и Au электродах в электрохимической ячейке при возбуждении непрерывным излучением 1064 нм ИАГ-лазера. Спектры регистрировались с помощью модернизированного стандартного Фурье спектрометра. Отмечено некоторое различие в деталях спектров и возрастание коэффициента усиления в 6–10 раз по сравнению со спектрами при возбуждении излучением 514,5 нм. Преимуществом ИК-возбуждения спектров считается уменьшение вероятности фотохимической деструкции в процессе получения спектров.

1217. Clavijo R.E., Mutus B., Aroca R., Dimmock J.R., Phillips O.A. / SERS of α / SERS of α , β -unsaturated ketones on colloidal silver. // *J. Raman Spectr.*, 1988, v.19, № 8, P. 541–546.

УПКР от α , β -ненасыщенных кетонов на коллоидном Ag.

Получены спектры КР (100–3200 см⁻¹) 4 твердых α , β -ненасыщенных кетонов (1) и молекул (1) адсорбированных на коллоидальных частицах Ag, при возбуждении лазерной линией 514,5 и 647,1 нм, а также ИК-спектры твердых (1). Идентифицированы полосы валентных колебаний связи металл–лиганд в составе (1). При сопоставлении колебательных спектров твердых (1) и адсорбированных (1) установлено образование прочных химических связей Ag–N в системе адсорбент-адсорбер, причем адсорбированные молекулы обладают симметрией типа Cs. Показано, что ориентация молекул в описанной системе может быть описана в рамках электромагнитной модели. Изучены спектры КР (λ 514,5 и 647,1 нм) 4-х твердых α , β -ненасыщенных стирилкетонов (1)–(4)), адсорбированных из водных растворов на частицах коллоидного Ag. Наблюдалось значительное усиление линий КР (1)–(4) при адсорбции. Вид спектров указывает на то, что симметрия адсорбированных молекул Cs. При этом, они связываются с Пв Ag химически, о чем свидетельствует наличие в спектрах интенсивной линии при 151 см⁻¹, относящейся к валентным колебаниям связи Ag–N. Отмечено, что наибольшее усиление при адсорбции испытывают линии КР, относящиеся к симметричным колебаниям относительно плоскости симметрии σ_v молекул. Богатые линиями спектры адсорбированных молекул ненасыщенных стирилкетонов дают возможность уточнить их структуру и ориентацию на Пв Ag.

1218. Cotton T.M. / The application of SERS to biochemical systems. // *Spectr. Surface-Chichester etc.*, 1988, 91–153. **Применение спектроскопии УПКР к биохимическим системам.**

Обзор экспериментальных работ, посвященных исследованию колебательных состояний, адсорбированных биомолекул методом УПКР. Кратко изложены теоретические основы эффекта усиления КР поверхностью адсорбента. Обсуждено влияние морфологии подложки и процедуры образования адсорбента на интенсивность полос в спектрах КР. Проведено сравнительное изучение спектров КР адсорбированных оснований, нуклеозидов и нуклеотидов. Рассмотрены характер. особенности спектров КР адсорбированных белков и белково содержащих соединений. Обзор, посвященный использованию спектроскопии УПКР и РКР для исследования биохимических систем. Кратко изложены основы метода, дана характеристика особенностей его проявления и приведено описание различных экспериментальных методов по наблюдению УПКР. На ряде конкретных примеров показано, что УПКР (в 10⁴–10⁶ раз) на металлах сильно повышает чувствительность метода КР и позволяет с успехом применять его для исследования органических оснований, нуклеозидов, нуклеотидов, полинуклеотидов, аминокислот, ферментов и т.д. При этом удается изучать биохимические превращения и исследовать кинетику биохимических реакций. Намечены пути дальнейшего совершенствования метода и расширения области его применения в биохимии.

1219. Crookell A., Fleischmann M., Hanniet M., Hendra P.J. / Surface enhanced fourier transform Raman spectroscopy in the near infrared. // *Chem. Phys. Lett.* 1988, v. 149, № 2, P. 123–127.

Регистрация УПКР в ближней ИК-области методом Фурье-спектроскопии.

Впервые получены спектры УПКР пиридина, адсорбированного на поверхности Ag, Cu, Au электродов, при возбуждении непрерывным излучением 1064 нм ИАГ-лазера. Регистрация осуществлялась с помощью модифицированного Фурье-спектрометра. Большая интенсивность УПКР весьма неожиданна, т.к. возбуждение далеко от плазмонного резонанса, что позволяет поставить под сомнение некоторые из предлагаемых механизмов УПКР. Предложенная методика регистрации КР в ИК-области спектра позволяет существенно расширить круг исследуемых объектов.

1220. Coudurier G., Garbowski E. / *Spectroscopie Raman*. // *Techn. phys. etude catal., Pris*, 1988, P. 85–102.

Спектроскопия КР.

Изложены теоретические основы и результаты экспериментальных исследований колебательных состояний адсорбированных молекул методом КР. Рассмотрены правила отбора для интенсивности КР в системе «адсорбент-

адсорбер» с учетом симметрии равновесной геометрической структуры адсорбера. Табулированы частоты характ. колебаний типичных адсорбентов. Обсуждено влияние резонансных условий возбуждения КР на интенсивность полос адсорбера. Сопоставлены спектры КР некоторых молекул, адсорбированных на поверхностях катализаторов. Приведены результаты изучения колебательных состояний адсорберов методом когерентного антистоксова КР.

1221. De Groot J., Hester R.E., Kaminaka S., Kitagawa T. / **Functional activity of hemoglobins adsorbed on colloidal silver: a SERRSp study.** // *J. Phys. Chem.*, 1988, v. 92, № 7, P. 2044–2048.

Функциональная активность гемоглобинов, адсорбированных на коллоидном Ag: изучение методом УПРКР.

Получены спектры КР ($1000\text{--}1650\text{ см}^{-1}$) молекул гемоглобинов (1), адсорбированных из водного раствора на поверхности коллоидных частиц Ag. Установлено подобие спектров (1) в растворе и на поверхности адсорбента. Отмечены обратимые переходы между R и T-состояниями (1) и образование связей дикислородных групп и СО в молекулах адсорбера. Постоянство частоты валентного колебания связи Fe–N свидетельствует о сохранении тетрамерной структуры (1) и отсутствие разложения (1) при адсорбции. Сделан вывод, что на поверхности Ag с положительным зарядом связь (1) с подложкой происходит посредством пропионатных групп, присоединенных к макроциклу.

1222. Dines T.J., Peacock R.D. / **SERRSp of iron (ii) and ruthenium (ii) bipyridyl complexes adsorbed on silver sols.** // *Chem. Soc. Faraday Trans. Pt.1*, 1988, v. 84, № 10, P. 3445–3457.

Спектроскопия УПРКР комплексов бипиридила с двухвалентным Fe и Ru, адсорбированными на Ag-золях.

Изучены спектры РКР (λ 488,0 и 514,5 нм) $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{2+}$ (1), $[\text{Fe}(\text{Dipy})_2(\text{CN})_2]$ (2), $[\text{Fe}(\text{Dipy})(\text{CN})_4]^{2-}$ (3), $[\text{Ru}(\text{Dipy})_3]^{2+}$ (4) (где Dipy = 2,2'-бипиридил), адсорбированных из водных растворов (концентрация $\sim 10^{-3}\text{--}10^{-6}$ моль/л) на частицах коллоидального Ag. Сравнение со спектрами растворов показало, что коэффициент усиления линий КР (1)–(4) при адсорбции достигает $\sim 10^6$. При этом заметных изменений частот линий не наблюдали. Это указывает на то, что усиление линий КР обусловлено поверхностными плазмонами, что подтверждается тушением сильной Лм (4) при адсорбции. Большое усиление линий КР снижает предел обнаружения (1)–(4) до $\sim 10^{-12}$ моль/л. Результаты проведенных поляризационных измерений свидетельствуют о возможности оценки степени ассоциации частиц Ag. Получены поляризационные спектры РКР ($100\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) водных растворов комплексов (k)Fe и Ru с бипиридином и их ионов при возбуждении лазерной линией 514,5 нм, а также спектры УПРКР на золях Ag этих k и их ионов. Коэффициент увеличения интенсивности КР при адсорбции k достигает 10^6 . Отмеченное подобие спектров этих k в растворе и на поверхности золя согласуется с моделью физисорбции k на золях Ag. Значения степени деполяризации линий КР адсорбированных k определены с учетом состояния агрегации золя Ag. Минимальная концентрация адсорбированных k, определяемая методом КР составляла $\sim 10^{-12}$ моль/дм³.

1223. Dorain P.B. / **SERS from OH^- adsorbed on a Ag-electrode in dilute Mg^{2+} -electrolytes.** // *J. Phys. Chem.*, 1988, v. 92, № 9, P. 2546–2549.

УПРКР OH^- , адсорбированных на Ag-электрод, в разбавленных электролитах, содержащих Mg^{2+} .

Интенсивные УПРКР воды и OH^- ионов на Ag-Э в $10^{-2}\text{--}10^{-3}$ М MgCl_2 получены в присутствии 50 мкМ KMnO_4 (1) при pH 9,62 или 50 мкМ Cl_2 (2) при pH 10,2. В случае раствора с (1) в УПРК изменяются полосы валентного колебания (ВК) О–Н около 3677 см^{-1} при ПТЕ в области $0,04 \geq E \geq -0,33$ В (насыщ. К.Э.) и около 3684, 3648 и 3584 см^{-1} при $-0,33 \geq E \geq -1,69$ В, интенсивность которых растет при катодной развертке E, а также полосы около 533 и 458 см^{-1} , отвечающие ВК Ag–О. Аналогичные УПРК получены в растворах, содержащих (2), при всех pH $\geq 3,5$; а также в $0,01\text{ ММgBr}_2 + \text{Br}_2$ или в этом растворе без Br_2 при возбуждении УПРК светом с длиной волны 488 нм. С помощью масс-спектрометрии вторичных ионов показано, что заполнение Лв Э Mn или Mg менее 1%. Предполагается, что адсорбция H_2O или OH^- происходит на Mg^{2+} ионах, включенных в решетку при электрохимическом рыхлении Э или при модификации Пв под влиянием окислителя.

1224. Efrima S., Yogeve D. / **Raman scattering from silver metal “liquid-like” films.** // *11th Int. Conf. on Raman Spectr.: Proc., London, 5–9 Sept., 1988-Chichester ets., 1988, P. 179–180.*

КР металлических жидкоподобных пленок Ag.

Изучен спектр КР подобной жидкости тонкой металлической Пл Ag, образующейся на Пв раздела между поверхностно-активным веществом FC 143 и 1,2-дихлорэтаном в присутствии анисовой кислоты. Показано, что в спектре проявляются линии анисата Ag и соли Ag с FC 143. При этом происходит увеличение интенсивности

линий КР этих соединений на 2–3 порядка по сравнению с их растворами или твердыми образцами. Это указывает на то, что Пл Ag состоит из коллоидальных частиц на Пв которых адсорбированы соединения Ag.

1225. **Eleventh International Conference on Raman Spectroscopy; Proc., London, 5–9 Sept., 1988. Ed., Clark R.J.H., Long D.A. Chichester etc. John Wiley and Sons, 1988, LIV, 1034 p.**

Материалы 11 международной конференции по спектроскопии КР. Лондон. 5–9 сентября 1988 г.

Представлены тезисы 16 обзорных лекций и 450 оригинальных сообщений по теории КР и экспериментальным исследованиям, в которых использовано явление КР. Оригинальные сообщения составили содержание 19 секций: теории КР, колебательного анализа и молекулярной структуры, нелинейной спектроскопии КР, спектроскопии УПКР и поверхностных явлений, неорганических материалов и матриц, твердых состояний, полу- и сверхпроводников, изучения фазовых переходов, аморфных тел, РКР, спектроскопии КР с временным разрешением, Кр в биологических системах и медицине, КР макромолекул, белков, жиров, биомембран, изучение конформаций молекул, КР микроскопических объектов и новых методов исследований КР. В сборник не вошли материалы дискуссии методом круглого стола по темам: теоретические аспекты КР, биологические системы, исследование поверхности и структуры твердых тел, применение КР в промышленности, изучение динамики химических реакций и нестабильных соединений, спектроскопии КР высокотемпературных сверхпроводников. Труды 11 международной конференции по спектроскопии КР содержат > 450 докладов по различным аспектам явления КР. Все доклады разделены на 19 секций: по теории эффекта Рамана (1), анализу колебаний в молекулярной структуре (2), нелинейной Рамановской спектроскопии (3), феноменам КР на поверхностях раздела и самих поверхностях (4), неорганическим материалам и матрицам (5), физике твердого тела (6), полупроводникам и сверхпроводникам (7), фазовым переходам, влиянию температуры и давления (8), и другая отдельная секция посвящена РКР-спектроскопии, 5 секций посвящены только проблемам биологии (биосистемы и медицина, макромолекулы и белки, липиды и биомембраны), кроме пленарных докладов и стендовой сессии, на конференции было организовано 7 дискуссий, одна из которых была целиком посвящена биологическим системам.

1226. **Erturk U., Otto A. / SERS of C_2H_4 on silver induced by surface defects. // Chem. Phys. Lett. 1988, v. 149, № 3, P. 284–288.**

УПКР C_2H_4 на Ag, индуцированное поверхностными дефектами.

Исследованы эффекты усиления, наблюдаемые в спектрах КР этилена, адсорбированного на гладких Пл Ag и на Ag (III), после осаждения Ag при температуре, равной 40 К. При увеличении эффективной толщины слоя, осажденного Ag от 3 до 15 Å интенсивности линий, отвечающих хемосорбированным молекулам C_2H_4 возрастали, а интенсивности линий физически адсорбированных молекул оставались постоянными. Наблюдался линейный рост интенсивности КР при увеличении толщины осажденного слоя от 9 до 75 Å и постоянном числе молекул C_2H_4 . Для объяснения указанных эффектов предложено учитывать, как локальный, так и электромагнитный механизмы усиления КР. Исследованы спектры УПКР монослоя этана, адсорбированного на гладкой Ag-пленке или на поверхности Ag (III) в условиях сверхвысокого вакуума при 40 К, покрытого тонкой (3, 2 и 15 Å) пленкой Ag. Обнаружено, что нанесение нового слоя Ag приводит к селективному усилению интенсивности ряда линий C_2H_4 , а также к появлению ряда новых. Сравнение спектров термодесорбции C_2H_4 до и после дополнительного покрытия, показывает, что нанесение слоя Ag приводит к появлению новых центров адсорбции C_2H_4 , которые и являются ответственными за дополнительное усиление рассеяния.

1227. **Erturk U., Otto A. / Raman enhancement for pyridine on “smooth” silver by submonolayer deposition of silver. // Europhys. Lett., 1988, v. 6, № 3, P. 251–257.**

Увеличение интенсивности КР пиридина на «гладкой» поверхности Ag посредством нанесения субмонослоя Ag.

Исследованы изменения интенсивности линий УПКР молекул пиридина ($920\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) адсорбированного при температуре 40 °К на гладкой поверхности Ag, при дополнительном осаждении монослоя Ag. Обнаружено существенное различие коэффициентов усиления УПКР при нанесении дополнительного слоя для колебаний групп С-С и С-Н адсорбента, причем наибольшее усиление (в 87 раз зарегистрировано для линий валентного симметричного колебания связи С-С пиридинового кольца. Обсуждены возможные изменения интенсивности УПКР в такой системе при образовании комплексов с участием молекул адсорбента.

1228. **Erturk U., Cherban D., Otto A. / Chemical and vibrational specificity of SERS induced by submonolayer post-deposition of silver. // Surface Sci., 1988, v. 203, № 3, P. 554–570.**

Химическая и колебательная специфичность УПКР, индуцированная дополнительным напылением субмонослоя Ag.

Исследовано влияние дополнительного нанесения Ag на модификацию спектров УПКР пиридина и этана, которые адсорбированы на «гладких» поверхностях Ag в вакууме при 40 °К. Получена зависимость УПКР относительно толщин пленок молекул Ag. Обнаружено, что изменения в спектрах УПКР монослоя адсорбента имеют место при дополнительном нанесении всего лишь субмонослойной пленки Ag. Наблюдалось избирательное усиление ряда линий в спектрах УПКР, в частности, для C–C дыхательной моды пиридина дополнительное усиление при нанесении монослойной пленки Ag усиление составило 87. В качестве возможного объяснения авторы предлагают возникновение резонансного нейтрального комплекса Ag-пиридин.

1229. Furukawa H., Takahashi M., Ito M. / SERS of pyridine of a Cu electrode without ORC. // *Electroanal. Chem.*, 1988, v. 256, № 1, P. 213–217.

УПКР пиридина на Cu-электроде без окислительно-восстановительного цикла.

Интенсивность УПКР пиридина (1) на механически полированном Cu-Э в 0,05 М (1) + 0,1 М KCl растет во времени после погружения Э в раствор. С помощью сканирующего электронного микроскопа показано, что при этом шероховатость Пв увеличивается из-за коррозии. В УПКР (1) наблюдается линия колебаний кольца около 1009–1012 см⁻¹, частота которой растет с ростом ПТ E, а интенсивность максимальна при E = 0,0 и –0,58, соответственно. Сделан вывод, что линии около 1009–1012, 1019 и 1025 см⁻¹ относятся к адсорбированному (1), комплексу Cu–(1) и иону пиридиния, соответственно.

1230. Gao P., Gosztola D., Weaver M.S. / Coupling real-time SERSp with linear-sweep voltammetry. Application to elucidation of electrochemical mechanisms. // *Anal. Chim. Acta*, 1988, v. 212, № 1–2, P. 201–212.

Спектроскопия УПКР в реальном масштабе времени в сочетании с вольтамперометрией с линейной разверткой потенциала.

Метод УПКР в реальном масштабе времени в сочетании с вольтамперометрией с линейной разверткой ПТ использован для исследования механизмов электрохимических процессов на примерах окисления необратимо адсорбирующегося на Au-Э бензидина (1) и восстановления адсорбированного азоксибензола (2). На основании одновременно зарегистрированных вольтамперометрического и спектрального откликов окисления (1) и восстановления (2) предложены механизмы электродных процессов. Для первой системы обсуждено влияние степени окисления адсорбированного слоя на одновременный отклик в обоих методах. Отмечены преимущества и ограничения предложенного способа совместной обработки вольтамперометрических и спектральных данных. Показано, что допустимая скорость развертки невелика (10–50 мВ/с), однако сбор необходимых спектральных данных осуществляется за один прогон развертки, в отличие от обычных методов с разделением во времени, когда необходимо интегрирование сигнала после многократного повторения развертки.

1231. Gao P., Gosztola D., Weaver M.S. / SERSp as a probe of electroorganic reaction pathways. 1. Processes involving adsorbed nitrobenzene, azobenzene, and related species. // *J. Phys. Chem.*, 1988, v. 92, № 25, P. 7122–7130.

Спектроскопия УПКР как тест на маршрут протекания электро-органических реакций. 1. Процессы, включающие адсорбированные нитробензол, азобензол и родственные соединения.

Методами циклической вольтамперометрии и УПКР света изучено электровосстановление (ЭВ) нитробензола (1), необратимо адсорбированного на Au-Э или диффундирующего из раствора, водн. кисл. (0,1 М H₂SO₄) и щел. (0,1 М NaOH) средах. Основное внимание обращено на структурные редокс-превращения адсорбированных частиц (Au). Показано, что в кислой среде (1) аq претерпевает стадийное ЭВ с образованием на первой стадии адсорбированного нитробензола (2), который на второй стадии восстанавливается до плохо адсорбирующегося фенилгидроксиламина (3) через промежуточное образование PhNOH. В этих условиях ЭВ (1), диффундирующего из раствора, хотя и протекает также через промежуточное образование (2), но ПТ дальнейшего ЭВ (2) до (3) сдвинуты в положительную область ПТ на ~ 0,5 В. В щелочной среде (1) аq претерпевает одностадийное ЭВ до (3), тогда как (2) аq восстанавливается в (3) через промежуточное образование анион-радикала (2) аq. В диффузионных условиях электрогенерируемый (3) реагирует в щелочной среде с промежуточным продуктом ЭВ (1)–(2) аq с образованием азоксибензола (4), который необратимо восстанавливается до азобензола (5) и далее обратимо–до гидразобензола (6). Изучено редокс-превращение (4) аq в (6) аq. Приведены спектры УПКР всех возможных интермедиатов ЭВ (1), (2), (4). Обсуждаются различия в механизмах ЭВ (1) в адсорбированном состоянии и из раствора и причины этих различий, основная из которых обусловлена специфической адсорбцией

- (1) и интермедиатов (путем координации NO_2 и NO группы с Pv) и приводит к их стабилизации. Отмечаются преимущества метода УПКР при изучении маршрута протекания электроорганических реакций, в частности, для идентификации АЧ и взаимодействия АЧ с находящимися в растворе частицами.
- 1232. Giergiev J., Reed C.E., Hemminger J.C., Ushioda S. / Surface plasmon polarisation enhancement of Raman scattering in Kretschmann geometry. // J. Phys. Chem., 1988, v. 92, № 19, P. 5357–5365.**
УПКР посредством поверхностных плазмонных поляритонов в геометрии Кретчмана.
 Изучено КР молекулами пиридина в тонком волноведущем слое на поверхности пленки Ag при вводе излучения с помощью призмы в геометрии Кретчмана. Проведен теоретический анализ коэффициента усиления КР в слое адсорбента с учетом условий ввода возбуждающего излучения. Показано, что теоретическое увеличение интенсивности КР вследствие возбуждения поверхностных плазмонных поляритонов в металлической пленке достигает 10^3 . Отмечено, что развитый метод может быть использован для идентификации состава волноведущего монослоя. Определены оптимальные значения мощности возбуждающего излучения для регистрации КР адсорбента.
- 1233. Golab J.T., Sprague J.R., Carron K.T., Schatz G.C., Van Duyne R.P. / A hyper-SERS study of pyridine adsorbed onto silver: experiment and theory. // J. Chem. Phys., 1988, v. 88, № 12, P. 7942–7951.**
Исследование гипер-УПКР пиридина, адсорбированного на Ag : эксперимент и теория.
 Экспериментально и теоретически исследовано УПКР света от пиридина, адсорбированного на Pv Ag-Э . Спектры возбуждались неодимовым лазером с пиковой мощностью 10^7 Вт/см^2 . Для интерпретации спектров использовался полуэмпирический метод МО, основанный на подходе Паризера-Пара-Поила. По спектрам УПКР проанализированы ориентационные эффекты при адсорбции пиридина. Коэффициент усиления для УПКР $\sim 10^{13}$, в отличие от предсказанного для Ag значения $\sim 10^7$. Различие на несколько порядков объяснено влиянием неэлектромагнитных (химических) эффектов. Получены УПКР ($500\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$) и гипер-КР молекул пиридина, адсорбированных из водного раствора электролита на шероховатой поверхности Ag-Э при возбуждении импульсами второй гармоники и основной частоты ИАГ Na- лазера соответственно. Плотность мощности возбуждающего излучения при гипер-КР адсорбента достигала 10^7 Вт/см^2 . В рамках полуэмпирического метода молекулярных орбиталей проведен теоретический анализ спектров гипер-КР адсорбента. Установлено, что коэффициент усиления поверхностью при гипер-КР составляет 10^3 , тогда как для КР величина этого коэффициента равна $\sim 10^6$.
- 1234. Gottwald H., Weis K. / Properties of cold condensed metal chloride and of condensed metal/metal chloride films. II. Raman spectra. // Z. Naturforsch. A., 1988, v. 43, № 5, P. 481–484.**
Свойства конденсированных при низкой температуре пленок хлоридов металлов и пленок металл/хлорид металла. II. Спектры КР.
 Исследованы спектры КР ($100\text{--}300 \text{ см}^{-1}$) твердых пленок хлоридов Ag , Tl и Na при температуре 12 °K и возбуждении лазерной линией $514,5 \text{ нм}$, а также аналогичных пленок, содержащих частицы Ag . Идентифицирована линия КР 195 см^{-1} валентного колебания групп хлорид- Ag . Отмечено, что при толщине пленки $1000\text{--}2000 \text{ нм}$ линия КР этого колебания наблюдается только при наличии частиц Ag , осажденных в пленку из газовой фазы, или полученных посредством фотоллиза исходного хлорида. Обсуждены изменения параметров КР при отжиге пленок при температуре 300 K . Gottwald H. et al. // Ber. Bunsen. Phys. Chem. 1988. – 92 с. 60.
- 1235. Greaves S.J., Griffith W.P. / SERS from silver colloids of vanadate, phosphate and arsenate. // J. Raman Spectr., 1988, v. 19, № 8, P. 503–507.**
УПКР ванадатов, фосфатов и арсенатов на коллоидных частицах Ag .
 Исследованы спектры УПКР ($200\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$) ионов $[\text{HMO}_4]^{2-}$ (1), где $\text{M} = \text{V}, \text{P}$ и As , адсорбированных из водного раствора (H_2O и $^2\text{H}_2\text{O}$) на поверхности частиц золя Ag , при возбуждении набором лазерных линий в диапазоне $488,0\text{--}647,1 \text{ нм}$. Величина pH раствора составляла от 3 до 12. При сопоставлении колебательных спектров свободных и адсорбированных ионов установлено эффективное увеличение интенсивности КР (1) поверхностью адсорбента. Показано, что дейтерирование коллоидных частиц не влияет на частоту колебательных линий в спектрах УПКР (1). Изучены спектры КР ($\lambda 488,0, 514,5, 568,2$ и $647,1 \text{ нм}$) и электронные спектры поглощения (область $\sim 200\text{--}750 \text{ нм}$) ионов $[\text{HVO}_4]^{2-}$ (1), $[\text{HPO}_4]^{2-}$ (2), $[\text{HAsO}_4]^{2-}$ (3), адсорбированных из растворов в H_2O (концентрация $\sim 10^{-4} \text{ M}$, pH 3–12) и D_2O $\text{Na}_3[\text{VO}_4] \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{PO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{HPO}_4]$, $\text{Na}_2[\text{HPO}_4] \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ и Na_2HAsO_4 на коллоидальных частицах Ag (золя). Произведено сравнение со спектрами растворов (1)–(3). Наблюдали увеличение интенсивности линий КР при адсорбции. Произведено отнесение линий в спектрах к различным типам колебаний.

Уточнена структура ионов (1)–(3) на ПВ Ag. Отмечено образование агрегатов коллоидальных частиц, приводящее к сдвигу линий КР. Это подтверждается результатами исследования электронных спектров поглощения золей.

1236. Hang J.D., Burstein E. / **Resonant Raman scattering by carbonium ions adsorbed on a smooth noble metal surface.** // *Indian J. Pure and Appl. Phys.*, 1988, v. 26, № 2–3, P. 112–123.

РКР ионами карбония, адсорбированными на гладкой поверхности благородных металлов.

Проведены поляризационные измерения спектра возбуждения КР в области длинноволновой полосы поглощения (600 нм) молекул кристаллического фиолетового (КФ), адсорбированного на гладкой поверхности Au в вакууме. Спектр поглощения показал, что молекулы адсорбированы в ионной форме K^+ . Обнаружено, что ХХ-компоненты спектра возбуждения дыхательного колебания молекулы относительно центрального атома С имеет максимум вблизи максимума полосы поглощения (600 нм) соответствующей $\pi-\pi^*$ внутримолекулярному переходу, а ZZ-компоненты имеют спектр возбуждения монотонно возрастающей в красную область спектра. Сделан вывод, что причиной последнего является резонанс с полосой переноса заряда $\text{K}^+ - \text{Au}^-$, имеющий максимум в ближней ИК-области спектра.

1237. Handrechy P., Turrell S., Dhamelincourt M.C., Carte A., Lalande M. / **A microraman study of α -lactalbumin adsorbed on glass surfaces.** // *11th Int. Conf. on Raman Spectrosc.: Proc., London, sept., 1988, Chichester etc., 1988, P. 729–730.*

Исследование методом микро-спектроскопии КР α -лактальбумина, адсорбированного на стеклянных поверхностях.

Изучены спектры КР (λ 514,5 нм) денатурированного α -лактальбумина (1), адсорбированного из водных растворов при температуре 70–185 °С на ПВ стеклянных пластинок и порошкообразных частиц пирекса. Сравнение со спектром твердого (1) указывает на то, что при адсорбции увеличивается абсолютная интенсивность и изменяется относительная интенсивность линий при ~ 1658 и ~ 1539 см^{-1} , относящихся к колебаниям амид (1) и амид (2) соответственно, понижается частота валентных колебаний $\nu_s(\text{CO}_2)$ при ~ 1415 см^{-1} и расщепляется линия деформационных колебаний $\delta(\text{CH}) \sim 1310\text{--}1340$ см^{-1} . Это свидетельствует о том, что (1) связывается с силанольными группами на ПВ стекла через CO_2^- или NH-группы.

1238. Heald R.L., Callahan P.M., Cotton J.M. / **Resonance Raman spectra of electrochemically generated chlorophyll A cation radical.** // *J. Phys. Chem.*, 1988, v. 92, № 17, P. 4820–4824.

Спектры РКР электрохимически генерированного катион-радикала хлорофилла А.

Получены спектры РКР (800–1800 см^{-1}) катион-радикала хлорофилла а (1), образованного на поверхности Pt-электрода и в растворе электролита CH_2Cl_2 или смеси CH_2Cl_2 и метанола при возбуждении лазерной линией 406,7 нм. Сопоставлены спектры КР катион-радикала и нейтральных молекул (1). Установлено, что при образовании катион-радикала в спектре (1) появляется дополнительная линия 1717 см^{-1} с одновременным уменьшением частот и интенсивностей линий колебаний групп C–N, $\text{C}_9=\text{O}$ и чувствительных к размеру макроцикла характер. колебаний 1611 и 1491 см^{-1} (1). Предположено, что перераспределение заряда в катион-радикале приводит к стабилизации энольной формы кето-групп $\text{C}_9(1)$.

1239. Hildebrandt P., Stockburger M. / **Surface enhanced resonance Raman study of the redox process of cytochrome C on the silver electrode.** // *11th Int. Conf. on Raman Spectrosc.: Proc., London, 5–9 Sept., 1988, Chichester etc., 1988, P. 679–680.*

Изучение окислительно-восстановительного процесса цитохрома С на Ag-электроде методом УПРКР.

1240. Hildebrandt P., Spiro T.G. / **Surface-enhanced resonance Raman spectroscopy of copper chlorophyllin on silver and gold colloids.** // *J. Phys. Chem.*, 1988, v. 92, № 12, P. 3355–3360.

Спектроскопия УПРКР хлорофиллина Cu на коллоидных частицах Ag и Au.

Получены спектры РКР (200–1700 см^{-1}) молекул хлорофиллина меди (1), адсорбированных из водного раствора на поверхности коллоидных частиц Ag и Au, при возбуждении лазерными линиями 406–647,1 нм. Сопоставлены частоты и интенсивности линий КР в спектрах адсорбента и водного раствора (1). Отмечено, что коллоидные частицы Au при $\text{pH} > 2$ являются изолированными, тогда как при pH раствора ~ 2 наблюдается агрегирование этих частиц. Показано, что молекулы (1) не образуют химических связей с поверхностью адсорбента.

1241. Holze R. / **Preparation of gold electrodes for SERS.** // *Surface Sci.*, 1988, v. 202, № 3, L612–L620.

Приготовление Au-электродов для спектроскопии УПРКР.

Активация поликристаллического Au–Э для получения УПРКР проведена путем циклического линейного изменения ПТ Е со скоростью 100 мВ/с в пределах $-0,8 \leq E \leq 1,65\text{--}2,0$ В (насыщ.к.э.) в течение 10 мин в 0,1 М растворах

KCl или K_2SO_4 . УПКР анионов Cl^- , Br^- и I^- на активных Э содержат линии 268, 188 и 112 см^{-1} , соответственно, отвечающие валентным колебаниям Au–аниона. Частоты ν этих линий обратно пропорциональны $m_A^{1/2}$ (m_A – масса аниона). Для линий SO_4^{2-} , HSO_4^- , $HClO_4^-$ ($\nu = 240\text{ см}^{-1}$) и BrO_3^- ($\nu = 172\text{ см}^{-1}$) наблюдается тот же закон, если за m_A принять массу всего аниона, а не только координированного с металлом О–атома. В ацетонитрильных растворах KBr в УПКР наблюдалась нестабильная линия Au–Br $^-$ при $\nu = 190\text{ см}^{-1}$.

1242. Holze R. / *The adsorption of aniline on gold: A SERS study.* // *Electroanal. Chem.*, 1988, v. 250, № 1, P. 143–157.

Адсорбция анилина на Au: исследование с помощью УПКР.

Сопоставлены вольтамперные кривые и кривые зависимости емкости С от ПТ Е Au–Э со УПКР анилина (1) на Au–Э в $0,1\text{ M HClO}_4 + x\text{ M (1)}$, $0,1\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,1\text{ M (1)}$, $0,1\text{ M KClO}_4 + x\text{ M (1)}$ ($x = 0,01$ и $0,1$). Адсорбция (1) на Au–Э ведет к падению С в 2 раза при $E \geq 0,0\text{ В}$ (насыщ.к.э.). В УПКР (1) в кислых растворах наблюдаются линии внутриспоскостных колебаний кольца и деформационных колебаний С–Н, линии некоторых внеплоскостных колебаний кольца и отсутствующая в спектре (1) в растворе интенсивная линия при $1360\text{--}1372\text{ см}^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям кольца. Интенсивность линий почти постоянна в области $0,5 \geq E \geq -0,8\text{ В}$. В нейтральных растворах УПКР (1) появляется дополнительная линия около 340 см^{-1} , отвечающая колебаниям Au–N. Интенсивность этой линии растет с ростом концентрации (1). Сделан вывод о преобладании во всех растворах и при всех Е ориентации (1) «ребром» к ПВ электрода.

1243. Holze R. / *The adsorption of pyrrole on silver and gold electrodes as studied with SERS.* // *J. Phys. Chem.*, 1988, v. 160, № 1–2, P. 45–58.

Исследование адсорбции пиррола на Ag- и Au-электродах с помощью спектроскопии УПКР.

С помощью измерений емкости с поликристаллическим Ag–Э в $0,04\text{ M NaF (1)} + x\text{ M пиррола (2)}$ ($x = 0\text{--}0,1$) и в $0,1\text{ M KCl} + y\text{ M (2)}$ ($y = 0\text{--}0,1$), получены зависимости заполнения Пв (2) от ПТ Е и концентрации (2). Адсорбция (2) на Ag–Э в растворе (1) описывается изотермой Фрумкина со значениями стандартной свободной энергии адсорбции $\Delta G^0 = 19,6 \pm 0,5\text{ кДж/моль}$ и константы взаимодействия $a=1$. Предполагается, что в растворе (3) ΔG^0 и a близки к этим величинам. В спектрах УПКР (2) на Ag–Э в $0,1\text{ M (3)} + 5\text{ mM (2)}$ при $E = 0,05, -0,2, -0,5$ и $-1,0\text{ В}$ (насыщ.к.э.). Имеются только линии нормального спектра, сдвинутые к большим энергиям и отвечающие внутриспоскостным колебаниям (2), с ростом у до 50 mM в УПКР (2) появляются линии внеплоскостных деформационных колебаний С–Н при 874 см^{-1} и N–H при 445 см^{-1} , а при $y = 0,4$ – линии олигомеров (2) при 1100 и 1180 см^{-1} . Сделан вывод, что при адсорбции на Ag–Э (2) ориентирован плоскостью кольца как нормально, так и параллельно ПВ. На Ag–Э преобладает параллельная ориентация (2). В кислых растворах наблюдается быстрая полимеризация (2) в отсутствие O_2 .

1244. Huang J.Y., Lewis A., Loew L. / *Absorption and vibrational spectra of the surface properties of molecular monolayers with large light-induced dipole alterations.* // *Spectrochim. Acta. A.* 1988, v. 44, № 8, P. 793–803.

Исследование поверхностных свойств монослоев молекул с большими, индуцированными светом, изменениями дипольных моментов по спектрам поглощения и колебательным спектрам.

Изучены электронные спектры поглощения (область $250\text{--}650\text{ нм}$) и спектры КР ($\lambda\text{ }457,9\text{--}514,5\text{ нм}$) монослойных Пл Ленгмюра–Блоджетт транс-ретиная (1) и 2-х стирилпиридиновых красителей (2), (3) на стеклянных и кварцевых подложках, а также на напыленных тонких ($\sim 55\text{ Å}$) Пл Ag/ Сравнение со спектрами растворов (1)–(3) позволило проследить за влиянием окружения на поглощение и на структуру молекул (1)–(3) и уточнить структуру монослойных Пл. При перенесении Пл (1)–(3) на Пл Ag наблюдали увеличение интенсивности линии КР в $3\cdot 10^5$ раз для (1) и в $6\cdot 10^6$ раз для (2).

1245. Hulse J.E. / *Raman spectra of small molecules adsorbed on a palladium (111) surface.* // *Pap. 34th Nat. Symp. Amer. Vac. Soc., Anaheim, Calif., 2–6 Nov., 1987. J. Vac. Sci. and Technol.*, 1988, v. 6, № 3, Pt 1, P. 860–862.

Спектры КР малых молекул, адсорбированных на Pd(111).

Сообщено о первом наблюдении спектров КР бензола, адсорбированного на Pd (111) (температура кристалла 133 °K). В этой системе наблюдали слабые полосы поглощения при $988, 852, 604$ и 440 см^{-1} , отнесенные к адсорбированному бензолу. Для наблюдения спектров КР необходимы довольно большие экспозиции бензола ($\sim 1801,12 = 10^{-6}\text{ Торр*с}$), соответствующие образованию 30-ти слоев адсорбера. Обращается внимание на то, что наблюдаемый КР–спектр ближе к УПКР–спектру бензола, адсорбированного на поликристаллическом Ag, чем к спектру газообразного бензола.

1246. Hyashi S., Koh R., Ichiyama Y., Yamamoto K. / *Evidence for SERS on nonmetallic surfaces: copper phthalocyanine molecules on GaP small particles.* // *Phys. Rev. Lett.*, 1988, v. 60, № 11, P. 1085–1088.

Свидетельство существования УПКР на неметаллических поверхностях: молекулы фталоцианина Cu на малых частицах GaP.

При комнатной температуре с помощью Ar⁺ лазера (514,5 нм) исследованы спектры КР в области 100–1700 см⁻¹ эллипсоидальных частиц GaP (линейные размеры 40–110 нм), покрытых тонкой пленкой (толщина 1,0 ± 0,2 нм) фталоцианина меди (1). Частицы GaP осаждались на подложку из Si. Полученные спектры содержат линии ТО и LO-фононов GaP, а также характеристические линии колебательных спектров молекул (1), интенсивность которых возрастает до 700 раз по сравнению со слоем (1) такой же толщины на подложке Si без частиц GaP. Отмечено увеличение интенсивности рассеяния (1) при увеличении размера частиц GaP. Модельный расчет показывает, что наблюдаемое поверхностное усиление может быть объяснено на основании электродинамической теории локального поля.

1247. Iton K., Sugii T., Kim M. / SERRS study on tatrakis (4-N-methylpyridiniumyl)porphine adsorbed on mixed silver and copper colloids. // J.Phys. Chem., 1988, v. 92, № 6, P. 1568–1571.

Исследование методом УПКР тетраakis-(4-N-метилпиридининиумил) порфина, адсорбированного на смешанных коллоидных частицах Ag и Cu.

1248. Iwasaki N., Sasaki Y., Nishine Y. / Raman study of photoelectrochemical oxidation of silver electrode in NaOH solution. // Electrochem. Soc., 1988, v. 135, № 10, P. 2531–2534.

Исследование фотоэлектрохимического окисления Ag-электрода в растворе NaOH методом КР.

Измерением КР света in situ изучали фото-анодное окисление тонкого слоя Ag₂O на Ag-Э в растворе NaOH. Фотоэлектрохимическая реакция протекает, если суммарная толщина Ag₂O и адсорбированного слоя Ag-ОН или Ag-О превышает ≈ 2 монослоя. Шероховатость Ag-Э оказывает очень сильное влияние на измерения, усиливая КР от образованного в ходе окисления AgO в ≈ 100 раз.

1249. Kelly K., Rospendowski B.W., Smith W.E., Wolf C.R. / Surface-enhanced resonance raman scattering as a probe of the spin state of structurally related cytochromes P-450 and the effect of substrate binding. // 11th Int. Conf. on Raman Spectrosc.: Proc., London, 5–9 Sept., 1988, Chichester etc., 1988, P. 267–268.

УПКР как метод зондирования спиновых состояний структурно подобных цитохромов P-450, и эффект связывания с субстратом.

В области 1300–1700 см⁻¹ измерены спектры УПКР цитохромов P-450, адсорбированные на золе Ag, возбуждаемые линией 514,6 нм. Показано, что структурно подобные белки PB_{3a} и PB_{3b} существуют преимущественно в низкоспиновом и смешанном низко- и высокоспиновом состоянии соответственно (ν₁₀–1637 см⁻¹–низкоспиновое, 1625 см⁻¹–высокоспиновое, ν₂–1585 см⁻¹–низкоспиновое, 1575 см⁻¹–высокоспиновое). Зарегистрированы изменения в спектрах КР при добавлении бензофетамина (конечная концентрация 0,1 мМ), к белкам, адсорбированным на золе Ag, связанные с индуцированием субстратом изменениями спиновых состояний. Установлено, что цитохром P-450 PB_{3b} претерпевает почти полную внутреннюю конверсию в высокоспиновую форму, а PB_{3a} – только частичную. Сделан вывод, что биологическая активность белков сохраняется на ПВ золя.

1250. Kim H.G., Kim J.J. / SERS of thiourea in HCl and H₂SO₄ aqueous solutions. // Int. Conf. on Raman Spectrosc.: Proc., London, 5–9 Sept., 1988, Chichester etc., 1988, P. 257–258.

Изучение тиомочевины в солянокислом и сернокислом растворах методом спектроскопии УПКР.

1251. Kim H.G., Kim J.J. / SERS of thiourea in HCl and H₂SO₄ aqueous solutions. // 11th Int. Conf. on Raman Spectrosc.: Proc., London, 5–9 Sept., 1988, Chichester etc., 1988, P. 241–242.

Изучение тиомочевины в солянокислом и сернокислом растворах методом спектроскопии УПКР.

С использованием алмазной кюветы с наковальней при давлении до 1,3 кбар получены спектры КР пиридина, адсорбированного из водных растворов на ПВ коллоидального Ag. На основании полученных данных сделано предположение о том, что ПВ коллоидных частиц имеет неровности, на которых адсорбируются молекулы, и что стабильность стереоспецифической адсорбции существенным образом сказывается на спектрах УПКР коллоидальных систем.

1252. Kim J.J., Sherman W.F., Wilkinson G.R. / Pressure effects on SERS spectra of pyridine. // 11th Int. Conf. on Raman Spectrosc.: Proc., London, 5–9 Sept., 1988, Chichester etc., 1988, P. 241–242.

Влияние давления на спектры УПКР пиридина.

1253. Kim J.H., Cotton T.M., Uphaus R.A. Molecular recognition in monolayers and species detection by SERRSp. // Thin Solid Films, 1988, v. 160, № 1–2, P. 389–397.

Идентификация молекул в монослоях и детектирование примесей методом спектроскопии УПКР.

В свете глобальных проблем возникновения исследован метод, позволяющий создавать матрицу, способную распознавать и физисорбировать молекулы определенного сорта. Анализируются избирательные способности матрицы к молекулам разного рода. Для идентификации молекул использован метод УПКР, для чего на заполненную матрицу наносится в вакууме тонкий (5 нм) слой Ag. Сделан вывод о перспективности данной технологии при изготовлении тонких пленок с заданными свойствами. На примере исследования спектров порфиринов и хлорофиллов экспериментально продемонстрирована возможность обнаружения и идентификации молекул в монослойных упорядоченных Пл, полученных совместной адсорбцией из растворов исследуемых молекул и октадецилтрихлорсилана, по спектрам УПКР (λ 457,9 нм). Для усиления спектров КР сверху на адсорбционные монослои напыляли в вакууме тонкие (толщиной $\sim$ 5 нм) Пл Ag. Идентификацию проводили путем сравнения со спектрами эталонных образцов. Отмечено, что метод КР позволяет определять ориентацию молекул в Пл. Его можно с успехом использовать для контроля за процессом получения легированных красителями органических Пл, для систем оптической памяти.

1254. Kim J.H., Cotton T.M., Uphaus R.A. Electrochemical and Raman characterization of molecular recognition sites in self-assembled monolayers. // J. Phys. Chem., 1988, v. 92, № 20, P. 5575–5578.

Характеристики мест распознавания молекул в самоорганизующихся монослоях по данным электрохимических исследований и КР.

Методами УПКР и циклической вольтамперометрии изучена возможность получения «скелетонизированных» высокоупорядоченных адсорбционных монослоев (СВАМ) на Пв твердого тела, способных к селективному «распознаванию» молекул–гостей по геометрическому признаку. С этой целью на Пв стекла и Ag формировались смешанные адсорбционные монослои октадецилтрихлорсилана (1) и Zn–тетрафенилпорфина (2) из растворов в гексадекане, которые затем переводились в СВАМ путем их промывки чистым растворителем (и удаления Т-образных молекул темплата–2). Полученные СВАМ действительно включают в свою структуру при повторной адсорбции молекулы (2), а также ряда других порфиринов с близкими размерами и геометрией, например, тетрафенилпорфина. Об этом свидетельствуют спектры УПКР, измеренные после нанесения на СВАМ с включенными в них молекулами «гостя» островковой Пл Ag (5 нм). В то же время по данным КР молекулы–гости нескольких больших размеров (например, Mg–фталоцианина) и бактериохлорофилла а) в такие СВАМ не проникают. Проведена сравнительная оценка площади «пустот» в СВАМ из спектроскопических и электрохимических измерений и показано, что последние дают большее значение, очевидно из-за наличия в структуре СВАМ на основе (1) точечных дефектов. Исследованы спектры УПКР ($400\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул металлзамещенных порфиринов, фталцианинов и бактериохлорофилла а, адсорбированных на поверхностях чистого стекла, стекла с островковыми пленками Ag и Ag–Электроды, обработанного октадецилтрихлорсиланом (ОТС), при возбуждении лазерной линией 457,9 нм. Морфология поверхности адсорбентов задана в процессе совместной адсорбции ОТС и молекул поверхностно–активного цианинового красителя, который затем был удален растворителем. Изучена зависимость интенсивности КР адсорбента от потенциала электрода. Отмечено, что молекулы порфиринов внедряются в полости на поверхности полученных адсорбентов, несоответствие размеров других пигментов и полостей препятствует такому внедрению.

1255. Kim J.H., Cotton T.M., Uphaus R.A., Mobius D. / SERS intensity vs. concentration in Langmuir-Blodgett dye arrays. // 11th Int. Conf. on Raman Spectrosc., 1988, P. 221–222.

Зависимость интенсивности УПКР от концентрации красителей в пленках Ленгмюра–Блоджетт.

Исследована зависимость интенсивности линий УПКР островковой Пл Ag HRH псевдоцианинового красителя (типа S–120) внедренного в липидную Пл Ленгмюра–Блоджетт, от концентрации красителя. В диапазоне концентраций от 0 до 8 мол.% наблюдали линейную зависимость интенсивности линий КР красителя от концентрации. Затем с ростом содержания красителя (от 8 до 16 мол.%) интенсивность линий несколько уменьшилась, после чего начался медленный нелинейный рост интенсивности. Такое поведение интенсивностей может быть обусловлено проявлением диполь–дипольных взаимодействий молекул красителя, изменением диэлектрической проницаемости Пл и образованием агрегатов молекул красителя.

1256. Koglin E. / Combining SERS and high-performance thinlayer chromatography (HPTLC). // J. Mol. Struct., 1988, v. 173, P. 369–376.

Комбинация УПКР и высокоэффективной тонкослойной хроматографии.

1257. Koglin E. / Combining SERS and thin layer chromatography. // 11th Int. Conf. on Raman Spectrosc.: Proc., London, 5–9 Sept., Chichester etc., 1988, P. 177–178.

Сочетание УПКР и тонкослойной хроматографии.

С целью повышения информативности предлагается сочетать высококачественную тонкослойную хроматографию с УПКР. Для этого хроматографические пластины из силикагеля с диаметром пор $\sim 60\text{Å}$ активируются Ag-золе. Спектры КР регистрируются многоканальным фотоэлектрическим спектрометром КР с микроприставкой (анализируются хроматографические пятна диаметром $\sim 1\text{ мкм}$). Все это позволяет анализировать образцы массой $\sim \mu\text{г}$. В качестве примера изучены спектры КР p -хлорбензо- p -диоксина, а также ряда нитропиренов и биологических молекул.

1258. Lee K.C., Chen S.S. / **The roughness dependence of SERS of crystal violet adsorbed on silver surface.** // *Opt. Commun.*, 1988, v. 67, № 2, P. 119–123.

Зависимость УПКР кристаллического фиолетового, адсорбированного на Ag-поверхности, от шероховатости подложки.

Получены спектры УПКР ($1100\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул кристаллического фиолетового (КФ), адсорбированных на частицах Ag с размерами $< 1\text{ мкм}$, при возбуждении лазерными линиями 488,0; 514,5; 632,8 нм. Сопоставлены спектры КР КФ на частицах и островковых пленках Ag. Установлено, что усиление КР поверхностью адсорбента зависит от размеров частиц, тогда как неидентичность размеров частиц приводит к уширению линий КР адсорбента. Сделан вывод, что УПКР на Ag определяется мерой шероховатости подложки, влияющей на эффективность плазмонных резонансов в системе «адсорбент-адсорбер» и в меньшей степени – размерами и формой частиц Ag.

1259. Lee H.I., Suh S.W., Kim M.S. / **Raman spectroscopy of L-tryptophan-containing peptides adsorbed on a silver surface.** // *J. Raman Spectr.*, 1988, v. 19, № 7, P. 491–495.

УПКР содержащих L-триптофан пептидов, адсорбированных на поверхности Ag.

Изучены спектры УПКР ($400\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) L-триптофанглицина (1) и L-триптофанглицилглицина (2), адсорбированных из водного раствора на поверхности частиц золя Ag, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Сопоставлены спектры УПКР (1), (2) и адсорбированных молекул L-триптофана и глицил – L-триптофана. Установлено, что молекулы (1) и (2) и L-триптофана локализуются на поверхности адсорбента посредством карбоксилатных (COO^-) и амино (NH_2) групп, причем атом азота индольного кольца L-триптофана участвует в образовании связи с подложкой только для пептида, в котором L-триптофан является C-концевым остатком.

1260. Li L., Lin C., Gu Y., Guo Y., Yiu Y. / **The SERS spectra of some dyes adsorbed on silver sol particles.** // *Chem. Phys. Lett.* 1988, v. 144, № 4, P. 378–381.

Спектры УПКР некоторых красителей, адсорбированных на частицах Ag-золя.

Получены спектры УПКР красителей (анилинового синего, анилинового красного, эриохромового черного и фенолфталеина) адсорбированных на поверхности частиц гидрозоля Ag. Для первых двух красителей, находящихся в растворе в катионной форме, получены интенсивные спектры УПКР, тогда как для двух последних наличие усиления неочевидно. Спектры УПКР сравнены со спектрами обычного КР. Проведено соотнесение ряда наблюдаемых в УПКР линий с колебаниями молекул красителей. Сделан вывод о преимущественном усилении колебаний, лежащих в плоскости молекул.

1261. Lin V.D., Hammaker R.M., Fataley W.G. / **The structure of pararosaniline hydrochloride adsorbed on the surfaces of silver colloids the SERS and IR spectra of pararosaniline hydrochloride.** // *11th Int. Conf. on Raman Spectr.: Proc.*, London, 5–9 Sept., 1988, Chechester etc., 1988, P. 205–206.

Структура парарозанилина гидрохлорида, адсорбированного на поверхности коллоидных частиц Ag: УПКР и ИК спектры парарозанилина гидрохлорида.

Изучен спектр КР парарозанилина (1), адсорбированного из водного раствора на Пв коллоидных частиц Ag, а также ИК-спектры поглощения (область $\sim 600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) порошкообразных образцов и водных растворов (1). Произведено отнесение линий в спектрах к колебаниям различного типа. Сравнение спектров указывает на то, что структура молекулы (1) практически не изменяется при переходе из раствора в твердое состояние и при адсорбции. Повышение интенсивности линий, относящихся к валентным колебаниям NH_2 -групп при адсорбции свидетельствует об образовании H-связей между молекулами (1).

1262. Lin V.D., Freeman R.D., Hammaker R.M., Fataley W.G. / **Surface-enhanced raman spectra of pararosaniline on silver colloids supported by submicron porous filter papers.** // *Pittsburgh Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, New Orleans, La, Febr. 22–26, 1988. Abstr. Pittsburgh, Pa, 1988, 921 p.

Спектры УПКР парарозанилина на коллоидных [частицах] Ag, нанесенных на фильтровальную бумагу с субмикронными порами.

Приведена методика обнаружения нанограммовых количеств гидрохлорида парарозанилина (1) с использованием спектроскопии УПКР (1) на коллоидных частицах Ag, нанесенных на фильтровальную бумагу с субмикронными порами. Методику рекомендуют использовать для изучения пигментов цветов, близких по строению к парарозанилину.

1263. Lopez R.T., Gao Y. / **Modification by Pd adsorbates of the SERS at Ag surfaces.** // *Surface Sci.*, 1988, v. 205, № 3, P. 569–590.

Изменения в УПКР на поверхностях Ag при адсорбции Pd.

Исследован процесс тушения УПКР от пиридина и этилена, адсорбированного на холодных (120 K) и островковых пленках Ag, при нанесении сверху тонких ($< 10 \text{ \AA}$) покрытий Pd в зависимости от толщины слоя Pd и от степени покрытия поверхности пиридином и этиленом. Обнаружено, что тушение тем больше, чем меньше степень покрытия. Определено, что УПКР связано с молекулами, находящимися в порах, а атомы Pd практически к порам не мигрируют. Сделан вывод, что либо Pd уменьшает УПКР без контакта с молекулами, либо тушение осуществляется атомами Pd в малых количествах, не определяемых методом Оже-спектроскопии.

1264. Lu T., Cotton T.M., Hurst J.K., Thompson D.H.P. / **A Raman and surface-enhanced Raman study of asymmetrically substituted viologens.** // *J. Phys. Chem.*, 1988, v. 92, № 24, P. 6978–6985.

КР и УПКР ассиметрично замещенных виологенов.

Изучены спектры обычные и УПКР на Ag при резонансном и нерезонансном возбуждении ($\lambda 457,9$ и $514,5 \text{ нм}$) трех восстановленных форм ассиметричных виологенов–N–октил (1), N–додецил (2) и N–гексадецил–N⁺ виологена (3), полученных восстановлением (2)–(3) – дитионатом Na и в электрохимической ячейке с Ag–Э. Наблюдали линии, относящиеся к колебаниям мономеров и димеров катион-радикалов (1)–(3), а также к колебаниям их полностью восстановленных форм. Проведено отнесение линий в спектрах к различным типам колебаний. Показано, что замещение виологена (4) в области двух атомов N влияет только на валентные колебания связей N–алкильного радикала ($\Delta\nu \sim 1200 \text{ см}^{-1}$), и не изменяет симметрию (4). Прослежен ход реакции диспропорционирования между дикатионами (1)–(3) и полностью восстановленными формами. Отмечено отличие спектров адсорбированных (2)–(4) и симметричных виологенов, что обусловлено их различной адсорбцией. Показано, что взаимодействия с Ag ослабевают по мере увеличения длины цепей алкильных заместителей. Впервые получены спектры нерезонансных, РКР и УПКР окислительно-восстановительных форм трех ассиметричнозамещенных производных виологена: N–октил–N'–метилвиологен ($C_8\text{MB}$), N–додецил–N'–метилвиологен ($C_{12}\text{MB}$), N–гексадецил–N'–метилвиологен ($C_{16}\text{MB}$) в электрохимической ячейке с Ag электродом. Проведено сравнение с аналогичными спектрами соответствующих симметричных производных MB. Обнаружено, что изменение симметрии практически не сказалось на виде спектров. Наблюдены и обсуждаются различия в спектрах моно- и димеров исследуемых веществ, зависимости вида спектров РКР и УПКР от длины алкильной цепи.

1265. Maclean P., Rospendowski B.N., Smith W.E. / **Complex formation at a copper electrode detected by surface Raman spectroscopy.** // *11th Int. Conf. on Raman Spectr.: Proc., London, 5–9 Sept., Chechester etc.*, 1988, P. 265–266.

Определение комплексообразования на Cu-электроде методом спектроскопии УПКР.

Методом спектроскопии РКР изучено образование комплекса шиффова основания (ШО), получающегося из 2-гидрокси–1-нафтаальдегида и 2-аминофенола с Ск на Пв медного Э. Обнаружено постепенное исчезновение линии 1405 см^{-1} и появление линии 1394 см^{-1} , что указывает на превращение образующегося комплекса I–Cu в соответствующее ШО и подтверждается характерной линией ШО 1600 см^{-1} ($\gamma\text{C} = \text{N}$). Существенного различия в спектрах свободного комплекса Cu и ШО, образующегося в объемной фазе, и комплекса, образовавшегося на Пв Э, не обнаружено. Наблюдается лишь заметное изменение относительной интенсивности линий. Отмечено, что использованный метод УПКР является мощным инструментом для изучения относительно труднодоступных другим методам поверхностных реакций.

1266. Masson M., Harrand M. / **Polarized Raman spectra of liquids at interfaces and in thin films in relation to molecular structure (case of hydrocarbon chains).** // *11th Int. Conf. on Raman Spectrosc.: Proc., London, 5–9 Sept., Chechester etc.*, 1988, P. 889–890.

Поляризационные КР спектры жидких и находящихся на границе раздела фаз тонких пленок и их отношение к молекулярной структуре (случай углеводородных цепочек).

Изучены поляризационные КР спектры додекана и полиоксипропиленгликоля в жидкой фазе, в виде капель на Пв Ag–Пл, заключенными между жидкими и твердыми Пв. Полосы капель, нанесенных на Пв, интенсивнее полос жидкости. Это объяснено большей ориентацией молекул у Пв твердой фазы для капель, чем в жидкости. Расчет

зависимости степени деполяризации для угла падения показал, что степень деполяризации для капель в четыре раза больше, чем для жидкости.

1267. Matsuta H., Hirokawa K. / **SERS and XPS observation of the adsorption behavior of NO and NO₂ on a silver powder surface.** // *Appl. Surface Sci.*, 1988, v. 35, № 1, P. 10–18.

Исследование адсорбционных свойств NO и NO₂ на поверхности Ag-порошка методами УПКР и фотоэлектронной спектроскопии при рентгеновском возбуждении.

Методами УПКР и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) исследовано влияние остаточных паров воды в вакуумной камере на тип поверхностного соединения, образующегося при адсорбции NO и NO₂ на поверхности Ag-порошка. Анализ спектров УПКР показал, что NO₂ может адсорбироваться в виде NO₃⁻ в случае присутствия на поверхности Ag₂O, тогда как NO может адсорбироваться в виде NO₂⁻ лишь в присутствии паров H₂O и безразличен к наличию Ag₂O на поверхности. Спектры РФС использованы для дополнительной идентификации NO₂⁻ и NO₃⁻ на поверхности Ag-порошка после экспонирования в NO и NO₂ соответственно.

1268. Matter G., Quagliano L.G., Pagannone M., Mattioli L. / **Chemical etching as a method of preparing SERS-active surface: halide ions and pyridine on silver.** // 11th Int. Conf. on Raman Spectr.: Proc., London, 5–9 Sept., 1988, Chichester etc., 1988, P. 239–240.

Химическое травление, как метод приготовления поверхностей, активных в УПКР. Ионы галогенов и пиридин на Ag.

Предложен новый метод приготовления активных в УПКР Ag-Пв. Он состоит в травлении Пв Ag смесью H₂O₂ и NH₄OH. В качестве примера изучены спектры КР ионов Cl⁻, Br⁻ и I⁻, адсорбированных из водных растворов (концентрация 10⁻⁴–10⁻² М). В спектрах наблюдали линии, относящиеся к валентным колебаниям связей Ag⁰ - Cl⁻, Ag⁰ - Br⁻ и Ag⁰ - I⁻. Отмечено, что ионы Cl⁻ вытесняются ионами Br⁻ и I⁻. Изучены также спектры пиридина, адсорбированного в электрохимической ячейке на обработанном указанным способом Ag-Э при различных его ПТ.

1269. Maynard K.J., Moskovits M. / **A SERS study of carbon dioxide adsorption on silver and potassium predosed silver surfaces.** // 11th Int. Conf. on Raman Spectr.: Proc., London, 5–9 Sept., Chichester etc., 1988, P. 197–198.

Исследование методом УПКР поглощения CO₂ на Ag и обработанной калием Ag-поверхностях.

Исследованы спектры УПКР диоксида углерода (1), осажденного на Ag-пленку и Ag-Пл, имеющую монослойное калиевое покрытие. Интерпретированы спектры (1) полученные в различных условиях, идентифицированы продукты взаимодействия (1) с подложкой.

1270. McMahon J.J., Lazor L.Z., Sedney D.L., Carter R.L. / **Attachment and reduction of [(bipy)₂Ru-meru Ru(bipy)₂Cl]²⁺ at a silver electrode: A SERS study.** // 11th Int. Conf. on Raman Spectr.: Proc., London, 5–9 Sept., 1988, Chichester etc., 1988, P. 187–188.

Фиксация и восстановление [(bipy)₂Ru-meru Ru(bipy)₂Cl]²⁺ на Pt-электроде: изучение с помощью УПКР.

Изучены полученные при разных условиях спектры УПКР комплекса [(Dipy)₂Ru meru Ru(Dipy)₂Cl]²⁺(PF₆), где меру-монокарбоксипиридин, адсорбированный на Ag-Э в окислительно-восстановительном цикле. Спектральные данные обсуждаются совместно с результатами вольтамперометрических исследований.

1271. Minami K., Tsujino T., Kim M., Iton K. / **SERS spectra of 9-methyladenine adsorbed on Ag-electrodes and Ag-colloids.** // 11th Int. Conf. on Raman Spectrosc.: Proc., London, 5–9 Sept., 1988, Chichester etc., 1988, P. 207–208.

Спектры УПКР 9-метиладенина, адсорбированного на Ag электродах и частицах коллоидного Ag.

Изучены спектры КР (λ 514,5 нм) 9-метиладенина (1), адсорбированного в электрохимической ячейке из водных растворов (концентрация (1)– 5 мМ), содержащих 0,1 МКСl (рН = 2,8) на Ag-электроде при различных ПТ (V) электрода. Наблюдали УПКР линий при адсорбции на Пв Ag. При изменении V от –0,2 до –0,4 В в спектрах вместо линий ~ 718, 1344 и 1429 см⁻¹, относящихся к колебаниям протонированной формы (1), появлялись линии ~ 730, 1329 и 1406 см⁻¹, характеризующие колебания нейтрального (1). Т.о., при изменении V происходит депротонирование (1). Причем депротонируются лишь молекулы (1), плоскость которых параллельна Пв Ag. На это указывает отсутствие существенного изменения спектров при переходе к адсорберам, полученным из концентрированных растворов. Произведено сравнение со спектрами молекул (1), адсорбированных на частицах коллоидального Ag.

1272. Mo Y., Lei J., Li X.Y., Wachter P. / **SERS of rhodamine 6 G and dye 1555 adsorbed on roughened copper surfaces.** // *Solid State Commun.*, 1988, v. 66, № 2, P. 127–131.

УПКР родамина бж и красителя 1555, адсорбированных на шероховатых Cu-поверхностях.

В области $580\text{--}850\text{ см}^{-1}$ получены спектры КР молекул родамина бж и красителя 1555, адсорбированных на шероховатых поверхностях алюминия, а также спектры УПКР этих молекул, адсорбированных на шероховатой медной подложке, при возбуждении лазерной линией $488,0\text{ нм}$. Сопоставлены интенсивности полос адсорбента на подложках Al и Cu. Установлено, что при резонансном возбуждении интенсивность полос адсорбента увеличивается в ~ 30 раз. Показано, что на подложке Al усиление КР поверхностью адсорбента не происходит. Сделан вывод, что явление УПКР на поверхности Cu может быть описано посредством «антенной» модели, в которой размеры молекулы красителя определяют параметры резонатора.

- 1273. Moskovits M. / Raman spectroscopy at metal surfaces. // 11th Int. Conf. on Raman Spectr.: Proc., London, 5–9 Sept., 1988, Chichester etc., 1988, P. 11–14.**

Спектроскопия КР на металлических поверхностях.

В лекции, прочитанной на 11-й международной конференции по спектроскопии КР, Лондон, 1988 г., рассматриваются различные аспекты эффекта УПКР. Даны краткие характеристики электромагнитного и «химического» механизмов усиления, условия доминирования того или другого, обсуждается важность наличия на поверхности активных адсорбционных состояний, наличие «поверхностных» правил отбора, приводящих к появлению в спектрах УПКР запрещенных колебаний и т.д. Приведены соответствующие примеры. Констатируется, что хотя УПКР находит широкое применение, ряд особенностей эффекта остается пока непонятным.

- 1274. Moskovits M., Suh J.J. / Surface geometry change in 2-naphthoic acid adsorbed on silver. // J. Phys. Chem., 1988, v. 92, № 22, P. 6327–6329.**

Изменение геометрии 2-нафтойной кислоты, адсорбированной на поверхности Ag.

Изучены спектры КР ($\lambda\ 488,0\text{ нм}$) хинолина (1), пиридина (2) и 2-нафтойной кислоты (3), адсорбированных из водных растворов (концентрация $\sim 10^{-4}\text{--}10^{-6}\text{ М}$) на частицах золя Ag. Наблюдалось усиление линий КР при адсорбции (1)–(3). Причем при низкой концентрации (3) в спектрах наблюдали линии $\approx 1228, 1269, 1466\text{ см}^{-1}$, а при высоких концентрациях появлялась интенсивная линия $\approx 3057\text{ см}^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям связей C–H. Это указывает на то, что при изменении степени покрытия изменяется ориентация молекул (3) на Пв Ag так, при малой степени покрытия они располагаются параллельно Пв, а при большой – перпендикулярно ей.

- 1275. Mrozek I., Erturk U., Otto A. / Chemical and adatomic effects in SERS from silver. // 11th Int. Conf. on Raman Spectrosc.: Proc., London, 5–9 Sept., 1988, Chichester etc., 1988, P. 225–226.**

Химический эффект и эффект адатома в УПКР для Ag.

Изучены спектры КР H_2O (1), CO (2), пиридина (3), этана (4) и этена (5), адсорбированных на островковых Пл Ag и монокристаллах Ag, на поверхность которых в сверхвысоком вакууме при $10\text{--}60\text{ К}$ нанесены небольшие количества Ag для создания атомарной шероховатости. Наблюдали как электромагнитное, так и «химическое» усиление линий КР. «Химическое» усиление достигает $\sim 10^2$. Отмечено, что последующее нанесение на напыленную Пл (3) монослоя Ag приводит к усилению линии КР, относящейся к дыхательному колебанию кольца, в ~ 90 раз.

- 1276. Mrozek I., Bornemann T., Otto A. / Raman and reflection spectroscopy of H_2O covered coldly deposited silver films. // Surface Sci., 1988, v. 204, № 3, P. 358–373.**

Спектроэлектрохимия отражения и КР для H_2O , адсорбированной на поверхности холодно-осажденных Ag-пленок.

Методами спектроскопии отражения, КР и термо ДС исследованы свойства слоев H_2O , адсорбированных на Пв осажденных на холодную подложку пористых Пл Ag при $120 \div 150\text{ К}$. Показано, что температура ДС H_2O для пористых Пл по сравнению с гладкими Пл увеличиваются на $15 \div 20\text{ К}$, что связано с проникновением молекул H_2O в поры подложки. Интенсивность КР на пористых Пл увеличивается в $3 \div 6$ раз, при этом достигается поверхностное усиление Кр на $3 \div 4$ порядка. Адсорбция H_2O приводит к сдвигу в красную сторону границы оптического поглощения, что свидетельствует о наличии резонансной связи между электронными уровнями адмолекул и плазмонными колебаниями металла. Исследованы спектры КР ($100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$) и отражения пленок Ag, напыленных при температуре 60 К и выдержанных во влажной атмосфере, при возбуждении КР лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Установлена возможность проникновения молекул H_2O в пористую структуру таких пленок при температуре $120\text{--}150\text{ °К}$. Обсуждены изменения интенсивности линий КР адсорбента при отжиге образца. Оценена температура термической десорбции H_2O , которая на пористых пленках на $15\text{--}20\text{ °К}$ больше температуры десорбции с поверхности гладких пленок Ag. Рассчитано усиление КР поверхностно пористого адсорбента. Сделан вывод, что аномальное оптическое поглощение в изученных пленках обусловлено явлением электромагнитного резонанса в пористой структуре пленок.

1277. Muniz M.M., Neto N., Sbrana G. / SERS spectra of diazines adsorbed on silver sols: spectroscopic evidence of reduction products. // *J. Mol. Struct.*, 1988, v. 174, P. 351–356.

Спектры УПКР диазинов, адсорбированных на частицах золя Ag: спектроскопическое свидетельство продуктов восстановления.

Получены спектры КР ($900\text{--}3500\text{ см}^{-1}$) молекул диазинов (1), адсорбированного на поверхности частиц золя Ag, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Сопоставлены спектры КР (1) на частицах золя и на поверхности Ag-электрода. Обсуждены возможные продукты химической реакции на поверхности адсорбента. Установлено восстановление адсорбированных молекул (1) при избытке борогидрида в растворе. Идентифицированы полосы валентных связей Ag - N. Предположено, что правила отбора для интенсивности линий КР в системе «адсорбент-адсорбер» согласуются с неплоской ориентацией (1) на поверхности частиц золя Ag.

1278. Muniz M.M., Neto N., Sbrana G. / Surface-enhanced Raman spectra of pyrazine, pyrimidine and pyridazine adsorbed on silver sols. // *J. Phys. Chem.*, 1988, v. 92, № 4, P. 954–959.

Спектры УПКР пиразина, пиримидина и пиридазина, адсорбированных на золях Ag.

Получены спектры КР ($100\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, пиримидина и пиридазина, адсорбированных на частицах золя Ag, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Результаты сопоставлены с аналогичными спектрами на поверхности Ag-электродов. Отмечено подобие спектров адсорберов в обоих случаях за исключением пиридина, интенсивность КР для которых на поверхности электрода увеличена за счет продуктов восстановления исходных молекул металлической подложкой. Зарегистрированы полосы связей Ag-N, которые образуются при хемосорбции этих молекул. Обсуждена ориентация молекул адсорбера на поверхности адсорбента.

1279. Muniz M.M., Neto N., Sbrana G. / SERS spectra of 2,2'-bipyrimidine adsorbed on silver colloids. // *11th Int. Conf. on Raman Spectrosc.: Proc., London, 5–9 Sept., 1988, Chichester etc., 1988, P. 183–184.*

УПКР 2,2'-дипиримидина, адсорбированного на коллоидных частицах Ag.

Изучены спектры КР ($\lambda\ 458\text{--}676\text{ нм}$) 2, 2'-дипиримидина (1), адсорбированного из водного раствора (концентрация = 10^{-4} М), содержащего NaCl (= $2\cdot 10^{-2}\text{ М}$), на частицах золя Ag. При адсорбции в спектрах наблюдали усиление линий, относящихся к колебаниям (1) типа AgB_{1g} и B_{2g} . Линии, относящиеся к колебательному типу B_{3g} , не усиливались. Это указывает на то, что адсорбированные молекулы (1) ориентируются перпендикулярно Пв Ag и образуют связи Ag-N.

1280. Nabiev I.R., Efremov R.G. / SERS of membrane proteins. Bacteriorhodopsin and rhodopsin adsorbed on silver electrodes and hydrosols. // *11th Int. Conf. on Raman Spectrosc.: Proc., London, 5–9 Sept., 1988, Chichester etc., 1988, P. 185–186.*

Спектроскопия УПКР мембранных протеинов. Бактериородопсин и родопсин, адсорбированные на Ag электродах и гидрозолях.

Проанализированы спектры УПКР пурпурных мембран *Halobacterium halobium* и проторецепторных дисков внешних сегментов бактерий, адсорбированных на Ag-гидрозолях и Э. Сделан вывод о том, что метод спектроскопии УПКР адсорбированного на гладком Ag-Э биомолекул позволяет получать информацию, аналогичную извлекаемой из спектров КР неадсорбированных молекул, но при концентрациях на два порядка ниже.

1281. Notholt J., Ludwig P.K. / On the relative magnitudes of the electromagnetic and chemical enhancement to the SERS effect. // *Chem. Phys. Lett.*, 1988, v. 143, № 6, P. 609–612.

Об относительных величинах электромагнитного и химического усиления в эффекте УПКР.

Изучены спектры КР пиридина (1), адсорбированного в электрохимической ячейке на активированной Пв Ag из водного раствора, содержащего KCl. Спектры возбуждали методом на «отражение» и с использованием призмы НПВО. Степень шероховатости Пв Ag варьировалась путем предварительного нанесения на подложку слоев CaF_2 различной толщины. Все это позволило оценить относительный вклад электромагнитного и химического механизмов в усиление линий КР Пв Ag. Оказалось, что во всех случаях химический вклад является доминирующим. Вклад электромагнитного усиления повышается по мере роста шероховатости поверхности.

1282. Olego D.J., Baumgart H. / Raman scattering characterization of the microscopic structure of semi-insulating polycrystalline Si thin films. // *J. Appl. Phys.*, 1988, v. 63, № 8, Pt 1, P. 2669–2693.

Исследование микроскопической микроструктуры полужолирующих поликристаллических тонких пленок Si с помощью КР.

Изучены спектры КР тонких полуизолирующих поликристаллических пленок Si, полученных химическим осаждением из газовой фазы при низком давлении. Идентифицированы полосы, отвечающие кристаллическому и аморфному Si, проанализированы зависимости их интенсивности от условий получения пленок. Результаты объясняются моделью, в которой аморфный Si связывается с поверхностными слоями кристаллических зерен, погруженных в матрицу из аморфного SiO₂. Обсуждается зависимость размеров зерен от температур кристаллизации и отжига и содержания кислорода в пленках.

1283. Osawa M., Yamamoto S., Suetaka W. / SERS of molecules within small cavities in evaporated silver films. // *Appl. Surface Sci.*, 1988, v. 33–34, P. 890–897.

УПКР молекулами внутри малых полостей в напыленных Ag-пленках.

В геометрии неполного внутреннего отражения Кречмана исследованы поляризационные спектры УПКР органических пленок п-нитробензойной кислоты и Cu-фталоцианина (СФЦ) нанесенных на тонкую неоднородную пленку Ag, которой предварительно покрыта отражающая плоскость полуцилиндрической призмы. Получена зависимость интенсивности УПКР от толщин пленок Ag и СФЦ, а также от угла падения. Предположено, что усиление КР связано с наличием в объеме пленки Ag пор, трещин и полостей. Расчет зависимости интенсивности УПКР от угла падения, учитывающий дефекты пленки Ag введением эффективной диэлектрической постоянной подтверждает этот вывод.

1284. Otto A., De Mul F.F.M., Greve J. / Excitation wavelength dependence of the SERS of the adenine-silver system. // *11th Int. Conf. on Raman Spectrosc.: Proc., London, 5–9 Sept., 1988, Chichester etc., 1988, P. 271–272.*

Зависимость от длины волны возбуждения УПКР системы аденин-Ag.

Рассмотрены эффекты, не нашедшие объяснения в существующих электромагнитных теориях УПКР: зависимость фактора усиления от типа колебания, зависимость относительных интенсивностей и положения полос от ПТ, усиление только на очень коротком расстоянии (< 1 нм), зависимость максимума интенсивности от длины волны возбуждения. Указано, что для объяснения этих явлений необходимо знание ориентации статического дипольного момента. Измерены спектры УПКР системы аденин (А) (и его метильные производные)-Ag при длине возбуждения 457, 514 и 633 нм при концентрации А 1 мМ при рН = 7. Найдено, что ПТ при котором интенсивность полносимметричных валентных колебаний кольца А максимальна, растет при переходе от $\lambda_{\text{возб}} 633$ нм к $\lambda_{\text{возб}} 514$ нм, что объясняется в терминах переноса заряда (ПЗ) от металла к А. При дальнейшем понижении $\lambda_{\text{возб}}$ (457 нм) этот ПТ снова уменьшается, для объяснения чего предположен обратный ПЗ. Полученные данные сравниваются с литературными данными для пиридина и с имеющимися теоретическими моделями.

1285. Otto A. / A enhanced Raman scattering from adsorbates on coldly deposited silver films caused by electromagnetic field enhancement? // *Indian J. Pure and Appl. Phys.*, 1988, v. 26, № 2–3, P. 141–156.

Является ли увеличение электромагнитного поля причиной УПКР адсорбентами на холодно-осажденных Ag-пленках.

Обзор работ, исследующих причины усиления интенсивности КР адсорбентами на поверхности «холодно осажденных» (Т = 10–120 К) пленок Ag, которые характеризуются аномальным оптическим поглощением, наличием пор и неоднородностей, в том числе и атомного масштаба. Рассмотрены: приготовление пленок, их спектры потерь энергии медленными электронами, оптические поглощения и отражения до и после адсорбции, а так же вид спектров КР адсорберов, профили возбуждения КР, зависимость спектров КР от параметров пленок Ag, степени покрытия адсорбентами. Обсуждены вклады коротко- и далекодействующих механизмов усиления. Сделан вывод о комплексном характере явления, что не позволяет в настоящий момент объяснить ряд закономерностей.

1286. Otto A., De Mul F.F.M., Huizinga A., Greve J. / SERS of derivatives of adenine. The importance of the external amino group in adenine for surface binding. // *J. Phys. Chem.*, 1988, v. 92, № 5, P. 1239–1244.

УПКР производных аденина. Важность экзоциклической аминогруппы аденина для связывания с поверхностью.

Измерены спектры КР Ade, d AMP, поли (rA), аденид-3', 5'-цитидина, денатурированной ДНК, 6'-метилпурина, 1-метиладенина, 6-(метиламинопурина) и 6-(диметиламино) пурина на поверхности Ag. Найдено, что КР-спектры соединений, содержащих Ade, не зависят от потенциала рабочего электрода, в отличие от спектров метилированных производных. В спектрах соединений, содержащих экзоциклическую аминогруппу, в случае положительно заряженной поверхности, появляется новое колебание при 732 см⁻¹ (за исключением 6-аминопурина). Показано, что при потенциале рабочей поверхности -0,2 В экзоциклическая аминогруппа Ade направлена к поверхности электрода, причем ориентация не меняется при понижении потенциала. Метилированные

производные ориентированы параллельно поверхности при $-0,7$ В; при понижении потенциала до $-0,2$ В эти остатки находятся в двух ориентациях. Получены спектры УПКР ($200-1800\text{ см}^{-1}$) молекул аденина и его производных, а также производных пурина, адсорбированных на поверхности Ag-Электрода, при возбуждении лазерной линией $632,8$ нм. Обнаружено, что параметры полос КР адсорбированных молекул производных (1), за исключением молекул метилзамещенных (1), не зависят от потенциала поверхности адсорбента. При положительном потенциале электрода найдена полоса характер. колебания внешней аминогруппы в замещенных (1) с частотой 732 см^{-1} . Сделан вывод, что внешние аминогруппы в производных (1) ориентированы по направлению к поверхности адсорбента.

- 1287. Pagannone M., Mattei G., Quagliano L.G., Mattidi L. / Analysis by SERS of various adsorbed species formed by benzoic acid on silver sol. // 11th Int. Conf. on Raman Spectrosc.: Proc., London, 5–9 Sept., 1988, Chichester etc., 1988, P. 269–270.**

Изучение различных продуктов, образованных при адсорбции бензойной кислоты на золе Ag методом УПКР.

Измерены спектры РКР ($\lambda = 514,5$ нм) бензойной кислоты (1), адсорбированной на золе Ag. Описано два способа адсорбции (1) на золе и в золе, выдержанном в течение нескольких дней, слабо изменяющем свой цвет при добавлении (1). Сравнение полученных спектров со спектром КР порошка (1) показало, что частотные сдвиги отсутствуют, а наблюдаются лишь небольшие изменения относительной интенсивности линий. Это указывает на отсутствие химической связи Ag-адсорбер (не наблюдается появление полосы $\sim 240\text{ см}^{-1}$), т.е. происходит физическая адсорбция (1), сохраняющей свою димерную форму (колебание $\nu_c = 0$ проявляется при 1635 см^{-1}). Во втором случае имеет место сосуществование в адсорбированном состоянии как димера (1), так и бензоат-ионов. Изучение изменения во времени системы после добавления (1) показало, что (1) приближается к Пв Ag в форме бензоат-ионов и затем рекомбинирует в димерную форму.

- 1288. Paisley R.F., Morris M.D. / Surface enhanced Raman spectroscopy of small biological molecules. // Progr. Anal. Spectrosc., 1988, v. 11, № 2, P. 111–140.**

Спектроскопия УПКР малых биологически важных молекул.

Обзор. Метод УПКР приложим к исследованию весьма разнообразных молекул, представляющих интерес для биохимического анализа. Разработано адекватное теоретическое описание этого явления и предложены тонкие экспериментальные процедуры и техника для его применения. Уже имеется значительный массив данных, полученных методом УПКР для большого числа молекул, представляющих интерес для биологии. В последнее время возрос интерес к «необычным» системам, для которых обычная КР-спектроскопия плохо применима. В этих случаях значительный вклад в био-аналитическую химию может дать метод УПКР. Обзор состоит из следующих разделов: Введение, Усиление поверхностью, феномен и теории, Техника УПКР: аминокислоты, пептиды, пурины, пиримидины и их производные Катехоламины Порфирины Флавины Желчные пигменты и родственные им молекулы, Выводы.

- 1289. Pemberton J.E., Guy A.L., Sobocinski R.L., Tuschel D.D., Cross N.A. / SERS in electrochemical systems. The complex roles of surface roughness. // Appl. Surface Sci., 1988, v. 32, № 1–2, P. 33–56.**

УПКР в электрохимических системах.

С целью выявления роли крупномасштабных (КМН) и атомного уровня неровностей (АУН) Пв Ag-Э подверглись электрохимическому рыхлению (ЭР) путем ступенчатых изменений ПТ Е при наложении анодного тока $i_a = 1-20\text{ мА/см}^{-2}$ в 1 МNaCl или в $0,05\text{ МC}_5\text{H}_5\text{N}(1) + 0,1\text{ МКl}(2)$, а также путем линейной развертки Е с пропуском анодного заряда $q_a = 20-50\text{ мКл/см}^{-2}$ в $0,05\text{ М}(1) + 0,1\text{ М}(2)$. Результаты ЭР при различных i_a и q_a исследованы путем сопоставления интенсивностей линий УПКР, отвечающих валентным колебаниям Ag-Cl при 235 см^{-1} и кольца (1) при 1008 см^{-1} , с данными сканирующей электронной микроскопии. Средний размер КМН после ЭР отвечающий максимальной интенсивности линии 235 см^{-1} равен 95 нм , а линии 1008 см^{-1} – около 125 нм . С помощью определения поверхностной температуры по изменению отношения интенсивностей стоксовых и антистоксовых линий УПКР (1) в зависимости от интенсивности возбуждения получены энергия активации отжига АУН по первому порядку ($27,4\text{ ккал/моль}$). АУК после ЭР связаны с полосами поглощения при 600 и 720 нм в спектрах диф. отражения. Интенсивность полос мало зависит от состава раствора при ЭД, но падает после осаждения и последующего снятия Рв-монослоя. Сделан вывод о важности КМН и АУН в возникновении УПКР. Изучены спектры УПКР ($150-300\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, адсорбированных из водного раствора электролита с

- солями KCl на шероховатой поверхности Ag-Электродов, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Обсуждены изменения интенсивности КР адсорбера при изменении потенциала и меры шероховатости подложки. Методом сканирующей электронной микроскопии измерены геометрические параметры микронеровностей поверхности электрода. Установлено уменьшение интенсивности КР адсорбера вследствие термического разложения центров адсорбции в лазерном пучке. Изложены модели макроскопических и атомных шероховатостей адсорбента.
- 1290. Pettinger B. / On the nature of the chemical part of SERS. // 11th Int. Conf. on Raman Spectr.: Proc., London, 5–9 Sept., Chichester etc., 1988, P. 235–236.**
О природе химического вклада в УПКР.
 Проведен теоретический анализ причин возникновения «химического» вклада в интенсивности линий при УПКР. Показано, что существенным является перенос заряда между возбужденной молекулой и металлом. При этом ожидается, что при сильном «электромагнитном» вкладе в интенсивность линий КР будет значительным и «химический» вклад независимо от типа металла. В качестве примера проведен анализ экспериментальных данных по спектрам КР адсорбированного на Пв коллоидальных частиц Ag родамина бж и его раствора.
- 1291. Pettinger B., Krischer K., Ertl G. / Giant Raman scattering cross section for an adsorbed dye at Ag colloids associated with low EM field enhancement. // Chem. Phys. Lett., 1988, v. 151, № 1–2, P. 151–155.**
Гигантское сечение КР адсорбированного на коллоидных частицах Ag красителя при низком усилении электромагнитного поля.
 Изучены спектры РКР (λ 530,9 нм) родамина 6G (1), адсорбированного из водных растворов на частицах коллоидального Ag. Прослежено за зависимостью интенсивности линий КР от степени коагуляции частиц Ag и степени их покрытия молекулами (1) ($0,001 < \theta < 0,1$). Анализ полученных данных указывает на то, что несмотря на небольшое (в ~ 10 раз) увеличение напряженности электромагнитного поля вблизи Пв частиц Ag, усиление интенсивности линий КР (1) при адсорбции достигает 10^6 . Это хорошо согласуется с результатами оценок в рамках новой квантовомеханической модификации электромагнитного механизма усиления КР, который учитывает влияние резонансных полостей у агрегатов частиц Ag.
- 1292. Proceedings of the Tenth Seminar on Surface Physics. Wroclaw-Piechowice. Dec. 1986. // Acta Uwratisl. Mat., Fi., astron, 1988, v. 52, P. 3–345.**
Труды 10 семинара по физике поверхности КР атомными адсорберами.
 Сборник трудов конференции. Содержит 43 доклада, посвященных исследованиям адсорбции и химических взаимодействий на Пв твердого тела, а также вопросам техники эксперимента и технологии приготовления образцов с заданными поверхностными свойствами.
- 1293. Ratner B.D. / The surface characterization of biomedical materials: how finely can we resolve surface structure? // Surface charact. biomater., Amterdam ETS, 1988, P. 13–30.**
Характеристика поверхности биомедицинских материалов: насколько точно мы определяем структуру поверхности?
 Обзор, посвященный рассмотрению ряда новых физических и физико-химических методов изучения поверхности биоматериалов, таких как электронная спектроскопия для химического анализа, масс-спектроскопия вторичных ионов, сканирующая туннельная микроскопия и УПКР. Наряду с новыми методами анализа рассмотрены и уже ставшие «классическими» методы исследования поверхности биоматериалов – метод контактных углов смачивания, икспектроскопия многократно нарушенного полного внутреннего отражения, дифракция электронов низкой энергии, электронная спектроскопия Оже. Приведены примеры изучения как свойств биоматериалов, так и взаимодействия биоматериалов с биологическими тканями и жидкостями с помощью описанных методов.
- 1294. Ravi R., Raj A.S. / Raman spectroscopy in electrochemistry. // Bull. Electrochem., 1988, v. 4, № 4, P. 395–398.**
Спектроскопия КР в электрохимии.
 Краткий обзор. Рассмотрены основные особенности и примеры использования в электрохимии спектроскопии УПКР.
- 1295. Saito H., Ikezawa Y. / The behavior of the 1025 cm⁻¹ band of SERS spectra on a silver electrode in pyridine solution. // 11th Int.conf. on Raman spectrosc.: Proc., London, 5–9 sept., chechester etc., 1988, P. 253–254.**
Поведение полосы 1025 см⁻¹ в спектрах УПКР пиридина, адсорбированном на Ag-электроде в растворе.
- 1296. Sasaki Y., Iwasaki N., Nishina Y. / Adsorption of CO₃²⁻ on a silver electrode in Na₂CO₃ solution studied by SERS. // Surface Sci., 1988, v. 198, № 3, P. 541–554.**

Адсорбция CO_3^{2-} на Ag-электрод в растворе Na_2CO_3 , исследуемая с помощью УПКР.

Циклическая вольтамперная кривая Ag-Э в 0,5 М Na_2CO_3 содержит пик окисления с образованием анодной пленки (АП) основного Ag-карбоната при ПТ $E = 0,5$ В (насыщ.к.э.) и пик восстановления АП при $E = -0,05$ В. В УПКР, полученных после восстановления АП, при $E \leq -0,8$ В имеются линии (Λ) адсорбированной воды, связанной с катионами в двойном слое, при 1613 и 500–700 см^{-1} , интенсивность которых падает с ростом E , а также Λ CO_3^{2-} иона (1) в растворе при 1065 см^{-1} . При $-0,3 \leq E \leq 0,25$ В в УПКР появляются Λ адсорбированного (1) при 286, 690, 1056, 1330, 1515 и 1675 см^{-1} , а при $E > 0,25$ В – Λ Ag-O при 220, 430 и 490 см^{-1} . Интенсивности Λ (1) увеличиваются с ростом E . Частоты ν колебаний Ag-O и O-C-O в адсорбированном (1) увеличиваются с ростом E на 12 и 38 $\text{см}^{-1}/\text{В}$, соответственно, тогда как ν полносимметричных валентных колебаний (1) при этом падает на 12 $\text{см}^{-1}/\text{В}$. Сделан вывод, что адсорбированный (1) связан с одним Ag-атомом и что при адсорбции (1) происходит перенос заряда, влияющий на силовые постоянные α колебаний в (1).

1297. Seibert M., Cotton T.M., Metz J.G. / *SERS spectroscopy: probing the luminal surface of photosystem II membranes for evidence of manganese.* // *Biochim. et biophys. acta: bioenergetics*, v. 934(B87), № 2, P. 235–246.

Спектроскопия УПКР. Исследование марганца на луминальной поверхности мембраны фотосистемы (II).

С помощью регистрации УПКР спектров на Ag-электродах, исследована структура луминальной поверхности тилакоидной мембраны фотосистемы (ФС) 2 шпината и *Scenedesmus obliquus*. Пик УПКР при 225 см^{-1} связан предположительно с марганцевым кластером кислородовывделяющего комплекса ФС2 не изменяется при добавлении солей Ca, Mg, или Fe, но сдвигается к 140 см^{-1} при замене Cl^- на Br^- . Такая величина сдвига не м.б. объяснена простым изменением колебательных мод пар Mn-Cl и Mn-Br. Предположен вклад в регистрируемый сигнал колебательных мод Mn-O или Mn-N модулированных наличием Cl^- в первой координационной сфере, а также наличие кооперативных взаимодействий белков в локусе специального связывания Mn в кислородо-выделяющем центре ФС2. Обсуждаются альтернативные возможности интерпретации сигналов УПКР, связанные с наличием на поверхности тилакоидной мембраны, контактирующей с электроном, неидентифицированного центра, изменяющего состояние при удалении из мембраны Mn или галоидов.

1298. Shalaev V.M., Stockman M.I. / *Fractals. Optical susceptibility and gaint raman scattering.* // *J. Phys. D.*, 1988, v. 10, № 1, P. 71–79.

Фракталы. Оптическая восприимчивость и УПКР.

Развита теория оптических свойств фрактальных кластеров, образованных взаимодействующими по диполь-дипольному механизму частицами. На основе уравнений самосогласованного поля с учетом флуктуационной природы кластеров рассчитана линейная восприимчивость системы. Исследована зависимость характера деформации спектра изолированного мономера от фрактальной размерности кластера. Предсказана возможность наблюдения эффекта УПКР на примесной частице, расположенной вблизи 1и мономера кластера. Показано, что фактор усиления эффекта КР определяется фрактальной размерностью кластера.

1299. Shindo H., Nishihara C. / *Raman spectra of aniline adsorbed on an Ag electrode in acidie solutions.* // *Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1988, Pt 1, v. 84, № 2, P. 443–439.

Спектры КР анилина, адсорбированного на Ag-электрод в кислых растворах.

Получены спектры КР (100–1100 см^{-1}) молекул анилина, адсорбированных из кислого водного раствора на поверхности Ag-электрода, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Сопоставлены спектры КР нейтральной и протонированной форм адсорбера. Установлено, что параметры полос КР адсорбера зависят от потенциала поверхности электрода. Отмечено, что стабильность протонированной формы адсорбера определяется величиной рН раствора электролита и типом ионов галогена в растворе. Обсуждена возможная геометрия адсорбера стабилизирована в 2-х неэквивалентных положениях относительно ионов галогенов на поверхности электрода. Спектроскопия УПКР $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (1) на Ag-Э в 0,01 М (1) + 0,1 М HCl после активации Э при $E = 0,2$ В (насыщ.к.э.) в течение 3-х ч. содержат при $E = -0,3$ В полосы (Π) при 1027, 1006 и 793 см^{-1} , отвечающие колебаниям кольца иона $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ (2), и широкую Π около 840 см^{-1} а при $E \leq -0,5$ – Γ кольца (1) при 1023, 996 и 822 см^{-1} . УПКР содержат также Π Cl^- - иона на Ag-Э около 240 см^{-1} , интенсивность которой падает почти до нуля с изменением E от $-0,2$ до $-0,6$ В. В 0,1 М HCl Π (2) и (1) в УПКР наблюдались до $E \geq -0,9$ В. Сделан вывод, что (2) взаимодействует с адсорбированным галоидным ионом. Рост рН приводит к сужению области E , в которой адсорбируется (2). Из сравнения УПКР (2) в 0,1 М HBr и HI со спектрами КР кристаллического $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Br}$ следует, что в кислых растворах наиболее усилены Π колебаний в плоскости кольца, а в нейтральных и щелочных – Π внеплоскостных колебаний. Сделан вывод, что (1) ориентирован

плоскостью кольца параллельно Пв Э, а (2) взаимодействует с адсорбированными галоидными ионами с участием протонов NH_2 -группы и ориентирован по нормали или наклонно к поверхности Э.

- 1300. Siiman O., Fielclenfeld H. / Internal fractal structure of aggregates of silver particles and its consequences on SERS intensities. // J. Phys. Chem. 1988, v. 92, № 2, P. 453–464. Внутренняя фрактальная структура частиц Ag и ее влияние на интенсивность УПКР.**

Прослежено усиление КР от постепенно образующихся в сторону увеличения частиц Ag. Длина волны возбуждения = 488 нм. Отмечены две ориентации молекул при адсорбции. Отнесено для NaHPO_4 : связи P-O соответствует линия 920 см^{-1} , Связи O-P-O соответствует линия 560 см^{-1} .

- 1301. Siiman O., Pivellini R., Patel R. / Orientation and conformation of NAD and NADH adsorbed on colloidal silver. // Inorg. Chem., 1988, v. 27, № 22, P. 3940–3949.**

Ориентация и конформация молекул никотинамид-аденидинуклеотида (NAD) и его восстановленной формы (NADH), адсорбированных на коллоидном Ag.

Изучены спектры КР ($\lambda = 876,8, 590,0$ и $647,1$ нм) NAD (1) и NADH (2), адсорбированных на частицах гидрозоля Ag. Анализ спектров и сравнение их со спектрами адсорбированных никотинамида, аденина и имидазола позволили отнести линии в спектрах к колебаниям различных типов. Распределение относительной интенсивности линий указывает на то, что при высоких концентрациях растворов (1) адсорбируется на частицах Ag т.обр, что никотинамидное и адениновое кольца располагаются параллельно Пв Ag. В то же время молекулы (2) адсорбируются при этом в наклонной плоскости и связываются с Ag через 7-й атом N и аминогруппу аденина. При малых концентрациях растворов адениновый и никотинамидный фрагменты адмолекул (1) и (2) ориентируются параллельно Пв Ag.

- 1302. Smulevich G., Mantini A.R., Mazocchi M.P. / Raman excitation profiles of anthracyclines adsorbed on Ag particles. // 11th Int.conf. on Raman spectrosc.: Proc., London, 5–9 sept., chechester etc., 1988, P. 191–192.**

Профили возбуждения КР антрациклинов, адсорбированных на частицах Ag.

На примере спектров возбуждения КР эпирубицина (1) и идарубицина, адсорбированных на Пв Ag, исследована роль «электромагнитного» и «химического» механизмов изменения свойств Пв Ag при адсорбции хромофоров. Установлено, что электронные переходы, связанные с «резонансом» хромофора и образованием комплекса $\text{Ag}-(1)$ хорошо различимы. Наблюдались интерсферные эффекты. Определено, что во взаимодействиях с Пв основную роль играют группы CO.

- 1303. Smulevich G., Feis A., Mantini A.R., Marzocchi M.P. / Resonance Raman SERRS spectra of a NTI-tumour anthracyclines their complexes with DNA. // Indian J. Pure and Appl. Phys., 1988, v. 26, № 2–3, P. 207–211.**

Спектры резонансного КР и УПКР противоопухолевых антрациклинов и их комплексов с ДНК.

По сравнению с КР, УПКР позволяют изучать разбавленные растворы антибиотиков (эквивалентные 10^{-7}М), где отсутствует димеризация, обоими методами подтверждено, что новые антрациклины, эпирубицин (отличающийся от адриамицина эпимеризацией гидроксильной группы сахара) и идарубицин (в котором недостает метокси-группы) связываются с подложкой коллоидного Ag таким же образом, что и ранее изученный адриамицин и 11-дезоксикарминомицин. Интеркаляции новых соединений в ДНК происходит по известному механизму: два цикла А и В взаимодействуют с парами основания с одинаковой эффективностью, а кольцо D участвует только в связывании с подложкой.

- 1304. Soole J.B.D., Hugnes H. / Roughness-coupled light emission from tunnel junctions: the role of the fast surface plasmon. // Surface Sci., 1988, v. 197, № 1–2, P. 250–266.**

Обусловленное шероховатостью излучение света туннельными структурами. Роль быстрых поверхностных плазмонов.

Исследовано излучение света во внешнее пространство поверхностными плазмонами, возбуждаемыми в туннельной структуре плоская поверхность стеклянной призмы–пленка Al (20 нм)–пленка окисла AlO_x (2 нм)–пленка Au (20 нм)–вакуум. Проведенный расчет показывает, что основное излучение света в вакуум, обусловленное шероховатостью, обязано своим происхождением «быстрым» поверхностным плазмонам, локализованным на границе Au–вакуум. Вклад «медленных» плазмонов из материала барьера AlO_x и «быстрых» плазмонов с границы Al–подложка пренебрежимо мал. Установлено, что неровности в исследуемой структуре имеют характерную величину 10–100 нм.

- 1305. Sun S., Birke R.L., Lombardi J.R., Leung K.P., Genack A.Z. / Photolysis of p-nitrobenzoic acid on a roughened silver surfaces. // J. Phys. Chem. 1988, v. 92, № 21, P. 5965–5972.**

Фотолиз п-нитробензойной кислоты на шероховатой Ag-поверхности.

Методами УПКР и электрохимическими методами исследованы кинетика, механизм и продукты поверхностно-усиленного фотохимического восстановления п-нитробензойной кислоты (1) на островковых Пл Ag (диаметр островков 200 Å, они покрывают Пв кварцевой подложки на ~ 30–40 %, массовая толщина ~ 50 Å) и на шероховатой Пв Ag-Э под действием излучения лазера на ионах Ar⁺. Метод УПКР дает возможность достижения субмонослойной чувствительности, позволяет следить за реакцией в реальном времени и идентифицировать возможные стабильные и промежуточные продукты. Показано, что фотовосстановление (1) не происходит в отсутствие Пв Ag, т.к. молекулярное поглощение лазерного излучения крайне мало как в растворе, так и на твердой Пв. Таким образом, наблюдаемое фотохимическое восстановление не является простым усилением процесса, который протекает и в отсутствие Пв. Лазерный нагрев также не играет существенной роли. Необходимыми условиями реакции являются шероховатая металлическая Пв и возбуждение лазерным излучением. Восстановление происходит при намного более положительном ПТЭ, чем простое электрохимическое восстановление, и при намного более низкой энергии фотонов, чем простое фотохимическое восстановление, для которого требуется УФ свет. Продуктами реакции м.б. пара-аминобензойная кислота и (или) азодибензоат. Найденные зависимости скорости процесса от ПТЭ и от энергии фотонов объяснены на основе предложенного авторами механизма переноса заряда.

1306. Takemori T., Inoue M. / **Field enhancement in a spherical cavity beneath a metal surface.** // *Phys. Soc. Jap.*, 1988, v. 57, № 9, P. 3183–3197.

Усиление поля в сферических полостях ниже поверхности металла.

На основе решения уравнений Максвелла получены выражения для напряженности электрического поля вокруг сферической полости радиуса R, с центром на расстоянии $Z_0 > R$ от гладкой поверхности Ag. Использованы экспериментальные значения диэлектрической постоянной. Расчеты показали, что увеличение интенсивности поля весьма неоднородно и достигает максимального значения в тонком слое, отделяющем полость от поверхности металла. Показано, что эффект скорее связан с индуцированием плазмонных колебаний в тонком поверхностном слое металла, а не с колебаниями, локализованными в сферических полостях. Оценка соответствующего коэффициента усиления КР дала величину 10^4 для полости с $R = 100$ Å и $Z_0 = 110$ Å.

1307. **The surface characterization of biomedical materials how finely can we resolve surface structure.** // *Surface charact. biomater.* Amsterdam ETC, 1988, P. 13–30. Характеристика поверхности биомедицинских материалов, насколько точно мы определяем структуру поверхности.

1308. Tian B., Wu G. / **EHMO calculations for a pyridine molecule adsorbed on a Ag adatom: implications for SERS.** // *Int. J. Quantum Chem.* 1988, v. 33, № 6, P. 529–542.

Расчеты методом ЕНМО для молекул пиридина, адсорбированных на адатоме Ag выводы для спектроскопии УПКР.

С использованием модифицированного метода Хюккеля рассчитаны параметры молекулярных орбиталей пиридина, адсорбированного на адатомах Ag. Обсуждена зависимость порядка связи и плотности заряда в системе «адсорбент-адсорбер» от длины связи Ag-N и величины заряда на атоме Ag, который меняется при вариации потенциала металлической подложки. Сопоставлены результаты расчетов и литературные спектры УПКР в этой системе при возбуждении в области 488,0–632,8 нм. Показано, что наиболее точное совпадение результатов расчета и экспериментов достигается при потенциале подложки, которому соответствует максимальная интенсивность линий в спектрах УПКР.

1309. Tomas M.S., Lenac Z. / **Enhanced Raman scattering mediated by surface polaritons in a thin metallic slab.** // *11th Int.conf. on Raman spectrosc.: Proc., London, 5–9 sept., chechester etc., 1988, P. 199–200.*

УПКР, вызванное поверхностными поляритонами в тонкой металлической пленке.

Проведена оценка усиления поперечного сечения для линий КР, вызванного поверхностными поляритонами в тонкой металлической платине. Рассмотрена теоретическая модель, предполагающая десятикратное усиление поля поверхностных поляритонов вблизи Пв металла по сравнению с полем граничных поляритонов, возбужденных в аналогичных условиях.

1310. Vanhecke F., Heremans K. / **The alkaline isomerization of cytochrome C observed with surface-enhanced resonance Raman spectroscopy.** // *Arch.Int.Physiol.et Biochim.*, 1988, v. 96, № 1, B 63.

Щелочная изомеризация цитохрома С по данным спектроскопии УПКР.

В связи с проблемой изменения конформации и денатурации белка при его адсорбции на твердой поверхности с целью регистрации УПКР спектров белков сопоставляли процессы изомеризации цитохрома С на Ag золе и в обычном растворе, регистрируя спектры КР при 0,5 мм в интервале 1200–1700 см⁻¹ с возбуждением при 514 нм, по спектральным изменениям в интервале рН 7–12 получено значение РК 9,5. Золи Ag получали цитратным методом, высококачественные спектры КР получены при концентрации цитохрома С 5*10⁻⁸ М при рН 7, при рН 10 необходимая концентрация равна 5*10⁻⁷ М. РК изомеризации совпадает с таковым в гомогенном растворе. Делают вывод, что адсорбция на частицах золя не влияет на конформацию белка.

- 1311. Vanhecke F., Heremans K., Mesmaeker A., Jacquet L., Masschelein A. / SERRS spectra of ruthenium (II) mixed-ligand complexes. // 11th Int.conf. on Raman spectrosc.: Proc., London, 5–9 sept., chichester etc., 1988, P. 261–262.**
УПКР гетеро-лигандных комплексов двухвалентного Ru.

Измерены спектры РКР комплексов [Ru(Dipy)₃]²⁺ (1), [Ru(hat)₃]²⁺ (2), [[Ru(Dipy)₂]₃ hat]⁶⁺ (3), [[Ru(Dipy)₂ hat]²⁺ (4) (Dipy = 2, 2'- бипиридил, hat-1, 4, 5, 8, 9, 12-гексаазатрифенилен) в свободном состоянии и адсорбированных на золе Ag (спектры УПКР). Найдено, что спектр РКР (2) сильно отличается от спектра свободного hat, симметрией hat, понижающейся при координации с Ru. Адсорбция (1)–(4) на Ag делает возможным измерение их спектров КР, приводит к тушению ЛМ, мешающей регистрации спектров в растворе. В спектре УПКР (3) (λ_{возб}=514 нм) усиливаются линии свободного Dipy в отличие от обычного спектра РКР, где усилены линии лиганда hat. По-видимому, (3) адсорбируется через Dipy, а hat исключается из адсорбции по стерическим причинам. Спектр (4) содержит линии Dipy и hat как в свободном, так и в адсорбированном состоянии.

- 1312. Veirs D.K., Chia V.K.F., Rosenblatt G.M. / Unenhanced surface Raman spectroscopy of adsorbed films. // 11th Int.conf. on Raman spectrosc.: Proc., London, 5–9 sept., chechester etc., 1988, P. 243–244.**
Спектроскопия не усиленного КР адсорбированных пленок.

Изучены спектры КР Пл Лэнгмюра–Блоджетт N₂, полученных напылением в сверхвысоком вакууме (~ 10⁻¹⁰ Торр) на специально очищенную Пв (111) монокристалла Ag при Т 15 К. В спектре наблюдали линию ~ 1329 см⁻¹, относящуюся к валентным колебаниям кристалла α-N₂. Показано, что ее интенсивность хорошо согласуется с результатами теоретических оценок при использовании сечения КР для газообразного N₂. Таким образом, для физисорбированных на кристаллах Ag Пл N₂ усиление КР отсутствует. Отмечено, что интенсивность линий КР N₂ линейно зависит от степени покрытия Пв и мощности лазерного излучения. В спектрах толстых Пл проявляется линия ~ 2292 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям ¹⁴N–¹⁵N.

- 1313. Venkatachalam R.S., Boerio F.J., Roth P.G., Tsai W.H. / SERS from bilayers of polystyrene, diglycioly ether of bisphenol-A, poly (4-vinyl pyridine) and poly (4-styrene sulphonate). // Polym. Sci. B, 1988, v. 26, № 12, P. 2447–2461.**

УПКР бислоев: полистирол, диглицидиловый эфир бисфенола А, поли (4-винилпиридин) и поли(4-стирол сульфонат).

Исследование изменения в спектрах УПКР бислоев (первый слой–полистирол, диглицидиловый эфир биосфенена-А и поли (4-винилпиридин), второй слой–поли (4-стиролсульфонат), нанесенных на островковые пленки Ag в зависимости от толщины первого слоя, а также наличия или отсутствия второго. Обнаружено, что УПКР второго слоя регистрируется, лишь когда первый не полностью покрывает поверхность Ag. Отсюда сделан вывод, что усиление рассеяния связано с короткодействующим механизмом типа переноса заряда на специфических активных центрах адсорбции атомного масштаба. Последние, кроме того, играют каталитическую роль в наблюдающейся графитизации полимера при свето-индуцированном окислении.

- 1314. Verina A.L., Kitagava T. / SERRS studies of cytochrome-C₃ adsorbed on Ag colloids: direct evidence for preservation of redox properties in the adsorbed state. // 11th Int.conf.on Raman spectrosc.: Proc., London, 5–9 sept., chichester etc., 1988, P. 263–264.**

Изучение методом УПКР цитохрома C₃, адсорбированного на коллоидном Ag: прямое обнаружение сохранения окислительно-восстановительных свойств в адсорбированном состоянии.

Изучено восстановление водородом цитохрома C₃ (1), растворенного при рН 6,9 в золе Ag, содержащем следовые количества гидрогеназы методом УПКР, возбуждаемого излучением с λ 441,6 нм. Приведено отнесение линий КРК в воде и в золе Ag. Сопоставление спектров УПКР, окисленной и восстановленных в различной степени форм, показало, что окислительно-восстановительные свойства и нативность (1) сохраняются при адсорбции на Ag. При этом наблюдается лишь частичная конверсия из низкоспинового в высокоспиновое состояние, что

подтверждается изменением относительных интенсивностей пар. линий 1503 и 1493 cm^{-1} в зависимости от температуры.

1315. Vo-Dinh T., Alak A., Moody R.L. / Recent advance in SERS spectrometry for chemical analysis. // *Spectrochim. acta B*. 1988, v. 43, № 4–5, P. 605–615.

Последние достижения в химическом анализе методом спектроскопии УПКР.

Обзор. Обнаруженное в 1974 г. явление УПКР, только недавно начали использовать в качестве аналитического метода. При адсорбции аналита на Пв металлических Пл (Ag, Cu, Au, Pt) островковых и субмикронных структурах, коллоидальных частицах интенсивность спектров КР возрастает в 10^3 – 10^7 раз. Обсуждены способы нанесения Ag на Пв хроматографической бумаги, ц, стекла, кварца, СГ, TiO_2 и их влияние на спектры УПКР. На ряде примеров описаны различные методики. Показано, что ГГ сохраняют линейность при изменении концентрации в интервале 2–3 порядка. Пр О в УПКР оценивается на уровне пикограммовых количеств органических веществ.

1316. Walls D.J., Bohn P.W. / Enhanced Raman spectroscopy at dielectric surfaces. // *Pittsburgh Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, New Orleans, La, Febr. 22–26, 1988. Abstr. Pittsburgh, Pa, 1988, 922 p.

УПКР на поверхности диэлектриков.

Продemonстрирована возможность использования эффекта УПКР для молекул, адсорбированных на SiO_2 . С этой целью на островковых Пл Ag напыляли тонкую Пл SiO_2 ($T = 30$ – 200 К), на которой адсорбировали п-нитробензойную кислоту (1). При этом Пл SiO_2 играла роль субстрата для монослойной адсорбции, а действующее и на больших расстояниях электромагнитное усиление от Пл Ag вызывало усиление КР адсорбированных молекул. В системе (1)/ SiO_2 /Ag зарегистрированы спектры КР с сильной поляризацией в отличие от неполяризованных спектров, характерных для молекул, непосредственно адсорбированных на Ag. С целью получения информации об ориентации молекул на Пв исследована зависимость степени деполяризации от длины волны возбуждающего света. В этих экспериментах продемонстрированы преимущества практически плоской Пв напыленной Пл SiO_2 , которые позволяют установить прямые соотношения между поверхн. молек. и лабораторной системами координат.

1317. Wan C., Sun K., Xu G., Tang Y. / SERS from heated para-substituted benzoic acid-silver sol solutions. // *Chem. Phys. Lett.*, 1988, v. 152, № 1, P. 100–104.

УПКР от нагретых растворов паразамещенной бензойной кислоты с Ag-золе.

Исследовано изменение спектров УПКР паразамещенной бензойной кислоты ($x = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) адсорбированных на частицах гидрозоля Ag. При нагревании до $\sim 100^\circ\text{C}$ (от минут до часов). Обнаружено, что после нагревания спектра УПКР всех соединений совпадают, в то время как до нагревания они сильно различались. Сделан вывод, что во всех случаях при нагревании образуется новый поверхностный комплекс при связи молекул с поверхностью через COO -группу, а регистрируемый спектр УПКР представляет собой избирательно усиленное рассеяние на колебаниях этой группы.

Изучены спектры КР ($\lambda 514,5$ нм) нагретых до $\sim 100^\circ\text{C}$ водных растворов смесей п- x - $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (1), где $x = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ в Ag золях. В спектрах наблюдали линии $\sim 1250, 1300, 1600$ cm^{-1} . При $x = \text{OH}$ они имели частоты несколько ниже ($\sim 1240, 1295, 1552$ cm^{-1}) чем для других замещенных. Вид спектров отличался от вида спектров (1), адсорбированных на Ag золе при комнатной температуре. Анализ спектров КР с учетом данных по электронным спектрам поглощения указывает на то, что при повышенной температуре молекулы (1) связываются с Пв Ag при адсорбции группами COO , в то время как при комнатной температуре – электронами бензольного кольца.

1318. Wang J., Zhang P., He T., Xin H., Liu F.C. / SERS study on adsorption of cyanine dye into AgCl colloids. // *J. Phys. Chem.* 1988, v. 92, № 7, P. 1942–1945.

Изучение адсорбции цианинового красителя на коллоидах AgCl методом УПКР.

Получены спектры УПКР красителя 1,1'-диэтил-2,2'-цианин иодида, адсорбированного на поверхности частиц гидрозоля AgCl в виде мономера и в виде I-агрегатов. Проведено сравнение спектров УПКР мономера и I-агрегатов, возбуждаемых в условиях резонанса с полосой поглощения и нерезонансных условиях со спектрами КР красителя в обычном растворе. Анализ позволяет установить характер и геометрию адсорбированных красителей на поверхности субстрата в обеих формах. Делается вывод о перспективности метода для исследования процессов адсорбции.

1319. Wang H., Yu Z., Yao W., Loo P. / Стабильность спектров УПКР в системе Ag/KCl/пиперидин. // *Фудань сюэбао. Цзыжань кэсюэвань*=Fudan Univ. Nat. Sci., 1988, v. 27, № 2, P. 205–210.

Показано, что стабильность спектров УПКР Ag-Э в растворах KCl (1) + пиперидин (2) растет с увеличением концентрации (1) и максимальна при соотношении концентрации (1)/(2) около 6. Наличие O_2 в растворе в сочетании с лазерным освещением необратимо снижает интенсивность УПКР.

1320. Wang Y.T., Lee H.C. / **The correlation between surface plasma resonance and SERS.** // *Surface Sci.*, 1988, v. 197, № 1–2, P. 239–249.

Корреляция между поверхностным плазмонным резонансом и УПКР.

Методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) получены спектры УПКР молекул кристаллического фиолетового, адсорбированных на непрерывных и островковых пленках Ag, при возбуждении лазерными линиями 488, 514,5 и 632,8 нм. Обсуждены вариации интенсивности линий КР адсорбента при изменении частоты возбуждающего света, которые сопоставлены с кривыми возбуждения плазмонных резонансов в пленке Ag, также измеренными методом НПВО. Установлена линейная зависимость интенсивности УПКР и эффективности возбуждения плазмонов в металлической подложке.

1321. Wang Y., Li Y., Ma G. / **SERS of benzoic acid in electrochemical systems.** // *Чжунго цзигуан = Chin. J. Lasers*, 1988, v. 15, № 11, P. 697–700.

УПКР бензойной кислоты в электрохимических системах.

Получены спектры УПКР ($150\text{--}1650\text{ см}^{-1}$) молекул бензойной кислоты (1), адсорбированных из раствора электролита с концентрациями (1) и Na_2SO_4 в 0,02 и 0,1 М, соответственно, на поверхности Ag-электрода, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Обсуждены зависимости интенсивности линий КР (1) от потенциала поверхности электрода. Рассчитан коэффициент усиления КР поверхностью адсорбента, равный $1,1 \cdot 10^6$. Оценено влияние предварительной обработки поверхности электрода и величины pH раствора электролита на интенсивность КР адсорбента. Изложены модели активных центров адсорбции и поверхностных углеродных структур в изученной системе «адсорбент-адсорбер».

1322. Wang S.Y., Chou S.Y., Liang N.T. / **Observation of significant of SERS from benzoic acid molecules on mercury.** // *J. Raman Spectr.*, 1988, № 5, P. 365–367.

Отсутствие значительного УПКР молекул бензойной кислоты на Hg.

Получены спектры КР $1850\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ молекул бензойной кислоты, адсорбированных на стеклянной подложке, островковых пленках Ag, а также на поверхности жидкой и твердой (при температуре 71 К) Hg при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Обсуждена зависимость усиления КР поверхностью адсорбента от его состава. С учетом зарегистрированного уровня шума максимальный коэффициент усиления КР поверхностью Hg не превышает 30 и не зависит от агрегатного состояния адсорбента. Показано, что приведенные оценки усиления выполнены для монослоя адсорбента и должны быть снижены вследствие возможного образования многослойного адсорбента на Hg.

Сопоставлены интенсивности линий дыхательных колебаний кольца при 1005 см^{-1} в спектрах КР пленок бензойной кислоты (1) на стекле, островковой Ag-пленке и на жидкой и твердой Hg. Усиление G СКР монослоя (1) на Ag-пленке по сравнению с твердой (1) равно $3,2 \cdot 10^4$. На жидкой Hg СКР (1) отсутствует. Из величины сигнала шума сделан вывод, что на Hg $G \leq 30$. Замораживание Hg не влияет на величину G.

1323. Yamada H., Toba K., Nakao Y. / **SERS of pyridine adsorbed on Ag island films.** // *Indian J. Pure and Appl. Phys.*, 1988, v. 26, № 2–3, P. 72–75.

УПКР пиридина, адсорбированного на островковых Ag-пленках.

Изучен спектр КР (λ 514,5 нм) пиридина (1), адсорбированного в вакууме на напыленных островковых ПЛ Ag толщиной ~ 500 нм, состоящих из частиц размером ~ 20 нм при комнатной температуре. Наблюдалось увеличение интенсивности линий КР (1) в $\sim 10^5$ раз. Одновременно в электронном спектре поглощения появлялась новая полоса переноса заряда $\lambda \approx 600$ нм. Максимум контура возбуждения линии КР $\nu \approx 1010\text{ см}^{-1}$ (1) также лежит в этой области. Показано, что коэффициент усиления интенсивности линий КР, обусловленный электромагнитным механизмом, не превышает ~ 10 , в 6–10 раз происходит усиление линий КР в соответствии со степенью покрытия Пв Ag и в $\sim 10^3$ раз линии усиливаются из-за переноса заряда.

Получен спектр УПКР ($150\text{--}3200\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, адсорбированного на островковых пленках Ag, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Сопоставлены спектры КР адсорбента и исходных молекул в жидкой фазе. Предположено, что молекулы адсорбента присоединены посредством атомов азота к атомам Ag в составе сферических частиц Ag с размерами ~ 20 нм в пленках. Электронная полоса ~ 600 нм приписана переходу с пере-

носом заряда адсорбером и подложкой, причем интенсивность этой полосы пропорциональна мере усиления КР поверхностью адсорбента. Построен профиль возбуждения линии КР 1010 см^{-1} адсорбера, коррелирующий с формой электронной полосы переноса заряда.

1324. Yamamoto I., Nanba T. / Raman scattering study of the adsorption state of CO on silver. // J. Phys. Soc. Jap., 1988, v. 57, № 6, P. 2111–2122.

Изучение адсорбционных состояний СО на Ag методом КР.

Исследованы изменения в спектрах КР СО, адсорбированного на поверхности холодной (80 К) пленки Ag, в условиях сверхвысокого вакуума в зависимости от степени покрытия СО, а также адсорбированного кислорода. Обнаружено уменьшение частоты колебания С–О от 2142 до 2140 см^{-1} с ростом степени покрытия СО. Сoadсорбция кислорода, напротив, приводит к росту частоты того же колебания ($2142\text{--}2164\text{ см}^{-1}$) пропорционально степени покрытия кислорода, а также к увеличению частоты НЧ-колебаний СО–Ag. Наблюдаемые метаморфозы связаны с изменением населенности адсорбционных орбиталей $2\pi^*$ и 5σ СО на металле при вариации степени покрытия, причем показано, что степень электроотрицательности соадсорбера существенно влияет на параметры адсорбционных состояний.

1325. Yogeve D., Efrima S. / Novel silver metal liquidlike films. // J. Phys. Chem., 1988, v. 92, № 20, P. 5754–5760.

Новые Ag-металлические жидко-подобные пленки.

1326. Yogeve D., Efrima S. / Raman scattering from silver metal liquidlike films. // J. Phys. Chem., 1988, v. 92, № 20, P. 5761–5765.

КР Ag металлических жидкоподобных пленок.

1327. Yongzhang L., Renao G., Yapping Z., Wel C., Dehong L. / The effect of competitive and cooperative adsorption of some chemical in SERS. // 11th Int. conf. on Raman spectr: Proc., London, 5–9 sept., 1988, chichester etc., 1988, P. 217–218.

Влияние конкурирующего и кооперативного поглощения некоторых соединений на УПКР.

Исследованы спектры УПКР пиридина (1) и бензойной кислоты (2). Получены характеристики процессов конкурирующего и кооперативного поглощения (1) и (2) на Пв электрохимически обработанного Ag. Обсуждено влияние различных типов поглощения на УПКР (1) и (2).

1328. Zhang P.X., Liang E.J., Pan D.H. / The dependence of SERS in silver mirror and colloid. // 11th Int. conf. on Raman spectr: Proc., London, 5–9 sept., Chichester etc., 1988, P. 251–252.

Зависимость от времени УПКР на Ag зеркалах и коллоидных частицах.

Исследована зависимость от времени с временным разрешением ~ 1 мин спектров КР п-аминобензойной кислоты, адсорбированной из раствора на Пв Ag-зеркал и коллоидальных частиц Ag. В обоих случаях наблюдали сначала быстрые, а затем медленные изменения интенсивности линии $\sim 1555\text{ см}^{-1}$. Показано, что быстрые изменения интенсивности обусловлены диффузией и десорбцией молекул с Пв. Медленные изменения интенсивностей связаны с изменением морфологии Пв Ag-зеркал и коагуляцией коллоидальных частиц Ag.

1329. Zhang P., Wang Y., He T., Zhang B., Wang X., Xin H., Liu F. / SERS of pyridine, 1,4-dioxane and 1-ethyl-3'-methyl-2-thiacyanine iodide adsorbed on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ colloids. // Chem. Phys. Lett., 1988, v. 153, № 2–3, P. 215–222.

УПКР пиридина, 1,4-диоксана и 1-этил-3'-метил-2-тиоцианин йодида, адсорбированных на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ коллоидах.

Изучены спектры КР ($\lambda 488,0$ и $514,5\text{ нм}$) пиридина (1), 1,4-диоксана (2) и йодида 1-этил-3-метил-2-тиаанина (3) адсорбированных из водных растворов (концентрация $\sim 10^{-3}\text{--}10^{-5}\text{ М}$) на кол. частицах $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Наблюдали усиление интенсивности линий КР при адсорбции в ~ 104 раз, еще большее усиление имело место при адсорбции (3). Показано, что усиление линий (1) и (2) определяется в основном электромагнитным механизмом, в то же время для (3) существенно «химическое» усиление. Как и при адсорбции на колл. Частицах галогенидов Ag коэффициент усиления интенсивностей линий зависит от образования агрегатов колл. частиц, что хорошо коррелирует с видом электромагнитных спектров поглощения (область $200\text{--}1500\text{ нм}$) гидрозоль $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Получены спектры КР молекулами пиридина, 1,4-диоксана, и красителя 1-этил-3-метил-2-тиаанин йодида адсорбированными на коллоидах $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных химическим путем. Частицы имели средние размеры – 71, 85 и 140 нм, которым соответствовали характерные пики поглощения – 348, 400 и 589 нм. Показано, что интенсивности КР значительно усилены ($10^2\text{--}10^4$ раз) по сравнению с обычными растворами, и имеет место зависимость усиления от длины волны возбуждающего излучения, коррелирующая с полосой поглощения изолированных или агрегированных

частиц. Сделан вывод, что имеет место УПКР с доминированием электромагнитного механизма в случае пиридина и диоксана и «химического» в случае красителя.

1330. Zhao X.K., Fendler J.H. / *Surface-enhanced spectroscopy on bilayer lipid membranes*. // *J. Phys. Chem.*, 1988, v. 92, № 12, P. 3350–3355.

УПКР двухслойных липидных мембран.

Исследованы спектры УПКР (400–1700 см⁻¹) молекул кристаллического фиолетового и хлорофилла, адсорбированных на поверхности липидных мембран глицерилмоноолеата, покрытых частицами Ag, при возбуждении лазерными линиями 488 нм и 514,5 нм. Отмечено образование островковых пленок Ag с размерами ~ 50 Å на поверхности мембран. Коэффициент усиления КР поверхностью мембраны с островковыми пленками Ag составлял 10⁴ – 10⁵. Установлено увеличение интенсивности Кр при внедрении молекул в структуру мембраны. УПКР адсорбера на поверхности и внутри мембраны описано в рамках электромагнитной модели.

1331. Акципетров О.А., Мишина Е.Д. / *УПКР света и особенности адсорбции некоторых биомолекул*. // *ДАН СССР*, 1989, т. 308, № 3, P. 596–600.

При возбуждении излучением He–Ne или Ag⁺ лазером (632,8 и 488 нм) исследованы спектры УПКРС для молекул уридина (I), урацила (II) и рибозы (III), адсорбированных на Ag-электроде. Для активации рассеяния проводились окислительно–восстановительные циклы анодного травления с плотностью заряда 200 нКл / см². Для гетероциклических молекул I и II обнаружены хемосорбционные связи, Ag–N и наблюдалась переориентация молекул I при изменении знака заряда. Для II H4-линии связи адсорбер–металл не наблюдались, что может свидетельствовать о физисорбционном характере взаимодействия III с Ag.

1332. Акципетров О.А., Мишина Е.Д., Мурзина Т.В., Петухов А.В., Петухова А.А. *Нарушение закона Бунзена-Роско и эффект «памяти» при фотоактивации УПКР и гигантской второй гармоники*. // *ДАН СССР*, 1989, т. 305, № 5, P. 1096–1099.

1333. Алексеев А.С., Валянский С.И., Леметьюнен Х., Прохоров А.М., Савранский В.В. *Рассеяние света на поверхностных плазмонах УПКР монослоев бактериородопсина*. // *Кратк. сообщ. по физ.*, 1989, № 9, P. 53–55.

Проведены экспериментальные исследования свойств моно и полислоев бактериородопсина, получаемых методикой Ленгмюра-Блоджетт, с помощью нарушенного полного внутреннего отражения и УПКР.

1334. Баранов А.В., Белявский Н.М., Бойко И.И. / *Наблюдение внутримолекулярного аналога УПКР*. // *Письма в ЖЭТФ*. 1989, т. 49, № 10, P. 543–544.

При исследовании РКР молекулой, имеющей два изолированных хромофора, обнаружено, что рассеяние на колебаниях одного хромофора усиливается при возбуждении КР в полосе поглощения другого. Эффект интерпретирован в терминах электромагнитного механизма УПКР.

1335. Баранов А.В., Попов С.В. / *Возможности спектроскопии УПКР и гипер-КР в структурном анализе простых полиметиновых красителей*. // *Ж. прикл. спектроскопии*, 1989, т. 50, № 5, P. 764–772.

Получены спектры УПКР полиметиновыми красителями, адсорбированными на коллоидном Ag, для определения возможности их применения в молекулярном структурном анализе. Красители представляют из себя гомологические ряды с изменением некоторых элементов структуры. В ряде случаев при интерпретации спектров использованы данные их поглощения. Для одного из красителей получен спектр УПКР, так не использованный для анализа симметрии колебаний. Показано, что в ряде случаев оказывается возможным применение спектров УПКР для структурного анализа. Дополнительные возможности открываются при сравнительном изучении спектров УПКР, и ИК-поглощения. Получены спектры УПКР полиметиновыми красителями, адсорбированными на коллоидном Ag для определения возможности их применения в молекулярно-структурном анализе. Красители представляют из себя гомологические ряды с изменением некоторых элементов структуры. В ряде случаев при интерпретации спектров использованы данные ИК-поглощения. Для одного из красителей получен спектр ГР гипер-КР (ГРУПКР), также использованный для анализа симметрии колебаний. В ряде случаев оказывается возможным применение спектров УПКР для структурного анализа. Дополнительные возможности открываются при сравнительном изучении спектров ГРК, ГРУПКР и ИК-поглощения.

1336. Баранов А.В., Бобович Я.С., Коншина Е.Ф., Гуровская Т.С. *УПКР гидрогенизированными пленками аморфного углерода α-C:H*. // *Опт. и спектр.*, 1989, т. 67, № 2, P. 456–458.

Предложен и опробован метод анализа приповерхностных слоев материала, основанный на возможности увеличения вклада в сигнал КР от этих слоев при нанесении на поверхность исследуемого материала островковых пленок Ag. На основе анализа поведения В4 и Н4-компонент полосы КР сделан вывод о том, что поверхностный слой исследованной пленки а-с: нехарактерен более слабым взаимодействиям элементов структуры и преимущественной ориентацией плоскостей полициклических элементов параллельно поверхности.

- 1337. Бегер В.М., Земский В.И., Колесников Ю.А., Сечкарев А.В. Некоторые проявления адсорбционных сил в спектрах КР света. // Спектроскопия жидкостей и кристаллов. Кемерово, 1989, Р. 20–29.**

Получены спектры КР света полярных веществ (нитробензол и бензонитрил), адсорбированных в мелкопористой стеклянной матрице в области частот внутримолекулярных колебаний в низкочастотной области: 10–120 см⁻¹. Результаты сопоставлены с данными по газообразному и жидкому состояниям. По сдвигу частот проведены оценки напряженности локального электрического поля вблизи поверхности адсорбента. Величина направленности поля оказалась равной $(6,5 \pm 2,5) \cdot 10^7$ и $(5,0 \pm 2,0) \cdot 10^7$ В/см в случае нитробензола и бензонитрила соответственно. Сопоставление спектров зависимости рэлеевского крыла при переходе от жидкой фазы (Ж) к капиллярной конденсации (К) и далее к адсорбированному состоянию (а) позволило оценить влияние поверхности на изменение скорости релаксационных процессов, связанных с реориентационным движением молекул. Обнаружено, что при переходе от жидкого состояния к адсорбированному, время релаксации Т растет в отношении $T_{\text{ж}} : T_{\text{к}} : T_{\text{а}} \approx 1 : 1,6 : 2$.

- 1338. Исследования в области спектроскопии и квантовой электроники. // Тез. докл. 9 Респ. конф. мол. ученых по спектроскопии и квант. электрон., Паланга, 23–25 мая, 1989, Вильнюс: Ин-т физ. Ан ССР. с.**

- 1339. Набиев И.Р., Ефремов Р.Г. Спектроскопия УПКР и ее применение к изучению биологических молекул. // Итоги науки и техники, сер. биоорган. химия, 1989, № 15, Р. 3–130.**

В обзоре дан анализ современного состояния нового метода УПКР. Обсуждаются физические механизмы, лежащие в основе рассматриваемого метода, а также особенности экспериментальных методик получения спектров УПКР основное внимание уделено конкретным приложениям указанных методов к исследованию биологических молекул различных классов: аминокислот, белков, нуклеотидных оснований, ДНК, мембранных надмолекулярных систем, хромосом и т.д. Продемонстрированы такие возможности метода спектроскопии УПКР как высокая чувствительность, селективность возбуждения отдельных групп и др., позволяющие получить уникальную информацию о структуре и функции биополимеров. Рассмотрены перспективы дальнейших исследований.

- 1340. Нлур Г.А., Малинаускас А.А. Исследование адсорбции феназина на Си-электродом методом УПКР. // Ж. Физ. Хим., 1989, т. 63, № 4, Р. 990–997.**

Получены спектры УПКР феназина, адсорбированного в растворах в области Пот от 0,25 до –0,45В относительно н.в.э. Показано, что в зависимости от Пот адсорбированный феназин находится в разных редокс-формах. Установлено, что при стационарном Пот феназин адсорбируется в протонированной форме с частичным переносом отрицательного заряда на молекулу феназина или с образованием поверхностных комплексов ионов меди с продуктом одноэлектронного восстановления феназина.

- 1341. Разумас В.Й., Казлаускайте Ю.Д., Видугирис Г.-Й., Кулис Ю.Ю. Спектроскопия УПКР микропероксидазы-11. // Биоорган. химия, 1989, т. 15, № 1, Р. 40–44.**

Из анализа спектров УПКР геминсодержащего ундекапептида цитохрома с (МР–11) следует, что МР–11 необратимо адсорбируется на гидролизе Ag с сохранением ковалентной связи между полипептидом и порфириновым циклом при непосредственном контакте последнего с металлом. Гемовое железо адсорбированных молекул находится в окисленном низко-спиновом состоянии, полипептидная цепь МР–11 на поверхности Ag, по-видимому, находится в неупорядоченном состоянии, затрудняя десорбцию гема.

- 1342. Abello L., Genet F., Nigretto J.M., Lucazean G. / SERSpc of methionine on a silver electrode. // Surface Sci., 1989, v. 215, № 1–2, Р. 158–170.**

Спектры УПКР метионина на Ag-электрод.

Сопоставлены спектры КР кристаллов L-метионина (I) в α-форме со спектрами КР водных растворов 0,36М I и 0,3М I + 0,3М AgNO₃ и со спектрами УПКР Ag-Э в 1М KCl + (0,005–0,36) М I. УПКР I наблюдаются только после одного цикла электрохимического рыхления (ЭР) поверхности Э. Освещение Э в ходе ЭР повышает интенсивность УПКР. УПКР содержит наиболее интенсивную линию около 670 см⁻¹, отвечающую валентным колебаниям О–S, интенсивность которой растет с ростом длины волны возбуждающего света до 647,1 нм, а также с ростом концентрации I до 0,05М и максимальных при рН 7. Сделан вывод, что I образует комплекс с участием связей Ag-S

и Ag-N с Ag-адатомами, концентрация которых достигает 100 nm^{-2} . Оценена свободная энтальпия адсорбции I, равная $4,75 \text{ ккал/моль}$.

1343. Afara S.M., Degnam M.J. / **Comparison of Raman scattering from local and coupled surface phonon modes of small uniformly coated spheres.** // *J. Chem. Phys.*, 1989, v. 90, № 2, P. 713–728.

Сравнение КР от локальных и связанных поверхностных фононных мод маленьких однородно покрытых сфер.

Развитая ранее теория оптической характеристики молекул, покрывающих слоем сферы, применена для описания процесса электромагнитного усиления КР в области локальных мод и связанных с поверхностью фононных мод адсорбированных молекул. Рассмотрены лишь активные для изолированных молекул колебания. Оценки для молекул СО и бзл, адсорбированных на частицах Ag, указывают на различие коэффициента усиления для поверхностных фононов хорошо согласуется с экспериментальными данными. В рамках электромагнитной модели возникновения КР молекулами, адсорбированными на поверхности металлов, в условиях рэлеевского приближения решается задача определения параметров УПКР однородным изотопным слоем молекул на поверхности микросфер металла. Рассматриваются как собственные локальные моды слоя, так и поверхностные фононные моды, связанные с разрешенными в КР молекулярными колебаниями. Получено выражение для зависимости УПКР от степени покрытия, вид которого сильно отличается для двух рассматриваемых случаев. Сделаны расчеты для СО и C_6H_6 на Ag.

1344. Akemann W., Otto A. / **Examination of the very low frequency inelastic light scattering spectrum of coldly condensed silver films.** // *Electrochem. Acta*, 1989, v. 34, № 1, P. 35–37.

Исследование низкочастотного спектра неупругого рассеяния света холодно-осажденных Ag-пленок.

Изучен спектр возбуждения УПКР света системы Ru/Ag-Пл непосредственно после осаждения Ag-Пл ($\sim 200 \text{ nm}$) на Cu -подложку при 50K в сверхвысоком вакууме. Установлено, что инфра-низкочастотные колебания, обнаруженные в спектре КР этой системы в электролите, отсутствуют.

1345. Akins D.L., Akpabli C.K., Li X. / **Surface-potential dependence of enhanced Raman bands of aggregated cyanine dyes.** // *J. Phys. Chem.*, 1989, v. 93, № 5, P. 1977–1984.

Зависимость полос УПКР агрегированных циановых красителей от потенциала.

Анализ зависимости спектров УПКР агрегированными молекулами красителей 2,2'-цианина и 4,4'-цианина от Пт проведен на основе разработанной авторами модели с учетом молекулярных вибро-экситонных состояний в качестве возбужденных состояний. Обнаружены полосы УПКР двух типов, один из которых обусловлен Франк-Кондоновским перекрытием центра молек. мод в молекулах агрегатов с межмолекулярными модами решетки агрегата и может быть использован в качестве стандарта для нормирования интенсивности полос второго типа. Зависимость частоты возбуждения от Пт для полос второго типа связана со сдвигом полосы j-агрегата благодаря эффекту Штарка.

1346. Alak A.M., Vo-Dinh J. / **Silver-coated fumed silica as a substrate material for SERS.** // *Anal. Chem.*, 1989, v. 61, № 7, P. 656–660.

Покрытая Ag дымовая двуокись кремния в качестве материала подложки для изучения УПКР.

Изучены спектры КР ($\lambda 647,1 \text{ nm}$) антацена (I), бензойной (II) и фталевой кислоты (III), а также пестицида диносеба (IV), адсорбированных из растворов на покрытых слоем Ag частицах дымовой SiO_2 диаметром $\approx 0,027 \text{ мкм}$, нанесенных на стеклянные пластинки. Частицы SiO_2 наносили на подложки из водной дисперсии с последующим напылением Ag. Наблюдали УПКР I–IV при Ад, причем коэффициент усиления был выше, чем при Ад на частицах Ag. Исследована зависимость коэффициента усиления линий КР от концентрации дисперсий и толщины слоя Ag. Подчеркивается перспективность использования новых подложек из дымовой SiO_2 в аналитической практике. Предложен новый субстрат, позволяющий получить УПКР молекул, адсорбированных на его поверхности. Субстрат представляет собой сублимированные частицы кремния, осажденные на стеклянные подложки из водной суспензии и покрытые затем в вакууме тонким слоем Ag. Полученные интенсивные спектры УПКР ряда органических соединений исследованы в зависимости усиления от типа и размеров частиц Si ($7\text{--}27 \text{ nm}$), концентрации частиц на поверхности и толщина ($10\text{--}200 \text{ nm}$) слоя Ag. Субстрат показал весьма высокую эффективность (спектры получены от $3 \text{ мп} \cdot 10 \text{ моль/л}$ растворов соединений). Отмечается простота в приготовлении и обращении.

1347. Angel S.M., Katz L.F., Archibald D.D., Honigs D.E. / **Near-infrared surface-enhanced Raman spectroscopy. Part II: copper and gold colloids.** // *Appl. Spectrosc.*, 1989, v. 43, № 3, P. 367–372.

Спектроскопия УПКР в смежной инфракрасной области. Часть II. Коллоиды Cu и Au.

Изучены спектры КР пиридина и 3-хлорпиридина (II), адсорбированных из водных растворов (конц-я $\approx 1\text{mM}$), содержащих KCl на Пв коллоидных частиц Cu, а также трисортофенантромина Ru (III), адсорбированного на Пв коллоидных частиц Cu и Au. Спектры возбуждали линией $\lambda = 1,064\text{ нм}$ Na–АИГ-лазера и регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре. Наблюдали УПКР I–III при Ад в 10^5 – 10^6 раз, что близко к усилению линий КР при возбуждении спектров в видимой области. Отмечено, что метод УПКР позволяет изучать растворы III с конц-ей $\sim 0,025\text{mM}$, что делает этот метод перспективным для исследования молекул ДНК в растворах с использованием III в качестве спектрального зонда.

1348. Angel S.M., Murick M.L. / Near-infrared SERSp using a diode laser. // *Anal. Chem.*, 1989, v. 61, № 15, P. 1648–1652.

Спектроскопия УПКР в ближней ИК-области с использованием диодного лазера.

Получены спектры УПКР (300 – 1800 см^{-1}) молекул пиридина (I) и комплекса трис (2', 2'-бипиридил) рутения (II), адсорбированных из водных растворов на поверхностях Cu и Ag-электродов, при возбуждении излучением диодного лазера (λ – 785 нм). Сопоставлены спектры КР адсорбированных молекул I при возбуждении лазерными линиями 785 и $632,8\text{ нм}$. Установлено отсутствие флуоресцентного фона в спектрах II при возбуждении КР в ближней ИК-области, причем мощность возбуждающего излучения составляла $4,3\text{мВт}$. Показано, что интенсивность КР молекул I, адсорбированных на Ag и Cu-электродах, увеличивается в 2 и 6 раз соответственно при замене возбуждения с $\lambda = 623,8\text{ нм}$ излучением с $\lambda = 785\text{ нм}$.

1349. Angel S.M., Archibald D.D. / Near-infrared SERSpc of 3-picoline and 3-chloropyridine on a copper electrode. // *Appl. Spectrosc.*, 1989, v. 43, № 6, P. 1097–1099.

Спектры УПКР 3-пиколина и 3-хлорпиридина на Cu-электроде в ближней ИК-области.

Исследованы возбуждаемые лазерной линией $1,064\text{ мкм}$ спектры УПКР (300 – 1800 см^{-1}) молекул 3-пиколина (I) и 3-хлорпиридина (II) и их смеси, адсорбированных из раствора электролита на поверхность Cu-электрода. Сопоставлены спектры КР чистых жидких I и II и их адсорбированных форм. Обсуждена зависимость интенсивности КР адсорбера от потенциала γ на поверхности электрода. Максимальная интенсивность КР адсорбера, состоящего из смеси I и II, зарегистрирована при $U = -0,999\text{В}$, тогда как при раздельной адсорбции I или II максимальная интенсивность КР достигается при $U \sim -0,6\text{В}$. Обнаружено селективное увеличение интенсивности КР адсорбера II в смеси с ростом отрицательного потенциала подложки. Изучены спектры КР 3-пиколина (I) и 3-хлорпиридина (II), адсорбированного из растворов (конц-я $\sim 1\text{mM}$) в электрохимической ячейке на медном Э при различных Пт Э (V). Спектры возбуждали линией $\lambda = 1,064\text{ мкм}$ Na–АИГ-лазера и регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре. Наблюдали усиление линий КР I и II при адсорбции, коэффициент усиления для I достигал $9 \cdot 10^5$, а для II– $5 \cdot 10^5$. При адсорбции I и II из смесей $0,5\text{mM I} + 0,5\text{mM II}$ происходило одновременное усиление линий I и II ($V = -0,999\text{В}$). Однако, при высоких отрицательных Пт имело место преимущественное усиление линий КР II.

1350. Aramaki K., Uehara J. / A SERS study on adsorbed of some organic compounds on iron. // *Electrochem. Soc.*, 1989, v. 136, № 5, P. 1299–1303.

Исследование методом УПКР адсорбции некоторых органических соединений на Fe.

Изучены спектры КР (λ $514,5\text{ нм}$) пиридина I и бромида этилпиридиния (II), адсорбированных в электрохимической ячейке из водных растворов (конц-я $\sim 0,05\text{M}$) содержащих $0,1\text{M KCl}$ на предварительно осажденных на Ag-Э тонких (толщиной ~ 150 монослоев) Пл Fe. Электроосаждения Пл Fe проводили из растворов $0,05\text{M FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,4\text{M KCl}$. Наблюдали линии УПКР I и II при адсорбции. При этом спектр адсорбированного II практически не отличался от электро-осаждений пиридиновых катионов. В то же время в спектре I появлялась дополнительная линия 240 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям связи N–Fe хемисорбированного J.

1351. Aroca R., Guhathakurta G.U. / SERRS of Langmuir-Blodgett monolayers: spatial spectroscopic tuning. // *Am. Chem. Soc.*, 1989, v. 111, № 20, P. 7681–7683.

УПКР монослоев Ленгмюра-Блоджетт. Пространственное сканирование спектров.

На примере исследования спектров КР (λ $514,5$, $568,2$ и $647,1\text{ нм}$) монослойных Пл Ленгмюра-Блоджетт на основе производных фталоцианина (I) и перилена (II), одновременно нанесенных на покрытые тонким слоем Ag микросферы из Sn, экспериментально показано, что резонансное возбуждение спектров позволяет наблюдать спектр КР лишь одного из слоев (в случае $\lambda = 514,5\text{ нм}$ –спектр I), несмотря на то, что усиление Пв Ag, претерпевают как спектр I, так и спектр II. Таким образом, РКР позволяет проводить пространственное сканирование адсорбированных соединений.

1352. Aroca R., Clavijo R.E., Jennings C.A., Kovacs G.J., Duff J.M., Loutfy R.O. / *Vibrational spectra of lutetium and ytterbium bis-phthalocyanine in thin solid films and SERS on silver island films.* // *Spectrochim. Acta. A.*, 1989, v. 45, № 9, P. 957–962.

Колебательные спектры бис-фталочианинов лютеция и иттербия в тонких твердых пленках и УПКР на островковых Ag-пленках.

Различными методами (электронное и ИК-поглощение, резонансное, нерезонансное и УПКР) изучены молекулы дифталочианинов лютеция и иттербия в тонких пленках и адсорбированные на поверхности Ag островковых пленок. Представлена подробная интерпретация молекулярных колебаний в фундаментальной области. Показано, что свободные и адсорбированные молекулы имеют симметрию C_{4v} . Сделаны выводы о физической природе адсорбции молекул на островковых Ag-пленках и электромагнитном механизме усиления спектров. Дана оценка фактора усиления (~ 500). Обсуждены поляризации полос КР адсорбированных молекул.

1353. Austin J.C., Hester R.F. / *Surface-enhanced Raman spectroscopy of NAD⁺ and related compounds.* // *Chem. Soc. Faraday Trans Pt. 1.*, 1989, v 85, № 5, P. 1159–1168.

Спектроскопия УПКР окисленной формы динуклеотида никотинамида аденина (NAD⁺) и родственных соединений.

Спектроскопия УПКР использована для получения информации о топологии адсорбции NAD⁺ (никотинамид-аденин-динуклеотида, окисленная форма) на поверхности частиц коллоидного Ag. Получены спектры УПКР NAD⁺ при концентрации 10^{-3} – 10^{-5} моль \ литр. Обнаружены концентрационные изменения в спектрах, которые интерпретированы в терминах «поверхностных» правил отбора, учитывающих различную ориентацию аденинового кольца относительно поверхности Ag. Интерпретация предполагает преимущественный вклад «химического» механизма в УПКР.

Изучены спектры КР окисленной (NAD⁺) (I) и восстановленной (NADH) (II) форм динуклеотида никотинамида аденина, а также аденозин дифосфата (III) и связанного с глицеральдегида-3-фосфат-дигидрогеназой I, адсорбированных из водных растворов (концентрация– 10^{-5} – 10^{-3} моль дм⁻³) на частицах колл. Ag (золе). Наблюдали линии УПКР I–III при Ад. Такое усиление отсутствует при Ад связанного с ферментом I, который усложняет взаимодействие молекул I с Пв Ag. Показано, что молекулы I связываются с Ag через атом N₁ аденина и фосфатные группы. Уточнена конформация молекул I на Пв Ag. Отмечено проявление в спектрах переноса заряда между адсорбированными молекулами и Ag.

1354. Barnickel P., Wokaum A. / *Silver coated latex spheres: optical adsorption spectra and SERS.* // *Mol. Phys.*, 1989, v 67, № 6, P. 1355–1372.

Покрытые Ag сферические частицы латекса спектры оптического поглощения и УПКР.

Исследованы электронные спектры поглощения коллоидных частиц полистирола и полиметилметакрилата, покрытых слоем Ag с использованием метода химического восстановления водных растворов солей Ag, а также спектры УПКР этих частиц при возбуждении лазерными линиями 488,0 и 514,5 нм. Установлено уширение и ДВ-смещение электронных полос изученных частиц по сравнению с полосами в спектре частиц Ag такого же параметра. Проведен теоретический расчет поляризации и коэффициента усиления КР поверхностно покрытых металлом диэлектрических сферических частиц, которые согласуются с данными расчета на основании экспериментальных спектров изученных частиц.

1355. Bates J.L., Dorian P.B. / *The surface reaction of SO₂ with adsorbed on AgNO₃ metal microstructures: a SERS experiment.* // *J. Chem. Phys.*, 1989, v. 90, № 12, P. 7479–7481.

Поверхностная реакция SO₂ на металлических микрокластерах AgNO₃: эксперименты по УПКР.

Методами УПКР и масс-спектрометрии исследована реакция замещения адсорбированных на поверхности металлических микрокластеров Ag NO₃⁻ молекулами SO₂ с образованием адсорбированных SO₃²⁻ и SO₄²⁻ групп и газообразного NO₂. Предложена модель поверхностной химической реакции. Показано, что интенсивность фона КР пропорциональна кольцу адсорбированных молекул и может быть использована для нормировки сигнала УПКР. Интенсивность результирующего спектра также пропорциональна зависящей от времени степени покрытия, при условиях малой теплоты реакции и стационарного общения.

1356. Battisti D., Aroca R., Loutfy R.O. / *From molecules to thin solid films: vibrational characterization of evaporated organic films.* // *Chem. Mater.*, 1989, v. 1, № 1, P. 124–128.

От молекул к тонким твердым пленкам: колебательная характеристика напыленных органических пленок.

Получены спектры УПКР и УПРКР молекул ванадия–фталочианина, адсорбированных из газовой фазы в виде субмонослоя на островковых пленках Ag и Au и на покрытых Ag сферических частицах Su при возбуждении лазерными линиями 514,5 и 647,1 нм. Сопоставлены спектры УПКР адсорбера в виде тонких (субмонослойных) пленок с толщиной 100–200 нм, а также ИК-спектры такого адсорбера. Установлено, что интенсивности первоначально нерасщепленных полос в спектрах УПКР адсорбера уменьшаются с ростом толщины пленок от 1 до 65 нм при одновременном расщеплении полос в кристаллическом поле, характерном для КР адсорбера на стеклянных подложках и подложках галогенидов щелочных металлов.

1357. Beer K.D., Tanner W., Garrell R.L. / *Ex situ in situ electrode roughening procedures for SERS*. // *J. Electroanal. Chem.*, 1989, v. 258, № 2, P. 313–325.

Ex situ in situ процедуры разрыхления электродов для УПКР.

Получены спектры УПКР на Ag и Au –Э, подвергнутых циклической обработке в растворах 0,1М KCl с добавками $5 \cdot 10^{-3}$ М пиридина (I), $5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ М 4-этилпиридина (II) или $5 \cdot 10^{-2}$ М 4-цианопиридина (III). Обработку [$-0,6 \leq E$ (Пт, насыщ.к.э.) $\leq 0,35$ В, скорость развертки $V = 10$ В\с, ~ 10 раз; Au: $-0,2 \leq F \leq 1,2$ В V = 0,5В\с, ~ 20 раз] проводили непосредственно в рабочих растворах (in situ процедура) или в фоновом электролите с последующим вынесением Э на воздух (ex situ процедура). Для сопоставления измерены аналогичные спектры жидких I и II, твердого III и комплексов AgL_2ClO_4 (L=I, II, III). Полученные результаты свидетельствуют, по мнению авторов, о внедрении I, II и III в Пв Ag и Au при проведении in situ процедуры.

1358. Bello J.M., Stokes D.L., Vo-Dinh J. / *Silver-coated alumina as a new medium for SERS analysis*. // *Appl. Spectrosc.* 1989, v. 43, № 8, P. 1325–1330.

Al, покрытый Ag, новая среда для анализа УПКР.

В качестве перспективного для использования УПКР адсорбента исследован обычный порошок Al (размер от 0,05 до 3,0 мкм), покрытый тонким слоем Ag (20–150 нм). В качестве пробных адсорберов использовались молекулы бензойной кислоты, п-аминобензойной и терефталевой кислот, пирена и его производных. Проведена оптимизация адсорбента по размеру частиц Al и толщине пленки Ag. В результате показано, что предложенная среда позволяет получать спектры УПКР от нанограммовых количеств веществ, а в случае пирена предел обнаружения составил $2 \cdot 10^{-12}$ г.

1359. Bertolino J.R., Della V.O., Sala O. / *Study by SERS of the electroreduction of the pentacyanonitrosylferrate (II) anion*. // *Polyhedron*, 1989, v. 8, № 3, P. 361–365.

Изучение электровосстановления пентацианонитрозилферрата (II)-аниона методом УПКРС.

Методами вольтамперометрии и УПКР света в среде 0,1М водн. КХ (X = Cl, B4) изучено электро-восстановление (ЭВ) адсорбированного на Пв Ag –Э комплексного аниона $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ (A^{2-}). Слежение за продуктами ЭВ комплекса осуществляли по полосам скелетных и валентных колебаний CN-лиганда в области 200–2200 cm^{-1} ; проведено отнесение полос в спектрах. На основании полученных данных сделан вывод, что A^{2-} претерпевает постадийные ЭВ, на 1-й обратимой одноэлектронной стадии которого образуется трианион A^{3-} , обратимо диссоциирующий с выбросом CN- (с параллельным образованием поверхностного комплекса $[Ag(CN)_{x+1}]^x$ и образованием $[Fe(CN)_4NO]^{2-}$ (B^{2-}), дальнейшее одноэлектронное ЭВ которого приводит к получению трианиона B^{3-} . Отмечается, что отсутствие в спектрах полос КР комплекса $[Fe(CN)_5NH_2OH]^{3-}$ (B^{3-}), принципиально возможного продукта дальнейшего ЭВ комплекса A^{3-} , обусловлено лабильностью B^{3-} .

1360. Bilmes S.A., Rubim J.C., Otto A., Arvia A.J. / *SERS from pyridine adsorbed on electrodispersed platinum electrodes*. // *Chem. Phys. Lett.*, 1989, v. 159, № 1, P. 89–96.

УПКР пиридина, адсорбированного на электродисперсных Pt-электродах.

Получены спектры УПКР молекул пиридина, адсорбированных на поверхности Pt-электродов, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Сопоставлены спектры КР адсорбера на электродах, отличающихся степенью шероховатости и мерой старения при окислении–восстановлении электрода в водном растворе электролита с образованием электро-восстановленных слоев окиси Pt, линии КР 1010–1020 cm^{-1} приписаны валентным колебаниям молекул адсорбера, присоединенных к подложке посредством атомов N. Показано, что интенсивность КР адсорбера на Pt-электродах меньше, чем на Ag- электродах и зависит от изменяемой при старении морфологии поверхности адсорбента. Спектры УПКР пиридина (I) на Pt-Э в 0,1М Na_2SO_4 + 0,04М I после электрохимического рыхления Э в 1М H_2SO_4 прямоугольными импульсами Пт E длительностью 0,2–1 мс между $E = -0,24$ и $+2,2$ В (насыщ.к.э.) в течение 5–15 мин содержат линии спектра I и SO_4^{2-} иона в растворе, а также линию адсорбированного I (около 1014 cm^{-1}) интенсивность этой линии максимальна при $E = -0,2$ + 0,2В, а частота от $E = 0,3$ В к $E = -0,4$ В. Сделан вы-

вод, что I адсорбирован с участием неподеленной пары N – атома и ориентирован плоскостью кольца нормально к Пв Э. Интенсивность линии 1024 см^{-1} не коррелирует с коэффициентом шероховатости Пв. Оценен коэффициент усиления УПКР I, равный 40–120.

- 1361. Bodhosian S., Bebelis S., Vayenas C.G., Papatheodorou G.N. / In situ high temperature SERS study of Ag catalysts and electrodes during ethylene epoxidation. // Catal., 1989, v. 117, № 2, P. 561–565.**

Изучение Ag-катализаторов и электродов в процессе образования этиленоксида при помощи метода УПКР in situ при высоких температурах.

Методом УПКР на пористых Ag-КТ при атмосферном давлении и в диапазоне температур от 300 до 700 К исследована реакция взаимодействия этилена и кислорода с образованием этиленоксида и диоксида углерода, а также взаимодействия иона O_2^- , диффундирующего к Ag-Э через слой твердого электролита. Отличительной особенностью спектров УПКР является полоса при 815 см^{-1} , приписываемая кислороду. Показано, что эта полоса не может быть объяснена активированной формой кислорода на Пв Ag-КТ. Авторы приписывают появление этой полосы дикислородным частицам типа O-Ag-O (каталитически неактивным при окислении этилена) или кислороду, проникающему вглубь металлического КТ вблизи его Пв, который может играть важную роль для рассматриваемой реакции.

- 1362. Boerio F.J. / SERS. // Thin Solid Films., 1989, v. 181, P. 423–439.**

УПКР.

Обсуждаются возможности использования эффекта УПКР для неразрушающего исследования свойств границ раздела между полимерными пленками и поверхностью металла. Показано, что коротко действующий характер усиления КР позволяет выделить вклад в КР приповерхностных слоев пленок. Это продемонстрировано в частности на примере модельного бислойного покрытия – тонкая пленка полистирола \ толстая пленка сульфоната полистирола \ островковая пленка Ag. Метод УПКР использован для исследования молекулярной структуры соли сахараина между слоями бимолекулярного полимера.

- 1363. Borensztein V., Jebari M., Vuye G., Lopez R.T. / Optical and electromagnetic phenomena in porous coldly-deposited Ag films. // Surface Sci., 1989, v. 211–212, P. 775–781.**

Оптические и электромагнитные явления в пористых холодно-осажденных Ag-пленках.

Исследованы оптические свойства пленок Ag, осажденного на холодную стеклянную подложку (температура 120 К) при сверхвысоком вакууме ($7 \cdot 10^{-9}$ ТОР). Обнаруженная полоса поглощения на 2,5 эВ объяснена электромагнитным резонансом соли в порах Ag-пленки. Представлена теория эффективности среды, в которой поры рассматриваются как очень плоские пустые сфероиды. Показано, что адсорбция пиридина изменяет оптической поглощение пленки Ag. Путем изменения отражения с временным разрешением установлена диффузия молекул пиридина в поры пленки.

- 1364. Bukowska J., Jackowska K., Josczyński K. / SERS and impedance studies of pyrrole adsorption on a polycrystalline silver electrode. // J. Electroanal. Chem., 1989, v. 260, № 2, P. 373–382.**

Исследования адсорбции пиррола на поликристаллическом Ag-электроде методами импеданса и УПКР.

Методами измерения переменного-токового импеданса и УПКР показано, что пиррол (Пр) адсорбируется на поликристаллическом Ag-Э в широкой области Пт, зависящей от природы анионов фона. При значении Пт, более положительный Пт нулевого заряда Ag наблюдается конкурентная Ад анионов Cl^- и Пр. Анион Cl_4^- практически не адсорбируется на Ag-Э. На основании зависимости спектров КР от Пт сделан вывод о параллельной ориентации молекул Пр на Ag- Пв. Электрохимические и спектрохимические данные согласуются между собой и могут быть объяснены на основе модели, согласно которой свойства Пв поликристаллического Ag определяются свойствами Пв составляющих ее монокристаллических граней.

- 1365. Chen T.T., Kuo C.S., Chou Y.C., Liang N.T. / SERS of adenosine triphosphate molecules. // Langmuir, 1989, v. 5, № 4, P. 887–891.**

УПКР молекул трифосфата аденозина.

Изучены спектры КР ($\lambda\ 514,5\text{ нм}$) молекул аденозинтрифосфата (I), адсорбированных в электрохимической ячейке из водного раствора (конц. $\sim 7 \cdot 10^{-4}\text{ М}$), содержащего 0,1М KCl, на Ag-Э при различных значениях его Пт V. Наблюдали усиление линий КР I при Ад. Исследована зависимость спектров от V концентрации I в растворе, pH раствора и количества введенных в раствор MgCl_2 и CoCl. Показано, что вариации V приводят к изменению концентрации адсатомов на Пв Э и степени покрытия Пв. Молекулы I связываются с Ag через адениновые кольца,

располагающиеся под углом или параллельно Пв Ag, что зависит от концентрации I в растворе и его pH. Введенные 2-валентные ионы Mg^{2+} и Co^{2+} взаимодействуют с N7-атомами I и уменьшают степень покрытия Пв Ag, что приводит к ослаблению интенсивности линий КР. Исследованы спектры УПКР ($400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) молекул трифосфата аденина (I), адсорбированных на поверхности Ag-электродов из раствора электролита, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Обсуждены зависимости интенсивности линий КР адсорбента от величины потенциала поверхности электрода, концентрации I в растворе и величины pH раствора электролита. Отмечено, что интенсивность линий КР адсорбента в цикле окисления–восстановления практически не зависела от содержания в растворе ионов Mg^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} . Предположено, что спектры КР адсорбента могут быть интерпретированы с учетом ориентации молекул на подложке и их присоединения к поверхности посредством адениновых колец.

- 1366. Chun H.A., Kim M.S., Kim K., / SERS study of hydrocinnamionitrile adsorbed on silver surface. // J. Mol. Struct., 1989, № 213, P. 63–75.**

Изучение гидроцина монитрила адсорбированного на поверхности Ag методом спектроскопии УПКР.

Получены спектры УПКР ($100\text{--}2300\text{ см}^{-1}$) молекул гидроцикционитрила, адсорбированных на поверхности частиц золя Ag. Агрегация частиц золя осуществлена посредством добавления в раствор анионов Cl^- или BH_4^- . Отмечено, что молекулы адсорбента были присоединены к поверхности посредством π -электронов группы CN. Показано, что при наличии в растворе ионов Cl^- наиболее устойчивой является трансконформация молекул адсорбента, тогда как при введении анионов BH_4^- преимущественно образуются гошконформеры адсорбированных молекул. Сделан вывод о зависимости конформационного состава адсорбента от потенциала поверхности частиц золя. Проведен колебательный анализ спектров изученных молекул в жидкой фазе. Получены и исследованы спектры УПКР гидроцинналюнитрила (ГЦАН), адсорбированного на поверхности агрегированных частиц гидрозоль Ag в присутствии небольшого количества ионов Cl^- и BH_4^- . Обнаружено, что спектры УПКР в присутствии разных ионов несколько различаются набором линий, что поставлено в связь с адсорбцией на поверхности ГЦАН в виде 2 возможных конформеров (гош и транс). Сравнение со спектрами обычного КР ГЦАН и проведенное отнесение линий в спектрах колебаниям молекулы показали, что в присутствии BH_4^- в спектре УПКР доминируют линии гош-конформеров в случае Cl^- транс-конформеров. Предположено, что конформация молекул на поверхности определяются ее потенциалом.

- 1367. Debreczeny M., Gombos Z., Csizmadia V., Varkonyi Z., Szalotai B. / Chromophore conformational analysis in phycocyanine and in related chromopeptides by surface enhanced Raman spectroscopy. // Biochem. and Biophys. Res. Commun., 1989, v. 159, № 3, P. 1227–1232.**

Анализ конформации хромофоров в фикоцианине и в родственных хромопептидах методом спектроскопии УПКР.

Изучены спектры КР ($\lambda\ 514,5\text{ нм}$) фикоцианина (I) и образующихся при его протеолитическом переваривании хромофоров, адсорбированных из растворов в фосфатном буфере (конц. $\sim 10^{-7}\text{ М}$) на частицах коллоидного Ag. При адсорбции I и полученных из него хромофоров происходило усиление линий КР на Ag. Показано, что структура хромофоров изменяется от полностью складчатых до полувытянутых (для I характерна вытянутая структура). Отмечено, что при взаимодействии I с Ag возникает новый электронный переход в УФ области. Исследованы спектры УПКР ($900\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) макромолекул фикоцианина (I), адсорбированных из водного раствора на частицах золя Ag при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Сопоставлены спектры КР адсорбированных молекул I и молекул I в растворе при возбуждении в видимой и УФ-областях спектра. Предположено, что адсорбция I на частицах золя приводит к изменению состояния билипротеиновых групп и, собственно, равновесной конформации хромофоров в составе этих групп I. Отмечено согласие оценок конформационного состава I по данным спектров УПКР, электронного поглощения и кругового дихроизма.

- 1368. Dong S.Y., Wang G., Wang W., Zhang Z., Zhtng J. / The role of cluster in SERS. // Appl. Phys. B., 1989, v. 49, № 6, 553–556.**

Роль кластеров в УПКР.

В НЧ-области ($90\text{--}200\text{ см}^{-1}$) спектров КР, от, различным образом, приготовленных шероховатых поверхностей Ag (электрод, островковые пленки, полученные в вакууме и химическим путем) обнаружены полосы с частотой ~ 104 и $\sim 116\text{ см}^{-1}$. Предположено, что полосы принадлежат кластерам $Ag Ag_{n+1}$, с $3 \leq n \leq 6$, которые, по мнению авторов, играют важную роль как активные состояния в процессе УПКР. Сравнение линий УПКР пиридина (1998 и 1036 см^{-1}) от разных поверхностей и зависимостей интенсивности линий 116 см^{-1} и 1008 см^{-1} от потенциала электрода поддерживают это предположение.

1369. Eltsov K.N., Lueva G.Y., Klimov A.N., Martynov V.V., Prokhorov A.M. / SERS observed on chlorinated Cu(III). // *Chem. Phys. Lett.*, 1989, v. 158, №3–4, P. 271–273.

Наблюдение УПКР на хлорированной Cu(III).

Изучены спектры КР (647,1 нм) хлорированной в сверхвысоком вакууме (10^{-8} – 10^{-10} ТОРР) Пв (III) кристалла Cu при $T \sim 170$ К. При длительном (8–10 ч) выдерживании образца при комнатной температуре в спектре наблюдали появление линий ~ 161 , 221 и 294 см^{-1} , относящихся к колебаниям CuCl(I). Анализ полученных данных показал, что имеет место УПКР хлорированной Пв (110) Cu. По-видимому, сначала на Пв (111) Cu образуются островковые Пл I, на Пв которых формируются кластеры Cu_n^0 , определяющие активность хлорированной Пв для УПКР. Стабильность кластеров обеспечивается матрицей I, и при десорбции I кластеры исчезают. На активной Пв I наблюдали также УПКР адсорбированного пиридина (II). Его спектры не отличаются от спектра II, адсорбированного на Пв электрода в электрохимической ячейке или на охлажденной металлической поверхности. Обнаружено УПКР адсорберов на поверхности Cu (III), хлорированной в условиях сверхвысокого вакуума при $T = 170$ К. Поверхность сохраняла свою активность и после длительной экспозиции при $T \leq 420$ К. После хлорирования в спектре КР от поверхности наблюдалась интенсивная линия, приписанная колебанию Cl-кластер Cu, а нанесение 10 А пиридина привело к появлению его спектра КР, усиленного в 10^5 – 10^6 раз. Предположено, что эффект УПКР связан с образованием на поверхности Cu (III) островков CuCl, на поверхности и внутри которых возникли металлические кластеры Cu_n^0 -типа. Уменьшение сигнала УПКР при термосорбции CuCl с поверхности подтверждает важность наличия CuCl.

1370. Feilchenfeld H., Weaver M.J. / Binding of alkynes to silver, gold, and underpotentialdeposited silver electrodes as deduced by SERS. // *J. Phys. Chem.*, 1989, v. 93, № 10, P. 4276–4282.

Изучение хемосорбции алкинов на поверхности Ag- и Au- электродов покрытыми электро-осажденным Ag.

Приведены результаты изучения Ад алкинов ($A = \text{C}_2\text{H}_2$, бутин–2, пектин–1, пектин–2, Rn_2C_2) из водных растворов на Пв Ag⁺, Au⁺ и покрытого монослойной Пл электро-осажденного Ag Au⁺ Э при комнатной температуре, полученные методом спектроскопии УПКР, отмечается наличие в спектрах полос колебания тройной связи (1900 – 2200 см^{-1}), sp^2 -регибридизованных форм A (1500 – 1600 см^{-1}) и отсутствие полосы колебания $\equiv \text{C-H}$ связи. На основании полученных данных предполагается, что хемосорбция A сопровождается образованием устойчивых поверхностных $\sigma\pi$ -алкин–металл комплексов с ориентацией кратной связи параллельно Пв металла, а также sp^2 регибридизованных форм A.

1371. Feilchenfeld H., Gao X., Weaver M.J. / SERS pyridine adsorbed on rhodium modified silver electrodes. // *Chem. Phys. Lett.*, 1989, v. 161, № 4–5, P. 321–326.

Спектроскопия УПКР пиридина, адсорбированного на Ag-электродах, модифицированных Rh.

Сравнивали УПКР на Ag-Э с шероховатой Пв и на том же Э после электро-осаждения тонкой пленки Rh, обусловленные пиридином в перхлоратном растворе. В 1-м случае отмечены линии УПКР, при 1010 , 1036 и 625 см^{-1} , во 2-при 1020 , 1046 и 646 см^{-1} . Линии, отвечающие адсорбции пиридина Ag, сохраняются и после осаждения Rh, уменьш. по мере утолщения Пл Rh (они видны еще при толщине Пл ≥ 20 ат. монослоев). Прочность связи пиридина с активными местами Rh зависит от Пт Э. Получен спектр УПКР пиридина, адсорбированного на Ag-электроде, покрытом тонким слоем родия. Обнаружено, что в спектре УПКР пиридина помимо хорошо известных линий 1010 , 1030 , 625 см^{-1} присутствуют интенсивные линии 1020 , 1046 и 646 см^{-1} , которые приписаны пиридину, адсорбированному на активных состояниях Rh. Исследованы зависимости вида спектров от толщины зависимости потенциала электрода. Сделан вывод, что нанесение тонкого слоя металла на поверхность шероховатого Ag-электрода, позволяет получать усиленные спектры КР адсорберов и использовать их взаимодействие с поверхностью переходных металлов.

1372. Feng Q.Y., Chun P.Z., Guang Y.Z. / The SERS effect of CO_3^{2-} adsorbed on colloidal silver particles. // *Appl. Spectrosc.*, 1989, v. 43, №8, 1490–1491.

Влияние CO_3^{2-} , адсорбированного на коллоидных частицах Ag, на УПКР.

Получены спектры КР гидрозоле Ag, в который добавлены водные растворы различных солей: NaCl, KCl, Na_2SO_4 , CaCl_2 , BgCl_2 , BaCl_2 и Na_2CO_3 . Результирующая концентрация солей в гидрозоле $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ – 10^{-4} моль/л. Показано, что во всех случаях, за исключением Na_2CO_3 , более или менее заметное усиление спектров имеет лишь в случае агрегации частиц Ag. В случае с Na_2CO_3 в спектре УПКР появляются интенсивные линии, характерные для

CO_3^{2-} , и без агрегации. Сделан вывод, что здесь имеет место избирательное усиление спектров, связанное со специфической взаимодействием CO_3^{2-} с Ag. Предложено использовать эффект как тест на качественный анализ веществ на CO_3^{2-} .

1373. Flemming J., Kniepp K. / Surface-induced renaturation of DNA as revealed by SERS spectroscopy. // *Stud. Biophys.*, 1989, v. 130, № 1–3, P. 45–50.

Исследование с помощью спектроскопии УПКР ренатурации ДНК, индуцированной взаимодействием с поверхностью.

Методом УПКР обнаружили ренатурацию ДНК, индуцируемую на поверхности коллоидных частиц Ag. Реакция контролировалась по полосе 735 см^{-1} , которая отличается высокой интенсивностью для денатурированной ДНК, но совершенно отсутствует у нативной ДНК. Показали, что в случае полностью денатурированной ДНК при контакте с Ag-поверхностью эта полоса со временем уменьшается. Авторы сделали вывод, что Ag-поверхность может обладать ренатурирующей активностью.

1374. Gao P., Weaver M.J. / Vibrational coupling effects for cyanide and aromatic adsorbates at gold electrodes: a comparative study using surface Raman and infrared spectroscopies. // *J. Phys. Chem.*, 1989, v. 93, № 16, P. 6205–6211.

Вибрационные эффекты спаривания цианида и ароматических адсорбентов на Au-электродах: сравнительные исследования с использованием КР и ИК спектроскопий.

Измерены спектры УПКР и ИК-спектры Пв гладкого поликристаллического Ag-Э при постоянном заполнении его Пв смесью $^{12}\text{CN}^-/^{13}\text{CN}^-$, а также бензолом, толуолом, нитробензолом и пиридином смешанного изотопного состава (протий/дейтерий). На основании сопоставления полученных данных авторы обсуждают возможность разделения эффектов π -электронного взаимодействия субстрат–адсорбент и латерального взаимодействия адсорбент–адсорбент по данным КР-спектроскопии.

1375. Garrel R.L., Beer K.D. / SERS from 4-ethylpyridine and poly-(4-vinylpyridine) on gold and silver electrodes. // *Langmuir*, 1989, v. 5, № 2, P. 452–458.

УПКР 4-этилпиридином и поли(4-винилпиридином) на Au- и Ag-электродах.

Сопоставлены спектры нормального КР 4-этилпиридина (I) в растворе и тв. поли(4-винилпиридина) (II) и УПКР I и II на Au и Ag-Э, подвергнутых электрохимическому рыхлению (ЭР) в 0,1М KCl или КР. Показано, что морфология Пв Э после ЭР определяется степенью р-мости соли, образующийся при ЭР спектр КР I подобен спектру КР II. УПКР I на Au-Э, полученном при предварительном ЭР в растворе без; в 5 mM + 0,1М KCl (pH 6) содержат линии I только при Пт E < 0,7В. На Au-Э, полученном при ЭР в присутствии I, УПКР слабо зависят от E и наблюдаются при E = 0,7 В, а также содержат линию при 1632 см^{-1} , относящуюся к захваченному при ЭР протонированному I. Сделан вывод, что I адсорбируется с участием N-атома. УПКР II наблюдается на Au-Э в 5mM II (pH = 2) только после ЭР в присутствии II, тогда как на Ag-Э УПКР II наблюдается при любых режимах ЭР при E < –0,05В, изменяясь с E аналогично УПКР I на Au-Э. Предполагается, что на Au-Э II не контактирует с участками Пв с высокой кривизной. Установлено, II что адсорбируется на Ag-Э при E = –0,05–0,6 В. Методами обычного и УПКР исследована адсорбция ячейки полимераполи-(4-винилпиридина) на поверхности Ag и Au электродов в зависимости от потенциала электрода в целях определения области применения электродов, модифицированных полимером, важных для ряда применений. Предварительно получены спектры УПКР и исследованы условия адсорбции модельных объектов 4-этилпиридина и его протонированной формы–необходимые для интерпретации спектров полимера. Определено, что диапазон потенциалов, при которых полимер адсорбируется на поверхности, весьма мал, что сужает область применения электродов, модифицированных полимером.

1376. Gass A.N., Kapusta O.I., Klimin S.A., Malshukov A.G. / The nature of the inelastic background in SERS spectra of coldly deposited silver films. The role of active sites. // *Solid State Commun.*, 1989, v. 71, № 9, P. 749–753.

Природа неупругого фона в спектрах УПКР холодно-осажденных Ag-пленок. Роль активных состояний.

При температурах T = 85–300 К изучены спектры КР (λ 488,0, 514,5 и 647,1 нм, $\Delta\gamma \leq 7000\text{ см}^{-1}$ тонких (толщиной ~1000 Å) Пл Ag, полученных осаждением в вакууме $\sim 10^{-10}$ ТОРР на охлажденную до температуры T = 85 К подложку. В спектрах наблюдали заметный фон неупругого рассеяния, интенсивность которого постоянно увеличивалась до $\Delta\gamma = 3700\text{ см}^{-1}$, а затем уменьшилась. Показано, что его появление обусловлено флуктуациями электронов на квазистационарных одноэлектронных состояниях, локализованных на поверхностных дефектах Пл Ag. Энергия этих состояний отличается от энергии уровня Ферми на $\sim 940\text{ см}^{-1}$, а их полуширина $\Gamma = 2850\text{ см}^{-1}$.

Исследовано изменение спектральной формы непрерывного фона, обычно сопровождающего спектры УПКР, от тонкой пленки ($1000 \text{ \AA}$) и холодно-осажденного в области стоксовых частей до 7000 см^{-1} при разных частотах возбуждающего излучения и температурах ($75\text{--}300\text{K}$) пленки. Наблюдаемые изменения в положении максимума фона и его интенсивности находятся в согласии с моделью, которая предполагает наличие вблизи уровня Ферми узких квазистационарных одноэлектронных состояний, локализованных в области дефектов атомного масштаба (адаомы) на поверхности пленки. Фон представляет собой неупругое рассеяние, которое вызывается флуктуациями числа электронов, занимающих эти состояния.

1377. **Gleed D.G., Hillebrands B., Lee S., Stegeman G.J. / The angular dependence of SERS from silver in double resonance configuration. // Solid State Commun., 1989, v. 70, № 3, P. 237–239.**

Угловая зависимость УПКР от Ag в конфигурации двойного резонанса.

Исследована зависимость интенсивного рассеяния Бриллюэна от Ag, нанесенного в виде островковых пленок на поверхность стеклянной призмы, в условиях резонанса, возбуждающего и рассеянного излучений с поверхностными плазмонами-поляритонами (ППП) Ag от угла падения излучения на призму. Связь с PPP достигается использованием геометрии НПВО в схеме Кречмана и приводит к усилению сигнала в ~ 300 раз. Полученная угловая зависимость находится в хорошем согласии с теорией.

1378. **Gordon K.C., McGarvey J.J., Taylor K.P. / Enhanced Raman scattering from «Liquid metal» Films Formed from silver sols. // J. Phys. Chem. 1989. 93. № 18. P. 6814–6817.**

УПКР пленок «жидких металлов», образующихся из Ag-золей.

Изучены спектры КР комплексов Cu^+ , Fe^{2+} и Fe^{3+} с 2,9-диметил-1,10-фенантролином, 4,7-дифенил-2,9-диметил-1,10-фенантролином, 2,3-бис-(2-пиридин)-хиноксалином, бис-(салицил-альдегид)-триэтилететрамино и трис-(2-(2-пиридил)-бензимидазолом), адсорбированных на Пв коллоидных частиц Ag-золей в CH_2Cl_2 , CHCl_3 и CCl_4 . Наблюдали гигантское усиление линий КР комплексов при адсорбции. Показано, что это обусловлено образованием на Пв коллоидальных частиц подвижных (подобных) Пл Ag. Таким образом, метод УПКР на золях может с успехом использоваться для исследования слаборастворимых комплексов.

1379. **Gosztola D., Weaver M.J. / Spatial resolution of redox processes within nickel oxide films on gold using real-time SERSp. // Langmuir, 1989, v. 5, № 3, P. 776–782.**

Исследование методом УПКР с пространственным разрешением в масштабе реального времени окислительно-восстановительных процессов в пленках оксида Ni на Au.

Метод КР ($\lambda 647,1 \text{ нм}$) применен для исследования в масштабе реального времени окислительно-восстановительных процессов в тонких (толщина $\sim 30\text{--}500 \text{ \AA}$) Пл $\text{N}(\text{OH})_2$ (I) на золотом Э в электрохимической ячейке, заполненной 1М КОН. При окислении Пл I наблюдали появление интенсивного дублета $480\backslash 560 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которого постепенно увеличивалась, достигая Пл $\sim 50 \text{ \AA}$, а затем начинала уменьшаться. Аналогичные изменения происходили при восстановлении Пл I. Это свидетельствует об определяющей роли электромагнитного механизма усиления линий КР (в случае Au и усиление эффективно на расстоянии $\sim 20\text{--}30 \text{ \AA}$ от Пв). Показано, что имеет место гибридный окислительно-восстановительный процесс, когда окисление (восстановление) происходит как на внешней Пв Пл, так и равномерно по их толщине.

1380. **Grabbe E., Buck R.P. / SERSp investigation of human immunoglobulin G adsorbed on a silver electrode. // Am. Chem. Soc., 1989, v. 111, № 22, P. 8362–8366.**

Изучение человеческого иммуноглобулина G, адсорбированного на Ag-электрод, методом УПКР.

Изучены спектры КР ($\lambda 514,5 \text{ нм}$) человеческого иммуноглобулина G (I), адсорбированного в электрохимической ячейке из раствора (концентрация $\sim 1,0 \text{ мкм}$) в фосфатном буфере ($\text{pH} = 7,2$) содержащем $0,01 \text{ K I}$ на Ag-Э при различных Пт Э. Наблюдали усиление в $10^4\text{--}10^5$ раз линии КР I при адсорбции. Произведено отнесение линий в спектрах к колебаниям различных типов. Выделены линии, относящиеся к колебаниям остатков аминокислот (тирозина, триптофана, цистина) и к-тных групп, образующих комплексы с Ag. Линии, относящиеся к скелетным колебаниям амидов в спектрах, не проявлялись. Анализ относительных интенсивностей линий позволил определить конформацию различных групп аминокислот и уточнить конформацию I. Получены спектры УПКР макромолекул иммуноглобулина С человека, адсорбированных из водного раствора с $\text{pH} = 7,2$ на поверхности Ag-электрода, при возбуждении лазерной линией $524,5 \text{ нм}$ с мощностью 50 мВт . Установлено, что усиление КР адсорбера поверхностью электрода составляло $10^4\text{--}10^5$. Показано, что в спектре КР присутствуют линии колебаний аминокислотных остатков, образующих связи с поверхностью электрода (тирозин, цистин, триптофан и

кислотные группы). На основании относительной интенсивности линий КР определены усредненные конформации адсорбированных аминокислотных групп. Сделан вывод о возможности оценки изменения конформации белков по данным спектров УПКР таких макромолекул.

1381. Gue J., Devile T.M. / Influence of hydroxide on the SERS of water and chloride. // *Surface Sci.*, 1989, v. 224, № 1–3, P. 525–542.

Влияние гидроксида на УПКР воды и хлорида.

Обнаружено, что интенсивности УПКР водой и хлоридом, адсорбированных на поверхности Ag-электрода, возрастают при добавлении в электролит KCl (1 моль/л) небольшого количества KOH (0,05 моль/л). Исследовано изменение спектров во времени и их зависимость от процедуры рифления электрода. Сделан вывод, что возрастание сигнала УПКР связано, скорее, с влиянием гидроксильных групп, чем с образованием новых активных состояний на поверхности. Предположено, что на поверхности образуется комплекс AgCl_xOH_y , который связывает поверхность Ag с молекулами H_2O . Обсуждается механизм образования комплекса в процессе цикла окисление–восстановление. Изучены спектры КР (λ 514,5 и 647,1 нм) AgCl и H_2O , адсорбированных на Ag-Э из водных растворов, содержащих 0,1М KCl + 0,05 KOH при различных Пт. Отмечено, что интенсивность линий КР, относящихся к валентным колебаниям AgCl и H_2O больше, чем при их Ад в идентичных условиях из растворов, содержащих 1М KCl. Кроме того, интенсивности линий КР незначительно зависят от времени и увеличиваются при повторении окислительно–восстановительных циклов. Эти результаты указывают на образование на Пв Ag в щелочном растворе комплексов типа AgCl_xOH_y , играющих роль активных центров, которые отличаются большей стабильностью, чем активные центры, образующиеся в растворах 1М KCl.

1382. Guhatha K.G.U., Aroca R. / SERS and surface enhanced resonant raman scattering studies of perylenetetracarboxylic derivatives on Ag-coated Sn spheres and Ag and Au island films. // *J. Phys. Chem.*, 1989, v. 93, № 16, P. 6125–6128.

Изучение перилтетракарбоксильных производных, нанесенных на покрытые Ag сферические частицы Sn и островки Ag и Au при помощи методов УПКР и УПРКР.

Покрытые Ag сферические частицы Sn получали вакуумным напылением Пл олова толщиной 100 нм на стеклянную Пв, нагретую до 120 °С. На образующиеся при этом сферические частицы Sn напыляли слой Ag толщиной ~100 нм при комнатной температуре. Затем производили напыление перилтетракарбоксильных производных (ПТК) с эффективной толщиной 1–5 нм. Были сопоставлены спектры УПКР и УПРКР на металлических островках Ag и Au на покрытых Ag островках Sn. Показано, что с увеличением степени покрытия Пв соединениями ПТК интенсивность УПР снижается. Интерпретированы также и др. особенности спектральных характеристик ПТК.

1383. Haegel F.H., Wokaun A. / Preparation of SERS-active silver colloids by photosensitizing cyanine dyes. // *Chem. Phys. Lett.*, 1989, v. 157, № 4, P. 328–332.

Приготовление активных в УПКР коллоидных частиц Ag с использованием фотосенсибилизирующих цианиновых красителей.

Получены спектры УПКР молекул некоторых замещенных аминифенил-этинилалкил пиридиумов (I), адсорбированных на коллоидных частицах Ag, при возбуждении излучением аргонового лазера, причем молекулы I были использованы в качестве сенсибилизатора при образовании частиц Ag посредством фотохимического восстановления нитрата Ag в водно-этанольном растворе. Изучено влияние присоединения краун-эфиров и ионов Br^- и NO_3^- и I на эффективность сенсибилизации, адсорбцию I и интенсивность КР адсорбента. Отмечено подобие спектров КР I на химически приготовленных частицах Ag и на частицах, образованных в ходе фотохимической реакции с участием I.

1384. Hashimoto S., Nakajima R., Yamazaki I., Kotani T., Ohtaki S., Kitagawa T. / Resonance Raman characterization of hog thyroid peroxidase. An SERRS study. // *FEBS Lett.*, 1989, v. 248, № 1–2, P. 205–209.

Исследование пероксидазы щитовидной железы свиньи методом УПРКР.

Методом РКР–спектроскопии изучали структуру пероксидазы щитовидной железы свиньи и сравнивали ее со структурой лактопероксидазы хрена. В эксперименте использовали коллоидный раствор Ag для адсорбции вещества, т.к. сильная флуоресценция затрудняла анализ КР-спектров пероксидазы в окисленной форме. КР-спектры восст. Формы снимали обычным путем. Обнаружили сходство структуры гема пероксидазы щитовидной железы свиньи со структурой гема лактопероксидазы и отличие ее от структуры гема пероксидазы хрена. Показали, что в пероксидазе щитовидной железы свиньи содержится атом шести-координатного железа.

1385. Hayashi S., Koh R., Yamamoto K., Ishida H. / SERS from surface layers of gas-evaporated silver small particles. // *Jap. J. Appl. Phys., Pt.I*, 1989, v. 28, № 8, P. 1444–1449.

УПКР от поверхностных слоев малых частиц Ag, полученных газовым испарением.

Получены спектры УПКР слоев малых частиц Ag, нанесенных на поверхность кремния термическим распылением в вакууме из тиглей разного материала: Mo, W, C и Ta. Обнаружено, что в спектрах УПКР частиц Ag, распыленных с Mo и W, имеется сильная ассиметричная полоса $\sim 400\text{ см}^{-1}$ и несколько слабых полос в области $< 350\text{ см}^{-1}$, в то время как для C и Ta они отсутствуют. Анализ показал, что эти полосы могут быть приписаны УПКР слоям аморфных Ag_2MoO_4 и Ag_2WO_4 на поверхности частиц Ag. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждают образование окислов Mo и W на поверхности Ag.

1386. Hildebrandt P., Stockburger M. / Conformational studies of biological molecules by surface enhanced resonance Raman spectroscopy. // *Raman Spectrosc.: Sixty Yearson-Amsterdam etc.*, 17 A, P. 443–446.

Конформационные исследования биологических молекул методом спектроскопии УПКР.

Обзор применений метода спектроскопии УПКР к изучению конформаций биомолекул. Изложены принципы метода, суть которого состоит в очень сильном (до $\sim 10^6$) раз увеличении интенсивности линий КР молекул, адсорбированных на специально подготовленной (электролитически или химически) микро-структурированной поверхности металлов (золота, Ag или меди). Отмечено, что единой теории явления УПКР пока нет, даются ссылки на имеющуюся теорию работы. Основное внимание в обзоре уделено применению УПКР для анализа структуры адсорбированных биомолекул к изучению их функций на Пв раздела металл–электролит. Рассмотрены преимущества метода УПКР: 1) существенно меньшие концепции образцов, необходимые для получения качественного спектра КР, по сравнению с растворами, 2) возможность изучения конформационных изменений адсорбированных молекул в процессе окислительно–восстановительных реакций на Э и 3) отсутствие мешающей Фл, которая тушится при Ад молекул на Пв металла. Приведены примеры изучения окислительно–восстановительных свойств цитохрома С, его конформационных состояний и типа связывания гемма с белком. Рассмотрены ограничения метода: возможности изменения нативности биомолекул (например, разрыв дисульфатных мостиков в белках), усиление фотоллабильности адсорбированных молекул, трудности, возникающие при изучении отрицательно заряженных молекул. Обзор работ по исследованию конформационных изменений в биологических макромолекулах при их адсорбции на поверхности твердых тел методом УПКР. Описана процедура регистрации спектров УПКР адсорбированных макромолекул. Оценены изменения конформацией макромолекул при малой концентрации молекул адсорбера. Изложены методы изменения флуоресценции при регистрации КР адсорбированных макромолекул. Рассмотрены изменения конформации цитохрома С при окислительно–восстановительных реакциях на поверхности адсорбента.

1387. Hildebrandt P., Stockburger M. / Cytochrome C at charged interfaces, conformational and redox equilibria at the electrode/electrolyte interface probed by SERRSp. // *Biochemistry*, 1989, v. 28, № 16, P. 6710–6721.

Цитохром С на заряженной поверхности раздела. Конформационное и окислительно-восстановительное равновесие на поверхности раздела электрод/электролит, изученные с помощью спектроскопии УПКР.

Адсорбированный на поверхности Ag-электрода цитохром может существовать в различных конформационных состояниях, зависящих от величины электродного потенциала. В состоянии I нативная структура белка полностью сохраняется и восст. потенциал (+0,02В) близок к соответствующей величине для белка в растворе. Для состояния II характерна смесь 5-координированной высоко-спиновой и 6-координированной низкоспиновой конформации атома железа гема. Эти конформации находятся в тепловом равновесии, зависящем от распределения зарядов в эл. биослое Ag-электрод \ граница электролита. Этот факт свидетельствует о том, что изменения в координационной сфере индуцируются электростатическими взаимодействиями. Структурные изменения в состоянии II ограничиваются гемовым карманом, что предполагает более открытую конформацию, чем в состоянии I. Это обстоятельство ведет к значительному уменьшению потенциалов восстановления: до –0,31 и –0,41В для 5- и 6-координированной конфигурации соотв., связь белка с поверхностью электрода осуществляется заряженными группами остатков. Конформационные состояния I и II относятся к 2-м различным белковым центрам связывания электрода. При потенциалах –0,6В происходит быстрая денатурация адсорбированного белка.

1388. Hildebrandt P., Stockburger M. / Cytochrome C at charged interfaces, complexes with negatively charged macromolecular systems studied by resonance Raman spectroscopy. // *Biochemistry*, 1989, v. 28, № 16, P. 6722–6728.

Цитохром С на заряженной поверхности раздела. Комплексы с отрицательно заряженными макромолекулярными системами, изученными с помощью спектроскопии РКР.

Провели исследование структуры цитохрома С, связанного с различными комплексами, в которых отрицательно заряженные молекулы. Группы взаимодействуют с положительно заряженным связывающим доменом белка вблизи гемового кармана. По данным спектроскопии РКР эти изменения включают те же конформационные изменения, которые выявлены тем же методом при адсорбции белка на поверхности Ag-электрода. Когда цитохром связывается с AS(4), W (40) O (140) (27–) происходит стабилизация состояния II, в то время как в составе комплексов с фосвитином и цитохромом формируется состояние I. В случае комплексов с фосфолипидными везикулами и обращенными мицеллами образуется смесь этих состояний. Предполагают, что эти системы, а также цитохром С, адсорбированный на Ag-электроде, могут рассматриваться в качестве моделей физиологических комплексов цитохрома С с цитохромоксидазой и цитохромредуктазой.

1389. Huang Y., Wu G. / Force constant and bond polarizabilities of thiocyanate ion adsorbed on the silver electrode as interpreted from the SERS. // *Spectrochim. Acta. A.*, 1989, v. 45, № 2, P. 123–128.

Силовые константы и поляризуемости связей иона тиоцианата, адсорбированного на Ag-электроде, определенные методом УПКР.

Получены спектры УПКР ионов SCN^- , адсорбированных на поверхности Ag-электрода, при возбуждении излучениями 488 и 514,5 нм в зависимости от потенциала электрода. Анализ нормальных колебаний позволил определить силовые константы молекулы и их изменения при адсорбции, что привело к выводу об адсорбции иона через атом Ag. По интенсивности линий в спектрах определены величины производных молекулярных поляризуемостей; их сравнение с обычными для ионов в растворе, а также избирательная зависимость интенсивности линий от потенциала электрода дали основания для заключения об адсорбции иона через атом серы. Изучены спектры КР (λ 488,0 и 514,5 нм) иона SCN^- , адсорбированного из раствора в электрохимической ячейке на Пв Ag электрода при различных Пт Э. Проведен анализ полученных данных методом FG матриц Вильсона в рамках модели адатома и эффективной массой 0,1М массы атома Ag. Оценены значения пр-ных поляризуемостей связей по нормальным координатам (α'). Показано, что при Ад происходит увеличение силовой постоянной связи C–N и уменьшение силовой постоянной связи S–C. Изменяются и значения α' , причем для связей C–N эти изменения сильнее. Все это свидетельствует о связывании иона SCN^- с Ag через атом S. Отмечена зависимость значений силовых постоянных и α' от Пт электрода.

1390. Johnson C.K., Soper S.A. / Nonlinear surface-enhanced spectroscopy of silver colloids and pyridine: hyper-Raman and second-harmonic scattering. // *Phys. Chem.* 1989, v. 93, № 21, P. 7281–7285.

Нелинейная спектроскопия коллоидных частиц Ag и пиридина при усилении поверхностью: гипер-КР и генерация второй гармоники.

Изучены спектры гипер-КР ($\lambda = 1,064$ мкм) пиридина (I), адсорбированного из водного раствора на частицах кол. Ag диаметром 100–200 мкм. Наблюдали усиление линий КР I, относящихся к полно-симметричным колебаниям V_1 , V_{12} , $V_{\text{вещ-ва}}$ и V_{8a} и колебанию V_{6b} типа в 10^3 – 10^6 раз. Вид спектров хорошо согласуется с правилами отбора для гипер-КР I на Пв Ag. Кроме того, в Ag-золе наблюдали генерацию 2-ой гармоники. Ее интенсивность увеличивалась при введении в золь I. Интенсивность 2-ой гармоники в 10^4 – 10^6 раз превосходила интенсивность гипер-Рэлеевского рассеяния в I.

1391. Juo L.C., Chen T.T., Chou Y.C. Liang N.T. / The role of underpotentially deposited silver on platinum in SERS. // *Surface Sci.*, 1989, v. 222, № 2–3, P. 861–870.

Роль в УПКР Ag, нанесенного при под-потенциальных условиях на Pt.

Исследовано КР молекулами пиридина, адсорбированными на тонкой пленке Ag, нанесенной на поверхность Pt-электрода электрохимическим путем в зависимости от количества Ag на поверхности платины. Для оценки последнего использовали методы окси- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Обнаружено, что эффект УПКР проявляется в случае присутствия на поверхности Ag в количестве, достаточном для образования больших островков. Констатируется, что эффекты усиления, связанные с адатомами, не проявляются. Это делает невозможным их изучение при используемом методе нанесения Ag.

1392. Kawai T., Umemura J., Takenaka T. / Non-resonance Raman studies on spread monolayers of stearic acid- d_{36} and cadmium stearate- d_{35} on water surfaces and thin LB films. // *Chem. Phys. Lett.*, 1989, v. 162, № 3, P. 243–247.

Изучение распределенных монослоев стеариновой кислоты- d_{36} и стеарата- d_{35} кадмия на поверхностях воды и тонких пленок Ленгмюра-Блоджетт методом неРКР.

- С использованием метода полного внутреннего отражения получены спектры неРКР монослоев дейтерированной стеариновой кислоты (I) и ее кадмиевой соли (II) на поверхности воды, а также тонких пленок I и II, приготовленных по методу Ленглюра–Блоджетт, при возбуждении КР лазерной линией 488,0 нм. Обсуждены зависимость интенсивности и полуширины линий КР симметричных валентных колебаний группы Cd_2 I и II от структуры пленок и слоев. Установлены изменения внутренней упаковки и меры конформационной разупорядоченности углеводородных цепей при сжатии монослоев на поверхности воды или переноса этих слоев на твердую поверхность.
- 1393. Kim J.H., Cotton T.M., Uphaus R.A., Mobius D. / SERS from Langmuir-Blodgett monolayers: surface coverage-intensity relationships. // J. Phys. Chem., 1989, v. 93, № 9, P. 3713–3720.**
УПКР от монослоев Ленглюра–Блоджетт. Соотношение между степенью покрытия поверхности и интенсивностью.
 Исследована зависимость спектров РКР нанесенных на поверхность островковых ПЛ Ag монослойных ПЛ Ленглюра–Блоджетт (ПЛБ) из смесей цианинового красителя 8–120 (I) с арахидовой кислотой и метил-арахинатом от степени покрытия Пв. Изучены контуры возбуждения линий КР и спектры поглощения ПЛБ. Показано, что максимальное усиление линий КР I имеет место в области возбуждения поверхностного плазмона Ag ($\lambda = 500$ нм). При этом зависимость интенсивности линий КР от степени покрытия нелинейна, что обусловлено изменением диэл. Проницаемости ПЛБ и диполь-дипольных взаимодействий между молекулами I при изменении степени покрытия. Максимальное увеличение интенсивности линий КР наблюдали для субмонослойных ПЛБ, содержащих I.
- 1394. Kneipp K. / Application of SERS in photographic science. // 19th Eur. Cong. Mol. Spectrosc. Dresden, Sept. 4-Sept. 8, 1989: Abstr. lect. and poster contrib. Dresden, 1989, 49 p.**
Использование УПКР в научной фотографии.
- 1395. Knobloch H., Dushe C., Knoll W. / On the laser-wavelength dependence of plasmon surface polariton field-enhanced Raman spectroscopy. // J. Chem. Phys., 1989, v. 91, № 7, P. 3810–3814.**
О зависимости в спектроскопии КР, усиленного полем плазмонных поверхностных поляритонов, от длины волны лазера.
 Отношение интенсивностей η линий вал. кол. метиленовой группы при 2885 и 2850 см^{-1} в спектрах КР 8 монослоев арахидата СК (I) на голографич. Ag-решетке падает с ростом длины волны возбуждающего света λ_L . Кривая $\eta-\lambda_L$ отличается от закона λ_L^{-4} и зависит от угла наклона Ω молекулы I относительно нормали к Пв металла. Отличия от закона λ_L^{-4} связаны с наличием в возбуждающем поле поверхностного плазмона (ПП) тангенциальной составляющей в направлении распространения ПП, зависящей от λ_L . Оценено значение $\Omega \sim 10^\circ$. Получены и исследованы спектры КР многослойной пленкой арахидата Cd, нанесенной методом Ленглюра–Блоджетт (ЛБ) на тонкий слой Ag, покрывающий синусоидальную поверхность дифракционной решетки, в зависимости от длины волны возбуждающего излучения. Обнаружено, что отношение интенсивности полос ассиметричных и симметричных колебаний C–H в метиленовой группе сильно зависят от лв. Поскольку спектры получены в условиях возбуждения поверхностных плазмонов–поляритонов в пленке Ag, наблюдаемый эффект связан с их особенностями. Проведены соответствующие оценки, которые не противоречат предположению. Показано, что анализ эффекта дает информацию об ориентации молекул в пленке ЛБ.
- 1396. Kobayashi M., Imai M. / SERS study on conformation and neutral-protonated equilibrium of poly (2-vinyl pyridine) adsorbed on silver electrode. // Repts. Progr. Polym. Phys. Jap., 1989, v. 32, 423–426.**
Исследование методом УПКР конформации и равновесия между нейтральной и протонированной формами поли (2-винил пиридина), адсорбированного на Ag-электрод.
 Проведено сравнение обычных спектров КР водных растворов ме-2, 4-(2-пиридин) пентана (I) и поли (2-винилпиридина) (ПВП) и спектров КР этих соединений, адсорбированных на Ag-электрод. 1КР-спектров, SEPS. Обнаружены существенные различия в указанных спектрах в области 750–850 см^{-1} для соединений I. Наблюдаемые различия объяснены сдвигом равновесия между TG и TT изомерами I в сторону TG, при адсорбции его на Пв электрода, что фиксируется по измерению соотношения интенсивностей полос 748 и 784 см^{-1} . В случае ПВП установлено существование более широкого набора конформационного набора в адсорбированном полимере по сравнению с аналогичными результатами для I. В ПВП и протонированной формами в растворе и в адсорбированном состоянии. Установлено монотонное уменьшение доли протонированной формы по сравнению с этой величиной в растворе при увеличении катодного потенциала.

1397. Koglin E. / **SERS-spectroscopy of Biomolecules.** // 2nd Symp. Inorg. Biochem. and Mol. Biophys. Wroclaw-Karpacz, may-2 June, 1989. Wraclaw, 1989, 54–60.

Спектроскопия УПКР биомолекул.

Метод УПКР применен для исследования гуанина (I), адсорбированного в электрохимической ячейке из водного раствора (конц. $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ М) на Ag-Э при различных Пт Э. Спектры возбуждали линией 514,5 нм аргонового лазера и регистрировали на многоканальном фотоэлектронном спектрометре. Экспериментально продемонстрирована также возможность использования этого метода в комбинации с методом тонкослойной хроматографии для исследования биологических молекул. Адсорберы на хроматографических пластинках активировали Ag-золем. В качестве примера зарегистрирован спектр урацила и метилированной ДНК. В спектре наблюдали полосы, относящиеся к колебаниям 7-метилгуанина.

1398. Krasser W. / **Raman spectroscopy and surface chemistry.** // Chem. Brit. 1989, v25, №6, 618–622.

Спектроскопия КР и химия поверхности.

Статья сборного характера, посвященная использованию спектроскопии КР для исследования каталитических превращений на Пв. На ряде примеров показано, что в настоящее время удается получать хорошего качества спектры КР молекул, адсорбированных на Пв раздела между газ или парообразной фазой и твердым телом. Это позволяет исследовать все возможные химические реакции на КР с развитой Пв кроме того, эффект УПКР дает возможность изучать реакции на Пв металл. КТ с небольшой Пв. Особый интерес представляет исследование превращения биологических молекул (например, ДНК) в условиях естественного окружения. Подчеркнуты преимущества метода КР по сравнению с методом ИК-спектроскопии.

1399. Krause M., Klostermann K. / **SERS of 2,2'-bipyridine adsorbed at Cu-electrodes.** // 19th Eur. Cong. Mol. Spectrosc., Dresden Sept. 4-Sept. 8, 1989: Abstr. lect. and poster contrib. 1989, Dresden, 251.

УПКР 2,2'-бипиридина, адсорбированного на Cu-электродах.

УПКР 2,2'-дипиридина (Dipy) на Cu-Э в водном растворе KCl + x М Dipy ($x = 5 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-3}$) при Пт E = -0,35–0,55 В (насыщ. к.э.) после восстановления анодной пассивирующей Пл подобны спектрам нормального КР комплексов $[Cu Dipy_n Cl]_m$ ($n, m = 1, 2$). При $-0,55 \geq E \geq -1,2$ В в УПКР Dipy наблюдаются изменения, хотя цис-конформация молекулы сохраняется.

1400. Kromhout R.A., Linder B. / **Effect of van-der Waals interaction on Raman transitions III.** // Mol. Phys., 1989, v68, №2, 499–508.

Влияние Ван-дер-ваальсового взаимодействия на КР III.

Теоретически исследовано влияние вандерваальсового взаимодействия между молекулой, находящейся вблизи поверхности слегка проводящего диэлектрика, и слоем диэлектрика на эффективный тензор КР молекулы. Детально учтено отражение входящего и выходящего излучений поверхностью твердого тела. Показано, что влияние эффектов отражения на эффективный тензор КР пренебрежимо мало. Полученные результаты согласуются с выводами уже известных моделей, учитывающих влияние отражения на тензор КР адмолекул, и в то же время учитывают дисперсию взаимодействия, чего не было ранее.

1401. Kwon C.K., Kim K., Kim M.S., Lee Y.S. / **Raman spectroscopic study of 1,2-ethanedithiol adsorbed on silver surface.** // J. Mol. Struct., 1989, v. 197, P. 171–180.

Изучение спектров КР 1,2-этандитиола, адсорбированного на поверхности Ag.

Методом УПКР получены спектры 1,2-этандитиола (ЭДТ), ЭДТ-SDR и этандитиолатов Ag и свинца. Дана таблица частот полос обычного КР, УПКР и ИК-полос с отнесением их по типам колебаний. Обнаружено, что ЭДТ диссоциативно хемисорбируется на Ag с разрывом двух связей S–H. Отмечено, что ЭДТ в гош-конформации адсорбируется легче. Изучены спектры КР (1,2-этандитиола) (I) и его S-дейтеро пр-ного, адсорбированных из растворов (конц. $\sim 10^{-5} - 10^{-6}$ М) смесей метанол – вода состава 1:4 на Пв частиц коллоидального Ag (золя). Наблюдалось усиление линий КР при адсорбции. Сравнение со спектрами растворов I и спектрами $Ag_2(S_2C_2H_4)$ и $Pb(S_2C_2H_4)$ указывает на то, что имеет место диссоциативная адсорбция I на Ag, сопровождающаяся разрывом 2х связей S–H. При этом образуется 1,2 – этандитиолатный анион, связывающийся с Ag 2 атомами S. Отмечено отличие эффективности адсорбции для различных изомеров I. При повышении концентрации I в растворе более эффективно адсорбируется гош-изомер.

1402. Kwon M.Y., Lee B.W., Kim J.H., / **The ethanol effect on the SERS of water molecules.** // Chem. Phys. Lett., 1989, v. 162, № 3, P. 238–242.

Влияние этанола на УПКР молекулами воды.

Исследовано влияние добавления небольших количеств этанола в электролит на интенсивность полос О–Н колебаний молекул воды, адсорбированных на Пв Ag-электрода в электрохимической ячейке, и полос колебаний $\text{Ag}^0\text{--Cl}^-$. Обнаружено, что добавление этанола приводит к увеличению интенсивности полос в спектре. Аналогичное влияние обнаружено и для полос в спектре тяжелой воды. Исследование влияния потенциала электрода на спектры позволило предположить, что эффект может быть вызван разрушением водородных связей адсорбции и стабилизацией поверхностного комплекса $\text{Ag}^0\text{--Cl}^-$. Изучено влияние примеси этанола на спектры КР (λ 488,0 нм) молекул H_2O и D_2O , адсорбированных в электрохимической ячейке из смесей 0,71 (М) KCl + 0,1 этанол + 2,8 H_2O (D_2O) на Ag-Э при различных Пот Э. Показано, что добавление этанола к H_2O и D_2O приводит к увеличению интенсивности линий, относящихся к вал. кол. связей О–Н ($\sim 3500 \text{ см}^{-1}$) H_2O и О–D ($\sim 2565 \text{ см}^{-1}$) D_2O , а также к вал. кол. связей поверхностных комплексов $\text{Ag}^0\text{--Cl}^-$ ($\sim 240 \text{ см}^{-1}$). Линия самого этанола не усиливалась. Это указывает на то, что примесь этанола вызывает разрыв связей между молекулами H_2O (D_2O) и стабилизацию поверхностных комплексов с участием атомов Ag.

1403. Lee M.C., Huang C.R., Chang Y.S., Chao Y.F. / Double-resonance enhanced Raman scattering in laser-recrystallized amorphous silicon films. // *Phys. Rev. B.*, 1989, v. 40, № 15, P. 10420–10424.

Усиленное в результате двойного резонанса КР аморфной кремниевой пленкой, перекристаллизованной лазерным излучением.

Обнаружено, что в спектрах КР аморфной пленки Si после облучения лазерным импульсом (580 нм, 600 нс, $1,1 \text{ Дж/см}^2$) появляется полоса, соответствующая кристаллической, с интенсивностью, $\sim$ в 3 раза превышающей интенсивность в кристалле Si. Усиление имеет резкий максимум в области возбуждения спектров 457–477 нм. Электронная микроскопия показала, что в результате отжига образуется поликристаллическая пленка Si с микрокристаллами размером $\sim 0,01 \text{ мкм}$. Расчет по формулам Лоренца–Ми показал, что в такой системе возможны резонансы Ми как для возбуждающего, так и для рассеянного излучений, с чем, по мнению авторов, и связано наблюдаемое усиление.

1404. Lee T.G., Yeom H.W., Oh S.J., Kim K., Kim M.S. / Enhanced Raman scattering of silver benzenethiolate. // *Chem. Phys. Lett.*, 1989, v. 163, № 1, P. 98–104.

УПКР бензотиолата Ag.

Получены ИК-спектры поликристаллического бензотиолата Ag (I), а также спектры КР I при возбуждении лазерными линиями 488,0 и 514,5 нм. Изучены фотоэлектронные спектры I при возбуждении линией CaMg . Сопоставлены спектры КР I и молекул I, адсорбированных на частицах золя Ag. Обнаружено резкое увеличение интенсивности линий КР адсорбента при длительном (3–4 часа) лазерном облучении. С учетом данных сканирующей электронной микроскопии сделан вывод, что зарегистрированное УПКР поверхностью адсорбента после длительного облучения связано с формированием островковых пленок Ag на поверхности под действием лазерного пучка. Спектры УПКР бензотиолата Ag(I) в виде таблетки (Т) из осадка I наблюдается после продолжительного (3–4 часа) освещения Т лазерным светом (514,5 нм). Нанесение на облученную Т менее монослоя п-нитробензойной кислоты (II) обеспечивает получение УПКР II. В рентгеновских фотоэлектронных спектрах Т после облучения лазерном, а также рентгеновским излучением наблюдаются линии металлического Ag. С помощью сканирующего электронного микроскопа на Пв таких Т обнаружены Ag-частицы размером 100–140 нм. Сделан вывод, что УПКР I возникают на Пв Ag-частиц, образующихся при фотолизе I.

1405. Long D.A. / Origins of enhancement. // *Chem. Brit.*, 1989, v. 25, №6, 619.

Источники усиления.

Показано, что согласно современным представлениям о причинах усиления интенсивностей линий в спектрах КР (в $\sim 10^4\text{--}10^6$ раз) адсорбированных на Пв металлов молекул основной вклад в интенсивность линий КР вносят «электромагнитные» и «химические» механизмы усиления линий КР. Электромагнитный механизм обусловлен увеличением напряженности эл. поля вблизи Пв металла. Коэффициент усиления в этом случае в значительной мере зависит от морфологии металлической Пв (степени ее шероховатости). «Химический» механизм усиления определяется электронными взаимодействиями между адсорбированной молекулой и металлом. Отмечена различная зависимость интенсивности линий КР от частоты возбуждающей линии при «электромагнитном» и «химическом» механизме усиления.

1406. Lu T., Cotton T.M., Birke R.L., Lombardi J.R. / Raman and SERS of the three redox-form of 4,4'-bipyridine. // *Langmuir*, 1989, v. 5, №2, 406–414.

КР и УПКР трех редокс-форм 4,4'-бипиридина.

Методами нерезонансного и резонансного обычного и УПКР исследовано образование различных восстановленных форм 4,4'-бипиридина на Пв угольного и Ag-электродов в электрохимической ячейке в зависимости от потенциала электрода при разных рН электролита. Обнаружено, что в зависимости от величины потенциала возможно образование разных форм 4,4'-бипиридина, в том числе и радикала, адсорбция которых на поверхности Ag-электрода может осуществляться разными способами, зависящими от рН и типа анионов в электролите. Циклические вольтамперные кривые (ВАК) 10^{-3} М 4,4-бипиридина (I) на жидком Ag-Э и на стеклоуглеродном Э при рН 1,8 имеют пик почти обратимого одноэлектродного электровосстановителя (ЭВ) I при $E = -0,68$ В (насыщ.к.э.), а при $\text{pH} \geq 3,5$ – два пика ЭВ при $E = -0,77$ и $-0,98$ В. При $\text{pH} > 6$ наблюдается один пик ЭВ при E , зависящем от рН. С ростом концентрации I до 10^{-2} М ЭВ необратимо вследствие полимеризации восстановленного I. ВАК электрохимически разрыхленного Ag-Э при рН 6,4 имеют добавочный пик двухэлектронного ЭВ адсорбированного I при $E = -1,28$ В. Сопоставлены спектры КР тв. и растворенного I при рН=1,8 и 6,4 СО УПКР I на Ag-Э в 1 мМ I + 0,1 М KCl (рН 1,8–12) при $E = -0,2$ В и в 1 мМ I + 0,1 М KI (рН 6,4) при $E = -0,4$ В или в 0,1 М Na_2SO_4 (рН=1,8) при $E = -0,2$ В. УПКР I зависят от рН и природы аниона. Сделан вывод о наличии 3 форм Ад (Ag) I: с участием неподеленной пары электронов одного из N-атомов при рН > 6 (УПКР подобны спектрам КР I в растворе); с образованием ионной пары протонированного I (II) с прочно адсорбированным Cl-или I-ионом; с участием π -электронов II при «плоской» ориентации колец при рН=1,8 в сульфатных растворах. Интенсивность линий в УПКР в зависимости от E проходит через максимум только при возбуждении УПКР светом с длиной волны менее 600 нм, что связано с собственным поглощением I при многослойной адсорбции.

1407. Mamiche A.S., Dignam M.J. / **Surface phonon induced Raman scattering: A new mechanism for intense inelastic scattering.** // J. Chem. Phys. 1989, v. 90, №7, 3861–3874.

Индукцированное поверхностными фононами КР. Новый механизм интенсивного неупругого рассеяния.

Теоретически рассмотрен вопрос о КР тонкослойного молекулярного покрытия, нанесенного на изотопную металлическую сферу. Показано, что поверхн. фононы покрытия индуцируют поверхностные плазмоны металлической сферы, что приводит к модуляции ее поляризуемости. Оценена интенсивность КР, индуцированных связанными поверхностными модами покрытия из молекул Со, нанесенного на сферические частицы Ag. Произведено сравнение с интенсивностью УПКР. Отмечена более высокая интенсивность индуцированного поверхн. фононами КР. Предложена теория, описывающая КР света сферической металлической частицей, покрытой молекулярной пленкой. Предложенная модель предсказывает резкое увеличение интенсивности КР пленкой молекул за счет взаимодействия поверхностных фоновых мод пленки с поверхностными плазмонами частиц металла, модулирующего их поляризуемость. Показано, что наибольшее усиление должны испытывать дипольно-активные колебания молекул. Проведено численное сравнение интенсивностей КР слоя Со на частице Ag по предложенной модели и по механизму УПКР. Утверждается, что в рамках новой модели получают объяснение некоторые ранее непонятные эффекты.

1408. Masson M., Yahiaoui B., Harreand M. / **Etude des interfaces liquide-solide par spectrometrie Raman polarisee. Cas des molecules a longue chaine hydrocarbonee.** // Acad. Sci. ser.2., 1989, v. 308, № 19, P. 1681–1684.

Изучение границы раздела жидкость-твердое тело методом спектроскопии поляризационного КР. Случай молекул с длинными углеводородными цепями.

Получены поляризационные спектры КР ($2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) жидких капель 3-х углеводородов с длинными цепями на твердой Ag-подложке, при возбуждении капель поверхностными плазмонами металлической подложки. Сопоставлены спектры КР в каплях и в объеме жидкого изотропного образца. Предположено, что зарегистрированные различия формы полос КР валентных колебаний группы С-Н в спектрах этих соединений в капле и объеме связаны с ориентацией молекул на твердой подложке, причем эффективность ориентации зависит от типа подложки и строения молекул жидкой капли.

1409. Matejka P., Baumruk V., Vicrova B. / **SERS and SERRS spectra of acridine yellow dye adsorbed on Ag colloid.** // 19th Eur. Cong. Mol. Spectrosc., Dresden, Sept., 4-Sept. 8, 1989: Abstr. lect. and poster contrib., 1989, Dresden, 247 p. **Обычные и резонансные спектры УПКР красителя акридинового желтого на коллоидном Ag.**

Получены спектры обычного и УПКР при возбуждении соответственно 514,5 и 457,9 нм красителя акридинового желтого (гидрохлорид 2,7-диметил-3,6-диаминоакридина), адсорбированного на коллоидном Ag в присутствии HCl. Результаты сопоставлены с ИК-спектрами.

1410. Matsushima T., Onai Y., Kasatani K., Kawasaki M., Sato H. / **Resonance Raman spectra of Br₂ adsorbed on low-temperature solid surface. Excitation profile extending to the region above the dissociation limit in the gas phase.** / *Chem. Phys. Lett.*, 1989, v. 157, № 1–2, P. 55–59.

Спектры РКР Br₂, адсорбированного на низкотемпературных поверхностях твердого тела.

Метод РКР использован для исследования состава и структуры тонких пленок Br₂ (< 200 нм). На поверхности ряда металлов и Si (100) в зависимости от температуры (77–200 К) и лазерного облучения. Показано, что в пленке сосуществуют как адсорбированная, так и кристаллическая фазы Br₂ соотношение между которыми меняется в пользу адсорбированной при нагреве и освещении. Предположено, что имеет место переход молекул Br₂ из одного состояния в другое. Спектры возбуждения КР (10000–22000 см⁻¹) показывают, что порог диссоциации адсорбированных молекул превышает соответствующий порог в газовой фазе (19578 см⁻¹). Совокупность данных позволяет говорить о слабой хемисорбции Br₂ на Пв.

1411. Matsuta H., Hirokawa K. / **SERS observation of the adsorption behavior of O₂, H₂O and SO₂ on silver powder surfaces at nearly real environmental conditions.** // *Appl. Spectrosc.*, 1989, v. 43, № 2, P. 239–245.

Исследование адсорбционных свойств O₂, H₂O и SO₂ на поверхностях Ag-порошка в условиях, близких к реальному окружению, методом УПКР.

Исследованы адсорбционные свойства O₂, H₂O и SO₂ на поверхности Ag-порошка (диаметр частиц 1–10 мкм) в зависимости от параметров окружающей газовой среды методом УПКР. Обнаружены полосы, характерные для атмосферного кислорода, O₂, SO₃²⁻, SO₄²⁻ и Ag₂O. Обнаружено, что для наблюдения спектров SO₃²⁻ и SO₄²⁻ необходимо наличие в окружении H₂O (10³ Па) или O₂ (10⁴–10⁵ Па), а O₂⁻ был обнаружен лишь при добавлении кислорода 10⁵ Па. Отмечено, что вакуумирование до 1,3 · 10⁻⁵ Па приводило к исчезновению всех полос, за исключением принадлежащих Ag₂O.

1412. Matter G., Qugliano L.G., Pagannone M. / **SERS on silver surface activated by a simple chemical treatment.** // *Europhys. Lett.*, 1989, v. 10, № 4, P. 373–378.

УПКР на поверхности Ag, активированное простой химической обработкой.

Предложен простой метод получения активных в КР Ag-Пв. Он состоит в химической обработке Пв Ag смесью состава 1:1 H₂O (35%) и NH₄OH (30%). В качестве примера изучены спектры КР ионов Cl⁻, Br⁻ и J⁻, адсорбированных из водных растворов (конц. ~0,05 М) KCl, KBr, KJ на таких Пв Ag. В спектрах наблюдали линии, относящиеся к вал. кол. связей Ag-Cl⁻, Ag-Br⁻, Ag-J⁻. Кроме того, обработанные таким способом пластинки Ag можно использовать в качестве Э в электрохимической ячейке. Зарегистрирован спектр пиридина, адсорбированного из водного раствора (конц. 0,25М), содержащего 0,5М KCl; в электрохимической ячейке на Ag-Э при различных его Пт.

Получены спектры УПКР (50–1250 см⁻¹) ионов Cl⁻, Br⁻ и J⁻ и молекул пиридина, адсорбированных их растворов электролита на Ag-подложках, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Исследовано влияние химического травления на интенсивность линий КР адсорбента. Обсуждены зависимости интенсивности линий КР адсорбента от потенциала подложки. Установлено, что химическое травление, определяющее морфологию поверхности адсорбента, в заключительной мере изменяет эффективность центров адсорбции Ag-подложки, причем процедура травления подобна модификации поверхности адсорбента в цикле окисления -восстановления в растворе электролита.

1413. McConnell A.A., Nimmo J.A., Smith W.E. / **SERRSp of sulphonated copper phthalocyanine at a silver electrode.** // *J. Raman Spectr.*, 1989, v. 20, № 6, P. 375–380.

Спектроскопия УПКР сульфата фталоцианина кобальта на Ag-электроде.

Методом УПКР спектроскопии изучена адсорбция дисульфотфалоцианина кобальта (PcCo) на Ag-Э из 0,05М водного раствора H₂SO₄. На основании полученных спектров обсуждается ориентация молекулы PcCo на Пв Э при различных Пв в интервале 0,6–0,6В (относительно насыщ.к.э.). Изучены спектры РКР (400–1600 см⁻¹) молекул сульфонируемого Cu-фталоцианина, адсорбированных на Ag-Э, при возбуждении набором лазерных линий в диапазоне 488–698 нм при различных потенциалах электрода в интервале от -0,6 до 0,6В. Установлено, что усиление КР поверхностью адсорбента зависит от ориентации молекул на подложке, причем ориентация молекул адсорбента определяется потенциалом электрода. Показано, что максимальная интенсивность КР возникает при потенциале, равном -0,2В, и соответствует связи молекул с подложкой посредством групп SO₃⁻.

1414. Mrozek I., Otto A. / **SERS-a long-range effect?** // *Appl. Phys. A.*, 1989, v. 49, № 4, P. 389–391.

УПКР-дальнодействующий эффект?

Проведено экспериментальное исследование зависимости коэффициента усиления интенсивности КР молекулами п-нитробензойной кислоты и бензола от расстояния между молекулами и Пв подложки-рифленной Пв CaF_2 , покрытой тонким слоем Ag. Молекулы от подложки отделены слоем циклогексана разной толщины. Показано, что имеет место, ярко выраженное КР первым слоем адмолекул, что свидетельствует о короткодействующем характере усиления. Авторы дискутируют с работой Мюррея (см. J. Chem. Phys. – 1982–76–с 1290), где из аналогичных измерений сделан вывод о дальнедействующем характере усиления. Обсуждаются возможные причины различий в результатах экспериментов.

1415. Neto N., Nocentini M., Muniz M.M., Simone R. / **SERS of benzo[c]cinnoline.** // 19th Eur. Congr. Mol. spectrosc Drezden, Sept 4-sept 8., abstr. lect. and poster contrib. Drezden, 1989, 193 p.

УПКР бензоцицинолина.

1416. Notholt J., Ludwig P.K. / **On the assignment of the central line cm^{-1} in the SERS spectrum of aqueous pyridine solution.** // Chem. Phys. Lett. 1989, v. 154, № 2, P. 101–103.

Об отнесении центральной линии 1025 cm^{-1} в спектре УПКР водных растворов пиридина.

Сопоставлены УПКР пиридина (I) на Ag-Э в 0,05M I + 0,1M KCl или KBr в слабых (рН 4,5) и нейтральных растворах в H_2O и D_2O . При $\text{Pt} = 0,0\text{В}$ (насыщ. к. э.) в УПКР I в обоих растворах при рН 4,5 имеется линия около 1025 cm^{-1} , интенсивность которой падает при сдвиге E до $-0,6\text{В}$. В нейтральных растворах интенсивность этой линии растет при замене KCl при E = 0,0В на KBr при E = $-0,2\text{В}$, тогда как интенсивности других линий кольца (1008 и 1037 cm^{-1}) падает. Во всех случаях переход от H_2O к D_2O ведет к падению частоты этой линии на $1-2 \text{ cm}^{-1}$. Сделан вывод, что линия $\sim 1025 \text{ cm}^{-1}$ обусловлена протонированием адсорбированного I.

1417. Otto A. / **The electronic contribution of SERS. The present experimental status.** // Pap. 6th Int. Conf. Surface and Colloid. Sci., Hakone, 5–10 June, 1988. Colloids and Surfaces, 1989, v. 38, № 1–3, P. 27–38.

Электронный вклад в УПКР. Современное состояние эксперимента.

Статья обзорного характера, посвященная анализу экспериментальных данных по исследованию механизма УПКР молекул, адсорбированных на напыленных в сверхвысоком вакууме при низких температурах островковых Пв Ag. Показано, что основной вклад в интенсивность линий КР вносят классический электромагнитный механизм и «химический» механизм, обусловленный взаимодействием адсорбированного соединения с Ag. Кроме того, существенным является неупругое рассеяние промежуточных «горячих» электронов Ag на колебаниях адсорбера. Намечены пути дальнейшего экспериментального вклада в интенсивность линий КР.

1418. Otto A., Bornemann T., Erturk V., Mrozek I., Pettenkofer C. / **Model of electronically enhanced Raman scattering from adsorbates on cold-deposited silver.** // Surface Sci., 1989, v. 210, № 3, P. 363–366.

Модель электронно-усиленного КР адсорбентами на холодно-осажденном Ag.

Развита модель переноса заряда применительно к объяснению эффекта УПКР адсорбентами на Ag-поверхностях. Рассмотрена последовательность некогерентных актов, приводящая к увеличению сечения КР адсорбентами на УПКР-активных поверхностях на 14 порядков: фото-генерация горячих электронов (ГЭ) на шероховатой Пв \ распространение ГЭ \ упругое рассеяние ГЭ на колебаниях адсорберов \ распространение ГЭ \ аннигиляция ГЭ с испусканием стоксовых фотонов на шероховатой Пв. С точки зрения этой модели обсуждаются особенности УПКР ряда простых молекул на холодно-осажденных пленках Ag.

1419. Pelous J., Sauvajol J.L., Woignier T., Vacher R. / **The densification of mass-fractal aerogels to fused silica: a Raman study of vibrational evolution.** // Physica A., 1989, v. 157, № 1, P. 625–629.

Увеличение плотности масс-фрактальных аэрогелей до кварцевого стекла: изучение колебательной эволюции методом УПКР.

Исследованы спектры КР ($10-100 \text{ cm}^{-1}$) образцов масс-фрактальных аэрогелей кварцевого стекла при возбуждении лазерными линиями 488,0 и 514,5 нм. Идентифицирована широкая полоса КР харак. колебания, чувствительного к среднему размеру частиц этих аэрогелей. Обнаружено, что увеличение плотности образца и увеличение частиц сопровождаются H_4 - смещением полосы характерич. колебания аэрогелей, причем исчезновение этой полосы с ростом плотности образца коррелирует с образованием непрерывной сетки кварцевого стекла из исходных аэрогелей.

1420. Pemberton J.E., Sobocinski R.L. / **SERS in alcohol electrochemical systems.** // 197th ACS Nat. Meet., Dallas, Tex., Apr. 9–14, 1989. Abstr. Pap. Washington D.C., 1989, 275 p.

УПКР в спиртовых электрохимических системах.

Получены УПКР Ag-Э в спиртовых растворах. С помощью сканирующего электронного микроскопа сопоставлена морфология Пв Ag, активированного в сл. и водных растворах. Вид УПКР зависит от Пт Э из-за специфической адсорбции ионов и изменения ориентации молекул красителя на Пв УПКР получены также в водно-спиртовых смесях.

1421. Polubotko A.M. / *About the SERS phenomenon I. The cross-section in adiabatic perturbation theory.* // *Phys. status solidi. B.*, 1989, v. 156, № 2, P. 677–686.

Относительно явления УПКР I. Поперечное сечение в рамках адиабатической теории возмущений.

Строится теория ГУПКР света молекулами, адсорбированными на Пв металлов. В I ч. работы детально рассмотрено взаимодействие света с молекулами. В рамках адиабатической теории возмущений с помощью концепции деформационного потенциала получен явный вид волн. функций в первом порядке теории возмущений. Получено выражение сечения КР света с учетом дипольного и квадрупольного взаимодействия света с молекулой.

1422. Qi Z., Wu G. / *Temperature dependent surface enhanced Raman spectroscopy of pyridine in AgBr sol.* // *Spectrochim. Acta.* 1989, v. 45, № 7, P. 711–714.

Температурная зависимость спектроскопии КР пиридина в золе AgBr.

Изучена зависимость интенсивности полос в спектрах УПКР молекул пиридина (I), адсорбированных на частицах золя AgBr, от температуры в диапазоне 30–81 °С при возбуждении КР лазерной линией 514,5 нм. Установлено, что уменьшение интенсивности большинства полос в спектре УПКР I с ростом температуры, которое связано с увеличением среднего расстояния между молекулами адсорбера и подложкой. Обнаружено, что при повышенных температурах возможна адсорбция I в аксиальном и экваториальном положениях на поверхности адсорбента, причем разность энергии адсорбции в этих положениях составляла 20 ккал\моль. Рассмотрена зависимость от температуры химической структуры адсорберов на частицах золя и электродов из благородных металлов. При температурах T = 30–81 °С измерены спектры КР (λ 514,5 нм) пиридина (I), адсорбированного из водного раствора на частицах золя AgBr. Наблюдали усиление линий КР I при Ад. С повышением T происходило уменьшение интенсивностей большинства линий за исключением линий при ~ 1231 и 1390 см^{-1} . Это обусловлено увеличением расстояний между адсорбированными молекулами I и Пв частиц золя. В спектрах проявлялись колебания аксиальных и экваториальных изомеров I (~ 999 и $\sim 1017\text{ см}^{-1}$, соответственно). По температурной зависимости относит. интенсивностей этих линий разность энергий ΔE изомеров оценена в 20 ккал\моль, что превышает значение ΔE для растворов. Это различие определяется, по-видимому, влиянием адсорбции.

1423. Qi J., Wu G. / *The surface enhanced Raman study of alkaline phosphatase and its enzymatic action on adenosine-5'-monophosphate.* // *Spectrochim. Acta.* 1989, v. 45, № 2, P. 243–247.

Изучение щелочной фосфатазы и ее ферментного действия на аденозин-5'-монофосфат методом УПКР.

Получены спектры УПКР ($130\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) щелочной фосфатазы (E. Coli) и ее ферментного комплекса с аденин-5'-монофосфатом, адсорбированных из водного раствора электролита на поверхности Ag-электродов, при возбуждении лазерной линией 488,0 нм. Проведен колебательный анализ спектров адсорбера (A). Обнаружено, что для электролита с $\text{pH} \geq 4,0$ наиболее интенсивны линии КР колебаний групп амида I и амида III, причем интенсивность этих линий зависела от величины pH и поверхностного потенциала адсорбента. Отмечено, что при $\text{pH} = 2,0$ линии КР A характеризуют продукты диссоциации исходных комплексов. Обсуждены возможные равновесные структуры исходного A и продукта его ферментации.

Получены спектры УПКР щелочной фосфатазы E. Coli при различных pH и в комплексе с АМР при $\text{pH} \geq 4,0$ спектр фермента указывает на преобладание «альфа»-спиральной конформации, при $\text{pH} 2,0$ наблюдаются изменения спектра УПКР, связанные с диссоциацией се димера фермента. В комплексе с АМР отмечается исчезновение полосы 1012 см^{-1} , связанной с растяжением Р–О–С связи. Именно эта связь гидролизует фосфатазой. После окончания ферм. акта исчезают полосы 240 и 955 см^{-1} , что указывает на отщепление и уход в раствор фосфата.

УПКР щелочной фосфатазы (I) на Ag-Э, подвергнутом предварительному электрохимическому рыхлению в 0,1М KCl, получены при концентрации I 30 мкг/мл в буферных растворах с pH 2; 4; 7; и 8,1. УПКР I содержит при pH 4–8,1 линии III при 1361 см^{-1} и амида I при 1594 см^{-1} , интенсивность которых растет при изменении Пт от $-0,8\text{В}$ (насыщ.к.э.) до $-0,2\text{В}$. При pH 2 в УПКР I появляются хорошо разрешенные линии боковых групп I. Сделан вывод, что I диссоциируется на 2 остатка. УПКР аденозин-5'- монофосфана (II) при pH 8,0 содержит сильные линии $\text{HPO}_4^- \text{--Ag}$ при 240 см^{-1} и кольца при 733 см^{-1} , что указывает на вертикальное расположение

кольца аденила (КА) относительно Пв. Сделан вывод, что II адсорбирован с участием атома N₇ и NH₂- группы. Добавление I к раствору II сдвигает линии NH₂- группы с 1108 и 1673 до 1094 и 1695 см⁻¹. Сделан вывод, что I изменяет ориентацию КР II, а также ослабляет связь Р–О–С, образуя комплекс с II.

1424. Renao G., Yaping L., Yongzhang L. / **The SERS of pyridine adsorbed on silver electrode surface in nonaqueous media.** // Гуансюэ сюэбао=Acta opt. Sin., 1989, v. 9, № 11, P. 1041–1046.

УПКР пиридином, адсорбированным на поверхности Ag-электрода в неводной среде.

Изучено УПКР пиридином, адсорбированным на поверхности Ag-электрода в электролите 0,1М LiCl\метанол. Получены спектры УПКР при двух разных способах окислительно-восстановительной обработки поверхности, а также исследована зависимость спектра от потенциала электрода. Проведено сравнение спектров УПКР пиридина в электролитах на основе метанола и воды. Обнаружено, что они имеют разную зависимость от потенциала, кроме того, усиление в метаноле в несколько раз слабее, чем в воде.

1425. Rencai M., Yician H., Pengxiang Z. / **Charge transfer and its enhancement for Raman signal in Ag-molecule system.** // Гуансюэ Сюэбао=Acta Opt. Sin 1989, v. 9, № 9, P. 792–796

Перенос заряда и обусловленное им усиление сигнала КР в системе Ag-молекула.

Получены спектры УПКР фуксина основного и индола, адсорбированных на частицах Ag в гидрозоле, при возбуждении излучением 514,5 нм. Сравнение спектров поглощения системы золь + краситель и красителя на Ag-зеркале показано наличие новой полосы поглощения, которую авторы приписали комплексу переноса заряда Ag-молекула. Это дало основания предположить, что существенный вклад в усиление спектров КР адмолекул связан с возникновением комплекса. Сделаны оценки этого вклада и обсужден механизм этого эффекта.

1426. Robertson W.M., Grimsditch M., Moretti A.L., Kaufman R.G., Hulse G.R., Fullerton E., Schuller I.K. / **Brillouin scattering from corrugated films: surface-plasmon mediated enhancement and relaxed wave-vector conservation.** // Phys. Rev. B., 1989, v. 40, № 6, P. 4153–4156.

Рассеяние Бриллюэна от рифленных Ag-пленок. Усиление, обусловленное поверхностными плазмонами, и ослабление сохранения волнового вектора.

Сообщается об исследованиях рассеяния Бриллюэна на термич. поверхн. акустич. фонах в слое Ag, покрывающем поверхность голографических решеток с разной амплитудой. Обнаружено, что при углах падения света на решетку, обуславливающих возбуждение поверхностных плазмонов (ПП) а слое Ag, наблюдается увеличение интенсивности рассеяния (до 26 раз), зависящее от амплитуды решетки. В этих условиях наблюдаются такие нарушения закона сохранения волн. вектора в процессе рассеяния, что приводит к сдвигу частоты рассеянного света. Сдвиг частоты является, таким образом, проявлением участия ПП в процессе рассеяния.

1427. Rospendowski B.N., Farrens D.L., Cotton T.M., Song P.S. / **SERRS as a probe of the structural differences between the P(R) and (FR) form of phytochrome.** // FEBS lett., 1989, v. 258, № 1, P. 1–4.

УПКР как зонд на структурные различия между P(R) и P(FR) формах фитохрома.

После адсорбирования фитохрома овса (avena sativa) на частицах коллоидного Ag получены спектры УПКР пигмента. Выявлено значительное различие этих спектров для биологически неактивной P(R) и биологически активной P(FR) форм фитохрома. Низкотемпературные спектры (77 К), полученные для одной и той же формы фитохрома возбуждаемой при 406,7 нм, значительно отличались от таковых, если возбуждение велось при 413,1 нм. Значительные различия в спектрах при небольшом (7 нм) изменении длины волны возбуждающего света свидетельствует о сложной природе электр. структур у P(R) и P(FR). Различия относительных интенсивностей спектров КР для 2 форм фитохрома объясняют структурными перестройками в молекуле фитохрома, которые регулируются белком. Считают, что для природного, нативного фитохрома конформация его хромофора сохраняется при фото-трансформации P(R) → P(FR). В то же время, исходя из данных КР, заключают, что фото-изомеризация P(R) → P(FR) сопровождается незначительным изгибом спирального участка на поверхностном хромофоре P(FR), что приводит к различию спектральных характеристик обеих форм фитохрома.

1428. Rubim J.C., Kannen G., Schummacher D., Dunnwald J., Otto A. / **Raman spectra of silver coated graphite and glassy carbon alectrodes.** // Appl. Surface Sci., 1989, v. 37, № 2, P. 233–243.

Спектры КР электродов графита и стеклообразного углерода, покрытых Ag.

Получены спектры КР монокристалла графита и стеклообразного углерода, покрытого в электрохимической ячейке с островковой структурой. В спектре монокристалла наблюдалась полоса 1582 см⁻¹, усиливающаяся с ростом толщины покрытия не более чем в 1,5 раза. Кроме того, в спектре постепенно появлялась полоса 970 см⁻¹ неизвестной

природы, и возрастал фон. В спектре стекла наблюдалось больше полос, и их усиление не превышало 15 раз. Найдено, что классическое электромагнитное усиление спектра КР не проявляется в условиях эксперимента из-за подавления оптического плазмона сильным поглощением в графитовых образцах. Наблюдавшееся небольшое усиление спектра объяснено в рамках недавно предложенной авторами теории, предполагающей механизм электронного усиления за счет электрон-фононной связи в местах разупорядоченного Ag. В этом случае усиление зависит от шероховатости образца, а форма усиленного спектра определяется плотностью фононных состояний. Обсуждается усиление полосы 1616 см^{-1} , появляющейся при добавлении KSCN в раствор электрохимической ячейки.

1429. Rubim J.C., Dunnwald J. / **Enhanced Raman scattering from passive films on silver-coated iron electrodes.** // *Electroanal. Chem.*, 1989, v. 258, № 2, P. 327–344.

УПКР пассивирующими пленками на железных электродах, покрытых Ag.

Fe анодно пассивировали в $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ в боратном буферном растворе (pH 8,4) или в буферном карбонатно-бикарбонатном растворе (pH 8,9), после чего электроосаждением наносили на него Пл Ag. До и после нанесения Ag снимали (in situ) спектры КР. Покрытие Fe Ag приводит к усилению спектра КР. Анализ спектра показал, что на пассивирующей Пл находится $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Кроме того, обнаруживаются $\sigma\text{-FeOOH}$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а на Fe, запассивированном в карбонатном растворе, также карбонат Fe (2+). Методами циклической вольтамперометрии и сканирующей электронной микроскопии показано, что Пл Ag в исследуемых условиях не были сплошными.

1430. Sanher C.S., Garcia R.J.V. / **SERS of 1.5-dimethyl cytosine on silver colloid.** // *19th Eur. Congr. Mol. spectrosc. Drezden, Sept 4-sept 8., abstr. lect. and poster contrib. Drezden, 1989, 136 p.*

УПКР 1.5-диметилцитозина на коллоидном Ag.

1431. Seidov Y.M., Suleimanov A.M. / **On theory of Raman scattering by surface collective excitations in singlet-triplet ferromagnets.** // *Phys. Status solidi B.* 1989, 153, № 2, k 203–k 208.

К теории КР поверхностными коллективными возбуждениями в синглет-триплетных ферромагнетиках.

Получено выражение для сечения КР коллективными возбуждениями в полу-бесконечных синглет-триплетных ферромагнетиках на примере кристаллов, имеющих простую кубическую структуру, таких как TbN, TmN, HoP. В качестве основного механизма одно-магнонного рассеяния рассматривался спин-орбитальный механизм. Проведено сравнение с сечением КР для поверхностных коллективных возбуждений в обычных ферромагнетиках.

1432. Seifert F., Leuthauser J., Fassler D. / **Surface enhanced raman spectroscopy of polymethine dyes on silver sols.** // *th Eur. Congr. Mol. spectrosc Drezden, Sept 4-sept 8., abstr. lect. and poster contrib. Drezden, 1989, 252 p.*

УПКР полиметиновых красителей на Ag золях.

Изучены спектры УПКР на Ag-золях полиметиновых красителей, включая тиа-, окса- и имидаполиметины. Обнаружено сильное влияние природы заместителей на эффективность усиления КР.

1433. Shindo H. / **Raman spectra of acrylonitrile adsorbed on a silver electrode.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1989, v. 159, № 1, P. 85–88.

Спектры КР акрилонитрила, адсорбированного на Ag-электроде.

Изучены спектры КР ($2000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) молекул, адсорбированных на поверхности Ag-электрода, при потенциале адсорбента от $-0,7$ до $1,4\text{В}$ и возбуждении КР лазерной линией $514,5\text{ нм}$. При сопоставлении спектров КР данного адсорбента на различных подложках идентифицированы 2 линии КР валентных колебаний групп $\text{C} \equiv \text{N}$ молекул адсорбента. Предположено, что линии КР ~ 2100 и 2244 см^{-1} соответствуют колебаниям π и σ -форм адсорбента, причем частота колебания π -адсорбента зависела от потенциала поверхности электрода. Определены частоты валентных и деформационных колебаний групп $-\text{CH}_2-$ в σ -форме адсорбента. Изучены спектры КР ($\lambda 514,5\text{ нм}$) акрилонитрила (I), адсорбированного в электрохимической ячейке из водного раствора (конц. $\sim 0,005\text{ моль/л}$), содержащего KCl. В спектрах в области вал. кол. связей $\text{C} = \text{N}$ наблюдали 2 линии с частотами ~ 2100 и $\sim 2244\text{ см}^{-1}$. Положение 1-й линии зависело от Пь Э, а для 2-й линии такая зависимость отсутствовала. Это позволило приписать 1-ю линию π -связанному и 2-ю σ -связанному I. Σ -связанные молекулы I характеризуются также линиями $\sim 1444, 2872$ и 2930 см^{-1} , относящимися, соответственно, к деф. кол. и вал. кол. группы CH_2 .

1434. Siperko L.M. / **SERS of $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ etched polyethylen films.** // *Appl. Spectrosc.*, 1989, v. 43, № 2, P. 226–229.

Спектроскопия УПКР полиэтиленовых пленок, протравленных $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$.

При исследовании соединений, образующихся на поверхности и в объеме полиэтиленовой пленки при протравливании ее раствором $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, использован метод УПКР. Сравнивались спектры УПКР протравленной и исходной пленок, на поверхности которых в вакууме нанесены островковые пленки Ag, а также спектры обычного

КР. Обнаружено, что собственные линии пленки не усиливаются при нанесении Ag, а избирательно усиливаются спектры КР химических соединений, образовавшихся на поверхности. Показано, что содержание соединений в объеме и на поверхности различно, так CuO обнаружен на поверхности и в объеме, тогда как соединения серы только в приповерхностной области.

1435. Soper S.A., Kuwana T. / **Matrix-isolated. Surface enhanced raman spectroscopy (SERS): the role of supporting Matrix.** // *Appl. Spectrosc.* 1989, v. 43, № 7, P. 1180–1187.

Спектроскопия УПКР в условиях матричной изоляции: роль подложки.

Получены спектры УПКР парарозанилина, адсорбированного на частицах Ag-гидрозоля при осаждении последнего на тонкослойные хроматографические пластинки. Описаны схемы комплекса аппаратуры для дистанционных измерений, способы получения гидрозолей и приведены их спектры поглощения. Исследовано влияние подложки на величину и стабильность сигналов УПКР. Показано, что подложка стабилизирует во времени сигнал УПКР по сравнению с гидрозолем, что представляет практический интерес для качественного и количественного анализа примесей. Предел обнаружения красителя при осаждении на подложку из окиси алюминия составил 108 ФМ.

Изучены спектры КР (λ 514,5 нм) парарозанилина (I), адсорбированного из водных растворов, содержащих KCl на Пв частиц гидрозолей Ag, нанесенных на пластины для ТСХ различного типа. При возбуждении спектров и сборе рассеянного излучения использовали волоконную оптику. Наблюдали УПКР I при Ад. Причем коэффициент усиления зависел от типа пластин. Усиление, в отличие от растворов, сохранялось в течение длительного времени. Показано, что метод УПКР в этом случае позволяет регистрировать спектры от образцов, содержащих ~33 пг I.

1436. Sun K., Wan C., Xu G. / **Surface enhanced raman spectra of carbonate, hydrocarbonate and substituted acetic acids on silver hydrosols.** // *Spectrochim. Acta. A.* 1989, v. 45, № 10, P. 1029–1032.

Спектры УПКР карбоната, гидрокарбоната и замещенных уксусных кислот на Ag гидрозолях.

Получены спектры УПКР ($100\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) карбонатных и гидрокарбонатных групп, а также некоторых замещенных уксусных кислот, адсорбированных на поверхности Ag-гидрозолей при возбуждении лазерной линией 514,5 НМ. При сопоставлении спектров КР адсорбированных и исходных молекул установлено наибольшее увеличение интенсивности линии КР колебаний карбонатных групп типа симметрии E' в спектрах адсорбента. Предположено, что плоские анионы CO_3^{2-} ориентированы ортогонально к поверхности адсорбента. Сделан вывод, что первоначально молекулы кислот образуют связи с подложкой посредством карбоксильных групп с последующей стабилизацией бидентатных мостиковых связей. Изучены спектры КР (λ 514,5 нм) Na_2CO_3 (I), NaHCO_3 (II), CH_3COOH (III), HOCH_2COOH (IV), FCH_2COOH (V) и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ (VII) и ClVH_2COOH (VI), адсорбированных из водных растворов (конц. $\sim 10^{-2}\text{--}10^{-3}\text{ М}$) на коллоидальных частицах Ag гидрозолей. При Ад I наблюдали сдвиг линий ~ 1430 , 1068 и 705 см^{-1} (соотв. до ~ 1515 , 1058 и 700 см^{-1}) относящихся к колебаниям ионов CO_3^{2-} . Преимущественное усиление интенсивности линий, относящихся к колебаниям типа E' (~ 1515 и $\sim 700\text{ см}^{-1}$) указывает на то, что ионы CO_3^{2-} связываются с Ag одним атомом О. Об этом свидетельствует также появление в спектре линии вал.ко. связи Ag-O $\sim 290\text{ см}^{-1}$. При Ад II в спектрах появляются также линии ~ 620 и $\sim 925\text{ см}^{-1}$. Ад III–VII приводила к усилению линий $\sim 1630\text{ см}^{-1}$, относящихся к вал. кол. связанных с Ag COO-групп. Со временем в спектрах появлялась линия $\sim \text{ССО-групп}$ бидентатных мостиковых комплексов.

1437. Takahashi M., Geto M., Ito M. / **Electroreduction of phenazine studies by SERS.** // *Electroanal. Chem.*, 1989, v. 261, № 1, P. 177–188.

Изучение электровосстановления феназина с помощью УПКР.

С помощью усиленного на Ag-Э в водных метанольных или кислых растворах изучено электро-восстановление (ЭВ) феназина (I). Промежуточными продуктами ЭВ I являются семихинон-радикалы I, а также протонированные катион-радикалы. Наблюдается обертонов в УПКР и комбин. тонов радикалов. Конечным продуктом ЭВ I является 5,10-дигидрофеназин, для которого наблюдается как УКР, так и обычное КР.

1438. Takenaka T., Umemura J., Nakagawa T. / **SERRS of cetyl orange LB monolayers.** // *Bull. Inst. Chtv. Res. Kyoto Univ.*, 1989, v. 66, № 5, P. 590–597.

УПКР от монослоев Ленгмюра-Блоджетт цетилоранжа.

Исследована зависимость спектров КР Пл Ленгмюра-Блоджетт цетилоранжа (I) на кремниевых подложках от толщины напыленных сверху в вакууме $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ ТОН тонких (толщиной D $\sim 2\text{--}20$ нм) Пл Ag. Изучены такие электронные спектры поглощения (обл. 200–800 нм) приготовленных таким образом образцов. Наблюдали усиление интенсивности линий КР I при нанесении слоя Ag. Наибольшее усиление имело место при $d = 7$ нм, когда

реализуется наиболее плотная упаковка островков в ПЛ Ag. Вид спектра I при этом не изменялся, что указывает на определяющую роль электромагнитного усиления линий КР I. Это подтверждается также экспоненциальной зависимостью интенсивности линий КР I от удаления ПЛ I от Пв Ag, которое достигалось за счет предварительного нанесения на Пв островковой ПЛ Ag, сформированной на Si-подложке, ПЛ стеарата Cd различной толщины. Результаты исследования контуров возбуждения линий КР ~ 1142 и ~ 1418 см^{-1} свидетельствуют о заметном предрезонансном усилении линий КР I. Получены спектры УПКР пленок цетилоранжа (I), приготовленных по методу Ленгюра-Блоджетт и покрытых слоем Ag с толщиной 20 нм, при возбуждении КР излучениями Ar^+ и Kr^+ лазеров. Исследована зависимость интенсивности КР I от расстояния между слоем I и пленкой Ag, задаваемого числом слоев стеарата Cd между ними. Построены профили возбуждения линий КР адсорбера. Обсуждены корреляции между интенсивностью КР и толщиной пленки Ag. Предположено, что интенсивность КР адсорбера зависела от электромагнитных взаимодействий между слоем I и островковыми пленками Ag.

- 1439. Takenaka T. / SERS from Langmuir-Blodgett films. // J. Soc. Photogr. Sci. and Technol. Jap., 1989, v. 52, № 1, P. 62–69. УПКР пленками Ленгюра-Блоджетт.**

Обзор, посвященный исследованиям УПКР пленками Ленгюра-Блоджетт (ЛБ), нанесенными на разные активные в УПКР поверхности. Показано, что метод УПКР позволяет уверенно получать спектры обычного и РКР монослойных покрытий, что важно для изучения состава и структуры пленок ЛБ. С другой стороны, техника ЛБ позволяет получать уникальную информацию о механизмах процесса УПКР и, в частности, прецизионные данные о зависимости коэффициента усиления от расстояния до поверхности металла, что позволяет детерминировать механизм усиления.

- 1440. Tian Z.A., Lian Y.Z., Lin T.Q. / SERS studies on interfacial water in concentrated NaClO_4 solution. // Electroanal. Chem., 1989, v. 265, № 1–2, P. 277–282.**

Исследование воды на границе раздела в концентрированных растворах NaClO_4 методом спектроскопии УПКР.

Показана возможность получения спектров УПКР воды при значительно меньших, чем требовалось ранее, концентрациях анионов галоидов. Такая возможность реализуется в электролитах, для которых характерны слабые Н-связи между молекулами воды (в частности, $\sim 8\text{M NaClO}_4$). Представлены УПКР воды в растворах, содержащих анионы SCN^- . Выявлена и проанализирована зависимость интенсивности УПКР воды от Пт и концентрации анионов галоидов или псевдо-галоидов. Согласно предположению авторов, увеличение интенсивности УПКР воды в области положительных зарядов может отражать увеличение числа молекул воды непосредственно взаимодействующих с Пв электрода.

- 1441. Tsukada M., Mineo Y., Itoh K. / Resonance Raman and SERRS study on the structure of a merocyanine dye, (4-hydroxyphenyl) ethenyl)-1-methylpyridinium. // J. Phys. Chem., 1989, v. 93, № 24, P. 7989–7992.**

Изучение структуры мероцианинового красителя, (4-гидроксифенил)-этенил)-1 метилпиридиниума методами РКР и УПКР.

Получены спектры РКР ($800\text{--}1800$ см^{-1}) растворов 4-(2-(4-гидроксифенил)-этенил)-1 метилпиридиниума (I) в воде, ацетонитриле, спиртах, пропионитриле, хлороформе и дихлорметане при возбуждении набором линий излучения Ar^+ , Kr^+ – лазеров и лазера на красителе, а также спектры УПКР I, адсорбированного на коллоидных частицах Ag. Проведен колебательный анализ спектров I. Предположено, что в водных и метанольных растворах стабильны трансформация I, тогда как в апротонных растворителях присутствуют транс- и цисконформации, соотношение которых зависит от величины диэлектрической постоянной растворителя. Отмечено, что адсорбированные молекулы I обладают только транс-конформацией.

Исследованы спектры РКР растворов (концентрация $\sim 10^{-3}$ $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$) 4-(2-(4-гидроксифенил)-этенил)-1 метилпиридиниума (I) в различных протонных и апротонных растворителях. Изучено влияние адсорбции I из растворов на частицах коллоидного Ag на спектры. В протонных растворителях (например, H_2O или CH_3OH) наблюдали заметный Н4 сдвиг вал. кол. центр связи $\text{C}=\text{C}$ (~ 1560 см^{-1}) в результате образования Н-связей (в электронных спектрах поглощения при этом имел место bathochromic сдвиг). Это свидетельствует о том, что для молекул I характерна транс-конформация. В апротонных растворителях (например, CH_3CN), напротив, присутствуют транс- и цис-формы I, содержание трансформы повышается с ростом диэлектрической проницаемости растворителя. Это указывает на повышение концентрации ароматических резонансных форм I по сравнению с хиноидными. При адсорбции I на коллоидальном Ag из апротонных растворителей частоты вал. кол. связей $\text{C}=\text{C}$ повышаются,

то есть растет концентрация ароматических форм. При адсорбции из протонных растворителей имеет место противоположная картина и увеличивается концентрация хиноидных форм.

1442. Tuo L.C., Chen T.T., Chou Y.C., Liang N.T. / **The role of underpotentially deposited silver on platinum in SERS.** // *Surface Sci.*, 1989, v. 222, № 2–3, P. L 861–L 870.

Роль адатомов Ag, осажденных на Pt в УПКР.

Измерены спектры КР Пв Pt–Э при Pt положительнее равновесного Pt системы $\text{Ag} \backslash \text{Ag}^+$ в растворах $0,1 \text{M Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-5} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1,5 \cdot 10^{-2} \text{M C}_5\text{H}_5\text{N}$ и $x \text{ mM AgNO}_3$ ($x = 0,03–15$). Состав и структуру модифицированных Пв определяли по данным ОЖЕ-электронной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии после извлечения. Эффекты усиления КР обнаружены только при наиболее высоких x , отвечающих островковой структуре адслоя Ag. По мнению авторов, в исследованной системе метод КР не может быть использован для изучения закономерностей субмонослойного осаждения.

1443. Vidugiris G.J.A., Gudavicius A.V., Razumas V.J., Kulys J.J. / **Structure-potential dependence of adsorbed enzymes and amino acids revealed by the surface enhanced Raman effect.** // *Eur. Biophys. J.*, 1989, v. 17, № 1, P. 19–23.

Влияние поверхностного потенциала на адсорбированные ферменты и аминокислоты, выявляемое методом УПКР.

Измерены спектры УПКР, для ряда ферментов (щел. фосфатазы, пероксидазы хрена и лактопероксидазы) и некоторых аминокислот (триптофана, тирозина и фенилаланина), адсорбированных на Ag-электродах, интенсивности полос КР аминокислот и аминокислотных остатков в белках определяются их ориентацией на поверхности подложки и зависят от электродного потенциала.

1444. Walls D.J., Bohn P.W. / **Enhanced Raman spectroscopy at dielectric surface.** // *J. Phys. Chem.*, 1989, v. 93, № 8, P. 2976–2982.

Спектроскопия УПКР на поверхностях диэлектриков.

Предлагается использовать модификацию метода НПВО для исследования спектров КР молекул, адсорбированных на Пв твердого тела. Подложка из плавленого SiO_2 покрывается тонкими островковыми Пл Ag или Au. На них накрывается тонкий (толщиной $\sim 60 \text{Å}$) слой SiO_2 , на котором и происходит Ад исследуемых молекул. Возбуждение спектров КР производится со стороны подложки. При этом в Пл Ag и Au возбуждаются поверхностные плазмоны, и исследуемые молекулы подвергаются воздействию сильных электромагнитных полей, в результате чего происходит усиление спектров КР. На ряде примеров показано, что коэффициент усиления интенсивности линий КР, а также зависимость интенсивности линий от длины волн возбуждающего излучения, угла падения возбуждающего лазерного пучка и расстояния адсорбированных молекул от Пв Ag и Au хорошо согласуется с результатами теоретических оценок. Отмечена возможность определения ориентации адсорбированных молекул на Пв по спектрам КР.

1445. Watanabe T., Maeda H. / **Adsorption-controlled redox activity. Surface enhanced Raman investigation of cystine versus cysteine on silver electrodes.** // *J. Phys. Chem.*, 1989, v. 93, P. 3258–3260.

Окислительно-восстановительная активность с адсорбционным контролем. Исследование системы цистин-цистеин на Ag-электродах методом УПКР.

Методом снятия спектров УПКР обнаружен квази-обратимый окислительно-восстановительный процесс в системе дисульфид \ цистин \ тиол \ цистеин на Ag–Э в области Pt от $-0,3$ до $0,3 \text{ В (х.е.э.)}$, если цистин был адсорбирован на Ag. Напротив, если был адсорбирован цистеин, то никакого окислительно-восстановительного процесса не обнаружено. Авторы объяснили это наличием прочной связи Ag–I и стерическими затруднениями при адсорбции двух молекул цистеина и двух соседних Ag–атомах.

1446. Weaver M.J. / **Probing surface chemical and crystallinity effects upon electrocatalytic mechanisms using in-situ infrared and Raman spectroscopies.** // 197th ACS Nat. Meet., Dallas, Tex., Apr. 9–14, 1989. Abstr. Pap. Washington D.C., 1989, 274 p.

Использование ИК и КР спектроскопий in situ при изучении поверхностных химических и кристаллографических эффектов в механизмах электрокаталитических процессов.

Рассмотрено применение ИК-спектроскопии поглощения и спектроскопии УПКР in situ для молек. описания электрохимических реакций на Пв. Для иллюстрации возможности указанных методов прослежено влияние кристаллографического и химического состояния Пв благородных металлов на механизм электрокаталитического и химического окисления небольших орг. молекул.

1447. Yahiaoui B., Masson M., Harrand M. / *Stude des interfaces d'un film liquide avec les parois solides, par spectrometrie Raman polarisee. Cas des molecules a longue chaine hydrocarbonee.* // *Acad. Sci. ser.2.*, 1989, v. 308, № 20, P. 1771–1774.

Исследование взаимодействия тонкой пленки жидкости с соседними твердыми поверхностями методом спектроскопии поляризационного КР. Случай молекул с длинными углеводородными цепями.

Изучена зависимость поляризации спектров КР (обл. ~ 2580–3000 см⁻¹) тонких Пл жидкого додекана (I) и пеларгоновой кислоты (II) нанесенных на покрытую тонким слоем Ag рабочую Пв призмы НПВО от толщины Пл (~65–1000 нм). Анализ полученных данных указывает, что на Пв происходит преимущественная ориентация молекул I и II с длинными углеводородными цепями независимо от того, содержат ли они полярные группы или нет. Влияние твердых Пв на ориентацию молекул I и II проявляется при удалении молекул от Пв на ~100 нм.

1448. Yamada H. / *Chemical effect and charge transfer interaction in SERS.* // *Raman Spectr.: Sixty Years on-Amsterdam etc.*, 1989, P. 391–406.

Химический эффект и взаимодействие переноса заряда в УПКР.

Обнаружено, что в спектре поглощения островковых пленок Ag, при адсорбции пиридина и некоторых его производных появляется полоса поглощения, которая связана автором с полосой переноса заряда. Предположение подтверждается тем, что адсорбция пиридина не приводит к изменению морфологии поверхности, а положение полос для разных молекул коррелирует с их сродством к электрону. Профиль возбуждения линии 1010 см⁻¹ пиридина совпадает с положением новой полосы поглощения, поэтому сделан вывод, что основной вклад в усиление КР вносит химический механизм. Сделаны оценки вкладов других механизмов усиления в величину сигнала КР. Статья обзорного характера, посвященная проявлению «химического эффекта» и взаимодействий с переносом заряда в УПКР адсорбированных на металлах молекул. Основное внимание уделено исследованиям спектров КР пиридина и пиколина, адсорбированных на островковых ПП Ag. На химическое связывание адсорбированных молекул указывается появление в спектрах при Ад дополнительных линий $\Delta\gamma \sim 230$ см⁻¹, относящихся к вал. кол. связей Ag–N. Вид контуров возбуждения линий КР свидетельствует о возникновении полосы переноса заряда от Ag к адсорбированным молекулам. Коэффициент усиления линий КР за счет переноса заряда равен ~10–60 при коэффициенте усиления за счет электромагнитного эффекта ~10–100. Указывается на повышение адсорб. способности и степени покрытия Пв Ag в результате переноса заряда.

1449. Yu F., Zhang C., Zhang G. / *The origin of two new Raman bonds in the surface enhanced Raman spectra of pyridine adsorbed on colloidal silver particles.* // *J. Raman Spectr.*, 1989, v. 20, № 7, P. 435–438.

Происхождение двух полос КР в спектрах УПКР пиридина, адсорбированного на коллоидных частицах Ag.

Измерены спектры УПКР пиридина (II), адсорбированного на частицах коллоидного Ag в воде, приготовленных смешиванием растворов AgNO₃ и NaBO₄. Кроме известных полос 228, 1008 и 1036 см⁻¹ в спектре наблюдали две новые полосы 612 и 924 см⁻¹. Полосы 612 и 924 см⁻¹ не принадлежат I, так как их наблюдали также в спектрах ПКР 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина. Интенсивность этих полос уменьшалась при добавлении в золи раствора FeSO₄, их не наблюдали в спектре ПКР I, когда золь Ag приготовили без добавления соединений бора – добавлением водного раствора Na₃C₆H₅O₇ к кипящему раствору AgNO₃. Предполагается, что полосы 612 и 924 см⁻¹ принадлежат аниону В(ОН)₄⁻, образовавшемуся при взаимодействии ВН₃ с водой в слабокислом растворе. Обнаружено резкое уменьшение интенсивности этих полос при добавлении в золь водопроводной воды, что позволило предположить, что в ранних работах, где полосы 612 и 924 см⁻¹ не наблюдали, использовалась вода, недостаточно очищенная от ионов металлов.

1450. Yubar B., Yonghian Z., Liang Z., Ke T., Xi N.T., Tijin L. / *SERRS of Langmuir-Blodgett monolayers of copper phthalocyanine-tetrasulphonate by island films.* // *Thin Solid Films*, 1989, v. 180, P. 249–252.

Поверхностное УПКР в монослоях Ленгмюра-Блоджетт фталоцианина-тетрасульффоната Cu островковыми пленками.

Изучены спектры РКР в пленках Ленгмюра-Блоджетт фталоцианина-тетра сульффоната Cu, осажденных на стеклянную подложку, покрытую островковой пленкой Au, сопоставлены интенсивности КР в пленках, состоящих из 1, 3, 5, 7, 9 и 11 монослоев. Установлено, что общая интенсивность спектра, то есть при удалении возбужденного слоя от островковой пленки Au. Показано, что такое уменьшение усиления КР поверхностью пленки Au не приводит к изменению распределения интенсивности спектральных линий, отвечающих разным типам колебаний.

1451. Zhang P., He T., Wang J., Xin H., Lin F.C. / *Correlation between supersensitization in the photographic process and superenhancement in SERS.* // *Photogr. Sci.*, 1989, v. 37, № 1, P. 2–7.

Корреляция между суперсенсibilизацией в фотографическом процессе и сверхусилением в УПКР.

Измерено повышение интенсивности спектров КР при адсорбции на Пв галогенида Ag-УПКР-ряда спектральных сенсibilизаторов (Сб) супер- и анти-Сб, а также их супер- и анти- сенсibilизирующих комбинаций. Подтверждено, что эти вещества дают эффект УПКР при адсорбции на галогениде Ag. УПКР заметно усиливается при совместном присутствии Сб и супер-Сб и ослабляется в присутствии анти-Сб, причем даже величина усиления или ослабления УПКР коррелирует со степенью супер-или анти-сенсibilизации в фотографическом процессе. Поскольку в Раман спектрах точно известно, каким колебаниям связей в молекуле соответствует данная частота, то по эффекту УПКР в тех и других частотах можно сказать, каково положение связей адсорбированной молекулы Сб относительно поверхностной решетки галогенида Ag и каково пространственное строение вещества в адсорбированном состоянии. Судя по УПКР, сенсibilизирующее действие связано с прилеганием цепи сопряжения Сб к Пв галогенида Ag, причем присутствие супер-Сб усиливает продольные колебания и способствует этому прилеганию, тогда как в присутствии анти-Сб усиливаются поперечные колебания, ухудшающие условия прилегания. Полученные результаты показывают, что в механизм сенсibilизации связан с переносом заряда, а не просто переносом энергии.

1452. Zhu H.R., Rarker L. / A spectroscopic study of rose bengal. // Chem. Phys. Lett. 1989, v. 162, № 6, P. 424–430.

Спектроскопическое исследование бенгальского розового.

Измерены спектры ИК, КР ($50\text{--}1750\text{ см}^{-1}$) УПКР и УПРКР спектры бенгальского розового (I). В ИК-спектре I найдено 13 полос в интервале $800\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Сопоставление ИК- и КР-спектров указывает на симметрию C_1 . Найденные сильные полосы 1608 и 1615 см^{-1} в ИК- и КР-спектрах соответственно указывают на хиноидную структуру I в твердом состоянии и в растворе. Наблюдаемое различие частот и интенсивностей в ИК- и КР-спектрах тв. I и водного раствора объясняется диссоциацией I в воде на ионы. Из спектров ПУКР и ПУРКР следует, что Ад на коллоидном Ag не изменяет хиноидную структуру I.

1453. Zimmer D., Klostermann K. / SERS of 2,2'-bipyridine adsorbed at Ag-electrodes. // 19th Eur. Congr. Mol. spectrosc Drezden, Sept 4-sept 8., 1989: abstr. lect. and poster contrib. Drezden, 1989, 250 p.

УПКР 2,2'-бипиридина, адсорбированного на Ag-электродах.

Изучены спектры КР 2,2' бипиридина (I), адсорбированного из водных растворов, содержащих галогениды щелочных металлов, на Пв Э из поликристаллического Ag. Наблюдали образование комплексов $Ag(Dipy)_x$ ($x = Cl, Br, J$), а также различные хемисорбированные формы I. Обсуждена зависимость структуры адсорбированных молекул от состава электролита и Пт на Э. Рассчитанная величина усиления составляет 10^6 .

1454. Баранов А.В., Бежавская Н.Н., Бойко И.И. / Особенности резонансного КР молекулами периленового красителя. // Опт. и спектр. 1990, т. 69, № 6, P. 1295–1299.

Получены спектры возбуждения ГРКР молекулами пирилевого красителя, который характеризуется наличием двух хромофоров с близкими полосами поглощения. Показана, что адсорбция на частицах Ag-гидрозоля слабо влияет на электронные и колебательные спектры молекул, что позволяет выделить вклад молекулярных резонансов. Результаты исследований подтверждают наличие 2-х слабо взаимодействующих электронных переходов, локализованных на разных фрагментах молекулы.

1455. Гасс А.Н., Капуста О.И., Климин С.А. / КР света метаном, адсорбированным на холодно-осажденных пленках Ag. // Поверхность: Физ. Хим. Мех., 1990, № 10, P. 36–39.

Зарегистрирован спектр УПКР света молекулами метана, адсорбированными при гелевых т-рах на холодно-осажденных в сверхвысоком вакууме пленках Ag. Обнаружено обусловленное адсорбцией снятие вырождения трижды вырожденного колебания ν_3 .

1456. Дорофеев В.С., Афанасьев Е.А., Кузнецов Е.А., Олейников В.А., Соколов К.В., Ходорченко П.В. / О возможностях определения примесей методом спектроскопии УПКР. // Высокочистые вещества. 1990. № 6, P. 130–137.

Впервые получены спектры УПКР примесей, содержащихся в органических растворителях, используемых для промывки полупроводниковых плат. Показано, что используемый метод позволяет уверенно детектировать примеси канифоли и олеиновой к-ты в абсолютных количествах 10^{-7} г при отношении сигнал/шум 10^2 . Сигналы УПКР от обоих видов примесей не перекрываются в спектре, что дает возможность их экспресс-идентификации. Сделан вывод о возможности использования метода спектроскопии УПКР для качественного и количественного определения примесей в органических растворителях.

- 1457. Нечитайлов П.Б., Тищенко А.А., Шека Е.Ф. / Спектроскопия молекул на поверхности. // Поверхность: Физ. Хим. Мех., 1990, №4, 5–25.**

Обзор по колебательной и электронной спектроскопии адсорбированных молекул. Рассмотрены усиленное и неусиленное КРС. Отражательно-адсорбционная ИК-спектроскопия, спектроскопии ПЭВ, генерация составной частоты, одно и двухфотонные поглощения и люминесценции, метод люминесцирующего золя. Применимость этих методов проиллюстрирована примерами решения таких задач, как хемосорбция, переноса заряда от адсорбента в металл, установление механизма действия поверхностно-активных веществ по поведению их в различных смачивающих жидкостях, гетерогенной катализ, перенос энергии и фотохимия.

- 1458. Полуботко А.М. / О возможной причине отсутствия УПКР света на молекуле метана (электродинамический запрет УПКР). // Препринт, АН СССР. Физ.-техн. ин-т, 1990, № 1429, Р. 1–14.**

Подробно рассматривается сечение УПКР света на молекуле метана. Показано, что из-за принадлежности молекулы к группе симметрий T_d часть рассеяния, обусловленная положительными квадрупольными молекулами, ответственными за УПКР, обращается в нуль в силу своеобразного электро-динамического запрета. Отмечается, что аналогичный запрет наблюдается на молекулах с группами симметрии T , Th , T_d , O , Oh . Полученные результаты объясняют отсутствие сколь-либо значительного усиления КР на метане.

- 1459. Полуботко А.М. / Особенности спектров УПКР симметричных молекул (этилен, пиридин, фталамид и фталамид калия). // Препринт, АН СССР. Физ.-техн. ин-т, 1990, № 1448, Р. 1–16.**

На основе теории УПКР рассматриваются закономерности в спектрах УПКР симметричных молекул. Вводится понятие моментов, ответственных за УПКР, а также проводится классификация типов рассеяния.

- 1460. Abel H.B. / Low-frequency SERS from Ag colloids in alkali halide crystals. // Phys. status. solidi. B., 1990, v. 161, № 1, Р. 435–445.**

Низкочастотное УПКР Ag-коллоидами в щелочногалогенидных кристаллах.

Изучены низкочастотные спектры КР микрочастицами Ag в стоковой и антистоксовой областях спектра (-30 – $+30$ см^{-1}), созданных термическим и фотохимическим путем в кристаллах KCl, KBr и KI, в зависимости от времени термообработки образцов ($T = 590$ °C), приводящих к изменению размера частиц, т-ры образцов (5, 7, 30, 77 и 293 K) и поляризации возбуждающего излучения (514,5 нм). Обнаружено, что увеличение размеров частиц приводит к низкочастотному сдвигу полосы КР. Полученные данные позволили определить размеры частиц на разных стадиях термообработки, их форму и подтвердить принадлежность спектров КР акустическим фоном частиц Ag.

- 1461. Ager J.W., Veirs K.D., Rosenblatt G.M. / Raman intensities and interference effect for thin films adsorbed on metals. // J. Chem. Phys., 1990, v. 92, № 3, Р. 2067–2076.**

Интенсивности КР и интерференционные эффекты для тонких пленок, адсорбированных на металлах.

Экспериментально наблюдались осцилляции в зависимости интенсивности КР пленки N_2 и O_2 , адсорбированными на поверхности Ag (3) при 14 K, от толщины пленок. Предположено, что осцилляции связаны с интенсивными эффектами как возбуждающего, так и рассеянного излучений. В приближении геометрической оптики получены аналитические выражения, описывающие эту зависимость для s^- и p^- поляризованного света и являющиеся функциями показателей преломления пленки и подложки, углов падения и рассеяния излучения и производной тензора поляризуемости. Получено хорошее совпадение экспериментальных данных с рассчитанными.

- 1462. Aroca R., Guhathakurta G.U., Loufty R.O., Nagao Y. / Surface-enhanced spectroscopy of Langmuir-Blodgett films of N-octyl, N'-isobutyl-3,4:9,10 perylene-bis(dicarboximide). // Spectrochim. Acta. A., 1990, v. 46, № 5, Р. 717–722. Усиленная поверхностью спектроскопия пленок Ленгмюра-Блоджетт N-октил, N'-изобутил-3,4:9,10-перилена-бис (дикарбоксимида).**

Изучены спектры ИК-поглощения, РКР и УПКР N-оксил, N'-изобутил-3,4: 9, 10-перилена-бис (дикарбоксимида) (1). Изготовленные стабильные монослойные пленки Ленгмюра-Блоджетт (Л-Б) чистого красителя (1) и смешанных слоев с арахисовой к-той перенесены на стеклянные пластинки, а также на пластинки, покрытые островковыми пленками Ag и пленками Ag с искусственно созданной шероховатостью поверхности. Наличие агрегатов (1) в чистых пленках Л-Б регистрировалось с помощью усиленной поверхностью флуоресценции. В спектрах флуоресценции смешанных монослоев на шероховатых поверхностях наблюдалась усиленная поверхностью флуоресценция мономеров и эксимеров. УПКР наблюдалось для чистых и смешанных пленок.

- 1463. Battisti D., Aroca R. / Selective spectroscopic characterization of Langmuir-Blodgett monolayers using SERS. // J. Mol. Struct., 1990, v. 218, P. 351–356.**

Исследование характеристик монослоев Ленгмюра-Блоджетт методом селективной спектроскопии с использованием УПКР.

Изучены спектры ЛМ и КР (λ 514,5 и 647,1 нм) монослойных ПЛ Ленгмюра-Блоджетт (t-ви)₄ZnPc (1), где ZnPc – фталоцианин Zn и N-оксил-N-изобутил-3, 4, 9, 10-перилен-бис-(дикарбоксимида) (2), адсорбированных из растворов на покрытых слоем Ag микросферах из Sn. Изучали смешанные ПЛ (1) и (2), а также последовательно нанесенные слои (1) и (2). Наблюдали усиление линий КР (1) и (2) Пв Ag. Показано, что в 2-х слойных ПЛ происходит эффективный перенос энергии возбуждения. Это объяснено усилением поглощения акцептора (1), нанесенного непосредственно на слой Ag. При селективном лазерном возбуждении изучены спектры УПКР и усиленной поверхностью флуоресценции 2-компонентных и чередующихся монослоев Ленгмюра-Блоджетт, осажденного на стеклянную подложку, покрытую сферическими золочеными частицами Sn. Усиливающая роль подложки, покрытой металлическими частицами, доказана в эксперименте с подслоем арахисовой кислоты, определяющим изучаемую пленку от подложки. Обнаружен «горизонтальный» перенос энергии между молекулами разных типов в смешанных монослоях и «вертикальный» межслойный перенос в чередующихся слоях. На примере 2-слойной структуры продемонстрирована существенная роль усиления поглощения в процессе переноса энергии.

- 1464. Bilmes S.A. / SERS of pyridine adsorbed on rhodium electrodes. // Chem. Phys. Lett. 1990, v. 171, № 1–2, P. 141–146. УПКР пиридина, адсорбированного на Rh-электродах.**

Получены спектры УПКР (900–1100 см⁻¹) молекул пиридина (1), адсорбированных из р-ра электролита на поверхности родиевых электродов при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Сопоставлены спектры КР адсорбента на гладкой поверхности электрода и на поверхности, активированной посредством варьирования потенциала электрода, а также (1) на поверхности Ag-электродов, модифицированной родием. Установлено, что интенсивность линий КР адсорбента зависит от потенциала электрода. Сделан вывод, что молекулы (1) локализуются в центрах адсорбции 2-х типов с образованием связи через атом азота. Отмечено увеличение сечения КР (1) при адсорбции.

- 1465. Campion A. / SERS of molecules: progress, issues and prospects. // J. Electron. Spectr. and Relat. Phenom., 1990, v. 54–55, Spec. Issue. 877–880.**

УПКР молекул. Прогресс, результаты и перспективы.

Краткий обзор. Показано, что за последнее десятилетие КР-спектроскопия стала мощным средством изучения структуры и реакции молекул, адсорбированных на твердых подложках. Рассмотрены основные работы в этой области и перспективы ее дальнейшего развития. Отмечено, что в настоящее время становится возможным изучение адсорбции и реакций молекул при низких значениях поверхностного покрытия металлов, полупроводников и тонких диэлектрических пленок.

- 1466. Chun H.A., Boo D.W., Kim M.S., Kim K. / Surface-enhanced Raman scattering of 4-methoxybenzyl-cyanide in silver sol. // J. Mol. Struct. 1990, № 216, P. 41–52.**

УПКР 4-метоксибензилцианида на Ag-золе.

Изучены спектры КР 9-метоксибензилцианида, адсорбированного из водных растворов (концентрация $\sim 10^{-3}$ М) на частицах коллоидного Ag (золе). Изучено введение в растворы примесей KCl (концентрация $\sim 10^{-4}$ М) и NaBH₄ (концентрация $\sim 10^{-4}$ М) и спектры. Наблюдалось усиление линий КР (1) при Ад. Сравнение со спектрами водных растворов (1) указывает на то, что при наличии в растворах ионов Cl⁻ молекулы (1) связываются с атомами Ag через π -систему CN-связи, а при наличии ионов BH₄⁻ – как через π -систему CN-связи, так и через неподеленную пару электронов атома N (в зависимости от времени). Показано, что это обусловлено изменением поверхностной Пт коллоидных частиц Ag.

- 1467. Chun H.A., Kim M.S., Kim K. / Adsorption and reaction of trans-cinnamionitrile on a silver Surface investigated by Raman spectroscopy. // J. Mol. Struct., 1990, v. 221, P. 127–139.**

Адсорбция и реакция трансцинамонитрила на поверхности Ag, исследованные методом УПКР.

Изучены спектры УПКР (200–2400 см⁻¹) молекул транс-цинамонитрила (1), адсорбированного на частицах золя Ag. Сопоставлены спектры КР чистого жидкого (1) и адсорбированных молекул (1). Проведен колебательный анализ спектров (1). Обсуждены изменения частот колебаний (1) при адсорбции. Предложено, что молекулы (1) стабилизированы на поверхности адсорбента посредством неподеленной пары электролитов атомов N. Показано, что устойчивость адсорбента (1) повышается при одновременной адсорбции ионов Cl⁻, причем в отсутствии этих

ионов происходит преобразование (1) в молекулы транс-цинаминовой к-ты. Отмечено фото-разложение адсорбированных молекул (1) в лазерном пучке.

1468. Chumanov G.D., Efremov R.G., Nabiev I.R. / *SERS of biomolecules. Part I. Water-soluble proteins dipeptides and amino acids.* // *J. Raman Spectr.*, 1990, v. 21, № 1, P. 43–48.

Спектроскопия УПКР биомолекул. Часть I. Растворимые в воде белки дипептиды и аминокислоты.

Исследованы спектры КР, электронные спектры поглощения и круговой дихроизм водорастворимых белков (лизозима и альбумина бычьей сыворотки) дипептидов и аминокислот, адсорбированных из водных р-ров (концентрация $\sim 10^{-3}$ – 10^{-7} М) на Пв Ag-Э и коллоидных частиц Ag (золе). Изучены контуры возбуждения линий КР. Наблюдали усиление (в $\sim 10^5$ – 10^6 раз) линий КР при адсорбции. Форма контуров возбуждения линий КР хорошо коррелирует с видом электронных спектров поглощения. Сравнение со спектрами соответствующих растворов показано, что имеет место хемосорбция изученных биомолекул на Пв Ag. При этом образуются π -комплексы или молекулы связываются с металлом через неподеленную пару электронов. Отмечено, что адсорбция молекул аминокислот на Пв частиц Ag-золя индуцирует оптическую активность.

1469. Dilella D.P., Zhou P. / *SERS from molecules adsorbed on gallium surfaces.* // *Chem. Phys. Lett.* 1990, v. 166, № 3, P. 240–245.

УПКР молекулами адсорбированными на Ga-поверхности.

Получены интенсивные спектры КР монослоя бензола и дейтерированного бензола на поверхности тонкой пленки Ga, осажденной при 80 К в вакууме на медную подложку. Определено, что интенсивность спектров в 500 раз превышает обычную для кристаллической пленки, в спектре проявляются линии, запрещенные по симметрии правилами отбора профиль возбуждения КР растет в УФ область спектра быстрее, чем предполагается для обычного КР. Это дало основания сделать вывод, что речь идет о первом наблюдении УПКР на холодных пленках Ga. Проведено сравнение со спектрами УПКР молекул на холодных пленках Ag, сделан вывод о понижении симметрии молекул при адсорбции до C_{3v} . Изучены спектры КР (λ 457,9–514,5 нм) молекул (1) и (2), адсорбированных в вакууме $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ торр на охлажденных до t -ры ~ 80 К напыленных на охлаждаемые медные подложки Пл Ga. Наблюдали усиление линий КР (1) и (2) при адсорбции. Вид спектров близок к виду спектров (1) и (2), адсорбированных на охлажденно-осажденных Пл Ag. Коэффициент усиления при возбуждении КР в области $\lambda = 457,9$ в ~ 3 раза больше, чем в области $\lambda = 514,5$ нм. Отмечено появление в спектрах, адсорбированных на Ga молекул (1) и (2) линий, относящихся к запрещенным по симметрии колебанием типа a_{2u} , e_{1u} и e_{2u} . Это указывает на то, что эффективная симметрия молекул (1) и (2) на поверхности Ga- c_{3v} (σd).

1470. Gao X., Davies J.P., Weaver M.J. / *A test of surface selection rules of SERS: The orientation of adsorbed benzene and monosubstituted benzenes on gold.* // *J. Phys. Chem.*, 1990 v. 94, № 17, P. 6858–6854.

Проверка поверхностных правил отбора для УПКР: ориентация адсорбированных бензола и монозамещенного бензола на Au.

Спектры УПКР бензола, толуола и бензонитрила, адсорбированных на поверхности Au-электрода в водном электролите и Au-пленки в вакууме при 20 К, детально проанализированы с точки зрения т. наз. «поверхностных правил отбора» в УПКР. Последние являются следствием электромагнитного механизма возникновения УПКР и приводит к различному усилению рассеяния на колебаниях, по-разному ориентированных относительно поверхности металла. Анализ показал, что в случае трех рассматриваемых соединений проявление поверхностных правил отбора не только очевидно, но и может быть использовано для полуколичественного определения ориентации молекул на поверхности.

1471. Garsia R.J.V., Sanchez C.S., Carmona P. / *SERS of 1,5 dimethylcytosine on silver colloids: Effect of the adsorbate concentration.* // *12th Int. Conf. Raman Spectr.: Proc., Columbia, S.C., 13–17 Aug.,-chichester etc., 1990, P. 268–269.*

УПКР 1,5-диметилцитозина на Ag-коллоидах. Влияние концентрации адсорбента.

Изучены спектры УПКР 1,5-диметилцитозина на Пв коллоидного Ag. Исследовано влияние концентрации адсорбента (10^{-4} – 10^{-7} М) на полосы УПКР. С уменьшением концентрации отмечен низкочастотный сдвиг полос валентных колебаний C = O и увеличение интенсивности некоторых полос колебаний кольца. Считают, что при понижении концентрации усиливается взаимодействие групп CO и колец с поверхностью.

1472. Guzonas D.A., Irish D.E., Atkinson G.F. / *Evidence for a photon-driven charge-transfer enhancement in the SERS of 1,4-diazabicyclo (2, 2, 2) octane at a Ag-electrode.* // *Langmuir*, 1990, v. 6, № 6, P. 1102–1112.

Доказательство вклада обусловленного фононом переноса заряда в УПКР 1,4-диазабицикло (2, 2, 2) октане на Ag-электроде.

Изучено УПКР 1,4-диазабицикло [2, 2, 2] октана, адсорбированного на поверхности шероховатого Ag-электрода в электрохимической ячейке в зависимости от потенциала управляющего электрода и длины волны возбуждения. Показано, что вариации интенсивности КР обусловлены вкладом одного из химических механизмов усиления-возникновением полосы переноса заряда от молекулы к металлу, который по оценкам составил 1–2 порядка и действует совместно с электромагнитным усилением. Исследованы изменения частоты полос при изменении потенциала в различных электролитах. Проведено сравнение полученных результатов с комплексом исследуемой молекулы с йодом.

1473. Ha D.H., Kim J.J. / **Copper adatoms at silver and copper electrodes temperature dependence of SERS.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1990, v. 167, № 3, P. 215–219.

Адаомы Cu на Ag- и Cu-электродах: температурная зависимость УПКР.

Исследованы спектры КР (λ 488,0 и 647,1 нм) пиридина (1), адсорбированного в электрохимической ячейке из водных р-ров (концентрация–0,05 М), содержащих 0,1 KCl на Ag и Cu Э при $T = 24$ и 45°C . В первом случае р-ры содержали также 10^{-5}M CuCl_2 . Результаты анализа характера зависимости интенсивностей линий КР указывают на то, что введение CuCl_2 в р-р стабилизирует адатомы Cu при $T = 24^\circ\text{C}$. Это обусловлено адсорбцией на Пв Ag адатомом Cu, который предотвращает диффузию адатомов Ag. При $T = 48^\circ\text{C}$ происходит диффузия адатомов Ag и Cu, что приводит к исчезновению усиления интенсивностей линий КР (1). Экспериментально изучено влияние малых (10^{-5}M) добавок CuCl_2 на усиление КР пиридина шероховатой поверхностью Ag-электрода в электрохимической ячейке. Сделан вывод о том, что при $t\text{-ре } 24^\circ\text{C}$ примесные ионы меди стабилизируют большое количество адатомов Ag и предотвращают тем самым уменьшение интенсивности КР при увеличении разности потенциалов между Ag и насыщенным каломельным электродом до -1,2 В. При повышении $t\text{-ры}$ до 45°C адатомы меди теряют устойчивость и препятствуют поверхностной диффузии адатомов Ag, что приводит к уменьшению интенсивности КР.

1474. He T.J., Lin C.S., Xin H.W., Liu F.C. / **Surface-enhanced resonance raman scattering study on adsorption of spectral sensitizing dyes on silver chloride sols.** // *Photogr. Sci.* 1990, v. 38, № 1, P. 2–5.

Исследование УПКР при адсорбции оптически сенсibilизирующих красителей на золях AgCl.

Исследованы спектры УПКР двух оптически сенсibilизирующих цианиновых красителей и одного десенсибилизирующего трифенилметилового (кристалл-виолет) красителя, адсорбированных на поверхности частиц AgCl-гидрозолей. Установлено, что сенсibilизаторы хемисорбируются на AgCl-частицах, в чем важную роль играют ионы Ag^+ на поверхности частиц. Десенсибилизатор вытесняет с поверхности один из двух сенсibilизаторов и не влияет на адсорбцию другой, хотя и в этом случае вызывает десенсибилизацию.

1475. Higuchi S., Ikoma N., Honma T., Gohshi Y. / **Wavelength dependence of the SERSe spectrum of L-phenylalanine in silver sol solution and its application to Raman optical activity.** // *12th Int. Conf. Raman Spectr.: Proc., Columbia, S.C., 13–17 Aug., chichester etc., 1990, P. 274–275.*

Зависимость от длины волны спектра УПКР L-фенилаланина на Ag-золях и ее применение в оптической активности КР.

В УФ-спектре α -фенилаланина (1) в р-ре золь Ag является широкое плечо поглощения в области 500 нм. В спектре КР при возбуждении в этой области наблюдается резкое усиление ряда линий, что позволяет измерить спектр кругового дихроизма КР. Приведен спектр кругового дихроизма КР (1) в области 600–700 cm^{-1} .

1476. Holzapfel C., Akemann W., Schumacher D., Otto A. / **Variations of DC-resistance and SERS intensity during exposure of cold-deposited silver films.** // *Surface Sci.*, 1990, v. 227, № 1–2, P. 125–128.

Изменение сопротивления постоянному току и интенсивность УПКР в процессе экспонирования холодно-осажденных Ag-пленок.

Экспериментально исследован процесс изменения интенсивности полос КР при осаждении молекул C_2H_4 на поверхность Ag-пленок, полученных методом осаждения на охлажденную до $T = 40\text{ K}$ поверхность сапфира. Обнаружены эффекты насыщения усиления КР при уровнях покрытия поверхности молекулами менее монослоя и уменьшения электрического сопротивления. Исследовано влияние добавок кислорода на усиление КР. Обсуждено влияние структуры поверхности пленок в частности, наличия пор с размерами порядка размеров молекул адорбера на усиление КР и сопротивление и сделан вывод о селективном усилении КР молекулами, адсорбированными в порах. Проведено сопоставление полученных результатов с моделями электромагнитного и электронного усиления.

1477. Huang Y., Wu G. / Variation of bond polarizabilities of adsorbed pyrazine molecules on the silver electrode as a function of applied voltage from SERS. // *Spectrochim. Acta. A.*, 1990, v. 46, № 3, P. 177–180.

Исследование УПКР зависимости поляризуемости связей, адсорбированных на Ag-электроде молекул пиразина от приложенного напряжения.

Изучена зависимость интенсивности линий в спектре КР (λ 514,5 нм) адсорбированных в электрохимической ячейке на Пв Ag-Э пиразина (1) от Пт электрода (V). В рамках валентно-оптической схемы оценена поляризуемость (α') отдельных связей молекулы (1) при различных значениях V. Наблюдали сильную зависимость значений α' для связей C-N. В тоже время значения α' для связей C-C и C-H слабо зависят от V. Это обусловлено тем, что молекулы (1) связываются с Пв Ag через атом N. Отмечено отличие поведения значений α' для (1) и адсорбированных на Ag молекул пиперидина.

1478. Itoh K., Yarta M., Hasegawa T., Fujii S., Misono Y. / Temperature-induced structural changes of 1,3-butadiene and acrylic acid on coldly evaporated Ag-films: SERS study. // *J. Electron. Spectr. and Relat. Phenom.*, 1990, v. 54–55, Spec. Issue. 923–932.

Индукцированные температурой структурные изменения 1,3-бутадиена и акриловой кислоты на холодно-осажденных Ag-пленках: исследование методом УПКР.

Метод УПКР использован для изучения индуцированных т-рой структурных изменений молекул 1,3- бутадиена и акриловой к-ты на поверхности холодно-осажденных пленок Ag. Анализ спектров УПКР, полученных при т-ре подложки 120 К, 180 К и обратно 12 К показал, что имеют место структурные превращения молекул. Показано, что 1,3- бутадиен при 120 К присоединен к поверхности одной из своих двойных связей, а при 180 К его структура изменяется так, что обе двойные связи оказываются у поверхности. Акриловая кислота при 120 К связана с поверхностью через атом О карбоксила и ее плоскость не совпадает с плоскостью поверхности, при уменьшении т-ры до 12 К димеры преобразуются в мономеры, лежащие в плоскости поверхности и соединенных с ней через обе C = C и C = O связи одновременно.

1479. Kneipp K. / SERS and related effects. // *Exp. Techn. Phys.*, 1990, v. 38, № 1, P. 3–28.

УПКР и родственные эффекты.

Обзор, посвященный рассмотрению явления УПКР на Э в электрохимических экспериментах. Приводятся примеры УПКР на Э, металлической Пл, в водном и неводном золях, образованных частицами металлов. Обсуждаются природа УПКР, подходы к созданию количественной теории, некоторые приложения (анализ Пв, анализ следовых количеств в-в направленных при определении, т.е. порядка 100 тыс. молекул красителя родамина бж, применение в биологии и в медицине-например при изучении ДНК, комплексов ДНК и др.). Кратко рассмотрены родственные явления-УПКР на второй гармонике, гипер-УПКР, усиленная Пв флуоресценция и др.

1480. Kumar U.S., Mistra T.N. / SERSp study on silver surface on fine copper wires. // *Proc. 33rd Solid State Phys. Symp. Bombay, Jan.*, 1–4, 1991, v. 330, Delhi 1990, 424 p.

Изучение Ag-поверхности, образованной на тонких Си-проводах, методом УПКР.

Исследованы спектры УПКР ($900-1100\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, локализованных на центрах адсорбции поверхности адсорбента, образованного путем замещения атомов Си атомами Ag при выдерживании медной проволоки в р-ре AgNO_3 . Возбуждения КР осуществлено лазерной линией 514,5 нм. Сопоставлены интенсивности полос КР адсорберов, полученной при разной концентрации азотнокислого Ag в р-ре. Обсуждена кинетика изменения интенсивности полос КР адсорбера в интервале до 90 мин. Предположено, что зарегистрированные вариации интенсивности полос КР адсорбера согласуются с увеличением толщины слоя Ag и сглаживанием шероховатости поверхности адсорбента при длительном выдерживании проволоки в р-ре AgNO_3 .

1481. Kwon M.Y., Kim J.J. / SERS of water in ethanol: electrolytic concentration dependence. // *Chem. Phys. Lett.*, 1990, v. 169, № 4, P. 337–341.

УПКР для воды в этаноле. Зависимость от концентрации электролита.

Изучены спектры КР молекул H_2O и D_2O адсорбированной в электрохимической ячейке из смесей (состава 1:1 и 1:4) с этанолом, содержащих 0,1–1,0 М KCl или 1 М NaBr, на Ag-Э при различных Пт электрода. Наблюдали усиление линий КР H_2O и D_2O при введении в р-ры электролита. Причем для чистых H_2O и D_2O для наблюдения эффекта необходимо введение KCl и NaBr в больших концентрациях, чем для смеси H_2O и D_2O с этанолом. Т.обр., этанол более эффективно разрушает Н-связи, чем электролиты. Отмечено, что рост интенсивности линий КР при увеличении концентрации KCl обусловлен повышением концентрации адатомов на Пв Ag.

1482. Lee H., Suh S.W., Kim M.S. / **SERS of cytosine and its derivatives in silver sol.** // *Raman Spectr.* 1990, v. 21, № 4, P. 237–241.

УПКР цитозина и его производных в Ag-золе.

Получены спектры УПКР цитозина, цитидина, 2'-деоксицитидина и 5'-монофосфатацитидина (МФЦ), адсорбированных на частицах Ag в гидрозоле. Изучены вариации в спектрах УПКР этих соединений при изменении поверхностной концентрации молекул, а в случае МФЦ и концентрации фосфорной кислоты, добавляемой золь. Проведено сравнение со спектрами УПКР дейтерированного цитозина в дейтерозоле и цитозина на поверхности Ag-электрода. Изменение в спектрах цитозина и МФЦ при увеличении поверхностной концентрации связаны авторами с переориентацией молекул на поверхности. Аналогичная переориентация наблюдается для МФЦ и при добавлении к-ты. Обсуждаются возможные способы адсорбции молекул на поверхности.

1483. Lipscomb L.A., Nie S., Feng S., Yu N.T. / **Surface-enhanced hyper-Raman spectroscopy with a picosecond laser: gold and copper colloids.** // *Chem. Phys. Lett.* 1990, v. 170, № 5–6, P. 457–461.

Спектроскопия гипер-УПКР с использованием пикосекундного лазера: коллоиды Au и Cu.

Получены спектры УПКР кристаллического фиолетового, родамина 6 G и Ru(trpy)(BPE)₃²⁺ при концентрациях 105 10⁻⁵ М, 1,2 10⁻⁵ М и 2,2 10⁻⁶ М, соответственно, адсорбированных на коллоидных частицах Cu и Au. Возбуждение УПКР осуществляется излучением Nd:YAG-лазера 1064 нм с длительностью импульсов 100 пс, или, после сжатия в одномодовом оптическом волокне, 5 пс. Проведено сопоставление УП спектров КР и УПКР. Показано, что УПКР поверхностью коллоидных частиц Au на 1–2 порядка меньше, чем для Ag коллоидов. Отмечено, что для наблюдения эффекта УПКР достаточно усиления поверхностью только падающего излучения и резонансных условий возбуждения.

1484. Lipscomb L.A., Nie S., Feng S., Yu N.T. / **Surface-enhanced hyper-Raman spectroscopy with a picosecond laser: comparison of Ag, Cu and Au colloids.** // *12th Int. Conf. Raman Spectr.: Proc., Columbia, S.C., 13–17 Aug., chichester etc., 1990*, P. 292–293.

Спектроскопия УП гипер-КР с пикосекундным лазером: Сравнение Ag, Cu и Au коллоидов.

Излучение 1064 (100 пс) ИАГ-лазера с синхронизацией мод (частота повторения импульсов 82 МГц) использовано для возбуждения спектров УПКР молекулами родамина бж, адсорбированными на частицах коллоидных р-ров Ag, Au и Cu. Концентрация молекул в объеме 10⁻⁵ М/л. Показано, что коэффициент усиления максимален при адсорбции на Ag и существенно меньше на Au и Cu. Предполагается, что основной вклад в усиление имеет место для ИК-излучения, в то время как поле на частоте гипер-КР усиливается гораздо слабее.

1485. Loo B.H., Leahey J., Lu Y.G. / **Surface chemistry of thiosemicarbazide on silver and copper electrodes.** // *Surface Sci.*, 1990, v. 226, № 1–2, P. 119–130.

Химия тиосемикарбазида на Ag- и Cu-электродах.

Изучены спектры КР (λ 647,1 нм) тиосемикарбазида (1), адсорбированного на Пв Ag Cu-Э из р-ров с различным рН. Наблюдали усиление линий КР (1) при Ад. Анализ характера усиления частот линий указывает на то, что молекулы (1) связываются с поверхностью через атом S. В частности, сдвиг, как в монодентатных комплексах (1) с металлами. Кроме того, в спектрах проявлялись линии ~240 см⁻¹ и ~290 см⁻¹, относящихся к валентным колебаниям связей Ag-S и Cu-S соответственно. Вид спектров зависит от рН. Это обусловлено протонированием и электрохимическим восстановлением протонированного (1) образующейся в растворах тиомочевинной. Исследованы спектры КР твердого тиосемикарбазида (1) молекул (1), адсорбированных из раствора электролита на поверхности Ag и Cu-электродов, при возбуждении лазерной линией 647,1 нм. Обсуждены изменения частот колебаний (1) при адсорбции. Отмечено подобие частот валентных колебаний групп C = S в слог адорбера (1) и в состав монодентатных комплексов (1) с металлами. Предположено, что молекулы (1) образуют связи с поверхностью электрода посредством атомов S. Обнаружено изменение частоты некоторых колебаний адорбера (1) при вариации рН электролита, обусловленное протонированием (1) и его электрохимическим восстановлением с образованием тиокарбомида.

1486. Loo B.H., Leahey J., Lu Y.G. / **Enhanced Raman spectroscopic study of the adsorption of thiocarbohydrazine on Ag- and Cu-electrode surfaces.** // *Chem. Phys. Lett.* 1990, v. 172, № 1, P. 33–39.

УПКР тиокарбогидразином, адсорбированным на Ag-и Cu-электродах.

Приведены спектры КР твердого тиокарбогидразида, (ТКГ) и его молекул, адсорбированных на поверхностях Ag- и Cu-электродов в электрохимической ячейке при различных значениях напряжения на электродах. Обсужден

вклад различных конформаций ТКГ в спектры КР. Сделан вывод, что молекулы адсорбируются на поверхностях атомов S. Показано, что молекулы ТКГ устойчивы на Ag и Cu поверхностях в широких диапазонах pH и приложенных к электродам потенциалов.

1487. Mal'shukov A.G. / *SERS. The present status.* // *Phys. Repts.* 1990, v. 194, № 4–5, P. 343–349.

УПКР. Состояние дел в настоящее время.

Краткий обзор последних публикаций, связан с выяснением соотношения м/у «классическим» электромагнитным (КЭ) и «химическим» механизмов усиления в УПКР. Показано, что ряд закономерностей УПКР не укладывается в рамки известных вариантов обоих механизмов. Особое внимание уделено новой модификации КЭ механизма, связанного с особым типом локальных плазменных резонансов на поверхности, отличительной особенностью которых является высокая чувствительность к монослойным покрытиям. Показано, что наличие такого типа резонансных состояний может в принципе объяснить ряд эффектов, которые ранее считали атрибутами «химического» механизма усиления.

1488. Maskevich S.A., Sokolov K.V., Kivach L.N., Chumanov G.D., Streckal N.D., Nabiev I.R. / *SERS of cocarboxylase and pyruvate complexes.* // 12th Int. Conf. Raman Spectr.: Proc., Columbia, , 13–17 Aug., 1990-chichester etc., 1990, P. 300–301.

Спектроскопия УПКР комплексов кокарбоксилазы и пирувата.

Получены и проанализированы спектры КР кокарбоксилазы (1) и ее смесей с пируватом (2), адсорбированных на Пв Ag-электрода. При Пт электрода около –0,5 В молекулы (1) связаны с Пв гетероатомами пиримидинового и тиазольного циклов. При более положительной Пт возрастает роль атома S. Для смесей (1) и (2) при Пт около –0,1 В возрастает (в ~100 раз) интенсивность линий валентных колебаний C-S и C = N, что указывает на взаимодействие через тиазольное кольцо, т.к. на спектр пиримидиновой компоненты (2) не влияет.

1489. Mrozek I., Otto A. / *Quantitative separation of the classical electromagnetic and the chemical contribution to SERS.* // *Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.* 1990, v. 54–55, Spec. Issue., P. 895–911.

Количественное разделение классического электромагнитного и химического вкладов в УПКР.

Решается проблема разделения вкладов в эффект УПКР дальнего действия «классического» электромагнитного (ДКЭ) и короткодействующего «химического» (КХ) механизмом усиления. Показано, что практически для всех используемых УПКР-активных Ag-субстратов (островковые пленки Ag на различных подложках, в том числе и на дифракционных решетках холодно-осаженные пленки и т.д.) для 1-го монослоя адсорберов основной вклад вносит КХ, а для последующих слоев ДКЭ механизм усиления. Показана возможность количественного определения коэффициента усиления при использовании предварительной экспозиции субстратов в O_2 , который тушит КХ механизм, связанный с адсорбционными соотношениями атомных масштабов. Представлены количественные оценки вкладов обоих механизмов в случае нерезонансного УПКР молекулами на различных субстратах. На примере адсорбции C_6H_6 (1) на островковых Ag (ОП) на сапфировой и углеродной подложках определены вклады электромагнитного (ЭМ) и химического механизмов усиления в эффект УПКР (1). С помощью термостимулирующей сорбции Xe, C_2H_6 (2) и циклогексана с ОП показано, что ОП не имеют пор и что монослойная Ад ОП сопровождается образованием более прочной связи адсорбера ОП, чем полислойная. С использованием представлений о пассивации ОП адсорбированных кислородом, а также зависимость интенсивности УПКР от заполнения поверхности (1) и от толщины конденсирующей пленки (1), определены ЭМ и ХМ, близкие к 200. В связи с вопросом о природе ХМ отмечена аналогия спектров УПКР C_2H_4 на Ag и спектров КР Ag-атомов, изолированных в матрице (2).

1490. Mrozek I., Otto A. / *Long- and short-range effects in SERS from silver.* // *Europhys. Lett.*, 1990, v. 11, № 3, P. 243–248.

Дально и короткодействующие эффекты в УПКР на Ag.

Для изучения пространственной области, вносящей вклад в спектры УПКР проведены исследования влияния на УПКР адсорбированных слоев, нанесенных на чистую Ag-островковую Пл, приготовленную в ультравысоком вакууме. Вначале при 28 К формируют первый монослой C_5D_5N , затем адсорбируется еще до 4-х монослоев C_5H_5N . Наиболее сильным является эффект первого слоя (ЭПС), когда интенсивность УПКР возрастает на 2 порядка. Выдерживание в атмосфере кислорода приводит к гашению ЭПС. В проведенных ранее при 120 К опытах ЭПС не был обнаружен в связи с изотопным обменом D↔H. Обнаружено, что КР первым монослоем дейтерированного пиридина, адсорбированного при 28 К в вакууме на поверхность островковых пленок Ag, испытывает дополнительное усиление (~100) по сравнению с последующими слоями пиридина. Изотоп пиридина использован

для спектрального разделения первого и последующих слоев. Кроме этого, для всех слоев имеет место усиление (~ 100), которое носит дальнедействующий характер и определяется электромагнитным механизмом. Показано, что коротко действующий механизм усиления тушится кислородом, что может объяснить его отсутствие в ранее исследованных аналогичных системах, где спектры УПКР получены в атомных условиях.

1491. Nabiev I.R., Chumanov G.D., Efremov R.G. / **Surface-enhanced Raman spectroscopy of biomolecules. Part II. Application of short and long-range components of SERS to the study of structure and function of membrane proteins.** // *J. Raman Spectr.*, 1990, v. 21, № 1, P. 49–53.

Спектроскопия УПКР биомолекул. Часть II. Исследование компонент УПКР ближнего и дальнего порядка для исследования структуры и функции белков мембран.

Изучены спектры КР бактериородопсина (1) мембран *Halobacterium halobium* и рододопсина фоторецепторов, адсорбированных на коллоидных частицах Ag-гидрозоля. Показано, что при диаметре частиц ~ 15 нм усиление спектров КР определяется эффектами ближнего порядка. В этом случае Ад предотвращает фотоиндуцированную конформацию, изменение пигментов. При Ад на агрегатах коллоидных частиц размером ~ 100 нм существенны эффекты дальнего порядка. Они не влияют на конформацию превращений пигментов, хотя и приводят к усилению линий КР. Метод усиленного Пв таких агрегатов коллоидальных частиц Ag применен для исследования конформаций превращений (1) в режиме фотоцикла.

1492. Nabiev I.R., Sokolov K.V., Hodorchenko P.V. / **Determination of the local destabilization regions in the DNA double helix as probed by SERS.** // *12th Int. Conf. Raman Spectr.: Proc., Columbia, S.C., 13–17 Aug., 1990-Chichester etc., 1990, P. 318–319.*

Определение областей локальной дестабилизации двойной спирали ДНК методом спектроскопии УПКР.

Проанализированы спектры УПКР нуклеотидов, ДНК из тимуса теленка, а также плазмиды АО 3 суперсвернутой и развернутой конформациях на поверхности коллоидного Ag. Спектры позволяют определять адсорбер в концентрациях порядка 10^{-9} М $^{-1}$. Механизм усиления носит близко действующий характер. Термическая денатурация ДНК ведет к резкому усилению линий нуклеотидов. Активация стандартного гидрозоля ионами Cl^- приводит к появлению мест адсорбции, специфических к адениновым нуклеотидам. Это позволяет детектировать очень малые области дестабилизации двойной спирали. Возможно получение спектров нуклеиновых кислот и их компонент при содержании 10^{-13} г.

1493. Nabiev I.R., Sokolov K.V., Voloshin O.N. / **Surface-enhanced Raman spectroscopy of biomolecules Pt.3. Determination of the destabilization regions in the double helix.** // *J. Raman Spectr.* 1990, v. 21, № 6, P. 333–336. **Спектроскопия УПКР биомолекул Ч. 3. Определение областей локальной дестабилизации в двойной спирали.**

Получены спектры некоторых нуклеотидов (1), адсорбированных на коллоидных частицах Ag, при возбуждении излучением Ar-лазера. Описаны 2 метода приготовления гидрозолей Ag. Установлено, что «активация» гидрозоля ионами Cl^- приводит к образованию центров адсорбции с высокой избирательностью к (1) аденина. Показано, что использованный метод приготовления адсорбента позволяет регистрировать спектры УПКР с высоким разрешением нуклеиновых кислот и их компоненты при количестве адсорбера $\sim 10^{-13}$ г и оценить центры дестабилизации двойных спиралей в структуре (1).

1494. Neto N., Nocentini M., Muniz M.M., Sbrano G. / **SERS of benzo[c]cinnoline.** // *J. Mol. Struct.*, 1990, v. 218, P. 423–428.

УПКР бензо[с]цинналина.

Исследованы спектры УПКР бензоцинналина на Ag-золе. Проведено сравнение с обычными спектрами КР бензоцинналина в твердой фазе, раствора CHCl_3 и спектрами родственных соединений. В области $200\text{--}250$ см $^{-1}$ обнаружена интенсивная полоса, интерпретирования как колебания связи Ag-N. Сделан вывод о химическом характере адсорбции. Исследовано влияние NaCl на величину усиления сигналов КР. Сделан вывод о том, что молекулы адсорбируются ребром к поверхности Ag и взаимодействуют с ней через неподеленную пару электронов атомов азота. Изучены спектры КР ($\lambda = 514,5$ нм) бензо-[с]-циннолина (1), адсорбированного из раствора (концентрация $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ М) коллоидального Ag (золя). Наблюдали усиление линий КР (1) при адсорбции. Проведен теоретико-групповой анализ колебательных спектров (1) (симметрия $(1)-c_{2v}$) и проведено отнесение линий к колебаниям различного типа. Сравнение со спектрами р-ров (1), а также со спектрами адсорбированных родственных соединений указывает на то, что молекула (1) связывается с Ag «концом» через атом N. Об этом свидетельствует

также появление в спектре линии $\sim 250 \text{ см}^{-1}$, относящейся к валентным колебаниям связи Ag-N. Т.обр., имеет место хемосорбция молекул (1) на Ag. Отмечено влияние примеси NaCl на хемосорбцию (1).

1495. Nie S., Lipscomb L.A., Feng S., Yu N.T. / **Resonant and nonresonant surface-enhanced hyper-Raman scattering with a picosecond laser: effect of the excitation pulse width.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1990, v. 167, № 1–2, P. 35–40.

Спектроскопия усиленной поверхностью резонансного и нерезонансного гипер-КР с использованием пикосекундного лазера. Влияние длительности возбуждающего импульса.

Изучены спектры резонансного и нерезонансного гипер-КР основного фуксина и 3-гидроксикумарина при концентрациях $6,8 \cdot 10^{-6}$ и $1,4 \cdot 10^{-5}$ М, соответственно, адсорбированных на поверхности частиц гидрозоля Ag. Возбуждение осуществлялось излучением Nd-ИАГ-лазера (1064 нм, средняя мощность 0,1 Вт, частоты следования 82 МГц длительность импульсов 100 пс или 5 пс). Показано, что при уменьшении длительности импульсов от 100 до 5 пс при сохранении средней мощности постоянной, сигналы УПКР и 2-й гармоники возрастают на порядок. Обсуждены преимущества предложенной методики по сравнению с общепринятой и перспективы ее использования в спектроскопии УПКР.

1496. Nie S., Lipscomb L.A., Feng S., Yu N.T. / **Surface-enhanced hyper-Raman scattering with a picosecond laser: selection rules.** // *12th Int. Conf. Raman Spectr.: Proc., Columbia, S.C., Aug., 1990-Chichester etc., 1990, P. 322–323.*

Спектроскопия гипер-УПКР с пикосекундным лазером: правила отбора.

Проведено сравнение спектров УПКР центро-симметричных молекул транс-1,2-би(4-пиридил) этилена (БПЭ), адсорбированных на поверхности Ag-электрода и частицах Ag в гидрозоле. Спектры возбуждались пикосекундным излучением 1064 нм ИАГ-лазера с синхронизацией мод. Показано, что спектры УПКР БПЭ на электроде и УПКР БПЭ на коллоидах отличаются набором линий, что согласуется с правилами отбора для КР и УПКР центро-симметричных молекул. Напротив, спектры УПКР и УПКР БПЭ на коллоидах содержат ряд совпадающих линий, что поставлено в связь с отличием эффективной симметрии адмолекул от центро-симметричной.

1497. Nie S., Castillo C.G., Berghauer K.L., Kuck J.F.R., Nabiev I.R., Yu N.T. / **SERS at eye lens pigments.** // *Appl. Spectrosc.* 1990, v. 44, № 4, P. 571–576.

УПКР пигментов хрусталиков глаза.

Получены спектры УПКР пигментов хрусталиков глаз ряда животных с активной дневной деятельностью (белок, бурундуков, змей, обезьян и человека) с использованием гидрозолей Ag при разных концентрациях пигментов. В качестве модельных пигментов были взяты кipurенин, n-формилкипуренин, 3-гидроксикипуренин, β -карболин, дитиозин, антрапиловая к-а, 3-гидроксиантрапиловая к-та и оксиндол. Полученные результаты свидетельствуют о высокой чувствительности использованного метода для идентификации различных пигментов. Обсуждены вопросы, связанные с фотохимическим метаболизмом изученных пигментов.

1498. Nourbaksh R., Cotton T.M., Farrens D.L., Rospendowski B.N., Schlegel V.L., Song P.S. / **Protein prosthetic group orientation determined from SERRS intensities.** // *12th Int. Conf. Raman Spectr.: Proc., Columbia, S.C., 13–17 Aug., chichester etc., 1990, P. 324–325.*

Ориентация протетических групп белка по данным об интенсивности УПКР.

Изучены спектры УПКР цитохрома с (1) из сердца лошади (возбуждение 514,5 нм) и С-фикоцианина (2) из *Spirulium plafensis* (возбуждение при 676,4 нм), адсорбированных на специально приготовленных восстановленных цитратом Ag-золях в присутствии и отсутствии фосфатидилохолина (ФХ). ФХ добавляли для изучения влияния липида на ориентацию, конформацию, электронное и геометрическое строение редокс-активных протетических групп. Относительная интенсивность линий гема в спектре (1) по сравнению со спектром р-ра указывает на близкое к горизонтально расположению группе гемма по отношению к поверхности коллоидных частиц. Для (2) ориентаций эффектов не обнаружено.

1499. Orita H., Shimizu M., Nishihara C., Hayakawa T., Takehira K. / **Raman spectroscopy and electrochemistry of water-soluble porphyrins at a Ag-electrode.** // *Can. J. Chem.*, 1990, v. 68, № 5, P. 787–790.

КР-спектроскопия и электрохимия водорастворимых порфиринов на Ag-электроде.

Методы лазерной КР-спектроскопии и циклической вольт-амперометрии использованы для изучения свойств и структуры комплексов водорастворимого порфирина-мезо-тетранис(п-сульфонатофенил)порфина (TPPS) с металлами типа MeTPPS (где Me = Co, Fe, Mn, Cu и Ni), адсорбированных на Ag-электроде в водных р-рах, содержащих 0,05M H_2SO_4 . Исследовано влияние изменения природы катиона металла в комплексе на электрохимическом восстановлении O_2 . Среди изученных порфиринов только CoTPPS обнаружил каталитическое поведение в отношении

такого восстановления. Спектры КР р-ров MeTPPS в воде близки к спектрам КР р-ров соответствующих MeTPP, где TPP–тетрафенилпорфин. Идентификация колебательных переходов дана с использованием полученных ранее результатов по спектрам КР $[\text{FeTPP}]_2\text{O}$. Спектры MeTPPS на Ag-электродe зависели от окружающей атмосферы (N_2 или O_2), приложенного потенциала и катиона. Наибольшее влияние на них оказывает природа катиона.

- 1500. Perry S.S., Campion A. / Polyimide interface studied by SR spectroscopy. // J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom. Spec. Issue., P. 933–942.**

Изучение полиимидных пленок методом спектроскопии КР поверхности.

Методом КР исследована природа адгезии полиимидных пленок, образованных при сополимеризации мономеров оксидианилина (ОДА) и пиромеллитового ангидрида (РМДА) на поверхностях Ag (110), Si (110) оксидированного кремния SiO_x . Показано, что взаимодействие этих пленок с поверхностями обусловлено главным образом образованием химической связи РМДА-адсорбент, при оксидировании поверхностей вероятность такой р-ции уменьшается, а для ОДА типична физическая адсорбция на поверхности. Обнаружено наличие взаимодействия м/у π -системой фенильных колец ОДА и свободными связями на поверхности Si (110).

- 1501. Picorell R., Lu T., Holt R., Cotton T., Siebert M. / SERRS spectroscopy of bacterial photosynthetic membranes, orientation of the carotenoids of rhodospirillum rubrum 2.4.1. // Biochemistry, 1990, 29, 3, P. 707–712.**

УПРКР спектроскопия бактериальных фотосинтетических мембран: ориентация каротиноидов rhodospirillum rubrum 2.4.1.

Спектроскопия УПРКР является чувствительным методом определения структуры поверхности мембран и м.б. использована в частности, для выяснения положения пигментов в мембранах, поскольку обычные рамановские спектры (RR) не чувствительны при концентрациях, когда сигналы SERRS уже в насыщении, получены спектры SERRS для каротиноидов антенных комплексов, находящихся в трансконфигурации. Четкие SERRS спектры каротиноида сфероидина наблюдали в хроматофорах (вывернутых внутрицитоплазматических везикул), но не в везикулах, полученных из сферопластов (периплазматическая сторона снаружи), что свидетельствовало о его ассиметричном расположении в мембране. Сравнение частот резонансных пиков RR и SERRS показало, что каротиноиды располагаются в мембране так, что метокси-группа изопrenoидной цепи сближена с цитоплазматической стороной внутри цитоплазматической мембраны. Обсуждаются преимущества метода SERRS для получения структурной информации о пигментах.

- 1502. Pilz W. / Raman spectroscopy of zeolites. // Phys. Chem. (DDR), 1990, v. 271, № 1, P. 219–222.**

Спектроскопия КР цеолитов.

Обзор работ по исследованию структуры цеолитов (1) и адсорбированных на поверхности (1) молекул методом КР. Описана процедура регистрации КР адсорбата на поверхности (1). Приведены спектры КР синтетических (1). Идентифицированы линии КР характерных колебаний в (1). Обсуждены изменения частоты колебаний молекул при адсорбции на поверхности (1). Отмечена возможность изучения синтеза (1) с использованием метода КР. Предполагается, что регистрируемые в спектрах КР фон не связан с флуоресценцией и определяется наличием активных центров H^+ , искажающих структуру (1).

- 1503. Pinheiro L.S., Temperini M.L.A. / SERS effect of pyridine-n-aldehyde thiosemicarbazone on a silver electrode. // J. Electroanal. Chem., 1990, v. 295, № 1–2, P. 169–181.**

УПРКС тиосемикарбазоном пиридин-п-альдегида на Ag-электродe.

Сопоставлены спектры КР тиосемикарбазонов пиридин-п-альдегидов при $n = 2$ (1) и 4 (2) в твердом состоянии и в виде Ag-комплексов в кислых р-рах со спектрами УПРКР (1) и (2) на Ag-Э в 10^{-5} М (1) (или (2)) + 0,1М KCl, KBr, KI или NaClO_4 при рН 1 и 6, а также с УПРКР тиосемикарбазона бензальдегида (3) на Ag-Э в 10^{-5} М (3) + 0,1 М KCl. Интенсивность (Ин) УПРКР (1) и (2) падает при $E < -0,8$ В (насыщ.к.э.) в связи с восстановлением (1) и (2). Показано сходство спектров КР Ag-комплексов (1) и (2) и УПРКР (1) и (2). Из химических сдвигов в спектрах ЯМР (1) и (2) и их Ag-комплексов сделан вывод, адсорбаты (1) и (2) находятся в форме тионов. С изменением E от $-0,2$ до $-0,8$ В частоты колебаний связей N-H и C-N снижаются на 20–25 и 5 cm^{-1} . Относительная Ин колебаний C-S около 1100 cm^{-1} в УПРКР (1) и (2) выше, чем спектрах КР Ag-комплексов (1) и (2). Сделан вывод об участии гидразоновой группы и S-атома (1) и (2) в адсорбции связи. Снижение рН приводит к протонированию N-атома пиридила и нарушению внутримолекулярной H-связи с участием H-атома именной группы. К такому же результату приводит замена KCl на KI или NaClO_4 . Сделан вывод, что кольцо пиридина не контактирует с поверхностью электрода.

1504. Potheir N.J., Force R.K. / SERS at a silver electrode as a detection system in flowing streams. // *Anal. Chem.*, 1990, v. 62, № 7, P. 678–680.

Спектроскопия УПКР на Ag-электроде как система детектирования в текущих потоках.

Исследована возможность применения спектроскопии УПКР для детектирования малых количеств азотистых оснований, входящих в состав ДНК (аденин, тимин, цитозин) в потоке жидкости. Показано, что использование адсорбции в-в на Ag электроде в микроэлектрохимической ячейке из потока электролита позволяет детектировать спектры УПКР при предварительных концентрациях для аденина, тимина и цитозина соответственно 175, 233 и 211 пикомоль/литр. Время детектирования в случае использования многоканальной регистрации составляет ≈ 5 с. Метод может быть применен в жидкостной хроматографии.

1505. Puzslai L., McGreevy R.L. / The structure of liquid CCl_4 . // *Mol. Phys.*–90, № 4. P. 533–540.

Структура жидкого CCl_4 .

1506. Rubim J.C. / SERS from benzotriazole adsorbed on brass electrodes. // *Chem. Phys. Lett.* 1990, v. 167, № 3, P. 209–214.

УПКР бензотриазолом, адсорбированным на бронзовых электродах.

С помощью КР ($\lambda = 514,5$ нм и $647,1$) исследована Ад бензотриазола (БТА) на Пв бронзовых (67/33 и 85/15)Э из р-ра $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ и 10 mM БТА при положительной Пт. Рассеивание связано, по-видимому, с образованием толстой пассивной Пл $[\text{Cu}(1)\text{БТА}]_n$. Предполагается, что при $\lambda = 647,1$ нм наблюдается эффект УПКР адсорбированными молекулами БТА, т.к. эта длина волны соответствует полосе $d \rightarrow E_f$ перехода в бронзах. Спектроскопия КР использована для исследования адсорбции бензотриазола (БТА). На поверхности латунных электродов с разным содержанием меди в процессе электрохимического травления. Электролит– $1 \text{ n H}_2\text{SO}_4$, концентрация БТА– 10 mM . Для возбуждения спектров использованы излучения с длинами волн $514,5$ и $647,1$ нм. В обоих случаях получены спектры КР БТА. Их анализ показал, что в первом случае спектры принадлежат тонкой полимерной пленке $[\text{Cu}(1)\text{БТА}]_n$ и не усиливаются поверхностью, во втором случае, напротив имеет место УПКР первым слоем той же пленки. Проведено сравнение обоих типов спектров, наблюдаемые различия обсуждаются в рамках известных теорий УПКР.

1507. Sanchez C.S., Garsia R.Y.V. / SERS of 1.5-dimethylcytosine on silver on copper sols. // *J. Raman Spectr.*, 1990, v. 21, № 10, P. 679–682.

Спектроскопия УПКР 1.5-диметилцитозина на золях Ag и Cu.

Получены спектры УПКР 1,5-диметилцитозина, адсорбированного на Ag- и Cu-золях. В первом случае возбуждение осуществляется излучением $514,5$ нм, во втором– $647,1$ нм. Спектры сравнены с обычными спектрами КР этого в-ва в порошке и в водном р-ре. Проведено соотнесение линий в спектрах КР колебанием молекул. Обнаружено преимущественное усиление некоторых линий УПКР молекулы, что использовано (принимая во внимание так называемые «поверхностные правила отбора») для определения геометрии адсорбции молекулы на Ag и Cu: на Ag молекула адсорбирована через $\text{CH}_3\text{-NH}$ (1), а на Cu через C (4) -NH_2 -участки молекулы.

1508. Sbrana G., Muniz M.M., Neto N., Nocentini M. / Salt-induced orientation of diazaphthalenes adsorbed on silver sols, as detected by SERS. // *J. Mol. Struct.*, 1990, v. 218, P. 429–434.

Регистрация методом УПКР обусловленной добавками соли ориентации молекул диазонафталинов, адсорбированных на Ag золях.

Исследованы спектры УПКР четырех диазонафталинов (фтализина, 1.3-бензодиазина, хиноксолина, цинналина) адсорбированных на Ag золях. Проведено сравнение спектров КР адсорбированных молекул и водных растворов. Исследовано влияние добавления в гидрозоль хлористого натрия на ориентацию молекул адсорбента относительно поверхности коллоидных частиц. Показано, что без NaCl преимущественно усиливаются внеплоскостные колебания, что свидетельствует о плоской конфигурации связи, при добавках NaCl преобладает ориентация ребром. Исследованы спектра КР ($\lambda = 514,5$ нм) фталазина (1), хиназолина (2), хиноксалина (3) и циннолина (4), адсорбированных из водных растворов (концентрация $\sim 10^{-2} \text{ M}$ – 10^{-4} M) на частицах коллоидального Ag (золь). Изучено влияние примеси NaCl (концентрация $\sim 10^{-2} \text{ M}$) на спектры. Наблюдали усиление линий КР (1)–(4) при Ад. Сравнение со спектром водных р-ров (1)–(4) указывает на то, что при наличии в р-ре примеси NaCl молекулы (1)–(4) связывают с Ag «концами» через атомы N. В р-рах свободных от NaCl реализуется различная ориентация молекул (1)–(4), плоскость которых параллельна Пв Ag. Это подтверждается также разными исследованиями зависимости спектров (1) и (3) адсорбированных из растворов различной концентрации на Ag-Э в электрохимической ячейке от Пт электрода.

1509. Sbrana G., Muniz M.M., Neto N., Nocentini M. / SERS spectra of 2,2'-bipyrimidine adsorbed on silver sol. // J. Phys. Chem., 1990 v. 94, № 9, P. 3706–3710.

Спектры УПКР 2,2'- биимидина, адсорбированного на Ag-золе.

Получены спектры УПКР 2,2'-биимидина, адсорбированного на золе Ag и проведено сопоставление полученных частот колебаний адсорбированных и свободных молекул. Сделан вывод, о сохранении молекулой при адсорбции плоскостей конфигурации и ориентации плоскости молекулы перпендикулярно поверхности. Изменения относительной интенсивности полос КР при адсорбции отнесены к образованию химического комплекса с Ag через атомы азота. Показано, что обнаруженные изменения относительных интенсивностей полос КР при изменении длины волны, возбуждающего света согласуются с ожидаемым вкладом переноса заряда в сечение КР.

1510. Shindo H., Kaise M., Nishihara C., Nozo ? . / Adsorption and decomposition of $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ on Ag electrode studied by SERS. // 12th Int. Conf. Raman Spectr: Proc., Columbia, S.C., 13–17 Aug., chichester etc., 1990, 338 p.

Исследование адсорбции и разложения $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ на Ag-электрод с помощью УПКР.

В спектрах УПКР ионов $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ (1) на Ag-Э в р-рах 0,1 М KBr + 0,01 М (1) при $E = -0,8$ В (насыщ. к.э.) колебания (Кл) CH_3 -групп (1) усилены больше, чем Кл связи C-N. Обнаружены также полосы $(\text{CH}_3)_3\text{N}(2)$, образующиеся при разложении (1) на атомах Ag, свободных от адсорбции галогидных ионов. В 0,1 М KI + 0,01 М (1) полосы (2) в спектрах УПКР (1) появляются при $E = -1,0$ В.

1511. Smulevich G., Mantini A.R., Mazochei M.P. / SERRS excitation profiles of anthracyclines adsorbed onto silver particles. // J. Phys. Chem. 1990, v. 94, № 6, P. 2540–2545.

Профили возбуждения линий УПКР антрациклинов, адсорбированных на частицах Ag.

Получены спектры УПКР ($300-1600\text{ см}^{-1}$) молекул эпирубицина (1) и идорубицина (2) адсорбированных на поверхности частиц Ag, при возбуждении набором лазерных линий в диапазоне 406,7–647,1 нм. Построены профили возбуждения линий КР (1) и (2). Отмечено увеличение интенсивности линий КР некоторых колебаний типа симметрии b_1 , при длинноволновом возбуждении. Обсуждены ориентации хромофорных групп (1) и (2) относительно поверхности адсорбента. Установлено различие частот максимумов на кривых профилей возбуждения линий КР для колебаний типов симметрии b_1 и a_1 . Отмечена возможность интерпретации спектров КР адсорберов (1) и (2) в рамках электромагнитной теории и с учетом образования комплексов с переносом заряда.

1512. Strekas T.C., Diamandopoulos P.S. / SERS of bipyridines and phenylpyridines. // J. Phys. Chem. 1990, v. 94, № 5, P. 1986–1991.

Спектроскопия УПКР дипиридинов и фенилпиридинов.

Изучены спектры КР ($\lambda = 514,5$ нм) 2,2'- (1), 3,3'- (2), 4,4'- (3), 2,3'- (4) и 2,4'-дипиридина (5) и 2- (6), 3- (7) и 4-фенилпиридина (8), а также 4,4'-диметил-2,2'-дипиридина (10), 1,10-фенантролина (10), и п-метил-4,4'-дипиридина (11), адсорбированных из водных растворов (концентрация $10^{-3}-10^{-4}$ М) на частицах коллоидного Ag. Наблюдали УПКР линий (1)–(11) при Ад. Сравнение со спектрами р-ров и анализ распределения относительной интенсивности линий указывает на то, что при Ад происходит σ -связывание изученных молекул через атом N. Причем все изученные молекулы за исключением (7) располагаются перпендикулярно Пв Ag. Связи C-H фенильных групп молекул (7) ориентированы параллельно Пв Ag, приводит к резкому уменьшению их интенсивности. Проведено сравнение КР и УПКР производных бипиридина (2,2', 3,3', 4,4', 2,3', 2,4') и фенилпиридина (2-, 3-, 4-). Приведены также спектры УПКР 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина, 1,10-фенантролина и п-метил-4,4'-бипиридина. Спектры УПКР получены при адсорбции молекул на частицах золя Ag, возбуждение излучением 514,5 нм. Анализ спектров, особенно в области валентных C-H колебаний ($2800-3150\text{ см}^{-1}$), позволил сделать выводы об ориентации молекул на поверхности Ag. Показано, что во всех случаях, за исключением 2-фенилпиридина, плоскость молекул перпендикулярна поверхности, откуда сделан вывод, адсорбция идет через атомы азота.

1513. Takahashi M., Ito M. / SERS study of underpotentiallydeposide bimetal electrode system. // 6th Int. Conf. Vibr. Surfaces, Shelter Island, №V., Sept. 10–14, 1990. J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom., 1990, v. 54–55, Spec. Issue., 913–922.

Исследование осажденной при недонапряжении биметаллической электродной системы с помощью УПКР.

Сопоставлены спектры УПКР 4-цианопиридина (1) на осажденных при недонапряжении адатомах Ag на Pt(111) и поликристаллической (ПЭ) Pt в 0,1 М KCl + 0,02 М (1). Спектры УПКР(1) на Ag-Pt-ПЭ отсутствует и появляется только после двух циклов электрохимического рыхления при сканировании E со скоростью 50 мВ/с в интервале

Е от $-0,65$ до $+0,85$ В (х.с.э.), совпадая по форме со спектрами УПКР (1) на массивном Ag-Э в тех же условиях, но оставаясь на 2 порядка менее интенсивным. С ростом длины волны возбуждающего света λ от $514,5$ до 650 и 680 нм в спектрах УПКР (1) как на Ag-Pt-ПЭ, так и на Ag-Э, при $E = -0,65$ В растет относительная интенсивность (Ин) линии около 475 см^{-1} . Общий рост Ин спектров УПКР (1) на Ag-Э при увеличении λ в 4 раза выше, чем на Ag-Pt-ПЭ. Ин спектров УПКР(1) Ag-Pt(111) –Э на порядок ниже, а частоты линий на $5\text{--}7\text{ см}^{-1}$ выше, чем на Ag-Pt-ПЭ. Сделан вывод, что на Ag-Pt-ПЭ имеет место как «химический», так и электромагнитный механизмы усиления, тогда как на Ag-Pt(111) –Э действует только химический механизм, величина которого достигает 10^3 . Показано, что Pt-подложка способствует увеличению переноса электрона от Ag-атома к (1).

1514. Thomas L.L., Kim J.H., Cotton T.M. / SERRS of chlorophyll a. // 12th Int. Conf. Raman Spectr.: Proc., Columbia, S.C., 13–17 Aug., -chichester etc., 1990, P. 588–589.

УПКР хлорофилла.

Полученные спектры УПКР при 77 К на поверхности Ag-электрода при возбуждении линиями $406,7, 459,9, 514,5$ $647,1$ нм. Сходство со спектрами РКР указывает, что на усиление главное влияние оказывают электромагнитные факторы, а не взаимодействие с поверхностью. Относительная интенсивность полос резко меняется в зависимости от длины волны возбуждения. Обсуждена связь между распределением интенсивностей в спектре и природой электронного перехода, в области которого происходит возбуждение спектра.

1515. Thomas L.L., Kim J.H., Cotton T.M. / Comparativestudy of RR and SERR chlorophyl. // Am. Chem. Soc., 1990, v. 112, № 25, P. 9378–9386.

Сравнительное изучение спектров РКР и УПКР хлорофилла А при возбуждении в полосе Соре и красной области.

При возбуждении излучением Ar^+ –и Kr^+ –лазеров ($\lambda = 406,7, 457,9, 514,5$ $647,1$ нм) получены спектры хлорофилла (1), адсорбированного на Ag-электродах различной шероховатости, при 77 и 289 К. Найдено, что погружения электрода в обескислороженную воду при 298 К значительно улучшает спектральное качество образцов (уменьшая их нагревание) и препятствует фотоокислению. Для всех длин волн возбуждения интенсивность линий КР и их спектральное разрешение увеличивается при замораживании образцов. Отмечено, что при низких температурах для наиболее шероховатых электродов имеет место тушение флуоресценции (1). Получено близкое соответствие между спектрами УПКР и спектрами РКР, что подтверждает электромагнитный, а не химический механизм поверхностного усиления КР (1).

1516. Tsai W.H., Boerio F.J., Clarson S.J., Montando G. / Polymerization of nitro compounds on Ag-surfaces during SERS. // J. Raman Spectr., 1990, v. 21, № 5, P. 311–320.

Полимеризация нитросоединений на Ag-поверхности во время УПКР.

Проведен сравнительный анализ спектров УПКР тонкими пленками 1,4- и 1,3-динитробензола (ДНБ), нанесенных на островковую пленку Ag, и обычных спектров тех же соединений. Обнаружено, что во время воздействия лазерного излучения мощностью более 200 мВт при записи спектров 1,4-ДНБ вид его спектра значительно изменяется: появляются новые линии, изменяется положение относительно интенсивности других. Показано, что модификация спектра связана с полимеризацией пленки 1,4-ДНБ и определен ряд особенностей процесса. Отмечено, что пленка 1,3-ДНБ при рассматриваемых условиях не полимеризуется. Предполагается, что это связано с различной ориентацией 1,3- и 1,4-ДНБ на поверхности пленки Ag. Обсуждаются возможные геометрии ориентации.

1517. Umapathy S., Hester R.E. / Raman spectroscopic studies of polypyrrole on colloidal TiO_2 : evidence for bipolarous. // J. Mol. Struct., 1990, v. 224, P. 113–119.

Спектроскопическое исследование полипиррола на коллоидном TiO_2 : методом КР: доказательство присутствия биполяронов.

Исследованы спектры электронного поглощения, резонансного и нерезонансного КР полипиррола на коллоидном TiO_2 . На основе анализа полученных спектров сделан вывод о наличии биполяронов. Сравнением с известными ранее спектрами родственных молекул и полимеров дано отнесение полос КР по форме и симметрии. Предложена модель разупорядоченных полимерных цепей, содержащих ароматические кольца, структуры хиноидного типа, соединенные α - α или α - β атомами С и сопряженные двойные связи.

1518. Umapathy S., Hester R.E. / Laser Raman spectroscopy of colloidal semicouductor photosensitizers. // Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci., 1990, v. 102, № 5, P. 613–628.

Лазерная спектроскопия КР коллоидных полупроводниковых фотосенсибилизаторов.

Представлен обзор, иллюстрирующий применимость лазерной спектроскопии КР для изучения проблем, связанных с коллоидными полупроводниками фотосенсибилизаторами и их использованием для гетерогенного катализа процесса химической конверсии солнечного излучения. Описаны примеры применения спектроскопии РКР и разрешенного во времени КР для характеристики различных вторичных сенсibilizаторов и исследования р-ций переноса электрона с их участием. Рассмотрены вопросы связи м/у каталитической активностью коллоидных полупроводников и размерами их частиц.

- 1519. Umapathy S., McQuillan A.J., Hester R.E. / Au in situ resonance Raman and infrared spectroscopic study of hexacyanoferrite ion adsorbed to aqueous colloidal TiO_2 . // Chem. Phys. Lett., 1990, v. 170, № 1, P. 128–132.**

Спектроскопическое изучение иона гексацианоферрита (II), адсорбированного на коллоидном TiO_2 в воде методом РКР и ИК.

Методами КР- и ИК- спектроскопии с преобразованием Фурье изучаются реакции переноса заряда в адсорбированных на коллоидном TiO_2 ионах гексацианоферрата (2). Обнаружен эффект УПКР полос $\text{CN } 2065$ и 2115 см^{-1} , обусловленный образованием комплекса с переносом заряда при адсорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ на поверхности TiO_2 , имеющим полосу поглощения вблизи 450 нм. Сделан вывод о том, что перенос заряда локализован в области связи CN-TiO_2 . Отмечено понижение симметрии иона от O_h до C_{4v} и C_{2v} при адсорбции. Показано, что связь иона с поверхностью осуществляется одной или двумя группами CN.

- 1520. Umapathy S., Carther A.M., Parker A.W., Hester R.E. / Time-resolved resonance Raman scattering studies of the photosensibilization of colloidal titanium dioxide. // J. Phys. Chem., 1990, v. 94, № 26, P. 8880–8885.**

Разрешенные во времени спектроскопические исследования с помощью РКР фотосенсибилизации коллоидной двуокиси титана.

Методами стационарного и разрешенного во времени РКР изучено взаимодействие на поверхности м/у дипиридилными комплексами Ru (2), являющимися фотосенсибилизаторами, и коллоидными частицами TiO_2 . Показано, что адсорбция различного типа комплексов Ru (2) на коллоидных частицах TiO_2 осуществляется существенно разным образом. Зарегистрированы не стационарные спектры КР триплетного возбужденного состояния, являющегося состоянием с переносом заряда от лиганда к металлу, дипиридилного комплекса Ru (2). Получены доказательства, что в таком состоянии возбужденный электрон локализован на одном из лигандов.

- 1521. Walls D.J., Bohn P.W. / Enhanced Raman scattering at dielectric surface. 2. Molecular orientations from polarized surface Raman scattering. // J. Phys. Chem. 1990, v. 94, № 5, P. 2039–2042.**

УПКР на поверхности диэлектриков. 2. Определение ориентации молекул по поляризованному КР от поверхности.

Изучены поляризационные спектры КР ($\lambda 514,5 \text{ нм}$) п-нитробензойной к-ты (1) и фталазина (2), адсорбированных из водных р-ров (концентрация $\sim 2 \text{ мМ}$) на Пв тонких (толщиной $\sim 60 \text{ \AA}$) Пл SiO_2 , напыленных на островковых Пл Ag толщиной $\sim 50 \text{ \AA}$ на подложках из плавленого кварца. Анализ поляризационных соотношений в спектрах позволил оценить преимущественную ориентацию молекул (2) на поверхности. Получены поляризованные спектры УПКР молекулами п-нитробензойной кислоты и фталазина, адсорбированных на поверхности тонкого (60А) слоя SiO_2 , нанесенного на островковую пленку Ag. Измерены степени деполяризации разных линий в спектрах УПКР. Предложен способ учета деполяризующего влияния островков Ag, позволяющий определить истинную степень деполяризации линий в спектрах КР адсорбированных молекул. Его использование позволило определить осредненную ориентацию молекул фталазина на поверхности SiO_2 . Полученное значение согласуется с данными полученными независимо, методами генерации второй гармоники и волноводного линейного дихроизма.

- 1522. Wu G. / Charge shift of adsorbed pyridazine molecules to the silver electrode surface at various applied voltages as interpreted from the SERS. // J. Mol. Struct., 1990, v. 238, P. 79–87.**

Сдвиг заряда адсорбированных молекул пиразина к поверхности Ag-электрода при различных приложенных напряжениях управляющего электрода, определяемый по интенсивности полос УПКР.

Интенсивности (Ин) полос валентных колебаний (ВК) кольца в спектрах УПКР пиридазина (1) в 0,05М (1) + +0,1 М KCl на электрохимически разрыхленном Ag-Э по-разному зависят от ПТ. Рассчитанные из Ин производные поляризуемости по координате ВК $\partial\lambda/\partial S_i$ для связи N-N($\partial\lambda/\partial S_1$) и ближайшей к ней связи C-C($\partial\lambda/\partial S_3$) падают при изменении E от $-0,4$ до $-0,6 \text{ В}$ (насыщ. к.э.) и почти постоянны в интервале E от $-0,6$ до $-0,8 \text{ В}$, тогда как величины $\partial\lambda/\partial S_2$ связей C-N и $\partial\lambda/\partial S_4$ наиболее удачной от N-N связи C-C растут при изменении E от $-0,4$ до

–0,8 В. Сделан вывод, что при Е от –0,4 до –0,6 В на Э переносится заряд связывающей орбитали неподеленных пар N-атомов (1), а при Е от –0,6 до –0,8 В – заряд несвязывающей орбитали. Исследованы спектры КР пиразина, адсорбированного на Ag-электрод в электрохимической ячейке при различных значениях напряжения на управляющем электроде. Предложена теория позволяющая оценивать производные поляризуемостей связей из интенсивности полос УПКР. Сделан вывод о том, что перенос заряда от молекулы к поверхности электрода при управляющих напряжениях от –0,4 до –0,6 В происходит от орбитали, связывающей 2 соседних атома азота, а при напряжениях от –0,6 до –0,8 В – от анти-связывающей орбитали. Отмечена корреляция этого эффекта с частотным сдвигом полосы колебания связей N-N.

1523. Wynn J.L., Thomas L.L., Cotton T.M. / *SERRS from chlorophyll a on a gold electrode.* // 12th Int. Conf. Raman Spectr.: Proc., Columbia, S.C., 13–17 Aug., chichester etc., 1990, P. 348–349.

УПКР хлорофилла на Au-электроде.

При возбуждении в области 647,1 нм при 77 К полученные спектры УПКР хлорофилла на Пв Au-электрода. Различия в спектрах на Пв Au- и Ag-электродах объяснены различиями в адсорбции и ориентации молекул на этих поверхностях.

1524. Yahiaoui B., Masson M., Harrand M. / *Orientalional analysis of pelargonic acid at liquid-solid interfaces, drops, and ultrathin liquid films, by polarized Raman spectroscopy.* // J. Chem. Phys., 1990, v. 93, № 8, P. 6047–6056.

Анализ ориентации пеларгониевой кислоты на границах раздела жидкость-твердое тело, в каплях и сверхтонких жидких пленках методом спектроскопии поляризационного КР.

В области частот колебаний групп CH_2 и CH_3 получены поляризационные спектры КР ($2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) молекул пеларгониевой к-ты (1), локализованных около поверхности твердого тела. Использованы системы в виде капель (1) на твердой поверхности Ag, кварцевого стекла или бромида цетилтриметиламмония, или в виде слоев Ленгмюра-Блоджет стеарата бария, а также виде тонких пленок (1) (5–250 нм) м/у слоями стеарата бария. Установлено, что форма слоев КР колебаний групп CH_2 и CH_3 (1) зависит от конформации цепи (1). С учетом различия спектров КР (1) в объемных жидких образцах, каплях и пленках сделан вывод об анизотропном распределении молекул (1) около поверхности твердых тел.

1525. Yoge D., Shtutina S., Efrima S. / *Electron diffraction studies of the composition and structure of silver metal liquidlike films.* // J. Phys. Chem., 1990, v. 94, № 2, P. 752–755.

Исследование методом дифракции электронов состава и структуры металлических жидкоподобных пленок Ag.

1526. Zhang P.X., Fang Y., Wang W.N., Ni D.H., Fu S.Y. / *Influence of addition of potassium chloride to silver colloids.* // J. Raman Spectr., 1990, v. 21, № 2, P. 127–131.

Влияние добавления хлорида калия к Ag-коллоидам.

Методами просвечивающей электронной спектроскопии и электронной дифракции исследовано влияние добавления KCl на размер, форму и агрегирование коллоидных Ag-частиц. Показано, что размер коллоидных частиц увеличивается, изменяется их форма и частицы, агрегируют в цепочки. Отмечено, что наблюдаемые изменения сильно отличаются от результатов добавления пиридина. Обсуждены механизмы влияния KCl на Ag-коллоид и интенсивность сигнала УПКР молекул пиридина, адсорбированных на коллоидных частицах Ag в присутствии KCl.

1527. Zimmermann F., Wokaun A. / *Haracterization of silver colloid stabilization by SERS.* // Progr. Colloid and Polym. Sci., 1990, v. 81, P. 242–247.

Характеризация стабильности Ag коллоидов методом УПКР.

Методом УПКР исследуется геометрия адсорбции на поверхности наночастиц коллоидного Ag молекул холина, поливинилового спирта и полифосфата, которые часто используются для стабилизации коллоидов. Исследованы коллоиды как приготовленные химическим путем, так и полученные γ -облучением р-ра соли Ag. Холин использован как тестовый объект, поскольку хорошо известна зависимость его спектров КР от конформации молекулы. В результате исследований удалось определить конфигурацию исследуемых в-в при адсорбции, участки молекул, через которые осуществляется связь с поверхностью Ag, влияние на процесс адсорбции наличия соадсорбированных анионов Br^- , Cl^- , OH^- .

1528. Ванин А.И. / *Влияние адсорбированного слоя на малых сферических частицах на коэффициент усиления КРС молекулами.* // ЖПС., 1991, т. 54, № 5, P. 842–844.

Показано, что дейтерированный слой из молекул и атомов, которые не коллективизированы в металлические капли, существенно влияет на коэффициент усиления КР света молекулами, адсорбированными на капле. На-

личие адсорбированного слоя на каплях может быть причиной, обуславливающей наблюдаемые в эксперименте коэффициент усиления, большие 10^6 и сильную зависимость коэффициента усиления от радиуса капли.

1529. Гасс А.Н., Капуста О.И., Климин С.А. / **Аномальный изотопический эффект в адсорбционных комплексах метана и дейтерометана на холодно-осажденных пленках Ag.** // *Поверхность: Физ. Хим. Мех.*, 1991, № 12, Р. 133–137.

При изучении спектров УПКР света молекулами метана и дейтерометана, адсорбированными на поверхности холодно осажденных пленок Ag, обнаружены аномальные изменения в колебательных спектрах при изотопном замещении, обусловленные специфическими особенностями динамики адсорбционных комплексов.

1530. Силин В.И., Талайките З.А., Григамонос Р.И. / **Изучение природных аминокислот, адсорбированных на поверхности Ag методом КР.** // *Лит. Физ. сб.*, 1991, т. 31, № 5, Р. 435–440.

Приведены спектры УПКР Gly, Ala и Phe в гидрозолях Ag и Phe на двойной голографической решетке, покрытой Ag, и сопоставлены со спектрами КР водных растворов этих аминокислот. Установлено, что Gly и Ala адсорбируются на поверхности посредством NH_2 - и COO^- групп, а Phe- C_6H_5 и COO^- групп. Отличия спектра УПКР Phe на голографической решетке по сравнению с гидрозолею, по-видимому, связаны с различными механизмами усиления спектров УПКР.

1531. Akemann W., Otto A. / **Vibrational modes of CO adsorbed on disordered copper films.** // *J. Raman Spectr.*, 1991, v. 22, № 12, Р. 797–803.

Колебательные моды СО, адсорбированной на разупорядоченных Cu-пленках.

Получены спектры КР ($5\text{--}2200\text{ см}^{-1}$) молекул СО, адсорбированных на разупорядоченных пленках Cu с шероховатостями поверхности атомных размеров при t -ре 40К и возбуждении лазерной линией 647,1 нм. Обсуждено влияние отжига пленки при t -ре 200 К на спектр КР адсорбента. Идентифицированы полосы валентного колебания адсорбента с частотой 2102 см^{-1} , заторможенного вращения с частотой 282 см^{-1} и заторможенных трансляционных движений перпендикулярно и параллельно поверхности адсорбента с частотами 355 и 24 см^{-1} соответственно. Предположено, что молекулы СО локализованы на дефектных центрах поверхности посредством одной координационной связи.

1532. Alsmeyer Y.W., McCreery R.L. / **Surface enhanced Raman examination of carbon electrodes: Effects of laser activation and electrochemical pretreatment.** // *Langmuir*, 1991, v. 7, № 10, Р. 2370–2375.

Исследование с помощью УПКР угольных электродов. Влияние лазерной активации и предварительной электрохимической обработки.

Метод спектроскопии УПКР использован для изучения св-в поверхности угольных электродов после электроосаждения металлического Ag. Показано, что частицы Ag размером ~ 40 нм приводят к повышению интенсивности сигнала КР угольной подложки в 30–100 и более раз. Метод УПКР использован также для характеристики поверхности угольных электродов после их лазерной активизации и предварительной электрохимической обработки. Показано, что спектры УПКР являются более селективными к свойствам поверхности, чем спектры КР и наилучшим образом коррелируют с данными электрохимических наблюдений. Наблюдаемые изменения при лазерной активации электродов объяснены увеличением скорости переноса электрода.

1533. Aramaki K., Yamada M., Uehara J., Nishihara H. / **SERS spectra of pyridine adsorbed on Ni.** // *Electrochem. Soc.*, 1991, v. 138, № 11, Р. 3389–3393.

Спектры УПКР пиридина, адсорбированного на Ni.

С использованием результатов УПКР обсуждены вопросы адсорбции и способа ориентации пиридина (1) на поверхности Ni в H_2O , содержащей 0,1 М KCl, при $\text{pH} = 3,5$. Запись спектра УПКР осуществляется с помощью КР – спектрометра и применения Ag-электродов, покрытых тонким слоем электро-осажденного Ni. Сигналы КР усиливались путем дополнительного цикла окисления - восстановления осажденного Ni и Ag-подложки в присутствии (1). На основании полученных результатов сделан вывод, что хемисорбция молекул (1) осуществляется перпендикулярно плоскости Ni путем образования σ -связи Ni-Ni.

1534. Aroca R., Kovacs G.J. // *Vib. Spectra Struct.*, 1991, v. 19, Р. 55–112.

1535. Beahut S.P., Furtak T.E. / **Surface plasmon assisted RS from electrochemically controlled adsorbates on flat, single crystal Ag.** // *Electrochim. Acta.*, 1991, v. 36, № 11–12, Р. 1879–1991.

Связанное с поверхностными плазмонами КР от электрохимически контролируемых адсорбентов на плоской подложке монокристалла Ag.

Исследовано УПКР ($1000\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул пара-нитрозодиметиланилина, адсорбированных на поверхности монокристалла Ag (3), эпитаксиально выращенного на слюде, при возбуждении КР лазерным излучением с $\lambda = 514,5\text{ нм}$ мощностью 2 мВт. Установлено, что при использовании конфигурации Кретчмана для световых пучков в слое адсорбента происходит значительное увеличение интенсивности КР вследствие возбуждения поверхностных плазмонов в подложке. Показано, что данный способ усиления КР в электрохимических ячейках может быть использован для изучения степени шероховатости поверхности и химических процессов с участием адсорбента.

1536. Bell S.E.J., McGarvey J.J., Rigby S.J., Walmsley D.G. / *Raman scattering and scanning electron tunnelling studies of metal liquid-like films produced from silver and gold sols.* // *J. Raman Spectr.*, 1991, v. 22, № 12, P. 763–769.

Изучение металлических жидкоподобных пленок, образованных из золей Ag и Au, методами КР и сканирующего туннелирования электронов.

Получены спектры УПКР ($700\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) жидкоподобных пленок, образованных частицами золя Ag или Au при смешении водных и хлоруглеродных растворов золей и стабилизированных молекулами пиридина. Для возбуждения КР использован набор лазерных линий в диапазоне $457,9\text{--}750\text{ нм}$. Топология Пв пленок исследована методом сканирующего туннелирования $\bar{e}$ -в. Установлено различие спектров КР и пленок на основе чистых золей и смесей Ag и Au. Рассмотрены возможные модели структуры таких пленок.

1537. Blackburn R.L., Johnson C.S., Hupp J.T. / *Intervalence SERS from $\text{Fe}(\text{CN})^{4-}$ on colloidal titanium dioxide. A mode-by-mode description of the Frank-Condon barrier to interfacial charge transfer.* // *Am. Chem. Soc.*, 1991, v. 113, № 3, P. 1060–1062.

Интервалентное УПКР от $\text{Fe}(\text{CN})^{4-}$ на коллоидной двуокиси титана. Последовательное (колебание за колебанием) описание франк кондоновского барьера, примененное к переносу заряда на границе раздела. Спектроскопия РКР использована для изучения переноса заряда от металла к металлу (интервалентное) для комплекса переноса заряда, возникающего при адсорбции $\text{Fe}(\text{CN})^{4-}$ на коллоидном TiO_2 . Получены спектры РКР комплекса при возбуждении (488 нм) вблизи полосы поглощения комплекса (410 нм). В предположении, что РКР определяется А-членом выбранной теории РКР Альбрехта, рассчитаны смещения максимумов потенциальных кривых и изменения длины связей для всех колебаний, проявляющихся в спектре РКР. Показано, что три поверхностные моды усиливаются в полосе переноса заряда, что позволяет делать заключения о его механизме. В результате показано, что имеет место только один тип комплекса ферроцианата, который связан с титаном через одиночный цианидный лиганд.

1538. Bryant M.A., Pemberton J.E. / *Surface Raman scattering of self-assembled monolayers formed from 1-alkane thiols at Ag.* // *Am. Chem. Soc.* 1991, v. 113, № 10, P. 3629–3637.

УПКР само-организованных монослоев, образованных 1-алкантиолами на Ag.

Получены спектры УПКР ($500\text{--}2700\text{ см}^{-1}$) молекул 1-бутантиола, 1-додекантиола и 1-октадекантиола, адсорбированных на поверхности поликристаллических Ag-электродов, при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Установлено подобие спектров КР адсорберов на поверхностях электродов с предварительной механической полировкой и шероховатостью, заданной электрохимическим методом. По данным анализа полос валентных колебаний групп C-S и C-C, определены относительные концентрации транс- и гом- конформеров адсорбента. Оценена ориентация молекул адсорбента. Отмечено, что наименее упорядоченными являются монослои адсорбированного 1-додекантиола.

1539. Carron K.T., Hurley L.G. / *Axial and azimuthal angle determination with SERS: Thiophenol on Cu, Ag and Au metal surfaces.* // *J. Phys. Chem.* 1991, v. 95, № 24, P. 9979–9984.

Определение осевого и азимутального углов с помощью УПКР. Тиофенол на Cu, Ag и Au металлических поверхностях.

Получены спектры КР фенилтиолатов благородных металлов (1) и спектры УПКР соответствующих образований на Cu, Ag и Au. Обнаруженные периодические тенденции проявляют себя как в спектрах КР (1), так и в спектрах УПКР. По мере изменения металла от Cu к Ag до Au интенсивность линий в спектрах КР (1) приближается к наблюдаемому для жидкого тиофенола. Спектры УПКР использованы для получения информации об ориентации образований на поверхностях благородных металлов. Определение ориентации осуществлялось при усилении электрическим полем колебаний, нормальных к поверхности металла. Развита в работе модель позволяет определить, как азимутальный, так и осевой углы молекул симметрии C_{2v} на поверхностях.

1540. Clarkson J., Campbell C., Rospendowski B.N., Swith W.E. / **Molecular recognition using SERS from citrate-reduced silver edloids in non-aqueous solvents.** // *J. Raman Spectr.* 1991, v. 22, № 12, p. 771–775.

Молекулярная идентификация фаз с использованием УПКР на коллоидных частицах Ag, восстановленных цитратом в неводных растворителях.

Исследованы спектры УПКР ($100\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул 2,2'-бипиридина и диангидрида бензол-1, 2, 4, 5-тетракарбоксылной кислоты, адсорбированных на покрытых цитратом коллоидных Ag-частиц в эталоне и ацетонитриле при возбуждении КР набором лазерных линий в диапазоне 457,9–514,5 нм. Установлено различие спектров КР исходных молекул в р-ре и адсорбированном состоянии. Показано, что УПКР адсорбента зависит от типа растворителя. Обнаружено образование бипиридинных комплексов с атомами Cu на поверхности коллоидных частиц Ag.

1541. Cotton T.M., Kim J.H., Chumanov G.D. / **Application of SERS to biological system.** // *J. Raman Spectr.* 1991, v. 22, № 12, P. 729–742.

Применение спектроскопии УПКР к биологическим системам.

Обзор работ по использованию метода УПКР и УПКР для исследования биологических молекул в период 1985–1991 гг. Обзор состоит из 6 частей. Вводная часть содержит сведения о природе УПКР на коллоидных частицах, островковых пленках и металлических поверхностях. Изложены результаты исследования малых биологических молекул, белков, ДНК и биологических мембран с использованием метода УПКР. Обсуждены возможные усовершенствования техники эксперимента при исследовании УПКР биомолекул.

1542. Cotton T.M., Rospendowski B., Schlegel V., Uphaus R.A., Wang D.L., Eng L.H., Stankovitch M.T. // *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 1991, v. 1403 (*Laser Appl. Life Sci.*, Pt. 1), P. 93–101.

1543. Dai C.M., Chun D.S., Hsieh W.F. / **Raman intensity enhancement of the Si peak by CdS thin films.** // *Appl. Phys. Lett.*, 1991, v. 59, № 25, P. 3273–3275.

Усиление интенсивности КР Si-пика с помощью 9тонких пленок CdS.

Предложен способ улучшения низкой эффективности методики КРС в случае материалов с высокой отражательной способностью (например, Si р-типа). Пластины р-типа покрываются тонкими пленками CdS. Найдено, что величина коэффициента усиления достигает 80 при возбуждении излучением 4880 Å. Из-за сильного поглощения рассеянного света толщина пленок CdS не должна превышать 700 Å.

1544. Dawson P., Haas J.W., Alexander K.B., Thompson J., Ferre T.L. / **SERS from mildly roughened surfaces. Variation of signal with metal grain size.** // *Surface Sci.*, 1991, v. 250, № 1–3, P. 383–388.

УПКР на слабшероховатых поверхностях. Изменение сигнала при вариации размера зерен металла.

Получены спектры УПКР молекул бензойной кислоты и ее производных, адсорбированных на пленках Ag, полученных методом термического испарения, при возбуждении КР лазерной линией 647,1 нм. Сопоставлены спектры КР адсорбента на подложках, приготовленных посредством быстрого или медленного испарения и отличающихся размерами металлических зерен. Показано, что максимальная интенсивность КР адсорбента полученных при использовании пленок с большими зернами и может быть описана в рамках модели возбуждения поверхностных плазмонных поляритов, причем размер зерен влияет на эффективность рекомбинации поляритов.

1545. Dawson P., Alexander K.B., Thompson J., Haas J.W., Ferrell T.L. / **Influence of metal grain size on SERS.** // *Phys. Rev. B.*, 1991, v. 44, № 12, P. 6372–6381.

Влияние размера зерен металла на УПКР.

Показано, что интенсивность переходов в спектрах УПКР на Ag бензойной к-ты (1) сильно зависит от скорости, с которой осуществлялось осаждение пленок As на подложке из CaF_2 . Установлено, что это связано с размером зерен Ag. Медленно осаждаемые пленки имеют гораздо больший размер зерен металла (~ 150 нм) по сравнению с быстро осажденными, где размер зерен металла составляет ~ 40 нм. Меньший размер зерен на поверхности способствует развитию интенсивного сигнала в спектрах УПКР (1).

1546. De Oliveira L.F.C., Santos P.S., Rubim J.C. / **Fourier transform and SERSpc of barbituric acid and of its anion.** // *J. Raman Spectr.*, 1991, v. 22, № 9, P. 485–488.

Спектры КР с преобразованием Фурье и спектры УПКР барбитуровой кислоты и ее аниона.

Исследованы спектры УПКР молекул барбитуровой к-ты (1) и ее анионов, адсорбированных из водного р-ра электролита на поверхности Ag-электродов, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм, а также спектры КР(1) с преобразованием Фурье при возбуждении лазерной линией 1064 нм. Проведен колебательный анализ спектров (1) и ее анионов. Рассмотрены возможные геометрические структуры адсорбированных соединений. Предпо-

ложено, что устойчивые формы адсорбера образуются с участием по крайней мере одной из карбонильных групп адсорбера при формировании связей с адсорбентом.

1547. Dutta P.K., Robins D. / *Silver-coated fanjasitic zeolite crystals as SERSp substrates.* // *Langmuir*, 1991, v. 7, № 10, P. 2004–2006.

Покрытые Ag цеолитовые кристаллы как подложки в процессе УПКР.

Получены спектры УПКР ($500\text{--}1500\text{ см}^{-1}$) молекул моноклеида фламина и ионов тетраметиламмония, адсорбированных на поверхности покрытых Ag цеолитов. Изложена процедура формирования пленок Фп на поверхности адсорбента при химическом восстановлении ионов Ag^+ в структуре цеолита. Оценена мера агрегирования частиц Ag на поверхности адсорбента. Показано, что регистрация КР адсорбера возможна при содержании молекул $\sim 10^{-9}$ г. Отмечена высокая устойчивость покрытых Ag цеолитов к агрегированию с ростом т-ры и возможность регистрации УПКР даже при т-рах 450°C .

1548. Garrell R.L. // *J. Bioact. Compat. Polym.*, 1991, v. 6, № 3, P. 296–307.

1549. Garrell R.L., Herne T.M., Szafranski C.A., Diederich F., Etti F., Whetten R.L. / *SERS of C_{60} on gold: Evidence for symmetry reduction and perturbation of electronic structure in the adsorbed molecule.* // *J. Chem.Soc.*, 1991, v. 113, № 16, P. 6302–6303.

Спектроскопия УПКР C_{60} на Au. Свидетельство понижения симметрии и возмущения электронной структуры в случае адсорбированной молекулы.

Для получения информации о характере взаимодействия и структуре адсорбированных на поверхности молекул зарегистрированы спектры УПКР C_{60} , адсорбированного на золоте. Обнаруженные различия между спектрами УПКР адсорбированного C_{60} и КР p-ров C_{60} свидетельствуют как о значительном понижении симметрии адсорбированных молекул C_{60} , так и о изменении их электронной структуры в таких условиях.

1550. Goudonnet J.P., Bijeon J.L. / *Substrate effects on the SERSp of benzoic acid adsorbed on Ag oblate microparticles.* // *Phys. Rev. B.*, 1991, v. 43, № 26, P. 4665–4672.

Влияние подложки на спектры УПКР бензойной кислоты, адсорбированной на сплюснутых Ag-микрочастицах.

Исследованы зависимости интенсивности УПКР бензойной кислотой, адсорбированной на островковой пленке Ag, частицы которой представляют собой сплюснутые сфероиды, от расстояния между пленкой и подложкой, от материала подложки и от параметров формы частиц. Использовались кремниевые и германиевые подложки, изученная зависимость интенсивности УПКР от длины волны возбуждения. Пленка Ag отделилась от подложки слоем SiO_2 (до 50 нм). Полученные закономерности хорошо согласуются с расчетными, выполненными в рамках электромагнитной теории УПКР, рассматривающей только резонансы локальных плазмонов в частицах Ag.

1551. Gu B., Zong Y., Hu X. / *Experimental study of factor affecting enhancement of SERS spectra in nonaqueous electrochem. system.* // *Чжунго цзигуан=Chin. J. Lasers.*, 1991, v. 18, № 6, P. 357–380.

Экспериментальное исследование факторов, влияющих на усиление спектров УПКР в неводной электрохимической системе.

Получены спектры УПКР имидазола, адсорбированного на поверхности шероховатого Ag-электрода (СЭ) в неводном метаноле. Изучена их зависимость от электрического потенциала и времени лазерного облучения. Обсуждена морфология поверхности СЭ и механизм УПКР в таких системах.

1552. Guhathakurta G.U., Aroca R., Gunther R.G. / *Vibrational characterization of Langmuir-Blodgett monolayers of tetra (p-methoxyphenyl) porphine.* // *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1991, v. 52, P. 15–22.

Колебательная характеристика монослоев Ленгмюра-Блоджетт тетра (пара-метоксифенил) порфина.

Получены спектры УПКР ($100\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) монослоев тетра(пара-метоксифенил) порфина (П), приготовленных методом Ленгмюра-Блоджетт на Ag и стеклянных подложках, а также спектры УПКР в матрице КВг при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Установлено изменение интенсивности полос КР в слоях при внедрении арахидоновой к-ты. Интерпретация полос в спектре П выполнена с учетом значений частот в ИК-спектре П и порфина. Установлены корреляции между частотами полос в спектрах монослоев и субмонослойных пленок П. Сделан вывод о малой прочности связей м/у П и металлической подложкой.

1553. Gui J., Devine T.M. / *Obtaining SERS from the passive film on Fe.* // *J. Electrochem. Soc.*, 1991, v. 138, № 5, P. 1376–1384.

Получение спектров УПКР пассивной Fe-пленки.

С разрешением 6 см^{-1} получены спектры УПКР пленок Ag при неполном покрытии на Fe-электродах при возбуждении лазерной линией $647,1\text{ нм}$. Обсуждены зависимости интенсивности полос КР от динамики изменения потенциала электрода. Установлены корреляции между интенсивностью КР, величиной потенциала и концентрацией Ag на поверхности электрода. Предположено, что интенсивность КР в такой системе может быть описана в рамках модели локального электромагнитного поля. Показано, что при исследовании окислительно-восстановительных процессов *in situ* методом УПКР необходим учет влияния пассивных пленок на поверхности анода.

1554. Ha Y.S., Yoon M., Lee M., Yang D.J., Kim D. / **Surfactant-aided SERS of Ni(II) tetrasulphonate phthalocyanine in silver sol.** // *J. Raman Spectr.*, 1991, v. 22, № 10, P. 597–600.

УПКР Ni-тетрасульфат-фталоцианина в золе Ag с помощью поверхностно-активного соединения.

В диапазоне $100\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ получены спектры УПКР молекул Ni-тетросульфат-фталоцианина (1), адсорбированных на поверхности частиц золя Ag посредством поверхностно-активных соединений хлорида и бромида цетила триметиламмония. Возбуждение КР с разрешением 5 см^{-1} осуществлено лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Установлено, что молекулы (1) были стабилизированы на подложке адсорбента за счет взаимодействия их анионных сульфонатных групп с катионными фрагментами поверхностно-активного соединения. Определены оптимальные концентрации (1) и поверхностно-активного соединения, необходимые для регистрации УПКР(1).

1555. Hildebrandt P. / **Resonance Raman spectroscopic studies of cytochrome C at charge interfaces.** // *Mol. Struct.* 1991, v. 242, P. 379–395.

Спектроскопия РКР цитохрома С на заряженных поверхностях раздела.

Методами спектроскопии РКР и УПКР изучены структурные изменения цитохрома С (1), связанные с различными заряженными поверхностями (Ag-электродами, гетерополивольфраматами, фосфолипидными везикулами и др.), моделирующими связывание (1) в биологических системах. Показано, что во всех модельных системах связывание как с окисленной, так и восстановленной формами (1) приводит к образованию двух разных конформаций зависят от электростатических взаимодействий.

1556. Hong P.P., Boerio F.J., Clarson S.J. // *Polym. Prepr., (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, 1991, v. 32, № 3, P. 314–315.

1557. Knobloch H., Knoll W. / **Raman-imaging and-spectroscopy with surface plasmon.** // *J. Chem. Phys.*, 1990, v. 94, № 2, P. 835–842.

Спектроскопия и визуализация КР с использованием излучения поверхностного плазмона.

Для увеличения чувствительности метода спектроскопии КР, используемого в аналитических целях, предположена комбинация методов УПКР с помощью возбуждения поверхностного плазмона и регистрации спектра КР матричным многоканальным приемником. Возможности такой комбинации продемонстрированы на примере пленок Ленгмюра-Блоджетт дейтерированного арахидата $\text{Cd}(\text{CdA})$, осажденных на решетку Ag. Показано, что при правильном выборе углов возбуждения и наблюдении возможна уверенная регистрация спектра 2 монослоев CdA, получение изображений пространственно неоднородных образцов «в свете» той или иной частоты КР или распределения спектров КР по поверхности образца. В подобном распределении, полученном на 8 монослоях CdA, отчетливо видна область, где пленка десорбирована лазерным излучением.

1558. Krasser W., Kojnok J., Geurts J. / **Surface el. field-induced Raman spectroscopy from adsorbate and substrate modes.** // *J. Raman Spectr.*, 1991, v. 22, № 12, P. 777–785.

Спектроскопия индуцированного эл. полем КР на поверхности от колебаний адсорбера и подложки.

Исследованы спектры УПКР ($200\text{--}3200\text{ см}^{-1}$) молекул бензола, адсорбированных на поверхности малых кластеров типа Ni/SiO_2 и Pt/SiO_2 , при возбуждении набором лазерных линий в диапазоне $350,5\text{--}514,5\text{ нм}$. Сопоставлены частоты колебаний этих молекул в жидкой фазе и на поверхности кластеров. В спектре КР адсорбера обнаружены полосы, активные в ИК-поглощении и не проявляющиеся в колебательных спектрах изолированных молекул. Сделан вывод о переносе заряда между молекулами адсорбера и атомами металлов в составе кластеров.

1559. Kruszewski S., Shouieczny J. / **Roughness effects in SERS-evidence for electromagnetic and charge transfer enhancements mechanism.** // *Acta Phys. Pol. A.*, 1991, v. 80, № 4, P. 611–620.

Эффект шероховатости в УПКР-свидетельство механизмов усиления электромагнитной природы и переноса заряда.

Получены спектры УПКР ($100\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина, адсорбированных из водного р-ра электролита на поверхности Ag-электродов, при возбуждении КР лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Обсуждена зависимость интенсивности линий КР адсорбента от степени шероховатости поверхности электрода. Шероховатость поверхности варьировали в ходе окислительно-восстановительных циклов. Показано, что интенсивность КР адсорбента в значительной мере зависит от наличия микронеровностей и шероховатости поверхности атомного размера и согласуется с электромагнитной моделью и переносом заряда в процессе УПКР.

1560. Kumar U.S., Mistra T.N. / *SERSp study on silver surface grown on fine copper wires*. // *Proc. 33rd Solid State Phys. Symp., Bombay, Jan., 1–4, 1991, Delhi 1990*, 424 p.

Изучение Ag-поверхности, образованной на тонких медных проволоках, методом спектроскопии УПКР.

1561. Laserna J.J., Montes R. // *Spectroscopy (Eugene, Oreg.)*, 1991, v. 6, № 7, P. 34–38.

1562. Lee S.B., Kim K., Kim M.S. / *SERS of o-mercaptobenzoic acid in silver sol*. // *J. Raman Spectr.* 1991, v. 22, № 12, P. 811–817.

УПКР о-меркаптобензойной кислоты в золе Ag.

Получены спектры УПКР ($200\text{--}3200\text{ см}^{-1}$) молекул орто-меркаптобензойной кислоты (1), адсорбированных из водного р-ра на частицах золя Ag при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Сопоставлены спектры КР молекул (1) в водном растворе, твердом состоянии и адсорбированных молекул (1). Установлено, что при нейтральных или основных растворах (1) молекулы адсорбируются диссоциативно посредством атомов серы и карбоксилатных групп и существующих в форме сульфидобензоата. С ростом кислотности р-ра золя молекулы (1) присоединяются к поверхности только посредством атомов S в виде орто-сульфидобензойной кислоты.

1563. Lee T.G., Kim K., Kim M.S. / *Raman scattering of α -toluenethiol adsorbed on silver sol*. // *J. Raman Spectr.*, 1991, v. 22, № 6, P. 339–344.

КР α -толуолтиола, адсорбированного на золе Ag.

Получены спектры УПКР ($200\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) молекул толуолтиола, адсорбированных на частицах золя Ag, при возбуждении КР лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Сопоставлены колебательные спектры адсорбента и молекул α -толуолтиола, бензохлорида и их дейтерированных аналогов. Проведен колебательный анализ спектров адсорбента. Интерпретация полос в спектрах КР адсорбента выполнена с учетом правил отбора для интенсивности КР адсорбированных молекул. Сделан вывод, что изученные молекулы присоединены к поверхности посредством атомов серы с параллельной ориентацией метиленовых групп и бензойных колец относительно поверхности адсорбента.

1564. Lee T.G., Kim K., Kim M.S. / *Adsorption of xylene- α , α' -dithiol on silver investigated by Raman spectroscopy*. // *J. Phys. Chem.*, 1991, v. 95, № 24, P. 9950–9955.

Исследование с помощью спектроскопии КР адсорбции ксилен- α , α' -дитиола на Ag.

Методом УПКР исследованы свойства о-, м- и п-ксилол- α , α' -дитиолов (1), адсорбированных на поверхности золей Ag. Показано, что все 3 изомера (1) связаны с Ag через атом S после потери тиоловых протонов. В случае о- и п- (1) происходит также π -перекрывание молекулярного кольца с поверхностью, однако менее значительное, чем взаимодействие S-Ag. Предполагается, что при адсорбции бензольные кольца о- и п- изомеров (1) располагается параллельно поверхности. В случае м-изомера (1) имеет место перпендикулярное расположение молекулы к поверхности Ag.

1565. Lenac Z., Tomas M.S. / *Interference effects RS from overlayers on metals*. // *J. Raman Spectr.*, 1991, v. 22, № 12, P. 831–839.

Эффекты интерференции в КР покрытий на металлах.

Развита общая теория КР в слоистых системах, которая применена к интерпретации КР молекулярными покрытиями на металлических подложках. Обсуждено влияние интерференции вкладов слоев и подложки, а также толщины металлической подложки на интенсивность КР в такой системе. Установлено, что для толстых слоев интенсивность КР понижается с ростом толщины металлической подложки, тогда как тонких слоев возможно увеличение интенсивности КР, которое зависит от поляризации волн возбуждающего и рассеянного излучения и геометрии КР.

1566. Li Y.S., Lee H.S., Wang Y. / *Silver colloid surface Raman spectra of phenylpropanolamine and its derivative*. // *J. Raman Spectr.*, 1991, v. 22, № 3, P. 191–196.

Спектры КР фенилпропаноламина и его производного на поверхности коллоидных частиц Ag.

Получены спектры УПКР ($200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$) молекул фенилпропаноламина (1), адсорбированных на поверхности коллоидных частиц Ag, при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$, а также адсорбированных комплексов (1) с нингидрином. Установлены изменения интенсивности полос адсорбента во времени, причем скорость этих измене-

ний зависела от концентрации (1) в растворе. Обсуждены корреляции интенсивности КР адсорбента и процессов коагуляции частиц Ag. Сделан вывод, что хлорид калия активизирует процесс усиления КР поверхностью адсорбента.

1567. Li Y., Yu B., Wang Y., Zhang W., Liang P. / **Effect of Langmuir-Blodgett films spacer on SERS.** // Гуансюэ сюэбао=Acta Opt. Sin., 1991, v. 11, № 12, P. 1081–1086.

Влияние промежуточного слоя в виде пленок Ленгмюра-Блоджетт на УПКР.

Получены спектры УПКР молекул пиридина, адсорбированных на поверхности Ag с промежуточным слоем м/ж адсорбером и металлической поверхностью в виде пленок Ленгмюра-Блоджетт различного состава и толщины при возбуждении КР лазерной линией 514,5 нм. Обсуждена зависимость интенсивности КР адсорбента от толщины промежуточного слоя. Показано, что усиление КР поверхностью адсорбента исчезает при толщине такого слоя ≥ 15 нм. Сделан вывод об электромагнитном механизме УПКР в изученных системах «адсорбент-адсорбер» с промежуточным слоем.

1568. Lin H.J., Chou Y.C. / **Charge-transfer and orientation effects of SERS from pyridine adsorbed on a Ag-electrode.** // J. Raman Spectr. 1991, v. 22, № 5, P. 261–264.

Эффекты переноса заряда и ориентации в УПКР пиридина, адсорбированного на Ag-электрод.

Исследованы спектры УПКР молекул пиридина, адсорбированных из водного р-ра электролита с хлоридом натрия на поверхности Ag-электродов. Обсуждены зависимости интенсивности полос КР адсорбента от потенциала электрода. Установлено, что профили возбуждения линий КР адсорбента при различных исходных концентрациях молекул в р-ре электролита не согласуются с данными расчета этих профилей в рамках модели переноса заряда в системе «адсорбент-адсорбер». Предположено, что ориентация молекул адсорбента может коррелировать с положением электронной полосы переноса заряда.

1569. Lowry R.B. / **SERS and Fourier transform SERS studies of the hexacyanoferrate (III)-hexacyanoferrate (II) couple on gold electrode surfaces.** // J. Raman Spectr., 1991, v. 22, № 12, P. 805–809.

Изучение взаимодействия гексацианферрата (III)-гексацианферрата (II) на поверхности Au-электродов методом УПКР и УПКР с преобразованием Фурье.

Получены спектры УПКР ($100\text{--}2200\text{ см}^{-1}$) ионов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, адсорбированных на поверхности Au-электродов, при возбуждении лазерными линиями 647,1 и 1064 нм. Обсуждено влияние потенциала электрода, относительной концентрации ионов и кислотности электролита на прочность связей ионов с поверхностью адсорбента и меру искажения структуры ионов при адсорбции. Показано, что при концентрации $> 10\text{ мМ}$ ионы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Показано, что при искажении ионов обусловлено образованием ионных пар и связей с поверхностью адсорбента.

1570. Manfait M., Morjani H., Efremov R.G., Angiboust J.F., Polisscou M., Nabiev I.R. // Spec. Publ.-R. Soc.Chem., 1991, v. 94 (Spectrosc. Biol. Mol.), P. 303–304.

1571. Miao R.C., Fu K.D., Li X., Liu X.C., Zhang C.A. / **Formation process of charge transfer effect in silver surface-molecule system.** // Ули сюэбао=Acta Phys. Sin., 1991, v. 40, № 3, P. 454–458.

Процесс формирования явления переноса заряда в системе Ag-поверхность-молекула.

В области 630–710 нм зарегистрировано медленное появление полосы переноса заряда в оптических спектрах поглощения молекул красителя, адсорбированных на поверхности Ag в золях Ag. Обсуждена связь УПКР и переноса заряда в подобных системах.

1572. Mou C., Chen D., Wang X., Zhang B., He T., Xin H., Liu F.C. / **SERS and UV spectra of mesotetrakis (4-sulfonatophenyl)-porphine adsorbed on Ag₂O colloids.** // Chem. Phys. Lett., 1991, v. 179, № 3, P. 237–242.

УПКР и УФ спектры мезо-тетракис (4-сульфонатофенил)-порфина, адсорбированного на коллоидах Ag₂O. Получены спектры УПКР и поглощения в УФ- и видимой области мезотетракис (4-сульфонатофенил)-порфина (TSPP), адсорбированных на коллоидных Ag₂O в воде. Изучено их изменение во времени. Получены результаты свидетельствуют о том, что на поверхности коллоида происходит выделение иона металла и в конечном итоге на такой поверхности образуется комплекс Ag(II)TSPP. Оба метода позволили идентифицировать промежуточные продукты, предшествующие образованию комплекса. Обсуждена его природа.

1573. Nie S., Yu N.T. / **Surface enhanced near-infrared Fourier transform Raman scattering of tetrathiafulvalene adsorbed on Ag-powder.** // J. Raman Spectr., 1991, v. 22, № 9, P. 489–495.

УПКР с преобразованием Фурье в ближней ИК-области тетратиофульвалена, адсорбированного на Ag-порошке.

Получены спектры КР ($200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) молекул тетратиафульвалена (1), адсорбированных на поверхности частиц Ag, при возбуждении лазерной линией 1064 нм . Описана методика регистрации КР с преобразованием Фурье при возбуждении в ближней ИК-области. Сопоставлены интенсивности КР в твердом (1), адсорбированных молекул (1) и водных растворов (1). Обсуждены изменения структуры (1) при адсорбции. Показано, что на поверхности адсорбента возможна стабилизация нейтральных молекул (1), а также ионных форм (1) со смешанной валентностью, которые характеризуются полосой валентных колебаний групп $\text{C}=\text{S}$.

1574. Nie S., Lipscomb L.A., Yu N.T. // *Appl. Spectr. Rev.*, 1991, v. 26, № 3, P. 201–274.

1575. Oh S.T., Kim K., Kim M.S. / *SERS of pentamethylene sulfide, 1,4-dithiane and 1,3,5-trithiane adsorbed on silver.* // *J. Mol. Struct.*, 1991, v. 243, № 3–4, P. 307–323.

УПКР пентаметиленсульфида, 1,4-дитиана и 1,3,5-трितिана, адсорбированных на Ag.

Спектроскопия УПКР используется для исследования структуры и характера адсорбции на Ag-частицах в гидрозоле трех сернистых соединений: пентаметилсульфида, 1,4-дитиана, 1,3,5 тритиана. Спектры УПКР соединений сравнены со спектрами обычного КР в р-рах и со спектрами ИК поглощения по положению и ширинам линий и их относительным интенсивностям. Анализ показал, что C-S связи в кольцах этих соединений не разрываются при адсорбции на поверхности, но сохраняют конфигурацию кресла. Определено, что адсорбция происходит через атом S; при этом кольцо лежит в плоскости поверхности. Сдвиги C-H и C-C валентных колебаний могут быть поняты в рамках дополнительного сопряжения между несвязывающими р-орбиталями атома S и σ – анти-связывающими орбиталями соседних связей.

1576. Okamura E., Umemura J., Takenaka T. / *High-sensitivity Raman spectroscopic study on surface-pressure dependence of the structure in thin Langmuir-Blodgett films of dipalmitoylphosphatidylcholine.* // *J. Raman Spectr.*, 1991, v. 22, № 12, P. 759–762.

Изучение зависимости строения тонких пленок Ленгмюра-Блоджетт дипальмитоил-фосфатидил-холина от давления на поверхности методом высоко-чувствительной спектроскопии КР.

В области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ зарегистрированы спектры КР 9-слойных пленок дипальмитоил-фосфатидилхолина (1), приготовленных методом Ленгмюра-Блоджетт, при возбуждении КР лазерной линией $488,0\text{ нм}$. Идентифицированы полосы КР симметричных и антисимметричных валентных колебаний групп CH_2 в составе пленок (1). Сопоставлены спектры КР пленок (1) при величинах поверхностного давления пленок от $1,5$ до 45 мН/м . Установлено, что с ростом давления углеродные цепи (1) ориентируются и приобретают полностью трансконформацию, тогда как при малых давлениях в пленках (1) наблюдаются разупорядоченность цепей с заметным содержанием гош-конформации.

1577. Oliveira L.F.C., Santos R.S., Rubim J.C. / *Raman and SERS of violuric acid and violurate ion adsorbed on a silver electrode.* // *J. Raman Spectr.*, 1991, v. 22, № 4, P. 197–203.

КР и УПКР виолуриевой кислоты и виолуратного иона, адсорбированного на Ag-электрод.

Исследованы спектры КР ($200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) твердой виолуриевой кислоты (1) и ее натриевой соли и водных растворов этих соединений при возбуждении лазерными линиями $457,9$ и $488,0\text{ нм}$, а также спектры УПКР анионов (1), адсорбированных на поверхности Pt-электрода. Зарегистрированы ИК – спектры ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) твердых (1) и ее соли. Обсуждены изменения частот характеристических колебаний (1) при формировании моно- и ди-анионов. Показано, что анионы (1) стабилизируются на поверхности адсорбента посредством атома N группы оксила и атома O соседней карбоксильной группы. При более отрицательных потенциалах электрода, нежели $-0,5\text{ В}$, отмечено восстановление (1) с образованием групп NH_2 .

1578. Oliveira L.F.C., Santos R.S., Rubim J.C. / *Fourier transform and SERSpc of barbituric acid and of its anion.* // *J. Raman Spectr.*, 1991, v. 22, № 9, 485 p.

Фурье спектроскопия УПКР барбитуровой кислоты и ее аниона.

Получены спектры КР барбитуровой кислоты и барбитурата натрия при возбуждении в ближней ИК - области. При возбуждении в видимой области спектры не удается получить из-за сильной ФЛ образцов. Предположено отнесение полос в спектрах с использованием лит. данных по ИК - спектрам. Получены также спектры УПКР барбитурата-аниона, адсорбированного на поверхности Ag-электрода в боратном буферном растворе ($\text{pH } 8,4$). Показано, что по крайней мере одна из карбонильных групп иона участвует в адсорбции.

1579. Otto A. / *SERS of adsorbates.* // *J. Raman Spectr.*, 1991, v. 22, № 12, P. 743–752. Спектроскопия УПКР адсорберов.

1580. Otto C., Hoeben F.P., Greve J. / SERS of the complexes of Ag with adenine on dAMP. // *Raman Spectr.*, 1991, v. 22, № 12, P. 791–796.
УПКР комплексов Ag с аденином в составе dAMP.
1581. Pagannone M., Quagliano L.G., Mattioli L., Mattei G. / SERS of Ag etched by $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$. Study of adsorbed sulphate. // *Raman Spectr.*, 1991, v. 22, № 12, P. 825–829.
Спектроскопия УПКР Ag, травленного посредством $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$. Изучение адсорбированного сульфата.
1582. Perry S.S., Campion A. / A Raman spectroscopic of polyimide precursors adsorbed on silicon (100) and silicic oxide. // *Surface Sci.*, 1991, v. 259, № 1–2, P. 207–214.
Изучение соединений полиимидов, адсорбированных на Si(100) и окиси кремния.
1583. Pettinger B., Friedrich A., Shannon C. / In situ Raman and second harmonic generation studies. // *Electroanal. Acta*, 1991, v. 36, № 11–12, P. 1829–1833.
Контроль электрохимических процессов по генерации второй гармоники и КР.
Обсуждается использование КР и генерации второй гармоники (ГВГ) для исследования электрохимических процессов на поверхности электродов непосредственно в реальном времени. Показано, что спектры КР могут быть использованы для изучения образования двойного электрического слоя на поверхности электродов в зависимости от состава электролита, его кислотности или приложенного смещения. Явление УПКР позволяет также наблюдать изменение степени шероховатости электрода. Явление ГВГ может быть использовано для контроля изменения поверхностной симметрии материала. В качестве примера обсуждается разрушение (1×23) реконструкции поверхности (111) Au при химическом осаждении Cd. Отмечено, что процесс разрушения реконструкции сопровождается не только физической адсорбцией, но и образованием сплава Au-Cd на поверхности.
1584. Rate Y., Leiden A., Bozlee B.J., Garrell R.L. / SERS of pyridine and thiophenol on non-aqueous colloidal copper. // *Raman Spectr.*, 1991, v. 22, № 8, P. 477–480.
Спектроскопия УПКР пиридина и тиофенола на неводной коллоидной Cu.
Получены спектры УПКР ($300\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина и тиофенола, адсорбированных из р-ра изопропанола на поверхности коллоидных частиц Cu при возбуждении излучением лазера на красителе с $\lambda = 660\text{ нм}$. Сопоставлены спектры КР адсорбированных молекул и аналогичных молекул в р-ре. Оценена степень агрегирования коллоидных частиц. Установлено, что при адсорбции из водного или изопропанольного р-ров молекулы тиофенола образуют более прочные связи с поверхностью адсорбента, нежели молекулы пиридина. Определены концентрации молекул в р-ре, необходимые для регистрации УПКР адсорбера.
1585. Sanchez C.S., Molina M., Garcia R.J.V., Carmona P. / Interactions of cytidine derivatives with metals as revealed by SERS. // *J. Raman Spectr.*, 1991, v. 22, № 12, P. 819–824.
Взаимодействие производных цитидина с металлами по данным спектроскопии УПКР.
Исследованы спектры УПКР ($250\text{--}1750\text{ см}^{-1}$) молекул цитидина (1) и цитидин-5'-монофосфата, адсорбированных на поверхности коллоидных частиц Cu и Ag, а также водных р-ров (1) при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Сопоставлены спектры КР адсорберов и комплексов исходных молекул (1) с ионами металлов. Обсуждены возможные модели связей адсорбера с металлической подложкой. Предположено, что при локализации (1) на поверхности адсорбента пиримидиновые группы располагаются не параллельно поверхности адсорбента, а связь (1) с подложкой происходит посредством карбонильных групп без участия рибофуранозных кольцевых структур.
1586. Santos P.S. / Raman spectroscopy at the university of Sao Paulo. Past, present and perspectives. // *J. Raman Spectr.*, 1991, v. 22, № 9, P. 513–515.
Спектроскопия КР в университете города Сан-Паулу. Прошлое, настоящее и перспектива.
Обзор работ по спектроскопии КР в лаборатории молекулярной спектроскопии института химии в университете г. Сан-Паулу (Бразилия). Отмечено, что первые в Латинской Америке работы по КР были выполнены в этой лаборатории в середине 40-х годов немецким ученым Штаммрейхом, который определил направление работ и их дальнейшее продолжение с использованием уникального решеточного спектрографа при возбуждении при возбуждении КР линиями излучения He и паров рубидия. Показано, что применение лазеров в экспериментах по КР в лаборатории началось под руководством профессора Порто с начала 60-х гг. Обсуждены перспективы постановки работ в Бразилии по резонансному КР, УПКР и КР в монокристаллах и матрично-изолированных соединениях.
1587. Schlegel V.L., Cotton T.M. / Ag-island films as substrates for enhanced Raman scattering: effect of deposition rate on intensity. // *Anal. Chem.*, 1991, v. 63, № 3, P. 241–247.

Островковые Ad-пленки в качестве субстрата для УПКР: влияние скорости напыления на интенсивность. Исследовано влияние скорости напыления островковых пленок Ag на параметры УПКР молекулами, адсорбированными на поверхности пленок. Особое внимание уделено достижению наибольших коэффициентов усиления КР и воспроизводимости результатов, что важно для аналитических приложений. В качестве пробных использованы молекулы цинк-тетрафенилпорфина (резонансное УПКР) и 4,4'-бипиридина (нерезонансное УПКР). Показано, что уменьшение скорости напыления приводит к возрастанию экстинкции пленок, смещению их максимума в синюю область спектра и, что важно, к возрастанию коэффициента усиления, как для резонансного, так и для нерезонансного вариантов УПКР.

1588. Shaikh E.A., Kumar Y. // *Indian J. Phys. B.*, 1991, v. 65B, № 6, P. 655–659.

1589. Shibasaki K., Itoh K. / *SERRS study the hemicyanine dye (4-dimethylaminophenyl)ethenyl]-1-methylpyridinium iodide adsorbed on a Ag-electrode surface.* // *J. Raman Spectr.*, 1991, v. 22, № 12, P. 753–758.

Изучение гемицианинового красителя 4-[2-(4-диметиламинофенил)этинил]-1-метилпиридиниум йодид, адсорбированного на поверхности Ag-электрода, методом УПКР.

Получены спектры УПКР ($500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) молекул гемицианинового красителя (1) и его протонированной формы, адсорбированных из р-ра электролита на поверхности Ag-электрода, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Отмечено, что частота характеристических колебаний трансформации (1) в адсорбированном состоянии ниже, чем в водном р-ре (1). Предположено смещение равновесия от бензоидной и хиноидной форме (1) при адсорбции. Сделан вывод, что стабилизация протонированной или депротонированной формы (1) на поверхности адсорбента зависит от величины pH р-ра электролита.

1590. Shindo H., Kaize M., Nishihara C., Nozoye H. / *Adsorption and decomposition of $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ on Ag electrodes observed with SERS.* // *Langmuir*, 1991, v. 7, № 7, P. 1525–1528.

Наблюдение адсорбции и разложения $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ на Ag-электродах методом спектроскопии УПКР.

Исследованы спектры УПКР ($300\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) ионов тетраметиламмония (1), адсорбированных на поверхности Ag-электродов из водных р-ров галогенидов $(1)\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) при возбуждении КР лазерной линией 514,5 нм. При сопоставлении спектров КР водных растворов и адсорбера установлено увеличение интенсивности полос крутильных и деформационных колебаний метильных групп в спектре адсорбера, которое связано с понижением симметрии (1) при адсорбции. Зарегистрированные различия спектров адсорбера с различными анионами (Br^- и I^-) приписаны влиянию локализованных на поверхности электрода анионов на геометрию адсорбированного (1). Отмечено разложение (1) при увеличении потенциала электрода с образованием триметиламина.

1591. Souto J., Aroca R., De Saja J.A. / *SERRS of a NO_2 -bisphthalocyanine adduct in Langmuir-Blodgett monolayers.* // *J. Raman Spectr.*, 1991, v. 22, № 12, P. 787–790.

УПКР NO_2 -дифталоцианином в монослоях Ленгмюра-Блоджетт.

Получены спектры УПКР ($100\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) монослоев дифталоцианиновых комплексов (К) диспрозия и гольмия, приготовленных по методу Ленгмюра-Блоджетт при т-ре 10°C и стабилизированных на стеклянной подложке с островковыми пленками золота, при возбуждении КР лазерной линией 647,1 нм. Зарегистрированы электронные спектры поглощения (250–800 нм) этих (К) в монослоях. Обсуждены изменения полос КР и электронного поглощения при выдерживании монослоев в атмосфере газов NO_2 и N_2O_4 . Рассмотрены возможные продукты взаимодействия изученных (К) и молекул NO_2 .

1592. Temperini M.L.A., Rubim J.C., Sala O., Jubert A.H., Villalba M.E., Chacon A.P.S. / *SERS of 4-picolyamine and its $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n-}$ -complexes.* // *J. Raman Spectr.*, 1991, v. 22, № 5, P. 301–305.

УПКР 4-пиколиламином и его комплексов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^n$.

Получены спектры УПКР ($200\text{--}2200\text{ см}^{-1}$) комплексов $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-пиколиламин})]^{3-}$ и $[\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}(4\text{-пиколиламин})]^{6-}$, адсорбированных из водного р-ра электролита на поверхности Ag-электродов. Обсуждены зависимости интенсивности полос адсорбера от потенциала поверхности электрода. Предположено, что ионы адсорбера образуют связи с поверхностью посредством одной или нескольких групп CN. Отмечено, что ВЧ-смещения полос колебаний групп CN при положительных потенциалах поверхности свидетельствует о локализации атомов Fe над поверхностью адсорбента.

1593. Thoruton J., Force R.K. / *SERS of nucleic acid compounds their mixtures.* // *Appl. Spectr.*, 1991, v. 45, № 9, P. 1522–1526.

Спектроскопия УПКР соединений нуклеиновых кислот и их смесей.

Спектроскопия УПКР использована для характеристики соединений нуклеиновых кислот (их свободных оснований, мононуклеотидов и динуклеотидов) с целью изучения возможности использования этого метода для анализа смесей различных соединений. Для усиления КР соединения были адсорбированы на золях Ag. Найдено, что усиливающая способность КР зависит от природы адсорберов. В спектрах УПКР экви-молярных смесей доминируют только эффективно усиливающиеся индивидуальные компоненты. Кроме того, относительная интенсивность спектров УПКР смесей отличается от спектров индивидуальных компонентов смесей вследствие конкуренции молекул за поверхностные центры усиления.

1594. Vess T.M., Wertz D.W. // *J. Electroanal. Chem.*, 1991, v. 313, № 1–2, P. 81–94.

1595. Watson J., Zevda T.W. / *Diffusion and preferential adsorption of sol-gel glass.* // *Appl. Spectr.*, 1991, v. 45, № 8, P. 1360–1365.

Диффузия и преимущественная адсорбция золь-гель стекла.

Исследованы спектр КР молекул пиридина, ацетона и ацетонитрила, адсорбированных в полостях пористых стекол со средним размером пор $\sim 38 \text{ \AA}$ при возбуждении КР лазерной линией 488,0 нм. Описана процедура приготовления пористого стекла с использованием золь-гель-метода. Обсуждена эффективность адсорбции молекулы CCl_4 в порах, содержащих адсорбированные молекулы с прочными водородными связями с адсорбентом или молекулы сероуглерода. Установлено, что взаимодействие молекул на поверхности определяют характер избыточной адсорбции органических молекул. Измерена скорость диффузии внутри полостей пористого стекла.

1596. Wilke T., Gao X., Takoudis C.G., Weaver M.J. / *SERS as a probe of adsorption at transition metal-high-pressure gas interfaces: NO, CO, and oxygen on platinum-, rhodium-, and ruthenium-coated gold.* // *Langmuir*, 1991, v. 7, № 4, p. 714–721.

Спектроскопия УПКР как зонда адсорбции на поверхности раздела переходный металл-газ высокого давления: NO, CO, и O_2 на Au, покрытом Pt, Rh, Ru.

Методом УПКР изучена адсорбция NO, CO и O_2 в потоке этих газов над поверхностями Au, покрытого тонкими пленками платины, родия или рутения, в диапазоне т-р 298–473 К. Показано, что для этих целей предпочтительнее использовать Au, чем Ag. Показано, что метод УПКР является удобным средством изучения колебательных св-в адсорбера на поверхности раздела переходной металл-газ высокого давления. Отмечена высокая чувствительность использованного метода. Кроме того, он дает возможность изучать такую адсорбцию в реальном времени.

1597. Xue G., Dong J., Zhang M. / *SERS and SERRS on HNO_3 -roughened copper foil.* // *Appl. Spectr.*, 1991, v. 45, № 5, P. 786–789.

УПКР и УПРКР HNO_3 на шероховатой Cu-фольге.

Получены спектры УПКР (200–1800 cm^{-1}) и УПРКР молекул HNO_3 , Co-фталоцианина, дигидрохлорида цистамин, бензиламина и паратиокрезола, адсорбированных на шероховатой поверхности Cu-фольги при возбуждении лазерной линией 647,1 нм. Отмечена термическая устойчивость адсорбера на шероховатой поверхности Cu-фольги по сравнению со слоями Ag, нанесенными в вакууме, на подложку CaF_2 . Рассмотрены зависимости интенсивности УПКР от состава адсорбера, ориентации молекул на поверхности адсорбента и хода химических реакций в системе «адсорбер-адсорбент» при комнатных и повышенных температурах.

1598. Xue G., Dong J., Zhang J. / *SERS study of polymer on metal. 2. Molecular chain orientation.* // *Macromolecules*, 1991, v. 24, № 14, P. 4195–4198.

Исследование с помощью УПКР полимера на металле. Ч. 2. Ориентация полибензимидазола и поли(L-гистидина) и ее преобразование.

По наблюдению изменений в относительной интенсивности линий, относительной интенсивности линий, обусловленных колебаниями в плоскости и вне плоскости кольца молекулы, в спектрах УПКР определена геометрия полибензимидазола (1) на Ag поверхности, подвергнутой травлению азотной к-той. Показано, что в зависимости от метода полученной системы на такой поверхности имеют место 2-а типа ориентации основной цепи (1). При медленном испарении растворителя из разбавленного р-ра (1) на фольге из Ag ароматического кольца полимера располагаются параллельно поверхности Ag. Опускании фольги из Ag в нагретый р-р полимера приводит к перпендикулярной ориентации гетероароматических колец (1) по отношению к поверхности Ag. Метод УПКР использован также для изучения ориентации боковых групп поли(L-гистидин)а на поверхности Ag. Нагревание систем с (1) приводит к новой молекулярной ориентации (1) на поверхности Ag.

1599. Xue G., Ding J., Lu P., Dong J. / SERS, XPS, and Electroanalytical Studies of the Chemisorption of Benzotriazole on a Freshly Etched Surface and an Oxidized Surface of Copper. // *Phys. Chem.* 1991, v. 95, № 19, P. 7380–7384.
1600. Xue G., Zhang J. / SERS study on the air oxidation of copper and its reactions with azoles. // *Appl. Spectr.*, 1991, v. 45, № 5, P. 760–764.

Исследование с помощью УПКР окисления Cu воздухом и ее реакций с азолами.

Метод УПКР использован для изучения процесса окисления воздухом обработанной HNO_3 поверхности медной фольги при комнатной т-ре, а также р-ций этой поверхности с соединениями азола. Найдено, что азолы взаимодействуют с металлическим Cu так же эффективно, как и с окисью Cu. Скорость такой реакции гораздо больше, чем реакций их взаимодействий с окисями одновалентной и двухвалентной Cu.

1601. Yu N.T., Nie S. // *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 1991, v. 1403 (*Laser Appl. Life Sci.*, Pt. 1), P. 112–124.
1602. Zahn D.R.T., Maierhofer C., Winter A., Reckzugel M., Srama R., Thomas A., Horn K., Richter W. / The growth of cubic CdS on InP(110) studied in situ by Raman spectroscopy. // *Vac. Sci. and Technol. B.*, 1991, v. 9, № 4, P. 2206–2211.

Исследование роста кубического CdS на поверхности (110) InP методом КР непосредственно в процессе выращивания.

1603. Zhang Y., Edens G., Weaver M.J. / Potential-dependent surface Raman spectroscopy of buckminster fullerene films on gold: Vibrational characteristics of anionic versus neutral C_{60} . // *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, v. 113, № 24, P. 9395–9397.

Зависящая от потенциала спектроскопия поверхностного КР пленок букминстер-фуллерена на Au. Колебательные характеристики анионного в сравнении с нейтральным C_{60} .

Получены спектры УПКР пленок букминстер-фуллерена (C_{60}) на Au в ацетонитриле, наблюдаемые в ходе сдвига циклического вольтамперного потенциала. Впервые зарегистрированы колебательные спектры моноаниона C_{60} . Путем сравнения этих спектров со спектрами КР нейтрального C_{60} показано, что восстановление C_{60} приводит к дополнительным возмущениям характеристик связей этого соединения и изменению его симметрии.

1604. Zhou G.D., Cai S., Song L., Yang H., Fujishima A., Jbrahim A., Lee Y.G., Loo B.H. / A comparative study of the inhibition effects of benzotriazole and 6-aniline-1, 3, 5-triazine-2, 4,-dithiol monosodium salt on the corrosion of copper by potentiodynamic polarization, AC impedance and SERS techniques. // *Appl. Surface Sci.*, 1991, v. 52, № 3, P. 227–234.

Сравнительное исследование эффекта ингибирования бензотриазолом и мононатриевой солью 6-анилин-1, 3, 5-триазин-2, 4-дитиола коррозии Cu с помощью методов потенциодинамической поляризации, полного сопротивления переменного тока и спектроскопии УПКР.

Методами потенцио-динамической поляризации, полного сопротивления переменного тока и спектроскопии УПКР выполнено сравнительное изучение эффекта ингибирования коррозии Cu бензотриазолом (1) и мононатриевой солью 6-анилин-1, 3, 5-триазин-2,4-дитиола (2). УПКР-исследования показывают, что адсорбция молекул (1) на поверхности Cu осуществляется более эффективно, чем соли (2). Полученные с помощью всех методов результаты свидетельствуют, что ингибирующее действие (1) больше, чем (2). Это соответствует выводам более раннего фотоэлектрохимического исследования тех же самых систем.

1605. Zimmermann F., Wokaun A. / Gold clusters stabilized by triphenylphosphine ligands. Characterization by SERS and reflectance spectroscopy. // *Mol. Phys.* 1991, v. 73, № 5, P. 959–972.

Гигантские кластеры Au, стабилизированные трифенилфосфинными лигандами. Характеристика с помощью спектроскопии УПКР и отражения.

Методом УПКР изучено связывание новых стабилизирующих лигандов (моносulfonato-замещенных трифенилфосфинов) с поверхностью больших монодисперсных частиц кластеров Au в коллоидных р-рах. Получена информация о геометрии адсорбированных на коллоидных частицах молекул лигандов. Даны оценки эффективности усиления КР поверхностью в таких системах. При испарении растворителя из растворов на поверхности стеклянной подложки получены тонкие пурпурные пленки на основе указанных кластеров, обратимо изменяющие свою окраску при растворении. Для характеристики наблюдаемых спектральных изменений использованы спектры отражения и теория Максвелла-Гарнетта.

1606. Лозовский В.З. / Влияние латеральных взаимодействий на КРС молекулами, адсорбированными на поверхности твердого тела. // *Укр. Физ. Ж.* 1992, т. 37, № 3, P. 346–356.

С учетом межмолекулярных взаимодействий в слое получены уравнения, описывающие КРС молекулами, адсорбированными на поверхности твердого тела. Показано, что латеральные взаимодействия могут играть существенную роль при формировании поля КР волны. Делается вывод, что помимо плазменных механизмов в эффект УПКР могут давать вклад латеральные взаимодействия в слое адсорбированных молекул.

1607. Akers K.L., Cousins L.M., Moskovits M. // *Chem. Phys. Lett.*, 1992, v. 196, № 6, P. 614–620.

1608. Alkins D.L., Macklin J.W., Zhu H.R. / *Visible Raman and near-infrared Fourier transform Raman characterization of adsorbed 4,4'-cyanine*. // *J. Phys. Chem.*, 1992, v. 96, № 11, P. 4515–4521.

Характеристика адсорбированного 4,4'-цианина по данным КР при возбуждении в видимой и ближней ИК областях с преобразованием Фурье.

Получены спектры КР ($200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$) молекул 4,4'-цианина, адсорбированных из раствора электролита на поверхности Ag-электродов при возбуждении набором лазерных линий в видимой области ($\lambda = 514,5\text{--}580\text{ нм}$) и излучением ИАГ-Nd-лазера ($\lambda = 1,06\text{ мкм}$) с Фурье-преобразованием спектра КР адсорбента. Обнаружено, что при высоких значениях pH электролита адсорбент на поверхности электрода имеет поликристаллическую структуру, тогда как при низких pH поликристаллы адсорбента растворимы и преимущественной формой является протонированные агрегированные комплексы адсорбента.

1609. Al-Obaidi A.H.R., Rigby S.J., Bell S.E.J., McGarvey J.J. / *SERS studies of metalloporphyrins on silver sols, MELLFs, and electrodes: evidence for reversible photoinduced demetalation of a silver (II) porphyrin*. // *Phys. Chem.* 1992, v. 96, № 26, P. 10960–10963.

Изучение металлопорфиринов на Ag-золях, металлических жидко-подобных пленках, электродах методом УПКР: свидетельство обратимого фотоиндуцированного отрыва атома металла в Ag-порфирине.

Получены спектры КР водных растворов незамещенного мезо-тетракис-(4-N-метилпиридин) порфирина и его комплексов с металлами ($M = \text{Ag, Zn, Cu}$), а также этих соединений, адсорбированных на поверхности частиц на поверхности частиц Ag-золя, Ag-электродах и металлических жидко-подобных пленок. Отмечено подобие спектров КР адсорбированных пигментов на поверхности на поверхности различных адсорбентов. Обнаружен обратимый перенос атома металла для пигментов на электродах и пленках в отсутствие такого переноса в системах с золей Ag.

1610. Angebrannt M.J., Winefordner J.D. / *SERS on copper hydrosols*. // *Talanta*, 1992, v. 39, № 6, P. 569–572.

Спектроскопия УПКР гидрозолем Cu.

Изучена возможность использования коллоидных частиц меди в качестве субстрата для определения следовых количеств органических веществ в водных растворах методом УПКР. Получены спектры УПКР гидрозолей меди, содержащих примеси пиридина (I) и п-нитробензойной кислоты (III). Определены оптимальные спектральные условия определения микро-количеств I-III, и установлено, что минимальные значения концентраций, определяемые указанным методом, равны $1,5\text{ мкг/мл}$ ($1,5 \cdot 10^{-5}\text{ М}$) для I, $2,5\text{ мкг/мл}$ ($1,8 \cdot 10^{-5}\text{ М}$) для II и 13 мкг/мл ($7,8 \cdot 10^{-5}\text{ М}$).

1611. Angel S.M., Myrick M.L. / *Pract. Spectrosc., (Handbook Near-Infrared Anal.)*, 1992, v. 13, P. 225–245.

1612. Aramaki K., Ohi M., Uehara J. / *In situ Raman spectra of peridine and pyridinium chloride adsorbed on Fe in K_2SO_4 and K_2SO_4 solution*. // *J. Electrochem. Soc.*, 1992, v. 139, № 6, P. 1525–1529.

Спектр КР in situ пиридина и пиридиния хлорида, адсорбированных на Fe и в растворах K_2SO_4 и K_2SO_4 .

Методом УПКР изучена адсорбция пиридина (I) и пиридиния хлорида (II) с целью выяснения механизма ингибирования этими соединениями коррозии Fe в растворах. Тонкий слой Fe с адсорбированными I и II был нанесен на поверхность Ag-электродов, находящихся в H_2O , содержащей $0,1\text{ М K}_2\text{SO}_4$ или $0,5\text{ М H}_2\text{SO}_4$. Полученные результаты свидетельствуют, что в таких условиях $0,1\text{ М K}_2\text{SO}_4$ молекулы I хемисорбированы на Fe. Только слабый спектр УПКР II наблюдался в растворах, содержащих $0,5\text{ М H}_2\text{SO}_4$, из-за низкой адсорбционной способности этого иона по отношению к Fe в растворе. Предполагается, что адсорбция II ингибирует анодный процесс коррозии Fe.

1613. Arenas J.F., Castro J.L., Otero J.C., Marcos J.I. / *SERS of pyrazinecarboxamide and pyrazinecarbonitrile on silver sols*. // *J. Raman Spectr.*, 1992, v. 23, № 5, P. 249–252.

Спектры УПКР пирозинкарбоксамиды и пирозинкарбонитрила на золях Ag.

Исследованы спектры УПКР ($100\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) молекул пирозинкарбоксоамида (I) и пирозин карбонитрила (II), адсорбированных на частицах золя Ag, а также спектры КР чистых жидких I и II при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Установлено подобие спектров КР адсорбированных молекул I, II и бензамида и их адсорбированных форм. Предполагается, что нитрильные группы I и II при адсорбции на металлической подложке преобразуются в амидные структуры. Отмечено, что молекулы I стабилизируются на поверхности посредством групп заместителей.

1614. Aubard J., Schwaller M.A., Pantigny J., Marsault J.P., Levi G. / SERS of ellipticine, 2-n-methylellipticinium and their complexes with DNA. // *J. Raman Spectr.*, 1992, v. 23, № 7, P. 373–377.

Спектроскопия УПКР эллиптицина, 2-N-метилэллиптициниума и их комплексов с ДНК.

Получены спектры УПКР ($300\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) молекул эллиптицина (I), 2-N-метилэллиптициниума и их комплексов с ДНК, адсорбированных на коллоидных частицах Ag, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Зарегистрированные изменения спектров I при вариации pH приписаны переходам м/у нейтральной и протонированной формами I.

Обсуждены зависимости условий протонирования I при формировании комплексов. Получены спектры УПКР ($300\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) указанных молекул, адсорбированных на коллоидных частицах Ag, $\lambda = 514,5\text{ нм}$, и вариации pH.

1615. Barnickel P., Wokaun A., Sager W., Eicke H-F. / Size tailoring of silver colloids by reduction in W/O microemulsions. // *J. Colloid and Interface Sci.* 1992. 148. № 1. P. 80–90.

Целенаправленное регулирование размера коллоидных частиц Ag [при их получении] восстановлением в микроэмульсиях В\М.

Исследовано фазовое поведение системы вода\пентаэтиленгликолевый эфир додецилового спирта\циклогексан, и получены обратные микроэмульсии (МЭ), содержащие в водн. фазе нитрат Ag (I) или NaBH_4 (восстанавливающий агент, II). При смешивании МЭ, содержащих I и II, происходит восстановление ионов Ag с образованием колл. частиц Ag, имеющих различные размеры и распределение по размерам, которые зависят от соотношения вода: ПАВ в исходных МЭ.

1616. Barthelmes J., Pofahl G., Plieth W. / pH dependent Raman spectra of nicotinic and spectra of aqueous solution and SERSpc on silver electrodes. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1992, v. 96, № 8, P. 1055–1060.

Зависимость от pH спектров КР никотиновой кислоты. Спектры водных растворов и УПКР на Ag-электродах.

Получены и идентифицированы спектры КР водных растворов никотиновой кислоты (I) в области pH 1,0–12,5. Показано, что изменение спектров КР при изменении pH среды коррелируют со структурными изменениями молекулы I. Измерены спектры УПКР I на поликристаллических Ag-электродах в зависимости от pH и приложенного напряжения. Полученные результаты использованы для определения типа, адсорбированного I (анион, катион, цвиттерион). Найдено, что в присутствии Na_2SO_4 в области pH 1,4–12,5 поверхностно-активной формой является только анионная форма I. Установлено, что имеют место две различные молекулярные ориентации I по отношению к поверхности металлического электрода.

1617. Barton T.F., Cooney R.P., Denny W.A. / SERS study of amsacrine and amsacrine-DNA interactions. // *J. Raman Spectr.*, 1992, v. 23, № 6, P. 341–345.

УПКР амсакрином и взаимодействии амсакрина с ДНК.

Получены спектры УПКР молекул акридина, аминокридина, 9-анилиноакридина, амсакрина и их комплексов (к) с ДНК, адсорбированных на поверхности Ag-электродов, при возбуждении лазерными линиями 514,5 и 647,1 нм. Сопоставлены спектры КР К при различном соотношении лигандов и оснований. Оценена прочность связей в К различного состава с участием изученных молекул.

1618. Battisti D., Aroca R. / Reversible adsorption on a single Languir-Blodgett. // *Am. Chem. Soc.*, 1992, v. 114, № 4, P. 1201–1204.

Обратимая адсорбция на одиночном монослое Ленгмюра-Блоджетт.

С использованием метода УПКР на сороковых пленках Au продемонстрирована обратимая адсорбция молекул $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4(\text{NO}_x)$ на монослоях Ленгмюра-Блоджетт фталоцианиновых (ФЦ) комплексов. Показано, что информация о кинетике и механике взаимодействия адсорбированной малой молекулы с ФЦ кольцами может быть получена путем наблюдения изменений в колебательном спектре ФЦ. На серии комплексов ФЦ показана корреляция наблюдаемых изменений в спектрах КР с локализацией и силой взаимодействия адсорбент-адсорбер. Отмечено, что полученные результаты могут быть использованы при разработке газовых анализаторов и катализаторов на основе комплексов ФЦ.

1619. Bobrov A.V., Plate S.E., Kadushin A.A., Kimel'field Y.M., Seleznev V.A., Tulenin Y.P. / Raman spectra of ethane and ethylene adsorbed of surface of catalyst $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ at high temperatures. // *J. Mol. Struct.*, 1992, v. 267, P. 331–333.

Спектры КР этана и этилена, адсорбированных на катализаторах $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ при высоких температурах.

Методом спектроскопии КР в области ($300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$) in situ изучены трансформации этана и этилена, а также дейтерированного этилена на поверхности катализатора $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ при высоких температурах ($\leq 980\text{ K}$). Идентифицирован ряд продуктов разложения адсорбированных соединений.

1620. Botet R., Shalaev V.M., Moskovits M., Stockman M.I., George T.F. / **Enhanced Raman scattering by fractal clusters: Scale-invariant theory.** // *Phys. Rev. B.*, 1992, v. 46, № 5, P. 2821–2830.

УПКР фрактальными кластерами: теория, инвариантная к размеру частиц.

Развита теоретическая модель УПКР фрактальными кластерами, применимая к частицам с широким набором геометрических размеров. Получено выражение для коэффициента увеличения интенсивности КР поверхностного адсорбента. Показано, что пределы изменения данного коэффициента зависят от спектрально-оптических размеров кластеров. Приведены результаты численных оценок интенсивности КР кластерами.

1621. Bovill A.J., McConnell A.A., Rospendowcki B.N., Smith W.E. / **Overtone and combination band Raman spectra of α -copper phthalocyanine.** // *Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, v. 88, № 3, P. 455–459.

Спектры КР в области обертоновых и комбинационных полос α -фталацианина Cu.

Впервые зарегистрированы 1-я и очень слабая 2-я обертоновые и полосы спектров КР α -фталацианина Cu(I) для электродов на основе I и Ag в области $400\text{--}4400\text{ см}^{-1}$. Указанные полосы связаны с электронной структурой I, частично модифицированной при $-0,3\text{ В}$ специфическим взаимодействием с поверхностью. Отмечено, что 3 из 4 типов колебаний вызывающие наиболее интенсивные обертона, имеют симметрию A_{1g} , в то время как обычно в случае порфиринов обертоновые и колебательные полосы связаны с колебаниями с симметрией B_{1g} и B_{2g} .

1622. Bukowska J. / **SERS spectra as a probe of adsorbate-surface interaction.** // *J. Mol. Struct.*, 1992, v. 275, P. 151–157.

Спектры УПКР как способ изучения взаимодействий адсорбента с поверхностью.

Исследованы спектры УПКР ($100\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) молекул л-пиррола (I), тиреофена (II) и индола (III), адсорбированных из раствора электролита на шероховатую поверхность Ag-электрода, при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$. Установлено образование олигомеров и полимерных форм I–III на поверхности адсорбента, причем окисление II перед полимеризацией происходит только на неполовностью восстановленных подложках.

1623. Cabalin L.M., Ruperez A., Laserna J.J. / **SERSpm for detection in liquid-chromatography using a windowless flow cell.** // *Talanta*, 1992, v. 39, № 11, P. 1741–1747.

Применение спектрометрии УПКР и не имеющем окна проточной ячейкой для детектирования в жидкостной хроматографии.

1624. Cotton T.J., Kim J.H., Holt R.E. // *Adv. Biophys. Chem.*, 1992, v. 2, P. 115–147.

1625. Dick D., Benner R.E., Vardeny Z.V., Moses D., Srdanov V.J., Wudi F. / **Resonant Raman scattering study of undoped fullerene thin films.** // *Synth. Metals*, 1992, v. 50, № 1–3, P. 543–547.

Исследование с помощью РКР не содержащих примесей тонких пленок фуллеренов.

В области энергий фотонов от $2,1$ до $3,6\text{ эВ}$ при возбуждении линиями излучения Ar^+ лазера получены спектры КР тонких пленок фуллеренов C_{60} (I) и C_{70} (II), осажденных на подложке из сапфира. Определен коэффициент резонансного усиления сечений КР в зависимости от длины волны возбуждения для линий $270, 497, 1424, 1469, 1568\text{ см}^{-1}$ I и II с использованием в качестве эталонной линии 1332 см^{-1} сапфира. Значительное усиление для линий КР 497 см^{-1} наблюдается соответственно при $2,4$ и $2,5\text{ эВ}$. В области $2,3\text{--}2,7\text{ эВ}$ интенсивность линий КР 1424 см^{-1} для I и 1568 см^{-1} для II увеличивается монотонно. Резонансное усиление линий 270 см^{-1} для I и II является качественно подобным. Все линии КР обнаруживают также резонансное усиление при $3,4$ и $3,5\text{ эВ}$.

1626. Farbman I., Efrima S. / **Studies of the structure of silver metal liquidlike films by UV-visible reflectance spectroscopy.** // *J. Phys. Chem.*, 1992, v. 96, № 21, P. 8469–8473.

Исследование методом спектроскопии отражения в УФ и видимой областях структуры металлических жидкоподобных пленок частиц Ag.

1627. Feilchenfeld H., Luckier M., Efron L., Willner B. / **The adsorption of acetylene on rhodium-modified colloidal silver, a surface enhanced Raman study.** // *Surface Sci.*, 1992, v. 258, № 1–3, P. 127–134.

Адсорбция ацетилена на модифицированном родием коллоидном Ag: изучение методом УПКР.

Получены спектры УПКР ($100\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) молекул ацетилена, адсорбированных на поверхности модифицированных родием частиц коллоидного Ag, при возбуждении лазерной линией $488,0\text{ нм}$. Интенсивная полоса КР с частотой 530 см^{-1} приписана валентному колебанию связей Rh–O цитратных ионов, локализованных на родиевых

центрах адсорбции. Показано, что молекулы ацетиленов способны замещать цитратные ионы в центрах адсорбции поверхности адсорбента.

1628. Franzke D., Wokaun A. / *Photochemistry of azo compounds on silver island films studied by SERS*. // *J. Phys. Chem.*, 1992, v. 96, № 15, P. 6377–6381.

Исследование с помощью спектроскопии УПКР фотохимии азо-соединений на островковых Ag-пленках. Методом спектроскопии УПКР при возбуждении в видимой области изучены реакции фотохимического разложения (метоксифенил) азосульфонов (I), (3-винилфенил) азосульфонов (II) и модельных соединений 4-нитробензойной кислоты (III) на поверхности Ag-островковых пленок. Фото-разложение соединений осуществляется изучением эксимерного лазера $\lambda = 308$ нм. В случае III в качестве продукта фотохимической реакции зарегистрирован продукт рекомбинации азодибензоат-радикалов. Фотолиз I приводит к уменьшению интенсивности полос в спектре полос КР, обусловленных валентными колебаниями связи $-N=N-$ при 1486 см^{-1} и скелетными колебаниями при 1064 см^{-1} . Найдено, что квантовый вклад фотохимии I–III на поверхности Ag на порядок выше, чем в водных растворах.

1629. Fu S.Y., Zhang P.X. / *Chemical effect of chloride ions on SERS in silver sol.* // *J. Raman Spectr.*, 1992, v. 23, № 2, P. 93–97.

Химическое влияние хлорид-ионов на УПКР в Ag-золе.

Исследовано влияние Cl^- на УПКР п-аминобензойной кислоты (ПАБК) и пиридина в Ag-гидрозоле. Добавление Cl^- введением KCl нарушало равновесие газа и твердофазной адсорбции ПАБК на Ag, вызывая изменение ее молекулярно-адсорбционного состояния и уменьшение интенсивности УПКР. При прочих равных условиях добавление Cl^- усиливало УПКР пиридина там, где оно ослабляло УПКР ПАБК; такое различие авторы, с привлечением ряда дополнительных данных отнесли за счет химического взаимодействия Cl^- с поверхностью Ag и с адсорбентами.

1630. Fujii S., Misono Y., Itoh K. / *SERS study on temperature-induced adsorption structure change of acrolein on coldly evaporated silver films.* // *Surface Sci.*, 1992, v. 277, № 1–2, P. 220–228.

Изучение методом УПКР индуцированного температурой изменения структуры адсорбированного слоя акролеина на Ag-пленках, полученных методом холодного испарения.

Исследована температурная зависимость спектров УПКР акролеина, адсорбированного на Ag-пленке, при давлении 10^{-8} Тор в температурном интервале 15–240 К. Обсуждена природа адсорбции и изменения ориентации адсорбированных молекул при разных температурах.

1631. Hosten C.M., Birke R.L., Lombardi J.R. / *A Surface enhanced Raman spectroelectrochemical study of a number of p-amino-substituted tetraphenylporphyrins in aprotic media.* // *J. Phys. Chem.*, 1992, v. 96, № 16, P. 6585–6592.

УПКР и спектроскопическое исследование ряда p-амино-замещенных тетрафенилпорфиринов в апротонных средах.

Метод УПКР использован для изучения колебательных свойств 5 p-аминозамещенных тетрафенилпорфиринов (I), адсорбированных на поверхности Ag-электродов в апротонном растворителе (ацетонитриле). Высококачественные спектры УПКР полученные как для нейтральных I, так и для продуктов их одноэлектронного восстановления-анион-радикалов. В таких системах мешающая измерению флуоресценция I полностью потушена поверхностью. Спектры УПКР I использованы для идентификации 2 геометрий адсорберов. Эксперименты по циклич. вольтамперометрии и тонкослойной спектроскопии подтвердили информацию, полученную методом УПКР.

1632. Ingram J.C., Pemberton J.E. / *Investigation of the quenching of SERS from pyridine on copper and silver electrodes by underpotential deposition of lead.* // *Langmuir*, 1992, v. 8, № 8, P. 2040–2048.

Исследование подавления УПКР для пиридина на Cu- и Ag-электродах посредством осаждения адатомов свинца.

Методами ЦВА и спектроскопии КР исследованы свойства субмонослоев Pb и смешанных адслоев Pb-пиридина, образующихся на ПВ гладких поликрист. Ag и Cu-Э в р-рах $0,1\text{ M KCl} + (0,01-1)\text{ mM Pb(NO}_3)_2 + (0-0,05)\text{ M C}_6\text{H}_5\text{N} + \text{HCl}$ (рН 5,5) потенциодинамич. и потенциостатич. режимах. В сравнительных опытах измеряли спектры в р-ре $0,5\text{ M NaF} + 0,05\text{ M C}_6\text{H}_5\text{N}$. По данным кулонометрич. анализа рассчитаны зависимости заполнения ПВ адатомами Pb (Θ_{Pb}) от ПТ и времени. Полученные на этой основе зависимости интенсивности оптич. отклика адсорбир. пиридина от Θ_{Pb} подтверждают, по мнению авторов, что сигнал УПКР индуцируется на обоих субстратах переносом заряда.

1633. Jennings C.A., Kovacs G.J., Aroca R. / Near-infrared SERS from metall island films. // J. Phys. Chem., 1992, v. 96, № 3, P. 1340–1343.

УПКР в ближней ИК области от островковых металлических пленок.

При возбуждении излучением ИАГ-Nd-лазера ($\lambda = 1,064$ мкм) получили спектры УПКР в ближней ИК-области нанесенных осаждением слоев 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты (II) на поверхности островных пленок Au. Достигнутое электромагнитным усиление в указанных системах достигает ~ 100. Полученные результаты по I и II сравнены между собой и данными аналогичных исследований с использованием возбуждения видимым светом. Наблюдаемые экспериментально частоты колебаний обеих молекул при ИК- и видимом возбуждении находятся в согласии друг с другом. Отмечено, что данная работа является первой по наблюдению УПКР молекул с островными пленками металлов при возбуждении в ИК-области.

1634. Jin J.Y., Fujita W., Ito J., Teramae N., Naraguchi H. // Bunseki Kagaku, 1992, v. 41, № 11, P. 555–559.

Поверхностью усиленные фурье-спектры КР анилина, адсорбированного на Ag-электроде.

1635. Kim J.H., Bunding L.K.A., Uphaus R.A., Cotton T.M. / Gold SERS of amphiphilic sulfur viologens during electron transfer. // Thin Solid Films, 1992, v. 210–211, № 1–2, Pt2, P. 825–827.

Спектроскопия УПКР адсорбированных на Au-поверхности амфифильных серосодержащих виологенов в ходе переноса электрона.

Для характеристики процесса переноса e^- через посредников полученного спектры УПКР само-сорбирующихся монослоев на основе трех алкилсульфидов (I) на поверхности Au. В качестве I использовались соединения типа дибромидов [октадецил]-S-[CH₂]_n-[виологен]-[CH₂]_m, n=5,7 и 10; сумма n и m является постоянной. Варьировалось расстояние (d) между электроактивным центром (виологеном(II)) и поверхностью. Идентификация электроактивных образований после стадии переноса e^- осуществлялось с помощью спектроскопии электрохимии. Показано, что в таких системах эффективность переноса e^- обратно-пропорциональна d.

1636. Lee S.B., Kim K., Kim M.S. // J. Phys. Chem., 1992, v. 96, № 24, P. 9940–9943.

1637. Lee T.W., Kim K., Kim M.S. / Raman spectroscopy of phenylacetylene adsorbed on silver surfaces. // J. Mol. Struct., 1992, v. 274, P. 59–73.

Спектроскопия КР фенилацетилена, адсорбированного на поверхности Ag.

Получены спектры КР (100–3300 см⁻¹) чистого фенилацетилена (I) и молекул I, адсорбированных на частицах Ag-золя, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Предположено, что стабилизация I на поверхности адсорбента сопровождается потерей протона ацетиленовой группы с ортогональным расположением остатка относительно подложки. Сделан вывод, что молекулы I локализуются на центрах адсорбции 2-х типов, отличающихся прочностью связей в системе «адсорбент-адсорбер».

1638. Lee M.G., Lee J.H., Chang J.S. / Experimental study of the enhanced Raman scattering in the Sarid-type 4-layered attenuated total reflection configurations. // Surface Sci., 1992, v. 271, № 3, L 362–L 366.

Экспериментальное исследование УПКР в 4-слойных конфигурациях типа Сариды с нарушенным полным внутренним отражением.

Исследовано КР в пиридине, усиленное за счет возбуждения поверхн. плазмонов. Эксперименты проводились на спец. устр-ве, использующем полное внутр. отражение. Оно состоит из призмы, слоя исследуемой жидкости, ПЛ из Ag и подложки. Свет, проходящий через призму, попадает на исследуемую жидкость и отражается от металлич. ПЛ. Угол выхода света из призмы близок к углу полного внутр. отражения. ПЛ сечение КР увеличивается, Макс. фактор усиления, равный $4 \cdot 10^6$, получен для ПЛ толщиной 140 Å, что хорошо согласуется с теор. предсказаниями. Полученные спектры УПКР молекул пиридина, адсорбированных на симметричной посеребрянной подложке с конфигурацией типа Сариды, задающей эффект нарушенного полного внутреннего отражения в такой структуре. Показано, что уменьшение толщины металлического слоя приводит к увеличению сечения КР при одновременном искажении индикатрисы рассеяния. Обсуждена зависимость эффективности КР от параметров поверхностных плазмонов дальнего порядка в системе «адсорбент-адсорбер».

1639. Levi G., Pantigny J., Marsault J.P., Christensen D.H., Hielsen O.F., Aubard J. / SERS of ellipticines adsorbed onto silver colloids. // J. Phys. Chem., 1992, v. 96, № 2, P. 926–931.

Спектроскопия УПКР эллиптицинов, адсорбированных на Ag коллоидах.

Получение спектра УПКР противоопухолевых лекарств-эллиптицинов (I) и их комплексов с ДНК, адсорбированных на золях Ag, в H₂O при различном pH. Идентификация переходов в спектрах УПКР I и комплексов дана

с использованием результатов аналогичных исследований для модельных хромофоров (индола и изохинолина), а также спектров КР I в твердом состоянии. Установлена сильная чувствительность спектра УПКР I, в частности, линий, связанных со скелетными колебаниями индольного фрагмента, к pH раствора. Это свидетельствует о близком расположении индольного фрагмента I к Ag-поверхности. Показано, что I в нейтральном протонированном виде связывает ДНК путем процесса включения. Спектры УПКР комплекса близки к спектрам несвязанного соединения, за исключением довольно значительного общего понижения интенсивности. Предполагается, что указанное понижение интенсивности связано либо с влиянием экранировки из-за поли-электролитного характера ДНК, либо с изменением расстояния от Ag-поверхности при включении.

1640. Li Y.S., Wang Y. / **Chemically prepared silver/alumina substrate for SERS.** // *Appl. Spectrosc.*, 1992, v. 46, № 1, P. 142–146.

Химически приготовленная подложка Ag/алюминий для УПКР.

Получены спектры УПКР кристаллического фиолетового, паранитрофенола, пирина и пара- нитробензойной кислоты, адсорбированных на покрытой Ag поверхности окиси алюминия на стеклянной подложке в возбуждении излучением аргонового лазера. Описана процедура приготовления адсорбента методом химич. восстановления при комнатной температуре. Показано, что в таких системах возможно регистрация КР мономолекулярными слоями адсорбента.

1641. Matejka P., Vlekova B., Vohlidal J., Pancoska P., Baumruk V. / **The role of triton X-100 as an adsorbate and molecular spacer on the surface of silver colloid: A SERS study.** // *J. Phys. Chem.*, 1992, v. 96, № 3, P. 1361–1366.

Роль тритона X-100 как адсорбента и молекулярной разделяющей прослойки на поверхности коллоидного Ag. Исследование с помощью УПКР.

С помощью УПКР изучена способность неионного ПАВ- тритона X-100(I) образовывать молекулярные разделяющие прослойки между коллоидным Ag и свободным основанием 5, 10, 15, 20-тетракис(4-карбоксифенил) парфюра(I). Получены спектры УПКР I, а также полиэтиленгликоля 400 и полиоксиэтилена на коллоидном Ag. Установлено, что адсорбция I на поверхности осуществляется через его гидрофильную полиоксиэтиленовую часть. Получены спектры УПКР систем Ag-коллоид /I/II и Ag-коллоид /III/II. Хорошее качество спектра II получено только в случаях системы с I. Обсуждена роль гидрофобной части молекулы I в предотвращении замещения молекулы II ионом металла(Ag).

1642. Matejka P. / **Uloha surfaktantu v spektroskopii povrchem zesileného Ramanova rozptylu.** // *Chem. Listy*, (Чеш), 1992, v. 86, № 12, P. 875–883.

Роль поверхностно-активных веществ в спектроскопии УПКР.

Обзор, посвященный спектроскопии УПКР и использованию ПАВ в УПКР. Кратко рассмотрены история развития УПКР, аспекты теор. основ метода УПКР и использования катионных, анионных и неионогенных ПАВ в УПКР. Приведены примеры спектров УПКР коллоидных р-ров Ag, содерж. комплексы с координир. соед., а также Triton X-100 и полиэтиленгликоль-400.

1643. Mullen K.I., Wang D.X., Grane L.G., Carron K.T. / **Spectroscopy (Eugene, Oreg.)**, 1992, v. 7, № 5, P. 24–31.

1644. Muniz M.M., Neto N., Sbrana G. / **SERS of imidazole adsorbed onto silver colloidal particles.** // *J. Mol. Struct.*, 1992, v. 297, P. 281–286.

УПКР имидазола, адсорбированного на частицах коллоидного Ag.

Полученные спектры УПКР имидазола (I), адсорбированного на золе Ag. Проведено их сравнение со спектрами КР водных растворов нейтральной молекулы и ионных форм I. В зависимости от концентрации I и анионов Cl⁻ установлено 2 разных типа ориентации адсорбента на поверхности коллоидных частиц.

1645. Narayanan V.A., Begun G.M., Stokes D.L., Sutherland W.S., Vo-Dinh T. / **Normal Raman and SERS spectra of some fungicides and related chemical compounds.** // *J. Raman Spectr.*, 1992, v. 23, № 5, P. 281–286.

Спектры КР, УПКР некоторых фунгицидов и родственных химических соединений.

Получены спектры КР кристаллич. C₆H₁₂N₂S₄, C₉H₁₈N₃S₆Fe и C₂H₄NNa₂S₂, а также этих молекул, адсорбированных на Ag-подложке, при возбуждении лазерными линиями 514,5 и 647,1 нм. Обсуждены величины предельно малых конц-ий фунгицидов, регистрируемых методом УПКР. Определены частоты характеристич. колебаний в клетках изученных соединений.

1646. Nemetz A., Knoll W. / **Contrast variation in surface plasmon field-enhanced Raman spectroscopy.** // *J. Chem. Phys.*, 1992, v. 97, № 10, P. 7835–7837.

Изменение контраста в спектроскопии УПКР в поле поверхностных плазмонов.

Получены спектры УПКР молекул алкил-тиолов, адсорбированных на Ag-поверхности, модифицированной пленками SiO_2 и золота. Обсуждена зависимость интенсивности КР адсорбента от поляризации поверхностных плазмонных поляритонов при заданной величине диэлектрич. постоянной подложки.

1647. Okada K., Komatsu S., Ishigaki T., Matsumoto S., Moriyoshi Y. / *Evaluation of the surface structure of diamond films prepared in a combustion flame by SERS.* // *Appl. Phys. Lett.*, 1992, v. 60, № 8, P. 959–961.

Оценка структуры поверхности пленок алмаза, полученных в пламени, по спектру УПКР.

Поликристаллические ПЛ алмаза были получены при сжигании ацетилена в кислороде. На ПВ пленок методом испарения-конденсации осаждались тонкие слои Ag, и с помощью сканирующего электронного микроскопа исследовались морфология ПЛ. После испарения слоев Ag структура ПЛ определялась методом дифракции рентгеновских лучей, и снимались спектры КР лазерного излучения с длиной волны 5145 А. Эксперименты показали, что ПВ пленки образована гранями (100) и (111), электронная структура отвечает sp^2 -гибридизации и имеет место реконструкция (2×1) ПВ (100).

1648. Ozeki T., Irish D.E. / *A Raman spectroscopic and electrochemical study of the photo induced crystallization of triethylenediamine triiodide upon a Ag-electrode.* // *J. Phys. Chem.*, 1992, v. 96, № 3, P. 1302–1306.

КР спектроскопическое и электрохимическое исследование фотоиндуцированной кристаллизации трииодида триэтилендиамина на Ag-электроде.

Методами электрохимии и спектроскопии КР показано, что при иммерсии Ag-электрода, покрытого AgI, в электролит, содержащий NaI и депротонированную форму 1,4-диазодицикло[2. 2] (DAB-CO-H^{2+}_2) октаном, и последующем облучении линией излучения Ar^+ -лазера 514,5 нм имеет место фотоиндуцированная кристаллизация с образованием $\text{DAB-CO-H}^{2+}_2 \cdot 2 \text{I}^-_3$. Обсуждены возможные механизмы указанного фотоиндуцированного электрохимического роста кристаллов.

1649. Park H., Lee S.B., Kim M.S., Kim K. / *Effects of silver-SERS by competitive adsorption of hydroxide and halide ions.* // *J. Chem. Phys.*, 1992, v. 161, № 1–2, P. 265–272.

Изучение влияния конкурентной адсорбции на Ag гидроксида и галогенида методом УПКР.

На Ag-гидрозоле и Ag-электроде моделирована конкурентная адсорбция OH^- и Cl^- растущим Ag в проявлении. Регулирование $[\text{OH}^-]$ велось изменения pH раствора, а $[\text{Cl}^-]$ –добавлением Ba Cl_2 . модификация поверхности Ag при этом прослеживалась по усилению КР пиридина, также адсорбированного на ней. Аналогичные опыты с Br^- в сочетании с циклической вольтамперометрией показали, что ионы OH^- могут эффективно конкурировать за адсорбцию на Ag только с Cl^- , но не с Br^- .

1650. Pemberton J.F., Bryant M.A., Sobocinski R.L., Joa S.L. / *A simple method for determination of orientation of adsorbed organics of low symmetry using SERS.* // *J. Phys. Chem.*, 1992, v. 96, № 9, P. 3776–3782.

Простой метод определения ориентации адсорбированных органических молекул с низкой симметрией основанный на УПКР.

Полученные спектры УПКР молекул спиртов, адсорбированных на поверхности Ag- и Au- электродов ИАГ-Nd-лазера ($\lambda = 1064$ нм), при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Развита метод оценки изменения интенсивности изотропных компонентов для двух колебаний адсорбента под действием электромагнитного поля подложки. Обсуждены изменения интенсивности полос КР симметричного и асимметричного валентных колебаний групп C-H молекул метанола при адсорбции. Установлено, что преимущественная ориентация адсорбированных молекул спиртов относительно поверхности адсорбента происходит под углом 45° .

1651. Pettinger B. // *In Adsorption Molecules at Metal Electrodes*, Lipkowski J., Ross P.N. Eds., VCH: N.Y., 1992, P. 285–345.

1652. Pothier N.J., Force R.K. / *SERSp at a silver electrode as a real-time detector in flowing streams.* // *Appl. Spectrosc.*, 1992, v. 46, № 1, P. 147–151.

Спектроскопия УПКР на Ag-электроде как детектор в реальном масштабе времени текущих потоков.

Описан пример нового аналитич. использования спектроскопии УПКР на Ag-электроде. Спектры УПКР аденина и цитозина в реальном масштабе времени регистрировали в спектроскопической струевой кювете в условиях текущих потоков. Показано, что измерения с помощью такой методики являются воспроизводимыми, а также нечувствительными к т-ре и скорости потока.

- 1653. Ramakrishnan V., Perumal A.N., Krishnamurthy N., Srivatsavoy V.J. / SERS studies of 1-butylaminoanthraquinone in silver sol. // Pramana: J. Phys., 1992, v. 39, № 6, P. 633–637.**

Изучение методом УПКР 1-бутиламино-антрахинона в Ag-золе.

Методом спектроскопии КР исследована АД 1-бутиламино-антрахинона (I) на частицах Ag-гидрозоля. Установлено, что молекулы I адсорбируются на ПВ через координац. центры, через них же происходит перенос электронов от атомов Ag к молекуле и наоборот. Координац. центры в молекуле I образуются благодаря внутримолек. перенос заряда между amino- и карбонильной группой. Из-за поляризации молекулы происходит усиление интенсивности спектра КР при АД I на Ag. Появление двух полос колебаний группы C = O и полосы при 1347 см⁻¹ группы C-N подтверждает АД I через эти центры. На ПВ Ag молекулы I адсорбируются не плашмя.

- 1654. Reipa V., Horvath J.J. / Surface enhanced Raman study of benzylpenicillin. // Appl. Spectr., 1992, v. 46, № 6, P. 1009–1013.**

Изучение бензил-пенициллина методом УПКР.

Получены спектры УПКР бензил-пенициллина (I), адсорбированного на шероховатой поверхности Ag-электродов, при возбуждении лазерной линией 514,5 нм. Сопоставлены спектры КР адсорбента и поликристаллич. I. Установлено, что бензольные кольца I при адсорбции ориентируются перпендикулярно к поверхности адсорбента. Отмечен частичный гидролиз I на Ag-подложке.

- 1655. Sanchez C.S., Garsia R.Y.V. / SERS of AMP on diffrent silver colloids. // J. Mol. Struct., 1992, v. 274, P. 33–45. УПКР AMP на различных Ag-коллоидах.**

Полученные спектры УПКР аденозин-5-монофосфата (АМФ) (I) с модифицированной HCl морфологией и зарядом поверхности. Найдено, что спектры УПКР I зависят от природы использованного коллоида. Полученные результаты интерпретированы на основе допущения различной ориентации нуклеотида по отношению к каждой поверхности.

- 1656. Shaikh E., Kumar Y., Khanna B.N. / SERS of 2-cyanopyridine adsorbed on silver colloidal particles. // Pramana: J. Phys., 1992, v. 39, № 2, P. 157–161.**

УПКР 2-цианопиридина на коллоидных Ag-частицах.

Получены спектры УПКР света молекул 2-цианопиридина, адсорбированных из водных растворов на колл. Ag-частицах. Обнаружено, что значение фактора усиления характеристич. полос КР находятся в пределах 10²–10⁵.

- 1657. Shi C., Zhang W., Birke R.L., Lombardi J.R. // Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., 1992, v. 1637 (Environ. Process Monit. Technol.), P. 41–48.**

- 1658. Sobocinski R.L., Pemberton J.E. / Determination of alcohol solvent orientation and bounding at silver electrodes using SERS: Methanol, ethanol, 1-propanol, and 1-pentanol. // Langmuir, 1992, v. 8, № 8, P. 2049–2063.**

Определение ориентации адсорбированных молекул спиртового растворителя и их взаимодействия с Ag-электродом с использованием УПКР: метанол, этанол, 1-пропанол, 1-пентанол.

Методом спектроскопии КР исследованы особенности структуры молекул метанола, этанола, 1-пропанола и 1-пентанола в присутствии 0,4 М LiBr, в том числе на межфазной границе таких растворов с гладким и шероховатым поликрист. Ag-Э. Разрыхление ПВ Ag проводили в рабочих растворах в потенциодинамич. режиме, для х-ки Э использовали метод ЦВА. На основании полученных данных авторы приходят к выводу, что связи молекул растворителей с ПВ осуществляется через гидроксильную группу, а алькильная цепь в адслоях располагается в плоскости, параллельной ПВ Ag.

- 1659. Song O.K., Shin E.J., Lee M., Kim D., Han J.T., Jee J.G., Yoon M. / Surfactant aided SERS of Zn (II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and free-base-tetrakis (4-sulphonatophenyl) porphyrins. // J. Raman Spectr., 1992, v. 23, № 12, P. 667–672.**

УПКР свободного основания тетраакис-4-сульфонато-фенил-порфирина и его комплексов с Zn, Co, Ni, Cu, достигнутое с помощью поверхностно-активного вещества.

Исследованы спектры КР (100–1600 см⁻¹) водных растворов цетилтриметил-аммонийбромид (I) и тетраакис-4-сульфонаторенил-порфирина (II) и комплексов II с металлами (M = Zn, Co, Ni и Cu) при возбуждении лазерными линиями 488 и 514,5 нм. Обсуждены изменения интенсивности полос КР I при адсорбции на частицах золя Ag. Показано, что введение I в водный раствор II с частицами золя приводит к резкому увеличению интенсивности КР II, обусловленного усилением КР поверхностью адсорбента.

Исследования СКР ($100\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) водный растворитель уксусных молекул (II) с металлами Zn, Co, Ni и Cu при $\lambda = 488,5145$. Отличительные изменения интенсивности полос КР(I) при адсорбции на частицах золя Ag. Показало, что введение (I) в водный раствор (II) с частицами золя приводит к резкому увеличению интенсивности КР (II), объявленного как УПКР.

1660. Strecal N.D., Gachko G.A., Kivach L.N., Maskevich S.A. / *SERS study of the complexes of thiamine derivatives with pyruvate*. // *J. Mol. Struct.*, 1992, v. 267, P. 287–296.

Изучение методом УПКР комплексов тиамин с пироватом.

Получены спектры УПКР тиамин и ряда его замещенных соединений (I), адсорбированных на Ag-электрод, в кислых и нейтральных растворах без и в присутствии пировата (II) при разных напряжениях на электроде. С использованием данных по спектрам УПКР изучено влияние pH среды и напряжение на электроде на образование комплексов между (I) и (II).

1661. Takahashi M., Kano Y., Jnukai J., Jto M. / *Vibrational frequency shifts of dicyanoethylenedithiolate on a copper electrode surface induced by electrode potential*. // *Chem. Phys. Lett.*, 1992, v. 196, № 1–2, P. 79–83.

Сдвиги колебательных частот дицианэтилен-дитиолата на поверхности Cu-электрода, индуцированное электродным потенциалом.

Методом УПКР изучены колебательные свойства дицианэтилен-дитиолата (I), адсорбированного на поверхности медного электрода, в области валентных колебаний связи C–S. Наблюдаемые сдвиги частот указанных колебаний при различных напряжениях на электроде объяснены с де-локализацией заряда в I.

1662. Wang Y., Smulevitch G. // *Appl. Spectr.*, 1992, v. 46, № 8, P. 1309–1311.

1663. Wolkow R.A., Moskovits M. / *A comparative study of the electron energy loss spectrum and the SERSpec of benzene adsorbed on silver*. // *J. Chem. Phys.*, 1992, v. 96, № 5, P. 3966–3980.

Сравнительное исследование спектра энергетических потерь электронов и спектра УПКР бензола, адсорбированного на Ag.

Методами спектроскопии энергетич. потерь электронов (ЭПЭ) и УПКР изучены свойства молекул бензола (I), адсорбированных на Ag-поверхности при разных T -рах. Полученные результаты свидетельствуют, что молекулы I могут образовывать на Ag 2 типа центров адсорбции с разной степенью связывания с поверхностью. Более сильно связанные с поверхностью молекулы I дают больший вклад в спектры УПКР, чем в спектры ЭПЭ.

1664. Xi K., Sharma S.K., Muenow D.W. / *Surface Raman scattering of an azo dye in acidic solutions*. // *J. Raman Spectr.*, 1992, v. 23, № 11, P. 621–624.

УПКР азо-красителя в кислых растворах.

Методом УПКР изучены колебательные свойства азо-красителя (I), адсорбированного на Ag-золях, в кислых растворах. Найдено, что при возбуждении линией излучения Ar^+ -лазера различные таутомерные формы I обнаруживают разное усиление спектров УПКР. Предполагается, что такое усиление может быть интерпретированы преимущественно на основе модели переноса заряда, а не модули электромагнитных взаимодействий.

1665. Xu M., Dignam M.J. / *Raman scattering by high-density dispersions. Formulation of theory and application to a pair of coated particles*. // *J. Chem. Phys.*, 1992, v. 96, № 10, P. 7758–7770.

КР дисперсиями большой плотности. Ч.1. Формулирование теории и применение к паре покрытых частиц.

Развита теоретическая модель УПКР при высокой плотности адсорбера и, соответственно, ненулевых силах взаимодействия молекул адсорбера. Рассчитаны параметры рассеяния для молекул CO на поверхности Ag. Показано, что такие взаимодействия определяют низкочастотное смещение полос КР адсорбера.

1666. Xu M., Dignam M.J. / *A theory of Raman scattering due to dipole active vibrational modes of molecules adsorbed on small metal particles*. // *J. Chem. Phys.*, 1992, v. 96, № 11, P. 8000–8011.

Теория КР разрешенных в дипольном приближении колебаний молекул, адсорбированных на малых частицах металла.

Развита теоретическая модель для интенсивного КР молекулами, адсорбированными на поверхности частиц металла. Изложена процедура расчета компонент тензоров поляризуемости молекул адсорбера на основе приближенных оценок профиля для плотности электронной проводимости на границе в системе «адсорбент-адсорбер».

Обсуждено влияние размера металлических частиц на интенсивность КР адсорбера.

1667. Xue G., Dong X., Zhang J. // *Macromolecules*, 1992, v. 25, № 21, P. 5855–5857.

1668. Xue G., Ma M., Zhang J., Lu Y., Carron K.T. / SERS and XPS studies of the molecular orientation of thiophenols from the gaseous state onto silver. // *Colloid and Interface Sci.*, 1992, v. 150, № 1, P. 1–6.
Исследование методом УПКР и РФЭС молекулярной ориентации тиафенов из газообразного состояния на Ag.
Методами УПКР и РФЭС изучено самопроизвольное образование монослойных пленок тиафенола (I) и 4-хлор-тиафенола (II) при их адсорбции из газовой фазы на поверхность Ag. Установлена высокая степень ориентации молекул I и II в таких пленках.
1669. Yonezawa Yoshiro, Konishi Yoshaki, Hada Hiroshi, Yamamoto Katsushiko, Ishida Hideyuki. / Formation of silver metal films by photolysis of silver salts of high molecular weight carboxylic acids. // *Thin Solid Films*. 1992. 218. № 1–2. P. 109–121.
Образование пленок металлического Ag путем фотолиза Ag-солей карбоновых кислот с высоким молекулярным весом.
Продемонстрирована возможность образования пленок металлич. Ag при фотолизе карбоновых кислот высокого молекулярного веса (I) типа альгината и пектата Ag. Фотооблучение I осуществлялось с помощью маломощной ртутной лампы высокого давления на влажном воздухе при комнатной температуре. После продолжительного облучения на поверхностях пленок солей Ag образовывалось Ag-зеркало. Фотолиз пленок альгината Ag при 77 К сопровождался появлением в спектрах поглощения пленок широкой полосы поглощения с $\lambda_{\max} > 600$ нм и небольшого пика при 335 нм, предположительно отнесенных к поглощению кластеров Ag.
1670. Yoo H.S., Lee N.S., Hanazaki I. / Fourier transform SERS of Flavins in silver colloid using Nd:YAG 1064nm excitation. // *J. Raman Spectr.*, 1992, v. 23, № 4, P. 239–241.
УПКР с преобразованием Фурье флавинов на коллоидном Ag с использованием возбуждающего излучения 1064 нм Nd:АИГ-лазера.
Полученные спектры УПКР с преобразованием Фурье лумифламина и рибофламина, адсорбированных на коллоидных частицах Ag при концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ М, величине pH = 7,2 и возбуждении непрерывным излучением ИАГ-Nd-лазера ($\lambda = 1064$ нм). Обсуждены возможные конформации молекул адсорбента на поверхности коллоидных частиц.
Предположено, что кольца флавина образуют связи с поверхностью адсорбента посредством групп C(2) = 0 и C(4) = 0 и анионов TDTA или ионов NO_3^- в составе адсорбента. Предположено, что кольца флавина образуют связи с поверхностью адсорбента посредством групп C(2) = 0 и C(4) = 0 и анионов в составе адсорбента.
1671. Zerda T.W., Brodka A., Hopkins B.J. / Fermi resonance in ammonia adsorbed on silica surfaces. // *J. Chem. Phys.*, 1992, v. 96, № 11, P. 8514–8519.
Резонанс Ферми в молекулах аммиака, адсорбированных на поверхности кварцевого стекла.
Получены спектры КР молекул аммиака, адсорбированных на поверхности кварцевого стекла, при возбуждении линией излучения аргонового лазера. Отмечено, что при сопоставлении данных расчета и зарегистрированных полос КР возможна оценка зависимости эффективности взаимодействия колебаний адсорбента по механизму резонанса. Ферми от числа молекул, локализованных на центрах адсорбции типа гидроксильных групп и циклических кольцевых структур в стекле.
1672. Олейников В.А., Соколов К.В., Набиев И.Р. / Микроанализ веществ методом спектроскопии УПКР с использованием технологии трековых мембран. // *ЖПС*, 1993, т. 5, № 5–6, P. 458–464.
Разработана технология создания нового типа УПКР-активных Пв по технологии трековых МБ (ядерных фильтров), представляющих собой полимерные ПЛ, облученные пучком высокоэнергетических ионов и обработанные хим. травителем с целью получения однородных по форме и размеру конич. пор. Напыление на полученную подложку металла и удаление исходной полимерной ПЛ приводит к формированию острых структур, обладающих свойствами УПКР-активной Пв. Пв охарактеризованы с помощью спектроскопии отражения, электронной и сканирующей туннельной микроскопии. Оптимизированы условия получения Пв, проявляющей максимальный коэффициент усиления КР. Получены спектры УПКР некоторых биологических молекул с использованием пикограммовых количеств вещества. Показано, что на полученном новом типе УПКР-активной Пв преимущественно реализуется дальнедействующая электромагнитная компонента КР усиления.
1673. Рачинский А.Г., Разумов В.Ф. / Фотохимические превращения аморфного 1, 2-ди-(а-нафтил) этилена в гидрозолях. // *Ж. научной и прикладной фотографии*, 1993, т. 38, № 1, P. 32–41.

В связи с перспективой использования в не серебряной фотографии исследованы фотохимические реакции и фото-кристаллизация гидрозолей в аморфных цис- и транс-изомеров 1,2-ди-(α -нафтил) этилена (ДАНЭ). Среди таких реакций наряду с известными циклизацией (до пицена) и цис-транс- или транс-цис-изомеризацией ДАНЭ, выявлена новая реакция димеризации ДАНЭ, присущая только транс-изомеру и идущая по схеме $T^0 + T$. Кинетические данные показали эффективный перенос энергии в аморфных частицах. Измерены квантовые выходы реакций и их спектральная зависимость. Показано, что сравнительно низкая чувствительность процесса на основе фото-кристаллизации обусловлена низким выходом пицена, инициирующего кристаллизацию.

1674. Aloisi G., Muniz M.M., Guidelli R., Funtikov A.M., Kazarinov V.E. / **Relation between silver surface roughness and optical properties. Scanning tunneling microscopy, photoemission and Raman scattering continuum.** // *Mendelev Comm.*, 1993, № 6, P. 244–247.

Взаимосвязь между шероховатостью Ag-поверхности и оптическими свойствами: сканирующая туннельная микроскопия, фотоэмиссия и непрерывный спектр КР.

Исследована взаимосвязь между шероховатостью Пв монокристаллического электрода Ag (III), обработанной в растворе перхлората, и ее оптическими свойствами. Топография шероховатой Пв электрода, как найдено *in situ* сканирующей туннельной микроскопией, коррелирует с двумя оптическими свойствами – локальной фотоэмиссией и непрерывным спектром КР. Наблюдается усиление указанных свойств, обусловленное особенностями Пв атомного масштаба. Обсуждено соотношение между этим усилением и фотовозбуждением пар электрон–дырка на Пв электрода.

1675. Arenas J.F., Montanez M.A., Otero J.C., Marcos J.I. / **SERS of 2-cyanopyridine and picolinamide.** // *J. Mol. Struct.*, 1993, v. 293, Mar., P. 341–344.

Спектры УПКР 2-цианопиридина и пиколинамида.

1676. Aroca R. / **Vibrational spectroscopy (SERS and SERRS).** // *J. Mol. Struct.*, 1993, v. 292, Mar., P. 17–27.

Колебательная спектроскопия (УПКР и УПКР).

1677. Aroca R., Maiti A.K., Nagao Y. / **Spectroscopic characterization of Langmuir-Blodgett monolayers of N,N'-in-symmetrical dialkyl-3, 4: 9, 10-perylenebis(dicarboxamide).** // *J. Raman Spectr.*, 1993, v. 24, № 4, P. 227–232.

Спектроскопические характеристики монослоев Ленгмюра-Блоджетт N,N'-несимметричных диалкил-3, 4: 9, 10-периленис (дикарбоксамидов).

Исследованы спектроскопические характеристики N-пентил-N'-R-несимметричных диалкил-3,4:9,10-периленис (дикарбоксамидов), где R = Me, Et и Pr. Для всех трех неамфилильных молекул приготовлены ленгмюровские монослои и перенесены на твердый субстрат. Изучены спектры поглощения и ФЛ в УФ- и видимой областях растворов и пленок Ленгмюра-Блоджетт. Колебательные спектры изучены методами УПКР и ИК-фурье-спектроскопии отражения-поглощения. Обсуждено образование агрегатов в основном и возбужденном (экцимеры) состояниях. Проведено отнесение полос периленис в ИК- и КР-спектрах. Частоты алкильных групп наблюдали только в ИК-спектрах.

1678. Aubard J., Bernard S., Levi G., Grosroyat H., Christensen D.H. Sorensen G.O., Faurskov N.O. / **Relative intensities in SERS of 9-methoxy-2-N-methylellipticinium chloride studied by potential energy distribution of the vibrational modes.** // *J. Raman Spectr.*, 1993, v. 24, № 10, P. 681–688.

Относительные интенсивности в спектрах УПКР хлорида 9-метокси-2-N-метилэллиптициния по данным о распределении потенциальной энергии для колебательных мод.

Измерены спектры КР при возбуждении в ближней ИК-области порошка и УПКР адсорбированного на Ag-золе ($2 \cdot 10^{-6}$ М, рН 7,5) лекарственного препарата хлорида 9-метокси-2-N-метилэллиптициния (I). Отмечен рост интенсивности некоторых полос в спектре УПКР. Проведен расчет нормальных колебаний молекулы I с использованием общего валентно-силового поля. Вычислено распределение потенциальной энергии по колебательным координатам. Расчет показывает, что в спектрах УПКР усилены полосы, относящиеся к колебаниям индольного фрагмента молекулы, тогда как интенсивность полос, связанных с изохинолиновым фрагментом, понижена. Данные показывают, что с Ag-поверхностью молекула I взаимодействует через индольный фрагмент.

1679. Baranov A.V., Bobovich Y.S., Petrov V.I. / **SERRS hyper-spectroscopy of photochromatic molecules.** // *J. Raman Spectr.*, 1993, v. 24, № 10, P. 695–698.

Спектроскопия гипер УПКР фото-хроматических молекул.

Измерены спектры УПКР и гипер-УПКР ряда фото-хроматических индигоидных красителей. Изучено влияние дополнительного освещения в области полос поглощения физиомеров на интенсивность гипер-УПКР. Она зависит не только от изменения соотношения концентраций фото-изомеров на Ag-поверхности при освещении, но и от различия в интенсивности гипер-КР в зависимости от симметрии молекул изомеров.

1680. Barthelmes J., Pofahl G., Panagiotakis M., Pleith W. / *SERS investigation on the co-adsorption of nicotinic acid and 3-acetylpyridine on silver electrodes.* // *J. Raman Spectr.*, 1993, v. 24, № 11, P. 737–744.

Исследование методом УПКР коадсорбции никотиновой кислоты и 3-ацетилпиридина на Ag-электродах. Изучены спектры КР никотиновой кислоты (I) и 3-ацетил-пиридина (II) в области $1750\text{--}500\text{ см}^{-1}$ в зависимости от pH. Обсуждены равновесия в растворе, зависящие от pH. Проведено отнесение полос в спектрах. Измерены спектры УПКР I и II на поверхности поликристаллического Ag-электрода в зависимости от приложенного потенциала. Поверхностно-активные частицы идентифицированы по сдвигам их частот в спектрах КР в растворе и на поверхности. Предполагают, что на поверхности молекулы I и II образуют H-связанные агрегаты и обсуждена их структура.

1681. Calvo N., Montes R., Laserna J. / *SERSpm of amiloride on colloidal silver.* // *Anal. chim. acta*, 1993, v. 280, № 2, P. 263–268.

Спектрометрия УПКР в Ag-коллоидах и определение амилорида.

Показана возможность применения лазерной спектроскопии УПКР на коллоидном Ag для определения наркотического свойства амилорида в биологических жидкостях. Описана методика приготовления коллоида Ag путем восстановления AgNO_3 тетрагидроборатом в водной среде. Исследовано влияние различных параметров на аналитические характеристики методики. В оптимальных условиях методика позволяет определять амилорид с ПРО(мкг/мл) 0,1 в чистом растворителе и 6,9 в моче. Погрешность определения 6–7%.

1682. Carrabba M., Rupich M., Raub R. / *Substrate and apparatus for SERS.* // Пат. 5255067 США, МКИ G 01 J 3/44; EIC Lab. Inc. Заявл. 30.11.90; Оpubл., 19.10.93.

Субстрат и прибор для спектрометрии УПКР.

Предложены субстрат и прибор для проведения качествен и количественного анализа методом спектрометрии УПКР. Субстрат состоит из 2-х слоев – из адсорбирующей фазы, которая выбирается с учетом конкретных условий анализа, природы пробы и др., а также слоя металлической фазы (Ag, Au и др.), специальной геометрии и структуры, обеспечивающей усиление сигнала КР адсорбированных молекул при их облучении возбуждающим излучением. Описан прибор для проведения соответствующих измерений, включающий источник света, средство для сбора КР и направления его к детектору для регистрации.

1683. Castro J.L., Montaes M.A., Otero J.S., Marcos J.J. / *Enhanced Raman scattering from pyrazinoic acid on Ag and Au sols.* // *Spectrosc. Lett.*, 1993, v. 26, № 2, P. 237–244.

УПКР пиразин-карбоновой кислоты на золях Ag и Au.

Получены спектры УПКР пиразин-карбоновой кислоты (I), адсорбированной на водных Au-, Ag-золях. Дана идентификация наблюдаемых в спектрах УПКР колебательных переходов. Обсуждена возможная структура и ориентация находящихся на поверхности золь молекул I с использованием данных по колебательным спектрам поглощения I и Ag имеет место бидентальная мостиковая координация I. Изучены спектры КР (λ 514,5 нм и 647,1 нм) 2-пиразин-карбоновой кислоты (I), адсорбированной из водных растворов (концентрация $\sim 10^{-4}\text{М}$), содержащих КОН, на Пв коллоидных частиц Ag и Au (водных золях). Проведено сравнение со спектрами водного раствора пиразинопата К. Наблюдали УПКР при адсорбции. Анализ спектров указывает на то, что при адсорбции на Ag молекулы I образуют комплекс, связываясь с атомами Ag бидентатно двумя атомами кислорода карбоксильной группы. При адсорбции на Au образуется монодентатный комплекс, в котором только один атом О непосредственно связан с атомом Au. В обоих случаях молекулы I ориентированы перпендикулярно Пв коллоидных частиц.

1684. Castro J.L., Otero J.C., Marcos J.I. / *SERS of methylpyrazines on silver hydrosols.* // *J. Mol. Struct.*, 1993, v. 293, Mar., P. 337–340.

УПКР метилпиразина на Ag-гидрозолях.

1685. Claro F., Rojas R. / *Giant SERS signal from molecules in restricted surface geometries.* // *Phys. Condens. Matter.*, 1993, v. 5, № 33A, P. 187–188.

Излучение УПКР молекул при ограниченной геометрии поверхности.

Проведен расчет интенсивности КР лазерного излучения молекулой пиридина, находящейся вблизи одиночной сферы или кластера сфер. Показана необходимость учета в случае кластера возбуждения не только диполей, но и высших мультиполей. В результате для сфер радиусом 70 Å интенсивность КР для молекулы у кластера может превышать интенсивность КР от молекулы у одиночной сферы до 10^4 раз. Рассмотрено влияние на величину КР распределения сфер в кластере по размерам. Отмечено, что диэлектрические свойства дисперсионной среды также оказывают существенное влияние на величину усиления КР излучения. Исследована зависимость увеличения интенсивности КР молекул при адсорбции от геометрии локального поля адсорбента и длины волны возбуждающего света. Показано, что интенсивность КР адсорбера может возрасти в 10^{10} раз при соответствующем выборе перечисленных параметров.

- 1686. Cook J.C., Cuypers C.M.P., Kip B.J., Meier R.J., Koglin E. / Use of colloidal SERS for the trace detection of organic apices: a survey based on pyridine as the probe molecule. // J. Raman Spectr., 1993, v. 24, № 9, P. 609–620.**

Применение УПКР в коллоидных растворах для детектирования следов органических веществ. Рассмотрение с использованием молекулы пиридина в качестве модели.

Изучена применимость спектров УПКР для молекул, адсорбированных на коллоидных частицах в Au, Ag-золях, для полуколичественного анализа орг. молекул. Обнаружено, что результаты плохо воспроизводятся, т.к. трудно учесть многочисленные факторы, влияющие на приготовление золя, включая, в частности, скорость перемешивания, время добавления хлорид-ионов и старение растворов. Фактор усиления спектров может меняться на порядок даже для золь, приготовленных одинаковым методом. Т.о. спектры УПКР на колл. частицах пригодны в первую очередь для качественного, но не для количественного анализа.

- 1687. Creighton J.A. // Anal. Proc., 1993, v. 30, № 1, P. 28–30.**

- 1688. Есикаэ М., Сэкига Х. // O Plus E., 1993, № 162, P. 103–108.**

СКР и поверхность.

- 1689. Feilchenfeld H., Luckier M., Fanberstein D. / The adsorption of pyridine on colloidal silver modified by deposition of small amounts of palladium, rhodium or ruthenium a SERS study. // 11th Int. Conf. Chem. Solid State, Jerusalem, July 5–9, 1993: ICCOSS'XI: Progr. Abstr., 1993, 76 p.**

Адсорбция пиридина на коллоидном Ag модифицированном осаждением небольших количеств палладия, родия или рутения, исследование методом УПКР.

- 1690. Ferwerda R., Van der Maas J.H., Hendra P.J. / Pyridine adsorbed on Na-faujasite: A FT-Raman spectroscopic study. // J. Phys. Chem., 1993, v. 97, № 28, P. 7331–7336.**

Пиридин, адсорбированный на Na-фожазите: изучение методом СКР с преобразованием Фурье.

Исследованы спектры КР молекул пиридина, адсорбированных на поверхности каталитических Na-фожазитов. Показано, что ход адсорбции сильно зависит от наличия молекул воды, стабилизированных структурой цеолита. Обсуждена зависимость параметров КР от числа адсорбированных молекул.

- 1691. Gobernado M.M.I., Klassen B., Aroca R., DeSaja J.A. / Vibrational spectra and structure of perchlorinated metal-free phthalocyanine and lutetium bisphthalocyanine. // J. Raman Spectr., 1993, v. 24, № 12, P. 903–908.**

Колебательные спектры и строение перхлорированных свободных от металла фталоцианинов и бисфталоцианина лютеция.

Изучены ИК- и КР-спектры перхлорированных фталоцианинов (Pc) H_2PcCl_{16} , фталоцианина лютеция $LuPc_2Cl_{32}$ и несимм. $LuPc_2Cl_{16}$. Получены также спектры УПКР на Пв золотых островковых пленок и длинноволновые ИК-спектры. Предложено отнесение колебаний с использованием расчетов на основе полу-призматического метода ПМЗ. Обсуждено влияние хлорирования на оптические спектры фталоцианинов.

- 1692. Gobernado M.M.I., Aroca R., DeSaja J.A. / Vibrational spectra of Langmuir-Blodgett monolayers of magnesium and palladium tetra-tert-butylphthalocyanine. // Langmuir, 1993, v. 9, № 8, P. 2185–2189.**

Колебательные спектры монослоев Ленгмюра-Блоджетт из комплексов тетра-трет-бутилфталоцианина с магнием и палладием.

Методами КР, РКР, УПКР, а также просвечивающей и отражательно-абсорбционной ИК-фурье-спектроскопии и спектроскопии в УФ- и видимой областях спектра изучены свойства ПЛ Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) из комплексов тетра-трет-бутил-фталоцианина с Mg и Pd₂ на различных твердых подложках. Показано, что структуры монослоев на Пв воды и в ПЛБ практически не отличаются. Рассмотрены спектральные свойства ПЛБ в процессах АД и ДС различных газов (NO_2 , N_2O_4 , SO_2 и NH_3).

1693. Gu R.A., Hu X.K. // *Huaxue xuebao=Acta chim. Sin.*, 1993, v. 51, № 5, P. 481–484.

СКР артемизинина.

Природное соединение артемизинин исследовано методами обычной и фурье-СКР, а также УПКР в водном растворе на Ag-электрод. Полоса КР лактонного кольца 1758 см^{-1} попадает в спектре УПКР из-за разрыва лактонного кольца при адсорбции на Ag.

1694. Gutierrez Maritza, Henglein Arnim. / *Formation of colloidal silver by «push-pull» reduction of Ag⁺*. // *J. Phys. Chem.* 1993. 97. № 44. P. 11368–11370.

Образование коллоидного Ag при «пуш-пульном» восстановлении Ag⁺.

Описан радиолитический метод «пуш-пульного» восстановления для образования монодисперсных частиц Ag со средним диаметром 7,0 нм в водном растворе путем одновременного восстановления ионов Ag⁺ и частичного окисления частиц Ag_n. Электронный спектр поглощения таких частиц состоит из узкой полосы поверхностного плазмона при 382 нм с $\epsilon_{\text{max}} = 2,9 \cdot 10^4\text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Как и в случае частиц, образованных другими методами и имеющих более широкую полосу поглощения, узкая полоса поглощения коллоидных частиц Ag сильно подавляется при хемисорбции иодидов. Предполагается, что указанные частицы имеют более совершенную структуру решетки и слабое взаимодействие с молекулами растворителя.

1695. He J.P., Zhou X., Wu X.J., Chen Z.P. // *Gaodeng xuexiao huaxun xuebao=Chem. J. Chin. Univ.*, 1993, v. 14, № 8, P. 1103–1106.

Исследование спектров УПКР мезо-тетракис-(4-N-метоксикарбонилметилпиридил) порфирина и его комплексов с никелем.

Изучены спектры УПКР $\lambda = 514,5\text{ нм}$ мезотетракис-(4-N-метоксикарбонил-метилпиридил)-порфирина H₂TPyP(I) и его комплекса Ni-NiTPyP (II), адсорбированных из водных растворов с различным pH(0,3–14,0) и Ag-золе, а также резонансные спектры КР I и II. Произведено отнесение линий в спектрах I и II к колебаниям различного типа. Показано, что в нейтральном водном растворе содержатся 4-координированные комплексы I и 6-координированные NiTPyP(H₂O). Кислый раствор содержит диакво-комплексы II или катионы NiTPyP⁺, а слабый щелочной раствор – комплексы гидроксид-мономер \mu-O-димер. При pH 14,0 превалируют дигидроксид-комплексы.

1696. Hildebrandt P., Keller S., Hoffmann A., Vanhecke F., Schrader B. / *Enhancement factor of SERS on silver and gold surfaces upon near-infrared excitation. Indication of an unusual strong contribution of the chemical effect*. // *J. Raman Spectr.*, 1993, v. 24, № 11, P. 791–796.

Коэффициент усиления в УПКР на Ag- и Au- поверхностях при возбуждении в ближней ИК-области. Свидетельство необычно сильного вклада химического эффекта.

Методом фурье-СКР при возбуждении в ближней ИК-области изучены спектры УПКР ксантиновых красителей родамина бж (I) и оксазина 1 (II), адсорбированных на поверхности золы Ag, Au. Отмечено значительное усиление сигналов при адсорбции. Фактор усиления был вычислен с учетом числа адсорбированных молекул. В отсутствие дополнительного электролита усиление для I составляет на Ag и Au $1,3 \cdot 10^4$ и $1,6 \cdot 10^4$ соответственно. Такое усиление практически не зависит от места адсорбции и описывается электромагнитным механизмом усиления. При активации золя хлорид-ионами усиление для I и II на Ag составляет соответственно $4,3 \cdot 10^7$ и $7,6 \cdot 10^5$. Такое усиление происходит только для некоторых специфических центров адсорбции и может быть описано механизмом переноса заряда. Для I фактор усиления в 47 раз сильнее, чем при возбуждении в видимой области. Индуцированное электролитом усиление отсутствует для золы Au и осажденных на фильтре Ag и Au.

1697. Jennings C.A., Kovacs G.J., Aroca R. / *Fourier transform SERS of Langmuir-Blodgett monolayers on copper and gold island substrates*. // *Langmuir*, 1993, v. 9, № 8, P. 2151–2155.

Фурье-спектроскопия УПКР монослоев Ленгмюра-Блоджетт на островковых подложках из Cu и Au.

Методом фурье-спектроскопии УПКР изучены свойства однослойных ПЛ Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) из Cu-тетра-трет-бутилфталацианина (I), N-пентил-N'-этил-3, 4: 9, 10-перилентетра-карбоксидимид (II) и смешанного монослоя арахиновой кислоты и асимметрично замещенного дифталацианина (III). Метод использован также для анализа свойств напыленных в вакууме ПЛ ванадил-фталацианина. Показано что ПЛБ из I–III физически взаимодействуют с Пв металлов, причем поглощение для ПЛ золота в красной области больше, чем для ПЛ меди. Это приводит к более эффективной генерации поверхностных плазмонов, что, в свою очередь, ведет к большему усилению сигнала. Проведено сопоставление данного метода и метода РКР.

1698. Joa S.L., Pemberton J.E. / SERS of the butanol isomerson emersed Ag and Au electrodes. // J. Phys. Chem., 1993, v. 97, № 37, P. 9420–9424.

УПКР изомеров бутилового спирта на извлеченных из раствора Ag и Au электродах.

Проведено сравнение результатов УПКР в $\gamma(\text{C-H})$ -области 1-,2-бутиловых и изобутилового спиртов на шероховатых и гладких извлеченных из раствора Э из Au, Ag с данными in situ. Показано, что стабильность извлеченных Э очень сильно зависит от характера испарения растворителя, чистоты атмосферы и загрязнений на Пв электрода. Описана новая конструкция спектро-электро-химической ячейки.

1699. Johnson E., Aroca R., Pahapill J. / Low-temperature SERS and fluorescence-spectra of a Langmuir-Blodgett monolayer of N-hexyl, perylenetetracarboxylic monoimide. // J. Mol. Struct., 1993, v. 293, Mar., P. 331–335.

Низкотемпературные спектры УПКР и флуоресценции монослоёв Ленгмюра-Блоджетт моноимида N-гексил-перилентетракарбоновой кислоты.

1700. Ju S.S., Kim K., Kim M.S. / Investigation of adsorbed and decomposition of 4-(methylthio)-benzonitrile on a silver surface by Raman spectroscopy. // J. Raman Spectr., 1993, v. 24, № 4, P. 213–220.

Изучение методом СКР адсорбции и разложения (метилтио)бензонитрила на Ag-поверхности.

Изучены спектры УПКР 4-(метил-тио) бензонитрила (I), адсорбированного на Пв

Ag. Показано, что молекула I адсорбирована к Пв атомом серы и нитрильной группой, причем последняя связана как по σ -донорному, так и по π -акцепторному типу (дативная связь). Бензольное кольцо I совершает качательные движения относительно Пв. В адсорбированном состоянии I подвергается индуцированной поверхностью фотореакции. В результате образуется, по-видимому, п-цианогенил-меркапид, который занимает более тесное положение по отношению к Пв, т.к. меркапид взаимодействует с ней сильнее, чем сульфид.

1701. Kamyshny A.L., Zakharov V.N., Fedorov V.V., Galashin A.E., Aslanov L.A. / SERS of 2,2'-bipyridine adsorbed on colloidal silver and stabilized AgBr sols. // Colloid and Interface Sci., 1993, v. 158, № 1, P. 171–182.

УПКР 2,2'-дипиридина, адсорбированного на Ag-коллоиде и стабилизированных золях AgBr.

Методом УПКР проведено исследование молекул 2,2'-дипиридила (I), адсорбированных на коллоидном Ag и частицах золь AgBr. Характер спектров КР и их зависимость от концентрации I позволили обнаружить существование двух типов комплексов, связанных с Пв через свободную пару электронов атомов азота. При низких концентрациях I преобладают сильно хемисорбированные комплексы со структурой координации кислоты Льюиса, при высоких концентрациях-комплексы с σ -связями обычной координации, аналогичные тем, что образуются в комплексном ионе $\text{Ag}(\text{bpy})^+_{-2}$. Предположено, что бромид-ион участвует в создании активных центров, на которых формируются поверхностные хемисорбированные комплексы.

1702. Kim H., Kim J.J. / SERSpc of thiourea in acidic solutions. // J. Raman Spectr., 1993, v. 24, № 2, P. 77–82.

Спектры УПКР тиомочевины в водных растворах.

В кислых растворах 0,1 M H_2SO_4 или HCl изучены спектры УПКР тиомочевины. В кислых растворах наблюдался очень сильный спектр КР в отличие от стандартных растворов, использующих K_2SO_4 и KCl.

1703. Kondarides D.I., Papatheodorou G.N., Vayenas C.G., Verykios X.E. / In situ high temperature SERS study of oxygen adsorbed on Ag support and electrochemical promotion effects. // Ber. Bunsenges. phys. chem., 1993, v. 97, № 5, P. 709–720.

Высокотемпературное исследование in situ методом УПКР кислорода, адсорбированного на Ag. Влияние подложки и электрохимической активации.

Получены in situ спектры УПКР адсорбированного кислорода в ходе адсорбции O_2 и этилена на 3 типах поверхностях Ag при температурах от 298 до 673K и атмосферном давлении. Изучено влияние типа подложки, а также напряженности приложенного внешнего электрического поля на спектры УПКР O_2 .

1704. Kurokawa Y., Imai Y. // Kobunshi roubunshi, 1993, v. 50, № 5, P. 451–454.

Спектры поглощения и спектроскопия УПКР пленок из поливинилового спирта, содержащих добавку из нанометровых Ag-частиц.

Образцы пленок (Пл) из ПВС, содержащие добавку из нм-частиц Ag, получались путем диспергирования частиц Ag в гелеобразных микропористых Пл из ПВС методом противоточной диффузии. Плазмонный спектр тонких монодисперсных частиц в исследуемых образцах имеет полосу поглощения ~ 420 нм, с усилением прогресса агрегации частиц происходит расширение спектра поглощения в длинноволновую область. В Пл, в которых микро-частицы Ag образуют агрегаты, наблюдается усиление КР адсорбера.

1705. Laserna J.J. / **Combining fingerprinting capability with trace analytical detection: SERSpm.** // *Anal. Chim. Acta*, 1993, v. 283, № 1, P. 607–622.

Комбинация способности отпечатка пальца с аналитическим определением следов. Спектрометрия УПКР.
Рассмотрены используемые для распознавания следов молекул варианты метода УПКР. Показано, что метод УПКР успешно применяется для анализа твердых, жидких и газообразных сред в разных экспериментальных конфигурациях как для качественных, так и количественных целей. Даны оценки точности, пределов определения и селективности измерений с использованием метода УПКР для анализа. Показана возможность использования спектрометрии УПКР Ag для проведения расшифровки сложных органических матриц с последующим определением найденных компонент на уровне следов. Обсуждена роль различных факторов (инструментальных и методологических), определяющих аналитические характеристики метода. Приведены примеры из области биологии, медицины, охраны окружающей среды.

1706. Lee H.M., Kim K., Kim M.S. / **Investigation of the adsorption of 2-phenyl-1-ethanethiol on silver by Raman spectroscopy.** // *J. Raman Spectr.*, 1993, v. 24, № 10, P. 661–666.

Изучение адсорбции 2-фенил-1-этантиола на Ag методом СКР.

Изучены спектры УПКР 2-фенил-1-этантиола (I) адсорбированного на Ag-золе. Найдено, что при АД молекулы диссоциируют с разрывом связи S-H. На Пв присутствуют оба поворотных изомера-транс и гош, но транс-конформер доминирует и содержится на Пв в концентрации, способной образовать, по крайней мере, один монослой. При увеличении в растворе концентрации боргидрида наблюдается постепенный переход транс-гош. Проведено уточнение в отнесении колебаний молекулы I в растворе с использованием данных по спектру УПКР.

1707. Lee S.B., Kim K., Kim M.S. / **Structure and vibrational properties of methanethiolate adsorbed on silver.** // *J. Mol. Struct.*, 1993, v. 296, № 1–2, P. 5–13.

Структура и колебательные свойства метантиолата, адсорбированного на Ag.

1708. Lee E., Yi S.S., Kim M.S., Kim K. / **Adsorption of aromatic nitriles on silver investigated by Raman spectroscopy.** // *J. Mol. Struct.*, 1993, v. 298, Oct. P. 47–54.

Поглощение ароматических нитрилов на Ag по данным СКР.

1709. Levi G., Pantigny J., Marsault J.P., Aubard J. / **SER spectra of acridine and acridinium ions in colloidal silver sols. Electrolytes and pH effects.** // *J. Raman Spectr.*, 1993, v. 24, № 11, P. 745–752.

Спектры УПКР акридина и ионов акридиния в коллоидных Ag-золях. Влияние электролитов и pH.

Получены спектры КР акридина (А) и ионов акридиния и N-метил-акридиния в коллоидных Ag-золях. Сравнение с ИК-спектрами показывает, что I взаимодействует с поверхностью через атом азота при перпендикулярном по отношению к поверхности расположении адсорбированной молекулы. Изучено влияние на спектры состава электролита, длины волны лазерного возбуждения и pH. Галогенид-ионы увеличивают интенсивность сигнала, УПКР, и сдвигают протонирование атома азота в область более высоких pH. Спектры иона AH^+ показывают лучшее соотношение сигнал \ шум, чем нейтральные молекулы, что особенно четко проявляется в присутствии галогенид-ионов. Предполагается, что дополнительное усиление сигнала КР происходит за счет переноса заряда в ионных парах с галогенид-ионами. Определена величина pK_a для А на поверхности Ag из кривых титрования по отношению интенсивностей полос 1564 и 1584 cm^{-1} , относящихся к нейтральным и протонированным частицам. Кривые титрования имеют квадратичную и линейную форму в зависимости от присутствия или отсутствия в растворе галогенид-ионов. На основании феноменологической электрохимической модели показано, что pH изменяется более медленно в двойном слое по сравнению с раствором.

1710. Lewis M.L., Ledung L., Carron K.T. / **Surface structure determination of thin films of benzimidazole on copper using SERSp.** // *Langmuir*, v. 9, № 1, P. 186–191.

Определение поверхностной структуры тонких пленок бензимидазола на Cu методом спектроскопии УПКР.

Методом спектроскопии УПКР изучен состав комплексов, образующихся при АД из раствора на Пв меди бензимидазола. Состав поверхностных комплексов сопоставлен с составом аналогичных соединений, получаемых в растворе. Показано, что на Пв меди главным образом формируется комплекс с участием $\text{Cu}(1^+)$. Доля $\text{Cu}(2^+)$, присутствующей Пв, зависит от состава раствора и является наименьшей для этанола. В этом случае достигается максимальная защита Пв медной фольги от окисления кислородом. Отмечено, что эти данные проливают свет на механизм коррозии меди, защищенной имидазольным полимерным покрытием: коррозия развивается либо на участках, занятых комплексами $\text{Cu}(2^+)$, либо на дефектных участках, содержащих $\text{Cu}(1^+)$.

1711. Liang E.J., Engert C., Kiefer W. / SERS of p-aminobenzoic acid with excitation in the visible and near infrared spectral region. // *Vibr. Spectrosc.*, 1993, v. 6, № 1, P. 79–85.

Спектроскопия УПКР п-аминобензойной кислоты с возбуждением в видимой и ближней ИК областях спектра.

Использование стандартной сканирующей спектроскопической техники позволило исследовать спектры УПКР п-аминобензойной кислоты (I) в Ag-гидрозолях при возбуждении с помощью луча лазера в видимой и ближней ИК спектральных областях. Кроме того, изучено влияние ионов Cl^- на поведение молекул I в коллоидной системе. Обнаружено образование двух поверхностных адсорбционных форм I, одна из которых связана с Пв коллоидных Ag-частиц через карбоксильную группу, а др. через аминогруппу. Эти формы обнаружены в спектрах КР до и после введения в систему раствора NaCl. Вероятно, из-за конкурентной АД ионов Cl^- происходит АС той формы, которая связана с Пв через аминогруппу. Обнаружено различие оптимальных условий получения спектров КР в видимой и ближней ИК области, т.к. коэффициент усиления во втором случае выше. Предложены два механизма образования спектров УПКР в ближней ИК области, работающие в присутствии анионов, в данном случае – ионов Cl^- .

1712. Liu X., Li L., Zheng K., Zhang P., Zhao T., Fu K., W?, Miao R. // *Guangxue xuebao=Acta opt. Sin.*, 1993, v.?, № 3, P. 234–238.

Экспериментальное изучение методом УПКР урацила, адсорбированного на частицах Ag-гидрозоля, влияние KCl на ориентацию адсорбированных молекул урацила.

Методом УПКР изучена АД молекул урацила (УР) на Пв частиц гидрозоля Ag. Анализ спектров адсорбир. УР указывает на горизонтальную ориентацию молекул УР на Пв частиц Ag. При добавлении в золь небольшого количества KCl адсорбир. молекулы УР изменяют горизонтальную ориентацию на вертикальную и располагаются перпендикулярно Пв частиц Ag.

1713. Liu C.Y., Zhang Z.Z., Ren X.M. / SERS effect of semiquinonediimina of CD-2 adsorbed on silver cluster. // *Photogr. Sci. and Photochem.*, 1993, v.?, №3, 269–271.

Эффект УПКР на примере адсорбированного на Ag –кластерах семихинондиимина из СД-2.

Изучено вз-вие цв. проявителя с Ag-золею с использованием спектрометрии, обычного КР и УПКР. Найдено, что цв. проявитель СД-2 ($2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), адсорбированный на растворе ($7,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л), не показывает эффекта УПКР. Однако, при введении в систему AgNO_3 ($2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) такой эффект возникает в результате образования полу-окисленной формы СД-2 (семихинондиимин), адсорбируется на Ag-частицах. Изучено также взаимодействие N', N'-тетраметил-п-фенилендиамина (I) с Ag-кластерами и показано, что при адсорбции чистого I на кластерах эффект УПКР отсутствует, а в случае окисленной формы I он имеет место.

1714. Liu C.Y., Zhang Z.Z., Ren X.M. / The interaction between thiolic antifoggants and silver subcolloid on the interface. // *Photogr. Sci.*, 1993, v. 41, № 2, P. 30–34.

Взаимодействие между тиольными антивуалентами и субколлоидными Ag-частицами.

Поглощение золя субколл. светло-жел. частиц Ag в зоне 390 нм частично сдвигается в зону 510–550 нм при адсорбции на их Пв фенилмеркаптотетразола (ФМТ) или мерптобензотиазола (БМТ), что приводит к усилению рамановского эффекта рассеяния. Сопоставлены нормальные рамановские спектры тв ФМТ и БМТ и соответствующие спектры после их адсорбции галоген-ионов (Cl^- , Br^- и I^-) и ФМТ и БМТ на субколл. частицах Ag и показано, что влияние галоген-ионов на спектральное поглощение золя Ag кардинально отличается от влияния ФМТ и БМТ, и адсорбция последних на Ag-частицах ингибируется галоген-ионами.

1715. Miao R., Pan D., Wu J., Huan Y., Lin W. / Влияние галогенов на УПКР молекул салициловой кислоты. // *Acta opt. Sin.*, 1993, v. 13, № 4, P. 311–314.

Изучено влияние введения в раствор KCl, KBr и KI (конц. $\sim 10^{-1}$ – 10^{-4} М) на спектр КР салициловой кислоты, адсорбированный из раствора (конц-ия $\sim 10^{-2}$ М) на напыленных Пл Ag. Наблюдали тушение УПКР на Ag анионами галогенов. При этом тушение происходит достаточно быстро (в течение ~ 30 с) и зависит от концентрации анионов. Эффективность тушения увеличивается в ряду $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$.

1716. Miyama T., Yonezawa Y., Sato T., Umamura J., Takenaka T. / SERS from silver salt of carboxymethylcellulose photolyzed with UV light. // *Chem. Lett.*, 1993, № 9, P. 1537–1540.

УПКР от Ag-соли карбоксиметил-целлюлозы, подвергнутой фотолизу УФ светом.

- Тонкие пленки Ag-соли карбоксиметил-целлюлозы после облучения на воздухе УФ лампой обнаруживают УПКР, максимальная интенсивность которого достигается через 180 минут облучения. Это повышение интенсивности спектра КР карбоксилатных анионов приписано эффекту УПКР дисперсного Ag (продукта фотолиза).
1717. Nagata Y., Watanabe Y., Fujita S., Dohmatu T., Taginuchi S. / **Formation of silver in water by ultrasonic irradiation.** // *J. Chem. Commun.* 1993. № 21. P. 1620–1622.
Образование гидрозоля Ag под действием ультразвука.
 Описан способ получения гидрозоля Ag при воздействии УЗ на 10^{-3} – 10^{-2} М водн. растворы AgClO_4 или AgNO_3 с добавками ПАВ. Обсуждаются механизмы образования колл. частиц Ag и факторы, определяющие их размер.
1718. Narayanan V.A., Begun G.M., Stump N.A., Stokes D.L., Vo-Dinh T. / **Vibrational spectra of fluvalinate.** // *J. Raman Spectr.*, 1993, v. 24, № 3, P. 123–128.
Колебательные спектры флувалината.
 Записаны ИК-спектры, спектры КР и УПКР важного инсектицида и акарицида флувалината $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ClF}_3\text{N}_2\text{O}_3$ (I) в жидком состоянии. Проведено частичное отнесение полос в спектрах к колебаниям групп атомов. Обсуждены особенности спектров, которые можно использовать для проведения качественного анализа I. Резонансное усиление полос бензольных колец в спектрах УПКР (возбуждение 616 нм) позволяет определять I в субнанограммовых количествах.
1719. Nishikawa Y., Nagasawa T., Fujiwara K., Osawa M. / **Silver island film for surface enhanced infrared absorption spectroscopy: Effect of island morphology on the absorption enhancement.** // *Vibr. Spectrosc.*, 1993, v. 6, № 1, P. 43–53.
Островковые Ag-пленки для усиленной поверхностью ИК-спектроскопии поглощения: влияние морфологии островков на усиление поглощения.
 Исследованы усиленные Пв ИК-спектры поглощения п-нитробензойной кислоты, адсорбированной на полученных испарением в вакууме островковых Пл Ag. Определены условия максимального усиления поглощения. Интенсивность поглощения зависит от природы подложки, на которую наносится металлич. Пл. Наиболее благоприятны для ИК-экспериментов подложки с низким показателем преломления (BaF_2 , CaF_2). Интенсивность поглощения также сильно зависит от толщины и скорости осаждения Пл металла. Методом сканирующей электронной микромкопии найдено, что значительное усиление поглощения может быть достигнуто при очень плотной «упаковке» металлических островков, но в условиях отсутствия контакта между ними. Наибольшее усиление, примерно в 1000 раз, получено для Пл Ag толщиной 20 нм, нанесенной на BaF_2 при комнатной температуре со скоростью роста $0,01 \text{ нм}\cdot\text{с}^{-1}$.
1720. Osawa M. // *Bunco kenkyu*=*J. Spectrosc. Soc. Jap.*, 1993, v. 42, № 3, P. 127–140.
Усиленная поверхностью ИК-спектроскопия и ее применения.
 Обзор исследований различных однофазных, гетерофазных и композитных неорганических материалов (металлы, металлы с нанесенными внешними слоями, адсорбированные на металлах молекулы, сложные оксиды и др.) методами усиленной Пв ИК-спектроскопией поглощения и УПКР.
1721. Pan P., Zhang P., Li X., Hiao R. / **A study on hyper-SERS of basic fuchsin adsorbed on the silver colloid.** // *Acta phys. sin. Overseas Ed.*, 1993, v. 2, № 12, P. 925–929.
Изучение гипер-УПКР основным фуксином, адсорбированным на Ag-коллоиде.
 Изучено гипер-УПКР молекулами основного фуксина (Фк), адсорбированными на колл. Ag-частицах. В спектрах УПКР обнаружена новая полоса поглощения при 1000 нм, и показано, что обусловленное Пв электромагнитное усиление имеет место при частоте возбуждающего света, лежащей в ближней ИК-области. Определен коэффициент такого усиления, равный $2 \cdot 10^4$. Определены также вторичные гармоники в спектрах КР Ag-гидрозолей при отсутствии Фк и при его наличии, а также при наличии KCl.
1722. Persaud J., Grossman W.E.L. / **SERS of triphenylmethane dyes on colloidal silver.** // *J. Raman Spectr.*, 1993, v. 24, № 2, P. 107–112.
УПКР трифенилметановых красителей на Ag-коллоиде.
 Записаны спектры УПКР в растворах коллоидного Ag трех трифенилметановых красителей: кристаллвиолета, этилвиолета и парарозанилина. Сравнение со спектрами растворов позволило заключить, что молекулы красителя располагаются вдоль поверхности частиц золя и имеют симметрию C_3 . Центром адсорбции является положительно заряженный центральный атом углерода, что приводит к сильным изменениям полос центрального фрагмента

молекул и мало влияет на колебания фенильных колец. При фиксированных концентрациях золя низший уровень детектирования красителя составляет $5 \cdot 10^{-8}$ М.

1723. Platek G.F. / *Surface sampling tester*. // Пат. 5251496 США, МКИ G 01 N 1/11; № 695685; Заявл. 3.5.91; Опубл. 12.10.93; НКИ 73/864; 134/113.

Тестовое устройство для отбора пробы с поверхности.

Предложено устройство для отбора растворителя или промывного раствора с Пв пробы. Устройство состоит из цилиндрической трубы с фланцем, нижняя часть которого помещается на Пв пробы. В той части фланца, которая контактирует с Пв твердого материала имеется кольцевой паз, выполняющий роль сальника. Внутри трубы проходит через центр Г-образная трубка, верхняя часть которой выведена наружу. Нижняя часть этой трубки заканчивается фланцем. Между фланцем внутр. трубки и Пв пробы остается зазор, величина которого составляет $\sim 1/3$ кв. корня сечения наружной трубы. Для отбора пробы через верхнюю часть трубы заливают растворитель, контактирующий с Пв исследуемого материала, который отбирают через внутреннюю трубку, и подвергают анализу.

1724. Pothier N.J., Force R.K. / *SERSp at a silver electrode as a detector in flowing streams*. // *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Atlanta, Ga, March 8–12th, 1993: Abstr. Atlanta, 1993, 797 p.

Спектроскопия УПКР на Ag-электродах как детектор в проточных системах.

Сообщено о применении СКР, УПКР Ag Э для целей детектирования и идентификации в проточных системах ВЭЖК. Анализ может быть быстро и воспроизводимо адсорбирован и десорбирован с Пв электрода управляемой ЭВМ электрохимической ячейки модуляцией приложенного электрического Пт. В качестве источников возбуждения спектров КР использованы лазеры низкой мощности для ближней ИК-области. Применение УФ-детектра для обнаружения анализа в ячейке и синхронный подбор подходящего электрического Пт, позволяют проводить регистрацию спектров УПКР хромато-графических фракций в реальном масштабе времени и мониторинг online.

1725. Rau A. / *Basic experiments in thin-layer chromatography-fourier transform Raman spectroscopy*. // *J. Raman Spectr.*, 1993, v. 24, № 4, P. 251–254.

Основные эксперименты в тонкослойной хроматографии в сочетании с Фурье-спектроскопией КР.

Проведены опыты, показавшие принципиальную возможность получения свободных артефактов и ФЛ спектров КР при измерении непосредственно пятен на тонкослойной хроматограмме методом фурье-СКР. При использовании носителя, активированного коллоидным Ag₂ наблюдалось УПКР, что сильно повышает чувствительность метода. В качестве исследуемых веществ были использованы парацетамол (-ацетиламинофенол), флуорен, родамин.

1726. Rojas R.V., Cearo F. / *SERS in colloids*. // *J. Chem. Phys.*, 1993, v. 98, № 2, P. 998–1006.

УПКР в коллоидах.

Предлагается теория УПКР, учитывающая влияние рассеивающих молекул на поляризацию окружающей среды, а также высшие мультиполи, обусловленные неоднородностью локальных полей. Показано, что в случае разбавленных коллоидов дипольное приближение дает удовлетворительное описание УПКР, однако, оно перестает быть справедливым при образовании кластеров. Объясняется зависимость относительной интенсивности линий спектра УПКР от частоты падающего излучения. Сделан численный расчет для поверхности Ag-свободной и покрытой Pd, а также Sn-свободной и покрытой окислом.

1727. Sarcar U.K., Chakrabarti S., Misra T.N. / *SERSp study of isomeric anisidines adsorbed on colloidal silver particles*. // *J. Raman Spectr.*, 1993, v. 24, № 2, P. 97–100.

Изучение методом спектроскопии УПКР изомерных анизидинов, адсорбированных на коллоидных Ag-частицах.

Изучены спектры УПКР о-, м- и п-анизидинов и сопоставлены с их спектрами КР в растворах. Данные показывают, что орто- и мета-изомеры координированы с поверхностью металла через атомы азота, ... пара-изомер через π -систему бензольного кольца. Обсуждены причины этого явления исходя из распределения электронной плотности в молекулах изомеров. Показано, что значительный вклад в усиление КР вносит взаимодействие вещества с поверхностью по типу переноса заряда.

1728. Sato H. / *Behaviour of the 1025 cm⁻¹ band of SERS spectra due to pyridine on a silver electrode in aqueous halide media*. // *J. Raman Spectr.*, 1993, v. 24, № 4, P. 191–198.

Поведение полосы 1025 см⁻¹ в спектрах УПКР пиридина на Ag-электроде в водных растворах галогенидов.

Изучены спектры УПКР пиридина в водных растворах галогенидов в нейтральной и кислой среде. Поведение полосы 1025 см^{-1} согласуется с предположением, что она обусловлена образованием на Пв электрода комплекса Ag-пиридин-галогенид.

1729. Schneider S., Grau H., Halbig P., Nickel U. / *Kinetic effects in surface enhanced Raman spectroscopy does it have potential as an analytical tool?* // *Analyst.*, 1993, v. 118, № 6, P. 689–694.

Кинетические эффекты в спектроскопии УПКР: может ли этот метод использоваться в качестве аналитического.

Приведен принцип и основные характеристики спектрометрии с усилением Пв. Обсуждены физические основы метода также перспективы его использования в качестве анализа при определении очень малых количеств вещества. Основное внимание уделено исследованию кинетических эффектов, возникающих при реализации метода. Даны примеры уменьшенного применения.

1730. Schveler P.A., Ives J.?, Delacroix F., Lacy W.B., Becker P.A., Li J., Caldwell D., Drace B., Harris J.M. / *Physical structure, optical resonance, and SERS of silver-island films on suspended polymer latex particles.* // *Anal. Chem.*, 1993, v.?, № 22, P. 3177–3186.

Физическая структура, оптический резонанс и УПКР островковых Ag-пленок, находящихся на суспензированных частицах полимерного латекса.

Сообщается об исследовании осажденных на частицах полиметилметакрилатного латекса островковых Пл Ag. Обсуждены различные экспериментальные методики нанесения толщиной 30–80 Å. Физическая структура Пл исследована методами электронной трансмиссионной микроскопии, атомной микроскопии, светорассеяния, КР, УПКР. Наблюдали увеличение интенсивности полос в спектрах УПКР для частиц латекса от 2×10^3 до 6×10^4 раз по сравнению с 10^6 для плоских Пв. Отмечена устойчивость полученных латексов без потери оптических свойств до 3-х месяцев при 4°C .

1731. SERS of pyridine in silver colloids excited in the near-infrared region. // *J. Raman Spectr.*, 1993, 24, 11, P. 775–780. **УПКР пиридина в коллоидных Ag-растворах при возбуждении в ближней ИК-области.**

Изучены спектры УПКР при возбуждении 1,06 мкм пиридина в желтых колл. Ag-растворах. Спектры получены на сканирующем спектрометре с охлажденным InAsGe-детектором. Усиление кольца с частотами 1006 и 1036 см^{-1} сильнее соответственно в 16,5 и 21 раз по сравнению с возбуждением при 514,5 нм.

1732. Siu G.G., Chen Z.L. / *Raman and SERSp studies of sulphanilic acid azochromotrope (SPADNS).* // *J. Raman Spectr.*, 1993, v. 24, № 3, P. 173–178.

Изучение КР и УПКР азохромотропа сульфаниловой кислоты.

Тринатриевая соль 2-(4-сульфофенилазо)-1,8-дигидрокси-нафталин-3,6-дисульфоновой кислоты (I) изучена методами СКР и УПКР. Спектры КР порошка и водного раствора сопоставлены с ИК-спектрами и предложено отнесение полос. Обсуждено таутомерное равновесие между о-гидроксиазо- и о-хинонгидазонной формами. Спектры УПКР получены на Ag-золе и Ag-пленках и сопоставлены с данными по УФ- и фотоэлектронным спектрам. Обсуждена конфигурация молекулы I на Ag-поверхности.

1733. Stokes D., Alarie L., Sutherland A., Edwards A., Vo-Dinh T. / *Using a red-enhanced charge-coupled device (ICCD) detection system.* // *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Atlanta, Ga, March 8–12th, 1993: Abstr. Atlanta, 1993, 482 p.

Применение системы детектирования повышенной чувствительности в красной области на основе приборов с зарядовой связью.

Описано применение для детектирования спектров панорамных детекторов на основе приборов с зарядовой связью, имеющих повышенную чувствительность в красной и ближней ИК-области $500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$. Отмечены преимущества их применения в спектрометрии КР с усилением Пв. Такой прибор обеспечивает регистрацию полного спектра за время $\sim 5\text{ мс}$, что позволяет использовать его для исследования фоточувствительных соединений, например, пирена.

1734. Suh J.S., Moskovits M., Shakhseeneampour J. / *Photochemical decomposition at colloid surfaces.* // 1993, v. 97, № 8, P. 1678–1683.

Фотохимическое разложение на коллоидных поверхностях.

Методом УПКР изучены кинетики фото-разложения 2-пиразинкарбоновой кислоты (I), адсорбированной на коллоидах Ag. Анализ скорости образования на поверхности C в зависимости от интенсивности и длины волны

лазерного облучения свидетельствуют, что определяющей эту скорость стадией для указанного фото-процессора является 2-фотонное возбуждение I в состояние π, π^* .

1735. Vickova B., Matejka P., Simonova J., Cermakova K., Pancoska P., Baunruk V. / SERRS of free base 5, 10, 15, 20-tetrakis (4-car-boxyphenyl) porphyrin and its silver complex in systems with silver colloid: Direct adsorption molecular spacer. // J. Phys. Chem., 1993, v. 97, № 38, P. 9719–9729.

Спектры УПРКР свободного основания 5, 10, 15, 20-тетракис(4-карбоксифенил) порфирина и его комплекса с Ag в системах с коллоидами Ag.

Исследованы спектры УПРКР 5, 10, 15, 20 тетракис(4-карбоксифенил) порфирина (I) и его комплекса с Ag^{2+} (II), полученные при непосредственной их АД на Пв Ag-частиц гидрозоль (III) и в присутствии не ионного ПАВ (третон X-100), выполняющего роль молек. спейсера. Анализ спектров КР позволил предложить механизм АД I в обоих случаях. При непосредственной АД I на III вначале происходит агрегация частиц III из-за АД фосфата из фосфатного буфера, затем фосфат вытесняется с Пв при хемосорбции I. В присутствии II вначале происходит его АД гидрофильной частью на Пв III, затем в результате гидрофобного воздействия адсорбируется I. Получены спектры УПРКР свободного основания 5, 10, 15, 20 тетракис (4-карбоксифенил) порфирина и его комплекса с Ag (II) в условиях прямой адсорбции порфиринов на поверхности коллоидов Ag и присоединения порфиринов к коллоидному Ag через неионное поверхностно-активное вещество-третон X-100, являющееся молекулярным разделителем. Идентифицированы моды колебаний порфиринов. Получена информация о структуре рассеивающих образований и их ориентации относительно металлической поверхности, а также о вкладе поверхностного и резонансного усиления КР в картину наблюдаемых спектров УПРКР.

1736. Wang J.Y., Chumanov G., Cotton T.M., Uphaus R.A. / Monolayer and Raman study of chlorophyll-viologen model system. // Abstr. 21st Annu. Meet. Amer. Soc. Photobiol., Chicago, Ill., June 26–30, 1993. Photochem. and Photobiol., 1993, v. 57, 85 p.

Исследование модельных систем хлорофил-виологен методом монослоев и КР.

Методом спектроскопии УПРКР изучены монослои хлорофилла А, и электронных акцепторов-пр-ных виологена $\text{Me} \cdot [\text{N} + \text{C}_5\text{H}_4]_2 - \text{R}$, где R = гексадецил или октадецил, нанесенных на Пв Ag. Образование катион-радикалов виологена наблюдается лишь в случае противоиона Cl^- , но не ClO_4^- . Электронный перенос в этих системах дает восстановленные виологены.

1737. Wieland H., Wehling B. / Potential- and pH- dependent SERS of p-mercaptoaniline on silver and gold substrates. // J. Phys. Chem., 1993, v. 97, № 37, P. 9451–9455.

Зависимость УПРКР пара-меркаптоанилина от потенциала и pH на Ag- и Au- подложках.

Исследованы спектры УПРКР молекул пара-меркаптоанилина, адсорбированных на поверхности золота из водного раствора электролита. Установлено, что параметры полос КР адсорбента сильно зависят от величины pH раствора электролита и потенциала металлической подложки.

1738. Wright S.L., Mortensen A.H., Orr E.A., Latas K.J., Paukstelis J.V., Hammaker R.M., Fateley W.G. / Hadamard transform Raman imaging. // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Atlanta, Ga, March 8–12th, 1993: Abstr. Atlanta, 1993, 1214 p.

Создание изображения методом УПРКР с преобразованием Адамара.

Сообщается о разработке нового поколения спектрометров, основанных на использовании двух двумерных кодирующих масок Адамара. Возможности прибора продемонстрированы на примере создания пространственного изображения спектра КР, усиленного Пв пятна ТСХ.

1739. Xue Q., Zhang J., Lu Y. // Gaofenzi xuebao=Acta polym sin., 1993, № 3, P. 289–294.

Изучение молекулярной ориентации полимеров, адсорбированных на металлической поверхности методом УПРКР.

Поверхностная геометрия поли-4-винилпиридина и полибензимидазола изучена методом УПРКР-рассеяния от пленок, нанесенных на поверхности травленных HNO_3 Ag, Cu. Найдены различные ориентации для полимерных молекул: лежащие на поверхности и «стоящие» на ней.

1740. Zhang Y., Gao X., Weaver M.J. / Nature of surface bounding on voltammetrically oxidized noble metals in aqueous media as probed by real-time SERS. // J. Phys. Chem., 1993, v. 97, № 33, P. 8656–8663.

Зондирование методом спектроскопии УПРКР в реальном масштабе времени природы связи на поверхности вольтампер-метрически окисленных благородных металлов в водных средах.

Методом спектроскопии УПКР в реальном масштабе времени изучена природа связей металл–О, образованных на начальной стадии вольтампер-метрического электро-окисления поверхностей платины, родия, рутения и золота в водных средах. Изменениями потенциалов в основных и кислых средах установлено, что эволюция колебательных свойств таких систем коррелирует с вольтампер-метрическим сигналом. Ряд полос УПКР в области 250–850 см⁻¹ соответствуют колебательным модам металл-кислород. Показано, что тенденция к образованию таких связей увеличивается в последовательности Pt < Au < Rh < Ru.

1741. Zhen H., Gou Z., Mo Y., Li X. / **Электромагнитное и неэлектромагнитное усиление в УПКР для системы твердое состояние-жидкость**. // *Chin. J. Lasers*, 1993, v. 20, № 3, P. 198–201.

Изучена концентрация зависимость (конц-ия 0,025–0,100М) интенсивности линии ~1010 см⁻¹ в спектре КР(λ 514,5 нм) пиридина (I), адсорбированного из водных растворов на Пв Ag. Проведено сравнение со спектром раствора. Оценен вклад электромагнитного и неэлектромагнитного эффектов в гигантское усиление линии КР. Определена концентрация раствора, при которой происходит насыщение адсорбции I на поверхности Ag. При измерениях в характерных пиках 1004 и 1010 см⁻¹, проявляющихся в спектрах УПКР пиридина (I) на поверхности Ag, изучены факторы электромагнитного и неэлектромагнитного усиления систем твердое тело\жидкость. Обсуждены вопросы, связанные с насыщаемым поглощением I на поверхности Ag.

1742. Zheng H., Mo Y., Zhu K., Gou Z. / **The study of SERS effect and adsorption property on Cu surface for PNBA**. // *Acta Physica Sinica*, 1993, v. 2, № 2, P. 147–150.

Изучение эффекта УПКР и адсорбционные свойства п-нитробензойной кислоты на поверхности Cu.

1743. Zheng H., Chen Y., Zhu K., Zhang J., Mo Y. / **Изготовление подложки из Au и изучение методом УПКР системы Co(II)/TsPc/Au**. // *Chin. J. Lasers*, 1993, v. 20, № 4, P. 315–317.

Описан новый метод приготовления активной для записи спектров УПКР подложки на основе Au. Впервые с использованием такой подложки экспериментально получены спектры УПКР поверхности раздела Co(II)/TsPc\Au, где Co(II)/TsPc-сульфonato-замещенный фталоцианин кобальта (II).

1744. Zhong F.P., Sun X.Z., Wu G.Z. / **The bond polarizability derivatives of adsorbed methylvioologen on the rough silver electrode and their implications as interpreted from surface-enhanced Raman intensities**. // *J. Mol. Struct.*, 1993, v. 298, Oct., P. 55–63.

Поляризуемости полос метилвиологена, адсорбированного на шероховатом Ag-электроде, и их применение к интерпретации интенсивностей УПКР.

1745. Zhu Z.Y., Mao C., Yang R.Y., Dai L.X., Nie C.S. / **SERS of Ru(II) homo- and heterolytic complexes with 2,2'-bipyridine and 1,1'-biisoquinoline in aqueous silver sol**. // *J. Raman Spectr.*, 1993, v. 24, № 4, P. 221–226.

УПКР гомо- и гетеролитических комплексов Ru²⁺ с 2,2'-бипиридином и 1,1'-бисизохинолином в водных Ag-золях.

Получены спектры обычного и резонансно-УПКР для полипиридиновых комплексов Ru(2⁺) с Dipy и 1,1'-бисизохинолином (Q) типов Ru(Dipy)₃²⁺, Ru(Dipy)₂Q²⁺, Ru(Dipy)Q₂²⁺ и RuO₃²⁺ при возбуждении на частотах 457,9, 488,0, 514,5 и 632,8 нм. Наблюдали резонансное усиление колебаний сопряженной системы в области 1400–1600 см⁻¹. Резонансное усиление некоторых линий при возбуждении в длинноволновой области объяснено изменением правил отбора на поверхности. Данные согласуются с предсказаниями электромагнитной теории об усилении полос колебаний с направлением момента диполя перехода перпендикулярно поверхности.

1746. Барыкинский Г.М. / **Некоторые особенности конструирования препаратов коллоидного Ag**. // *Препринт № 3, Применение препаратов Ag в медицине*. Новосибирск. ИКИ СО РАМН, 1994, 89 р.

1747. Ветчинкин А.С. / **Шероховатая диэлектрическая поверхность: возможно ли поверхностное усиление электромагнитного поля**. // *Поверхность: Физ. Хим. Мех.*, 1994, т. 12, P. 40–42.

Исследована проблема поверхностного усиления электромагнитного поля на шероховатой границе раздела диэлектрик-вакуум. Высказано предположение о возникновении эффекта УПКР, аналогичного эффекту УПКР на поверхности металлов.

1748. Рогач А.Л., Хвалюк В.Н., Гурин В.С. / **Образование высокодисперсного Ag при восстановлении ионов Ag⁺ в водных растворах**. // *Колл. ж.* 1994. 56, № 2. P. 276–278.

Водный высокодисперсный колл. раствор металлического Ag получен восстановлением AgNO₃ борогидридом NaBH₄. Стабилизация, золя Ag достигалась введением триметафосфата натрия, поливинилового спирта и ряда,

азот- и серу-содержащих ПАВ. При формировании частиц Ag в полимерной матрице на основе ПВС, препятствующей окислению и коагуляции частиц на ранних стадиях восстановления, получены мало-атомные кластеры Ag.

1749. Стенсел Дж. / СКР в катализе. // Пер. с англ., М.: Мир, 1994, 253 р.

В книге автора из США подробно рассматриваются теоретические основы спектроскопии КР, аппаратное оформление метода и его применение для исследования оксидных и металлических катализаторов, органических молекул. Молекул на поверхности, молекул в растворах и других объектов.

1750. Akins D.L., Zhu H.R., Guo C. / Absorption and Raman scattering by aggregated meso-tetrakis(p-sulfonatophenyl)porphine. // J. Phys. Chem., 1994, v. 98, № 14, P. 3612–3618.

Поглощение и КР мезо-тетракис (п-сульфонатофенил) порфином.

При комнатной температуре измерены спектры поглощения и КР мезо-тетракис(п-сульфонатофенил)порфина (I) в гомогенных водных растворах. Появление узкой интенсивной полосы поглощения при 490 нм и более широкой слабой полосы при 422 нм указывает на агрегацию I. Агрегация наблюдается только в растворах при pH < 5 и ей способствует увеличение ионной силы раствора. Агрегация протекает через протонирование I, что приводит к образованию дик-ты I, которая является повторяющимся звеном в агрегате. Колебания соседних молекул возмущены по форме, что согласуется с искажением пиррольного кольца в порфинато-макроцикле. Установлено существование двух линейных структур агрегатов J- и H-типов. Усилением агрегации I объяснено наблюдаемое увеличение интенсивности КР, особенно для гомогенной водной фазы I, где не может иметь место УПКР. Выполнено также отнесение колебательных полос.

1751. Akins D.L., Zhuang Y.H., Zhu H.R., Liu J.Q. / Raman scattering spectra of exciton-phonon modes of aggregated 2,2'-cyanine using an internal Raman standard. // J. Phys. Chem., 1994, v. 98, № 4, P. 1068–1072.

Спектры КР экситон-фононных мод агрегированного 2,2'-цианина с использованием внутреннего КР-эталоны.

Получены спектры КР молекул 2,2'-цианина, адсорбированных на Ag-электроде. Построены спектры возбуждения полос КР межмолекулярных экситон-фононных мод с использованием полос фундаментальных колебаний этих молекул в качестве стандарта интенсивности.

1752. Al-Obaidi A.H.R., Rigby S.J., McGarvey J.J., Walmsley D.G., Smith K.W., Hellemans L., Snauwaert J. / Microstructural and spectroscopic studies of metal liquidlike films of silver and gold. // J. Phys. Chem., 1994, v. 98, № 43, P. 11163–11168.

Микроструктурные и спектроскопические исследования металлических жидкоподобных пленок Ag и Au.

Представлены результаты изучения нанесенных металлических жидко-подобных ПЛ Ag и Au сканирующей туннельной, атомной силовой и просвечивающей электронной микроскопией, и спектроскопией КР. Параллельно изучены золи Ag и Au, использованные для нанесения ПЛ. Найденны сфероидальные частицы Ag диаметром 50–70 нм и в 2–3 раза меньшие частицы Au. У Ag наблюдается также стержневидные частицы. У обоих типов частиц отмечены огранки. Высушивание и осаждение жидко-образных ПЛ не изменяет заметно структуру ПЛ золей. Размеры и форма растущих частиц обсуждены во взаимосвязи с механизмом плазмонного резонанса для УПКР. Кратко рассмотрены формальные аналогии между жидко-образными ПЛ и обращенными мицеллами.

1753. Anson C.E., Sheppard N., Powell D.B., Bender B.R., Norton J.R. / $[(\eta^2-C_2H_4)Os(CO)_4]$ as a vibrational model for type I' ethene chemisorbed as a metallacyclopropane on metal surfaces. // Chem. Soc. Faraday Trans., 1994, v. 90, № 10, P. 1449–1454.

Комплекс $[(\eta^2-C_2H_4)Os(CO)_4]$ как колебательная модель этилена, хемисорбированного по типу I' в виде металлоциклопропана на поверхности металлов.

С использованием данных по изотопно-замещенным соединениям, содержащим $^{13}C_2H_4$ и C_2D_4 , проведено полное отнесение полос в ИК-спектре и спектре КР комплекса $[(\eta^2-C_2H_4)Os(CO)_4]$ (I). Сходство в отнесении с данными для тириана (этиленсульфида) согласуется с тем, что группа C_2H_4Os имеет металлоциклическое строение. Проведено сравнение с аналогичными данными для соли Цейзе и комплекса $(\eta^2-C_2H_4)Fe(CO)_4$. Сопоставление с данными по ИК-спектрам отражения-поглощения и спектрам потери энергии электронов показывает, что молекулы этилена, адсорбированные на поверхности металла по типу I', связаны с металлом так же, как в комплексе I'.

1754. Aroca R. / Surface enhanced spectroscopy of monolayer and application. // Pittsburgh Conf., Anal. Chem. and Appl. Spectr., Chicago, Ill., Febr. 27-March 4, 1994: Abstr., Chicago (Ill), 1994, 1157 p.

Применение спектроскопии УПКР для исследования монослоев.

Обсуждаются возможности методов УПКР, УПРКР (в т.ч. с фурье-преобразованием) и отражательно-абсорбц. ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием при исследовании структуры и свойств монослоев и ПЛ Ленгмюра-Блоджетт.

1755. Barber T.E., List M.S., Haas S.W., Wachter E.A. / **Determination of nicotine by SERS.** // *Appl. Spectr.*, 1994, v. 48, № 11, P. 1423–1427.

Определение никотина методом УПКР.

Разработана методика определения никотина в экстрактах табачного дыма. Для регистрации спектров УПКР, использовали электро-химически обработанное Ag. Полезный сигнал сохранял линейность в интервале от 10 до 900 мкМ , ПРО никотина имеет величину $\sim 7 \text{ мкМ}$, продолжительность одного определения ~ 5 минут.

1756. Bercegol H., Boerio F.J. / **Enhanced Raman spectroscopy at a nonmetallic surface. 1. Spacer layers of alkyl mercaptans on silver island films.** // *Langmuir*, 1994, v. 10, № 10, P. 3684–3692.

Спектроскопия УПКР в случае неметаллической поверхности. Прослойка алкил-меркаптанов на островковых Ag-пленках.

Изучено влияние сплошных регулярных мономолекулярных «прослоек» из алкил-меркаптанов (АМ) с различной длиной углеводородных цепей (УЦ), нанесенных на Пв островковых ПЛ Ag, на спектры УПКР света молекулами п-нитробензойной кислоты (НБК) и фталоцианина кобальта (ФЦК), адсорбированными на таких прослойках. Обнаружено, что спектры УПКР молекул НБК практически не зависят от длины УЦ с числом звеньев от 8 до 16 и имеют вид, характерный для таких молекул, хемисорбированных на Пв Ag. Последнее объясняется проникновением небольших молекул НБК между УЦ и их приближением к Пв Ag. В случае более крупных молекул ФЦК сигналы УПКР не обнаруживаются, что свидетельствует об отсутствии их АД на гидрофобизированной Пв и проникновения между молекулами АМ. Однако в случае прослоек из АМ, УЦ которых заканчиваются карбоксильными группами, обнаружено, что интенсивность сигнала УПКР молекул ФЦК в 10 раз слабее, чем при АД этих молекул.

1757. Bobrov A.V., Zagorskii V.V., Kimel'feld Y.M., Sergeev G.B. / **Raman spectra of pure and doped by Ag cluster thin poly-paraxylylene films.** // *ICLTC: Int. Conf. Low Temp. Chem., Moscow, Sept. 5–9, 1994: Abstr.*, М., 1994, 106 p.

Спектры КР чистых и легированных Ag-кластерами тонких пленок поли-П-ксилилены.

Изучено влияние добавок атомов и кластеров Ag на спектры КР пленок поли-п-ксилилола. Замечено ослабление низкочастотной части спектра, а также сдвиг и усиление ряда полос в области 500–1600 см^{-1} . Предполагается, что эффект имеет ту же природу, что и УПКР.

1758. Cermakova K., Vickova B., Foit V., Lednický F. / **SERS, surface plasmon absorption and electron microscopy images of silver porphyrin films.** // *EUCMOС XXII: 22nd Eur. Congr. Mol. Spectrosc., Essen, Sept. Book Abstr.*, Essen, 1994, 39 p.

УПКР. Поглощение поверхностного плазмона и изображение в электронном микроскопе пленок Ag-порфирина.

1759. Chen J., Hu J.M., Xu Z.S., Sheng R.S. / **SERS of free bilirubin and bilirubin complexes with transition metals iron (II), nickel (II) and cobalt (II).** // *Spectrochim. Acta. A.*, 1994, v. 50, № 5, P. 929–936.

Спектроскопия УПКР свободного билирубина и комплексов билирубина с переходными металлами: двухвалентными Fe, Ni, Co.

Изучены спектры КР ($\lambda = 514,5 \text{ нм}$) свободного билирубина (I) и его комплексов с двухвалентными Fe, Ni и Co, адсорбированных на частицах коллоидного Ag. Показано, что I образует с ионами Fe^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} плоские комплексы состава 1:1. Сравнение со спектрами растворов указывает на то, что свободный I связывается с Ag через атомы O лактама и карбоксильных групп.

1760. Deng Z., Irish D.E. / **Potential dependence of the orientation of $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ adsorbed on a silver electrode. A SERS investigation.** // *J. Phys. Chem.*, 1994, v. 98, № 88, P. 9371–9374.

Зависимость от потенциала ориентации ионов $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, адсорбированных на Ag-электрод. Изучение методом УПКР.

Получены спектры КР катионов $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, адсорбированных посредством бромидных ионов из метилацетатного раствора LiAsF_6 на поверхности Ag-электродов. Установлено, что интенсивности полос КР валентных колебаний групп N–C адсорбента зависят от потенциала электрода.

1761. Dong J., Xue G. / In situ studies of the polymer-metal interface at elevated temperature by the use of SERS. // **MACROAKKON'94: 35th IUPAC Int. Union Pure and Appl. Chem. Int. Symp. Marcomol., Akron, Ohio, July 11–15, 1994: Abstr., Akron (Ohio), 1994, 1044 p.**
Изучение in situ границы раздела полимер-металл при повышенной температуре методом УПКР.
Показано, что при применении спектроскопии УПКР лучшие результаты дают подложки, полученные путем травления металлической фольги азотной кислотой, а не напылением Ag. Такие подложки термически более стабильны. Данные спектроскопии получены для полибензимидазола и ПАН на Пв различных металлов. Рамановский эффект усиливается в присутствии поверхностей в ряду травление Ag, травление Cu–напыление Ag. Показаны преимущества метода УПКР для изучения микроструктуры покрытий. Этим же методом изучено окисление меди под покрытием полимера.
1762. Dong J., Sheng Z., Xue G. / Near infrared excited SERS on HNO₃ etched metals by using Fourier transform technique. // **Spectrosc. Lett., 1994, v. 27, № 9, P. 1241–1254.**
УПКР при возбуждении в ближней ИК-области на поверхности металлов, травленных HNO₃, с использованием преобразования Фурье.
Получены спектры КР молекул акриламида и 4-аминофенилдисульфида, адсорбированных на поверхностях Ag и меди при возбуждении лазерной линией с $\lambda = 1,06$ мкм. Обсуждены изменения силовых постоянных связей при адсорбции. Рассмотрены аналитические применения развитого метода.
Экспериментально продемонстрирована возможность наблюдения УПКР на протравленных HNO₃ Пл Ag и Cu. Спектры возбуждали линией $\lambda = 1064$ нм Nd-ИАГ-лазера и регистрировали на ИК-фурье-спектрометре. В качестве полимера зарегистрированы спектры КР адсорбированных на Пл Ag и Cu дисульфида 4-аминофенила (I) и акриламида (II). Показано, что при адсорбции I происходит разрыв связей S–S, а при адсорбции II-его полимеризация.
1763. Dong J., Sheng Z., Xue G. / Fourier transform near-infrared excited SERS from adsorbed layer on nickel by doping with silver. // **Chem. Phys. Lett., 1994, v. 231, № 2–3, P. 183–187.**
Спектроскопия УПКР с возбуждением в ближней ИК-области с преобразованием Фурье адсорбционного слоя на поверхности Ni, легированной Ag.
1764. Drace P.A., Bohn P.W. / Studies of molecular scale events in gas II diffusion in poly(styrene) and poly(methylmethacrylate) thin films using enhanced Raman spectroscopy. // **Pittsburgh Conf., Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Chicago, Febr. 27-March 4, 1994: Abstr., Chicago (III), 1994, 513 p.**
Изучение явлений на молекулярном уровне в случае диффузии в тонких слоях полистирола и полиметилметакрилата с применением спектроскопии УПКР.
1765. Force R.K., Pothier N., Chen S.P. / SERS on a thin Ag film characterized by atomic force microscopy. // **Pittsburgh Conf., Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Chicago, Febr. 27-March 4, 1994: Abstr., Chicago (III), 1994, 980 p.**
Спектроскопия УПКР аденозина на Ag-электроде в проточной ячейке.
Сообщается о спектрах КР, УПКР Ag-Э аденозина в области 100–1920 см⁻¹. В работе использована проточная трехэлектродная спектроскопическая ячейка объемом 10 мкл. Управление процессами АД и ДС аналита из потока раствора осуществляли связанным с компьютером потенциостатом. Представлены спектры аденозина в водно-метанольном растворе с содержанием 10 нмоль в пробе. Демонстрированы возможности системы для регистрации спектров УПКР отдельных выходящих их хроматографич. КЛ фракций в реальном времени.
1766. Fujimaki H., Suzuki Y., Hatta A. / Enhanced Raman scattering from silver metal gratings coated with p-nitrobenzoic acid films. // **J. Raman Spectr., 1994, v. 25, № 5, P. 303–306.**
УПКР от покрытых пленками п-нитробензойной кислоты Ag металлических решеток.
Изучены спектры КР (λ 488,0 и 514,5 нм) тонких Пл п-нитробензойной кислоты (I), нанесенных из раствора на покрытые слоем Ag толщиной ~ 100 нм дифракционные решетки 600 штрих\мм. Исследование зависимости спектров от угла падения возбуждающего излучения показало, что при возбуждении поверхностного плазмон поляритона интенсивность линии КР увеличивается в ~5 раз. Однако при s-поляризации падающего излучения усиление (в ~10 раз) не зависит от угла падения. Это указывает на наличие различных (помимо электромагнитного) механизмов усиления линий КР.
1767. Futamata M., Borthen P., Thomassen J., Schumacher D., Otto A. / Application of an ATR method in Raman spectroscopy. // **Appl. Spectrosc., 1994, v. 48, № 2, P. 252–260.**

Применение метода полного нарушенного внутреннего отражения в спектроскопии КР.

Получены спектры КР молекул фталоцианина, адсорбированных на Ag-подложке, при вводе излучения в адсорбер посредством призмы по методу нарушенного полного внутреннего отражения. Оценено увеличение интенсивности КР этих молекул в результате адсорбции на металлической подложке. Экспериментально изучены возможности применения метода НВПО в КР при исследовании адсорбированных на Пв Ag соединений. Использовалась сферическая призма НВПО Вейерштасса ($n = 1,777$ при $\lambda_1 = 514,5$ нм), которая располагалась на небольшом расстоянии от Пв Ag с нанесенным на нее слоем исследуемого вещества. Величина воздушного промежутка (от $\lambda_{1/2}$ до $2\lambda_1$) варьировалась при помощи наносимых на призму суспензий. В качестве примера зарегистрированы спектры КР углерода (I) и фталицианина Cu (II). Коэффициент усиления линий КР при использовании метода НВПО достигал 134 для I и 70 для II.

1768. Garbuzova J.A., Golding I.R. / **Peculiar intensity distribution in the Raman spectra of copper organoacetylides.** // 6th Aust. Hung. Int. Conf. Vibr. Spectrosc., Veszprem, Apr. Circular 3. 1994, 29 p.

Необычное распределение интенсивностей в спектрах КР органоацетиленидов Cu.

Изучены спектры КР твердых образцов $RC \equiv CCu$ (I) и $RC \equiv CAg$ (II). Произведено отнесение линий в спектрах к колебаниям различного типа. Наблюдали сильное (в ~ 10 – 100 раз) увеличение интенсивностей линий, относящихся к вал. кол. $\nu C \equiv C \sim 1900$ – 1950 cm^{-1} , $\nu (C - C \equiv) \sim 700$ – 950 cm^{-1} и деф. кол. ~ 500 – 950 cm^{-1} по сравнению с $RC \equiv CH$. По-видимому, в I и II имеет место эффект, аналогичный УПКР.

1769. Gi X., Yun L. / **Dilution effect on SERS for organic disulfide adsorbed from solution.** // Spectrosc. Lett., 1994, v. 27, № 1, P. 85–95.

Влияние разбавления на УПКР для органических дисульфидов, адсорбированных из растворов.

Изучена зависимость интенсивности УПКР молекул дисульфида 4-аминофенила, адсорбированных из этанольного раствора на поверхностях Ag и золота от концентрации этих молекул в растворе. Показано, что интенсивность КР адсорбента обратно пропорциональна концентрации молекул в растворе. Исследована концентрация (конц-ия $\sim 10^{-5}$ – 10^{-3} М) зависимость усиленных Пв спектров КР ($\lambda = 647,1$ нм) дисульфида 4-аминофенила (I), адсорбированного из растворов в этаноле на шероховатой Пв Ag- и Au- пластинок. Оказалось, что качество спектров (отношение полезного сигнала к шумам) обратно пропорционально концентрации растворов. Это, по-видимому, обусловлено лучшей упорядоченностью молекул, адсорбированных из слабых растворов.

1770. Goncalves N.S., Shamir J., Santos P.S. / **Pre-resonance Raman effect of some croconates in the solid state.** // J. Raman Spectr., 1994, v. 25, № 9, P. 781–786.

Эффект пререзонансного КР некоторых кроконатов в твердом состоянии.

Получены электронные спектры поглощения и спектры пререзонансного КР ряда солей кроконовой кислоты (I) в твердом состоянии. Предполагается, что обнаруженные возмущения в спектрах натриевой и бариевой солей I связаны с уменьшением локальной симметрии аниона. Более сильные возмущения в случае солей TI и Ag объяснены эффектом переноса заряда, а еще большее влияние на спектры КР солей Ag-присутствием микрочастиц Ag на поверхности твердого тела.

1771. Grier D., Murray C.A. / **The microscopic dynamics of freezing in supercooled colloidal fluids.** // J. Chem. Phys. 1994. 100, № 12. P. 9088–9095.

Микроскопическая динамика замерзания переохлажденных коллоидных жидкостей.

С использованием видеомикроскопии исследован процесс образования кристалла из переохлажденной колл. жидкости. Жидкость была образована стабилизир. электростатич. силами колл. частицами, ее плавление обеспечивалось сдвиговым течением. Наблюдения показали, что рост кристалла начинается с гетерог. образования зародышей на Пв стенок сосуда. В процессе кристаллизации сначала идет образование упорядоченных слоев на ограничивающей жидкость Пв, за которым следует быстрое распространение крист. структуры в объем жидкости. Наблюдалось образование трещин в уже сформированных кристаллах, связанное со сдвиговыми перемещениями соседних растущих кристаллов. Проведены измерения коэф. самодиффузии частиц в переохлажденной жидкости и в кристалле. Отмечено хорошее согласие эксперим. значений коэф. самодиффузии с предсказанными теоретически.

1772. Haigh J.A., Hendra P.J., Forsling W. / **Extension of a novel method for the examination of oxidized aluminium surfaces using near Raman spectroscopy (FT-SERS).** // Spectrochim. acta. A., 1994, v. 50, № 11, P. 2027–2034.

Развитие новой методики изучения окисленных поверхностей алюминия с помощью спектроскопии УПКР с Фурье-преобразованием в ближней ИК-области.

Продemonстрирована исключительная чувствительность метода спектроскопии УПКР с фурье-преобразованием в ближней ИК-области для определения малых количеств адсорбированных веществ (фталевой кислоты и фенилфосфата) на окисленных Пв Al и ориентации их молекул. Подход основан на предварительном нанесении на Пв Al частиц золя Ag. Обсуждены механизмы адсорбции фталевой кислоты на Пв частиц Ag.

1773. Hines M.A., Chabal Y.J., Harris T.D., Harris A.L. / *Measuring the structure of etched silicon surfaces with Raman spectroscopy.* // *J. Chem. Phys.*, 1994, v. 101, № 9, P. 8055–8072.

Изучение структуры поверхности кремния после травления методом СКР.

Методом спектроскопии УПКР изучен монослой водорода на плоской и ступенчатой Пв (111) Si, протравленных водными растворами HF. С помощью 3-слойной модели диэлектрика получены ориентационные и нормальные моды колебаний адсорбера. Измеренная анизотропия связей Si–H, равная $0,236 \pm 0,028$, хорошо согласуется с газозависимыми измерениями. Диэлектрическая проницаемость адсорбера по данным измерений равна $3,78 \pm 0,20$. Диэлектрический отклик не локализован и преимущественно обусловлен поляризацией решетки Si-подложки. Найдено, что дигидридная ступенька на поверхности Si [6(111)–(112)] повернута на $37 \pm 4^\circ$ относительно нормали к Пв, что хорошо согласуется с некоторыми теоретическими неэмпирическими расчетами. Наблюдаемые скорости анизотропного травления объяснены в терминах искажения у края ступеньки.

1774. Ifakura Tetsuyuki, Torigoe Kanjiro, Esumi Kunio. / *Preparation of ultrafin metal particles in ethanol using a photoinitiator.* // *Shikisai kiokaishi = J. Jap. Soc. Colour Mater.* 1994. 67, № 11. P. 695–699.

Приготовление ультрадисперсных частиц металла в этаноле с использованием фото-инициатора.

Ультрадисперсные частицы Ag и Cu синтезированы путем УФ облучения светом Hg-лампы низкого давления солей AgClO_4 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ в этаноле. Реакция сильно ускоряется в присутствии фотоинициатора–бензоина. Получены композитные частицы Ag/Cu. Их оптические спектры хорошо совпадают со спектрами, вычисленными на основе теории Ми.

1775. Pescu T., Marian I., Misca R., Smarandache V. / *SERSp of 9-phenylacridine on silver sol.* // *Analyst.*, 1994, v. 119, № 4, P. 567–570.

Спектроскопия УПКР 9-фенилакридина на Ag-золях.

Описано применение спектрометрии УПКР для исследования 9-фенилакридина и его ионных ассоциатов, собранных на Ag-золе. Спектр КР получали на двойном монохроматоре GDM 1000 с возбуждением излучением лазера на ионах Ar.

1776. Janata E., Henglein A., Ershov B.G. / *First clusters of Ag^+ ion reduction in aqueous solution.* // *J. Phys. Chem.* 1994. 98, № 42. P. 10888–10890.

Восстановление первых кластеров иона Ag^+ в водном растворе.

Исследовано восстановление иона Ag^+ в водных растворах AgClO_3 содержащих пропанол-2 под действием короткоимпульсного (0,1 мкс) облучения ускоренными электронами (3,8 МэВ). Получены константы скорости элементарных реакций, проходящих в течение микросекунд после импульса: $\text{I}_{\text{aq}} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ ($4,8 \cdot 10^{-10}$), $\text{Ag}^0 + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2^+$ ($8,5 \cdot 10^9$), $\text{Ag}_2^+ + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_3^{2+}$ ($2,0 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$). Методом мат. моделирования рассчитаны спектры поглощения указанных ионов.

1777. Kneipp K., Dasari R.R., Wang Y. / *Near-Infrared SERS on Colloidal Silver.* // *Appl. Spectr.*, 1994, v. 48, № 8, P. 951–955.

УПКР в ближней области ИК спектра на коллоидных Ag и Au.

Изучены спектры КР ($\lambda=850$ нм) кристаллического фиолетового (I) и аденина (II), адсорбированных на Пв частиц модифицированного Ag- и Au- золя. Наблюдали усиление интенсивности спектров I и II в 106 раз на Au и в 108 раз на Ag. Коэффициент усиления при возбуждении в ближней ИК-области превосходит коэффициент усиления при возбуждении в видимой области. Это указывает на перспективность возбуждения спектров в ближней ИК-области.

1778. Kwon J.J., Park S.S., Kim K., Kim M.S. / *Adsorption of 4-hydroxybenzoic acid on silver investigated by SERS.* // *J. Raman Spectr.* 1994. 25. № 7–8. P. 655–661.

Исследование методом УПКР адсорбции 4-гидроксibenзойной кислоты на Ag.

1779. Koh T.Y., Greaves S.J., Griffith W.P. / *Vibrational spectra of-diaminobezene, 4, 5-dimethyl-1,2 -diaminobenzene and catechol and their SER spectra.* // *Spectrochim. Acta. A.*, 1994, v. 50, № 5, P. 857–873.

Колебательные спектры 1,2-диаминобензола, 4,5-диметил-1,2-диаминобензола и катехола и их спектры УПКР.

Изучены ИК-спектры поглощения (область–200–4000 см⁻¹) и спектры КР(λ = 514,5, 647,1 и 1064 нм) 1,2-диаминобензола (I), 4,5-диметил-1,2-диаминобензола (II) и катехола (III), а также ряда их дейтеропроизводных в растворах и в твердом состоянии. Зарегистрированы также спектры КР I–III, адсорбированных на Пв частиц Ag- и Au-золей. Проведен теоретико-групповой анализ колебательных спектров (симметрия I и II–C_{2v}), и произведено отнесение линий в спектрах к колебаниям различного типа. Наблюдала селективное усиление интенсивности ряда линий в спектрах КР I–III при адсорбции. Это позволило уточнить ориентацию молекул на Пв частиц Ag и Au.

1780. Kowalchuk W.K., Davis K.L., Morris M.D. / *Measurement of nanomolar dopamine by SERRSp.* // *Pittsburgh Conf., Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Chicago, Ill., Febr. 27 -March 4, 1994: Abstr., Chicago (Ill), 1994, 982 p.*

Измерение нано-молекулярных слоев дофамина методом УПКР.

Разработан быстрый способ получения устойчивого комплекса Fe(3+) \ трис-дофамин при pH > 9,5, имеющего λ_{max} = 500 нм. Интенсивные спектры УПКР Ag-Э или коллоидного Ag, возбуждали лазерным излучением с λ = 532 нм. Проведено сравнительное исследование достоинств обеих Пв, обсуждены возможности быстрого определения дофамина in vivo на лабораторных животных, а также создания автоматизированной системы анализа диализаторов на основе этого метода.

1781. Kudelski A., Bukowska J. / *Relative SERS enhancement factor of various Raman bands for pyridine adsorbed on silver electrode.* // *EUCMOC XXII: 22nd Eur. Congr. Mol. Spectrosc., Essen, Sept. 11–16, 1994: Book Abstr., Essen, 1994, 125 p.*

Относительные коэффициенты усиления различных полос в УПКР пиридина, адсорбированного на Ag-электроде.

Определены коэффициенты усиления различных линий КР пиридина, адсорбированного в электрохимической ячейке на Пв поликристаллического Ag-электрода. Проведено сравнение с коэффициентом усиления при адсорбции на напыленных Пл Ag. Уточнен механизм усиления линий КР.

1782. Kudelski A., Bukowska J. / *The CT enhancement in SERS on gold electrodes.* // *Chem. Phys. Lett., 1994, v. 222, № 6, P. 555–558.*

Усиление с переносом заряда в УПКР на Au-электродах. Является ли оно значительным!

Рассмотрен перенос-зарядный (ПЗ) механизм для УПКР пиридина, адсорбированного на электродах из золота, путем варьирования приложенного потенциала и энергии возбуждения. Получены свидетельства вклада такого механизма в общее усиление КР. Оценки указанного вклада дали величину ≥ 4 . Подобные эксперименты, выполненные для кристаллического фиолетового, свидетельствуют, что механизм ПЗ-усиления справедлив также и для других молекул, адсорбированных на Au-электродах.

1783. Kudelski A., Bukowska J., Jackowska K. / *Relative SERS enhancement factors for pyridine adsorbed on a silver electrode. The chemical effect in SERS as a product of charge-transfer and active-site mechanisms.* // *J. Raman Spectr., 1994, v. 25, № 2, P. 153–158.*

Относительные коэффициенты усиления в УПКР пиридина, адсорбированного на Ag-электроде. Химический эффект в УПКР как результат переноса заряда и активных центров.

Исследована зависимость коэффициента усиления интенсивностей линий в спектре КР пиридина, адсорбированного из раствора в электрохимической ячейке на Пв Ag-электрода, от длины волны возбуждающего лазерного излучения и Пт электрода. Анализ полученных данных с учетом степени покрытия Пв электрода позволил показать, что химическое усиление линий КР (~ 50 раз) определяется переносом заряда и влиянием «активных центров».

1784. Kwon Y.J., Son D.H., Ahn S.J. Kim M.S. Kim K. / *Vibrational spectroscopic investigation of benzoic acid adsorbed on silver.* // *J. Phys. Chem., 1994, v. 98, № 34, P. 8481–8487.*

Исследование методом колебательной спектроскопии бензойной кислоты, адсорбированной на Ag.

Получены спектры УПКР бензойной кислоты (I) в водных золях Ag и на Ag-электродах. Установлено, что адсорбция I очень зависит от природы подложки. На поверхности электродов молекулы I адсорбируются предпочтительно после депротонирования через свободную пару электронов кислорода с перпендикулярной ориентацией относительно

подложки. В то же время бензоат-ионы предпочитают плоскую или наклонную ориентацию на поверхности золя. В соответствии с расчетами методом МО *ab initio*, моделирующими Ag-поверхность как кластеры Ag_5^+ , перпендикулярная ориентация I при адсорбции является энергетически более благоприятной, чем плоская ориентация.

1785. Kwon Y.J., Lee S.B., Kim K., Kim M.S. / *Raman spectroscopy of (methylthio)benzoic acid adsorbed on silver surfaces.* // *J. Mol. Struct.*, 1994, v. 318, № 3, P. 25–35.

СКР 4-(метилтио) бензойной кислоты, адсорбированной на Ag-поверхностях.

1786. Kwon Y.J., Park S.S., Kim K., Kim M.S. / *Adsorption of 4-hydroxybenzoic acid on silver investigated by SERS.* // *J. Raman Spectr.*, 1994, v. 25, № 7–8, P. 655–661.

Изучение методом УПКР адсорбции 4-оксибензойной кислоты на Ag.

Методом УПКР изучены свойства адсорбированной на поверхностях Ag-золя и Ag-электрода 4-оксибензойной кислоты (I). Показано, что в случае адсорбции на Пв золя связывание молекулы I с Ag осуществляется через свободную пару электронов оксидогруппы и π -орбиталями карбоксильной группы, в то время как на Пв электрода связывание молекул I осуществляется главным образом через свободную пару электронов карбоксильной группы. Рассмотрена ориентация адсорбированных молекул на Пв Ag и влияние pH среды на колебательные свойства I.

1787. Lee A.S.L., Li Y.S. / *SERSpc using silver-coated paper substrates.* // *J. Raman Spectr.*, 1994, v. 25, № 3, P. 209–214.

Использование покрытой Ag бумаги в УПКР в качестве субстрата.

Получены образцы фильтровальной Ag-бумаги, полученной методом химического восстановления при комнатной температуре и используемой в качестве субстрата (Сб) при измерении спектров УПКР адсорбированных молекул. Представлены спектры УПКР молекул *p*-нитрофенола (I) *p*-, *m*- и *o*-хлоро-бензойной кислот, полученные методами погружения указанного Сб в соответствующие растворы и пропиткой Сб этими растворами. Определено время нанесения Ag на бумагу, соответствующее оптимальному размеру зерен Ag, при котором интенсивность УПКР максимальна. Показано, что спектры УПКР молекул I, полученные методами погружения в раствор или пропитки раствором указанного Сб, очень качественны, если перед покрытием Ag на бумагу нанести частицы Al_2O_3 .

1788. Lee H.M., Kim M.S., Kim K. / *SERS of ortho- and para- mercaptophenols in silver sol.* // *Vibr. Spectrosc.*, 1994, v. 6, № 2, P. 205–214.

УПКР *o*- и *p*-меркаптофенолов в Ag-золе.

Изучены спектры КР (λ 514,5 нм) *o*- (I) и *p*-меркаптофенолов (II), адсорбированных на коллоидных частицах водного Ag-золя при различных pH и концентрациях. Наблюдали УПКР линий при АД. Анализ спектров указывает на то, что при АД происходит потеря сульфгидрильных протонов и связывание I и II с Пв Ag через атомы серы. При этом фенильные кольца и гидроксильные группы располагаются под углом к Пв Ag. При субмонослойных покрытиях частиц Ag молекулы I связываются с Ag через атом O.

1789. Liang E.J., Gottges D., Kiefer W. / *SERRSp of Flavins on silver nitrate-modified Cu and Fe as well as Cu-Zn-Pb and Fe-C-Cr-Ni surfaces.* // *Appl. Spectr.*, 1994, v. 48, № 9, P. 1088–1094.

Спектроскопия УПКР флавинов на нитрате Ag модифицированном медью и железом в такой же мере как Cu-Zn-Pb и Fe-C-Cr-Ni поверхности.

1790. Liang E.J., Weippert A., Funk J.M., Materny A., Kiefer W. / *Experimental observation of surface-enhanced coherent anti-Stokes Raman scattering.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1994, v. 227, № 1–2, P. 115–120.

Экспериментальное наблюдение когерентного антистоксова УПКР.

Изучены спектры КАРС бензола, толуола, хлорбензола и смеси бензола с *N,N*-диметил-формамидом, адсорбированных на Пв ком. частиц Ag-золя. Наблюдали увеличение отношения полезного сигнала к шумам при адсорбции. Наибольшее увеличение интенсивностей линий наблюдалось для бензола при возбуждении в области ~500 нм, что хорошо согласуется с положением поверхностного плазмонного резонанса.

1791. Liu Y., Jiang Y., Liu J., Mo Y., Xie S., Zhang Z., Quan S. / *Fundamental and higher-order Raman spectra of C_{60} films.* // *Phys. Rev. B.*, 1994, v. 49, № 7, P. 5058–5061.

Фундаментальные спектры КР и спектры более высокого порядка пленок C_{60} .

В области частот $200\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ измерены спектры КР пленок C_{60} на Пв золота и кремния. ПЛ получали сублимацией очищенного порошка C_{60} при 400°C в вакууме. Показано, что наряду с двумя A_g и восемью H_g фундаментальными модами в спектре КР проявляются 16 слабых пиков. На основании правил отбора обертонов найдено, что большинство этих пиков связано с спектрами КР молекул C_{60} второго порядка.

1792. Ma J., Li Y.S. / **Optical-fiber Raman probe with low background interference by spatial optimization.** // *Appl. Spectrosc.*, 1994, v. 48, № 12, P. 1529–1531.

Волоконно-оптический зонд КР с низким влиянием фона из-за пространственной оптимизации.

Приведено описание волоконно-оптического зонда КР, позволяющего существенно ослабить фон на спектре. Он состоит из двух волокон. Одно из волокон с фокусирующей линзой с изменяющимся показателем преломления на торце используется для возбуждения КР. Рассеянное излучение собирается вторым оптическим волокном, торец которого располагается таким образом, чтобы на него не попадало прямое (или зеркальное отраженное) возбуждающее излучение. Приведены примеры успешного применения зонда для исследования спектров КР и УПКР.

1793. Maskevich S.A., Gachko G.A., Vasilyk G.I., Oparin D.A. / **SERS spectra and structure of 3',3'-dimethylphthalan-1'-spiro-2[2H-1-benzopyran] adsorbed on the silver island films from different solution.** // *EUCMOC XXII: 22nd Eur. Congr. Mol. Spectrosc.*, Essen, Sept. 11–16, 1994: *Book Abstr.*, Essen, 1994, 197 p.

Спектры УПКР и структура 3',3'-диметилфталан-1'-спиро-2[2H-1-бензопирана], адсорбированного на островковых Ag-пленках из различных растворов.

Изучены спектры КР 3',3'-диметилфталан-1-спиро-2-[2H-1-бензопирана] (I), адсорбированного из растворов в этаноле, трет-бутаноле, ацетонитриле, толуоле и гептане на островковых Пл Ag. Показано, что на Пв Ag образуется окрашенная мероцианиновая форма I. Интенсивность УПКР этой формы убывает в приведенном ряду растворителей, изменяется также форма линий и энергия связей $C_{\text{спиро}}-O$. Это обусловлено влиянием растворителей на цис-транс-изомерию I. Так, из этанола молекулы I адсорбируются преимущественно в транс-форме, а из толуола и трет-бутанола-в цис-форме.

1794. Maskevich S.A., Gachko G.A., Kivach L.N., Sveclo I.F. / **Peculiarities of SERS spectra of organic molecules adsorbed on the silver island films with different optical properties.** // *EUCMOC XXII: 22nd Eur. Congr. Mol. Spectrosc.*, Essen, Sept. *Book Abstr.*, Essen, 1994, 475 p.

Особенности спектров УПКР органических молекул, адсорбированных на островковых Ag-пленках с различными оптическими характеристиками.

Изучены спектры КР и резонансного КР ($\lambda = 457,9; 476,5; 486,0$ и $514,5$ нм) бензола замещенных антрацена, имидазола, пиразола, фталана, аллоксазина и ряда других гетероциклических соединений, адсорбированных на островковых Пл Ag. Наблюдали УПКР линий при адсорбции. Особенно сильно усиливались линии внеплоскостных деф.кол. C–H плоских молекул. Коэффициент усиления зависел от оптической плотности Пл Ag в области возбуждающей линии (плотность, изменялась отжигом Пл). Показано, что изученные спектры являются суперпозицией резонансных спектров КР адсорбированных молекул и поверхностных комплексов с переносом заряда между адсорбированной молекулой и Ag.

1795. Maskevich S.A., Strekal N.D., Artsukevich L.M., Maskevich A.A., Goulyai I.E., Chernikevich I.P., Kivach L.N. / **SERS and fluorescence investigation of alcohol oxidase.** // *Pittsburgh Conf., Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Chicago, Ill., Febr.27-March 4, 1994: *Abstr.*, Chicago (Ill), 1994, 122 p.

Исследование алкогольоксидазы методами спектроскопии УПКР и флуоресценции.

Сообщается об исследовании структуры и специфич. вз-вий алкогольоксидазы (АО) с коферментом ФАД и субстратом EfOH в присутствии NaN_3 . Методами спектроскопии УПКР и ФЛ с разрешением по времени (ФЛРВ). Представлены спектры УПКР, адсорбированные из буф. растворов на Пв Ag электродах АО и ФАД при разных Пт, дана интерпретация наблюдающихся измерений. Введение в раствор EfOH ведет к уменьшению ФЛРВ и изменению поляризации полос остатков триптофана, сделан вывод о происходящих конформационных изменениях молекул белка и влиянии на них NaN_3 и EfOH.

1796. Matzner R.A., Bales R.C., Pemberton J.E. / **In situ Raman spectroscopy of Aza-arenes adsorbed of the aqueous/silica interface.** // *Appl. Spectr.*, 1994, v. 48, № 9, P. 1043–1053.

СКР In situ Aza-arenes, адсорбированном в межфазном пространстве воды и кварца.

1797. Mojzes P., Seidel G., Stepanek J. / **Interactions of adenosine monophosphates with nickel cations. Raman spectroscopic study of macrochelate formation and metal-induced self-stacking.** // *EUCMOC XXII: 22nd Eur. Congr. Mol. Spectrosc.*, Essen, Sept. *Book Abstr.*, Essen, 1994, 211 p.

Исследование методами УПКР, Фурье-спектроскопии ИК и КР дитиокарбаматов.

Изучены ИК-спектры и спектры КР с использованием фурье-спектрометров, а также спектры УПКР на Ag-золе (область $20-4000$ cm^{-1}) диэтилдитиокарбамата Na (I) и диметилтиокарбамата Na (II). Произведено отнесение

линий в спектрах к колебаниям различного типа. Наблюдали УПКР линий $\sim 1375\text{ см}^{-1}$ I и $\sim 1273\text{ см}^{-1}$, а также вал. кол. СН I и II при адсорбции и частицах коллоидного Ag.

1798. Muniz M.M., Neto N., Sbrana G. / Halide anion effect in the SERS of 2-amino, 5-nitropyridine adsorbed on silver colloids. // EUCMOC XXII: 22nd Eur. Congr. Mol. Spectrosc., Essen, Sept. Book Abstr., Essen, 1994, 290 p.

Влияние анионов галогенов на УПКР 2-амино-5-нитропиридина, адсорбированного на коллоидных Ag-частицах.

Изучено влияние ионов F^- , Cl^- , Br^- на спектры КР 2-амино-5-нитропиридина (I), адсорбированного из водных растворов с различными рН на частицах коллоидного Ag. Анализ спектров указывает на то, что сильно адсорбирующиеся ионы Cl^- и Br^- способствуют адсорбции нейтральных молекул I в бензоидном состоянии. В то же время одни гидроксид-ионы приводят к адсорбции преимущественно анионов I в хиноидном состоянии.

1799. Nabiev I., Chourpa I., Manfait M. / Application of Raman and SERS spectroscopy in medicine. // J. Raman Spectr., 1994, v. 25, № 1, P. 13–23.

Применение спектроскопии КР и УПКР в медицине.

1800. Neto N., Sbrana G., Muniz M.M. / Filters coated with colloidal silver for SER spectroscopy. // EUCMOS XXII: 22nd Eur. Congr. Mol. Spectrosc., Essen, Sept.-16, 1994: Book Abstr., Essen, 1994, 216 p.

Покрытые коллоидным Ag фильтры для спектроскопии УПКР.

1801. Oblonsky L.J., Devine T.M., Ager J.W. (III), Perry S.S., Mao X.L., Russo R.E. / SERS from pyridine adsorbed on thin layers of stainless steel. // Electrochem. Soc., 1994, v. 141, № 12, P. 3312–3317.

УПКР пиридина, адсорбированного на тонких слоях нержавеющей стали.

Изучены спектры КР ($\lambda = 647,1, 568,2, 530,9$ и $476,5\text{ нм}$) пиридина (I), адсорбированного в электрохимической ячейке из раствора $0,1\text{ M KCl} + 0,05\text{ M}$ I на шероховатом Ag-электроде с нанесенным на него тонким слоем (толщиной $\sim 2\text{--}8,8\text{ нм}$) нержавеющей стали. При возбуждении линией $\lambda = 647,1\text{ нм}$ наблюдали спектры УПКР I. Их интенсивность уменьшалась по мере увеличения толщины слоя нержавеющей стали. Зарегистрировано УПКР пиридина, адсорбированного на тонких непрерывных слоях нержавеющей стали (НС) толщиной $2,0\text{--}8,8\text{ нм}$, нанесенных на шероховатый электрод из Ag. Показано, что интенсивность сигнала УПКР уменьшается с увеличением толщины пленки НС и изменяется при изменении напряжения на электроде. Это открывает возможности изучения электрохимических явлений на поверхности раздела между сплавами и окружением.

1802. Oe S. // Nippon Kagaku Kaishi=J.Chem. Soc. Jap., 1994, № 4, P. 319–322.

УПКР фенантролина и его производных.

УПКР было измерено для 1,10-фенантролина, 4,7-дифенил 1,10-фенантролина, 2,9-диметил-1,10-фенантролина и 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролина, адсорбированных из электрохимически обработанной шероховатой Пв Ag-электрода. Установлена зависимость эффекта УПКР от Пт. Анализом УПКР установлена возможная геометрия адсорбированных молекул на Пв Ag. Найдено, что плоскость исследованных молекул фенантролина более или менее наклонена к Пв Ag-электрода.

1803. Oe S. // Nippon Kagaku Kaishi=J.Chem. Soc. Jap., 1994, № 7, P. 596–599.

УПКР аланина и глицина, адсорбированных на Ag-электроде.

Методом УПКР исследована АД аланина и глицина на фоне водных растворов $0,01\text{ M HCl}$, $0,1\text{ M KCl}$ и $0,01\text{ M KOH}$ на Ag –Э. Установлено, что полученные спектры отличаются от спектров КР соответствующих кристаллических веществ и спектров водных растворов. Показано, что в интервале от $-0,4$ до $-0,6\text{ В}$ (х.с.э.) происходит сдвиг по частоте и увеличение интенсивности полос спектров, что, по мнению авторов, связано с АД амино- и карбоксильной групп на Пв электрода.

1804. Ohishima H. // Sikirai kyokaishi=J. Jap. Soc. Col. Mater. 1994. 67, № 5. P. 338–344.

Поверхностный электрический заряд коллоидных частиц.

Статья ознакомительного характера. Рассмотрены связь между электрическим зарядом колл. частиц и их электрич. ПТ, строение ионной оболочки колл. частиц, ф-ла Пуассона Больцмана.

1805. Osawa M., Matsuda N., Yoshi K., Uchida I. / Charge transfer resonance Raman Process in SERS from p-aminothiophenol adsorbed on silver: Herzberg-Teller contribution. // J. Phys. Chem., 1994, v. 98, № 48, P. 12702–12707.

Процесс РКР с переносом заряда в УПКР пара-аминотиофенола, адсорбированного на Ag: вклад герцберг-теллеровского смешения.

- Получены спектры КР молекул пара-аминотиофенола (I), адсорбированных на поверхности Ag, которые сопоставлены со спектрами КР свободных молекул I. Обнаружена активизация полос неполно-симметричных колебаний типа симметрии b_2 в спектре адсорбента.
- 1806. Park S.S., Kim K., Kim M.S. / Adsorption of halides on specific reaction sites on the silver sol surface as investigated by Raman spectroscopy. // Chem. Phys. Lett., 1994, v. 230, № 1–2, P. 171–176.**
Адсорбция галогидов на специфических реакционных центрах на поверхности Ag-золя с применением спектроскопии КР.
 Получены спектры УПКР ($100\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) водных растворов молекул акридина, а также этих молекул, адсорбированных на поверхности золя Ag, при одновременной адсорбции галогенидных ионов из раствора. Предположено существование каталитически активных и неактивных центров адсорбции на поверхности адсорбента, причем ионы галогенидов локализуются на каталитически активных центрах, определяющих фотореакции молекул адсорбента. Методом УПКР изучены каталитические фотореакционные центры на Пв частиц гидрозоль Ag. Показано, что на Пв частиц существуют два типа центров – каталитически активные и неактивные. Ионы галогенидов адсорбируются предпочтительно на каталитически активных центрах, на которых может протекать фотореакция акридина. Доля каталитических центров составляет около 23% от общего числа центров.
- 1807. Pettinger B., Bao X., Wilcock J.C., Muhler M., Ertl G. / SERS from surface and subsurface oxygen species at microscopically well-defined Ag surfaces. // Phys. Rev. Lett., 1994, v. 72, № 10, P. 1361–1364.**
УПКР поверхностного и подповерхностного кислорода на монокристаллических гранях Ag.
 Монокристаллические поверхности Ag (111) и Ag (110), выдержанные в кислородно-азотной смеси при составе и давлении, близким атмосферным, и высоких температурах до 920 К, обнаруживают, начиная примерно с 800 К, резкое усиление линий КР $803\text{ и }627\text{ см}^{-1}$, приписываемых атомам кислорода, прочно хемосорбированным на Пв и удерживаемым подповерхностными центрами. Оно рассматривается как результат совместного действия делокализованного электромагнитного усиления вследствие загроубления Пв из-за фасетирующей перестройки под влиянием кислорода и локального резонанса, вызванного особыми электронными свойствами поверхностных центров.
- 1808. Philip D., Eapen A., Aruldas G. / SERS spectra of $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{HNO}_4$ ($X = \text{P, As}$) adsorbed in silver colloids. // Indian J. Phys. B. 1994. 68, № 5. P. 463–467.**
Спектры УПКР от $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{HNO}_4$ ($X = \text{P, As}$), адсорбированных на Ag-коллоиде.
 Методом спектроскопии УПКР изучена АД $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{HNO}_4$ (I), и $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{HAsO}_4$ (II) на двух типах коллоидного Ag: зеленовато-желтом (1) и зеленовато-сером (2). Показано, что I взаимодействует с 1 через этилендиаммониевую группу, а с 2 – через фосфатную группу. Для II характерно взаимодействие обоих типов его функциональных групп с 1, и только арсенатной группы с 2.
- 1809. Picorel R., Chumanov G., Cotton T.M., Montoya G., Toon S., Seibert M. / SERRS spectroscopy of photosystem II pigment-protein complexes. // J. Phys. Chem., 1994, v. 98, № 23, P. 6017–6022.**
Спектроскопия УПКР для пигмент-белок фотосистемы II.
 Изучены три различных комплекса пигмента с белком фотосистемы II, выделенных из шпината. Изучена структура комплексов до и после обработки дитионитом натрия. Определены их поверхностные свойства на Пв различных типов.
- 1810. Rosenberg A., DiLella D.P. / Anomalously enhanced Raman scattering from C_{60} on Ag surfaces. // Chem. Phys. Lett., 1994, v. 223, № 1–2, P. 76–81.**
УПКР от C_{60} на поверхности Ag.
 Изучены спектры КР адслоев C_{60} на Пв Ag при степенях заполнения от долей монослоя до двух монослоев. Показано, что отжиг системы при 300 К приводит к резкому усилению интенсивности спектров КР. Механизм отличается от реализуемого в случае обычного УПКР. Наблюдаемый эффект усиления объясняется резонансным процессом КР, определяемым взаимодействиями между молекулами C_{60} и Ag.
- 1811. Roth E., Kiefer W. / SERS as a detection method in gas chromatography. // Appl. Spectr., 1994, v. 48, № 10, P. 1193–1195.**
Спектроскопия УПКР как метод детектирования в газовой хроматографии.
- 1812. Roth E., Engert C., Kiefer W. / Laser induced Charges of SERS spectra on electrochemically roughened silver surfaces. // EUCMOC XXII: 22nd Eur. Congr. Mol. Spectrosc., Essen, Sept. Book Abstr., Essen, 1994, 316 p.**

Индукцированные лазером изменения спектров УПКР на электрохимически загрубленных Ag-поверхностях. Исследование спектров КР анилина, адсорбированного на электро-химически загрубленной Пв Ag, показало, что при лазерном возбуждении спектров в видимой области лазер инициирует фотохимическую реакцию, приводящую к образованию полианилина. В случае аденина этого не происходит. Отмечено, что вращение исследуемого образца позволяет избежать фотохимических превращений.

- 1813. Rowlen K.L., Roark S.E. / SERS on a thin Ag films characterized by atomic force microscopy. // Pittsburgh Conf., Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Chicago, Febr. 27-March 4, 1994: Abstr., Chicago (III), 1994, 979 p. Спектроскопия УПКР на охарактеризованной методом атомной микроскопии поверхности тонкой Ag-пленки.**

Главной нерешенной проблемой спектроскопии УПКР, является отсутствие количественной связи между наноструктурой металлического субстрата, оптическими свойствами и величиной сигнала в спектре КР. Представлен экспериментальный подход к этой проблеме, исследовано соотношение между интенсивностью сигналов УПКР и морфологией, осажденной в различных условиях из пара Ag пленки. Показано, в частности, что чем больше расстояние между источником Ag и подложкой в процессе напыления, тем более интенсивные спектры УПКР получаются, отмечено слабое влияние температуры подложки на оптические и морфологические свойства осаждаемой пленки.

- 1814. Ruperez A., Laserna J.J. / Solvent effects on surface enhanced Raman activity of adsorbates on colloidal silver. // Appl. Spectrosc., 1994, v. 48, № 2, P. 219–223.**

Эффект растворителя и активность УПКР адсорберов Ag-коллоида.

Обсуждены вопросы спектроскопии УПКР различных лекарственных препаратов на Ag-коллоиде, а также влияния со адсорбции и кинетики замещения на поверхности Ag. Показано, что соадсорбция растворителя определяет качество спектра УПКР адсорберов. Рассмотрено влияние растворителя на чувствительность, линейный диапазон и форму калибровочного графика аналитического определения лекарств методом УПКР.

- 1815. Ruperez A., Laserna J.J. / SERSpm on a silver substrate prepared by the nitric acid etching method. // Anal. chim. acta., 1994, v. 291, № 1–2, P. 147–153.**

Спектроскопия УПКР с использованием протравленных азотной кислотой подложек из Ag.

Описано применение протравленных HNO_3 подложек Ag для проведения измерений методом спектрометрии УПКР. Для этого фольгу из Ag погружают в раствор HNO_3 (1:1) на 2–3 мин, промывают водой и высушивают. Метод использован для определения азотосодержащих ароматических УВ. Исследована стабильность подложки, возможности их многократного использования. Приведены аналитические характеристики при использовании метода для определения различных соединений. Для акридина, amino-акридина и amino-антрацена ПРО (мкг/мл) составили соответственно 0,086; 0,033; 0,102. На примере азотосодержащих ароматических соединений изучено потенциальное использование для спектроскопии УПКР Ag-подложек, полученных путем травления азотной кислотой Ag-фольги. Рассмотрена стабильность этих подложек и их обратимость после нескольких использований. Для демонстрации аналитической пригодности подложек представлены характеристики точности, линейный динамический диапазон и пределы обнаружения для разнообразных соединений.

- 1816. Sanchez C.S., Garsia R.J.V., Morcillo G. / Morphological study of metal colloids employed as substrate in the SERS spectroscopy. // Colloid and Interface Sci., 1994, v. 167, № 2, P. 428–436.**

Изучение морфологии коллоидных частиц металлов, используемых в качестве субстрата в спектроскопии УПКР.

Методом электронной микроскопии изучена морфология частиц гидрозолей (ГЗ) Ag и Cu, полученных различными методами и используемых в качестве субстратов в спектроскопии УПКР света. Обнаружено, что при добавлении к указанным ГЗ 1,5-диметилцитозина (I) происходит образование агрегатов (Ar) частиц указанных металлов, размер и форма которых определяются концентрацией I. При низкой концентрации I образуются линейные Ag, а при высокой концентрации Ag имеют более глобулярную форму. Обнаружено, что наибольшая интенсивность спектров УПКР имеет место при средних концентрациях I, при которых образуются Ag промежуточной формы.

- 1817. Semin D.J., Rowlen K.L. / Influence of vapor deposition parameters on SERS active Ag film morphology and optical properties. // Anal. Chem., 1994, v. 66, № 23, P. 4324–4331.**

Влияние параметров осаждения из паровой фазы на оптические свойства и морфологию Ag-пленок, являющихся активными в УПКР.

Методы оптического поглощения, атомной силовой микроскопии и спектроскопии УПКР использованы для разработки наилучших методик воспроизводимого осаждения тонких Пл металлического Ag из паровой фазы при широком варьировании экспериментальных условий. Наиболее важным фактором для получения высококачественных Пл Ag служит тип подложки (стекло). Скорость и геометрия нанесения являются также важными параметрами для воспроизводимого получения Пл. Помимо этого, незначительное повышение температуры подложки ($\Delta 20^\circ\text{C}$) сильно влияет на характеристики Пл. Отмечено, что после осаждения Пл должны выдерживаться, по меньшей мере, 15 минут в вакууме.

1818. Sharonov S., Nabiev I., Chourpa I., Feofanov A., Valisa P., Manfait M. / *Confocal three-dimensional scanning laser Raman-SERS-fluorescence microprobe. Spectral imaging and high-resolution applications.* // *J. Raman Spectr.*, 1994, v. 25, № 7–8, P. 699–707.

Конфокальное трехмерное сканирование лазером микропроб при измерении КР, УПКР и флуоресценции. Применения в спектральных изображениях и высоких разрешениях.

Описан многоцелевой прибор, позволяющий получить конфокальное спектральное изображение образца по результатам измерений УПКР, микро-ФЛ с высоким поверхностным и аксиальным разрешением. Прибор представляет комбинацию двух спектрометров, привязанных к одному микроскопу, с автоматизированным столиком образца, конфокальной входной камерой и системой детектирования на приборах с зарядовой связью. Рассмотрены устройства обоих спектрометров, система оптических сканеров, конфокальное спектральное отображение без разрушения образца, мат. обеспечение. Продемонстрированы широкие возможности прибора в применении к изучению полимерных материалов, включений в минералы; противоопухолевых лекарств, адсорбированных на гидрозоле. Обсуждены перспективы использования УПКР, для исследования отображений живых клеток.

1819. Shelton R.D., Haas J.W., Wachter E.A. / *SERS detection of aqueous cyanide.* // *Appl. Spectr.*, 1994, v. 48, № 8, P. 1007–1010.

Применение спектроскопии УПКР для определения цианидов в воде.

Предложена новая методика непосредственного определения цианидов в водных средах, например, природной воде, основанная на использовании спектрометра УПКР на основе плоского Ag-Э, который служит для предварительного проведения цикла окисление\восстановление с участием Ag и ионов CN. Методика позволяет определять цианиды в 0,1 М растворе KCl в диапазоне 100 млн.^{-1} – 10 млрд.^{-1} (ПРО равен 8 млрд.^{-1}). Исследовано влияние pH и концентрации различных ионов (NO_3^- , SO_4^{2-}) на результаты анализа.

1820. Silin V.I., Gaigalas A.K. / *SERRS of azurin adsorbed on a silver surface.* // *J. Raman Spectr.*, 1994, v. 25, № 12, P. 903–906.

УПКР азурина, адсорбированного на Ag-поверхности.

Изучен спектр КР ($\lambda = 632,8 \text{ нм}$) азурина (I), адсорбированного на Пв двойной стеклянной решетки (шаг решетки 395 нм, высота штрихов 120 нм) с напыленным в вакууме $\sim 10^{-6}$ Торр слоем Ag. Наблюдали УПКР I при адсорбции. Показано, что спектр КР адсорбированного I в области ~ 250 – 300 и 400 см^{-1} значительно отличается от спектра раствора I. Это обусловлено преимущественной ориентацией молекул I на Пв Ag. Уточнена ориентация молекул I на Пв Ag.

1821. Souto J., Aroca R., DeSaja J.A. / *SERSpc of Langmuir-Blodgett monolayer of (hexadecamethyltetralino) porphyrazines.* // *J. Raman Spectr.*, 1994, v. 25, № 6, P. 435–440.

Спектры УПКР монослоев Ленгмюра-Блоджетт (гексадекаметилтетралино) порфиразинов.

Изучены спектры КР ($\lambda = 488,0$ и $647,1 \text{ нм}$) монослойных Пл Лэнгмюра-Блоджетт (1, 14, 4-тетраметил-6, 7-тетралино) порфиразина (I) и его комплекса Cu (2^+), нанесенных на Пв оловянных микросфер, покрытых Ag, а также на островковые Пл Ag и Au. Зарегистрированы ИК-спектры отражения–поглощения Пл I и II на подложках из Ag и УФ-спектры поглощения. Сравнение со спектрами растворов I и II и спектрами I и II на стеклянных подложках указывает на слабое взаимодействие I и II с Ag и Au. Однако при адсорбции I и II происходит упорядочение молекул по ориентациям.

1822. Strekal N.D., Artsukevich I.M., Maskevich S.A., Kivach L.N., Chernikevich I.P. / *SERS and fluorescence investigation of structure of protein-bounded fad.* // *EUCMOC XXII: 22nd Eur. Congr. Mol. Spectrosc., Essen, Sept. Book Abstr.*, Essen, 1994, 291 p.

УПКР и флуоресцентное исследование структуры связанного с белком ФАД.

Изучены спектры КР ($\lambda = 514,5$ нм) и ЛМ ($\lambda = 457,9$ нм), связанного с алкоголь-оксидазой ФАД (I), адсорбированного из раствора в электрохимической ячейке. Исследована зависимость вида спектров от ПТ электрода. Показано, что она отличается от аналогичной зависимости для свободного I. Уточнено микроокружение связанного с белком I.

- 1823. Sutherland W.S., Tran K.C., Vo-Dinh T. / Development and application of a field-portable SERSpm. // Pittsburgh Conf., Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Chicago, Febr.27-March 4, 1994: Abstr., Chicago (III), 1994, 977 p.**

Разработка и применение полевого переносного УПКР-спектрометра.

Приведена краткая характеристика полевого переносного спектрометра УПКР с He-Ne-лазером, двойным монохроматором и твердот. Si-детектором, предназначенного для определения микрокол-в орг. вещ-в в окружающей среде (фенолы, бинзидины, полициклич. АРУ), криминальных ВВ и лекарств, медицинских препаратов.

- 1824. Sutherland W.S., Alarve J.P., Stokes D.L., Vo-Dinh T. / A portable SERSpm. // Instrum. Sci. and Technol., 1994, v. 22, № 3, P. 231–239.**

Портативный спектрометр УПКР.

Описано устройство простого и компактного спектрометра КР и УПКР. Использование малогабаритного двойного монохроматора и лавинного фотодиода позволило понизить потребляемую мощность и создать портативный прибор. Приведены спектры УПКР, полученные с помощью такого спектрометра для ряда веществ на различных носителях.

- 1825. Thompson W.R., Pemberton J.E. / Raman spectroscopy of covalently bonded alkylsilane layers on thin silica films immobilized on silver substrates. // Anal. Chem., 1994, v. 66, № 20, P. 3362–3370.**

СКР слоев алкилсилана, ковалентно связанного с иммобилизованными на Ag-подложках тонкими пленками кремнезема.

Методом спектроскопии КР изучена структура Пл октадецилсилана (I), нанесенных на Пв силикагеля, иммобилизованного с помощью монослоя (3-меркаптопропил)-триметил оксисилана на Ag-подложке. Работа поставлена в связи с использованием I в обращено-фазовой жидкостной хр-фии в качестве неподвижной фазы. Показано, что алкильные цепи I имеют упорядоченную структуру типа «щетki». В присутствии подвижной фазы (ацетонитрил, метанол, вода) алкильные цепи I подвергаются незначительным конформационным изменениям. Спектры КР молекулярных ансамблей октадецилсилана изучены с использованием тонкой Ag-силикагелиевой сэндвичевой структуры в качестве подложки. Ag-поверхность модифицирована монослоем (3-меркаптопропил) триметоксисилана, использованного в качестве молекулярного адгезива, фиксирующего тонкую пленку силикагеля. Результаты показывают, что алкильные цепи октадецилсиланового слоя образуют главным образом упорядоченные конфигурации. Впервые приведены спектры КР для алкилсиланов на оксидных поверхностях и показана возможность получения из них конформационных данных для слоев алкилсилана, ковалентно связанных с поверхностью кремнезема.

- 1826. Tian Z.Q., Sigalaev S.K., Zou S.Z., Mao B.W., Funtikov A.M., Kazarinov V.E. / The observation of SERS of water in a wide potential range from the Ag-NaClO₄ systems. // Electrochim. Acta. 1994. 39, № 14. P. 2195–2196.**

Формирование спектров УПКР воды в широком интервале потенциалов для системы Ag-NaClO₄.

Получены спектры КР адсорбированной на Ag-Э воды в интервале ПТ от $-0,5$ до $-2,0$ В (относительно насыщ. к.э.) в р-ре 8 М NaClO₄. Значительные изменения частоты и интенсивности спектров УПКР при ПТ $-1,1$ В связаны с переориентацией адсорбированной воды.

- 1827. Todd E.A., Morris M.D. / Techniques for SERSp on micron dimension surfaces. // Pittsburgh Conf., Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Chicago, Febr. 27-March 4, 1994: Abstr., Chicago (III), 1994, 538p.**

Техника для спектроскопии УПКР на неоднородностях микронного размера.

С использованием микроэлектро-химической методики разработаны Ag зонды диаметром $0,75-5,0$ мкм, которые применены для получения спектров УПКР, внутр. областей диаметром до 10 мкм поликарбонатной мембраны Nuclonore. Показано, что зарегистрированные с помощью зонда спектры УПКР гистамина в условиях электрохимической ячейки, идентичны спектрам, полученным на микро Э. Проанализированы ограничения мощности лазерного луча при использовании высоко-апертурного объектива микроскопа. Чтобы избежать смещения УПКР с обычным или резонансным КР объема раствора, необходим остросфокусированный лазерный луч.

- 1828. Todd E.A., Morris M.D. / SERSp of intact biological structures at micrin resolution. // Pittsburgh Conf., Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Chicago, Febr. 27-March 4, 1994: Abstr., Chicago (III), 1994, 981 p.**

Спектроскопия УПКР неповрежденных биологических структур при микронном пространственном разрешении.

Сообщается о разработке Ag зондов для регистрации спектров УПКР, неповрежденных биологических структур. В качестве примера произведено исследование отдельных икринок рыбы-зебры. Зонд диаметром ~2мкм с помощью гидравлического манипулятора можно было вводить в различные области отдельной икринки. Предполагается использовать разработанный зонд в качестве детектора для работы в режиме on-line и для детектирования веществ в отдельных порах в процессе микро-диализа.

1829. Vickova B., Matejka P., Van Outersteyp J.W.M., Snoeck T.L., Stufkens D.J. / *SERS spectroscopy of organometallics in systems with aqueous silver colloids.* // *Inorg. Chem.*, 1994, v. 33, № 10, P. 2132–2136.

Спектроскопия УПКР света металлоорганических соединений в системах с гидрозолями Ag.

Исследованы спектры УПКР света комплексов $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}]\text{L}$ ($\text{L} = \text{бпп-2,3-бис}(2'\text{-пиридил})\text{пирозин}$, бпм = 2,2'-бипиримидин и бпи = бипиридин), введенных в виде раствора в диметилсульфоксиде (ДМСО) в гидрозоль Ag. Влияние ДМСО на образование УПКРС-активных систем объясняется хемосорбцией с комплексами. Спектры УПКРС обнаружены только в случае тетрадентатных лигандов бпп и бпм, что объясняется хемосорбцией через 2 некоординированных атома азота и отсутствием такого взаимодействия для комплекса с бидентатным бпи. Предполагается образование поверхностных биядерных гетерокомплексов $\text{Ag}_n + -\text{L}-\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}$ ($\text{L} = \text{бпп, бпм}$). Получены спектры УПКР металлорг. комплексами (МК) $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}]\text{L}$, где $\text{L} = 2,3\text{-бис}(2'\text{-пиридил})\text{пирозин}$ (I), 2,2'-бипиримидин (II), или 2,2'-бипиридин (III), в системах, полученных добавлением растворов указанных МК в диметилсульфоксиде (ДМСО) к водным коллоидным растворам Ag. Обсуждается вз-вие ДМСО с ПВ Ag и его роль в УПКР металлорг. соединений. Отмечается, что очень качественные спектры получаются в случае МК с тетрадентатными лигандами I и II, тогда как в случае МК с бидентатным лигандом III такие спектры не наблюдаются. Это различие объясняется хемосорбцией МК с лигандами I и II за счет вз-вия двух некоординированных атомов азота с ПВ Ag, которое отсутствует в случае III. Предполагается образование гетеробиядерных поверхностных комплексов типа $\text{Ag}_n + -\text{L}-\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}$, где $\text{L} = \text{I}$ или II.

1830. Vickova B., Cermakova K., Lednický F., Mojzes P. / *Metal-adsorbate films deposited on supporting surfaces: characterization of the new type of SERS-active material by SERS, surface plasmon absorption and electron microscopy.* // *EUCMOS XXII: 22nd Eur. Congr. Mol. Spectrosc.*, Essen, Sept.-16, 1994: *Book Abstr.*, Essen, 1994, 471 p.

Пленки металл-адсорбер, нанесенные на подложки: изучение нового типа УПКР-активного материала с помощью УПКР, поверхностного поглощения плазмонов и электронной микроскопии.

С помощью УПКР, поверхностного поглощения плазмонов и ПЭМ изучены обладающие УПКР спектрами пленки металл-адсорбер (Ag с 2,2'-бипиридилом и порфиринами) на стеклянных подложках. Отмечено, что кривые поглощения плазмонов сходны с кривыми для агрегированных коллоидных частиц Ag.

1831. Vo-Dinh T., Houck K., Stokes D. / *Surface enhanced Raman gene probes.* // *Anal. Chem.*, 1994, v. 66, № 20, P. 3379–3383.

УПКР и генные зонды.

Предложен новый зонд для исследования структуры ДНК, основанный на использовании спектрометрии УПКР. В нем использован спектрометр Srex модель 1403 с фотоэлектрическим детектором, работающим в режиме счета фотонов; перестраиваемый лазер и волоконно-оптическая система для транспортировки излучения. Измерения КР проводят с использованием стеклянных слайдов, на которые предварительно нанесены 2 последовательных слоя – тонкого порошка оксида алюминия и порошка Ag. Приведены результаты по использованию системы для исследования различных биологических объектов.

1832. Weaver J.F., Hoflund G.B. / *Surface characterization study of the thermal decomposition of Ag_2O .* // *Chem. Mater.* 1994. № 10. P. 1693–1699.

Изучение термических явлений при термическом разложении Ag_2O .

1833. Wehling B., Hill W., Klockow D. / *Crosslinking of organic acid and isocyanate to silver SERS-substrates by mercapto-ethanol.* // *EUCMOS XXII: 22nd Eur. Congr. Mol. Spectrosc.*, Essen, Sept. *Book Abstr.*, Essen, 1994, 322 p.

Прививка с помощью меркапто-этанола органической кислоты и изоцианата к поверхности Ag для изучения УПКР.

С целью создания поверхностных систем, пригодных для хемооптического зондирования с помощью УПКР, проведено закрепление на ПВ Ag функционализированных соединений-орг. кислоты и изоцианата-с помощью

само-организованного монослоя меркаптоэтанола (I). После АД на Пв Ag I проводили хим. реакцию модифицир. т. обр. Пв с 3-хлорбензойной кислотой и дициклогексилкарбодиимидом или фенилизоцианатом. Показано, что метод УПКР позволяет надежно идентифицировать закрепленные на Пв продукты реакций.

1834. Williams K.P.J., Pitt G.D., Smith B.J.E., Whitley A., Batchelder D.N., Hayward I.P. / Use of rapid scanning stigmatic Raman imaging spectrograph in the industrial environment. // *J. Raman Spectr.*, 1994, v. 25, № 1, P. 131–138.

Применение быстро-сканирующего стигматического изображающего спектрографа КРС в промышленности. Приведены краткое описание и схема изображающего спектрофотометра КР Renshaw и показана эффективность его применения при микроскопическом анализе различных образцов на пром. предприятиях (исследование Пв материалов, пленок, ПК, поверхностных загрязнений). Обсуждены преимущества использованного прибора.

1835. Wilson H.M.M. / Near-infrared Fourier transform SERS detection of mercaptobenzothiazole on smooth copper. // *Vibr. Spectrosc.*, 1994, v. 7, № 3, P. 287–291.

Обнаружение УПКР меркаптобензотиазола на гладкой Cu методом Фурье-спектроскопии в ближней ИК-области.

Метод Фурье-спектроскопии в ближней ИК-области ($\lambda = 1064$ нм) применен для исследования тонких Пв меркаптобензотиазола (I), адсорбированных на Пв гладких медных подложек. Дополнительное нанесение на исследуемые образцы Ag-золя позволило получать спектры УПКР. Анализ спектров указывает на то, что I адсорбируется на Cu в ионизированной тиольной форме. Выделен также спектр комплекса Ag (I).

1836. Wilson H., Smith W.E. / The use of deposited sol to detect benzotriazole at a non-SERS-active copper surface. // *J. Raman Spectr.*, 1994, v. 25, № 11, P. 899–901.

Использование осажденного золя для детектирования бензотриазола на неактивной с точки зрения УПКР поверхности Cu.

Описано УПКР, достигаемое осаждением частиц Ag из коллоидного раствора на неактивную с этой точки зрения гладкую Пв Cu, покрытую слоем бензотриазола (I) (I наносился погружением образцов Cu в его 10^{-2} мМ р-р). Осажденные частицы Ag обеспечивают получение информации о химических свойствах и ориентации молекул I на Пв меди: слабосвязанное, из которого I диффундирует к Пв частиц Ag, и прочно связанное.

1837. Xu Y., Liang L. / SERRS of R-Phycocerythrin Adsorbed by Silver Hydrosols. // *Appl. Spectr.*, 1994, v. 48, № 9, P. 1147–1149.

УПКР R-Phycocerythrin адсорбированного на гидрозоле Ag.

1838. Xu H., Schlenoff J.B. / In situ monitoring of the adsorption of water soluble polymers by the quartz crystal microbalance and SERS. // *Pittsburgh Conf., Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Chicago, Febr. 27-March 4, 1994: *Abstr.*, Chicago (III), 1994, 848 p.

Контроль in situ адсорбции водорастворимых полимеров с использованием кварцевых микровесов и спектроскопии УПКР.

Исследована кинетика АД хлорида поливинилбензил-триметиламмония (I) и СПЛ стиролсульфоната Na с тиол-метилстиролом на Пв Au методом пьезоэлектрического взвешивания. Спектры УПКР, зарегистрированы для I на Пв золя Ag; интенсивность спектров КР увеличивается в этих условиях в 10^5 . Показано, что на Пв Au образуется монослой полимерных цепей. Исследовано конформационное состояние адсорбированных макромолекул.

1839. Xu M., Dignam M.J. / Raman scattering by high-density dispersions. III. Calculation of Raman intensities for molecules physisorbed on linear chains of spherical particles. // *J. Chem. Phys.*, 1994, v. 100, № 1, P. 197–203.

КР высокоплотными дисперсиями. Ч. III. Расчет интенсивностей КР для молекул, физически адсорбированных на линейных цепях сферических частиц.

Теоретически изучено влияние длины линейной цепи сферич. частиц, плотности поверхностного покрытия (ППП), размера частиц, их разделения, а также локализации частиц в цепи на интенсивность УПКР для молекул, образующих равномерные покрытия на небольших частицах. Рассчитанные коэффициенты усиления КР для возбуждения в видимой области составляют от 30 для 2 частиц Ag до $\sim 4 \cdot 10^6$ для бесконечной цепи частиц Ag радиуса 25–50 Å, разделенных слоем СО, а также $\sim 10^5$ и $\sim 10^4$ для цепей Pt и Ge. Усиление заметно уменьшается при разделении частиц. Размер частиц и их поляризуемость влияют на зависимость интенсивности КР от PPP.

1840. Xue G., Dai Q. / SERS and IR studies of the reaction of an oxidized surface and an etched surface of copper with 2-mercaptobenzimidazole. // *Spectrosc. Lett.*, 1994, v. 27, № 3, P. 341–351.

Исследование методами УПКР и ИК-поглощения реакции окисленной поверхности и подвергнутой травлению поверхности Cu с 2-меркаптобензимидазолом.

С использованием методов спектроскопии ИК-поглощения и УПКР изучена хемисорбция 2-меркаптобензимидазола (I) на медной Пв в различных условиях. Показано, что в присутствии воздуха при комнатной температуре I может химически реагировать с очищенными кислотами Пв Cu. Реакция I с окисленной Пв наблюдается только при повышенной температуре в особых экспериментальных условиях. Образующимся продуктом реакции является 2-меркаптобензимидазолат.

1841. Xue G., Lu Y. / Various adsorption states of 2-mercaptobenzimidazole on the surfaces of gold and silver studied by SERS. // *Langmuir*, 1994, v. 10, № 3, P. 967–969.

Изучение методом УПКР различных адсорбционных состояний 2-меркаптобензимидазола на Au- и Ag-поверхностях.

1842. Xue G., Shi G. / SERS evidence for existence of a critical concentration for coil shrinking in poly(L-histidine) solutions. // *Instrum. Sci. and Technol.*, 1994, v. 22, № 2, P. 179–183.

УПКР. Доказательство существования критической концентрации для спиральной усадки в растворах поли(L-гистидина).

Изучена концентрационная зависимость УПКР поли(L-гистидина) (I), адсорбированного на Пв Ag. Найдено, что спектральное качество УПКР обратно пропорционально концентрации использованных растворов. Наилучшее спектральное усиление линий КР получено для образца, приготовленного из раствора с концентрацией 0,02 весовых %. Наблюдаемый эффект разбавления на спектры УПКР полимеров находится в согласии в разбавленном растворе I спиральной усадки. Изучено влияние концентрации раствора поли(L-гистидина) (I) в диметилформамиде, из которого формируется тонкая Пл I на Пв Ag-фольги, на интенсивность спектров КР I. Показано, что при АД полимера из разб. р-ра (0,02%) сигнал КР существенно усиливается по сравнению с полуразб. р-ром (0,12%), а при дальнейшем снижении концентрации р-ра до 0,008% интенсивность сигнала несколько снижается. Этот эффект объясняется существованием крит. конц-ии сжатия макромолек. клубка I в растворе.

1843. Zhang H.G., Liu F.Z., He T.J. Xin H.W. / A study of relationship between universality in fractal colloids aggregation and time-dependent SERS. // *Sci. in China. Ser.B.*, 1994, v. 37, № 4, P. 395–401.

Исследование взаимосвязи между универсальностями фрактальной агрегации коллоидных частиц и зависящего от времени УПКР.

Исследована временная зависимость интенсивности I УПКР молекул пиридина, адсорбирующихся на частицах AgBr, получающихся при реакции KBr и AgNO₃ и образующих агрегаты. На основе теоретического анализа КР молекулами, находящимися на Пв фрактальных агрегатов, установлена связь между I как ф-цией времени фрактальной размерностью D агрегатов. Показано, что теоретическая зависимость I от времени воспроизводится в проведенных экспериментах. По эксперим. зависимостям определены значения D для различных режимов агрегации. Получены значения D = 1,81 для диффузионно-контролируемой агрегации и D = 2,16 для агрегации, лимитируемой кинетикой.

1844. Zhong F.P., Wu G.Z. / The non-charge transfer mechanism of SERS of pyrazine and methyl viologen adsorbed on Ag and Au electrodes via 1,06 μm laser excitation—A study of bond polarizabilities as elucidated from the Raman intensities. // *J. Mol. Struct.* 1994. 324, № 3. P. 233–240.

Незарядный механизм переноса УПКР пиразина и метилвиологена, адсорбированных на Ag и Au-электродах при лазерном возбуждении 1,06 мкм. Изучение поляризуемости полос и их объяснение, исходя из интенсивности КР.

1845. Zimmermann F., Hossfelder B., Panitz J.C., Wokaun A. / SERRS study of acridine orange and its binding to DNA strands. // *J. Phys. Chem.*, 1994, v. 98, № 48, P. 12796–12804.

Исследование УПКР акридина оранжевого и его связывания с ветвями ДНК.

Исследованы спектры УПКР акридина оранжевого (I) на островковых Пл и на коллоидных частицах Ag при концентрации в растворе не ниже 10⁻⁸М. Проведено отнесение полос при сравнении эксперим. полос с частотами, вычисленными в результате анализа нормальных координат. Геометрия абсорбции на Пв Ag рассмотрена с привлечением факторов характеристич. усиления полос. С помощью полуэмпирич. квантово-хим. расчетов построены модели структуры и электронных св-в I. Получено отличное согласие с геометрическими параметрами и длинноволновым максимумом поглощения. При обсуждении зависимости интенсивности полосы от длины

волны возбуждения использованы результаты анализа изменений порядка связи при возбуждении. Качественно подобные спектры УПКР зарегистрированы при встраивании красителя в ДНК. Спектры указывают на геометрию адсорбции, при которой ось двойной спирали ориентирована параллельно Пв Ag.

1846. Барыкинский Г.М. / Спектроскопия УПКР и эволюция системы фотозоль Ag-адсорбер. // XXI съезд по спектроскопии, Звенигород, Тез. докл., 1995, 146 р.
1847. Барыкинский Г.М. / Эффект фотохемосорбции молекул на фотоколлоидных частицах Ag и его химическое подтверждение. Спектроскопия УПКР. // Препринт № 4, Ag в медицине, биологии и технике. Новосибирск, ИКИ СО РАМН, 1995, 166 р.
1848. Барыкинский Г.М. / УПКР молекулы АМР, адсорбированной на химически осажденной Ag-пленке. // Препринт № 4, Ag в медицине, биологии и технике. Новосибирск, ИКИ СО РАМН, 1995, 164 р.
1849. Барыкинский Г.М. / Спектры КР и УПКР молекул Phe, АМР, d(CCTAAACTG), L-Glutathion, адсорбированных на коллоидных частицах Ag. // Препринт № 4, Ag в медицине, биологии и технике. Новосибирск. ИКИ СО РАМН, 1995, 173 р.
1850. Ванин А.И. / УПКРС молекулами, адсорбированными на группах сферических частиц. // Ж. прикл. спектр., 1995, т. 62, № 1, Р. 44–48.
1851. Волл В.А. / Энергетическая оценка фотолитических центров в Ag_2O . // Физ. и техн. полупровод. 1995. 29, № 11. Р.2071–2077.
С использованием известных величин энергии сродства, а также энергии связей двух- и трехатомных молекул Ag проведена оценка энергии связи для наиболее вероятных моделей молек. фотолитич. центров в кристаллах окиси Ag. Результаты сравниваются со спектральным положением максимумов полос поглощения, люминесценции и фотопроводимости, которые приписываются собственным примесным центрам. Совпадение известных энергетических величин с получаемыми оценками подтверждает состав и структуру центров. На отдельных примерах показана применимость аналогичной методики для оценки энергетич. величин молекулярных центров в галогенидах Ag.
1852. Гузенко А.Ф., Горб О.А., Колесников Л.В. / Исследование микрокристаллов γ , β -AgI при изменении р Ag // Радиационно-гетерог. процессы: 6 Межд. конф., Кемерово, 29 мая–1 июня, 1995: Тез. докл. Ч. 2. 1995. 17 р.
1853. Гурин В. С., Григоренко Н. Н. / Особенности фотолиза ультрадисперсного иодида Ag. // Ж. физ. химии. 1995. 69, № 10. Р. 1863–1866.
В спектрах оптического и УФ-поглощения коллоидов и полимерных пленок, содержащих ультрадисперсные частицы AgI размером менее 5–10 нм, установлен значительный сдвиг полос поглощения в коротковолновую область, не сводящийся только лишь к известному квантоворазмерному эффекту. Обнаружена существенно пониженная эффективность фотолиза частиц AgI размером менее 4–5 нм с поглощением в области 220–250 нм, что может быть связано с изменением условий разделения зарядов в кванторазмерных частицах полупроводника.
1854. Дзюбенко Ф.А. / Проведена серия экспериментов по выявлению возможности построения контактной системы на основе AgHal, чувствительной к изменению температуры. // Радиационно-гетерог. процессы: 6 Межд. конф., Кемерово, 29 мая–1 июня, 1995: Тез. докл. Ч. 2. 1995. Р. 64–65.
1855. Ершов Б.Г., Карташев Н.И. / «Синее серебро»: трансформация кластеров и коагуляция металла. // Изв. АН. Сер. хим. 1995, № 1. Р. 35–37.
Исследованы образование и превращения «синего Ag» ($\lambda_{\text{max}} \geq 700$ нм) в процессе γ -облучения слабощелочных (рН 9,0) водных растворов AgClO_4 , содержащих изопропиловый спирт и полиакриловую кислоту. Предполагается, что «синее серебро» представляет собой линейный кластер Ag, стабилизированный на полимерной молекуле. В процессе радиационно-химического восстановления он трансформируется в новые кластеры ($\lambda_{\text{max}} = 365$ и 460 нм). При полном восстановлении ионов Ag^+ в растворе происходит коалесценция кластеров и наблюдается возникновение новой фазы-коллоидного Ag. Обсужден механизм радиационно-химических превращений.
1856. Исса А., Топорко А.В., Цветков В.В., Ягодовский В.Д. / Изучение процесса формирования частиц Cu-Ag гидрозоля. // Тез. докл. 31 науч. конф. фак. физ-мат и естеств. наук, посв. 35-летию РУДН, Москва, 15–23 мая, 1995. Ч. 3. 1995. 104 р.
1857. Кехва Т.Э. / Энергия края не прямых переходов бромида Ag в температурном интервале 4–300 К. // Радиационно-гетерог. процессы: 6 Межд. конф., Кемерово, 29 мая–1 июня, 1995: Тез. докл. Ч. 2. 1995. Р. 38–39.

1858. Кехва Т.Э., Плаченнов Б.Т., Резников В.А. / Рекристаллизация в AgI как результат локализации фотовозбуждения. // Радиационные гетерогенные процессы: 6 Межд. конф., Кемерово, 29 мая–1 июня, 1995: Тез. докл. Ч. 2. 1995. Р. 40–41.
1859. Кехва Т.Э., Резников В.А. / Непрямые переходы и собственные дефекты в галогенидах Ag. // Радиационные гетерогенные процессы: 6 Межд. конф., Кемерово, 29 мая–1 июня, 1995: Тез. докл. Ч. 2. 1995. Р. 44–45.
1860. Кехва Т.Э., Резников В.А. / Особенности фотолиза в микрокристаллах состава Ag-Cu-I. // Радиационные гетерогенные процессы: 6 Межд. конф., Кемерово, 29 мая–1 июня, 1995: Тез. докл. Ч. 2. 1995. Р. 46–47.
Изучены изменения структуры и свойства смешанных Ag-Cu фотолитических центров (ФЦ) в эпитаксиальных монокристаллах, где происходят первичные акты фотолиза, в зависимости от относительной концентрации Cu и Ag. Установлено, что в зависимости от концентрации Cu структура Ag-Cu ФЦ может меняться от $Ag_3Cu_3^{+}I_2^{-}$ до Ag_6Cu^{3+} .
1861. Кляев В.Г., Кустов А.И. / Кинетика фото-стимулированной миграции адсорбированных атомов в кристаллах со смешанным типом связи. // Радиационные гетерогенные процессы: 6 Межд. конф. Кемерово, 29 мая–1 июня, 1995: Тез. докл. Ч. 2. 1995. Р. 48–49.
1862. Кляев В.Г., Латышев А.Н. / Влияние фотолиза на антистоксову люминесценцию сенсibilизированной бромидосеребряной фотоэмульсии. // Радиационные гетерогенные процессы: 6 Межд. конф. Кемерово, 29 мая–1 июня, 1995: Тез. докл. Ч. 2. 1995. Р. 50–51.
1863. Кляев В.Г., Латышев А.Н., Малая Л.Я., Леонова Л.Ю. / Общие закономерности фотофизических процессов в галогенидах Ag и сульфидах цинка и кадмия. // Радиационные гетерогенные процессы: 6 Межд. конф., Кемерово, 29 мая–1 июня, 1995: Тез. докл. Ч. 2. 1995. Р. 52–53.
1864. Кляев В.Г., Малая Л.Я. / Фотообразование и устойчивость Ag-центров при температуре от 77 до 300 К в хлориде Ag. // Радиационные гетерогенные процессы: 6 Межд. конф., Кемерово, 29 мая–1 июня, 1995: Тез. докл. Ч. 2. 1995. Р. 54–55.
Изучено влияние предварительного облучения AgCl при 300 К на интенсивность процесса поверхностной фото-стимулированной диффузии анионов Ag при 77 К, а также устойчивость частиц по отношению к воздействию излучения с энергией квантов < 2 эВ.
1865. Кляев В.Г. Малая Л.Я. / Эффективное сечение и его роль при обнаружении малых концентраций продуктов фотолиза. // Радиационные гетерогенные процессы: 6 Межд. конф., Кемерово, 29 мая–1 июня, 1995: Тез. докл. Ч. 2. 1995. Р. 56–57.
В высокочувствительной фотоэмульсии при экспонировании в области характеристической кривой образуется небольшое количество фотолитических центров, имеющих сечение захвата незначительно превосходящее сечение захвата исходных центров. В хлориде Ag, в отличие от бромида, наблюдается линейное возрастание сечения захвата и пропорционального ему размера центров скрытого изображения в пределах всего участка характеристической кривой.
1866. Колесников Л.В., Михайлова И.В., Завиденцова Н.С., Сергеева И.А., Новикова Л.А. / Влияние размеров и условий созревания микрокристаллов AgBr(111) на формирование чувствительности // Радиационные гетерогенные процессы: 6 Межд. конф., Кемерово, 29 мая–1 июня, 1995: Тез. докл. Ч. 2. 1995. Р. 62–63.
1867. Кострицкий С.М., Мышкин А.С. / Исследование образования и роста фотолитических частиц Ag методом КРС. // Радиационные гетерогенные процессы: 6 Межд. конф., Кемерово, 29 мая–1 июня, 1995: Тез. докл. Ч. 2. 1995. 66 р.
1868. Куракин С.И., Пугачев В.М., Швайко В.Н. / Электронографический анализ структуры твердой фазы, образующейся на поверхности монокристаллов азида Ag при фотооблучении. // Радиационные гетерогенные процессы: 6 Межд. конф., Кемерово, 29 мая–1 июня, 1995: Тез. докл. Ч. 1. 1995. Р. 188–189.
1869. Римлянд Е.Ю., Плаченнов Б.Т. / Фотолиз хлоридных комплексов меди. // Радиационные гетерогенные процессы: 6 Межд. конф., Кемерово, 29 мая–1 июня, 1995: Тез. докл. Ч. 2. 1995. 98 р.
Фото-инициированное разложение хлоридных комплексов меди в матрице поливинилового спирта исследовать методом импульсной спектроскопии при лазерном возбуждении в полосе 347 нм и температуре 293 К.
1870. Суrowой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н., Сирик С.М. / Кинетика фотолиза азида Ag. // Радиационные гетерогенные процессы: 6 Межд. конф., Кемерово, 29 мая–1 июня, 1995: Тез. докл. 1995. Р. 39–40.
Изучены влияние условий синтеза, спектрального состава и интенсивности падающего света, различных предварительных темновых и световых обработок на кинетику фотолиза азида Ag.

1871. Усанов Ю.Б., Колесова Т.Б., Гулькова И.М., Шарова Л.В. / Термопроявляемый фотоматериал: исследование стадии галогенирования стеарата Ag в водной среде // Радиационные процессы: 6 Межд. конф., Кемерово, 29 мая–1 июня, 1995: Тез. докл. 1995. 212 p.

1872. Akbarian F., Dunn B.S., Zink J.I. / SERS using photodeposited gold particles in porous sol-gel silicates. // J. Phys. Chem., 1995, v. 99, № 12, P. 3892–3894.

Спектроскопия УПКР света в матрицах из пористого силиката, полученных методом золь-гель перехода и содержащих частицы Au, образованные реакцией фотовосстановления.

Описан синтез оптически прозрачного монолитного пористого вещества на основе силиката, получаемого методом золь-гель-перехода и содержащего колл. частицы Au контролируемого размера, получаемые методом фотохимического восстановления. Показано, что в спектрах КР света такого вещества, помещенного в раствор 0,1 М пиридина в этаноле, появляется полоса, обусловленная взаимодействием пиридина с Au. Измеренная в этой полосе степень деполяризации света свидетельствует о значительном эффекте усиления КР света пиридином на Пв Au. Получены спектры УПКР молекул пиразина, адсорбированных на Пв золь-гель силикатов, насыщенных частицами Au. Обсужден механизм усиления КР поверхностью пористого адсорбента. Рассмотрено влияние размера частиц металла в матрице на параметры зарегистрированных полос КР адсорбента.

1873. Andrew J.J., Newby B.P., Adams C.J. / In situ analysis of thin layer chromatography fractions—a new, simple method for SERS. // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. presents PITTCON'95, New Orleans, La, March 5–10, 1995: Book Abstr., New Orleans (La), 1995, 384 p.

Использование спектроскопии УПКР для анализа in situ фракций в тонкослойной хроматографии.

Для использования спектроскопии УПКР в ТСХ предлагается наносить на стандартные пластинки с SiO₂ контролируемое количество Ag методом вакуумного испарения, что имеет преимущество перед ранее использованным способом распыления раствора колл. Ag. Показано, что ПРО м.б. понижен в 50 раз и достигнут 0,03 мкг/мм². Проанализированы возможные трудности применения УПКР для идентификации пятен и анализа ТСХ.

1874. Aubard J., Bagnasco E., Pantigny Y., Rausse M.F., Levi G. / An ion-exchange reaction as measured by surface-enhanced Raman spectroscopy on silver colloids. // J. Phys. Chem., 1995, v. 99, № 18, P. 7075–7081.

Изучение реакций ионного обмена методом спектроскопии УПКР в коллоидных растворах Ag.

Получены спектры УПКР молекулами бензойной кислоты (БК), адсорбированными на коллоидных частицах (Чс) Ag из водных растворов, содержащими различные соли натрия. Обнаружено, что при увеличении концентрации этих солей происходит уменьшение интенсивности полос в спектре УПКР, зависящее от химической природы соли. Это объясняется реакциями ИО, происходящими на внешней плоскости Гельмгольца (ПГ) двойного электрического слоя колл. Чс. Предложена модель механизма такой реакции, которая удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами, полученными для всех солей кроме галогенидов, и позволяет в случае Ag определить такие основные параметры УПКР, как плотность активных центров и коэффициент усиления. Неадекватность этой модели в случае галогенид-ионов объясняется их специфич. АД на внутренней ПГ. Все исследуемые ионы представлены в виде ряда, соответствующего изменению их р-ционной способности с Пв Ag.

1875. Baltog I., Primeau N., Reinrisch R., Coutaz J.L. / SERS on silver grating: Optimized antennalike gain of the Stokes signal of 10⁴. Appl. Phys. Lett. 1995. 66. № 10. P. 1187–1189.

УПКР Ag-решеток: оптимизированное антенно-подобное усиление стоксова излучения до 10⁴.

Исследовано УПКР молекулами фталоцианина меди, адсорбированными на поверхности Ag-решетки в варьируемой глубиной штрихов. Обнаружено увеличение интенсивности полос КР в 10⁴ раз по сравнению со спектрами этих молекул, адсорбированными на плоской однородной поверхности Ag. Развита модель антенно-подобного усиления излучения КР в системе с решеточным адсорбентом.

1876. Bazzouli E.A., Levi G., Aeiach S., Aubard J., Marsault J.P., Lacaze P.C. / SERS spectra of polythiophene in doped and undoped states. // J. Phys. Chem., 1995, v. 99, № 17, P. 6628–6634.

Спектры УПКР легированного и нелегированного политиофена.

Изучены спектры КР ($\lambda = 514,5$ нм) тонких Пл политиофена (I), полученных из растворов в электрохимической ячейке на электродах их Ag и Pt. Наблюдали усиление линий КР при адсорбции на Пв Ag. Анализ спектров указывает на то, что окисленная форма I связана с Ag. Отмечено, что на Pt линии, обусловленные структурными дефектами I, сильнее в спектрах окисленной формы, чем в спектрах восстановленных образцов.

1877. Bercegol H., Boerio F.J. / Use of self-assembled monolayer of alkyl mercaptans to investigate the chemisorption and photochemistry of p-nitrobenzoic acid on silver island. // *J. Phys. Chem.*, 1995, v. 99, № 21, P. 8763–8767.
Использование само-организованных монослоев алкил-меркаптанов для изучения хемосорбции и фотохимии п-нитробензойной кислоты на островковой пленке Ag.
Методом спектроскопии УПКР изучена АД нитробензойной кислоты (I) на островковой Пл Ag, на которой предварительно был сформирован само-организованных монослой (САМ) из алкил-меркаптана (II). Показано, что САМ из гексадецил-меркаптана препятствует как АД I на Пв Ag, так и фотоиндуцированному восстановлению I. Замена концевой метильной группы II на гидрофильную группу (COOH) приводит к увеличению АД I и ускорению фотохимической реакции. Получены спектры УПКР п-нитробензойной кислоты (I), адсорбированной на пленках островного Ag, предварительно покрытых само-собранными монослоями алкил-меркаптанов (II). Нанесение пленки II препятствовало хемисорбции I и обнаружило существование и локализацию двух типов центров адсорбции. Оно препятствовало также процессу фотоиндуцированного восстановления I.
1878. Bradley M., Krach J., Efrima S. / Local environment of molecules adsorbed on colloids: A high-pressure-surface enhanced Raman study. // *J. Phys. Chem.*, 1995, v. 99, № 1, P. 292–300.
Локальное окружение молекул, адсорбированных на коллоидах: изучение методом УПКР при высоком давлении.
При давлении около 4 кбар изучены спектры УПКР молекул пара-метоксибензойной кислоты, адсорбированных на поверхности в таких системах. Установлен коротковолновый сдвиг полос КР адсорбера с ростом давления.
1879. Cabalin L., Laserna J. / Fast spatially resolved SERSp on a silver coated filter paper using charge-coupled device detection. // *Anal. chim. acta.*, 1995, v. 310, № 2, P. 337–345.
Применение приборов на принципе объединения зарядов для быстрого детектирования с пространственным разрешением в спектрометрии УПКР фильтровальной бумаги, покрытой Ag.
Описаны характеристики спектрометра УПКР и регистрации спектра с помощью панорамного детектора на принципе объединения зарядов. Такой метод обеспечивает возможность быстрого получения спектра КР с пространственным разрешением. Эффективность метода продемонстрирована на примере исследования бинарных смесей после их разделения методом бумажной хр-графии с использованием фильтровальной бумаги с ПК из Ag. Такой метод позволяет детектировать аминокридин на уровне 3 пг.
1880. Camafeita L. E., Sánchez-Cortés S., García-Ramos J. V. / SERS of cytosine and its methylated derivatives on gold sols. // *J. Raman Spectrosc.* 1995. 26, № 2. P. 149–154.
УПКР цитозина и его метилированных производных на золях Au.
Исследованы спектры УПКР цитозина, 1-метилцитозина, 5-метилцитозина и 1,5-диметилцитозина на Au-коллоиде. Проведено предварительное отнесение полос КР. Проанализирована ориентация молекул на металлич. ПВ. Из сравнительного изучения спектров КР на коллоидах Ag и Au сделан вывод, что электродинамическое поведение молекул определяется присутствием метильных заместителей и природой адсорбирующего металла.
1881. Carter E.A., Fredericks P. M. / FT-Raman spectroscopy of silvered wool fibres: A SERS effect? // 10th Int. Conf. Fourier Transform Spectrosc., Budapest, Aug. 27–Sept. 1, 1995: Book Abstr. and Program, Budapest, 1995, B 7. 3.
Фурье-спектроскопия КР по Ag-покрытым шерстяным волокнам: УПКР.
Показано, что покрытие Ag-поверхности шерстяных волокон приводит к значительным и воспроизводимым изменениям в их спектре КР. Изменения объяснены эффектом УПКР, которое накладывается на спектр КР внутренней части волокна.
1882. Chadha S., Walt D.R., Milanovich F.P. / SERS active self assembled monolayers as potential chemical sensors. // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., presents PITCON'95, New Orleans, La, March 5–10, 1995: Book Abstr., New Orleans (La), 1995, 1137 p.
Самоорганизующиеся монослои как потенциальные химические сенсоры для использования в спектроскопии УПКР.
Для повышения специфичности спектроскопии УПКР использовано нанесение самоорганизующихся монослоев модифицир. тиолов на Пв микрочастиц Al_2O_3 с Au ПК. Полученные таким способом подложки м. б. помещены на световод для создания дистанц. оптических сенсоров, пригодных для определения различных соединений.
1883. Chen S.H., Ren X.M. / SERS studies of methylviologen on silver sol and the effect of halide ions. // *Spectrochim. acta. A.*, 1995, v. 51, № 4, P. 717–725.

Исследование методом УПКР метилвиологена на Ag-золе и влияние ионов галогенов.

Показано, что спектры УПКР метилвиологена (I) на золях Ag отличаются от аналогичных спектров I на Пв Ag-электрода. Предполагается, что это связано с образованием радикалов I при восстановлении I на коллоидных частицах Ag. Изучено влияние ионов галогенидов (II) на интенсивность УПКР I. Найдено, что интенсивность сигнала УПКР в системах с II уменьшается из-за вытеснения молекул I из активных кластеров. Изучены спектры КР ($\lambda = 488,0$ нм) метилвиологена (I), адсорбированного из раствора на Пв частиц Ag-золя. Произведено отнесение линий в спектрах к колебаниям различного типа. Показано, что при адсорбции происходит восстановление I. Введение в раствор галогенид-ионов приводит к уменьшению интенсивностей линий КР, что обусловлено разрушением активных кластеров Ag на Пв колл. частиц. По эффективности уменьшения интенсивности линий КР ионы можно расположить в ряд $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$.

1884. Cho S.H., Han H.S., Jang D.J., Kim K., Kim M.S. / Raman spectroscopic study of 1,4-benzenedithiol adsorbed on silver. // J. Phys. Chem., 1995, v. 99, № 26, P. 10594–10599.

Изучение 1,4-бензолдитиола, адсорбированного на Ag методом СКР.

Получены спектры УПКР 1,4-бензолдитиола HSC_6H_4SH (I) в растворе водного золя Ag. Проведено отнесение полос колебаний I и его дианиона (II), которые сопоставлены с данными по спектрам 1,4-дихлорбензола. Молекула I адсорбируется на Пв Ag за счет образования связей Ag-S после депротонирования и располагается параллельно Пв. Хотя некоторые полосы в спектре при адсорбции уширяются, их положение на позволяет обнаружить возникновение π -связей между бензольным кольцом и атомом Ag. Обсуждены правила отбора в спектрах УПКР. Отмечено, что основанные на симметрии электромагнитные правила отбора не работают в условиях УПКР.

Получены спектры УПКР 1,4-бензолдитиола (I) в водных гелях Ag. Показано, что молекулы I хемисорбируются на Пв Ag через связи Ag-S после депротонирования с плоской ориентацией относительно Пв.

1885. Chou Young-Seok, Kim Jong-Jean. / Effect of ethanol on SERS spectra of water in a 0,5M KCl water silver electrode system. // J. Raman Spectrosc. 1995. 26, № 5. P. 387–390.

Влияние этанола на спектры УПКР воды в системе 0,5 М KCl-вода-Ag-электрод.

Изучено влияние этанола на спектр УПКР воды в системе 0,5 М KCl-вода-Ag-электрод в зависимости от времени в течение цикла окисления–восстановления. Отмечено, что основными причинами изменений являются разрыв водородных связей и появление на Пв атомов Ag^0-Cl^- .

1886. Chumanov G., Sokolov K., Gregory B.W., Cotton T.H. / Colloidal metal films as a substrate for surface-enhanced spectroscopy. // J. Phys. Chem., 1995, v. 99, № 23, P. 9466–9471.

Пленки коллоидных металлических частиц как подложки для спектроскопии УПКР.

Описан способ получения пленок (ПЛ) колл. частиц (Чс) Ag и Au на Пв пластинок стекла и кварца, модифицированных (3-меркаптопропил) триметоксисилоном. Показано, что связь серы с металлом обеспечивает образование прочных ПЛ металлов на таких подложках, имеющих оптические свойства, характерные для колл. растворов указанных металлов. Представлены спектры поглощения исследуемых ПЛ в различных орг. растворителях, а также спектры УПКР света и флуоресценции (Фл) различных орг. молекул, адсорбированных на Пв указанных ПЛ, что свидетельствует о возможности практического использования таких пленок в спектроскопии УПКР света и Фл.

1887. Cinta S., Ilescu T., Vlassa M., Venter M., Marian I., Belsenau I. / Raman, IR and SERS studies of 2,4-diamino-6-phenyl-1,3,5-triazine. // Stud. Univ. Babes-Bolyai. Phys. 1995. 40. № 1. P. 3–10.

Исследования 2,4-диамино-6-фенил-1,3,5-триазина методом ИК-, КР-, УПКР-спектроскопии.

Preliminary studies on 2,4-Diamino-6-Phenyl-1, 3, 5-Triazine (DAFT) were made, using Raman, IR and SERS spectroscopy. One protonated form of DAFT molecule was putted in evidence from the two forms theoretically expected. The orientation of DAFT molecule and the DAFT-ion adsorbed on silver surface was established by comparison of Raman and SERS spectra.

1888. Corio Paola, Rubim Joel C. / SERS study of the adsorption and reduction of $[M(bpy)_3]^{2+}$ complex ($M = Co, Ni$) on a silver electrode. // J. Phys. Chem. 1995. 99. № 35. P. 13217–13223.

Исследование методом спектроскопии УПКР адсорбции и восстановления комплексов $[M(bpy)_3]^{2+}$ ($M = Co, Ni$) на Ag-электроде.

Методом спектроскопии УПКР изучено электрохимическое поведение комплексов $M(bpy)_3]^{2+}$, где $M = Co, Ni$ и $bpy = 2,2'$ -дипиридин, адсорбированных на Ag-электродах. Показано, что УПКР дает возможность следить за 1-ым окислительно-восстановительным процессом $Co(II) \setminus Co(III)$, наблюдаемым около 0,2 В. В то же время окислительно-восстановительный процесс $Ni(III) \setminus Ni(II)$ не может быть зарегистрирован с помощью указанного метода.

1889. Crane L.G., Wang D.X., Sears L.M., Heyns B., Carron K. / SERS surfaces modified with a 4-(2-pyridilazo)resorcinol disulfide derivative: Detection of copper, lead, and cadmium. // *Anal. Chem.*, 1995, v. 67, № 2, P. 360–364.
УПКР на поверхности, модифицированной дисульфидным производным (2-пиридилазо) резорцином. Открытие Cu, Pb и Cd.

Показана эффективность использования спектроскопии УПКР на Пв Ag, модифицир. дисульфидным пр-ным 4-(2-пиридилазо) резорцина. АД тяжелых металлов на такой Пв соответствует изотерме Фрумкина. ПРО для Pb(2+), Cd(2+) и Cu(2+) составляет 522; 50,3 и 1,49 млрд⁻¹ соответственно.

1890. Dai O., Xue C. / SERS studies of the ring opening reaction of an epoxy compound on the top of chemisorbed cystamine. // *Spectrosc. Lett.*, 1995, v. 28, № 5, P. 735–746.

Изучение методом УПКР реакции открытия кольца эпокси-соединения, хемо-сорбированного цистамина. Экспериментально показано, что обработанная 3,5 М HNO₃ Ag-фольга может служить хорошей подложкой для регистрации спектров УПКР. В качестве примера зарегистрированы спектры КР адсорбированных на Пв таких подложек 4,4'-дипиридина и цистамина, а также оксида стирола (I), адсорбированного на ПЛ Ag, предварительно обработанной цистамином. В последнем случае наблюдали реакцию раскрытия эпоксидного кольца I.

1891. Dick L.A., Hoffman B.M., Van Duyne R.P. / Biological surface-enhanced Raman spectroscopy: Development and characterization of a biocompatible surface. // 210th ACS (Amer/Chem. Soc.) Div. Phys. Chem. Nat. Meet., Chicago, Ill., Aug. 20–24, 1995. Abstr. Washington (D.C.), 1995. 181 p.

Спектроскопия УПКР в биологии. Развитие и характеристика биосовместимой поверхности.

Развит метод получения металлических ПЛ на нано сферной ПВ при осаждении из паровой фазы. Эти ПВ модифицированы самоорганизующимися монослоями тиолов с карбоксильными группами на концах. Исследован спектр УПКР цитохрома с, который сопоставлен со спектрами КР в растворе. Показано, что молекула на ПВ подобна существующей в растворе. При возбуждении КР красным лазерным излучением обнаружены новые колебательные полосы в цитохроме с. Возможность вариации концевых групп и воспроизводимость ПВ позволяют использовать метод для изучения биологических и других поверхностно-чувствительных молекул.

1892. Dines T.J., Wu H. / SERRS studies of the Pb 52 + 0 complex of (2-pyridylazo)-2-naphthol adsorbed on Ag sol. // *Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, v. 91, № 3, P. 463–468.

Исследование методом УПКР комплекса Pb 52 + 0 с (2-пиридилазо)-2-нафтолом, адсорбированного на Ag-золе.

Исследованы спектры РКР и УПКР комплекса Pb²⁺ с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (L)–PbL₂. Проведено отнесение линий и обсуждена природа адсорбированных частиц. Получено очевидное доказательство хемосорбции PbL₂ на Ag, что приводит к существенному изменению спектра КР. Из зависимости интенсивностей линий КР и УПКР следует, что существует как хим., так и электростатические вклады в усиление спектра КР. Исследованы зависимости спектра КР от концентрации PbL₂ и адсорбированного Cl⁻. Существует линейная связь между концентрацией адсорбера и интенсивностью УПКР, что позволяет количеств. определение концентрации PbL₂ вплоть до 10⁻⁹.

1893. Dluhy R.A., Stephens S.M., Widayati S., Williams A.D. / Vibrational spectroscopy of biophysical monolayers. Applications of IR and Raman spectroscopy to biomembrane model systems at interfaces. // *Spectrochim. acta. A*, 1995, v. 51, № 8, P. 1413–1447.

Колебательная спектроскопия биофизических монослоев. Применение ИК- и КР- спектроскопий для изучения моделей биомембран на межфазных границах.

Обзор. Обсуждаются возможности методов колебательной спектроскопии для анализа структуры и свойств монослоев на Пв воды и ПЛ Ленгмюра-Блоджетт из моделей биологич. мембран - фосфолипидов и белков. Рассмотрены методы ИК-спектроскопии НВПО, внешнего отражения (отражательно-абсорбц. ИК-фурье-спектроскопия), спектроскопии КР и УПКР. Для каждого метода приведены теоретические основы и дано описание используемого инструментария. Продемонстрированы наиболее характерные результаты, полученные указанными методами для ультратонких ПЛ и организ. Пв.

1894. Dong J., Sheng Z., Xue G. / Fourier transform SERS study of ferricyanide on silver. // *Spectrosc. Lett.*, 1995, v. 28, № 2, P. 139–151.

Изучение феррицианида на Ag-поверхности методом УПКР с Фурье-преобразованием.

Измерен спектр УПКР с фурье-преобразованием феррицианида калия на загрубленной с помощью HNO₃ Пв металлич. Ag. Этот спектр сильно искажен по сравнению с наблюдаемым при рассеянии из объемной фазы.

Наблюдаемые частоты интерпретированы в рамках частот колебаний феррицианида и возмущения, вызванного образованием мостиковой связи $C \equiv N$ с Пв. Эти результаты дают четкое доказательство существования относительно сильного поверхностного в-в-ия, которое следует учитывать в электродных кинетических исследованиях.

1895. Dong J., Sheng Z., Xue G. / Near-IR excited SERS from adsorbed layer on nickel by doping with silver. // *Spectrochim. acta. A*, 1995, v. 51, № 6, P. 1031–1041.

УПКР при возбуждении в ближней ИК-области адсорбированного слоя на Ni при добавках Ag.

Описан новый метод получения спектров УПКР для адсорбированных на Пв никеля соединений при добавках частиц Ag в слое хемисорбции. В качестве примера использовались адсорберы типа иона Cl^- , дисульфида дифенила, дипиридина, меркаптобензтиазола. Возбуждение КР осуществлялось излучением ИАГ-Nd-лазера $\lambda = 1,064$ мкм. Для сравнения получены спектры УПКР этих же адсорберов на обработанной HNO_3 подложке Ag.

1896. Ellahi S., Hester R. / Waveguide SERRSp of $Ru(bpy)_3^{2+}$. // *Anal. Chem.*, 1995, v. 67, № 1, P. 108–113.

УПКР соединений типа $Ru(bpy)_3^{2+}$.

Описано применение УПКР для исследования соединения типа $Ru(bpy)_3^{2+}$. Метод основан на применении техники оптич. световода для обеспечения усиления КР за счет комбинации оптического поля при высокой эффективности с большим объемом участвующей в процессе измерения пробы. Сфокусированное лазерное излучение направляют под контролируемым углом в тонкий слой оптического световода из поливинилового спирта. На этот слой наносят золь из частичек Ag и далее исследуемую пробу. Полученный таким образом сэндвич используют в анализе. Предложенный вариант обеспечивает усиление величин КР до 10^4 раз. Показано возможность использования метода для определения $Ru(bpy)_3^{2+}$ с ППО 40 пг.

1897. Fang Y., Bai C., Wei Y., Tang Y. / Scanning tunneling microscopy investigations of colloidal silver/ Surface structure and aggregation behavior induced by chlorion. // *Jap. J. Appl. Phys. Pt 1.*–1995.–34, № 8A. P. 4171–4175.

Исследование методом сканирующей туннельной микроскопии коллоидного Ag: структура поверхности и агрегационные свойства, обусловленные ионами хлора.

Коллоидные частицы Ag были получены восстановлением $AgNO_3$ добавками $NaBH_4$. С помощью, сканирующей туннельной и просвечивающей электронной микроскопии, исследованы форма частиц и структура их поверхности. Размер частиц лежит в интервале 5–15 нм, что согласуется с оптическими характеристиками дисперсии. Поверхность частиц не является гладкой: на ней различимы отдельные атомы. Добавки NaCl в раствор вызывают коагуляцию частиц. Агрегаты частиц, как показывают данные электронной микроскопии, имеют стержнеобразную форму, что также проявляется в оптических свойствах дисперсии. Введение NaCl приводит также к существенному огрублению поверхности частиц.

1898. Fu Hong-xiang, Lu Gong-xuan, Li Xing-yong, Li Shu-ben. / Фотокаталитическое восстановление ионов тяжелых металлов. // *Ganguang kexue yu guanghuaxue = Potogr. Sci. and Potochem.* 1995. 13, № 4. P. 325–333.

1899. Fu S.Y., Guo Y.F., Wang M.J., Zhang P.X. / Study of homogeneous adsorption kinetics of crystal violet. // *Acta phys. sin. Overseas Ed.*, 1995, v. 4, № 10, P. 721–726.

Изучение кинетики однородной адсорбции кристаллического фиолетового.

Метод УПКР использован для изучения кинетики однородной адсорбции кристаллического фиолетового на Пв Ag-зеркала и различного типа золей Ag. Показано, что топография Пв влияет только на константу скорости адсорбции, но не изменяет параметр гетерогенности. Установлена энергия адсорбции и конц-ия центров адсорбции.

1900. Futamata M. / Surface-plasmon-polariton-enhanced Raman scattering from self-assembled monolayers of p-nitrothiophenol and p-aminothiophenol on silver. // *J. Phys. Chem.*, 1995, v. 99, № 31, P. 11901–11908.

Плазмон-поляритонное УПКР самоассоциированных монослоев p-нитротииофенола и p-аминотиофенола на Ag.

Изучены спектры КР ($\lambda = 514,5$ нм) p-нитротииофенола (I) и p-аминотиофенола (II), адсорбированных из растворов на напыленных на стекло тонких ПЛ Ag. При возбуждении спектров применяли метод НВПО с использованием призмы Вейерштрасса из сапфира или стекла LaSF35. Наблюдали усиление линий I и II в ~ 170 раз. Анализ спектров указывает на хемосорбцию I и II. Экспериментально продемонстрирована перспективность использования метода НВПО для исследования адсорбции в электрохимической ячейке.

Изучены возможности улучшения уровня чувствительности классич. спектроскопии УПКР при адсорбции на Пв Ag путем усовершенствования методов спектроскопии поверхностных плазмонов-поляритонов в конфигурации Отто с зазором H_3AsO_4 внутреннего отражения. Экспериментальные исследования проведены на примере самособранных на Пв Ag монослоев и p-нитрофенола и p-аминотиофенола.

1901. Griffith W.P., Koh T.Y. / *Vibrational spectra of 1,2-benzenedithiol, 2-aminothiophenol and 2-aminophenol and their SER spectra.* // *Spectrochim. acta. A*, 1995, v. 51, № 2, P. 253–267.

Колебательные спектры 1,2-бензолдитиола, 2-аминотиофенола и 2-аминофенола и их спектры УПКР.

Исследованы ИК-спектры поглощения, спектры КР 1,2-бензолдитиола (I), 2-аминотиофенола (II) и 2-аминофенола (III) и их дейтеропроизводных, а также спектры УПКР I–III в коллоидных растворах Ag и Au. Предложена интерпретация колебательных спектров I–III в предположении приближенной симметрии (для остова из тяжелых атомов) C_{2v} (для I) и C_s для II и III, идентифицированы частоты фундаментальных колебаний.

1902. Haresh R., Philip D., Aruldas G. / *Infrared, Raman, and SERS spectra of betaine arsenate.* // *Spectrosc. Lett.*, 1995, v. 28, № 1, P. 11–28.

Спектры ИК-поглощения, КР и УПКР арсената бетаина.

Исследованы и проанализированы ИК-спектры поглощения и КР бетаина арсената $Me_2NCH_2COOH \cdot H_3AsO_4$ (I). Установлено, что протонирование бетаина осуществляется за счет захвата протона от H_3AsO_4 . Группы H_2AsO_4 и H_3AsO_4 совместно присутствуют в кристалле. Спектр УПКР записан в коллоидном растворе Ag. Молекулы I имеют симметрию C_{3v} и адсорбируются на двух типах центров адсорбции. Получены спектры ИК-поглощения и КР арсената бетаина (I) в твердом состоянии. Показано, что при отрыве протона от H_3AsO_4 осуществляется протонирование бетаина. В дальнейшем в кристаллической фазе сосуществуют группы H_2AsO_4 и H_3AsO_4 . Зарегистрированы спектры УПКР I в коллоидных растворах. Установлено, что хемисорбированный I имеет симметрию C_{3v} . Молекулы I имеют 2 места адсорбции.

1903. Haslett T.I., Fedrigo S., Moskovits M. / *SERS of mass-selected carbon clusters deposited on silver surfaces.* // *J. Chem. Phys.*, 1995, v. 103, № 18, P. 7815–7819.

Спектроскопия УПКР углеродных кластеров с избранными массами, осажденных на Ag-поверхностях.

Описана методика осаждения кластера катионов C, C_2 , C_4 и Si, Si_2 , Si_3 на Ag-пленках и получения их спектров УПКР в области 500–2000 cm^{-1} . Предложено отнесение частот к различным валентным колебаниям. Полоса при 760 cm^{-1} отнесена к связи Ag-C кластеров C^+ и C_2^+ , а полоса при 2010 cm^{-1} принадлежит кластерам более сложным, чем C_3 . Отмечается малая интенсивность УПКР.

Получены спектры УПКР (500–2200 cm^{-1}) кластеров C, C_2 и C_4 , локализованных при температуре 27 K на Ag-подложках, при возбуждении лазерной линией 524,5 нм. Обсуждена зависимость параметров полос КР от концентрации адсорбированных кластеров. Установлено пренебрежимо малое содержание аморфного и графитоподобного углерода в составе адсорбера даже при монослойной структуре.

1904. Hill W., Wehling B., Gibbs Ch.G., Gutsche C.D., Klockow D. / *Detection of aromatics in aqueous solution by SERS by substrates chemically modified with p-tret-butylcalix [4] arenetetrathiol.* // *Anal. Chem.*, 1995, v. 67, № 18, P. 3187–3192.

Определение ароматических соединений в водных растворах методом УПКР света на поверхности субстрата, химически модифицированного р-трет-бутилкаликс [4] арентетратиолом.

Изучен обратимый процесс комплексообразования ароматических соединений (АРС) в водных растворах на Пв Ag, модифицир. п-трет-бутилкаликс[4]арентетратиолом (I), методом спектроскопии УПКР. Для C_6H_6 , хлорбензола и 1,2-дихлорбензола. ПРО составили 100, 50 и 5 мкмоль/л соотв. Полосы КР связанного с Пв I выбраны в качестве внутр. стандарта для определения конц-ий АРС на Пв. Предложенная техника позволяет определить содержания АРС при их концентрациях, различающихся на 2 порядка, а также идентифицировать пр-ные C_6H_6 по сдвигам полос КР. Энтальпия АД хлорбензола, определенная по ее зависимости от т-ры, составила –6,7 кДж/моль.

1905. Horvath E., Mink J., Kristof J. / *SERS as a technique for drug analysis.* // *10th Int. Conf. Fourier Transform Spectrosc.*, Budapest, Aug. 27-Sept. 1, 1995: Book Abstr. and Program, Budapest, 1995, B 7. 6.

Применение техники УПКР в анализе лекарственных веществ.

Показана возможность применения фурье-спектроскопии КР для определения лекарственных в-в непосредственно на пластинках для тонкослойной хроматографии. Найдено, что предварит. покрытие Пв пластинки тонким слоем Ag увеличивает в ряде случаев чувствительность метода за счет эффекта УПКР. В случае героина, кодеина и какаина чувствительность составляет лучше, чем 0,2 мг/мм².

1906. Hu J., Sheng R.S., Xu Z.S., Zeng Y. / *SERS of lysozyme.* // *Spectrochim. acta. A.*, 1995, v. 51, № 6, P. 1087–1096.

Спектроскопия УПКР лизоцима.

Получены спектры УПКР лизоцима на коллоидных частицах Ag. Амидные полосы I, II, III лизоцима зарегистрированы соответственно при 1646, 1526 и 1280 cm^{-1} . Малоинтенсивная полоса колебаний связи S–S наблюдалась

при 516 см^{-1} . Установлены центры молекулы лизоцима, через которые осуществляется адсорбция этой молекулы на коллоидных частицах Ag. Исследованы УПКР яичного лизоцима ($5 \cdot 10^{-7}\text{М}$), адсорбир. на частицах гидрозоля Ag. Спектры содержат 3 амидные полосы при 1646 , 1526 и 1280 см^{-1} . Зарегистрирована также очень слабая полоса связи S–S (516 см^{-1}). Молекула лизоцима адсорбируется на Пв колл. частиц Ag за счет аминокислотных остатков фенилаланина, триптофана, тирозина и гистидина, при этом контактирующая с тв. Пв часть молекулы белка находится в конформации α -спирали. Циклы ароматических аминокислот, фенилаланина и триптофана, могут ориентироваться на Пв коллоидных частиц Ag «плоско», связываясь с ней π -электронами.

1907. **Hulteen J.C., Van Duyne R.P. / Surface-enhanced hyper-Raman scattering (SERHS): Surface symmetry of centrosymmetric absorbers. // 210th ACS (Amer./Chem. Soc.) Div. Phys. Chem. Nat. Meet., Chicago, Ill., Aug. 20–24, 1995: Abstr. Washington (D.C.), 1995. 171 p.**

Гипер-УПКР. Симметрия поверхности центросимметричных адсорберов.

Исследованы спектры УПКР и гипер-КР центро-симметричных молекул на ПЛ Ag. Спектры гипер-КР в отличие от спектров КР зависят от потенциала. Сделано заключение, что симметрия локального окружения определяется как изменением в $\Delta H_{\text{адс}}$, так и со-адсорбированными противоионами. Гипер-КР более чувствительно к этим изменениям.

1908. **Jayaraj S.E., Ramakrishnan V. / SERS of 1,5-dihydroxyanthraquinone in silver sol. // Spectrochim. acta. A., 1995, v. 51, № 6, P. 979–983.**

УПКР 1,5-дигидрокси-антрахинона в золях Ag.

Исследовано УПКР от 1,5-дигидрокси-антрахинона (I), адсорбированного на частицах гидрозоля Ag. В полученных спектрах колебат. моды A_g более интенсивны, чем моды B_g . Установлено, что молекула I адсорбируется на частице Ag через группу C=O и ориентируется вертикально. Внутримолекулярное H-связывание в молекуле I не реализуется, и поэтому карбонильные группы могут участвовать в адсорбции на Пв Ag. Эти данные согласуются с измерениями индуцированной лазером ФЛ I. Результаты исследований УПКР 1,2-дигидроксиантрахинона (I) в золях Ag использованы для установления молекулярной ориентации I на частицах Ag и выяснения механизма усиления. Показано, что координация адсорбированных молекул на частицах Ag осуществляется через группу C–O в конфигурации «стоя».

1909. **Johnson E., Aroca R. / Surface-enhanced infrared spectroscopy of monolayer. // J. Phys. Chem., 1995, v. 99, № 23, P. 9325–9330.**

Усиленная поверхностью ИК-спектроскопия монослоев.

Исследован эффект усиления интенсивности ИК-спектров пропускания и отражения-поглощения монослоев N-(2-фенилэтил) перилентетра-карбоксимонимида, перенесенных методом Ленгмюра–Блоджетт на подложки из CaF_2 , стекла и Si, предварительно покрытые (вакуумным испарением) островковыми пленками Cu, Ag или Au с массовой толщиной 6 нм. Природа и свойства усиленных Пв ИК-спектров пропускания обсуждается и сопоставляется с природой и свойствами УПКР. Исследовано влияние геометрии и поляризации условий эксперимента на эффект усиления Пв ИК-спектров пропускания. Показано, что один и тот же образец может быть использован для получения УПКР и ИК-спектров пропускания. Обсуждается возможность использования островковых пленок из различных металлов для получения обоих видов спектров.

1910. **Kaiser T., Roll G., Schweiger G. / Enhancement of the Raman spectrum of optically levitated microspheres by seeded nanoparticles. / J. Opt. Soc. Amer. B. 1995. 12, № 2, P. 281–286.**

Спектры УПКР оптически взвешенных микросфер, увлекаемых наночастицами.

Получены спектры КР ($2800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) частиц диэтилсебаката и гексилсебаката с диаметром $20\text{--}30\text{ мкм}$, увлекаемых и взвешенных частицами полистирол-латекса с диаметром 90 нм . Установлено увеличение интенсивности полосы КР групп C–H в 2 раза при оптическом взвешивании исследуемых частиц.

1911. **Klug O., Szaraz I., Forsling W., Ranheimer M. / A novel method for investigation of dibasic aromatic acids on oxidized aluminium surfaces using NIR Fourier transform surface-enhanced Raman spectroscopy (FT-SERS). // 10th Int. Conf. Fourier Transform Spectrosc., Budapest, Aug. 27–Sept. 1, 1995: Book Abstr. and Program, Budapest, 1995, B 4. 16.**

Новый метод изучения двухосновных ароматических кислот на окисленных поверхностях алюминия с помощью Фурье-спектроскопии УПКР при возбуждении в ближней ИК-области.

Вещества, адсорбированные на Пв Al, трудно поддаются изучению методом КР из-за очень низкой концентрации. Однако, если после адсорбции на Пв капнуть немного золя Ag, восстановленного цитрат-ионом, и высушить ее, то

наблюдается УПКР от адсорбированных на Al молекул. Эффект УПКР в таких образцах был обнаружен для о-, м- и п-фталевых к-т, причем наиболее сильно он выражен для п-изомера, что объясняют его высокой симметрией. Способ может применяться для изучения молекул на Пв, которые обычно не являются активными в УПКР.

1912. Kneipp K., Wang Y., Dasary K. K., Feld M.S. / **Approach to single-molecule detection using surface-enhanced resonance Raman-scattering (SERRS)–A study using Rhodamine 6G on colloidal silver.** // *Appl. Spectrosc.* 1995. 49, № 6. P. 780–784.

Приближение к детектированию отдельных молекул с применением спектроскопии УПКР. Изучение с применением родамина 6Ж на коллоидном Ag.

1913. Kneipp K., Wang Y., Dasari R.R., Feld M.S. / **Near-infrared SERS (NIR-SERS) of neurotransmitters in colloidal silver solution.** // *Spectrochim. acta. A.*, 1995, v. 51, № 3, P. 481–487.

УПКР при возбуждении в ближней ИК-области нейро-передатчиков в коллоидных растворах Ag.

При возбуждении в ближней ИК-области (830 нм) зарегистрированы спектры УПКР смеси двух нейро-передатчиков (дофамина и нораэпинефрина) при концентрации $5 \cdot 10^{-9}$ М в коллоидных растворах Ag. Продемонстрирована возможность получения независимой количественной информации для каждого нейро-передатчика из спектров УПКР. Получены спектры УПКР в ближней ИК-области спектра для нейро-передатчиков дофамина и нораэпинефрина в коллоидных растворах Ag при их концентрациях на уровне $5 \cdot 10^{-9}$ моль/л и временах накопления ~ 25 мс. Описанная техника включает систему детектирования на основе прибора с зарядовой связью, лазер на красителе с длиной волны возбуждения 829 нм, волоконно-оптич. зонд и спектрограф с высокой пропускной способностью. При оценке возможностей данного метода не отмечено каких-либо изменений в спектрах при определении 2-нейропередатчиков в растворах, содержащих амбулин с концентрацией 10%. Показано, что описанный метод позволяет с высокой точностью установить относит. содержания дофамина и нораэпинефрина в смеси и применим для определения нейропередатчиков в экстрактах и диализатах мозга.

1914. Kneipp K., Kneipp H., Seifert F. / **Near-infrared excitation profile study of surface-enhanced hyper-Raman scattering and SERS by means of tunable mode-locked Ti: Sapphire laser excitation.** // *Chem. Phys. Lett.*, 1995, v. 233, № 5–6, P. 519–524.

Изучение профиля возбуждения в ближней ИК-области для гипер-УПКР и для УПКР методом возбуждения перестраиваемым лазером на сапфире, легированном титаном, с синхронизацией мод.

Измерения в области длин волн 750–830 нм показано, что отношение гипер-УПКР и КР на частицах коллоидного Ag, покрытых кристаллическим фиолетовым, сильно зависит от длины волны возбуждающего света, что объяснено различными электромагнитными вкладами в факторы усиления гипер-КР и КР при различных длинах волн. Фактор гипер-УПКР по оценке равен $\sim 10^{14}$. С использованием перестраиваемого по частоте излучения лазера на сапфире с титаном с синхронизацией мод ($\Delta t = 1$ пс, $\lambda_{\text{возб.}} = 710\text{--}830$ нм) измерены профили возбуждения гипер-УПКР и УПКР кристаллич. фиолетового на коллоидных частицах Ag. Прямыми измерениями определены отношения интенсивностей сигналов гипер-УПКР и УПКР, которые сильно зависят от длины волны. Установленные вариации этого отношения объяснены различными электромагнитными вкладами в факторы гипер-УПКР и УПКР при различных длинах волн. Оценки общего фактора усиления гипер-УПКР дали величину $\sim 10^{14}$.

1915. Kowalchuk W.K., Davis K.L., Morris M.D. / **SERRSp of iron-dopamine complexes.** // *Spectrochim. acta. A.*, 1995, v. 51, № 1, P. 145–151.

Спектроскопия УПКР комплексов железо-допамина.

Метод УПКР ($\lambda = 532$ нм) на колл. частицах Ag применен для исследования водных растворов, содержащих 3-гидрокситирамин (допамин) (I) или 3,4-дигидроксифенилуксусную к-ту (II) и FeCl_3 . Зарегистрированы спектры УПКР комплексов I и II с Fe^{3+} . Интенсивность линий в спектрах увеличивалась при добавлении к растворам буфера Рингера, содержащего NaCl, KCl, CaCl_2 , MgSO_4 , KH_2PO_4 и NaHCO_3 (ph 7,4). Это позволяло обнаруживать комплексы I и II в концентрациях $\sim 10^{-9}$ М.

1916. Kudelski A., Bukowska J. / **Influence of photochemical effects on irreversible loss of active sites on SERS active silver electrode.** // *Spectrochim. acta. A.*, 1995, v. 51, № 4, P. 573–578.

Влияние фотохимического эффекта на необратимую потерю активных центров на активном в УПКР Ag-электроде.

Найдено, что затухание интенсивности сигнала УПКР пиридина, адсорбированного на Ag-электроде, оказывается более быстрым при облучении зеленой линией лазерного излучения, чем при облучении красной линией.

Наблюдаемое различие нельзя объяснить различием в температуре Пв электрода. Предполагается, что оно обусловлено различием в эффективности фотохимических процессов.

1917. Leung P.T., Tse W. S. / **Nonlocal electrodynamic effect on the enhancement factor for SERS.** // *Solid State Commun.* 1995. 95, № 1. P. 39–44.

Нелокальный электродинамический эффект, влияющий на коэффициент усиления в УПКР света.

Проведен теоретический анализ величины коэффициента усиления УПКР с учетом нелокального диэлектрического отклика адсорбента. Нелокальный эффект введен феноменологически при моделировании шероховатости поверхности адсорбента сферич. островковыми структурами. Показано, что нелокальный эффект существенно уменьшает интенсивность полос в спектрах УПКР адсорбента.

1918. Lewis M., Tarlov M. / **Study of the photooxidation proces of self-assembled alkanethiol monolayers.** // *Am. Chem. Soc.*, 1995, v. 117, № 37, P. 9574–9575.

Изучение процесса фотоокисления само-организованных монослоев алкантиолов.

Методом УПКР изучен процесс окисления на воздухе под влиянием УФ-излучения ртутной лампы низкого давления само-организованных монослоев алкантиолов ф-лы $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ ($n = 5, 9$ или 17) из шероховатой Пв Ag. В спектрах УПКР при фотоокислении постепенно исчезают полосы вал. кол. связей S–C и C–C и появляются полосы кол. S–O. Полоса 958 см^{-1} характерна для адсорбированного или координированного сульфатного иона. Т. обр., УФ-облучение вызывает разрыв связей C–S и C–C с последующей десорбцией углеводородных фрагментов. S, связанная с Пв, окисляется до сульфитов и сульфатов.

1919. Li W.H., Mao B.W., Tian Z. Q. / **Surface enhanced Raman spectroscopic studies on silver electrodes in the presence of 2-mercaptopyrimidine.** // *J. Raman Spectrosc.* 1995. 26, № 3. P. 233–237.

Спектроскопические исследования УПКР на Ag-электродах в присутствии 2-меркаптопиримидина.

В широком диапазоне потенциалов (от $-0,3$ до $-1,8$ В) исследовано влияние 2-меркаптопиримидина (I) на Ag-электроды по данным спектроскопии УПКР. В нейтральном растворе I адсорбирован перпендикулярно к ПВ через атом серы при $-1,1$ В. Отмечена значительная зависимость спектров КР от pH раствора. Разрешенные во времени спектры КР предполагают существование гидро-олигомеризации I в течение процесса электрохимического восстановления.

1920. Lickl E. / **Kopplungen: Dunnschichtchromatographie und.** // *Osterr. Chem.-Z.*, 1995, v. 96, №4, 123–124.

Сочетание хроматографии в тонком слое с другими методами.

Рассмотрена эффективность сочетания ТСХ со спектроскопией УПКР, МС, иммуноферментным анализом и микробиологическим детектированием.

1921. Liptorja M., Van Duyn R.P. / **Development of an UHV-compatible SERS surface with enhanced thermal stability.** // *210th ACS (Amer/Chem. Soc.) Div. Phys. Chem. Nat. Meet., Chicago, Ill., Aug. 20 24, 1995. Abstr. Washington (D.C.), 1995. 179 p.*

Образование поверхности, активной в УПКР, совместимой со сверхвысоким вакуумом при усиленной термической стабильности.

Металлическая пленка, нанесенная на наносферы, образует ПВ, активную для получения эффекта УПКР. ПВ может быть использована как в сверхвысоком вакууме, так и при любом давлении и устойчива в широком температурном диапазоне. Работоспособность ее исследована на примере спектров пиридина и C_{60} при изменении степени покрытия и температуры ПВ. Обнаружены фазовые переходы и ориентационные перестройки.

1922. Lopez R.T., Gomez R.J.M. / **Etude des couches minces de diamant par effet Raman exalte de surface.** // *Acad. sci. Ser. 2. Fasc. b.*, 1995, v. 321, № 2, P. 47–52.

Изучение тонких пленок алмаза методом УПКР.

Методом УПКР изучены in situ тонкие ПЛ алмаза, синтезированные химическим осаждением при $\sim 700\text{ C}^0$ из смеси CH_4 и H_2 на подложках Si(111). Для измерений спектров УПКР на ПВ алмазных ПЛ осаждали тонкий слой Ag. Методом атомно-силовой микроскопии показано, что ПЛ состоят, в основном, их кристаллов размером в несколько сотен нм, однако, нельзя исключить и присутствие кристаллов меньших размеров. Зарегистрированы спектры КР, характерные для микрокристаллического материала с асимметричной полосой при 1242 см^{-1} , приписанной фононам на границе зоны Бриллюэна.

1923. Ma Shugo, Wu Guozhen. / **SERS study of the pyridine-iodine charge transfer complex on the silver electrode.** // *J.Mol. Struct.* 1995. 372, № 2–3. P. 127–130.

Исследование УПКР в комплексах переноса заряда пиридин-йод, адсорбированных на поверхности Ag-электрода.

The surface enhanced Raman spectra of the pyridine–iodine charge complex on the Ag electrode were identified. As compared with the well known spectra of pyridine, the ν_p , ν_{6a} and ν_{12} modes are blue-shifted. This is also confirmed from the comparison of the infrared absorption spectra of the pyridine-iodine crystalline complex and pyridine. The origin of the blue shift and other characteristics of the spectra of the complex are discussed.

1924. Maeda Y., Yamamoto H., Kitano H. / **Self-assembled monolayers as novel biomembrane mimetics. 1. Characterization of cytochrome S bound to self-assembled monolayers on silver by SERRSp.** // *Phys. Chem.*, 1995, v. 99, № 13, P. 4837–4841.

Само-ассоциированные монослои в качестве новой копии биомембран. Исследование методом спектроскопии УПКР цитохрома С, связанного с само-ассоциированными слоями на Ag.

1925. Maeda Y., Kitano H. / **Inclusional complexation by cyclodextrins at the surface of silver as evidence by SERRSp.** // *Phys. Chem.*, 1995, v. 99, № 2, P. 487–488.

Доказательство образования комплексов путем включения циклодекстрина на поверхности Ag методом спектроскопии УПКР.

Методом спектроскопии УПКР дана характеристика молекулярных ансамблей на основе азокрасителей и хемисорбированных монослоев циклодекстринов, замещенных тиолами, на Пв Ag. Получены свидетельства, что на Ag азокрасители могут образовывать комплексы включения в полость хемисорбированных замещенных циклодекстринов. Отмечено, что это 1-ый пример использования спектроскопии УПКР для установления комплексообразования путем включения на Пв металла. Представлены предварительные результаты исследования с использованием спектроскопии УПКР молек. ансамбля азокрасителей и хемисорбированных монослоев дериватизированных тиолом циклодекстринов на металлич. Ag. Метилловый оранжевый включается в полость хемисорбированных циклодекстринов на Пв Ag. Это является первым примером использования спектроскопии УПКР для обнаружения образования комплексов включения на Пв металла. Полученные результаты предполагают, что использованный подход может служить в качестве новой стратегии для приготовления ориентированного тонкого слоя электроактивных или фоточувствительных молекул.

1926. Mattei G., Mo Y., Pagannone M., Yakovlev V.A. / **Infrared absorption enhancement of thiourea adsorbed on a rough silver surface.** // 10th Int. Conf. Fourier Transform Spectrosc., Budapest, Aug. 27-Sept. 1, 1995: Book Abstr. and Program, Budapest, 1995, B 4. 18.

Усиление ИК-поглощения тиомочевина при адсорбции на шероховатой Ag-поверхности.

Методом КР-спектроскопии поглощения–отражения изучена тиомочевина, адсорбированная на шершавой Ag-Пв в условиях, когда наблюдается УПКР. Отмечено усиление интенсивности поглощения примерно в 400 раз (усиления линий КР составляет $\sim 10^4$). Отмечено, что эффект относится к монослою. При увеличении толщины пленки он исчезает, и спектр делается подобным спектру массивного образца.

1927. Menéndez J.R., Martin F. / **SERS and SERRS of Langmuir-Blodgett monolayers: Surface coverage dependence at room and low temperature.** // *J. Raman Spectrosc.* 1995. 26, № 5. P. 381–385.

УПКР и УПКР монослоев Ленгмюра-Блоджетт.

Зависимость покрытия поверхности при комнатной и низких температурах. При комнатной температуре и температуре жидк. N₂ исследованы интенсивности в спектрах УПКР смешанных монослоев Ленгмюра-Блоджетт из тетра-трет-бутил-внандифталоцианина и бис-фталоцианина лютеция с арахидоновой кислотой. Проанализировано влияние температуры на покрытия ПВ монослоями.

1928. Mo Y., Mattei G., Pagannone M., Xie S. / **Study of photochemical reaction from C₇₀ adsorbed on silver film by SERS.** // *Appl. Phys. Lett.*, 1995, v. 66, № 19, P. 2591–2593.

Изучение фотохимической реакции C₇₀, адсорбированного на пленке Ag, методом УПКР.

Изучены св-ва ПЛ C₇₀ из двух монослоев на Пв ПЛ Ag. В спектре КР фуллерена обнаружены новые полосы, возникновение которых, а также их трансформация определяются фотохимическими реакциями на Пв с участием C₇₀ при длительном воздействии на систему лазерного излучения в процессе записи спектров.

1929. Mo Y., Wachter P., Martin U., Reinhart F.K. / **Raman scattering of molecules adsorbed on a rough Al surface.** // *J. Phys. and Chem. Solids*, 1995, v. 56, № 7, P. 975–980.

КР молекул, адсорбированных на шероховатой Al-поверхности.

Изучено нормальное и резонансное КР от молекул п-нитробензойной кислоты, родамина 6G и красителя 1555, адсорбированных на Пв металлического Al и оксида Al. Все полученные результаты показывают, что изученные Пв не усиливают КР от адсорбированных молекул.

1930. Munro C.H., Smith W.E., Armstrong D.R., White P.C. / **Assignments and mechanism of SERRS of the hydrazone form for the azo dye Solvent yellow 14.** // *J. Phys. Chem.*, 1995, v. 99, №3, 879–885.

Идентификация и механизм УПКР гидразоновой формы для азокрасителя Сольвент желтого 14.

Азокраситель Сольвент желтый 14 (I) использован для изучения УПКР в коллоидных суспензиях. Показано, что молекулы I находятся на Пв коллоидных частиц в виде гидразоновой формы. Для идентификации колебательных полос, а также моделирования профилей возбуждения использовались расчеты с помощью полуэмпирических методов МО. Наибольшее усиление в спектре УПКР наблюдалось для мод колебаний, локализованных в плоскости фенильного кольца и области мостика. Усиление в такой системе достигает 10^6 .

1931. Myli K.B., Coon S.R., Grassian V.H. / **Photon-induced reactions of aromatic adsorbed on rough and smooth silver surfaces.** // *J. Phys. Chem.*, 1995, v. 99, №44, 16407–16415.

Индукцированные фотонами реакции ароматических углеводородов, адсорбированных на шероховатой и гладкой поверхностях Ag.

1932. Nabiev I., Baranov A., Chourpa I., Beljebbar A., Sockalingum G. D., Manfait M. / **Does adsorption on the surface of a silver colloid perturb drug \ DNA interactions? Comparative SERS, FT-SERS, and resonance Raman study of mitoxantrone and its derivatives.** // *J. Phys. Chem.* 1995. 99.

Возмущает ли адсорбция на поверхности коллоидных частиц Ag взаимодействие лекарств с ДНК? Сравнительное изучение митоксантрона и его производных методами спектроскопии УПКР, УПКР с фурье—преобразованием и РКР.

Методами спектроскопии УПКР, УПКР с фурье-преобразованием и РКР, изучено адсорбционное поведение потенциального противоопухолевого препарата, митоксантрона (I), и его производных в водных растворах гидрозоля Ag в присутствии и отсутствие ДНК. Показано, что адсорбция комплекса I и ДНК на частицах золя на вызывает заметных изменений и межмолекулярных взаимодействий внутри комплекса. Таким образом, продемонстрирована возможность использования гидрозоля Ag для исследования методом УПКР взаимодействий лекарств и ДНК в условиях сохранения структуры комплексов при их очень низких концентрациях.

1933. Nagayama K. / **Монослойная пленка из коллоидных частиц.** // *Funtal kogakkaishi = J. Soc. Powder Technol., Jap.*, 1995.–32, №7–476–485.

1934. Nakai Hiromi, Nakatsu Hiroshi. / **Electronic mechanism of the SERS.** // *J. Chem. Phys.* 1995. 103, №6. 2286–2294.

Электронный механизм УПКР.

Методом МО ab initio изучен электронный механизм УПКР. В приближении Хартри–Фока с временной зависимостью рассчитана поляризуемость взаимодействующей системы поверхность–молекула на примере небольших твердых кластеров Ag_2 , Ag_{10} , K_2 , Pd_2 и MgO и адсорбированных молекул CO. Показано, что максимальная интенсивность линий в спектрах УПКР системы Ag_{10} CO на 7 порядков выше, чем в случае свободной молекулы CO. Электронный механизм УПКР связан с резонансными переходами, в которых поляризация поверхности и взаимодействие поверхность–молекула, являются значительными.

1935. Ong I., Cowan D., Poehler T. / **SERSsp of AgTCNQ formed from Ag micellar and inverse micellar colloidal systems.** // *Abstr. Mater. Res. Soc. Fall Meet., Boston, Mass., Nov. 27 -Dec. 1, 1995. Boston (Mass.), 1995, W3.5.*

Спектроскопия УПКР AgTCNQ, образующегося из коллоидных частиц Ag синтезированных мицеллярных и обратно-мицеллярных системах.

Отмечено, что Ag-соль тетрацианхинодиметана (I) является металлоорганическим полупроводником, способным существовать в двух состояниях, различающихся электрическими и оптическими свойствами и перспективным, поэтому, в качестве материала для записи и хранения информации. Предложено использовать спектроскопию КР для установления различий между двумя этими состояниями. Показано, что пики в спектрах КР объемных образцов I очень слабы и возбуждающее лазерное излучение может вызвать нежелательные изменения в I. Описан новый способ получения частиц I, когда на первой стадии с помощью р-ции восстановления Ag в водном мицеллярном растворе додецилсульфата натрия или в обратных мицеллах АОТ в гептане синтезируются частицы Ag контролируемого размера (2,5–500 нм). Найдено, что получаемые затем из них коллоидные частицы I дают интенсивный сигнал КР при лазерном облучении низкой мощности.

1936. Pal A., Stokes D.L., Alarie J.P., Vo-Dinh T. / Selective SERSp using a polymer-coated substrate. // *Anal. Chem.*, 1995, v. 67, №18, 3154–3159.

Селективная спектроскопия УПКР с использованием покрытого полимером субстрата.

УПКР наблюдается, когда образцы возбуждают в непосредственной близости к шероховатой металлической Пв (особенно Ag)-метод УПКР. Изучен в качестве субстрата Al, покрытый поли(винилпирролидоном) с помощью 5%-ного метанольного раствора полимера. Изучены спектры УПКР п-аминобензойной кислоты, 4-аминопиримидина, бензойной кислоты, 2,4-динитрофенола, изоникотинамида, изоникотиновой кислоты, 4-пикolina, диизопропилметилловый эфир фосфорной кислоты. Отличительным полезным свойством покрытия из поли(винилпирролидона) является то, что оно может обеспечить защитный барьер для механических нарушений и окисления воздухом активного металлического слоя субстрата на основе Al, что делает субстрат более прочным, способным к длительному использованию, в том числе и в полевых условиях. Такие субстраты дают относительно хорошую воспроизводимость (относит. станд. отклонение ~0,020) и отсутствие фоновой структуры. Фактор дополнительного усиления за счет полимерного покрытия 6,7 для бензойной кислоты, 9,7 для никотиновой кислоты, 1,3 для 2,4-динитрофенола и может быть использован как параметр селективности. Покрытие нерастворимо в воде и показывает различную проницаемость к различным соединениям, обеспечивая селективное детектирование.

1937. Philip D., Aruldas G. / Infrared, polarized Raman, and SERS spectra of betaine hydrogen oxalate monohydrate. // *Solid State Chem.*, 1995, v. 114, №1, 129–137.

ИК-, поляризованные КР- и УПКР-спектры бетаингидрогеноксалатмоногидрата.

1938. Philip D., Aruldas G. / SERS spectra of 2-aminophenol in silver colloids. // *Solid State Chem.*, 1995, v. 116, №2, 427–431.

Спектры УПКР 2-аминофенола в Ag-коллоидах.

Получены спектры УПКР света молекулами 2-аминофенола (АФ), адсорбированными на Пв частиц двух образцов колл. Ag. Из сравнения указанных спектров с ИК-спектрами и спектрами КР водных растворов АФ следуют выводы о сильной водородной связи между группами NH_2 и OH в молекулах АФ и их ориентации при АД на Пв Ag. SERS spectra of 2-aminophenol are recorded and analyzed. Strong intramolecular hydrogen bonding is noticed between NH_2 and OH groups in the compound. As bands due to CC stretching in-plane CH bending, and in-plane and out-of-plane CCC bending modes are enhanced in the SERS spectra, it is inferred that the molecule assumes a tilted "side on" orientation with respect to the silver surface. The OH out-of-plane bending mode is enhanced in one type of silver colloid, while the twisting mode of NH_2 is enhanced in the other one. Also, the substituent-sensitive CX in-plane bending mode shows different frequencies in the two colloids. These differences in the spectra of the two colloids are interpreted as due to disti? orientations.

1939. Rubim J.C., Temperini M.L.A., Corio P., Sala O., Jubert A.H., Chacon V.M.E., Aymonino P.J. / Surface-enhanced Raman spectroscopic (SERS and FT-SERS) investigation of the complex ion $[\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}\text{L}]^{6-}$ ($\text{L}=4,4'$ -bipyridine and pyrazine) adsorbed on silver and gold electrodes. // *J. Phys. Chem.*, 1995, v. 99, №1, 345–355.

Исследование методом спектроскопии (УПКР и Фурье-УПКР) комплексного иона $[\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}\text{L}]^{6-}$ ($\text{L}=4,4'$ -дипиридин и пиразин), адсорбированного на Ag- и Au-электродах.

Методами электронной спектроскопии и спектроскопии УПКР изучено спектроэлектро-химическое поведение биядерного комплекса $[\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}\text{L}]^{6-}$, где L–мостиковый лиганд типа 4,4'-дипиридина или пиразина, на электродах из Ag и Au. Получена информация о различных состояниях с переносом заряда в изученных системах.

1940. Rubim Joel C., Corio Paola, Riberio Mauro C. C., Matz Michael. / Contribution of resonance Raman scattering to the SERS effect on electrode surfaces. A description using the time dependent formalism. // *J. Phys. Chem.* 1995. 99. №43. 15765–15774.

Вклад РКР в эффект УПКР на поверхностях электродов. Описание с использованием формализма с временной зависимостью.

Представлена теоретическая модель для описания взаимодействия адсорбер-металл и механизма переноса заряда для процесса УПКР. Выведенные аналитические выражения для расчета зависимости интенсивности сигнала УПКР от приложенного напряжения на электроде используют формализм с временной зависимостью. Продемонстрирована их применимость к расчету профилей возбуждения УПКР пиридина и $\text{Fe}_2[(\text{CN})_{10}\text{bpy}]^{6-}$, адсорбированных на Ag-электродах.

1941. Rudelski A., Bukowska J. / Influence of photochemical effects on irreversible loss of active sites on SERS active silver electrode. // *Spectrochim. acta. A.*, 1995, v. 51, № 4, P. 573–578.

Влияние фотохимических эффектов на необратимую потерю активных центров на активном для УПКР Ag-электроде.

Изучена зависимость интенсивности линий в спектре УПКР пиридина, адсорбированного в электрохимической ячейке на Пв Ag-электрода, от длины волны возбуждающего лазерного излучения ($\lambda = 476,5, 514,5$ и $647,1$ нм). При длительном облучении наблюдали уменьшение интенсивностей линий. Причем это уменьшение происходило с более высокой скоростью при облучении в зеленой области. Это обусловлено фотохимическим разрушением кластеров на Пв адсорбированными анионами Cl^- и ClO_4^- .

1942. Sato T., Ichikawa T., Ito T., Yonezawa Y., Kadono K., Sakaguchi T., Miya M. / Nonlinear optical properties of silver sols prepared by photoreduction method. // *Chem. Phys. Lett.*, 1995, v. 242, № 3, P. 310–314.

Нелинейные оптические свойства золей Ag, приготовленных методом фотохимического восстановления.

Нелинейная чувствительность третьего порядка золей Ag, приготовленных фотохимическим методом, измерена методом смешанного воздействия лучей света с четырьмя длинами волн. Это чувствительность для золей Ag с бурой и зеленой окраской больше по сравнению с золями желтого и бурого цветов, и объединение частиц Ag в агрегаты под действием света оказывает влияние на нее. Установлено, что чувствительность золя пропорциональна интенсивности излучения КР, идущего от карбоксилат-ионов, адсорбированных на частицах Ag.

1943. Shufova T.G., Butovskaya G.V., Agabekov V. E. / Thermal and photo transformations of 3-methyl-3-tert-butylperoxy-1-butynl silver in liquid phase and thin films. // 35th IUPAC Congr., Istanbul, 14-19 Aug., 1995: Abstr. II Sec. 4-6. 1995. 973 p.

Термические и фотохимические превращения 3-метил-3-третбутилперокси-1-бутинилAg в жидкой фазе и в тонких пленках.

1944. Stewart S., Fredericks P.M. / Quantitative aspects of FT-SERS of polyaromatic hydrocarbons on a silver surface. // 10th Int. Conf. Fourier Transform Spectrosc., Budapest, Aug. 27-Sept. 1, 1995: Book Abstr. and Program, Budapest, 1995, B 4. 23.

Количественные аспекты Фурье-спектроскопии УПКР полиароматических углеводородов на поверхности Ag.

1945. Storey J.M.E., Barber T.E., Shelton R.D., Wachter E.A., Carron K.T., Liang Y. / Applications of SERS to chemical detection. // *Spectroscopy*, 1995, v. 10, № 3, P. 20–25.

Применение УПКР в химическом анализе.

Рассмотрены возможности применения метода УПКР в целях хим. Описано использование электрохим. УПКР для определения на Пв электрода цианид-иона, никотина и хлоруглеводородов в воде. Описан также метод УПКР с использованием гибридных субстратов (кварцевых пластинок, обработанных потоком ионов, покрытых слоем Ag, затем слоем кварца и слоем активатора). Этот метод более универсален и прост, а покрытие Пв защищает металл от отравления, сохраняя возможность электромагнитного усиления спектра. Обсуждены возможности практического использования метода.

1946. Temperini M.L.A., Santos M.R.D., Paoli M.V.R. / Spectroscopic study of the isomerization of to E-pyridine-2-formil thiosemicarbazone. // *Spectrochim. acta. A.*, 1995, v. 51, № 9, P. 1517–1524.

Спектроскопическое исследование Z-E-изомеризации тиосемикарбазона 2-формилпиридина.

Синтезированы E(анти)- и Z(син)-изомеры тиосемикарбазона 2-формилпиридина (I). Измерены спектры КР I в тв. состоянии и спектры КР и ПМР растворов I в D_2O при различных pH и растворов в $\text{DMCO} - d_6$. Измерены также спектры УПКР I, адсорбированного на Ag-электроде в D_2O и $\text{DMCO} - d_6$. Показано, что предпочтительной конфигурацией I в растворах является E-конфигурация, даже если исходили из Z-изомера. E-конфигурация I является предпочтительной также для адсорбированного I. Различие в спектрах I в водных растворах и DMCO может быть объяснено наличием межмолекулярных H-связей E-изомера с водой и их отсутствием с DMCO .

1947. Tian Z.Q., Chen Y.X., Mao B.W., Li C.Z., Wang J., Liu Z.F. / Extending SERS studies on water at gold electrodes. // *Chem. Phys. Lett.*, 1995, v. 240, № 1–3, P. 224–229.

Расширение исследований методом спектроскопии УПКР на систему вода на Au-электродах.

Проведено сопоставление спектров УПКР, полученных в растворе 3М KCl на гладких поликрист. Ag- и Au-Э (последний исследован непосредственно в данной работе). Спец. внимание уделено циклич. потенциодинамич. педобработке Au, а также отнесению полос в спектрах к колебаниям Au–Cl и Au–OH. Показано, что характер

влияния природы металла на оптич. свойства адсорбированной воды является диагностич. инструментом определения механизма генерации сигнала УПКР. Впервые сообщаются результаты исследований УПКР воды на Au-электродах. Полученные на Аум электроде при разных напряжениях спектра УПКР значительно отличаются от зарегистрированных для Ag-электрода. Результаты экспериментов свидетельствуют, что в таких системах одновременно действуют химический и электромагнитный механизмы усиления.

1948. Tolia A.A., Williams C.T., Takoudis C.G., Weaver M.J. / *SERSp as an in-situ real-time probe of catalytic mechanisms at high gas pressures: the CO-NO reaction on rhodium.* // *J. Phys. Chem.*, 1995, v. 99, № 13, P. 4599–4608.
Спектроскопия УПКР как индикатор in situ в реальном времени каталитических механизмов при высоких давлениях газа: реакция CO-NO на Rh.

Получены спектры УПКР молекул NO и CO, адсорбированных на пленках родия, нанесенных на шероховатую Пв Au. Проведен колебательный анализ спектров адсорбента с учетом преимущественных реакций при температурах от 30 до 500 °C.

1949. White P.C., Munro C.H., Smith W.E. / *In situ surface enhanced resonance Raman scattering analysis of a reactive dye covalently bound to cotton.* // *Pap. Conf. Sensors and Signals III. Dublin, 26–27 Oct., 1995. Analyst.* 1996. 121, № 6. P. 835–838.

Анализ методом спектроскопии УПКР реакционно активного красителя, ковалентно связанного с хлопком, in situ.

Описан метод ферментативной обработки хлопчатобумажного волокна, окрашенного реакционно активного красителем, с последовательным изучением полученных продуктов методом УПКР и анализом in situ красителя, связанного с волокном. Отмечено, что предложенная техника качественного анализа следов красителя намного быстрее и эффективнее традиционных и приготавливается для работы с малыми количествами образца в судебной медицине.

1950. Wyan J.L., Kim J.H., Tao N., Dai R., Song P.S., Cotton T.M. / *Characterization of the Photoreceptor of Stentor coeruleus by SERRSp.* // *J. Phys. Chem.*, 1995, v. 99, № 7, P. 2203–2213.

Характеризация фоторецептора Stentor coeruleus при помощи спектроскопии УПКР.

Методом спектроскопии УПКР изучена структура хромофоров трех белковых комплексов, изолированных из Stentor coeruleus. Показано, что хромофор каждого из этих комплексов идентичен или очень близок к свободному стенториновому хромофору. Найдено, что метод УПКР может быть использован для идентификации стенторина фотодинамич. пигмента гиперидина.

1951. Yang W.H., Schatz G.C., Van Duyne R.P.J. / *Discrete dipole approximation for calculating extinction and Raman intensities for small particles with arbitrary shapes.* // *J. Chem. Phys.*, 1995, v. 103, № 3, P. 869–875.

Приближение дискретного диполя для расчета интенсивностей экстинкции и КР для небольших частиц произвольной формы.

Предложено использовать приближение дискретных диполей для расчета коэф. экстинкции и интенсивностей линий КР небольших металлических частиц произвольной формы. Метод позволяет также оценивать напряженность поверхн. электромагнитных полей и интенсивность УПКР. В качестве примера определены интенсивности поглощения и КР для изолированного сфероиды, изолированного тетраэдра, двух связанных сфероидов и сфероиды на плоской Пв. Описан метод приближения дискретного диполя для описания интенсивностей поглощения и КР для небольших частиц металлов произвольной формы. Расчет интенсивности КР включает оценку поверхностных электромагнитных полей и может использоваться для установления интенсивности УПКР. Продемонстрирована сходимость метода путем расчетов поглощения и рассеяния для изолированных сфероидов, изолированных 4-гранников, двух связанных сфероидов и сфероиды на плоской Пв.

1952. Yang Yu-hui, Zhang De-he. / *SERS of humic substances adsorbed on silver sols.* // *Spectrosc. Lett.* 1995. 28, № 8. P. 1203–1216.

УПКР гуминовых веществ, адсорбированных на золях Ag.

Исследованы спектры УПКР гуминовых и фульвиновых к-т из различных источников, адсорбированных на золях Ag. Отмечена высокая интенсивность спектров гуминовых в-в и изучена их структура. Определены пределы детектирования соединений. Показаны возможности метода для анализа гуминовых составляющих в сложных системах.

1953. Zhang Hongguang, Liu Fanchen, He Tianjin, Xin Howen. / *Time dependent UV-adsorption spectra and SERS of pyridine in AgCl sol.* // *Spectrochim. acta. A.* 1995. 51, № 11. P. 1903–1908.

Зависимость от времени спектров поглощения в УФ- и видимой областях и УПКР пиридина на золе AgCl.
Изучена зависимость от времени спектров поглощения в УФ- и видимой областях и спектров УПКР для молекул пиридина, адсорбированных на золе AgCl. Сравнение с данными по УПКР на электроде позволило определить величину потенциала на малых частицах кластеров Ag, которая соответствует кластерам Ag_n ($3 \leq n \leq 6$) в качестве активных частиц, приводящих к появлению эффекта УПКР. Наибольший вклад в интенсивность дает кластер Ag_4^+ .

1954. Zhang Hongguang, Liu Fanchen, Wang Xiuyan, Zuo Jian, Xu Chunyi, He Tianjin, Xin Howen. / *SERS observation of quinhydrone formation from the reaction of hydroquinone reducing silver bromide sol.* // *Spectrochim. acta. A.* 1995. 51, № 14. P. 2501–2510.

Применение метода УПКР к изучению образования хингидронов в результате реакции восстановления гидрохиноном золя бромида Ag.

Измерены спектры УПКР хингидрона (1), т-рные УПКР и УФ-спектры поглощения в ходе р-ции восстановления AgBr с помощью гидрохинона. Эффект УПКР возникает вследствие адсорбции 1 на восстановленных кластерах золя AgBr за счет связывания бензохиноновых колец 1 с ионами Ag^+ в кластеры Ag.

1955. Zheng H., Grou Z., Mo Y. // *Wuli xuebao=Acta phys. Sin.*, 1995, v. 44, № 2, P. 287–291.

Влияние Cl^- на УПКР на Cu.

При использовании механически полированной шероховатой Пв Cu в качестве подложки для УПКР исследовано влияние различных способов взаимодействия Cl^- на КР и на конфигурацию Пв в системе твердое тело\жидкость. Методом сканирующей электронной микроскопии найдено, что конфигурация Пв подложки также изменяется в зависимости от характера взаимодействия ее с Cl^- . Результаты показывают, что эффект УПКР будет более заметным в случае присутствия соответствующего количества Cl^- . Получены спектры УПКР ($0-100\text{ см}^{-1}$) молекул пиридина и иона Cl^- , адсорбированных на Пв меди. Обсуждено влияние ионов на характер локализации ароматич. молекул на металлич. Пв с определенной шероховатостью. Показано, что условия адсорбции в значительной мере зависят от микрогеометрии Пв адсорбента.

1956. XXIII European Congress on Molecular Spectroscopy. // *Balatonfured*, 25–30 Aug., 1996, 481 p.

23 Европейский конгресс по молекулярной спектроскопии.

Сборник тезисов докладов.

1957. Барыкинский Г.М. // 8 Межд. конф. Теория и практ. адсорбционных процессов. Тез. докладов, М., 1996, 137 с.
Эффект химического моделирования процессов ориентации молекул, адсорбированных из фотогидрозоле Ag
Методом спектроскопии УПКР света изучен процесс перехода различными путями молекул аденозин-5'-монофосфата из свободного состояния в физически сорбированное и затем в хемосорбированное состояния.

1958. Гаврик В.В., Баранцева Г.И. // Межд. симп. по фотохимии и фотофизике молекул и ионов. Тез. докладов, СПб, 1996, т. 2, 20 с.

Спектральные свойства фотолитического Ag после устранения хемо-сорбированного фото-литического галогена.

Химическое обесцвечивание фото-литического галогена обнаруживает четыре спектральных состояния фотолитического Ag в галогенидосеребряных эмульсионных слоях. Их полосы поглощения возникают и усиливаются по мере ослабления полос галогена, указывая на его хемосорбцию. Состояние I ($\lambda_{\max} = 535\text{ нм}$) возникает при фотолизе бромида Ag, имеющего размерные соответствия кристаллической решетки с Ag. Состояние II ($\lambda_{\max} = 515\text{ нм}$) образуется при фотолизе других Ag-солей (хлорида, иодида, роданида, тиосульфата и др.) и их смесей с бромидом. Состояние III ($\lambda_{\max} = 450\text{ нм}$) наблюдается в отсутствие контакта с решеткой соли. Состояние I переходит в III только при частичном разрушении Ag, находящегося в промежуточном бесконтактном состоянии IV с $\lambda_{\max} = 500\text{ нм}$. Соответствующие состояния скрытого изображения обнаруживают резко различающиеся каталитические свойства в процессах проявления.

1959. Лаврик Н.А. // Межд. симп. по фотохимии и фотофизике молекул и ионов. Тез. докладов, СПб, 1996, т. 2, С. 240–241.

Магнитные эффекты и механизм фотохимических реакций с переносом электрона

1960. Логинов А.В., Горбунова В.В., Бойцова Т.Б. // Сб. тез. докл. 18 Чугаев. совещ. по химии координац. соед., Москва 25–27 июня 1996. М., 1996. С. 81–82.

Фотохимическое получение металлических коллоидов из комплексов переходных металлов.

Рассмотрен новый метод получения металлических коллоидов (МК), основанный на фотоинициированном восстановлении комплексов Cu(II), Ag(I), Au(III) в объеме растворов и на поверхности раздела жидкость-твердое

тело. Показано, что, варьируя интенсивность и геометрию светового потока, а также вязкость среды, можно контролировать скорость образования, концентрацию и степень дисперсности образующихся МК. Фотохимически полученные МК отличаются высокой устойчивостью к окислению и коагуляции (от 1 до 6 месяцев) в отсутствие традиционно используемых стабилизаторов типа ПАВ, лигандов π -акцепторного типа, высокомолекулярных органических соединений, вызывающих деградацию каталитических свойств МК. Фотохимический метод позволяет получать МК в объеме раствора, непосредственно на поверхности твердых носителей и в виде компактных оптически прозрачных пленок на кварце. Показано, что, используя собственную светочувствительность МК, полидисперсные коллоиды, полученные другими методами, могут быть трансформированы в монодисперсные формы. Методом электронной микроскопии определен размер частиц МК. Рассмотрены примеры применения этого метода для получения коллоидных сульфидов кобальта и железа.

1961. Маскевич С.А., Свело И.Ф., Януль А.И., Набиев И.Р., Кивач Л.Н., Свиреденок А.И. // Докл. АН Беларуси. 1996, 40, № 1, С. 55–59, 132 с.

Дальнодействие в УПКР и сканирующая атомно-силовая микроскопия поверхности отожженных Ag-пленок. Исследовано влияние шероховатости поверхности тонких Ag-пленок на величину УПКР родамина бж при различных расстояниях между молекулами и Пв. Показано, что отжиг приводит к формированию близкой к регулярной островковой структуры тонких Ag-пленок и, как следствие, к образованию узкой полосы плазмонного возбуждения с максимумом около 450 нм, и это существенно увеличивает дальнодействие усиления УПКР. Данное обстоятельство может быть использовано для детектирования поверхностно удаленных пигментов в сложных надмолекулярных комплексах и биомембранах.

1962. Маскевич С.А., Василюк Г.Т., Гачко Г.А., Кивач Л.Н., Опарин Д.А. // Ж. прикл. спектр. 1996. 63, № 1. Р. 87–90. **Спектры УПКР и структура 3'3-диметилфталан-1'-спиро-2[2Н-1-бензопирана], адсорбированного на островковых Ag-пленках.**

При адсорбции 3'3-диметилфталан-1'-спиро-2[2Н-1-бензопирана] (I) на островковых Ag-пленках различных растворов образуются окрашенные формы с различными конформациями молекул в зависимости от используемого растворителя. Молекулы с транс-транс-транс-конформацией обнаружены методом УПКР для I, адсорбированного из этанольного раствора, при возбуждении в зеленой области спектра. Молекулы с транс-транс-цис конформацией имеют более коротковолновое положение спектра поглощения (синяя область спектра) и образуются при адсорбции I из раствора в толуоле.

1963. Маскевич С.А., Василюк Г.Т., Опарин Д.А., Кивач Л.Н. // Ж. прикладной спектроскопии. 1996. 63, № 6. С. 919–926.

Влияние заместителей и производных соединений фталия и тиофталия на формирование их спектров УПКР.

Получены спектры УПКР стилопроизводных фталия и тиофталиевых производных 2-пиразолина с различными заместителями (CH_3 , C_6H_5 , OH , NO_2 , OCH_3), адсорбированных на островковых Ag-пленках (СОП) из растворов в ацетонитриле. Исследовано влияние данных заместителей на геометрию адсорбции молекул и УПКР. Установлено, что в спектрах УПКР исследованных соединений сильно проявляется это влияние. Сделано заключение, что осцилляции ядер данных групп активны в спектрах, так как непосредственно влияют на резонансное взаимодействие поверхностных плазмонов с π -электронами молекул.

1964. Рапопорт В.П. // Межд. симп. по фотохимии и фотофизике молекул и ионов. Тез. докладов, СПб, 1996, т. 2, 248 с.

Фотопроцессы в компонентах нуклеиновых кислот.

1965. Стрекаль Н.Д., Комяк А.И., Маскевич С.А., Осирко В.Ф., Свекло И.Ф. / Механизм усиление в спектрах УПКР тиамин и флавинадениндинуклеотида, адсорбированных на поверхности Ag-электрода. // Ж. прикл. спектроскопии. 1996. 63, № 6. С. 905–910.

Установлено, что при рассмотрении спектров УПКР исследованных соединений необходимо учитывать, как короткодействующий, так и дальнодействующий механизмы. Эффект насыщения сигнала УПКР адсорбированных молекул свидетельствует, по-видимому, о том, что в диапазоне зарядов Q 12–18 мКл концентрация и размеры поверхностных кластеров не изменяются, обеспечивая при этом эффективное усиление локального электромагнитного поля. Более того, исследования, выполненные на ферментных системах, показывают, что для того, чтобы зарегистрировать УПКР сигнал тиамин или ФАД, встроенного в сложную белковую глобулу, необходим тесный

контакт последнего с поверхностью, т.е. включение одного только электромагнитного механизма – необходимое, но не достаточное условие для наблюдения эффекта УПКР на таких системах.

1966. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. / Кинетика фотолиза азида Ag. // Кемеров. гос. ун-т.- Кемерово, 1996. 15с. Деп. в ВИНТИ 23.7.97, № 2517 В 96.

Масс-спектрометрическим методом исследована кинетика фотолиза азида Ag в зависимости от метода синтеза, интенсивности падающего света, присутствия поверхностно-активного вещества (неонола), выдержки в разных предварительно облученных образцов. Установлено, что изменение скорости фотолиза на разных участках кинетической кривой связано как с изменением концентрации поверхностных электронных состояний, так и с изменением концентрации примесных центров, участвующих в процессе фотолиза азида Ag.

1967. Сухов Н.А., Ершов Б.Г. // Химия высок. энергий. 1996. 30, № 3. С. 171–175.

Исследование методом импульсного радиолиза механизма восстановления ионов Ag^+ в водных растворах, содержащих ионы Zn^{2+} .

Методом импульсного радиолиза исследовано восстановление ионов Ag^+ в водных растворах, содержащих Zn^{2+} . Установлено, что образующиеся Zn^+ восстанавливают Ag^+ в реакции с переносом электрона, константа скорости которой равна $2 \times 10^9 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$. Обсуждаются особенности механизма радиационно-химических превращений в присутствии этилового спирта и формиат-ионов, а также определены $2k(\text{Zn}^+ + \text{Zn}^+) = 2,2 \times 10^9 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$; $k(\text{Zn}^+ + \text{CO}_2^-) = 9,5 \times 10^9 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$; $k(\text{Zn}^+ + \text{CH}_3\text{CHOH}) = 1,9 \times 10^9 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$.

1968. Akyüz S., Akyüz T., Davies J. E. D. / FT-IR and FT-Raman spectroscopic study of surface species of 2-aminopyridine adsorbed by sepiolite from Anatolia // 23 Eur. Congr. Mol. Spectr., Balatonfüred, 25–30 Aug., 1996: Book Abstr. S. I., 1996, 394 p.

Фурье-спектроскопия ИК-поглощения и КР 2-аминопиридина адсорбированного на поверхности сепиолита из Анатолии.

Методами ИК и КР спектроскопии показано, что 2-аминопиридин при адсорбции на анатолийском сепиолите образует с поверхностными гидроксильными Н-связи за счет неподеленной пары электронов пиридинового кольца.

1969. Arenas J.F., Woolley M. S., Otero J.C., Marcos J. I. / Charge-transfer processes in SERS. Franck–Condon active vibrations of pyrazine. // J. Phys. Chem. 1996. 100, № 8. P. 3199–3206.

Процессы переноса заряда в УПКР. Франк-кондоновские активные колебания пиразина.

Исследованы спектры УПКР пиразина на Ag-электродах и проанализированы в предположении переноса заряда и при использовании правил отбора для резонансного КР. Предложен метод прогнозирования механизма селективного усиления, базирующийся на неэмпирических расчетах оптимизации геометрии. Подтверждено существование переноса заряда от металла к адсорберу при значительном усилении колебаний 8a, 9a, 1, 6a.

1970. Aroca R. / Surface enhanced spectroscopy. // 23 Eur. Congr. Mol. Spectr., Balatonfüred, 25–30 Aug., 1996: Book Abstr. S. I., 1996, 7 p.

Спектроскопия УПКР.

Обзор работ за последние двадцать лет по УПКР и РКР. Уделено внимание методам приготовления и характеристикам активной поверхности с помощью электронного и атомно-силового микроскопа. Приведены примеры применения метода для исследования монослоев Ленгмюра–Блоджетт с использованием возбуждения спектра в видимой и ближней ИК-области.

1971. Aroca R., Rodriguez-Llorente S. / Surface-enhanced vibrational spectroscopy. // Pap. 23rd Eur. Congr. Mol. Spectrosc.: Mol. Spectrosc. and Mol. Struct., 1996. Balatonfüred, 25–30 Aug., 1996. Pt. A. J. Mol. Struct. 1997. P. 408–409. P. 17–22.

УПИК спектроскопия.

Обсуждены природа и свойства, УПИК спектров, регистрируемых при исследовании молекул, адсорбированных на ПВ, способных усиливать поглощение и эмиссию электромагнитного излучения. Приведены примеры измерения спектров УПКР (в том числе резонансного) и ИК-спектров сверхтонких пленок орг. соединений, полученных методами Ленгмюра–Блоджетт или вакуумного испарения, на островковых пленках Ag и золота.

1972. Aroca R., Rodriguez-Llorente S. / Surface-enhanced resonant Raman spectra of perilentetracarboxylic derivatives on silver colloids and island films. Pap. 23rd Eur. Congr. Mol. Spectrosc.: Mol. Spectrosc. and Mol. Struct., 1996. Balatonfüred, 25–30 Aug., 1996. Pt. A. J. Mol. Struct. 1997. P. 410–411. P. 217–221.

УПКР перилентетракарбоксильных производных на коллоидном Ag и островковых пленках Ag.

1973. Bao X., Mulher M., Schedel-Niedrig Th., Schlögl R. / Interaction of oxygen with silver at high temperature and atmospheric pressure: A spectroscopic and structural analysis of a strongly bound surface species. // *Phys. Rev. B*. 1996. 54, № 3. P. 2249–2262.

Взаимодействие кислорода с Ag при высокой температуре и атмосферном давлении. Спектроскопический и структурный анализ сильно связанных с поверхностью частиц.

1974. Bell Stephen, Crayston Joe A., Dines Trevor J., Ellahi Saira B. / Resonance Raman, surface-enhanced resonance raman, infrared, and ab initio vibrational spectroscopic study of tetraazaannulenes // *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, № 13, P. 5252–5260.

Неэмпирические расчеты колебательных спектров тетраазааннуленов и изучение их методом РКР, УПКР и ИК-спектроскопии.

1975. Blesa M. A., Magaz G., Weisz A. D. / Structure and reactivity of colloidal metal oxide particles immersed in water. // *Pap. 13th Int. Symp. «React. Solids»*, Hamburg, Sept. 8–12, 1996. Pt 2. *Solid State Ionics*. 1997. P. 101–103. P. 1235–1241.

Структура и реакционная способность погруженных в воду коллоидных частиц оксидов металлов.

Методом электрофореза определены значения ζ -ПТ частиц $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-CrOOH}$, $\alpha\text{-FeOOH}$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и в зависимости от pH = 4,5–10 0,01М водн. р-ров KCl при разном времени контакта частиц с р-ром. Определены изоэлектрич. точки (ИЭТ) указанных поверхностей в зависимости от времени старения, и показано, что в отсутствие спецфич. АД эксперим. значения ИЭТ отличаются от теор., определяемых произведением р-рности исследуемых оксидов, из-за влияния сольватации на АД ПТ – определяющих ионов. Представлена простая модель, описывающая к-тные св-ва смешанных оксидов типа $\text{M}_x\text{R}_{1-x}\text{O}$.

1976. Cabalin L.M., Rupérez A., Lasrena J.J. / Flow-injection analysis and liquid chromatography: surface enhanced Raman spectrometry detection by using a windowless flow cell. // *Anal. chim. acta*. 1996, № 2. P. 203–210.

Проточно-инжекционный анализ и жидкостная хроматография: детектирование методом спектрометрии УПКР с использованием безоконной проточной ячейки.

Разработана безоконная проточная ячейка для детектирования в методе спектрометрии УПКР, которая использована в ПИА и ВЭЖХ с обращенными фазами. Она состоит из двух трубок из хр-фич. нерж. СТ внутр. диам. 0,16 мм и внешн. диам. 1,4 мм, установлена на алюминиевой станине. Элюент из хр-фич. КЛ и Фп-гидрозоля смешиваются в хр-фич. Т-образной детали и протекают через ячейку. Стекающая жидкость поддерживается поверхностным натяжением между двумя трубками. Столб жидкости имел приблизительно цилиндрическую форму диам. 1,4 мм и высотой 1,6 мм. Мертвый объем ячейки 1,5мкл. Ячейка применена для определения 5 лек. препаратов: аминоло-рида, амифеназола, 2-меркаптопиридина, пемолина и триамтерена. Макс. сигнал получен при скоростях потоков ПФ и Фп-гидрозоля 0,075 и 1,5 мл\мин соответственно.

1977. Clark H.A., Evans C.E. / Spectroscopy of alkyl thiols on nanoparticles. // *Pittsburgh Conf. Presents PITTCON'94*, Chicago, Ill., March 3–3, 1996: *Book Abstr. Chicago(III)*, 1996. 462 p.

Спектроскопия алкилтиолов на наночастицах золота.

Методом УПКР изучены свойства самоорганизованных монослоев (САМ) алкилтиолов ($\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{16}$) на Пв наночастиц золота размером от 5 до 20 нм. Обсуждаются различия в свойствах САМ на плоских Пв, изучаемых обычно, и искривленных.

1978. Coates J.P. / The interpretation of infrared spectra: Published reference sources. // *Appl. Spectr. Rev.*, 1996, 31, P. 1–2, P. 179–192.

Интерпретация инфракрасных спектров. Справочная литература.

Обзор имеющихся в литературе справочных изданий в области ИК-спектроскопии, содержащих сведения о групповых частотах и интерпретации спектров, библиотек спектральных данных и других источников.

1979. Fang Ye, Bai Chunli, Wang Ting, Zhong Faping, Tang Youqi, Lin S.B., Kan Lou-sing. / Evidence for the conformational rigidity of triplex $\text{d}(\text{C}^+\text{T})_8\text{--d}(\text{AG})_8\text{--d}(\text{CT})_8$ on silver electrode revealed by Fourier transform Raman scattering studies. // *J. Mol. Struct.* 1996. 377. №1. P. 1–11.

Свидетельство конформационной устойчивости триплекса $\text{d}(\text{C}^+\text{T})_8\text{--d}(\text{AG})_8\text{--d}(\text{CT})_8$ на Ag-электрод по данным спектроскопии КР с преобразованием Фурье.

Fourier transform SERS spectroscopy is first applied to characterize the triple stranded helix $\text{d}(\text{C}^+\text{T})_8\text{--d}(\text{AG})_8\text{--d}(\text{CT})_8$ (ph 4,5) (triplex) and its corresponding double stranded helix $\text{d}(\text{AG})_8\text{--d}(\text{CT})_8$ (ph 7,0) (duplex) at an ex situ roughened

silver electrode. The triplex adsorbed on the silver electrode yields five intense and one weak bands located at 241, 839, 1189, 1293, 1643, and 1530 cm^{-1} , respectively. These bands are not seen in the spectrum of the duplex, which showed a pattern similar to that of an ...o-DNA duplex. In the case of the triplex, the occurrence of the 539 cm^{-1} band with concomitant disappearance of the adsorbed adenine ring-breathing band at 734 cm^{-1} of on the duplex indicates that the helical structure of the triplex near the surface of the silver electrode exhibits conformational rigidity. The structure on the triplex has also been studied by Fourier transform infrared and Raman spectroscopy. The vibrational spectra obtained clearly revealed that the conformation of the sugar moiety of purine strand one pyridine strand in the triplex is C_2 -endo/anti, whereas that of the other pyridine strand is C_3 -endo/anti.

1980. Fang Ye, Wei Ying, Bai Chunli, Kan Lou-Sing. / **Surface-enhanced Fourier transform Raman scattering from a DNA triple helix Poly[dA]·2 Poly[dT] at a silver electrode: Beyond the short-range mechanism.** // *J. Phys. Chem.* 1996. 100, № 43. P. 17410–17413.

УПКР с фурье преобразованием тройной спирали ДНК Poly[dA]·2 Poly[dT] на Ag-электроде. За пределами короткодействующего механизма.

Surface-enhanced Fourier transform Raman scattering (FT-SERS) spectroscopy was used to characterize the adsorption structure of a poly[dA] · 2 Poly[dT] DNA triplex at an ex-situ roughened silver electrode. It was found that the triplex molecules have a favorable tendency to be adsorbed without any obvious destabilization at higher positive-charged surface via a phosphate-moiety-directed mechanism. However, the observed enhancement of intense Raman signals exhibits long-range rather than short-range character, as evidenced by the appearance of several strong SERS bands involving relevant vibrations of the ribose–phosphate backbone and the dT residues.

1981. Feilchenfeld Hannah, Chumanov George, Cotton Threse M. / **Photoreduction of methylviologen adsorbed on silver.** // *J. Phys. Chem.* 1996. 100. № 12. P. 4937–4943.

Фотовосстановление метилвиологена, адсорбированного на Ag.

Методом спектроскопии УПКР света изучено фотовосстановление (ФВ) метилвиологена (МВ), адсорбированного на Пв шероховатого Ag-Э, при лазерном освещении и температуре 77 К. Из сравнения спектров УПКР, полученных при различной длине волны возбуждающего света, и спектров, полученных при комнатной температуре и различных значениях Пт электрода, следует, что в результате ФВ происходит образование катион-радикалов МВ, наиболее интенсивное при возбуждении светом синей области спектра, и что при температуре 77 К эти радикалы устойчивы в течение нескольких часов, но имеют малое время жизни при комнатной температуре. Обсуждаются механизмы ФВ, наиболее существенными из которых являются перенос электрона при участии плазмонов из металла к катионам MB^{2+} и образование резонансного комплекса с переносом заряда. Показано, что при облучении лазером при 77 К метилвиологен (I), адсорбированный на шероховатом Ag-электрод, фотовосстанавливается до катион-радикала (К-Р). Полученные спектры УПКР I сравнены со спектрами, измеренными при комнатной температуре в электрохимической ячейке. Установлено, что образование К-Р осуществляется в основном при возбуждении I в голубой области. При 77 К образующиеся К-Р оказывались устойчивыми в течение нескольких часов. Рассмотрены возможные механизмы образования КР I.

1982. Fredericks Peter. M. / **Fourier transform SERS of C_{70} on a roughened silver surface.** // *Chem. Phys. Lett.* 1996. 253. № 3–4. P. 251–256.

Фурье-УПКР C_{70} на шероховатой поверхности Ag.

Получен спектр фурье-КРС₇₀ на шероховатой поверхности Ag. Показано, что он подобен обычному спектру КР C_{70} . Это свидетельствует о незначительном взаимодействии между молекулами C_{70} и поверхностью Ag. Предел определения C_{70} составил ~ 11 нг.

1983. Freeman R. Grtith, Hommerh Michael B., Grabar Katherine C., Jackson Michael A., Natan Michael J. / **Ag-clad Au nanoparticles: Novel aggregation, optical, and SERS properties.** // *J. Phys. Chem.* 1996. 100. № 2. P. 718–724.

Покрытые Ag частицы Au. Новые свойства агрегации, оптические свойства и свойства УПКР.

Получены покрытые Ag коллоидные частицы Au путем восстановления Ag^+ в присутствии коллоидов Au. Состав частиц $\text{Au}_{100-x}\text{Ag}_x$ варьировал от $x = 0$ до $x = 80$. С использованием этих коллоидов получены спектры УПКР пиридина, п-нитрозо-N,N'-диметиланилина и транс-1,2-бис(4-пиридил)этилена. Изучена агрегация в таких системах.

1984. Gao J.S., Tian Z.Q. / **SERS of the pyridine at copper electrodes excited with a 514,5 nm.** // *Chem Phys. Lett.* 1996. 262. № 1–2. P. 151–154.

УПКРС пиридина, адсорбированных на медном электроде, при возбуждении на линии 514,5 нм.

Weak SERS with enhancement factors G of only 20–40 for pyridine adsorbed at a copper electrode have been observed using a 514,5 nm excitation line. A comparative study on the intensity-potential profiles excited at 514,5 and 632,8 nm has been completed on the same electrode system. This indicates that the charge transfer mechanism is the main contributor to this weak effect. This preliminary study should spur further experimental and theoretical work beneficial to a complete quantitative understanding of the scattering mechanism.

1985. Horton J., Hugh, Hatdacre Christopher, Baddeley Christopher J., Moggridge Geoffrey D., Ormerod R., Mark, Lambert Richard M. / *The effect of photo-oxidation on the sticking and reactivity of Ag in amorphous GeS₂*. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1996. 8, № 6. P. 707–718.

Влияние фотоокисления на прилипание и реакционную способность Ag на аморфном GeS₂.

Отмечено, что фотоокисление аморфных пленок GeS₂ сильно меняет режим роста и реакционную способности осаждаемого после этого Ag. На неосвещенной поверхности происходит одновременный моно- и многослойный рост и взаимодействие Ag с Ge и S, а на освещенной, когда Ge окислен, протекает зародышеобразование на неокисленных атомах серы, что отличает эту систему от случая осаждения цинка, когда фотоокисление сильно меняет прилипание металла к поверхности. Природа эффекта проанализирована на основании данных различных рентгеновских спектров.

1986. Ilescu T., Cinta S., Bratu I. / *The pH influence on the Raman spectra of PP vitamin in solution and on silver sol*. // *23 Eur. Congr. Mol. Spectrosc., Balatonfured, 25–30 Aug., 1996: Book Abstr. S. I., 1996. 176 p.*

Влияние pH на спектры КР витамина PP в растворе и золе Ag.

1987. Kaiser T., Esen C., Moritz H., Borchers M., Schweiger G. / *Observation of fluorescence background suppression in raman scattering on single microparticles*. // *Ber. Bunsen-Ges. Phys Chem*. 1996. 100. № 2. P. 119–122.

Наблюдение подавления фона флуоресценции при КР на одиночных микрочастицах.

Исследованы спектры КР на одиночных оптически левитированных микрочастицах. При составлении с объемными экспериментами отмечено значительное усиление КР относительно фона ФЛ. Результаты изучения образцов материалов для стереолитографии, смазки машин и диоктилфталата, легированного кумарином-6, указывают, что комбинация спектроскопии КР и оптической левитации представляет эффективный аналитический инструмент при отличном соотношении сигнал\шум.

1988. Kellner R., Edl-Mizaikoff B., Göbel R., Wanzenböck H., Weissenbacher N. / *Surface enhanced vibrational spectroscopy—a new tool in IR-fiber optic chemical sensing?* // *AIRS II: 2nd Int. Symp. Adv. Infrar. Spectr. Dev. and Appl. Dyn. and Multi-Demencion. Infrar. Spectrosc. Durham, N.C. June 17–19, 1996: Abstr. Pap. Durham, (N.C.), 1996. 34 p.*

УПИК спектроскопия - новый путь создания инфракрасных оптико-волоконных химических сенсоров.

1989. Kim S.H., Ahn S.J., Kim K. / *Vibrational spectroscopic study of 4-cyanobenzouic acid adsorbed on silver*. // *J. Phys. Chem*. 1996. 100. №17. 7174–7180.

Изучение 4-цианобензойной кислоты, адсорбированной на поверхности Ag, методом колебательной спектроскопии.

1990. Koglin E., Kip B.J., Heier R.J. / *Adsorption and lacement of melamin at the Ag electrolyte interface probed by SERS microprobe spectroscopy*. // *J. Phys. Chem*. 1996. 100, № 12. P. 5078–5089.

Адсорбция и вытеснение меламина на границе фаз серебро–водный раствор электролита, изученные методом спектроскопии УПКР света.

Методом спектроскопии УПКР света изучена АД молекул меламина (I) из водных растворов электролитов на Пв Ag-Э. Показано, что спектры УПКР, полученные при освещении Э пучком света диаметром 1 мкм, хорошо воспроизводятся при контролируемом ПТ электрода и после предварительной его очистки от следов ранее адсорбированного I. Установлено также, что наряду с катодной очисткой Э можно использовать АД катионного ПАВ–хлорида цитилпиридиния, который вытесняет I с Пв, а сам удаляется затем приложением к Э отриц. ПТ. Обсуждается влияние ПТ электрода на спектры УПКР.

1991. Kudelski A., Bukowska J. / *The chemical effect in SERS for piperidine adsorbed on a silver electrode*. *Surface Sci*. 1996. 368 p. P. 396–400.

Химический эффект при УПКР для молекул пиперидина, адсорбированных на Ag-электроде.

The relative SERS enhancement factors for piperidine on a silver electrode were determined as a function of the incident wavelength and applied potential. The charge transfer effect (G_{CT}) on Raman intensity was estimated from these data. The

total chemical effect, which is defined as a product of G_{CT} and the so-called “active sites” effect, amounts to at least 15 for piperidine adsorbed on silver (a system for which “charge transfer” is from the adsorbed molecule to the metal). This chemical enhancement factor is very close to that for pyridine adsorbed on silver (“charge transfer” is from the metal to the adsorbed molecule). Thus, the shot-range enhancement mechanism can be equally effective for both directions of “charge transfer”.

1992. Kudelski A., Bukowska J. / Charge transfer contribution to SERS and SERRS of dyes at silver and gold electrodes. // J. Chem. Phys. Lett. 1996. 253. №3–4. P. 246–250.

Вклад переноса заряда в УПКР и УПРКР красителей на Ag и Au электродах.

The charge transfer (CT) contribution to SERS (SERS) and surface-enhanced resonance Raman scattering (SERRS) was compared for several dyes at silver gold electrodes. It was found that the CT effect is more pronounced for dyes that in resonance with the incident light (SERS spectra). For SERS spectra the CT contribution seems to be negligible or considerably smaller in comparison with SERS. This means that the potential changes of the SERRS intensity reproduce the changes in surface concentration more adequately than SERS.

1993. Lacy W., Willams J., Wenzler L., Beebe T.(Jr), Harris J.M. / Characterization of SiO_2 -overcoated silver-island films as substrates for SERS. // Anal. Chem. 1996. 68, № 6. P. 1003–1011.

Характеристика покрытых SiO_2 пленок островкового Ag как подложек для УПКР

Показано, что удобными подложками для спектроскопии УПКР являются осажденные на стекле слои островкового Ag толщиной 4,5 нм, покрытые слоем SiO_2 толщиной 5,0–6,5 нм. Структура таких подложек изучена методами электронной микроскопии, оже-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

1994. Leung P.T., Hider M.H., Sanchez E. / SERS at elevated temperatures. // J. Phys Rev. B. 1996. 53. № 19. P. 12659–12662.

УПКР при повышенных температурах.

The effect on surface - enhanced Raman scattering due to the increase in temperature of the metallic substrate is studied via a simple model for physisorbed molecules. Surface roughness is represented by a spherical or spheroidal island, and the temperature effects on the surface plasmon are accounted for via the a slightly modified Ujihara model. It is found that the enhancement ratio in general decreases as substrate temperature increases. For noble metals like silver, this temperature effect is particularly pronounced at scattering frequencies close to that of the surface-plasmon resonance; and for frequencies well below the surface plasmon frequency, the enhancement ratio is relatively, insensitive to change of substrate temperature.

1995. Li Fenting, Lu Yun, Ren Xiaohong. / The FT-Raman study of reaction of 4-aminophenyl disulfide and epoxy on silver surface. // Spectrosc. Lett. 1996. 29. № 7. P. 1397–1408.

ИК-фурье-КР-исследование реакции дисульфида 4-аминофенила и эпокси-полимера на поверхности Ag.

4-Aminophenyl disulfide (APDS) can cleave and be chemisorbed on etched silver foil to form an assembled film. The film can serve as coupling agent to from of both polymers are identical. They thought that polymers exhibited different surface energy when in contact with different medium. The coupling action and mechanism of APDS between silver and epoxy polymer were characterized by Fourier transform SERS spectroscopy.

1996. Maiti A. K., Menendez J. R., Aroca R. / Surface-enhanced resonance Raman spectra perylenetetracarboxylic monoimides on silver colloids and islands films. // 23 Eur. Congr. Mol. Spectr., Balatonfured, 25–30 Aug., 1996: Book Abstr. S. I., 1996, 402 p.

УПРКР моноимидов перилентетракарбоновой кислоты на коллоидных и островковых пленках Ag.

Изучены спектры УПРКР при возбуждении линиями 488 и 514,4 нм, адсорбированных на поверхности коллоидного Ag или на островковых Ag-пленках, моноимидов N-R-3, 4: 9, 10-перилентетракарбоновой кислоты, где R = n- и изо- C_4H_9 и C_5H_{11} . Получены также ИК-спектры, спектры поглощения и испускания в видимой области. Предложено отнесение наблюдаемых полос и обсуждено образование димеров и эксимеров.

1997. Mulherjee Kana M., Misra T.N., Nandy S.K. / SERS study of isomeric formyl pyridines in silver colloid. // J. Colloid and Interface Sci. 1996. 181. № 2. P. 413–421.

Спектроскопия УПКР изомерных формилпиридинов на коллоидном Ag.

SERS spectra of ortho, meta, and para formyl pyridines in silver sol are compared with their normal Raman spectra in bulk and aqueous solution. Significant enhancement bands has been observed.

1998. Mulherjee K.M., Misra T.N. / Hydration of pyridine-4-carbaldehyde at the silver-water interface: A pH-dependent surface enhanced Raman study. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1996. № 10. P. 2227–2229.

Гидратация пиридин-4-карбальдегида на поверхности раздела серебро-вода. Исследование УПКР, зависящего от pH.

Методом спектроскопии УПКР на золях Ag проконтролированы относительные количества протонированного и нейтрального пиридин-4-карбальдегида (I), которые зависят от pH раствора. При низких pH относительное количество адсорбированного свободного I уменьшается, т.к. молекула становится гидратированной. При $5 < \text{pH} < 6$ большая часть I протонируется, что отражается в спектре КР. При дальнейшем увеличении pH нейтральный гидрат становится адсорбированным соединением. Сравните его со спектрами КР 4-пиридинметанола при pH 6,45 подтверждает полную гидратацию адсорбированных на поверхности молекул I.

1999. Muniz-Miranda M., Sbrana G., Neto N. / SER excitation profiles of benzodiazines. // 23rd Eur. Congr. Mol. Spectrosc., Balatonfüred, 25–30 Aug., 1996: Book Abstr. S.I., 1996. 291 p.

Профили возбуждения в спектроскопии УПКР бензодиазинов.

2000. Muniz-Miranda M., Neto N., Sbrana G. / Surface studies by sers and sem techniques on filters coated with colloidal silver. // 23 Eur. Congr. Mol. Spectrosc., Balatonfüred, 25–30 Aug., 1996: Book Abstr. S. I., 1996. 292 p.

Изучение поверхности фильтров, покрытой коллоидным Ag, методами УПКР света и сканирующей электронной микроскопии.

2001. Neto N., Muniz-Miranda M., Sbrana G. / SER spectra of bipyrazine adsorbed on silver sols and silver electrodes. // J. Phys. Chem. 1996. 100, № 23. P. 9911–9917.

Спектры УПКР бипиразина, адсорбированного на золях Ag и Ag-электродах.

Исследованы спектры УПКР бипиразина, адсорбированного на коллоидах Ag, в сравнении с измеренными на электродах Ag при различных потенциалах. Спектры интерпретированы с привлечением расчетов нормальных колебаний координационных комплексов бипиразина с Ag. Предполагается существование двух хемисорбированных разновидностей. Измеренные спектры УПКР дипиразина (I), адсорбированного на золях Ag, сравнены со спектрами УПКР I на Ag-электродах при различных потенциалах. Результаты эксперимента свидетельствуют о присутствии двух сосуществующих между собой хемисорбированных образований.

2002. Philio Daizy, Aruldas G. / SERS spectrum of pyrazinamide in silver colloid. // Indian J. Phys. B. 1996. 70, № 2. P. 127–132.

Спектры УПКР пиразинамида в коллоидном Ag.

В области $1000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ получены спектры КР пиразина (1) и пиразинамида (2). В области $500\text{--}1560\text{ см}^{-1}$ и $900\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ сняты спектры УПКР (1) и (2) на коллоидном Ag. Предложено отнесение частот к колебаниям связей и углов. На основании полос Ag-N и Ag-O и увеличения интенсивностей при переходе от КР к УПКР предложена модель ориентации молекулы (2) относительно поверхности Ag.

2003. Perry Scott S., Hatch Steven R., Campion Alan. / On the role electromagnetic field gradients in SERS by molecules adsorbed on single crystal surfaces. // J. Chem. Phys. 1996. 104, № 17. P. 6858–6859.

Роль градиентов электромагнитного поля в УПКР молекулами, адсорбированными на поверхности металлических монокристаллов.

Колебательные полосы КР спектра молекул, обычно запрещенные, могут наблюдаться, когда молекулы адсорбированы на поверхности твердого тела. Имеются два механизма возникновения этих полос. Во-первых, симметрия адсорбированной молекулы ниже, чем у свободной, что приводит к частичному снятию запрета в правилах отбора. Во-вторых, большой градиент нормального компонента электромагнитного поля вблизи проводящей поверхности может стимулировать рассеяние в результате дипольно-квадрупольной поляризуемости. Для выяснения вклада каждого механизма в работе с помощью облучения лазерным светом различной частоты варьировался градиент у поверхности кристалла Ag (III) и фиксировалось его влияние на интенсивность предполагаемой квадрупольной моды. Показано, что интенсивность моды остается постоянной в диапазоне частот, где градиент поля меняется, что указывает на нереализуемость градиентного механизма, по крайней мере, для молекул, физически адсорбированных на плоских поверхностях.

2004. Polubotko A. M. / Enhancement of optical processes by molecules adsorbed on semiconductor rough surfaces. // 23 Eur. Congr. Mol. Spectr., Balatonfüred, 25–30 Aug., 1996: Book Abstr. S. I., 1996. 104 p.

Усиление оптических процессов молекул, адсорбированных на шероховатых поверхностях полупроводников.

Рассмотрены механизмы, приводящие к возрастанию интенсивности оптических процессов на грубой поверхности полупроводников. Обсуждено УПКР на полупроводниках PbS, PbSe, PbTe.

2005. Procházka Marek, Štěpánek Josef, Vlčková Blanka, Srnová Ivana, Malý Petr. / Laser ablation: preparation of chemically pure Ag colloids for SERS spectroscopy. // [Pap.] 23rd Eur. Congr. Mol. Spectrosc.: Mol. Spectrosc. and Mol. Struct., 1996. Balatonfüred, 25–30 Aug., 1996. Pt. B. J. Mol. Struct. 1997. P. 410–411. S. 213–216.
Лазерная абляция как способ получения химически чистых коллоидов Ag для использования в спектроскопии УПКР.
2006. Procházka M., Hanzlikopva J., Štěpánek J., Bauruk V. / Metallation of positively charged water soluble mesoporphyrins studied via time-resolved SERRS spectroscopy. // 23 Eur. Congr. Mol. Spectr., Balatonfüred, 25–30 Aug., 1996: Book Abstr. S. I., 1996, 90 s.
Изучение металлирования положительно заряженных растворимых в воде металлопорфиринов методом разрешенной во времени спектроскопии УПКР.
Многие свободные основания порфиринов металлируются при адсорбции на поверхности пленок Ag или коллоидных частиц Ag, активных в спектроскопии УПКР. Изучено взаимодействие Ag с 5, 10, 15, 20-тракис-(1-метил-4-пиридил)21Н, 23Н-порфирином и 5, 10, 15, 20-тетракис-[4-(триметиламмоний)фенил]21 Н, 23 Н-порфином методом разрешенной во времени спектроскопии УПКР.
2007. Quagl Lucia G., Orani Daniela. / SERS from molecules adsorbed on GaAs surfaces. // Surface Sci. 1996. 368. P. 108–112.
УПКР от молекул, адсорбированных на поверхности GaAs.
The observation of SERS (SERS) from vibrations molecules adsorbed on a GaAs surfaces is presented. Two different SERS activation procedures are used. One consist of evaporating a silver island film on the sempiconductor surface and the other is based on the use of a chemical etching process. The observed SERS spectra of the adsorbed molecules are silimar with both SERS activation procedures. It could not detect Raman scattering from surfaces with either the deposited Ag film or the etching procedure because the vibrational spectra of molecules adsorbed on sempiconductor surface were too weak to be detectable. With both methods there is enhanced Raman scattering from surface of the sempiconductor due to the excitation of surface plasmon polariton modes introduced by the surface roughness. These results prove that adsorbed species on sempiconductor surface can be detected by SRES spectroscopy. This is important for the extension of the applicability of Raman spectroscopy, and suggest the possibility of utilizing the SERS effect as a new surface probe of sempiconductor surface.
2008. Rodger C., Ewan Smith W., Dent G., Edmondson M. / SERRS: An informative probe of surfaces. // J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1996, No. 5, P. 791–792.
УПКР. Информативный зонд поверхностей.
Изучено УПКР на коллоиде Ag, покрытого цитратом. Природа агрегирования изучена также методами электронной микроскопии. На примере родамина Ж достигнута чувствительность $6,87 \cdot 10^{-18}$ моль/дм³.
2009. Sakamoto K., Hasbizume H., Nagafusa M., Sato H., Uchioda S. / UV resonant Raman spectra of nitrobenzene adsorbed on Ni(111). // Surface Sci 1996. 368. P. 292–295.
Спектры РКР нитробензола, адсорбированного на Ni(111), при импульсном УФ-возбуждении.
For the purpose of extending the capability of Raman spectroscopy in investigating adsorbed molecules on solid surfaces, it is constructed a Raman spectroscopy system with a pulsed ultraviolet (UV) excitation source. As a first test, the spectra of nitrobenzene adsorbed on Ni(111) have been measured. The Raman signal from the NO₂ symmetric stretching mode (91346 cm⁻¹) of two monolayers of nitrobenzene was detected when the average incident power was ~ 0,6 mW at 266 nm. The average power density of incidence was ~ 20 mW cm⁻¹, and Raman-scattered light was collected from an area of 0,03 cm² at the sample surface. The Raman scattering cross-section for an incident wavelength of 266 nm is enhanced by a factor of 5×10^3 relative to that for an incident wavelength of 488 nm. This enhancement is due partly to the well-known ω^4 factor, and partly to an electronic resonance in the UV range around 250 nm. The limitation of the sensitivity arises from the fact that the power density of the incident laser cannot be increased (at least using a pulsed laser) beyond the level which has been used without causing damage to the sample surface.
2010. Sallack J., Maiti A. K., Menendez J. R., Aroca R. / SERRS spectra perilenetetracarboxylic monoimides on silver colloids and island films. // 23 Eur. Congr. Mol. Spectrosc., Balatonfüred, 25–30 Aug., 1996: Book Abstr.–S. I., 1996. 402 p.
Спектры УПКР моноимидов перилентетракарбоновой кислоты на коллоидных и островковых пленках Ag.

- Изучены резонансные спектры УПКР при возбуждении 488 и 514,4 нм адсорбированных на поверхности коллоидного Ag или островковых Ag-пленках моноимидов N- R-3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты, где R = n- и изо-C₄H₉ и C₅H₁₁. Получены также ИК-спектры, спектры поглощения и испускания в видимой области. Предположено отнесение наблюдаемых полос и обсуждено образование димеров и эксимеров.
2011. Sanches-Cortes S., Miskovsky P., Jancura D., Bertoluzza A. / *Specific interactions of antiretrovirally active drug hypericin with DNA as studied by SERRS spectroscopy.* // J. Phys. Chem. 1996. 100. 5. P. 1938–1944.
Исследование характерных взаимодействий антивирусного лекарственного гиперидина с ДНК методом спектроскопии УПКР.
2012. Srnová I., Vlčková B., Baumruk V. / *Enhanced Raman spectra of 2,2'-bipyridine adsorbed on aggregated palladium colloidal particles.* // 23rd Eur. Congr. Mol. Spectrosc., Balatonfüred, 25–30 Aug., 1996: Book Abstr. S.I., 1996. 290 s.
Спектры УПКР 2,2'-бипиридина, адсорбированного на агрегированных коллоидных частицах палладия.
2013. Sudnik L.M., Norrod K.L., Rowlen K.L. / *SERS-active Ag films photoreduction of Ag⁺ on TiO₂.* // Appl. Spectrosc. 1996. 50, № 13. P. 422–424.
Получение активных в УПКР пленок Ag фотовосстановлением Ag⁺ на поверхности TiO₂.
2014. Szabo N.J., Winefordner J.D. / *SERS from an etched polymer substrate.* // Anal. Chem. 1997. 69, № 13. P. 2418–2425.
УПКР от протравленных полимерных субстратов.
Описано приготовление полимерного субстрата для анализа методом спектроскопии УПКР, основанный на нанесении частиц Ag на листы протравленного в процессе восстановления хим. реагентами ПЭТФ, распыления и осаждения из паровой фазы. При анализе крист. фиолетового с использованием подобных субстратов коэфф. усиления составил от 10⁴ до > 10⁵; линейен в области конц-ий исследуемого соедин. от 0,05 до 50 нг, ПРО ~ 5 пг, а погрешность измерений – < 20%. Рассмотрены спектры, полученные при анализе 9 соедин., содержащих амино-, карбоксилатные и (или) нитрогруппы.
2015. Szulbinski W. S., Czernuszewicz R. S. / *The effect of ligand structure on SERS by Fe(2) macrocyclic complexes ((Fetpc)-T-2) (2⁺) and ((Fedpc)-D-2) (2⁺) (Vol 247, Pg 11, 1996).* // Inorg. Chim. Acta. 1996. 253. № 1. 103 p.
Влияние структуры лиганда на УПКР макроциклических комплексов Fe²⁺. (1996. 247. 11).
2016. Taylor C. E., Garvey S. D., Petberton J. E. / *Carbon contamination at silver surfaces: surface preparation procedures evaluated by Raman spectroscopy and X-Ray photoelectron spectroscopy.* // Anal. Chem., 1996, 68, 14, P. 2401–2408.
Углеродные загрязнения на поверхностях Ag: Влияние процедуры подготовки поверхностей по данным спектроскопии КР и РЭС.
С помощью спектроскопии УПКР исследовано взаимодействие гиперидина с ДНК и модельными молекулами poly (rA) и poly (rG). Обсуждены изменения полос концевых карбонильных и карбоксильных групп. Детальное изучение маркерных полос ДНК в области 600–850 см⁻¹ показало, что решающую роль при таком взаимодействии играет молекула гуанина.
2017. Tian Z. Q., Li W. H., Mao B.W., Zou S. Z., Gao J. S. / *Potential-averaged surface-enhanced Raman spectroscopy.* // Appl. Spectrosc. 1996. 50, № 12. P. 1569–1577.
Спектроскопия УПКР при модуляции потенциала.
Описан новый метод спектроскопии УПКР, когда потенциал электрода быстро модулирует между двумя напряжениями. Такой спектр КР содержит всю информацию о поверхностных соединениях при двух потенциалах. Индивидуальный спектр выделяют путем разложения на составляющие. Преимущества метода проиллюстрированы на примере изучения тиоцианатных ионов и тиомочевины на Ag-электродах.
2018. Vlčková B., Solecka-Cermacova K., Matějka P. / *SERS spectroscopy with Ag colloids.* // 23 Eur. Congr. Mol. Spectr., Balatonfüred, 25–30 Aug., 1996: Book Abstr. S. I., 1996. 40 s.
Спектроскопия УПКР на коллоидных частицах Ag.
Обсуждены преимущества и недостатки спектроскопии УПКР на поверхности коллоидных частиц Ag. Описаны методы контроля морфологии, физических и химических характеристик системы, модификации поверхности с целью контроля усиления спектров.
2019. Vlčková B., Solecka-Cermacova K., Matějka P. / *SERS spectroscopy with Ag colloids.* // 23 Eur. Congr. Mol. Spectrosc., Balatonfüred, 25–30 Aug., 1996: Book Abstr. S. I., 1996. S. 1–131.

СПКР на коллоидных частицах Ag.

Обсуждены преимущества и недостатки спектроскопии УПКР на поверхности коллоидных частиц Ag. Описаны методы контроля морфологии, физических и химических характеристик системы, модификации поверхности с целью контроля усиления спектров.

2020. Vlěcková B., Gu X.J., Tsai D. P., Moskovits M. / A microscopic surface enhanced Raman study of single adsorbate-covered colloidal silver aggregate. // J. Phys. Chem. 1996. 100, № 8. S. 3169–3174.

Микроисследования УПКР в одиночных коллоидных агрегатах Ag, покрытых адсорбером.

При сочетании методов оптической микроскопии и УПКР исследованы спектры КР отдельных кластеров коллоидных частиц Ag, на которых адсорбированы фталоцин, допамин или Dipy. Получено высокое качество спектров. Обсуждены возможности микроскопии КР и спектров УПКР отдельных кластеров и изучение нерастворимых в воде адсорберов и адсорберов в коллоидных растворах.

2021. Wang Chuanyi, Liu Chunyan, Yan Xiaobin, He Jianjun, Zhang Manhua, Shen Tao. // Guangxue yu guangxue = Photogr. Sci. and Photochem. 1996. 14, № 1. P. 54–58.

Спектры поглощения и спектры УПКР порфиринов, адсорбированных на золях Ag

В областях 200–800 нм и 200–1600 см⁻¹ получены спектры поглощения и УПКР мезо-5, 10, 15, 20-тетра- и мезо-5-(4'-гидроксифенил)-10, 15, 20-трифенилпорфиринов, адсорбированных на Ag. Изменения в спектрах объяснены образованием комплексов при внедрении металла в порфирин. Обнаружена новая полоса поглощения при 460 нм.

2022. Wang Ting, Zhong Fa-ping, Yang Yu-hui, Zhang De-he. / Fourier transform surface enhanced Raman spectra of fulvic and humic acids adsorbed on Au electrodes. // Spectr. Lett. 1996. 29, № 7. P. 1449–1458.

Фурье-спектры УПКР фульвиновой и гуминовой кислот на Au-электродах.

2023. Wanzenböck H. D., Weßenbacher N., Edl-Mizaikoff B., Kellner R. / Surface enhanced IR and Raman spectroscopy: A new approach for pesticide analysis. // AIRS II: 2nd Int Symp / Adv. Infr. Spectrosc. Dev. and Appl. Dyn. and Multi-Dimension. Infr. Spectrosc., Durham, N.C., June 17–19, 1996: Abstr. Pap. Durham (N.C.), 1996. 15 s.

Спектрометрия УПИК и спектрометрия УПКР. Новый подход при анализе пестицидов.

Показана возможность применения эффекта усиления аналитического сигнала поверхностью в ИКРС и спектрометрии КР. Приведены результаты использования этих методов для определения пестицидов в питьевой воде на уровне концентраций 0,1 мкг/л.

2024. Wanzenböck Heinz D., Edl-Mizaikoff Boris, Fridbacher Gemot, Grasserbauer Manfred, Kellner Robert. / Multiple internal and external techniques in surface enhanced infrared adsorption spectroscopy (SEIPA) // 23 Eur. Congr. Mol. Spectr., Balatonfüred, 25–30 Aug., 1996: Book Abstr. S. I., 1996. 85 s.

Применение техники многократного внутреннего и внешнего отражения в спектроскопии УПИК.

Описано применение техники нарушенного полного внутреннего и внешнего отражения к изучению молекул, адсорбированных на шероховатых поверхностях Ag, Au, Cu. При толщинах металлического слоя от 1,2 до 8 нм для адсорбированных п-нитробензойной кислоты и гексахлорэтана наблюдали эффект УПИК-поглощения. Максимальное увеличение интенсивности на некоторых полосах достигало 45 раз.

2025. Weßenbacher N., Göbel R., Keller R. / SERS (SERS) of electrodeposited Ag-layers on non-ferrous metals and alloys. // 23 Eur. Congr. Mol. Spectr., Balatonfüred, 25–30 Aug., 1996: Book Abstr. S. I., 1996, 103 s.

УПКР электроосажденных слоев Ag на несодержащие железа металлы и сплавы.

Описана техника, позволяющая за несколько минут получить пленки Ag, обладающие способностью давать эффект УПКР при адсорбции на них различных веществ. Пленки получают электроосаждением из цианидных, тиомочевинных или тиосульфатных растворов Ag на поверхности меди и других металлов и сплавов, не содержащих железа.

2026. Weßenbracher N., Lendl B., Frank J., Wanzenböck H., Mizaikoff B., Kellner R. / Continuous surface enhanced Raman spectroscopy for the detection of trace organic pollutants in aqueous systems. // Pap. 23rd Eur. Congr. Mol. Spectrosc. Mol. Spectrosc. and Mol. Struct., 1996. Balatonfüred, 25–30 Aug., 1996. Pt. B. J. Mol. Struct. 1997. S. 410–411. S. 539–542.

Применение непрерывной спектрометрии УПКР для контроля следовых количеств органических загрязнителей в водных системах.

Отмечены аналитические преимущества применения непрерывной спектрометрии УПКР на Ag при определении органических веществ в водах. Разработан прибор для проведения такого анализа в автоматическом режиме.

Аналитические возможности прибора продемонстрированы на примерах определения пиридина, никотиновой кислоты, некоторых пестицидов в воде.

2027. Weldon M.K., Zhelyaskov V., Morris M.D. / SERS of lipids. // Pittsburg Conf. Presents PITTCO '96, Chicago, Ill., March 3–8, 1996: Book Abstr. Chicago, (Ill.), 1996. 212 p.

Спектроскопия УПКР липидов.

Исследованы свойства липидов на Пв Ag методом спектроскопии КР. Для детектирования липидов выбраны 2 типа микроЭ: с Ag-проволочкой и на кремниевом субстрате. Отмечена эффективность предложенной системы при ее использовании в биоаналитической практике.

2028. White P.C., Munro C.H., Smith W.E. / In situ SERRS analysis of a reactive dye covalently bound to cotton. // Pap. Conf. Sensors and Signals III. Dublin, 26–27 Oct., 1995. Analyst. 1996. 121, № 6. P. 835–838.

Анализ методом УПКР реакционно активного красителя, ковалентно связанного с хлопком, in situ.

Описан метод ферментативной обработки хлопчатобумажного волокна, окрашенного реакционноспособным красителем, с последовательным изучением полученных продуктов методом УПКР и анализом in situ красителя, связанного с волокном. Отмечено, что предложенная техника качественного анализа следов красителя намного быстрее и эффективнее традиц. и приложена для работы с малыми количествами образца в судебной медицине.

2029. Woolley Paul S., Keely Brendan J., Hester Ronald E. / Surface enhanced resonance-Raman spectra of water-insoluble tetraphenylporphyrin and chlorophyll a on silver hydrosols with a dioxane molecular spacer. // Chem. Phys. Lett. 1996. 258, № 3–4. P. 501–506.

Спектры УПКР тетрафенилпорфирина, нерастворимого в воде, и хлорофилла а на гидрозолях Ag с молекулярной прослойкой диоксана.

2030. Yang X.M., Ajito K., Tryk D.A., Hashimoto K., Fujishima A. / Two-dimensional SERS imaging of a roughened silver electrode surface with adsorbed pyridine and comparison with AFM images. // J. Phys. Chem. 1996. 100. № 18. P. 7293–7297.

Двухмерное индуцированное поверхностью КР отображение шероховатой поверхности Ag-электрода с адсорбированным пиридином и сравнение с изображением, полученным с помощью атомно-силовой микроскопии.

Raman scattered light from pyridine adsorbed on an electrochemically roughened silver electrode surface was used to image the two-dimensional surface morphology with a spatial resolution of 1 the μm . The images showed that the spatial distribution and intensity of the surface-enhanced Raman scattered (SERS) light intensity varied to a significant extent over the electrode surface and revealed apparent surface features, specifically, ridges and domes with dimensions on the order of 10 μm . Atomic force microscopic images also showed similar structures. In addition, the AFM images showed that smaller surface features, on the order of 1–3 μm , were associated with brighter areas in the SERS images. However, the difference in SERS intensities for bright vs dark areas was at most a factor of ~ 6 , indicating that, even in the dark areas, there was significant surface enhancement.

2031. Yonezawa Y., Kawabata I., Sato T. / Photochemical formation of colloidal gold particles in chitosan films. // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1996. 100, № 1. P. 39–45.

Фотохимическое образование коллоидных частиц золота в пленках хитозана.

Описан фотохимический метод образования коллоидных частиц золота путем облучения УФ-излучением $\lambda = 253,7$ нм тонких пленок хлороаурата хитозана (I) при комнатной температуре. Предполагается, что одним из первичных фотохимических продуктов являются атомы золота. Показано, что агрегация частиц золота определяется условиями реакции: температурой, вакуумированием и концентрацией I.

2032. Горелик В.С. / КР света. // Сорос. образ. ж. 1997. № 6. С. 91–96.

Анализируется природа КР света и приводятся его свойства для простейших кристаллических структур. Обсуждаются возможности применения метода КР в микроскопии, биологии и медицине.

2033. Маскевич С.А., Набиев И.Р., Феофанов А.В., Василюк Г.Т., Гачко Г.А., Кивач А.Н., Маскевич А.А., Подтыченко С.Г., Стрекаль Н.Д., Ивашин Н.В., Борисюк М.В., Тарасюк И.В. // Лазерная физика и спектроскопия: 3-я конференция по лазерной физике и спектроскопии, Гродно, 2–4 июля 1997. Т. 1 Минск, 1997. С. 7–10.

Островковые пленки Ag: организация, оптические характеристики, использование в спектроскопии КР и люминесцентном анализе.

Представлены новые результаты, полученные при изучении топографии и физико-химических свойств поверхности отожженных пленок Ag методами атомно-силовой микроскопии и спектроскопии УПКР. Рассмотрены их спектры поглощения для s- и p-поляризованного света, продемонстрированы преимущества таких субстратов в изучении структуры удаленных от поверхности хромофоров методом УПКР, а также в иммуноферментном анализе при использовании флуоресцентных методов детекции.

2034. Сушинский М.М. / УПКР света как нелинейное оптическое явление. // Кратк. сообщ. по физ. 1997. № 5–6. С. 33–35.

Показано, что значительное возрастание интенсивности линий при УПКР света тонкими слоями молекул на металлической подложке обусловлено существенным участием в этом явлении нелинейных процессов.

2035. Феофанов А.В., Януль А.И., Олейников В.А., Набиев И.Р. // Оптика и спектроскопия. 1997. 82, № 3. С. 413–420. **Определение методом спектроскопии УПКР равновесных констант образования комплексов с ионами Mg^{2+} некоторых краун-эфирных ионофоров.**

Спектроскопия УПКР применена для исследования процессов образования комплексов с ионами Mg^{2+} ионофорами бензо-15-краун-5 (1) и стироловым коасителем, содержащим фрагмент бензо-15-краун-5 и бензотиазольный остаток с этильным N-заместителем (2). Показано, что интенсивности линий колебательных мод ν_{sb} и ν_{sa} бензольного кольца, сопряженного с краун-эфирным фрагментом, а также отношение интенсивностей этих линий могут быть использованы для определения равновесных констант комплексообразования. На основе кривых титрования, измеренных методом УПКР, рассчитаны равновесные константы образования комплексов (1) Mg^{2+} ($1,5 \cdot 10^6 \text{ л/моль}$) и (транс-2) Mg^{2+} ($2,5 \cdot 10^5 \text{ л/моль}$). Обсуждаются результаты расчета этих констант методами УПКР и спектрофотометрии.

2036. Akins Daniel L., Özçelik Serdar, Zhu Han-Ru, Guo Chu. / Aggregation-enhanced Raman scattering of a cyanine dye in homogeneous solution. J. Phys. Chem. A. 1997 101. № 18 S. 3251–3259.

КРС в цианиновом красителе в однородном растворе, усиленное образованием агрегатов.

Aggregation-enhanced Raman scattering of a cyanine dye 3,3'-dimethyl-9-phenyl-4,5,4',5'-dinaphthothiacarbocyanine is studied. The formation of aggregated molecules is determined through characteristic changes in absorption and fluorescence spectra. Off-resonance Raman measurements confirm that molecular aggregation leads to an enhancement of Raman scattering of vibrational modes of the monomeric species (i.e., intramolecular modes) and an even greater relative enhancement of certain modes of the molecules involved more intimately with formation of the aggregate (i.e., intramolecular modes). The empirical bands excluding structural distortion due to intermolecular interaction as the source for Raman band intensity enhancement are assigned.

2037. Aroca Ricardo, Rodriguez-Llorente S. / Surface-enhanced vibrational spectroscopy. // J.Mol. Struct. 1997. P. 408–409. P. 17–22.

УПИК спектроскопия.

Обсуждены природа и свойства спектров УПКР, регистрируемых при исследовании молекул, адсорбированных на ПВ, способных усиливать поглощение и эмиссию электромагнитного излучения. Приведены примеры измерения УПКР (в том числе резонансного) и ИК-спектров сверхтонких пленок орг. соединений, полученных методами Ленгмюра–Блоджетт или вакуумного испарения, на островковых пленках Ag и золота. The nature and properties of Surface-enhanced vibrational spectra of molecules adsorbed on that can enhance the adsorption and the emission of electromagnetic radiation are discussed. Examples of SERRS, SERS in the near-infrared and surface-enhanced infrared are given. The rough surfaces used are metal island films coated with a nanometric organic film using the Langmuir-Blodgett technique or deposited by vacuum evaporation.

2038. Aroca R., Rodriguez-Llorente S. / SERRS spectra of perilentetracarboxylic derivatives on silver colloids and island films. // Pap. 23rd Eur. Congr. Mol. Spectrosc.: “Mol. Spectrosc. and Mol. Struct., 1996” Balatonfüred, 25–30 Aug., 1996. Pt. A. J. Mol. Struct. 1997. S. 410–411. S. 217–221.

УПКР перилентетракарбоксильных производных на коллоидном Ag и островковых пленках Ag.

2039. Aroca R., Corio P., Rubim J.C. / SERS vibrational spectra of trans-1,2-(4-pyridyl) ethylene and its Fe complex. // Ann. chim. (Ital). 1997. 87, № 1–2. P. 1–7.

Спектры УПКР транс-1,2-(4-пиридил)этилена и его комплекса с железом.

2040. Ayora M. J., Ballesteros L., Perez R., Ruperez A., Laserna J.J. / Detection of atmospheric contaminants in aerosols by SERS. // Anal. chim. acta. 1997. 355, № 1. P. 15–21.

Определение атмосферных загрязнителей в аэрозолях методом спектроскопии УПКР.

Разработана методика определения следовых кол-в атм. загрязнителей [акридина (1), хинакридина (2) б, 4-нитрофенола (3) и 2,4-динитрофенола (4)] в аэрозолях, основанная на отборе пробы на необработанную тв. подложку (фильтрованную бумагу), прибавлении необходимого кол-ва колл. Ag и анализе методом спектрометрии УПКР в р-ре равны (мкг/мл; отношение сигнал / шум-2): 0,051 для 9-аминоакридина (5), 0,37; 0,32; 2,20 и 1,80 для 1–4 соотв. ПРО в аэрозоле равны 0,05; 0,47; 0,93; 51,47; 14,76 мкг/м³ для 5 и 1–4 соответственно.

2041. Bermejo D., Escribano R., Santos J. / The stimulated Raman spectrum of cyanogens. // J. Mol. Spectrosc. 1997. 186, № 1. P. 144–154.

Спектр УПКР циана.

2042. Blesa M. A., Magaz G., Weisz A. D. / Structure and reactivity of colloidal metal oxide particles immersed in water. // Pap. 13th Int. Symp. «React. Solids», Hamburg, Sept. 8–12, 1996. Pt 2. Solid State Ionics. 1997. P. 101–103. P. 1235–1241.

Структура и реакционная способность погруженных в воду коллоидных частиц оксидов металлов.

Методом электрофореза определены значения ζ-ПТ частиц $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-CrOOH}$, $\alpha\text{-FeOOH}$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и в зависимости от pH = 4,5–10 0,01М водн. р-ров KCl при разном времени контакта частиц с р-ром. Определены изоэлектрич. точки (ИЭТ) указанных поверхностей в зависимости от времени старения, и показано, что в отсутствие спецфич. АД эксперим. значения ИЭТ отличаются от теор., определяемых произведением р-рности исследуемых оксидов, из-за влияния сольватации на АД ПТ – определяющих ионов. Представлена простая модель, описывающая к-тные св-ва смешанных оксидов типа $\text{M}_x\text{R}_{1-x}\text{O}$.

2043. Brolo Alexandre G., Irish Donald E., Smith Brian D. / Applications of SERS to the study of metal–adsorbate interactions. // J. Mol. Struct. 1997. 405. № 29–44.

Применение УПКР света к изучению взаимодействий металл–адсорбер.

Advantages and limitations of electrochemical SERS techniques are presented along with experimental information about the nature of the metal-adsorbate interactions occurring in various aqueous and non aqueous systems. Special emphasis is given to experimental results: however, the salient features of the enhancement theories are highlighted. Adsorbate orientation and SERS surface selection rules are discussed.

2044. Brolo Alexandre G., Irish Donald E., Lipkowski J. / SERS spectra of pyridine and pyrazine adsorbed on a Au (210) single-crystal electrode. // J. Phys. Chem. B. 1997. 101. № 20. P. 3906–3909.

УПКР молекул пиридина и пиразина, адсорбированных на поверхности монокристаллического электрода Au (210).

SERS spectra of pyridine and pyrazine adsorbed on an “unroughened” Au (210) electrode surface have been obtained for the first time. The spectra indicate that both pyridine and pyrazine adsorb on the Au (210) electrode via their nitrogen lone pairs (end-on configuration). The integrated intensities from the ring-breathing vibrations were measured. The potential profiles were compared to the surface coverage data, obtained electrochemically, for the adsorption of pyridine and pyrazine on Au (210). No simple relationship was found between the scattering intensities and the surface coverage data.

2045. Bukowska J., Kudelski A., Janik-Czachor M. / SERS on modified amorphous Cu-Zr alloys. Chem. Phys. Lett. 1997. 268. № 5–6. P. 481–484.

Модифицированные аморфные сплавы Cu-Zr для исследования методом УПКР света.

Cu-Zr amorphous alloys with 40 at% and 60 at% Cu were used as targets for in situ SERS measurements of adsorbed pyridine. The as quenched alloys did not produce enough enhancement for measurable SERS bands. However, a “modification\activation” produced SERS active substrates. The observed SERS spectrum was shown to originate from pyridine molecules adsorbed on copper particles which from a sort of a regular grid onto a zirconia-enriched substrate. Therefore, it seems that SERS spectroscopy could be an effective method for studying molecular adsorption on some activated glassy metals catalytic properties.

2046. Carron K., University of Wyoming. / Molecular specific detector for separation science using SERS. // Пат. 5623152 США, МПК С 23 С 22/00/ -№ 514667; Заявл. 14. 8. 95; Опубл. 2. 12. 97.

Молекулярный специфический детектор для контроля процесса химического разделения, основанный на использовании спектроскопии УПКР.

Предложен детектор для контроля процесса хим. разделения. Он основан на использовании спектроскопии УПКР. Описан способ приготовления специальной подложки для реализации метода.

2047. Chen Shi-Ping, Pothier N., Force R.K., Fasching J.L. / Chemical monitoring of SERS at a silver electrode. // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Atlanta. Ga., March 16–21, 1997: PITTCON'97: Book. Abstr. Atlanta (Ga), 1997. 177 p.

Химический контроль с помощью спектроскопии КР света на Ag-электроде.

Для контроля процессов, происходящих на Ag-Э в проточной системе в случае анализа ароматических аминокислот и дипептидов, использована спектроскопия УПКР. Приведен пример исследования 10 мМ раствора глицил-L-фенилаланина в карбонатном буф. растворе в диапазоне ПТ от –1,2В до –0,3В относительно станд. каломельного электрода.

2048. Chen Y.X., Tian Z.Q. / Dependence of SERS of water on the hydrogen evolution reaction. // Chem. Phys. Lett. 1997. 281. № 4–6. P. 379–383.

Зависимость УПКР света воды от реакции выделения водорода.

Изучено УПКР воды, адсорбированной на катоде из Cu или Ag в процессе электролиза воды. Интенсивность полос деф. кол. и либерац.кол. H_2O аномально возрастает, однако усиление критически зависит от плотности тока. Обсужден механизм диссоциации воды в пространстве между электродами и его связь с усилением КР. SERS of water with abnormal enhancement of the bending and libration modes can be detected at potentials where hydrogen evolution is occurring over Cu and Ag electrodes. The SERS intensity is critically dependent on the current density and hence related to the dissociation of water. The result infers that the interfacial water undergoing dissociation could possess a special structure involving a partially broken hydrogen bond and hence a corresponding intermediate electronic state. The authors suggest it is necessary to reconsider and modify existing SERS mechanism(s) to explain these results on reactive molecules undergoing surface reaction processes.

2049. Cintă S., Ilescu T., Venter M., Cozar O. / Vibrational and orientation studies of 2,4-diamino-6-phenyl-1,3,5-tirazine on a colloidal silver surface. // J. Mol. Struct. 1997. S. 410–411. S. 189–192.

Колебательные и ориентационные исследования 2, 4-диамино-6-фенил-1, 3, 5-триазина на поверхности коллоидного Ag.

Raman. IR and SERS spectra of 2, 4-diamino-6-phenyl-1, 3, 5-tirazine (DPT) have been recorded. One protonated form of the DPT molecule was evidenced. The DTP molecule was found to adsorb on to a silver colloidal surface in either the neutral or the protonated form. Vibrational assignments are proposed for DPT and the DPT ion. Comparison of the Raman spectra of DPT and the DPT ion in solution with the SERS spectra results in an orientation with the triazinic skeletal DPT plane perpendicular on the Ag surface. The same orientation with more or less tilt was found for the adsorbed DTP ion.

2050. Compagnini G., Pignataro B., Pelligra B. / Nanomorphology and SERS activity in plasma prepared silver surfaces. Chem. Phys. Lett. 1997. 272. № 5–6. P. 453–458.

Наноморфология и УПКР-активность поверхностей Ag, приготовленных плазменным методом.

A plasma oxidation-reduction process has been found to be suitable for producing silver surfaces showing surface-enhanced Raman (SERS) activity. SERS spectra of monodisperse polystyrene films have been obtained by using these surfaces in order to study the correlation between enhancement and nanomorphology as probed by atomic force microscopy. It was found that the enhancement is strongly correlated with a coalescence of the initially present silver grains (10–50 nm in size). This coalescence leads to the formation of 100–300 nm silver hills in which each silver grain is still clearly distinguishable. The increase in the effective surface area due to particle coalescence has been correlated to the SERS enhancement in straightforward fashion.

2051. Eapen Antony, Joe I. Hubert, Aruldas G. / Vibrational and SERS spectra spermine phosphate hexahydrate. // Spectrosc. Lett. 1997. 30. № 4. P. 751–770.

Колебательные спектры и спектры УПКР гексагидрата сперминофосфата.

Получены ИК-фурье-спектры поглощения и спектры УПКР гексагидрата сперминофосфата $C_{10}H_{26}N_4 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 6H_2O$ (1) спермина $C_{10}H_{26}N_4$ (2). Показано, что молекулы 1 адсорбируются на металлической поверхности через атомы кислорода. Частоты отнесены к колебаниям связей и углов 1, 2, иона HPO_4^{2-} и типам симметрии фактор группы C_{2h} . Обсуждены вопросы, связанные с деформацией иона HPO_4^{2-} , изменением симметрии молекулы 1 при хемисорбции и усилением поверхностью колебаний аминогруппы 1.

2052. Eapen Antony, Joe I. Hubert, Aruldas G. / FI-IR₁. / Raman and SERS spectra of arcaine sulfate. // J. Solid State Chem. 1997. 133, № 2. P. 423–429.

ИК-Фурье-спектры, спектры КР и УПКР сульфата аркоина.

2053. Emory St.R., Nie Sh. / Near-field SERS on single silver nanoparticles. // *Anal. Chem.* 1997. 69, № 14. P. 2631–2635.

Спектроскопия УПКР в ближней области на отдельных наночастицах Ag.

Рассмотрена возможность использования металлических наночастиц для разработки новых зондов для ближней области и химических датчиков. В качестве примера приведены спектры, полученные с помощью техники спектроскопии УПКР отдельных коллоидных частиц Ag, прикрепленных к концам волоконно-оптических зондов для ближней области. Т.к. усиление ПВ электромагнитных полей свойственно для ближней области (локализовано внутри ПВ на уровне нм), подобные закрепленные частицы могут широко применяться для получения оптических изображений на наноуровне.

2054. Emory S.R., Nie Shuming. / Spectroscopy and manipulation of individual nanoparticles. // *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Atlanta. Ga., March 16–21, 1997: PITTCO'97: Book. Abstr. Atlanta (Ga), 1997. 606 p.

Спектроскопия и манипулирование индивидуальными наночастицами.

Для изучения влияния отдельных коллоидных Ag-частиц нанометрового размера на КР света частицы из аликвотной ч. кол. р-ра Ag, содерж. $\sim 10^6$ частиц, фиксировали электростатически на покровном стекле с применением полилизина и исследовали их методом конфокальной микроскопии с применением КР и микроскопии атомных сил.

2055. Emory S.R., Nie Shuming. / Single molecule detection and spectroscopy using SERRS. // *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Atlanta. Ga., March 16–21, 1997: PITTCO'97: Book. Abstr. Atlanta (Ga), 1997. 888 p.

Детектирование единичных молекул и спектроскопия УПКР света.

На примере молекулы родамина 6G показана возможность детектирования одиночных молекул орг. веществ с помощью спектроскопии УПКР (колл. частицы Ag).

2056. Feofanov Alexei, Ianoul Anatoli, Gromov Sergey, Fedorova Olga, Olfimov Michail, Nabiev Igor. / Complexation of photochromic crown ether styryl dyes with Mg^{2+} as probed by SERS spectroscopy. // *J. Phys. Chem. B.* 1997. 101. № 20. P. 4077–4084.

Исследование методом УПКР комплексообразования фотохромных краун-эфирных стироловых красителей с Mg^{2+} .

Complexation with magnesium cations of 2, 3, 5, 6, 8, 9, 11, 12-octahydro-1, 4, 10, 13-benzopentapxacyclopentadecin (1), as well as derivatives of crown ether styryl dyes perchlorate 2-[2-(2, 3, 5, 6, 8, 9, 11, 12-octahydro-1, 4, 10, 13-benzopentapxacyclopentadecin-16-yl)ethenyl]-3-(3-sulfopropyl)-benzothiazolium (3), betaine 2-[2-(2, 3, 5, 6, 8, 9, 11, 12-octahydro-1, 4, 10, 13-benzopentapxacyclopentadecin-16-yl)ethenyl]-3-(3-sulfopropyl)-benzothiazolium (4) was studied by SERS spectroscopy. Comparative studies of isomerization and complexation of photochromic ionophores 2–4 with Mg^{2+} in solution and when adsorbed on the silver surface were performed. The data obtained indicate stabilization of the trans conformation and prevention of the trans-cis isomerization for the adsorbed molecules.

2057. Feofanov A., Ianoul A., Kryukov E., Maskevich S., Vasiliuk G., Kivach L., Nabiev I. / Nondisturbing and stable SERS-active substrates with increased contribution of long-range component of raman enhancement created by high-temperature annealing of thick metal films. // *Anal. Chem.* 1997. 69, № 18. P. 3731–3740.

Неповреждаемые и устойчивые активные субстраты для УПКР с увеличенным вкладом длинноволновой компоненты в усиление КР, вызванным высокотемпературным отжигом толстых металлических пленок.

Установлена возможность резкого повышения устойчивости во времени и по отношению к орг. р-рителей толстых Ag-Пл на гладких диэлектрических субстратах в результате их высокотемпературного отжига. Одновременно после отжига увеличивается вклад длинноволнового компонента при КР. Приведены результаты использования предложенного подхода при исследовании методом УПКР комплексообразования ионов металлов со стерильными красителями краун-эфиров.

2058. Gug J., Parlagh Gy., Forsling W. / Raman spectroscopy of aromatic acids adsorbed on oxidized aluminium foil. // *J. Mol. Struct.* 1997. P. 410–411. P. 183–188.

Спектроскопия КР ароматических кислот, адсорбированных на окисленной алюминиевой фольге.

Adsorption of ortho and para-phthalic acids on oxidized aluminium foil was investigated by Raman and surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). Without any treatment of the foil only a modified method of SERS provided spectroscopic evidence of the adsorption. However, by dissolving the metal aluminium from the $C_2O_3-Al-Al_2O_3$ structure of the foil,

the adsorption could be investigated by Raman spectroscopy without surface-enhanced conditions. The vibrational bands of the adsorbed species, obtained by both types of Raman spectroscopy, are compared to the solid-state spectra of the pure acids and their dipotassium salts. The band shifts suggest that the adsorbed species are essentially in the carboxylate form; however, the Raman and the SER spectra of the same species are not identical indicating a separate chemical reaction occurring at the surface upon depositing the sol.

- 2059. Heywang C., Saint-Pierre-Chazalet M., Masson M., Bolard J. / SERR study of the interaction of anthracyclines with mono- and bilayers of charged phospholipids. // Langmuir. 1997. 13, №21. 5634–5643.**

Изучение методом УПКР взаимодействия антрациклинов с моно- и биослоями заряженных фосфолипидов.

Изучены взаимодействия положительно заряженных антрациклинов—пирарубицина (I) и адриамицина (II)—с планарными моно- и биослоями фосфолипидов: цеттеррионного пальмитоилолеилфосфатидилохолина (III) и анионной дипальмитоилфосфатидиновой кислоты (IV). Показано, что АД I на монослое (МС) IV не превышает его АД на МС III. При контакте биослоев из IV или из смеси III \ IV с водным раствором I, последний диффундирует через бислой в тв. подложке. Аналогичные эффекты наблюдаются в системе бислой III \ раствор II, тогда как в случае системы бислой IV раствор II молекулы антрациклина не проникают в бислой.

- 2060. Iiescu T., Cinta S., Astilean S., Bratu I. / Ph influence on the Raman spectra of PP vitamin in silver sol. // J. Mol. Struct. 1997. 410–411. 193–196.**

Влияние pH на спектры КРС витамина PP в золе Ag.

Adsorption of PP vitamin onto a silver colloidal particle surface was investigated on a wide range of solution pH by SERS. The molecule was found to adsorb onto the surface in neutral form at large pH values and in protonated form at low pH. It was found that a strong interacting amide group-metal is present in protonated form. The ring nitrogen-metal interaction has an important role in the adsorption process of the neutral form.

- 2061. Itoh T., Sasaci Y., Maeda T., Horie C. / In situ SERS study of water molecules on silver electrodes in alkali-hydroxide solutions. // Surface Sci. 1997. 398. №1–3. 212–222.**

Молекулы воды на поверхности Ag-электродов, изученные в щелочных растворах in situ методом КРС.

In situ SERS has been used to study water molecules adsorbed on a silver electrodes in 0,5M alkali-hydroxide aqueous solutions. Raman spectra and cyclic voltammograms were measured simultaneously while the electrode potential was swept continuously. Raman lines associated with water molecules are identified by a comparison with those obtained for aqueous solutions with D₂O instead of H₂O. Strong Raman lines, which are associated with the existence of oxygen species adsorbed on silver electrode, were observed in a limited region of electrode potential. The variation of Raman intensities of water molecules, when the electrode potential is scanned, is discussed in terms of the different roles of the cations of the respective alkali-hydroxide solutions.

- 2062. Jang Nak Han, Suh Jung Sang, Mockovits Martin. / Effect of surface geometry on the photochem reaction of 1,10-phenanthroline adsorbed on silver colloid surface. // J. Phys. Chem. 1997. 101. №41. 8279–8285.**

Влияние геометрии поверхности на фотохимическую реакцию 1,10-фенантролина, адсорбированного на коллоидах Ag.

SERS spectra and photochemistry of 1,10-phenanthroline (phen) adsorbed on silver colloid were studied using a flow cell. Phen adsorbed on fresh ... is found to undergo almost no photochemistry while the same molecules adsorbed on aged colloid appears to photodecompose to a species which the C-N ring bond in one or both of the heterocycles is by to produce a C=N moiety binds to silver surface. The ? in the behavior of the two colloids is attributed to the differing both geometries of the adsorbate in the two cases. The photoproduct. forms upon irradiating phen adsorbed on aged colloid is subsequently observed to photodesorb at a rate significantly less rapid than the photodecomposition reaction. Both reactions are found to be photon processes; hence, the large photoreaction cross section ... visible is likely due to a metal-to molecule charge-transfer transition.

- 2063. Jung Hee Sook, Kim Kwan, Kim Myung Soo. / Raman spectroscopic investigation of the adsorption of 4-mercaptopyridine on a silver-sol surface. // J. Mol. Struct. 1997. 407. №2–3. 139–147.**

КР-спектроскопия для изучения адсорбции 4-меркаптопиридина на поверхности золь Ag.

Adsorption of 4-mercaptopyridine (4MP) on a silver-sol surface has been investigated over a wide range of solution pH by surface-enhanced Raman (SER) scattering. Although various structural forms could be present in the bulk phase, when the sol solution was under medium acidic to basic conditions 4MP was chemisorbed on the silver surface as a thiolate by formation of an Ag-S bond. Furthermore, upon being adsorbed on the silver surface the pK value of N–

deprotonation was reduced by as much as 5, implying that introgento-metal interaction was playing a secondary role in the adsorption process. It was concluded that the adsorbed 4MP species had a flat orientation relative to the sol surface. This view was confirmed more firmly by comparing SER spectra taken in silver sols containing chloride ions with those taken in chloride-free sols.

2064. Kneipp Katrin, Wang Yang, Kneipp Herald. Perelman Lev T., Itzkan Irving, Dasari Ramachandra R., Feld Michael S. / *Single molecule detection using SERS*. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. 78. №9. 1667–1670.

Обнаружение одиночных молекул с использованием УПКР.

Впервые наблюдались одиночные молекулы с помощью метода УПКР (УПКР) для молекул с большим эффективным сечением поглощения (10^{-17} – 10^{-16} см²/молекула). Измерены спектры УПКР молекул кристаллического фиолетового в области 700–1700 см⁻¹ в водных коллоидных растворах Ag при возбуждении нерезонансным ИК-излучением с интенсивностью $2 \cdot 10^5$ Вт/см².

2065. Kneipp K., Wang Yang, Kneipp H., Itzkan I., Dasari R.R., Feld M.S. / *Potential scattering (SERS) in biomedical spectroscopy*. // *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Atlanta. Ga., March 16–21, 1997: *PITTCO'97: Book. Abstr. Atlanta (Ga)*, 1997. С.687.

Потенциал УПКР в биомедицинской спектроскопии.

Показана эффективность применения УПКР, при биомедицинских исследованиях с использованием флуоресцирующих красителей (например, родамин 6G) в качестве меток для биохимических объектов (например, ДНК). Обсуждены возможности применения указанной техники анализа.

2066. Kurokawa Y., Imai Y., Tamai Yuko. / *SERS observations on bipyridine, phtalimide, phenyletylamine and theobromide by using a fine silver particle-doped cellulose gel film*. // *Analyst*. 1997. 122, №9. 941–944.

Наблюдение УПКР на примере дипиридина, фталимида, фенилэтиламина и теобромина с использованием пленки целлюлозного геля с добавками мельчайших частиц Ag.

Для определения азотосодержащих веществ приготовлены методом противоточной диффузии ПЛ из целлюлозного геля, модифицир. добавками мельчайших частиц Ag. С помощью предложенных ПЛ методом спектроскопии УПКР удалось получить спектры, идентичные снятым на Ag-золе с адсорбир. 2,2'-дипиридином и фталимидом. Предложенная техника позволяет определять теобромин в водных растворах при его концентрациях от 10^{-7} до 10^{-3} моль/л.

2067. Lakshminarayanan V. / *Probing single molecules by Raman spectroscopy*. // *Curr. Sci. (India)*. 1997. 73, №5. С.400.

Изучение отдельных молекул при помощи спектроскопии КР.

Дан обзор исследований по резонансному и УПКР на отдельных молекулах, адсорбированных на стекле или Ag. Спектры отдельных молекул, в отличие от излучений ансамблей, сильно поляризованы и несколько различаются вследствие различий в положениях при адсорбции. На примере родамина 6G показано, что в УПКР участвуют лишь некоторые молекулы, названные горячими.

2068. Lee M.W., Kim M.S., Kim K. / *Infrared and Raman spectroscopic study of terephthalic acid adsorbed on silver surfaces*. // *J. Mol. Struct.* 1997. 415, №1–2. 93–100.

Изучение методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии КР терефталевой кислоты, адсорбированной на поверхности Ag.

Измерены спектры УПКР тефталевой кислоты (I) в водном золе Ag и на ПВ Ag-электрода. Показано, что I хемосорбирована на поверхности Ag за счет образования связей Ag-COO⁻ после депротонирования даже в очень кислой среде в плоской ориентации по отношению к ПВ. Тот же вывод может быть сделан на основании анализа ИК-спектров самоорганизованных слоев I на пленке Ag, полученной методом вакуумного испарения.

2069. Li Xiao-Yuan, Li Wuhu, Petrov V.I., Yu Nai-Teng. / *SERHRS and SERS effects of electrode and Ag sol surfaces: A comparative study and analytical applications*. // *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Atlanta. Ga., March 16–21, 1997: *PITTCO'97: Book. Abstr. Atlanta (Ga)*, 1997. С.609.

Эффекты КР и УПКР света на поверхности золя из Ag. Сравнительное изучение и аналитическое применение.

На примере флуоресцентного красителя и пиразина осуществлено сравнение результатов применения спектроскопии КР и УПКР на (Ag-Э и Ag-золь).

2070. Liang E.J., Ye X. L., Kiefer W. / Integration of halide and halite ions with colloidal silver and their influence on SERS of pyridine with near-infrared excitation. // *Vibr. Spectrosc.* 1997. 15, №1. 69–78.
Взаимодействие ионов галогенидов и галатов с коллоидным Ag и их влияние на УПКР пиридина при возбуждении в ближней ИК-области.
2071. Lin H., Dian J. / *Journal of Instrumental Analysis.* 1997. 16, №5, 87. 48–50.
Изучение механизма образования коллоидного раствора Ag методом УПКР.
2072. Matejka P., Lecomte S., Baron M.H. / Photon correlation spectroscopy as a tool of characterization of SERS-active systems based on Ag sols. // *J. Mol. Struct.* 1997. 410–411. 197–199.
Спектроскопия корреляции фотонов как средство исследования свойств активных в УПКР систем на основе золей Ag.
Photon correlation spectroscopy and micro electrophoresis are investigated as tools to characterize SERS-active systems. Mutual relations of SERS spectra. UV\vis spectra, hydrodynamic size and zeta-potential are studied for systems based on Ag sol and two different adsorbates (2,2'-bipyridine and pefloxacin).
2073. Mikherjee K.M., Misra T.N. / SERS study of 2- and 3-chloro-thiophene in silver hydrosol. // *Spectrochim. Acta.* 1997. 53, №9. 1439–1444.
Изучение 2- и 3-хлор-тиофена в гидрозоле Ag методом УПКР.
2074. Natan M.J., Baker B.E., Keating Ch. D., Melville S.M., Kovalevski K.M. / New colloid-based approaches to SERS. // *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Atlanta. Ga., March 16–21, 1997: PITCON'97: Book. Abstr. Atlanta (Ga), 1997. C.686.*
Новый подход к УПКР, основанный на применении коллоида.
Показана эффективность применения коллоидов Ag и Au при получении спектров УПКР.
2075. Nei Shuming, Emory Steven R. / Probing single molecules and single nanoparticles by SERS. // *Science.* 1997. 275. №5303. 1102–1106.
Зондирование одиночных молекул и одиночных наночастиц методом УПКР.
Optical detection and spectroscopy of single molecules nanoparticles have been achieved at room temperature with the use of surface-enhanced Fourier Raman scattering. For single rhodamine 6G molecules adsorbed on the selected nanoparticles, the intrinsic Raman enhancement factors were on the order of 10^{14} to 10^{15} , much larger than the ensemble-averaged values derived from conventional measurements.
2076. Niaura Gediminas, Gaigalas Adolfas K., Vilker Vincent L. / SERS spectroscopy of phosphate anions: Adsorption on silver, gold, and copper electrodes. // *J. Phys. Chem. B.* 1997. 101. №45. 9250–9262.
Спектр УПКР фосфатных анионов: адсорбция на Ag, Au и Cu электродах.
The adsorption of phosphate anions on silver, gold, and copper electrodes from H_2O and D_2O solutions has been studied by means of SERS. The interpretation of the spectra based on the solution Raman data and frequency shift upon solution $H_2O \setminus D_2O$ exchange are presented. Monodentate surface coordination of the PO_4^{3-} and HPO_4^{2-} ions is proposed. The dependence of the relative intensity of the internal modes on electrode potential was interpreted in terms of the migration of P-O groups from the surface as potential became more negative. Spectroscopic evidence was found for chemisorption of $H_2PO_4^-$ ion on the Cu electrodes, but no such evidence was found in cases of the Au and Ag electrodes.
2077. Oleinikov V.A., Feofanov A.V., Kryukov E.Yu., Ianoul A. I., Tuzikov A.B., Bovin N.V., Nabiev I.R. / SERS spectroscopy as a new technique of analytical chemistry. 3. Detection of sialic acid residues and the study of their organization in glycoproteins, glycolipids and synthetic polymers. // *Int. Anal. Chem., Moscow, June 15–21. 1997: Abstr. Vol. 2. Moscow, 1997. P.29.*
Спектроскопия УПКР в качестве новой техники аналитической химии. 3. Открытие остатков сиаловой кислоты и изучение ее связывания в гликопротеинах, гликолипидах и синтетических полимерах.
Для открытия сиаловой кислоты и изучения ее связывания в гликопротеинах, гликолипидах и синтетических полимерах предложено использовать спектроскопию УПКР гидрозоля цитрата Ag.
2078. Om-Apinyan S., Rajmankina T., De La Cruz C., Javasooriya U. A. / Fourier-transform SERS. A quantitative technique? // *Spectrochim. acta. A.* 1997. 53, №6. 877–880.
Фурье-спектроскопия УПКР. Количественная методика?
2079. Pan Dihai, Philips David Lee. / FT-SERS of 2,2'-cyanine adsorbed on silver with afm characterization of silver films. // *Chem Phys. Lett.* 1997. 275. №3–4. 227–233.

УПКР с преобразованием Фурье 2,2'-цианина, адсорбированного на Ag и атомно-силовая микроскопия для исследования свойств пленок.

Silver films were prepared using the homogeneous chemical reduction method. The surface morphology and optical properties of these Ag films fabricated with different deposition times were characterized using atomic force microscopy (AFM) and adsorption spectroscopy. The AFM images show that the Ag films possess nanometer scale structure and differ mainly in the degree of aggregation of Ag particles. The Ag films exhibit a surface plasmon resonance band at about 380 nm with a red-shifted band that can be extended to 1000 nm with increasing degree of aggregation of Ag particles. FT-SERS spectra were obtained for 2,2'-cyanine adsorbed on the Ag films.

- 2080. Pang Yoon Soo, Hwang Hyun Jin, Kim Myung Soo. / Adsorption of 2-mercaptopyridine and 2-mercaptopyridine on a silver colloidal surface investigated by Raman spectroscopy. // J. Mol. Struct. 1997. 441. №1. 63–76.**

Адсорбция 2-меркаптопиридина и 2-меркаптопиримидина на поверхности коллоидов Ag, исследованная методом спектроскопии КР.

Adsorption of 2-mercaptopyridine (2MP) and 2-mercaptopyridine (2MPM) on a silver colloidal surface has been investigated over a wide range of solution pH by SERS. It is found that 2MP and 2 MPM adsorb on the silver surface mostly as their thiolate forms through the Ag-S interaction. Spectacular lowering of the pK_a values of 2MP and 2mpm on the surface suggests that the nitrogen-silver interaction also plays a secondary role in the adsorption process. 2MP was found to take a more or less perpendicular or tilted stance with respect to the surface, whereas the N-protonation changed the orientation to the flat one. In the case of 2MPM, a flat orientation seems to be favored regardless of the N-protonation.

- 2081. Procházka Marek, Mojzeš Peter, Vlčková Blanca Turpin Pierre Yves. / SERRS from copper (II) 5,10,15,20-tetrakis(1-methyl-4-pyridyl)porphyrin adsorbed on aggregated and nonaggregated silver colloids. // J. Phys. Chem. B. 1997. 101. №16. 3161–3167.**

УПКР 5,10,15,20-тетрааксис(1-метил-4пиридил)порфирина меди (II), адсорбированного на агрегированных и неагрегированных коллоидах Ag.

SERRS from copper (II) 5,10,15,20-tetrakis(1-methyl-4-pyridyl)porphyrin adsorbed on (CuTMpyP(4)) a borohydride-reduced silver colloid was studied as a function of CuTMpyP(4) concentration ranging from 1×10^{-9} to 1×10^{-6} M, using the 441,6 nm excitation line of a He-Cd laser. The surface coverage of Ag colloidal particles by porphyrin molecules as well as the surface plasmon adsorption (SPA) and morphology of the silver colloid\ CuTMpyP(4) systems in dependence on the total porphyrin concentration in the systems were investigated and related to the concentration dependence of the SERRS signal.

- 2082. Procházka Marek, Hanzliková Jana, Štěpánek Josef, Baunruk Vladimír. / Metalation of positively charged water soluble mesoporphyrins studied via time-resolved SERS spectroscopy. // J. Mol. Struct. 1997. 410–411. 77–79.**

Исследование металлирования положительно заряженных водорастворимых порфиринов методом спектроскопии УПКР с разрешением во времени.

Time-resolved SERS spectra of 5, 10, 15, 20-tetrakis[4-(trimethylammonio) phenyl]21H,23H-porphine(TMAP) were recorded (using a multichannel Raman spectrometer) in various SERS-active Ag colloid\porphyrin systems. Data treatment based on a factor analysis was used to decompose all the SERS spectra into two main components: SERS spectrum of the free base TMAP and that of its Ag metalated form. The metalation kinetics obtained in this way was found to be highly dependent on the presence of phosphate anions, citrate and\or Triton X-100 in the colloidal system. The results are analogous to those previously obtained 5, 10, 15, 20-tetrakis[4-(trimethylammonio)phenyl]21H,23H-porphine(TMAP) were recorded (using a multichannel Raman spectrometer) in various SERS-active Ag colloid\porphyrin, a porphyrin with a substantially stronger tendency towards metalation.

- 2083. Procházka Marek, Mojzeš Peter, Vlčková Blanca, Turpin Pierre-Yves. / SERRS of a cationic porphyrin: Determination of surface enhancement factors in the case of molecular resonance excitations. // J. Mol. Struct. 1997. 4110–411. 209–211.**

УПКР катионных порфиринов. Определение коэффициентов усиления в случае возбуждений с молекулярным резонансом.

The SERRS of Cu (II) 5,10,15,20-tetrakis(1-methyl-4-pyridyl)porphyrin (CuP) were calculated as the concentration-corrected intensity ratios of the surface-enhanced RRS (SERRS) and RRS spectra obtained at excitation wavelengths of 441.6 nm and 457.9 nm. The SERRS\RRS enhancement factors were precisely determined using the OH stretching vibrational band of bulk water as an internal intensity standard to normalize both SERRS and RRS spectra. The surface

enhancement factors of individual porphyrin modes were dependent on the excitation wavelength and varied from 10^2 to 10^3 , illustrating a considerable decrease in the surface enhancement factors in the case molecular resonance excitations.

2084. Procházka Marek, Štěpánek Josef, Vlčková Blanka, Srnová Ivana, Malý Petr. / *Laser ablation: preparation of “chemically pure” Ag colloids for SERS.* // Pap. 23rd Eur. Congr. Mol. Spectrosc.: Mol. Spectrosc. and Mol. Struct., 1996. Balatonfüred, 25–30 Aug., 1996. Pt. B. J. Mol. Struct. 1997. 410411. S. 213–216.

Лазерная абляция как способ получения химически чистых коллоидов Ag для использования в спектроскопии УПКР.

2085. Rintoul L., Crawford K., Shurvell H.F., Frediricks P.M. / *SERS of inorganic oxoanions.* // *Vibr. Spectrosc.* 1997. 15, № 2. P. 171–178.

УПКР неорганических оксоанионов.

2086. Sallack J., Maiti A.k., Aroca R., Menendez J.R. / *SERRS spectra of perylene tetracarboxylic derivatives on silver colloids and island films.* // *J. Mol. Struct.* 1997. P. 410–411. P. 217–221.

Спектры УПКР производных перилентетракарбоновой кислоты на коллоидах и островных пленках Ag.

Получены спектры УПКР четырех производных перилентетракарбоновой кислоты на коллоидном Ag и островных пленках Ag. Молекулярное поглощение на коллоидах металлов было мало, и полосы КР были узкими. Спектральные данные соответствовали случаю физической адсорбции. Идентификация и характеристика мод нормальных колебаний материалов дана с использованием данных по ИК-фурье-спектрам поглощения указанных соединений и спектрам их резонансного КР.

2087. Srnová S., Vlčková Blanca, Baumruk V. / *SERS spectra of 2,2'-bipyridine adsorbed on aggregated palladium colloidal particles.* // *J. Mol. Struct.* 1997. S. 410–411, S. 201–303.

Спектры УПКР 2,2'-бипиридина, адсорбированного на коллоидных агрегатах палладия.

Good quality Raman spectra of 2,2'-bipyridine (bpy) chemisorbed on Pd colloid boy films obtained with the 514,5 nm excitation are reported. The surface enhancement factor of the Raman signal of bpy adsorbed on deposited Pd colloidal aggregates was determined to be 190.

2088. Somsen G.W., Coulter S.K., Gooijer C., Velthorst N.H., Brinkman U.A. Th. / *Coupling of column liquid chromatography and SERRS via a thin-layer chromatographic plate.* // *Anal. Chim. Acta.* 1997. 349, № 1–3. P. 189–197.

Соединение колоночной жидкостной хроматографии и спектроскопии УПКР через пластинку для тонкослойной хроматографии.

Разработан комбинированный метод определения 6 модельных катионовых аминотрифенилметановых и феноксазиновых красителей, соединяющих ВЭЖХ с обращенными фазами на КЛ внутр.диам. 4,6 мм, заполненной цианопротильным СГ, в потоке смеси MeOH-вода, содерж. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и триэтиламин с детектированием спектроскопией УПКР. Выход КЛ соединен с Т-образным приспособлением для деления потока. 3% элюента наносят на движущуюся пластинку с СГ для ТСХ, используя интерфейс с распылит. струей и удалением р-рителя. Каждое пятно аналита обрабатывали 10 мкл активир. Ag-золя (2ч. золя + 1ч. KCl с концентрацией 0,75 мг\л) и анализировали спектры УПКР на многоканальном микроспектрометре. Предел идентификации кристаллического фиолетового и этилового фиолетового 250 нг\мл, что соответствует 0,5–1 нг на пластинке. Спектры парарозанилина и нильского голубого можно записать при концентрации даже 25 нг\мл (150 нг на пластинке).

2089. Suh Jung Sang, Lee Jin Seung. / *SERS for CdS nanowires deposited in anodic aluminum oxide nanotemplate.* // *J. Chem. Phis. Lett.* 1997. 281, № 4–6. P. 384–388.

УПКР для нанопроводов из CdS, осажденных на наноматрицах анодного оксида алюминия.

Получены спектры УПКР от нанопроводов CdS, осажденных электрохимически в порах анодного оксида алюминия, в которые предварительно было осаждено Ag. CdS растет эпитаксиально на поверхности Ag. При этом в спектре доминирует прогрессия, связанная с продольным оптическим фононом.

2090. Szabo N.J., Winefordner J.D. / *SERS from an etched polymer substrate.* // *Anal. Chem.* 1997. 69, № 13. P. 2418–2425.

УПКР от протравленных полимерных субстратов.

Описано приготовление полимерного субстрата для анализа методом спектроскопии УПКР, основанный на нанесении частиц Ag на листы протравленного в процессе восстановления хим.реагентами ПЭТФ, распыления и осаждения из паровой фазы. При анализе крист. фиолетового с использованием подобных субстратов коэффиц. усиления составил от 10^4 до $> 10^5$; линейен в области конц-ий исследуемого соедин. от 0,05 до 50 нг, ПРО ~ 5 пг, а

погрешность измерений – < 20%. Рассмотрены спектры, полученные при анализе 9 соедин., содержащих амино-, карбоксилатные и (или) нитрогруппы.

2091. Vičková B., Gu X.J., Moskovits M. / **SERS excitation profiles of phthalazine adsorbed on single colloids silver aggregates as a function of cluster size.** // *J. Phys. Chem. B.* 1997. 101. № 9. S. 1588–1595.

Профили возбуждения УПКР для фталазина, адсорбированного на одиночных агрегатах коллоидного Ag, в зависимости от размера кластера.

The wavelength-dependent SERS enhancement and photoreactivity of phthalazine (pht) adsorbed on single Ag colloid fractal clusters deposited out of solution onto a glass surface were determined as a function of cluster size from the excitation profiles of the SERS spectra of three individual colloid clusters with dimensions $1,9 \times 1,9 \mu\text{m}$, $3,7 \times 2,8 \mu\text{m}$ and $7,5 \times 4,7 \mu\text{m}$. The spectra were correlated with a given cluster by using imaging Raman microspectroscopy. The SERS excitation profiles obtained from various bands observed in the SERS spectra could be understood in terms of two wavelength-dependent contributions: (I) the photochemical activity which grows monotonically toward the blue in the spectral range (470–650 nm) used and (II) the SERS enhancement function which increases toward the red.

2092. Vlčková B., Solecká-Červáková K., Matějka P., Baumruk V. / **SERS spectroscopy with Ag colloid.** // *J. Mol. Struct.* 1997. S. 408–409. S. 149–154.

Спектроскопия УПКР с коллоидами Ag.

The possibilities of overcoming some drawbacks encountered SERS spectroscopy with Ag colloids are presented and discussed. Modification of Ag colloidal surface by molecular spacer is shown to be suitable way for obtaining SERS spectra of unperturbed ... hase porphyrin species as well as a metalloporphyrin which cannot be spontaneously adsorbed on a bare Ag colloidal surface. Furthermore, preparation of stable, long-term SERS-active two-dimensional Ag colloid-adsorbate films is described and the effect of the adsorbate structure on the morphology of the films, expressed in terms of fractal dimension, is discussed.

2093. Wang Jian, Zhu Tao, Fu Xiaoyi, Liu Zhongfan. / **Lanzhou daxue xuebao.** // *Ziran kexue = J. Lanzhou Univ. Natur. Sci.* 1997. 33. Suppl. P. 66–68.

УПКР п-аминотиофенола, адсорбированных на ансамбле наночастиц золота, в зависимости от потенциала.

The preparation of SERS-active substrates by assembling gold nanoparticles on gold substrates with the self-assembled monolayer (SAM) of p-aminothiophenol (PATP) is reported. The charge-transfer (CT) mechanism is studied by potential-dependent measurements. To the best of our knowledge, this is the first report concerned with the CT mechanism study on the SERS-active substrates based on nanoparticles-assembly.

2094. Wang K., Li Y.- S. / **Silver doping of polycarbonate films for SERS.** // *Vibr. Spectrosc.* 1997. 14, № 2. P. 183–188.

Легирование поликарбонатных пленок Ag для УПКР.

2095. Weißenbracher N., Lendl B., Frank J., Wanzenböck H., Mizaikoff B., Kellner R. / **Continuous SERS spectroscopy for the detection of trace organic pollutants in aqueous systems.** // *Pap. 23rd Eur. Congr. Mol. Spectrosc.: "Mol. Spectrosc. and Mol. Struct., 1996"* Balatonfüred, 25–30 Aug., 1996. Pt. B. *J. Mol. Struct.* 1997. S. 410–411. S. 539–542.

Применение непрерывной спектрометрии УПКР для контроля следовых количеств органических загрязнителей в водных системах.

Отмечены аналитические преимущества применения непрерывной спектрометрии УПКР Ag при определении органических веществ в водах. Разработан прибор для проведения такого анализа в автоматическом режиме. Аналитические возможности прибора продемонстрированы на примерах определения пиридина, никотиновой кислоты, некоторых пестицидов в воде.

2096. Weldon M.K., Morris M.D. / **Lipid and fatty acid distribution by spatially resolved SERS.** // *Pittsburgh Conf Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Atlanta. Ga., March 16–21, 1997: PITTCO'97: Book. Abstr. Atlanta (Ga), 1997.* 474 p.

Определение распределения липидов и жирных кислот методом пространственной разрешенной спектроскопии УПКР.

Показана эффективность применения спектроскопии УПКР (Ag на Si или Ag-проволока) для определения распределения жирных кислот в липидах кожного сала, а также при изучении расщепления липидов как бактериями с образованием жирных кислот.

2097. White P.C., Smith W. / **Detection of dyes at trace levels by SERS spectroscopy. Forensic applications.** // *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Atlanta. Ga., March 16–21, 1997: PITTCO'97: Book. Abstr. Atlanta (Ga), 1997.* 379 p.

Открытие красителей на уровне следов методом КР. Применение в криминалистике.

Показана эффективность использования спектроскопии УПКР для идентификации ультрамикроколичеств красителей при криминалистических исследованиях.

2098. Williams C.T., Takoudis C.G., Weaver M.J. / *Raman spectral evidence of reactive oxide formation during methanol oxidation on polycrystalline rhodium at high gas pressures.* // *J. Catal.* 1997. 170, № 1. P. 207–210.

Доказательство при помощи спектров КР образования реакционноспособного оксида при окислении метанолом поликристаллического родия при высоких давлениях газа.

При температурах от 100 до 500 °С при 10 °С измерены интенсивности УПКР при взаимодействии поликристаллического родия с Ag , O_2 и CH_3OH . Обнаружено образование на поверхности реакционноспособной пленки оксида Rh_2O_3 , которая разрушается в результате реакции с CH_3OH .

2099. Woolley Paul S., Keely Brendan J., Hester Ronald E. / *SERRS identification of chlorophyll a allomers.* // *J. Chem. Soc. Pekin. Trans. 2.* 1997. № 9. P. 1731–1734.

Идентификация алломеров хлорофилла А методом спектроскопии УПКР.

Спектроскопия УПКР в полосе Соре и Q_y позволяет с хорошей чувствительностью определять алломеры хлорофилла а. Обсуждены спектральные характеристики отдельных алломеров. Protected SERRS has been used to study the chlorophyll a allomers, enabling both Soret- and Q_y -resonant spectra to be acquired with good analytical sensitivity. Spectral assignments have been made which provide a two-dimensional “fingerprint” and detailed structural information concerning each allomer.

2100. Xu S., Liu G. / *Nanometer-scale fabrication by simultaneous nanoshaving and molecular self-assembly.* // *Langmuir.* 1997. 13, № 2. P. 127–129.

Получение наноструктур путем одновременного использования «нанобритвы» и молекулярной самосборки.

Предложен метод формирования наноструктур с помощью «нанобритвы», в качестве которой используется острие микроскопа атомных сил, и самоорганизованного монослоя (САМ) на ПВ золота. Метод состоит в том, что острие удаляет («сбривает») САМ из декантиолата на золоте, помещенного в раствор октадекантиола (I). В результате на освободившихся участках подложки адсорбируются молекулы I, образуя САМ. Таким образом, формируются участки ПВ с различным рельефом на нанометровом уровне. Отмечены перспективы использования этого метода в микролитографии.

2101. Xue Z., Wang J., Zhang J., Yu Y., Yuan C. / *FT-Raman SERS study of the adsorption of 10-mercapto-1-decanol and cefazolin study on chemically reduced silver film.* // *Spectrosc. Lett.* 1997. 30, № 8. P. 1649–1654.

Изучение адсорбции 10-меткапто-1-деканола и Na-цефазолина на поверхности химически восстановленной пленки Ag методом фурье-спектроскопии УПКР.

Методом фурье-спектроскопии УПКР изучены хемисорбция и конформации 10-меткапто-1-деканола и Na-цефазолина из водных растворов на химически восстановленных тонких пленках Ag на стеклянной подложке. Показано, что эти соединения легко хемосорбируются на пленке Ag за счет расщепления связи S–H или координирования атомов N и S с ПВ Ag с образованием самоорганизованных монослоев.

2102. Zhanov V.P., Kasemo B. / *Effect of adsorption on surface roughening.* // *Phys. Rev. B.* 1997. 56, № 16. R 10067–R 10070.

Влияние адсорбции на шероховатость поверхности.

Показано, что АД может приводить к уменьшению температуры образования шероховатости $T_{\text{ш}}$ по следующим причинам: 1) непрямоте отталкивание адсорбер-подложка от следующего ближайшего соседа; 2) притяжение к ближайшему соседу из-за латерального взаимодействия адсорбер-подложка или; 3) отталкивание из-за латерального взаимодействия адсорбер-адсорбер. Во всех случаях отношения величины $T_{\text{ш}}$ вблизи насыщения для чистой ПВ приводятся как простые комбинации соответствующих взаимодействий. Зависимость $T_{\text{ш}}$ от заполнения, рассчитаны по методу Монте-Карло для первого случая, отличается от рассчитанной по методу усредненного поля. Обсуждается индуцированная адсорбером шероховатость ПВ, наблюдаемая в кристаллических реакциях.

2103. Zhu Tao, Yu Huazhong, Liu Zhongfan. // *Lanzhou daxue xuebao. Ziran kexue = J. Lanzhou Univ. Natur. Sci.* 1997. 33. Suppl. P. 76–79.

Электрохимические свойства само собранных монослоев п-нитротифенола на золоте, исследованные методом КРС in situ.

An electrochemical in-situ micro-Raman measurement setup is built to investigate azobenzene self-assembled monolayers on gold electrode surface. The redox behavior between azobenzene and hydrazobenzene is confirmed. The azobenzene self-assembled monolayers are used as the Raman sensing layer to get the 2-surface of the differently prepared SERS-active substrates. Tending our interests in p-NTP SAMs on gold. The reaction mechanism is explained for these systems.

2104. Андрюшечкин Б.В., Ельцов К.Н., Климов А.Н., Мартынов В.В., Шевлюга В.М. / Локальная структура УПКР-активных центров на поверхности Ag (III), хлорированной в сверхвысоком вакууме. КРС и СТМ исследования. КР–70 лет исслед. // Сб. кратк. текстов докл., Представл. на Межд. конф. «КР», Москва, 16–19 ноября, 1998. М., 1998. С. 372–381.

Сообщается о наблюдении УПКР света поверхностью Ag (III), хлорированной в сверхвысоком вакууме. Помимо низкочастотных линий 150, 180, 206 и 236 см⁻¹ и бесструктурного фона отчетливо наблюдались линии рассеяния пиридина, адсорбированного в качестве тестовой молекулы. Использование in situ сканирующей туннельной микроскопии позволило получить соответствие между локальной структурой поверхности, величиной усиления сигнала и спектром КРС. Установлено, что кластеры Ag, отв-е за УПКР, могут образовываться на поверхности островков хлорида Ag спонтанно или внутри островков при активации электронами средних энергий.

2105. Барыкинский Г.М. / Влияние температуры на фотохимический процесс образования гидрозолей Ag и спектры УПКР адсорбированных молекул. // Межд. симп. по фотохимии и фотофизике молекул и ионов. Тез. докладов, СПб, 1998, т. 1, С. 78–79.

2106. Денисова А. С., Макаров А. А. / Молекулы на поверхности Ag – взаимодействие с раствором по данным УПКР. // 2 Науч. сес. УНЦХ, посв. 275-летию основания СПб ун-та и 250-летию хим. науки в России, СПб. 1998: Тез. докл. СПб, 1998. С. 60–61.

Сопоставлены преимущества электрохимического и химического способов создания адатомов на поверхности Ag. Измерены спектры УПКР Diру и фенантролина. Наблюдаемые значения частот близки к аналогичным для комплексов с ионами металлов, что указывает на образование молекулами комплексов с адатомами Ag. Процессы переориентации молекул и десорбции при контакте с водным раствором изучены на примере молекул Diру. Изучены спектры УПКР молекул Diру адсорбированных на поверхности Ag из водного раствора и раствора в этаноле. Зависимость спектра КР Diру на Ag-электроде от потенциала объяснена наличием двух типов ориентации молекул на поверхности металла. Показано, что процесс десорбции Diру с поверхности включает стадию протонирования молекулы.

2107. Сравнение оптико-волоконных сенсоров для УПКР с различным образом. // Int. Conf. Raman Spectrosc. 1998. 16. С. 432–433.

2108. Alvarez-Ros M.C., Garcia-Ramos J.V., Sanchez-Cortes S. / Metallic complexes of salicylic acid studied by vibrational spectroscopies in relation to their SERS on silver and copper colloids. // 24th Eur. Congr. Mol. Spectrosc., Prague, 23–26 Aug., 1998: Book Abstr. Prague. 1998, 128 p.

Изучение комплексов салициловой кислоты с металлами методами колебательной спектроскопии с учетом данных по ее спектрам УПКР на поверхности коллоидов Ag и меди.

Методами ИК-спектроскопии и спектроскопии КР изучены в тв. состоянии и в водн. р-рах комплексы салициловой к-ты (1) с Fe(3⁺), Al(3⁺), Ag(+), Zn(2⁺) и Ni(2⁺). Обсуждено влияние металла на спектр лиганда. Данные сопоставлены результатами изучения 1, адсорбированной на поверхности коллоидов Ag и Cu методом УПКР.

2109. Arenas J. F., Tocon Lopez I., Otero J. C., Marcos J. I. / The charge transfer mechanism in the SERS of 2-methylpyrazine on silver electrode. // AIRS 3: 3rd Int. Symp. Adv. Infrared and Raman Spectrosc., Vienna, July 5–9, 1998: Book Abstr. Vienna, 1998. 37 p.

Механизм переноса заряда в 2-метилпиразине на Ag-электрод по данным спектроскопии УПКР.

Спектроскопия единичных биомолекул с применением УПКР.

2110. Arenas J. F., Castro J. L., Otero J. C., Marcos J. I. / SERS of acrylic acid and methyl derivatives on silver sols. // J. Raman Spectrosc. 1998. 29, № 7. P. 585–589.

УПКР акриловой кислоты и метильных производных на золях Ag.

2111. Arenas J.F., Lopez Tocon I., Woolley M.S., Otero J.C., Marcos J.I. / Charge transfer in SERS: Spectra of 3,5-dimethylpyridine at a silver electrode. // J. Raman Spectrosc. 1998. 29, № 8. P. 673–680.

Перенос заряда в спектроскопии УПКР. Спектры 3,5-диметилпиридина на Ag-электрод.

2112. Arenas J.F., Tocon I., Otero J.C., Marcos J.I. / EM and CT distributions to the intensity of a SERS spectrum. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 392–393.
Вклады электромагнитный и от переноса заряда в интенсивность спектра УПКР.
2113. Ayora Canada M.J., Ballesteros L., Pascual Reguera M.I., Molina Diaz A. / A new procedure for a high sensitivity improvement of NIR-SERS by preconcentration of activated silver sols on ion exchanger particles. // *AIRS 3: 3rd Int. Symp. Adv. Infrared and Raman Spectrosc.*, Vienna, July 5–9, 1998: Book Abstr. Vienna, 1998. 42 p.
Новый метод сильного улучшения чувствительности спектроскопии УПКР с возбуждением в ближней ИК-области путем предварительной концентрации активированных золь Ag на частицах ионообменника.
2114. Ayora Canada M.J., Pascual Reguera M. I., Ballesteros L., Molina Diaz A. / SERS detection of ciprofloxacin of silver sol with near-infrared excitation. // *AIRS 3: 3rd Int. Symp. Adv. Infrared and Raman Spectrosc.*, Vienna, July 5–9, 1998: Book Abstr. Vienna, 1998. 43 p.
Детектирование ципрофлоксацина методом УПКР на золе Ag при возбуждении в ближней ИК-области.
2115. Bjerneld E.J., Xu H., Käll M., Börjesson L. / Spectroscopy of single biomolecules by SERS. // *AIRS 3: 3rd Int. Symp. Adv. Infrared and Raman Spectrosc.*, Vienna, July 5–9, 1998: Book Abstr. Vienna, 1998. 45 p.
Спектроскопия единичных биомолекул с применением спектроскопии УПКР.
2116. Bjerneld E.J., Xu H., Käll M., Börjesson L. / Single molecule detection of hemoglobin by SERS. // *AIRS 3: 3rd Int. Symp. Adv. Infrared and Raman Spectrosc.*, Vienna, July 5–9, 1998: Book Abstr. Vienna, 1998. 46 p.
Детектирование единичных молекул гемоглобина методом УПКР.
2117. Brolo A.G., Irish D.E. / The electrode/electrolyte–SERS and beyond. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 336–337.
УПКР на поверхности раздела электрод/электролит и вне ее.
2118. Bourova T., Ten G., Berezin V. / Theoretical analysis of intensity distribution in Raman and resonance Raman spectra of biological molecules. // *Pap. 24th European Conference on Molecular Spectroscopy “Molecular Spectroscopy and Molecular Structure”*, Prague, 23–28 Aug., 1998. Pt A. *J. Mol. Spect.* 1999. 480–481, прил., P. 253–261.
Теоретический анализ распределения интенсивности в спектре КР и РКР биологических молекул.
Проведен анализ в классическом приближении относительного распределения интенсивностей в спектрах КР аденина и его дейтеро производных. Для описания спектров РКР применен квантово химический подход. Достигнуто удовлетворительное согласие в обоих случаях.
2119. Budinová G., Matějka P., Volka K. / Measurement of SERS spectra with near-infrared excitation on silver particles from silver chloride. *XXIV European Congress on Molecular Spectroscopy*, Prague, 23–26 Aug., 1998: Book Abstr. Prague. 1998, 64 s.
Измерение спектров УПКР частиц Ag в хлориде Ag при возбуждении в ближней инфракрасной области.
2120. Cai W.B., She C.X., Ren B., Yao J.L., Tian Z.W., Tian Z.Q. / SERS from transition metals of practical importance. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998. 94. 20. P. 3127–3133.
Спектроскопическое исследование методом УПКР пиридина на платиновых электродах. Влияние потенциала и электролита.
Методом УПКР изучены свойства адсорбированного на поверхности Pt-электрода пиридина (1) в зависимости от потенциала и электролита. Полученные результаты сильно отличаются от известных для электродов из Ag, Au и Cu. При очень отриц. и полож. потенциалах спектры УПКР 1 обнаружили конкурирующую со-адсорбцию водорода или содержащих кислород образований. В кислых растворах ионы 1 диссоциировали с образованием 1 на поверхности 1 даже в присутствии ионов хлора.
2121. Calco M., Bukowska J. / SERS studies of 4-phenylpyridine adsorbed at a silver electrode surface. // *XXIV European Congress on Molecular Spectroscopy*, Prague, 23–26 Aug., 1998: Book Abstr. Prague. 1998, с. 65.
Изучение адсорбированного на поверхности Ag-электрода 4-фенилпиридина с помощью спектров УПКР. Спектры УПКР адсорбированного на Ag-электроде 4-фенилпиридина возбуждали светом длин волн 514,5 и 647,1 нм. Интерпретация выполнена на основе полученных расчетов. Относительные интенсивности полос непол. кол. зависят от потенциала на электроде.
2122. Carter David A., Pemberton Jeanne E., Woelfel Kimball J. / Orientation of 1-and 2-methylimidazole on silver electrodes determined with SERS. // *J. Phys. Chem. B.* 1998. 102. № 49. P. 9870–9880.

Ориентация 1- и 2-метилмидазолов на Ag-электродах, определенная с помощью УПКР.

Метод УПКР использован для определения зависящей от потенциала ориентации 1- и 2-метилмидазола на Ag-электродах. Показано, что на положительно заряженных поверхностях адсорбция этих молекул осуществляется через пиридиновый атом азота. На нейтральной и отрицательно заряженных поверхностях имеет место взаимодействие метильной группы молекул с поверхностью.

2123. Chen Shi Ping, Ejeh D., Vivoni A., Hosten Ch. / SERS and normal mode calculations of 6-mercaptapurine. // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., New Orleans, La, March 1–5, 1998: PITTCO'98: Book Abstr. [New Orleans (La)], 1998. 1612 p.

Спектроскопия УПКР, и определение [формы] 6-меркаптопурина с использованием вычисленной обычного типа.

Для изучения влияния концент- в-ва 6-меркаптопурина (1) и ПВ Ag использованы спектроскопия КР и вычисления обычного типа. Полученные данные позволяют установить характер связывания 1 с комплексами металлов. Определена ориентация молекул 1 на ПВ Ag.

2124. Chen Y.X., Huang K.Q., Tian Z.Q. / SERS of librations of interfacial water correlated to hydrogen evolution reaction on Ag and Cu electrodes. // Int. Conf. Raman Spectrosc. 1998. 16. P. 424–426.

Изучение методом УПКР либраций воды на поверхности раздела в связи с развитием реакции водорода на электродах Ag и Cu.

2125. Chen Y.X., Xie J.W., Huang K.Q., Tian Z.Q. / In-situ Raman spectroscopic study on initial oxidation stage of Ag electrode in LiClO_4 solution. // Int. Conf. Raman Spectrosc. 1998. 16. P. 430–431.

Изучение методом спектроскопии КР in situ начальной стадии окисления Ag-электрода в растворе LiClO_4 .

2126. Chiang H.-P., Leung P.T., Tse W.S.J. / The surface plasmon enhancement effect on adsorbed molecules at elevated temperatures. // Chem. Phys. 1998. 108. № 6. P. 2659–2660.

Влияние поверхностного плазмонного усиления на адсорбированные молекулы при повышенных температурах.

Хотя детальный механизм УПКР еще не понят, считается, что основной вклад происходит от возбуждения поверхностного плазмонного резонансного поля, которое связано с излучением в присутствии шероховатости поверхности. Рассмотрено влияние шероховатости на возбуждение плазмонного резонансного излучения и его воздействие на адсорбированные молекулы при температурах (Т) подложки 300–1200 К. Использована усовершенствованная модель, включающая согласованный учет температурных изменений фонон-электронных столкновений и вклад электрон-электронных взаимодействий в частоту столкновений. Материалом подложки служило Ag, расстояние молекула-поверхность выбрано равным 10 Å, радиус сфер, моделирующих шероховатость, 50 Å. Приведены температурные зависимости отношения усиления (R) для различных частот рассеяния, показывающие, что уменьшение R с ростом Т существенно только для частот, близких к резонансной, и что нелокальные эффекты способствуют уменьшению величины и скорости падения R с повышением Т.

2127. Chumanov G., Sobald M.S. / Raman spectroscopy of iodide adsorbed on silver nanoclusters: New insights. // Int. Conf. Raman Spectrosc. 1998. 16. P. 360–361.

Спектроскопия КР йодида, адсорбированного на нанокластерах Ag. Новый подход.

2128. Chumanov George, Sibbald Morgan S., Cotton Therese M. / Low-temperature resonance Raman scattering from iodide adsorbed on nanostructured silver surfaces. // J. Phys. Chem. B. 1998. 102. № 52. P. 10836–10841.

Низкотемпературное РКР йодида, адсорбированного на наноструктурированных поверхностях Ag.

An overtone progression was observed in Raman scattering spectra from iodide-modified, electrochemically roughened silver surfaces at low temperatures. Spectral intensities of the bands were found to vary with the degree of surface roughening, whereas vibrational frequencies remained highly conserved. Both surface-enhanced and resonant scattering phenomena contribute to observed band intensities when excited in the spectral region between 406 and 415 nm.

2129. Cinta S., Venter M., Iliescu T., Cozar O., Kiefer W. / SERS application in elucidation of the nature of homologue Cu (I) triazenido complex. // AIRS 3: 3rd Int. Symp. Adv. Infrared and Raman Spectrosc., Vienna, July 5–9, 1998: Book Abstr. Vienna, 1998. 40 p.

Применение спектроскопии УПКР для выяснения природы гомологов комплекса триазенида Cu (I⁺).

2130. Cinta S., Iliescu T., Astilean S., David L., Cozar O., Kiefer W. / 1,4-Benzodiazepine drugs adsorption on the Ag colloidal surface. // 24th Congr. Mol. Spectrosc., Prague, 23–26 Aug., 1998: Book Abstr. Prague. 1998, 461 p.

Адсорбция 1,4-бензодиазепиновых лекарств на поверхности коллоидных частиц Ag.

Получены спектры УПКР диазепама (7-хлор-1-метил-5-фенил-2Н-1,4-дибензодиазепин-2-он) и нитразепама (1,3-дигидро-7-нитро-5-фенил-2Н-1,4-дибензодиазепин-2-он), адсорбированных на коллоидных частицах Ag. Спектры позволяют распознавать эти в-ва при конц-иях порядка 10^{-7} моль $^{-1}$.

2131. Cîntă S., Vogel E., Maniu D., Ilescu T., Kiefer W. / SERS mechanisms of the PP Vitamin of different Au and Ag substrates. // 24th Congr. Mol. Spectrosc., Prague, 23–26 Aug., 1998: Book Abstr. Prague. 1998, 462 s.

Механизм УПКР витамина PP на различных субстратах Au и Ag.

Получены спектры УПКР витамина PP (1) на коллоидных Ag и Au и на различных островковых пленках Ag. Обсуждена зависимость спектров от длин волны возбуждения и природы субстрата. Обсужден способ координации 1 и природа усиления некоторых полос в спектрах.

2132. Compagnini G., Pelligra B., Pignataro B. / A SERS study of 1-methyl-2-pyrrolidinone adsorbed on active silver surfaces. // Chem. Phys. Lett. 1998. 285, № 3–4. P. 266–270.

Изучение молекул 1-метил-2-пирролидинона, адсорбированных на активной поверхности Ag, методом спектроскопии УПКР.

Указанным в заголовке методом изучены молекулы 1-метил-2-пирролидина (1), адсорбированные на шероховатой ПВ Ag. В спектре наблюдается сильный сигнал при 240 см^{-1} , отнесенные к валентным колебаниям AgN молекул 1, химически связанных с ПВ Ag. Полоса в области валентных колебаний СН использована для определения количества слабосвязанных молекул 1, адсорбированных поверх первого слоя. Эти молекулы легко удаляются дистиллированной водой. SERS spectra of 1-methyl-2-pyrrolidinone molecules adsorbed on rough silver surfaces have been obtained. A strong signal due to AgN vibrations has been found at 240 cm^{-1} from molecules chemically bonded at the silver surface. A band in the CH-stretching region has been used to quantify molecules present on top of the first layer as a consequence of weaker interactions. These latter molecules have been removed with distilled water, allowing evaluation of the ratio between the SERS cross-section for “physisorption” and “chemisorption”. A difference in the selection rules between normal Raman and SERS has also been found and briefly discussed.

2133. Corio P., Temperini M.L.A., Rubim J.C., Santos P.S. / The effects of solvent and electrolyte in the SERS spectrum of iron (2) bis(1,2-phenantroline)dicyano. // Int. Conf. Raman Spectrosc. 1998. 16. P. 362–363.

Влияние растворителя и электролита на спектры УПКР бис(1,2-фенантролин)дицианожелеза (2⁺).

2134. Cotton T. M., Zheng J., Walsh R. / New substrates for SERS spectroscopy. // Int. Conf. Raman Spectrosc. 1998. 16. P. 354–355.

Новые субстраты для спектроскопии УПКР.

2135. Coyle C. M., Chumanov G., Jagodzinski P. W. / SERS spectra of the reduction product of 4-цианопиридина на коллоидах меди. // J. Raman Spectrosc. 1998. 29, № 8. P. 757–762.

Спектры УПКР продукта восстановления 4-цианопиридина на коллоидах меди.

2136. Coyle C.M., Bowers J.A., Jagodzinski P.W. / SERS spectra of donor-acceptor molecules on colloidal surfaces: 4-, 3-, 2-цианопиридин на меди, серебре и золоте. // Int. Conf. Raman Spectrosc. 1998. 16. P. 352–353.

Спектры УПКР донорно-акцепторных молекул на коллоидных поверхностях: 4-, 3-, 2-цианопиридины на коллоидах меди, золота и Ag.

2137. Dennis A. C., McGarvey J. J., Heilemans L., Snauwaert J. / Self-assembled monolayers of thiols on gold and silver colloidal film: Raman, AFM and TEM studies. // Int. Conf. Raman Spectrosc. 1998. 16. P. 402–403.

Самоупорядоченные монослои тиолов на Au и Ag коллоидных пленках. Изучение методами КР, атомной силовой микроскопии и туннельной электронной микроскопии.

2138. Dou X., Yamauchi Y., Yamamoto H., Doi S., Ozaki Y. / NIR SERS Detection of immune reaction on gold colloid particles without bound/ free antigen separation. // J. Raman Spectrosc. 1998. 29, № 8. P. 739–742.

Детектирование с помощью УПКР ближней ИК области иммунной реакции на коллоидных частицах золота без свободного связанного антигенного разделения.

2139. Emory S.R., Nie S. / SERS on single metal nanoparticles. // Int. Conf. Raman Spectrosc. 1998. 16. P. 338–339.

УПКР отдельных наночастиц металлов.

2140. Fang Y. / Surface fluorescence on SERS active silver nanoparticles. // Int. Conf. Raman Spectrosc. 1998. 16. P. 366–367.

Поверхностная флуоресценция активных в УПКР наночастиц Ag.

2141. Fang Y., Wang S. H., Liu B. Y. / Application of SERS in the sensor based on a bilayer lipid membrane (BLM) with fullerene incorporated. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 368–369.
Применение спектроскопии УПКР для изучения сенсоров на основе двухслойных липидных мембран с внедренным фуллереном.
2142. Felidj N., Aubard J., Levi G. / Determination of nanoparticle shape and size distribution of SERS. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 370–371.
Определение распределения форм и размеров наночастиц на поверхности методом УПКР.
2143. Felidj N., Perez R., Laserna J., Aaron J. J., Levi G., Aubard J. / SERS detection of phenothiazine derivatives and their photooxidation products obtained under UV-irradiation, // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 372–373.
Определение методом УПКР производных фенотиазина и их продуктов фотоокисления, при УФ-облучении.
2144. Felidi N., Aubard J., Levi G. / New approaches in the characterization of SERS active substrates. // *J. Raman Spectrosc.* 1998. 29, № 8. P. 651–664, или P. 693–702.
Новые способы характеристики УПКР активных субстратов.
2145. Feofanov A.V., Mochalov K.E., Tarabara V.V., Ermichov M.A., Nabiev I.R., Sergeeva T.V., Iakubovskaya R.I. / SERS spectroscopy approach to analysis of in vivo pharmacokinetics and biodistribution of cobalt octacarboxyphthalocyanine. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 278–279.
Применение спектроскопии УПКР к анализу in vivo фармакокинетики и био распределения октакарбонил фталоцианина кобальта.
2146. Fu Guanghua, Zhang Guangyin, Zhang Dongmei, Zhang Rengjiang. // *Guangpuxue yu guangpu fenxi = Spectrisc. and Spectral Anal.* 1998. 18. № 4. P. 432–436.
Влияние резонансного поглощения плазмы поверхности на интенсивности полос КР с различными частотными сдвигами.
Обсуждены причины различий в интенсивностях полос КР с различным частотным сдвигом для молекул пиридина и его производных, адсорбированных на золях Ag, при возбуждении излучением с разными длинами волн.
2147. Futamata M. / Highly-sensitive Raman spectroscopy using surface-plasmon-polariton. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 356–359.
Высокочувствительная спектроскопия КР с применением поверхностных плазмонов и поляритонов.
2148. Futamata M. / Application of ATR Raman spectroscopy to pyridine on smooth silver surface. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 374–375.
Применение спектроскопии КР в режиме полного внутреннего отражения к изучению пиридина на гладкой поверхности Ag.
2149. Gadenne Patrice, Brouers F., Shalae Vladimir M., Sarychev Andrey K. / Giant Stokes fields on semicontinuous metal films. // *J. Opt. Soc. Amer. B.* 1998. 15. № 1. P. 68–72.
Гигантские стоксовы поля на полубесконечных металлических пленках.
The local electric fields on a semicontinuous metal film are shown to experience giant fluctuations in the visible and infrared spectral ranges when the dissipation in metallic grains is small. The field fluctuations result in strongly enhanced Raman scattering. The scattered local fields at the Stokes frequency are concentrated in sharp well-separated peaks and are enhanced up to giant values, $\sim 10^{14}$, that exceed by many orders of magnitude the average enhancement, $\sim 10^6$. This opens a fascinating possibility for Raman scattering spectroscopy of single molecules on a semicontinuous metal film. A developed scaling theory for SERS from a semicontinuous film successfully explains the experimental observations.
2150. Garcia-Ramon J.V., Francioso O., Sánchez-Cortes S., Ciavatta C., Gessa C. / Application of the Raman spectroscopy (SERS and FT-Raman) to the study of humic substances. // *AIRS 3: 3rd Int. Symp. Adv. Infrared and Raman Spectrosc.*, Vienna, July 5–9, 1998: Book Abstr. Vienna, 1998. 63 p.
Применение спектроскопии УПКР и Фурье-спектроскопии КР для изучения гуминовых веществ.
2151. Gliemann H., Nickel U., Schneider S. / Application of photographic paper as a substrate for SERS spectroscopy. // *J. Raman Spectrosc.* 1998. 29, № 12, P. 1041–1046.
Фотографическая бумага как субстрат для УПКР.
Показано, что продажная фотобумага для черно-белой печати может давать удобные Ag-поверхности для УПКР. Обсуждено влияние освещения и способа проявления и закрепления на свойства полученной поверхности.

2152. Gliemann H., Schneider S., Nickel U. / The potential of SERS spectroscopy on photographic materials as analytical tool. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 858–859.
Возможности спектроскопии УПКР как аналитического метода для полиграфических материалов.
2153. Gonnissen D., Langenaeker W., Hubin A., Geerlings P. / The adsorption of $S_2O_3^{2-}$ and SCN^- onto a Ag substrate, studied with SERS. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 376–377.
Изучение методом УПКР адсорбции $S_2O_3^{2-}$ и SCN^- на субстрате Ag.
2154. Gonnissen D., Langenaeker W., Hubin A., Geerlings P. / A SERS spectroscopic study of the adsorption of $S_2O_3^{2-}$ and SCN^- on a silver deposit. // *J. Raman Spectrosc.* 1998. 29, № 12, P. 1031–1039.
Исследование методом УПКР адсорбции $S_2O_3^{2-}$ и SCN^- на поверхности осажденного Ag.
2155. Graham D., Smith W.E., Linacre A.M. T., Mallinder B.J., Watson N.D., White P.C. / Selective detection of deoxyribonucleic acid at ultra low concentrations by SERS. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 248–249.
Определение ДНК при сверхнизких концентрациях методом УПКР.
2156. Grajcar L., Lecomte S., Baron M.-H. / A SERS method for revealing local defects in DNA duplexes. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 282–283.
Методом УПКР для проявления локальных дефектов в дуплексах ДНК.
2157. Grochala W., Kudelski A., Bukowska J. / Anion-induced charge-transfer enhancement in SERS and SERRS spectra of rhodamine 6G on a silver electrode. How important is it? // *J. Raman Spectrosc.* 1998. 29, № 8. P. 681–686.
Анион-индуцированное усиление переноса заряда в спектрах УПКР и УПКР родамина 6 Ж на Ag-электрод. На сколько это важно?
2158. Gu R., Qian P., Wu M., Lu Z. / SERS and vibration analysis of A-ORE-N-ARY-benzenthanethio-amides and their application as a corrosion inhibitor for metals. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 378–379.
УПКР и анализ колебаний A-ORE-N-ARY-бензентанэтиоамидов и их применение как ингибиторов коррозии металлов.
2159. Gu R., Yao J., Juan Y., Zhong Q., Tian Z. / Time-resolved SERS studies on coadsorption of derivatives of thiourea with ClO_4^- at Ag electrodes. // *Huaxue xuebao = Acta chim. sin.* 1998. 56, № 7. P. 692–699.
Применение УПКР с разрешением во времени для исследования соадсорбции производных тиомочевин с ионами ClO_4^- на Ag-электрод.
Показано, что молекулы метилтиомочевин адсорбируются на ПВ вертикально, а 1-аллил-2-тиомочевин наклонно; соадсорбция анионов ClO_4^- осуществляется за счет вз-виз с аминогруппами орг. молекул.
2160. Hanzlikova J., Prochazka M., Stepanek J., Bok J., Baumruk V., Anzenbacher P. / Metalation of 5, 10, 15, 20-tetrakis(1-methyl-4-pyridyl)porphyrin in silver colloids studied via time dependence of SERRS spectra. // *J. Raman Spectrosc.* 1998. 29, № 7. P. 575–584.
Металлирование 5, 10, 15, 20-тетракис(1-метил-4-пиридах) порфирина в коллоидном растворе Ag, исследованная зависимости спектров УПКР от времени.
2161. Hebert P., Le Rille A., Zheng W. Q., Tadjeddine A. / Vibration spectroscopic study of the adsorption of pyridine at the Au (111)-electrolyte interface by in situ difference frequency generation. // *J. Electroanal. Chem. B.* 1998. 447, № 1–2. P. 5–9.
Изучение методом колебательной спектроскопии адсорбции пиридина на поверхности раздела электролит-Au (111) посредством генерации разностной частоты in situ.
Изучены спектры УПКР пиридина, адсорбированного на поверхности электрода Au (111) при возбуждении разностной частотой генерации лазеров на свободных электронах и иттрий-алюминиевом гранате. Исследована зависимость частот и интенсивностей УПКР в области 1008–1092 cm^{-1} от потенциала – 800÷400 мВ. С его изменением изменяется наклон кольца относительно поверхности.
2162. Hernández B., Hernanz A., Navarro R. / Self-association of 5'-dAMP in aqueous solution. Profile analysis of the IR band at 1625 cm^{-1} . // 24th Congr. Mol. Spectrosc., Prague, 23–26 Aug., 1998: Book Abstr. Prague. 1998, 165 p.
Самоассоциация 5'-dAMP в водных растворах. Анализ контура полосы 1625 cm^{-1} в ИК-спектре.
Изучены ИК-спектры водн. р-ров 5'-д-аденозинмонофосфата (5'-dAMP) при 25 концентрациях от 0,005 до 0,88 М. Проведен анализ контура полосы вал. кол. CN 1625 cm^{-1} с помощью смешанной функции Лорентца-Гаусса. Полоса состоит из трех компонент. средняя из которых отнесена к неассоциированной форме, а две крайние-к ассоциатам.

2163. Holmgren A., Forsling W., Polubotko A.M. / The quadrupole sers mechanism on molecules of D_{3h} and D_{6h} . // AIRS 3: 3rd Int. Symp. Adv. Infrared and Raman Spectrosc., Vienna, July 5–9, 1998: Book Abstr. Vienna, 1998. 38 p.
Квадрупольный механизм УПКР на молекулах симметрии D_{3h} и D_{6h} .
2164. Holmgren A., Forsling W., Polubotko A.M. / SER spectra with D_{3h} and D_{6h} symmetry groups. // Pure and Appl. Opt. A. 1998. 7. № 1. P. 115–117.
Спектры УПКР молекул с группой симметрии D_{3h} и D_{6h} .
On the basis of theory of SERS spectra, proposed in a previous paper, the SERS spectra of 1, 3, 5-trifluorobenzene, 1, 3, 5-trideuteriobenzene, benzene and hexafluorobenzene are analysed. It is demonstrated that the bands, caused by the totally symmetric modes and by the mode transforming as the d_2 moment experience large enhancement. The existence of a large number of forbidden bands in the SER spectra is pointed out. Some anomalies in the enhanced spectra are explained by qualitative ideas and by the “interference phenomenon” of various contributions. It is pointed out that all the observed lines and regularities of the SER spectra can be explained within the framework of the quadrupole and dipole electro-dynamical mechanism of the enhancement.
2165. Isola Narayana R., Stokes David L., Vo-Dinh Tuan. / Surface-enhanced Raman gene probe for HIV detection. // Anal. Chem. 1998. 70. № 7. P. 1352–1356.
Зондирование гена по УПКР для регистрации вируса иммунодефицитности человека.
The use of surface-enhanced Raman (SERS)-active labels for primers used in polymerase chain reaction amplification of specific target DNA sequences is reported. The method has the potential for combining the spectral selectivity and high sensitivity of the SERS technique hybridization. The effectiveness of the detection scheme is demonstrated using the gag gene sequence of the human immunodeficiency virus. The potential use of multiple probes for simultaneous detection of multiple biological targets is discussed.
2166. Kahl M., Voges E., Kostrewa S., Viets C., Hill W. / Lithographically structured metallic substrates for SERS. // Int. Conf. Raman Spectrosc. 1998. 16. P. 380–381.
Литографически структурированные металлические субстраты для УПКР.
2167. Keating C. D., Kovalski K. K., Natan M. J. / Heightened electromagnetic fields between metal nanoparticles: SERS from metal–cytochrome c-metal sandwiches. // J. Phys. Chem. B. 1998. 102, № 47. P. 9414–9425.
Повышенные электромагнитные поля между металлическими наночастицами: УПКР в системе сэндвичей металл-цитохром с-металл.
Проведено изменение спектров рассеянного электромагнитного излучения в системе коагулированных наночастиц золота, покрытых адслоем цитохрома с, и наночастиц Ag. Установлены сильный сдвиг в красную сторону плазмонной полосы золота и повышенная интенсивность КР по сравнению с изолированными частицами. Эти эффекты объяснены усилением электромагнитного поля в пространстве между наночастицами. Отмечено также значительное усиление эффекта, связанного с КР, при замене наночастиц золота на наночастицы Ag.
2168. Kneipp Katrin, Kneipp Harald, Manoharan Ramasamy, Hanlon Eugene B., Itzkan Irving, Dasari Ramachandra R., Feld Michael S. / Extremely large enhancement factors in SERS for molecules on colloidal gold clusters. // Appl. Spectrosc. 1998. 52. № 12. P. 1493–1497.
Экстремально большие коэффициенты усиления в УПКР для молекул на коллоидных кластерах золота.
Получены сечения УПКР ($\sim 10^{16}$ см²/молекула), соответствующие коэффициенту усиления $\sim 10^{14}$ для молекул, адсорбированных на коллоидных кластерах золота. Пространственно изолированные частицы золота с близкой к сферической форме и размером ~ 60 нм обнаруживали максимальный коэффициент усиления $\sim 10^3$ при возбуждении на $\lambda = 514$ нм вблизи плазмонного резонанса. Коэффициент усиления повышался на 11 порядков, когда коллоидные кластеры золота образовывались при агрегации коллоидов золота и возбуждались ИК-излучением. Показана высокая эффективность применения коллоидов из кластеров золота в качестве субстрата при реализации метода УПКР. Факторы усиления аналитич. сигналов при детектировании орг. молекул достигают 10^{14} .
2169. Kneipp K., Kneipp H., Deinum G., Manoharan R., Itzkan I., Dasari R. R., Feld M. S. / Potential of SERS for human genome sequencing. // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., New Orleans, La, March 1–5, 1998: PITTCO 98: Book Abstr. [New Orleans (La)], 1998. 487 p.
Возможность спектроскопии УПКР, при определении последовательности оснований в геноме человека.
Для определения последовательности оснований в ДНК генома человека предложено применять спектроскопию УПКР.

2170. Kneipp K., Kneipp H., Manoharan R., Itzkan I., Dasari R.R., Feld M.S. / Near-infrared SERS can detect single molecules and observe 'hot' vibrational transitions. // *J. Raman Spectrosc.* 1998. 29, № 8. P. 743–748.
УПКР в ближней ИК- области позволяет детектировать одиночные молекулы и наблюдать «горячие» колебательные переходы.
2171. Kneipp Katrin, Kneipp Harald, Katrina V. Bhaskarn, Monaharan Ramasamy, Deinum Geurt, Itzkan Irving, Dasari Ramachandra R., Feld Michael S. / Detection and identification of a single DNA base molecule using SERS. // *Phys. Rev. E.* 1998. 57. № 6. R 6281–R6284.
Регистрация и идентификация одиночной молекулы основания ДНК с использованием УПКР.
Установлены очень большие сечения РКР ($\sim 10^{-6}$ см²/молекула), связанные с УПКР, на кластерах коллоидного Ag при возбуждении в ближней ИК-области. Усиление не зависит от размеров кластеров в интервале 100 нм–20 мкм. Эти эксперименты демонстрируют, что УПКР при возбуждении в ближней ИК-области является превосходным методом для регистрации одиночных молекул и пригоден для большого числа молекул, включая био молекулы, например, нуклеотиды в последовательности соединений в ДНК. В качестве примера представлена регистрация одиночных адениновых молекул, присоединенных к кластерам коллоидного Ag в воде.
2172. Kneipp K., Kneipp H., Inzkan I., Dasari R.R., Feid M.S. / Single molecule Raman spectroscopy using SERS. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 386–387.
Спектроскопия УПКР одиночных молекул.
2173. Koglin E., Schwuger M.J. / Practical considerations for the application of SERS spectroscopy. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 346–349.
Практические соображения по применению спектроскопии УПКР.
2174. Kostrewa S., Hill W., Klockow D. / Silver films on diamond particles as substrates for SERS. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 382–383.
Ag-пленки на частицах алмаза как субстраты для УПКР.
2175. Krauth O., Fahsold G., Lehmann A. / IR-spectroscopy of CO on iron ultrathin films. // *XXIV European Congress on Molecular Spectroscopy, Prague, 23–26 Aug., 1998: Book Abstr. Prague. 1998, 226 p.*
Инфракрасная спектроскопия СО на сверхтонких пленках железа.
В ультравысоком вакууме изучены ИК-спектры СО, адсорбированного на пленках железа. Характеристики ИК-спектра в области вал. кол. СО зависят от морфологии пленок. Интенсивность поглощения возрастает под действием электрич. поля металла. Эффект аналогичен УПКР.
2176. Kryukov E.Y., Sukhanova A.V., Grokhovsky S.L., Zhuze A.L., Nabiev I.R. / Comparative study of binding of bis-netropsins to DNA-substrate. SERS spectroscopy approach. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 388–389.
Сравнительное изучение связывания бис-нетропсинов к ДНК-субстрату. Приближение спектроскопии УПКР.
2177. Kudelski A., Grochalan W., Janik-Czachor M., Bukowska J., Szummer A., Dolata M. / SERS at copper (1) oxide. // *J. Raman Spectrosc.* 1998. 29, № 5. P. 431–435.
УПКР оксидом (1⁺).
2178. Kudelski A., Janik-Czachor M., Bukowska J., Dolata M., Szummer A. / SERS on copper electrodeposited under nonequilibrium conditions. // *Pap. 24th European Conference on Molecular Spectroscopy "Molecular Spectroscopy and Molecular Structure", Prague. 23–28 Aug. 1998. Pt B. J. Mol. Struct. 1999. 482–483., прил. P. 245–248.*
УПКР на меди, электро осажденной в неравновесных условиях.
Шероховатая поверхность меди получена путем неравновесного электроосаждения кислотного электролита на медном субстрате. Поверхность изучена с помощью электронного микроскопа и рентгеноструктурного анализа. На ней обнаружены кластеры меди и Cu_2O . В области 960–1060 см⁻¹ получены спектры УПКР пиридина, адсорбированного на меди. Приведены кривые зависимости интенсивности КР от электродного потенциала.
2179. Kudelski A., Janik-Czachor M., Bukowska J., Szummer A., Dolata M. / SERS on copper electrodeposited under nonequilibrium condition. // *XXIV European Congress on Molecular Spectroscopy, Prague, 23–26 Aug., 1998: Book Abstr. Prague. 1998, 217 p.*
УПКР на электро осажденной меди в неравновесных условиях.
Получен спектр КР от поверхности меди, электро осажденной в неравновесных условиях. Из анализа зависимости спектра от потенциала следует, что на поверхности имеется три типа активных центров, содержащих кластеры меди, ее оксиды и осажденные молекулы пиридина.

2180. Lacy W., Willams J., Wenzler L., Beebe T., Harris J. / Characterization of SiO_2 -overcoated silver-istand films as substrates for surface-enhanced raman schattering. // *Anal. Chem.* 1998. 68. № 6. P. 1003–1011.
Оценка структуры, имеющей островные участки из пленки Ag с покрытием из SiO_2 как субстрата для метода спектроскопии УПКР.
Предложен новый субстрат для проведения измерений в спектроскопии УПКР. Он представляет собой стеклянный микроскопический слайд, на который методом тонкопленочной технологии нанесены островки пленки Ag (толщина 45 Å), покрытые сверху слоем SiO_2 толщиной 50–65 Å. Проведены исследования основных оптических характеристик таких структур с использованием ряда спектроскопических (микроскопия, Оже-электронная спектроскопия). Приведены примеры использования систем для измерения КР.
2181. Lecomte S., Wackerbarth H., Hildebrandt P., Soulimane T., Buse G. / Time-resolved SERRS spectroscopy of cytochrome C_{552} . // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 332–335.
Спектроскопия разрешенного во времени УПКР цитохрома C_{552} .
2182. Lecomte S., Wackerbarth H., Hildebrandt P., Soulimane T., Buse G. / Potential-dependent SERRS spectroscopy of cytochrome c5 52 from *Thermus thermophilus*. // *J. Raman Spectrosc.* 1998. 29, № 8. P. 687–692.
Спектроскопия УПКР, зависящего от потенциала, цитохрома c 552 из *Thermus thermophilus*.
2183. Lecomte Sophie, Wackerbarth Hainer, Soulimane Tewtik, Buse Gerhard, Hilderbrandt Peter. / Time-resolved SERS spectroscopy for studying electron-transfer dynamics of heme proteins. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1998. 120. № 29. P. 7381–7382.
УПКР с временным разрешением в изучении динамики переноса электрона в гемопротейнах.
Исследованы редокс-реакции цитохрома C_{552} 9(Сyt– C_{552}) на Au электроде в буферном растворе pH 7.6. 10 mM Tris-HCl, содержащем 50 mM KCL. Концентрация C_{552} составила 10^{-1} М. Полученные результаты на позволяют сделать вывод о схожести или различии механизма переноса электрона в Cyt– C_{552} и Cyt–С. Показано, что спектроскопия УПКР с временным разрешением позволяет одновременно получать кинетическую и структурную информацию о реакции переноса электрона в цитохромах. Временное разрешение ограничивалось только временем перезарядки двойного слоя.
2184. Lee S.J., Kim K. / Diffuse-reflectance infrared-spectra of stearic-acid self-assembled on fine silver particles. // *Vibr. Spektrosc.* 1998. 18, № 2, P. 187–201.
Инфракрасные спектры диффузного отражения стеариновой кислоты, самоупорядоченной на высокодисперсных частицах Ag.
2185. Liang E. J., Yang Y. H., Kiefer W. / Characterization of humic substances by SERS spectroscopy. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 390–391.
Определение гуминовых веществ методом спектроскопии УПКР.
2186. Li F., Zhang Q. / PH dependence of surface enhanced FT-Raman scattering of ω -mercaptoalkanol on silver surface. // *Spectrosc. Lett.* 1998. 31, № 4. P. 881–889.
Влияние pH на УПКР от ω -меркаптоалканолов, адсорбированных на Ag, по данным Фурье-спектроскопии.
Изучено влияние pH водн. р-ров 2-меркаптоэтанола (1) и 6-меркаптогексанола (2) на св-ва их адслоев на ПВ Ag. Показано, что при АД 1 и 2 на ПВ Ag образуются соответствующие гидроксиалкантиолаты. Последние находятся на ПВ в форме транс- и гош-изомеров. В случае (1) доля транс-конформеров возрастает с ростом pH водн. р-ров, тогда как для 2 влияние pH на соотношение этих изомеров не установлено.
2187. Li X.Q., Ren B., Xie Y., Tian Z.Q. / Electrocatalytic oxidation of methanol at roughened platinum electrodes studied by surface Raman spectroscopy. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 428–429.
Электрокаталитическое окисление метанола на шероховатых платиновых электродах, изученное методом спектроскопии КР.
2188. Loo B.H., Ibrahim A., Emerson M.T. / Analysis of surface coverage of benzotriazole and 6-tolyltriazole mixtures on copper electrodes from surface-enhanced Raman spectra. // *Chem. Phys. Lett.* 1998. 287, № 3–4. P. 449–454.
Анализ покрытия поверхности медного электрода смесями бензотриазола и 6-толилтриазола методом УПКР.
Метод наименьших квадратов применен для обработки спектров УПКР медного электрода, покрытого смесями бензотриазола (I) и 6-6-толилтриазола (II) при разном соотношении в смеси и разной общей концентрации. Найдено, что покрытие определяется общей концентрацией раствора и описывается моделью изотермы адсорбции Ленгмюра. Для II константа равновесия адсорбции в три раза выше, а свободная энергия равновесия адсорбции на

Сu на 60 кал\моль ниже, чем для I. The least-squares method has been used to analyze SERS spectra of benzotriazole (BTA) and 6-tolyltriazole (6-TTA) mixtures on Cu electrodes. The fractional coverage of these molecules on Cu surfaces is dependent on their absolute solution concentration, and is consistent with an assumed Langmuir adsorption isotherm model. The adsorption equilibrium constant of 6-TTA is found to be about three times that of BTA. This indicates that 6-TTA is more strongly adsorbed on Cu than BTA. The free energy of adsorption for 6-TTA on Cu is 610 cal\mol lower than that for BTA.

2189. Lu Y., Xue G. / Study of surface catalytic photochemical reaction by using conventional and Fourier transform SERS. // *Appl. Surface Sci.* 1998. 125. № 2. P. 157–162.

Изучение катализированной фотохимической реакции с использованием обычного и фурье-преобразованного УПКР.

Методы обычного и фурье-преобразованного УПКР использованы для изучения свойств 4-аминофенилдисульфида (I) на Ag-фольге, травленной HNO_3 . После возбуждения видимым излучением в спектрах КР зарегистрировано появление новых полос, связанных с валентными колебаниями связей азосоединений и свидетельствующих о реакции аминогрупп I. Сделан вывод, что подложка с нанометровой шероховатостью может играть каталитическую роль во взаимодействии между ней и I при лазерном облучении.

2190. Manaila R., Macovei D. // *Pap. the Int. Workshop Phys. and Technol. of Nanostruct. Multicomponent Mater.*, Sept. 24–26, 1998. *Funct. Mater.* 1999. 6, № 3. P. 469–473.

Нано системы металл– C_{60} metal– C_{60} .

Описано применение методов УПКР, УФ- и рентгеновского фотоэмиссионной спектроскопии, спектроскопии рентгеновского поглощения и электронных потерь, а также сканирующей туннельной микроскопии и измерения физических характеристик для изучения атомной структуры, электронного строения и колебательных спектров нано систем металл– C_{60} . Соосаждением получены пленки состава $\text{M}_x\text{C}_{100-x}$, $0,3 \leq x \leq 20$, $\text{M} = \text{Au}, \text{Cu}$. Взаимодействия на границе раздела металл–фуллерен изучены методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции.

2191. Marengo C., Stirling C.J.M., Yarwood J. / SERS sensing from self-assembled monolayers of calixarenes on rough gold. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 394–395.

Определение методом УПКР само организованных монослоев каликсаренов на шероховатой поверхности золота.

2192. Matejka P., Volf R., Shiskanova T., Kral V., Volka K. / FT-Raman spectroscopy as a method to study modification of Au/Pt surface by porphyrin macrocycles: The importance of SERS enhancement. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 396–397.

Фурье-спектроскопия КР как метод исследования модификации поверхности Au/Pt порфириновыми микроциклами. Важность метода УПКР.

2193. McAnally G. D., Smith W. E., Everall N. J., Chalmers J. M. / Analysis of polymer surface using confocal Raman and SERS. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 400–401.

Анализ полимерных поверхностей с помощью конфокального и УПКР.

2194. Meyer N., Nestler K., Stöckel S., Marx G., Fresenius J. / Raman spectroscopy C^- , BN^- , SiC-layers deposited on multifilament substrates. // *Pap. 10th Working Conference on Applied Surface Analysis (AOFOA 10)*. Kaiserslautern, 6–10 Sept., 1998. *Anal. Chem.* 1999. 365. № 1–3. S. 133–135.

Спектроскопия КР C^- , BN^- и SiC–слоев, нанесенных на волокнистые подложки.

Слои, состоящие в основном из пиролитического углерода, гексагон. нитрида бора и карбида кремния, наносили методом изотермического химического осаждения из паровой фазы на углеродные волокна. Слои исследовали и охарактеризовали методом спектроскопии КР. УПКР впервые (по мнению авторов) использован для исследования нитрида бора, нанесенного на волокно.

2195. Michl M., Vlčková B., Mojzeš P. / SERRS spectra of azo dyes from deposited Ag colloid-azo dye films: Investigating the mechanism of film formation. // *XXIV European Congress on Molecular Spectroscopy, Prague, 23–26 Aug., 1998: Book Abstr. Prague.* 1998, 250 s.

Спектры УПКР азокрасителей от осажденных на Ag пленок коллоидных азокрасителей. Механизм образования пленок.

Изучена роль межфазного переноса адсорбер-азокраситель в механизме образования межфазной ПЛ Ag-коллоида с азокрасителем. В области $800\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ получены спектры РКР р-ров красителей метиловых жел-

того и красного в дихлорметане и в воде и их коллоидных пленок, осажденных на Ag. По изменениям в спектрах изучена роль межфазового перехода и изменения хим. структуры при образовании пленок. Спектры РУПКР от осажденных на стекле ПЛ измерены и сравнены со спектрами резонансного КР от азотформ в растворе дихлорметана и от гидразо-форм в подкисленных водных растворах красителей. Наличие характерных полос в гидразо-форме красителей как в ПЛ коллоидное Ag-МЖ, так и в ПЛ коллоидное Ag – МК является доказательством контакта азокрасителя с подкисленной водной фазой во время образования пленки.

2196. Michl M., Vlčková B., Mojzeš P. / Ag colloid-I-alkanethiol films. Spacermodified substrates for SERRS spectroscopy of chromophoric molecules. // AIRS 3: 3rd Int. Symp. Adv. Infrared and Raman Spectrosc., Vienna, July 5–9, 1998: Book Abstr. Vienna, 1998. 73 s.

Пленки коллоидное Ag-I-алкантиол. Модифицированные разделительными слоями субстраты для спектроскопии УПКР хромофорных молекул.

2197. Montañez M.A., Tocón I. López, Otero J.C., Marcos J.I. / Effect of the hydrogen bonding on the vibrational frequencies of pyrazine. XXIV European Congress on Molecular Spectroscopy, Prague, 23–26 Aug., 1998: Book Abstr. Prague. 1998, 286 p.

Влияние водородных связей на колебательные частоты пиразина.

В спектре УПКР адсорбированного на металле пиразина кол. частоты смещены относительно частот изолированной молекулы. Появляются линии, запрещенные правилами отбора для КР. На основании неэмпирич. расчетов силового поля эти эффекты объяснены изменением симметрии пиразина и образованием Н-связей.

2198. Moskovits M., Haslett T., Zhang P., Tay L. / SERS spectroscopy-shedding new light on a 20-year-old effects. // XXIV European Congress on Molecular Spectroscopy, Prague, 23–26 Aug., 1998: Book Abstr. Prague. 1998, 261 p.

Спектроскопия УПКР проливает новый свет на эффект двадцатилетней давности.

Обсуждено современное состояние спектроскопии УПКР. Отмечены достижения теории эффекта, связанные с анализом металлических агрегатов, имеющих фрактальную структуру.

2199. Muniz-Miranda Maurizio. / SERS investigation on five-membered heterocyclic compounds: Isoxazole, oxazole and thiazole. // AIRS 3: 3rd Int. Symp. Adv. Infrared and Raman Spectrosc., Vienna, July 5–9, 1998: Book Abstr. Vienna, 1998. 44 p.

Исследование пятичленных гетероциклических соединений методом спектроскопии УПКР. Изоксазол, оксазол и тиазол.

2200. Muniz-Miranda M., Neto N., Sbrana G. / SERS of pyrazole adsorbed on silver sols. XXIV European Congress on Molecular Spectroscopy, Prague, 23–26 Aug., 1998: Book Abstr. Prague. 1998, 263 p.

УПКР пиразола, адсорбированного на золях Ag.

Вследствие хемосорбции частоты КР пиразола, адсорбированного на золях Ag, и свободного пиразола неодинаковы. В водн. р-ре пиразол существует в протанированной и депротонированной формах в зависимости от pH. Обнаружено образование анионов и их адсорбции металла.

2201. Muniz-Miranda Maurizio, Neto Natale, Sbrana Giuseppe. / SERS of pyrazole adsorbed on silver colloids. // Pap. 24th European Conference on Molecular Spectroscopy “Molecular Spectroscopy and Molecular Structure”, Prague. 23–28 Aug. 1998. Pt B. J. Mol. Struct. 1999. P. 482–483., прил. P. 207–212.

УПКР пиразола, адсорбированного на коллоидах Ag.

Получены спектры УПКР пиразола, адсорбированного на гидрозолях Ag при различных pH, а также на коллоидной Ag-подложке, осажденной на фильтрах. Спектры интерпретированы с учетом существования 3-х форм молекул в равновесии - катионной, нейтральной и анионной. Нейтральные молекулы адсорбируются преимущественно в кислотном окружении, а анионы пиразолида преобладают при всех других значениях pH. Добавление анионов хлорида индуцирует образование продуктов реакции, если пиразол адсорбируется на гидрозолях Ag, в то время как для сухой Ag-подложки этот эффект отсутствует.

2202. Niaura Gediminas, Malinauskas Albertas. / SERS spectroscopy of ClO_4^- and SO_4^{2-} anions adsorbed at Cu electrode. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. 94. № 15. P. 2205–2211.

Спектроскопия УПКР анионов ClO_4^- и SO_4^{2-} , адсорбированных на Cu-электроде.

Методом УПКР изучена адсорбция анионов ClO_4^- и SO_4^{2-} на шероховатом поликристаллическом электроде Cu. Найдено, что ион ClO_4^- физисорбируется на таком электроде, а ион SO_4^{2-} обнаруживает хемисорбцию.

2203. Nickel U., Richter J., Sauer G. / Electrochemically deposited Ag as support for SERS. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 414–415.
Электрохимически осажденное Ag как подложка для УПКР.
2204. Otero J.C., Marcos J.I. / Charge transfer processes in SERS /// *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 344–345.
Процессы переноса заряда в УПКР.
2205. Ott Adina K., Rechtsteiner Gregory A., Felix Christian, Hampe Oliver, Jarrold Martin F., Van Duynе Richard P., Raghavachri Krishnan. / Raman spectra and calculated vibrational frequencies of size-selected C_{16} , C_{18} , and C_{20} clusters. // *J. Chem. Phys.* 1998. 109, № 22. P. 9652–9655.
Спектры КР и рассчитанные колебательные частоты кластеров C_{16} , C_{18} и C_{20} .
 Исследованы спектры УПКР кластеров C_{16} , C_{18} и C_{20} , изолированных в азотных матрицах в диапазоне возбуждающих линий от 457,9 до 670 нм. Интерпретация спектров проведена с учетом результатов расчета колебаний для циклических и линейно-цепочечных изомеров для C_{16} , C_{18} и C_{20} . Из анализа экспериментальных данных и сопоставления с расчетом сделан вывод о преимущественно линейном строении изомеров изученных кластеров. Представлены спектры усиленного плазмон-поляритонами КР селективированных по размеру кластеров C_{16} , C_{18} и C_{20} в матрицах N_2 и результаты расчета частот колебаний для кольцевых и линейных цепных изомеров. Для всех трех кластеров в области возбуждения от 458 до 670 нм установлено сильное УПКР. Систематические сдвиги в серии пиков в области 200 см^{-1} свидетельствуют, что наблюдаемые изомеры имеют одну и ту же геометрию. Предполагается, что она является линейной.
2206. Pal T., Narayanan V., Stokes D. L., Vo-Dinh T. / SERS detection of nicotinamide in vitamin tablets. // *Anal. chim. acta.* 1998. 368, № 1–2. P. 21–28.
Определение никотинамида в таблетках витаминов с помощью УПКР.
 Описана методика определения никотинамида в таблетках витамина B_3 методом спектроскопии УПКР с использованием в кач-ве субстрата Al_2O_3 , покрытого Ag. ГГ линейен в области конц-ии никотинамида 0,6–12 нг/мкл; макс погрешность определения < 5%. На основании полученных спектров м б идентифицированы пара- и мета- замещ. соедин. никотинового ряда. Рассмотрены спектральные х-ки никотина, никотиновой и изоникотиновой к-т и изоникотинамида.
2207. Pang Yoon Soo, Hwang Hyun Jin, Kin Myung Soo. / Reversible temperature dependence in SERS of 1-propanethiol adsorbed on a silver island film. // *J. Phys. Chem. B.* 1998. 102. № 37. P. 7203–7209.
Обратимая температурная зависимость УПКР 1-пропантиола, адсорбированного на островковых пленках из Ag.
 Изменена интенсивность УПКР 1-пропантиола, адсорбированного на изготовленной химическим способом пленке Ag в интервале температур 15–300 К. Наблюдалось обратимое изменение интенсивностей в УПКР спектрах, причем интенсивность при 15 К оказалась больше интенсивности при 300 К в ~ 3 раза. Исключены такие возможные причины УПКР, как индуцированное лазерным облучением изменение в морфологии поверхности, адсорбция и десорбция, деструкция адатомов. Интенсивность УПКР была вычислена на основе модели Гестерна-нитзана. Обнаружено, что наблюдаемая температурная зависимость может быть объяснена с помощью таких вычислений.
2208. Pei N., Zhang X.-T., Li Y.-C., Ma G.-H., Huang Y.-B., Mo Y.-J. / SERS of PVK adsorbed on silver surface. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 406–407.
УПКР адсорбиров на поверхности Ag.
2209. Perez R., Ruperez A., Laserna J. J., Felidj N., Aaron J. J., Aubard J. / A comparison of SERS and fluorimetric detection of the phenothiazine derivative trifluoperazine and its photooxidation products. // *Anal. chim. acta.* 1998. 269. № 3. P. 197–204.
Сопоставление определения фенотиазинового производного трифторперазина и продуктов его фотоокисления методом спектроскопии УПКР и флуориметрического детектирования.
 Проведено сопоставление аналитических возможностей двух методик определения психотропного лек. в-ва трифторперазина. Методика на основе спектроскопии УПКР и флуориметрич. Методика обеспечивают ППО 0,1 мкг/мл. При исследовании продуктов фотоокисления использован метод флуориметрии.
2210. Picorel Rafael, Chumanov George, Torrado Elena, Cotton Therese M., Seibert Michael. J. / Surface-enhanced resonance Raman scattering spectroscopy of plant photosystem II reaction centers excited on the red-edge of the Q_y band. // *Phys. Chem. D.* 1998. 102. № 15. P. 2610–2613.

- Спектр УПКР света реакционных центров фотосистемы II растений при возбуждении в области длинноволнового края полосы Q_y .**
 Surface-enhanced resonance Raman scattering (SERS) spectroscopy techniques are used to obtain the vibrational spectra from the higher plant D1–D2–cytochrome b559 photosystem II reaction centre complex by exciting directly into the red edge of the Q_y transitions of chlorophyll and pheophytin bound within the protein complex. The presence of the SERRS-active metallic Ag surface dramatically reduced the high fluorescence yield from these pigments, a serious problem that has prevented detection of resonance Raman scattering signals in the past. This report constitutes the first successful attempt to measure Raman spectra from an oxygenic photosynthetic pigment-protein complex by excitation within the Q_y transform.
2211. Prochazka M., Stepanek J., Turpin P.-Y., Bok J., Hanzlikova J. / **Metalation kinetics of free base porphyrins as a probe of surface properties of SERS-active colloidal systems.** // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 408–409.
 Молекулярная кинетика свободных оснований порфиринов как зонда для изучения свойств поверхности коллоидных систем, активных в УПКР.
2212. Prochazka M., Stepanek J., Vlckova B., Smejkal P., Hanzlikova J., Pfleger J. / **Efficiency of molecular spacers in SERS-active Ag colloidal systems studied by metalation kinetics of free-based porphyrins.** // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 410–411.
 Эффективность молекулярных разделителей в системах на основе коллоидного Ag, активных в УПКР рассеивании, изученная по кинетике металлирования свободных оснований порфиринов.
2213. Procházka M., Štěpánek J., Turpin P.-Y., Bok J. / **Self-aggregation of the free base porphyrins studied at low concentrations via their metalation kinetics in Ag colloid-porphyrin SERS-active systems.** // *AIRS 3: 3rd Int. Symp. Adv. Infrared and Raman Spectrosc.*, Vienna, July 5–9, 1998: Book Abstr. Vienna, 1998. 47 s.
 Самоагрегация свободных оснований порфиринов при низких концентрациях по данным кинетики их металлирования в системах коллоидное Ag-порфирин, активных в УПКР.
2214. Polubotko A.M. / **Manifestation of the quadrupole SERS mechanism in symmetrical molecules.** // *AIRS 3: 3rd Int. Symp. Adv. Infrared and Raman Spectrosc.*, Vienna, July 5–9, 1998: Book Abstr. Vienna, 1998. 39 p.
 Представление квадрупольного механизма УПКР в симметричных молекулах.
2215. Rivas L., Garcia-Ramos J. V., Perez-Perez M.J., Sánchez-Cortés S., Camarasa M.J. / **Surface-enhanced Raman spectroscopy of thymine derivatives and related antiretroviral drugs AZT and TSAO-T.** // *AIRS 3: 3rd Int. Symp. Adv. Infrared and Raman Spectrosc.*, Vienna, July 5–9, 1998: Book Abstr. Vienna, 1998. 41 p.
 УПКР производных тимина и родственных антиретровирусных лекарств АЗТ (3'-азидо-3'-дезокситимидин) и TSAO-T [1-[2', 5'-бис-О-(трет-бутиладиметиласил)-β-D-рибофуранозил]тимин]-3'-спиро-5''-(4''-амино-1'', 2''-оксатиол-2'', 2''-диоксид).
2216. Rivas L., Stanicova J., García-Ramos J.V., Sánchez-Cortés S., Miskovsky P. / **IR, Raman and SERS study of the antiviral drug amantadine.** // *XXIV European Congress on Molecular Spectroscopy*, Prague, 23–26 Aug., 1998: Book Abstr. Prague. 1998, 129 p.
 Изучение методами спектроскопии ИК, КР и УПКР антивирусного лекарства аминтадина.
 Получены ИК-спектры и спектры КР тв. в-ва и водн. р-ра аминтадина $C_{10}H_{17}N$, обладающего противогриппозным действием. Из высокой интенсивности полос 1320 и 1274 cm^{-1} в УПКР следует, что адсорбция происходит через аминогруппу.
2217. Rodger C., Rutherford V., Smith W. E. / **Towards quantitative SERRS: A study of aggregation and concentration for two rhodamine dyes.** // *J. Raman Spectrosc.* 1998. 29, № 7. P. 601–606.
 К количественному УПКР. Изучение агрегирования и концентрации двух родаминовых красителей.
2218. Rodger C., Smith W. E., White P. C., Dent G. / **The development of SERRS as an in situ analytical technique.** // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 412–413.
 Развитие SERRS как техники для анализа in situ.
2219. Rösch P., Popp J., Kiefer W. / **Lamiaceae. In vivo SERS investigation on Lamiaceae plants.** // *XXIV European Congress on Molecular Spectroscopy*, Prague, 23–26 Aug., 1998: Book Abstr. Prague. 1998, 323 p.
 Исследование in vivo с помощью УПКР растений Lamiaceae.
 Спектры УПКР использованы для получения сравнительных характеристик различных растений вида Lamiaceae, находящихся применения в медицине.

2220. Salzer R., Fisher W., Kuhne Chr., Steiner G. / Investigation of bimembranes by SERS techniques. // XXIV European Congress on Molecular Spectroscopy, Prague, 23–26 Aug., 1998: Book Abstr. Prague. 1998, 332 p.
Исследование биомембран с помощью техники УПКР.
2221. Sanchez-Cortes S., Garcia-Ramos J. V. / Anomalous Raman bands appearing in SERS. // J. Raman Spectrosc. 1998. 29, № 5. P. 365–372.
Появление аномальных полос в спектрах УПКР.
2222. Sánchez-Cortés S., Miskovsky P., Jancura D., Bertoluzza A. / Specific interactions of antiretrovirally active drug hypericin with DNA as studied by surface enhanced resonance Raman spectroscopy. // J. Phys. Chem. 1998. 100, № 5. P. 1938–1944.
Исследование характерных взаимодействий антивирусного лекарственного гиперидина с ДНК методом спектроскопии УПКР.
Исследовано взаимодействие гиперидина с ДНК и модельными молекулами poly(rA) и poly(rC). Обсуждены изменения полос концевых карбонильных и гидроксильных маркерных полос ДНК в области 600–850 см⁻¹ показало, что решающую роль при таком взаимодействии играет молекула гаунина.
2223. Sánchez-Gil J. A., Carcia-Ramos J. V. / Calculations of the direct electromagnetic enhancement in SERS on random self-affine fractal metal surfaces. // J. Chem Phys. 1998. 108. № 1. P. 317–325.
Расчет прямого электромагнитного усиления в УПКР на металлических поверхностях со случайными самоподобными фракталами.
The authors study the classical electromagnetic enhancement at the excitation wavelength related to SERS experimental configurations in the vicinity of random rough metal surfaces possessing self-affine scaling behavior. From the enhancement of the scattered field intensity in the immediate vicinity of the surface, originated in the excitation of transversal-magnetic surface plasmon polaritons, the SERS electromagnetic mechanism on substrates of Ag, Au, and Cu is explored as a function of the surface fractal dimension, rms height, and excitation wavelength.
2224. Sandhyarani S., Murty K. V. G. K., Pradeep T. / Simple method for the preparation of SERS-active gold film. // J. Raman Spectrosc. 1998. 29, № 5. P. 359–364.
Простой метод приготовления пленок золота, активных в отношении УПКР.
2225. Schoenfish Mark H., Pemberton Jeanne E. / Air stability of alkanethiol self-assembled monolayers on silver and gold surface. // J. Amer. Chem. Soc. 1998. 120. № 18. P. 4502–4513.
Стабильность на воздухе алкантиольных самособранных монослоев на Ag и Au поверхности.
Методами УПКР, электрохимии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучено влияние воздуха на стабильность самособранных монослоев, образованных алкантиолами на полированных поверхностях Ag и Au. Спектры КР обнаружили моды окисленной серы после нескольких часов экспозиции монослоев на воздухе. Дополнительное подтверждение окисления серы дала фотоэлектронная спектроскопия в области S2p. Контрольные эксперименты свидетельствуют, что первичным окислителем воздуха является озон.
2226. Shadi I.T., Chowdhry B.Z., Withall R. / SERS of alcian blue 8GX. // Int. Conf. Raman Spectrosc. 1998. 16. P. 788–791.
УПКР Алциана голубого 8 GX.
2227. Shirai Eiji, Urai Yoshie, Itoh Koichi. / Surface-enhanced potopolymerization of a diacetylene derivative in Langmuir-Blodgett films on a silver island film. // Phys. Chem. D. 1998. 102. № 9. P. 3765–3772.
Усиленная поверхностью фотополимеризация производных диацетилена в пленках Ленгмюра–Блоджетт на островковой пленке Ag.
Surface-enhanced Raman (SERS) spectroscopy was applied to monitor the potopolymerization process of one monolayer (L = 1) of a Langmuir-Blodgett (LB) film of the cadmium salt of a diacetylene monocarboxylic acid derivative. 10, 12-pentacosadiynoic acid (DA), prepared on an evaporated silver island film with a mass thickness of 60 Å. The result indicated that the potopolymerization proceeds in a way that is similar to that of the multilayer LB films (L ≥ 3) of DA prepared on a smooth silver substrate with a mass thickness of 1000 Å, exhibiting a transition from a blue phase ($\lambda_{\max} \approx 635$ nm) to a red phase ($\lambda_{\max} \approx 540$ nm). The potopolymerization on the SERS-active substrate with d = 60 Å was found to proceed much faster than that on the smooth (SERS-inactive) substrate (d = 1000 Å).
2228. Šmejkal P., Vlčková B., Procházka M., Mojžeš P., Pfleger J. / Testing anionic spacers by SERRS of a cationic free-base porphyrin in systems with laser ablated Ag colloids. // AIRS 3: 3rd Int. Symp. Adv. Infrared and Raman Spectrosc., Vienna, July 5–9, 1998: Book Abstr. Vienna, 1998. 74 s.

- Тестирование анионных разделительных слоев методом УПКР в системах катионных свободных оснований порфиринов с коллоидным Ag, полученным лазерной абляцией.
2229. Smejkal P., Vlčková B., Procházka M., Mojžeš P., Pflieger J. / SERRS spectra of cationic free-base porphyrin species adsorbed on laser ablated Ag colloids modified by mercaptoacetate spacers. // Pap. 24th European Conference on Molecular Spectroscopy "Molecular Spectroscopy and Molecular Structure", Prague. 23–28 Aug. 1998. Pt B. J. Mol. Struct. 1999. P. 482–483., прил. P. 225–229.
- Спектры УПКР бескатионно-основных соединений порфирина, адсорбированных на коллоидном, подвергнутом лазерной абляции Ag, модифицированном меркапто ацетатными прокладками.
- Меркапто ацетат натрия (I) и меркапто ацетатная кислота (II) тестированы как возможные прокладки между ПВ частиц коллоидного Ag, подвергнутого лазерной абляции, и ПВ хромофорного катионного адсорбера. Измерены спектры УПКР бескатионно-основного порфирина (H_2TMPyP), адсорбированного на ПВ частиц Ag, модифицированной путем АД I и II. Показано, что и I, и II препятствуют или тормозят быстрое превращение H_2TMPyP в поверхностные комплексы AgTMPyP.
2230. Song Y., Xu Z., Zhang X., Wu J. / SERS of CuBR and other bilirubinates. // Int. Conf. Raman Spectrosc. 1998. 16. P. 418–419.
- УПКР CuBR и других билирубинатов.
2231. Stokes D., Honek K., Isola N., Alarie J.-P., Bunde T., Vo-Dinh T. / SERS in DNA screening techniques for biomedical applications. // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. And Appl. Spectrosc., New Orleans, La, March 1–5, 1998: PITCON '98: Book Abstr. New Orleans (Ga), 1998. P. 805.
- Применение спектроскопии УПКР для проведения скрининга ДНК в биомедицинских целях.
2232. Szabo N. J., Winefordner J. D. / Evaluation of a solid-phase extraction membrane as a surface-enhanced Raman substrate. // Appl. Spectrosc. 1998. 52, № 4. P. 500–512.
- Оценка мембраны для твердофазного извлечения в качестве субстрата для УПКР.
- Изучены возможности исследования, модифицир. Ag, для идентификации и определения орг. веществ методом спектроскопии УПКР. На примере сульфамидных лек. препаратов изучена возможность их предварит. разделения методом ТСХ на таком МБ при применении в кач-ве ПФ смеси (85:15:0,6) ЭА, MeOH и р-ра NH_4OH для последующей идентификации методом КР и определения.
2233. Tian Huijun, Liu Bingyu, Song Zhanjun, Shen Sijie, Han Jiuman, Fang Yan. // Guangpuxue yu guanpu fenxi = Spectrosc. and Spectral Anal. 1998. 18, № 3. S. 289–292.
- Изучение спектров КР и УПКР при возбуждении в ближней ИК-области амсакрина.
- Изучены спектры КР при возбуждении в ближней ИК-области противоракового препарата амсакрина. При адсорбции на коллоидных частицах Ag наблюдалось усиление спектра КР в 10^4 раз. Механизм усиления связан с взаимодействием с поверхностью акридного кольца и сульфониальной группы.
2234. Tian Z.Q., Ren B., Huang Q.J., Yao J.L., Li X.Q., Gao J.S., Cai W.B., She C.X., Xie Y., Liu F.M. / SERS from transition metals of practical importance. // Int. Conf. Raman Spectrosc. 1998. 16. P. 340–343.
- УПКР практически важных переходных металлов.
2235. Tian Z.Q., Gao J.S., Li X.Q., Ren B., Huang Q.J., Cai W.B., Liu F.M., Mao B.W. / Can SERS be a general technique for surface science and electrochemistry? // J. Raman Spectrosc. 1998. 29. 8. P. 703–712.
- Может ли спектроскопия УПКР быть общим методом науки о поверхностях и электрохимии.
2236. Urlaub E., Popp J., Roesch P., Kiefer W. / In vivo-SERS investigations on plant tissues. // Int. Conf. Raman Spectrosc. 1998. 16. P. 288–289.
- Изучение in vivo методом УПКР растительных тканей.
2237. Vasilyuk G., Maskevich S., Sveklo I. / Comparative atomic-force microscopy, SERS, X-ray diffraction and spectrophotometry study of properties of modified silver films. // AIRS 3: 3rd Int. Symp. Adv. Infrared and Raman Spectrosc., Vienna, July 5–9, 1998: Book Abstr. Vienna, 1998. 50 p.
- Сравнительное изучение методами атомно-силовой микроскопии, УПКР, дифракции рентгеновских лучей и спектрофотометрии свойств модифицированных пленок Ag.
2238. Vasilyuk G., Maskevich S., Oparin D. / SERS study of phototransformation peculiarities of PHSBR molecules in adsorption layer on the different types of modified silver films. // AIRS 3: 3rd Int. Symp. Adv. Infrared and Raman Spectrosc., Vienna, July 5–9, 1998: Book Abstr. Vienna, 1998. 76 ps.

Изучение методом УПКР особенностей фотопревращений молекул 3',3'-диметилфталан-1'-спиро-2[2Н-1-бензопирана] в адсорбированных слоях на различных типах модифицированных пленок Ag.

2239. Viets C., Hill W. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 432–433.

Сравнение оптико-волоконных сенсоров для УПКР с различным образом приготовленными наконечниками.

2240. Vo-Dinh T. / *SERS spectroscopy using metallic nanostructures.* // *TRAC: Trends Anal. Chem.* 1998. 17, № 8–9. P. 557–5882.

Спектроскопия УПКР при использовании нано структур.

Обзор. Обсуждены последние достижения в области развития и применения спектроскопии УПКР связанные с использованием металлических ПК из нано структур, нанесенных на тв. подложку. Даны теоретических основы метода и особенности его аппаратного оформления. Особое внимание уделено способам получения ПК из нано структур. Приведены многочисленные примеры использования метода для анализа хим., биологических и экология проб. Обсуждены перспективы развития метода.

2241. Vogel E., Kiefer W., Urlaub R., Thull R. / *SERS spectroscopy on organically modified titanium-substrates.* // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 384–385.

УПКР субстратов титана, модифицированных органическими веществами.

2242. Vogel E., Kiefer W. / *Investigation of the metal adsorbate interface of the system silver hydrocoumarin by means of SERS.* // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. 361, № 6–7. P. 628–630.

Исследование межфазных поверхностей металл/ адсорбер в системах Ag-кумарин и Ag-гидроксикумарин методом УПКР.

2243. Vogel E., Meuer P., Kiefer W., Urlaub R., Thull R. / *Investigation of organically modified titanium substrates with SERS.* // *Pap. 24th European Conference on Molecular Spectroscopy “Molecular Spectroscopy and Molecular Structure”, Prague, 23–28 Aug. 1998. Pt B. J. Mol. Struct.* 1999. P. 482–483., прил. P. 241–244.

Изучение модифицированных органическими веществами титановых субстратов методом УПКР.

Материалы ортопедических и зубных протезов могут быть улучшены путем химической модификации поверхности биосовместимыми материалами с помощью золь-гель метода. Изучено покрытие поверхности титановых субстратов комплексом этоксида титана (4^+) с лизином. После этого на поверхность осаждали из газовой фазы Ag и исследовали спектры УПКР. Обсуждена структура модифицированного субстрата.

2244. Vogel E., Kiefer W., Deckert V., Zeisel D. / *Laser-deposited silver island films activity.* // *J. Raman Spectrosc.* 1998. 29, № 8. P. 693–702, или P. 651–664.

Осажденные лазером островковые пленки Ag. Исследование структуры, оптических свойств и активности УПКР.

2245. Vogel E., Meuer P., Kiefer W., Urlaub R., Thull R. / *Investigation of organically modified titanium-substrates with SERS. XXIV European Congress on Molecular Spectroscopy, Prague, 23–26 Aug., 1998: Book Abstr. Prague. 1998, 248 p.*

Исследование органически модифицированных субстратов титана с помощью УПКР.

При помощи золь-гель-техники на субстраты титана наносили слои 1, 2, 3-пропентрикарбоновой к-ты или 1-лизина. Их покрывали слоем Ag толщиной 2 нм. При сравнении спектров обычного КР и УПКР полосы, характерные для орг. лигандов и связей Ti-O-R.

2246. Vogel E., Geßner R., Kiefer W. / *Characterization of humic acids by means of SERS. XXIV European Congress on Molecular Spectroscopy, Prague, 23–26 Aug., 1998: Book Abstr. Prague. 1998, 401 s.*

Характеристика гуминовых кислот с помощью УПКР.

Получены спектры КР гуминовых к-т при возбуждении на длинах волн 514 и 647 нм. Образцы были адсорбированы на Ag-электродах или пленках. Наблюдали эффект усиления КР для ряда полос.

2247. Wang J., Zhu T., Fu X.Y., Liu Z.F. / *Studies of chemical enhancement in SERS from gold nanoparticles assembly.* // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 434–435.

Изучение химического усиления в спектроскопии УПКР на ансамблях наночастиц золота.

2248. Wang J., Xue Z. / *Adsorption of pyridine derivative on silver surface.* // *Spectrosc. Lett.* 1998. 31, № 4. P. 693–698.

Адсорбция производного пиридина на поверхности Ag.

Методом Фурье-спектроскопии УПКР изучены хемосорбция и конформация лекарственного препарата милринона на травленной HNO_3 и химически восстановленной ПВ Ag. Показано, что на травленной ПВ пиридиновая плоскость молекулы милринона приподнята над ПВ, а на восстановленной-лежит на ней.

2249. Weldon M. K., Morris M.D. / SERS spectroscopic monitor of *P. acnes* lipid hydrolysis in vitro. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 300–301.
Мониторинг in vitro методом УПКР гидролиза липидов *P. acnes*.
2250. Weldon M. K., Morris M. D. / Investigation of subcutaneous bacterial hydrolysis by SERS. // *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., New Orleans, La, March 1–5, 1998: PITTCON '98: Book Abstr. New Orleans (La), 1998. 806 p.*
Исследование подкожного бактериального гидролиза методом спектроскопии УПКР.
Для исследования подкожного бактериального гидролиза триглицеридов предложено использовать спектроскопию УПКР, с применением микрозонда (10–700 мкм) на основе Ag на кремневом субстрате.
2251. Williams Christopher T., Chen Eddy K.-Y., Tacoudis Christos G., Weaver Michael J. / Reduction kinetics of surface rhodium oxide by hydrogen and carbon monoxide at ambient gas pressures as probed by transient SERS spectroscopy. // *J. Phys. Chem. B.* 1998. 102. № 24. P. 4785–4794.
Кинетика восстановления оксида родия на поверхности с помощью H_2 и CO при нормальных давлениях газов по данным нестационарной спектроскопии УПКР.
The transient reduction kinetics of surface rhodium oxide (Rh_2O_3) by gaseous H_2 and CO have been probed in situ by SERS. The Rh surfaces are ultrathin films electrodeposited onto SERS-active gold, enabling surface vibrational spectroscopic information to be obtained with high temporal resolution (≈ 1 s) at elevated temperatures (up to 500 °C) and under ambient-pressure flow-reactor conditions. The transient kinetics for CO-induced oxide reduction are linked to the well-known poisoning effect that Ru surface oxidation exerts on catalytic CO oxidation by O_2 . Comparisons are also made between the present results and those recently obtained for methanol-induced oxide removal in order to elucidate which chemisorbed alcohol fragment(s) constitute the reactive oxygen “scavenger”.
2252. Yakovlev V.A., Marucci A., Petrov Y.E., Mattei G. / SERS from a porous silicon Fabry-Perot microcavity system. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. P. 642–643.
УПКР от системы пористый кремний-микрополость Фабри-Перо.
2253. Yang Yuhui, Chase Howard A. / Applications of Raman and techniques to humic substances. // *AIRS 3: 3rd Int. Symp. Adv. Infrared and Raman Spectrosc., Vienna, July 5–9, 1998: Book Abstr. Vienna, 1998. 73 p. Spectrosc. Lett.* 1998. 31, № 4. P. 821–848.
Применение техники обычного КР и УПКР к гуминовым веществам.
Показано, что спектроскопия КР с возбуждением в ближней ИК-области и спектроскопия УПКР являются эффективными методами изучения строения гуминовых в-в (ГВ) и позволяют определять их в малых концентрациях, характерных для природного содержания, и в присутствии других в-в. Найдено, что боковые цепи ГВ разной природы сходны по строению и обычно образуют беспорядочную сетку. Спектры ГВ, адсорбированных на коллоидных частицах металлов, близки к спектрам нейтральных молекул.
2254. Yang X.M., Tryk D.A., Hashimoto K., Fujishima A. / Surface-enhanced Raman imaging (SERI) as a technique for imaging molecular monolayers with chemical selectivity under ambient conditions. // *J. Raman Spectrosc.* 1998. 29, № 8. P. 725–732.
Отображение УПКР как метод изображения молекулярных монослоев с химической селективностью в условиях окружающей среды.
2255. Yao J.L., Gu R.A., Mao B.W., Tian Z.Q. / Two distinctive different SERS active sites revealed by time-dependent measurements upon potential change. // *Int. Conf. Raman Spectrosc.* 1998. 16. 427 p.
Два различных активных в УПКР центра, проявляющихся при зависящих от времени измерениях при изменении потенциала.
2256. Ye X.-L., Deng W.-Z., Liang E.-J. // *Gaodeng xuexiao huaxue xuebao = Chem. J. Chin. Univ.* 1998. 19, № 3. P. 774–448.
УПКР в ближней ИК-области при совместной адсорбции кристаллического фиолетового ионами галогенидов и галогенатов.
2257. Ye B.X., Lin L., Zhang W.M., Zhou X.Y. // *Gaodeng xuexiao huaxun xuebao = Chem. J. Chin. Univ.* 1998. 19, №8. 1239–1244.
Исследование гемоглобина, адсорбированного на коллоидных частицах Ag, методом УПКР.
Метод УПКР использован для анализа взаимодействия гемоглобина, содержащего и не содержащего кислород, с частицами Ag. Исследования показали, что гем-хромофор гемоглобина, содержащего кислород, непосредственно

взаимодействует с поверхностью частиц Ag. Гемоглобин, не содержащий кислород, не выделяет гем-хромофора при взаимодействии с коллоидным Ag, вопреки доминировавшей ранее точке зрения.

2258. Yogen D., Etrima S. / **Novel silver metal liquidlike films.** // *J. Phys. Chem.* 1998. 92. № 20. P. 5754–5760.

Новые металлические жидко-подобные Ag-пленки.

Описан метод приготовления металлических жидко-подобных Ag-пленок на границе раздела между двумя несмешивающимися жидкостями (дихлорметан-вода). Установлено, что имея высокий коэффициент зеркального отражения, пленки обладают свойствами текучести, характерными для жидкой фазы. Изучена роль поверхностно-активных веществ в стабилизации пленок. В области 250–400 нм измерен коэффициент отражения, сделана попытка изучить свойства пленок методом просвечивающей электронной микроскопии. Предположена коллоидная структура пленок.

2259. Yogen D., Etrima S. / **Raman scattering from silver metal liquidlike films.** // *J. Phys. Chem.* 1998. 92. № 20. P. 5761–5765.

Получены спектры КР металлических Ag-пленок, локализованных на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей.

КР металлических жидко-подобных Ag-пленок. Для сравнения получены спектры КР гранулированных частиц Ag, образующие мельный слой на границе раздела. В спектрах жидко-подобных пленок обнаружены полосы, принадлежащие соединениям с Ag с анисовой кислотой и поверхностно-активными веществами, использованными при синтезе пленок. На основании относительно большей интенсивности спектров КР сделано предположение об усилении КР на поверхности коллоидных частиц Ag, образующих пленки.

2260. Young Mee Jung, Sang Il. Nam, Jong Wan Lim, Hwan Jin Yeo, Mu Sang Lee. / **RRS and SERRS of Ru (2) complexes.** // *Bull. Kor. Chem. Soc.* 1998. 19, № 3. P. 372–374.

РКР и УПКР комплексов Ru (2+).

2261. Zeisel D., Deckert V., Zenobi R., Vo-Dinh T. / **Near-field SERS of dye molecules adsorbed on silver island films.** // *Chem. Phys. Lett.* 1998. 283, № 5–6. P. 381–385.

Ближнеполевая спектроскопия УПКР молекул красителей, адсорбированных на островковых пленках Ag.

Для получения спектральной, пространственной и химической информации о молекулярных адсорбентах с латеральным разрешением меньше длины волны использованы комбинированные методы сканирующей оптической микроскопии ближнего поля и УПКР. Спектры ближнего поля красителей крезила прочного фиолетового и родамина 6G на Ag-подложке получили с короткими (< 100 с) экспозициями и отношением сигнал/шум > 20 . При использовании щели наконечника размером 200 нм регистрируются спектры примерно от 300 молекул (менее 10^{-2} монослоя), адсорбированных на 10 наночастицах Ag. Степень локального усиления КР для спектра ближнего поля составляет $\geq 10^{13}$. The combined scanning near-field optical microscopy and SERS are chemical information of molecular adsorbates with subwavelength lateral resolution. Near-field SERS spectra of cresyl fast violet and rhodamine 6 G on silver substrates are obtained with short exposure times (less than 100 s) and a signal-to-noise ratio of > 20 . Spectra from as few as ≈ 300 molecules or less than 10^{-2} monolayers adsorbed on about ten silver nanoparticles can be recorded using 200 nm tip apertures. For the near-field spectra, a local Raman enhancement factor of 10^{13} or greater can be derived from a comparison with fluorescence measurements.

2262. Zhang J., Zhao J., He H., Zhang H., Li H. / **Studies on the surface-enhanced infrared spectroscopy of Langmuir-Blodgett monolayers of azobenzene carboxylic acid on island films.** // *Langmuir.* 1998. 14, № 19. P. 5521–5525.

Исследование монослоев Ленгмюра-Блоджетт из карбоновой кислоты с азобензольной группой на островковых пленках Ag методом спектроскопии УПИК.

Изучено влияние размера и агрегации состояния частиц («островков») ПЛ Ag на усиление полос поглощения в спектрах однослойных ПЛ Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) 4-метил-4'-(3-карбокситриметиленокси)азобензола (1), нанесенных на этих металлич. ПЛ. Островковые ПЛ Ag получали напылением с последующим отжигом. Показано, что интенсивность большинства полос поглощения в ИК-спектрах ПЛБ снижается с увеличением т-ры отжига пленок Ag. Однако, для полосы валентных колебаний карбонильной группы 1 с ростом т-ры отжига сначала фиксируется рост интенсивности, и только ее снижение. Найдено, что увеличение агрегации частиц Ag ведет к росту коэф. усиления.

2263. Zhang J., Wang Y. // **Guangpuxue yu guangpu fenxi = Spectrosc. and Spectral Anal.** 1998. 18, № 3. P. 315–318.

Применение спектроскопии КР к определению китайских лекарств на основе супа эфедры.

Разработана методика анализа спектров эфедрина в кит. лек. препаратах на основе супа эфедры, комбинирующая ТСХ и спектроскопию УПКР. Показано, что основную колебат. характеристич. спектральную полосу эфедрина

можно получить при анализе методом ТСХ ~8 мкг пробы. Разделения выполняли на пластинках с СГ. Разработанная методика относится к типу «отпечатков пальцев».

2264. Zou Shouzhong, Williams Christopher T., Chen Eddy K.-Y., Tacoudis Christos G., Weaver Michael J. / **SERS as a ubiquitous vibrational probe of transition-metal interfaces: Benzene and related chemisorbates on palladium and rhodium in aqueous solution.** // *J. Phys. Chem. B.* 1998. 102. № 45. P. 9039–9049.

УПКР как распространенный колебательный зонд поверхностей раздела переходных металлов. Бензол и родственные хемисорбаты на палладии и родии в водном растворе.

A recently developed strategy for utilizing SERS to obtain uniquely detailed vibrational information for a myriad of organic (and other) adsorbates on transition metals in electrochemical and other ambient environments is illustrated for benzene and a pair of monosubstituted benzenes, toluence and benzonitrile, palladium and rhodium films in aqueous solution. The transition metal layers, formed by constant-current deposition onto SERS-active gold substrates, can be sufficiently thin (3–5 monolayers, ML) so to yield near-optimal Raman scattering intensities, yet are essentially devoid of exposed “pinhole” sites, thereby eliminating spectral interferences from adsorption onto gold. Benzene was selected in view of the detailed vibrational information also available for this archetypical organic chemisorbate on transition metals in ultrahigh vacuum by means of electron energy loss spectroscopy (EELS). Comparison of the spectral information obtained by SERS and EELS provides an instructive assessment of how the different properties, including surface-electron rules, characterizing these related energy-loss spectroscopic methods influence the vibrational information content.

2265. Донкпеган С.К., Цветков В.В., Исаева Н.Ю., Ягодковский В.Д. / **Спектроскопическое и потенциометрическое исследование адсорбции ионов на поверхности частиц Ag-гидрозоля.** // *Ж. физ. химии.* 1999. 73, № 7. P. 1298–1302.

Изучена АД ионов Cl^- , Br^- и I^- на частицах Ag-гидрозоля при 295 К. На основании анализа изотерм гиббсовской АД ионов обнаружено увеличение прочности адсорбц. связи в ряду Cl^- , Br^- , I^- .

2266. Соколовская А.И. / **Приповерхностная и глубинное КР света.** // *Неорган. матер.* 1999. 35. № 10, P. 1278–1280.

Рассмотрено приповерхностное и глубинное КР света. Показано, что в этих двух случаях КР различно.

2267. Стрекаль Н.Д., Осирко В.Ф., Гачко Г.А., Кивач А.Н., Маскевич С.А. / **Спектроскопия УПКР и структурно-конформационные превращения тиамин, адсорбированного на поверхности Ag-электрода.** // *Ж. прикл. спектроскопии.* 1999. 66. № 5. P. 622–626.

Исследованы спектры УПКР молекулы тиамин (винатмина B_1), адсорбированного на поверхности анодированного Ag-электрода из слабо концентрированных водных растворов. Обсуждаются зависимости чувствительных к ионному состоянию адсорбированной молекулы спектральных полос от рН и потенциала электрода. Показано, что константа скорости протонирования тиамин в адсорбционном слое зависит от потенциала электрода и существенно меньше, чем соответствующее значение для раствора. В соответствии с важной ролью короткодействующих электрохимических механизмов усиления УПКР в исследуемой области длин волн возбуждения построены модели структурно-конформационных состояний молекулы в адсорбированном состоянии, а также сделан вывод о возможности мониторинга кислотно-основного равновесия этих состояний для молекулярного слоя тиамин в электромагнитной ячейке.

2268. Хамчуков Ю. Д., Клубович В.В., Мясоедов А. В., Шашков С. Н. / **Колебательные спектры монокристалла германата свинца и эффект УПКР.** // *Ж. прикл. спектроскопии.* 1999. 66, № 2. P. 220–226.

Для пластин монокристалла германата свинца, вырезанных перпендикулярно оси С, исследованы ИК-пропускания и КР при $\alpha_{\text{возб}} = 632,8; 514,5$ и 488 нм в спектральном интервале $400\text{--}1800$ см^{-1} . Предложена интерпретация зарегистрированных спектров. В спектрах КР зарегистрированы особенности распределения интенсивности линий. Исследованы зависимости распределения интенсивности в обнаруженных особенностях при изменении длины волны возбуждения, угла падения возбуждающего излучения и прохождения отраженного возбужденного луча относительно оптической оси осветителя входной щели спектрометра. Предложено объяснение причины появления зарегистрированных особенностей: интерференция излучения КР и возбуждающего лазерного излучения, дифрагировавшего на нерабочей, узкой грани штрихов решеток спектрометра. Обсуждаются возможности усиления спектральных линий в КР спектрах в случае наложения на них дифрагировавшего одномодового возбуждающего излучения.

2269. Arenas J.F., Tocon I.L., Otero J.C., Marcos J.I. / **The charge-transfer mechanism in the SERS of 2-methylpyrazine on silver electrode.** // *Vibr. Spectrosc.* 1999. 19, № 2, P. 213–221.

Механизм переноса заряда в УПКР метилпиразина на Ag-электроде.

Изучены спектры УПКР 2-метилпиразина на Ag-электроде в интервале потенциалов 0–0,75 В. Разности в интенсивностях полос по сравнению с обычным спектром КР водного раствора интерпретированы на основе механизма переноса заряда с учетом результатов неэмпирического квантово химического расчета нейтральной молекулы и ее анион-радикала.

2270. Aroca R., Bujalski R. / Surface-enhanced vibrational-spectra of thymine. // *Vibr. Spectrosc.* 1999. 19, № 1, P. 11–21.
Поверхностно усиленные колебательные спектры тимина.

2271. Biabarac M., Mihut L., Louarn G., Mevellec J.Y., Wery J., Lefrant S., Baltog I. / Interfacial chemical effect evidenced on SERS spectra of polyaniline thin-films deposited on rough metallic supports. // *J. Raman Spectrosc.* 1999. 30, № 12, P. 1105–1113.

Межповерхностный химический эффект, обнаруженный по спектрам УПКР тонких полианилиновых пленок, осажденных на шероховатых пленках.

Описаны электромагнитный и химический механизмы эффекта УПКР. Полианилин содержит восстановленные и окисленные компоненты и его спектр УПКР зависит от природы подложки. Получен спектр УПКР тонких пленок свободного основания. Эмеральдина и его соли с полианилином, осажденных на шероховатых поверхностях Ag или Au. Обсуждены химические реакции на поверхности раздела полимер–металл.

2272. Bright R., Reshni K., Johnson B., Johnson B., Burns M., Morris M. / SERS detection with separation of biological compounds in a glass microchip. // *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Orlando, Fla, March 7–12, 1999: PITTCO '99: Book Abstr. - Orlando (Fla), 1999. 1150 p.*

Применение методом спектроскопии УПКР и электрофоретического усиления для детектирования биологических составляющих на стеклянном микрочипе.

2273. Bourova T., Ten G., Berezin V. / Theoretical analysis of intensity distribution in Raman and resonance Raman spectra of biological molecules. // *Pap. 24th European Conference on Molecular Spectroscopy "Molecular Spectroscopy and Molecular Structure", Prague, 23–28 Aug., 1998. Pt A. J. Mol. Spect. 1999. P. 480–481, прил., P. 253–261.*

Теоретический анализ распределения интенсивности в спектрах КР и РКР биологических молекул.

Проведен анализ в классическом приближении относительного распределения интенсивностей в спектрах КР аденина и его дейтеро производных. Для описания резонансных спектров КР применен квантовохимический подход. Достигнуто удовлетворительное согласие в обоих случаях.

2274. Burneau A., Teiten B. / SERS spectra of both uranyl(VI) and 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol in silver colloids. // *Vibr. Spectrosc.* 1999. 21, № 1–2, P. 97–109.

Спектры УПКР уранила (6^+) и 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенола в растворе коллоидов Ag.

Измерены спектры РКР и УПКР в растворе коллоидного Ag 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенола (1) и 1 в присутствии ионов уранила. Обсуждена конформация 1 в растворе, влияния связи с поверхностью Ag и добавок уранила на спектральные характеристики.

2275. Campbell M., Lecomte S., Smith W. E. / Effect of different mechanisms of surface binding of dyes the SERRS obtained from aggregated colloid. // *J. Raman Spectrosc.* 1999. 30, № 1, P. 37–44.

Влияние различных механизмов поверхностного связывания красителей на УПКР на агрегированных коллоидах.

Изучены спектры УПКР на коллоидном Ag четырех адсорбированных красителей, для которых предполагается различие в характере связывания с поверхностью. Обсуждена зависимость эффекта от природы красителя и от добавок хлорида и нитрата натрия, влияющих на характер образования коллоидных частиц.

2276. Chan Ho Yeung H., Takoudis Christos G., Weaver Michael J. / In-situ monitoring of chemical vapor deposition at ambient pressure by SERS spectroscopy: Initial growth of tantalum (5) oxide on platinum. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1999. 121, № 39. P. 9219–9220.

Мониторирование химического осаждения из газовой фазы при давлении окружающей среды посредством спектроскопии УПКР. Первоначальный рост оксида тантала (5^+) на платине.

2277. Chan Ho Kwon, Doo Wan Boo, Hyun Jin Hwang, Myung Soo Kim. / Temperature dependence and annealing effects in SERS on chemically prepared silver island films. // *J. Phys. Chem. B.* 1999. 103, № 44. P. 9610–9615.
Температурная зависимость и влияние отжига на УПКР на химически подготовленных островковых Ag-пленках.

2278. Cinta S., Venter M., Iliescu T., Cozar O., Haiduc I., Kiefer W. / SERS application in education of the nature of homolog Cu(1+) triazenido complexes. // *Vibr. Spectrosc.* 1999. 19, № 2, P. 223–226.
Применение УПКР для изучения природы гомологических триазенидных комплексов Cu (1⁺).
Изучены спектры УПКР серии комплексов разного строения Cu (1⁺) с производными 1,3-дифенилтриазенида PhNHNPh. Отмечено, что в случае монодентатного лиганда усиливается полоса колебаний $\nu(\text{NN})$, тогда как в случае бидентатной координации усиление происходит
2279. Cinta S., Morari C., Vogel E., Maniu D., Aluas M., Iliescu T., Cozar O., Kiefer W. / *Vibrational studies of B₆-vitamin.* // *Vibr. Spectrosc.* 1999. 21, № 2, P. 329–334.
Изучение колебательных спектров витамина B₆.
Проведены теоретические расчеты колебательных спектров витамина B₆ (гидрохлорида перидоксина) неэмпирическим методом (3-ОСТ) и полуэмпирическим методом (ПМЗ). Расчеты хорошо согласуются с экспериментальным ИК-спектром. На основании полученных данных проведена интерпретация спектра КР и УПКР при адсорбции на коллоидном Ag. Из зависимости спектров от pH проведено отнесение частот протонированной и непротонированной форм.
2280. Compagnini Giuseppe, Galati Clelia, Pignataro Salvatore. / *Distance dependence of SERS probed by alkanethiol self-assembled monolayers.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. 1. № 9. P. 2351–2353.
Зависимость от расстояния УПКР, исследованная с помощью алкантиоловых само собранных монослоев.
Изучена зависимость эффекта УПКР от расстояния с использованием алкантиоловых (CH₃(CH₂)_nSH) само собранных монослоев на шероховатой поверхности Ag. Установлено понижение усиленного сигнала КР от группы CH₃ в 2 раза при увеличении расстояния CH₃–поверхность от 0,8 до 2,5 нм (n = 5–17). Полученные результаты хорошо согласуются с выводами известной теории электромагнитного усиления.
2281. Debonis A., Compagnini G., Cataliotti R. S., Marletta G. / *Adsorption induced conformational transition in 2,2'-bipyridine on silver surfaces. A SERS study.* // *J. Raman Spectrosc.* 1999. 30, № 12, P. 1067–1071.
Индукцированный адсорбцией конформационный переход в 2,2'-бипиридине на поверхности Ag. Изучение методом УПКР.
Методом УПКР установлено, что 2,2'-бипиридине на поверхности Ag существует в 2 формах. Первая-сходна по строению с комплексом Ag(bipy)₂⁺. Вторая форма содержит молекулы в цис-конформации, ориентированные ортогонально поверхности.
2282. Delepine F., Bertigny J.P., Levi G., Dubest R., Demadrille R., Giusti G., Guglielmetti R., Aubard. / *SERS studies on the photodegradation of 3,3-diphenylnaphto[2, 1-b]pyran in solution.* // *J. Mol. Cryst. And Liq. Cryst. Sci. and Technol. A.* 1999. 345. 257–262.
Изучение фоторазложения 3,3-дифенилнофто[1, 2-b]пирана в растворе методом УПКР.
Изучено фоторазложение фотохромного 3,3-дифенилнофто[1, 2-b]пирана (I) в ацетонитрильном растворе под действием УФ-света методом спектроскопии УПКР на введенных в растворы частицы коллоидного Ag. Метод УПКР использован для изучения фотодеградации 3,3-дифенилнофто[1, 2-b]пирана (I) в ацетонитриле. Спектры УПКР, полученные после длительного УФ-облучения фотохромных растворов I, сравнены со спектрами УПКР специально синтезированных соединений-предполагаемых продуктов фотодеградации I. На основе полученных результатов рассмотрен возможный механизм фотодеградации I. Отождествлены четыре фотопродукта–бензофенон, β-фенилциннамальдегид, нафто[1, 2]фуран и 2-гидрокси-1-нафталальдегид, которые образуются в конкурирующих процессах фотоокисления, а именно, на двойные связи открытой формы I и в реакции O₂ с бирадикальными продуктами фоторасщепления связи C–O.
2283. Dou Xiaoming, Jung Young Mee, Yamamoto Hiroshi, Doi Shigeru, Ozaku Yukihiro. / *Near-infrared excited SERS of biological molecules on gold colloid. I. Effects of pH of the solutions of amino acids and of their polymerization.* // *Appl. Spectrosc.* 1999. 53, № 2, P. 133–138.
УПКР при возбуждении в ближней ИК-области биологических молекул на коллоидном золоте. 1. Эффекты pH раствора аминокислот и их полимеризации.
Получены спектры УПКР, адсорбированных на коллоидном золоте частиц лигина и глицина, их олигомеров и полимеров, в водн. р-рах при pH 2–12. Предложено отнесение частот колебаний. Интенсивности КР убывают с ростом pH вследствие электростатич. взаимодействия групп NH₃⁺ и отрицат. зарядов на золоте и со степенью полимеризации из-за стерич. препятствий при адсорбции.

2284. Fang Y. / Acid with visible and near-infrared excitations. // *J. Raman Spectrosc.* 1999. 30, № 2, P. 85–89.
Кислота с возбуждениями в видимой и ближней инфракрасной областях.
 Изучены спектры УПКР п-гидробензойной кислоты, адсорбированной на коллоидном Ag, при возбуждении в видимой и ближней ИК-областях. Изучено влияние ионов Cl^- на интенсивность спектров. Добавка Cl^- резко понижает интенсивность КР при возбуждении видимым светом и почти не влияет на спектр, возбужденный в ИК-области. Это указывает на различие в механизмах усиления КР в этих двух случаях.
2285. Freeman R. G., Bright R. M., Hommer M. B., Natan M. J. / Size-selection of colloidal gold aggregates by fibrillation-effect on SERS intensities. // *J. Raman Spectrosc.* 1999. 30, № 8, P. 733–738.
Отбор по размерам агрегатов коллоидного золота методом фильтрации. Влияние на интенсивности УПКР.
 Изучены спектры УПКР 1,2-бис-(4-пиридил)-этилена на частицах коллоидного золота в зависимости от размеров последних.
2286. Frensch Peter. / Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie auf nanostrukturierten Silber. // *Дис. Dokt. Naturwiss. Friedrich-Alexander- Univ. Erlanger-Nürnberg, Erlangen, 1999, т. V. 166 s.*
Спектроскопия УПКР нано структурированного Ag.
 Представлено описание особенностей и преимуществ спектроскопии УПКР, методику изготовления поверхностей с нано метрическими покрытиями и коллоидных пленок. Изложены теоретические основы, рассмотрены задачи о нормальных колебаниях и интерпретации спектров с применение квантово химических расчетов силовых постоянных. Обсуждаются перспективы использования метода для количественного спектрального анализа.
2287. Gliemann Hartmut. / Einsatz gelatinestabilisierter Silberpartikel bei der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (SERS- Spektroskopie). // *Дис. Dokt. Naturwiss. Friedrich-Alexander- Univ. Erlanger-Nürnberg, Erlangen, 1999, IX, 208 s.*
Изучение стабилизированных желатиной частиц Ag методом УПКР.
2288. Gregory B.W., Avila A., Cotton T.M., Standard J.M. / Surface-enhanced electronic raman scattering in assembled alkanethiol monolayers on gold surfaces. // *Chem. B.* 1999. 103, № 39. P. 8201–8204.
Электронное УПКР на самоорганизованных монослоях алкантиолов на поверхности золота.
 Методом спектроскопии УПКР изучены св-ва само организованных монослоев (САМ) алкантиолов ($\text{C}_9\text{--C}_{18}$) на шероховатой ПВ золота. Показано, что при облучении САМ лазерным светом с длинной волны между 630 нм и 740 нм при комн. т-ре ряды интенсивных резонансных линий в спектре КР накладываются на полосы обычного колебат. спектра УПКР. При этом электронные спектры КР не зависят от изотопа серы, замены серы на селен и от степени дейтерирования алкильных цепей.
2289. Gu Renao, Cao Peigen, Yao Jianlin. // *Guangpuxue yu guanpu fenxi = Spectrosc. and Spectral Anal.* 1999. 19, № 4. P. 531–534.
Прогресс в изучении неводных систем методом УПКР.
2290. Han S.W., Han H.S., Kim K. / Infrared and Raman-spectra of 4-cyanobenzoic acid on powdered silver. // *Vibr. Spektrosc.* 1999. 21, № 1–2, P. 133–142.
Инфракрасный спектр и спектр КР 4-цианобензойной кислоты на порошкообразном Ag.
2291. Hayashi S., Kitagawa T., Sekiguchi Y., Kume T. / SERS from organic thin films in an attenuated total reflection geometry mediated by half-leaky guided modes. // (Department of Electrical and Electronics Engineering, Faculty of Engineering, Kobe University, Rokkodai, Nada, Kobe 657–8501, Japan). *Thin Solid Films.* 1999. 342. P. 1–2. P. 249–256.
Увеличенная интенсивность КР в органических тонких пленках в системе для измерения ослабления общего отражения, созданное полу проникающими волноводными модами.
 Описана система для увеличения интенсивности КР без нанесения металлической пленки, которая состоит из призмы, слоя амфорного кварца, тонкой пленки фталоцианата меди и подложки из плавленого кварца. На зависимостях общего ослабления отражения от угла падения в такой системе наблюдается резкие провалы, соответствующие возбуждению электромагнитных нормальных мод многослойной системы. Когда происходит возбуждение мод, КР пленки фталоцианата меди возрастает в $\sim 10^2$ раз по сравнению с нормальным КР. Теоретический анализ показывает, что это явление связано с полу проникающей волноводной модой, амплитуда которой имеет максимум в слое амфорного кварца и хвост которой проникает внутрь пленки фталоцианата меди и усиливает там электрические поля.

2292. Hesse E., Greighton J. / Investigation of cyanide ions adsorbed on platinum and palladium coated silver island films by SERS spectroscopy. // A. Chem. Phys. Lett. 1999. 303. № 1–2. P. 101–106.

Исследование с помощью спектроскопии УПКР цианид-ионов, адсорбированных на покрытых платиной и палладием островковых пленках Ag.

Методом УПКР изучены ионы CN^- , осажденных на био металлических пленках, на основе покрытых Pt или Pd островковых пленок Ag. В случае пленок с Pt со средней толщиной 1–2 монослоя полосы УПКР соответствовали иону CN^- , адсорбированному на Pt, и $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$. Для более тонких слоев в течение нескольких минут после лазерного освещения наблюдали изменения спектра, связанные с миграцией CN^- от $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ к поверхностным атомам Pt. Подобные полосы для Pd соответствовали $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$.

2293. Hesse E., Creighton J. A. / Investigation by SERS spectroscopy of the effect of oxygen plasmas on adsorbate-covered gold and silver islands films. // Langmuir. 1999. 15, № 10, P. 3545–3550.

Исследование методом спектроскопии УПКР влияния кислородной и водородной плазмы на покрытые адсорбером островковые пленки золота и Ag.

Методом УПКР исследовано влияние кислородной и водородной высокочастотной плазмы на островковые пленки золота и Ag содержащие на своей поверхности адсорбированные ионы CN^- , тиофената или п-нитро бензоата. Установлено, что кислородная плазма вызывает окисление адсорбит. CN^- до $\text{Au}(\text{CN})_4^-$, а в случае п-нитро бензоата имеет место окисление атомов золота, находящихся на адсорбционных центрах. Воздействие водородной плазмы восстанавливает $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ до адсорбир. CN^- . Продуктов окисления/восстановления тиофената и п-нитробензоата обнаружено не было. В случае пленок Ag водородная плазма частично удаляет адсорбированные ионы CN^- , а кислородная плазма разрушает сами пленки.

2294. Homola Jiri, Yee Sinclair S., Gauglitz Günter. / Surface plasmon resonanse sensors. // Rewiew. Sens. and Actuators. B. 1999. 54, № 1–2, S. 3–15.

Сенсоры с поверхностным плазмонным резонансом (обзор).

Поскольку первое применение явления поверхн. плазмонного резонанса для чувствительности применяется уже два десятилетия, развитие техн. средств для данного метода идет ускоренными темпами. Биосенсоры на основе данного явления выпускаются промышленностью, и они становятся основным средством для снятия характеристик и колич. описания биомолек. взаимодействий. Предпринята попытка представить основные работы в области сенсоров с поверхн. плазмонным резонансом, их современные применения и перспективы использования в будущем.

2295. Huang Q. J., Li X. Q., Yao J. L., Ren B., Cai W. B., Gao J. S., Mao B. W. Tian Z. Q. / Extending surface Raman spectroscopic studies to transition metals for practical applications. III. Effects of surface roughening procudere on SERS spectroscopy from nickel and platinum electrodes. // Surface Sci. 1999. P. 427–428. P. 162–166.

Практическое применение спектроскопии УПКР для изучения переходных металлов. III. Влияние процедуры увеличения шероховатости поверхности на спектры УПКР никелевого и платинового электродов.

Анализ зависимости от потенциала спектров УПКР Ni- и Pt-электродов показал, что на поверхности имеет место диссоциация метанола до СО, приводящая к отравлению активных мест электрода (Э). Потенциал начала окисления СО существенным образом зависит от степени шероховатости поверхности Э. Отмечены две важные возможности метода in situ спектроскопии УПКР; изучение вибрации адсорбер-металл в области низких частот и изучение поверхности переходных металлов с темной окраской и высоким фактором шероховатости, часто используемых в электрокатализе.

2296. Hugot-Le Goff Anne, Joiert Suzanne, Flaras Polycarpus. / Raman resonance effect in a monolayer of polypyridyl ruthenium(II) complex adsorbed on nanocrystalline TiO_2 via phosphonated tepyridyl ligands. // J. Phys. Chem. B. 1999. 103. № 44. P. 9569–9575.

Эффект резонансного КР в монослое полипиридилного комплекса рутения (II), адсорбированного на монокристаллической TiO_2 через фосфонированные терпиридилные лиганды.

Зарегистрировано интенсивное КР, когда соединения, содержащие Ru(II) и различные полипиридилные лиганды, были адсорбированы на нанокристаллич. TiO_2 . Этот эффект объяснен сильным резонансом, когда длина волны излучения лазера соответствовала переносу заряда между центральным атомом Ru и одним из лигандов. После соответствующего выбора лигандов такие модифицированные электроды из TiO_2 использованы в фотоэлектрохимических ячейках. Адсорбция на TiO_2 обеспечивалась через группу PO_3H одного из лигандов (4'- PO_3H -terpy, где terpy–2,2': 6,2-терпиридин).

2297. Ianoul A., Fleury F., Duval O., Waigh R., Jardillier J-C., Alix Alain J. P., Nabiev I. / DNA binding by fagaronine and ethoxidine, inhibitors of human DNA topoisomerases 1 and 2, probed by SERS and flow linear dichroism spectroscopy. // *J. Phys. Chem. B*. 1999. 103, № 11. P. 2008–2013.
Изучение методами УПКР и спектроскопии линейного дихроизма в потоке связывания ДНК фагаронином и этоксицином, ингибиторами топоизомераз 1 и 2 ДНК человека.
2298. Ilescu T., Cinta S., Bratu I. / The pH influence on the Raman spectra of PP vitamin in solution and on silver sol. // 23 Eur. Congr. Mol. Spectrosc., Balatonfured, 25–30 Aug., 1996: Book Abstr. S. I., 1996. 176 p.
Влияние pH на спектры КР витамина PP в растворе и золе Ag.
2299. Itoh Takashi, Abe Koji, Hisamitsu Yasunari, Mohamedi Mohamed, Nishizawa Matsuhiko, Abe Takayuki, Tomczyk Piotr, Uchida Isamu. / High temperature in situ Raman spectroscopy of oxide species in molten (Li+K) carbonate eutectic. // *Chem. Lett.* 1999. № 10. P. 1115–1116.
Высокотемпературная спектроскопия КР in situ оксидных частиц в расплавленном эвтектическом карбонате (Li + K).
Методом спектроскопии УПКР на поверхности Ag наблюдали in situ содержащие кислород активные частицы в растворе супероксида калия KO_2 в расплаве эвтектической смеси карбонатов Li и K при 650 °C в атмосфере $\text{O}_2/\text{CO}_2 = 9/1$. К валентным колебаниям О-О супероксида в расплаве отнесена полоса 1047 cm^{-1} .
2300. Jayaraj S. Edwin, Ramakrishnan V. / SERS Studies of 1,4-diaminoanthraquinone dye in Ag colloid. // *Spectrosc. Lett.* 1999. 32. № 1. P. 103–113.
Изучение спектров УПКР 1,4-диаминоантрахинонового красителя в Ag-коллоиде.
SERS studied are carried out for 1,4-diaminoanthraquinone dye [1,4-DAAQ] in Ag colloid order to understand the enhancement effect and the nature of interaction between the dye molecule and Ag surface. Detailed analysis of the enhanced vibrational bands in the SERS spectrum shows that the 1,4-DAAQ molecule is not adsorbed through its coordinating sites, because of intramolecular hydrogen bond formation. The 1,4-DAAQ molecule is seen having “flat on” orientation. Laser induced fluorescence measurements in different solvents and different pH confirm the intramolecular hydrogen bond formation.
2301. Ji G., Cao Q., Li F., Xue G. / TF-SERS of the adsorption of ω -mercaptoalkanes on different silver surface. // *Spectrosc. Lett.* 1999. 32, № 2. P. 281–288.
Изучение адсорбции ω -меркаптоалканолов на различных поверхностях Ag методом фурье-спектроскопии УПКР.
Методом фурье-спектроскопии УПКР изучены хемосорбция и конформация ω -меркаптоалканолов $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ ($n = 2, 6, 10$) на Ag-зеркале и Ag-фольге, травленной HNO_3 . Показано, что конформация адсорбированных молекул зависит как от длины цепи, так и степени шероховатости ПВ. Большая часть адсорбированных молекул находится в транс-конформации и соотношение между транс- и гош-формами адсорбированных молекул увеличивается с увеличением длины цепи.
2302. Jones J., McLaughlin C., Littlejohn D., Sadler D., Crahan D., Smith W. / Quantitative assessment of SERS for the analysis of dyes on colloidal silver. // *Anal. Chem.* 1999. 71, № 3. P. 596–601.
Количественная оценка спектроскопии УПКР при ее использовании для анализа красителей, нанесенных на слой коллоидного Ag.
Описано применение метода спектроскопии УПКР для исследования красителей азобензотриазолового типа. Установлено, что наиболее эффективным является применение ПВ из коллоидных частиц Ag. Предположен метод формирования такого слоя и исследованы его характеристики.
2303. Joy V. T., George Lisa, Srinivasan T.K. / Adsorption of 1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate on silver surface studied by SERS spectroscopy. // *Chem. Phys. Lett.* 1999. 302. № 5–6. P. 517–522.
Изучение методом спектроскопии УПКР адсорбции 1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиолата на поверхности Ag. Методами ИК-спектроскопии поглощения и спектроскопии УПКР изучена адсорбция 1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиолата (I) на поверхности Ag. Полученные результаты свидетельствуют о том, что хемисорбция I происходит через его π -электроны. Установлена плоская ориентация I относительно поверхности.
2304. Joy V. T., Srinivasan T. K. K. / SERS study of quinoxaline-2,3-dithiol and disodium bis(quinoxaline-2,3-dithiolato)nickelate(2) adsorbed on silver surface. // *J. Phys. Chem. B*. 1999. 103, № 31. P. 6509–6514.
Изучение адсорбции хиноксалин-2,3-дитиола (H_2QS_2) и бис(хиноксалин-2,3-дитиолато) никелата (2+) динатрия ($\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{QS}_2)_2]$) на поверхности Ag методом спектроскопии УПКР.

С применением спектроскопии гУПКР и фурье спектроскопии УПКР изучена АД H_2QS_2 и $Na_2[Ni(QS_2)_2]$ на ПВ Ag. Полученные спектры свидетельствуют о том, что молекулы H_2QS_2 на ПВ Ag диссоциируют с образованием иона хиноксалин-2,3-дитиолата. Анализ спектров с учетом расчетов из первых принципов указывает на перпендикулярную ориентацию иона по отношению к ПВ. Интенсивность фурье-спектров КР H_2QS_2 на коллоидном Ag на всех стадиях агрегирования очень мало и сильно возрастает при переходе к химически осажденной ПЛ Ag. Частоты колебаний $Na_2[Ni(QS_2)_2]$ при АД не изменяются, что свидетельствует о слабом взаимодействии этих молекул ПВ Ag.

2305. Jung Y. M., Sato H., Ikeda T., Tashiro H., Ozaki Y. / SERS study of organic thin films of 2-octadecyl-7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane and its charge transfer films doped with 3, 3', 5, 5'-tetramethylbenzidine. // *Surface Sci.* 1999. 427–428, P. 111–114.

Исследование тонких органических пленок из 2-октадецил-7,7,8,8-тетрацианохинодиметана и из его комплекса с переносом заряда, образующегося после легирования 3, 3', 5, 5'-тетраметилбензидином, методом УПКР.

Методами УПКР и ИК-поглощения изучены св-ва ПЛ Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) из 2-октадецил-7, 7, 8, 8-тетрацианохинодиметана (1) и из его комплекса с переносом заряда (2), образующегося после легирования 1 3, 3', 5, 5'-тетраметилбензидином. Показано, что спектры поглощения 2 на ПВ Au существенно отличаются от аналогичных спектров для ПЛБ, нанесенных на CaF_2 . Структуры ПЛБ 1 и 2 слабо зависят от типа подложки, тогда как механизм формирования комплекса с переносом заряда во многом определяется взаимодействием первого слоя ПЛБ с подложкой.

2306. Jung Young Mee, Morita Shin-ichi, Ogane Masanobu, Ikeda Teruki, Tashiro Hideo, Ozaki Yukihiro. / Raman study of mixed-stack charge transfer films of 2-octadecyl-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane and 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine prepared by the Langmuir-Blodgett technique and donor doping. // *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 1999. 327. 225–228.

Изучение методом КР смешанных уложенных стопками зарядо переносных пленок 2-октадецил-7,7,8,8-тетрацианхинодиметана и 3,3', 5,5'-тетраметилбензидина, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт и активированных донором.

Измерены электронные спектры поглощения и спектры КР пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе производного тетрацианхинодиметана (I) и тетраметилбензидина, осажденных на CaF_2 и стекло с нанесенным Au. При возбуждении при 1,064 мкм наблюдались фурье-спектры КР даже для однослойных зарядо-переносных пленок, т.к. длина волны возбуждения находилась вблизи широкой полосы переноса заряда около 1,55 мкм. Степень переноса заряда определялась по сдвигу полосы валентного колебания связи CNI.

2307. Juy V. T., Srinivasan T. K. K. / SERS study of quinoxaline-2,3-dithiol and disodium bis(quinoxaline-2,3-dithiolato)nickelate(II) adsorbed on silver surface. // *J. Phys. Chem. B.* 1999. 103. № 31. P. 6509–6514.

Исследование методом УПКР хиноксалин-2,3-дитиола и динатриевого би(хиноксалин-2,3-дитиолато) никелата (II), адсорбированных на поверхности Ag.

Методом УПКР изучена адсорбция на поверхности Ag хиноксалин-2,3-дитиола (I) и динатриевого би(хиноксалин-2,3-дитиолато) никелата (II). Спектры КР I на поверхности были подобны соответствующим спектрам водных растворов динатриевого I, что свидетельствует о диссоциации I на поверхности с образованием 2,3-дитиолатного иона. Установлена перпендикулярная ориентация адсорбированного I относительно поверхности. Найдено, что адсорбция не влияет на колебания II, указывая на очень слабое взаимодействие II с поверхностью Ag.

2308. Kambhampati P., Campion A. / SERS as a probe of adsorbate–substrate charge-transfer excitations. // *Surface Sci.* 1999. P. 427–428. P. 115–125.

УПКР как способ исследования возбуждений адсорбер–подложка с переносом заряда.

Химический механизм УПКР использован как метод исследования возбуждений адсорбер-подложка с переносом заряда на атомарно гладкой ПВ монокристаллов Cu в сверхвысоком вакууме. Сочетание данных УПКР и спектроскопии потерь энергии электронов позволяет анализировать механизм возбуждений адсорбер-подложка. Показано, что эти возбуждения являются чувствительным тестом на локальную электронную структуру на ПВ металлов.

2309. Kennedy B. J., Spaeth S., Dickey M., Carron K. T. / Determination of the distance dependence and experimental effects for modified SERS substrates based on self-assembled monolayers formed using alkanethiols. // *J. Phys. Chem. B.* 1999. 103. № 18. P. 3640–3646.

Определение зависимости от расстояния и экспериментальных эффектов для модифицированных подложек для УПКР на основе само собранных монослоев, образованных при использовании алкантиолов.

Описаны модифицированные подложки для УПКР на основе само собранных монослоев, образованных алкантиолами. Для исследования их свойств использованы длины цепей от этантиола до октандекантиола. Эти свойства включали определение величины электромагнитного усиления, коэффициент чувствительности для определения ароматических соединений (АС), стабильность и влияния растворителя. Показано, что для определения АС дистанционная зависимость является более значительной, чем гидрофобный эффект.

2310. Kim J.H., Kim Y.G., Lee K.H., Kang S.W., Koh K.N. / **Size selective molecular recognition of calix (4)arenes in Langmuir-Blodgett monolayers.** // Докл. (ME and D'99), Seoul, 8–9 May, 1999 and Int. Workshop on Quantum Transport in Synthetic Metals (QTSM-1), Seoul, 10–11 May, 1999). / *Synth. Metals*. 2001. 117. № 1–3, P. 145–148.

Размерно-селективное молекулярное распознавание в пленках Ленгмюра-Блоджетт каликсарена.

Изучено влияние pH субфазы на св-ва монослоев (Мс) п-третбутилкаликс(4)арена (I). Найдено, что при увеличении pH субфазы с 2 до 10 изотермы сжатия смещаются в сторону больших площадей, причем при pH 10 предельная площадь Мс соответствует молек. площади I, полученной из модели. Для однослойной ПЛ Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) I методом циклич. вольтамперометрии изучено взаимодействие с метил виологеном (МВ), присутствующим в 0,01 М р-ре. Найдено, что между первым и вторым пиками окисления нейтрального МВ отсутствует пик окисления, характерный для димеров МВ. Этот результат, свидетельствующий о включении молекул МВ в полости I в ПЛБ, подтвержден методом УПКР.

2311. Kneipp Katrin, Kneipp Harald, Itzkan Irving, Dassari Ramachandra R., Feld Michael S. / **Surface-enhanced non-linear Raman scattering at the single-molecule level.** *Chem. Phys.* 1999. 247. № 1. P. 155–162.

Нелинейное УПКР света на молекулярном уровне.

Hyper SERS and surface-enhanced anti-Stokes Raman scattering were studied as potential tools for non-linear single-molecule Raman spectroscopy. Experiments were performed using near-infrared excitation on crystal violet adsorbed on colloidal silver or gold clusters. Strong enhancement factors on the order of 10^{20} were inferred from hyper-Raman scattering experiments on colloidal silver. Such extremely high enhancement factors overcome the inherently weak nature of the effect, and surface-enhanced hyper-Raman scattering appears on comparable intensity levels as SERS. Surface-enhanced anti-Stokes Raman scattering starts from vibrational levels, that are populated by the very strong surface-enhanced Raman process. Thus, the anti-Stokes Raman scattering signal depends quadratically on the excitation laser intensity. For the first time, surface-enhanced anti-Stokes and Stokes Raman scattering was detected from single molecules on colloidal gold clusters.

2312. Kudelski A., Janik-Czachor M., Bukowska J., Dolata M., Szumner A. / **SERS on copper electrodeposited under nonequilibrium conditions.** // Pap. 24th European Conference on Molecular Spectroscopy “Molecular Spectroscopy and Molecular Structure”, Prague. 23–28 Aug. 1998. Pt B. *J. Mol. Struct.* 1999. P. 482–483., прил. P. 245–248.

УПКР на меди, электро осажженной в неравновесных условиях.

Шероховатая поверхность меди получена путем неравновесного электроосаждения кислотного электролита на медном субстрате. Поверхность изучена с помощью электронного микроскопа и рентгеноструктурного анализа. На ней обнаружены кластеры меди и Cu_2O . В области $960\text{--}1060\text{ см}^{-1}$ получены спектры УПКР пиридина, адсорбированного на меди. Приведены кривые зависимости интенсивности КР от электродного потенциала.

2313. Lacy William B., Olson Lysia G., Harris Joel M. / **Quantitative SERS measurements on dielectric-overcoated silver-island films by solution-deposition control of surface concentrations.** // *Anal Chem.* 1999. 71. № 13. P. 2564–2570.

Количественные измерения методом УПКР света островковых пленок Ag с диэлектрическим покрытием при контроле поверхностной концентрации при нанесении из раствора.

Описан простой метод управления концентрацией адсорбента на поверхности. Измерена флуоресценция (ex situ) и поглощение (in situ) молекул красителя на стеклянной подложке. Исследована зависимость величины электромагнитной составляющей от усиления сигнала КРС.

2314. Lecomte Sophie, Hidebrandt Peter, Soulimane Tewfik. / **Dynamics of the heterogeneous electron-transfer reaction of cytochrome c_{552} from *Thermus thermophilus*. A time-resolved SERRS spectroscopic study.** // *J. Phys. Chem. B*. 1999. 103, № 45. P. 10053–10064.

- Динамика реакции гетерогенного переноса электрона цитохрома c_{552} из *Thermus thermophilus*. Спектроскопия УПКР с разрешением во времени.
2315. Lefrant S., Baltog I., Lamy de la Chapelle M., Baibarac M., Louarn G., Journel C., Bernier P. / *Studies by SERS spectroscopy of the structural properties of conducting polymers and carbon nanotubes.* // *Synth. Metals.* 1999. 101. № 1–3. P. 184–187.
Исследование методом спектроскопии УПКР структурных свойств проводящих полимеров и нанотрубок углерода.
 После диспергирования в растворителях проводящие полимеры типа поли(3-гексилтиофен) и нанотрубки углерода были осаждены на складчатой поверхности подложек из Au, Ag и Cu. Получены спектры УПКР таких систем. Установлена зависимость сигнала УПКР от подложки и\или от растворителя, что коррелировало с размером кластеров, образованных на поверхности, а также от метода осаждения.
2316. Li Wu-Hu, Li Xiao-Yuan, Yu Nai-Teng. / *Hyper-SERS spectroscopy and SERS studies of pyrazine and pyridine adsorbed on silver electrodes.* // *Chem. Phys. Lett.* 1999. 305. № 3–4. P. 303–310.
Получены спектры гипер-УПКР) и УПКР пиразина (I) и пиридина (II), адсорбированных на поверхностях Ag-электродов, при различных потенциалах на электродах.
 Показано, что спектры гипер УПКР центрo симметричной молекулы I обнаруживают ряд новых колебательных полос, а также значительные УПКР этой молекулы. В спектрах гипер УПКР не центрo симметричной молекулы II присутствовали те же полосы, что и в спектрах УПКР.
2317. Li Wu-Hu, Li Xiao-Yuan, Yu Nai-Teng. / *Hyper-SERRS and SERS of dyes adsorbed on silver electrode and silver colloid. A comparison study.* // *Chem. Phys. Lett.* 1999. 312. № 1. P. 28–36.
ГиперУПКР и УПКР красителей, адсорбированных на Ag-электроде и Ag-коллоиде. Сравнительное исследование.
 Проведено сравнительное исследование эффективности гиперУПКР и УПКР трех красителей (родамина 6Ж, кристаллического фиолетового и фуксина) на шероховатом Ag-электроде и Ag-коллоиде. Все 3 красителя имели более высокую эффективность гипер УПКР на Ag-коллоиде, чем на Ag-электроде в отличие от известных результатов для пиридина и пиразина. Сделан вывод, что эффективность гипер УПКР зависит не только от природы активной поверхности, но и от типа адсорбированных молекул.
2318. Li Y. S., Lin X., Cao Y.H. / *Using a sol-gel process for the fabrication of SERS active substrates.* // *Vibr. Spectrosc.* 1999. 20, № 1, P. 95–101.
Использование золь–гель процесса для получения субстратов для УПКР.
2319. Liang Er Jun, Yang Yuhui, Kiefer Wolfgang. / *SERS of fulvic and humic acids adsorbed on copper electrodes.* // *Spectrosc. Lett.* 1999. 32. № 4. P. 689–701.
Спектры УПКР фульвой и гуминовой кислот, адсорбированных на медных электродах.
 Методом спектроскопии УПКР продемонстрирован новый эффект для фульвой и гуминовой кислот, адсорбированных на медных электродах, обусловленный особенностью химических связей этих веществ на медных поверхностях. В спектрах УПКР наблюдали характеристики только групп, специфически связанных с поверхностью. В области 500–3500 cm^{-1} получены спектры КР фульвой и гуминовой к-т, осажденных на медных электродах. Хорошее разрешение и высокое отношение сигнала к шуму объяснено хим. взаимодействиями к-т с медью на ее поверхности.
2320. Linss V., Stenzel O., Zahn D. R. T. / *Correlation between linear optical-constants and Raman enhancement in phthalocyanine thin solid films with incorporated silver clusters.* // *J. Raman Spectrosc.* 1999. 30, № 7, P. 531–536.
Корреляция между линейными оптическими постоянными и усилением КР в тонких твердых пленках фталоцианинов с внедренными кластерами Ag.
 При совместном напылении на поверхность фталоцианина и Ag получены тонкие пленки, содержащие 8, 15 и 26% Ag, образующего, согласно данным электронной микроскопии, кластеры размером от 4 до 7 нм. Изучены оптические свойства этих пленок. Обнаружена корреляция усиления спектра КР с интенсивностью плазмонного перехода для Ag, в области 22 000 cm^{-1} (450 нм).
2321. Lu P., Dong J., Toshima N. / *SERS of a Cu/Pd alloy colloid protected by poly(N-vinyl-2-pyrrolidone).* // *Langmuir.* 1999. 15, № 23. P. 7980–7992.
УПКР [от адсорбированных молекул] на покрытых поли(N-винил-2-пирролидоном) коллоидных частицах сплава Cu/Pd.

2322. Luo Hai, Weaver Michael J. / SERS as a versatile vibrational probe of transition-metal interfaces: Thiocyanate coordination modes on platinum-group versus coinage-metal electrodes. // *Langmuir*. 1999. 15, № 25. P. 8743–8749.
УПКР как удобный метод изучения колебательных спектров поверхностей раздела переходных металлов. Колебания тиоцианата, координированного на металлах платиновой группы, в сравнении с металлическими электродами из меди, Ag и золота.
2323. Malvaney S., He L., Natan J. / SERS as an ultrasensitive screen for identification and quantification of herbicides and pesticides. // *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.*, Orlando, Fla, March 7–12, 1999: PITTCON '99: Book Abstr. [Orlando (Fla)], 1999. 2140 p.
Применение спектроскопии УПКР для ультра-чувствительной идентификации и определения гербицидов и пестицидов.
2324. Manaila R., Macovei D. // [Pap.] the Int. Workshop Phys. and Technol. of Nanostruct. Multicomponent Mater., Sept. 24–26, 1998. *Funct. Mater.* 1999. 6, № 3. P. 469–473.
Наносистемы металл- C_{60} Metal- C_{60} nanosystems.
Описано применение методов УПКР, УФ- и рентгеновского фотоэмиссионной спектроскопии, спектроскопии рентгеновского поглощения и электронных потерь, а также сканирующей туннельной микроскопии и измерения физических характеристик для изучения атомной структуры, электронного строения и колебательных спектров наносистем металл- C_{60} . Соосаждением получены пленки состава M_xC_{100-x} , $0,3 \leq x \leq 20$, $M = Au, Cu$. Взаимодействия на границе раздела металл-фуллерен изучены методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции.
2325. Meyer N., Nestler K., Stöckel S., Marx G., Fresenius J. / Raman spectroscopy C^- , BN^- , SiC -layers deposited on multifilament substrates. // Pap. 10th Working Conference on Applied Surface Analysis (AOFOA 10). Kaiserslautern, 6–10 Sept., 1998. *Anal. Chem.* 1999. 365. № 1–3. P. 133–135.
Спектроскопия КР C^- , BN^- и SiC -слоев, нанесенных на волокнистые подложки.
Слои, состоящие в основном из пиролитического углерода, гексагон. нитрида бора и карбида кремния, наносили методом изотермического химического осаждения из паровой фазы на углеродные волокна. Слои исследовали и охарактеризовали методом спектроскопии КР. УПКР впервые (по мнению авторов) использован для исследования нитрида бора, нанесенного на волокно.
2326. Michaels Amy M., Nirmal M., Brus L. E. / SERS spectroscopy of individual rhodamine 6G molecules on large Ag nanocrystals. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1999. 121. № 43. P. 9932–9939.
Спектроскопия УПКР индивидуальных молекул родамина 6 Ж на больших нанокристаллах Ag.
Описано устройство, комбинирующее метод оптич. микроскопии темного поля с методами спектроскопии рэлеевского рассеяния света (PPC) и КР, для регистрации индивидуальных молекул родамина 6Ж (I) на больших нанокристаллах Ag. Спектры PPC показали, что восстановленные цитратом коллоиды Ag являются очень неоднородными. Только большие частицы, создаваемые путем агрегации, обнаружили эффект УПКР (УПКР). Найдено несколько нанокристаллов с гигантскими интенсивностями УПКР индивидуальных молекул I. Корреляции между резонансным PPC и интенсивностью УПКР не обнаружено.
2327. Mosier-Boss P. A., Lieberman S. H. / Comparison of three methods to improve adherence of thin gold films to glass substrates and their effect on the SERS response. // *Appl. Spectrosc.* 1999. 53, № 7, P. 862–873.
Сравнение трех методов улучшения адгезии тонких золотых пленок к стеклянным подложкам и их влияния на УПКР.
Цель работы – поиски метода повышения адгезии осажденных из паровой фазы ПЛ Ag и Au к ПВ стекла для использования в кач-ве рабочего элемента в спектроскопии УПКР. В случае очень тонких ПЛ, нанесенных на прозрачную подложку, спектры могут быть получены в конфигурации «регистрации с обратной стороны», когда возбуждающий лазерный пучок падает со стороны подложки через металлич. ПЛ на границу фаз металл–жидкость или металл–газ. При этом паразитные эффекты ослабления света р-ром и флуоресцентной интерференции существенно ослабляются. Однако, сами по себе Ag и Au не проявляют достаточную адгезию к стеклянным подложкам, и присутствие воды в системе приводит к нарушению оптич. контакта. В работе описаны 3 способа улучшения адгезии и соотв-щего усиления КР: 1) нанесения дополнит. металлич. подслоя (Ti, W, Cr) между благородным металлом и подложкой; 2) использование (3-меркаптопропил) триметоксисилана в кач-ве модификатора ПВ стекла; 3) применение металоорг. красок. Наилучшую адгезию благородного металла к химически очищ. стеклянной подложке и наибольший эффект усиления КР обеспечивает метод 2.

2328. Mukherjee K., Bhattacharjee D., Misra T. N. / SERS spectroscopic study of isomeric methylthiophenes on silver colloid. // J. Colloid and Interface Sci. 1999. 213, № 1, P. 46–52.
Исследование методом УПКР изомером метилтиофенов в коллоидном растворе Ag.
Измерены спектры УПКР 2-метилтиофена (1) и 3-метилтиофена (2) в гидрозоле Ag, и проведено их сравнение со спектрами тиофенов в объемном состоянии и их растворах в ацетонитриле. Спектры показывают, что метилтиофены связаны с частицами Ag через атом серы. У молекулы 2 плоскость кольца ориентирована нормально к поверхности, а у молекулы 1 направлена к поверхности частиц под углом 45°. Установлено, что монослои молекул 1 и 2 на поверхности частиц Ag образуются только по достижении определенной концентрации в растворе.
2329. Muniz-Miranda Maurizio, Neto Natale, Sbrana Giuseppe. / SERS of pyrazole adsorbed on silver colloids. // Pap. 24th European Conference on Molecular Spectroscopy “Molecular Spectroscopy and Molecular Structure”, Prague. 23–28 Aug. 1998. Pt B. J. Mol. Struct. 1999. P. 482–483., прил. P. 207–212.
УПКР пиразола, адсорбированного на коллоидах Ag.
Получены спектры УПКР пиразола, адсорбированного на гидрозолях Ag при различных pH, а также на коллоидной Ag-подложке, осажденной на фильтрах. Спектры интерпретированы с учетом существования 3-х форм молекул в равновесии - катионной, нейтральной и анионной. Нейтральные молекулы адсорбируются преимущественно в кислотном окружении, а анионы пиразолида преобладают при всех других значениях pH. Добавление анионов хлорида индуцирует образование продуктов реакции, если пиразол адсорбируется на гидрозолях Ag, в то время как для сухой Ag-подложки этот эффект отсутствует.
2330. Muniz-miranda M. / SERS investigation on 5-membered heterocyclic-compounds-isoxazole, oxazole and thiazole. // Vibr. Spectrosc. 1999. 19, № 2, P. 227–232.
Применение УПКР для изучения гетероциклических соединений изоксазола, оксазола и тиазола.
Изучены спектры УПКР изоксазола, оксазола и тиазола на поверхности частиц коллоидного Ag. Различия в спектрах обсуждены исходя из различий в ароматических свойствах молекул. Изоксазол и оксазол сорбируются физически, тогда как для тиазола имеет место сильный перенос заряда при адсорбции.
2331. Murphy T., Schmidt H., Kronfeldt H.-D. / Use of sol-gel techniques in the development of SERS substrates suitable for in situ detection of chemicals in sea-water. Appl. Phys. B. 1999. 69. № 2. P. 147–150.
Использование золь-гельной технологии для разработки подложек для УПКР, пригодных для in situ регистрации химических веществ в морской воде.
Разработаны подложки для УПКР, пригодные для in situ регистрации химич. веществ в морской воде. Подложки состоят из коллоидов металлов (Au, Ag), внедренных в золь-гельные слои на основе тетраэтоксисилана и метилтриэтоксисилана. Свойства подложек изучены методом оптич. спектроскопии поглощения и сканирующей электронной микроскопии. Представлены результаты аналитич. измерений методом УПКР с использованием указанных подложек на примерах ряда замещенных соединений бензола. Предел определения этих соединений составил 10–100 ppb.
2332. Nissink J. Willem M., Van der Maas John H. / Adsorption and ordering of resorcinare layers on planar and IRRAS study. // Appl. Spectrosc. 1999. 53, № 5, P. 528–539.
Адсорбция и упорядоченность слоев резорцинаренов на плоском и коллоидом золоте и изучение влияния модификации поверхности при помощи спектроскопии УПКР и инфракрасной спектроскопии отражения поглощения.
В области 500–3500 см⁻¹ получены ИК- спектры отражения-поглощения и спектры усиленного поверхностью плоского и коллоидного золота КР ряда резорцинареновых кавитандов. Показано, что ориентация адсорбированных молекул зависит от типа субстрата.
2333. Oldenburg Steven J., Westcott Sarah L., Averitt Richard D., Halas Naomi J. / SERS in the near infrared using metal nanoshell substrates. // J. Chem. Phys. 1999. 111. № 10. P. 4729–4735.
УПКР в ближней ИК-области с использованием подложек на основе нано оболочек металлов.
Зарегистрировано УПКР n-меркаптоанилина в растворе в присутствии нано оболочек золота, имеющих плазмонный резонанс вблизи 1,06 мкм. Нано оболочки являлись композитными наночастицами, состоящими из диэлектрической сердцевинки, покрытой тонким слоем металла. Наибольшее усиление КР получено, когда золото было осаждено на сердцевину из окиси кремния.
2334. Olson L. G., Harris J. M. / SERS measurements on dielectric-overcoated silver-film by solution-deposition control of surface concentrations. // Anal. Chem. 1999. № 13. P. 2564–2570.

Количественные изменения методом УПКР на диэлектрических пленках покрытыми Ag участками посредством контроля поверхностных концентраций в растворе и отложениями.

Из контроля отложения молекул на ПВ субстрата предложен метод, основанный на его извлечении из жидк. р-ра. Толщина ПЛ может меняться с изменением скорости извлечения. ПК поверхности можно контролировать по толщине ПЛ и конц-ии р-ра определяемого компонента. В качестве точного метода отложения известного числа молекул на ПВ использован метод дозировки с применением ФЛ. Предложенный метод применен для тестирования в случае, когда электромагнитный вклад в усиление сигнала в спектроскопии УПКР на диэлектрич. ПЛ с покрытием Ag.

2335. Pal A., Pal T. / Silver nanoparticle aggregate formation by a photochemical method and its application to SERS analysis. // *J. Raman Spectrosc.* 1999. 30, № 3, P. 199–204.

Образование агрегатов наночастиц Ag фотохимическим методом и их применение в УПКР.

2336. Pei N., Zhana X.T., Li Y.C., Huang Y.B., Mo Y.J. / A study of poly(N-vinylcarbazole) adsorbed on silver surface by SERS. // *Vibr. Spectrosc.* 1999. 21, № 1–2, P. 39–43.

Изучение пили(N-винилкарбазола) методом УПКР на поверхности Ag.

Изучение пили(N-винилкарбазола) методом УПКР на подложке Ag показало, что полимер адсорбирован на поверхности с участием бензольного и гетероциклического колец и, возможно, частично окислен за счет активных атомов Ag поверхности.

2337. Pemberton Jeanne E., Shen Aijin. / Electrochemical and SERS studies of bromide ion adsorption at silver electrodes in a series of normal alcohols. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. 1 № 24. P. 5671–5676.

Электрохимический метод и метод УПКР в изучении поглощения иона бромид на Ag-электродах в ряде н-спиртов.

Br⁻ surface coverage as a function of electrode potential is quantitatively determined using the Hurwitz-Parsons analysis of differential capacitance data at Ag electrodes in the series of normal alcohols, methanol through pentanol, containing LiBr. Values for the potential of zero charge (pzc) are estimated from these data. SERS data in the ν (Ag-Br) region show the presence of a ν (Ag-Br) feature at potentials positive of the pzc which supports strong specific adsorption of Br⁻ in these media. An excellent correlation between the SERS intensity and the Br⁻ surface coverage determined from differential capacitance is observed. Bands attributed to hindered translational modes of trace interfacial water are also observed.

2338. Pradeep T., Evans C., Shen J., Cooks R. G. / Adsorbate geometry distinction in arenethiols by ion surface reactive collisions. // *J. Phys. Chem. B.* 1999. 103, № 25. P. 5304–5310.

Анализ геометрии адсорбированных молекул арентиолов методом реакционного соударения ионов с поверхностью.

Методом реакционного рассеяния ионов изучено различие в геометрии само организованных монослоев 1,2-, 1,3- и 1,4- бензолдиметантиола (1) на ПВ золота и Ag. Молекулы 1 адсорбируются диссоциативно на обеих ПВ, образуя само организованные монослои с тиолатной структурой. При АД на ПВ Ag теряются два протона тиола, а при АД на ПВ Au – один протон; плоскость адсорбированных молекул 1 расположена параллельно ПВ Ag и перпендикулярно ПВ Au. В спектрах УПКР различие в геометрии АД проявляется в присутствии полос валентных колебаний ароматических связей C-H и S-H и деформационных колебаний S-C-H в монослое 1 на ПВ Au и полном отсутствии этих полос в монослое 1 на ПВ Ag.

2339. Prochazka M., Stepanek J., Turpin P.Y., Bok J. / Concentration-dependent behavior of the free-base porphyrins in Ag colloid porphyrin SERS-active system studied via the metalation kinetics. // *Vibr. Spectrosc.* 1999. 19, № 2, P. 233–237.

Зависящее от концентрации поведения свободных оснований порфиринов в системе из порфирина и коллоидного Ag, активной в УПКР по данным о кинетике металлирования.

Изучено металлирование 5, 10, 15, 20-тетракис(1-метил-4-пиридил)порфирина, адсорбированного на частицах коллоидного Ag, в зависимости от концентрации порфирина. Обнаружены сильные различия для концентрации выше и ниже предела покрытия молекулами порфирина поверхности.

2340. Ren B., Xu X., Li X.Q., Cai W.B., Tian Z.Q. / Extending SERS spectroscopic studies to transition metals for practical applications. II. Hydrogen adsorption at platinum electrodes. // *Surface Sci.* 1999. P. 427–428. P. 157–161. **Практическое применение спектроскопии УПКР для изучения переходных металлов. II. Адсорбция водорода на платиновых электродах.**

В области потенциалов (Е) выделения водорода на Pt-электрод в спектрах КР наблюдается полоса при 2088 см^{-1} . При смещении Е в отрицательную сторону происходит сдвиг частоты колебаний Pt-H в красную сторону спектра. При субмонослойном осаждении при насыщении поверхности водородом фиксируется только очень слабая и широкая полоса в спектрах КР. Обсуждается влияние на спектры КР величины Е, заполнения поверхности Pt водородом, взаимодействия с ионами электролита и молекулами воды.

2341. Ren B., Hu W.Y., Tian Z.Q. / Surface Raman study of cyanide adsorption at platinum surface. // Pap. 5th Asian Conf. Anal. Sci. (ASIANALYSIS V), Xiamen, May 4–7, 1999. Gaodeng xuexiao huaxun xuebao = Chem. J. Chin. Univ. 1999. 20, Suppl. 387 p.

Применение спектроскопии КР для исследования адсорбции цианидов на поверхности платины.

2342. Rivas L., Sanchezcortes S., Stanicova J., Garciamos J. V., Miskovsky P. / FT-Raman, FTIR and SERS spectroscopy of the antiviral and antiparkinsonian drug amantadine. // Vibr. Spectrosc. 1999. 20, № 2, P. 179–188.

Фурье-КР, фурье-ИК и спектроскопия УПКР антивирусного и антипаркинсоновского лекарственного препарата амантадина.

2343. Sato S., Kamada K., Osawa M. / Surface-enhanced IR absorption (SEIRA) of CO adsorbed on small Pt particles deposited on an island Au film. // Chem. Lett. 1999. № 1. P. 15–16.

Изучение молекул CO, адсорбированных на очень маленьких частицах Pt, осажденных на пленке Au, методом усиленной поверхностью адсорбционной ИК-спектроскопии.

Молекулы CO, адсорбированные на частицах Pt, осажденных на островковых пленках Au, интенсивно поглощают ИК-излучение. Поскольку само золото не адсорбирует CO, это отнесено к усиленному ПВ золота ИК-поглощению. При АД CO на частицах Pt очень маленького размера частота валентных колебаний C-O существенно сдвигается в область более низких частот по сравнению с обычными Pt-КТ. Это свидетельствует о том, что частицы Pt настолько малы, что адмолекулы CO изолированы друг от друга, и не взаимодействуют по диполь-дипольному механизму.

2344. Shen Aijin, Pemberton Jeanne E. / Investigation of water at silver electrodes in a series of normal alcohols using SERS. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. 1 № 24. P. 5677–5684.

Исследование межповерхностных следов воды на Ag-электродах в ряде n-спиртов методом УПКР.

The behavior of trace interfacial water and its interaction with Li^+ and Br^- ions at Ag electrodes in the series of alcohols, methanol, ethanol, propanol, butanol and pentanol is studied using SERS. SERS spectra in the $\nu(\text{O-H})$ region exhibit four bands from the interfacial water species which are a sensitive function of the nature of the solvent, the residual water concentration and the electrode potential. These bands are assigned to water species interacting with spectfically adsorbed Br^- , Li^+ in the outer Helmholtz plane, “free” water species in the interface, or hydroxide in LiOH micro crystallites precipitated onto the electrode surface. Interfacial water molecules cluster around Li^+ and Br^- ions. The spectral data suggest pronounced restructuring of the water in the interface in the vicinity of the potential of zero charge.

2345. Seifar R. M., Dykstra R. J., Brinkman U. A. Th., Gooyer C. / At-line coupling of SERRS spectroscopy and reversed-phase ion-pair chromatography. // Anal. Commun. 1999. 36, № 7. P. 273–276.

Сочетание в режиме at-line методов спектроскопии УПКР и ион-парной хроматографии с обращенными с обращенными фазами.

Описано сочетание техники ион-парной ЖХ с обращенными фазами с отложением выделяемых продуктов на пластинке ТСХ с СГ и УПКР для разделения и идентификации 4 красителей. Изучены влияния не летучих ион-парных реагентов на процесс отложения и получаемые спектры. Показано, что регистрация спектров возможна при отложениях 90 пг красителей на пластинке. Отмечена эффективность использования сочетания предложенной техники в режиме at-line.

2346. Sett P., Paul N., Brahma S. K., Chattopadhyay S. / RRS and SERRS studies of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. // J. Raman Spectrosc. 1999. 30, № 7, P. 611–618.

Изучение 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола методами резонансного и УПКР.

Методом РКР и УПКР изучено строение 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола в нейтральной, кислой и щелочной среде и в адсорбированном виде на поверхности гидрозоля Ag. Предложено отнесение полос в спектрах и обсуждена ориентация молекул при адсорбции.

2347. Smejkal P., Vlčková B., Procházka M., Mojzeš P., Pflieger J. / SERRS spectra of cationic free-base porphyrin species adsorbed on laser ablated Ag colloids modified by mercaptoacetate spacers. // Pap. 24th European Conference on Molecular Spectroscopy “Molecular Spectroscopy and Molecular Structure”, Prague. 23–28 Aug. 1998. Pt B. J. Mol. Struct. 1999. S. 482–483., прил. S. 225–229.

Спектры УПКР бескатионно-основных соединений порфирина, адсорбированных на коллоидном, подвергнутом лазерной абляции Ag, модифицированном меркапто ацетатными прокладками.

Меркапто ацетат натрия (I) и меркапто ацетатная кислота (II) тестированы как возможные прокладки между ПВ частиц коллоидного Ag, подвергнутого лазерной абляции, и ПВ хромофорного катионного адсорбера. Измерены спектры УПКР бескатионно-основного порфирина (H_2TMPyP), адсорбированного на ПВ частиц Ag, модифицированной путем АД I и II. Показано, что I, и II препятствуют или тормозят быстрое превращение H_2TMPyP в поверхностные комплексы $AgTMPyP$.

2348. Smejkal P., Vlckova B., Prochazka M., Mojzes P., Plfeger J. / Testing anionic spacers by SERRS of a cationic free-base porphyrin in systems with laser-ablated Ag colloids. // *Vibr. Spectrosc.* 1999. 19, № 2, P. 243–247.

Испытание анионных разделителей с помощью УПКР катионных свободных оснований порфиринов в системах с коллоидным Ag, полученным методом лазерной абляции.

Испытаны тиофенуксусная кислота и ряд тиолсодержащих анионных соединений в качестве перспективных разделителей между частицами коллоидного Ag, полученными методом лазерной абляции, и хромофорных катионным адсорбером. Изучено изменение во времени сигнала УПКР 5, 10, 15, 20-тетракис(1-метил-4-пиридил) порфирина на поверхности модифицированного разделителями Ag. Использование разделителя в ряде случаев предотвращает образование комплекса порфирина с Ag, наблюдающегося при адсорбции на чистой поверхности.

2349. Srnová I., Vlčková B., Němec I., Šlouf M., Štěpánek J. / Infrared microscopy and SERS of Ag colloid-2,2-bipyridine film. // *J. Mol. Struct.* 1999. S. 482–483., прил. S. 213–216.

Инфракрасная микроскопия и УПКР пленки коллоидного Ag с 2,2-бипиридином.

Предложена новая методология ИК-спектрального исследования ПВ, активных в спектроскопии УПКР. Отражательная ИК-микроскопия применена для исследования образца ПЛ коллоидного Ag-2,2-бипиридина (bpy), осажденной на подложке, состоящей из слоя Au толщиной 100 нм на стеклянной пластине. ИК-спектры, полученные как от самой ПЛ, так и от желтых микрокристаллов, наблюдаемых в области образования связей осажденной ПЛ, совпадают с ИК-спектром синтетических кристаллов $[Ag(bpy)_2]NO_3$, полученных тем же способом. Структура синтетически полученных кристаллов $[Ag(bpy)_2]NO_3$ изучена методом дифракции рентгеновских лучей. На основании сравнения спектров ИК и УПКР эволюция сигнала УПКР с течением времени связана со спектральными изменениями, индуцированными 514,5 нм облучением образца во время измерения спектра УПКР.

2350. Song Yuanyuan, Xu Zhenhua, Zhang Xu, Wu Jinguang. // *Guangpuxue yu guanpu fenxi = Spectrosc. and Spectral Anal.* 1999. 19, № 2. P. 165–167.

УПКР билирубина и его комплексов.

2351. Stokes D., Pal A., Narayanan V. / Evaluation of chemical vapor dosimeter using polymerned SERS substrates. // *Anal. chim. acta.* 1999. 399, № 3. P. 265–274.

Оценка характеристик дозиметра для химических паров с использованием полимерного открытия для подложки, применяемой в спектроскопии УПКР.

Описан пассивный хим. дозиметр для детектирования паров в воздухе. Он представляет собой подложку, подготовленную для дальнейшего использования в спектроскопии УПКР. Для улучшения х-к метода предложено наносить на такую подложку ПК из поли(винилпирролидоната) участками постоянно на области ПВ рассеивающего света. Повышение чувствительности постоянно для бензоата, степенью ПК 60–80% и для бензойной к-ты при более высоких степенях ПК. За цельным монослоем, однако, чувствительность падает на порядок.

2352. Suh J. S., Jeong D. H., Lee M. S. / Effect of inhomogeneous broadening on the surface photochemistry of phthalazine. // *J. Raman Spectrosc.* 1999. 30, № 7, P. 595–598.

Влияние неомогенного уширения на фотохимию фталазина на поверхности.

Метод УПКР применен для определения количества адсорбированного из раствора продукта фотореакции фталазина при лазерном облучении на разных длинах волн. Сам фталазин в адсорбированном состоянии не подвергается фотопревращениям. Это объясняют неомогенным уширением возбужденных состояний, адсорбированных на поверхности металла молекул.

2353. Sulk R., Chan C., Gutcheteau J., Gomez C., Heyns J. B. B., Corcoran R., Carron K. / Surface enhanced Raman assays (SERA). Measurement of bilirubin and salicylate. // *J. Raman Spectrosc.* 1999. 30, № 9, P. 853–859.

Анализ на основе УПКР. Определение билирубина и салицилата.

- Предложено определять содержание билирубина и салицилата в крови методом УПКР при нанесении образца на покрытие на основе Ag содержащих диазониевых молекул. Метод позволяет проводить определение на уровне нормальных терапевтических концентраций в присутствии всех остальных компонент крови.
2354. Tarcha P. J., Desaja-Gonzalez J., Aroca R. / *Surface-enhanced fluorescence on SiO₂ in silver island films.* // *Appl. Spectrosc.* 1999. 53, P. 43–48.
Флуоресценция с усилением поверхностью при использовании SiO₂ с покрытием островкового типа из Ag.
 Описано применение технологии усиления поверхность для определения x-к флуоресцентной спектроскопии. Для реализации метода использована подложка из SiO₂ с ПК островного типа. Описана технология получения указанной ПЛ. Метод позволяет улучшить аналитич. x-ки флуоресцентных методов в 10 раз.
2355. Tsai C.-S., Chen C., Lin C.-E., Lin J.-C., Wang J.-K. / *SERS study on the hydrogenated semiconductor surfaces: vibrational dephasing dynamics.* // *Surface Sci.* 1999. P. 427–428, P. 318–323.
Изучение методом УПКР гидрированных поверхностей полупроводников: динамика колебательной дефазировки.
 Методом спектроскопии УПКР изучены ПВ Ge(100)-(2*1):H и Ge(111)-(1*1):H. Анализ зависящих от температуры спектральных профилей валентных колебаний GeH при температуре от 150 до 450 К проведен с применением модели дефазировки Персона-Риберга.
2356. Vodinh T., Stokes D. L., Griffin G. D., Volkan M., Kim U. J., Simon M. I. / *SERS method and instrumentation for genomic and biomedical analysis.* // *J. Raman Spectrosc.* 1999. 30, № 9, P. 785–793.
Метод УПКР аппаратура для геномного и биомедицинского анализа.
 Описано применение УПКР для решения био молекулярных проблем: детектирования ДНК и генов, диагностики, анализа на нано металлических подложках. Основанные на УПКР зонды обладают большой чувствительностью и избирательностью. Создана аппаратура для быстрого сканирования с помощью акустооптических перестраиваемых фильтров.
2357. Vogel E., Meuer P., Kiefer W., Urlaub R., Thull R. / *Investigation of organically modified titanium substrates with SERS.* // *Pap. 24th European Conference on Molecular Spectroscopy “Molecular Spectroscopy and Molecular Structure”, Prague, 23–28 Aug. 1998. Pt B. J. Mol. Struct.* 1999. 482–483., прил. 241–244.
Изучение модифицированных органическими веществами титановых субстратов методом УПКР.
 Материалы ортопедических и зубных протезов могут быть улучшены путем химической модификации поверхности биосовместимыми материалами с помощью золь-гель метода. Изучено покрытие поверхности титановых субстратов комплексом оксида титана (4⁺) с лизином. После этого на поверхность осаждали из газовой фазы Ag и исследовали спектры УПКР. Обсуждена структура модифицированного субстрата.
2358. Volkan M., Stokes D. L., Vdinh T. / *A new SERS substrate based on silver nanoparticles in sol-gel.* // *J. Raman Spectrosc.* 1999. 30, № 12, P. 1057–1065.
Новый субстрат для УПКР на основе полученных золь-гель методом наночастиц Ag.
 Описан метод приготовления нового субстрата для УПКР. Наночастицы хлорида Ag, осажденные в золь-гель пленки на кварцевой подложке, затем восстанавливают до Ag с помощью FeSO₄*7H₂O.
2359. Wang C., Liu C., Liu Y., Zang Z. / *SERS effect for Ag/TiO₂ composite particles.* // *Appl. Surface Sci.* 1999. 147, № 1–4, P. 52–57.
Эффект УПКР для композитных частиц Ag/TiO₂.
 Композиционные частицы Ag/TiO₂ получены облучением лазерным светом с длиной волны >330 нм коллоидной дисперсии частиц TiO₂ на основе раствора AgNO₃. Диаметр частиц TiO₂ равнялся 5 нм, гибридные частицы имели размер 40 нм. Получены спектры поглощения в оптическом диапазоне. Установлено, что плазмонный пик наночастиц Ag сдвинут в красную область по сравнению с положением пика наночастиц Ag в исходном коллоидном растворе. Показано, что композитные частицы демонстрируют усиленное КР от TiO₂.
2360. Wang J., Zhu T., Zhang X., Liu Z. / *Wuli huanxue xuebao=Acta Phys.-Chim. Sin.* 1999. 15, № 5, P. 476–480.
Зависимость интенсивности УПКР от размера наночастиц Au.
 Проведено исследование УПКР в системе Au/п-аминотиофенол/наночастицы Au разного размера. Установлено, что при увеличении размера частиц от 15,7 до 66 нм интенсивность рассеяния возрастает на несколько порядков. Проведено сравнение эксперим. зависимостей с имеющимися теоретич. моделями.

2361. Weldon M., Morris M. / SERS spectroscopic monitor of bacterial hydrolysis in sebum pore phantoms. // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Orlando, Fla, March 7–12, 1999: PITTCON '99: Book Abstr. -Orlando (Fla), 1999. 1152 p.
Применение спектроскопии УПКР для мониторинга бактериального гидролиза, проводимого в прозрачной специальной ячейке.
2362. Xu J.F., Ji W., Shen Z.X., Li W.S., Tang S.H., Ye X.R., Jia D.Z., Xin X.Q. / Raman spectra of CuO nanocrystals. // J. Raman Spectrosc. 1999. 30, № 5, P. 413–415.
Восстановление $\text{Ag}^{(+)}$ до наночастиц Ag проведено фотохимически в среде водного тритона X-100 в присутствии аскорбиновой кислоты. Размер частиц составляет от 15 до 60 нм. Частицы очень стабильны и активны как основа для измерений УПКР.
Спектры КР нанокристаллов CuO разного размера. Отмечено понижение частот с уменьшением размера частиц. Изучена зависимость спектра от длины волны возбуждения и температуры.
2363. Yang Tingdong, Mo Yujun, Li Guifeng, Pei Ning. // Guangpuxue yu guangpu fenxi = Spectrosc. and Spectral Anal. 1999. 19, № 4. P. 538–541.
УПКР тиомочевины в кислых растворах.
Изучены спектры КР тиомочевины, адсорбированной из кислого р-ра на поверхности пластинки Ag. Показано, что молекулы тиомочевины адсорбированы наклонно к поверхности через атом серы. Угол между плоскостью молекулы и нормалью к поверхности растет с ростом концентрации HCl. Данные указывают на хим. механизм усиления в этой системе.
2364. Yao J.L., Mao B.W., Gu R.A., Tian Z.Q. / Time-dependent Raman spectra from types of adsorption sites at Ag electrodes. // Chem. Phys. Lett. 1999. 306. № 5–6. P. 314–318.
Зависящие от времени спектры КР центров двух типов адсорбции на электродах из Ag.
Измерены зависящие от времени спектры УПКР тиомочевины и ClO_4^- , со адсорбированных на электродах из Ag. Профили КР от времени для разных мод колебаний классифицированы на две категории в соответствии со скоростью отклика по отношению к потенциалу на электроде. Полученные результаты объяснены сосуществованием центров двух типов адсорбции.
2365. Yao J.L., Pan G.P., Xue K.H., Wu D.Y., Ren B., Sun D.M., Tang J., Xu X., Tian Z.Q. / A complementary study of SERS scattering and metal nanorod arrays. // Pap. 1st IUPAC-sponsored Workshop on Advanced Material, "WAMI: Nanostructured Systems" Hong Kong University for Science and Technology (HKUST) 14–18 July, 1999. Pure and appl. Chem. 2000 72, № 1–2, P. 221–228.
Комплементарное исследование УПКР и структуры ансамблей металлических наностержней.
С использованием конфокального микрозондового рамановского спектрометра и атомно-силового микроскопа изучены характеристики нано стержней из Cu, Ag, Au, Ni и Co, полученных в нано порах ПЛА Al_2O_3 , которую после осаждения металлов частично удаляли, а также этих упорядоченных структур с адсорбированными пиридином, бензонитрилом или ионами SCN^- . Показано, что нано стержни ведут себя как активные подложки в усилении КР, причем интенсивность линии зависят от длины, а частота—от диаметра наностержней.
2366. Ye Y., Hu J. M., He L., Zeng Y. E. / SERS spektroskopy of some Schiff-base complex and their interaction with DNA. // Vibr. Spectrosc. 1999. 20, № 1, P. 1–4.
Спектроскопия УПКР некоторых комплексов оснований Шиффа и их взаимодействие с ДНК.
2367. Yeung Ho, Chan H., Takoudis Christos G., Weaver Michael J. / In-situ monitoring of chemically vapor deposition at ambient pressure by SERS spectroscopy: Initial growth of tantalum (V) oxide on platinum. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. 121. № 39. P. 9219–9220.
In situ контроль осаждения из газовой фазы при давлении окружающей среды с помощью спектроскопии УПКР. Начальный рост окиси тантала (V) на платине.
Продемонстрирована применимость метода УПКР для характеристики процесса осаждения из газовой фазы, в частности, образования пленок окиси тантала (V) (TaEtO) с O_2 на Pt подложке.
2368. Yu Hu Jiming. / SERS spectra studies on a novel dipyridophenazines complex of ruthenium (2) and its effect on DNA. // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Orlando, Fla, March 7–12, 1999: PITTCON '99: Book Abstr. [Orlando (Fla)], 1999. 2158 p.
Изучение спектров УПКР нового дипиридофеназинового комплекса двухвалентного рутения и его влияние на ДНК.

- Методом спектроскопии УПКР изучены спектры нового дипиридофеназинового комплекса двухвалентного рутения с ДНК и возможности его использование в кач-ве основы при исследовании ДНК. Обсуждены особенности взаимодействия с зондом.
2369. Yu Lingtao, Hu Jiming, Shen Jingkai, He Zhike, Wang Xiaohua. // *Guangpuxue yu guanpu fenxi = Spectrosc. and Spectral Anal.* 1999. 19, № 5. P. 670–673.
Изучение методом УПКР новых дипиридофеназиновых комплексов рутения (2^+) и их влияние на ДНК.
2370. Zhang Jansheng, Sun Chuandong, Lu Di, Gpu Zengguang. // *Guangezi. Xuebao = Acta Photon. Sin.* 1999. 28. № 6. P. 551–554.
Эффект УПКР на Zn.
С использованием модели антенного резонанса рассчитан эффект УПКР Zn. На основании результатов расчета предсказываемый максим. коэффициент усиления в видимой области составляет 10, а в ИК-области $\sim 10^5$. Экспериментальные измерения показали, что Zn имеет коэф. усиления ~ 230 .
2371. Zhu Chang-Qing, Li Dong-Hui, Zhu Qing-Zhi, Zheng Hong, Chen Qiu-Ying, Yang Huang-Hao, Xu Jin-Gou. / *Determination of micro amounts of proteins by their quenching effect on the rayleigh ling scattering of colloidal silver chloride.* // *Pap. 5th Asian Conf. Anal. Sci. (ASIANALYSIS V), Xiamen, May 4–7, 1999 Gaodeng xue xiao huaxun xuebao = Chem. J. Chin. Univ.* 1999. 20, Suppl. 409 p.
Определение микроколичеств протеинов по их гасящему влиянию на рэлеевское рассеяние света коллоидным хлоридом Ag.
Разработана новая методика определения микрокол-в протеинов в водных р-рах, основанная на гасящем влиянии на рэлеевское рассеяние света колл. р-рами AgCl. Измерения можно проводить при 3 длинах волн света: 398, 475 или 499 нм и при любой к-тности от pH 3,0 до pH 9,0. Для 8 испытанных протеинов ГГ линейны в интервале 10–400 нг/мл.
2372. Zhu. T., Zhu Z.H., Wang J., Wang Y.C., Liu Z.F. / *Gold nanoparticles assembly as the model system in studying mechanisms of SERS.* // *Mol. Cryst. and Liq. Cryst. Sci. and Technol. A.* 1999. 337. P. 237–240.
Ансамбль наночастиц золота как модельная система изучения механизма УПКР.
Коллоидные наночастицы золота были иммобилизованы на твердой подложке через бифункциональный само собранный монослой с образованием сэндвичевой структуры. Эта модельная система была использована для изучения механизма УПКР при измерении размера частиц и электродного потенциала.
2373. Zou Shouzhong, Weaver Michel J. / *SERS spectroscopy of cadmium sulfide/cadmium selenide superlattices formed on gold by electrochemical atomic-layer epitaxy.* // *Chem. Phys. Lett.* 1999. 312, № 2–4, P. 101–107.
Спектроскопия УПКР сверхрешеток сульфид кадмия/селенид кадмия, образованных на золоте с помощью электрохимической эпитаксии атомных слоев.
С использованием результатов измерений методом спектроскопии УПКР изучены фоновые свойства сверхтонких сверх решеточных пленок CdS/CdSe, образованных на золоте с помощью эпитаксии атомных слоев. Отмечены значительные ($15\text{--}25\text{ см}^{-1}$) красные сдвиги фоновых частот CdS в таких системах, в то время как фоновые частоты CdSe оставались почти неизменными. Полученные результаты демонстрируют способность спектроскопии УПКР регистрировать взаимодействия на поверхности раздела с чувствительностью монослойном уровне.
2374. Zou S., Weaver M. J., Li X. Q., Ren B., Tian Z. Q. / *New strategies for SERS at transition-metal interfaces: Thickness-dependent characteristics of electrodeposited Pt-group films on gold and carbon.* // *J. Phys. Chem. B.* 1999. 103. № 21. P. 4218–4222.
Новые стратегии для УПКР на поверхности раздела для переходных металлов. Зависящие от толщины характеристики электроосажденных пленок Pt-группы на золоте и углеводе.
Изучены свойства УПКР пленок родия, электро осажденных на УПКР-активной подложке из золота в воде в зависимости от толщины слоя с использованием в качестве зонда хемисорбции монооксида углерода и тиоцианата.
2375. Стрекаль Н.Д., Герман А.Е., Гачко Г.А., Маскевич С.А. / *Спектры УПКР 1-пропантиола и 3-меркаптопропионовой кислоты, хемисорбированных на тонких пленках Ag.* // *Оптика и спектроскопия.* 2000. 89. № 6. P. 911–917.
Исследовано влияние хемисорбции и межмолекулярных вандер-ваальсовых взаимодействий на формирование спектров УПКР 1-пропантиола и 3-меркаптопропионовой кислоты, нанесенных в качестве самоорганизованного монослоя на осажденные в вакууме тонкие пленки Ag и отожженные при высоких температурах тонкие пленки Ag.

Обнаружено сильное влияние химической модификации на оптические свойства пленок обоих типов, связанное с особенностями формирования монослоя. Показано, что реорганизация поверхности субстрата может быть связана с интенсивным отталкиванием между ними по сравнению с расстоянием, характерным для кристаллических парафинов. Сделаны выводы о наличии и природе дефектов упаковки короткоцепочечных тиолов на поверхности субстратов. Показано, что в результате взаимодействия между первым (пропантиол) и вторым (пируват) монослоями у поверхности Ag в водной фазе происходит реорганизация первого монослоя, в котором доминируют конформеры пропантиола в гош-конформации относительно связи C(1)–C(2).

2376. **Стрекаль Н.Д., Оскирко В.Ф., Маскевич А.А., Набиев И.Р., Маскевич С.А. / Селективное возбуждение усиленного поверхностью вторичного свечения биомолекул субстратами на основе пленок золота. // Оптика и спектроскопия. 2000. 89. № 6. С. 949–952.**

Путем вакуумного напыления золота на диэлектрические подложки и их последующего отжига при температурах 200–350 °C получены тонкие (5–30 нм) пленки, позволяющие селективно регистрировать ту или иную (флуоресценцию или КР) компоненту усиленного поверхностью вторичного свечения одной и той же молекулы в условиях резонансного возбуждения.

2377. **A molecular view of mussel glue. News. 2000. 78, № 20, 36 ps.**

Молекулярный взгляд на клеящее вещество голубой мидии.

Методом УПКР изучено клеящее в-во, голубая мидия прикрепляется к поверхности. Белок прикрепляется атомами кислорода катехолов 3,4-дигидроксифенилаланина. Гидроксильные группы депротонированны, а ароматич. кольца перпендикулярны к поверхности.

2378. **Anderson Mark S. / Locally enhanced Raman spectroscopy with an atomic force microscope. // Appl. Phys. Lett. 2000. 76. № 21. P. 3130–3132.**

Спектроскопия УПКР с использованием атомно-силового микроскопа.

Продемонстрированы возможности комбинации методов спектроскопии КР и атомно-силовой микроскопии на примере пленок C₆₀. Покрытый золотом наконечник микроскопа был использован как локальный селективный усилитель.

2379. **Andryushechkin B., Eltsov K.N., Klimov A.N., Martynov V.V., Shevlyugs V.M. / Local structure of SERS-active centers at the Ag (III) surface chlorinated in ultra high vacuum. // Phys. Vibr. 2000. 8. No. 1. P. 16–20.**

Локальная структура поверхностно-усиливающих КР активных центров на ПВ Ag(111), хлорированной в сверхвысоком вакууме.

В условиях сверхвысокого вакуума наблюдалось УПКР (УПКР) на хлорированной ПВ Ag(111). Помимо низкочастотных линий 150, 180, 206 и 236 см⁻¹ и характерного фона в спектрах присутствовали линии пиридина, адсорбированного на активную поверхность в качестве тестового вещества. Использование in situ сканирующей туннельной микроскопии позволило выявить корреляцию между локальной поверхностной структурой, усилением и спектром рассеяния. Установлено, что кластеры Ag, усиливающие КР, образуются на поверхности или внутри островков хлорида Ag спонтанно или под действием электронов умеренной энергии.

2380. **Arenas Juan F., Woolley Mark S., López Tocón Isabel, Otero Juan C., Marcos Juan I. / Complete analysis of the SERS of pyrazine on the silver electrode on the basis of a resonant charge transfer mechanism involving three states. // J. Chem. Phys. 2000. 112. № 17. P. 7669–7683.**

Полный анализ УПКР пиразина на Ag-электроде на основе механизма резонансного переноса заряда, включающего три состояния.

На примере пиразина (I) на Ag-электроде развита новая процедура интерпретации спектров УПКР для уточнения механизма такого усиления. Для установления роли переноса заряда в усилении КР методом ab initio рассчитаны геометрии, частоты колебаний изолированной молекулы I и ее анион-радикала. Предполагается, что возбужденные состояния возникают, когда 1 электрон переносится от металла к I.

2381. **Aroca R. F., Constantino C. J. L. / SERS: Imaging and mapping of Langmuir-Blodgett monolayers physically adsorbed onto silver island film. // Langmuir. 2000. 16, № 12, P. 5425–5429.**

УПКР. Отображение и картирование монослоев Ленгмюра-Блоджетт, физически адсорбированных на островковых пленках Ag.

Проведено поточесное картирование однослойных ПЛ Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) бис(н-бутилимидо)перилена (1) на островковой ПЛ Ag с помощью методов УПРРР и УПКР. Наряду с этим, получены широкополосные гло-

бальные изображения сигнала РРР. Кроме ПЛБ из индивидуального I исследованы смешанные ПЛБ арахидоновой кислоты и I (20 и 1% в смеси). Отмечены такие достоинства метода РРР как высокие чувствительность, скорость сбора информации и отношение сигнал/шум.

2382. Aroca R. F., Constantino C. L., Duff J. / *SERS and imaging of Langmuir-Blodgett monolayers of bis(phenethylimido) perylene on silver island films.* // *Appl. Spectrosc.* 2000. 54. № 8. P. 1120–1125.

УПКР и получение изображений монослоев Ленгмюра-Блоджетт из бис(фенетилимидо)перилена на островковых пленках Ag.

На примере однослойных ПЛ Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) из бис(фенетилимидо)перилена (I), нанесенных на островковые пленки Ag, продемонстрированы возможности методов спектроскопии УПКР и УПРКР для получения их изображения. Показано, что если сигнал от ПЛБ I в случае усиленной ПВ флуоресценции возрастает в 400 раз, то для УПРКР эта величина достигает 10^4 . Методом спектроскопии УПКР на площади 40×40 мкм с шагом 3 мкм получены изображения ПЛБ I, а с помощью метода УПРКР построено трехмерное изображение ПЛБ, на основании которого сделано заключение о наличии «горячих точек» на ПВ, дающих аномально высокое усиление сигнала.

2383. Ayars E. J., Halien H. D. / *Surface enhancement in near-field Raman spectroscopy.* // *Appl. Phys. Lett.* 2000. 76. № 26. P. 3911–3913.

Спектроскопия УПКР ближнего поля.

С помощью сканирующей микроскопии ближнего поля (ОМБП) изучена зависимость от расстояния от металлической поверхности до образца интенсивности активных в спектрах КР мод колебаний на примере кристалла KTiOPO_4 (КТР). Наблюдаемые изменения описаны на основе модели электрических полей вблизи покрытого металлом наконечника ОМБП. Найдены некоторые отличия между теорией и экспериментом.

2384. Azoulay J., Debarre A., Richard A., Techénio P. / *Confocal observation of individual classes of single wall nanotubes by SERS.* // *J. phys. Sec. 4.* 2000. 10. № 8. P. 223–226.

Конфокальное наблюдение индивидуальных классов одностенных углеродных нанотрубок с помощью спектроскопии УПКР.

Продemonстрирована возможность наблюдения индивидуальных классов 1-стенных углеродных нанотрубок (УНТ) путем комбинации конфокальной микроскопии и спектроскопии УПКР при низких концентрациях УНТ. Метод основан на регистрации положения и ширины разрешенных полос, обусловленных валентным полно-симметричным колебанием цикла УНТ в области $100\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

2385. Beattie David A., Haydock Sarah, Bain Colin D. / *A comparative study of confined organic monolayers by Raman scattering and sum-frequency spectroscopy.* // *Vibr. Spectrosc.* 2000. 24, № 1, P. 109–123.

Химический анализ нанообъектов с применением усиленной с помощью наконечника спектроскопии КР.

Найдено, что тонкий металлический наконечник на расстоянии нескольких нанометров от молекулярной пленки дает сильное увеличение КР от образца. Этот новый принцип можно использовать для молекулярного анализа с большим пространственным разрешением, ограниченным только размером и формой острия наконечника. Не требуется специального приготовления образца. Перемещение острия вдоль образца позволяет получать информацию о топографии поверхности.

2386. Baibarac M., Mihut L., Loruan G., Lefrant S., Baltog I. / *Doping and metallic-support effect evidenced on SERS spectra of polyaniline thin films.* // *J. Polym. Sci. B.* 2000. 38. № 19. P. 2599–2609.

Влияние легирования и металлического носителя на спектры УПКР тонких пленок из полианилина.

2387. Brioude A., Lequeve F., Mugnier J., Dumes J., Guiraud G., Plenet J. C. / *Raman spectroscopy of sol-gel ultrathin films enhanced by surface plasmon polaritons.* // *J. Appl. Phys.* 2000. 88. № 11. P. 6187–6191.

Спектроскопия КР золь - гелевых сверхтонких пленок с усилением поверхностными плазмонными поляритонами.

Представлены результаты экспериментальных исследований КР сверхтонких (толщиной несколько нм) золь-гельных пленок TiO_2 , осажденных на металлическом Ag со связью через призму. Полученное усиление интенсивности КР в 150 раз из-за резонанса поверхностных плазмонных поляритонов по сравнению с обычными условиями использовано для определения критической структуры тонких пленок. Оптические результаты сравнены с данными исследований методом электронной микроскопии.

2388. Chen Wanxi, Xu Qinghua, Jiang Hua, Xu Zhude. / *Study on adsorption states by SERS.* // *Spectrosc. Lett.* 2000. 33, № 1. P. 69–81.

Изучение адсорбционных состояний при помощи спектроскопии УПКР.

Пиридин осажден на электрохимически обработанной поверхности Ag. Измерены зависимости интенсивностей в его спектре КР в области 90–1100 см⁻¹ от времени адсорбции, конц-ии, pH и приложенного напряжения. При малых конц-иях образуется плоская конфигурация, а при приближении конц-ии к равновесной возникает перпендикулярное расположение. В области 400–2000 см⁻¹ получены спектры КР и УПКР метиленового голубого на поверхности Ag с отжигом азотной кислотой. Метод спектроскопии УПКР использован для изучения разрешенной по состояниям адсорбции на примере пиридина (I), адсорбированного на поверхности электрода из Ag. Зарегистрировано равновесие и переход между двумя состояниями адсорбции в такой системе (I, адсорбированного через свободную пару электронов азота и I, адсорбированного через π-электроны ароматического кольца). В случае адсорбции метиленового синего на поверхности Ag было исследовано влияние ионов Cl⁻ на состояния адсорбции.

2389. Chi Z., Stokes D., Vo-Dinh T. / *Developement of hybrid gold and silver nanostructured SERS substrates.* // *The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy "Science for 21st century", New Orleans, La March 12–17, 2000: PITTCON' 2000 Book Abstr. New Orleans (La), 2000. 1310 p.*

Разработка гибридной структуры из наночастиц золота и Ag, предназначенной для использования в качестве подложки для спектроскопии УПКР.

Разработана уникальная подложка для спектроскопии УПКР. Она представляет собой структуру из наночастиц Au и Ag, нанесенных на стеклянную подложку. Описан способ получения таких структур и результаты по исследованию их характеристик.

2390. Chowdhury J., Mukherjee K. M., Misra T.N. / *A pH dependent SERS study of hypoxanthine.* // *J. Raman Spectrosc.* 2000. 31, № 5, P. 427–431.

Зависимость от pH УПКР гипоксантина.

2391. Constantino C. J. L., Aroca R. F. / *SERRS imaging of Langmuir-blodgett monolayers of bis(benzimano)perylene on silver island films.* // *J. Raman Spectrosc.* 2000. 31, № 10, 887 p.

Применение УПКР для получения изображения монослоев Лэнгмюра-Блоджетт бис(бензимидазо)перилена на основных пленках Ag.

2392. Delepine F., Bertigny J.P., Levi G., Dubest R., Demadrille R., Giusti G., Guglielmetti R., Aubard J. / *SERS studies on the photodegradation of 3,3-diphenylnaphto[2,1-b]pyran in solution.* // *Mol. Cryst. and Liq. Cryst. Sci. and Technol. A.* 2000. 345. P. 257–262.

Исследование методом УПКР фото-деградации (фото-разложения) 3,3-дифенилнофто[1, 2-b]пирана в растворе.

Метод УПКР использован для изучения фото-деградации 3,3-дифенилнофто[1, 2-b]пирана (I) в ацетонитриле. Спектры УПКР, полученные после длительного УФ-облучения фотохромных растворов I, сравнены со спектрами УПКР специально синтезированных соединений–предполагаемых продуктов фото-деградации I. На основе полученных результатов рассмотрен возможный механизм фото-деградации I. Изучено фото разложение фотохромного 3,3-дифенилнофто[1, 2-b]пирана (I) в ацетонитрильном растворе под действием УФ-света методом спектроскопии УПКР на введенных в растворы частицы коллоидного Ag. Отождествлены четыре фотопродукта–бензофенон, β-фенилциннальдегид, нафто[1, 2]фуран и 2-гидрокси-1-нафталальдегид, которые образуются в конкурирующих процессах фотоокисления, а именно, на двойные связи открытой формы I и в реакции O₂ с бирадикальными продуктами фоторасщепления связи C–O.

2393. Doering W., Nie S. / *Blinking SERS on single metal nanoparticles.* // *The Pittsburgh Conference Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy "Science for 21st century", New Orleans, La March 12–17, 2000: PITTCON' 2000 Book Abstr. New Orleans (La), 2000. 476 p.*

Спектроскопия УПКР, основанная на использовании индивидуальных наночастиц металла.

Предложена конструкция подложки для реализации метода спектроскопии УПКР. Устройство представляет собой стеклянную подложку, на которой определены индуцированные частицы Ag нанометровых размеров. Описан способ изготовления такой системы.

2394. Faria Paula A., Chen Xingxing, Lombardi John R., Birke Ronald L. / *A surface-enhanced Raman and ab initio study of spectra of lumazine molecules.* // *Langmuir.* 2000. 16, № 8, P. 3984–3992.

Изучение молекул люмазина методом УПКР и с помощью неэмпирических квантово-химических расчетов.

- Получены спектры УПКР люмазина и флавина. Данные сопоставлены со спектрами РКР, когерентного антистоксова КР, обычного КР и ИК-спектрами. Проведена интерпретация спектров на основе квантово-химических расчетов методами Остина, Хартри-Фока в различных базисах и по методу функционала плотности.
2395. Farquharson S., Lee Y., Rainey P. T. / *Urinalysis by SERS. // The Pittsburgh Conference Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy "Science for 21st century", New Orleans, La March 12–17, 2000: PITTCON' 2000 Book Abstr. New Orleans (La), 2000. 1778 p.*
Применение спектроскопии УПКР для исследования мочи.
2396. Faulques E., Biabarac M., Galmiche L., L'Her M., Pondaven A., Baltog I. / *SERS spectra of mono and bisphthalocyanine complexes deposited on Ag and Au supports. // Spectrosc. Lett. 2000. 33, № 5, P. 625–631.*
Спектры УПКР моно- и бисфталочианиновых комплексов на подложках Ag и Au.
 Получены спектры УПКР осажденных на подложках золота и Ag монофталочианина магния (MgPc) и несимметричного бисфталочианина лютеция (трет-Bu)₄PcLuPcCl₈(Pc'LuPc'') в трех степенях окисления. Обсуждены зависимости усиления спектра от подложки, строения и степени окисления комплекса, а также отнесение наблюдаемых в спектрах полос.
2397. Feofanov A.V., Alaverdian Yu.S., Gromov S.P., Fedorova O.A., Alfimov M.V. / *SERS spectroscopy study of merocyanine from of spironaphthoxazine derivatives. // Докл. [25 European Congress on Molecular Spectroscopy "Molecular Spectroscopy and Molecular Structure 2000", Coimbra, 27, Aug.–1 Sept., 2000. Pt. A.]. J. Mol. Struct. 2001. P. 563–564, P. 193–197.*
 Изучение мероцианиновой формы производных спиронафтоксазина методом спектроскопии УПКР. В области 400–1800 см⁻¹ измерены спектры УПКР спиртовых растворов мероцианиновой (открытой) формы спиронафтоксазина (I) и его морфолиновых (II) и аза-15-краун-5-эфирных (II) производных. Сделано отнесение характеристических полос изомерных форм I–III.
2398. Fokas Ch., Serio M. De, Stockle R., Suh Y. D., Deckert V., Zenobi R. / *Near-field raman spectroscopy on catalytically active substrates. // Pap. Inivation to Attend the Fall Meeting of the New Swiss Chemical Society, Lausanne, Oct. 12, 2000. (Laboratorium fur Organische Chemie, ETH Zurich Universitatstr. 16, 8092 Zurich, Switzerland). Chimia. 2000. 54, № 7–8, 404 p.*
Спектроскопия КР в ближнем поле каталитически активных субстратов.
 Описано использование сканирующей оптич. микроскопии в ближнем поле в сочетании со спектроскопией УПКР для контроля в режиме на потоке гетерог. каталитич. реакции с пространственным разрешением ≤100 нм. В качестве модельной реакц. системы выбрана гидрогенизация бзл. в ЦГ на Pd. Предложенная техника позволяет получить дополнит. информацию о механизмах катализа на молек. уровне.
2399. Francioso O., Sanchez-Cortéz S., Tugnoli V., Marzadori C., Ciayatta C. / *Spectroscopic study (DRIFT, SERS and ¹H NMR) of peat, leonardite and lignite humic substances. // Докл. [25 European Congress on Molecular Spectroscopy, «Molecular Spectroscopy and Molecular Structure 2000», Coimbra, 27 Aug. – 1 Sept., 2000. Pt B]. J. Mol. Struct. 2001. P. 565–566, P. 481–485.*
Спектроскопическое исследование (ИК-спектроскопия диффузного отражения, УПКР и ¹H- ЯМР) гуминовых субстанций торфа, леонардита и лигнита.
2400. Han M., Nie S. / *Ultrathin films of colloidal Ag nanoparticles for surface-enhanced optical spectroscopy. // The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy "Science for 21st century", New Orleans, La March 12–17, 2000: PITTCON' 2000 Book Abstr. New Orleans (La), 2000. 804 p.*
Применение ультратонких пленок из коллоидных наночастиц Ag для оптической спектроскопии с усилением поверхностью.
 Сообщено о разработке нового класса тонких пленок из коллоидных наночастиц Ag, предназначенных для использования в качестве подложки для спектроскопии УПКР. Показана высокая аналитическая эффективность применения таких пленок.
2401. Haslett T. L., Tay L., Moskovits M. / *Can SERS serve as a channel for strong optical pumping? // J. Chem. Phys. 2000. 113. № 4. P. 1641–1646.*
Может ли УПКР служить каналом интенсивной оптической накачки?
 Изучены спектры УПКР ряда красителей и бесцветных молекул, адсорбированных на пленках коллоидного Ag в зависимости от интенсивности возбуждения и положения с использованием КР-микроскопии. Антистоксовская

часть спектров обнаружила интенсивность линий много больше, чем ожидалось на основе равновесной населенности возбужденных колебательных состояний даже при низких интенсивностях возбуждения. Это поведение объяснено различием в сечениях стоксовского и антистоксовского КР, а не сильной неравновесной заселенностью в молекулярных колебательных состояниях.

2402. He L., Natan M., Keating C. / SERS: A structure-specific detection method for capillary electrophoresis. // (Department of Chemistry, The Pennsylvania State University, 152 Davey Laboratory, University Park, Pennsylvania 16802–6300). *Anal. Chem.* 2000. 72, № 21, P. 5348–5355.

Спектроскопия УПКР: структурно-специфический метод детектирования для капиллярного электрофореза.

Предложен новый метод детектирования элюатов в капиллярном электрофорезе. Он основан на применении спектроскопии УПКР. Описана оптич. схема детектирования и методология обработки получаемой информации.

2403. He L., Smith E., Musick M., Nicewarner S., Salinas F., Benkovic S., Keating C., Natan M. / Distance dependence colloidal metal-amplified surface plasmon resonance (SPR). // The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy “Science for 21st century”, New Orleans, La March 12–17, 2000: PITTCON' 2000 Book Abstr. [New Orleans (La)], 2000. 1327 p.

Методология резонанса поверхностного плазмона с усилением поверхностью, содержащей коллоидные металлические частицы.

Обсуждены аналитические возможности биосенсоров, разработанных на основе нового варианта метода резонанса поверхностного плазмона с усилением поверхностью. В этом случае на поверхность наносят коллоидные наночастицы металла.

2404. Huang Q., Yu N., Li X. / The study of SERS from molecules adsorbed on silver, gold and copper nanostructures supported on electrode. The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy “Science for 21st century”, New Orleans, La March 12–17, 2000: PITTCON' 2000 Book Abstr. New Orleans (La), 2000. 477 p.

Исследование адсорбции молекул на находящихся на поверхности электрода нанокластерах из Ag, Au и Cu при помощи спектроскопии УПКР.

Описано применение спектроскопии УПКР для исследования адсорбции органических молекул на поверхности электрода, содержащей нанокластеры Ag, Au и Cu в процессе протекания электрохимического процесса.

2405. Iliescu T., Cinta S., Kiefer W. / FT-Raman and SERS spectra of rivanol in silver sol. // *Talanta*. 2000. 53. № 1. P. 121–124.

Применение спектроскопии КР и УПКР для исследования лекарственного средства риванол на подложке Ag. Исследованы спектры КР поликристаллического риванола. Для этого использовали КРи УПКР. В последнем случае использовали подложку со слоем золя Ag.

2406. Jensen T. R., Van Duyne R. P., Johnson S. A., Maroni V. A. / Surface-enhanced infrared spectroscopy: A comparison of metal island films with discrete and nondiscrete surface plasmons. // *Appl. Spectrosc.* 2000. 54. № 3. P. 371–377.

Спектроскопия КРи УПКР: сравнение островковых металлических пленок с дискретными и недискретными поверхностными плазмонами.

2407. Joo Sang Woo, Han Sang Woo, Kim Kwan. / SERS of aromatic sulfides in aqueous gold sol. // *Appl. Spektrosc.* 2000. 54, № 3, P. 378–383.

УПКР ароматических сульфидов в водном золе золота.

Получены спектры УПКР бензилфенилсульфида и дибензилсульфида в водном золе золота. В отличие от золя Ag, не наблюдали разложения веществ в процессе эксперимента. Предложено отнесение наблюдаемых полос и обсуждена природа взаимодействия сульфидов с поверхностью.

2408. Joo S. W., Han H. S., Kim K. / Adsorption and stability of phthalic acid on a colloidal silver surface. SERS study. // *J. Raman Spectrosc.* 2000. 31, № 4, P. 145–150.

Адсорбция и стабильность фталевой кислоты на поверхности коллоидного Ag. Исследование методом УПКР.

2409. Jung Ypung Mee, Sato Hidetoshi. Ikeda Teruki, Tashiro Hideo, Ozaki Yukihiro. / SERS of charge transfer thin films of tetracyanoquidimethane derivatives on metal surface. // *Mol. Cryst. and Liq. Cryst. Sci. and Technol. Sec. A*. 2000. 49. P. 375–378.

УПКР тонких пленок с переносом заряда производных тетрацианхинодиметана на металлической поверхности.

Методом УПКР изучена молекулярная структура тонких полученных окунанием пленок октадецилтетрацианхинодиметана (I) и докозилпиридиниевой соли тетрацианхинодиметана, а также смешанной с переносом заряда пленки на основе I, легированного тетраметилбензидином, на Ag-зеркале при возбуждении в видимой и ИК-областях. Получена информация от ориентации компонентов пленок.

2410. Kahl M., Voges E. / *Analysis of plasmon resonance and SERS on periodic silver structures.* // *Phys. Rev. B.* 2000. 61. № 20. P. 14078–14088.

Анализ плазмонного резонанса и УПКР для периодических структур Ag.

Проведен теоретический анализ возбуждения поверхностных плазмонов и явления УПКР для периодических решеточных структур Ag. Рассчитаны параметры электромагнитного ближнего поля с использованием модели прямоугольных штрихов такой решетки. Оценено увеличение интенсивности КР поверхностью металлической решетки.

2411. Kahl M., Voges E., Hill Wieland. / *Optimization of periodic structures for SERS.* // *The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy "Science for 21st century", New Orleans, La March 12–17, 2000: PITTCON' 2000 Book Abstr. New Orleans (La), 2000. 1144 p.*

Оптимизация периодической структуры, используемой в спектроскопии УПКР.

Сообщено о разработке специальной подложки для спектроскопии УПКР. Для улучшения аналитических возможностей метода предложено использовать специальную подложку с нанесенной на ней периодической структурой, например, штрихов определенной конфигурации. Такую подложку готовят с использованием технологии микроэлектроники.

2412. Kudelski Andrzej, Pettinger Bruno. / *SERS on carbon chain segments: monitoring locally surface chemistry.* // *Chem. Phys. Lett.* 2000. 321, № 5–6, P. 356–362.

Применение УПКР-спектроскопии к изучению сегментов углеродной цепи: наблюдение локальных химических процессов на поверхности.

С интервалом 2 с измерены спектры КР слоя аморфного углерода, нанесенного на поверхность Ag или Au. Появление, исчезновение, изменение интенсивности и частоты узких полос КР объяснено образованием различных соединений углерода, временно связанных с «горячими точками» металлической поверхности, ответственными за усиление сигнала КР.

2413. Lee Y., Farquharson S. / *Simple SERS sample vials for trace chemical analysis.* // *The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy "Science for 21st century", New Orleans, La March 12–17, 2000: PITTCON' 2000 Book Abstr. New Orleans (La), 2000. 1309 p.*

Применение сосуда для спектроскопии УПКР при проведении следового химического анализа.

Сообщено о разработке простого сосуда для реализации спектроскопии УПКР, пригодного для проведения следового анализа. Он представляет собой стеклянный сосуд для размещения пробы, имеющий поверхность с пленкой системы золь-гель с частицами Ag.

2414. Lendl B., Ehmoser H., Frank J., Schneider R. / *Flow analysis-based SERS employing exchangeable microbeads as SERS-active surfaces.* // *Appl. Spectrosc.* 2000. 54, № 7, P. 1012–1018.

Проточный анализ, основанный на применении спектроскопии УПКР, в которой использованы ионообменные микрозерна в качестве активной поверхности.

Предложено использовать спектроскопии УПКР в качестве детектирующего средства в системах ПИА. В качестве активной поверхности использована матрица из микрозерен ионообменного материала, на которые нанесены частицы Ag.

2415. Li Fengting, Liu Suiqing, Lu Xuefei. / *Study of pH dependence of 2-mercaptobenzothiazole by surface enhanced FT-Raman scattering.* // *Spectrosc. Lett.* 2000. 33, № 6, P. 901–907.

Изучение зависимости 2-меркаптобензотиазола от pH при помощи УПКР.

В области 200–1800 см⁻¹ получены спектры УПКР 2-меркаптобензотиазола, адсорбированного на поверхности Ag из растворов при различных pH. В щелочных средах адсорбируется тиольная форма, а в кислотных – тионная.

2416. Li Guifeng, Li Hong, Mo Yujin, Huang Xuejie, Chen Liquan. / *SERS spectroscopy of rhodamine 6 G, adsorbed on silver electrode in lithium batteries.* // *Chem. Phys. Lett.* 2000. 330, № 3–4, P. 249–254.

Спектроскопия УПКР родамина 6Ж, адсорбированного на Ag-электрод в литиевых батареях.

2417. Li Wu-Hu, Li Xiao-Yuan, Yu Nai-Teng. / **Hyper SERS and SERS studies of electroreduction of phenazine on silver electrode.** // *Chem. Phys. Lett.* 2000. 327, № 3–4, P. 153–161.
Изучение электровосстановления феназина на Ag-электроде методами УПКР и гипер-КР. Измерены in situ УПКР- и гипер-КР-спектры феназина (I), адсорбированного на коллоидном Ag или на Ag-электроде. На основе анализа изменения частот и интенсивностей полос с ростом отрицательного потенциала электрода предложен механизм электровосстановливания (I).
2418. Liu Yu-Chuan., Hwang Bing-Joe., Jian Wen-Jie., Santhanam Raman. / **In situ cyclic voltammetry SERSsp: Studies on the doping-undoping of polypyrrole film.** // *Thin Solid Films.* 2000. 374. No. 1. P. 85–91.
In situ циклическая вольтамперометрия-спектроскопия УПКР. Исследование пленок полипиррола без легирования и с легированием. In situ методом спектроскопии УПКР в комбинации с циклич. вольтамперометрией изучены структурные изменения пленок полипиррола (I) на Au-электрод в водных растворах KNO_3 в ходе окислительно-восстановительных процессов. Интенсивность пика КР ионов NO_3^- , содержащихся в пленках, выше всего для состояния с наибольшим окислением
2419. López-Tocón I., Centeno S P., Jtero J. C., Marcos J. I. / **Selection rules for the charge transfer enhancement mechanism in SERS: dependence of the L-matrix.** // Докл. (25 European Congress on Molecular Spectroscopy “Molecular Spectroscopy and Molecular Structure 2000”, Coimbra, 27 Aug.-1 Sept., 2000. Pt B) *J. Mol. Struct.* 2001. P. 565–566. P. 369–372.
Правила отбора для механизма усиления за счет переноса заряда в УПКР: зависимость интенсивностей от L-матрицы.
Указано на сходство механизма усиления за счет переноса заряда в спектроскопии УПКР и в РКР. Наиболее интенсивные полосы в УПКР могут быть объяснены через использование факторов Франка-Кондона, что соответствует А-терму в теории резонансного КР. Эти факторы численно связаны с вектором ΔQ , представляющим смещение минимумов потенциальной энергии двух состояний, включенных в резонансное взаимодействие, для каждой нормальной координаты. ΔQ вычисляется через преобразование $\Delta Q = L^{-1} \Delta R$ и связано с интенсивностью полосы уравнением. Петиколаса.
2420. Maxwell D., Nie S. / **Optically active nanoaggregates observed with near-infrared laser excitation. The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy “Science for 21st century”, New Orleans, La March 12–17, 2000: PITTCON’ 2000 Book Abstr. New Orleans (La), 2000. 807 p.**
Возбуждение с помощью инфракрасного лазера при исследовании оптически активных наноагрегатов. Исследован механизм спектрометрии УПКР с использованием возбуждающего ИК излучения и оптически активной поверхности, содержащей наночастицы.
2421. Minizmiranda M. / **SERS of 2,2'-bipyridine adsorbed on smooth nickel surfaces.** // *J. Raman Spectrosc.* 2000. 31, № 3, P. 637–639.
УПКР 2,2'-бипиридина, адсорбированного на гладкой поверхности никеля.
2422. Mosier-Boss P.A., Lieberman S.H. / **Detektion of nitrate and sulfate anions by normal Raman spectroscopy and SERS of cationic-coated, silver substrates.** // *Appl. Spektrosc.* 2000. 54, № 8, P. 1126–1135.
Определение нитратов и сульфатов методами нормальной спектроскопии КР и УПКР Ag-подложки с покрытием из катионита.
Описана методика определения нитратов и сульфатов с помощью спектроскопии КР. Использовали обычный вариант спектроскопии КР и спектроскопию УПКР. В последнем случае использовали подложку из Ag с ПК из катионита. Для обычного варианта ПРО для нитратов и сульфатов составили соответственно 260 и 440 млн^{-1} , для 2-го варианта ПРО находятся на уровне единиц млн^{-1} .
2423. Mosier-Boss P. A., Boss R. D., Lieberman S. H. / **Determination of the ion-pair constant between chloride ion and cationic-coated, silver SERS substrates using competitive complexation.** // *Langmuir.* 2000. 16, № 12, P. 5441–5448.
Определение константы образования ионных пар хлорид-ионами и катионами тиолов, адсорбированными в УПКР-активных подложках с использованием конкурентного комплексообразования.
2424. Moyer Patrick J., Schmidt Jan, Eng Lukas M., Meixner Alfred J., Sandmann Gunther W., Dietz Hartmut, Plieth Waldfried. / **SERS spectroscopy of single carbon domains on individual Ag nanoparticles on a 25 ms time scale** // *J. Amer. Chem. Soc.* 2000. 122, № 22. – P. 5409–5410.

Спектроскопия УПКР отдельных доменов углерода на индивидуальных наночастицах Ag во временной шкале с интервалом 25 мс.

В области 1500–4500 см⁻¹ получены спектры УПКР частицами углерода, адсорбированными на 100 и 10-ти наночастицах Ag. Их сравнение показывает, что не все частицы Ag активны. С помощью электронного микроскопа получено изображение этих частиц. Спектры возбуждали при 532 нм в течении 400 МС с интервалами 25 мс. Они принадлежат нанокристаллич. доменам углерода и весьма похожи на спектры КР графита.

2425. Muniz-Miranda Maurizio. / *SERS and normal coordinate analysis of 1, 10-phenanthroline adsorbed on silver sols.* // *J. Phys. Chem.* 2000. 104. № 33. P. 7803–7810.

УПКР и анализ нормальной координаты 1,10-фенантролина, адсорбированного на золях Ag.

С использованием нормальной моды, основанных на поле валентных сил, проведен анализ УПКР 1,10-фенантролина, адсорбированного на золях Ag. Доказано образование связи Ag-N с ПВ Ag, что подтверждает наличие хемосорбции. Расчеты и эксперименты указывают на взаимодействие адсорбер-подложка с перпендикулярной и наклонной к ПВ ориентацией молекул. Результаты, полученные для коллоидов, согласуются с данными для Ag-электрода.

2426. Murphy T., Lucht S., Schmidt H., Kronfeldt H.-D. / *Optimized recipe for sol-gel-based SERS substrates.* // *J Raman Spectrosc.* 2000. 31, № 11, P. 1017–1022.

Оптимальный рецепт для субстратов УПКР на золь-гелевой основе.

2427. Murphy T., Lucht S., Schmidt H., Kronfeldt H.-D. / *SERS system for continuous measurements of chemicals in sea-water.* // *J Raman Spectrosc.* 2000. 31, № 10, P. 943–948.

Системы УПКР для непрерывных измерений химических веществ в морской воде.

2428. Natan M. / *Metal nanoparticles as optical tags for biomolecules: three orthogonal approaches.* // *The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy "Science for 21st century", New Orleans, La March 12–17, 2000: PITTCON' 2000 Book Abstr. New Orleans (La), 2000. 1330 p.*

Металлические наночастицы как оптические сенсоры для детектирования биомолекул: три ортогональных подхода.

Обсуждены возможности применения наночастиц из благородных металлов в качестве оптических сенсоров для детектирования биомолекул. Рассмотрены 3 альтернативных способа получения аналитического сигнала – на основе резонанса поверхностного плазмона, спектроскопии УПКР и отражательной спектроскопии в видимой области спектра.

2429. Nicholson M. A., Aust J. F., Booksh K. S., Bell W. C., Myrick M. L. / *Kinetic and spectroscopic profiles of three pyridine complexes at a silver electrode using SERS and evolving factor analysis.* // *Vibr. Spectrosc.* 2000. 24. № 1. P. 157–163.

Кинетические и спектроскопические профили трех пиридиновых комплексов на Ag-электроде, полученные с использованием спектроскопии УПКР и развернутого факторного анализа.

Сделан вывод, что на гладком Ag-электроде в зависимости от потенциала (Е) присутствуют три вида частиц адсорбированного пиридина. Это две ранее описанные частицы: N-связанный пиридиновый аддукт Ag⁺ и π-связанный аддукт Ag⁰: 3-я частица – предположительно N-связанный пиридиновый комплекс с Ag⁰.

2430. Nirode W.F., Devault G. L., Sepaniak M. J. / *On-column SERS detection in capillary electrophoresis using running buffers containing silver colloidal solution.* // *Anal. Chem.* 2000. 72, № 8, P. 1866–1871.

Детектирование на колонке методом спектроскопии КР в капиллярном электрофорезе с использованием рабочих буферов, содержащих растворы коллоидного Ag.

Описано внедрение техники детектирования на КЛ методом УПКР для традиц. системы капиллярного электрофореза, использующей зональный режим разделения, с применением рибофлавина и родамина 6 Ж в качестве модельных растворенных соединений. Традиц. способом приготовлены колл. растворы Ag, используемые как рабочие буферы или добавки к ним. Изучены влияния разнообразных рабочих условий на качество спектров, получаемых в системе ПИА при использовании капилляров с внутр. диаметрами 100 мкм. При обсуждении результатов, полученных при инъекции 9,0 нл пробы, содержащей 10⁻⁸ М родамина 6 Ж, установлена его концентрация в центре пика при гауссовом профиле полосы (2,7*10⁻⁹ М). Т. о., возможна регистрация спектров при концентрациях анализируемых веществ на уровне 10⁻⁹ М. Показано, что усиление сигналов можно достичь при увеличении оптич. пропускания и частоты спектров.

2431. Noda Hiroyuki, Minoha Taiyo, Wan Li-Jin, Osawa Masatoshi. / *Adsorption and ordered phase formation of 2,2'-bipyridine on Au(III): a combined surface-enhanced infrared and STM study.* // *J. Electroanal. Chem.* 2000. 481, № 1, P. 62–68.

Адсорбция и образование упорядоченной фазы 2,2'-дипиридина на поверхности (111) Au: изучение комбинированным методом гигантской инфракрасной спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии.

Указанными в заголовке методами изучены структура и образование связей 2,2'-бипиридина (БПИ) при АД на ПВ электрода (111) Au как функция приложенного ПТ. Наблюден двумерный фазовый переход в монослое адсорбированного БПИ, при этом более положительных ПТ облегчается более плотная упаковка молекул. Изучена ориентация молекул. Изучена ориентация молекул на ПВ. Упорядоченные домены образуются при повышении ПТ и покрывают всю ПВ при ПТ ≈ 0 В. При от $-0,4$ до $0,2$ В молекулы в рядах образуют зигзагообразную структуру ($3 \times 4\sqrt{3}$), которая переходит в насыщенную структуру ($4 \times 2\sqrt{3}$) при более положительных значениях потенциала.

2432. Pal T., Jana N. R., Pal A., Creghton J. A. / Octant mediated nanoparticle aggregation and its application in SERS studies. // J. Indian Chem. Soc. 2000. 77, № 1. P. 34–37.

Агрегация наночастиц при посредстве поверхностно-активных веществ и её применение в исследованиях методом спектроскопии УПКР.

Рассмотрены спектры, полученные при исследованиях с помощью техники УПКР ряда прозрачных видимой области биологически активных молекул, адсорбированных и индуцированных электролитом наночастиц Ag, линейно агрегир. мицеллярной среде. Для получения оптим. интенсивности сигнала проводили исследования в различных мицеллярных средах.

2433. Pavel I., Cintă S., Venter M., Deak A., Haiduc I., Rösch P., Cozar O., Iliescu T., Kiefer W. / Vibrational behavior metal cupferronate complex. Raman and SERS studies on nickel(II) cupferronate complex. // Vibr. Spectrosc. 2000. 23. № 1. P. 71–76.

Колебательное поведение купферронато комплексов переходных металлов.

Исследования методами спектроскопии КР и УПКР купферроатокомплексов никеля (II). Получены спектры КР и УПКР $[\text{PhN}_2\text{O}_2]\text{NH}_4$ и новых комплексов типа NiL_2A_n , где $\text{L} = \text{PhN}_2\text{O}_2^-$, $\text{A} = \text{o-фенантролин}$ или o,o'-дипиридин (при $n = 2$) и $\text{A} = \text{H}_2\text{O}$, $\text{o-NH}_2\text{P}_y$ или $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ (при $n = 2$). Дан анализ колебательных переходов в этих спектрах с учетом делокализации электрона через координированный N-нитрозо-N-гидроксиламинато-фрагмент и бидентатной координации анионного лиганда к металлическому центру через атомы кислорода.

2434. Pignataro Bruno, De Bonis Angela, Compagnini Giuseppe, Sassi Paola, Cataliotti Rosario Sergio. / The of micro- and nanomorphology of rough silver surfaces of different nature in SERS effect: A combined study of scanning force microscopy and low-frequency Raman modes. // J. Chem. Phys. 2000. 113. № 14. P. 5947–5953.

Роль микро и наноморфологии шероховатых поверхностей Ag различной природы в эффекте УПКР: Комбинированное исследование с помощью сканирующей силовой микроскопии и низкочастотных мод КР.

Изучено влияние микро- и наноморфологии шероховатых поверхностей Ag на УПКР с помощью сканирующей силовой микроскопии и низкочастотной спектроскопии КР. Для очень шероховатых поверхностей оба метода дали дополняющие друг друга результаты. На активность УПКР сильно влияла микроморфология ансамбля наночастиц, более, чем размер кластеров Ag.

2435. Qiao Jun-Lian, Li Feng-Ting, Zhang Fei-Juan. / (Engineering State Key Laboratory Of Pollution Control and Reuse, School of Environmental Science, Tongji University, Shanghai 200092, P.R. China). Guangpu shiyanshi=Chin. J. Spectrosc. Lab. 2003. 20, № 1, P. 44–47.

Изучение влияния концентрации красного реактива, адсорбированного на поверхности Ag.

Спектры УПКР красного реактива, адсорбированные на коллоидном Ag, были изменены спектрометром. Изучено соотношение между изменением концентрации красного реактива от 10^{-4} - 10^{-8} М и интенсивностью. Найдено, что интенсивность достигает максимальной величины, когда концентрация красного реактива достигает 10^{-5} М. Изучен механизм этого явления.

2436. Qu J., Arnold D.P., Fredericks P.M. / Concentration dependence of the SERS of some water soluble cationic porphyrins on an electrochemically prepared silver surface. // J. Raman Spectrosc. 2000. 31, № 6, P. 469–473. Зависимость от концентрации УПКР некоторых растворимых в воде катионных порфиринов на электрохимически приготовленной Ag-поверхности.

2437. Resmi M. R., Pradeep T. / A versatile and simple method for the preparation of substrates for surface-enhanced infrared-spectroscopy of monolayers. // J. Mol. Spectrosc. 2000. 202, № 2, P. 303–305.

Простой и универсальный метод приготовления субстратов для поверхностно-усиленной ИК-спектроскопии монослоев.

2438. Saegmueller B., Brehm G., Schneider S. / In situ generated photolytic silver in a gelatin matrix: An approach for high-throughput SERS spectroscopy applying microtiter plates. // *Appl. Spectrosc.* 2000. 54, № 12, P. 1849–1856.

Фотолитическое генерирование в режиме «in situ» Ag в матрице желатина: применение метода в высокоэффективной спектроскопии УПКР в варианте использования микротитровальной пластины.

Описан высокоэффективный вариант анализа с использованием спектроскопии УПКР. Он основан на новом способе получения активной ПВ, за счет фотолитического генерирования атомов Ag из его галогенидов в среде желатина при их облучении лазерным излучением.

2439. Sánchez-Gil José A., García-Ramos José V., Méndez Eugenio R. / Near-field electromagnetic wave scattering from random self-affine fractal metal surfaces: Spectral dependence of local field enhancements and their statistics in connection with SERS. // *Phys. Rev. B.* 2000. № 15. P. 10515–10535.

Ближнепольное рассеяние электромагнитной волны неупорядоченными самоаффинными фрактальными металлическими поверхностями. Спектральная зависимость усиления локальным полем и их статистика в связи с УПКР.

By means of rigorous numerical simulation calculations based on the Green's theorem integral equation formulation, the authors study the near electromagnetic field in the vicinity of very rough, one-dimensional self-affine fractal surfaces of Ag, Au, and Cu (for both vacuum and water propagating media) illuminated by a-polarized field. Strongly localized enhanced optical excitations (hot spots) are found, with electric field intensity enhancement of close to 4 orders of magnitude and widths below a tenth of the incoming wavelength. These effects are produced by the roughness-induced surface-plasmon polariton excitation. The authors study the characteristics of these optical excitations as well as other properties of the surface electromagnetic field, such as its statistics (probability density function, average, and fluctuations), and their dependence on the excitation spectrum (in the visible and near-infrared regions). The study is relevant to the use of self-affine fractals as SERS substrates, where large local and average field enhancements are desired.

2440. Sauer G., Nickel U., Schneider S. / Preparation of SERS active silver film electrodes via electrocrystallization of silver. // *J. Raman Spectrosc.* 2000. 31, № 5, P. 359–363.

Приготовление путем электрокристаллизации Ag электродов с Ag-пленкой для УПКР.

2441. Seelenbinder John A., Brown Chris W., Urish Daniel W. / Self-assembled monolayers of thiophenol on gold as a novel substrate for surface-enhanced infrared adsorption. // *Appl. Spectrosc.* 2000. 54, № 3. P. 366–370.

Самоупорядоченные монослои тиофенола на золоте как новый субстрат спектроскопии УПКР.

Наибольшее усиление сигнала в спектроскопии УПКР достигается, когда адсорбированное вещество может координировать с металлом. В тех случаях, когда такая координация невозможна, предлагается использовать в качестве субстрата монослои тиофенола на поверхности золота (покрытых золотом кремниевых пластин). На ряде примеров показано, что усиление по сравнению с прямой адсорбцией на золоте достигает 30 раз.

2442. Seifar Reza M., Altelaar Maarten A. F., Dijkstra Reyer J., Ariese Freek, Brinkman Udo A. Th., Gooijer Cees. / SERRS as an identification tool in column liquid chromatography. // (Department of Analytical Chemistry and Applied Spektroscopy, Free University, De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam, The Netherlands). *Anal. Chem.* 2000. 72, № 22, P. 5718–5724.

Спектроскопия УПКР как средство идентификации в методе колоночной жидкостной хроматографии.

Описана работающая в режиме вне потока системы, в которой элюат из КЛ для ЖХ осаждается на тонкослойной пластинке под действием интерфейса со струйным распылением с последующим осаждением колл. Ag. Рассмотрена возможность использования метода спектроскопии УПКР для детектирования в описанной системе анионогенных красителей, которое м. б. осуществлено в водном растворе при добавлении поли(L-лизина), когда положительно заряженный полимер может служить мостиком между отрицательно заряженными молекулами красителя и отрицательно заряженными цитратным слоем частиц Ag-золя. Отмечено, что ион-парный реагент, необходимый для разделения в ЖХ, не мешает отложению анализируемого соединения на пластинке или регистрации спектров. На стадии пробо-подготовки требуется лишь добавление капли 1М HNO₃ до введения Ag-золя. Показано, что при инъекции 20 мкл пробы можно определять анализируемые красители при их содержаниях на уровне 10–20 нг. Отмечено, что SiO₂ является лучшим субстратом, чем Al₂O₃, поскольку имеет более компактные включения и лучшие аналитич. характеристики.

2443. Srnova-Sloufova Ivana, Vlekova Blanka, Snoeck Theo L., Stufkens Derk J., Matejka Pavel. / SERS and SERRS excitation profiles of Ag-2,2'-bipyridine surface complexes and of $[\text{Ru}(\text{Dipy})_2]^{2+}$ on Ag colloidal surfaces: Manifestations of the charge-transfer resonance contributions to the overall SERS. // *Inorg. Chem.* 2000. 39, № 16, P. 3551–3559.

Профили возбуждения УПКР и УПРКР поверхностных комплексов Ag с 2,2'-бипиридином и $[\text{Ru}(\text{Dipy})_2]^{2+}$ на поверхности коллоидного Ag. Появление резонансных вкладов в общее УПКР за счет переноса заряда. Изучены профили возбуждения в области 458–600 нм УПКР и УПРКР поверхностных комплексов Ag с 2,2'-бипиридином и $[\text{Ru}(\text{Dipy})_2]^{2+}$ на поверхности наночастиц коллоидного Ag. Особенности наблюдаемых спектров объяснены вкладом перехода с переносом заряда от атомов Ag на π^* -орбитали бипиридина.

2444. Stokes D., Chi Z., Vo-dinh T. / Micro- and nano-fiberoptic probes with SERS-inducing capability. // *The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy "Science for 21st century"*, New Orleans, La March 12–17, 2000: PITTCO^N 2000 Book Abstr. New Orleans (La), 2000. 1326 p.

Микро и нано волоконно-оптические зонды на принципах спектроскопии УПКР.

Сообщено о разработке волоконно-оптического зонда на принципах спектроскопии УПКР. В нем для усиления аналитического сигнала использована текстурированная структура из наночастиц Ag. Сенсор предназначен для исследования микро и нанобъемов биологических проб.

2445. Stokes D., Chi Z., Vo-Dinh T. / Development offield sampling vials having SERS-inducing properties. // *The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy Science for 21st century*, New Orleans, La March 12–17, 2000: PITTCO^N 2000 Book Abstr. New Orleans (La), 2000. 1142 p.

Разработка сосудов для пробы в полевых условиях, адаптированных для использования в спектроскопии УПКР.

Сообщено о разработке специального полимерного сосуда для размещения водной пробы, предназначенного для использования в спектроскопии УПКР. Эти сосуды адаптированы для отбора проб в полевых условиях. Такой метод позволяет определять фунгициды, пестициды в водных средах.

2446. Ströcke R., Deckert V., Fokas C., Zenobi R. / Controlled formation of isolated silver islands for SERS. // *Appl. Spectrosc.* 2000. 54. 11. P. 1577–1583.

Контролируемое формирование изолированных островков из Ag для спектроскопии УПКР.

Предложен новый вариант реализации спектроскопии УПКР. Он основан на использовании островков контролируемой формы и размеров из высокоактивного Ag на подложке. Разработан метод контролируемого формирования таких подложек. Приведены результаты использования таких подложек при проведении соответствующих измерений.

2447. Stöckle Raoul M., Deckert Volker, Fokas Christian, Zeisel Dieter, Zenobi Renato. / Subwavelength Raman spectroscopy on isolated silver islands. *Vibr. Spectrosc.* 2000. 22. № 1–2. P. 39–48.

Субдлинноволновая спектроскопия КР на изолированных островках Ag.

Путем комбинации методов сканирующей ближнепольной микроскопии и СКР достигнуто достаточное пространственное разрешение для исследований, изолированных Ag-островков на подложках. активных в плане явления УПКР, с использованием родамина бж. Полученное оптич. разрешение при регистрации спектров составляло < 70 нм. Сравнены факторы усиления при УПКР наверху и в окрестностях островков Ag.

2448. Stöcke Raoul M., Suh Yung Doug, Deckert Volker, Zenobi Renato. / Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. 318, № 1–3, P. 131–136.

Сравнительное исследование монослоев органических веществ между двумя поверхностями методом спектроскопии КР и спектроскопии суммарных частот.

Методами спектроскопии КР и спектроскопии суммарных частот изучены пленки Ленгмюра-Блоджетт арахидата цинка на поверхности раздела двух твердых веществ. Слой заключен между призмой CaF_2 и линзой MgF_2 при среднем давлении 60 МПа. Показано, что монослой конформационно упорядочен. Изменение интенсивностей полос КР при переходе от спектра на поверхности CaF_2 к спектру между двумя поверхностями объяснено усилением электронных полей.

2449. Stuart D., Krug J., Nie S. / Optically active nanostructures for single molecule detection and spectroscopy. // *The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy "Science for 21st century"*, New Orleans, La March 12–17, 2000: PITTCO^N 2000 Book Abstr. New Orleans (La), 2000. 1325 p.

Оптически активные наноструктуры для детектирования отдельных молекул и проведения спектроскопических исследований.

- Описана располагаемая на стеклянной подложке оптически активная структура, пригодная для использования в спектроскопии УПКР. Такие структуры позволяют детектировать отдельные биомолекулы, например, ДНК.
2450. Tian Z. Q., Yao J. L., Xue K. H., Ren B., Tang J., Sun D. M., Yan J. W., She C. X., Xie Y., Wu D. Y., Mao B. W. / SERS: From rough surfaces to nanorod arrays and from noble to transition metals. // *Electrochemistry at the Turn of the Millennium: 51st Annu. ISE Meet., Warsaw, 3–8 Sept., 2000. Warsaw. 2000, P. 105–517.*
Спектроскопия УПКР: от грубых поверхностей к наностержневым устройствам от благородных к переходным металлам.
 Рекомендуется расширить возможности применения УПКР путем замены шероховатых поверхностей благородных металлов диаметром 15–50 нм и на нанопроволоки. При адсорбции СО на Ni получено усиление КР в 1000 раз. Большую роль играет предварительная обработка поверхности.
2451. Viets C., Hill W. / Fiber-optic SERS sensors. // *The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy “Science for 21st century”, New Orleans, La March 12–17, 2000: PITTCON` 2000 Book Abstr. New Orleans (La), 2000. 1140 p.*
Волоконно-оптические сенсоры на принципах спектроскопии УПКР.
 Обсуждены возможности применения методологии спектроскопии УПКР для создания волоконно-оптических химических сенсоров.
2452. Viets C., Hill W. / Single fiber surface enhanced Raman sensors with angled tips. // *J. Raman Spectrosc. 2000. 31, № 7, P. 625–631.*
Одноволоконные датчики для УПКР с расположенными под углом кончиками.
2453. Vogel E., Gbureck A., Kiefer W. / Vibrational spectroscopic studies on the dyes cresyl violet and coumarin 152. // *J. Mol. Struct. 2000. P. 550–551, P. 177–190.*
Изучение методами колебательной спектроскопии красителей крезилвиолета и кумарина 152.
 Исследованы ИК-спектр, спектры КР и УПКР двух катионных красителей–перхлората крезилвиолета (1) и кумарина 152(2). Проведен расчет колебат. спектров методом функционала плотности. Показано, что молекулы 1 физически сорбированны на поверхности Ag «вертикально» перпендикулярно к поверхности металла с аминогруппами, расположенными вблизи поверхности через группы C = O.
2454. Volkan M., Stokes D., Vo-Dinh T. / Surface-enhanced Raman of dopamine and neurotransmitters using sol-gel substrates and polymer-coated fiber-optic probes. // *Appl. Spectrosc. 2000. 54, № 12, P. 1842–1848.*
Применение субстратов системы золь-гель и волоконно-оптического зонда с полимерным покрытием для исследования дофамина и нейротрансмиттеров методом спектроскопии УПКР.
 Показана возможность применения спектроскопии УПКР для исследования катехоламинов, являющимися нейротрансмиттерами в биологических системах. Для этого использована специальная подложка системы золь-гель, содержащая атомы Ag, и волоконно-оптический зонд с полимерным покрытием.
2455. Walsh R., Cotton T., Chumanov G. / Silver coated porous alumina as a substrate for SERS. // *The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy “Science for 21st century”, New Orleans, La March 12–17, 2000: PITTCON` 2000 Book Abstr. New Orleans (La), 2000. 1297 p.*
Применение подложек на основе пористого оксида алюминия с Ag-покрытием в спектроскопии УПКР.
 Сообщено о разработке новой подложки для спектроскопии УПКР. Она представляет собой пластину из пористого Al₂O₃, имеющую покрытие из Ag. Обсуждены преимущества предложенной подложки.
2456. Wang Zhang, Li Zhi-Mei, Li Feng-Ting. / (State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse. School of Environmental Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, P.R. China). *Guangpu shiyanshi=Chin. J. Spectrosc. Lab. 2005. 22, № 3. P. 638–640.*
Изучение УПКР кислого золотистого желтого G.
 Проведено изучение рассеяния спектров УПКР кислого золотистого желтого G на Ag-зеркале, приготовленном с р-ром аммиачного Ag и глюкозы. Интенсивность рассеяния спектров УПКР уменьшается с уменьшением концентрации. Предел определения равен 10⁻¹ моль/л.
2457. Xu Hongxing, Aizpurua Javier, Käll Mikael, Appel Peter. / Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in SERS. // *Phys. Rev. E. 2000. 62. № 3, Pt B. P. 4318–4324.*
Электромагнитные вклады в чувствительность одиночной молекулы в УПКР в рамках только одной классической электромагнитной теории.

Исследовано влияние формы и размера коллоидной частицы (Ag или Au) и расстояние между частицами не зависящий от длины волны фактор усиления УПКР. Расчеты свидетельствуют, что максимальный фактор такого усиления за счет электромагнетизма может достигать $\sim 10^{11}$.

2458. Yao J.L., Pan G.P., Xue K.H., Wu D.Y., Ren B., Sun D. M., Tang J., Xu X., Tian Z. Q. / **A complementary study of SERS and metal nanorod arrays.** // Pap. 1st IUPAC-sponsored Workshop on Advanced Material, "WAMI: Nanostructured Systems" Hong Kong University for Science and Technology (HKUST) 14–18 July, 1999. *Pure and appl. Chem.* 2000 72, №1–2, с. 221–228.

Комплементарное исследование УПКР и структуры ансамблей металлических наностержней.

С использованием конфокального микрозондового рамановского спектрометра и атомно-силового микроскопа изучены характеристики наностержней из Cu, Ag, Au, Ni и Co, полученных в нанопорах ПЛ Al_2O_3 , которую после осаждения металлов частично удаляли, а также этих упорядоченных структур с адсорбированными пиридином, бензонитрилом или ионами SCN^- . Показано, что наностержни ведут себя как активные подложки в УПКР, причем интенсивность линии зависит от длины, а частота – от диаметра наностержней.

2459. Yao Jian-Lin, Xu Xin, Wu De-Yin, Xie Yong, Ren Bin, Tian Zhong-Qun, Pan Gu-Ping, Sun Dong-Mei, Xue Kuan-Hong. / **Electronic properties of metal nanorods probed by SERS.** // *Chem. Commun.* 2000, №17, с. 1627–1628. **Электронные свойства металлических нано-стержней по данным УПКР.**

Методом УПКР изучены нано-стержни Cu. Найдено, что частоты колебаний зондового иона SCN^- критически зависит от диаметра стержня в интервале от 50 до 15 нм. Сдвиг вверх уровня Ферми при уменьшении диаметра стержня интерпретирован на основе представления об изменении энергии когезии с ростом доли поверхностных атомов металла по отношению к внутренним.

2460. Ye Yong, Hu Jiming, Zeng Yung. / (Faculty of Chemistry and Material Science. Hubei University, W. 430062). *Fenxi huaxue=Anal Chem.* 2000. 28, №7, 798–804.

Сравнения применения различных спектроскопических методов для изучения взаимодействия противоопухолевых соединений с ДНК.

Для изучения взаимодействия РНК с нек-рыми орг. комплексами Cu, Fe, Co Ni и Zn, используемыми в кач-ве противоопухолевых лекарств, применены методы спектроскопии УПКР, электронной и флуоресцентной спектроскопии.

2461. Yu J., Yang C., Fang H. / **Variable thickness thin-layer cell for electrochemistry and in situ UV-VIS absorption, luminescence and surface-enhanced Raman spectro electrochemistry.** // *Anal. chim. acta.* 2000. 420, №1, с. 45–55.

Спектроэлектрохимическая ячейка, адаптированная к изменению толщины тонкого слоя пробы и позволяющая проводить измерения поглощения в УФ-области спектра, люминесценцию и УПКР.

Описана конструкция спектроэлектрохимической ячейки с изменяемой толщиной тонкого слоя пробы, предназначенная для проведения измерений адсорбции, люминесценции и УПКР. Толщину слоя в ячейке можно изменять в пределах 10–500 мкм. Приведены результаты ее использования при исследовании различных электрохимических систем.

2462. Герман А.Е., Гачко Г.А. / **Зависимость усиления УПКР и флуоресценции от расстояния между адсорбируемой молекулой и металлической поверхностью.** // *Ж. и прикл. спектроскопии.* 2001. 68. №6. 757–760.

Изучен эффект дальнего действия усиления вторичного излучения молекул оксазина 1, адсорбированного на поверхности тонкой Ag-пленки, покрытой 1–7 лангмюровскими монослоями стеариновой кислоты. Показано, что интенсивность УПКР с удалением молекулы от поверхности металла изменяется пропорционально r^{-10} , что находится в хорошем согласии с теорией. Расстояния, на которых напряженность электромагнитного поля, усиленного поверхностью, вносит существенный вклад в указанные процессы, составляют порядка 10 нм.

2463. Курдоглян М.С. / **Резонансный межмолекулярный перенос энергии вблизи полупроводниковых частиц нанометровых размеров.** // *Оптика и спектроскопия.* 2001. 91. №4. 645–648.

Рассмотрена задача о резонансном диполь-дипольном взаимодействии двух молекул вблизи полупроводниковой наночастицы сферической формы. Показано, что наличие наночастицы приводит к дополнительному взаимодействию между молекулами, которое при определенных условиях может значительно превышать прямое диполь-дипольное взаимодействие. Это происходит в том случае, когда энергия основного состояния экситона в наночастице находится в близком резонансе с энергиями молекулярных переходов. Влияние дополнительного взаимодействия на вероятность межмолекулярного резонансного переноса энергии особенно важно при больших расстояниях между молекулами. Проведены оценки матричного элемента взаимодействия для наночастиц из полупроводниковых материалов CuCl и GaAs.

2464. Alaverdian Yu. S., Feofanov A. V., Gromov S. P., Vedernikov A. I., Botsmanova A. A., Alfimov M. V. / Structure of charge transfer complexes between biscrown ether stilbenes and dipyriddyethylene derivatives as probed by SERS spectroscopy. // ICP: XXth Int. Conference on Photochemistry, Moscow, July 30-Aug. 4, 2001: Book of Abstracts. Moscow: Photochem. Cent. RAS. 2001, 152–153.

Зондирование методом спектроскопии УПКР структуры комплексов с переносом заряда между бис-краун-эфирстильбенами и дипиридилэтиленовыми производными.

Методом спектроскопии УПКР показано, что из смесей 1–2, 1–4 и 2–3 в ацетонитриле только система 1–2 образует комплекс с переносом заряда (КПЗ). Это показывает, что только взаимодействие сопряженных π -электронных систем стильбена и дипиридилэтилена не достаточно для ассоциации этого молекулярного комплекса играет взаимодействие между группами NH_3^+ в 1 с краун-эфирной частью 2. Однако связывание группы NH_3^+ и краун-эфирного цикла, по-видимому, не участвует прямым образом в переносе заряда. При избытке 2 в системе наряду с обычными КПЗ 1–2 образуется КПЗ с сэндвичевой структурой 2–1–2.

2465. Aroca R., Pieczonka N., Kam A. P. / SERS and SERRS imaging of phthalocyanine mixed films. // J. Porphyrins and Photoalocyanines. 2001. 5, №1, 25–32.

УПКР и визуализация смешанных фталоцианиновых пленок УПКР.

2466. Baibarac M., Benoit J.-M., Lefrant S., Baltog I., Schreiber J., Bernier P., Chauved O. / SERS studies on disordered carbon nanotube thin films. // Synth. Metals. 2001. 121. №1–3. 1199–1200.

Исследование методом УПКР разупорядоченных тонких пленок углеродных нано-трубок.

Метод спектроскопии УПКР успешно использован для изучения тонких пленок 1-слойных углеродных нанотрубок (УНТ). Показано, что свойства спектров сильно зависят от морфологии пленок УНТ, их толщины, а также меж-поверхностных эффектов между пленками и подложкой и растворителя, использованного для диспергирования УНТ на металлической поверхности.

2467. Bolboaca M., Cintă-Pinzaru S., Cozar O., Iliescu T., Rösch P., Kiefer W. / Raman and SERS studies on cobalt(II) cupferronato complexes. // Stud. Univ. Babes-Bolyai. Phys. 2001. 46, №1, 67–77.

Исследования методом КР и спектроскопии УПКР купферронатного комплекса $\text{Co}(3+)$.

Измерен спектр КР и спектр УПКР купферрона $[\text{PhN}_2\text{O}_2](\text{NH}_4)$ и нового купферронатного комплекса $\text{Co}(3+)$ CoL_2A_2 ($\text{L} = \text{PhN}_2\text{O}_2^-$, $\text{A} = \text{MeOH}$, орто- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, пара- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$). В спектрах всех комплексов наблюдалась полоса 1302 см^{-1} и характеристические полосы валентного колебания $\nu(\text{N-N})$ и деформационного колебания $\nu(\text{ONNO})$ лиганда L.

2468. Bonhomme F., Lassègues J. C., Servant L. / Raman spectroelectrochemistry of a carbon supercapacitor. // J. Electrochem. Soc. 2001. 148, №11, E450-E458.

Спектроэлектрохимия КР углеродного суперконденсатора.

Конфокальная микроскопия КР применена для изучения in situ электрического двухслойного конденсатора, содержащего покрытие углеродом электроды в органическом электролите. Спектры электродов записаны при зарядке и разрядке конденсатора. Обнаружены корреляции интенсивности полос с параметрами конденсатора.

2469. Büchel Dorothea, Mihalcea Christophe, Atoda Nobufumi, Tominaga Junji. / Raman spectroscopic investigation of reactively sputtered silver oxide layers—a readymade silver nanocluster precursor for optical Plasmon generation. // Proc. SPIE. 2001. 4469. 85–92.

Исследование с помощью спектроскопии КР слоев оксида Ag, полученных реактивным распылением. Готовый предшественник нано-кластера Ag для генерации оптического плазмона.

С помощью реактивного ВЧ магнетронного распыления Ag в атмосфере кислорода получены слои оксидов Ag. В зависимости от содержания O_2 получали Ag_2O и AgO . Установлена возможность разложения AgO_x на оптически активные центры Ag и кислород. УПКР следов углерода в слоях оксидов Ag. УПКР-активность активированных слоев продемонстрирована на примере ряда органических соединений при низких концентрациях.

2470. Büchel D., Mihalcea C., Fukaya T., Atoda N., Tominaga J., Kikukawa T., Fuji H. / Sputtered silver oxide layers for SERS. // Appl. Phys. Lett. 2001. 79, №5, 620–622.

Полученные распылением слои оксида Ag для спектроскопии УПКР.

Изучена возможность использования полученных реактивным распылением тонких пленок оксида Ag в качестве материала подложек для спектроскопии УПКР на примере раствора бензойной кислоты в 2-пропанола. Отмечены

вариации во времени сигнала УПКР. Структурные изменения слоев при высоких интенсивностях лазера приводили к флуктуациям активности спектроскопии УПКР.

2471. Constantino Carlos J. L., Lemma Tibebe, Antunes Patricia A., Arosa Ricardo. / *Single-molecule detection using SERRS and Langmuir-Blodgett monolayers.* // *Anal. Chem.* 2001. 73, № 15. P. 3674–3678.

Детектирование отдельных молекул с использованием УПКР и монослоев Лэнгмюра-Блоджетт.

Описано применение УПКР для детектирования отдельных молекул с применением монослоев Лэнгмюра-Блоджетта на ПЛ с изолированными участками Ag. Монослой жирной кислоты, содержащей гость-краситель, переводится в ПЛ для снятия сигнала красителя. Показана возможность применения спектроскопии отдельных молекул при использовании смешанных монослоев. Для ПВ с участками Ag, покрытой монослоем, получены изображения с пространственным разрешением 3 мкм. Для регистрации сигналов УПКР и ФЛ в одном и том же спектре использовано лазерное излучение при 514,5 нм.

2472. De Groot P. J., Postma G. J., Melssen W. J., Buydens L. M. C., Deckert V., Zenobi R. / *Application of principal component analysis to detect outliers and spectral deviation in near-field SERS.* // *Anal. chim. acta.* 2001. 446, № 1–2, P. 71–83.

Применение метода анализа по главным компонентам при детектировании спектров УПКР.

Описано применение хемометрического анализа по главным компонентам для быстрой обработки спектральной информации, получаемой с помощью спектроскопии УПКР.

2473. Eggeling C., Schaffer J., Seidel C. A. M., Korte J., Brehm G., Schneider S., Schrof W. / *Homogeneity, transport, and signal properties of single Ag particles studied by single-molecule SERRS.* // *J. Phys. Chem. A.* 2001. 105, № 15. P. 3673–3679.

Гомогенность, перенос и сигнальные свойства отдельных частиц Ag, изученные с помощью УПКР на одиночных молекулах.

В области 1000–3000 см⁻¹ получены спектры УПКР раствора Ag, содержащего родамин 6 Ж. Излучение его одиночных молекул, адсорбированных на одиночных наночастицах Ag, в различные моменты времени детектировалось с помощью автокорреляционного анализа. Наблюдены также сигналы флуоресценции. Выполнен анализ гетерогенности ансамбля в растворе.

2474. El Arbil Bazzou, Bazzou Mohammed, Aubard Jean, Lomas John S., Félidj Nordin, Lévi Georges. / *SERS study of polyalkylthiophenes ion gold electrodes and in silver colloids.* // *Synth. Metals.* 2001. 123, № 2. P. 299–309.

Изучение методом УПКР полиалкилтиофенолов на электродах из золота и коллоидах из Ag.

Описан метод электросинтеза пленок полиалкилтиофенолов (I) на электродах из золота. Свойства I изучены методом спектроскопии УПКР. Спектры УПКР I на электродах из Au были подобны наблюдаемым на коллоидах из Ag при очень низких концентрациях I. Получена новая информация о колебательных свойствах I и структурах их состояний.

2475. Emory Steven R., Ambrose W. Patrick, Goodwin Peter M., Keller Richard A. / *Observing single molecule chemical reactions on metal nanoparticles.* *Proc. SPIE.* 2001. 4258. P. 63–72.

Наблюдение мономолекулярных химических реакций на металлических наночастицах.

The authors report the study of the photodecomposition of single Rhodamine 6 G (R6G) dye molecules adsorbed on silver nanoparticles. The nanoparticles were immobilized and spatially isolated on polylysine-derivatized glass coverslips, and confocal laser microspectroscopy was used to obtain SERS spectra from individual R6G molecules. The photodecomposition of these molecules was observed with 150-ms temporal resolution. The photoproduct was identified as graphitic carbon based on the appearance of broad SERS vibrational bands at 1592 cm⁻¹ and 1340 cm⁻¹ observed in both bulk and averaged single-molecule photoproduct spectra. In contrast, when observed at the single-molecule level, the photoproduct yielded sharp SERS spectra. The inhomogeneous broadening of the bulk SERS spectra is due to a variety of photoproducts in different surface orientations and is a characteristic of ensemble-averaged measurements of the disordered systems.

2476. Feofanov A.V., Alaverdian Yu.S., Gromov S.P., Fedorova O.A., Alfimov M.V. / *SERS spectroscopy study of merocyanine from of spironaphthoxazine derivatives.* // Докл. 25 European Congress on Molecular Spectroscopy Molecular Spectroscopy and Molecular Structure 2000, Coimbra, 27, Aug.–1 Sept., 2000. Pt. A. *J. Mol. Struct.* 2001. 563–564, P. 193–197.

Изучение мероцианиновой формы производных спиронафтоксазина методом спектроскопии УПКР.

- В области 400–1800 см⁻¹ измерены спектры УПКР спиртовых растворов мероцианиновой (открытой) формы спироафтоксазина (I) и его морфолиновых (II) и аза-15-краун-5-эфирных (II) производных. Сделано отнесение характеристических полос изомерных форм I–III.
2477. Francioso O., Sanchez-Cortéz S., Tugnoli V., Marzadori C., Ciayatta C. / **Spectroscopic study (DRIFT, SERS and ¹H NMR) of peat, leonardite and lignite humic substances.** // Докл. 25 European Congress on Molecular Spectroscopy, «Molecular Spectroscopy and Molecular Structure 2000», Coimbra, 27 Aug. – 1 Sept., 2000. Pt B. J. Mol. Struct. 2001. P. 565–566, P. 481–485.
Спектроскопическое исследование (ИК-спектроскопия диффузного отражения, УПКР и ¹H-ЯМР) гуминовых субстанций торфа, леонардита и лигнита.
2478. Futamata M., Bruckbauer A. / **ATR-SNOM-Raman spectroscopy.** // Chem. Phys. Lett. 2001. 341. № 5–6. P. 425–430.
НПВО-спектроскопия КР в комбинации со сканирующей ближнепольной оптической микроскопией. Для одновременного топографического и ближнепольного отображения островных пленок Ag использована система, объединяющая НПВО-спектроскопию КР со сканирующей ближнепольной оптической микроскопией. В оптимальных условиях (при толщине пленки 5 нм и угле падения 50°) усиление поверхностью интенсивности спектра КР фталоцианина меди составило 300 раз.
2479. Gaponenco S. V., Gaiduk A. A., Kulacovich O. S., Maskevich S. A., Strekal N. D., Prokhorov O. A., Shelekina V. M. / **Усиление КР с использованием кристаллографической поверхности коллоидного кристалла. Raman scattering enhancement using crystallographic surface of a colloidal crystal.** // Письма в ЖЭТФ. 2001. 74. № 5–6. P. 343–435.
Получены активные в плане УПКР периодические металл-диэлектрические 2-мерные наноструктуры с рельефом 200–300 нм путем осаждения металла на кристаллографическую поверхность коллоидного кристалла. Впервые на примере коллоидного кристалла на основе SiO₂, покрытого пленкой Au толщиной 20 нм наблюдали значительное усиление сигнала КР для молекулы митоксанта. Отмечены преимущества использования таких подложек для УПКР по сравнению с другими подложками.
2480. Graham Duncan, Mallinder Benjamin J., Whitcombe David, Smith W. Ewen. / **SERRS-a first example of its use in multiplex genotyping.** // Chem Phys Chem. 2001. 2, № 12, P. 746–748.
SERRS: первый пример использования в мультиплексном генотипировании. Продемонстрирована возможность использования SERRS-меток при анализе ДНК на поверхности коллоидных частиц Ag. Анализировали участки ДНК, содержащие ген цистического фиброза-нормальный, гомозиготно мутантный и гетерозиготный; при усилении использовались начальные праймеры, содержащие на 5'-конце HEX (остатки пропаргиламина) для нормального гена и Rhod (остатки родамида) для мутантного и стоп-праймер, содержащий остаток биотина (неактивен в SERRE). И зависимости от наличия нормального и мутантного генов возникали наборы HEX/HEX, HEX/Rhod и Rhod/rhod, спектры SERRS которых легко различаются.
2481. Grebel H., Iqbal Z., Lan A. / **Detection of C₆₀ using SERS from metal-coated periodic structures.** // Appl. Phys. 2001. 79. № 19. P. 3194–3196.
Регистрация C₆₀ с использованием УПКР. Измерены спектры УПКР фуллерена C₆₀, осажденного на упорядоченных структурах на основе сфер из SiO₂, покрытых Ag и Au, т.е. в условиях резонанса поверхностных плазмонов. Возбуждение осуществлялось с помощью линии 514,5 нм Ar⁺-лазера, а диаметр сфер составлял ~ 200 нм.
2482. Gunnarsson L., Bjerneld E.J., Xu H., Petronis S., Kasemo B., Käll M. / **Interparticle coupling effects in nanofabricated substrates for SERS.** // Appl. Phys. Lett. 2001. 78. № 6. S. 802–804.
Влияние взаимодействия частиц и наноразмерных подложек на УПКР.
2483. Guo Lijun. // **Guangpuxue ya guangpu fenxi=Spectrosc. and Spectral Anal.** 2001. 21, № 1, P. 16–18.
Перенос заряда между наночастицами Ag и родамином 6Ж. Изучен эффект переноса заряда между наночастицами Ag⁰ в его золе и молекулами растворенного родамина 6 Ж при использовании методов СФМ, спектроскопии УПКР и спектрофлуориметрии.
2484. Guo L., Huang Q., Li X., Yang S. / **Iron nanoparticles: synthesis and applications in SERS and electrocatalysis.** // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. 3, № 9, P. 1661–1665.
Наночастицы железа. Синтез и применения в качестве субстрата в УПКР и электрокатализе.

Описано использование обратных мицелл в качестве нанореакторов для синтеза сферических наночастиц Fe восстановлением Fe^{2+} . Частицы стабилизируются молекулами триоктилфосфиноксида без агрегации в ходе синтеза. Показана возможность практич. применения полученных частиц Fe. При регистрации спектров КР пиридина, адсорбированного на наночастицах Fe, нанесенных на гладкий Ag-Э, отмечен коэф. усиления в 100–1000 раз. Отмечена высокая электрокаталитическая активность частиц при селективном восстановлении H_2O_2 в присутствии O_2 .

2485. Hu Bing, Xh Wei-ging, Wang Kui-xiang, Xie Yu-tao, Zhao Bing. / *Jilin daxue ziran kexue xuebao = Acta sci. natur. Univ. Jilinesis*. 2001. № 2. P. 57–61.

Обсуждение электромагнитной теории УПКР согласно диэлектрической функции.

Проведено теоретическое обсуждение диэлектрической функции Ag и ее связи с поверхностными плазмонными резонансами (ППР). Рассмотрена электромагнитная теория УПКР, основанная на ППР.

2486. Hu Jin., Feng Qing, Sheng Rongsheng, Xu Zhisan, Zeng Yune. // *F.huaxue=Anal. Chem.* 2001. 29. № 5. P. 507–510.

Изучение ориентации билирубина и биливердина методом спектроскопии УПКР.

Получены спектры УПКР билирубина (I) и биливердина (II). На основании анализа полос спектров трактуется ориентация I и II на ПВ коллоидных частиц Ag (КЧС). Установлено, что I адсорбируется на КЧС с помощью двух плоских пиррометеноновых групп, интеркалированных в объем КЧС, тогда как II может плоско располагаться на ПВ КЧС в syn-syn-syn-конформации.

2487. Hutter E., Fendler J. H., Roy D. / *Surface plasmon resonance studies of gold and silver nanoparticles linked to gold and silver substrates by 2-aminoethanethiol and 1,6-hexanedithiol.* // *J. Phys. Chem. B*. 2001. 105, № 45, P. 11159–11168.

Изучение методом поверхностного плазмонного резонанса ансамблей наночастиц золота и Ag с помощью самоорганизованных монослоев 2-аминоэтантиола и 1,6-гександитиола.

2488. Ishioka Toshio, Uchida Tatsuya, Teramae Norio. / *Analysis of the redox reaction of 9, 10-phenanthrenequinone on a gold electrode surface by cyclic voltammetry and time-resolved Fourier transform SERS spectroscopy.* // *Anal. chim. acta*. 2001. 449, № 1–2, P. 253–260.

Исследование окислительно-восстановительной реакции 9, 10-фенантренина на поверхности золотого электрода с использованием циклической спектроскопии и спектроскопии УПКР с преобразованием Фурье.

Изучена адсорбционная способность 9, 10-фенантренина (ФХ) на графитовом и золотом электродах. Показано, что в случае применения последнего адсорбция происходит быстрее. Для изучения использовали циклическую вольтамперметрию. При этом на золотом электроде потенциалы катодных и анодных пиков совпадают. Исследования проводили на фоне 0,1 М KCl. Поверхность золотого электрода подвергали механическому полированию, отжигу в пламени водорода и промывке в воде. Одновременно проводили исследования поверхности с адсорбированным ФХ с использованием спектроскопии УПКР с преобразованием Фурье. В результате была изучена структура ФХ, определены электрохимические константы и динамика адсорбции и десорбции вещества.

2489. Jung Y., Tashiro H., Ikeda T., Ozaki Y. / *SERS of azobenzene-containing long-chain fatty acids absorbed on metal colloids.* // *Appl. Spectrosc.* 2001. 55, № 4, P. 394–398.

Применение спектроскопии УПКР для исследования азобензол - содержащих длинноцепочечных жирных кислот, адсорбированных на металлических коллоидах.

2490. Kam A. P., Aroca R., Duff Lames. / *Perylene tetracarboxylic-phthalocyanine mixed thin solid films. SERS imaging studies.* // *Chem. Mater.* 2001. 13, № 12, P. 4463–4468.

Смешанные тонкие твердые пленки производных тетракарбоксии-перилена с фталоцианином. Визуализация с помощью УПКР.

Описана методика изготовления тонких пленок на основе смеси фталоцианина с бис(Н-пропилимидо)периленом или тиабис(Н-пропиламидо)периленом. В области 300–1000 нм и 200–1800 cm^{-1} получены их спектры поглощения и флуоресценции и спектры УПКР, резонансного КР. Определены частоты характеристических колебаний. Исследована зависимость спектров от толщины пленок 10 ÷ 200 нм. Получены микрофотографии поверхности на длинах волн линий КР при возбуждении 514,5; 633 и 780 нм.

2491. Katayama Kenji, Shibamoto Kohei, Sawada Tsuguo. / *Direct observation of ultrafast charge transfer in relation to the SERS activation detected by transient reflecting grating spectroscopy.* // *Chem. Phys. Lett.* 2001. 345. № 3–4. P. 265–271.

Прямое наблюдение сверхбыстрого переноса заряда в связи с активацией УПКР с регистрацией с помощью спектроскопии нестационарных отражательных решеток.

С использованием метода спектроскопии нестационарных отражательных решеток изучен сверхбыстрый перенос заряда (ПЗ), связанный с активацией УПКР на примере пиридина, адсорбированного на двух типах осажденных в вакууме пленок золота, использующихся в качестве подложки. Для одного из них УПКР наблюдалось, а для другого нет. ПЗ за время 200 фс зарегистрирован только для системы 1-го типа. Предполагается, что шероховатость поверхности подложки не только индуцирует электромагнитное усиление, но и генерирует центры адсорбции, с участием которых происходит ПЗ.

2492. Kim j.-H., Kim Y.-G., Lee k.-H., Kang S.-W., Koh K.-N. / Size selective molecular recognition of calix (4)arenes in Langmuir-Blodgett monolayers. // Докл. (ME and D '99), Seoul, 8–9 May, 1999 and Int. Workshop on Quantum Transport in Synthetic Metals (QTSM-1), Seoul, 10–11 May, 1999). Synth. Metals. 2001. 117. № 1–3, P. 145–148. **Размерно-селективное молекулярное распознавание в пленках Ленгмюра-Блоджетт каликсацена.**

Изучено влияние pH субфазы на св-ва монослоев (Мс) п-третбутилкаликс(4)арена (I). Найдено, что при увеличении pH субфазы с 2 до 10 изотермы сжатия смещаются в сторону больших площадей, причем при pH 10 предельная площадь Мс соответствует молек. площади 1, полученной из модели. Для однослойной ПЛ Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) I методом циклич. вольтамперометрии изучено взаимодействие с метилвиологеном (МВ), присутствующим в 0,01 М р-ре. Найдено, что между первым и вторым пиками окисления нейтрального МВ отсутствует пик окисления, характерный для димеров МВ. Этот результат, свидетельствующий о включении молекул МВ в полости I в ПЛБ, подтвержден методом спектроскопии УПКР.

2493. Kimura Asa. / Соотношение между окраской и оптическими свойствами частицы. // Shikizai kyokaishi=J. Jap. Soc. Colour Mater. 2001. 74. № 6, P. 294–297.

2494. Kneipp Katrin, Prelman L., Kneipp Harald, Backman V., Jorio A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. / Coupling and scattering power exchange between photon modes observed in SERS of single-wall carbon nanotubes on silver colloidal clusters. // Phys. Rev. B. 2001. 63. № 19. 19341(4) p.

Связь и обмен рассеивающей способностью между фоновыми модами, наблюдаемые в спектрах УПКР одностенных углеродных нанотрубок на коллоидных кластерах Ag.

Установлено, что в спектрах УПКР 1-стенных углеродных нанотрубок на коллоидных кластерах Ag с увеличением интенсивности лазерного возбуждения наблюдается обмен рассеивающей способности между двумя фоновыми модами в области G-полосы между 1500 и 1600 см⁻¹. Объяснение наблюдаемого эффекта дано на основе фоновой связи, которая имеет место для сильного КР в интенсивных оптических полях в «горячих» областях кластеров Ag.

2495. Kneipp Katrin, Kneipp Harald, Itzkan Irving, Dasari Ramachandra R., Feld Michael S. / Optical spectroscopy of molecules on metallic nanoparticles and on nanostructured metallic surfaces. // Proc. SPIE. 2001. 4258. P. 50–54. **Оптическая спектроскопия молекул на металлических наночастицах и на nano-структурированных металлических поверхностях.**

Выполнены эксперименты по спектроскопии УПКР молекул красителей с использованием для усиления различных типов металлических наноструктур Ag и золота, позволивших получить коэффициент усиления КР вплоть до 10¹².

2496. Leopold N., Cintă-Pinzu S., Cozar O., Kiefer W., Popp J. / Vibrational study of thiamine. // Stud. Univ. Babeş-Bolyai. Phys. 2001. 46, № 1. P. 79–87.

Колебательное исследование тиамин.

При различных pH измерены ИК- и КР- фурье спектры, а также спектры УПКР гидрохлорида тиамин.

2497. López-Tocón I., Centeno S P., Jtero J. C., Marcos J. I. / Selection rules for the charge transfer enhancement mechanism in SERS: dependence of the L-matrix. // Докл. (25 European Congress on Molecular Spectroscopy Molecular Spectroscopy and Molecular Structure 2000. Coimbra, 27 Aug.-1 Sept., 2000. Pt B) // J. Mol. Struct. 2001. 565–566. 369–372.

Правила отбора для механизма усиления за счет переноса заряда в спектроскопии УПКР: зависимость интенсивностей от L-матрицы.

Указано на сходство механизма усиления за счет переноса заряда в спектроскопии УПКР и в РКР. Наиболее интенсивные полосы в УПКР могут быть объяснены через использование факторов Франка-Кондона, что соответствует А-терму в теории РКР. Эти факторы численно связаны с вектором ΔQ, представляющим смещение

минимумов потенциальной энергии двух состояний, включенных в резонансное взаимодействие, для каждой нормальной координаты. ΔQ вычисляется через преобразование $\Delta Q = L^{-1} \Delta R$ и связано с интенсивностью полосы уравнением. Петиколаса.

2498. Malinsky M. D., Kelly K. L., Schatz G. C., Van Duyne R. P. / **Nanosphere lithography: Effect of substrate on the localized surface plasmon resonance spectrum of silver nanoparticles.** // *J. Phys. Chem. B.* 2001. 105, № 12, P. 2343–2350.

Наносферная литография: влияние природы подложки на спектр локализованного поверхностного плазмонного резонанса наночастиц Ag.

2499. Maruyama Yoshihiro, Ishikawa Mitsuru, Futamata Masayuki. / **SERS of single adenine molecules on silver colloidal particles.** // *Chem. Lett.* 2001, № 8, P. 834–835.

УПКР отдельных молекул аденина на коллоидных частицах Ag.

С целью разработать метод детектирования отдельных молекул нуклеотидов изучены спектры УПКР аденина, адсорбированного на коллоидных частицах Ag, и получены микрофотографии КР поверхности. «Мигающий» характер спектров КР при перемещении по поверхности образца говорит о том, что удается детектировать отдельные молекулы аденина.

2500. Maxwell D.J., Emory S.R., Nie S. / **Nanostructured thin-film materials with surface-enhanced optical properties.** // *Chem. Mater.* 2001. 13. № 3. P. 1082–1088.

Нано-структурированные тонкопленочные материалы с усиленной поверхностью оптическими свойствами.

Описана процедура получения тонких пленок из наночастиц Ag, размере которых может изменяться от 30 до 100 нм. Исследованы закономерности усиления КР на тонких пленках. Отмечено, что коэффициент усиления существенно образом зависит от размера и формы частиц, из которых сформированы пленки. Особенно заметно влияние размера наночастиц на длину волны излучения, для которой наблюдается наибольший эффект усиления. Указано, что на эффект УПКР существенно влияет присутствие ионов хлора и брома в растворах.

2501. Maxwell Dustin J., Nle Shuming. / **SERS-active nanoaggregates observed with near-infrared laser excitation.** // *Proc. SPIE.* 2001. 4258. P. 55–62.

УПКР-активные нано-агрегаты, наблюдаемые при лазерном возбуждении в ближней ИК-области.

С использованием освещения в широком поле на основе источника излучения в ближней ИК-области выделены оптически активные «горячие» частицы из неоднородного коллоида Ag. Измерения, выполненные с помощью атомно-силовой микроскопии, коррелирующие с измерениями методом УПКР, показали, что большинство из этих частиц являются небольшими наноагрегатами. Отмечено, что это свидетельствует о сильной зависимости между размером частиц и усилением КР.

2502. Mo Yibo, Cai Wen-Bin, Dong Jian, Carey Paul R., Scherson Daniel A. / **In situ SERS of ruthenium dioxide films in acid electrolytes.** // *Electrochem. And Solid-State Lett.* 2001. 4. № 9. E 37–E 38.

In situ УПКР пленок диоксида рутения в кислых электролитах.

Исследованы тонкие пленки $[(7-8) \cdot 10^{-8} \text{мол. Ru} \backslash \text{см}^2] \text{RuO}_2$, электроосажденные на шероховатый Au-электрод в $0,5 \text{M H}_2\text{SO}_4$. Для полностью окисленного состояния (0,80 В относительно насыщ. к.э.) наблюдались пики спектров КР при 454 и 710 см^{-1} , а для полностью восстановленной пленки (0,10 В) при 614 и 750 см^{-1} . Окисленное состояние пленки рассматривается как гидратированная форма Ru-оксида с формальной степенью окисления +4. Восстановленное состояние приписано высоко-разупорядоченному оксиду с инкорпорированными $\text{Ru}(3^+)$ -частицами.

2503. Mrozek Melissa F., Xie Yong, Weaver Michael J. / **SERS of uniform platinum-group overlayers: preparation by redox replacement of underpotential-deposited metals on gold.** // *Anal. chem.* 2001. 73, № 24, P. 5953–5960.

УПКР на однородных надслоях металлов группы платины: приготовление путем окислительно-восстановительного замещения осажденных ниже потенциала металлов на золоте.

Описано приготовление пленок из металлов группы Pt на золотых Э с шероховатой поверхностью (ПВ) посредством самопроизводного окисл. восп. замещения осажденного ниже ПТ монослоя Cu и Pb катионом платинного металла из раствора при использовании газов CO и C_2H_2 . Значительное смещение ($\geq 30-40 \text{ см}^{-1}$) частот связи C-O в голубую область в случае связывания CO с золотом относительно участков переходных металлов позволяет контролировать наличие или отсутствие дефектов в пленках. Этилен обеспечивает более чувствительное детектирование участков с «булавочным отверстиями» из-за сильного связывания его с золотыми и платиновыми

- электродами (Э) с частотами, относящимися к разными характерными частотами внутримолек. связей. Несмотря на ряд ограничений, предложенный метод обеспечивает получение Э со свободными от «булавочных отверстий» пленками, проявляющих превосходные характеристики для электрохимии и спектроскопии УПКР.
2504. Nie Y., Liu D., Yuan X., Huang D. // *J. Huazhong Univ. Sci. and Technol.* 2001. 29. 8. P. 21–22.
Явление поверхностного плазмонного резонанса для биохимического анализа.
2505. Olson L., Lo Y., Beebe T. (Jr), Harris J. / *Characterization of silane-modified immobilized gold colloids as a substrate for SERS.* // *Anal. Chem.* 2001. 73, № 17, P. 4268–4276.
Исследование характеристик коллоидных частиц золота, иммобилизованных модифицированным силаном, предназначенных для использования в качестве подложки в спектроскопии УПКР.
Исследованы возможности применения коллоидных частиц Au, размещаемых на стеклянной пластине, в качестве стабильной подложки для размещений пробы в спектроскопии УПКР. Частицы предварительно обрабатывают алкил-силанами. С использованием различных оптических методов исследованы характеристики предложенной системы.
2506. Otto A. / *Theory of first layer and single molecule SERS.* // *Phys. status solidi. A.* 2001. 188. № 4. P. 1455–1470.
Теория первого слоя и УПКР одиночной молекулы.
Критика модели 1-го слоя с позиций динамического переноса заряда (ДПЗ) как определяющий эффект УПКР молекул. В то же время ряд экспериментов может быть описан только с привлечением в рассмотрение ДПЗ. Рассмотрена применимость модели двойного рассеяния для таких систем, в частности, для описания УПКР одиночных молекул.
2507. Rechtsteiner Gregory A., Felix Christian, Ott Adina K., Hampe Oliver, Van Duyne Richard P., Jarrold Martin F., Raghavachari Kristian J. / *Raman and fluorescence spectra of size-selected, matrix-isolated C 14 and C 18 neutral carbon clusters.* // *Phys. Chem. A=A.* 2001. 105, № 13, P. 3029–3033.
Спектры КР и флуоресценции изолированных в матрицах, отобранных по размеру нейтральных углеродных кластеров C₁₄ и C₁₈.
В области 150–2250 см⁻¹ и 520–640 нм получены при различных длинах волн возбуждающего света, спектры УПКР поверхностных плазмонов и поляритонов отобранных по размерам изолированных в матрицах кластеров C₁₄ и спектры флуоресценции с разрешением колебательной структуры C₁₄ и C₁₈. Спектры интерпретированы на основании расчетов по методам ППДП/С, взаимодействия конфигураций и с трехпараметрическим обменно-корреляционным функционалом Беке-Ли-Янга-Пара.
2508. Premasiri W. Ranjith, Clarke Richard H., Womble M. Edward. / *Surface enhanced Raman detection of CW agents in water using gold sol-gel substrates.* // Докл. SPIE Conference on “Vibrational Spectroscopy-based Sensor Systems”, Newton, 1–2 Nov., 2001. Proc. SPIE. 2001. 4577, P. 205–212,
Спектроскопия УПКР для определения состава водных растворов на золотых субстратах типа «раствор-гель».
Рассмотрены особенности применения поверхностной спектроскопии КР при определении состава водных растворов на золотых субстратах типа «раствор-гель». Предусмотрена возможность идентификации загрязнений и примесей различного типа (как химических, так и микробных). Разработана методика анализа рассеянного излучения при определении следовых количеств. примесей. Описан метод спектроскопии УПКР. Рассмотрена структура системы с оптической накачкой. Разработан метод калибровки датчиков на основе структуры типа «раствор-гель».
2509. Sánchez-Corte's S., Domingo C., Garia-ramos J. V., Aznárez J. A. / *Surface-enhanced vibrational study (SEIR and SERS) of dithiocarbamate pesticides on gold films.* // *Langmuir.* 2001. 17, № 4, P. 1157–1162.
УПИК спектроскопия (SEIR и SERS) дитиокарбаматных пестицидов на пленках золота.
Инфракрасная спектроскопия усиленного ПВ отражения (SEIR) и спектроскопия УПКР использованы для исследования адсорбции фунгицидов тирама (C₆H₁₂N₂S₄) и цирама (C₆H₁₂N₂S₄Zn)-производных диметилдитиокарбамата на Au-пленках. Проанализированы и сопоставлены специфика и чувствительность методов относительно обнаружения и изучения и поверхностной стабильности упомянутых выше пестицидов. Найдено, что оба они разрушаются (в разной степени) при адсорбции на пленках золота: при этом тирам менее устойчив, чем цирам.
2510. Shen He-Bai, Xia Jing-Fen, Yang Hai-Fen, Yang Hai-Feng, Kuai Li-Heng. // *Huaxue xuebao=Acta chim. sin.* 2001. 59, № 5, P. 742–745.
Изучение in situ методом УПКР гидролиза ионами Ce⁴⁺ 5'-АМФ, 3'-АМФ и цикло-АМФ.
Методом спектроскопии УПКР изучен гидролиз в присутствии ионов Ce⁴⁺ 5' и 3'-аденозинмонофосфатов и циклоаденозинмонофосфата на шероховатой Ag-поверхности. Найдено, что в случае цикло-АМФ разрывается только одна эфирная фосфатная связь и образуется смесь 5'- и 3'-АМФ.

2511. Shen He-bai, Xia Jing-fen, Zhang Feng, Yang Hai-feng, Zhang Zong-rang. // *Guangpuxue yu guangpu fenxi=Spectrosc. and Spectral Anal.* 2001. 21, № 6, P. 798–800.
Спектры УПКР АТФ и ДНК в растворе коллоидного Ag.
 Получены спектры УПКР аденозинмонофосфата и ДНК, адсорбированных на коллоидном Ag, и сопоставлены с обычными спектрами КР. Обсуждены изменения в спектрах при адсорбции и их природа. Усиление отдельных полос в спектрах при адсорбции связано с характером координации молекул на поверхности Ag.
2512. Si Minzhen, Zhang Pengxiang. // *Guangpuxue yu guangpu fenxi = Spectrosc. and Spectral Anal.* 2001. 21. № 4. P. 501–502.
Сравнение УПКР катионных и анионных молекул, адсорбированных на положительно заряженные коллоидные наночастицы Ag.
 Показано, что эффект УПКР наблюдается только при адсорбции катионных молекул на отрицательно заряженные коллоидные наночастицы Ag (КНЧС) или при адсорбции анионных молекул на положительно заряженные КНЧС. УПКР не наблюдается при адсорбции анионных молекул на отрицательно заряженные КНЧС или катионных молекул на положительно заряженные КНЧС.
2513. Sinther M., Pucci A., Otto A., Priebe A., Diez S., Fahsold G. / *Enhanced infrared absorption of SERS-active lines of ethylene on Cu. Phys. Status solidi. A.* 2001. 188. № 4. P. 1471–1476.
Усиленное ИК-поглощение активных в УПКР линий этилена на Cu.
 Изучены спектры КР-поглощения этилена, адсорбированного на сверхтонких пленках Cu, нанесенных на KBr (001), в области 400–2600 см⁻¹ при 100 К. Показано, что некоторые колебательные моды адсорбента на шероховатых металлических пленках обнаруживают значительное усиление интенсивности. Эти же моды оказываются чувствительными в явлении УПКР этилена. Отмечена общая природа указанных явлений.
2514. Smith W. Ewen, Polwart Ewan, McLaughlin Clare, Mallinder Benjamin J., Smith Susan J., Graham Duncan. / *Detection of DNA and P-450 silver colloidal nanoparticles by SERRS. // Proc. SPIE.* 2001. 4258. P. 73–79.
Регистрация ДНК и P-450 s на коллоидных наночастицах Ag с помощью УПКР.
 Показано, что методом УПКР может быть успешно применен для очень чувствительной и селективной регистрации при анализе ДНК и P-450 s. Рассмотрен ряд факторов, ограничивающих широкое применение этого метода. Предложен подход к уменьшению проблем, связанных с разновидностью коллоидов Ag, использующихся для усиления, и химич. методологией.
2515. Ukarina Rhynchophylla ? Wang Yuan, Wang Song-Ying, Zhao Yi-Xue, Zi Feng-?, Wang Ying-Feng, Wang Hong-Jie, Zhang Jing-Bing. // ? *huaxun xuebao=Chem. J. Chin. Univ.* 2001. 22, №?, P. 46–48.
Изучение методами тонкослойной хроматографии и фурье-спектроскопии УПКР пар изомеризации в щелочных производных.
2516. Vasilyuk G., Maskevich S., Podtinchenco S. / *Correlation between structural, optical and Raman enhancing properties of silver films. // J. Mol. Struct.* 2001. P. 565–566. P. 389–394.
Корреляция между структурными, оптическими и усиливающими КР свойствами пленок Ag.
 Измерены спектры УПКР пирена, адсорбированного на пленках Ag (ПС), до и после отжига пленок при температурах 125 °C, 225 °C и 350 °C. В спектрах наиболее интенсивны линии симметричных плоских колебаний при 1241, 1384, 1505, 1591 и 1621 см⁻¹. Используя методы математической статистики и уравнения нелинейной регрессии, установлены корреляции между степенью усиления линий КР пирена на поверхности ПС и структурными характеристиками поверхности ПС.
2517. Volkan M., Stokes D., Vo-Dinh T. / *A new medium for SERS analysis. // 1st Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry, Odessa, 11–15 Sept., 2001. Programme and Book of Abstracts. Odessa.* 2001. 81 p.
Новый вариант спектроскопии УПКР.
 Предложена новая подложка для УПКР. Она выполнена на основе слайда для микроскопии, покрытого слоем поливинилового спирта, содержащего тонкие частицы Ag. Отмечены преимущества предложенной подложки.
2518. Yang Jyisy., Chen Sheng-Hsi. / *Development of electrode-less plating method for silver film preparations for surface-enhanced infrared absorption measurement. // Appl. Spectrosc.* 2001. 55, № 4. P. 399–406.
Развитие безэлектродного метода нанесения покрытий с целью приготовления Ag-пленок для измерений усиленного поверхностью инфракрасного поглощения.

2519. Yu K. H., Rhee J. M., Ko S., Yu S.-C. / SERS study of 4-biphenylcarboxylic acid and a liquid crystalline oligomer on different metal surfaces. // *Langmuir*. 2001. 17, № 26, P. 8184–8187.
Изучение методом УПКР 4-бифенилкарбоновой кислоты и модельного жидкокристаллического олигомера, адсорбированных на поверхностях разных металлов (Ag и Cu).
2520. Zhang Z., Imae T., Sato H., Watanabe A., Ozaki Y. / SERS and surface-enhanced infrared absorption spectroscopic studies of a metalloporphyrin monolayer film formed on pyridine self-assembled monolayer-modified gold. // *The ACS Journal of Surfaces and Colloids. Langmuir*. 2001. 17. № 15. P. 4564–4568.
Изучение методами спектроскопии УПКР и инфракрасной спектроскопии усиленного поверхностью отражения монослойной пленки металлопорфирина, сформированной на золоте, модифицированном самоорганизованным монослоем производного пиридина.
Самосборка монослоя 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-октаэтилпорфинато-Zn на ПВ золота, предварительно модифицированной самоорганизованным монослоем (САМ) 4-пиридинтиола, исследована методами УПКР и ИК-спектроскопии усиленного ПВ отражения (SEIRA), а также спектроскопии в УФ\видимой областях. УПКР-спектр порфиринового монослоя на пиридин-модифицированной Пв золота содержит полосы только от групп САМ пиридинтиола. Сдвиг частот и изменение относительной интенсивности полос пиридиновой группы в УПКР-спектрах косвенно свидетельствуют о связывании металлопорфирина с пиридиновой группой тиола. Этот вывод подтвержден SEIRA-спектрами. Кроме того, спектры в УФ/видимой области также позволяют предположить формирование порфирин-пиридинового САМ и слабые порфирин-пиридиновые взаимодействия в САМ.
2521. Василюк Г.Т., Маскевич С.А., Подтынченко С.Г., Степура В.И., Лукьянов Б.С., Алексеенко Ю.С. / Структурные термо- и фотопревращения оксаиндановых спиропиранов, адсорбированных на пленках Ag. // *Ж. прикл. спектроскопии*. 2002. 69. № 3. С. 301–306.
Методами спектроскопии УПКР света изучены структура, а также термо-и фотопревращения диметилфталан-спиробензопирана (ФСБП), адсорбированного на поверхности пленок Ag. Показано, что при адсорбции ФСБП из этанольных растворов на поверхности пленок Ag образуются преимущественно открытые формы, которые не проявляют фотохромовых свойств. Установлено, что при охлаждении образца до 77 К происходит термообратимая реконструкция абсорбционного слоя с образованием агрегатов молекул ФСБП. Под действием света видимого диапазона эти обратимые структурные изменения в замороженных образцах усиливаются.
2522. Герман А.Е., Стрекаль Н.Д., Маскевич С.А., Гачко Г.А. / Спектры УПКР молекулярного комплекса доксорубин-ДНК. // *прикл. спектроскопии*. 2002. 69. №1. 28–31.
Исследованы спектры УПКР комплекса доксорубин-ДНК, адсорбированного на поверхности модифицированных хлоридом натрия отоженных тонких пленок Ag. Обнаружено, что доксорубин взаимодействует с ДНК посредством углеродных групп с вовлечением во взаимодействие из π -электронной системы. Подогрев субстрата в процессе адсорбции от 20 до 37 °C приводит к резкому возрастанию числа хемосорбированных молекул вследствие термически активируемого образования специфических адсорбционных сайтов. Установлено, что при адсорбции комплекса доксорубин-ДНК на поверхности субстрата молекулы хромофора ориентируются преимущественно параллельно поверхности металла.
2523. Егорова Е.М., Ревина А.А. / Оптические свойства и размеры наночастиц Ag в мицеллярных растворах. // *Колл. ж.* 2002. 64. № 3. Р. 334–345.
Определены размеры наночастиц Ag, полученных восстановлением ионов Ag в обратных мицеллах сольватир электроном (радиационно-химический синтез). Измерения размеров проводились методом динамического светорассеяния. Полученные гистограммы распределения мицелл по размерам сопоставлены со спектрами оптического поглощения соответствующих растворов наночастиц. Показано, что использованные методы синтеза позволяют получать частицы металла размером порядка нескольких нанометров, а изменения оптической плотности в максимуме полосы поглощения наночастиц коррелируют с изменением их содержания в растворе. Полученные результаты сопоставлены с имеющимися в литературе данными для наночастиц Ag, полученных методами радиационно-химического синтеза в водном растворе в присутствии стабилизатора и химического синтеза в обратных мицеллах с использованием традиционных восстановителей.
2524. Мочалов К.Е., Ермишов М.А., Гороховский С.А., Жузе А.А., Устинова О. А., Суханова А.В., Набиев И.Р., Олейников В.А. / Спектроскопия УПКР комплексов топотекана с ДНК: связывание с ДНК индуцирует димеризацию топотекана. // *Оптика и спектр*. 2002. 93. № 3. Р. 453–461.

Методом спектроскопии УПКР света проведено изучение взаимодействия топотекана (ТРТ), противоопухолевого ингибитора ДНК топоизомеразы I человека, с ДНК из тимуса теленка. Обнаружена зависимость вида спектра УПКР ТРТ в растворе от концентрации ТРТ, связанная с формированием димеров, и идентифицированы спектральные маркеры димеризации. Показано, что связывание с ДНК индуцирует формирование димеров ТРТ. Обсуждена роль формирования комплексов ДНК-ТРТ-ТРТ-ДНК с точки зрения одного из возможных механизмов ингибирования действия ДНК топоизомеразы I человека.

2525. Труды 18 межд. конф. по спектроскопии КР 25–30 августа 2002 Будапешт, Венгрия.

2526. Alaverdian I. S., Feofanov A. V., Gromov S. P., Vedernikov A., Botsmanova A., Alfimov M. V. / Study of structure and mechanism of charge transfer between bis-crown ether stilbene and bisammonium derivatives of dipyrindyl-ethylene. SERS spectroscopy approach. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 279–280.

Исследование структуры и механизма переноса заряда между бис-краун-эфирным производным стильбена и бисаммониевыми производными дипиридилэтилена. Подход на основе спектроскопии УПКР.

Для бис-краунпроизводного транс-стильбена ($C_{34}H_{44}O_{12}$, I; связь C_3-C_4 в каждом бензольном кольце принадлежит 18-членному гексаоксациклу), бисаммониевых производных дипиридилэтиленов и их комплексов изучены спектры УПКР. Из исследованных солей наиболее прочные комплексы образует $(H_3N^+-(CH_2)_3-n-N^+C_5H_4-CH=)_2(UO_4^-)_4$ (II). При недостатке II образуется сэндвичев комплекс II-2I. Колебательные частоты при образовании комплексов практически не изменяются.

2527. Alexander B. D., Dines T. J. / The chemical mechanism in the SERS spectrum of pyrazine. 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 281–282.

Химический механизм в спектрах УПКР пиразина.

С целью выявления вклада химического механизма в УПКР проведены неэмпирические квантово-химические расчёты комплексов молекулы пиразина (Pz) с ромбовидным кластером Ag и спектров резонансного КР на состояниях $Ag_4^+Pz^-$. Приведен экспериментальный спектр КР и УП КР Pz на Ag-электроде ($100-1700\text{ см}^{-1}$). Отмечено, что в УП КР на электроде по сравнению с УП КР на коллоиде Ag лучше выражены полосы, для которых снижение симметрии с D_{2h} до C_{2v} снимает запрет по симметрии. Неполное согласие расчёта с экспериментом предположительно связано с учётом лишь членов типа A при расчёте РКР.

2528. Andersson Mikei, Knuuttila Karl-Gustav. / The multivariate use of vibrational spectroscopy for chemical characterisation of chromatography media. // *Vibr. Spectrosc.* 2002. 29. № 1–2. P. 133–138.

Многопараметрическое использование колебательной спектроскопии для изучения химических свойств сред для хроматографии.

Показано, что методы колебательной спектроскопии могут успешно применяться для получения информации о химических свойствах адсорбентов, используемых в хроматографии. В комбинации с традиционными аналитическими данными могут быть созданы многопараметрические модели. Эти модели могут затем использоваться как средство определения или предсказания свойств, например, свойств лиганда. С помощью спектроскопии КР изучено содержание аминогрупп для двух типов хроматографических сред на основе агарозы.

2529. Arenas J.F., López-Tocón I., Centeno S.P., Soto J., Otero J. C. / Evidences for the contribution of resonant charge transfer process to the SERS. // *Surface Sci.* 2002. 511. № 1–3. P. 163–170.

Свидетельства вклада резонансного переноса заряда в УПКР 2,6-диметилпиридина.

Зарегистрированы спектры УПКР 2,6-диметилпиридин (I) на электродах из Ag при различных электродных потенциалах. Особенно большое усиление получено для полосы, соответствующей моде колебания $8a_1$, когда электродный потенциал становился более отрицательным. С использованием методологии, основанной на анализе ab initio оптимизированных равновесных структур электронных состояний I, получены свидетельства в пользу резонансного переноса заряда в качестве механизма наблюдаемого усиления.

2530. Arenas J.F., López-Tocón I., Centeno S.P., Soto J., Otero J. C. / How a resonant charge transfer mechanism determines the relative intensities in the SERS spectra of 4-methylpyridine. // *Vibr. Spectrosc.* 2002. 29. № 1–2. P. 147–154.

Как механизм резонансного переноса заряда определяет относительные интенсивности полос в спектрах УПКР 4-метил-пиридина.

2531. Arenas Juan F., Centeno Silvia P., López Tocón Isabel, Fernández David J., Otero Juan C. / The nature of charge transfer states of the metal-adsorbate complex in SERS. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 283–284.

Природа состояний с переносом заряда для комплексов металл-адсорбер при УПКР.

Разработанный авторами метод оценки вклада КР на состояниях с переносом заряда (ПЗ) металл⁺-адсорбер⁻ в УПКР применён к комплексу пиразин (Pz)- Ag_2^+ . Учтены состояния с ПЗ симметрии ${}^1\text{B}_1$ и ${}^1\text{A}_2$. Расчёт хорошо описывает экспериментальные интенсивности, в частности, снятие запрета по симметрии (снижение симметрии молекулы Pz с D_{2h} до C_{2v}).

2532. Ayora Cañada M. J., Ruiz Medina A., Frank J., Lendl B. / Bead injection for SERS. Automated on-line monitoring of substrate generation and application in quantitative analysis. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proc. Chichester: Wiley. 2002. P. 285–286.

Впрыскивание частиц полимера для целей спектроскопии УПКР. Автоматизированный онлайн-мониторинг генерации субстрата и его применение в количественном анализе.

Описана разработанная авторами установка для микроанализа методом УПКР. В рабочий объём автоматически вводятся частицы полимера катионообменника, AgNO_3 и гидроксиламин. Достигается полное однородное покрытие частиц слоем Ag ; затем вводится раствор анализируемого вещества (акридин (I), 9-аминоакридин (II)). Приведены спектры в области $300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. Область линейности составляет для I, II, 1 100 и 50 1000 нмоль/л соответственно, погрешность $\sim 5\%$.

2533. Bae Sung Jin, Lee Chung-ro, Choi Insung S., Hwang Cheong-Soo, Gong Myoung-seon, Kim Kwan, Joo Sang-Woo. / Adsorption of 4-biphenylisocyanide on gold and silver nanoparticles surface: SERS study. // J. Phys. Chem. B. 2002. 106, № 28, P. 7076–7078.

Адсорбция 4-бифенилизотиоцианида на поверхности наночастиц золота и Ag : изучение методом УПКР.

Методом УПКР изучено адсорбционное поведение 4-бифенилизотиоцианида (BPCN). Найдено, что АД BPCN протекает за счёт неподеленной пары электронов углерода. Присутствие полосы $\nu(\text{CH})$ в спектрах КР свидетельствует о вертикальной ориентации бифенильного кольца на ПВ Au и Ag . Анализ полос в спектрах показал, что BPCN имеет несколько более вертикальную ориентацию на ПВ Ag , нежели на ПВ золота. Частота полосы $\nu(\text{NC})$ на ПВ золота увеличивается на $\sim 10\text{ см}^{-1}$, чем на ПВ Ag . Предполагается, что такой сдвиг частоты колебаний $\nu(\text{NC})$ на ПВ золота может быть следствием большей электроотрицательности золота.

2534. Barrett L. J., Bell S. E. J., Dennis A. C., Spence S. J. / Exploiting disposable media for SERS high sensitivity Raman measurements from compact spectrometers. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 287–288.

Использование доступных сред для спектроскопии УПКР: высокочувствительные КР измерения на компактных спектрометрах.

Продемонстрирована отличная воспроизводимость интенсивности УПКР при применении высушенного коллоида Ag , стабилизированного набухающими полиакриловыми кислотами.

2535. Bizzarri Anna Rita, Cannistraro Salvatore. / SERRS signals from single myoglobin molecules. // Appl. Spectrosc. 2002. 56, № 12, P. 1531–1537.

Измерения спектров УПКР отдельных молекул миоглобина.

Измерены спектры КР миоглобина, адсорбированного на наночастицах Ag , нанесенных на стеклянную пластинку с полимерным покрытием, или на коллоидном Ag . В обоих случаях наблюдалось значительное изменение интенсивности спектров УПКР во времени. Изучен механизм этого явления. Статистическая обработка флуктуаций сигнала КР во времени позволила прийти к выводу, что достигнут предел получения спектров от отдельных молекул.

2536. Bjerneld E. J., Xu H., Käll M. / Single biomolecule SERS: promises and problems. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 269–270.

УПКР одиночной биомолекулы: перспективы и проблемы.

Для тирозина зарегистрировано УПКР одиночной молекулы (отмечены флуктуации сигнала). В спектре даже при снижении интенсивности возбуждения от мВт/мкм^2 до мкВт/мкм^2 присутствует фон, напоминающий спектр аморфного графита. Неясно, связан ли фон с разложением вещества или он обусловлен отсутствующими в обычном КР полосами и с их сильным неоднородным уширением.

2537. Blajiev Orlin, Hubin Annick. / SERS investigation on some benzohydroxamic acid derivatives adsorption on silver and copper. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 289–290.

Исследование УПКР при абсорбции ряда производных бензогидроксамовой кислоты на Ag и меди.

Для п-замещённых бензогидроксамовых кислот (п-нитро-(I), п-метокси-(II), п-хлор-(III)) измеряли спектры КР кристалла и спектры УПКР. По интенсивностям полос сделано предположение, что II и III сорбируются гидроксамовым фрагментом или пара-заместителем, а I – обоими одновременно.

2538. Bosnick K.A., Jiang J., Brus L.E. / Fluctuations and local symmetry in single-molecule rhodamine 6G Raman scattering on silver nanocrystal aggregates. // J. Phys. Chem. B. 2002. 106. № 33. P. 8096–8099.

Флуктуации сигнала и локальная симметрия в спектрах КР одиночных молекул родамина 6Ж на агрегатах нано-кристаллов Ag.

УПКР родамина 6 Ж, адсорбированного на небольших оптически разрешимых агрегатах наночастиц Ag. Флуктуации сигнала на второй временной шкале обусловлены, вероятно, движением молекулы к и от «горячих пятен», активных в спектрах УПКР. Деполяризация сигнала не зависит от флуктуаций и сильно зависит от направления падающего электрического поля. «Континуум УПКР» доминирует над сигналом и обусловлен процессами КР в металле, которые приводятся в действие хемосорбцией молекул в горячих пятнах. Поэтому источник сигнала КР сильно локализован вблизи горячего пятна. Локальная структура определяет процессы деполяризации и часто очень анизотропна. Наоборот, рэлеевское рассеяние не зависит от молекулы и горячей точки и делокализовано по всему агрегату, поэтому оно не флуктуирует и сильно поляризовано.

2539. Brolo A. G., Sanderson A. C. / SERS of oxazine 720 absorbed on a silver electrode. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 291–292.

УПКР оксазинового 720, адсорбированного на Ag-электродe.

Для выяснения роли переноса заряда (ПЗ) металл-адсорбер для красителя оксазинового 720(I) на Ag-электродe изучено влияние потенциала электрода ϕ на спектр КР. При $\phi = 0 \dots -500$ мВ относительно Ag(AgCl) интенсивности полос 1640 и 1550 см^{-1} слабо зависят от ϕ , а интенсивность полосы 1475 см^{-1} имеет максимум при -450 мВ, что можно согласовать с моделью ПЗ. При $\phi = 500 \dots -600$ мВ наблюдается обратимая десорбция I.

2540. Cao Peigen, Yao Jianlin, Ren Bin, Gu Renao, Tian Zhongqun. / SERS of thiourea absorbed at an iron electrode in NaClO_4 solution. // J. Phys. Chem. B. 2002. 106. № 39. P. 10150–10156.

Спектр УПКР тиомочевины, адсорбированной на железном электроде в растворе NaClO_4 .

Спектры КР тиомочевины (I) на электрохимически активированном железном электроде исследованы в зависимости от потенциала. Сделан вывод о координировании I с поверхностью железа через атом серы. Появление низкочастотной полосы при 283 см^{-1} , отнесенной к колебанию Fe-S, подтверждает предположение о S-координации I. Предложено, что молекулы I слегка наклонены к поверхности железа. Зависимость КР-спектра от E показывает, что I может сильнее взаимодействовать с поверхностью железа при относительно положительных E. Садсорбция аниона фонового электролита (ClO_4^-) с I также была подтверждена КР-спектра.

2541. Cao Zhuo-Liang, Sun Zhao-Qi. / Raman spectra and microstructure of Ag-MgF₂ cement films. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 489–490.

Спектры КР и микроструктура пленок металлосодержащей керамики Ag-MgF₂.

Приведены спектры КР ($400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$) полученных совместным напылением плёнок Ag-MgF₂ (0–30% Ag, размер частиц Ag 10–18 нм). При $15 \pm 5\%$ Ag наблюдается группа полос в области $1000\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$, приписываемая усилению полос MgF₂ на поверхности Ag.

2542. Caulfield H. John. Henderson Donald, Noginov M. A. / Randomness in complex media. // Proc. SPIE. 2002. 4806. P. 1–17.

Случайность в сложных средах.

Показано, что случайность не всегда является нежелательной. В ряде случаев она может приводить к самоорганизации. Рассмотрены примеры появления случайности в сложных средах, сопровождаемой рядом эффектов, в частности, генерацией когерентного излучения, УПКР и др.

2543. Constantino C.J.L., Lemma T., Antunes P.A., Aroca R. / SERRS on silver island films of single molecules dispersed in a fatty acid Langmuir-Blodgett monolayers. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug. 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 203–204.
УПКР на островковых Ag-пленках отдельных молекул, диспергированных в монослоях Ленгмюра-Блоджетт жирных кислот.
2544. Corio P., Santos P. S., Primenta M. A., Dresselhaus M. S. / Characterization of single wall carbon nanotubes filled with silver chloride. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 455–456.
Характеристика одностенных углеродных нанотрубок, заполненных хлоридом Ag.
Модификация углеродных нанотрубок Ag (вскрытие HNO_3 , заполнение раствором AgNO_3 , нагрев до восстановления Ag) приводит к появлению в спектре КР вблизи тангенциальной моды (1590 см^{-1}) спутника 1530 см^{-1} и сдвигу G' -полосы от 2607 к 2624 см^{-1} . Дальнейший нагрев образца лазером приводит к усилению КР (до 20 раз), предположительно за счёт отжига дефектов.
2545. Corni S., Tomasi. J. / A theoretical study on single molecule SERS. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 293–294.
Теоретическое исследование УПКР от одиночной молекулы.
Предложена модель для описания необычно интенсивного КР в т. н. горячих точках. Для фрактального агрегата в приближении поляризуемых диполей находят ожидаемые горячие точки. В них с учётом формы ближайших частиц металла, рассматриваемых как тела сложной формы с характерными для металла диэлектрическими свойствами, взаимодействия рассеянной волны КР помещённых в эти точки молекул с агрегатом рассчитывается на основе квантово-химического описания теории Плачека. В расчётах получен электромагнитный вклад в усиление 10^{11} – 10^{13} , что близко к экспериментально найденным значениям.
2546. De Moraes A.R., Silveria E., Mosca D.H., Mattoso N., Scheiner W. H. / SERS for magnetic semiconductor ZnSe Fe hybrid substrates. // Phys. Rev. B. 2002. 65. № 17. 172418(4) p.
УПКР магнитных полупроводниковых гибридных структур ZnSe-Fe.
2547. Domingo C., Garcia-Ramos J. V., Sanchez-Cortes S., Aznarez J. A. / SERS and SEIR joint studies on gold, silver and copper nanostructures. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 295–296.
Теоретическое исследование УПКР- и ИК-спектров на нано-структурах из золота, Ag и меди.
Для приготовленных разными способами Au, Ag и Cu (коллоиды, плёнки, электроды) на при мере 1,5-диметилцитозина оценивалась их эффективность для наблюдения спектров УПКР- и ИК-поглощения. Обнаружено, что природа металла влияет на спектры сильнее, чем способ приготовления.
2548. Fanigliulo A., Bozzini B. / An electrochemical and SERS study of benzyldimethylphenylammonium chloride at a polycrystalline gold electrode. // Electrochim. acta. 2002. 47. № 28. P. 4511–4521.
Изучение электрохимическим методом и с помощью УПКР бензилдиметилфениламмоний хлорида на поликристаллическом золотом электроде.
Изучена адсорбция бензилдиметилфениламмоний хлорида (I) на поликристаллическом Au. Обнаружено, что медиаторами адсорбции I являются специфически адсорбированные хлорид-ионы. Когда Cl^- вытесняются из компактного слоя по электростатическим причинам, I адсорбируется, взаимодействуя непосредственно с поверхностью металла через одно из ароматических колец. По данным КР-спектроскопии при -200 мВ относительно Ag/AgCl происходит переориентация молекул I.
2549. Félidji N., Aubard J., Lévi G., Krenn J.R., Salerno M., Schider G., Lamprecht B., Leitner A., Aussenegg F.R. / Controlling the optical response of regular arrays of gold particles for SERS. // Phys. Rev. 2002. 65. № 7. 075419(9) p.
Управление оптическим откликом регулярной решетки частиц золота для УПКР.
Продемонстрирована возможность управления оптическим откликом регулярных решеток наночастиц Au, сформированных с помощью электронно-лучевой литографии, путем перестройки резонанса поверхностных плазмонов, локализованных на частицах. Перестройка осуществлялась изменением формы и размера частиц, а также расстояния между ними. Отмечено, что результаты работы могут быть использованы для спектроскопии УПКР, т.к. с помощью перестройки резонанса поверхностных плазмонов по длинам волн можно оптимизировать эффект УПКР и добиться наибольшего усиления КР адсорбента.

2550. Felidji N., Truong S., Aubard J., Levi G., Krenn J. R., Leitner A., Aussenegg F. R. / Optical properties of gold colloidal monolayers and regular nanoparticle arrays: application to SERS. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 271–272.
Оптические свойства монослоев и регулярных массивов наночастиц коллоидного золота: применение для этих целей УПКР.

Исследовались полученные литографически двумерные решётки (период ~ 200 нм) из сплюснутых частиц Au на оксиде индия-олова (I) и на Au (II). Для решёток I наблюдается одна полоса плазмонного поглощения (650 нм), для II – две (660 и 530 нм). Коэффициенты усиления КР рассчитанные из геометрии, оценённые методом фотонной сканирующей туннельной микроскопии и измеренные на опыте для транс-1,2-бис(4,пиридил)этилена согласуются друг с другом и мало отличаются для решёток I и II.

2551. Feofanov A. V., Alaverdian I. S., Fedorova O. A., Chebun'kova A. V., Gromov S. P., Alfimov M. V. / SERS spectroscopy study of new azacrown-containing chromene. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 297–298.

Исследование нового азакраунсодержащего хромена методом спектроскопии УПКР.

На Ag-электроде исследованы спектры КР азакраунсодержащего производного нафтохромена $C_{10}H_6(1-CH=CH)(2-0)C(C_6H_5)(n-C_6H_4R)$, $R = \text{цикло-}(*)N(CH_2CH_2O)_4CH_2CH_2(*)$ (Ia), его аналога с $R = NMe_2$ (Ib) и аналогов вида $C_6H_5CO-n-C_6H_4R$ с теми же R (IIa, IIb). В случае IIa комплексообразование с катионами металлов резко повышает склонность к образованию стопочных агрегатов. Для Ia стабильность комплексов растёт в ряду $Eu^{3+} < Hg^{2+} < Ca^{2+}$. Связывание происходит через азакрауновый фрагмент. Открытые формы Ia не обнаружены.

2552. Futamata M. / Theoretical evaluation of the local electric field on Ag particles. 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 299–300.
Теоретическая оценка локального электрического поля на частицах Ag.

С целью описать УПКР в т. н. горячих точках в агрегатах металлических частиц конечно-дифференциальным методом во временной области рассчитано поле (и частоты локализованных плазмонных резонансов) для различных форм частиц и конфигураций контактов. Переход от сферических частиц к вытянутым не даёт усиление, острые углы дают усиление на 2–3 порядка, а на стыке эллипсоидальных частиц усиление достигает 10^9 , что в сочетании с электронным резонансом в молекуле может обеспечить коэффициенты усиления $\sim 10^{13}$.

2553. Garcia-Ramos J. V., Millán J. I., Sanchez-Cortes S., Domingo C. / SERS of the adsorption of lucigenin and related viologens on Ag nanoparticles and electrodes: influence of different anions. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 301–302.

Исследование адсорбции люцигенина на родственных виологенах на Ag-наночастицах и электродах методом УПКР; влияние различных анионов.

С целью объяснить гашение хемилюминесценции люцигенина (10,10'-диметил-9,9'-бисакридиний, Luc^{2+}) хлорид-ионами исследован спектр КР Luc^{2+} (10^{-5} М) в присутствии хлорида, нитрата и сульфата (10^{-2} М) на поверхности Ag. В случае хлорида, по сравнению с нитратом и сульфатом, усилена полоса 1584 см^{-1} , относимая к ионной паре, и ослаблена полоса 1643 см^{-1} , Относимая к акридиновому фрагменту, ориентированному параллельно поверхности металла. Изменением потенциала Ag-электрода спектр удаётся изменить от типичного для Luc^{2+} до ожидаемого для катион-радикала Luc^+ .

2554. Giese Bernd, McNaughton Don. / Density functional theoretical and SERS study on guanine and its alkylated derivatives: the influence of pH and surface substrate. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 303–304.

Теоретическое (метод функционала плотности) и спектроскопическое (УПКР) исследование гуанина и его алкилированных производных: влияние pH и характеристик поверхности.

На основании расчёта методом функционала плотности ассоциата гуанин· $7H_2O$ уточнено отнесение полос гуанина в растворе. Измерены спектры КР гуанина (I), 7-метил-I и 9-этил-I на коллоиде Ag- и Ag-электроде при разных pH и потенциалах. Показано, что нейтральный I сорбируется той же стороной, что и 7-метил-I.

2555. Giese Bernd, McNaughton Don. / Density functional theoretical (DFT) and SERS study of guanine and its alkylated derivatives. Pt 1. DFT calculations on neutral, protonated and deprotonated guanine. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. 4. № 20, P. 5161–5170.

Исследование гуанина и его алкилированных производных методами функционала плотности и УПКР. Часть 1. Расчеты методом функционала плотности нейтрального, протонированного и депротонированного гуанина.

2556. Giese Bernd, McNaughton Don. / Density functional theoretical (DFT) and SERS study of guanine and its alkylated derivatives. Pt 2. SERS on silver surfaces. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. 4, № 20, P. 5171–5182.

Исследование гуанина и его алкилированных производных методами функционала плотности и УПКР. Часть 2. УПКР на поверхности Ag.

2557. Giese Bernd, McNaughton Don. / SERS study of uracil. The influence of the surface substrate, surface potential, and pH. // *J. Phys. Chem. B.* 2002. 106, № 6, P. 1461–1470.

Исследование урацила методом УПКР: влияние подложки, потенциала поверхности pH.

Экспериментально (КР кристалла и водного раствора, УПКР на Ag-коллоиде и Ag-электрод; pH 7–13) и теоретически (расчет B3LYP/6–31+ + G(d, p), учет сольватации–поляризуемый континуум или две молекулы H₂O) исследованы спектры урацила. Дано отнесение полос, идентифицированы спектры форм, депротонированных по N₁ и N₃. В растворе преобладает первая. Сорбция на Ag способствует преобладанию второй. При росте концентрации наблюдается изменение ориентации сорбированных молекул с наклонной на прямую.

2558. Goulet P., Lemma T., Pieczonka N., Aroca R. / *SERRS: properties and applications*. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 37–40.

Свойства и применения УПКР.

Обзорный доклад, посвященный технике измерений и применениям УПКР.

2559. Graham D., Millinder B., Whitcombe D., Watson Nigel D., Smith W., Ewen. / Simple multiplex genotyping by SERRS. // (Department of Pure and Applied Chemistry, University of Strathclyde, Glasgow G1 1XL, U. K.). *Anal. Chem.* 2002. 74. № 5. P. 1069–1074.

Простое мультиплексное генотипирование методом УПКР.

Обсуждена эффективность применения метода спектроскопии УПКР в мультиплексном генотипировании в биол. анализе для идентификации генотипов ДНК. Множество частот возбуждения м. б. использовано для идентификации очень большого числа меток in situ без разделения. В данном методе можно применять как флуоресцирующие, так и нефлуоресцирующие хромофоры. Различение меток становится тривиальным и почти каждый класс хромофоров м. б. использован в качестве подходящей метки для обеспечения высокой точности мультиплексного анализа. Показано, что предложенный метод позволяет различать разные образцы ДНК простым и эффективным способом для идентификации генотипа ДНК в мультиплексной системе.

2560. Haynes Christy L., Van Duyne Richard P. / Plasmon scanned surface enhanced Raman excitation profiles. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 305–306.

Профили возбуждения УПКР с плазмонным сканированием.

Для изучения влияния частоты локализованных поверхностных плазмонов на коэффициент усиления КР предложено варьировать не частоту возбуждения (число частот ограничено имеющимися лазерами), а частоту плазмона (т. е. использовать серию приготовленных методом наносферной литографии поверхностей с изменяемой частотой плазмонов). На принтере C₆H₅SH показано, что зависимость коэффициента усиления от частоты плазмона является резонансной с максимумом при частоте плазмона между возбуждающей и переизлучаемой частотами.

2561. Heske C., Fuchs O., Eich D., Fleszar A., Weinhardt L., Groh U., Fink R., Umbach E. / Resonant soft X-ray Raman spectroscopy. // 18 Int. Conf. on Raman Spectr. (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 41–44.

Спектроскопия РКР с возбуждением мягким рентгеновским излучением.

Обзорный доклад, посвященный технике измерений и применением спектроскопии УПКР

2562. Hu J., Zhao B., Xu W., Fan Y., Li B., Ozaki Y. / New SERS active substrates-silver particle films prepared from aggregation of silver particles trapped at an air-water interface. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 307–308.

Новый активный в спектроскопии УПКР субстрат пленки из частиц Ag, полученные путем агрегации частиц Ag, захваченных на поверхности раздела воздух-вода.

Показано, что коллоидные частицы Ag способны скапливаться на поверхности раздела раствор-воздух. Образуется плёнка, содержащая агрегат с высоким (≥ 10 раз выше, чем для коллоида) и стабильным во времени коэффициентом усиления КР. Приведен спектр КР 4-меркаптопиридина ($400\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) на коллоиде в растворе и на плёнке.

- 2563. Iie A., Durkan C., Milne W. I., Welland M.E. / SERS as a probe for local modification of carbon films. // Phys. Rev. B. 2002. 66. № 4. 045412(13) p.**

Спектроскопия УПКР как зонд локальной модификации углеродных пленок.

Рассмотрена возможность обнаружения активных площадей в углеродных пленках с размерами $\sim$ десятков нм с использованием зондов, имеющих размеры $0,1\text{--}1\text{ мкм}$, в экспериментах по спектроскопии УПКР. Трансформация пленок осуществлялась путем их облучения пучком излучения высокой энергии. При этом аморфный углерод преобразовывался в nano кристаллический графит. Пленки углерода покрывали нанометровыми частицами.

- 2564. Iiescu T., Irime F. D., Bolboaca M., Paizs C. S., Bratu I., Pacurariu R., Kiefer W. / SERS of 5-(4 brom-phenyl)-furan-2 carbaldehyde on silver sol. // Stud. Univ. Babes-Bolyai. Phys. 2002. 47, № 2, P. 13–18.**

Спектроскопия УПКР 5-(4 бромфенил)-фуран-2-карбальдегида на золе Ag.

Измерены спектры КР в твердой фазе (I) и УПКР (II) на коллоидном р-ре ($\text{pH} = 1$) Ag 5-(4 бромфенил)-фуран-2 карбальдегида. Приведено положение и обсуждено отнесение полос в спектрах. Отсутствие в II полосы валентного колебания карбонильной группы объяснимо гидратацией связи $\text{C} = \text{O}$ в поверхностно адсорбированном состоянии. Сдвиг спектра II относительно I в длинноволновую область связывается с хемосорбцией молекул исследуемого вещества на поверхности коллоидных частиц Ag.

- 2565. Iiescu T., Bolboaca M., Cintă-Pinzaru S., Pacurariu R., Maniu D., Ristoiu M., Kiefer W. / SERS and density functional theory studies of 2-formylfuran. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 311–312.**

Исследования 2-формилфурана методами спектроскопии КР, УПКР и теории функционала плотности.

Для 2-формилфурана из температурной зависимости полос КР жидкой фазы найдено ΔH цис-транс-изомера $= 2,56 \pm 0,2\text{ кДж/моль}$. Результаты согласуются с квантово-химическим расчетом (транс-изомер стабильнее, $\Delta H = 2,95\text{ кДж/моль}$). На коллоиде Ag наблюдается селективное усиление полосы цис-изомера.

- 2566. István K., Keresztury G. / TCL-Raman and TCL-SRES measurements of compounds containing amino and carboxyl groups. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 313–314.**

Измерения методами КР и УПКР в сочетании с тонкослойной хроматографией соединений, содержащих amino- и карбоксильную группы.

Исследована возможность обнаружения природных аминокислот на хроматограммах на SiO_2 методом УПКР после добавления коллоида Ag. В отличие от роданина, показывающего усиление спектра ($\times 360$) даже на сухом слое, L-Phe даёт усиление ($\times 110$) лишь на влажном слое, а остальные аминокислоты не обнаруживают усиления.

- 2567. Jackson J. Halas N. / Probing the optical near field of a nanolens. J. Proc. SPIE 2002. 4810. P. 82–90.**

Зондирование оптического ближнего поля наноплин.

Экспериментально измеренные моды КР адсорбированного пара-меркаптоанилина сравнены с рассчитанными в зависимости от размеров наночастиц типа диэлектрич. сердцевина/металлич. оболочка. Показана возможность прямого управления откликом УПКР с помощью геометрии наночастиц. Размеры оболочки из SiO_2 изменялись от 65 до 79 нм , а размеры сердцевин из Ag от 5 до 20 нм . Нерезонансное возбуждение КР осуществлялось с помощью ИАГ-Nd-лазера ($\lambda = 1,06\text{ нм}$).

- 2568. Jurkiewicz-Herbich M., Słojkowska R., Zawada K., Bukowska. / Electrochemical and SERS studies of phenylpyridine adsorption at the gold\solution interface. // J. Electrochim. acta. 2002. 47. № 15. P. 2429–2434.**

Изучение электрохимическим методом и с помощью УПКР адсорбции 4-фенилпиридина на границе раздела золото\раствор.

- 2569. Keir Ruth, Sadler Daran, Smith W. E. / Preparation of stabile reproducible silver colloids for use as SERRS substrates. // Appl. Spectrosc. 2002. 56. № 5. P. 551–559.**

Изготовление стабильных воспроизводимых коллоидов Ag для использования в качестве подложек для УПКР света.

2570. Kneipp Katrin, Haka Abigail S., Kneipp Harald, Badizadegan Kamran, Yoshizawa Noriko, Boone Charles, Shafer-Peltier Karen E., Motz Jason T., Dasari Ramachandra R., Feld Michael S. / SERS in single living cells using gold nanoparticles. // *Appl. Spectrosc.* 2002. 56. № 2. P. 150–154.

Спектроскопия УПКР в отдельных живых клетках с использованием золотых наночастиц.

Методом спектроскопии УПКР изучены живые клетки в ближней ИК области при использовании колл. наночастиц Au диаметрами 60 нм в качестве активного субстрата. Описанный метод обеспечивает сильные сигналы от природных хим. составляющих клетки при разрешении 1 мкм за относительно короткий период времени. На основании полученного спектра можно исследовать структуру клеток и небольшие клеточные модификации типа изменений в ДНК. Т.о., с помощью предложенного метода можно контролировать небольшие изменения хим. состава клеток и проводить диагностику раковых заболеваний на ранних стадиях.

2571. Lemma T., Aroca R. / Single molecule detection of PTCD-NH₂ by SERRS on gold and silver colloids. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 317–318.

Обнаружение единичной молекулы PTCD-NH₂ методом УПКР на коллоидах золота и Ag.

Для молекулы N-бутил-N'-(6-аминогексил)-димида перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (PTCD-NH₂) на коллоидах Au и Ag наблюдаются спектры УПКР. КР-излучение локализовано на частицах размером ≤ 1 мкм; при снижении концентрации красителя ниже 10⁻⁷ М количество таких частиц снижается, что соответствует наблюдению отдельных молекул.

2572. Leopold N., Pinzaru S. Cîntă, Damian G., Cozar O., Popp J., Kiefer W. / Raman and SERS of metoclopramide at different pH values. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 319–320.

Исследование метоклопрамида при различных pH методом КР и УПКР.

Для метоклопрамида (средство для подавления тошноты) приведены спектр КР при pH 6 и спектры УПКР на Ag при pH 6 и 11. Обсуждено влияние протонирования метоклопрамида на его спектр.

2573. Leopold N., Pinzaru S. Cîntă, Kiefer W., Lenă B. / Mercaptopurine adsorption on silver colloid studied by SERS. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 321–322.

Изучение адсорбции меркаптопурина на коллоиде Ag методом спектроскопии УПКР.

Приведены спектры УПКР (200–1600 см⁻¹) 6-меркаптопурина (I) на Ag при разных концентрациях I и смесей I с ДНК из молок сельди при различных концентрациях ДНК при возбуждении на разных длинах волн. При адсорбции на Ag усиливаются полосы, связанные с атомами N(I), S и N(7) ДНК сорбируется на Ag независимо от I и не взаимодействуя с ним.

2574. Li Xiao-Yuan, Petrov Vladimir I., Chen Dongming, Yu Nai-Teng. / Acquiring resonance Raman spectra of highly fluorescent and water-insoluble poroporphyrins from aqueous phase serrs of free base porphine and its Zn(II) и Mg(II) complexes. // 2 International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto, 30 June-5 July, 2002: ICPP 2. Kyoto: TERRSA. 2002, 328 p.

Получение спектров РКР от сильно флуоресцирующих и нерастворимых в воде парафинов в водной фазе: УПКР свободного основания порфирина и его Zn(2⁺) и Mg(2⁺) комплексов.

2575. Li Xiao-Yuan, Huang Qun-Jian, Petrov V. I., Luo Qi, Yu Xiangyang, Yan Yijing, Yu Nai-Teng. / Surface enhanced hyper Raman scattering from molecules adsorbed on metal-nanoparticles-on-smooth-electrode: experiments and theory. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 377–378.

Гипер-УПКР для молекул, адсорбированных на металлических частицах на гладком электроде: эксперимент и теория.

Отмечена перспективность метода гипер-УПКР (поглощение двух и испускание одного фотона). Приведены спектры ИК-поглощения, УПКР и гипер-КР тетра(4-пиридил)порфирина (300–1800 см⁻¹).

2576. Lin Xu-Feng, Ren Bin, Liao Yuan-Yan, Tian Zhong-Qun. / Further extending of SERS on rhodium in the solid/gas system. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug. 2002. Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 323–324.

Дальнейшее развитие спектроскопии УПКР на родии в системе твердое тело/газ.

Приведена температурная зависимость спектров УПКР (200–900 и 1600–2400 cm^{-1} , 302 °C) шероховатой поверхности Rh в атмосфере CO. Полоса поверхностного оксида $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ при введении CO резко ослабевает, а при дальнейшем нагреве исчезает. Наблюдаются полосы 2040, 1900 и 450 cm^{-1} (концевая и мостиковая группы CO и Rh-C).

2577. Littleford R.E., Dent G., Graham D., McHugh C., Smith W. E. / **A comparison of electrochemical and colloidal SERS from two analytes designed to chemisorb to silver surfaces.** // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 325–326. Сравнение УПКР на электрохимической и коллоидной поверхности для двух образцов, разработанных в качестве материалов, способных к сорбции на Ag-поверхностях.

Показано, что при определении концентрации двух красителей методом УПКР, при концентрации 10^{-4} М на Ag-электроде среднее квадратичное отклонение ниже, чем на коллоиде Ag (~ 3 и 21% соответственно). При снижении концентрации среднее квадратичные отклонения сближаются (~ 6 и 10%), при этом на коллоиде выше чувствительность. Кроме того, для одного из красителей на электроде сигнал нестабилен во времени (предполагается химическое взаимодействие с электродом), а на коллоиде стабилен.

2578. Livneh Tsachi, Moscovits Martin. / **SERS of carbon nanotubes deposited on a silver self-assembled fractal surface.** // J. Appl. Phys. 2002. 92, № 7. P. 3517–3523.

Спектроскопия УПКР углеродных нанотрубок, осажденных на само-аффинной фрактальной поверхности Ag. Установлено 1,4–1,7-кратное усиление интенсивности КР углеродных нанотрубок (УНТ) с диаметром и толщиной стенок соответственно ~ 50 и ~ 4 нм при осаждении на само-аффинную фрактальную поверхность Ag по сравнению с такими же УНТ в отсутствие Ag. С помощью атомно-силовой микроскопии найдена зависимость указанного усиления от расстояния между УНТ и Ag.

2579. Livneh Tsachi, Moskovits Martin. / **SERS of carbon nanotubes on a silver self-affine fractal surface.** // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 327–328.

УПКР углеродных нанотрубок на Ag-поверхности фракталов Ag.

Для изучения особенностей УПКР при размере молекул, сравнимом с размером особенностей поверхности, исследовали спектры КР много-стенных углеродных нанотрубок (УНТ) (диаметр ~ 50 нм, толщина стенок ~ 4 нм) на агрегированном Ag. Для реальной системы были оценены распределение $P(x)$ вероятности обнаружить УНТ на заданном расстоянии x от типичного выступа на поверхности Ag (по данным электронной микроскопии: диаметр 50 нм, высота 100 нм, максимум $P(x)$ лежит вблизи 100 нм), коэффициент усиления при данном расстоянии, доля проходящего света. Рассчитанный коэффициент усиления оказался равен 170, экспериментальный – 1,4–1,7. Различие объяснено тем, что усиленное КР формируется лишь малой частью поверхностей выступа и трубки.

2580. López-Tocón I., Centeno S. P., López Ramírez M. R., Otero J. C. / **Contribution of the charge transfer mechanism to the SERS spectra of 2,4,6-trimethylpyridine on silver electrode.** // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 329–330.

Вклад механизма на основе переноса заряда в спектры УПКР 2, 4, 6-триметилпиридина на Ag-электрод. В продолжение работ авторов по обнаружению вклада РКР с участием состояний с переносом заряда металла⁺–адсорбент в усиление спектра КР проведены оценки интенсивности в спектрах РКР с учетом только франк-кондоновского А-члена и сравнения оценочных значений с экспериментом. Измерены спектры КР 2, 4, 6-триметилпиридина (I) на Ag-электрод при потенциалах $-1,20$ – $-0,25$ В и КР водного раствора I (120 – 1700 cm^{-1}). Получено согласие с экспериментом, в частности, для полос колебаний, связывающих геометрию I и его аниона. Наблюдается рост усиления при переходе к более отрицательным потенциалам.

2581. Mantsch Henry H., Choo-Smith Lin-P'ing, Shaw R. Anthony. / **Vibrational spectroscopy and medicine: An alliance in the making.** // Vibr. Spectr. 2002. 30. № 1. P. 31–41.

Колебательная спектроскопия и медицина. Союз в процессе развития.

Дан краткий обзор использования спектроскопии ИК-поглощения и КР в биологии и медицине для изучения свойств тканей и биологических жидкостей, в частности, в областях клинической химии, клинической патологии, идентификации злокачественных образований и сканирующей микроскопии.

2582. Maruyama Y., Ishikawa M., Futamata M. / **Single molecule detection with SERS.** // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 331–332.

Обнаружение одиночной молекулы методом УПКР.

Для наблюдения УПКР одиночной молекулы на стекло (обработка поверхности 3-аминопропилтриметоксисиланом) наносили коллоид Ag. Наличие спектров КР одиночных молекул родамина 6 G и аденина подтверждается наличием «горячих пятен» с экстремальным усилением КР и флуктуацией сигнала отдельных пятен. Согласно данным микроскопии атомных сил «горячие пятна» соответствуют агрегатам частиц Ag.

2583. McLaughlin Clare, MacMillan Donald, McCardle Colin, Smith W. Ewen. / **Quantative analysis of mitoxantrone by SERRS.** // (Department of Pure and Applied Chemistry, Strathclyde University, Glasgow G1 1 XL, Scotland). *Anal. Chem.* 2002. 74, № 13, P. 3160–3167.

Количественное определение митоксантрона методом спектроскопии УПКР.

С использованием спектроскопии УПКР разработан метод определения митоксантрона в крови больных, не требующий манипуляции пробы. Продолжительность анализа от стадии добавления до поступления сыворотки в проточную ячейку составляет 2 мин. при взятии только нескольких мкл пробы. Правильность определений < 5% при n = 3. При достаточном времени контакта между Ag-коллоидом и биологической пробой ФЛ от матрицы в значительной степени подавляется. Лазерное возбуждение осуществляли при 632,8 нм. ПРО для митоксантрона достигает 4×10^{-11} М, что соответствует 0,02 нг/мл. Отмечены быстрота, чувствительность, селективность и надежность метода, а также возможность с его помощью контролировать кинетику процесса.

2584. McCabe Ailite, Smith W. Ewen, Thompson Grant, Batchelder David, Lacey Richard, Ashcroft Geoffrey, Foulger Brian F. / **Remote detection using resonance Raman scattering.** // *Appl. Spectrosc.* 2002. 56, № 7, P. 820–826.

Дистанционное обнаружение с использованием УПКР.

Показано, что для маркировки предметов суспензией частиц Ag с сорбированным красителем в ПВА-матрице или лаке с целью их последующего дистанционного обнаружения методом [4(S'-азобензотриазил)-3,5-диметоксифениламин] $C_6H_6N_3-N_2-C_6H_2(OMe)_2NH_2$, тогда как родамин 6G непригоден для десорбции. Неоднородность сигнала по покрытию можно снизить до 10–20% ультразвуковой обработкой. При хранении образцов в темноте изменения интенсивности даже через год малы, но на солнечном свете сигнал падает до труднообнаружимого уже через 8 месяцев.

2585. McLaughlin C., Graham D., Smith W.E. / **Comparison of resonant and non-resonant conditions on the concentration dependence of SERS from a dye adsorbed on silver colloid.** // *J. Phys. Chem. B.* 2002. 106, № 21, P. 5408–5412.

Сравнение возникновения резонансных и нерезонансных условий из анализа концентрационной зависимости усиленного поверхностью носителя, адсорбированного на коллоидном Ag.

2586. Min Eun-Sun, Nam Sang It, Lee Mu Sang. / **SERS of indigo on a stable silver foil substrate prepared by a nitric acid etching method.** // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 2002. 79, № 4, P. 677–680.

УПКР индиго на стабильной Ag-фольге, приготовленной методом гравирования азотной кислотой.

2587. Moskovits Martin. / **SERS past and future.** // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug. 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 53–54.

Спектроскопия УПКР: прошлое и будущее.

2588. Mostafavi M., Dey G.R., François L., Belloni J. / **Transient stable silver clusters induced by radiolysis in methanol.** // *J. Phys. Chem. A.* 2002. 106, № 43, P. 10184–10194.

Промежуточные и стабильные кластеры Ag, индуцированные в метаноле методом радиолитического.

Изучены спектры оптического поглощения Ag^0 , Ag_2^+ , промежуточных олигомеров и стабильных кластеров Ag, генерируемых методами импульсного и γ -радиолитического метанольных растворов $AgClO_4$ в отсутствие воздуха. Проведено их сравнение со спектрами в других растворителях. Константа скорости образования Ag^0 в реакции $e^- + Ag^+$ найдена равной $(2,6 \pm 0,6) \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$. Рост олигомеров происходит медленно и не завершается за 2 с после импульса. Стабильные кластеры дают интенсивную полосу поглощения поверхностных плазмонов (коэффициент поглощения $\epsilon(385 \text{ нм}) = 1,8 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{см})^{-1}$). Кластеры легко окисляются в реакции с O_2 .

2589. Nie Chong-Shi, Feng Zuru. / **Simple preparation method for silver SERS substrate by reduction of $AgNO_3$ on copper foil.** // *Appl. Spectrosc.* 2002. 56, № 3, P. 300–305.

Простой метод изготовления Ag-подложки для УПКР путем восстановления $AgNO_3$ на медной фольге.

Разработан простой метод получения Ag-подложки для спектроскопии УПКР путем восстановления Ag^+ в воде на медной фольге. Оценены пределы определения веществ с помощью такой подложки на примере 2,2'-дипиридина

и 1,1'-диэтилтриметинцианинового красителя (соответственно 1 и 0,13 моль). Морфология подложки изучена сканирующей электронной микрографией.

2590. Nikolakopoulos G., Bottle S., Fredericks P. M. / *Towards molecular recognition of enantiomers using SERS. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 337–338.*

Молекулярное распознавание энантиомеров с использованием спектроскопии УПКР.

На электрохимически ошершавленную поверхность Ag наносились хиральные адсорбированные слои (L-метионин и т. п.), после чего наносился раствор исследуемого вещества (ацетилминдальная кислота, фенил-1,2-этандиол). Полосы УПКР слабы, уверенно измеряется лишь полоса $\sim 1000\text{ см}^{-1}$; частоты для энантиомеров фенил-1,2-этандиола различны: R– 1005 см^{-1} , S– 999 см^{-1} .

2591. Nikoobakht B., Wang J., El-Sayed M.A. / *SERS of molecules adsorbed on gold nanorods: off-surface plasmon resonance condition. // Chem. Phys. Lett. 2002. 366, № 1–2, P. 17–23.*

УПКР молекулами, адсорбированными на наностержнях золота: измерение в условиях отсутствия плазмонного резонанса.

2592. Oellerich Silke, Wackerbarth Hainer, Hildenbrandt Peter. / *Spectroscopic characterization of nonnative conformational states of cytochrome c. // J. Phys. Chem. B. 2002. 106, № 25, P. 6566–6580.*

Спектроскопическая характеристика ненативных конформационных состояний цитохрома с.

Методами УФ-видимой спектроскопии, КД, ЭПР, УПКР сделана попытка экспериментально охарактеризовать всевозможные состояния окружения гем-фрагмента в цитохроме с (валентность атома Fe, спиновое состояние, координационное число и характер лигандов) возникающие под действием поля электрода, детергентов, гидрохлорида гуанидия, pH, температуры и т. д. Для Fe(3+) охарактеризовано 6, для Fe(2+)–3 ненативных состояния.

2593. Otto Andreas. / *Theory of the first layer and single molecule SERS. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug. 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 63–66.*

Теория УПКР первого слоя и отдельных молекул.

2594. Pavel I., Moigno D., Cîntă S., Kiefer W. / *SERS and theoretical studies on 1,4-dihydrazinophthalazine sulfate. // J. Phys. Chem. A. 2002. 106, № 14, P. 3337–3334.*

Изучение 1,4-дигидразинфалазинсульфата методом спектроскопии УПКР и теоретическими расчетами.

Измерены Фурье-спектры КР порошкообразного 1,4-дигидразинфалазинсульфата (I) и усиленные поверхностью фурье-спектры КР (I), адсорбированного на коллоидном Ag. Обсуждаются электронные и структурные свойства I.

2595. Pettinger B., Picardi G., Shuster R., Ertl G. / *STM-tip enhanced Raman spectroscopy on adsorbates at smooth metal films. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 339–340.*

Спектроскопия КР, усиленного острием сканирующего туннельного микроскопа, для адсорбатов на гладких металлических поверхностях.

Наблюдено КР, усиленное остриём сканирующего туннельного микроскопа (стеклянная подложка, гладкая плёнка Au 12 нм, адсорбент-бриллиантовый резиновый голубой, радиус острия–100–500 нм, освещение сфокусированным излучением со стороны подложки). Приведен усиленный остриём спектр КР бриллиантового резинового голубого ($500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$).

2596. Pieczonka N., Goulet P., Aroca R. / *Single molecule SERRS of mixed perylene Langmuir-Blodgett monolayers on novel metal island substrates. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 341–342.*

УПКР от смешанных монослоев Лэнгмюра-Блоджетт с добавкой производного перилена на новых металлических островковых подложках.

Обсуждены достоинства метода УПКР для изучения красителей, внедренных в пленки Лэнгмюра-Блоджетт (ПЛБ). На примере диимида перилена-3, 4, 9, 10-тетракарбоновой кислоты и бензиламина (I) на островковой плёнке Ag/Au показана возможность наблюдения одиночных молекул I в ПЛБ на основе жирных кислот и одновременного наблюдения УП флуоресценции и УПКР в ПЛБ чистого I.

2597. Pinzaru S., Cîintă, Morari C., Iliescu T. / *FT-Raman, ab initio and FT-SERS of 9(10 H)acridone. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug. 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 89–90 или P. 81–82.*

- Изучение 9(10H) акридона методами фурье-УПКР и КР с помощью неэмпирических расчетов.
2598. Podstawka E., Proniewicz L. M., Ozaki Y. / SERS investigation of methionine containing dipeptides adsorbed on colloidal silver. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 343–344.
- Исследование метионин-содержащих дипептидов, адсорбированных на коллоидном Ag, методом спектроскопии УПКР.
- Приведены спектры УПКР ($300\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) на коллоиде Ag аминокислот и дипептидов Met. Leu, Met-Met, Met-Leu, Leu-Met, Leu-Leu (10^{-4} M); обсуждается отнесение важнейших полос.
2599. Polubotko A. M., Ren B., Huang Q. J., Yao J. L., Tian Z. Q. / Peculiarities of SERS of symmetrical molecules adsorbed on transition metal substrates. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 345–346.
- Особенности спектров УПКР симметричных молекул, адсорбированных на субстратах из переходных металлов.
- Обсуждается возможная роль квадрупольных взаимодействий в формировании аномалий интенсивности УПКР бензола, пиридина и пиразина на металлах VIII группы (в отличие от сорбции на металлах группы меди, коэффициент усиления ниже, а полоса дыхательного колебания не является самой сильной).
2600. Procházka M., Štěpánek J., Turpin P.-Y., Bok J. J. Phys. Chem. B. 2002. 106, № 7, P. 1543–1549.
- Существенное различие в процессах адсорбции и металлирования порфирина при использовании способных к УПКР коллоидных Ag-частиц, полученных химическим восстановлением и лазерной абляцией.
2601. Procházka M., Turpin P.-Y., Štěpánek J., Vlčková B. / Free base porphyrin metalation in laser-ablated Ag colloid SERS systems: Evidence for three different porphyrin forms. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 347–348.
- Металлирование свободного основания порфирина в системах УПКР на основе полученных лазерным испарением частиц Ag: Свидетельство наличия трех различных форм порфирина.
- Ранее было отмечено, что в спектрах УПКР системы S, 10, 15, 20-тетракис-(1-метил-4-пиридил)порфирин-Ag, кроме полос свободного основания порфирина (I) и комплекса с Ag (II), иногда наблюдаются полосы нового соединения. Показано, что в присутствии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ I и II переходят в новое соединение. Приведены спектры УПКР всех трех форм.
2602. Procházka M., Štěpánek J., Turpin P.Y., Bok J. / Drastically different porphyrin adsorption and metalation processes in chemically prepared and laser-ablated SERS-active silver colloidal substrates. // J. Phys. Chem. B. 2002. 106, № 7, P. 1543–1549.
- Существенное различие в процессах адсорбции и металлирования порфирина при использовании способных к усилению КР коллоидных частиц Ag, полученных химическим восстановлением и лазерной абляцией.
2603. Quagliano Lucia G. / Evidence of SERS effect for semiconductor surfaces. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 349–350.
- Свидетельство эффекта УПКР для полупроводниковых поверхностей.
- Сообщается о наблюдении усиления КР молекулами пиридина, сорбированными на GaAs (с само-организованными квантовыми точками InAs или химически травленом, без островковых плёнок Ag).
2604. Quagliano Lucia G. / Detection of surface contaminants on GaAs by means of SERS. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 351–352.
- Обнаружение поверхностных загрязнений на GaAs посредством УПКР.
- Для образцов GaAs, на которые вначале был напылён, а затем удалён нагревом в вакууме защитный слой As и нанесен островковый слой Ag ($0\text{--}200\text{ Å}$), при $d\text{ Ag} = 100\text{--}150\text{ Å}$ наблюдается полоска КР сигнала при 219 см^{-1} . Она приписана УПКР-сигналу аморфного As. Исследованы спектры КР пористых кристаллов GaAs GaSb, полученных электрохимическим травлением в растворах кислот H_3PO_4 , H_2SO_4 и HF. По спектрам выявлены побочные продукты, образующиеся в процессе травления, определены их состав и структура. Установлено, что при травлении кристалла GaAs в растворе H_3PO_4 могут образовываться молекулярный триоксид As_2O_3 (арсенолит) или

полимеризованный триоксид Sb_2O_3 (валентинит) в случае кристалла GaSb, а при травлении GaAs в H_2SO_4 и HF – лишь аморфный мышьяк. При травлении GaSb в H_3PO_4 обнаружены также полосы, характерные для фосфатной группы PO_4 . При обработке As_2O_3 , образованного на поверхности пористого GaAs после электрохимического травления в H_3PO_4 , в горячем растворе кислоты HCl, как правило, оксид удаляется, но в некоторых случаях может преобразоваться в полимеризованный тетраоксид As_2O_4 .

2605. Ren Bin, Gu Ren-Ao, Tian Zhong-Qun. / **Electrochemical surface SERS: advantages, applications and advances. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 275–276.**

Спектроскопия усиленного электрохимически полученной поверхности КР: преимущества, применения и перспективы.

Обсуждены результаты на полученных электрохимически поверхностях переходных металлов: усиление полос бензола при введении сильно адсорбирующихся анионов на Pt и ослабление на Rh, снижение частоты колебаний сорбированных молекул CO при нанесении Ph на Pt и др. Предложен метод усреднённой по потенциалу спектроскопии КР: быстро переключая потенциал электрода между двумя значениями и изменяя характеристики модуляции, получают разрешённые во времени спектры.

2606. Sägmüller Bernd. / **Diss. Dock. Naturwiss.: Entwicklung eines LC/SERS-Analytiksystems zum spurennachweis pharmakologischer Wirkstoffe in klinischen und forensischen Proben.** // Friedrich-Alexander-Univ. Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2002, x, 168 s.

Применение аналитического комплекса на основе сочетания системы для жидкостной хроматографии и прибора для спектроскопии УПКР для определения следовых количеств фармацевтических веществ клинических и криминалистических пробах.

Диссертация на соискание докторской степени. Приведены результаты исследований по созданию аналитического комплекса на основе сочетания системы для ЖХ и прибора для спектроскопии УПКР. Комплекс предназначен для определения следовых количеств фармацевтических веществ в клинических пробах различного происхождения.

2607. Salvan G., Sakurai Y., Kobitski A. Yu., Scholz R., Astilean S., Kampen T. U., Zahn D. R. T., Ishii H., Seki K. / **SERS study of silver deposition on thin Alq3 layers. // Appl. Surface Sci. 2002. 190. № 1–4. P. 371–375.**

Изучение осаждения Ag на тонких слоях трис(8-гидроксихинолилат)а алюминия с помощью УПКР.

Метод УПКР применен для in situ изучения образования поверхности раздела при осаждении Ag на тонких пленках трис(8-гидроксихинолилат)а алюминия (Alq3) (I). Отмечались изменения частоты моды колебаний I и изменение формы соответствующей линии в колебательном спектре этой молекулы. Соответствие спектров УПКР спектрам КР порошков I свидетельствовало, что в таких условиях наблюдается меридианальный изомер I. Это подтверждено также результатами теоретических расчетов методом функционала плотности. Установлено отсутствие химических взаимодействий между I и Ag.

2608. Sato Shinri, Nakamura Ryuhei. // **Shokubai=catalysts and Catalysis. 2002. 44, № 6. P. 392–394, P. 515–516.**

Непосредственное наблюдение методом усиленной поверхностью ИК спектроскопии интермедиатов в ходе фотокаталитической реакции.

Усиленная поверхностью ИКС (УПИКС) применена для непосредственного наблюдения интермедиатов фотокаталитических реакций на поверхности TiO_2 . Тонкую пленку TiO_2 наносили на окно из CaF_2 и на поверхность TiO_2 наносили и на поверхность TiO_2 наносили островковый слой Au или Pt. Луч ИК излучения из ИК спектрометра с преобразованием Фурье вводили со стороны CaF_2 , так что он отражался от слоя металла. Чувствительность метода УПИКС с применением Pt-слоя в ~ 32 раза выше по сравнению с ИКС в варианте ослабленного полного внутреннего отражения. Этим методом с применением Ag-слоя зарегистрирован дейтеро-водородный обмен между D_2O и гидроксильными группами на поверхности TiO_2 , изучена фотоусиленная адсорбция H_2O , фоторазложение уксусной кислоты, фотоокисление н-декана, а методом Au- УПИКС-фото-реакция н-декана с парами воды.

2609. Shemer G., Markovich G. / **Enhancement of magneto-optical effects in magnetite nanocrystals near gold surface. // J. Phys. Chem. B. 2002. 106, № 36, P. 9195–9197.**

Усиление магнитооптических эффектов в нанокристаллах магнетита в пленках Ленгмюра-Блоджетт на поверхностях золота.

2610. Silveira E., De Moraes A. R., Mosca D. H., Mattoso N., Schreiner W. H. / SERS for electrochemically grown ZnSe with immersed magnetic Fe clusters. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 513–514.

УПКР для электрохимически выращенного ZnSe с внедренными магнитными Fe-кластерами.

Приведены спектры КР ($100\text{--}350\text{ см}^{-1}$) электрохимически полученных плёнок ZnSe с разным содержанием нановключений металлического Fe. В чистом ZnSe доминирует полоса 235 см^{-1} , приписываемая избытку Se, а LO-полоса (255 см^{-1}) слаба. По мере роста содержания Fe интенсивность LO-полосы растёт и становится заметна TO-полоса (210 см^{-1}).

2611. Sinter M., Siemes C., Bruckbauer A., Pucci A., Otto A. / Ethylene and oxygen on cold-deposited copper investigated by IR-transmission and Raman spectroscopy. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 365–366.

Этилен и кислород на меди, осажденной на при низкой температуре: исследование посредством спектроскопии ИК-пропускания и КР.

При исследовании аномалий в спектрах УПКР этилена на островковой плёнке меди, напылённой при $T \sim 100\text{ К}$ (Cu-I), кроме полос на грани Cu (111) (N – полосы), наблюдаются т. н. E-полосы. После отжига Cu при комнатной температуре (Cu-II) они исчезают. Обнаружено, что в ИК-спектрах этилена на Cu-I на KBr N – и E-полосы интенсивнее, чем обычные ИК-полосы этилена несмотря на запрет по симметрии. На Cu-II эти полосы отсутствуют. Обработка Cu-I O_2 приводит к их подавлению в спектрах (E – полностью, N – в несколько раз). В ИК-спектре после обработки O_2 N-полосы исчезают, E-полосы смещаются на $\sim 30\text{ см}^{-1}$ в длинноволновую область. Наблюдаемые явления согласуются с предположением о принадлежности полос состояниям с Cu^+ -этилен.

2612. Smith W. E., Graham D., Khan I., Keir R., McLaughlin C. / Surface enhanced resonance Raman scattering – current understanding and practical application. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 273–274.

УПКР: понимание и практические приложения.

Изложены достоинства УПКР (чувствительность, селективность, возможность введения меток). Как пример приведено определение тринитротолуола путём восстановления до амина, азосочетания с 8-ассихинолином и регистрации спектра УПКР полученного красителя.

2613. Spencer K., Sylvia J., Clauson S., Janni J. / SERS: progress towards environmental deployment. // The Pittsburgh Conf. on Anal. Chem. and Appl. Spectr., New Orleans, La, March 17–22, 2002: PITTCOM'2002 "Global Technical Conf. and Exposition": Book Abstr. (New Orleans (La)). 2002, 346 p.

Спектроскопия УПКР: применение для исследования объектов окружающей среды.

Показана возможность применения спектроскопии УПКР для исследования экологических проб, например, выявления взрывчатых веществ, бактериальных сред.

2614. Srnová-Šloufová I., Šišková K., Vlčková B., Štípanek J. / SERS of Ag-2,2'-bipyridine surface species in Ag hydro-sol system: of the role of induced Ag nanoparticle growth. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 277–278.

УПКР поверхностных комплексов Ag-2,2'-дипиридил в гидрозоле Ag: роль индуцированного роста наночастиц Ag.

Для выяснения роли хлоридов в формировании УПКР на Ag исследована зависимость интенсивности полос форм I и III адсорбированного 2,2'-дипиридила (I; 1303 и 1318 см^{-1}) от концентрации HCl. Появление полос III при росте C_{HCl} коррелирует со слипанием агрегатов и укрупнением частиц Ag (от 9 до 30 ... 80 нм). Удалось получить полосы III при слипании в отсутствие хлоридов. Сделан вывод, что полосы III связаны не с хлоридами, а с укрупнением частиц Ag.

2615. Tessier Peter M., Christesen Steven D., Ong Kate K., Clemente Eva M., Lenhoff Abraham M., Kaler Eric W., Velev Orlin D. / On-line spectroscopic characterization of sodium cyanide with nanostructured gold SERS substrates. // Appl. Spectrosc. 2002. 56, № 12, P. 1524–1530.

Непрерывная спектроскопическая характеристика цианида натрия методом спектроскопии УПКР на нано-структурированной поверхности золота.

2616. Tourwé E., Hubin A. / Preparation of SERS-active electrodes via electrocrystallization of silver. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 367–368, или P. 323–324.

Приготовление активных в спектроскопии УПКР электродов путем электро-кристаллизации Ag.

Для преодоления недостатков процесса придания шероховатости Ag-электродам в галогенидных растворах (остаточные галогенид-ионы и др.) предложено электроосаждение Ag на Pt.

2617. Vosgröne T., Meixiner A.J. / **Spontaneous spectral shifts in single-molecule SERRS spectra observed on isolated Ag nano-particles.** // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug. 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, S. 237–238.

Спонтанные спектральные сдвиги в усиленных спектрах УПКР отдельных молекул, наблюдаемые на изолированных наночастицах Ag.

2618. Wang Shu-Ling, Yu Jun-Sheng. // *Gaodeng xue xiao huaxun xue bao*=Chem. J. Chin. Univ. 2002. 23, № 9, P. 1676–679, или P. 1285–1288.

Исследование взаимодействия берберина с ДНК методом УПКР.

Приведены спектры УПКР ($500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) берберина (хлоргидрат берберина, $1 \cdot 10^{-5}\text{ М}$) и его комплекса с ДНК (из тимуса телёнка, $2 \cdot 10^{-4}\text{ М}$) в присутствии комплекса (три(оксиметил)анинометан.НCl, $1 \cdot 10^{-2}\text{ М}$) на коллоидном Ag. Сделан вывод о близкой к перпендикулярной ориентации плоскости изохинолинового фрагмента относительно поверхности металла и о вероятном связывании берберина в малой канавке спирали ДНК.

2619. Wang Yuan, Guo Zhan-sheng, Wang Ying-feng, Wang Song-ying, Ren Gui-fen, Zhang Xiang-lan, Han Xiu-lan. // *Guangpuxue yu guangpu fenxi*=Spectrosc. and Spectral Anal. 2002. 22, № 5, P. 745–748.

Изучение ингредиентов берберина при помощи тонкослойной спектроскопии УПКР с преобразованием Фурье.

Для определения изохинолинового растительного алкалоида берберина (1) и изучения его строения применен метод тонкослойной хроматографии с детектированием посредством спектроскопии УПКР с преобразованием Фурье. Используют пластинку с тонким слоем силикагеля GF₂₅₄, развивают хроматограмму смесью бутанола, АсОН и воды (7:2:1) и обрабатывают пятно I ($R_f = 0.29$) гелем Ag перед измерением. Методика использована для определения I в спиртовом экстракте из растительного препарата традиционной китайской медицины.

2620. Xiao Yun, Li Ying-Sing, Swihart George H. / **A close look at silver oxide colloid for SERS.** // *Talanta*. 2002. 58, № 4. P. 755–760.

Детальное изучение коллоидного оксида Ag для спектроскопии УПКР.

Гидрозоль оксида Ag приготовлен при взаимодействии нитрата Ag с гидроксидом натрия в водном растворе. Состав коллоидных частиц и их размер охарактеризовали методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Установлено, что золь является активным в спектроскопии УПКР. Основное преимущество золя заключается в отсутствии спектральных мешающих влияний. Изучен механизм УПКР частичек Ag, генерируемых фотохимическим процессом при облучении лазером.

2621. Xu Wei-qing, Wu Yu-qing, Zhao Bing, Li Guo-wen, Li Bo-fu, Ozaki yukihiro. / **Molecular orientation and structural characterization of ultrathin films of C_{12} AzoNaph(1,4) C_6 N-SDS studied by FT-IR and NIR-SERS spectroscopies.** // *Chem. Res. Chen. Univ.* 2002. 18, № 4, P. 433–437.

Молекулярная ориентация и характеристики строения сверхтонких пленок C_{12} AzoNaph(1,4) C_6 N-SDS по данным инфракрасной фурье-спектроскопии и спектроскопии УПКР с возбуждением в ближней инфракрасной области.

Методами ИК-спектроскопии и спектроскопии УПКР при возбуждении в ближней ИК-области изучены ориентация и строение сверхтонких пленок содержащего азобензольный фрагмент амфифильного соединения C_{12} AzoNaph(1,4) C_6 N+Br⁻, образующего устойчивые монослои с декстрансульфатом натрия (SDS) за счет электростатического взаимодействия.

2622. Yang Zhi-Lin, Yao Jian-Lin, Ren Bin, Zhou Hai-Guang, Tian Zhong-Qun. / **The contribution of the lighting-rod effect to SERS of pyridine adsorbed on some transition-metal surfaces.** // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 369–370.

Вклад эффекта светящегося стержня в УПКР пиридина, адсорбированного на поверхности некоторых переходных металлов.

Для регулярных двумерных наноструктур из Ni и Co, полученных на шаблоне анодного оксида алюминия, рассчитан коэффициент усиления КР. При возбуждении He-Ne-лазером (632,8 нм) плазмонные резонансы не возбуждаются, доминирует эффект светящегося стержня. Усиление КР составляет $> 10^4$, что подтверждено предварительными экспериментами.

2623. Yao Jian-Lin, Tang Jing, Wu De-Yin, Sun Dong-Mei, Xue Kuan-Hong, Ren Bin, Mao Bing-Wei, Tian Zhong-Qun. / SERS from transition metal nano-wire array and the theoretical consideration. // *Surface Sci.* 2002. 514. № 1–3. P. 108–116.

УПКР при использовании структуры нанопроволок металла и его теоретическое рассмотрение.

2624. Yu S.-C., Yu K. H., Rhee J. M., Ko S. / SERS study of induced adsorption of biphenylcarboxylic acid on gold colloid monolayer. // 18 International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2002), Budapest, 25–30 Aug., 2002: Proceedings. Chichester: Wiley. 2002, P. 371–372.

Исследование методом УПКР индуцированной адсорбции дифенилкарбоновой кислоты на монослой коллоида золота.

Для изучения сорбции карбоксильной группы на Au для ряда соединений были измерены спектры УПКР. Бензойная, дифенилкарбоновая и 4'-гидроксидифенилкарбоновая кислоты не дают сигнала УПКР, 4-гидроксидифенилкарбоновая кислота с остатком олигоэтиленгликоля (12 звеньев) в положении 4' (I) и этиловый эфир I – дают сигнал. Для I в спектре УПКР наблюдается приписываемая карбокси-группе полоса 1375 см⁻¹.

2625. Алавердян Ю. С. / Спектроскопия УПКР на Ag в органических средах для изучения структуры и свойств новых краунсодержащих фотохромных ионофоров. // Автореф. дис. кфмн. Москва, 2003, 20 с.

Разработан новый субстрат для спектроскопии УПКР в органических растворителях, который позволяет изучать структуру и свойства органических молекул при концентрациях до 10⁻¹⁰ моль/л. Разработаны методики изучения структурных особенностей супрамолекулярных комплексов и комплексов органических молекул с катионами различных металлов методом УПКР. Впервые методом УПКР установлено, что бискраун стилибен и дипиридилэтилен образуют комплекс с переносом заряда (КПЗ) в ацетонитриле структуры 1:1 и 2:1. Определены структурные фрагменты молекул КПЗ, ответственные за образование молекулярного комплекса и перенос заряда, а также роль основного и возбужденного состояний в образовании КПЗ. Впервые обнаружено, что образование комплекса «открытой формы» краунсодержащего спироафтоксазина (АК-СНО) с катионами щелочно-земельных металлов происходит сначала через краун-фрагмент молекулы, а затем через атом кислорода мероцианитовой формы, тогда как в случае редкоземельных металлов связывание происходит сразу по обоим центрам. Установлена структура комплексов краунсодержащего бутадиенильного красителя (КБК) с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Показано, что с катионами Ba²⁺ и Sr²⁺ КБК может образовывать комплексы двух типов: [M²⁺/КБК]=[1/2] (типа «голова-к-голове») и 1/1, тогда как с катионами Na⁺, Li⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ краситель образует только комплекс структуры 1/1.

2626. Зуев В.С., Зуева Г.Я., Францессон А.В. / Еще раз о УПКР света на молекуле вблизи тела малого размера. // *Оптика и спектроскопия.* 2003. 95. № 3. С. 394–402.

Рассчитан эффект значительного, более чем в 10⁷ раз, увеличения скорости однофотонного спонтанного излучательного перехода для возбужденного атома (молекулы) вблизи металлического Ag-наноцилиндра. Атом излучает в поверхностную плазмонную волну типа ТМ₀. ТМ₀ – волна не простирается в пространство до бесконечности, а концентрируется вблизи поверхности наноцилиндра. Будучи ограниченным по длине, наноцилиндр эффективно излучает в свободное пространство в отличие от того, что имеет место для поверхности (плоской или цилиндрической) бесконечной протяженности. В рассмотренных условиях длительность атомного дипольного излучения составляет около фемтосекунды. Легко реализуемая в эксперименте обсуждаемая ситуация, возможно, может объяснить эффект значительного увеличения интенсивности КР в экспериментах.

2627. Перминов С. В., Раутиан С. Г., Сафонов В. П. / Модель парных взаимодействий в теории оптических свойств фрактальных кластеров. // *Оптика и спектроскопия.* 2003, 95, № 3, P. 447–451.

В рамках бинарной модели рассмотрены оптические свойства кластера, состоящего из металлических наночастиц с разными размерами. Показано, что различие размеров частиц приводит к удвоению количества резонансов в поляризуемости пары, что влечет за собой принципиально новые выводы, касающиеся спектра поглощения, поляризационных свойств и нелинейных эффектов в реальных металлических наноконкомпозитах.

2628. Bao Lili, Mahurin S. M., Haire R. G., Dai Sheng. / Silver-doped sol-gel film as SERS substrate for detection of uranyl and neptunyl ions. // (Chemical Science Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37831). *Anal. Chem.* 2003. 75, № 23, P. 6614–6620.

Применение золь-гель пленки, допированной Ag в качестве субстрата, УПКР при определении ионов уранила и нептунила.

Субстрат, УПКР, содержащий частицы Ag, готовится кислотно-катализируемым золь-гель методом. Нитрат Ag впервые допирован в пленку золь-гель с послед. хим. восстановлением ионов Ag с боргидридом Na с образованием частиц Ag. Этот золь-гель субстрат, допированный Ag, обладает большим усилением КР адсорбированных уранил ионов с пределом определения $8,5 \times 10^{-8}$, к-рый сравним с существующими методами определения спектрофотометрией, флуориметрией и ПКР методом, основанным на лигандной модификации коллоидных р-ров Ag. В дальнейшем метод будет использован для определения ионов нептунила. Преимуществом метода является отсутствие стадий предварительной подготовки.

2629. Bizzarri Anna Rita, Cannistraro Salvatore. / *Temporal fluctuations in the SERRS spectra of single iron protoporphyrin IX molecule.* // *Chem. Phys.* 2003. 290. № 2–3. P. 297–306.

Временные флуктуации спектров УПКР одиночной молекулы Fe-протопорфирина IX.

Изучены спектры УПКР протопорфирина IX железа (1), адсорбированного на наночастицах коллоидного Ag, фиксированных на покрытых полимером стеклянных пластинках, при очень низких концентрациях. Отмечены значительные временные флуктуации как частот, так и интенсивностей линий УПКР одиночных молекул 1 в шкале времени ~секунд. Даны возможные объяснения природы наблюдаемых флуктуаций.

2630. Blajiev O., Hubin A., Teilens F., Geerlings P. / *Raman and DFT study of the vibrational properties of some para-substituted benzohydroxamic acids: towards an interpretation of SER spectra.* // *J. Raman Spectrosc.* 2003. 34, № 4, P. 295–305.

Исследование методом КР и по теории функционала плотности колебательных свойств некоторых паразамещенных бензогидроксамовых кислот. К интерпретации спектров УПКР

2631. Bloxham Simon, Eicher-Lorka Olegas, Jakubėnas Rimas, Niaura Gediminas. / *Adsorption of cysteamine at copper electrodes as studied by SERS.* // (*Institute of Chemistry, Vilnius, Lithuania*). *Spectrosc. Lett.* 2003. 36, №3, 211–226.

Исследование адсорбции цистеамина на медных электродах методом спектроскопии УПКР.

Изучена динамика процесса электрохимической сорбции цистеамина из кислой среды на поверхности поликристаллического медного электрода методом спектроскопии КР. Электрод получали на Pt-основе, на которую химическим осаждением из смеси растворов $0,5\text{M CuSO}_4 + 0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ получают пленку толщиной 10 мкм, утолщающуюся в растворе $0,02\text{M CuSO}_4$ (pH 4,5) при потенциале $-0,3\text{В}$ в течение 120 с, а затем выдерживающуюся в течение 90 мин в растворе $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{M Na}_2\text{SO}_4$. после промывания обескисленной водой электрод вводится в электрохимическую ячейку для реализации процесса адсорбции цистеамина и спектрального изучения этого процесса. Установлено, что одновременно с адсорбцией цистеамина происходит осаждение оксианионов ClO_4^- и SO_4^{2-} с увеличением концентрации цистеамина до $\sim 10^{-4}\text{M}$ процесс адсорбции замедляется.

2632. Breuzard Gilles, Millot Jean-Marc, Riou Jean-François, Manfait Michel. / *Selective interactions of ethidiums with G-quadruplex DNA revealed by SERS.* // (*Unité MéDIAN CNRS UMR 6142, IFR53, UFR de Pharmacie, 51 rue Cognacq-Jay, 51096 Reims Cedex, France*) *Anal. Chem.* 2003. 75, № 16, P. 4305–4311.

Селективное взаимодействие производных этидия с G-четырёхцепочечной ДНК, исследуемое методом спектроскопии УПКР.

Произведено сравнение моделей взаимодействия этидийбромида и 3 др. аналогов с олигонуклеотидами четырёхцепочечной ДНК – G4. Спектры УПКР интерпретировали в соответствии со способностью их молекул стабилизировать G4. Показано, что этидиумбромид, слабо стабилизирующий олигонуклеотиды в конформации G4, не влияет на изменение интенсивности сигнала, который сравним с сигналом свободного этидиумбромида. Для 3 др. этидиумов отмечено ослабление сигнала в 6, 3, 5 и 15 раз. Сильное гашение УПКР можно объяснить потерей восприимчивости Ag-коллоидов к связанным с G4 производным этидия. Рассмотрены 2 набора спектральных параметров, обеспечивающих анализ как топологии высомолек. комплексов, так и межмолек. взаимодействий.

2633. Cao Peigen, Zhong Qiling, Sua Yuhua, Cu Renao. / *Dissociation and electrooxidation of formic acid at platinum in nonaqueous solutions as probed by in situ surface-enhanced Raman spectroscopy.* // *Chem. Phys. Lett.* 2003. 376. № 5–6. P. 806–811.

Изучение in situ с помощью спектроскопии УПКР диссоциации и электроокисления муравьиной кислоты на платине в неводных растворах.

С помощью спектроскопии УПКР в комбинации с методом циклической вольтамперометрии изучены свойства муравьиной кислоты (I), адсорбированной на шероховатом платиновом электроде без и с CO, в диметилформамиде

(II). Отмечена возможность электроокисления I после десорбции CO с поверхности электрода. Те же самые результаты получены при использовании метанола вместо II. Для обеих систем установлена связь CO с поверхностью платины.

2634. Culha Mustafa, Stokes David, Allain Leonardo R., Vo-Dinh Tuan. / **SERS substrate based on a self-assembled monolayers for use in gene diagnostic.** // (Advanced Biomedical Science and Technology Group Oak Ridge National Laboratory, Bethel Valley Road, MS-6101 P. O. Box 2008, Oak Ridge, Tennessee 37831–6101). *Anal. Chem.* 2003. 75, № 22, P. 6196–6201.

Субстрат УПКР на основе само-собирающегося монослоя, для использования в диагностике генов.

Описано использование системы, содержащей SH-(CH₂)₆ – двухцепочечная ДНК и 6-меркапто-1-гексанол с покрытием ПВ 5×10^{12} зондов/см² и эффективностями гибридизации до 100%, для создания самособирающихся монослоев при разработке субстрата УПКР с применением Ag-ПВ. При использовании гена рака молочной железы в качестве модельной системы обсуждена эффективность предложенного субстрата для диагностич. целей.

2635. Débarre A., Jaffiol R., Julien C., Nutarelli D., Richard A., Tchénio P. / **Specific Raman signatures of a dimetallofullerene reaperod.** // *Phys. Rev. Lett.* 2003. 91. № 8. 185501(4) p.

Специфические особенности КР диметаллофуллеренового «горохового стручка».

Методом спектроскопии КР изучены свойства представителя нового типа углеродосодержащий структур – «гороховых стручков» (reapods) – фуллерено-содержащих 1-слойных углеродных нанотрубок (SWNT): La₂C₈₀)_m SWNT (I). Установлена значительная модификация спектров КР нанотрубок при внедрении диметаллофуллеренов. Наблюдаемая интенсивная линия КР при 142 см⁻¹ интерпретирована как характерное свойство, свидетельствующее о полимеризации внедренных в SWNT диметаллофуллеренов. Дополнительные линии КР зарегистрированы также при 400, 520 и 600 см⁻¹.

2636. De Jesus M. A., Giesfeldt K. S., Sepaniak M. / **Use of a sample translation technique to minimize adverse effects of laser irradiation in surface-enhanced Raman spectrometry.** // *J. Appl. Spectrosc.* 2003. 57, № 4, P. 428–438.

Использование техники перемещения образца для минимизирования нежелательных эффектов лазерного облучения в спектроскопии УПКР.

2637. Domingo C., Garsia-Ramos J. V., Sanchez-Cortes S. Aznarez J. A. / **Surface-enhanced infrared adsorption of DIMP on gold-germanium substrates coated by self-assembled monolayers.** // *J. Mol. Struct.* 2003. P. 661–662, P. 7267–7271.

Усиленное в присутствии поверхности ИК-поглощение диметилизофосфата на подложках Au–Ge, покрытых само-организованными монослоями.

Островки золота, покрытые самоорганизованными монослоями трех разных тиолов (тиофенола, пропантиола и октадентиола) позволяют регистрировать молекулы без полярных групп, такие как диметилизофталат (DMIP) с использованием усиленного в присутствии поверхности ИК-поглощения (SEIRA). Связывание тиолов исследовалось с использованием усиленного в присутствии поверхности КР (SERS) и SEIRA. Тщательное сравнение спектров пропускания и р-поляризованных SEIRA-спектров отражения от DMIP с использованием модифицированной подложки с аналогичными спектрами от непокрытых подложек из Au–Ge, Ge и CaF₂ позволило выяснить влияние различных подложек и тиолов на наблюдаемый эффект усиления поглощения ИК-излучения. Кроме того, исследовалась ориентация DMIP по отношению к ПВ Au для каждого тиолового покрытия, что позволило подтвердить, что поверхн. правило отбора в данном случае применимо и к отражению и пропусканию.

2638. Etchegoin P., Liem H., Mahler R. C., Cohen L., Brown R. J. C., Milton M. J. T., Gallop J. C. / **Observation of dynamic oxygen release in hemoglobin using SERS.** // *Chem. Phys. Lett.* 2003. 367. № 1–2. P. 223–229.

Наблюдение динамического высвобождения кислорода с использованием УПКР.

Методом спектроскопии УПКР с использованием коллоидов Ag изучена фотоиндуцированная динамика O₂ в гемоглобине. Получены свидетельства зарядо-переносного механизма в ходе раскрытия гемных карманов при высвобождении кислорода.

2639. Etchegoin P., Mahler R.C., Cjhen L.F., Hartigan H., Brown R. J., Milton M. J., Gallop J. C. / **New limits in ultra-sensitive trance detection by SERS.** // *Chem. Phys. Lett.* 2003. 375. № 1–2. P. 84–90.

Новые пределы в сверхчувствительной регистрации следовых количеств соединений с помощью УПКР.

Показана возможность регистрации химических соединений вплоть до концентрации 10⁻¹⁸ моль с помощью нерезонансного УПКР на примере растворов родамина 6 Ж в воде. На основе полученных результатов предложена

методика счета небольшого числа активных в УПКР молекул в микрокаплях жидкости. Отмечено, что при выборе соответствующих условий усиления данный метод может быть успешно применен в качестве обычного аналитического метода, имеющего очень высокую чувствительность.

2640. Fang Yan, Huang Qun-Jian, Wang Peijie, Li Xiao-Yuan, Yu Nai-Teng. / Adsorption behavior of C₆₀ fullerene on golden crystal nanoparticles. // Chem. Phys. Lett. 2003. 381. № 3–4. P. 255–261.

Поглощательные свойства фуллерена C₆₀ на золотых кристаллических наночастицах.

2641. Farquharson Stuart, Gift Alan, Maksymiuk Paul, Inscore Frank, Smith Wayne, Morrissey Kevin, Christesen Steven D. / Chemical agent detection by surface-enhanced Raman spectroscopy. // Докл. Conf. on Chemical and Biological Point Sensors for Homeland Defence, Providence, R- I., 29–30 Oct., 2003. (Real-Time Analyzers, 87 Church Street, East Hartford, CT 06108). Proc. SPIE. 2004. 5269, P. 16–22.

Детектирование химических агентов методом спектроскопии УПКР.

Показана возможность использования УПКР для воспроизводимого измерения содержаний цианид-иона, бис-(2-хлорэтил)сульфида и этил-5-2-диизопропиламиноэтилметил-фосфонтиолата в водопроводной воде. Проведен контроль обычных и спектров УПКР для выбора полос, подходящих для идентификации и колич. определения данных хим. агентов. Измерения для всех 3 агентов производили при 2100, 624 и 544 (колебания PO₂CS) см⁻¹ соотв. Образцы с концентрацией 1 мг/мл для каждого реагента измеряли 36 раз в стеклянных сосудах, покрытых импрегнированным Ag золь-гелем; относит. станд. отклонения при этом составили 12,5, 12,9 и 29,3 соотв. 10 хим. соединений, добавленных к смоделированному образцу водопроводной воды, не изменяли спектры УПКР. Отмечено, что применяемые в исследовании концентрации выше требуемых программой JSAWM. Для повышения чувствительности и улучшения воспроизводимости разработаны дробные Ag и Au структуры внутри золь-гельной матрицы и химически селективные золь-гели.

2642. Grand J., Kostcheev S., Bijeon J. L., De La Chapelle M.L., Adam P. M., Rumyantseva A., Lerondel G., Royer P. / Optimization of SERS-active substrates for near-field Raman spectroscopy. // Synth. Metals. 2003. 139, № 3, P. 621–624.

Оптимизация субстратов, активных в процессе УПКР, для спектроскопии КР ближнего поля.

2643. Grubisha Desiree S., Lipert Robert J., Park Hye-Young, Driskell Jeremy, Porter Marc D. / Femtomolar detection of prostate-specific antigen: An immunoassay based on SERS and immunogold labels. // (Microanalytical Instrumentation Center. Ames Laboratory–USDOE and Department of Chemistry. Iowa State University Ames, Iowa 50011). Anal. Chem. 2003. 75, № 21, P. 5936–5943.

Детектирование на уровне фемтомоль специфического антигена простаты: иммуноанализ на основе УПКР и иммунозолотых меток.

Описано использование метода УПКР для детектирования на уровне фМ специфич. антигена простаты, являющегося важным биомаркером в ранней диагностике рака, в образцах сыворотки крови. Реагент готовили путем покрытия золотых наночастиц диаметрами 30 нм монослоем специфич. вещества с сильным КР. Полученные метки являются бифункциональными и содержат дисульфиды для химиосорбции с ПВ наночастиц и сукцинимиды для сочетания с биоселективными веществами. Отмечены небольшое уширение спектральных полос, устойчивость к фотоотбеливанию и гашению и длинноволновое возбуждение множества меток с помощью отдельного источника возбуждения. Для исследуемого компонента в сыворотке крови человека ПРО достигает ~1 пг/мл, в альбумине бычьей сыворотки ~4 пг /мл при времени считывания спектрометра 60 с. В последнем случае 40 мкл раствора свободного специфич. антигена простаты содержит 160 фг свободного антигена, что соответствует ~3 × 10⁶ молекулам.

2644. Gupta R., Weimer W.A. / High enhancement factor gold films for SERS. // Chem. Phys. Lett. 2003. 374. № 3–4. P. 302–306.

Высокий коэффициент усиления пленок золота для спектроскопии УПКР.

Получен большой (> 10¹¹) нерезонансный коэффициент усиления для спектроскопии УПКР родамина 6Ж на поверхности с плазмонным резонансом Au. Зарегистрированные спектры УПКР для субмонослойных образцов позволили определить количество аналита, не превышающее 180 аттограмм.

2645. Habuchi Satoshi, Cotlet Mircea, Gronheid Roel, Dirix Gunter, Michiels Jon, Vanderleyden Jos, De Schryver Frans C., Hofkens Johan. / Single-molecule SERRS of the enhanced green fluorescent protein. // J, Amer. Chem. Soc. 2003. 125, № 28, P. 8446–8447.

- УПКР одиночных молекул зеленого флуоресцентного белка.**
2646. Hallen H. D., Ayars E. J., Jahncke C. L. / *KR. The effects of probe boundary conditions and propagation on nano-Raman spectroscopy.* // *J. Microsc.* 2003. 210, № 3. P. 252–254.
- Влияние граничных условий зонда и распространения на наноспектроскопию**
- Спектры КР, полученные в ближнем поле, обнаружили селективное усиление колебательных мод. Показано, что к этой селекции приводят граничные условия для электрич. поля около металлич. поверхности, действующей на распространение отраженного сигнала. Усиление запрещенных колебаний объяснено присутствием градиента электрич. поля вблизи покрытого металлом волоконного зонда.
2647. Haryschuh A., Anderson N., Novotny L. / *Near-field Raman spectroscopy using a sharp metal tip.* // *J. Microsc.* 2003. 210. № 3, P. 234–240.
- Ближнепольная спектроскопия КР с использованием металлического острия.**
- Продемонстрирована возможность ближнепольной спектроскопии КР, имеющей пространственное разрешение 20 нм, при быстром сканировании металлич. острия в пределах поверхности образца. Метод был использован для отображения мод колебаний 1-слойных углеродных нанотрубок (УНТ). Показано, что при комбинации оптических и топографич. сигналов для УНТ можно разделить ближнепольный и дальнепольные вклады и дать количественную оценку наблюдаемого фактора усиления КР.
2648. Iliescu T., Bolboaca M., Pacurariu R., Maniu D., Klefer W. / *Raman spectroscopy, SERS and density functional theory studies of 2-formylfuran.* // *J. Raman Spectrosc.* 2003. 34, № 9, P. 705–710.
- Спектроскопии КР и УПКР и исследования по теории функционала плотности 2-формилфурана.**
2649. Itoh Tamitake, Hashimoto Kazuhiro, Ikehata Akifumi, Ozaki Yukihiro. / *Direct demonstration for changes in surface plasmon resonance induced by SERS quenching of dye molecules adsorbed on single Ag nanoparticles.* // *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83, № 26. P. 5557–5559.
- Прямая демонстрация изменений в резонансе поверхностного плазмона, индуцированных тушением УПКР молекул красителя, адсорбированных на одиночных наночастицах Ag.**
- Изучены изменения полос резонанса поверхностного плазмона (РПП), индуцированные тушением УПКР молекул родамина 6 Ж, адсорбированных на одиночных наночастицах Ag. После тушения УПКР наблюдали голубой сдвиг полос РПП и увеличение их интенсивности.
2650. Itoh Tamitake, Hashimoto Kazuhiro, Ozaki Yukihiro. / *Polarization dependences of surface plasmon bands and surface-enhanced Raman bands of single Ag nanoparticles.* // *Appl. Phys. Lett.* 2003. 83. № 11. P. 2274–2276.
- Поляризационные зависимости полос поверхностных плазмонов и полос УПКР одиночных наночастиц Ag.**
- Изучены поляризационные зависимости рэлеевского и УПКР для индивидуальных частиц Ag с адсорбированными на них молекулами родамина 6Ж. Найдено, что поляризационные зависимости полос поверхностных плазмонов, генерированных агрегатами активных в УПКР частиц Ag, синхронны с поляризационными зависимостями полос КР.
2651. Jackson J. B., Westcott S. L., Hirsch L. R., West J. L., Halas N.J. / *Controlling the surface enhanced Raman effect via the noanoshell geometry.* // *Appl. Phys. Lett.* 2003. 82, № 2. P. 257–259.
- Управление эффектом УПКР через геометрию нанооболочки.**
- Показано, что путем варьирования геометрии наночастицы из диэлектрич. сердцевин и металлич. оболочки можно управлять локальным электромагн. полем на поверхности наночастицы. Напряженность такого поля в зависимости от размеров сердцевин и оболочки измерялась путем регистрации отклика нерезонансного молекулярного адсорбера (п-меркаптоанилина), связанного с поверхностью наночастицы, методом спектроскопии УПКР. Абсолютная величина усиления достигала 10^{12} .
2652. Jiang Jiang, Bosnick Ken, Maillard Mathieu, Brus Louis. / *Single molecule Raman spectroscopy at the junctions of large Ag nanocrystals.* // *J. Phys. Chem. B.* 2003. 107. № 37. P. 9964–9972.
- КР-спектроскопия одной молекулы в изучении агрегатов больших и нанокристаллов Ag.**
- Молекулярное УПКР на компактных кластерах Ag размеров 30–70 нм обнаруживает мономолекулярное сечение рассеяния на несколько порядков больше, чем мономолекулярное сечение люминесценции. Для анализа некоторых расчетов этого явления проведены численные расчеты, и получены новые спектральные данные по деполяризации линий для мономолекулярного рассеяния родамина 6Ж. Подчеркнута зависимость от длины волны свойств гибридной молекулярно-металлической волновой функции как резонансного состояния КР.

2653. Kim H. S., Lee S. J., Kim N. H., Yoon J. K., Park H. K., Kim K. / Adsorption characteristics of 1,4-phenylene diisocyanide on gold nanoparticles: infrared and Raman spectroscopy study. // *Langmuir*. 2003. 19, № 17, P. 6701–6710.
Характеристики адсорбции 1,4-фенилендиизоцианида на наночастицах золота: изучение методами инфракрасной и рамановской спектроскопии.
2654. Kim Jongwon, Gewirth Andrew A. / α -SiW₁₁O₃₉⁸⁻, и поверхностью электродом. Interactions between the Keggin type lacunary polyoxometalate, α -SiW₁₁O₃₉⁸⁻, and electrode surfaces. // *Langmuir*. 2003. 19, № 21, P. 8934–8942.
Взаимодействия между Кеггинтипа лакунарным полиоксометаллатом.
Методы ЦВА, СТМ и УПКР-спектроскопии использованы для изучения взаимодействий между α -SiW₁₁O₃₉⁸⁻ и поверхностью электродов из стеклоуглерода, Au(111) и Ag(111). ЦВА и СТМ измерения показали, что α -SiW₁₁O₃₉⁸⁻-анионы сильно адсорбируются только на Ag(111). Частицы α -SiW₁₁O₃₉, адсорбированные на Ag(111), сохраняют свою редокс-активность на поверхности Ag. СТМ-визуализация указывает на образование монослоев на Ag(111), которые имеют гексагональную структуру адрешетки с расстояниями 1,22 и 1,37 нм.
2655. Kim Kwan, Kim Hyun Sik, Lee Seung Joon. / Strategy for site-selective patterning of organic monolayers via borohydride-directed reduction: SERS feasibility study. // *Langmuir*. 2003. 19, № 26, P. 10985–10988.
Стратегия селективного по местоположению упорядочения органических монослоев с использованием процесса восстановления исходных органических соединений боргидридами: изучение осуществимости процесса методом УПКР.
2656. Kneipp Katrin, Kneipp Harald, Dasari Ramachandra R., Feld Michael S. / Single molecule Raman spectroscopy using silver and gold nanoparticles. *Indian J. Phys. B*. 2003. 77, № 1, P. 39–47.
Спектроскопия КР одиночных молекул с использованием наночастиц Ag и золота.
Обзор. Рассмотрены вопросы, связанные с использованием метода спектроскопии УПКР для регистрации одиночных молекул. Отмечены преимущества использования для этих целей наночастиц Ag и золота. Обсуждены механизмы усиления сигнала в таких системах. Отмечена высокая чувствительность метода спектроскопии УПКР и его преимущества по сравнению с методом флуоресцентной спектроскопии для регистрации одиночных молекул, в частности, имеющих биологическое значение.
2657. Kneipp Katrin, Kneipp Harald. *Can. J. Anal. Sci. and Spectrosc.* 2003. 48, № 2, P. 125–131.
УПКР–новый метод для ультра-чувствительного определения следовых количеств.
УПКР является спектроскопическим методом, который сочетает современную лазерную спектроскопию с оптическими свойствами наночастиц Ag или Au, в результате к-рого происходит сильное увеличение сигнала КР. Предложенный метод сочетает ультрачувствительные пределы определения со структурной информацией. Метод только открывает путь к определению единичных молекул и одновременно идентификации структуры. Статья обсуждает возможности предложенного метода на Ag- или Au-коллоидных частицах, как аналитический способ определения и идентификации следовых кол-в вещества.
2658. Kudelski A. / Structures of monolayers formed from different HS–(CH₂)₂–X thiols on gold, silver and copper: Comparative studies by SERS. // *J. Raman Spectrosc.* 2003. 34, № 11, P. 853–862.
Структуры монослоев, образуемых различными HS–(CH₂)₂–X тиолами на золоте, Ag и меди. Сравнительное изучение методом УПКР.
2659. Lee Seung Joon, Kim Kwan. / Surface-induced photoreaction of 4-nitrobenzenethiol of silver: Influence of SERS-active sites. // *Chem. Phys. Lett.* 2003. 378, № 1–2, P. 122–127.
Поверхностно-наведенная фотореакция 4-бензотиола на Ag: влияние очагов, активных в УПКР света.
2660. Leopold N., Lendl B. / A new method for fast preparation of highly SERS active silver colloids at room temperature by reduction of silver nitrate with hydroxylamine hydrochloride. // *J. Phys. Chem. B*. 2003. 107, № 24, P. 5723–5727.
Новый метод быстрого синтеза коллоидов Ag, обладающих высокой способностью к усилению КР, путем восстановления нитрата Ag гидрохлоридом гидроксиламина при комнатной температуре.
2661. Li X., Zhang J., Xu W., Jia H., Wang X., Yang B., Zhao B., Li B., Ozaki Y. / Mercaptoacetic acid-capped silver nanoparticles colloid: formation, morphology, and SERS activity. // *Langmuir*. 2003. 19, № 10, P. 4285–4290.

- Коллоидные наночастицы Ag, покрытие меркапто-уксусной кислотой: получение, морфология и активность в УПКР.**
2662. Liu Rutao, Yang Jinghle, Sun Changxia, Li Lei, Wu Xie, Li Zhengmin, Qi Chuansong. / Study of the interaction of nucleic acids with acridine orange-CTMAB and enhancement of resonance light scattering. // *Chem. Phys. Lett.* 2003. 376. № 1–2. P. 108–115.
- Изучение взаимодействия нуклеиновых кислот с акридиновым оранжевым и ЦТМА и определение нуклеиновых кислот на уровне нанограммов на основе УПКР.**
- Установлено, что интенсивность РКР акридинового оранжевого (I) значительно усиливается в присутствии как нуклеиновой кислоты, так и цетила триметиламмонийбромид (ЦТМА). Предложен чувствительный метод определения нуклеиновых кислот, основанный на таком усилении КР. Образование комплексов I с нуклеиновыми кислотами в присутствии ЦТМА изучено с помощью электронной спектроскопии поглощения, просвечивающей электронной микроскопии и других методов. Показано, что поверхность нуклеиновой кислоты служит как шаблон для сближения I и ЦТМА.
2663. Liu Xia, Chen Dongming, He Tianjing, Liu Fanchen. // *Huaxue wuli xuebao = Chin J. Chem. Phys.* 2003. 16. № 3. P. 176–180.
- Влияние ЦТМА на УПКР тетраакис (4-N-метилпиридил)порфирина.**
- Изучено влияние цетила триметиламмонийбромид (ЦТМА) (I) на УПКР свободного основания 5, 10, 15, 20-тетраакис(4-N-метилпиридил)порфирина (H_2TMPyP) (II) и $AgTMPyP$ (III), адсорбированных на коллоидных частицах Ag. По спектрам УПКР установлено, что адсорбция II на Ag приводит к внедрению в эту молекулу Ag с образованием III. Добавление I сопровождается обратным преобразованием III в I.
2664. Loo B. H. / Enhanced Raman spectroscopic study of interactions of tetracyanoethylene molecules with copper surfaces. // *J. Mol. Struct.* 2003. P. 661–662, P. 451–457.
- Изучение взаимодействий молекул тетрацианоэтилена с медью методом спектроскопии УПКР.**
2665. López –Tocón Isabel, Centeno Silva P., Castro José Luis, López-Ramires M. Rosa, Ontero Juan Carlos. / Photo-induced charge transfer processes in the SERS of 2,4,6-trimethylpyridine recorded on silver electrode. // *Chem. Phys. Lett.* 2003. 377. № 1–2. P. 111–118.
- Процессы фотоиндуцированного переноса заряда в УПКР света 2, 4, 6-триметилпиридина, зарегистрированном на Ag-электрод.**
- Дан анализ зарегистрированных спектров УПКР 2, 4, 6-триметилпиридина на Ag-электрод при различных потенциалах с позиций усиления КР по механизму переноса заряда. Отмеченная селективность усиления объяснена на основе факторов Франка–Кордона, связанных с процессом
2666. Millan J. I., Garcia-Ramos J. V., Sanchez-Cortes S., Rodriguez-Amaro R. / Adsorption of lucigenin on Ag nanoparticles studied by surface-enhanced Raman spectroscopy: effect of different anions on the intensification of Raman spectra. // *J. Raman Spectrosc.* 2003. 34, № 3, P. 227–233.
- Адсорбция люцигенина на наночастицах Ag изучение методом спектроскопии УПКР. Влияние различных анионов на интенсивность спектров.**
2667. Mosier-Boss P. A., Lieberman S. H. / Detection of anions by normal Raman spectroscopy and SERS of cationic-coated substrates. // *Appl. Spectrosc.* 2003. 57, № 9, P. 1129–1137.
- Определение анионов методами спектроскопии КР и УПКР на покрытых катионами субстратах.**
2668. Mosier-Boss P. A., Lieberman S. H. / SERS and molecular modeling of the chromate interaction with 4-(2-mercaptoethyl)pyridinium. // *Langmuir* 2003. 19, № 17, P. 6826–6836.
- Изучение методами спектроскопии УПКР и молекулярного моделирования взаимодействия хромата с 4-(2-меркаптоэтил)пиридином.**
2669. Mosier-Boss P. A., Lieberman S. H. / Detection of volatile organic compounds using surface enhanced Raman spectroscopy substrate mounted on a thermoelectric cooler. // (SPAWAR System Center San Diego, Code 236, San Diego, CA 92152, USA). *Anal. chim. acta.* 2003. 488, № 1, P. 15–23.
- Детектирование летучих органических соединений с использованием субстратов для спектроскопии УПКР, нанесенных на термоэлектрический охладитель.**
- Рассмотрена эффективность детектирования летучих орг. соединений с помощью спектроскопии УПКР при использовании субстратов с тиольным покрытием, нанесенных на термоэлектрический охладитель. Показано, что

данные химически модифицированные субстраты предотвращают окисление шероховатой Ag-ПВ и притягивают к ПВ анализируемое соединение. Описано применение сенсора для детектирования хлорированных растворителей, метилтрет-бутилового эфира и ароматических соединений.

2670. Muik B., Lendl B., Molina-Díaz A., Ayora-Cañada M. / *Fourier transform Raman spectrometry for the quantitative analysis of oil content and humidity in olives.* // *J. Appl Spectrosc.* 2003. 57. № 2. P. 233–237.

Применение спектрометрии УПКР при количественном определении содержания масел и воды в оливках.
Предложен метод непосредственного и быстрого определения содержания масел и воды в оливках, основанный на применении спектрометрии УПКР. Подготовка проб сводится к размолу оливок в специальной мельнице. При анализе использован метод многовариантной градуировки.

2671. Mulvaney S.P., He L., Natan M.J., Keating C.D. / *There-layer substrates for SERS preparation and preliminary evaluation.* // *J. Raman Spectrosc.* 2003. 34. № 2. P. 163–171.

Трехслойные подложки для УПКРС: изготовление и предварительная оценка.

2672. Muniz-Miranda Maurizio, Cardini Gianni, Schettino Vincenzo. / *Surface-enhanced Raman spectra of pyridine and pyrasolide on silver colloids: chemical and electromagnetic effects.* // *Theor. Chem. Accounts.* 2004. 111, № 2–6, P. 264–269.

Спектры УПКР пиридина и пирасола на коллоидном Ag. Химический и электромагнитный эффекты.

2673. Natan Michael J.; SurroMed. / *Surface-enhanced spectroscopy-active composite nanoparticles.* // Пат. 6514767 США. МКИ. G01N 21/75. Inc.: заявл. 06.10.2000; Оpubл. 04.02.2003.

Активные в спектроскопии УПКР композитные наночастицы.

Патент США. Патентуются наночастицы метало, связанные со спектроскопически активным аналитом (анализируемым веществом и окруженные капсулирующей оболочкой). Они могут использоваться как чувствительные оптические метки, регистрируемые с помощью спектроскопии, усиленной поверхностью, например, спектроскопии УПКР фотоиндуцированного переноса электрона между металлом и адсорбером.

2674. Oklejas Vanessa, Harris Joel M. / *In-situ investigation of binary-component self-assembled monolayers: a SERS-based spectroelectrochemical study of the effects of monolayer composition on interfacial structure.* // *Langmuir.* 2003. 19. № 14, P. 5794–5801.

In situ исследование двухкомпонентных самоорганизованных монослоев из 12-меркаптододеканнитрила и н-гептантиола: спектроскопическое изучение на основе; метода УПКР влияния состава монослоя на структуру межфазной поверхности.

2675. Otto A. / *On the electronic contribution to single molecule SERS.* // *Indian J. Phys. B.* 2003. 77. № 1. P. 63–73.

Об электронном вкладе в спектроскопию УПКР одиночных молекул.

Обсуждена гибридная (полевая+электронная) модель для спектроскопии нерезонансного УПКР одиночных молекул, адсорбированных на узких

2676. Qiao Jun-Lian, Li Feng-Ting, Zhang Fei-Juan. // (Engineering State Key Laboratory Of Pollution Control and Reuse, School of Environmental Science, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China). *Guangpu shiyanshi=Chin. J. Spectrosc. Lab.* 2003. 20, № 1, P. 44–47.

Изучение влияния концентрации красного реактива, адсорбированного на поверхности Ag.

Спектры УПКР красного реактива, адсорбированные на коллоидном Ag, были изменены спектрометром. Изучено соотношение между изменением концентрации красного реактива от 10^{-4} – 10^{-8} М и интенсивностью. Найдено, что интенсивность достигает максимальной величины, когда концентрация красного реактива достигает 10^{-5} М. Изучен механизм этого явления переходных позициях между металлич. наночастицами в небольших кластерах.

2677. Ren B., Lin X.-F., Jiang Y.-X., Cao P.-G., Xie Y., Huang Q.-J., Tian Z.-Q. / *Optimizing detection sensitivity on SERS of transition-metal electrodes with confocal Raman microscopy.* // *Appl. Spectrosc.* 2003. 57, № 4, P. 419–427.

Оптимизация чувствительности детектирования при УПКР на электродах из переходных металлов с помощью конфокальной микроскопии КР.

2678. Sagmuller B., Schwarze B., Brehm G., Trachta G., Schneider S. / *Identification of illicit drugs by a combination of liquid chromatography and SERS spectroscopy.* // *J. Mol. Struct.* 2003. P. 661–662, P. 279–290.

Идентификация запрещенных лекарственных соединений путем сочетания высокоэффективной жидкостной хроматографии и спектроскопии УПКР.

Разработана новая методика определения запрещенных лекарственных веществ и других фармацевтических соединений при помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с детектированием посредством спектроскопии УПКР. Пределы обнаружения составляют ~1 мг аналита в пробе. Методика применена для определения кокаина, героина, амфетамина, норпапаверина и прокаина.

2679. Sanchez-Gil José A., Garcia-Ramos José V. / **Local and average electromagnetic enhancement in SERS from self-affine fractal metal substrates with nanoscale irregularities.** // *Chem. Phys. Lett.* 2003. 367. № 3–4. P. 361–366.

Локальное и среднее электромагнитное усиление в УПКР самоаффинными фрактальными металлическими подложками с наномасштабными неровностями.

Теоретически изучен электромагнитный механизм усиления в спектроскопии УПКР в системах, использующих беспорядочный самоаффинные фрактальные металлические подложки с наномасштабными неровностями. Коэффициент усиления рассчитывался численно для разных интенсивностей электромагнитного поля накачки ансамблей, имеющих ширину несколько мкм и ниже. Отмечено очень сильное увеличение локального и среднего коэффициента усиления для видимой и ближней ИК-области в случае уменьшения размера поверхностных неровностей до нескольких нм.

2680. Shafer-Peltier Karen E., Haynes Christy L., Glucksberg Matthew R., Van Duyne Richard P. / **Toward a glucose biosensor based on SERS.** // *J. Amer. Chem. Soc.* 2003. 125, № 2. P. 588–593.

Биосенсор на глюкозу, основанный на УПКР.

2681. Spencer Kevin M., Sylvia James M., Marren Peter J., Bertone Jane F., Christensen Steven D. / **SERS for homeland defense.** // Докл. (Conference on Chemical and Biological Point Sensors for Homeland Defence/ Providence, R. I., 29–30 Oct., 2003) *Proc. SPIE.* 2004. 5269. P. 1–8.

Система обеспечения безопасности дома на основе спектроскопии УПКР.

Разработана система обеспечения безопасности дома на основе спектроскопии УПКР. Измерение производится на основе анализа адсорбции в металлическом, чувствительном субстрате на основе золота, Ag или меди. Уровень усиления (по сравнению с обычной спектроскопией) равен 108. Предусмотрена возможно контроля взрывчатых веществ, а также вредных хим. и биологических реагентов.

2682. Sprinchak Vitaliy, Esen Cemal, Schweiger Gustav. / **Enhancement of Raman scattering by deformation of microparticles.** // *Opt. Lett.* 2003. 28. № 4. P. 221–223.

Усиление КР при деформации микрочастиц.

Изучено КР деформированных капель, левитированных в акустическом левитаторе при образовании в генераторе аэрозоля. Рассмотрены 2 типа капель, один из которых имел капли миллиметрового размера, а другой – капли этанола, имеющие размеры в диапазоне 50–100 мкм. Исследования проведены в области валентных колебаний связи C-H ($2800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$). Найдено, что интенсивность сигнала КР зависит от формы капель. КР сферических капель было меньше, чем сфероидальных капель.

2683. Stegeman Robert, Jankovic Ladislav, Kim Hongki, Rivero Clara, Stegeman George, Richardson Kathleen, Delfydt Peter, Guo Yu, Schulte Alfons, Cardinal Thierry. / **Tellurite glasses with peak absolute Raman gain coefficients up to 30 times that of fused silica.** // *Opt. Lett.* 2003. 38. № 13. P. 1126–1128.

Теллуридные стекла с максимальными абсолютными коэффициентами усиления КР до 300 раз выше, чем в случае кварцевого стекла.

Описана экспериментальная система для измерения абсолютных величин коэффициента усиления КР в широком спектральном диапазоне для образцов стекла, имеющих миллиметровую толщину. Представлены результаты измерений коэффициента усиления КР для двух новых оксидных стекол ($85\%\text{TeO}_2\text{--}15\%\text{WO}_3$ и $85\%\text{TeO}_2\text{--}10\%\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}5\%\text{MgO}$), которые в 30 раз превысили известные для кварцевого стекла.

2684. Suh Yung Doug, Schenter Gregory K., Zhu Leyun, Lu H. Peter. / **Probing nanoscale SERS fluctuation dynamics using correlated AFM and confocal ultramicroscopy.** // *Ultramicroscopy.* 2003. 97. № 1–4. P. 89–102.

Зондирование динамики флуктуации наномасштабного УПКР с использованием коррелированных атомно-силовой микроскопии и конфокальной ультрамикроскопии.

Изучены зависящие от интенсивности лазерного возбуждения и промежуточного нанокластера Ag флуктуации интенсивности УПКР родамина 6 Ж и цитохрома при низкой плотности покрытия поверхности, для регистрации траекторий флуктуации интенсивности КР с субмикросекундным разрешением во времени использовалась 2-канальная система, включающая атомно-силовой микроскоп и конфокальный ультрамикроскоп. Обсуждены вопросы, связанные с локальным электромагн. усилением в исследованных образцах.

2685. Tanaka T., Nakajima A., Watanabe A., Ohno T., Ozaki Y. / SERS and density functional theory calculation studies on adsorption of o-, m- and p-nitroaniline on silver and gold colloid. // *J. Mol. Struct.* 2003. P. 661–662. P. 437–449.
Исследование методом спектроскопии УПКР и с помощью теории функционала плотности адсорбции о-, м-, п-нитроанилинов на коллоидных частицах Ag и золота.
Измерены спектры КР и УПКР о-, м-, п-нитроанилинов в коллоидных растворах Ag и Au вне резонанса. Эффекта УПКР в случае м-нитроанилина не наблюдали. Идентификация колебательных переходов молекул выполнена с помощью теории функционала плотности, которая позволила также установить их структурные, электростатические и другие свойства. Показано, что положение заместителя оказывает большое влияние на ориентацию адсорбированных нитроанилинов на коллоидных частицах металла. Это приводит к различиям наблюдаемого для них эффекта УПКР.
2686. Tripathi G. N. R., Clements M. / Adsorption of 2-mercaptopyrimidine on silver nanoparticles in water. // *J. Phys. Chem. B.* 2003. 107, № 40, P. 11125–11132.
Адсорбции 2-меркаптопиримидина на наночастицах Ag в воде.
2687. Umadevi M., Vanelle P., Ramasubbu A., Ramakrishnan V. / Spectral investigations on 2-methyl -1,4-naphthoquinone: Solvent effects, host guest interactions and SERS. // *J. Raman Spectrosc.* 2003. 34, № 2, P. 112–120.
Спектральные исследования 2-метил-1,4-нафтохинона. Влияние растворителя, взаимодействий «гость-хозяин» и спектры УПКР.
2688. Umadevi M., Vanelle P., Treme T., Ramakrishnan V. / Spectral investigations on 2-methyl-3-chloromethyl-1,4-naphthoquinone and 2,3-bis(chloromethyl)- 1,4-naphthoquinone under laser excitation. // *J. Raman Spectrosc.* 2003. 34, № 2, P. 172–179.
Спектральные исследования 2-метил-3-хлорметил-1,4-нафтохинона и 2,3-бис(хлорметил)-1,4-нафтохинона при лазерном возбуждении.
2689. Vivoni Alberto, Brike Ronald L., Foucault Richard, Lombardi John R. / Ab initio frequency calculations of pyridine adsorbed on an adatom moel of a SERS active site of silver surface. // *J. Phys. Chem. B.* 2003. 107. № 23. P. 5547–5557.
Расчеты из первых принципов частот УПКР пиридина, адсорбированного на адатомной модели активных центров на поверхности Ag.
Из первых принципов проведен анализ частотных сдвигов на спектре УПКР пиридина на ПВ Ag. При расчетах предполагалось, что атом Ag связан с атомом азота пиридина. Активные центры ПВ моделировались атомами Ag^0 , Ag^+ и пирамидалным кластерами Ag_4^+ . Правильность расчетов определялась исходя из соответствия наблюдаемым частотам и частотным сдвигам спектра. Наилучшие результаты получены для модели Ag_4^+ , хотя при использовании модели $(\text{Ag-Py})^+$ также получены вполне удовлетворительные результаты.
2690. Xu Shu-Ping, Wang Lian-Ying, Xu Wei-qing, Zhao Bing, Yuan Hang, Ma Lan, Bai Yu-Bai, Fan Yu-Guo. / Gaodeng xuebao=Chem. J. Chin. Univ. 2003. 24, № 5. P. 900–902.
Иммунологическая идентификация с помощью меченных зондов в УПКР иммунозолотых наночастиц путем Ag-травления.
Описан метод на основе сочетания измерения спектров методов УПКР при использовании снабженных метками наночастиц. Показано, что наночастицы золота, модифицированные моноклональным антителом мыши относительно антигена ПВ гепатита В (lg G(H)) и меченные п-меркаптобинзойной кислотой, м.б.использованы в качестве зонда. Иммунизированные наночастицы вступают в специфическое взаимодействие с антителом относительно lgG(H) (анти lgG(H)), который иммунобилизуется на кварцевых субстратах. Различение иммунозолотых коллоидов и анти lgG(H) контролировали методом УПКР п-меркаптобензойной кислоты после и до Ag-травления с послед. подтверждением на основании спектров поглощения в УФ и видимой областях.
2691. Yang X.-C., Fang Y. / SERS of C_{60} and C_{70} in gold hydrosols. // *J. Phys. Chem. B.* 2003. 107. № 37. P. 10100–10103.
УПКР C_{60} и C_{70} в гидрозолах золота.
Гидрофобные молекулы фуллеренов C_{60} и C_{70} были перенесены в гидрозоли золота с использованием пиридина в качестве среды. В результате адсорбции молекул фуллеренов на наночастицах золота получены спектры УПКР высокого качества. Коэффициент усиления составил $8 \cdot 10^4$ и $6 \cdot 10^5$ для C_{60} и C_{70} соответственно. Сравнения полученных спектров с обычными спектрами КР C_{60} и C_{70} свидетельствует о том, что молекулы фуллеренов адсорбируются на наночастицах золота своими пентагональными гранями.

2692. Yin Guo-sheng, Zhao Ge, Du Yin-xiao, Zhang Jing-lai, Liu Kuai-zhi, Mo Yu-jin. // (Department of Physics, Henan University, Kaifeng 475001, China). *Guangpuxue yu guangpu fenxi*=Spectrosc. And Spectral Anal. 2003. 23, № 3, P. 519–521.

Изучение адсорбции соланисола на платиновом электроде методом спектроскопии УПКР.

Изучены спектры КР молекул соланисола (I), адсорбированных на поверхности Pt-электрода (Э). Метод спектроскопии УПКР также был применен для изучения молекул I, адсорбированных на поверхности Pt-Э. сравнение результатов, полученных обоими методами показало, что молекулы I адсорбируются на Pt-поверхности через C = C связь. Большое различие между результатами обоих методов демонстрирует тот факт, что взаимодействие между молекулами и поверхностью Pt значительно сильнее и это взаимодействие приводит к большому нарушению молекулярной структуры I.

2693. Yu M., Liu B.-B., Li D.-M., Li M.-H., Yao M.-G., Wang L., Wang H., Zou G.-T., Wang X., Zhao B., Sundqvist B. // *Gaodeng xue xiao huaxun xuebao*=Chem. J. Chin. Univ. 2003. 24, № 7. P. 1285–1288.

Исследование методом УПКР однослойных углеродных нанотрубок на Ag-пленках, нанесенных на различные подложки.

На образцах однослойных углеродных нанотрубок, полученных дуговым и лазерно-термическим способами и привитых к поверхности пленок Ag, прослежено соотношение G- и D-полос в спектрах трубок в зависимости от природы подложки (сапфир, стекло или кварц). Показано, что положение и абсолютная интенсивность G-полосы определяется подложкой. Трубки металлического характера сильнее взаимодействуют с Ag.

2694. Zhang Jin-zhi, Wang Yuan. // *Guangpuxue yu guangpu fenxi*= Spectrosc. And Spectral Anal. 2003. 23, № 1, P. 67–69.

Изучение триметоприма спектрометрией УПКР отражением.

Предложена методика исследования КР спектра триметоприма с использованием спектрометрии, усиленной поверхностным отражением и высокоэффективной тонкослойной хроматографии. Показана возможность получения главной спектральной линии для анализа образцов порядка 6 мкг.

2695. Zhang Zhen-long, Wan Min. *Xinyang shifan xueyuan xuebao*. // *Ziran kexue ban* = J. Xinyang Nonn. Univ. Natur. Sci. Ed. 2003. 16. № 3. P. 281–284. 317 p.

Изучение структуры и УПКР света комплексных пленок Ленгмюра-Блоджетт самособранных двухмерных наночастиц Ag.

2696. Zheng J., Zhou Y., Li J., Ji Y., Lu T., Gu R. / SERS of 4-aminothiophenol in assemblies of nanosized particles and the macroscopic surface of silver. // *Langmuir*. 2003. 19, №3, 632–636, или 125–131.

УПКР от 4-аминотиофена в ансамблях наночастиц Ag на поверхности макроскопической подложки из Ag.

2697. Zhou Hai-Guang, Wang Fu-Lin, Bin Ren, Yang Zhi-Lin, Tian Zhon-Qun. / Study of liquid crystal absorbed on nano-roughened Ag and Au electrodes by SERS. // *Proc. SPIE*. 2003. 5129. P. 277–281.

Изучение ЖК, адсорбированного на нанощероховатых электродах из Ag и Au с помощью УПКР.

С помощью спектроскопии УПКР изучена ориентация ЖК (5 CB), адсорбированного на нанощероховатой поверхности электродов из Ag и Au. Получены свидетельства, что ориентация 5 CB на нанощероховатом электроде из Ag отличается от ориентации 5 CB на электроде из Au. Это связано с различием взаимодействий 5 CB с Au и Ag.

2698. Лысинова М. Б. / Спектроскопия УПКР и квантохимическое моделирование бифункциональных лигандов: Автореф. дис. на соиск. уч. ст. кхн. СПб. гос. ун-т, 2004, 17с.

Изучено влияние комплексообразования селективного фрагмента бифункционального лиганда (I) на основе 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридила с компонентом раствора (ионом Li) на спектр УПКР адсорбированного I.

2699. Сизов В.В. / Адсорбция флюидов и флюидных смесей в микропористых материалах. Компьютерное моделирование эффектов неоднородности: Автореф. дис. на соиск. уч. степ. кхн. СПб. Гос ун-т, 2004, 17с.

В рамках научного направления «Компьютерное моделирование процессов адсорбции и поверхностных явлений» в работе ставится и решается задача исследования влияния неоднородности на адсорбционные и транспортные процессы в микропористых углеродных материалах. Решение этой задачи включает: разработку математических моделей и программного обеспечения; моделирование адсорбции и диффузии и расчет расклинивающего давления леннарда-джонсовского флюида в щелевидных микропорах с неоднородной поверхностью; моделирование адсорбции молекулярных флюидов и их смесей в щелевидных микропорах; изучение эффектов связности пор.

2700. Стрекаль Н. Д., Кулакович О.С., Гапоненко С.В., Маскевич С.А., Самойлович М.И., Гурьянов А.В. / Пленки на основе фотонных кристаллов для молекулярной спектроскопии. // *Материалы 10 Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России» и 14 Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике»*, Москва, 2004. Р. 327–331.

Металлическую поверхность с регулярными шероховатостями размером порядка 200–300 нм, необходимую для получения УПКР света, предлагается формировать путем осаждения благородных металлов на кристаллографическую поверхность коллоидного кристалла. Метод реализован осаждением золота на поверхность кристалла, состоящего из глобул диоксида кремния. Митоксантрон, интеркалятор ДНК, малахитовый зеленый и метиленовый синий, применялись для тестирования усиления КР и флуоресценции предлагаемыми субстратами. Изучение зависимости интенсивности вторичного сечения митоксантрона от расстояния до поверхности золотой пленки показало, что эффекты усиления до поверхности носят дальнедействующий характер. В отличие от других УПКР-активных поверхностей, предложенные структуры обладают высокой воспроизводимостью и однозначно задаваемыми параметрами поверхности (диаметр глобул и толщина пленки). Эти преимущества представляются существенными для выяснения физико-химических механизмов УПКР и усиленной флуоресценции, а также систематического использования этих явлений для детектирования единичных молекул и аналитических измерений.

2701. Alvarez-Puebla R.A., Dos Santos D.S., (Jr), Aroca R.F. / *SERS for ultrasensitive chemical analysis of 1 and 2-naphthalenethios.* // *Analyst.* 2004. 129, № 12, P. 1251–1256.

Применение УПКР для ультрачувствительного химического определения 1– и 2–нафталинэтинолов.

Обсуждены результаты оптических экспериментальных условий для ультрачувствительного хим. определения 1– и 2–нафталинэтинолов с применением УПКР. Проведен обзор вибрационных спектров, включая ИК и спектры КР целевых молекул. Были испытаны наиболее эффективные лазерные линии для возбуждения в видимой и ближней ИК-областях. Получены пределы определения для целевых молекул на Ag наноструктурах в области цептомоля.

2702. Aştilean S., Bolboacă M., Maniu D., Iliescu T. / *Ordered metallic nanostructures for surface-enhanced Raman spectroscopy.* // *Rom. Repts Phys.* 2004. 56. № 3. P. 391–397.

Упорядоченные металлические наноструктуры для УПКР спектроскопии.

2703. Baltog I., Lefrant S., Baibarac M., Mihut L., Preda N., Velula T. Rom. / *Electrochemical oxidation of carbon nanotubes in sulfuric acid studied by SERS spectroscopy.* // Докл. (National Symposium of Engineering and Nano-sciences, Bucharest, Apr.23.2004). *J. Phys.* 2004.49. № 9–10. P. 751–765.

Электрохимическое окисление углеродных нанотрубок в серной кислоте, исследованное методом спектроскопии УПКР.

Методы УПКР-спектроскопии и ЦВА использованы для изучения процессов окисления-восстановления одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в растворе 0,5 М H₂SO₄. При анодной поляризации ОУНТ до + 1000 мВ образуются соединения, подобные бисульфат-интеркалированному графиту. Выше + 1000 мВ ОУНТ образуют фрагменты фуллерена.

2704. Bao Lili, Mahurin Shannon M., Dai Shengyao. / *Controlled layer-by-layer formation of ultrathin TiO₂ on silver island films via a surface sol-gel method for SERS measurements.* // (Chemical Sciences Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37831). *Anal. Chem.* 2004. 76, № 15, P. 4531–4536.

Контролируемое послойное формирование сверхтонкой пленки диоксида титана на островках Ag-пленки с помощью золь-гельного метода на поверхности для измерения УПКР.

Описано контролируемое формирование слоев TiO₂ с точностью на уровне монослоя на ПВ островковых Ag-пленок для применений в спектроскопии УПКР через золь-гельный процесс на ПВ. В качестве молекулы-зонда для снятия характеристик активности спектроскопии УПКР как функции поверхностных слоев TiO₂ взят родамин 6G. После покрытия монослоем TiO₂ толщиной 10 ± 6 Å большинство полос КР сохраняется. Сигнал уменьшается с увеличением толщины слоев. Хотя чувствительность снижается, достигнуто значительное повышение стабильности субстрата по сравнению с Ag-субстратами без покрытия диоксидом титана.

2705. Bizzarri Anna Rita, Cannistraro Salvatore. / *Evidence of electron-transfer in the SERS spectra of a single iron-protoporphyrin IX molecule.* // *Chem. Phys. Lett.* 2004. 395. № 4–6. P. 222–226.

Свидетельства переноса электрона в спектрах УПКР одиночной молекулы протопорфирина IX железа.

Спектроскопия УПКР применена для изучения одиночных молекул протопорфирина IX железа, адсорбированных на поверхности частиц Ag. Отмечены сильные беспорядочные флуктуации частоты и интенсивности линий КР.

Кроме того, наблюдалось явное зависящее от времени переключения между состояниями с Fe^{3+} и Fe^{2+} указанной молекулы. Предполагается, что это связано с баллистическими электронами металла

2706. Bolboaca M., Iliescu T., Kiefer W. / *Infrared absorption, Raman, and SERS investigations in conjunction with theoretical simulations on a phenothiazine derivative.* // *Chem. Phys.* 2004. 298, № 1–3, P. 87–95.

Исследования с помощью ИК-поглощения, спектроскопии КР и УПКР в совокупности с теоретическим моделированием производного соединения фенотиазина.

Методами спектроскопии ИК-поглощения, КР и УПКР изучены колебательные свойства наиболее стабильного конформера 10-изопентил-10Н-фентиазин-5,5-диоксида (1). Теоретич. моделирование спектров осуществлено с помощью теории функционала плотности и метода Хартри-Фока. Сравнение спектров УПКР, зарегистрированных с использованием активированного коллоидного Ag, со спектрами КР 1 обнаружило их некоторое различие. Предполагается, что оно связано с частичной хемисорбцией молекул 1 на поверхности Ag. Измерения, наблюдаемые в спектрах УПКР 1, при разной pH среды, объяснены переориентацией адсорбированных молекул относительно поверхности Ag. Основным механизмом усиления КР 1 поверхностью Ag считаются электромагн. взаимодействия.

2707. Bonifacio Alois., Millo Diego., Gooijer Cees., Boegschoten Roald, van der Zwan Gert. / *Linearly moving low-volume spectroelectrochemical cell for microliter-scale surface enhanced resonance Raman spectroscopy of heme proteins.* // (Department of Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Laser Centre, Vrije Universiteit, De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam, The Netherlands). *Anal. Chem.* 2004. 76, № 5, P. 1529–1531.

Линейно движущаяся спектроскопическая ячейка небольшого объема для определения протеинов гема методом спектроскопии УПКР для микролитровых объемов.

Описана регистрация зависимых от ПТ высококачеств. спектров УПКР цитохрома с 40 мкМ раствора протеина объемом 50 мкл. Спектрохим. измерения в данных условиях м. б. произведены в спец. малообъемной ячейке с перевернутым вверх дном рабочим электродом (Э), которая применяется совместно с микрозондом КР. В то же время предметное стекло, стянутое кольцом РЕЕК, предотвращает протекание раствора и загрязнение объектива микроскопа, а фото-разложение протеина предотвращается постоянным линейным движением поверхности Э, подвергаемой воздействию сфокусированного лазерного пучка. Полная спектроскопическая установка легко разбирается и очищается, а рабочий Э можно легко и быстро заменить или изменить. Обсуждена возможность применения данной системы в микролитровом масштабе для анализов важных протеинов гема, напр., цитохрома P450, который часто доступен лишь в небольших количествах.

2708. Bozzini Benedetto, De Gaudenzi Gian Pietro, Mele Claudio. / *A SERS investigation of the electrodeposition of Ag-Au alloys from free-cyanide solutions. Pt II.* // *J. Electroanal. Chem.* 2004. 570. № 1, P. 29–34.

Исследование методом УПКР электроосаждения Ag-Au сплавов из безцианидных растворов. Часть II.

Приведены данные in situ мониторинга УПКР процесса электроосаждения из безцианидных растворов, содержащих Ag, Au и Ag-Au. Основные спектроскопические явления описаны в: (*Electroanal. Chem.* 2004. 563. с. 133) и обсуждены вместе с данными ЦВА, потенциостатического электроосаждения, РДА, СЭМ и спектроскопии с дисперсией по энергии. В настоящей работе обсужден Старк-эффект поверхностного CN^- .

2709. Brolo Alexandre G., Aretander Erin, Gordon Reuven, Leathem Brian, Kavanagh Karen L. / *Nanohole-enhanced Raman scattering.* // *Nano Lett.* 2004. 4, № 10. P. 2015–2018.

Усиленное наноотверстием КР

Периодич. матрицы субдлинноволновых апертур (наноотверстий) в сверхтонких пленках золота использованы в качестве подложек для спектроскопии УПКР. Получены спектры УПКР оксазина 720(1), адсорбированного на таких подложках, имеющих различную периодичность отверстий (расстояния между центрами отверстий). Изучена зависимость интенсивности УПКР 1 от указанной периодичности. Наибольшая интенсивность КР отмечена при условиях наибольшего пропускания матрицы. Это свидетельствует, что усиление сигнала КР обусловлено модами поверхностного плазмона, возбуждаемыми в матрице наноотверстий.

2710. Brolo A. G. Sanderson A. C. Smith A. P. / *Ratio of the surface-enhanced anti-Stokes scattering to the surface-enhanced Stokes-Raman scattering for molecules adsorbed on a silver electrode.* // *Phys. Rev. B.* 2004. 69, № 4. 045424/1–045424/9.

Отношение анти-стоксова к стоксову УПКР для молекул, адсорбированных на Ag-электрод.

Зарегистрировано УПКР молекул оксазина 720(1), родамина 6 Ж(2) и пиридина (3), адсорбированных на поверхностях шероховатых Ag-электродов, погруженных в водные растворы, при управлении напряжением смешения.

Определены отношения (k) интенсивностей антистоксовых и стоксовых компонент КР при нескольких приложенных напряжениях и двух энергиях лазерного излучения. Превалирующее усиление стоксова рассеяния в k отмечалось для 1 и 2. в то время как в случае 2 наблюдалась обратная картина.

2711. Cardini Gianni, Muniz-Miranda Maurizio, Schettino Vincenzo. / *SERS and DFT study on 4-methylpyridine adsorbed on silver colloids and electrodes.* // *J. Phys. Chem. B.* 2004. 108, № 44, P. 17007–17011.

Изучение с использованием метода УПКР и теории функционала плотности 4-метилпиридина, адсорбированного на коллоидных Ag-частицах и Ag-электродах.

Получены спектры УПКР 4-метилпиридина на гидрозолях Ag и сравнены с таковыми, полученными в электрохимической ячейке. Расчеты с использованием теории функционала плотности позволили интерпретировать данные УПКР и собрать информацию о структуре комплексов, образующихся на поверхности металла, а также механизм УПКР.

2712. De Jesus M. A., Giesfeldt K. S., Sepaniak M. / *Improving the analytical figures of merit of SERS for the analysis of model environmental pollutants.* // (Department of Chemistry, University of Tennessee-Knoxville, 552 Buehler Hall, Knoxville, TN 37996–1600, United States). *J. Raman Spectrosc.* 2004. 35, № 10, P. 895–904.

Улучшение показателей качества метода спектроскопии УПКР для определений модельных загрязнителей окружающей среды.

Обсуждена эффективность метода спектроскопии УПКР для определений ароматических соединений-поллютантов окружающей среды. Наряду с достоинствами метода отмечены его недостатки, связанные с невысокой воспроизводимостью данных и узким линейным динамич. диапазоном. Описано использование наноконпозиций Ag-полидиметилсилоксан в сочетании с системой перевода образца для улучшения качеств, и колич. анализа модельных загрязнителей воды. Метод обеспечивает значительное повышение воспроизводимости и чувствительности за счет минимизации термич. и фотолитич. эффектов. Линейность ГГ отмечена в области 2 порядков величин. ПРО составляют $2,9 \times 10^{-8}$ М, относит. станд. отклонения < 10 . Представлены данные по влиянию ряда параметров на результаты определений.

2713. Dijkstra Reyer J., Gerssen Arjen, Efremov Evtim V., Ariese Freek, Brinkman Udo A.Th., Gooijer Cees. / *Substrates for the at-line coupling of capillary electrophoresis and surface-enhanced Raman spectroscopy.* // (Department of Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Vrije Universiteit Amsterdam, De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam, The Netherlands). *Anal. Chim. Acta.* 2004. 508, № 2, P. 127–134.

Субстраты для сочетания в режиме at-line методов капиллярного электрофореза и спектроскопии УПКР.

Рассмотрены новые субстраты для сочетания в режиме at-line методов капиллярного электрофореза и спектроскопии УПКР: Sub 1, являющегося протравленной Ag-фольгой, Sub 2 – полученного отложением в парах Ag-пленки, и Sub 3, являющегося пластиной для ТСХ из кремнезема, покрытого предварительно оксалатом Ag. Все субстраты не требуют обычно послед. отложения добавок. Для нанесения пятен на субстрат в качестве модельных соединений выбраны транс-1,2-бис(4-пиридил)этилен (I) и кристаллический фиолетовый, обеспечивающие хороший отклик КР. При использовании I в зависимости от субстрата достигнуты ПРО от 270 до 0,4 фМ. I не поглощает в делаемой области длин волн лазерного излучения и дает поэтому спектры УПКР. Кристаллический фиолетовый, наоборот, имеет максимумы при 540 и 590 нм. Особое внимание следует уделять повторяемости спектров, поскольку это определяет их пригодность для идентификации, а также легкости применения и чувствительности субстратов.

2714. Domingo C., Sánchez-Cortés S., Garsia-Ramos J. V., Leyton P., Campos-Vallette M., Saitz C., Clavijo R.E. / *SERS and SEIRA detection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on calix[4]arene-functionalized silver nanoparticles.* // 27 European Congress on Molecular Spectroscopy, Kraków, 5–10 Sept., 2004: Book of Abstracts. Kraków: Akapit. 2004, 180 p.

Спектры УПКР и ИК поглощения полициклических углеводородов на наночастицах Ag, функционализированных калекс [4] ареном.

2715. Dovbeshco. G. I., Gnatyuk O. P., Doubeshro G. I., Nazarova A. N., Sementsov Yu. I., Obratsova E. D. / *Vibrational spectra of carbonaceous materials: a SEIRA spectroscopy versus FTIR and Raman.* // Докл. (1 Symposium of E-MRS Spring Meeting «Advanced Multifunctional Nanocarbn Materials and Nanosystems», Strasbourg. Vay 24–28, 2004). Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostruct. 2005. 13.прил. № 1. P. 393–400.

Колебательные и спектры углеродсодержащих материалов: Спектроскопия, усиленного поверхностью инфракрасного поглощения против ИК-фурье-спектроскопии и спектроскопии КР.

2716. El Amri C., Baron M.-H., Maurel M.-C. / Adenine adsorption on and release from meteorite specimens assessed by surface-enhanced Raman spectroscopy. // *J. Raman Spectrosc.* 2004. 35, № 2. P. 170–177.

Изучение адсорбции аденина на образцах метеоритов и его выделение из таких образцов, данные спектроскопии УПКР.

Отмечено, что захват органических молекул минералами является первой ступенькой в возникновении жизни. С применением спектроскопии УПКР изучена АД аденина на двух образцах метеоритов Zagami Martian (ZM) и Murchison (M) и его десорбция с частиц в-ва этих метеоритов. Образцы размолотого метеоритного материала выдерживали в очень разбавленных растворах аденина. Сигнал аденина в спектре УПКР супернатанта был слабее, чем в исходном растворе. Это указывает на то, что адсорбированный аденин переносится на колл. частицы Ag, используемые в качестве зонда в спектроскопии УПКР. АД аденина его выделение из углеродного хондрита M и минерального метеорита ZM зависит от состава метеоритов. Аденин гораздо более прочно связан с метеоритом M, содержащим биоорганический материал, чем с минеральным ZM.

2717. Fang J., Huanq Y., Li X., Dou X. / SERS from molecules adsorbed on mixed silver/gold nanoparticle surfaces. // *Chem. Res. Chin. Univ.* 2004. 20, № 6, P. 817–820.

УПКР молекулами, адсорбированные на поверхности смеси наночастиц золота и Ag.

2718. Fang Jing-Huai, Yang Heng-Jing, Mu Ren-Wang, Dou Xiao-Ming. // *Guangpu shiyanshi=Chin. J. Spectrosc. Lab.* 2004. 21, № 2. P. 233–235.

Изучение методом спектроскопии УПКР смешанной положительно и отрицательно заряженной молекулярной системы золь-краситель.

2719. Farquharson Stuart, Gift Alan, Maksymiuk Paul, Inscore Frank, Smith Wayne, Morrissey Kevin, Christesen Steven D. / Chemical agent detection by surface-enhanced Raman spectroscopy: Докл. [Conference on Chemical and Biological Point Sensors for Homeland Defence, Providence, R- I., 29–30 Oct., 2003]. (Real-Time Analyzers, 87 Church Street, East Hartford, CT 06108). *Proc. SPIE.* 2004. 5269, P. 16–22.

Детектирование химических агентов методом спектроскопии УПКР.

Показана возможность использования спектроскопии УПКР для воспроизводимого измерения содержаний цианид-иона, бис-(2-хлорэтил)сульфида и этил-5–2-диизопропиламиноэтилметилфосфонтиолата в водопроводной воде. Проведен контроль обычных и спектров УПКР для выбора полос, подходящих для идентификации и колич. определения данных хим. агентов. Измерения для всех 3 агентов производили при 2100, 624 и 544 (колебания PO_2CS) см^{-1} соотв. Образцы с концентрацией 1 мг/мл для каждого реагента измеряли 36 раз в стеклянных сосудах, покрытых импрегнированным Ag золь-гелем; относит. станд. отклонения при этом составили 12,5, 12,9 и 29,3 соотв. 10 хим. соединений, добавленных к смоделированному образцу водопроводной воды, не изменяли спектры УПКР. Отмечено, что применяемые в исследовании концентрации выше требуемых программой JSAWM. Для повышения чувствительности и улучшения воспроизводимости разработаны дробные Ag и Au структуры внутри золь-гельной матрицы и химически селективные золь-гели.

2720. Faulds K, Smith W.E., Graham D. / Evaluation of surface enhanced resonance Raman scattering for quantitative DNA-analysis. // (Department of Pure and Applied Chemistry, University of Strathclyde, 295 Cathedral Street, Glasgow G1 1XL, U. K.). *Anal. Chem.* 2004. 76, № 2, P. 412–417.

Оценка эффективности количественного определения ДНК методом УПКР.

Проведена оценка эффективности метода УПКР при использовании Ag-наночастиц на примере определений 8 снабженных различными метками олигонуклеотидов. Показано, что характеристики красителя-метки влияют на степень УПКР. Оптим. система включает спермин с Tris-HCl, буф. р-р, содержащий NaCl и поверхностно-активное вещество Tween 20. Получены линейные ГГ зависимости УПКР от концентраций биологически важных соединений на уровне $<10^{-8}$ М. С применением 6 Г в качестве метки ПРО достигли 0,5 фМ.

2721. Gangopadhyay P., Magudapathy P., Kesavamoorthy R., Panigrahy B.K., Nair K.G., Satyam P.V. / Growth of silver nanoclusters embedded in soda glass matrix. // *Chem. Phys.Lett.* 2004. 388. № 4–6. P. 416–421.

Рост кластеров Ag, внедренных в матрицу натриевого стекла.

С помощью спектроскопии КР изучен управляемый температурой рост нанокластеров Ag (НС) в матрице натриевого стекла. Описание роста НС дано на основе модели управляемой диффузией выкристаллизации, индуцированной термообработкой. Методом резерфордского обратного рассеяния определена энергия

активности (ЭА) для указанного диффузионного процесса. Найдено соответствие определенных значений ЭА с измеренными в тех же стеклах другими методами.

2722. Garcia-Ramos J.V., Sánchez-Cortés S., Cañameres M.V., Sánchez-Gil L.A. / **Vibrational spectroscopy on metallic nanostructures (SERS and SEIR): new substrates and applications.** // Domingo C. 27 European Congress on Molecular Spectroscopy, Kraków, 5–10 Sept., 2004: Book of Abstracts. Kraków: Akapit. 2004. P. 14–15.

Колебательная ИК-спектроскопия и УПКР металлических наноструктур Новые субстраты и применения.

2723. Grebel H. / **SERS: Phenomenological approach.** // J. Opt. Soc. Amer. B. 2004. 21. № 2. P. 429–435.

УПКР - феноменологический подход.

2724. Gu Ren-Ao, Shen Xiao-ying, Liu Guo-kin, Ren Bin, Tian Zhong-Qun. / **SERS from bare Zn electrode.** // J. Phys. Chem. B. 2004. 108 № 45. P. 17519–17522.

УПКР от чистого Zn- электрода.

С помощью конфокальной микроскопии КР наблюдали УПКР-спектры при различных потенциалах для пиридина (1), адсорбированного на чистой поверхности Zn. Обсуждено поведение 1 при адсорбции на Zn. Путем электрохимического окисления-восстановления получали шероховатые Zn- электроды, на которых КР-сигнал адсорбированного 1 возрастал на два порядка.

2725. Guilherme José, Lopeas S., Santos Paulo Sérgio. / **The sers spectrum of 1,2-diaminoantraquinone studied on silver colloid.** // 27 European Congress on Molecular Spectroscopy, Kraków, 5–10 Sept., 2004: Book of Abstracts. Kraków: Akapit. 2004, 31 p.

Изучение спектров УПКР 1,2-диаминоантрахинона на коллоидном Ag.

2726. Hayazawa Norihiko, Ichimura Taro, Hashimoto Mamoru, Inouye Yasushi, Kawata Satoshi. / **Amplification of coherent anti-Stokes Raman scattering by a metallic nanostructure for a highresolution vibration microscopy.** // J. Appl. Phys. 2004. № 95. P. 2676–2681.

Усиление когерентного антистоксова КР металлической наноструктурой

2727. He Jinbo, Chen Wei, Xu Ning, Li Liang, Li Xingwei, Xu Gi. / **SERS studies on the ordered structure of the surface of polypyrrole nanotubules.** // Appl. Surface Sci. 2004. 221. № 1–4. P. 87–92.

Исследование методом УПКР упорядоченной структуры поверхности нанотрубок полипиррола.

Методом УПКР изучены ориентированные нанотрубки (НТ) полипиррола (I). Обсуждена ориентированная структура полимерных цепей. Показано, что пиррольные кольца I лежат параллельно трубкам шаблона из оксида алюминия, а ориентация полимерных цепей осуществляется параллельно осям трубок. Рассмотрена связь между структурой и свойствами НТ.

2728. István Krisztina, Keresztury Gábor. / **Interpretation of normal Raman and surface enhanced Raman spectra of glycine.** // 27 European Congress on Molecular Spectroscopy, Kraków, 5–10 Sept., 2004: Book of Abstracts. Kraków: Akapit. 2004, 171 p.

Интерпретация обычных спектров КР глицина и спектров УПКР.

Выполнены квантово-механические расчеты (в том числе с учетом влияния среды) с использованием функционала плотности (на уровне B3LYP\ SDD) для цвиттер-ионной формы молекулы глицина (I) и комплекса I с Ag, на основе которых предложена детальная интерпретация обычных спектров КР I и спектров УПКР.

2729. Itoh Tamitake, Hashimoto Kazuhiro, Ikehata Akifumi, Ozaki Yukihiro. / **Changes in excitation profiles of surface-enhanced resonance Raman scattering induced by changes in surface plasmon resonance of single Ag nano-aggregates.** // Chem. Phys. Lett. 2004. 389. № 4–6. P. 225–229.

Изменения профилей возбуждения УПКР, индуцированные изменениями в резонансе поверхностного плазмона одиночных наноагрегатов Ag.

Показано, что в условиях существования одиночных наноагрегатов Ag профили возбуждения УПКР варьируют с изменениями, наблюдаемыми для полос резонанса поверхностного плазмона (РПП), индуцирующего УПКР. Низкоэнергетический сдвиг пика полосы РПП приводит к уширению огибающей, а также низкоэнергетическому сдвигу профилей возбуждения УПКР.

2730. Jarvis Roger M., Brooker Alan, Goodecre Royston. / **SERS spectroscopy for bacterial discrimination utilizing a scanning electron microscope with a Raman spectroscopy interface.** // (Dep-t of Chemistry, UMIST, P.O. Box 88, Sacville Street, Manchester M60 1QD, UK) Anal. Chem. 2004. 76, № 17, P. 5198–5202.

Спектроскопия УПКР для различения бактерий с использованием растрового электронного микроскопа с интерфейсом спектроскопии КР.

Описан метод анализа бактерий методом спектроскопии УПКР частицами коллоидного Ag, позволяющий легко идентифицировать активные области матрицы образца на основании воспроизводимых спектров. С использованием данного метода с возбуждением при 532 нм и восстановленных NaBH_4 коллоидных субстратов Ag получены содержащие большой объем информации спектры, обеспечивающее различение и снятие характеристик бактерий. Обработку полного спектра проводили с помощью анализа главных компонентов. Особое внимание уделено моделированию различных крупных культур бактерий для быстрого исследования микроорганизмов, а также разработке планирования эксперимента для анализа бактерий на уровне отдельных клеток.

2731. Jarvis Roger M., Goodacre Royston. / **Discrimination of bacteria using surface enhanced Raman spectroscopy.** // (Department of Chemistry, UMIST, P. O. Box 88, Sackville Street, Manchester M60 1QD, U. K.). *Anal. Chem.* 2004. 76, №1, 40–47.

Различение бактерий с использованием метода спектроскопии УПКР.

Показано, что спектроскопия УПКР обеспечивает увеличение перекрестного сечения КР образца в условиях анализ/запрос, но слабо воспроизводит относит. интенсивности сигналов и т. о. ограничивает детектирование низких концентраций веществ. Проблема воспроизводимости спектров м. б. преодолена за счет простого усреднения избранных спектров-процесса, имеющего широкое распространение при анализах биол. объектов методом МС с ионизацией лазерной десорбцией из матрицы. Предложенный метод позволяет получать спектры, применимые для быстрого изображения «отпечатков пальцев» всего организма, и в сочетании с простыми кластерными анализами подобные гипер-спектральные данные применимы для различения микроорганизмов внутри штамма. Отмечена эффективность метода для быстрого снятия характеристик бактерий.

2732. Jasiorski M., Skoczylas A., Hermanowicz K., Haimann K., Stręk W., Maruszewski K. / **Surface-enhanced Raman spectra of substrates adsorbed on Ag^0 clusters deposited on SiO_2 submicron spheres prepared by sol-gel method.** // *Opt. Mater.* 2004. № 2. P. 145–149.

Спектры УПКР соединений, адсорбированных на кластерах Ag^0 , осажденных на субмикронных сферах SiO_2 , полученных золь-гельным методом.

С помощью золь-гельной технологии получены субмикронные сферы SiO_2 , содержащие на поверхности наночастицы Ag. Такие частицы были использованы в виде матриц для УПКР при погружении в растворы с растворенными в них соединениями, способными к адсорбции.

2733. Ji Yuan, Zhou Qun, Li Xiaowei, Zhou Yaoguo, Zhuang Yan, Zheng Junwei. // *Fenxi huaxue-Chin. J. Anal. Chim.* 2004. 32, № 8, P. 1050–1052.

Спектроскопия УПКР 4-меркаптобензойной кислоты.

4-Меркаптобензойная кислота адсорбирована на поверхности шероховатости Ag-электрода через тиол-группы. Образование связи Ag-S и структурное изменение карбоксильной группы оказывают большое влияние на электронную структуру бензольного кольца. Колебания карбоксильной кислотной группы чутко реагируют на её протонирование; влияние pK_a адсорбированной бензойной кислоты оценена как 5,9 на основании изменений интенсивности колебаний с pH раствора. Ион меди может быть координирован с адсорбированным 4-меркаптобензоатом с образованием поверхностного комплекса; показано, что комплексообразование зависит от протонирования карбоксильной группы.

2734. Joo S.-W. / **SERS of 4,4'-bipyridine on gold nanoparticle surfaces.** // *Vibr. Spectrosc.* 2004. 34, № 2. P. 269–272.

УПКР 4,4'-дипиридина на поверхностях с наночастицами золота.

С помощью спектроскопии УПКР изучена структура и механизм адсорбции молекул 4,4'-дипиридина (1) на поверхностях с наночастицами золота. Получены свидетельства перпендикулярной ориентации ароматич. кольца (1) относительно поверхности золота на основе присутствия полосы колебаний связи CH (1) при 3060 см^{-1} . Предполагается, что усиление КР (1) связано не только с электромагн. усилением, но и зарядопереносным усилением.

2735. Keir Ruth, Igata Eishi, Arundell Martin, Smith W. / **SERRS. In situ substrate formation and improved detection using microfluidics.** // Ewen, Graham Duncan, McHugh Callum, Cooper Jonatan M. (Department of Pure and Applied Chemistry, University of Strathclyde, Thomas Graham Building, 295 Cathedral Street, Glasgow G1 1XL, U. K.). *Anal. Chem.* 2004. 74, № 7, P. 1503–1508.

УПКР. Формирование субстрата in situ и улучшенное детектирование с использованием микрофлюидов.

Описано использование УПКР на чипе в микрофлюидной системе для детектирования, полученного из тринитротолуола азо-красителя на уровне 10 фМ, что на 1–2 порядка выше достигнутого с применением подобных макрофлюидных систем. Приготовление коллоидов на чипе *in situ* приводит к образованию тонкого слоя, который остается запертым в центре канала в течение длительного периода времени. Размеры коллоидной линии (~30 мкм толщиной) делают систему по эффективности сравнимой со сбором сигналов с применением микроскопа КР, который отбирает сигнал из малого объема. Долговременная стабильность коллоидного потока при использовании формата с остановкой потока обеспечивает сбор сигнала за длительный промежуток времени посредством повышения чувствительности системы. К тому же, все устройства на чипе позволяют уменьшить расход реагента и количество отходов. Отмечено, что за счет скорости идентификации и низких ПРО описанная система пригодна для различных областей, в т. ч. для медицинских анализов.

2736. Kim Nam Hoon, Kim Kwan. / *SERS at Pt nanoaggregates*. // *Chem. Phys. Lett.* 2004. 393. № 4–6. P. 478–482. УПКР на наноагрегатах Pt.

Получены наноагрегаты Pt с размерами > 15 нм, с помощью лазерной абляции и центрифугирования. Показано, что агрегаты Pt, имеющие размер ~ 17 нм и нанесенные на пластинки из Si или оксида индия-олова, могут вызывать эффект УПКР. Полученный в случае адсорбированного на них бензотиола коэффициент усиления КР при возбуждении $\lambda = 514,5$ нм составил ~ 200.

2737. Koo T.-W., Chan S., Sun L., Su X., Zhang J., Berlin A.A. / *Specific chemical effects on surface-enhanced Raman spectroscopy for ultra-sensitive detection of biological molecules*. // (Intel Research, Intel Corporation, 2200 Mission College Blvd, SC 2–24, Santa Clara, California 95054). *Appl. Spectrosc.* 2004. 58, № 12, P. 1401–1407. Применение специфических химических эффектов в спектроскопии УПКР с целью ультрачувствительного детектирования биомолекул.

Показана возможность применения химических эффектов для улучшения чувствительности спектроскопии УПКР при анализе биологических структур. В качестве усилителя аналитического отклика предложено использовать хлорид лития.

2738. Kudelski Andrzej, Bukowska Jonata. / *Structures of monolayers formed from different HS – (CH₂)₂–X thiols on gold, silver and copper: Comparative studies by SERS*. // 27 European Congress on Molecular Spectroscopy, Kraków, 5–10 Sept., 2004: Book of Abstracts. Kraków: Akapit. 2004, 23 p. Структуры монослоев, образуемых различными HS – (CH₂)₂ – X тиолами на золоте, Ag и меди. Сравнительное изучение методом УПКР.

2739. Lana-Villarreal Teresa, Perez Juan M., Gomez Roberto. / *Surface enhanced Raman spectroscopy for adsorption studies on semiconductor nanostructured films*. // *Surface Sci.* 2004 572, № 2–3. P. 329–336. Изучение адсорбции на нано-структурированных пленках полупроводника методом УПКР.

Представлены результаты изучения методом спектроскопии УПКР адсорберов на наноструктурированных тонких ПЛ (электродах). Тонкий слой частиц анатаза осажден на золотой подложке, шероховатой за счет предварительного электрохимического окисления ПЛ. Электромагнитный вклад в КР первых слоев наночастиц TiO₂ интенсифицирует не только полосы, соответствующие объемному анатазу, но и полосы, соответствующие колебаниям молекул, адсорбированных на частицах нанополупроводников. В качестве примера, рассмотрена АД фталевой кислоты из водных растворов HClO₄ на TiO₂.

2740. Le Ru E. C., Etchegion P.G. / *Sub-wavelength localization of hot-spots in SERS*. // *Chem. Phys. Lett.* 2004. 396. № 4–6. P. 393–397.

Субдлинноволновая локализация областей активизации в УПКР.

С помощью УПКР установлена локализация плазмонных резонансов в пределах долей длины волны возбуждающего лазера. Полученные результаты подтвердили предположение о возможности суб-длинноволнового разрешения при использовании метода УПКР. Они также позволили проявить природу областей активизации, ответственных за гигантское усиление, наблюдаемое в спектрах УПКР одиночных молекул.

2741. Li Shu-jin, Qiu Li-qun, Cao Pei-geng, Gu Ren-ao. // (Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou 215006, China). *Guangpu xue yu guangpu fenxi = Spectrosc. and Spectral Anal.* 2004. 24, № 12, P. 1575–1578. Исследование факторов, влияющих на характеристики спектроскопии УПКР с использованием меченых иммуно-золотых коллоидов.

Исследованы возможности применения спектроскопии УПКР при проведении иммуноаналитических исследований. Показана эффективность использования в этом случае меченных антителами наночастиц золота.

2742. Li Xiao-ling, Xu Weiqing, Jia Hui-ying, Wang Xu, Zhao Bing, Li Bo-fu, Ozaki Yukihiro. / Ultraviolet-visible and SERS spectroscopy studies on ruthenium phthalocyanine monolayer films formed on terephthalonitrile-modified silver substrates. // Chem. Res. Chin. Univ. 2004. 20. № 3. P. 345–349.
Изучение монослойных пленок фталоцианина рутерия, образованных на модифицированных терефталонитрилом субстратах Ag, методами УФ-видимой спектроскопии и спектроскопии УПКР.
2743. Liu F. X., Li T. Z., Zhang H. F. / Raman scattering from nanocrystalline Ag compacted under different pressures. // Phys. status solidi. A. 2004. 201. № 4. P. 776–781.
КР нанокристаллическим Ag, уплотненным при различных давлениях.
Методами спектроскопии КР рентгеновской дифрактометрии изучены образцы нанокристаллического Ag, уплотненного при различных давлениях. Результаты, полученные с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, свидетельствуют об образовании в таких условиях на поверхности раздела диоксида Ag. Образование диоксида Ag подтверждено по появлению в спектрах КР слабой полосы при 240 см^{-1} . Увеличение давления приводило к уменьшению интенсивности этой полосы и сдвигу ее положения.
2744. Liu Zhaojun, Wu Guozhen. / SERS of thiourea absorbed on the silver electrode: bond polarizability derivatives as elucidated from the Raman intensities. // Chem. Phys. Lett. 2004. 389. № 4–6. P. 298–302.
УПКР тиомочевины, адсорбированной на Ag-электрод. Информация о водных поляризуемостях связей, полученная из интенсивностей КР.
Измерены спектры УПКР тиомочевины (1), адсорбированной на Ag-электрод, при различных электродных потенциалах. Интенсивность линии УПКР интерпретированы на основе алгоритма, предложенного в работе Wu G. et al. (J. Chem. Phys. 1987. – 88 с. 7300) и позволяющего получить информацию о производных поляризуемостей связей. Результаты исследований свидетельствуют, что молекулы 1 адсорбируются на электроде через атом S с наклонной ориентацией.
2745. Loren A., Engelbrektsson J., Eliasson C., Josefson M., Abrahamsson J., Johansson M., Abrahamsson K. / Internal standard in surface-enhanced Raman spectroscopy. // (Analytical and Marine Chemistry, Department of Chemistry and Bioscience, Chalmers University of Technology, SE-412 96 Göteborg, Sweden). Anal. Chem. 2004. 76, № 24, S.7391–7395.
Внутренний стандарт, УПКР.
Обсуждена эффективность применения самособирающихся на золотых коллоидах монослоев в качестве внутр. стандарта в спектроскопии УПКР, к-рый дает специфич. полосы в относительно нейтр. области спектра. Многомерные статистич. методы позволяют проводить разделения даже в случае перекрытия спектров внутр. стандарта и аналита. При использовании станд. р-ров родамина 6G концентрации 0,1–13 мкМ в 0,1 М фосфатном буф. р-ре с pH 7,2 проведена оценка эффективности 3 внутр. стандартов: 4-циано-М-(2-меркаптозил) бензамида, 3-меркаптопропионитрила и 4-меркзптобензонитрила. Обработку результатов проводили с помощью метода частичных наименьших квадратов.
2746. Lu L., Sun G., Zhang H., Wang H., Xi S., Hu J., Tian Z., Chen R. / Fabrication of core-shell Au-Pt nanoparticle film and potential application as catalysis and SERS substrate. // J. Mater. Chem. 2004. 14, № 6, P. 1005–1009.
Получение пленки из наночастиц Au-Pt со структурой ядро-оболочка и ее использование в качестве каталитической системы и подложки в УПКР.
2747. Maher R. C, Dalley M., Le Ru E. C., Cohen L. F., Etchengoin P. G., Hartigan H., Brown R. J. C, Milton M. J. T. / Physics of single molecule fluctuations in surface enhanced Raman spectroscopy active liquids. // J. Chem. Phys. 2004. 121, № 18, P. 8901–8910.
Физика флуктуации моно-молекул в методе спектроскопии УПКР активных жидкостей.
2748. Moskovits Martin, Jeong Dae Hong. / Engineering nanostructures for giant optical fields. // Chem. Phys. Lett. 2004. 397. № 1–3. P. 91–95.
Разработка нано-структур для очень сильных оптических полей.
Предложены 2 типа наноструктур для получения спектров УПКР. В одной из них, наночастицы (НЧ) Ag собраны в небольшие кластеры через дитиольные молекулярные сцепления. При этом в межцентровых областях (между соседними НЧ) наблюдаются очень сильные локальные электромагнитные поля. Другой тип наноструктур состоит из раздвоенных Ag-нанопроволок, между которыми так же создается очень большое электромагнитное поле при соответствующей поляризации.

2749. Muniz-Miranda Maurizio, Innicenti Massimo. / AFM and micro-Raman investigation on filters coated with silver colloidal nanoparticles. // *Appl. Surface Sci.* 2004. 226. № 1–3. P. 125–130.
Исследование с помощью атомно-силовой микроскопии и микро-КР фильтров, покрытых коллоидными наночастицами Ag, микроскопии высокого разрешения.
2750. Muniz-Miranda Maurizio, Cardini Gianni, Schettino Vincenzo. / Surface-enhanced Raman spectra of pyridine and pyrasolide on silver colloids: chemical and electromagnetic effects. // *Theor. Chem. Accounts.* 2004. 111, № 2–6, P. 264–269.
Спектры УПКР пиридина и пиразола на коллоидном Ag. Химический и электромагнитный эффекты.
2751. Olson Lydia G., Ubel Rory H., Harris Joel M. / C18-modified metal-colloid substrates for surface-enhanced Raman detection of trace-level polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution. // (Department of Chemistry, University of Utah, 315 South 1400 East, Salt Lake City, Utah 84112–0850). *Appl. Spectrosc.* 2004. 58, № 12, P. 1394–1400.
С 18-модифицированные металлические субстраты для детектирования следовых количеств полициклических ароматических углеводородов в водном растворе по УПКР.
Предложена высокочувствительная методика определения полициклических ароматических углеводородов в водных растворах. Из раствора пробы аналиты адсорбируют ~ 5 мин на стеклянном субстрате с иммобилизованным коллоидом металла (Ag или Au) и детектируют их в фазе сорбента методом спектроскопии УПКР. Предел обнаружения для пирена составляет 2 млрд.^{-1} , для нафталина и фенантрена ~ 5 млрд.^{-1} .
2752. Podstawka E., Ozaki Y., Proniewicz L.M. / Chemisorption of proteins on silver colloid studied by surface enhanced Raman spectroscopy. // 27 European Congress on Molecular Spectroscopy, Kraków, 5–10 Sept., 2004: Book of Abstracts. Kraków: Akapit. 2004, 286 p.
Хемосорбция белков на коллоидном Ag, исследованная методом спектроскопии УПКР.
2753. Podstawka E., Ozaki Y. Proniewicz L. M. / Adsorption of S-S containing proteins on a colloidal silver surface studied by surface-enhanced Raman spectroscopy. // *Appl. Spectrosc.* 2004. 58, № 10, P. 1147–1156.
Адсорбция белков, содержащих связи S-S, на коллоидном Ag: изучение с помощью спектроскопии УПКР. Измерены спектры КР ряда белков, содержащих связи S-S (α -химотрипсина, инсулина, лизоцима, окситоцина и др.), а также спектры УПКР после АД этих белков на частицах гидрозоля Ag. Приведено отнесение полос в спектрах. Показано, что дисульфидные мостики адсорбир. молекул белков располагаются вблизи ПВ Ag. Установлено также, что отрицательно заряженные группы COO^- аспарагиновой и глутаминовой аминок-т связываются с положительно заряженной ПВ наночастиц Ag, как и иминогруппа трипсина и/или гистидина. Сделан вывод, что α -спиральная конформация молекул белков предпочтительнее с точки зрения их связывания с ПВ Ag по сравнению с конформацией статистич. клубка и β -слоя.
2754. Pergolese B., Muniz-Miranda M., Bigotto A. / Study of the adsorption of 1, 2, 3-triazole on silver and gold colloidal nanoparticles by means of SERS. // *J. Phys. Chem. B.* 2004. 108. № 18. P. 5698–5702.
Изучение адсорбции 1, 2, 3-триазола на коллоидных наночастицах Ag и золота с помощью спектроскопии УПКР.
2755. Pinzaru Cîntă S., Leopold N., Pavel I., Kiefer W. / Raman, SERS and theoretical studies of papaverine hydrochloride and end its neutral species. // *Spectrochim. acta. A.* 2004. 60, № 8–9, P. 2021–2028.
Изучение гидрохлорида папаверина и его нейтральных образцов методом спектроскопии УПКР и теоретически.
2756. Renger Jan. Grafstrom Stetan. Eng Lukas M., Deckert Volker. / Evanescent wave scattering and local electric field enhancement at ellipsoidal silver particles in the vicinity of a glass surface. // *J. Opt. Soc. Amer. A.* 2004. 21. № 7. P. 1362–1367.
Рассеяние эванесцентной волны и усиление локального электронного поля эллиптических частиц Ag вблизи поверхности стекла.
The authors report on the numerical analysis of the local electric field enhancement of nanosized silver ellipsoidal placed in the evanescent field near a glass surface. Across the visible spectrum the enhancement factor for silver particles varies by more than one order of magnitude because of surface-plasmon resonance. Because of the spatially inhomogeneous excitation, higher-order modes additionally contribute and modify the spectral dependence of the electric field compared with plane-wave excitation. Moving the metal particle toward the glass surface increases the field enhancement and shifts

the plasmon resonance, which is addition splits between both ends of the particle. Besides the near-field properties of such a probe the authors also discuss to what extent these local properties can be measured in the far field. Ref. 40.

2757. **Salvan Georgeta, Zahn Dietrich R. T., Paez Beynor. / SERS in organic thin films covered with silver, indium and magnesium. // J. Luminescence. 2004. 110. № 4. P. 296–302.**

УПКР света в тонких органических пленках, покрытых Ag, индием и магнием.

In situ resonant Raman spectroscopy was applied for the investigation of the interface formation between silver, indium and magnesium with polycrystalline organic semiconductor layers of 3,4,9,10-perylene tetra-carboxylic dianhydride (PTCDA). The spectral region of internal as well as external vibrational modes was recorded in order to achieve information related to the chemistry and the structure of the interface as well as to morphology of the metal layer. The experiments benefit from a strong enhancement of the internal mode scattering intensities which is induced by the rough morphology of deposited metals leading to SERS. The external modes, on the other hand, are attenuated at different rates indicating that the diffusion of the metal atoms into the crystalline layers is highest for indium and lowest for indium and lowest for magnesium.

2758. **Sherin Peter S., Snytnikova Olga A., Tsentalovich Yuri P. / Truption photoionization from pre-fluorescent and fluorescent states. // Chem. Phys. Lett. 2004. 391. № 1–3. P. 44–49.**

Изменения в профилях УПКР, индуцированные изменениями в резонансе поверхностного плазмона одиночных нано-агрегатов Ag.

В условиях одиночных нано агрегатов Ag наблюдали изменения в профилях возбуждения УПКР с изменением полос резонанса поверхностного плазмона (РПП), индуцирующих УПКР. При сдвиге положения полос РПП в сторону низких частот имело место уширение огибающей, а также низкоэнергетический сдвиг профилей возбуждения УПКР.

2759. **Shodi I.T., Chowdhry B.Z., Snowden M.J., Withnall R. / Semiquantitative analysis of alizarin and purpurin by surface-enhanced resonance Raman spectroscopy (SERRS) using silver colloids. // J. Raman Spectrosc. 2004.35. № 8–9. P. 800–807.**

Полуколичественный анализ ализарина и пурпурина методом спектроскопии УПКР с использованием коллоидов Ag.

2760. **Spencer Kevin M., Sylvia James M., Marren Peter J., Bertone Jane F., Christensen Steven D. / SERS for homeland defense. // Докл. (Conference on Chemical and Biological Point Sensors for Homeland Defence. Providence, R. I., 29–30 Oct., 2003). / Proc. SPIE. 2004. 5269. P. 1–8.**

Система обеспечения безопасности дома на основе спектроскопии УПКР.

Разработана система обеспечения безопасности дома на основе спектроскопии УПКР. Измерение производится на основе анализа адсорбции в металлическом, чувствительном субстрате на основе золота, Ag или меди. Уровень усиления (по сравнению с обычной спектроскопией) равен 108. Предусмотрена возможно контроля взрывчатых веществ, а также вредных хим. и биологических реагентов.

2761. **Talley Chad E., Jusinski Leonard, Hollars Christopher W., Lane Stephen M., Huser Thomas. / Intracellular pH sensors based on SERS. // (Chemistry and Materials Science Directorate and Physics and Advanced Technologies Directorate. Lawrence Livermore national Laboratory, 7000 East Avenue Livermore, California 94550). Anal. Chem. 2004. 76, № 23, P. 7064–7068.**

Внутриклеточные сенсоры pH на основе УПКР.

Рассмотрен отклик in vitro новых индивид, сенсоров pH в наномасштабе на основе функционализированных Ag-наночастиц и УПКР. Путем функционализации наночастиц нерезонирующими молекулами, которые полностью покрывают ПВ и обеспечивают специфич. отклик для целевого аналита, можно избежать осложнений из-за неспецифич. адсорбции на ПВ. Коля, частицы Ag модифицировали 4-меркапто-бензойной кислотой, в результате чего наблюдается чувствительный отклик в области pH 6–8. Показано, что сенсоры на основе предложенных наночастиц м. б. включен в живые клетки с сохранением их функциональности и робастного сигнала.

2762. **Tanaka T., Nakajima A., Wannabe A., Ohno T., Ozaki Y. / SERS of pyridine and p-nitrophenol studied by density functional theory calculations. // Vibr. Spectrosc. 2004. 34. № 1. P. 157–167.**

Изучение УПКР пиридина и п-нитрофенола с помощью расчетов на основе теории функционала плотности.

Предложена новая методология, основанная на теории функционала плотности, для моделирования спектров УПКР. Показано, что в случае спектров УПКР адсорбированного пиридина она хорошо описывает диполь-

дипольный механизм усиления. Расчеты спектра УПКР п-нитрофенола в растворах коллоидного Ag также свидетельствуют о кулоновском механизме усиления.

2763. Thomas S., Venkateswaran S., D' Cunha R., Mukherjee T. / SERS of benzotriazole: a molecular orientational study. // *Spectrochim. acta. A*. 2004. 60, №. 1–2. P. 25–29.

УПКР бензотриазола: молекулярно-ориентированное изучение.

2764. Trachta Gerd, Schwarze Bernd, Sagmüller Bernd, Brehm Georg, Schneider Siegfried. / Combination of high-performance liquid chromatography and SERS detection applied to the analysis of drugs in human blood and urine. // *J. Mol. Struct.* 2004. 693, № 1–3, P. 175–185.

Применение сочетания высокоэффективной жидкостной хроматографии и спектроскопии УПКР, для определения лекарственных веществ в крови и моче человека.

Метод спектроскопии УПКР применен для определения ряда лек. веществ и их продуктов разложения, содержащихся в биоматрице после разделения методом ВЭЖХ. Определение проводят в крови и моче человека. Пределы определения для изученных лек. веществ составляют в основном 1 мг/пробы. В качестве примера определяли кодеин, метадон, карбамазепин.

2765. Vlčková Blanka, Šišlová Karolina, Šloufová Ivana, Michl Martin, Šmejkal Petr, Šlouf Miroslav, Mojzeš Peter. / Surface-enhanced Raman spectral probing of hybrid nanomaterials constituted by silver or gold nanoparticles and porphyrin molecules. // 27 European Congress on Molecular Spectroscopy, Kraków, 5–10 Sept., 2004: Book of Abstracts. Kraków: Akapit. 2004, 237 s.

Зондирование методом УПКР гибридных наноматериалов, состоящих из наночастиц Ag или золота и молекул порфирина.

2766. Wang Peijie, Wu Guozhen. / Ultraviolet laser excited SERS of thiocyanate ion on the Au electrode. // *Chem. Phys. Lett.* 2004. 385, № 1–2. P. 96–100.

УПКР тиоцианат-иона на Au-электроде при УФ-лазерном возбуждении.

Впервые зарегистрированы спектры УПКР тиоцианат-иона (I) на шероховатом Au-электроде при УФ-лазерном возбуждении. На основе анализа интенсивности линий в спектрах УПКР с помощью алгоритма, позволяющего устанавливать поляризуемость связей, получена ценная информация о взаимодействии между Au-электродом и I. Найдены свидетельства существования переноса заряда между адсорбированным I и Au-электродом.

2767. Wang Yuan, Zhang Jin-zhi, Ma Xin-yong. // (Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037, China). *Guangpu xue yu guangpu fenxi-Spectrosc. and Spectral Anal.* 2004. 24, № 11, P. 1373–1375.

Исследование сочетанием методов тонкослойной хроматографии и спектроскопии УПКР с преобразованием Фурье пары оптических изомеров в эфедра.

Описан новый метод анализа ингредиентов пары оптич. изомеров в эфедра, норэфедрине и норпсевдоэфедрине с использованием сочетания методов высокоэффективной ТСХ и спектроскопии УПКР. Показано, что характерные спектральные полосы нор- и норпсевдоэфедрина м. б. получены по пятну диаметром 2,0 мм при взятии 8 мкг образца. Найдено различие между спектрами КР и спектрами тв. образца. Спектральные полосы при 1004 и 1605 см⁻¹ значительно усилены. Молекула поглощается Ag-золем на ПВ π-электронами в кольце. В подобных эксперим. условиях информация о спектрах левонорэфедрина при рамификациях имеет сильную надежность, в то время как рамификации декстралнорэфедрина проявляют относительно сильное ослабление сигнала ФЛ с недостатком спектральной информации со слабой вероятностью. Предложенная комбинация методов применима для определений хим. ингредиентов с высокой чувствительностью.

2768. Wu Di, Fang Yan. / SERS of a series of n-hydroxybenzoic acids (n = P, M and O) on the silver nano-particles. // *Spectrochim. acta. A*. 2004. 60, № 8–9, P. 1845–1852.

УПКР серии n-гидроксibenзойных кислот (n = P, M и O) на наночастицах Ag.

2769. Xu W., Xu S., Lü Z., Chen L., Zhao B., Ozaki Y. / Ultrasensitive detection of 1,4-bis(4-vinylpyridyl)phenylene in a small volume of low refractive index liquid by SERS-active light waveguide. // *Appl. Spectrosc.* 2004. 58, № 4, P. 414–419.

Ультравысокочувствительное детектирование 1,4-Бис-(4-винилпиридил) фенилена из небольших объемов жидкости с низким показателем преломления путем использования спектроскопии УПКР в сочетании с активным световодом.

Показана возможность применения спектроскопии УПКР в сочетании с использованием активного световода для ультрачувствительного определения 1,4-Бис-(4-винилпиридил)фенилена, растворенного в жидкости с низким показателем преломления.

2770. Yan Yong-ming, Wu Shi, Wang Li-ming. / *Zhejiang daxue xuebao. Lixue ban* = *J. Zhejiang Univ. Sci. Ed.* 2004. 31. № 3. P. 276–279.

Обсуждение электромагнитной теории УПКР согласно функции диэлектрической проницаемости.

Обсуждена функция диэлектрической проницаемости (ФДП) Ag как типичного металла, приводящего к эффекту УПКР. Рассмотрены свойства резонанса поверхностного плазмона (РПП), имеющего отношение к ФДП. Дана электромагнитная теория УПКР, включающая в рассмотрение РПП.

2771. Zhao Haiying, Yuan Bo, Dou Xiaoming. / *The effects of electrostatic interaction between biological molecular and nano-metal colloid on near-infrared SERS.* // *J. Opt. A.* 2004. 6. № 9. P. 900–905.

Влияние электростатического взаимодействия между биологическими молекулами и нано-металлическим коллоидом на УПКР при возбуждении в ближней ИК-области.

Рассмотрено влияние электростатического взаимодействия (ЭВ) между аминокислотой (лизинном) и коллоидной частицей золота на интенсивность УПКР при возбуждении в ближней ИК-области, изменяя pH раствора. Зарегистрированы заметные изменения интенсивности УПКР при изменении pH, связанные с влиянием ЭВ. Подобные результаты получены в случае глицина.

2772. Zhou Hai-Guang. / *The study of liquid crystal absorbed on nano-roughened Ag and Au electrodes by SERS.* // 4 Asia-Pacific Conference (APCOM'2004) «Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics», Khabarovsk, Sept. 13–16, 2004: Proceedings. Хабаровск. 2004. P. 356–359.

Изучение ЖК, адсорбированных на нано-шероховатых электродах из Ag и Au, с помощью УПКР.

Методом УПКР изучена ориентация ЖК (5CB), адсорбированного на нано-шероховатых электродах из Ag и Au. Получены свидетельства, что ориентация 5CB на Ag-электроде значительно отличается от ориентации на Au-электроде. Это связано с различиями во взаимодействии между 5CB и двумя металлами. Молекула 5CB на шероховатом электроде из Ag ориентируется перпендикулярно поверхности электрода. Более сложная ориентация этой молекулы отмечена в случае шероховатого электрода из Au.

2773. Zhu Zihua, Zhu Tao, Liu Zhongfan. / *Raman scattering enhancement contributed from individual gold nanoparticles and interparticle coupling.* *Nanotechnology.* 2004. 15. № 3. P. 357–364.

Вклад в усиление КР со стороны индивидуальных наночастиц золота и взаимодействия между частицами.

Наночастицы золота (НЧЗ), иммобилизованные в кремниевых пластинках, использованы для полук количественного изучения между частицами с использованием в качестве зондов молекул п-аминотиофенола (1). Найдено, что интенсивность пиков КР при низкой концентрации НЧЗ пропорциональна числу НЧЗ на единичную площадь. Это свидетельствует об индивидуальном вкладе в усиление КР изолированных частиц. Резкое не линейное увеличение интенсивности пиков КР 1 наступало при пониженных расстояниях между НЧЗ.

2774. Aroca Riardo F., Goulet Paul J. G., dos Santos David S., Alvarez-Puebla Ramon A., Oliveira Osvaldo N. / *Silver nanowire layer-by-layer films as substrates for SERS.* // (Materials & Surface Science Group, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Windsor, Windsor, ON, Canada N 9 B 3 P 4). *Anal. Chem.* 2005. 77, № 2, P. 378–382.

Ag-нанопроволочные послойные пленки в качестве субстратов для УПКР.

Описан процесс производства получаемых послойным методом тонких тв. пленок на основе комбинации активного для УПКР дендримера и Ag-нанопроволок. Ag-проволоки с диаметрами ~100 нм, полученные в растворе, позволяют получить самособирающийся монослой на отдельном слое дендримера 64-полипропиленимитетрагексэкон-тамина DAB-Am, покрывающего стеклянный субстрат. Характеристики Ag и слоеных пленок снимали методами поглощения с поверхн. плазмонным резонансом в УФ и видимой областях, а также измерениями с помощью ат. сил микроскопа и спектроскопии УПКР и РКР. Показано, что дендример эффективно иммобилизует Ag-нано-проволочки для ряда аналитов. Эффективная иммобилизация с повышенным контролем пространства и агрегации достигнута за счет защиты электростатич. отталкиваний между наночастицами. При использовании разных энергий возбуждения подтверждено эффективное усиление сигналов КР в области 422–785 нм для различных молекул. Отмечена также возможность усиления сигналов за счет детектирования следов компонентов.

2775. Baltog I., Baibarac M., Lefrant S. / Coherent anti-Stokes Raman scattering on single-walled carbon nanotubes and copper phthalocyanine thin films excited through surface plasmons. // *J. Opt. A*. 2005. 7. № 11. P. 632–639.
КАРС на тонких пленках однослойных углеродных нанотрубок и фталоцианина меди при возбуждении через поверхностные плазмоны.
Получены эксперим. данные, указывающие на схожесть излучения антистоксова КР и когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС), возникающего в результате процесса волнового смешения между падающим лазерным излучением и излучением стоксова КР, генерируемого по механизму УПКР. Аргументами являлись установленные вариации спектров рассеяния 1-слойных углеродных нанотрубок и фталоцианина меди в зависимости от толщины пленки, интенсивности лазерного возбуждения и числовой апертуры микроскопии, объектива, использованного для сбора рассеяния света.
2776. Binoy J., Hubert Joe I., Jayakumar V. S., Nielsen O. F., Aubard J. / DFT based relaxed PES scan studies and SERS of anticancer drug, combretastatin A-4. // *Laser Phys. Lett.* 2005. 2. № 11. P. 544–550.
Основанные на теории функционала плотности исследования по сканированию релаксированных поверхностей потенциальной энергии и УПКР противоракового лекарства комбретастатина А-4.
На основе расчетов с использованием теории функционала плотности на уровне B3LYP/6–31G(d) получена оптимальная геометрия и изучены колебательные свойства известного противоракового лекарства комбретастатина А-4(1). Исследования вращательной стабильности метоксигруппы Me 21. а также влияния сопряжения и стерич. взаимодействия при вращении метоксигруппы проведены с помощью сканирования поверхностей потенциальной энергии. Приведены результаты измерений ИК-фурье-спектров поглощения, спектров КР и УПКР 1.
2777. Cunningham Dale, Littleford Rachael E., Smith W. Eween, Graham Duncan, Towrei Mike, Matousek Pavel. / SERRS detection by fluorimeter. // *Analyst*. 2005. 130. № 4. P. 472–473.
Обнаружение УПКР света с помощью флуориметра.
2778. Dovbeshco. G. I., Gnatyuk O. P., Doubeshro G. I., Nazarova A. N., Sementsov Yu. I., Obratsova E. D. / Vibrational spectra of carbonaceous materials: a SEIRA spectroscopy versus FTIR and Raman. // Докл. (1 Symposium of E-MRS Spring Meeting “Advanced Multifunctional Nanjcarbijn Materials and Nanosystems”, Strasbourg. Vay 24–28, 2004). Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostruct. 2005. 13. прил. № 1. P. 393–400.
Колебательные и спектры углеродсодержащих материалов: спектроскопия, усиленного поверхностью инфракрасного поглощения против ИК-фурье спектроскопии и спектроскопии КР.
2779. Drachev V. P., Thoreson M. D., Nashine V., Khaliullin E. N., Ben-Amotz D., Davisson V. J., Shalaev V. M. / Adaptive silver films for SERS of biomolecules. // *J. Raman Spectrosc.* 2005. 36, № 6–7, P. 648–656.
Адаптивные Ag-пленки для спектроскопии УПКР биомолекул.
2780. Glaspell G/P., Zuo C., Jagodzinski P.W. / SERS using silver nanoparticles: The effects of particle size and halide ions on aggregation. // *J. Cluster Sci.* 2005. 16. No. 1, P. 39–51.
УПКР с использованием наночастиц Ag. Влияние размера частиц и ионов галогенов на агрегацию.
2781. Hu Xiaoge, Cheng Wenlong, Wang Tie, Wang Yuling, Wang Erkang, Dong Shaojun. / Fabrication, characterization, and application in SERS of self-assembled polyelectrolyte-gold nanorod multilayered films. // *J. Phys. Chem. B*. 2005. 109, № 41, P. 19385–19389.
Получение, характеристика и применение в спектроскопии УПКР само-сборочных многослойных пленок полиэлектролит-золотой нано-стержень.
Получены многослойные пленки из золотых наностержней через послойную сборку полистирол-сульфоната Na на субстрате из оксида In-Sn, переведенном в производное с полиэтиленгликолем. Покрывание увеличивается с числом отложенных слоев. Для снятия характеристик многослойной Мб использовали спектры поглощения в УФ и видимой областях и растровой электронной микроскопии. Приготовленные т.о. Мб применимы в анализе методом спектроскопии УПКР. Сильный сигнал для молекулы-зонда 4-аминоинофенола указывает на эффективность Мб как субстрата в КР. Полученные многослойные структуры применимы в нано-устройствах и для определения отдельных молекул.
2782. Johansson Peter, Xu Hongxing, Kall Mikael. / SERS and fluorescence near metal nanoparticles. // *Phys. Rev. B*. 2005. 72. № 3. 035427/1–035427/17.
УПКР и флуоресценция вблизи металлических наночастиц.
Предложена обобщенная модель для изучения УПКР и флуоресценции вблизи металлич. наночастиц, обращая особое внимание на взаимосвязь между электромагн. эффектами и молекулярной динамикой. В ней модельная

молекула имеет два электронных уровня. Связь между молекулой и электромагн. полем усиливается помещением её между двумя наночастицами Ag. Результаты расчета сечений КР свидетельствуют о возможности их повышения по сравнению со свободным пространством примерно на 10 порядков. Более сложная ситуация имеет место в случае флуоресценции.

2783. Käll M., Xu H., Johansson P. / Field enhancement and molecular response in SERS and fluorescence spectroscopy. // J. Raman Spectrosc. 2005. 36, № 6–7, S. 510–514.

Усиление полем и молекулярный отклик в УПКР и флуоресценции.

2784. Kudelski A. Pol. / New trends in the SERSsp. A short review. // J. Chem. 2005. 79, № 10, P. 1551–1563.

Новые тенденции в Спектроскопии УПКР.

2785. Laurent G., Felidj N., Truong S. Lau, Aubard J., Levi G., Krenn J. R., Hohemau A., Leitner A., Aussenegg F. R. / Imaging surface plasmon of gold nanoparticle arrays by far-field Raman scattering. // Nano Lett. 2005. 5, № 2. P. 253–258. Отображение поверхностного плазмона решеток наночастиц золота с помощью КР в дальней зоне.

Получены спектры КР и изображения КР молекул метиленового синего, адсорбированных на монослой наночастиц золота (НЧЗ), составляющих периодическую решетку. Спектры и изображения зарегистрированы в одних и тех же пространственных и спектральных областях с использованием возбуждения в геометрии полного внутреннего отражения. Изображения КР представляли собой пятна круглой формы, локализованные в положениях НЧЗ с размерами, определяемыми дифракционным пределом.

2786. Leng Jiang-hua, Xia Yu-xing. // Liangzi dianzi xuebao=Chin. J. Quantum Elektron. 2005. 22. № 3. P. 350–353.

Спектр УПКР ацетилена и этилена в простой газовой ячейке.

2787. Li X., Gewirth A. A. / SERS study of hydrogen peroxide electro-reduction on a Pb-modified Au electrode. // J. Raman Spectrosc. 2005. 36, № 6–7, P. 715–724.

Изучение методом спектроскопии УПКР электро-восстановления пероксида водорода на Pb модифицированном Au электроде.

2788. Lin X.-F., Ren B., Yang Z.-L., Liu G.-K., Tian Z.-Q. / SERSsp with ultraviolet excitation. // J. Raman Spectrosc. 2005. 36, № 6–7, P. 606–612.

Спектроскопия УПКР с возбуждением в УФ-области.

2789. Liu Yu-Chuan, Wang Chee-Chan. / Effect of argon plasma treatment on SERSsp of polypyrrole deposited on electrochemically roughened gold substrates. // J. Phys. Chem. B. 2005. 109. № 12, P. 5779–5782.

Влияние плазменной обработки в аргоне на УПКР полипиррола, нанесенного на электрохимически загрубленные подложки из золота.

Полипиррольную пленку наносили на электрохимически загрубленную подложки из золота, модифицированного в аргонной плазме. Выполненная подготовка образцов приводит к 8-кратному повышению чувствительности КР спектроскопии. Установлено различие в нуклеации в ходе электрохим. полимеризации пиррольных мономеров на модифицированной и немодифицированной подложке.

2790. Maruyama Y., Futamata M. / Elastic scattering and emission correlated with single-molecule SERS. // J. Raman Spectrosc. 2005. 36, № 6–7, P. 581–592.

Корреляция упругого рассеяния и эмиссии с УПКР мономолекул.

2791. Mosier-Boss P. A., Lieberman S. H. / SERSsp substrate composed of chemically modified gold colloid particles immobilized on magnetic microparticles. // (SPAWAR Systems Center San Diego, Code 236, San Diego, California 92152). Anal. Chem., 2005. 77, № 4, P. 1031–1037.

Субстрат для спектроскопии УПКР, составленный из химически модифицированных золотых коллоидных частиц, иммобилизованных на магнитных микрочастицах.

Для детектирования нафталина в качестве субстрата для спектроскопии УПКР предложено использовать колл. золото, модифицированное пентахлортиофенолом, которое иммобилизовывали на магнитных микрочастицах, содержащих аминные группы на их ПВ. Показано, что модифицированный золотой коллоид на магнитных частицах позволяет извлекать нафталин из водных растворов. ПРО для нафталина достигает 0,3 мкг/мл. Обсуждена возможность для снижения ПРО применения описанной системы в сочетании с многократными экстракциями.

2792. Orendorff Christopher J., Cole Anand, Sau Tapan K., Murphy Catherine. J / SERSsp of self-assembled monolayers: sandwich architecture and nanoparticle shape dependence. // (Department of Chemistry and Biochemistry,

University of South Carolina, 631 Sumler St., Columbia, South Carolina 29208). *Anal. Chem.* 2005. 77. №10, 3261–3266.

Спектроскопия УПКР самосборочных монослоев: сэндвичевая структура и зависимость от формы наночастиц.

Для получения УПКР от самосборочных монослоев на сглаженных субстратах использованы колл. золотые наночастицы. Наночастицы Au разных форм и размеров иммобилизовывали на самосборочных монослоях 4-меркаптобензойной кислоты путем электростатич. взаимодействий. Данные сэндвичевые структуры наночастица-плоский субстрат взяты в качестве субстратов. Показано, что сигналы УПКР в сэндвичевой конфигурации происходят от сочетания плазмонов между локализованным поверхн. плазмоном наночастиц и поверхн. плазмоном золотого субстрата, что создает очень сильное локализованное электромагнитное поле для молекул 4-меркаптобензойной к-ты между наночастицами и плоским субстратом. При иммобилизации покрытых бромидом цетильтриметиламмония нанокристаллов на монослоях исследовано влияние форм наночастиц, их специфич. оптич. свойств и структуры ПВ на сигнал УПКР самосборочных монослоев.

2793. Otto A. / The “chemical” (electronic) contribution to SERS. // *J Raman Spectrosc.* 2005. 36, № 6–7, P. 497–509. “Химический” (электронный) вклад в УПКР.

2794. Ouyang Y., Fang Y. / A new SERS system for carbon nanotubes. // *Spectrochim. acta. A.* 2005. 61. № 9, P. 2211–2213. Новая система УПКР для углеродных нанотрубок.

2795. Pan Z., Zavalin A., Ueda A., Guo M., Groza M., Burger A., Mu R., Morgan S. H. / SERSsp using silver-coated porous glass-ceramic substrates. // *Appl. Spectrosc.* 2005. 59, № 6. P. 782–786.

УПКР-спектроскопия с использованием пористых стеклокерамических подложках с покрытием Ag.

SERS has been studied using a silver-coated porous glass-ceramic material as a new type of substrate. The porous glass-ceramic is in the $\text{CaO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ system prepared by controlled crystallization and subsequent chemical leaching of the dense glass-ceramic, leaving a solid skeleton with pores ranging in size from 50 nm to submicrometer. Silver was coated on the surface of the porous glass-ceramic by radio frequency (RF) sputtering or e-beam evaporation in vacuum. SERS spectra of excellent quality were obtained from several dyes and carboxylic acid molecules, including rhodamine 6 G, crystal violet, isonicotinic acid, and benzoic acid, using this new substrate. This new substrate showed a good compatibility with these molecules. The porous glass-ceramic with a nanometer-structured surface accommodated both test molecules and silver film. The absorbed molecules were therefore better interfaced with silver for SERS.

2796. Pieczonka N., Aroca R. / Inherent complexities of trace detection by SERS. // *Chem. Phys. Chem.* 2005. 6. No. 12, P. 2473–2484.

Неизбежные трудности, возникающие при детектировании следов с помощью спектроскопии, УПКР.

Рассмотрено применение спектроскопии УПКР при детектировании следовых количеств соединений в биохимических объектах. Основное внимание уделено обсуждению проблем выявления и устранения технических трудностей и аналитических погрешностей этого метода. Приведены многочисленные примеры аналитического применения метода.

2797. Polubotko A. M. / Some anomalies of the SER spectra of symmetrical molecules adsorbed on transition metal substrates: consideration by the dipole-quadrupole SERS theory. // *J. Raman Spectrosc.* 2005. 36, № 6–7, P. 552–532.

Некоторые аномалии спектров УПКР симметричных молекул, адсорбированных на субстратах переходных металлов: рассмотрение с применением теории диполь-квадрупольного УПКР.

2798. Ren-Ao Gu, Xiao-Ying Shen, Mei Wang. / Study on the Interaction of 2,2'-bipyridine and Zn electrode by SERSsp. // *Wuli huaxue xuebao=Acta phys.-chim. sin.* 2005. 21, № 10, P. 1117–1121.

Изучение взаимодействия 2,2'-дипиридина и Zn-электрода методом спектроскопии УПКР.

Показано, что на Zn-электроде происходит относительно прочная адсорбция 2,2'-дипиридина. Для относительно положительного начального потенциала адсорбции 2,2'-дипиридина смещается в отрицательном направлении из-за адсорбции частиц оксида цинка, а при отрицательном потенциале адсорбция 2,2'-дипиридина блокирует адсорбцию кислородных частиц, т. е. 2,2'-дипиридин и кислородные частицы показывают конкурентную адсорбцию на Zn-электроде. Конфигурация адсорбции 2,2'-дипиридина зависит от потенциала: при –1,3 В цис-конформация, а при –1,4 В транс-конформация.

2799. Sengupta Atanu, Laucks Mary L., Davis E. James. / SERSsp for bacteria and pollen. // *Appl. Spectrosc.* 2005. 59, № 8, P. 1016–1023.

Спектроскопия УПКР бактерий и пылицы.

2800. Talley Chad E., Jackson Joseph B., Oubre Chris, Grady Nathaniel K., Hollars Christopher W., Lane Stephen M., Huser Thomas R., Nordlander Peter, Halas Naomi. / *SERS from individual Au nanoparticles and nanoparticle dimer substrates.* // *J. Nano Lett.* 2005. 5. № 8. P. 1569–1574.

УПКР от подложек индивидуальных наночастиц и димеров наночастиц Au.

Измерены интенсивности УПКР индивидуальных наносфер и нанооболочек Au, а также их димеров покрытых нерезонансными молекулами. Точная нано-масштабная геометрия каждого мономера и димера была идентифицирована *in situ* с помощью атомно-силовой микроскопии. Наблюдаемые интенсивности КР коррелировали с интегрированным квадратичным локальным электромагн. полем, рассчитанных для каждой специфичной геометрии наноструктуры.

2801. Vosgröne T., Meixner A. / *Surface- and resonance-enhanced micro-Raman spectroscopy of xanthene dyes: from the ensemble to single molecules.* // *J. Chem. Phys. Chem.* 2005. 6. № 1. P. 154–163.

Резонансная и микро-УПКР-спектроскопия ксантеновых красителей: от ансамбля до одиночных молекул.

2802. Wang Zhtng, Li Zhi-Mei, Li Ftng-Ting. // (State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse. Shool of Environmental Science i Engineering. Tonfji University, Shanghai 200092, P.R. Chima). *Guangpu shiyanshi=Chin. J. Spectrosc. Lab.* 2005. 22, № 3. P. 638–640.

Изучение УПКР кислого золотистого желтого.

Проведено изучение УПКР кислого золотистого желтого на Ag-зеркале, приготовленном с р-ром аммиачного Ag и глюкозы. Интенсивность рассеяния спектров УПКР уменьшается с уменьшением концентрации. Предел определения равен 10^{-10} моль/л.

2803. Wen Rui. bang Yan. / *Adsorption of pyridine carboxylic acids on silver surface investigated by potential-dependent SERS.* // *Vibr. Spcctrosc.* 2005. 39. № 1. P. 106–113.

Адсорбция пиридинкарбоновых кислот на Ag-поверхностях, изученная с помощью зависящего от потенциала УПКР.

Изучено зависящее от потенциала УПКР трех пиридинкарбоновых кислот пиколиновой, изоникотиновой (1) никотиновой (2) на поликристаллических Ag-электродах. Определена геометрия адсорбированных молекул на электродах, зависящая от потенциала в случае 1 и 2.

2804. Zhang Jiansheng, Chen Liangyi. / *Guangzi xuebao=Acta photon. sin.* 2005. 34. № 2. P. 288–292.

Эффект УПКР на кобальте, палладии и платине.

На основе модели резонанса выполнены расчеты эффекта УПКР с использованием кобальта, палладия и платины. Полученные коэффициенты усиления составили соответственно 1, ≤ 4 и 2–4. Экспериментальные результаты для подобных систем дают коэффициент усиления соответственно 5, 105 и 140. Совпадение теории и экспериментов получено при учете химического эффекта. Даны примеры спектров УПКР цитозина, измеренных с использованием указанных металлов при возбуждении линией излучения 514,5 нм Ar^+ -лазера.

2805. Zhang Zhi-Feng, Cui Hua, Lai Chun-Ze, Liu Li-Juan. / *Gold nanoparticle-catalyzed luminol chemiluminescence and its analytical applications.* // (Department of Chemistry. University of Science and Technology of China. Hefei 230026, P. R. China). *Anal. Chem.* 2005. 77, № 10, P. 3324–3329.

Катализируемая золотыми наночастицами хемилюминесценция люминола и ее аналитические применения.

Обсуждена эффективность применения наночастиц Au для усиления сигналов ХЛМ в системе люминол– H_2O_2 . Люминофоры в системе продолжали оставаться в состоянии возбуждения 3-ами-нофталатных анионов. Усиление ХЛМ золотых наночастиц м. б. следствием катализа золотых наночастиц в процессах генерации радикалов и электронного переноса при хемилюминесцентной реакции люминола. Показано, что ряд органич. соединений, содержащих гидроксильные, amino- или меркаптогруппы, взаимодействует с наночастицами Au с ингибированием сигналов системы люминол– H_2O_2 на коллоидных золотых наночастицах диам. 38 нм в эксперим. условиях. Ряд соединений при использовании поточной инъекции детектировали на уровне нескольких нМ/л. На основании предложенной системы м. б. разработаны новые иммуноанализ и хемилюминесцентные детекторы при анализе соединений с помощью методов ВЭЖХ и капиллярного электрофореза.

2806. Zhixun Luo, Yan Fang. / *SERS of gold/ C_{60} (/ C_{70}) nano-clustes deposited on iron surface.* // *Vtbr. Spectrosc.* 2005. 39. № 2. P. 151–156.

УПКР нанокластеров золота IC_{60} (IC_{70}), осажженных на поверхности железа.

Получены спектры УПКР нанокластеров золота IC_{60} (IC_{70}) очень хорошего качества, осажденных на поверхности железа. По сравнению со спектрами КР в спектрах УПКР наблюдалось большее число мод колебаний. Некоторые из них, в соответствии с теорией групп, обнаружено расщепление. Коэф. усиления составлял $\sim 10^6$. Отмечена эффективность использования тройной системы железо-золото/фуллерен.

2807. Piescu T., Baia M., Pavel I. / Raman and SERS investigations of potassium benzylpenicillin. // J. Raman Spectrosc. 2006. 37, № 1–3, P. 318–325.

Исследование бензилпенициллина калия методом спектроскопии УПКР.

2808. Jbarah A. A., Ihle A., Banert K., Holze R. / The electrosorption of 1, 2, 3-triazole on gold as studied with SERS. // J. Raman Spectrosc. 2006. 37, № 1–3, P. 123–131.

Электро-осаждение 1, 2, 3-триазола на золоте, изученное методом спектроскопии УПКР.

2809. Lust M., Pucci A., Otto A. / SERS and infrared reflection-absorption spectroscopy of NO on cold-deposited Cu. // J. Raman Spectrosc. 2006. 37, No. 1–3, P. 166–174.

Спектроскопия ИК, УПКР и отражения-поглощения NO на Cu, осажденной в холодном состоянии.

2810. Sackmann M., Materny A. / SERS. A quantitative analytical tool. // J. Raman Spectrosc. 2006. 37, № 1–3, P. 305–310.

Спектроскопия УПКР. Количественный аналитический метод?

Обсуждены различные аспекты применения спектроскопии УПКР для решения различных аналитических задач. Отмечена высокая чувствительность этого метода, однако возможности проведения количественного анализа с помощью этого метода остаются проблематичными. На некоторых примерах показано, что получение количественных результатов может быть получено только в очень узком диапазоне концентраций.