

[通 讯]

金纳米粒子组装体系 SERS 化学增强的研究 *

王 健 朱 涛 符小艺 刘忠范

(北京大学化学与分子工程学院, 智能材料研究中心, 北京 100871)

关键词: Au 纳米粒子, 组装, SERS, 化学增强, 电荷转移

自从表面增强喇曼散射 (SERS) 现象发现以来, 人们对表面增强的机理进行了大量的研究. 目前一般认为主要存在两种形式的增强机制^[1-3]: 电磁增强和化学增强. 电磁增强是普遍存在的, 它来自于入射光与增强活性基底表面等离子波的共振所导致的局域电磁场的加强; 化学增强只存在于某些特定的体系中, 其产生的根源一般认为是吸附分子与增强活性基底之间的电荷转移.

随着纳米科技的发展, 纳米粒子组装体系的研究变得日益活跃^[4], 特别是近年来利用组装的 Au、Ag 纳米粒子二维阵列作为新型 SERS 活性基底的研究引起了人们的广泛重视^[5-9]. 然而, 这类研究目前仍停留在 Au、Ag 纳米粒子的组装技术开发和表征方法建立等方面, 对该体系中的增强机制问题涉及较少, 特别是对其中的化学增强因素的研究尚未见报导.

在以前的工作中, 我们曾首次报导了以 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 在金基底表面上的自组装膜作为耦联层固定 Au 纳米粒子制备新型 SERS 活性基底的方法^[8,9]. 本工作中利用对巯基苯胺 (*p*-aminothiophenol, PATP) 在金表面上的自组装膜作为耦联层组装金纳米粒子, 成功地获得了具有较高信噪比的 PATP 单分子层的表面增强 Raman 光谱, 并在此基础上考察了 SERS 强度随电位变化的规律, 初步揭示了化学增强因素对表面增强 Raman 光谱的贡献.

1 实验

所用试剂均为分析纯. 二次去离子水经超纯水装置 (Puric-Z) 净化后使用, 其电阻率为 16.8 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$. PATP 购自 Aldrich(USA).

单分散 Au 溶胶的制备方法同文献 [8]. 制得的 Au 粒子尺寸为 40nm. Au 粒子组装过程为: 先在金基底上组装上 PATP 的单分子层, 再放入 Au 溶胶中 6h 组装 Au 粒子. 本工作采用的金基底有两种, 原子力显微镜 (AFM) 观察用的是离子溅射的金基底 (衬底是单晶硅), Raman 测量用的是金丝电极.

AFM 观察采用美国 DI 公司的 Nanoscope III SPM 系统, 工作模式为轻敲模式 (tapping-mode). Raman 测量采用英国 Renishaw 公司的 System 1000 型显微激光 Raman 光谱仪. 激发光源为氦氖激光 (632.8nm), 聚焦光斑直径约为 $1\mu\text{m}$. 检测器为电荷耦合检测器 (CCD). 激光经过显

显微镜聚焦后，垂直入射样品表面，散射光同样经该物镜镜头收集。电位由恒电位仪控制，对电极为 Pt 丝，参比电极为 Ag/AgCl。支持电解质为 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaClO_4 。

2 实验结果与讨论

对基底组装上 Au 纳米粒子后的形貌用 AFM 进行了表征，从 AFM 图 (图 1) 上看，Au 纳米粒子分散在基底表面上形成亚单层的二维排列，只有极少数区域存在粒子的聚集，而且粒子尺寸分布比较均匀。这与透射电镜的结果是一致的。

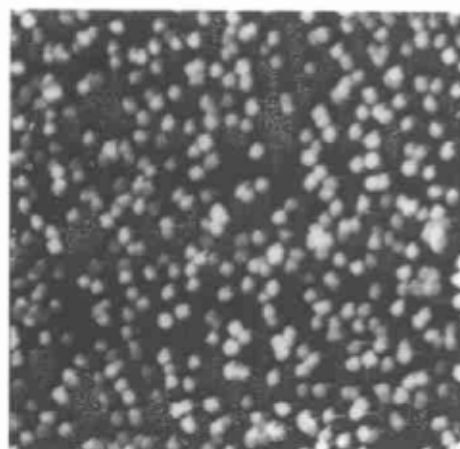


图 1 组装的金纳米粒子的 AFM 图象
Fig.1 AFM image of the gold nanoparticles assembly ($2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$)

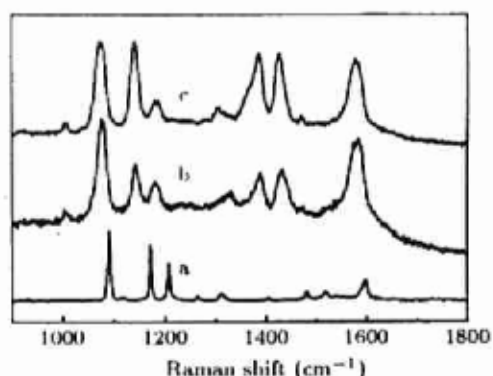


图 2 PATP 的 Raman 谱图

Fig.2 Raman spectra of PATP

a) solid; b) assembled on electrochemically roughened gold substrate; c) from gold nanoparticles assembly

表 1 PATP 的 Raman 谱带的归属

Table 1 Assignment of the Raman spectra of PATP (a, b, c are the same as that in Fig.2)

a	b	c	assignment
1596	1585s	1580s	$\nu\text{CC}, 8a(a_1)$
	1433m	1430m	$\nu\text{CC} + \delta\text{CH}, 19b(b_2)$
	1387m	1389m	$\delta\text{CH} + \nu\text{CC}, 3b(b_2)$
1171m	1179m	1176m	$\delta\text{CH}, 9a(a_1)$
1119vw	1113m	1113m	$\delta\text{CH}, 9b(b_2)$
1090vs	1080vs	1080vs	$\nu\text{CS}, 7a(a_1)$
1011vw	1006vw	1005vw	$\gamma\text{CC} + \gamma\text{CCC}, 18a(a_1)$

在以前人们报导的利用组装的 Au、Ag 纳米粒子二维阵列作为 SERS 活性基底的研究工作中，均利用外来分子作为表征基底 SERS 活性的探针，而耦联层的 SERS 信号一直未观察到^[6,7]，我们认为造成这一现象的原因可能是耦联层分子的 Raman 散射截面较小所致。为了能够观察到耦联层的 SERS 信号，在本实验中选择了 Raman 散射截面较大的 PATP 分子作为耦联分子。当没有组装 Au 纳米粒子时，PATP 的 Raman 信号观察不到 (图未给出)，当组装 Au 纳米粒子后，PATP 的 Raman 信号很强 (图 2c)。作为对比，我们亦给出了 PATP 固体的 Raman 光谱

(图 2a) 以及 PATP 组装在电化学粗糙化的 Au 基底上的 SERS 谱图 (图 2b)。由图中可以看出, Au 纳米粒子组装体系中的 PATP 的 SERS 谱图与 PATP 的固体有很大不同, 而与电化学粗糙化的 Au 基底上的 PATP 的 SERS 谱图很相似, 这也进一步说明我们所得到的确实是 PATP 的 SERS 谱图。

Osawa 等人对抛光 Ag 电极上 PATP 的 SERS 进行过研究, 得到的谱图与我们在 Au 纳米粒子组装体系中 PATP 的 SERS 谱图类似^[10]。参照文献 [10], 我们对上述 Raman 谱带进行了归属, 结果列于表 1。PATP 所属的分子点群为 C_{2v} , 其 Raman 谱带有四类: a_1 、 a_2 、 b_1 和 b_2 带。从图 2(c) 及表 1 可以看出, 其 SERS 谱带只有 a_1 带和 b_2 带。若根据电磁机理^[11] 推断, 不论 PATP 的取向如何, 其增强的优先级 b_1 带都不应低于 b_2 带。但在我们的实验中, b_1 带几乎观察不到, 而 b_2 带却很强, 这与上述电磁机理的推测是矛盾的, 表明在电磁增强之外存在另一种增强作用。

由于我们的组装体系中采用的 Au 基底是导电的, 因而使得我们可以考察其 SERS 强度随电位变化的规律, 从而探讨化学增强在其中的作用。图 3 给出了不同电位条件下的 PATP 的 SERS 谱图。由图中可见 SERS 谱随电位有明显的变化。循环伏安实验表明, 在上述电位窗口范围内 PATP 不会发生电化学氧化还原反应, 同时上述 SERS 谱图随电位变化的可逆性很好。故 SERS 谱图的变化并非来自化学反应, 由此推断上述体系的 SERS 中可能存在化学增强的作用。

在上述的 SERS 谱带中我们选取两个峰 (1080cm^{-1} 及 1143cm^{-1}), 对其强度进行归一化处理, 其强度随电位变化的关系列于图 4。从图 4 可以看出, 两个峰随电位的变化有不同的规律性。 1143cm^{-1} 峰 (属 b_2 带) 强度随电位变化十分明显, 在负电位区迅速趋向零, 在正电位区亦随电位而变化, 但变化不如负电位区明显, 在约 -0.30V 强度达到极大值, 与之不同的是, 1080cm^{-1} 峰 (属 a_1 带) 强度随电位没有十分明显的变化, 在负电位区不会趋向零, 也没有明显的极值。其他 a_1 带、 b_2 带峰的变化规律分别与 1080cm^{-1} 、 1143cm^{-1} 类似。

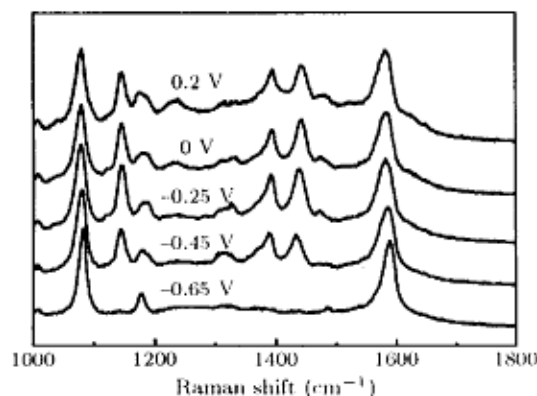


图 3 金纳米粒子组装体系中 PATP 在不同电位下的 SERS 谱图

Fig.3 SERS spectra of PATP from Au nanoparticles assembly at different potentials

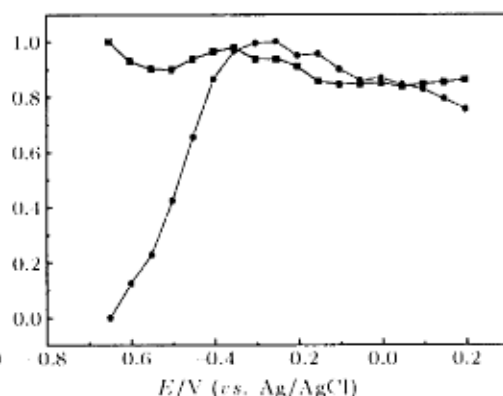


图 4 归一化后的 PATP 的 1080cm^{-1} (■) 及 1143cm^{-1} (●) 谱带强度随电位的变化

Fig.4 Normalized intensities of the 1080cm^{-1} (■) and 1143cm^{-1} (●) band as a function of the applied potentials

上述 b_2 带谱峰强度很大以及 b_2 带谱峰强度随电位变化很大且存在极大值的现象与 PATP

在抛光 Ag 电极上 SERS 谱带随电位变化的规律性是十分类似的^[10], 它表明在我们研究的体系中同样存在着化学增强的作用. 下面我们对此进行简要的理论分析. 根据 Lombardi 等人提出的化学增强电荷转移理论^[12], Raman 极化率分量 $\alpha_{\rho\sigma} = A + B + C$, 其中 ρ, σ 为坐标, A 称为 Franck-Condon 因子, 只有全对称模式的振动才能被 A 项增强; B 、 C 称为 Herzberg-Teller 因子 (电子-振动耦合项), 它们分别代表分子到金属和金属到分子的电荷转移, 全对称模式和非全对称模式的振动均能被 B 、 C 项增强. 在我们研究的体系中, 电荷转移的方向尚未确定, 我们倾向于认为是从 Au 纳米粒子到 PATP (一个证据是当我们改变 Au 纳米粒子尺寸时, SERS 强度极大值对应的电位会相应地移动, 我们认为这可能是由于 Au 纳米粒子的 Fermi 能级随尺寸的不同而有所移动, 这从一个侧面说明了存在 Au 纳米粒子与分子之间的电荷转移). 在这样的假设下, 对非全对称模式的振动只须考虑 C 项的贡献.

$$C = -\left(\frac{2}{\hbar^2}\right) \sum_{K \neq I} \sum_{M > I} [M_{MK}^{\sigma} M_{KI}^{\rho} + M_{MK}^{\rho} M_{KI}^{\sigma}] \frac{(\omega_{KI} \omega_{KM} + \omega^2) h_{IM} \langle i | Q | f \rangle}{(\omega_{KI}^2 - \omega^2)(\omega_{KM}^2 - \omega^2)}$$

其中, i, f 是振动的始终态, M_{MK} 表示从分子到金属的电荷转移, I, K 表示分子的 HUMO、LUMO 能级, h_{IM} 表示金属与分子的电子-振动耦合. 根据对称性分析, 若分子垂直于金属表面, 可推知只有 b_2 带能被 C 项增强. 红外光谱研究表明, PATP 组装到 Ag、Au 上其取向是垂直的^[9]. 由前述的实验结果知, 在我们的研究体系中, b_2 带很强, b_1 、 a_2 带难以观察到, 这与理论分析得出的只有 b_2 带能被 C 项增强的结果是一致的, 同时也证明了前面关于电荷转移方向的假设是合理的.

3 结论

利用 PATP 作为耦联剂将 Au 纳米粒子固定在 Au 表面上. AFM 结果表明 Au 纳米粒子形成亚单层的二维阵列. 在上述纳米粒子组装体系中, 获得了具有较高信噪比的 PATP 单分子层的 SERS 谱图. SERS 强度的电位调制实验表明上述体系的 SERS 中存在化学增强. 在电荷转移方向从 Au 纳米粒子到 PATP 的假设下, 由化学增强的电荷转移理论可推知 Herzberg-Teller 项, 即电子-振动耦合机制在其中起着主导作用.

参 考 文 献

- 1 Chang R K, Furtak T E (Eds.). *Surface Enhanced Raman Scattering*, New York: Plenum Press, 1982
- 2 Moskovits M. *Rev. Mod. Phys.*, **1985**, *57*:783
- 3 Otto A. in *Light Scattering in Solids*, edited by Cardona M, Guntherodt G. Vol IV, Berlin: Springer, 1984
- 4 Fendler J H. *Chem. Mater.*, **1996**, *8*:1616
- 5 Freeman R G, Grabar K C, Allison K J, et al. *Science*, **1995**, *267*:1629
- 6 Grabar K C, Freeman R G, Hommer M B, et al. *Anal. Chem.*, **1995**, *67*:735
- 7 Chumanov G, Sokolov K, Gregory B W, et al. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*:9466
- 8 Wang J, Zhu T, Tang M, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, *35*:L1381
- 9 Wang Jian (王健), Zhu Tao (朱涛), Liu Zhongfan (刘忠范). *Wuli Huaxue Xuebao (物理化学学报)*, **1996**, *12*:961

- 10 Osawa M, Matsuda N, Yoshii K, *et al. J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**:12702
11 Moskovits M, Suh J S. *J. Phys. Chem.*, **1984**, **88**:5526
12 Lombardi J R, Birke R L, Lu T H, *et al. J. Chem. Phys.*, **1986**, **84**:4174

Study of Chemical Enhancement in SERS from Au Nanoparticles Assembly

Wang Jian Zhu Tao Fu Xiaoyi Liu Zhongfan

(Center for Intelligent Materials Research(CIMR), College of Chemistry & Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Gold nanoparticles were assembled on gold substrates with the self-assembled monolayer(SAM) of *p*-minothiophenol(PATP). AFM measurements disclose that gold nanoparticles are scattered over the surface of the substrate with a submonolayer coverage. The Raman signal of the coupling layer, the SAM of PATP, can be well observed. Potential-dependent measurements were performed to study the chemical enhancement in SERS of such a system. Based on the supposition that the direction of charge transfer is from gold nanoparticles to PATP, it is deduced that Herzberg-Teller contribution has ruled in the SERS of such a system.

Keywords: Au nanoparticles, Assembly, SERS, Chemical enhancement, Charge transfer