

吡嗪分子表面增强拉曼效应下键极化率的研究： 吸附构型与增强机理*

房超¹⁾²⁾ 吴国祯^{2)†}

1) (清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

2) (原子分子纳米教育部重点实验室, 清华大学物理系, 北京 100084)

(2010年3月23日收到; 2010年5月2日收到修改稿)

本文用拉曼峰强求得时间分辨键极化率的方法, 分析了吡嗪分子在银电极上的表面增强拉曼谱图. 吡嗪分子在不同电位下的键极化率及其弛豫特征时间, 显示该分子的吸附点为两个氮原子, 以及该分子体系的电荷转移机制机理, 包括共轭的效应. 对于具有良好拉曼谱图的体系, 这个方法具有普适性.

关键词: 吡嗪, 拉曼峰强, 时间分辨键极化率, 弛豫特征时间

PACS: 33.20.Fb, 33.15.-e, 78.30.-j

1. 引言

表面增强拉曼效应 (surface enhanced Raman scattering, SERS) 由于其高灵敏度, 已经广泛应用于表面物理与单分子领域^[1,2]. 尽管作为一种探测手段, SERS 方法已经非常成熟, 但是其机理尚不清楚^[3,4]. 目前有两种普遍接受的增强机理^[5]: 一种是由于激光在吸附分子的电极金属表面产生很强的电磁场, 导致拉曼散射截面变大, 从而引起 SERS 效应, 这种机理称为电磁增强; 另外一种是由于分子中的电子和金属基底的费米面发生电荷转移, 从而导致拉曼光谱强度增强, 这种机理称为电荷转移. 在不同的分子中, SERS 机理不完全相同, 甚至同一分子的不同键上机理也有所差异, 而这些细致的物理化学过程却一直缺少

合适的研究方法. 本文中, 我们以吡嗪分子为研究对象, 利用时间分辨键极化率^[6,7]来研究该分子的 SERS 光谱, 明确该分子的吸附构型及其 SERS 机理, 包括电荷转移途径等一系列精细问题.

下面, 我们将首先介绍求取时间分辨键极化

率的一般方法, 而后利用该方法分析吸附在银电极上吡嗪分子的 SERS 光谱, 求出该分子的时间分辨键极化率并对其弛豫特征时间进行分析, 最后阐明该分子的吸附构型和表面增强机理.

2. 求取时间分辨键极化率的方法

从拉曼峰强求取时间分辨键极化率的方法, 在我们之前的工作中已经有了较详细的介绍^[6,7], 在此我们简要论述之. 对应于第 j 简正振动模, 其拉曼峰强 I_j 可写为

$$I_j \propto I_0 (\nu_0 - \nu_j)^4 (\partial\alpha/\partial Q_j)^2 \langle \varphi_f | Q_j | \varphi_i \rangle^2, \quad (1)$$

式中 I_0 为激光强度, Q_j 为简正坐标, α 为分子极化率, ν_0 为激光频率, ν_j 为拉曼位移, φ_i, φ_f 为拉曼跃迁的末态和初态. 因为

$$\langle \varphi_f | Q_j | \varphi_i \rangle \propto \nu_j^{-1/2}, \quad (2)$$

可得

$$I_j \propto I_0 (\nu_0 - \nu)^4 / \nu_j (\partial\alpha/\partial Q_j)^2. \quad (3)$$

由于 $\partial\alpha/\partial Q_j$ 是分子简正坐标对应的极化率, 其物理意义并不直观, 因此需通过线性变换, 使之转化为分子对称 (键) 坐标对应的极化率, 以便讨论其内涵. 对称坐标与简正坐标的变换关系为^[8]

* 教育部重点实验室基金 (批准号: 306020), 高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20060003050), 国家自然科学基金 (批准号: 20773073) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wgz-dmp@tsinghua.edu.cn

$$S_k = \sum L_{kj} Q_j \quad (4)$$

其中 L_{kj} 为变换矩阵, 可由简正振动分析确定. 将坐标变换后的(3)式两边开方可得

$$\pm\sqrt{I_j} \propto (\nu_0 - \nu_j)^2 / \sqrt{\nu_j} \sum_k (L^T)_{jk} \partial\alpha / \partial S_k, \quad (5)$$

其中 L^T 表示简正分析中的 L 矩阵的转置. 我们定义

$$a_{jk} = (\nu_0 - \nu_j)^2 / \sqrt{\nu_j} (L^T)_{jk}, \quad (6)$$

则(4)式可写为

$$\begin{bmatrix} P_1\sqrt{I_1} \\ P_2\sqrt{I_2} \\ \vdots \\ P_{3N-6}\sqrt{I_{3N-6}} \end{bmatrix} = [a_{jk}] \begin{bmatrix} \partial\alpha/\partial S_1 \\ \partial\alpha/\partial S_2 \\ \vdots \\ \partial\alpha/\partial S_{3N-6} \end{bmatrix}, \quad (7)$$

其中 $3N-6$ 为 N 个原子分子的总简正振动模式数目. 式中 a_{jk} 可以经由简正振动分析计算得到, 而式中 P_j 可取 + 或 - 号. 如果 P_j 可以确定 (在实际问题中, 能符合物理实际的解其实是非常有限的, 有时甚至仅可以得到一组唯一的解^[6]), 则经由上式即可求得 $\partial\alpha/\partial S_k$ (此处, 我们只考虑相对峰强和相对键极化率). $\partial\alpha/\partial S_k$ 是对应于某个对称(键)坐标的分子极化率的微分值(也称为键极化率), 它与电荷受核束缚的强弱(电荷的多少)成反比(正比例). 通过键极化率的大小, 我们可以了解到分子各个键上电荷密度的信息.

另一方面, 将测得的拉曼谱峰(频率域上) 经由傅里叶变换 $\int I'_j(\nu) e^{i\nu t} d\nu = I_j(t)$, 可将峰强转换为时间的函数. 利用前面的极化率计算公式, 就可以得到时间分辨键极化率, 这一物理量体现了键上拉曼激发电荷弛豫的特性. 我们知道, SERS 效应两种机理(电磁增强与电荷转移)的键极化率弛豫时间是不同的, 由于电荷转移效应涉及电荷的重新分布, 这就意味着它的时间分辨极化率的弛豫较缓慢, 弛豫时间较长. 因此, 通过比较不同键的极化率的弛豫时间, 就可以了解到分子中不同键的 SERS 机理.

为了对比方便, 还需要将分子电子基态中各个键的电子密度 ρ_i 与键极化率对比, 才能明确被吸附分子中电荷的分布与非吸附状态有何不同. 我们采用量子化学中的密度泛函方法^[9] ub3lyp/cc-pvDZ 来求解 ρ_i .

总结地说, 若想求得分子体系的时间分辨极化率, 首先要从实验上测得拉曼峰强(要考虑仪器的光栅、探测器对不同波段光响应的差异), 而后进行傅里叶变换将频域峰强转换为时域峰强, 再从简正

振动分析求得 a_{jk} (用理论计算得来的键长、键角、力常数计算简正振动模的频率, 并和实验所得到的振动模的频率拟合, 得到 L_{kj} 矩阵), 设法判定出 P_j , 最终求得键极化率. 下面我们就用以上方法, 具体分析吡嗪分子的 SERS 谱图, 明确其吸附构型和 SERS 机理.

3. 吡嗪分子的结构和 SERS 机理研究

吡嗪分子吸附在银电极上的构型设想如图 1 所示^[10].

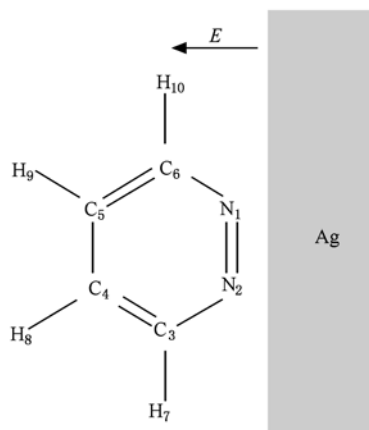


图 1 吡嗪分子的结构、原子的编号和吸附的示意图

图中 E 表示电极周围的电场方向. 此分子具有 C_{2v} 的对称性, 被吸附在银电极上时, 我们设想该分子的对称性保持不变^[10].

3.1. 实验

实验中的拉曼谱图采用 Renishaw 2000 型显微拉曼光谱仪测量. 激发光波长为 514.5 nm, 样品表面功率为 5 mW, 利用 50 倍长焦物镜, 180°背向散射配置. 通光狭缝宽度 30 μm , 光谱的积分时间为 20 s, 叠加两次.

表面增强拉曼光谱在三电极电解池中测量. 以银电极(纯度 99.9%)为工作电极, 饱和甘汞电极(saturated calomel electrode, SCE)为参比电极, 铂金电极作为辅助电极. 银电极的表面用 1000# 金相砂纸抛光后用去离子水洗净, 放入 0.1 mol/L KCl 电解液的电化学池中, 进行电极的氧化还原循环, 使其粗糙化. 氧化还原反应条件为: 循环电位为 -0.2 V(保持 10 s)至 +0.3 V(保持 50 s), 扫描速率为 50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 共进行 10 次循环. 而后将处理后

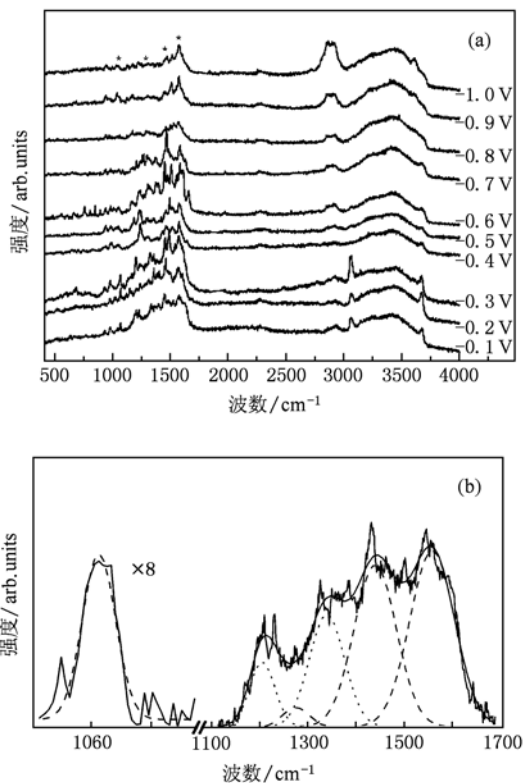


图2 (a) 吡嗪分子在不同电位下的 SERS 光谱 (* 为全对称且主要由环上键伸缩所组成模式对应的峰); (b) 吡嗪在 -0.1 V 电位时, 1060 cm⁻¹ 至 1700 cm⁻¹ 部分的分峰(虚线)示意

的 Ag 电极置入 10⁻³ mol/L 吡嗪 (购自 Fluka 公司, 纯度大于 98%, 用去离子水配置溶液) 和 0.1 mol/L KCl 的混合溶液中并测量其不同电位下的拉曼谱图. 在之前的氧化还原过程以及其后的测量过程中, 电极电位 (相对于 SCE, 下同) 均用 CHI 600B 型恒电位仪控制. 为了得到准确的峰强数据, 我们必须考虑 CCD 探测器和衍射光栅的响应, 对实验获得的拉曼强度进行校正, 最终 SERS 强度的不确定度估计小于 20%. 在处理谱图的过程中, 会涉及到拟合拉曼峰的问题, 特别是当多个拉曼峰重叠在一起的时候, 分峰就显得更为重要. 我们用高斯峰对原谱图进行分解、拟合. 图 2(a) 为吡嗪在不同电位下的 SERS 谱图. 图 2(b) 为体系在 -0.1 V 时, 1060 cm⁻¹ 至 1700 cm⁻¹ 部分, 与环伸缩模式相关峰的分峰示意. 所分峰在 1575 cm⁻¹, 1452 cm⁻¹, 1388 cm⁻¹, 1284 cm⁻¹, 1205 cm⁻¹ 和 1058 cm⁻¹. 这些均和文献 [11] 所述的一致. 这些分峰的宽度是大了些, 这源自谱图在这部分具有来自表面增强拉曼效应所特有的背景 (见图 2(a)). 因为, 我们所考虑的是相对的峰强, 这个背景以及所造成的分峰的宽度过大的

影响是不会太严重的.

3.2. 结果分析与相关讨论

将峰强用高斯函数拟合 (如果遇到多峰重叠的情况则进行分峰处理) 并进行傅里叶变换 (变换时要以每个峰的中心作为它们各自的坐标原点, 分别进行变换), 可以求得不同电位下时域分辨的拉曼强度 $I_j(t)$. 由于吡嗪分子的 C—H 伸缩峰很难被探测到, 且只有全对称伸缩模式对应的键极化率是我们所需的, 因此我们只考虑 4 个全对称、主要由 C—C, C—N 键伸缩组成的模式 (属于 A₁ 类), 其对称坐标与键伸缩内坐标的关系如下:

$$\begin{aligned} S_1 &= N1N2, \\ S_2 &= N1C6 + N2C3, \\ S_3 &= C5C6 + C3C4, \\ S_4 &= C4C5. \end{aligned} \quad (8)$$

参考文献 [12] 的势能分布, 可以将吡嗪分子中属于 C_{2v} 群中全对称伸缩模式的峰进行归属. 我们将实验得到的拉曼位移, 简正分析所得的拉曼位移以及相对峰强 (通过计算拉曼峰的总面积得到) 和势能分布列于下表中.

表1 吡嗪分子在 -0.3 V 电位下, 主要由 C—C, C—N 键伸缩组成的全对称模式的拉曼位移, 简正分析所得的拉曼位移以及相对峰强 (通过计算拉曼峰的总面积得到) 和势能分布 (仅列和伸缩有关的势能部分), 将 1575 cm⁻¹ 的峰强定为 100, 其他峰强以该峰为基准

No.	拉曼位移/cm ⁻¹		强度/arb. units 514.5 nm	势能分布/%
	实验	拟合		
ν_1	1575	1575	100	S_4 (70.3), S_3 (10.2)
ν_2	1452	1460	97	S_3 (74.6), S_4 (7.9)
ν_3	1284	1289	10	S_2 (70.7), S_1 (6.9)
ν_4	1058	1057	12	S_1 (73.2)

由于 P_j 的双值性, 在每个电位下, 我们会得到 2⁴ 个解 (由于我们需要考虑 4 个拉曼峰). 但考虑到键极化率为正值, 我们规定“在键极化率衰减过程中, 其值始终为正”, 如此就可以获得仅有的一组键极化率的解 (对各个电位均是如此). 将初态键极化率做如图 3 所示.

整体来讲, 在各个电位下, N1N2, N1C6 的键极化率较小, 且在各个电位下变化也小, 这可以理解体为电极对这两个键上电荷具有很强的束缚作用. C5C6, C4C5 的极化率均较大, 且在不同电位下变化较为明显. 虽然如此, 我们看到键极化率可以分为

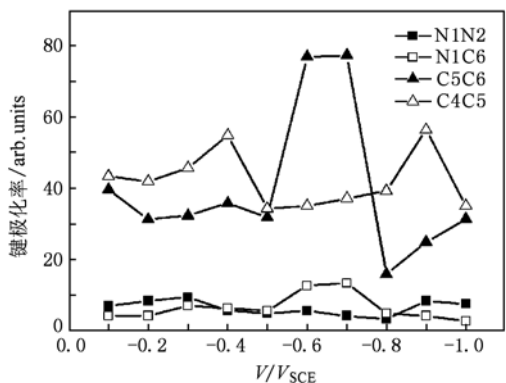


图3 吡嗪分子不同电位下的初态键极化率(相对值)

两类. 一类是 C5—C6 和 N1—C6, 另一类是 N1—N2 和 C4—C5. 它们的对比是当电位从 -0.1 V 移动到 -1.0 V 时, 前者在 -0.5 V 时增强, 在 -0.8 V 时减弱; 而后者正好相反, 在 -0.5 V 时减弱, 在 -0.8 V 时增强. 如果这些行为源自电荷转移机理, 由两个 N 原子的不匹配电子轨道形成的成键轨道, 集中在 N1—N2 键上(见图1), 应是造成 N1—N2 和 C4—C5 键极化率在 -0.1 V 到 -0.4 V 和 -0.8 V 到 -1.0 V 时增强的原因所在(也可能源自共轭的效应). 相类似地, 两个 N 原子的不匹配电子轨道形成的反键轨道, 集中在 N1—C6 键(和 N2—C3 键), 是造成 N1—C6 和 C5—C6 键极化率在 -0.4 V 和 -0.8 V 之间增强的原因所在. 这些成键和反键轨道, 接近电极表面的费米面, 易于电荷转移机理的产生^[13]. 以上这些结论和我们之前的工作^[13] 基本一致. 我们注意到之前的工作中, 峰强的数据较为粗糙. 另外, 之前将 1388 cm^{-1} , 而此处则将 1284 cm^{-1} 归属为 N1—N2 和 N1—C6 的伸缩. 这两个峰都很弱, 并且相近, 因此, 这个不同的归属, 也不会造成结果多大的不同. 这也是这个求键极化率方法的好处和特点.

弛豫后(约 8 ps) 的键极化率如图4所示. 它们和基态的键电荷密度不同行为的对比, 说明了吸附的效应. N1—N2 的键极化率最大, N1—C6(和 N2—C3) 具有其次大的键极化率, 说明吸附点是位于 N1 和 N2 原子. C5—C6 和 C4—C5 的键极化率最小, 因为它们距离表面最远. 我们看到, 弛豫后的键极化率可以提供吸附体系重要的电荷结构信息, 而这些信息是难以从别的渠道, 如模型的计算, 得到的. 这是个具有启迪意味的观察. 它在表面研究中的应用, 值得注重.

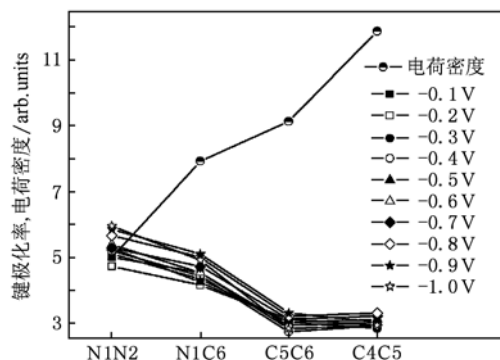


图4 吡嗪吸附在银电极表面, 弛豫后(8 ps) 的键极化率和计算的基态的键电荷密度. N1—N2 在 -0.1 V 的键极化率和其键电荷密度均归一化为 5. 键极化率和键电荷密度的数值没有关联

此外, 我们还可以对每个键极化率做 $y = A\exp(-t/t_c) + B$ 的函数拟合, 研究其键极化率弛豫的特征时间 t_c , 如图5所示.

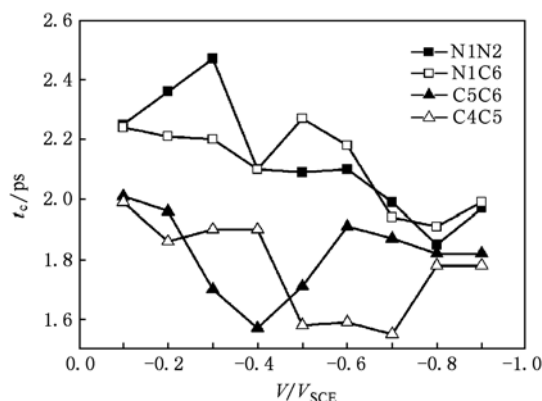


图5 吡嗪分子各个键在不同电位下的极化率弛豫的特征时间

从图5看出, N1N2 与 N1C6 的弛豫时间很大, 说明激发电荷在 N1N2, N1C6 上趋于稳定分布的弛豫要经历较长时间. 此外, 这两个键极化率的弛豫时间随着电位的变化趋势一致, 说明这两个键上的电荷行为很一致. 对于 C5C6, C4C5 键而言, 各个电位下弛豫时间的大小有较明显的变化, 呈现着以 -0.5 V 为界, 交互变化的特性. 这和之前所观察到的, 在初始时键极化率的行为是一致的.

4. 结 论

利用 SERS 光谱强度求得分子的键极化率, 并分析其弛豫特征时间, 可以明确吸附分子体系各个键上的增强机理, 这为理解 SERS 过程提供了一种很好的手段, 特别是对于末态键极化率的分析, 可

以明确分子在电极表面吸附的构型特点, 这为表面物理化学的研究提供了一种新的途径. 通过分析时间分辨键极化率, 可以更加深入地了解 SERS 效应中的物理化学过程, 更多关于电子结构的精细信息

将被挖掘, 使人们对 SERS 效应有更加全面的认识^[14]. 该方法也可用于研究其他的体系, 如铁电材料的拉曼光谱强度^[15], 如果它们的拉曼谱峰可以完整地得到.

- [1] Nie S, Emory S R 1997 *Science* **275** 1102
- [2] Kneipp K, Kneipp H, Itzkan I 1999 *Current Science* **77** 915
- [3] Moskovits M 1985 *Rev. Mod. Phys.* **57** 783
- [4] Otto A 1984 *Surface-enhanced Raman Scattering: "Classical" and "Chemical Origin"*, in *Light Scattering in Solid IV* (New York, edited by M. Cardona, G. Guntherodt)
- [5] Wu G Z 2007 *Raman Spectroscopy: An intensity Approach* (in Chinese) [吴国祯 2007 拉曼谱学——峰强中的信息(北京: 科学出版社)]
- [6] Liu Z J, Wu G Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6315 (in Chinese) [刘照军、吴国祯 2006 物理学报 **55** 6315]
- [7] Fang C, Liu Z J, Wu G Z 2008 *J. Mol. Struct.* **885** 186
- [8] Wilson E B, Decius J C, Cross P C 1955 *Molecular Vibrations* (New York: McGraw-Hill)
- [9] David C Y 2001 *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems* (New York: John Wiley & Sons)
- [10] Fang C, Wu G Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2345 (in Chinese) [房超、吴国祯 2009 物理学报 **58** 2345]
- [11] Takahashi M, Niwa M, Ito M 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 11
- [12] Lord C R, Marston L A, Miller A F 1957 *Spectrochim. Acta* **9** 113
- [13] Wu G Z 1990 *J. Mol. Struct.* **238** 79
- [14] Fang C, Wu G Z 2007 *J. Light. Scattering* **4** 1 (in Chinese) [房超、吴国祯 2007 光散射学报 **4** 1]
- [15] Yang Y, Liu Y L, Zhu K, Zhang L Y, Ma S Y, Liu J, Jiang Y J 2010 *Chin. Phys. B* **19** 037802

Surface enhanced Raman scattering of pyridazine molecule : absorption configuration and enhancement mechanism via bond polarizabilities *

Fang Chao¹⁾²⁾ Wu Guo-Zhen^{2)†}

1) (*Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

2) (*Molecular and Nano Sciences Laboratory, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 23 March 2010; revised manuscript received 2 May 2010)

Abstract

The temporal molecular bond polarizabilities of pyridazine molecule absorbed on Ag electrode were explored from its surface enhanced Raman intensities, showing that the two nitrogen atoms are the absorption sites and the enhancement is dominated by the charge transfer mechanism. The behaviors of the charges on the skeletal bonds were demonstrated under various applied voltages, which shows the conjugation effect. This algorithm is universal for the surface systems as long as their Raman spectra are available.

Keywords: pyridazine, Raman intensity, temporal bond polarizability, relaxation of bond polarizability

PACS: 33.20.Fb, 33.15.-e, 78.30.-j

* Project supported by the Key Laboratory of Chinese Ministry of Education (Grant No. 306020), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (Grant No. 20060003050), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20773073).

† Corresponding author. E-mail: wgz-dmp@tsinghua.edu.cn