

聚集体分子的基频和高阶线性 Raman 散射研究

潘多海 郇宜贤 傅克德

陕西师范大学物理系, 西安 710062

张 鹏 翔

中国科学院物理研究所, 北京 100080

1991 年 8 月 27 日收到

本文报道了 2,2'-菁染料的 J 聚集体吸附于银胶体的表面增强基频和高阶线性 Raman 散射效应, 分析了基频和高阶线性 Raman 光谱随染料溶液浓度的变化关系。结果表明, J 聚集体分子在银胶体表面具有一个稳定的吸附结构, 且侧立吸附于表面, 一些低波数振动模式起因于 J 聚集体分子。高阶线性 Raman 散射的增强与 J 聚集体分子的性质有关。

PACC: 7830; 3320F

一、引 言

近年来, 对分子簇(或原子簇)的研究一直是国际上非常活跃的课题之一, 因为分子簇具有特殊的结构形态, 它的尺度介于单个分子与凝聚态物质之间, 然而性质有巨大的差别^[1]。研究分子簇(或原子簇)的形成、结构及其性质, 有可能在原子、分子物理学与凝聚态物理学之间架起一座桥梁。

光谱增感染料都是 π 电子丰富的扁平分子体系, 染料分子易于沿某个方向平行堆叠成“柱体”——分子聚集体(分子簇), 染料的聚集体对光谱增感起重要作用。有关染料聚集体的增感机理、聚集体在卤化银表面的吸附特点以及影响聚集体形成的各种因素等研究已有不少报道^[2], 并获得大量的信息, 但大多采用光吸收、热化学等方法。此外, 人们还采用 X 射线衍射方法确定了包含聚集体染料分子的晶体结构^[3], 结果表明聚集体的结构与理论模型——倾斜卡片式堆叠体相似。最近 Tamai^[4] 和 Tsubomura^[5] 利用瞬态光谱研究了 J 聚集体分子的发光动力学, 其能量转移速率常数高达 10^{14} s^{-1} , 且具有类似有机超导体的性质, 这对量子电子学、光化学和光生物学等领域的应用有着重要的意义。

本文基于表面增强 Raman 散射效应, 对 1,1'-二乙基-2,2'-菁染料(简称 2,2'-菁染料)的 J 聚集体吸附在银胶体上的 Raman 散射进行了实验研究, 观察到增强的高阶线性 Raman 散射, 通过分析基频和高阶线性 Raman 光谱随溶液浓度的变化关系, 获得有关 J 聚集体吸附性质及结构等方面的信息, 同时对高阶线性 Raman 散射的增强机理作了讨论。

二、实 验

银胶的制备采用氧化-还原反应方法: 将 90mg 硝酸银溶于 500 ml 去离子水中并加热煮沸, 然后把 1% 的柠檬酸钠水溶液 10 ml 逐滴加入并剧烈搅拌而制成。

Raman 光谱的测量是在 Jobin-Yvon 的 HRD₁ 型双光栅单色仪上进行的, 光源为 Ar⁺ 离子激光器, 激光功率为 100 mW, 采用 90° 散射装置。吸收光谱用 U-2000 型日立分光光度计测定。

三、结果与讨论

1. 吸收光谱

为了了解 2,2' 菁染料在银胶体表面的吸附情况, 我们分别测量了染料水溶液和染料吸附于银胶后的吸收光谱。从图 1 中谱线 a 看到, 纯银胶溶液在可见区有一强而宽的吸收带, 吸收峰为 422 nm, 这是由于银颗粒偶极表面等离子体激元共振吸收而产生的^[6], 它具有很好的表面增强 Raman 光谱 (SERS) 活性。染料水溶液的吸收峰 489 nm 和 521 nm 被分别辨认为单体分子 (0→1') 和 (0→0') 的振动跃迁^[2](图 1 中谱线 b), 当染料分子加入银胶后, 单体分子的吸收带强度明显减小, 而在长波方向 580 nm 处出现窄的吸收带(图 1 中谱线 c), 根据分子激子理论^[7], 它对应于 2,2' 菁染料的 J 吸收带, 这表明 2,2' 菁染料主要以 J 聚集体形式吸附于银胶体表面。事实上, 2,2' 菁染料属于平面性分子, 具有紧密性, 它吸附于金属表面后, 分子与金属表面间的相互作用更加有利于 J 聚集体的形成。

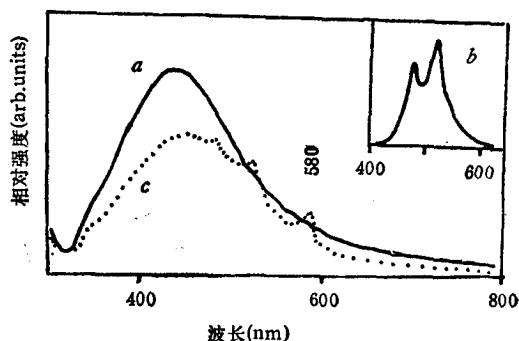


图 1 吸收光谱

a 为银胶体溶液; b 为 2,2' 菁染料水溶液 2.5×10^{-6} M;
c 为银胶体与 2,2' 菁染料溶液混合 (1:1)

2. 基频 SERS 与溶液浓度的依赖性

图 2 为 2.5×10^{-5} M 的 2,2' 菁染料水溶液的共振 Raman 光谱 (RRS) 和 2.5×10^{-6} M 2,2' 菁染料吸附于银胶体的 SERS。由图 2 可见, 2,2' 菁染料分子吸附于银表面后, Raman 散射强度增大, 而且它与水溶液的 RRS 有明显的差异。从吸收光谱分析, 染料分子在银胶表面形成 J 聚集体, 因此其 SERS (图 2 中谱线 b) 应反映 J 聚集体分子的信息。为了进一步说明 J 聚集体在银胶表面的吸附特点, 我们比较了不同溶液浓度的 SERS 光谱, 实验结果表明 SERS 的相对强度不依赖于溶液浓度, 且不随时间而发生变化。从图 3 看到, 在 10^{-8} — 10^{-5} M 浓度范围内, SERS 信号强度随溶液浓度呈线性关系, 说明所有吸附分子处于相同的增强环境中, 根据 SERS 理论: (1) 它们具有

相同的电磁增强,即所有分子以相同距离吸附于表面^[8], (2) 在单分子层内, 所有吸附分子都占有相同化学增强的“活位”^[9]。这一协同效应表明, 2,2' 菁染料 J 聚集体在银胶表面具有一种稳定的吸附结构, 而且是侧立吸附于银表面, 这与吸附等温线测量方法得出的结果相同^[3]。当浓度大于 10^{-5} M 时, SERS 信号强度都趋于饱和行为, 而 SERS 强度来源于单分子吸附层^[6], 因此在此浓度 J 聚集体分子达到单层饱和吸附状态。

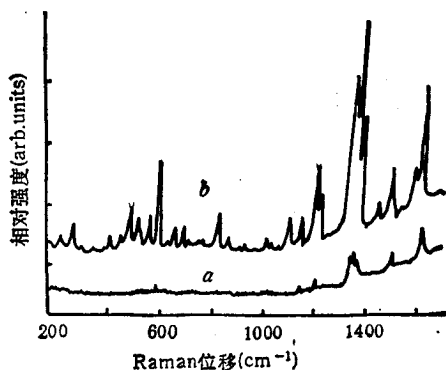


图 2 基频 Raman 光谱

a 为 2.5×10^{-5} M 2,2' 菁染料水溶液的 RRS;
b 为 2.5×10^{-6} M 2,2' 菁染料吸附于银胶体的 SERS, 激发波长为 488 nm

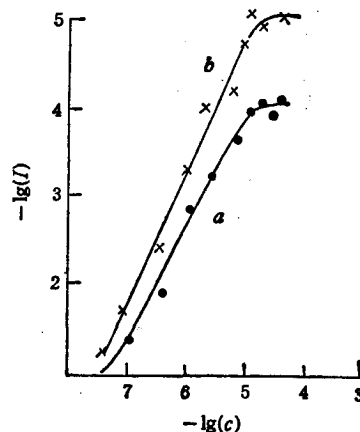


图 3 SERS 信号强度随溶液浓度的变化曲线

a 为 608 cm^{-1} ; b 为 1353 cm^{-1}

文献[10]利用 X 射线衍射方法得到 2,2' 菁染料 J 聚集体结构: 分子平面互相平行的染料分子交错排列成为多聚体, 分子平面间距离为 3.57 \AA 。染料水溶液中单体分子则是无规则分布。从表 1 和图 2 看到, 在 SERS 谱线中, 1000 cm^{-1} 以上的振动模式与单体分子的 RRS 相似, 但许多低波数(小于 1000 cm^{-1}) 振动模式在 RRS 中未能探测到。然而一些低波数的 SERS 却与文献[11]中的 RRS 相同, 在文献[11]的实验条件下同样产生了 J 吸收带 (578 nm), 即存在 J 聚集体。由此推测, 一些低波数振动带是由 J 聚集体分子产生的。

Akins^[12] 曾利用分子振动-激子能级, 提出了聚集体染料分子的 Raman 散射理论。依据 Akins 理论, 吸附于银表面的聚集体, 特别是 J 聚集体激子态的形成 (J 吸收带), 对其 Raman 散射增强起重要作用, 当激发频率与 J 吸收带峰值频率一致时, 产生共振增强。比较分别用 488 nm 和 514.5 nm 作为激发波长时的 SERS 谱, 发现许多低波数振动带的强度没有明显的变化, 而大于 1000 cm^{-1} 的振动带强度却增大(图 4)。由于激发波长远离 J 聚集体吸收带, J 聚集体分子产生的 Raman 带属于非共振散射 (Herzberg-Teller 散射), 因此激发波长的改变 ($488 \text{ nm} \rightarrow 514.5 \text{ nm}$), 不会引起其散射强度的明显变化, 这进一步证实了一些低波数振动模式起因于 J 聚集体分子。根据 Albrecht 共振 Raman 理论^[13], 高频率带强度随激发波长的变化, 反映了在银胶体表面除了 J 聚集体分子外, 还有部分单体分子或弱的聚集体。

部分 Raman 带的振动指认见表 1。 1000 cm^{-1} 以上的振动模式属于分子平面内振

表 1 基频 Raman 光谱 (cm^{-1})

RRS	RRS ^[13]	SERS	指认 ^[14]
		233 w	
		278 w	
		359 vw	
		422 w	
	461	467 vw	
	498	494 m	
	528	520	
		530 w	
		541	
	571	575 w	
608	580		
	607	608 s	
		674 w	
		710 w	
	840	848 m	
		893 w	
		1043 vw	
	1125	1061 vw	
	1132	1131 w	喹啉环平面振动
	1165	1175 w	喹啉环平面振动
1227	1224	1227 s	乙基族
		1241 m	乙基族
		1292 vw	乙基族
1352	1350	1353 vs	
1368	1368	1368 vs	CH 平面内弯曲振动 ^[14]
1389	1388	1389 vs	CH 平面内弯曲振动
1472	1438	1472 w	喹啉环平面振动
1518	1518	1520 m	多次甲基链
	1568	1557 vw	喹啉环平面振动
1610	1608	1610 m	喹啉环平面振动
1628	1625	1628 s	C=N 伸缩振动

动, 其中最强的 Raman 带 1368, 1389 cm^{-1} 归因于喹啉环平面内弯曲振动, 而 1628 cm^{-1} 由 C=N 伸缩振动引起。此外, 许多其它同喹啉环共平面的振动, 包括 1610, 1520, 1175 和 1130 cm^{-1} 在 SERS 谱中增强最大(图 2), 这些结果显示了 J 聚集体的染料分子以侧立方式吸附于银胶表面, 且相邻分子免于拥挤而更有效地迭合起来, 因为 J 聚集体的这种位形有利用喹啉环平面内的振动。图 5 为 2, 2' 菁染料单体分子的结构。低波数的振动模式则表现出不同的特征, 其中弱的 520 cm^{-1} 和 541 cm^{-1} 振动模式指认为二阶差频(表 2), 其它振动则主要来自于(1) 聚集体中单体分子内弯曲振动和分子平面外振动, 因为 J 聚集体跃迁电偶极子矢量是沿着聚集体形成方向; (2) 分子内振动模和 J 聚集体晶格振动模之间的耦合^[12], 当 J 聚集体激子态发生共振时, 这些振动带强度具有显著的增强(共振增强)。需要指出的是, 具体归属还缺乏充分数据, 如 J 聚集体分子共振 Raman 散射及相应的激发谱线等。

表 2 泛频和组合频 Raman 光谱 (cm^{-1})

频 率	组 合	偏 差
520vw	1368-848	0
541vw	1389-848	0
1847vw	1242+608	-3
1898vw	1368+530	0
1967vw	1389+575	3
2198 w	1353+848	-3
2213 w	1368+848	-3
2240 w	1389+848	3
2309vw	1175+1131	3
2477 m	1628+848	1
2519 w	1389+1131	-1
2594 s	1368+1227, 1353+1241	-1, 0
2717vs	1353+1368, 1241+1472	-4, 4
2735vs	1368 \times 2	-1
2967 m	1353+1520	-6
2981 s	1553+1628	0
3152 w	1520+1628	5
3832 vw	1353+848+1628	3
3940 w	1241+1353 \times 2	7
3972 w	1241+1368 \times 2	-5
4062 w	1353 \times 3, 1472+1241+1353	3, -3
4222 w	1520+1353 \times 2	-4
4358 w	1628+1368 \times 2	-6

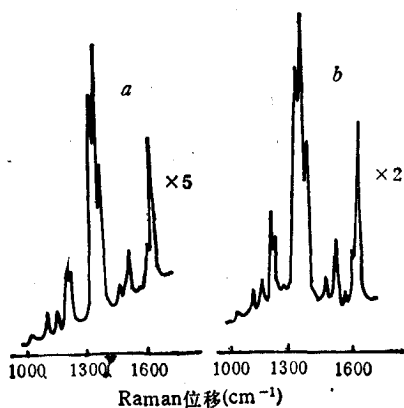


图 4 不同激发波长下的 SERS
 a 为 514.5 nm; b 为 488 nm

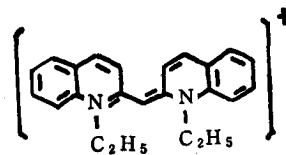


图 5 2,2' 菁染料分子结构

3. 表面增强高阶线性 Raman 散射效应

在 SERS 效应中,更有意义的是,观察到增强的高阶线性 Raman 散射(图 6), 振动谱线分别被指认为泛频和组合频带。其中二阶振动模式 2717 cm^{-1} 和 2735 cm^{-1} 的信号

强度可与基频强度相比拟($I_{1365}/I_{2735} \approx 6$), 随阶数增大, 信号强度减小, 而且泛频和组合频带线宽增大, 光谱数据见表 2。比较图 2 和图 6, 发现最强的几个二阶 Raman 带 2594, 2717, 2735, 2967 和 2981 cm^{-1} 的强度分布与相应组合的基频带光谱强度分布相似, 说明了指认的可靠性。而低波数 520 cm^{-1} 和 541 cm^{-1} 指认为二阶差频带, 因为差频带所对应的和频带也是 Raman 活性(2213 cm^{-1} 和 2240 cm^{-1}), 且差频带振动频率严格等于相应两个基频之差, 差频带的强度也小于其和频带强度, 这与量子理论所预期的结论一致^[15]。总之对于高阶线性 Raman 散射的研究, 同样有助于了解 J 聚集体分子的性质, 由于它们都来自于同一个被激发的分子。由图 7 可见, 泛频与组合频带的相对强度并不随浓度及时间变化, 信号强度与溶液浓度的变化关系与基频 SERS 相同, 从而进一步说明 2,2' 菁染料 J 聚集体在银胶体表面仅有一个稳定结构。

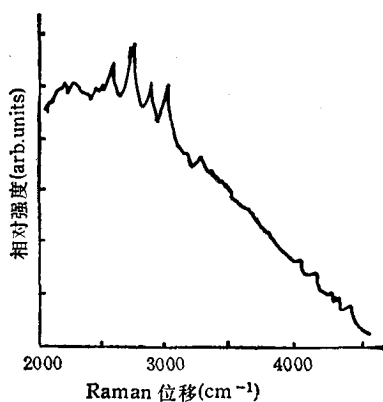


图 6 表面增强高阶线性 Raman 光谱 激发波长为 488 nm

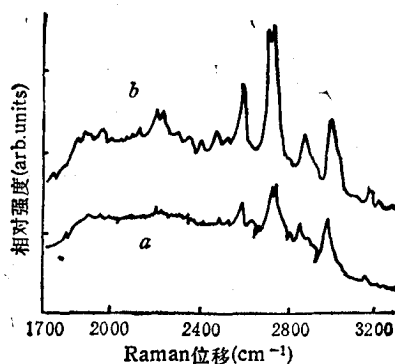


图 7 表面增强高阶线性 Raman 光谱 激发波长为 488 nm;
a 为 5×10^{-6} M 2,2' 菁染料; b 为 2.5×10^{-5} M 2,2' 菁染料

通常分子的非谐性项很小, 二阶 Raman 散射强度比基频小两个数量级^[16], 所以对物质结构的 Raman 散射研究大多限于基频。尽管激发波长 488 nm 和 514.5 nm 满足单体分子电子共振条件, 但在 2,2' 菁染料水溶液的 RRS 中未观察到高阶 Raman 散射, 因此它的出现不仅来自于 SERS 的电磁增强和电荷转移效应, 而且更重要的是与 J 聚集体分子性质有关。在 J 聚集体中, 每个单体分子单元的轨道或电子云向着分子平面上下扩展, 使得邻近分子的轨道重叠而造成单体分子间强烈耦合^[3], 当入射频率与单体分子电子态发生共振时, 在 J 聚集体内会产生强的电子分布微扰^[12], 调制了分子的非谐性项, 使高阶线性 Raman 散射截面增大。此外, J 聚集体是由 $N(N \geq 2)$ 个单体分子排列而成, 这一固有的非相干增强(或称聚集增强)对基频和高阶线性 Raman 散射强度都有贡献。由于高阶线性 Raman 散射与 J 聚集体分子性质有关, 而且它有不同于基频的选择定则, 因此这对 J 聚集体的形成、结构等方面的研究是有益的。

四、结 论

1. J 吸收带的产生,证实了 2,2' 菁染料主要以 J 聚集体形式吸附于银胶体表面。

2. 观察到增强的高阶线性 Raman 散射,它们分别被指认为泛频和组合频带(二阶和三阶)。通过分析基频和高阶线性 Raman 光谱随溶液浓度的变化关系,表明 2,2' 菁染料 J 聚集体在表面仅有一个稳定的吸附结构,且侧立吸附于银表面。一些低波数的振动模式起因于 J 聚集体分子。

3. 泛频和组合频带的增强与 J 聚集体分子的性质有关。

- [1] 张志三,物理,20(1991),198.
- [2] A. H. Herz, *Adv. Colloid Interfacial Sci.*, 8(1977), 237.
- [3] T. H. James, *The Theory of the Photographic Process*, 4th ed., Macmillan, New York, (1977), Chapter 9.
- [4] N. Tamai *et al.*, *Thin Solid Films*, 179(1989), 451.
- [5] T. Tsubomura *et al.*, *J. Lumin.*, 45(1990), 263.
- [6] M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.*, 57(1985), 783.
- [7] A. S. Davydov, *Theory of Molecular Exciton*, McGraw-Hill, New York, (1962).
- [8] F. W. King *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 69(1978), 4472.
- [9] A. Otto, *Light Scattering in Solids IV*, M. Cardone, G. Guntherodt, Eds., Springer, Berlin, (1983), Vol. 54.
- [10] H. Yoshioka, K. Nakatsu, *Chem. Phys. Lett.*, 11(1971), 255.
- [11] M. Y. Zenter *et al.*, *Opt. Spectrosc.*, 38(1975), 71.
- [12] D. L. Akins, *J. Phys. Chem.*, 90(1986), 1530.
- [13] A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, 34(1961), 1476.
- [14] J. P. Yang, *J. Raman Spectrosc.*, 18(1985), 319.
- [15] G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, (1945), p. 265.
- [16] 郑顺旋,激光喇曼光谱学,上海科学技术出版社,(1985),p.103.

A STUDY ON FUNDAMENTAL AND HIGHER ORDER LINEAR RAMAN SCATTERING OF AGGREGATED MOLECULE

PAN DUO-HAI HUAN YI-XIAN FU KE-DE

Department of Physics, Shanxi Normal University, Xi'an 710062

ZHANG PENG-XIANG

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080

(Received 27 August 1991)

ABSTRACT

Fundamental and higher order linear Raman scattering of J-aggregated 2,2'-cyanine adsorbed on the silver colloid has been analyzed on the basis of its concentration dependence. The results indicate that there exists only one kind of stable adsorbed J-aggregate structure. Some of the low-frequency bands in Raman spectrum are mainly due to J-aggregated molecule, which also plays an important role in the enhancement of higher order linear Raman scattering.

PACC: 7830; 3320F