

吡啶($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$)溶液在银溶胶中的表面增强拉曼光谱及温度对它的影响

PB05000605 高驰

PB05000611 周楚

一. 引言:

1. 1928 年印度科学家拉曼发现的拉曼散射效应, 由于受当时光源的限制, 能应用的范围有限。20 世纪 60 年代激光的出现, 大大扩展了拉曼效应作为分析测试的手段的应用范围。尤其是 1974 年, Fleishmann 等人发现吡啶分子吸附在经过粗糙化处理的金银电极表面后, 拉曼散射截面增强 10^6 倍, 拉曼峰强也有很大程度的增强, 各个谱峰的相对峰强也会随电极电位的不同而不同, 这被称为表面增强拉曼光谱(SERS)效应。SERS 的发现极大促进了拉曼光谱的发展。虽然 SERS 理论上的解释尚存争议, 但是这丝毫没有影响它在应用上的前进步伐。而 SERS 现今在生命科学和其他学科上的研究应用规模, 已经可与物理和化学的规模相匹敌。这也说明了 SERS 的生命力和广泛的应用前景。
2. 我们通过查询与拉曼光谱相关的文献, 发现了对表面增强拉曼光谱的研究是今 20 年来拉曼谱学研究的核心。究竟什么是表面增强效应, 有何用途, 在我们的实验条件下能否观测得到? 带着这些疑问, 我们决定尝试一下。SERS 一般有两种实现方式: 1. 在金属电极表面吸附有机分子; 2. 在有机溶剂中加入金属溶胶。起初我们打算用前一种方式, 即用银电极做实验, 而且这种方法可以控制电位, 以观察在不同电位下的谱强差别。但是我们忽视了这种方法的困难之处: 除了实验室已有的拉曼光谱仪, 额外还需要恒电位仪, 拉曼电解池和银电极; 而且对银电极的表面要进行粗糙化处理, 才能得到比较好的结果。通过向化学系陈艳霞老师的学习, 我们了解到科研中 SERS 实验多使用共焦拉曼谱仪, 在我们的实验条件下不容易得到。于是我们改变方案, 决定用银胶和吡啶混合溶剂观测能否有增强效应。
3. 既然电位对峰强的影响不能做, 我们又思考可否通过改变其他外部条件来改变拉曼谱的强度。在老师的指导下, 我们决定试试温度对其影响。而实验室中恰有水浴箱可以使用。结果事先还不了解, 我们打算先做出来, 然后再寻求理论上的解释。
4. Gaussian 作为化学计算常用的软件, 对物理系的同学还是比较陌生。但物理和化学的联系之处颇多, 掌握了它的基本使用方法, 对学习物理也是有很大好处的。我们打算用 Gaussian 计算测试样品(吡啶)的理论谱峰位置, 将其与实验值进行对比。

二. 实验目的:

1. 了解分子键极化率对拉曼光谱(特别是峰强)的影响, 尝试用拉曼峰强提取分子的结构信息。学习使用 Gaussian 软件计算样品的拉曼频率和强度。
2. 观察同一个样品在不同温度下的拉曼光谱的差异, 尝试做出解释。
3. 了解表面增强拉曼光谱现象, 观察在银溶胶中样品的拉曼光谱是否有增强效应。

三. 实验原理:

1. 键极化理论:

表征分子振动谱图的有两个参数: 谱峰的位置和谱峰的强度。前者反映了分子内原子核相对移动的力场情况; 后者更深层的反映了分子内部核与电子的运动信息。

分子的简正振动包括键的伸缩, 扭动等。化学键的伸缩要远比扭动困难, 即化学键的伸缩力常数大于其扭动力常数, 一般相差一个数量级。简正振动的一些振动模是由伸缩运动构成的, 这些模式的数目等于分子中键的数目。

拉曼谱峰强度与分子的极化率对简正振动模的微分值的大小有关。不同分子的相同化学键(比如 C-H 键)的谱峰位置基本相同。但是由于不同分子极化率的不同, 它们的拉曼谱的强度会有明显的差异。所以谱峰位置只是在一定程度上反映了分子的结构信息, 更深层次的信息体现在拉曼谱的强度差异上。这要求我们首先了解分子的极化率是如何影响拉曼谱峰强度的, 并知道如何从拉曼谱峰的强度提取到分子的结构和极化率信息。

2. 温度对拉曼光谱的影响

关于拉曼光谱表面增强机理有两种: 一是电磁增强, 认为 SERS 起源与金属表面局部电场的增强, 这种增强不需要金属基体与吸附分子之间有特殊的化学键, 因此受这种基理增强的谱带位置不会发生变化; 一是化学增强, 认为不是所有的吸附在基体表面的分子都能产生 SERS 信号, 只有吸附在基体表面某些被称为活化位上的分子才有强的 SERS 效应, 分子和金属表面存在化学作用, 因此受化学机理增强的谱带位置一般都或多或少的发生移动。相反的, 温度对电磁增强的谱带的位置和强度都有影响, 而仅对化学增强谱带的强度有影响。

3. 表面增强拉曼光谱

一般来说一个体系的拉曼峰强是固定的, 体系受环境条件的变化(温度, 湿度等)在不引起分子结构变化的前提下, 谱的强度变化有限。但是 1974 年发现了表面增强拉曼散射(surface enhanced Raman scattering)现象, 即在 Ag, Cu, Au 等粗糙的电极表面上媳妇的分子, 特别是含氮的杂环分子的拉曼散射截面比正常的拉曼散射截面大 10^6 倍的现象。SERS 的一个特点是谱峰的强度随电位的变化而变化。这说明 SERS 并非源于表面吸附分子的数目, 而应该源于吸附分子的内在属性。

4. Gaussian 简介:

Gaussian 是一个功能强大的量子化学综合软件包。其可执行程序可在不同型号的大型计算机, 超级计算机, 工作站和个人计算机上运行, 并相应有不同的版本。

高斯功能:

分子能量和结构

过渡态能量和结构

键和反应能量

分子轨道

多重矩

原子电荷和电势

振动频率

红外和拉曼光谱

核磁性质

极化率和超极化率

热力学性质

反应路径

计算可以对体系的基态或激发态执行。可以预测周期体系的能量，结构和分子轨道。

因此，Gaussian 可以作为功能强大的工具，用于研究许多化学领域的课题，例如取代基的影响， 化学反应机理，势能曲面和激发能等等。

四. 实验仪器：

1. LRS-III型拉曼光谱仪(天津港东科技发展有限公司)
2. 532nm 限玻片
3. 激光源（532nm）
4. 吡啶溶剂
5. 银胶
6. 数显恒温水浴锅 HH-8 (国华电器有限公司)
7. 小烧杯
8. 温度计

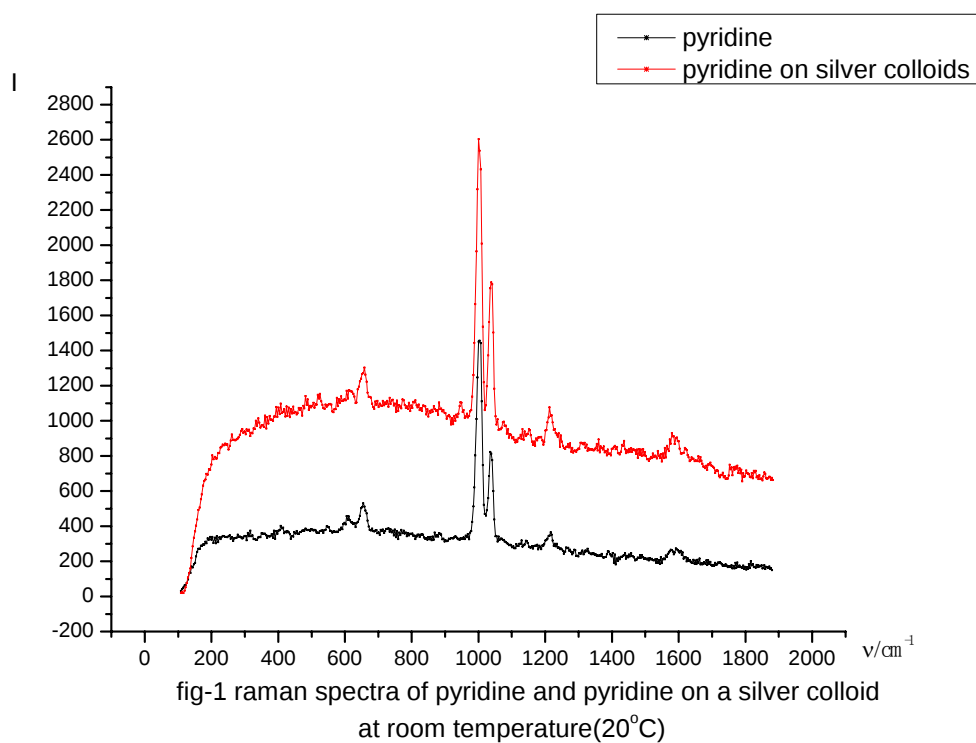
五. 实验步骤：

1. 试剂的制备：按照 1: 3 的比例制备吡啶和水的混合溶液，将所制溶液滴入拉曼试剂管中。在吡啶的溶液中加入银溶胶，并按照 1: 3 的比例与水混合，将所知溶液滴入另一个拉曼试剂管中。
2. 测量吡啶和吡啶-银胶溶液的拉曼光谱，观察差别。实验中我们发现新配置的吡啶-银胶溶液的拉曼光谱与吡啶相差不大，于是我们将吡啶-银胶溶液搁置一周后重新测量，看到了二者的差别。
3. 将实际在水浴锅中加热，分别测量在室温，50°C和 80°C下吡啶溶液的拉曼光谱。作为对比，测量吡啶-银胶溶液在室温和 50°C下的拉曼光谱。
4. 将实验结果与用 Gaussian 软件计算的结果对照，分析。

六. 实验数据

（由于反斯托克斯很弱，我们只给出拉曼光谱的斯托克斯线）

1. 室温下(20 °C)，吡啶和吡啶-银胶溶液的拉曼光谱对比



	波数/cm ⁻¹	强度	波数/cm ⁻¹	强度	波数/cm ⁻¹	强度
吡啶	654.8	529.9	1003.4	1455.5	1035.0	823.7
吡啶-银胶	658.0	1303.4	1000.2	2604.9	1038.2	1789.0
	波数/cm ⁻¹	强度	波数/cm ⁻¹	强度		
吡啶	1216.1	365.7	1591.2	274.0		
吡啶-银胶	1213.0	1077.5	1579.4	931.1		

从图-1 中可看到加了银胶的吡啶溶液光谱强度有所增强,尤其是 1038.2 cm⁻¹和 1789.0 cm⁻¹这两个波峰更加突出。但是银胶-吡啶溶液的噪声本底也有很大的增强,而且波峰增强程度远小于理论值,实验得到的表面增强效应相对而言不是很明显。

2. 不同温度下吡啶溶液的拉曼光谱

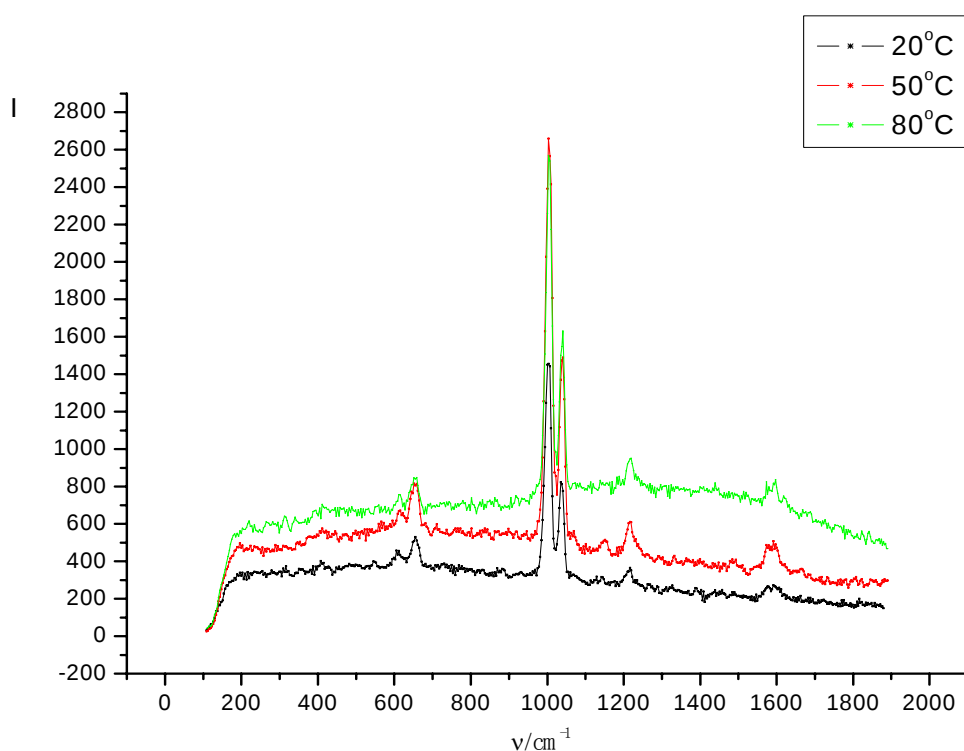


fig.2 raman spectra of pyridine at different temperature

	波数/cm ⁻¹	强度	波数/cm ⁻¹	强度	波数/cm ⁻¹	强度
20 °C	654.8	529.9	1003.4	1455.5	1035.0	823.7
50 °C	651.5	815.5	1003.4	2659.1	1041.3	1489.7
80 °C	654.8	849.6	1000.2	2569.6	1038.2	1631.5
	波数/cm ⁻¹	强度	波数/cm ⁻¹	强度		
20 °C	1216.1	365.7	1591.2	274.0		
50 °C	1216.1	610.0	1591.2	508.0		
80 °C	1216.1	951.6	1594.2	836.0		

由表-2 可知温度可以改变吡啶的拉曼峰强, 但是对拉曼峰位置的改变很小, 考虑到误差我们可以认为温度对拉曼峰的位置没有影响(从表格中可以看出不同温度下拉曼峰位置差值 $<3 \text{ cm}^{-1}$)。

3. 不同温度下吡啶-银胶溶液的拉曼光谱

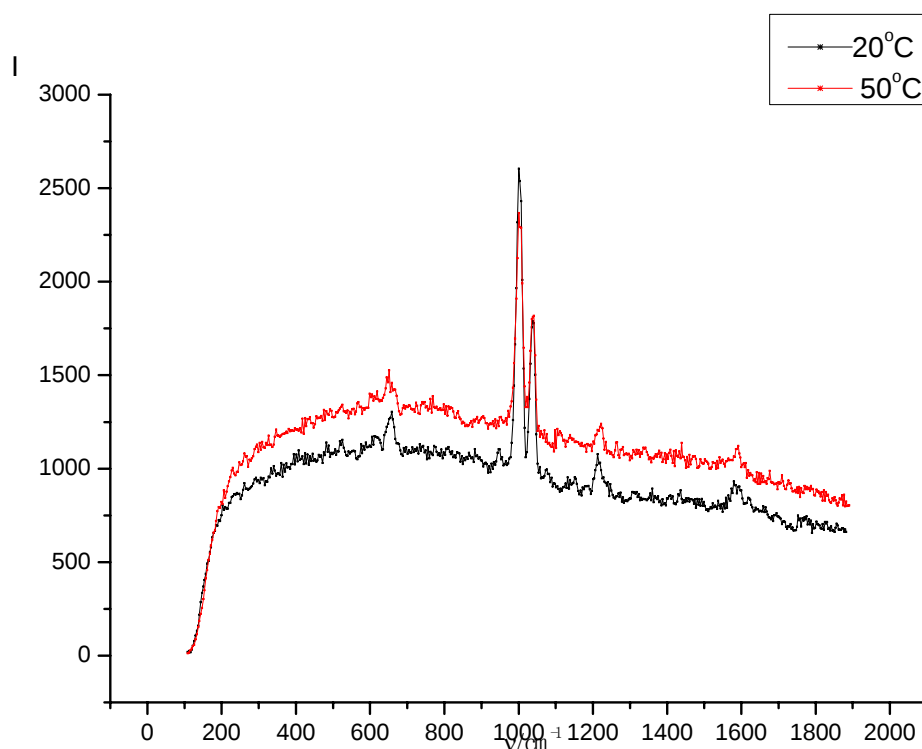


fig.3 raman spectra of pyridine on a silver colloid at different temperature

	波数/cm ⁻¹	强度	波数/cm ⁻¹	强度	波数/cm ⁻¹	强度
20 °C	658.0	1303.4	1000.2	2604.9	1038.2	1789.0
50 °C	648.2	1527.0	997.1	2366.6	1038.2	1818.6
	波数/cm ⁻¹	强度	波数/cm ⁻¹	强度		
20 °C	1213.0	1077.5	1579.4	931.1		
50 °C	1219.2	1240.4	1588.3	1121.5		

由表-3 看到对于吡啶-银胶混合溶液,在不同温度下一些拉曼峰的位置没有改变或改变量很小(2, 3 号双峰);而另外一些峰的位置变化较大(1,5 号峰),大于 9 cm^{-1} 。这与表面增强机制有关。

4. 正常拉曼光谱和表面增强拉曼光谱与温度关系的理论解释

实验中我们测量了吡啶试剂和吡啶银胶试剂在不同温度下的拉曼散射光谱,其中吡啶试剂分别为室温, 50°C 和 80°C ;吡啶银胶试剂分别为室温和 50°C ,如图-2 和图-3 所示。

对于吡啶试剂在不同的温度下光谱位置没有移动(图-2),只有光谱强度随着温度的升高而增强由此可见在加热过程中吡啶在结构上并未发生改变。又由于在加热过程中银胶本身很难随温度变化,所以可能是银胶颗粒表面与吡啶分子的吸附方式发生了改变而导致。

关于拉曼光谱表面增强机理有两种:一是电磁增强,认为 SERS 起源与金属表面局部电场的增强,这种增强不需要金属基体与吸附分子之间有特殊的化学键,因此受这种基理增强的谱带位置不会发生变化;一是化学增强,认为不是所有的吸附在基体表面的分子都能产生 SERS 信号,只有吸附在基体表面某些被称为活化位上的分子才有强的 SERS 效应,分子和金属

表面存在化学作用,因此受化学机理增强的谱带位置一般都或多或少的发生移动.相反的,温度对电磁增强的谱带的位置和强度都有影响,而仅对化学增强谱带的强度有影响.

将室温下正常拉曼光谱(NR),室温下和 50℃下的 SERS 对比。由室温下 SERS 和 50℃的对比结果,2,3 号峰的位置没有变化,而 1,5 号峰的位置发生变化。根据上面的理论,1 号和 5 号峰应该是电磁增强,2 号和 3 号应该是化学增强。而由室温下 NR 和室温下 SERS 的对比结果,只有 5 号峰的位置明显变化(1591.2->1579.4),根据上面的理论 5 号峰应为化学增强。这与我们前一个结论矛盾。由于只做了一次实验,考虑到误差的可能性,为了得到正确的结论,还需要进行多次实验来验证。

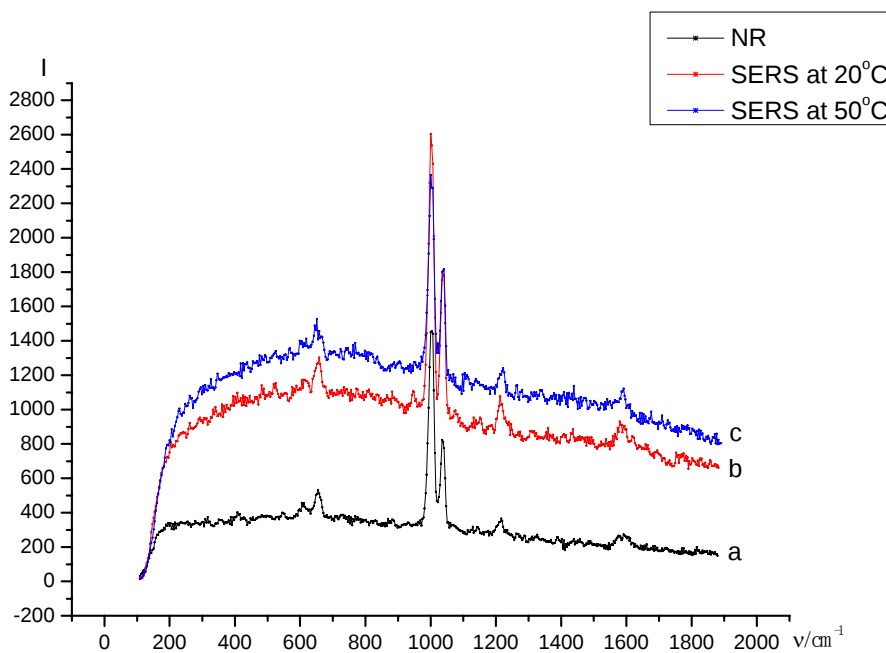
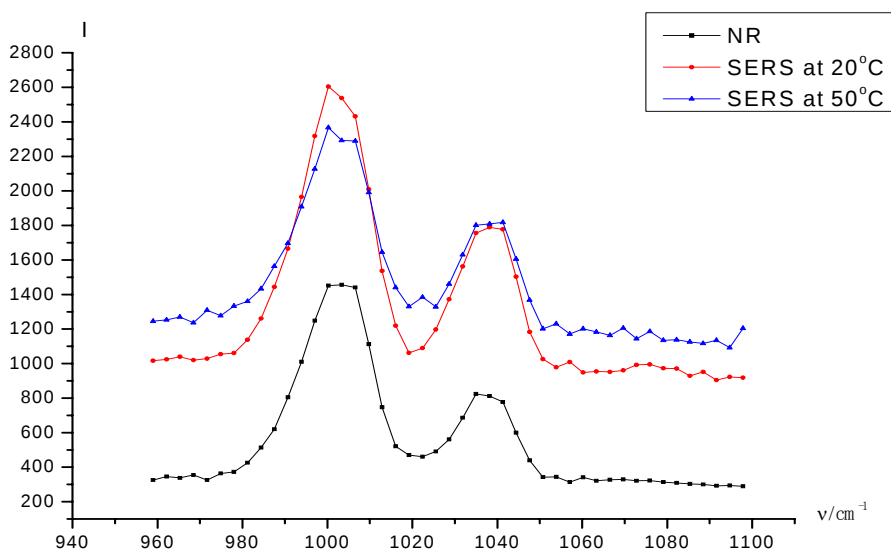


fig.4 a. NR at 20°C b. SERS at 20°C c. SERS at 50°C

这里我们只研究最强的两个峰: 2 号和 3 号峰。将这两个峰室温下的 NR 和 SERS, 以及 50℃的 SERS 对比。根据 SERS 机制解释, 3 号峰的 SERS 位置相对 NR 移动, 而不随温度改变, 应该是化学机制形成的。2 号峰与两种机制都矛盾, SERS 位置既相对 NR 移动, 又随温度改变, 可能其中引入了误差。还需多次实验来确定 2 号峰 SERS 的机制。当然也可能是由两种机制共同作用的结果。



	波数/cm ⁻¹	波数/cm ⁻¹
NR 20 ° °C	1003.4	1035.0
SERS 20 ° °C	1000.2	1038.2
SERS 50 ° °C	997.1	1038.2

5. 用 Gaussian 模拟计算吡啶分子的理论拉曼光谱

采用 Hartree-Fock 方法和 6-311G(d,p) 基组, 计算吡啶分子的 Raman 频率(关键词 freq=raman), 得到 27 个振动模式, 相应的本征频率(以波数形式给出)和强度列表如下:

波数/cm ⁻¹	435.6033	461.7136	658.6212
强度/A ⁴ /AMU	0.0355	0.4108	3.6203
波数/cm ⁻¹	717.5717	776.4247	836.6539
强度/A ⁴ /AMU	5.4495	0.0015	0.1360
波数/cm ⁻¹	983.6177	1071.7177	1086.6371
强度/A ⁴ /AMU	0.0428	0.0377	33.5467
波数/cm ⁻¹	1117.2594	1125.6105	1127.1712
强度/A ⁴ /AMU	18.4769	0.3817	0.0016
波数/cm ⁻¹	1145.8332	1165.2972	1171.8403
强度/A ⁴ /AMU	1.4045	0.1402	1.4604
波数/cm ⁻¹	1297.7581	1334.1478	1493.7734
强度/A ⁴ /AMU	4.9482	8.1435	0.0931
波数/cm ⁻¹	1590.1410	1642.3664	1772.4197
强度/A ⁴ /AMU	0.2494	0.3396	11.0911
波数/cm ⁻¹	1784.2505	3317.6566	3317.7064
强度/A ⁴ /AMU	9.8243	53.4533	110.7559
波数/cm ⁻¹	3330.2807	3349.6536	3357.8396

强度/ A^4/AMU	85.9645	17.4409	265.0813
---------------	---------	---------	----------

考虑到 HF 方法忽略了电子相关作用, 计算结果与实际会有 10%左右的误差。我们在这里选择矫正因子 0.923, 用计算所得频率(波数)乘以矫正因子, 得到修正的频率。选择与实验中相对应的 5 个本征频率

	1	2	3	4	5
理论频率 $/cm^{-1}$	662.32	1002.97	1031.23	1231.42	1635.94
实验频率 $/cm^{-1}$	654.8	1003.4	1035.0	1216.1	1591.2
理论强度*	1	6.156	3,391	1.494	2.233
实验强度*	1	3.805	1.891	0.502	0.224

*相对第一个峰的相对强度

**都减去本底后, 相对第一个峰强的相对强度

可以看出频率符合得比较好; 而强度由于受其他外界因素影响较大, 符合不佳。

七. 实验总结

本次研究性实验, 我们在第一二周拟订实验方案, 准备仪器和样品, 三四周进行实验操作, 实验方案经过了两次比较大的变动: 第一次由于没有银电极, 而改为用银胶来做表面增强; 第二次是由于银胶做的表面增强结果不太理想, 故而又做了加热情况下的表面增强效应。

在第三周实验时, 由于银胶刚制备好, 表面增强几乎没有, 以致实验失败; 第四周由于银胶已放置一周, 已经可以做出一些表面增强, 虽然增强效果没有理论预期的明显, 但已经可以看到增强效应, 可以认为实验基本成功。同时在第四周我们还做了温度与表面增强的关系, 发现温度对拉曼散射的强度增加比较明显, 对表面增强光谱也有一定的影响; 但由于试剂管密闭性不够理想, 导致银胶被氧化, 仅做了室温和 50 摄氏度下的表面增强效应。

通过本次实验熟悉了拉曼散射的实验操作; 对拉曼散射的表面增强效应有了初步的认识, 对表面增强的两种解释: 电磁增强和化学增强有了进一步的了解; 学会了如何计算拉曼增强的理论强度; 了解了温度对不同增强机制的影响, 可以通过表面增强光谱区分电磁增强和化学增强; 在制备样品是对样品制备也有了一些了解; 极大的增强了我们的动手能力和发现问题解决问题的能力。

八. 参考文献

- 吴德印等.DFT 理论探讨银电极表面吸附吡啶和水分子的表面增强拉曼光谱. 光散射学报. 2006 Vol.18 No.4 pp323-327
- 余向阳等. 苯_吡啶及吡嗪分子的超拉曼和表面增强超拉曼光谱. 红外与毫米波学报. 2003 Vol.22 No.1 pp51-55
- 瞿金荣, 胡明安. 腺嘌呤, 嘌呤和四并苯的 SERS 随温度的可逆变化. 光谱学与光谱分析. 2003 Vol.23 No.1 pp61-63
- 师振宇, 黄山等. 拉曼光谱实验方法及谱分析方法的研究. 物理与工程 2007 Vol.17 No.2 pp60-64
- 霍建青, 吴泳华, 尹民, 孙腊珍. 大学物理实验 第四册 第二版. 高等教育出版社.
- 吴国祯. 拉曼谱学—强峰中的信息. 科学出版社.
- Gaussian 03 User's Reference . Eileen Frisch ,Michael J. Frisch Gary W.

Trucks