

表面增强喇曼光谱研究聚合物在金属表面的排列形态

薛奇 张峻峰 陆云

(南京大学化学系, 南京, 邮政编码: 210008)

摘 要

本文报道了用硝酸刻蚀金属片的方法制备有表面增强喇曼散射(SERS)活性的金属表面, 研究聚(4-乙烯基吡啶)(P4VP)和聚苯并咪唑(PBIM)的 SERS 光谱. 证明这种方法比经典的 Ag/CaF₂ 岛膜法有较大的增强因子和较好的热稳定性. 通过对 P4VP 和 PBIM 分子中环的振动模式的分析, 发现不同的成膜制样方法导致聚合物分子在金属表面不同的排列形态, 在一定条件下, 有的排列方式可发生转化.

关键词 表面增强喇曼散射、聚 4-乙烯基吡啶、聚苯并咪唑、排列形态

表面增强喇曼散射(SERS)作为研究金属与其吸附分子相互作用的一种有效手段, 最近十几年来一直受到人们的广泛重视^[1]. 研究分子在金属表面的排列、取向形态是 SERS 应用的一个重要方面. 由于 SERS 基本上只对与金属表面直接相连的一层或几层分子, 厚度为 0—几十埃范围内的结构信息产生极强的增强效应, 而对涂覆在金属表面的高分子膜的本体部分仅呈现普通喇曼散射作用. 界面的 SERS 信号强度远超过薄膜本体的普通喇曼信号强度. SERS 的这一特征, 使其有可能成为一种可直接观察金属-高分子界面微观结构的有效技术手段.

自从 Van Duyne 第一次报道了电化学池中银电极吸附吡啶分子会产生 SERS 效应以来^[2], 许多方法被用来研究高聚物的 SERS 光谱, 但目前常用的是电化学池法和 CaF₂ 晶体上的真空银沉积法. 电化学池一般只适用于水溶性高聚物体系, 而我们的工作证明 Ag/CaF₂ 体系在高温下是不稳定的, 这就对研究复合材料界面结构产生了很大的局限. 我们发现硝酸刻蚀的金属表面对被吸附的单层分子的喇曼散射有高达 10⁶ 倍的增强作用, 这比 Ag/CaF₂ 体系高一个数量级, 同时也有很好的热稳定性^[3]. 采用这种新的技术, 我们研究了不同条件下聚(4-乙烯基吡啶)(P4VP)和聚苯并咪唑(PBIM)在金属表面的排列形态, 发现不同的制样方法会产生不同的表面排列方式, 在一定条件下它们之间可发生转化.

实 验 部 分

硝酸刻蚀金属片制备有一定粗糙度的 SERS 活性表面的方法如以前文献所述^[3]。

实验所用 P4VP 和 PBIM 均购自 Aldrich 公司, 分别溶于 DMF 中, 配成 0.04%, 0.08% 和 0.12% 浓度的溶液。

实验中采用三种聚合物涂膜制样方法。第一种是溶液铺展法, 20 μ l 的高聚合物溶液铺展于 2 \times 2cm² 金属片上, 金属片置于密闭体系中让溶剂缓慢挥发, 此方法涂于金属表面膜的厚度大约为 400 \AA 。第二种是溶液浸泡法, 把金属片置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 的聚合物溶液中浸泡 5 分钟, 取出后缓慢挥发溶剂。采用以上这两种方法时, 要控制密闭体系中溶剂的蒸气压, 控制在 8 小时左右让金属表面的溶剂挥发完全。第三种是旋转浇铸法。第一或第二种方法涂上溶液后的金属片, 置于真空体系中, 一边旋转, 一边快速挥发溶剂, 在几分钟内完成。

喇曼光谱在 SPEX-1403 喇曼光谱仪上测定。采用氦离子 647.1nm 线作激发光源, 激光输出功率 20—200mw, 积分时间 2—10 秒。用背散射方式收集光谱。

结 果 与 讨 论

1. 硝酸刻蚀金属片与 Ag/CaF₂ 岛膜表面增强喇曼散射的比较

由于吡啶的 SERS 光谱已有了较深入的研究^[4], 近来又有关于 P4VP 在银电极上 SERS 的报道^[5], 我们选择了 P4VP 作分子探针来研究不同体系的 SERS 效应。

图 1 是分别把 HNO₃ 刻蚀银片和 Ag/CaF₂ 片分别浸于 0.04% P4VP 的 DMF 溶液中, 采用第二种制样方法所得到的 SERS 谱图。图 1(A) 是把 P4VP 的浓溶液涂于光滑的银表面而获得的 P4VP 本体的正常非增强喇曼谱图。由于高聚合物分子链之间的相互作用和大分子的散射截面较小, 它们在普通喇曼散射过程中会产生很强的荧光, 记录下很强的荧光光谱。P4VP 就是这样, 分子振动散射谱完全被淹没在荧光中, 得不到任何分子结构的信息, 在高聚合物的 SERS 谱中, 由于分子与金属表面原子的相互作用, 导致复合体的形成以及能级的改变, 分子的荧光会发生很大的变化, 有时会被完全淬灭。图 1(B) 和 (C) 中荧光影响基本消失, 可清晰地看到 P4VP 的振动光谱, 但图 1(C) 的信噪比和增强因子显然比图 1(B) 大, 说明常温下用 HNO₃ 刻蚀银片体系研究聚合物的 SERS 光谱比用 Ag/CaF₂ 岛膜体系要好。

图 2 和图 3 比较了 HNO₃ 刻蚀金属体系与 Ag/CaF₂ 体系的热稳定性, 实验中全部采用第二种制样方法。图 2 中 HNO₃ 刻蚀银表面在 130 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 12 小时后 SERS 效应仍然很强(A), 而相同条件下的 Ag/CaF₂ 体系的 SERS 效应已完全消失, 以前研究已经证明金属铜的 SERS 增强效果比金属银差。在图 3 中, 把聚苯并咪唑(PBIM) 涂覆于 HNO₃ 刻蚀后的铜片表面, 130 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 8 小时后增强因子仍很大, 相反 Ag/CaF₂ 体系在同样条件下增强因子已经很小了。由此可见, 用 HNO₃ 刻蚀的金属表面研究聚合物的 SERS 效应, 无论在常温还是在加热条件下, 都比普通的 Ag/CaF₂ 岛膜体系有较大的优越性。硝酸刻蚀

金属片可得到较好表面增强喇曼光谱的原因,可能是由于传统的镀膜方法中基底对银粒有一定的作用,阻碍了银粒表面电磁场的增强,而用金属片获得的有一定粗糙度的表面则克服了这一缺陷。

2. P4VP 和 PBIM 在金属表面的排列形态

我们把不同的浓度的 P4VP 的 DMF 溶液铺展在 HNO_3 刻蚀过的银片上,再缓慢挥发溶剂得到的 SERS 图见图 4。从图 4 中显然可看出一种“稀释效应”的存在。当浓度为 0.12% 时,谱图中几乎看不到喇曼谱带(A)。溶液稀释至 0.08% 时,有一些弱的谱带出现(B),而采用 0.04% 的稀溶液时可得到非常好的,增强效应很大的 SERS 谱图(C)、我们在研究其它高聚物如 PBIM,聚组氨酸、聚乙烯基咪唑和聚丙烯腈时,也看到了这种“稀释效应”。关于 SERS 的机理,虽有不同的见解,但有两个方面是基本肯定的:一是电子的共振效应,另一个是由金属表面与吸附物产生的化学作用效应。高聚物由于分子链长,当其与金属表面作用时并不是整个分子与金属发生相互作用,而是分子链上某些含特殊官能团的“点”与表面发生作用。“点”数量的多少很大程度上决定了高聚物与表面相互作用的强弱。当高聚物以单分子层形成吸附于金属表面时,

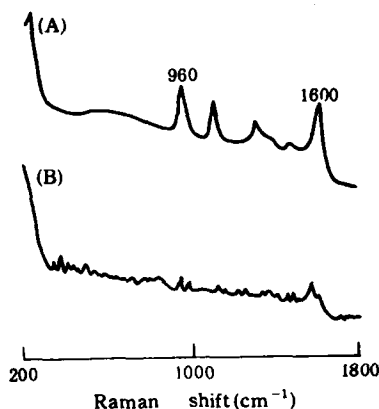


Fig. 2 SERS spectra of P4VP after heating at 130°C for 12 hours;
(A) from HNO_3 etched Ag foil;
(B) from Ag/ CaF_2 substrate

由于吸附点数量总是比分子链节少,实际上这时并没有达到完全的单分子层吸附,而是少于单分子层,这也是高聚物较难得到 SERS 图的原因之一。图 4(A)中当浓的高聚物溶液

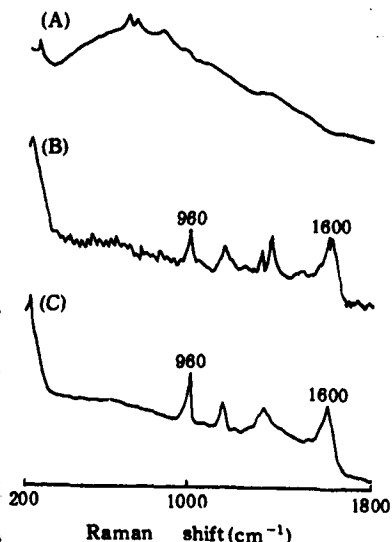


Fig. 1 Raman spectra of P4VP under different conditions;
(A) Normal Raman spectrum of neat P4VP;
(B) SERS from Ag/ CaF_2 substrate;
(C) SERS from HNO_3 roughened Ag foil

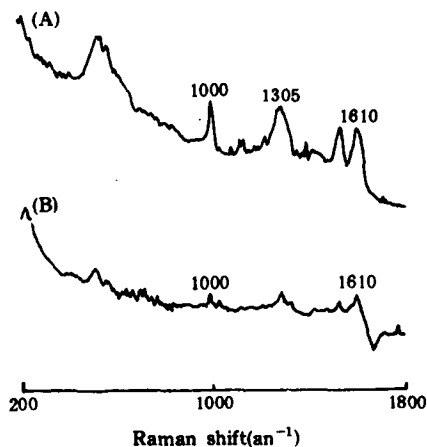


Fig. 3 SERS of PBIMH after heating at 130°C for 8 hours;
(A) from HNO_3 etched copper foil;
(B) from Ag/ CaF_2 substrate

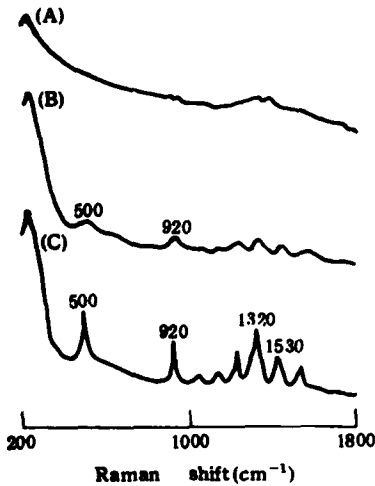


Fig. 4 SERS spectra of P4VP solutions with various concentration on HNO_3 etched Ag foils:
 (A) 0.12%; (B) 0.08%;
 (C) 0.04%

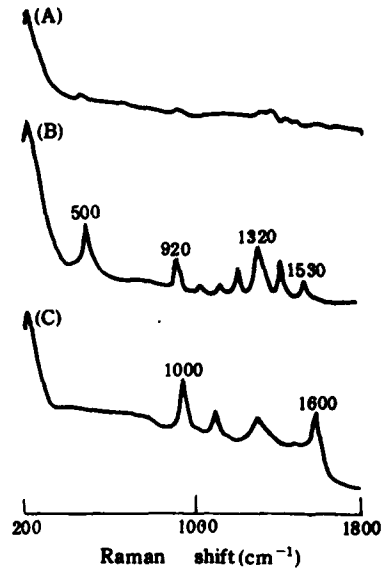


Fig. 5 SERS spectra of P4VP prepared by different sample doping method:
 (A) fast evaporating the solvent by spin-casting in vacuum;
 (B) slow evaporating the solvent after spreading the solution on the silver foil;
 (C) dipping the Ag foil in the solution before slow evaporating the solvent residue

铺展在金属表面时,分子链间较强的相互作用导致分子链相互缠结,不可能在金属表面自由伸展,溶剂挥发后,高分子链以非常无规的方式堆积在金属表面,大部分链段与金属表面无相互作用,因此得不到 SERS 光谱. 当浓度降至 0.08% 时,有部分高聚物链能自由运动,另一部分仍处于缠结状态,此时可获得较弱的 SERS 信号. 当溶液是低于 0.05% 的稀溶液时, P4VP 分子链可完全自由伸展,当在金属表面溶剂缓慢挥发时,分子链的热运动克服了分子间的作用力,以能量最低的方式在表面规整排列,这样高分子链与金属表面的相互作用也达到最大,产生最强的表面增强效应.

图 5 是采用不同的铺展制样方法得到的 P4VP 的 SERS 图. (A) 是真空中旋转快速挥发溶剂后的谱图. 由于银片表面的溶剂挥发过快,高分子链来不及以热运动的方式自由伸展成稳定的构象,分子链以无规缠结的方式排列在银表面,与银的相互作用很弱,以至观察不到 SERS 信号. 图 5(B) 和 (C) 分别是用第一和第二种制样方法得到的 P4VP 的 SERS 图,溶液浓度均为 0.04%, 非常有趣的是同样的高聚物溶液,用不同的制样方法得到差别较大的两张谱图,这种差异是由于表面分子的不同几何取向造成的.

SERS 增强的电磁理论认为激发光可增强金属微粒表面的电磁局域场,由此引起喇

曼激发强度和散射强度的增加,由于局域场垂直于金属表面,因此若在金属表面吸附分子的某种简正振动模式涉及到分子极化率垂直于表面分量的变化,则该振动模式在入射光作用下得到增强^[6]. 这就是“表面选择定则”,图 5(B)中在 500cm^{-1} 有强烈吸收,此吸收峰在(C)中基本消失,相反图 5(C)中 1600cm^{-1} 的吸收峰在(B)中却是非活性的 Green 等人^[7]在研究 4-甲基吡啶的正常喇曼光谱时认为 500cm^{-1} 的吸收是由于吡啶环的面外变形振动造成的,而 1600cm^{-1} 吸收对应于吡啶环的伸缩振动,根据表面选择定则,在图 5(B)的样品表面,由于面外振动被大大增强而伸缩振动模式消失,说明吡啶环是“平躺”在银表面,图 5(C)中伸缩振动模式增强,而面外振动模式消失说明样品中高聚物链上的吡啶环是采用垂直于银表面的方式“站着”吸附,而不是平躺在银表面。

另一个有趣的现象是当把图 5(B)的样品加热至 110°C 烘五小时后,其 SERS 图变得和图(C)完全一样,表明高分子链上平躺着的吡啶环站立起来了,而加热图 5(C)的样品,其谱图并不发生任何变化,说明“站立”的排列取向方式不能转变成其它方式,它是一种能量较低的稳定结构。

聚苯并咪唑(PBIM)采用溶液铺展法得到的 SERS 图见图 6(A). 510cm^{-1} 处的环面外变形振动模式的增强表明 PBIM 链上的环是平躺在金属银表面,以环上的 π 电子与金属表面发生相互作用. 把样品加热到 130°C 烘 6 小时后的喇曼散射谱见图 6(B),在 1000cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 出现了强烈增强的新吸收峰. 510cm^{-1} 处的吸收消失了,在杂环化合物的喇曼光谱中, 1000cm^{-1} 和 1610cm^{-1} 的振动分别对应于环的面内弯曲振动和伸缩振动^[8],它们振动时偶极矩变化的方向是平行于分子平面,也就是说此时分子链上的环是站立在银片表面的. 以 N 原子和金属表面的原子发生一定程度的键合作用,这是一种较稳定的结构,因为“平躺”着的环加热后可以“站立”起来,而一旦“站立”起来以后,其排列形态就不发生变化。

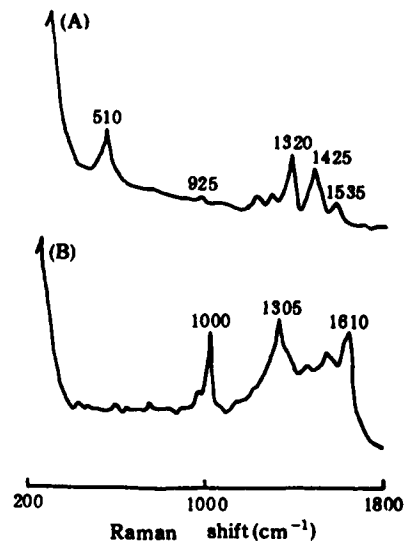


Fig. 6 SERS spectra of PBIMH prepared by spreading the solution on the HNO_3 etched foil; (A) at room temperature; (B) after heating at 130°C for 6 hours

参 考 文 献

- [1] Chang, R. K., Furtak, T. E., Eds. "Surface Enhanced Raman Scattering", Plenum Press, New York, 1982
- [2] Jeanmaire, D. L., Van Duyne, D. P., *J. Electroanal. Chem.*, 1977, 84, 1
- [3] 薛 奇、丁建夫、张明生, 科学通报, 1991, 36(3), 194
- [4] Fleischman, M., Hendra, P. J., McQuillan, A. J., *Chem. Phys. Letters*, 1974, 26, 163
- [5] Tashiro, K., Matsushima, K., Kobayashi, M., *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 3197
- [6] Moskovits, M., Suh, J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 6826
- [7] Green, J. H. S., Barnard, P. W. B., *J. Chem. Soc.*, 1963, 640

- [8] Dollish, F. R., Fateley, W. G., Bentley, F. F., "Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds", John Wiley & Sons, New York, 1973

SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING STUDY ON THE MOLECULAR ORIENTATION OF POLYMERS ADSORBED ON METAL SURFACE

XUE Qi, ZHANG Junfeng, LU Yun

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, Post code, 210008)

ABSTRACT

Silver and copper foils for surface enhanced Raman study were prepared by chemical etching method with HNO_3 . These foils exhibit better enhancement factor and higher thermal stability than the vacuum deposited silver island film. The surface geometry of poly(4-vinylpyridine) and polybenzimidazole has been determined by observing relative intensity change of the out-of-plane and in-plane ring vibration bands in their SERS spectra. The two polymers show two orientations in which the rings are "lying down" or "standing up" from the surface resulted from different sample methods.

Key words Surface enhanced Raman scattering, Orientation, Poly(4-vinylpyridine), Polybenzimidazole