

文章编号: 1004-5929(2009)04-0290-05

## 腺嘌呤/钯体系的电荷转移增强机理研究

崔丽<sup>1,2</sup>, 汪安<sup>2</sup>, 任斌<sup>2\*</sup>, 田中群<sup>2</sup>

(1. 中国科学院厦门城市环境研究所, 厦门 361021;

2. 厦门大学化学化工学院固体表面物理化学国家重点实验室化学系, 厦门 361005)

**摘要:** 腺嘌呤/金属体系中电荷转移(CT)增强机理的深入认识对理解单分子 SERS 和 TERS 中的巨大增强效应意义重大。受激发光波长的限制,关于 CT 是否存在的实验证据目前还未见报道。本文在获得钯上 UV-SERS 的基础上,借助紫外光激发的优势,研究了腺嘌呤吸附在钯包金体系中的电荷转移增强机理。通过分析三个激发光波长下(325 nm、514.5 nm 和 632.8 nm)的电位 SERS 谱,获得了峰值电位与激发光能量  $h\nu$  之间斜率为正的线性关系,从实验上首次证实了腺嘌呤吸附在钯上的电荷转移增强机理,电荷转移方向是从金属到分子。这对深入认识 SM-SERS 或 TERS 中腺嘌呤在金和银上的巨大增强效应起到了一定的指导作用。

**关键词:** 电荷转移; SERS 增强机理; 腺嘌呤; 钯

中图分类号: O657.37 文献标识码: A

## Charge Transfer Enhancement of Adenine Adsorbed on Palladium Nanostructured Surfaces by UV and Visible Laser Excited SERS

CUI Li<sup>1,2</sup>, WANG An<sup>2</sup>, REN Bin<sup>2\*</sup>, TIAN Zhong-Qun<sup>2</sup>

(1. Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China;

2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Studies on the charge transfer enhancement mechanism of adenine/metal system are very important for the understanding of the huge enhancements observed in the single molecule SERS (SM-SERS) or tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS). However, direct experimental proof has not been achieved mainly due to the limit in the excitation lines used which usually focus on visible or NIR region. Owing to the successive acquirement of UV-SERS on palladium surface, the excitation with higher energy of ultraviolet (UV) laser will bring some new insights into the understanding of SERS mechanism. In this paper, charge transfer enhancement of adenine molecules adsorbed on Pd was verified for the first time on the basis of the potential dependent SERS spectra with a UV laser (325 nm) and two visible lasers (514.5 nm and 632.8 nm) excitations. Linear relationship with a positive slope between excitation energy and  $E_{\max}$  (potential at which intensity reaches maximum) was observed, indicating a metal to molecule charge transfer. The UV excitation displays an obvious advantage in its ability to bring a large difference of  $E_{\max}$  from those

收稿日期: 2009-05-30

基金项目: 国家自然科学基金(20825313); 中国科技部(973项目, Nos: 2007CB935603)

通讯作者: 任斌. E-mail: br en@xmu.edu.cn

with visible laser excitations.

**Key words:** charge transfer; SERS enhancement mechanism; adenine; Pd

## 1 引言

腺嘌呤分子是一种 DNA 碱基,在 TERS (针尖增强拉曼光谱)<sup>[1-3]</sup>、单分子 SERS<sup>[4-6]</sup> 等 SERS 技术的前沿领域中,腺嘌呤分子常被用作探针分子。这几种技术都涉及到巨大的增强效应,了解巨大增强效应的来源对这些技术的发展至关重要,但目前还存在很大争议。

SERS 增强机理包括电磁场增强(EM)和电荷转移增强(CT),巨大增强效应往往被认为是由纳米粒子连接处或针尖尖端的强电磁场所致,即电磁场增强,但是这个解释不尽合理。因为通过一些简单的计算就会发现,作用于吸附分子上的强电场足够使分子离子化或解离,至少应该出现与弱增强效应下的 SERS 信号不同的拉曼频移<sup>[7]</sup>。另外,几个纳米粒子连接处的极强电磁场很有可能引起纳米粒子的熔化和随之而来的电磁场强度的迅速降低<sup>[8]</sup>,但是这些现象在实际过程中并未发现,预示着 EM 增强机理无法产生如此巨大的增强效应。

另外,Futamata 在研究腺嘌呤吸附在相邻银纳米粒子上的单分子 SERS 时提到 CT 增强不能被完全排除<sup>[4]</sup>,Domke 和 Pettinger 在做腺嘌呤吸附在单晶金的 TERS 时,根据腺嘌呤的信号强于其它 DNA 碱基,推断出腺嘌呤/金可能存在 CT 增强<sup>[9]</sup>。此外,腺嘌呤作为一种重要的 DNA 碱基,在 SERS 技术用于生物检测方面发挥着作用。例如,在一项单细胞的 SERS 研究中,作者认为如果双链 DNA 吸附在金纳米粒子上时,腺嘌呤最强的环呼吸振动峰将不会出现;如果是单链 DNA 吸附时,则出现。原因是在双链 DNA 中,腺嘌呤分子处于双链内部,没有直接和金纳米粒子接触<sup>[10]</sup>。该解释与电磁场增强机理的长程作用矛盾<sup>[11]</sup>,预示着 CT 增强可能有贡献。

由此可见,研究腺嘌呤/金属体系中是否存在电荷转移增强机理势在必行。CT 机理可以通过研究峰值电位随激发光波长是否线性移动来验证,即  $\Delta h\nu \Delta E_{\max}$  是否是常数。另外,根据  $E_{\max}$  与激发光能量的线性跟随关系,可以判断电

荷转移的方向。如果斜率为正,即  $E_{\max}$  随激发光能量增加而正移,说明电荷转移的方向是从金属的费米能级到分子的 LUMO;反之,如果斜率为负,说明电荷转移的方向是从分子的 HOMO 到金属的费米能级<sup>[12-19]</sup>。

对于腺嘌呤/金属体系,虽然人们认为 CT 不能被排除,但目前关于 CT 是否存在还没有直接的实验证据。主要原因是受到激发光波长的限制。目前用于研究 CT 机理的激发线都集中在可见光和近红外光区,高能量的激发光如紫外光还未用来做此研究。对于一些可能存在  $E_{\max}$  随激发光能量降低而负移的体系,即电荷转移方向从金属到分子的体系,由于缺乏高能量、短波长的光激发下的数据,CT 机理研究将受到以下限制:

(1) 很多广泛使用的分子如吡啶、吡嗪或腺嘌呤,在可见光或红外光激发下,它们的峰值电位出现在一个较负的电位,甚至比金属的析氢电位更负<sup>[20-24]</sup>。分子的吸附能力在负电位下减弱,脱附将造成 SERS 信号强度降低。由脱附导致的强度改变甚至会超过 CT 引起的强度变化,这就造成峰值电位随激发线变化很小甚至不改变<sup>[21]</sup>,例如,虽然 Au/Pyridine 体系已被证明存在电荷从金属向分子转移的 CT 增强,但是在一些较长波长激发下,仍然看不到峰值电位的差别,如: Bukowska 和 Chase 分别报道在 647.1 和 676.4 nm 激发下或 647.1 和 1064 nm 激发下观察到了相同的峰值电位<sup>[21,25]</sup>。这种情况造成无法对一些分子/金属体系是否存在 CT 做出正确判断,腺嘌呤有可能属于此种情况;

(2) 负电位会影响一些金属的 SERS 活性,例如钯。在研究吡啶吸附在电化学粗糙的钯电极上的 CT 机理中,发现信号强度随电位负移而变大,但当电位负于 -0.7 V 后,三条激发线 514.5、632.8 和 785 nm 激发下,拉曼信号都开始下降,因此观察到了相同的峰值电位。我们将原因归结为钯电极由于在负电位下氢的吸附或嵌入钯晶格而导致钯的 SERS 活性降低<sup>[26]</sup>。

可见,对于这些在可见或红外光激发下,  $E_{\max}$  出现在较负电位的体系,可以通过使用短波

长、高能量的激发光来解决,如紫外激光。原因是相比于可见光或红外光,紫外光激发下的  $E_{max}$  将正移,上述提到的负电位引起的问题将不再出现。可见,紫外光激发对于验证 CT 机理有巨大优势。

近年来,已有多种金属相继被报道具有 UV-SERS,如 Rh、Ru、Al、Pt、Pd 等<sup>[27-29]</sup>。更多金属上 UV-SERS 的获得为研究 CT 机理提供了条件。因此,本文将利用紫外激发线 325 nm (3.82 eV),并结合两条可见光激发线 514.5 nm (2.42 eV)和 632.8 nm (1.96 eV),通过获取三条激发线下的电化学调制 SERS 谱图,并分析峰值电位与激发光能量的关系,研究腺嘌呤吸附在钯上的 CT 机理。

### 2 实验

SERS 基底是钯包金纳米粒子 (Au@Pd),Au 核是 60 nm 左右的金纳米粒子,钯层的厚度是约 20 nm。制备方法如下:柠檬酸钠还原制备 Au 核,然后在 Au 溶胶中加入一定量的  $H_2PdCl_4$  后,逐滴加入还原剂抗坏血酸制备 Au@Pd 纳米粒子。SERS 基底的制备是将此纳米粒子离心清洗浓缩后,滴加 5  $\mu L$  在一个光亮的钯电极上,干燥后备用。

325 nm 和 514.5 nm 激发使用的拉曼谱仪是 Renishaw U1000(UK),透镜分别选用 ORP 15x NA 0.32 WD 8.5 mm 高紫外透过率物镜和 Leica 50x NA0.55 WD 8 mm 平场物镜。632.8 nm 激发使用的拉曼谱仪是 LabRam I (Horiba/JY, France),物镜是 Olympus 50x NA0.55 WD 8 mm 平场物镜。

### 3 结果与讨论

图 1 给出了 325 nm,514.5 nm 和 632.8 nm 三个波长激发下的腺嘌呤吸附在 60 nmAu@20nmPd/Pd 电极上不同电位下的 SERS 谱。溶液:1 mM adenine +  $ClO_4^-$ , pH = 2.83。电位改变的方向都是从 -0.9 V 正移至 0.3 V。腺嘌呤的两个主要的峰分别位于 733 和 1323  $cm^{-1}$ ,归属为环呼吸振动和 C-H 面内弯曲<sup>[30]</sup>。可以看出谱峰强度,尤其是位于 1323  $cm^{-1}$  峰强度随电位变化明显。

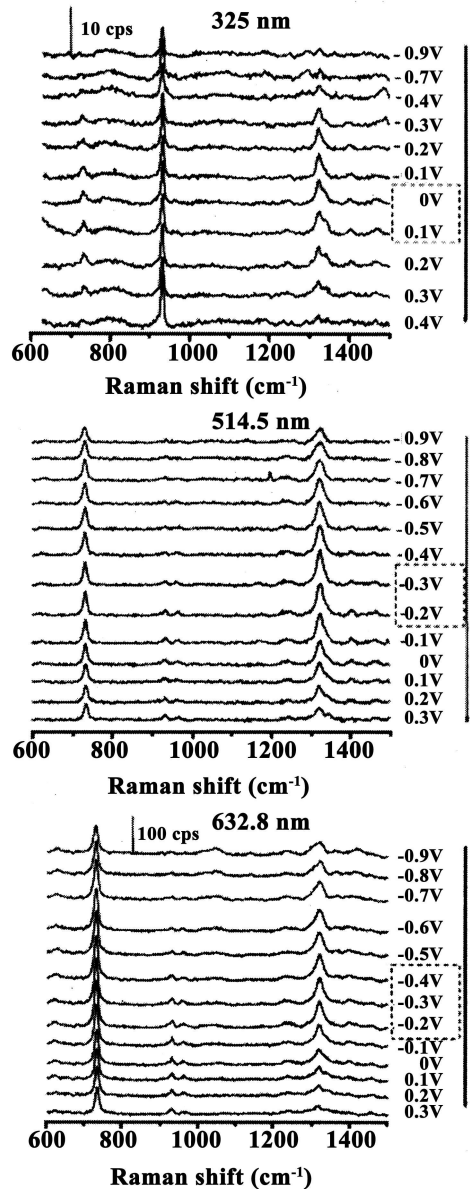


Fig. 1 Potential sequenced SERS spectra of protonated adenine adsorbed on a 60 nmAu@20nmPd/Pd electrode surface with 632.8 nm, 514.5 nm and 325 nm excitations in 1 mM adenine +  $ClO_4^-$ , pH= 2.83

图 2a 是腺嘌呤位于 1323  $cm^{-1}$  峰的积分强度与电位的跟随关系,可以看出,在三条激发线下,峰强随电位正移先增后减,出现了峰值电位  $E_{max}$ ,并且不同激发线下的  $E_{max}$  不同。图 2b 以激发光的光子能量  $h\nu$  对  $E_{max}$  作图,可以看出存在线性关系,并且  $E_{max}$  随  $h\nu$  增大而正移,即斜率为正。以上两图充分证明了腺嘌呤/钯体系中存在 CT 增强,并且电荷转移的方向是从金属到腺

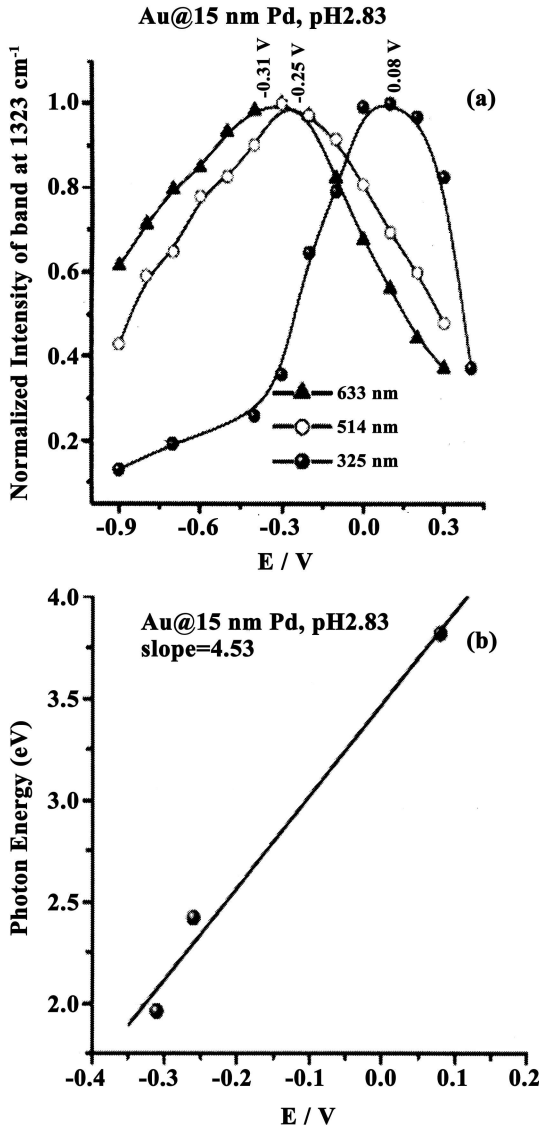


Fig. 2 (a) Dependence of SERS integrated intensity of band at 1323 cm<sup>-1</sup> with the applied potentials. (b) Plot of  $E_{\max}$  as the function of photon energy of three excitation lines

嘌呤分子。

另外,我们也可以看出,在两个可见光(514.5 nm 和 632.8 nm)激发下, $E_{\max}$ 变化小,如果不做认真比较,很可能忽视这个变化。而在紫外光的激发下,紫外光的高能量可以引起 $E_{\max}$ 的明显正移,对于验证CT有明显优势。

综上所述,本文研究了腺嘌呤吸附在钯包金体系中的电荷转移增强机理。通过分析三个激发光波长下(325 nm、514.5 nm 和 632.8 nm)的电位SERS谱,发现峰值电位与激发光能量呈现

斜率为正的线性关系,从实验上首次证实了质子化腺嘌呤吸附在钯上的电荷转移增强机理,电荷转移方向是从金属到分子。这对深入认识SM-SERS 或 TERS 中腺嘌呤在金和银上的巨大增强效应起到了一定的指导作用。

#### 参考文献:

- [1] Watanabe H, Ishida Y, Hayazawa N, *et al.* Tip enhanced near field Raman analysis of tip pressurized adenine molecule[J]. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 2004, 69(15): 155418/1-155418/11
- [2] Ichimura T, Hayazawa N, Hashimoto M, *et al.* Tip Enhanced Coherent Anti-Stokes Raman Scattering for Vibrational Nanoimaging [J]. Phys. Rev. Lett., 2004, 92(22): 220801/1-220801/4.
- [3] Hayazawa N, Yano T, Watanabe H, *et al.* Detection of an individual single wall carbon nanotube by tip enhanced near-field Raman spectroscopy [J]. Chem. Phys. Lett., 2003, 376: 174-180.
- [4] Futamata M. Single molecule sensitivity in SERS: importance of junction of adjacent Ag nanoparticles [J]. Faraday Discuss., 2006, 132: 45-61.
- [5] Kneipp K, Kneipp H, Itzkan I, *et al.* Surface enhanced Raman scattering and biophysics [J]. J. Phys.: Condens. Matter., 2002, 14(18): R597-R624.
- [6] Kneipp K, Kneipp H, Kartha V B, *et al.* SM-SERS: detection and identification of a single DNA base molecule using SERS[J]. Phys. Rev. E., 1998, 57(6): R6281-R6284.
- [7] Lombardi J R, Birke R L. Time dependent picture of the charge transfer contributions to surface enhanced Raman spectroscopy[J]. J. Chem. Phys., 2007, 126: 244709/1-244709/9.
- [8] Otto A, Bruckbauer A, Chen YX On the chloride activation in SERS and single molecule SERS [J]. J. Mol. Struct., 2003, 661: 501-514.
- [9] Domke K F, Zhang D, Pettinger B. Tip enhanced Raman spectra of quantities of DNA nucleobases at Au(111)[J]. J. Am. Chem. Soc., 2007: 6708-6709.
- [10] Kneipp K, Haka A S, Kneipp H, *et al.* Surface enhanced Raman spectroscopy living cells using gold nanoparticles[J]. Appl. Spectrosc., 2002, 56(2): 150-154.

- [ 11 ] Otto A. The chemical (electronic) contribution to surface enhanced Raman scattering [ J ]. *J. Raman. Spectrosc.*, 2005, 36: 497– 509.
- [ 12 ] A. Otto, J. Billmann, J. Eickmans, *et al.* The "adatom model" of SERS (surface enhanced Raman scattering): the present status [ J ]. *Surf. Sci.*, 1984, 138: 319– 338.
- [ 13 ] Billmann J, Otto A. Electronic surface state contribution to surface enhanced Raman scattering [ J ]. *Solid State Commun.*, 1982, 44( 2 ): 105– 107.
- [ 14 ] Billmann J, Otto A. Charge transfer between adsorbed cyanide and silver probed by SERS [ J ]. *Surf. Sci.*, 1983, 138: 1– 25.
- [ 15 ] Otto A. On the contribution of charge transfer excitation to SERS [ J ]. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1983, 29: 329– 342.
- [ 16 ] Furtak T E, Roy D. Nature of the active site in surface enhanced Raman scattering [ J ]. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, 50: 1301– 1305.
- [ 17 ] Furtak T E, Macomber S H. Voltage induced shifting of charge transfer excitations and their role in surface enhanced Raman scattering [ J ]. *Chem. Phys. Lett.*, 1983, 95( 4, 5 ): 328– 332.
- [ 18 ] Lombardi J R, Birke R L, Sanchez L A, *et al.* The effect of molecular structure on voltage induced shifts of charge transfer excitation in surface enhanced Raman scattering [ J ]. *Chem. Phys. Lett.*, 1984, 104( 2, 3 ): 240– 246.
- [ 19 ] Osawa M, Matsuda N, Yoshii K, *et al.* Charge transfer resonance Raman process in surface enhanced Raman scattering from p-aminothiophenol adsorbed on Silver: Herzberg-Teller Contribution [ J ]. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98: 12702– 12707.
- [ 20 ] Xiao Y J, Chen Y F, Gao X X. Comparative study of the surface enhanced near infrared Raman spectra of adenine and NAD on a gold electrode [ J ]. *Spectrochimica Acta Part A.*, 1999, 55: 1209– 1218.
- [ 21 ] Kudelski A, Bukowska J. The CT enhancement in SERS on gold electrodes. How important is it [ J ]. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 222: 555– 558.
- [ 22 ] Ren B, Lin X F, Yan J W, *et al.* Electrochemically roughened rhodium electrode as a substrate for surface-enhanced Raman spectroscopy [ J ]. *J. Phys. Chem. B.*, 2003, 107( 4 ): 899– 902.
- [ 23 ] Arenas J F, Woolley M S, Tocon I L, *et al.* Complete analysis of the surface enhanced Raman scattering of pyrazine on the silver electrode on the basis of a resonant charge transfer mechanism involving three states [ J ]. *J. Chem. Phys.*, 2000, 112( 17 ): 7669– 7683.
- [ 24 ] Cui L, Liu Z, Duan S, *et al.* Orientation change of adsorbed pyrazine on roughened rhodium electrodes as probed by surface enhanced Raman spectroscopy [ J ]. *J. Phys. Chem. B.*, 2005, 109: 17597– 17602.
- [ 25 ] Chase B, Parkinson B. A study of the wavelength and potential dependence of surface enhanced Raman scattering on Cu, Ag and Au electrodes [ J ]. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95: 7810– 7813.
- [ 26 ] Liu Z, Yang Z L, Cui L, *et al.* Electrochemically roughened palladium electrodes for surface enhanced Raman spectroscopy: methodology, mechanism, and application [ J ]. *J. Phys. Chem. C.*, 2006, 111: 1770– 1775.
- [ 27 ] Ren B, Lin X F, Yang Z L, *et al.* Surface enhanced Raman scattering in the ultraviolet spectral region: UV-SERS on rhodium and ruthenium electrodes [ J ]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 9598– 9599.
- [ 28 ] Cui L, Wang A, Wu D Y, *et al.* Shaping and shelling Pt and Pd nanoparticles for ultraviolet laser excited surface enhanced Raman scattering [ J ]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112: 17618– 17624.
- [ 29 ] Cui L, Mahajan S, Cole R M, *et al.* UV SERS at well ordered Pd sphere segment void (SSV) nanostructures [ J ]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11: 1023– 1026.
- [ 30 ] Xue Y, Xie D, Yan G. Density functional theory studies on molecular structure and IR spectra of 9-methyladenine: a scaled quantum mechanical force field approach [ J ]. *Int. J. Quantum Chem.*, 2000, 76: 686– 699.