

# 表面增强拉曼光谱研究 C<sub>60</sub> 紫外辐射诱导聚合

高劲松 唐紫超 黄荣彬 郑兰荪 田中群\*

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 物理化学研究所, 厦门 361005)

## Surface-enhanced Raman Spectroscopy of the Coalescence Reaction of C<sub>60</sub> Induced by UV Radiation

J. S. Gao Z. C. Tang R. B. Huang L. S. Zheng Z. Q. Tian\*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface,  
Institute of Physical Chemistry and Department of Chemistry,  
Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Surface-enhanced Raman spectroscopy was applied to monitor the coalescence process of C<sub>60</sub> molecules induced by UV radiation. It was found, after the coalescence reaction, the bands corresponding to the high symmetry A<sub>g</sub> mode of the C<sub>60</sub> molecules either disappeared or became very weak, but the bands of other vibrational modes were just broadened and red-shifted. The spectroscopic result suggests that the coalescence products still keep the cage structure of the pristine C<sub>60</sub> molecules.

近年来, C<sub>60</sub>的聚合反应的研究十分活跃。人们发现在 UV 光或激光照射下, C<sub>60</sub>会发生光诱导聚合, 并提出了 (2+ 2) 成环加成反应的聚合机理<sup>[1-3]</sup>。但是关于 C<sub>60</sub>的聚合过程及其产物的结构, 仍然缺少实验的证据。拉曼光谱对由分子结构和电子共轭的体系改变而引起的振动模式的变化具有很高的灵敏度, 因而从一开始就成为 C<sub>60</sub>研究的主要手段。本文利用表面增强拉曼光谱 (SERS) 技术, 研究了 UV 光照射下 C<sub>60</sub>聚合过程中的结构变化。

将一定浓度的 C<sub>60</sub>甲苯溶液滴在具有 SERS 活性的金基底上, 待甲苯挥发后可获得准单分子层的 C<sub>60</sub>膜。选择具有 SERS 活性的基底的目的是为了利用 SERS 效应使单分子层的 C<sub>60</sub>膜的拉曼信号得到较大的增强进而开展有关研究, 在无 SERS 活性的基底上是无法获得该单分子层膜的拉曼信号的。实验所用的紫外光源是氙灯, 波长为 190-400nm, 光强 0.5mW, 光束以石英透镜会聚至覆盖了 C<sub>60</sub>的金表面上, 光斑直径为 2-3mm。聚合反应分别在氩气和空气氛下进行 (氩气氛下的实验在现场拉曼光谱池中进行), 通过 Labram

\* 国家教委和国家自然科学基金资助项目

型共焦显微拉曼谱仪进行跟踪观察, 激发线波长为632.8nm。为避免激光对 C<sub>60</sub>热解作用, 激光功率降至1mW, 会聚至样品表面的光点直径增大至20 $\mu$ m, 空白实验表明 C<sub>60</sub>不会在此条件下发生聚合。

如图1所示, 在氩气氛下, 紫外辐射前的SERS 谱与文献报道的金表面的 C<sub>60</sub>的SERS 谱基本一致<sup>[4]</sup>, 说明此时 C<sub>60</sub>尚未发生聚合, 493和1469cm<sup>-1</sup>的谱峰属于 C<sub>60</sub>的 A<sub>g</sub> 振动, 707, 773, 1427, 1564cm<sup>-1</sup>等为 C<sub>60</sub>的 H<sub>g</sub> 振动, 1461cm<sup>-1</sup>的谱峰不是 C<sub>60</sub>的特征峰, 它与 C<sub>60</sub>和金基底相互作用而引起的对称性下降有关<sup>[4,5]</sup>, 由于对称性的下降, 所观察到的 C<sub>60</sub>分子的谱峰都有所增宽。当用紫外光照射后, C<sub>60</sub>的 A<sub>g</sub> 振动的谱峰强度显著降低, 其中位于1469cm<sup>-1</sup>的谱峰最终完全消失, 位于493cm<sup>-1</sup>的谱峰也大为减弱, 且红移至488cm<sup>-1</sup>, 位于1461cm<sup>-1</sup>的非特征峰也红移至1453cm<sup>-1</sup>, 并成为图中最强的峰。属于 H<sub>g</sub> 振动的谱峰的强度变化虽没有那么显著, 但是也随着辐射时间的增加而逐渐变宽与红移。上述变化表明, 在紫外光照射下 C<sub>60</sub>已经聚合, 聚合破坏了 C<sub>60</sub>分子的球形对称结构, 以致 A<sub>g</sub> 振动模式几乎完全消失, 但是聚合产物中 C<sub>60</sub>单元的笼状结构形式并无太大的变化, 只是共轭体系增大, 整体的对称性降低, 所以其余振动模式的峰却依然存在。

在空气中, C<sub>60</sub>峰的变化趋势和氩气氛中的基本一致, 均发生增宽与红移, 而且变化得更快。由此可以认为, 空气中的氧可能并不参与聚合反应, 但对 C<sub>60</sub>的聚合却有一定的促进作用。另外, 空气中的氧与 C<sub>60</sub>相作用可能会使其对称性下降<sup>[6]</sup>, 以致位于1469cm<sup>-1</sup>的谱峰在聚合前就没有出现。

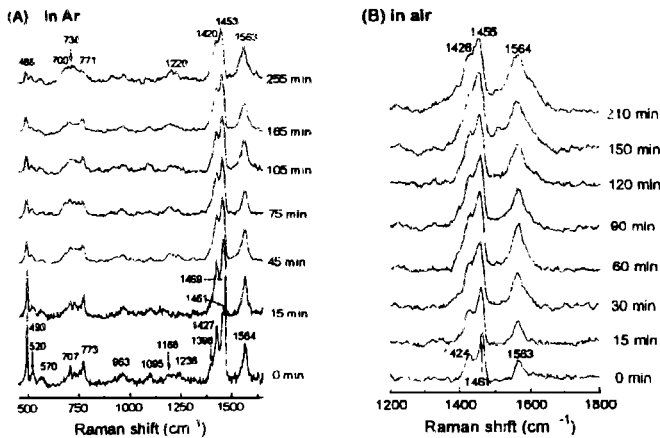


Fig. 1 SERS of C<sub>60</sub> on gold substrates in Ar (A) and in air (B) under the UV radiation.

Excitaion line: 632.8 nm. Accumulatuion time: 15s.

### 参考文献

- 1 Yeretjian C., Hansen K., Diederich F.; *Nature*, 1992, 359, 44..
- 2 Liu Z. Wang C. Huang R. Zheng L.; *Int. Jour. Mass Spect. and Ion Process*, 1995, 144, 1
- 3 Rao R. D., Zhou P., Wang K., *et al.*; *Science*, 1993, 259, 955.
- 4 Garrell, R. L., Herne, T. M., Szafranski, C. A., *et al.*; *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 6302.
- 5 Eklund P. C., Zhou P., Wang K. A., Dresselhaus G. Dresselhaus M. S.; *J. Phys. Chem. Solids*, 1992, 53, 1391.
- 6 Xia A. Pan H, Zhang X *et al.*; *J. Luminescence*, 1995, 63, 301.