

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: B200225025

UDC

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

分子与金属间作用的振动光谱研究

——分子在铂族金属上吸附与反应的表面增强拉曼光谱和
分子与金属间电荷传递的超快红外光谱

**Interaction between Molecule and Metal Probed by
Vibrational Spectroscopy**

——**Molecular Adsorption and Reaction on Pt Group Metals
Probed by SERS and Charge Transfer between Molecule and
Metal Probed by Ultrafast IR spectroscopy**

刘 国 坤

指导教师: 田中群 教授 厦门大学

连天泉 教授 Emory 大学(美国)

专 业 名 称: 物理化学

论文提交日期: 2006 年 7 月 3 日 论文答辩时间: 2006 年 7 月 22 日

学位授予日期: 2006 年

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2006 年 7 月

Interaction between Molecule and Metal Probed by Vibrational Spectroscopy

— **Molecular Adsorption and Reaction on Pt Group Metals
Probed by SERS and Charge Transfer between Molecule
and Metal Probed by Ultrafast IR spectroscopy**

A dissertation

Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of
Doctor of Philosophy

By

Guo-kun Liu

Directed by

Prof. Zhong-qun Tian

Prof. Tian-quan Tim Lian

Prof. Bin Ren

Prof. Ren-ao Gu

Department of Chemistry, Xiamen University

July, 2006

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

目录

| | |
|----------------------------------|----|
| 中文摘要 | I |
| 英文摘要 | II |
| | |
| 第一章 绪 论 | 1 |
| § 1-1 前 言 | 1 |
| § 1-2 拉曼散射及表面增强拉曼光谱 | 2 |
| § 1-3 超快红外光谱和超快拉曼光谱 | 7 |
| § 1-4 纳秒荧光光谱 | 13 |
| § 1-5 和频技术 | 15 |
| § 1-5 本论文的研究目的及主要内容 | 17 |
| | |
| 第二章 实 验 | 24 |
| § 2-1 药 品 | 24 |
| § 2-2 电极的制备、处理和原位拉曼电解池 | 24 |
| § 2-3 流动变温拉曼实验的电解池设计初探 | 26 |
| § 2-4 电化学超快红外实验的电解池设计初探 | 30 |
| § 2-5 仪 器 | 35 |
| | |
| 第三章 表面增强拉曼光谱研究模型分子在铂族金属电极上的吸附与反应 | 41 |
| § 3-1 前 言 | 41 |
| § 3-2 SERS 研究苯在铂族金属电极表面的吸附行为 | 43 |
| § 3-2-1 前 言 | 43 |
| § 3-2-2 SERS 研究苯在粗糙铂电极上的吸附 | 46 |
| § 3-2-3 SERS 研究苯在粗糙铑、钌和钯电极上的吸附 | 56 |
| § 3-2-4 苯在粗糙钌、铑、钯和铂四种电极上平躺吸附之比较 | 59 |

| | |
|---|------------|
| § 3-2-5 甲苯在铂、铑电极上的吸附行为之比较····· | 60 |
| § 3-3 SERS 研究苯与其他物种在铂、铑电极上的共吸附行为····· | 70 |
| § 3-3-1 前 言····· | 70 |
| § 3-3-2 SERS 研究卤素离子对苯在粗糙铂电极上吸附的影响····· | 71 |
| § 3-3-3 SERS 研究卤素离子对苯在粗糙铑电极上吸附的影响····· | 77 |
| § 3-3-4 SERS 研究吡啶和 SCN ⁻ 对苯在粗糙铂电极上吸附的影响····· | 80 |
| § 3-3-5 SERS 研究吡啶和 SCN ⁻ 对苯在粗糙铑电极上吸附的影响····· | 81 |
| § 3-4 SERS 研究乙炔分子在铑和铂电极上的吸附和聚合行为····· | 87 |
| § 3-4-1 前 言····· | 87 |
| § 3-4-2 乙炔在铑电极上的电化学行为的 SERS 研究····· | 88 |
| § 3-4-3 乙炔在铂电极上的电化学行为的 SERS 研究····· | 96 |
| § 3-5 羟基硫醇在金表面自组装及再修饰功能分子的 SERS 表征····· | 101 |
| § 3-5-1 前 言····· | 101 |
| § 3-5-2 SERS 研究羟基硫醇在金表面自组装及联吡啶环的再修饰····· | 105 |
| 第四章 超快红外光谱研究分子与金属间能量传递····· | 118 |
| § 4-1 前 言····· | 118 |
| § 4-2 羟基硫醇在金表面自组装及再修饰染料分子的谱学表征····· | 119 |
| § 4-2-1 羟基硫醇在金表面自组装及修饰 ReCO 分子的 SFG 表征····· | 119 |
| § 4-2-2 羟基硫醇在金表面自组装修饰及暂态荧光表征····· | 122 |
| § 4-3 金纳米粒子的合成及其稳态谱学表征····· | 126 |
| § 4-3-1 前 言····· | 126 |
| § 4-3-2 不同结构 Au NPs 的合成····· | 129 |
| § 4-3-3 不同结构 Au NPs 的谱学表征····· | 140 |

| | |
|---|-----|
| § 4-4 染料分子修饰的金纳米粒子的暂态寿命研究····· | 146 |
| § 4-4-1 前 言····· | 146 |
| § 4-4-2 SERS 的电荷传递机理之探讨····· | 150 |
| § 4-4-3 不同链长对 ReCO 分子和 Au NPs 间电荷传递影响之探讨····· | 167 |
| § 4-4-4 在液相和固相时 Au NPs 的电子态变化之比较····· | 175 |
| § 4-4-5 C343 修饰的金纳米粒子的荧光寿命之探讨····· | 177 |
| | |
| 作者攻读博士学位期间发表与交流的主要论文····· | 185 |
| | |
| 致 谢····· | 187 |

Table of Contents

| | |
|--|----|
| Abstract in Chinese | I |
| Abstract in English | II |
| | |
| Chapter 1 Preface | 1 |
| § 1-1 Introduction | 1 |
| § 1-2 Raman Scattering and Surface-enhanced Raman Scattering | 2 |
| § 1-3 Ultrafast Infrared Spectroscopy and Ultrafast Raman Spectroscopy | 7 |
| § 1-4 Nanosecond fluorescence Spectroscopy | 13 |
| § 1-5 Sun Frequency Generation | 15 |
| § 1-6 The Objectives of this Dissertation | 17 |
| | |
| Chapter 2 Experimental | 24 |
| § 2-1 Reagents | 24 |
| § 2-2 Preparation of Electrodes and in-situ Raman Electrochemical Cell | 24 |
| § 2-3 The preliminary Designs of Temperature Controllable and Fluid Electrochemical Cell | 26 |
| § 2-4 The preliminary Designs of In-situ Ultrafast IR Electrochemical Cell | 30 |
| § 2-5 Instrument | 35 |
| | |
| Chapter 3 The Adsorption and Reaction of Model Molecules on Pt Group metal Electrodes studied by Surface-enhanced Raman Scattering | 35 |
| § 3-1 Introduction | 41 |

| | |
|--|-----|
| § 3-2 Benzene Adsorption on rough Pt Group metal Electrodes Using SERS | 43 |
| § 3-2-1 Introduction | 43 |
| § 3-2-2 Adsorption of Benzene on Roughened Pt Electrodes | 46 |
| § 3-2-3 Adsorption of benzene on roughened Rh, Ru and Pd Electrodes | 56 |
| § 3-2-4 Comparison of Benzene Adsorption on these Four Metal Electrodes | 59 |
| § 3-2-5 Comparison of Toluene Adsorption on Roughened Pt and Rh Electrodes | 60 |
| | |
| § 3-3 Coadsorption of Benzene and other species on Pt and Rh Electrodes Using SERS | 70 |
| § 3-3-1 Introduction | 70 |
| § 3-3-2 The Effect of Halide ions on the Adsorption of Benzene on a Roughened Pt Electrode | 71 |
| § 3-3-3 The Effect of Halide ions on the Adsorption of Benzene on a Roughened Rh Electrode | 77 |
| § 3-3-4 The Effect of Pyridine and SCN^- on the Adsorption of benzene on a Roughened Pt Electrode | 80 |
| § 3-3-5 The Effect of Pyridine and SCN^- on the Adsorption of benzene on a Roughened Rh Electrode | 81 |
| | |
| § 3-4 Adsorption and Polymerization of Acetylene Molecule on Rh and Pt Electrodes Using SERS | 87 |
| § 3-4-1 Introduction | 87 |
| § 3-4-2 Electrochemical behavior of Acetylene on Rh electrodes | 88 |
| § 3-4-2 Electrochemical behavior of Acetylene on Pt electrodes | 96 |
| | |
| § 3-5 SAMs of Hydroxyl Terminated Thiols on Au surfaces and Functional Molecular Modification Characterized with SERS | 101 |
| § 3-5-1 Introduction | 101 |

| | |
|--|-----|
| § 3-5-2 SAMs of Hydroxyl Terminated Thiols on Au surfaces and further modified with Bipyridyl Ring Characterized with SERS | 105 |
|--|-----|

Chapter 4 Energy Transfer between Molecules and Metals

| | |
|--|-----|
| Characterized with Ultrafast Infrared Spectroscopy | 118 |
| § 4-1 Introduction | 118 |
| § 4-2 SAMs of Hydroxyl Terminated Thiols on Au surfaces and Further Modified with Dye Molecules Characterized with SFG and Nanosecond Fluorescence | 119 |
| § 4-2-1 SAMs of Hydroxyl Terminated Thiols on Au surfaces and Further Modified with ReC0 Molecule Characterized with SFG | 119 |
| § 4-2-2 SAMs of Hydroxyl Terminated Thiols on Au surfaces and Further Modified with C343 Molecule Characterized with Nanosecond Fluorescence | 122 |
| § 4-3 Synthesis of Au NPs and Characterizations with Steady Optics Methods | 126 |
| § 4-3-1 Introduction | 126 |
| § 4-3-2 Synthesis of Au NPs with Different Structures | 129 |
| § 4-3-3 Optical Characterizations of Au NPs with Different Structures | 140 |
| § 4-4 Lifetime Detection of Dye Molecules Modified Au NPs | 146 |
| § 4-4-1 Introduction | 146 |
| § 4-4-2 Exploring Charge Transfer Mechanism Related to SERS Process | 150 |
| § 4-4-3 The Bridge Length Effect on The Charge Transfer Between ReC0 Molecules and Au NPs | 167 |
| § 4-4-4 Comparison of Electron Lifetime of Au NPs in Solution and Solid States | 175 |
| § 4-4-5 Fluorescence Lifetime of C343 after Modified on Au NPs | 177 |

Publication List During Ph. D Studying.....185

Acknowledgements.....187

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘 要

表面增强拉曼光谱 (SERS) 经过约三十年的发展, 已成为研究界面电化学体系的重要谱学技术。但是, 迄今已研究体系大部分局限在金、银、铜等币族金属和一些典型的 SERS 探针分子, 且有关表面增强拉曼散射 (SERS) 的电荷传递机理仍很不清楚。为了将 SERS 发展为广泛通用的谱学技术, 需要克服和解决以上问题。为此, 本论文工作主要分为如下两方面:

一. 拓宽 SERS 研究体系。苯、甲苯和乙炔等分子因倾向于在过渡金属电极表面平躺吸附而导致其 SERS 信号微弱, 故有关研究极其有限。通过优化拉曼谱仪的灵敏度和电极表面的粗糙方法, 成功地获得这些分子在铂、钌、铑、钯金属上的 SERS 信号, 较系统地研究了它们的电化学吸附行为, 从分子水平和电子结构层次上探讨苯与卤素离子的化学或物理共吸附行为以及乙炔的电化学聚合反应。

二. 探索有关电荷传递机理。主要利用超快红外 (fs-IR) 光谱的飞秒时间分辨能力, 初步研究了有关分子和金属间的电荷和能量传递。选择的体系为染料分子 ReC0 所修饰的金纳米粒子 (Au NPs), 通过不同链长的硫醇作为桥链以调节分子和 Au NPs 间距。结果表明, 当 ReC0 分子通过共轭苯环修饰到 Au NPs 表面时, 分子和金属间可能存在着与 SERS 相关的电荷传递过程。当 ReC0 分子通过非共轭烷基链修饰到 Au NPs 表面时, 分子和 Au NPs 间的电荷和能量传递速率随着链的增长而延长, 并通过研究同样桥链结构的 C343 分子修饰的 Au NPs 的不同荧光寿命给予进一步验证。

关键词: 表面增强拉曼光谱; 电化学吸附; 电荷传递; 超快红外光谱; 过渡金属

Abstract

With a development of nearly three decades, surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) has become one of the most important in-situ spectroscopies and plays important role in interfacial electrochemistry. However, up to now, most of the research are still limited to three noble metals: Au, Ag and Cu with high SERS activity and the classical SERS probe molecules including pyridine, pyrazine with high surface sensitivity. Furthermore, charge transfer mechanism in SERS is still unclear. In order to develop SERS into a general surface spectroscopy, one shall be able to overcome the abovementioned difficulties. Therefore, the main results of present dissertation are divided into two parts

1. Extending research area of SERS

Due to the very weak SERS signals from the molecules, including benzene, toluene and acetylene that tend to be adsorbed on transition metal surfaces in a parallel adsorption configuration, there are very limit reports on such systems. Through the optimizations of the sensitivity of Raman instrument and the roughening procedure of metal surfaces, the SERS signals of these molecules have been obtained on Pt, Ru, Rh and Pd surfaces successfully. Systematic study of the electrochemical adsorption behaviors of these molecules has been carried out. The chemical and physical coadsorption of benzene with halide ions and the electrochemical polymerization of acetylene have been studied systematically at the molecular and electronic structural levels.

2. Exploring charge transfer mechanism related to SERS process.

By taking advantage of femto-second time resolution of ultrafast-IR spectroscopy, the charge transfer and energy transfer between metal and molecules have been preliminarily studied. ReCO molecule modified Au NPs have been investigated. The distance between ReCO and Au NPs core was changed by using thiols with different lengths as bridge. When the ReCO molecules are anchored to the Au NPs surface through the conjugated benzene ring, there may exist the charge transfer between ReCO and Au NPs related to SERS process. When the ReCO molecules are adsorbed on the Au NPs surface via the non-conjugated alkane group, the rates of charge transfer and energy transfer between ReCO and Au NPs will decrease with the increasing length of the alkane chain. This observation has been verified by

the different fluorescence lifetimes of C343 anchored on Au NPs surface with the same bridge lengths as that for ReC0.

Keywords: Surface-enhance Raman spectroscopy, Electrochemical adsorption, Charge transfer, Ultrafast IR spectroscopy, Transition metal

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

§ 1-1 前言

表面科学是研究在界面区上发生的物理化学变化的科学 [1-4]，它由表面物理化学和表面化学物理共同组成。表面物理化学，尤其是固体表面物理化学的主要研究领域有三个[1]：表面组成、表面结构和表面化学反应。了解表面层的组成和变化是探索表面现象的基础；表面组成和结构对界面性质的影响为各种表面功能材料的发现和制备提供理论依据；表面化学反应则主要研究表面物种动力学、表面反应机理及他们与表面物种组成和结构间的关系。以上这些方面都和分子与基底的相互作用，尤其是分子在表面上的吸附行为密切相关。

吸附是指由于物理或化学的作用力场，某种物质分子能够附着或结合在两相界面上，从而导致在该界面上分子的浓度与两相本体不同的现象[1]。分子在表面上的吸附分为两类，物理吸附和化学吸附。物理吸附是分子受表面的范德华力的吸引作用而附着在表面之上，化学吸附是靠分子与表面原子间形成吸附化学键来实现的，与发生化学反应相类似。

从 19 世纪开始出现表面物理化学这一学科至今，研究者们就借助各种表面研究技术对表面现象，尤其是物种在表面的吸附行为，进行了深入细致的研究。由于很多表面技术的激励和响应信号（电子，光子、离子或中性粒子）对周围环境非常敏感，比如液相对入射光电子的吸收会干扰固/液界面信号的检测。这使得很多表面分析技术如 UPS、EELS 等，仅能用于固/气界面，而且即便研究固/气界面，在进行检测时还需要抽真空，以避免气体分子对入射源和探测信号的干扰[5-7]。这样一种需要高真空条件进行操作的研究可称为非原位，由于体系干扰因素相对较少，因而所得结果比较准确可靠。但是由于测试条件已经和所要研究的界面体系，特别是固/液界面有所差异，并不能完全如实地反映体系的真实情况。因而研究者们多年以来一直致力于发展多种原位技术。

激励和响应信号都为光子的红外（表面增强红外）光谱、表面增强拉曼光谱及和频（SFG）等振动光谱技术，由于可以有效地避免来自气相和液相的干扰，正在逐渐成长成为成熟原位检测技术，以进行固/液界面的实时跟踪检测。其中，不受体相水的干扰和可获得粗糙表面上的界面信息的表面增强拉曼光谱技术，可以获得分子和基底作用的

直接振动信息，因而成为原位技术中的一大生力军，在表面科学的各个领域得到了广泛的应用。下面，我们首先扼要介绍表面增强拉曼光谱技术的原理及应用。

§ 1-2 拉曼散射及表面增强拉曼光谱

光是一种重要的自然现象，我们之所以能够看到客观世界中五彩缤纷、瞬息万变的景象，是因为眼睛接收物体发射、反射或散射的光。据统计，人类感官收到外部世界的总信息量中，至少有 90% 以上通过眼睛[8]。自春秋战国时期的《墨经》第一次记载光学现象开始至今，光学技术已经成为众多科学研究中不可缺少的重要手段之一。

人们对于光的认识，一方面从光的干涉、衍射和偏振等光学现象证实了光的波动性；另一方面从黑体辐射、光电效应和康普顿效应等又证实了光的量子性：粒子性。以上这些现象都属于线性光学范畴，即光束在空间或介质中的传播是互相独立的。后来在散射研究中发现，在频率为 ω 的入射光场作用下，将产生有频移的散射信号，这种自发拉曼散射及布里渊散射中存在的频移现象似乎超出了线性光学的范畴，但由于信号强度与入射激发光强度成线性关系，因而习惯上还是将他们归于线性光学的内容。

对于拉曼的原理和应用以及 SERS（表面增强拉曼光谱）效应，不仅有大量文献报道，而且在我们小组毕业论文中亦有详细描述，具体参见[9-10]，这里只作扼要介绍。

如上所述，自发拉曼散射是在频率为 ω 的入射光场作用下所产生的发生频移的散射信号，该频移反映了分子基态的振动频率，因而能够在分子水平上描述所研究的体系。图 1-1 给出一些散射过程示意图。可以看出散射是一个双光子过程，如果该过程发生前后光子频率没有改变，则称之为瑞利散射（b）；如果发生频移，则称之为拉曼散射。该频移的能量可以来自于光子传递给分子的过程，称为斯托克斯线（a）；反之，则称为反斯托克斯线（c）。通常利用强度较强的斯托克斯线进行研究，但是拉曼散射强度只有瑞利散射强度的 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ ，如此低的散射信号导致其极低的检测灵敏度，因而其应用一直不如后来发现的红外光谱。

如果入射光能量和分子第一激发态和基态的能级差很接近或一致时（如图 1-1（d）所示），将发生（类）共振拉曼效应，散射强度可增强 10^6 数量级。由于能在合适激发光下产生共振拉曼效应的分子并不多而限制了共振拉曼的应用范围。

1974 年，Fleischmann 等人首次获得吡啶吸附在粗糙银电极表面的高质量拉曼谱图[11]；直到 1977 年，才由 Van Duyne 等以及 Creighton 等证实该信号来自于某种特殊的

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库