

# 四苯基卟啉及其金属配合物在 溴化银胶体上的表面增强喇曼光谱研究\*

章应辉, 陈东明\*\*, 何天敬, 张孝静, 刘凡镇

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 研究了四苯基卟啉 ( $H_2TPP$ )及其金属配合物 ( $AgTPP$  和  $MgTPP$ ) 在  $AgBr$  胶体上的表面增强喇曼光谱 (SERS)。SERS 光谱表明, 吸附在  $AgBr$  胶体粒子表面的  $MgTPP$  和  $H_2TPP$  分子分别发生银离子交换和银配位反应生成  $AgTPP$ , 这种表面反应可能与激光照射有关。 $AgTPP$  分子在胶体粒子表面的吸附导致卟啉大环的非平面化, 使  $\nu_8$  振动 ( $M-N$  键伸缩振动) 向高波数方向移动近  $10\text{ cm}^{-1}$ 。632.8 nm 激发下的表面喇曼谱以化学增强为主, 而 488.0 nm 激发下表面喇曼谱除化学增强效应外, 还存在共振增强效应。

**关键词:** 表面增强喇曼光谱; 四苯基卟啉; 电荷转移

中图分类号: O657.37 文献标识码: A

## 1 引言

作为一种可进行实时实地研究的表面分析手段, 表面增强喇曼光谱 (SERS) 可以获得关于表面分子的结构变化、吸附取向以及表面反应等多方面的信息。在过去的二十多年中, 人们对 SERS 进行了大量的研究。近年来, 单分子 SERS 研究和过渡金属及半导体基底上 SERS 研究取得了一些重要进展, 再一次引起了 SERS 的研究热潮<sup>[1-3]</sup>。

卟啉类化合物不仅在生命科学中有重要意义, 而且在电极修饰、半导体光电敏化和生物模拟催化等领域有重要应用, 所以卟啉类化合物的研究一直是一个很活跃的领域。研究卟啉分子在固体表面的吸附性质对其实际应用有重要意义。人们已用 SERS 技术研究了卟啉分子在银膜、银电极、和银胶上的吸附性质, 观察到卟啉分子在载体上的聚集、金属配位、金属交换、电化学氧化还原反应等过程<sup>[4-8]</sup>。我们也曾报道了若干卟啉分子在  $Ag_2O$ 、 $AgCl$ 、 $AgI$  等半导体胶体中的 SERS<sup>[8]</sup>。以前报道的 SERS 大部分采用 400 ~ 514 nm 的激发光。本文研究了四苯基卟啉  $H_2TPP$  及其金属配合物  $AgTPP$  和  $MgTPP$  在  $AgBr$  胶体中的 SERS, 通过对比 632.8 nm 和 488.0 nm 激发下 SERS 谱的差异, 分析了激发波长对表面喇曼谱的影响。

## 2 实验部分

实验所用化学试剂均为分析纯级。自由碱四苯基卟啉  $H_2TPP$  及其金属配合物  $AgTPP$ 、 $MgTPP$  由本实验室制备, 其合成和纯化按报道<sup>[9,10]</sup>的方法进行, 产物经 UV - Vis 吸收光谱检

\* 国家自然科学基金资助课题(29873043)和高等学校博士学科点专项科研基金资助课题。

\*\* 通讯联系人, Email: dmchen@ustc.edu.cn

收稿日期: 2000 - 11 - 05; 修回日期: 2001 - 03 - 15。

验,纯度均在99%以上。将卟啉溶于四氢呋喃(THF)溶剂中,配制成0.01 mmol/L的溶液备用。选择THF为溶剂是考虑到它对四苯基卟啉的溶解性较好且与水互溶。同时与其它类似溶剂(如吡啶、二噁烷)相比,THF在胶体粒子表面的竞争吸附相对较弱,对实验的干扰较小。AgBr溶胶用化学沉淀法制备:把KBr和AgNO<sub>3</sub>分别溶解在蒸馏水中,配成4 mmol/L溶液,将等体积的KBr溶液和AgNO<sub>3</sub>溶液混合,轻轻摇匀,即得AgBr胶体。将新制备的AgBr溶胶和卟啉溶液按10:1的体积比混合,此体系中卟啉的浓度约为1 μmol/L,轻轻摇匀混合溶液后,即可移入样品池中,进行喇曼光谱测量。喇曼光谱测量在LabRam-010型喇曼光谱仪上进行,狭缝宽度为100 μm。在背散射方式下,用40 mm长焦距透镜会聚入射光和收集散射光。激发光分别为He-Ne激光器的632.8 nm线和氩离子激光器的488.0 nm线。激光强度分别为5 mW(632.8 nm)和10 mW(488.0 nm)。UV-Vis吸收光谱是在TU-1901型紫外-可见光谱仪上测得。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 卟啉固体粉末的普通喇曼谱

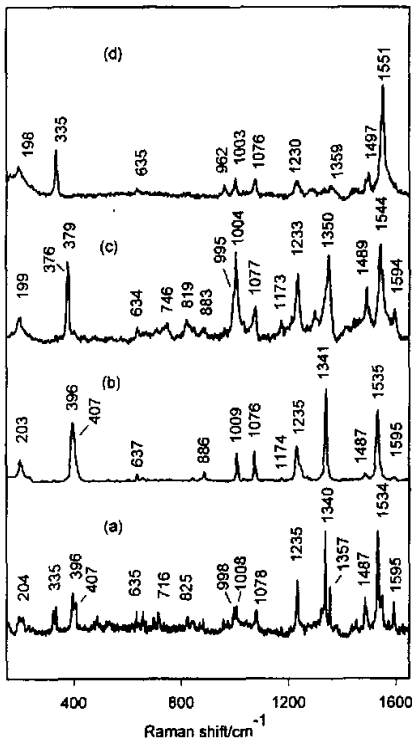


图1 AgTPP、MgTPP和H<sub>2</sub>TPP的粉末样品的普通喇曼谱  
(a) AgTPP, 632.8 nm, 100 s; (b) AgTPP,  
(c) MgTPP, (d) H<sub>2</sub>TPP, 488.0 nm, 70 s;

Fig. 1 Normal Raman spectra of AgTPP, MgTPP, H<sub>2</sub>TPP

图1为488.0和632.8 nm激发的卟啉粉末样品的普通喇曼谱。488.0 nm激发下测得三种样品的喇曼谱,在632.8 nm激发下只得到了AgTPP的喇曼谱,H<sub>2</sub>TPP和MgTPP粉末样品则因强荧光干扰未测得喇曼信号。图1的结果与报道<sup>[6,11,12]</sup>一致。表1列出观察到的喇曼谱带频率及其归属,谱带归属主要依据NiTPP的有关结果<sup>[13]</sup>,其中 $\nu_2$  (1530 ~ 1570 cm<sup>-1</sup>)、 $\nu_3$  (1400 ~ 1500 cm<sup>-1</sup>)、 $\nu_4$  (1330 ~ 1380 cm<sup>-1</sup>)和 $\nu_8$  (370 ~ 400 cm<sup>-1</sup>)等谱带,对卟啉环的结构变化和中心金属离子的取代特别敏感<sup>[14]</sup>。图1中AgTPP的1535、1487、1341 cm<sup>-1</sup>带比MgTPP的相应带(1544、1489、1350 cm<sup>-1</sup>)向低波数有明显的移动。位于1235 cm<sup>-1</sup>附近的喇曼带来自连接卟啉环和苯环取代基的C<sub>m</sub>-Ph伸缩振动,对于不同的金属四苯基卟啉,该带位置变化不大。频率小于900 cm<sup>-1</sup>的喇曼带主要涉及卟啉环的骨架变形。位于400 cm<sup>-1</sup>附近的 $\nu_8$ 振动包含M-N键伸缩运动成分,因此对金属取代敏感。自由碱H<sub>2</sub>TPP的 $\nu_8$  (405 cm<sup>-1</sup>)带的强度非常弱。AgTPP和MgTPP的 $\nu_8$ 带有近20 cm<sup>-1</sup>的差别,且出现双带结构。Jetzen等在研究NiTPP的结

表1 H<sub>2</sub>TPP、AgTPP、MgTPP的普通喇曼和SERS的谱带频率 (cm<sup>-1</sup>)  
 Table 1 The observed normal Raman frequencies of porphyrins and the SERS frequencies of porphyrins (AgTPP, MgTPP, and H<sub>2</sub>TPP) on AgBr colloid (cm<sup>-1</sup>)

AgTPP <sup>a</sup>	AgTPP <sup>b</sup>	MgTPP <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> TPP <sup>b</sup>	AgTPP/AgBr <sup>c</sup>	MgTPP/AgBr <sup>c</sup>	H <sub>2</sub> TPP/AgBr <sup>c</sup>	Assignment <sup>d</sup>
1595	1595	1594	1596	1593	1595	1596	Phenyl
1573				1575	1576	1577	$\nu(C_{\beta}C_{\beta})$
1549				1540	1541	1541	$\nu(C_{\alpha}C_{m})$
1534	1535	1544	1551	1528	1530	1527	$\nu_2(\nu_2)$
1494			1497				$\nu_2(\nu_{10})$
1487	1487	1489	1488	1474	1469	1476	$\nu_3$
1456			1449				$\nu(C_{\alpha}C_{m})$
1439							$\nu(C_{\alpha}C_{m})$
1357				1371	1369	1372	$\nu(C_{\alpha}N)/\nu(C_{\alpha}C_{\beta})$
1340	1341	1350	1359				$\nu_4$
1327			1332	1332		1325	$\nu(C_{\alpha}N)/\nu(C_{\alpha}C_{\beta})$
		1297	1287	1314		1308	$\nu_5$
1235	1235	1233	1230	1233	1235	1232	$\nu_6$
1174	1174	1173		1181	1174	1182	$\delta(C_{\beta}-H)$
1082				1080	1078	1080	$\delta(C_{\beta}-H)$
1078	1076	1077	1076				$\nu_7$
		1033			1034		Phenyl
1008	1009	1004	1003	1011	1012	1012	$\nu_8$
998		995		1001	1000	1000	$\nu(C_{\alpha}N)/\nu(C_{\alpha}C_{\beta})$
976			962		983		
883	886	883					$\nu_9$
871							$\delta(\text{Pyr. def.})$
849		846					$\delta(\text{Pyr. def.})$
842	842			834	833	831	$\delta(\text{Pyr. def.})$
825	824	819		812		808	$\delta(\text{Pyr. def.})$
736		746					$\gamma(C_{\beta}-H)$
716		711		707	707	705	$\gamma(C_{\beta}-H)$
698		703		697	696	696	Phenyl
635	637	634	635	626	625	625	Phenyl
		576		564		561	$\delta(\text{Pyr. rot.})$
491				472	480	486	
407/396	407/396	379/376		408	407	408	$\nu_8$
335	332		335	339(sh)	337(sh)	341(sh)	$\delta(\text{Por. def.})$
236	235			231		228	$\nu_{13}$
214							$\delta(C_m-Ph)$

续表1。

AgTPP <sup>a</sup>	AgTPP <sup>b</sup>	MgTPP <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> TPP <sup>b</sup>	AgTPP/AgBr <sup>c</sup>	MgTPP/AgBr <sup>c</sup>	H <sub>2</sub> TPP/AgBr <sup>c</sup>	Assignment <sup>d</sup>
204	203						
199		199	198				

- a. Normal Raman spectra from solid powder with 632.8 nm excitation;  
 b. Normal Raman spectra from solid powder with 488.0 nm excitation;  
 c. SERS spectra on AgBr colloid with 632.8 nm excitation;  
 d. Refer [10] for the assignments.

构时<sup>[15]</sup>,发现存在两种不同的卟啉大环结构,一种为平面构型,另一种为非平面构型(折迭式或穹顶式),后者的 $\nu_8$ 带较前者向高波数方向有近 $10\text{ cm}^{-1}$ 的移动。图1中AgTPP和MgTPP的 $\nu_8$ 振动的分裂,表明粉末样品AgTPP和MgTPP也存在平面式和非平面式两种卟啉大环构型,AgTPP的 $407\text{ cm}^{-1}$ 和MgTPP的 $379\text{ cm}^{-1}$ 对应于非平面式卟啉环,而 $396\text{ cm}^{-1}$ (AgTPP)和 $376\text{ cm}^{-1}$ (MgTPP)对应于平面式卟啉环。对于NiTPP,非平面式卟啉环的 $\nu_2$ ( $1570\text{ cm}^{-1}$ )和 $\nu_3$ ( $1469\text{ cm}^{-1}$ )振动与平面式卟啉环的相应谱带( $1575$ 和 $1473\text{ cm}^{-1}$ )相比,向低波数方向有近 $5\text{ cm}^{-1}$ 的移动<sup>[15]</sup>,这种现象在AgTPP和MgTPP中不明显。488.0和632.8 nm激发下的喇曼谱带的相对强度有明显差别。以AgTPP为例,488.0 nm激发下 $1535$ 、 $1341$ 、 $1235$ 、 $1076$ 、 $1009$ 、 $886$ 和 $407(396)\text{ cm}^{-1}$ 等全对称振动带与 $1595$ 、 $1456$ 、 $1357$ 、 $998$ 、 $824\text{ cm}^{-1}$ 等非全对称振动带的强度比明显高于632.8 nm激发。卟啉分子的共振拉曼研究表明,B带共振的喇曼谱带主要为全对称振动。由于488.0 nm激发线靠近卟啉环的强烈吸收带B带,全对称振动带较高的相对强度可能来自B带的预共振增强效应。

### 3.2 632.8 nm 激发下卟啉的 SERS 谱

632.8 nm 激发下 AgTPP 的 SERS 谱见图 2 (a),与相应的粉末样品普通喇曼谱较为相似, $1528\text{ cm}^{-1}$ 对应普通喇曼谱的 $1534\text{ cm}^{-1}$ ( $\nu_2$ )带, $1474\text{ cm}^{-1}$ 对应普通喇曼谱的 $1487\text{ cm}^{-1}$ ( $\nu_3$ )带,这些谱带向低波数的移动,可能说明了胶体吸附 AgTPP 的卟啉大环趋于非平面化。 $1540\text{ cm}^{-1}$ 带对应于普通喇曼谱中的 $1549\text{ cm}^{-1}$ ( $\nu_{10}$ )带,但强度有很大的增加,这可能是由于卟啉大环的非平面化使 $\nu_{10}$ 振动与频率相近的 $\nu_2$ 振动发生混合,而使 SERS 谱中 $1540\text{ cm}^{-1}$ 带的强度明显增加。 $1371\text{ cm}^{-1}$ 与普通喇曼谱相应谱带 $1357\text{ cm}^{-1}$ 有较大差别, $1233$ 、 $1080$ 、 $1011\text{ cm}^{-1}$ 等谱带都与普通喇曼谱的相应谱带相吻合。低波数区的 $\nu_8$ 带位于 $408\text{ cm}^{-1}$ ,对应于非平面的大环构型。位于 $626$ 和 $697\text{ cm}^{-1}$ 的苯环振动带有较大的增强,这可能反映了苯环空间取向的变化。 $\text{H}_2\text{TPP}$

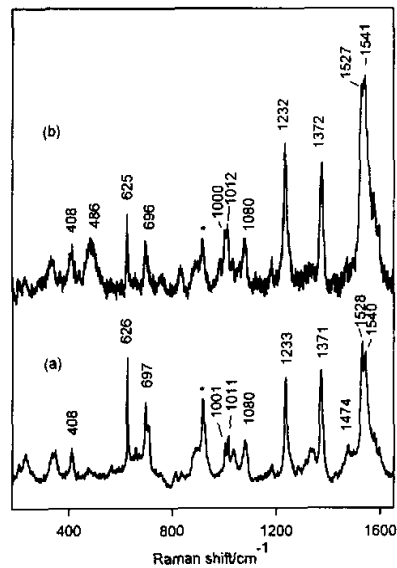


图2 (a) AgTPP 和 (b)  $\text{H}_2\text{TPP}$  在 AgBr 胶体中的 SERS 谱(632.8 nm, 100 s)  
 Fig. 2 The SERS spectra of (a) AgTPP, and (b)  $\text{H}_2\text{TPP}$  with 632.8 nm excitation, 100s.

的 SERS 谱(图 2(b))与 AgTPP 的 SERS 谱非常相似,其中的 1541、1527、1372、408  $\text{cm}^{-1}$  带都与 AgTPP 的 SERS 谱带相同,应为 AgTPP 的特征谱带,  $\text{H}_2\text{TPP}$  的特征谱带如 1551、1359  $\text{cm}^{-1}$  等带没有出现,表明  $\text{H}_2\text{TPP}$  在 AgBr 胶体粒子表面经银离子配位反应生成 AgTPP。Shoji 在研究 Ag 膜上  $\text{H}_2\text{TPP}$  的 SERS 谱时<sup>[5]</sup>,观察到  $\text{H}_2\text{TPP}$  同时生成 Ag(II)TPP 和 Ag(I)<sub>2</sub>TPP。在这里我们只观察到 Ag(II)TPP 的特征谱带,而没有发现明显的 Ag(I)<sub>2</sub>TPP 的特征谱带,这可能与 Ag(I)<sub>2</sub>TPP 在溶液中稳定性较差、易氧化为 Ag(II)TPP 有关。图 2(b)中  $\nu_8$  带较高的频率(408  $\text{cm}^{-1}$ )表明反应生成的 AgTPP 在胶体粒子表面处于非平面构型。

图 3 给出 MgTPP 的 SERS 谱随时间的变化。开始时(图 3a)的 SERS 谱在  $\nu_4$  带区域(1340 ~ 1370  $\text{cm}^{-1}$ )有强的 1341  $\text{cm}^{-1}$  带和很弱的 1369  $\text{cm}^{-1}$  带,  $\nu_8$  带区域(370 ~ 410  $\text{cm}^{-1}$ )出现强度相当的 379 和 407  $\text{cm}^{-1}$  谱带。通过与普通喇曼谱比较可知,图 3 中 1369、407  $\text{cm}^{-1}$  带为 AgTPP 的特征谱带, 1341、379  $\text{cm}^{-1}$  为 MgTPP 的特征谱带。1341、379  $\text{cm}^{-1}$  带强度随时间的增加逐渐减弱, 1369、407  $\text{cm}^{-1}$  带强度逐渐增强。约 7 min 后, AgTPP 的特征谱带 1369  $\text{cm}^{-1}$  成为最强带,而 MgTPP 的 1341、379  $\text{cm}^{-1}$  带则基本消失(图 3d)。这表明 MgTPP 在 AgBr 胶体粒子表面发生银离子交换生成 AgTPP。MgTPP 与载体银的金属交换反应也曾在银膜和 AgI 胶体中观察到<sup>[5,16]</sup>。

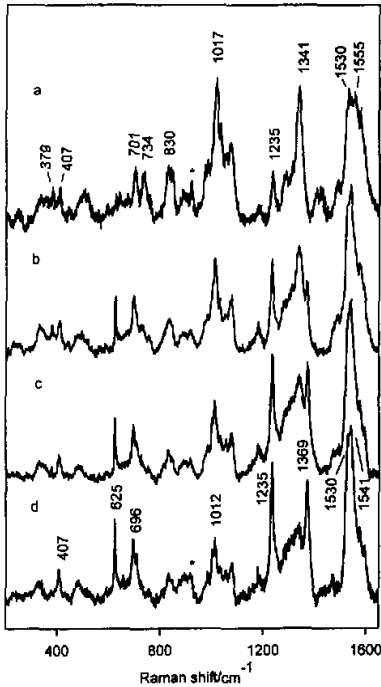


图 3 MgTPP 在 AgBr 胶体上的 SERS 谱(条件同图 2)  
a. 0 s, b. 100 s, c. 200 s, d. 300 s.

Fig. 3 The SERS of MgTPP recorded later after adding AgBr colloid (the conditions as Fig. 2)

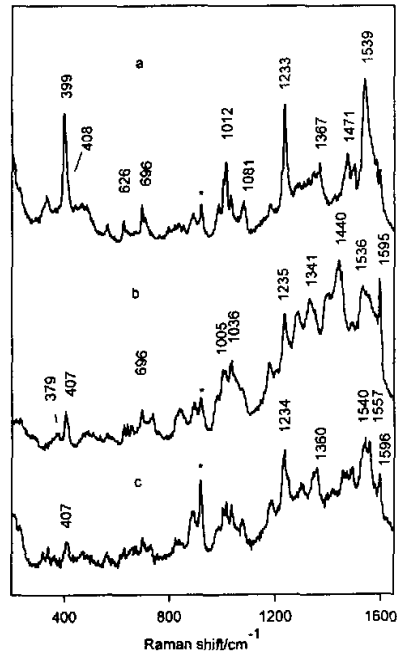


图 4 在 AgBr 胶体上的 SERS 谱(488.0 nm, 70 s)  
a. AgTPP, b. MgTPP, c.  $\text{H}_2\text{TPP}$ .

Fig. 4 The SERS of (a) AgTPP, (b) MgTPP, and (c)  $\text{H}_2\text{TPP}$  on AgBr colloid with 488.0 nm excitation. Time constant = 70s.

### 3.3 488.0 nm 激发下卟啉的 SERS 谱

AgTPP 的 1539、1233、1012、399  $\text{cm}^{-1}$  带在 488.0 nm 激发下有较大的增强(图 4a), 与 632.8 nm 激发相似。但高波数区的 1528  $\text{cm}^{-1}$  带和 1371  $\text{cm}^{-1}$  带在 488.0 nm 激发下没有明显的增强。低波数  $\nu_8$  带位于 399  $\text{cm}^{-1}$ , 该带呈现明显宽化的非对称带形, 可以解析为 396 和 408  $\text{cm}^{-1}$  两个带, 后者与 632.8 nm 线 SERS 谱中的  $\nu_8$  带位置(407  $\text{cm}^{-1}$ ) 接近。 $\nu_8$  带的分裂表明 AgBr 胶体中同时有平面和非平面两种构型的 AgTPP 存在。苯环振动 626 和 696  $\text{cm}^{-1}$  带的增强程度明显小于 632.8 nm 激发。

MgTPP 和  $\text{H}_2$ TPP 的 SERS 谱(图 4 中 b 和 c) 中 407  $\text{cm}^{-1}$  带的出现, 说明胶体粒子表面有银离子交换或银配位发生, 生成的 AgTPP 具有非平面的卟啉大环。在 1400 ~ 1500  $\text{cm}^{-1}$ , MgTPP 的 SERS 谱与 AgTPP 有较大的差别, MgTPP 的 SERS 谱中, 此区域出现 1404、1440、1452  $\text{cm}^{-1}$  等谱带, 而 AgTPP 的 SERS 谱中出现 1471、1494  $\text{cm}^{-1}$  带。在 1300 ~ 1400  $\text{cm}^{-1}$  和 1500 ~ 1600  $\text{cm}^{-1}$ , MgTPP 和  $\text{H}_2$ TPP 的 SERS 谱带明显宽化, 可能包含多个谱带的重叠; 同时, MgTPP 的 SERS 谱(图 4b) 存在 379  $\text{cm}^{-1}$  的 MgTPP 特征带,  $\text{H}_2$ TPP 的 SERS 谱(图 4c) 中也存在 1360、1557  $\text{cm}^{-1}$  等  $\text{H}_2$ TPP 的特征谱带。这些证据表明胶体中仍然有相当量的 MgTPP(或  $\text{H}_2$ TPP)。

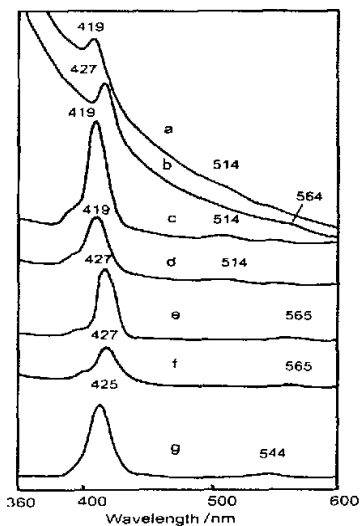


图 5 UV-Vis 吸收光谱

- a.  $\text{H}_2$ TPP 在 AgBr 胶体中, b. MgTPP 在 AgBr 胶体中,  
c.  $\text{H}_2$ TPP (THF) 溶液, d. 体系 a 的离心过滤液,  
e. MgTPP (THF) 溶液, f. 体系 b 的离心过滤液,  
g. AgTPP (THF) 溶液。

Fig. 5 The UV-Vis absorption spectra of (a)  $\text{H}_2$ TPP in AgBr colloid, (b) MgTPP in AgBr colloid, (c)  $\text{H}_2$ TPP (THF) solution, (d) the centrifugate of (a), (e) MgTPP (THF) solution, (f) the centrifugate of (b), (g) AgTPP (THF) solution.

### 3.4 SERS 体系的 UV-Vis 吸收谱

为了确定 MgTPP 和  $\text{H}_2$ TPP 在 AgBr 胶体粒子表面上的反应是否与激光照射有关, 我们测量了 MgTPP 和  $\text{H}_2$ TPP 在 AgBr 胶体中的 UV-Vis 吸收光谱(见图 5)。四苯基卟啉的主要吸收带分为 B 带(约 420 nm) 和 Q 带(500 ~ 660 nm)。从图 5 g、e、c 可见, AgTPP 的 B 带和 Q 带分别位于 425 和 544 nm, MgTPP 的 B 带和 Q 带分别位于 427 和 565 nm,  $\text{H}_2$ TPP 的 B 带位于 419 nm, 其 Q 带区域有四个吸收带(514、550、591、648 nm)。将加入 MgTPP(或  $\text{H}_2$ TPP) 的 AgBr 胶体离心过滤, 测其清液的吸收光谱。通过与相同浓度的卟啉溶液对比, 发现在实验条件下有约 50% 的 MgTPP(或  $\text{H}_2$ TPP) 分子吸附在 AgBr 胶体上。在加入 MgTPP 和  $\text{H}_2$ TPP 的 AgBr 胶体的吸收光谱中, 不论在 B 带区域还是在 Q 带区域, 都没有发现明显的 AgTPP 特征吸收(图 5 中 a、b)。这表明在无激光照射条件下, 吸附在 AgBr 胶体粒子上的 MgTPP 和  $\text{H}_2$ TPP 并没有直接转化为 AgTPP。因此我们认为, 在 SERS 谱中观察到的表面反应与激光照射有关, 即: MgTPP 和  $\text{H}_2$ TPP 在 AgBr 胶体粒子表面的银离子交换或银配位是一个光催化过程。我们也测量了胶

体/卟啉体系离心过滤液的喇曼光谱,在两种激发波长下,均没有观测到明显的卟啉喇曼带。这表明体相分子的喇曼信号很弱,SERS谱中的喇曼带来源于胶体表面吸附的卟啉分子。

### 3.5 讨论

已有的研究表明<sup>[17,18]</sup>:银盐半导载体上SERS的产生机制主要为化学增强(电荷转移)。根据电荷转移(CT)模型的增强选律,能够耦合吸附分子和载体间电荷转移的振动可获得显著的喇曼信号增强<sup>[18,19]</sup>。对于平面分子,面内振动保持分子的大 $\pi$ 键共轭,因此有利于吸附分子和载体间电荷转移。在本文的SERS研究中,显著增强的谱带(如1540、1528、1233、1011、408/396  $\text{cm}^{-1}$ 等)均属于卟啉环的面内振动,说明四苯基卟啉化合物在AgBr胶体中的SERS遵循CT机制。我们也注意到苯环振动的626和697  $\text{cm}^{-1}$ 谱带在488.0和632.8 nm激发下都有比较明显的增强。对于溶液中的TPP分子,由于空间位阻效应,苯环平面相对卟啉平面有60°~90°的倾斜,苯环与卟啉环间的共轭效应较弱。但当卟啉吸附在胶体粒子表面上时,分子与胶体粒子的作用可能使苯环取向趋向于与卟啉环共面,从而增加两者间共轭效应,使苯环振动通过CT机制得到增强。

632.8 nm激发下,AgTPP的SERS谱中 $\nu_8$ 带只观测到非平面式卟啉大环的成分,MgTPP和 $\text{H}_2$ TPP的SERS谱中基本为AgTPP的谱带,没有明显的MgTPP和 $\text{H}_2$ TPP的特征谱带。而在488.0 nm激发下,AgTPP的SERS谱中 $\nu_8$ 带同时包含平面式和非平面式两种卟啉大环成分,MgTPP和 $\text{H}_2$ TPP的SERS谱除有较强的AgTPP特征谱带外,也有MgTPP和 $\text{H}_2$ TPP存在的明显证据。我们认为,两种激发线下SERS谱的上述差别,与488.0 nm激发线下存在的预共振增强效应有关。在632.8 nm激发下,SERS谱主要来自受化学增强作用的卟啉分子,包括吸附在AgBr胶体粒子活性点上的AgTPP,以及MgTPP和 $\text{H}_2$ TPP经表面反应生成的AgTPP,表现出非平面卟啉大环构型的谱带特点。而在488.0 nm激发下,由于存在预共振效应(激发线接近强烈吸收的B带),喇曼强度受化学增强和共振增强两种因素的支配,因此不仅呈现化学增强的特征,同时也呈现普通喇曼的特征。

## 4 结论

对四苯基卟啉 $\text{H}_2$ TPP及其金属配合物AgTPP和MgTPP的SERS研究表明:吸附在AgBr胶体上的AgTPP具有非平面的卟啉大环结构,MgTPP和 $\text{H}_2$ TPP在AgBr胶体粒子表面经银离子交换或银配位反应生成AgTPP。在632.8 nm激发下,化学增强(电荷转移)是产生表面喇曼增强的主要原因。488.0 nm激发下的表面喇曼增强光谱,除化学增强机制外,可能还存在电子共振增强。

### 参 考 文 献

- [1] (a) Nie S, Emory S R. *Science*, 1997, **275**: 1102; (b) Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, Perelman L T, Itzkan I, Dasari R R, Feld M S. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**: 1667
- [2] (a) Tian Z Q, Ren B, Mao B W. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**: 1341; (b) Huang Q J, Li X Q, Yao J L, Ren B, Cai W B, Gao J S, Mao B W, Tian Z Q. *Surf. Sci.*, 1999, **427**: 162
- [3] (a) Zhang Jinzhi (张进治), Wang Yuan (汪媛), Zhang Xu (张煦). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, **11**: 211; (b) Jiang Hua (蒋化), Chen Wanxi (陈万喜), Xu Zhude (徐铸德), Lu Yun (陆云). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, **11**: 82
- [4] Guo C, Ren B, Akins D L. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**: 8751

- [5] Chen S P, Ejeh D, Levermore D, Griffith H, Bullen Y, Hosten C M, Hambright P. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**: 9101
- [6] Shoji K, Kobayashi Y, Itoh K. *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **102**: 179
- [7] Hosten C M, Birke R L, Lombardi J R. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 6585
- [8] (a) Mou C B, Chen D M, Wang X Y, Zhang B Z, He T, Xin H W, Liu F C. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **179**: 237; (b) Mou C B, Chen D M, Wang X Y, Zhang B Z, He T, Xin H W, Liu F C. *Spectrochim. Acta A*, 1991, **47**: 1575
- [9] Adler A D, Longo F R, Finarelli J D, Goldmacher J, Assour J, Korsakoff L. *J. Org. Chem.*, 1967, **32**: 476
- [10] Dorough G D, Miller H R, Huennekens F M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**: 4315
- [11] Mendelsohn R, Sunder S, Bernstein H J. *J. Raman Spectrosc.*, 1975, **3**: 303
- [12] Stein P, Ulman A, Spiro T G. *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**: 369
- [13] (a) Li X Y, Czernuzewicz R S, Kincaid J R, Su Y O, Spiro T G. *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**: 31; (b) Li X Y, Czernuzewicz R S, Kincaid J R, Spiro T G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**: 7012
- [14] (a) Stong J D, Spiro T G, Kubaska R J, Shupack S I. *J. Raman Spectrosc.*, 1980, **9**: 312; (b) Oshio H, Ama T, Watanabe J, Kincaid J, Nakamoto K. *Spectrochim. Acta A*, 1984, **40**: 863
- [15] Jentzen W, Unger E, Song X Z, Jia S L, Turowska - Tyrk I, Stenner R S, Dreybrodt W, Scheidt W R, Shelmutt J A. *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**: 5789
- [16] Zhang Yinghui (章应辉), Chen Dongming (陈东明), He Tianjing (何天敬), Wang Xiuyan (王秀燕), Liu Fanchen (刘凡镇). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 497
- [17] Wang X Q, He T, Wen H, Xu C Y, Zuo J, Liu F C. *Spectrochim. Acta A*, 1997, **53**: 2495
- [18] Liu Fanchen (刘凡镇). *Chin. J. Light Scatt.* (光散射学报), 1998, **10**: 168
- [19] Wang J, Zhang P, He T, Xin H W, Liu F C. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**: 1942

## Surface - Enhanced Raman Spectra of H<sub>2</sub> TPP and its Ag-, Mg-Chelates (AgTPP, MgTPP) on AgBr Colloid\*

Zhang Yinghui, Chen Dongming\*\*, He Tianjing, Zhang Xiaojing, Liu Fanchen  
(Department of Chemical Physics, The University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** Surface-Enhanced Raman Spectra (SERS) of free-base tetraphenylporphyrin (H<sub>2</sub>TPP) and its Ag-, Mg-chelates (AgTPP and MgTPP) adsorbed on AgBr colloid were studied by 632.8 and 488.0nm excitation. The SERS results show that the adsorbed MgTPP (or H<sub>2</sub>TPP) molecules undergo silver-exchange (or silver-incorporation) reaction to form AgTPP. The charge transfer mechanism is believed to be the major origin of Raman enhancement for both 632.8 and 488.0nm excitation lines. For 488.0nm excitation, additional mechanism of electronic pre-resonance effect also contributes to the Raman enhancement, resulting in a slightly different SERS spectra compared with 632.8nm excitation.

**Key words** Surface-enhanced Raman spectra, Tetraphenylporphyrin, Charge transfer

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29873043) and the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (RFDP).

\*\* To whom correspondence should be addressed, Email: dmchen@ustc.edu.cn