

CTAB 对四-(4-N-甲基吡啶)卟啉 SERS 谱的影响*

刘霞, 陈东明**, 何天敬, 刘凡镇

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要: 研究了阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对四-(4-N-甲基吡啶)卟啉(H_2TMPyP)及其银配合物($AgTMPyP$)在 Ag 胶中的表面增强拉曼散射(SERS)谱的影响. SERS 光谱表明, 吸附于 Ag 胶粒的 H_2TMPyP 与衬底银原子结合形成 $AgTMPyP$, 加入 CTAB 后, 部分 $AgTMPyP$ 表面络合物还原为 H_2TMPyP . 相似的去金属化反应也出现在 $AgTMPyP/Ag$ 胶/CTAB 体系中. CTAB 的加入使 SERS 谱带强度明显增加. $AgTMPyP$ 的去金属化被认为是由于 CTAB 的存在使 Ag 胶颗粒表面附近微环境发生改变.

关键词: 表面增强拉曼散射; 卟啉; 表面活性剂

中图分类号: O657.37 文献标识码: A

Effect of CTAB on the Surface-Enhanced Raman Scattering of Tetrakis(4-N-methylpyridyl)porphyrin*

Liu Xia, Chen Dongming**, He Tianjing, Liu Fanchen

(Department of Chemical Physics, The University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Surfactants have significant effects on the properties of liquid-solid surfaces. The effects of surfactants on the surface-enhanced Raman scattering (SERS) of molecules adsorbed on solid substrates have been used to improve the qualities of SERS spectra and to reveal the distance-enhancement relationship of SERS. On the other hand, the adsorption behaviors of porphyrin compounds on surfaces are important for their applications in electrode modification, sensitization of photo-electric transducers and biomimetic catalysis. The effect of cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) on the SERS of free-base 5,10,15,20-tetrakis(4-N-methylpyridyl)porphyrin (H_2TMPyP) and its Ag-chelate ($AgTMPyP$) adsorbed on Ag colloid was studied. It was found from the SERS spectra that the adsorbed H_2TMPyP molecules undergo silver-incorporation to form $AgTMPyP$ which can change back to H_2TMPyP when added CTAB. The similar demetallization reaction was also observed in $AgTMPyP/Ag$ sol/CTAB systems. The SERS signals were found to be obviously enhanced when added CTAB. The implications of the findings in relation to the change of micro-environment on Ag particles by the addition of CTAB are briefly discussed.

Key words Porphyrin, Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS), Surfactant

1 引言

表面增强拉曼散射(SERS)用于研究分子与衬底表面的相互作用, 已取得了一些重要结果. 从 SERS 结果可以获得多方面的信息, 如衬底表面吸附

分子的结构变化、吸附取向以及表面化学反应等. 近年来, SERS 单分子检测的实现和 SERS 新活性衬底的发现, 再次引起了 SERS 的研究热潮¹⁻⁴. 表面活性剂能够显著地影响固-液界面的性质. 人们发现, 在 SERS 研究体系中加入表面活性剂, 可以改善某

* 国家自然科学基金(20173051, 29873043)和安徽省自然科学基金(01046302)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: dmchen@ustc.edu.cn 收稿日期: 2002-09-04; 修回日期: 2002-12-06.

些分子的拉曼信号强度,获得较理想的 SERS 结果^[5-7].例如,在 Ag 胶中加入与被测分子带有相反电荷的表面活性剂,利用表面活性剂分子与被测分子间的库仑作用,可以增加被测分子在 Ag 胶表面的吸附量,从而得到较强的 SERS 信号^[5-7].用链长不同的表面活性剂分子作为间隔体,可以用来研究 SERS 的作用距离.但表面活性剂与胶体表面以及被测分子相互作用的细节尚不清楚.

卟啉类化合物不仅在生命科学中具有重要意义,而且在电极修饰、半导体光电敏化和生物模拟催化等方面有重要应用,卟啉化合物在固液界面上的吸附性质对于这些应用研究十分重要.应用 SERS 技术,人们研究了卟啉分子在银膜、银电极、银及银盐胶体等多种衬底上的吸附性质,发现卟啉分子在衬底表面上有聚集、金属配位以及金属交换等行为^[7-17].本工作研究了自由碱四(4-N-甲基吡啶)卟啉(H_2TMPyP)及其银配合物($AgTMPyP$)在 Ag 胶体系中的 SERS,考察了阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对 SERS 谱的影响,发现当体系中加入 CTAB 后,SERS 信号强度明显增加,同时在 Ag 胶颗粒表面的部分 $AgTMPyP$ 分子发生去金属化转变为 H_2TMPyP .

2 实验

自由碱四(4-N-甲基吡啶)卟啉(H_2TMPyP)为 Midcentury 公司产品,其银配合物($AgTMPyP$)按文献^[18]的方法合成,产物经 UV-Vis 吸收光谱检验. Ag 胶的制备采用文献^[19]的方法:对 20 mL 水溶液(其中含有 0.25 mmol/L 硝酸银和 0.25 mmol/L 柠檬酸钠)进行剧烈磁搅拌,同时加入 0.6 mL 新配制且冰过的 0.1 mol/L 硼氢化钾溶液,继续搅拌 30 s 后,得亮黄色 Ag 溶胶.将 Ag 溶胶和卟啉溶液按一定的体积比混合,轻轻摇匀后,即可移入样品池中进行光谱测量.实验所用试剂均为分析纯.

拉曼光谱测量是在 LabRam-010 型拉曼光谱仪上进行的,狭缝宽度为 0.5 mm,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,CCD 曝光 30~100 s,谱图由 2~5 次数据采集累加.激发光源为氩离子激光器 488 nm 线,激光强度为 20 mW. UV-Vis 吸收光谱测量在 TU-1901 型双光束紫外-可见光谱仪上进行,吸收池光程为 1 mm.

3 结果与讨论

3.1 H_2TMPyP 的 NRS 谱和 SERS 谱

图 1a 为 H_2TMPyP 溶液的普通拉曼散射(NRS)光谱,主要的谱带有:1642、1563、1501、1365、1251、1220、1190、1005、795、333 cm^{-1} 等.其中 1642、1220、1190 cm^{-1} 谱带属于甲基吡啶取代基的伸缩振动,其他谱带分别被认为卟啉环的 $C_{\alpha}C_m$ 键伸缩(1563 cm^{-1} , ν_2), $C_{\beta}C_{\beta}$ 键伸缩(1501 cm^{-1} , ν_{11}), C_mC_{pyr} 键伸缩(1251 cm^{-1} , ν_1), $C_{\alpha}C_{\beta}/C_{\alpha}C_N$ 键伸缩(1365 cm^{-1} , ν_4 ; 1006 cm^{-1} , ν_6), $C_{\alpha}C_mC_{\alpha}$ 变角振动(795 cm^{-1} , ν_7),卟啉大环扩张振动(333 cm^{-1} ,

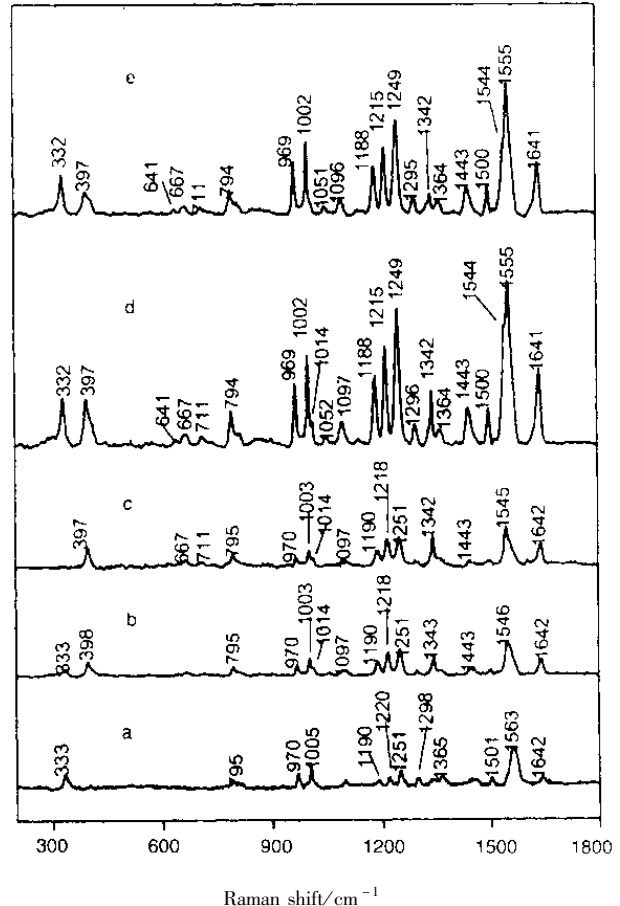


图 1 a. 0.2 mmol/L H_2TMPyP 水溶液的普通喇曼谱, 5 \times 60 s;
b. 0.02 mmol/L H_2TMPyP 在银胶中 SERS 谱, 2 \times 60 s;
c. 同 b, 15 min 后测试;
d. 0.01 mmol/L H_2TMPyP /0.05 mol/L CTAB 在银胶中 SERS 谱, 2 \times 60 s;
e. 同 d, 20 min 后测试.

Fig. 1 a. Normal Raman spectrum of 0.2 mmol/L H_2TMPyP solution, 5 \times 60 s;
b. 0.02 mmol/L H_2TMPyP in Ag colloid, 2 \times 60 s;
c. Same as b but measured 15 min after sample preparation;
d. SERS of 0.01 mmol/L H_2TMPyP /Ag sol/0.05 mol/L CTAB system, 2 \times 60 s;
e. Same as d but measured 20 min after sample preparation.

ν_8)^[20, 21]. 这些拉曼带中, ν_2 和 ν_8 对卟啉环的结构变化和中心金属离子的取代较为敏感^[20]. 图 1b 为 H_2TMPyP 在 Ag 胶中的 SERS 谱, 与其 NRS 相比, 出现了一些新谱带: 1546、1343、398 cm^{-1} . 这些谱带的位置与 $AgTMPyP$ 的 SERS 谱带相同, 为 $AgTMPyP$ 的特征谱带. 这表明 H_2TMPyP 在 Ag 胶体粒子表面经银离子配位反应生成 $AgTMPyP$. 图 1c 为 H_2TMPyP 加入 Ag 胶 15 min 后测得的 SERS 谱, H_2TMPyP 的特征谱带(如 1563、333 cm^{-1} 等)在图 1c 中基本消失, 表明 H_2TMPyP 在胶粒上的银络合反应基本完成. 自由碱卟啉与衬底反应形成银卟啉表面络合物已在 Ag 胶、Ag 电极、Ag 膜等多种衬底体系的 SERS 研究中被观察到^[13-16], 本工作的结果与这些报道一致.

当体系中 H_2TMPyP 几乎完全转变为 $AgTMPyP$ 后, 向该体系中加入 CTAB 溶液, 结果发现其 SERS 信号强度明显增加, 同时出现的 333、1555 cm^{-1} 等 H_2TMPyP 的特征谱带(图 1d), 表明胶粒上部分 $AgTMPyP$ 分子重新转变为 H_2TMPyP . 图 1d 的 $AgTMPyP$ 特征带 397、1342、1544 cm^{-1} 的相对强度有所下降, 其中 1544 cm^{-1} 带变为肩峰. 图 1a 中 H_2TMPyP 位于 1563 cm^{-1} 的特征峰在图 1d 中转变为 1555 cm^{-1} , 两者的差别可归因于溶液和表面 H_2TMPyP 分子所处环境的不同. 图 1e 为加入 CTAB 20 min 后测得的 SERS 谱, 可见 $AgTMPyP$ 特征带相对强度进一步下降. 对比图 1e 中 1555 与 1544 cm^{-1} 谱带的相对强度, 可以估计加入 CTAB 20 min 后, 大约有 60% 的 $AgTMPyP$ 转变为 H_2TMPyP .

3.2 $AgTMPyP$ 体系的 NRS 谱和 SERS 谱

图 2 为 $AgTMPyP$ 的普通喇曼谱(NRS)及其在 Ag 胶中的 SERS 谱. 水溶液中 $AgTMPyP$ 的主要谱带分别位于 1642(ν_{pyr})、1545(ν_2)、1342(ν_4)、1252(ν_1)、1218(ν_{pyr})、1190($\nu_{N-CH_3^+}$)、1098、1015(ν_6)、398 cm^{-1} (ν_8) (图 2a). 其中 ν_2 、 ν_4 、 ν_8 的位置或强度与 H_2TMPyP 相应谱带的差别较明显. 直接在 $AgTMPyP$ 水溶液中加入 CTAB 溶液, 所得拉曼信号强度明显下降, 但拉曼谱带位置和相对强度没有变化, 说明加入 CTAB 不能使溶液体相的 $AgTMPyP$ 发生变化, 而使拉曼信号强度下降的原因可能是 CTAB 胶束的光散射效应. 图 2b 为 $AgTMPyP$ 在 Ag 胶中的 SERS 谱(未加 CTAB), 其强度较水溶液的 NRS 谱明显增强. 图 2c 中未出现 H_2TMPyP 的特征带, 对该体系进行长时间的激光照射, 结果不改变,

说明不加 CTAB 下胶粒表面的 $AgTMPyP$ 是较为稳定的. 图 2d 为在 Ag 胶/ $AgTMPyP$ 体系中加入 CTAB 的结果, 对比图 2c 和 d 可看出, 加入 CTAB 后出现 333、1555 cm^{-1} 等 H_2TMPyP 的特征带, 同时, 1340 cm^{-1} 谱带的强度明显下降. 这说明加入 CTAB 后, 吸附在 Ag 胶表面的部分 $AgTMPyP$ 分子转变为 H_2TMPyP . 图 3 为 Ag 胶/ $AgTMPyP$ 体系加入 CTAB 后不同时间的 SERS 谱. 由图 3 可见, H_2TMPyP 的特征带(332、1555 cm^{-1} 等)在较短的时间(约 1 min)即出现, 其强度随时间的增加有所增强, 并伴随着 $AgTMPyP$ 特征带(398、1544 cm^{-1} 等)相对强度的减弱. 比较 1555 与 1544、332 与 398 cm^{-1} 谱带的相对强度, 可知加入 CTAB 30 min 后, 约有 55% 的 $AgTMPyP$ 转变为 H_2TMPyP . 在实验中还发现, 从

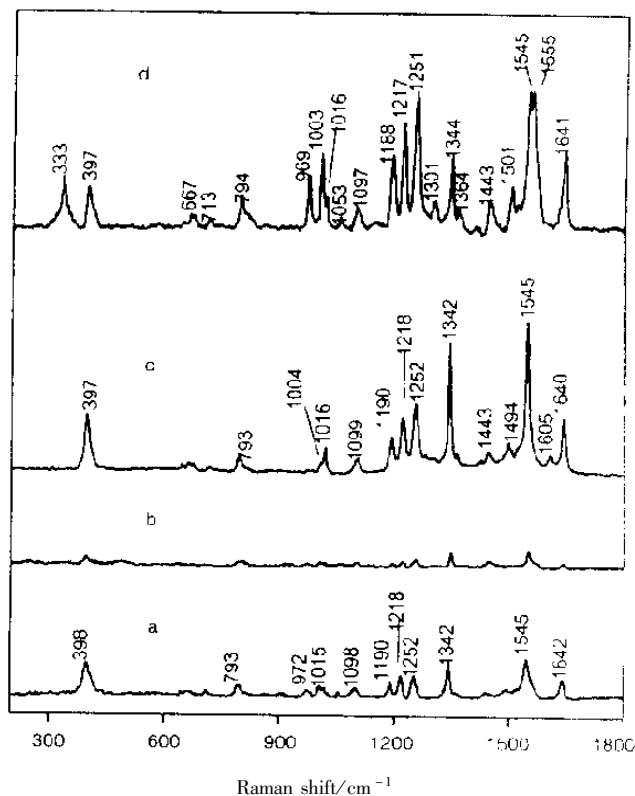


图 2 a. 0.2 mmol/L $AgTMPyP$ 水溶液的 NRS 谱, 5×60 s;
b. 0.1 mmol/L $AgTMPyP$ /0.05 mol/L CTAB 水溶液的 SERS, 5×100 s;
c. 0.02 mmol/L $AgTMPyP$ 在银胶中 SERS 谱, 5×30 s;
d. 0.01 mmol/L $AgTMPyP$ /0.05 mol/L CTAB 在银胶中 SERS, 2×60 s.

Fig. 2 a. NRS of 0.2 mmol/L $AgTMPyP$ solution, 5×60 s;
b. 0.1 mmol/L $AgTMPyP$ in 0.05 mol/L CTAB aqueous solution, 5×100 s;
c. 0.02 mmol/L $AgTMPyP$ in Ag colloid, 5×30 s;
d. SERS of 0.01 mmol/L $AgTMPyP$ /Ag sol/0.05 mol/L CTAB system, 2×60 s.

AgTMPyP 到 H₂TMPyP 的转变速率与 CTAB 溶液浓度有关,为 0.1 mol/L 时,转变较快;当小于该浓度时,转变速率明显变慢.

3.3 Ag 胶/TMPyP/CTAB 体系的 UV-Vis 谱

在已有的 SERS 研究中,吸附在银衬底上的银卟啉转变为自由碱卟啉是较为少见的,此前仅在金属液状膜(metal liquid-like film,简称 MELLF)体系中发现.这种金属液状膜通常由金属微小颗粒聚集在水/憎水性有机溶剂两相界面上形成. McGarvey 等人在 CH₂Cl₂/H₂O 界面的银 MELLF 膜上观察到银卟啉转变为自由碱卟啉,并且自由碱卟啉的 SERS 信号随入射激光强度的增加而增强^[7],他们认为:CH₂Cl₂/H₂O 界面的特殊环境能够使银卟啉在光诱导下发生去金属化转变为自由碱卟啉,但有关现象未能进一步解释.因 CTAB 有疏水性长链,它在 Ag 胶颗粒表面的共吸附,使卟啉分子处于一个局部的憎水性的微环境,这与银 MELLF 膜体系的情况类似.为了确定 AgTMPyP 转变为 H₂TMPyP 是否与拉曼实验的激光照射有关,我们测量了 AgTMPyP/Ag 胶、AgTMPyP/Ag 胶/CTAB、AgTMPyP、H₂TMPyP 的

UV-Vis 谱(图 4).卟啉在 UV-Vis 的光吸收分别为 B 带(约 420 nm)和 Q 带(500 ~ 660 nm).从图 4 可见,H₂TMPyP 的 B 带位于 422 nm,其 Q 带的吸收分别位于 518、553、584、642 nm(图 4a),AgTMPyP 的 B 带和 Q 带分别位于 430、547 和 585 nm(图 4b).图 4c 为在 Ag 胶中加入 AgTMPyP 的吸收谱.在该体系中加入 CTAB 溶液后,测得吸收谱(图 4d)接近 AgTMPyP 吸收谱与 Ag 胶吸收谱(图 4e)的简单叠加.在整个过程中,不论在 B 带区域还是在 Q 带区域都没有发现明显的 H₂TMPyP 特征吸收,这表明在无激光照射条件下,Ag 胶体粒子上的 AgTMPyP 并没有转化为 H₂TMPyP.因此,我们认为,加入 CTAB 后,在 SERS 实验中所观察到的 AgTMPyP 转变为 H₂TMPyP 的表面反应是一个光诱导的去金属化过程,与 MELLF 体系类似.

3.4 讨论

Song 等人研究了表面活性剂对 TSP 金属配合物在 Ag 胶中的 SERS 的影响,发现加入与被测卟啉分子带有相反电荷的表面活性剂可以得到较强的 SERS 信号^[6].这被解释为:胶体粒子优先吸附表面活性剂分子,而分子间的库仑作用使得卟啉分子在

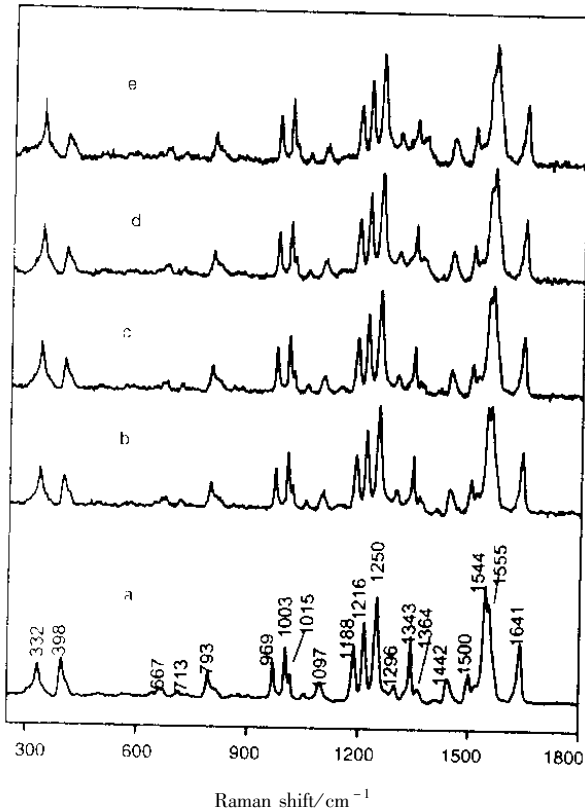


图 3 Ag 胶/AgTMPyP/CTAB 体系随时间变化的 SERS 谱
Fig. 3 SERS spectra of 0.01 mmol/L AgTMPyP/0.05 mol/L CTAB in Ag colloids recorded
a. 1 min, b. 10 min, c. 20 min, d. 30 min, e. 60 min after sample preparation.

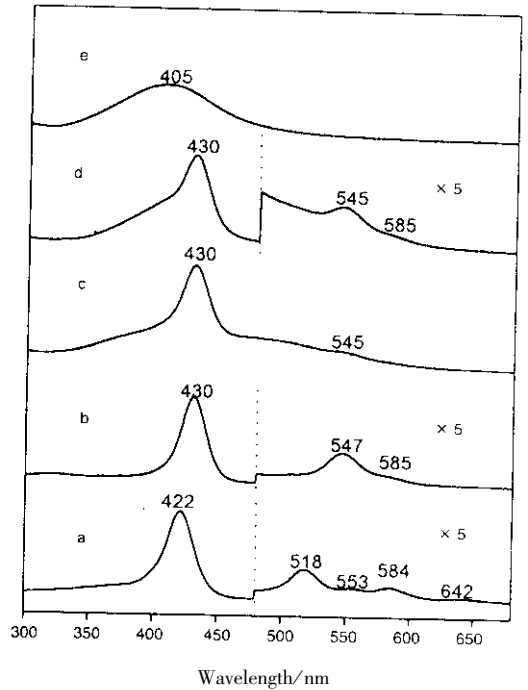
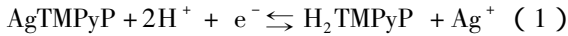


图 4 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 4 The UV-Vis absorption spectra of
a. 0.01 mmol/L H₂TMPyP; b. 0.01 mmol/L AgTMPyP;
c. 0.1 mmol/L Ag colloid/0.01 mmol/L AgTMPyP;
d. 0.1 mmol/L Ag colloid/0.01 mmol/L AgTMPyP/
0.05 mmol/L CTAB;
e. 0.1 mmol/L Ag colloid.

Ag 胶表面的吸附量增加,从而增强 SERS 信号. 在我们的实验中,同样观察到表面活性剂引起卟啉 SERS 信号增强的现象(图 1 c、d 及图 2 c、d),但这不能用诱导共吸附机理解释,因为我们所用的表面活性剂与卟啉分子带有同种电荷. 这说明 TMPyP 在胶粒上的吸附为结合较强的化学吸附. 同时,CTAB 的加入对 SERS 谱的影响是多方面的,不仅使 SERS 信号得到增强,还会引起 AgTMPyP 在 Ag 胶表面的去金属化反应:



此式表明去金属化反应需要电子从 Ag 胶颗粒转移到卟啉分子,电子可能是由 Ag 胶颗粒表面银原子的氧化提供的. CTAB 的加入促进 AgTMPyP 在 Ag 胶表面的去金属化,这一现象可解释为:CTAB 在 Ag 胶颗粒表面的共吸附,降低了卟啉分子附近的银离子浓度,同时改变 Ag 胶颗粒的表面能,影响银的氧化电位,使银原子的氧化变得容易进行,从而促进从 Ag 胶颗粒到吸附分子的电子转移,使反应(1)容易进行. 此外,酸度变化可能是影响 AgTMPyP-H₂TMPyP 平衡的另一个因素. 卟啉金属配合物的稳定性受溶液酸度影响很大,某些金属卟啉在弱酸性溶液中可失去金属转变为自由碱,而在强酸性环境下进一步形成卟啉二酸^[13,22]. CTAB 胶团附近的酸碱性微环境与溶液体相不同,这可能会使 Ag 胶颗粒表面形成一个弱酸性的微环境,使吸附在 Ag 胶颗粒表面 AgTMPyP 发生去金属化生成 H₂TMPyP.

参 考 文 献

- [1] Nie S , Emory S R. *Science* , 1997 , **275** : 1102
- [2] Kneipp K , Wang Y , Kneipp H , Perelman L T , Itzkan I , Dasari R R , Feld M S. *Phys. Rev. Lett.* , 1997 , **78** : 1667
- [3] Tian Z Q , Ren B , Mao B W. *J. Phys. Chem. B* , 1997 , **101** : 1341
- [4] Tian Z Q , Ren B , Eds. , *Progress in Surface Raman Spectroscopy Theory , Techniques and Applications* , Xiamen : Xiamen University Press , 2000. 1
- [5] Ha J S , Yoon M , Lee M , Jang D J , Kim D. *J. Raman Spectrosc.* , 1991 , **22** : 597
- [6] Song O K , Shin E J , Lee M Y , Kim D , Han J T , Jee J G , Yoon M. *J. Raman Spectrosc.* , 1992 , **23** : 667
- [7] Procházka M , Turpin P Y , Štěpánek J , Bok J. *J. Mol. Struct.* , 1999 , **482/483** : 221
- [8] Šmejkal P , Vlčková B , Procházka M , Mojžeš P , Pflieger J. *Vib. Spectrosc.* , 1999 , **19** : 243
- [9] Vlčková B , Katerina S C , Matějka P , Vlasimír B. *J. Mol. Struct.* , 1997 , **408/409** : 149
- [10] (a) Šmejkal P , Vlčková B , Procházka M , Mojžeš P , Pflieger J. *J. Mol. Struct.* , 1999 , **482/483** : 225
(b) Procházka M , Hanzliková J , Štěpánek J , Baumruk V. *J. Mol. Struct.* , 1997 , **410/411** : 77
- [11] Hosten C M , Brike R L , Lombardi J R. *J. Phys. Chem.* , 1992 , **96** : 6585
- [12] Chen S P , Ejeh D , Griffith H , Bullen Y , Hosten C M , Hambright P. *J. Phys. Chem. B* , 1998 , **102** : 9101
- [13] Kim M , Tsujino T , Itoh K. *Chem. Phys. Lett.* , 1986 , **125** : 364
- [14] Zhang Yinghui (章应辉) , Chen Dongming (陈东明) , He Tianjing (何天敬) , Zhang Xiaojing (张孝静) , Liu Fanchen (刘凡镇). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2001 , **14** : 315
- [15] 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
- [16] 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
- [17] Al-Obaidi A H R , Rigby S J , Bell S E J , McGarvey J J. *J. Phys. Chem.* , 1992 , **96** : 10960
- [18] Pasternack R F , Francesconi L , Raff D , Spiro E. *Inorg. Chem.* , 1973 , **12** : 2606
- [19] Jana N R , Gearheart L , Murphy C J. *Chem. Commun.* , 2001 : 617
- [20] Blom N , Odo J , Nakamoto K , Strommen D P. *J. Phys. Chem.* , 1986 , **90** : 2847
- [21] Chen D M , Zhang Y H , He T J , Liu F C. *Spectrochimica Acta A* , 2002 , **58** : 2291
- [22] Hambright P , Adeywni A , Shamim A , Lemelle S. *Inorg. Synth.* , 1985 , **23** : 55