

分子光谱家族的新成员

——表面增强喇曼光谱

吕大军 张鹏翔

光谱作为研究分子、原子的一种手段,在工农业生产和科学研究中正发挥着巨大的作用。我们在这里要介绍的表面增强喇曼光谱是一个新的光谱效应,并且已展现出许多引人注目的新的应用,对它的研究必将导致人们对光与物质相互作用以及分子状态的深入认识,为工农业生产提供新的方法和手段。

光谱、光散射和喇曼光谱

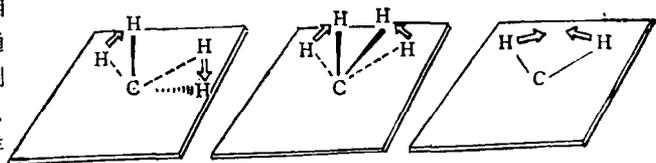
什么是光谱呢?大家一定很熟悉光谱就是:光被色散后,光的强度按频率(或波长)的分布。太阳光被色散后,形成具有红橙黄绿蓝青紫各种颜色的彩色光谱,而这就是太阳这个天体的光谱,借助于这一光谱,我们了解到了太阳中有些什么物质,正在发生什么反应等等这样一些信息。

光散射又是什么现象呢?光散射就是光与物质相互作用后向四面八方射出的效应。光束通过物质(通常如烟、雾)时,一部分光束向四周各个方向散开,从侧面观察时,可以看见散开的光。这就是光散射现象。按照现代物理学的观点,光同时具有波动和粒子这样两种属性,如果从波的角度来阐述光散射,那么光散射的过程是这样的,一束光波照射在物质上,而光波就是电磁波,它包含有电场和磁场,光波的电场作用在物质分子的电子云上,使电子云的密度发生畸变并作周期性的振动,而电子云这样振动又会发射出电磁波来。这出射的电磁波就称为散射波。在出射电磁波是光波的情况下,散射波就是散射光。如果从光子的角度来解释光散射,其过程是这样的,光子与物质分子相互作用,被物质分子吸收,分子发生能量跃迁,从低能态跃迁到高能态,由于分子处于高能态的时间有限,分子还要跃迁回低能态,在其跃迁回低能态的过程中,同时发射出光子,这些光子就是散射光子。我们可以看出,两种看法都表明物质分子在散射过程中又成了新的辐射源,因此散射光中带有分子的信息。如果我们这时对散射光进行光谱分析,那么我们应该能从光谱中了解到分子在与光相互作用过程中的运动状态、分子的结构等。实际情况的确如此。这样我们就得到了分子的散射光谱。

现在已经知道光散射有两种基本形式,即弹性的

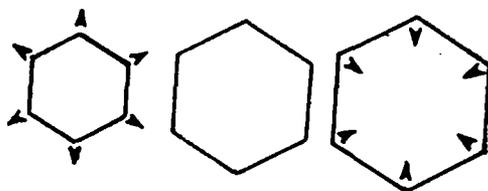
和非弹性的。弹性散射有瑞利散射,这散射光的频率与入射光的频率相同的散射;非弹性散射是散射光的频率与入射光的频率不同的散射,主要有喇曼散射和布里渊散射,前者散射频移较大,而后者较小。

虽然在我们的日常生活中喇曼散射鲜为人知,但对于那些关心分子的振动和转动状态的科学家来说,它都是很重要的。喇曼散射过程涉及两个具有不同能量的光子(入射光子和散射光子),这个能量差是由于分子在入射光子的作用下发生振动或转动态的变化引起的。因此,分析喇曼光谱能够了解到分子的振动或转动特性,进而能弄清分子的结构。图1是环乙烷分子所具有的几种振动方式。图2是环乙烷 π 子的喇曼光谱图。可以看出图1中的几种振动方式都反映在喇曼光谱图中了^[1]。



卷曲振动 (面外) 摇摆振动 (面外) 剪式振动 (面内)

图1a $-\text{CH}_2-$ 基的几种弯曲振动



收缩的极端位置 平衡位置 伸展的极端位置

图1b 环状化合物的呼吸振动

喇曼散射的新效应——表面增强喇曼散射

所谓表面增强喇曼散射(英文缩写为SERS)是指当某些分子吸附在某些金属(如银、金、铜等)的表面上时,这些分子喇曼散射的强度和这些分子在溶液状态时的喇曼散射强度相比,增大约一百万倍(10^6)!这一

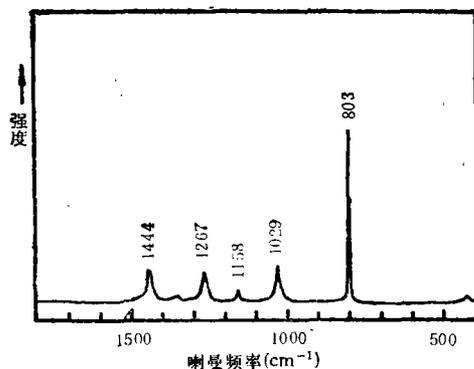


图2 环乙烷的喇曼光谱(纯液体)

1444 cm^{-1} : CH_2 剪式振动 1267 cm^{-1} : CH_2 卷曲振动
1158 cm^{-1} : CH_2 摇摆振动 1029 cm^{-1} : $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ 环呼吸振动。
803 cm^{-1} : $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ 环呼吸振动。

发现是惊人的,就连当时发现这一现象的科学家也不敢相信,在金属表面上,这样一薄层分子会有这样大的喇曼散射强度。他们只是简单地把这一发现归结为由于金属表面粗糙,因而粘上的分子较多所造成的。但这样的解释并没有使别的科学家感到满意,这些人就又重新做了这一实验,他们最后得到这样一个结论:这一百万倍的增强并非由于吸附分子数增加所致,而是存在着人们目前尚不清楚的机理。此外,人们还发现:分子到金属表面间的距离也对增强有直接影响。

由于这一发现意义重大,自然吸引了一大批专家来寻找能解释这种增强的理论。经过几年的研究,人们提出了许多模型,试图解释增强的原因^[2]。

实验表明,分子如果没有吸附在金属表面上,其喇曼光谱就是正常喇曼光谱,当分子吸附在金属表面上,增强就出现了。可见,金属表面在增强中起着决定性的作用。可是,怎样在分子散射模型中把金属表面的作用考虑进去呢?有人设想:可不可以把金属表面比作一面镜子。因为镜子具有反射光的功能,光线的一来一去,使分子受到的照射增强,由这种类比便产生了理论上的镜象场模型,在用这个模型进行增强倍数的计算时,它只能提供约十几倍的增强,此外,它只把金属表面看作是光溜溜的一面镜子,而没有办法把表面上的粗糙度考虑进去。但实验上发现,金属表面上的粗糙度对增强效应的出现起着决定性的作用。为此人们又发展出许多模型,试图把粗糙度包括进去,其中有一个叫做表面等离子体共振模型,它认为金属表面的粗糙度正好提供了光与金属表面中的等离子体相互作用的条件,而一些金属用可见光就可激发表面等离子体,并发生共振,共振时金属表面的局部电磁场受到增强,进而引起散射的增强。其他的模型还有:活位模型、电荷转移模型、天线共振子模型、放电棒模型、调制反射模型等,和镜象场模型一样,它们都有很大的局限

性。

到目前为止,理论上人们持有两种不同的观点^[3],一种观点认为,增强的机理源于分子与表面间的电磁作用,即认为增强是电磁型的,而另一种观点认为,增强是由于分子与金属表面结合形成络合物所引起的,或是由于分子与金属表面间的电荷转移所引起的,即认为增强是化学型的。化学型模型主要有活位模型和电荷转移模型。活位模型认为金属表面某些特殊位置对增强起主要作用,而电荷转移模型认为增强源于分子态到金属电子态的电子共振跃迁。这些模型都只能说明增强的部分特点。尽管人们目前还为这两种观点争论不休,但现在人们普遍愿意接受的是同时考虑到这两种类型的增强,即认为表面增强喇曼散射是一个复杂的过程,有多种因素在起作用,在具体情况下,以一种为主。总之,人们为能正确地解释增强现象,还在努力探索着。

为了证实理论模型,人们在实验手段、方法上也做了不懈的努力。例如,理论计算中较容易的是计算那些具有简单结构形状模型,为了与考虑了粗糙度的理论模型的计算结果进行比较,科学家们采用了光刻技术制备粗糙表面,这种表面的特点是:金属表面的粗糙颗粒的形状接近椭球状,而且分布很规则,可以与理论模型直接进行比较。同样,目前实验中经常被采用的金属胶体(金属小颗粒悬浮在水溶液中形成的胶体),也是根据理论的要求而发展出来的。

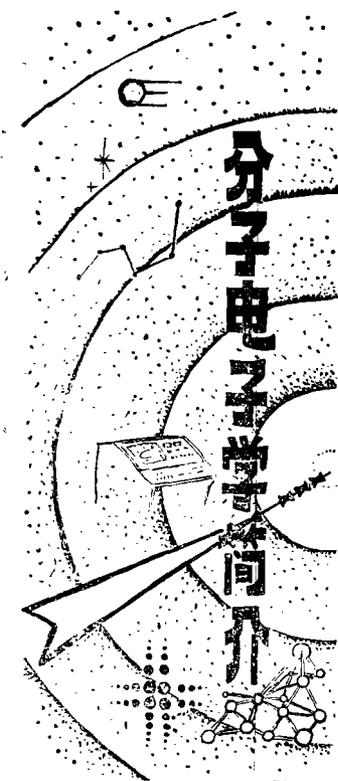
表面增强喇曼散射的应用

以上只是简单地介绍了一些表面增强的研究情况。几乎在基础的理论和实验进行的同时,人们就开始开发它的应用。目前,作为探测分析工具,它已被应用到:催化和热分解、金属腐蚀、生物化学、痕量分析、光电器件和固体材料等重要领域。

人们发现化学反应中许多金属被用作催化剂,而某些化学反应的中间过程以往都不十分清楚,利用在金属表面的增强喇曼散射,人们成功地实时探测到了催化过程的中间产物。例如,二氧化硫气体与氧化预处理过的银粉反应生成表面上的吸附物 SO_3^- ,而 SO_3^- 在氧气中加热时又很容易被进一步氧化为 SO_4^- ,这一过程的中间产物正是以表面增强为工具探测到的。利用这种探测手段,人们进行了金属的腐蚀抑制剂的抗腐蚀能力的研究。

探测极微量(痕量)物质也是这种探测手段的一项,应用,利用这种手段,人们获得了很高的探测精度(如 $1\text{pg}-1\text{ng}$)。而且它还有非常显著的优点,即所需要的样品少,光谱确定性好。

药物检验工作,在表面增强这种探测技术的推动下,得到了发展。利用这种技术,人们探测到了以往常规喇曼技术探测不到的药物的喇曼信号,为药物鉴定



张道中 编译

今天，超大规模集成化的电子元件尺寸不断减小。如果这种趋势继续下去，那末到下世纪中叶，单个元件的线度会只有1毫微米！这相当于每1000个原子一个信息比特(bit)。对此，人们提出了有希望把复杂信息建立在分子中去然后用分子构成材料的方法。分子电子学所要解决的关键问题就是利用这类分子材料做新的信息处理装置的工作元件。

为什么要采用分子材料呢？考虑将分子材料

用于电子学一般有两个出发点。首先是这种材料的广泛性。现在已知道的分子有上百万种，它们之中总有一些能适合于做信息处理元件。其次是分子材料的多样性。我们可按需要找到具有不同固体材料特性的分子材料：绝缘体、半导体、光导体、金属导体、超导体、铁磁体等等。

在上述一般考虑基础上，分子材料还具有一些特殊的优点。其一就是高堆垒密度，另外，它的形状及电性能可通过化学变化来控制，这样，原则上我们能够优化分子的响应和填充，这两者的结合决定了材料响应。我们还能在填充过程中用溅射插入单分子厚度的薄层，用化学的或物理的方法与基底结合，而且并不要求逐层相同。

由于此类材料的结构由所组成的分子的性质产生，因而是可重现的。譬如，分子间力完全决定了一个单层的厚度、一种分子晶体的结构及某种生物材料的组成。最后我们可制成能选择大小、形状、与其它分子及与光的相互作用的分子材料。当然，这些优点能发挥出来都需一定的条件。主要问题是必须弄清分子材料的结构与性质之关系，方可去预见应该制作怎样的化合物去做成元件。由于化学合成的进展，尽管不能低估完成有效合成设计所需的技术难度，成功还是有希望的。制成的材料必须高度纯化，且要足够稳定。另外，人们希望采用在生产和使用时无危害的，价格又便宜的材料。

那末，哪些分子材料比较适合呢？这里主要介绍三类。

一、聚合物

微电子学早就把聚合物作为掩膜用于集成电路的缩微印刷上，但那与我们所讲的把分子材料作为工作元件是两回事，这里所指的是利用聚合物主干去得到所期望的机械或电子特性。

带有苯环的芳香族分子及其同类物常常产生光导晶体。把这些分子挂到聚合物链上，就像把衣服挂在绳子上一样，便可得到一种能制成薄膜的材料。如用于光复印的PVK，或某种压电或热电聚合物，它们的薄膜可用于传声器、红外探测器及传感器。

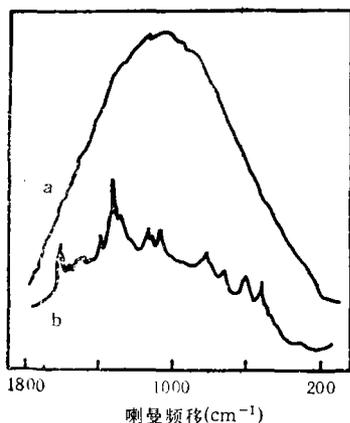


图3 口服药物核黄素的喇曼光谱 a 和表面增强喇曼光谱 b

创造了条件^[4]。图3是口服药物核黄素的常规喇曼光谱和表面增强喇曼光谱，从图中我们可以看出常规喇曼光谱中药物的喇曼信号都被宽厚的荧光背景噪声淹没了。

此外，人们还将其应用

于化工生产、工业污染监测、生物细胞检测等方面，可以相信，随着研究的深入，人们还会开发出更多的应用领域，这只是一个时间问题。

展 望

随着表面增强喇曼散射研究和应用的发展，人们发现并已证实，不仅喇曼散射有增强，在能引起喇曼散射增强的表面上，二次谐波、荧光、光吸收也都会发生增强，因此一门新的学科又长成起来，人们称之为表面增强光谱学 (SES)^[5]。可以预计，随着表面增强技术的不断成熟，加上和其他技术(如化学分析技术和生物技术)的结合，一定能开拓出更加广阔的研究和应用领域。