

文章编号: 1000-7032(2015)01-0106-07

巯基苯并咪唑在银电极表面的 自组装吸附特性及表面增强拉曼光谱

刘文涵*, 马苏珍, 滕渊洁*, 刘江美, 何昌璟

(浙江工业大学 化学工程学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310032)

摘要: 采用循环伏安法处理 Ag 电极, 得到活化的具有表面增强拉曼光谱(SERS)效应的粗糙 Ag 表面, 进一步采用激光拉曼光谱探讨了 2-巯基苯并咪唑(MBI)在其表面的自组装分子层的吸附特性。实验表明, 在活性 Ag 表面的 MBI 自组装分子层能够产生理想的 SERS 效应, 其强度随探针分子 MBI 浓度的增加先提高后减弱, 达到一定浓度时因受其空间位阻等因素的影响, 增强效应减弱。MBI 在 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度时增强效果最大。拉曼增强效应随着体系酸度的变化有着明显不同, 在强酸性条件下的增强效应明显优于中性和碱性条件。MBI 分子存在两种不同的异构体和在不同酸度下存在 3 种不同的存在形态, 并形成动态平衡。pH < 2 时, MBI 分子主要以硫酮式 MBI⁺ 存在, 并以巯基上的 S 与活性 Ag 以配位方式吸附成键, 其整个大 π 键平面垂直地吸附于 Ag 表面, 产生相对较大的 SERS 信号。pH > 2 时, 由于硫酮式和硫醇式与活性 Ag 的键合方式和能力不同, 硫醇式上的 S 与 Ag 以 S—Ag 共价方式同时双键侧上的 N 以配位方式协同参与吸附成键, 比硫酮式 MBI⁺ 的单纯配位吸附要强, 因而形成了竞争吸附, 表现为 SERS 在 pH = 2 ~ 3.7 之间的急剧下降。MBI 硫醇式由于以 S—Ag、N—Ag 键的协同吸附, 形成了倾斜侧卧式垂直吸附, 而使拉曼增强效应相对减弱。

关键词: 巯基苯并咪唑; 表面增强拉曼光谱; 硫酮式; 电化学; 自组装吸附

中图分类号: O657 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20153601.0106

Self-assembly Behavior of 2-Mercaptobenzimidazole on Silver Electrode Investigated by Surface Enhancement Raman Scattering

LIU Wen-han*, MA Su-zhen, TENG Yuan-jie*, LIU Jiang-mei, HE Chang-jin

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology,

College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

* Corresponding Authors, E-mail: liuwuh@zjut.edu.cn; yuanjieteng@zjut.edu.cn

Abstract: The activated Ag electrode which was treated by electrochemical cyclic voltammetry to obtain surface enhancement Raman scattering (SERS) effect was used to investigate the self-assembled monolayers (SAMs) behavior of 2-mercaptobenzimidazole (MBI). The results show that SAMs of MBI are of ideal SERS effect on roughened Ag electrode and its SERS effect is related to concentration and pH. With the increasing of concentration, the SERS effect is strengthened firstly but weakened latterly because of its steric hindrance when it happens to the high concentration. As a result, the most effective enhancement is at $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On the other hand, the SERS effect of MBI in acid solution is better than in alkaline or neutral solution. It is further illustrated that MBI molecule has two different isomers and three kinds of existing forms, and all of them keep dynamic balance in solution. When the pH is lower than 2, MBI⁺, the main form of MBI molecule, is absorbed

收稿日期: 2014-10-19; 修订日期: 2014-11-03

基金项目: 浙江省教育厅应用技术研究计划(Y201432432); 浙江省公益性技术应用研究(分析测试)计划(2014C37044); 上海市功能性材料化学重点实验室开放课题(SKLFMC2013C01)资助项目

on roughened Ag electrode with coordinate bond between S; and Ag. MBI molecules stand vertically on Ag surface through π bond and produce relatively higher SERS effect. When the pH is higher than 2, thiol absorbed on Ag surface with S—Ag covalent bond and N—Ag coordinate bond is stronger than thione. This results in competitive absorption between thiol and thione of MBI, so SERS effect rapidly decreases from pH = 2 to pH = 3.7. As a result, thiol form of MBI lays aslant to Ag surface with S—Ag covalent bond and N—Ag coordinate bond, making the weaker SERS effect than thione.

Key words: 2-mercaptobenzimidazole; surface enhancement Raman spectroscopy; thione; electrochemistry; self-assembly behavior

1 引 言

针对特殊结构的线性有机探针分子在金属电极表面的自组装以及表面特性的研究,对于其吸附机理探讨具有一定的意义。巯基类化合物中的S原子能与金、银、铜等贵金属表面发生物理吸附或化学吸附成键,因而能够在金属表面获得有关吸附分子的信息,进一步可利用其信号,达到分析检测的目的。巯基化合物,尤其是有机硫醇及其衍生物在金、银表面具有吸附稳定性和功能特殊性等优点,已成为分子界面较为有力的探针分子。Ansar等^[1]的研究表明,芳香硫醇化合物(R-SH)并不是以单分子层形式吸附在纳米银粒子(Ag-NPs)表面,而是持续不断地形成RS-Ag配合物吸附在AgNPs表面,直到AgNPs或RS-H两者之一反应完全,吸附过程才停止。Rastegarzadeh等^[2]以金纳米粒子为基底,用比色测定法检测了环境中的MBI。MBI是一种特殊的芳香六元杂环的硫醇化合物,可作为重要的医药中间体,同时又被广泛用作橡胶工业的防老化剂。此外,MBI等苯并咪唑类化合物还用于特殊环境中金属的缓蚀剂,在金属及合金表面通过N、S等杂原子与金属表面形成共价键^[3],所形成的缓蚀膜可以减缓金属、合金等表面在环境中尤其是在酸性介质中的氧化过程。

表面增强拉曼光谱(SERS)具有水干扰小、灵敏度高的优点,特别适合于研究吸附在活性金属表面的分子结构和排布以及界面特性,在纳米材料、单分子检测、分子自组装、食品药品分析检测^[4-7]等方面有着重要的应用。MBI分子能吸附在金属表面或与其形成化学键合,可作为该金属表面的修饰物质或探针分子,进而可用SERS研

究其在贵金属表面的分子吸附形态和特性。本文采用电化学循环伏安法对银电极表面进行粗糙活化,结合表面增强拉曼光谱研究考察了芳香环巯基化合物MBI分子在Ag表面的吸附特性,探讨了浓度、pH值等对SERS效应的影响,以及在Ag电极表面上形成SERS的机理。

2 实 验

2.1 仪器与试剂

实验中使用的仪器主要有LabRAM HR UV 800激光显微拉曼光谱仪(法国JOBIN YVON公司)、CHI660B型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)、Ag圆盘电极(直径3 mm)(天津艾达恒晟科技发展有限公司)和PHSJ-4A型实验室pH计(上海精密科学仪器有限公司)。LabRAM HR UV 800激光显微拉曼光谱仪的激发光源为632.81 nm的He-Ne激光器,600 lines·mm⁻¹光栅刻线数,50倍长焦距物镜,300 μ m共焦孔径。

2-巯基苯并咪唑(AR)购自阿拉丁试剂有限公司。其他试剂均为分析纯及以上。抛光粉为粒径30~50 nm的氧化铝。实验用水为18.3 M Ω ·cm的超纯水,由HUMAN UP900型超纯水器制得。

2.2 实验方法

2.2.1 银电极电化学粗糙活化

未经活化的电极表面不能产生SERS效应,需先进行粗糙活化处理。分别依次在5 000目和7 000目的金相砂纸上均匀打磨Ag圆盘电极,用细Al₂O₃抛光粉和超纯水混合成悬浮液滴在定性滤纸上将电极表面抛光,用无水乙醇和超纯水依次超声清洗各2 min,获得洁净的电极表面。以银盘电极为工作电极,铂丝为辅助电极,饱和甘汞电

极(SCE)为参比电极,组成三电极体系。以浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 为电解质底液,在起始 $-0.35 \sim 0.25 \text{ V}$ 的电位范围之间,以 $0.01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度循环 3 周,然后清洗电极待用。银电极经电化学氧化还原(ORC)处理后得到一层暗色并具有 SERS 效应的活性表面。

2.2.2 激光拉曼光谱和 SERS 光谱测定

将用乙醇重结晶后的 MBI 待测样品置于载玻片上,激光聚焦于样品表面,进行常规拉曼光谱(NRS)测试,设置扫描范围为 $200 \sim 3\,200 \text{ cm}^{-1}$,信号采集时间为 20 s,积分二次平均。

以经 ORC 活化的 Ag 电极作为基底材料,置于光谱电化学池内。在不施加电位的情况下,浸置 15 min。达到吸附稳定后,测定活化 Ag 电极表面的 SERS,并考察 MBI 溶液在不同浓度和不同 pH 值时的情况。测定时适当调节电极表面液面厚度,使其在 1 mm 内,进行 SERS 光谱的扫描。扫描范围为 $200 \sim 1\,700 \text{ cm}^{-1}$,信号采集时间为 20 s,积分二次平均。MBI 溶液检测不到拉曼光谱,只有采用活化 Ag 基底材料才能产生 SERS。

3 结果与讨论

3.1 2-巯基苯并咪唑的 NRS

为了考察 MBI 的激光拉曼光谱特性,明确其各个峰谱的归属,我们测定了用乙醇重结晶后的 MBI 分子的 NRS,如图 1 所示。MBI 的拉曼峰主要在 $200 \sim 1\,700 \text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,000 \sim 3\,200 \text{ cm}^{-1}$ 两个波数段之间。 $229, 418, 617, 664 \text{ cm}^{-1}$ 均归属于 C=S 键的拉曼信号,其中 418 cm^{-1} 为其伸缩振动的主要特征峰; $1\,198, 1\,460, 1\,502 \text{ cm}^{-1}$ 为咪唑环上一 N—C=S 的 3 个主要振动谱带; $371, 1\,279$

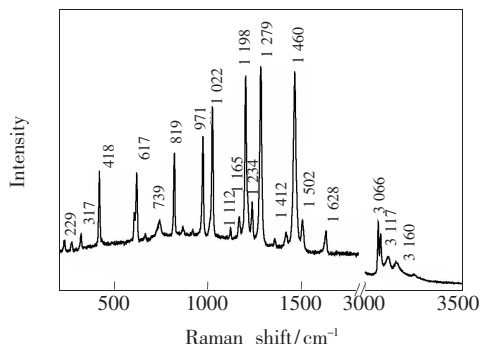


图 1 2-巯基苯并咪唑的常规拉曼光谱

Fig. 1 Normal Raman scattering spectrum of 2-mercaptobenzimidazole

cm^{-1} 分别归属于 C—N 键的扭曲振动和面内变形振动; $1\,022, 1\,165 \text{ cm}^{-1}$ 为 C—H 面内弯曲振动;在 $3\,000 \text{ cm}^{-1}$ 以上的高波数区,主要存在 $3\,066 \text{ cm}^{-1}$ 的苯环上的 C—H 的伸缩振动以及 $3\,117, 3\,160 \text{ cm}^{-1}$ 左右的 N—H 伸缩振动。MBI 各主要特征谱峰的归属如表 1 所示。

表 1 2-巯基苯并咪唑的峰谱归属^[8-9]

Table 1 Raman peak assignments of 2-mercaptobenzimidazole^[8-9]

NRS peak/ cm^{-1}	SERS peak/ cm^{-1}	Assignments
	220	ν (S-Ag)
229		δ (CS)
317		τ (CN)
418	412	ν (CS)
617	600	δ (ring)
664	663	ring deformation
739		γ (NH) + γ (CH)
819	813	τ (CC)
864		τ (CH)
918		γ (CH)
971	976	δ (CNC) + ν (CS) + γ (ring)
1 022	1 012	δ (CH)
1 165	1 157	δ (CH)
1 198	1 188	δ (CH) + δ (NH) + τ (ring)
1 232	1 225	δ (CH) + δ (NH)
1 279	1 283	δ (CH) + ν (ring)
	1 418	ν (CN)
1 460	1 456	δ (CH) + δ (NH) + ν (CN)
1 502	1 507	δ (CH) + δ (NH) + ν (CS)
1 628	1 592	ν (CC)
3 066	3 066	ν (NH)
3 117		ν (CH)
3 160		ν (CH)

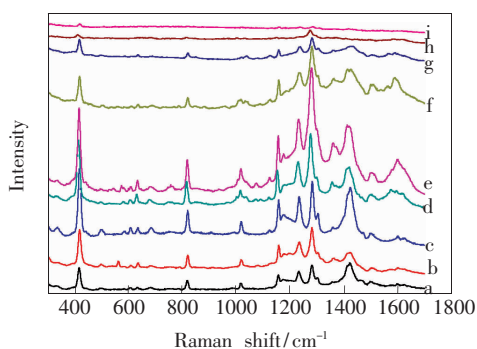
ν : stretching; δ : in-plane bending; γ : out-of-plane bending; τ : torsion.

MBI 可通过质子在分子内转移而发生结构互变,产生硫醇式和硫酮式两种结构互变异构体。由文献[10]可知, $2\,550 \sim 2\,660 \text{ cm}^{-1}$ 为巯基最为典型的拉曼伸缩振动特征峰,但在 MBI 固体的 NRS 中,在该范围内未出现任何峰,表明 MBI 固体不是以硫醇式而是以硫酮式形态存在。理论研

究和密度泛函计算结果^[11]也表明, MBI 及其类似物的硫醇式结构不论是单体还是与水等形成水合物, 都比其相应异构体酮式结构的能量高。所以在一般情况下, MBI 主要是以硫酮式结构存在。

3.2 2-巯基苯并咪唑溶液浓度与 SERS 的关系

为考察不同浓度的 MBI 分子对 SERS 的影响, 我们测定了 9 个不同浓度的 MBI 咪唑溶液的 SERS (pH = 7), 如图 2 所示。随着 MBI 浓度的增加, SERS 拉曼峰的强度先增大后减小, 表明浓度太大或太小都不利于产生较强的 SERS 光谱。



(a) 1×10^{-2} , (b) 1×10^{-3} , (c) 1×10^{-4} , (d) 1×10^{-5} , (e) 1×10^{-6} , (f) 1×10^{-7} , (g) 1×10^{-8} , (h) 1×10^{-9} , (i) $1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图2 不同浓度 2-巯基苯并咪唑溶液的 SERS

Fig. 2 SERS spectra of MBI with different concentrations

不同浓度的 MBI 对 SERS 有着不同的增强效果。图 3 为 1280 cm^{-1} 处的 C—N 面内弯曲振动峰的强度随溶液浓度的变化关系图, 结果表明浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 SERS 增强效果最佳。当 MBI 溶液浓度较低时, 溶液中的 MBI 分子相对较少, 在稀溶液中无法提供足量的 MBI 分子与 Ag 表面结合, 导致 SERS 很弱; 随着浓度的增大, SERS 信号逐渐增强, 在浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到最强; 浓度进一步增加时, SERS 峰强反而下降。从空间效应上分析, 可能是巯基在 Ag 电极表面形成 S—Ag 键后, 随着浓度的增加, MBI 分子不断地被吸附到 Ag 电极表面。SERS 信号达到最强后, MBI 分子在活性 Ag 表面继续吸附, 渐渐形成局部“拥挤”, 或以此为团簇不断向外层空间伸展, 造成了 Ag 表面 MBI 分子内及分子间彼此接近拥挤阻塞, 导致了光谱信号通道的空间阻碍。溶液浓度越大, 电极表面分子拥挤阻塞程度越大, 表现为 SERS 拉曼信号在高浓度时严重减弱。

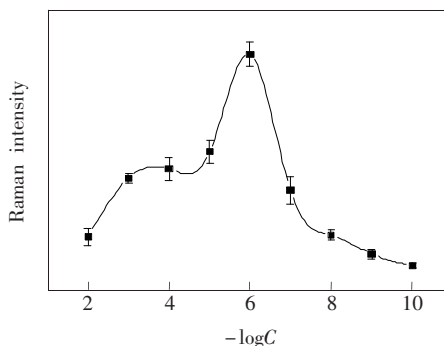


图3 1280 cm^{-1} 峰强与浓度对数的关系

Fig. 3 Relationship between SERS peak intensity at 1280 cm^{-1} and the logarithm concentration of MBI

3.3 不同酸度溶液中 2-巯基苯并咪唑分子的存在形式

MBI 分子根据硫原子不同的杂化方式, 存在两种互变异构体: 硫酮式和硫醇式^[11] (图 4 中的 B 和 E)。随着溶液中酸度的改变, MBI 存在着 3 种不同的酸碱平衡形态 (图 4 中的 A、B、C)。根据 MBI 在水中的酸碱解离常数 $\text{pK}_{\text{a}1}$ 和 $\text{pK}_{\text{a}2}$ 分别为 4.3 和 10.5^[9], 设溶液中所有分子形态的总浓度为 1, 可得 MBI 的形态分布与 pH 值的关系^[12] 如图 5 所示。

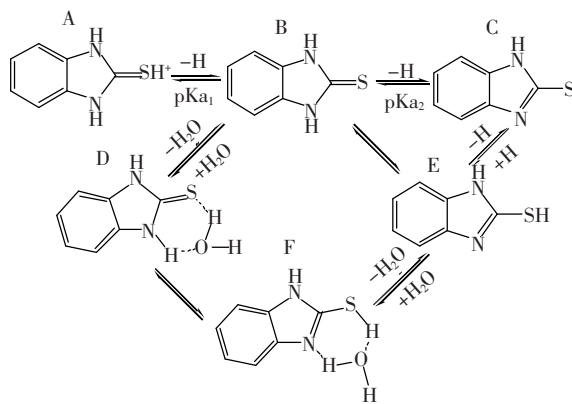


图4 MBI 在溶液中的不同存在形式

Fig. 4 Different forms of MBI in solution

从图 4 和图 5 可以看出: 当 $\text{pH} < 2$ 时, 溶液中存在较多的 H^+ , MBI 以 MBI^0 (图 4B) 与 H^+ 结合为硫酮式 MBI^+ (图 4A) 为主。当 $\text{pH} > 2$ 时, 溶液中酸性减弱, A 较易失去 H^+ 而形成 B (MBI^0) 存在于溶液中。此时, B 与 E 两种结构通过氢键作用与水分子形成六元杂环, N 上的 H 通过六元环转移至 S 上, 结构互变部分形成了 E (硫醇式)。此时, B 与 E 两种结构在溶液中形成动态平衡, 但仍以 B (硫酮式) 结构为主。随着酸性

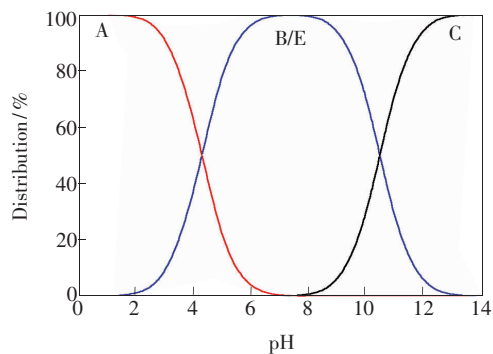


图 5 MBI 不同形态在不同 pH 下的分布

Fig. 5 Distribution fraction of MBI at different pH

继续减弱,当 $\text{pH} > 9$ 时, B(E) 再失去一个 H 变成硫醇式 (MBI^-) 酸根离子(图 4 C), 而较易溶解在强碱性水溶液中。

2.4 不同 pH 值对表面增强拉曼光谱的影响

为了考察 MBI 分子在不同酸度和不同存在形式下对 SERS 的影响, 我们测定了 MBI 浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、溶液 $\text{pH} = 1.6, 2.0, 2.5, 3.0, 3.7, 6.1, 7.0, 9.0, 11.2$ 时的 SERS, 如图 6 所示。随着 pH 值的升高, 在 $2 < \text{pH} < 3.7$ 区间有一个明显的下降阶段, 在 $\text{pH} > 3.7$ 时下降趋缓, 表明在不同酸度的影响下, 产生 SERS 的分子结构或存在的形态发生了改变。酸性较强时 ($\text{pH} < 2$) 的分子结构形态更有利于 SERS 的产生。图 7 为图 6 中的 Raman 峰强度与 pH 值的关系图, 从中可以更形象地看出上述结果。

结合图 4、5 和 7, 考察不同 pH 值下的 MBI 结构变化和 SERS 拉曼谱图信号的变化。推测认为: 在 $\text{pH} < 2.0$ 时, MBI 分子主要以 A 形态吸附在 Ag 电极上, 此时产生的 SERS 相对较强。在水溶液中, MBI 的酮式 B 和醇式 E 结构互变异构转化, 并达到动态平衡。当 $\text{pH} > 2$ 时, 从图 6 和图 7 可以看出, $1188, 1456, 1512 \text{ cm}^{-1}$ 3 个归属于咪唑环上 $\text{N}-\text{C}=\text{S}$ 特征振动谱带信号开始急剧减弱, 此时 MBI 分子的主要存在状态开始发生改变, 由 A 形态转化为 B, 硫酮式 B 部分转变成硫醇式 E, E 的吸附排挤了 A 和 B 与 Ag 电极的吸附, 造成表面增强拉曼光谱发生了相应的变化。当 $\text{pH} > 3.7$ 时, $1188, 1456, 1512 \text{ cm}^{-1}$ 3 个特征振动谱带相对于其他谱峰逐渐消失。从图 5 可知, 在 $\text{pH} > 9$ 时, 平衡的互变异构 B 与 E 开始转变为硫醇式 C。从不同 pH 值的 SERS 可以发现, 吸附在金属表面时的硫酮式 A、B 和硫醇式

E、C 与活性 Ag 的结合能力存在着差异, 因 S—Ag 共价键合能大于其配位键合^[3], 硫醇式 E、C 与活性 Ag 的结合排挤了硫酮式 A 或 B 的键合, 导致 SERS 在 pH 值为 2 左右时就提前急剧下降。酸性条件下的表面增强拉曼光谱比中性和碱性溶液中约强一倍, 表明酸性条件有利于拉曼效应的增强, 硫酮式的配位方式产生的 SERS 比硫醇式键合方式信号强, 但吸附或键合的能力弱。

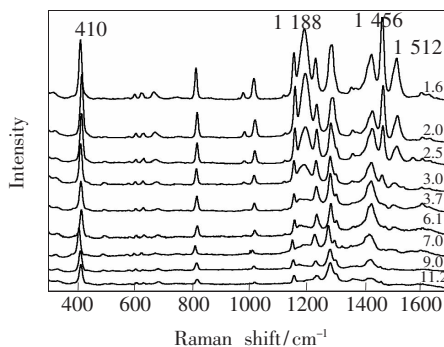
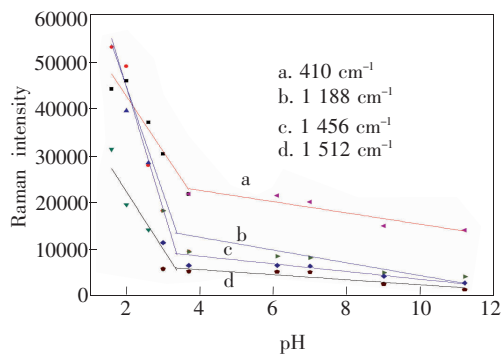


图 6 不同 pH 值的 MBI 溶液的 SERS

Fig. 6 SERS spectra of MBI at different pH

图 7 $410, 1188, 1456, 1512 \text{ cm}^{-1}$ 处峰强与 pH 值的关系图。Fig. 7 Relation between SERS peak intensity at 410, 1188, 1456, 1512 cm^{-1} and pH.

3.5 2-巯基苯并咪唑在 Ag 表面的吸附特性

为进一步考察 MBI 分子在 Ag 表面的吸附形态和特性, 我们将浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 值分别为 7 和 2 的 MBI 溶液的 SERS 与重结晶 ($\text{pH} = 7$) 后的 MBI 固体的拉曼光谱进行对比。

与固体 NRS 对比可看出, MBI 溶液的 SERS 在 220 cm^{-1} 左右有一个强而宽的峰, 推测为 S—Ag 峰, 与陈艳等^[13] 通过密度泛函理论计算的结果和实验测定值 213 cm^{-1} 较为接近。同时, 410 cm^{-1} 左右 $\text{C}=\text{S}$ 键的伸缩振动被相对增强, 表明在能形成 SERS 的条件下, MBI 分子中的 S: 与金属 Ag 形成了吸附键合, 此时的吸附键合主要以硫

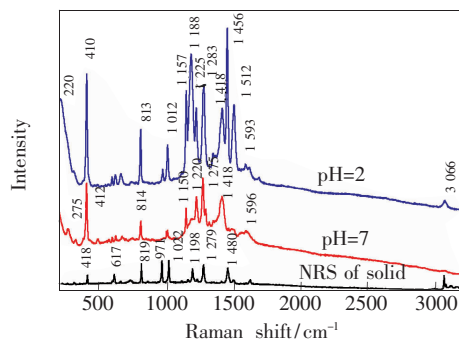


图8 MBI固体常规拉曼光谱与不同酸度溶液的SERS的对比图

Fig. 8 Comparison of SERS with different pH to NRS of MBI

上的孤对电子强“吸附”到Ag表面,形成配位键并以垂直的方式排布。MBI在中性或偏碱性水溶液中,其SERS的各个峰位相对于酸性溶液均左移了1~3个波数,并在 275 cm^{-1} 处出现一个新的N—Ag峰信号。推测认为:咪唑环上的N:与金属Ag配位成键,应该是双键侧带孤对电子的N与Ag吸附而生成的N—Ag峰信号。与此类似,Cui等^[14]用扫描透射电镜(STM)证明了MBI在Au电极表面的吸附形态,是以S—Au键和咪唑环上的N:与Au形成配位键同时吸附在Au电极表面。

结合pH值对SERS的影响(图7)可得:在 $\text{pH} < 2.0$ 时,MBI分子主要以端基的S原子上的孤对电子与活性Ag以配位方式形成化学吸附键合,以垂直方式“吸附”到金属表面(图9(a)),产生了比较强的SERS;在 $\text{pH} > 3.7$ 时,MBI主要以S—Ag和N—Ag共价与配位结合的方式共同与活性Ag表面吸附成键,形成了倾斜侧卧式吸附在Ag金属表面,如图9(b)所示。单纯用垂直方式键合比形成“倾斜侧卧”对拉曼增强效应更为有利^[15],因而在 $\text{pH} > 3.7$ 及以后的SERS效应逐渐降低。

由于MBI分子在不同pH值条件下有着不同的存在形态(图4、5),而硫醇式E、C以S—Ag共价键和双键侧上的N以N—Ag配位键方式协同吸附,比硫酮式A、B的配位吸附要强,因而硫醇式与硫酮式存在着竞争吸附。在 $\text{pH} = 2$ 左右刚形成硫醇式E时,SERS就开始下降,之后便急剧下降。至 $\text{pH} = 4.3$ 左右A与B(E)等浓度点时,吸附几乎已完全被硫醇式E所控制。

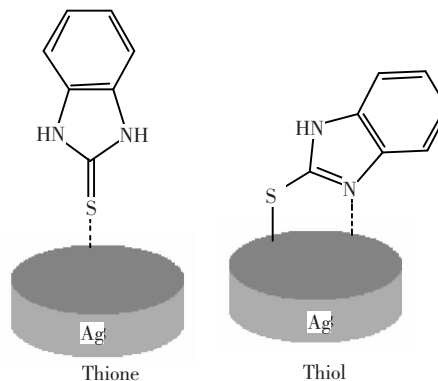


图9 MBI在Ag电极表面上的不同吸附取向方式

Fig. 9 Different orientations of MBI on Ag electrode

4 结 论

在不同酸度下,2-巯基苯并咪唑有不同的存在形态及硫酮式和硫醇式两类互变异构体。pH值越小,SERS强度越大。在 $\text{pH} < 2$ 时,MBI分子以硫酮式 MBI^+ 存在,主要以端基上的S:与Ag以配位方式成键,基本以垂直方式吸附在活性Ag表面,产生了相对较强的SERS光谱。当pH值为2左右时,溶液中的硫酮式B以其异构体硫醇式E吸附键合在活性Ag表面,这是由于硫醇式E以S—Ag共价键以及双键侧上的N:以配位键协同与Ag吸附,比硫酮式B以 $\text{C}=\text{S}$:的配位吸附要强,竞争吸附使得硫醇式E与活性Ag的结合排挤了硫酮式A、B的吸附,造成了SERS在 $\text{pH} = 2$ 左右刚形成硫醇式E时就开始下降,之后便急剧下降。在 $\text{pH} = 4.3$ 左右A与B(E)等浓度点时,吸附几乎已经完全被硫醇式E所控制。同理,当 $\text{pH} > 3.7$ 时,MBI的硫醇式E、C以“倾斜侧卧方式”吸附在活性金属Ag表面,产生的SERS相对减弱。可见,酸度对SERS峰有很大的影响,这主要是S、N等与金属键合能力的差异与MBI分子存在形态改变引起的。溶液浓度对SERS强度亦有影响。开始时,SERS随着浓度的增大而增强;当浓度达到 $1 \times 10^{-6}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,增强效果最佳;但当浓度进一步增加时,SERS峰强反而下降。推测此时达到了SERS意义上的相对动态“饱和吸附”,形成了Ag表面分子内及分子间彼此接近拥挤阻塞,导致了空间阻碍,表现为SERS拉曼光谱的减弱。

参 考 文 献:

- [1] Ansar S M, Perera G S, Gomez P, *et al.* Mechanistic study of continuous reactive aromatic organothiols adsorption onto silver nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117(51):27146-27154.
- [2] Rastegarzadeh S, Barkat Rezaei Z. Environmental assessment of 2-mercaptobenzimidazole based on the surface plasmon resonance band of gold nanoparticles [J]. *Environ. Monit. Assess.*, 2013, 185(11):9037-9042.
- [3] Li X D, An M M. Theoretical study on inhibition behavior of bronze cultural relics by AMT [J]. *J. Atom. Mol. Phys.* (原子与分子物理学报), 2013, 30(6):893-900 (in Chinese).
- [4] Cao Y Q, Li D, Jiang F, *et al.* Engineering metal nanostructure for SERS application [J]. *J. Nanomater.*, 2013, 2013:1-12.
- [5] Xue B, Kong X G, Wang D, *et al.* SERS effect of aggregation of silver nanoprisms induced by 785 nm laser [J]. *Chin. Opt.* (中国光学), 2014, 7(1):118-123 (in Chinese).
- [6] Zhu H, Du M L, Zhang M, *et al.* Self-assembly of various Au nanocrystals on functionalized water-stable PVA/PEI nanofibers: A highly efficient surface-enhanced Raman scattering substrates with high density of "hot" spots [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2014, 4(54):91-101.
- [7] Li Y S, Church J S. Raman spectroscopy in the analysis of food and pharmaceutical nanomaterials [J]. *J. Food Drug Anal.*, 2014, 22(1):29-48.
- [8] Siyam M A, Rukshani H, Bradley E, *et al.* Determination of the binding affinity, packing, and conformation of thiolate and thione ligands on gold nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115(3):653-660.
- [9] Doneux T, Tielens F, Geerlings P, *et al.* Experimental and density functional theory study of the vibrational properties of 2-mercaptobenzimidazole in interaction with gold [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110(39):11346-11352.
- [10] Liu W H, Yuan R H, Teng Y J, *et al.* Chemical adsorption of thiosalicylic acid on silver surface investigated by surface-enhanced Raman scattering [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.* (光谱学与光谱分析), 2013, 33(9):2433-2437 (in Chinese).
- [11] Guo Y M, Li B Z. A theoretical study on tautomerism of 2-mercaptobenzimidazole and its analogues [J]. *Acta. Chim. Sinica* (化学学报), 2007, 65(16):1561-1567 (in English).
- [12] Liu W H, Zhang D, Zheng J, *et al.* Studies of complexing action mechanism in the indirect determination of arginine by FAAS with ZnS [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.* (光谱学与光谱分析), 2006, 26(1):147-150 (in Chinese).
- [13] Chen Y, Yi Z, Chen S J, *et al.* Study of density functional theory for surface-enhanced Raman spectra of p-aminothiophenol [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.* (光谱学与光谱分析), 2011, 31(11):2952-2955 (in Chinese).
- [14] Cui B, Chen T, Wang D, *et al.* *In situ* STM evidence for the adsorption geometry of three N-heteroaromatic thiols on Au (111) [J]. *Langmuir*, 2011, 27(12):7614-7619.
- [15] Gao X P, Davies J P, Weaver M J. A test of surface selection-rules for surface-enhanced Raman-scattering—The orientation of adsorbed benzene and monosubstituted benzenes on gold [J]. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94(17):6858-6864.



刘文涵(1956 -),男,江苏无锡人,教授,1986年于杭州大学(今浙江大学)获得硕士学位,主要从事光谱分析、激光拉曼光谱的分析测定及在线联用检测等方面的研究。
E-mail: liuw@zjut.edu.cn



滕渊洁(1983 -),女,浙江台州人,博士,讲师,2011年于华东理工大学获得博士学位,主要从事表面增强拉曼光谱的痕量分析、电化学-表面增强拉曼光谱联用表面分析、光电小型快速检测分析等方面的研究。
E-mail: yuanjieteng@zjut.edu.cn