

文章编号: 0258-7025(2004)Supplement-0177-04

液晶的表面增强拉曼散射

周海光, 王福林

(厦门大学物理系, 福建 厦门 361005)

摘要 应用表面增强拉曼散射 (SERS) 技术, 对液晶 5CB 分子在银、金纳米粗糙电极表面的取向进行研究。结果表明液晶 5CB 分子在银、金电极表面具有不同的取向, 揭示了液晶 5CB 分子与银和金的表面原子之间的相互作用是不一样的, 说明了液晶在基体表面的取向是由液晶分子与基体表面原子的相互作用导致的。对液晶 5CB 的表面增强拉曼光谱的实验特性、应用及其机理作了较全面的研究, 并给出了如何应用表面增强拉曼光谱来确定液晶分子在基体表面的取向。在对实验结果进行分析的基础上, 得出了 5CB 在银电极表面成近似垂直取向, 而在金电极表面成较复杂取向的结果。

关键词 液晶物理学; 表面增强拉曼散射; 取向

中图分类号 O753.3; O436.2

文献标识码 A

Surface-Enhanced Raman Scattering of the Liquid Crystal

ZHOU Hai-guang, WANG Fu-lin

(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract By using surface-enhanced Raman scattering (SERS), the orientation of liquid crystal 5CB absorbed on nano-roughened Ag and Au electrodes was studied. The results suggest that the orientation of LC 5CB absorbed on nano-roughened Ag electrode is different from that of Au electrode. This implies that the interaction between LC 5CB and Ag is different from the interaction between LC 5CB and Au. The conclusion is that the orientation of LC 5CB absorbed on nano-roughened Ag electrode is perpendicular, and the orientation of LC 5CB absorbed on nano-roughened Au electrode is more complicated, including parallel, perpendicular and tilted.

Key words physics of liquid crystal; surface-enhanced Raman scattering (SERS); orientation

1 引言

液晶是由有机分子构成的, 当它吸附在电极表面而电极表面荷正电时, 芳族化合物的吸附采取苯环平行于汞电极表面的取向, 这种取向不影响双层电容, 且吸附的程度只轻微地依赖于电极电位。当电极表面带少量负电荷时, 上述平躺(沿面)取向改变为垂直取向。芳族化合物平躺取向时, 是通过芳族化合物的大 π 轨道参与电荷转移, 这种吸附被称为“ π 吸附”。

为了了解氰基($-C\equiv N$)在吸附中的作用, 人们对苯腈、丙烯腈分子的吸附开展了研究。1989年 Sanda 和 Dove 等根据分子轨道理论及金属的表面电子波函数推导液晶 5CB 在不同金属表面的吸附取向。他们认为 5CB 是以氰基中的氮原子与铜或银的表面金属原子成键, 形成垂直吸附; 而在金、铂上是通过苯基与金属表面原子成键形成平行吸附。此后, 1993年, 曹娜和莫育俊等利用 488.0 nm 激发光

研究了 5CB 吸附在化学沉积银镜上的表面增强拉曼散射(SERS)谱, 得出 5CB 在银表面成垂直吸附的结果, 验证了 Sanda 等关于 5CB 在银表面吸附成垂直吸附的结论。

关于用 SERS 研究 5CB 分子在金上的吸附行为, 到本文完成时仍无相关的报道, 也没有关于 5CB 分子在金属上的吸附行为随电位变化的报道。基于以上研究, 我们将讨论 5CB 分子在银、金粗糙电极表面的吸附行为, 及电极电位对它的吸附的影响。

2 5CB 在银、金粗糙电极上的表面增强拉曼散射

我们测定了室温下纯 5CB 液晶的正常拉曼散射谱及 5CB 分子在纳米级粗糙银电极上, 采用不同激发光源氩-氦激光器(632.8 nm)与氩离子激光器(514.5 nm)激发时, 在不同电极电位下的 SERS

作者简介: 周海光(1945-), 男, 厦门大学物理系教授, 主要从事非线性光学、激光光谱及光电技术的研究。

Email: hgzhou@jingxian.xmu.edu.cn

谱, 以及 5CB 分子在纳米级粗糙金电极上, 采用 632.8 nm 激光激发, 在不同电极电位下的 SERS 谱(见表 1)。

表 1 液晶 5CB 的拉曼谱及 SERS 谱 (cm^{-1})
Table 1 Raman spectra, SERS of LC 5CB (cm^{-1})

Raman spectra	Ag	Au	
	514.5nm, -0.10 V; 632.8 nm, -0.10 V; 632.8 nm, 0 V		
179		177	
216			
410	408		
474		476	
509			
551			
639	640		
651			
738			
780			
806		807	
826	832	827	
862			
886			
899		900	
967		964	
976			
1018	998	1022	
1062			
1112			
1179			
1185	1187	1183	1180
1235			
1285	1285	1284	1287
1436			
1445			
1452			
1527			1522
1606	1606	1603	1603
1613			
2224	2229	2232	2138/2229

3 5CB 分子正常拉曼谱

从表 1 可见 5CB 正常拉曼散射的谱测量结果, 实验所用 5CB 则是室温下处于各向异性的向列相

液晶分子。由此可见, 向列相与各向同性相的 5CB 分子的正常拉曼谱是很相似的。此外, 我们还观测到了 CH_2 基团的对称及反对称伸缩振动 ($2860\sim 2925\text{cm}^{-1}$) 及芳香环 C-H 的伸缩振动 (3074cm^{-1})。与 5CB 的吸收光谱相比较, 发现所测得的拉曼谱与红外吸收谱是相对应的。

4 5CB 分子在银、金电极上的吸附取向

从表 1 中可以看出, 体相 5CB 分子的拉曼谱与吸附在金属表面的拉曼谱是有区别的, 且吸附在不同金属表面时其 SERS 谱也是有差异的。两者除了各谱峰间的相对强度不同外, 能观测到的振动谱峰也是不一样的。吸附在银电极表面时, 5CB 分子的 SERS 谱中只出现几个主要振动谱带; 而吸附在金电极表面时, 5CB 分子的 SERS 谱就复杂多了, 且由背景噪声较大可以看出其增强要比 Ag 表面的增强弱。这表明液晶 5CB 在银电极表面与金电极表面的吸附行为是不一样的, 也表明液晶分子在基体表面的取向排列是与液晶分子和基体原子之间的相互作用有关的。

由表 1 的结果可知, 吸附在银电极表面的 5CB 分子的 SERS 谱中, 只有几个主要振动谱带出现: 406cm^{-1} , 832cm^{-1} , 1183cm^{-1} , 1284cm^{-1} , 1607cm^{-1} , 2232cm^{-1} 。它们分别对应于 5CB 分子的环振动、烷基链振动、芳香 C-H 平面内变形振动、芳香 C-C 伸缩振动和 CN 伸缩振动。可以看出, 代表长烷基链振动的谱带除 832cm^{-1} 外, 均未出现。同时, 各谱的位置及相对顺序与正常拉曼谱相比基本相同, 但各谱带强度与最强的 1607cm^{-1} 谱峰强度的比值都有所下降, 其中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动谱峰的相对强度下降最大。在表 1 中, 与 5CB 的长烷基链振动相对应的谱峰只出现一个, 其余均未观测到。究其原因可能是由于 5CB 的长烷基链 C_5H_{11} - 是非极性基团^[9], 银表面原子对它不产生相互作用, 从而使得 C_5H_{11} - 远离银电极表面, 而 SERS 的增强随振动基团离表面的距离增大而迅速减小, 因而增强很弱。 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动相对强度下降最大, 这是由于氰基具有强极性, 它的两个 π 电子云与银原子的 4p 电子云发生重叠, 形成 π - σ 键, $\text{C}\equiv\text{N}$ 的伸缩振动受到削弱。另外, 各谱带的相对强度降低, 这与 5CB 分子在银电极表面的取向有关, 也即与 SERS 的表面选择规则有关。5CB 分子的氰基与银原子相互作用, 形成 Ag-N, 另一端长烷基 C_5H_{11} - 远离银电极表面, 两个苯环垂直

于银电极表面。根据 SERS 的选择规则,与表面垂直的振动将得到最大的增强,因而苯环的振动得到最大的增强。因而,可以说 5CB 分子在银电极表面是近似垂直吸附的,其吸附构型如图 1 所示。需要说明的是两个苯环平面并不在同一平面内,而是成一夹角,这与两个苯环上的 3,5 位氢之间的排斥有关。

由表 1 可以看出 5CB 分子在金电极上的 SERS 谱中不仅出现了在银电极上的 SERS 谱中的所有谱峰,而且出现了几个与长烷基链相关的振动,有 807 cm^{-1} , 900 cm^{-1} , 2919 cm^{-1} , 3062 cm^{-1} 。还有与 $\text{C}\equiv\text{N}$ 基团的振动相关的谱峰多了 2138 cm^{-1} 这个谱峰。同时,各谱的相对位置及强度顺序与正常拉曼谱相比基本相同,但各谱带强度与最强的 1607 cm^{-1} 谱峰强度的比值都有所下降,其中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动谱峰的相对强度下降最大,但又比 5CB 在银电极表面的 SERS 谱中的相应比值要大。此外,在 1370 cm^{-1} 处出现新的谱峰。可见 5CB 分子在金电极表面的吸附行为要比在银电极表面的吸附行为复杂得多。长烷基链振动的出现,其原因应是长烷基链靠近电极表面,得到了增强。 $\text{C}\equiv\text{N}$ 振动出现了两个谱峰 2229 cm^{-1} 和 2138 cm^{-1} 。其中 2229 cm^{-1} 峰与银电极表面的谱峰位置是一致的,我们认为这是金原子与氮端相互作用形成 $\text{Au}-\text{N}$ 键的结果。谱峰 2138 cm^{-1} 相对 $\text{C}\equiv\text{N}$ 振动红移了近 100 个波数,我们认为这里应存在另一种相互作用,且这种作用要比氮端相互作用强得多。根据 π 键吸附的理论,我们认为这种相互作用是由于 5CB 分子中与氰基相连接的苯环和氰基相互作用形成的大 π 键与金原子中的 $5p$ 电子云相互重叠,形成了 $\sigma-\pi$ 键,这种相互作用要比氮端相互作用强。关于 1370 cm^{-1} 峰,我们认为这是支持电解质与金电极相互作用形成其它离子吸附的结果。综上所述,5CB 在金电极表面的

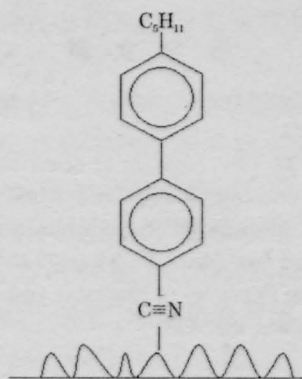


图 1 5CB 分子在电极表面的垂直吸附示意图

Fig.1 Perpendicular orientation of LC 5CB absorbed on electrode

吸附是较随意的,既有近似平躺的吸附,又有近似垂直的吸附,相应的分子之间的相互作用分别为 π 吸附和氮端吸附。 2138 cm^{-1} 峰比 2229 cm^{-1} 峰的程度稍大,这可能是近似平躺吸附的 5CB 分子要比近似垂直吸附的 5CB 分子稍多导致的。此外,由于 5CB 分子两个苯环并不在同一平面,当平躺吸附时,与烷基链相连接的苯环会偏离电极表面,从而烷基链也偏离电极表面,这也就是长烷基链振动没有都得到增强且强度均不大的原因。5CB 分子在金电极上的吸附构型示意图见图 1 和图 2。



图 2 5CB 分子在电极表面的平躺吸附示意图

Fig.2 Parallel orientation of LC 5CB absorbed on electrode

5 电极电位对 5CB 分子在金、银表面上的吸附取向的影响

随电极电位的负移,5CB 分子在银电极表面的 SERS 谱中各谱峰的强度均不断降低,到了 -1.60 V 时,强度已变得极为微弱(见表 2)。我们认为这是由于随着电极电位的负移,尤其在负于银的零电荷电位(约 -0.70 V)时,银原子与氮原子之间的排斥力不断增大,因而垂直吸附在银电极表面的 5CB 分子不断地脱附,吸附分子数不断减少,到 -1.60 V 附近几乎完全脱附,使得各谱强度不断减弱,直至完全消失。

电极电位对 5CB 在金电极上的影响也比银电极上的复杂,这也反映了 5CB 分子在金电极表面的吸附行为要比在银电极表面上的复杂。其中主要差异在于电极电位从 0 V 变至 -0.60 V 时,各谱峰的强度都增强了,且各谱峰与强度最大的谱峰 1603 cm^{-1} 的相对比值均下降了,其中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰的相对强度下降最大。另外, 2111 cm^{-1} 峰的强度与 2230 cm^{-1} 峰相比变小了。各谱峰的强度都增大了,与 1603 cm^{-1} 峰的相对强度均下降了,这和银电极表面时的情况是相似的,因而我们认为这是由于在这个电位下 (-0.60 V) 时,垂直吸附在金电极表面的 5CB 分子变多了,相应的平躺吸附的 5CB 分子也就变少了,这也导致了 2111 cm^{-1} 峰的强度比 2230 cm^{-1} 峰的强度要小。其后,电极电位继续向负电位移动时,各谱峰的强度也不断减小,直至 -1.60 V ,各谱均几乎观察不到了。此外,

表 2 不同电极电位下液晶 5CB 的 SERS 谱(cm^{-1})
Table 2 SERS of LC 5CB under different potential(cm^{-1})

Ag (632.8 nm)				Au (632.8 nm)		
-0.40 V	-0.80 V	-1.20 V	-1.40 V	-0.60 V	-1.20 V	-1.60 V
				221	226	
403	406	406	408	413	416	
				522	536	
				558		
640	638				645	
				651		
				747		
832	831	833	830	806	817	
				840		
				861		
				917	918	
				966		
				993	981	
999	994	994	994	1017		
				1178	1176	
1185	1188	1189	1188	1186		
1284	1284	1284	1284	1287	1284	
					1442	
					1528	
1603	1603	1603	1605	1603	1605	1607
2229	2231			2111	2110	
				2230	2226	

我们注意到了随电极电位负移, 2110 cm^{-1} 峰的强度与 2226 cm^{-1} 峰相比, 其下降速度要慢得多。这说明电极电位负移时, 对 π 吸附的排斥作用比氮端吸附的要弱, 因而氮端吸附的 5CB 分子数的减少比 π 吸附的 5CB 分子数减少得更快。这也表明 π 吸附时 5CB 分子的大 π 键与金原子的相互作用要比氮端吸附时氮原子与金原子的引互作用要强得多。

6 不同激励波长对 5CB 分子在银电极表面吸附的影响

表 1 中 5CB 分子在银电极表面, 激励波长为 632.8 nm 和 514.5 nm 时出现的谱峰及各谱峰的位置与强度顺序是相一致的, 看不出两者之间有什么区别。这表明在不同波长的激励下, 拉曼谱中各谱

峰频移是不变的, 这与拉曼散射理论是一致的。

根据以上分析, 我们认为 5CB 分子在银电极表面成近似垂直吸附, 而在金电极表面的则成较复杂的吸附形式, 有近似平躺的吸附, 又有近似垂直的吸附。电极电位对吸附行为的影响主要是表现在对形成吸附的相互作用起吸引或排斥作用。

参 考 文 献

- 1 S. Chandrasekhar. Liquid Crystals[M]. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1977
- 2 M. Nakamura, M. Ura. Alignment of nematic liquid crystals on ruled gratings surfaces[J]. *J. Appl. Phys.*, 1981, **52**(1):210-217
- 3 I. C. Khoo, Y. R. Shen. Liquid crystal nonlinear optical properties and processes[J]. *Opt. Eng.*, 1985, **24**(4):579-585
- 4 Y. R. Shen. The Principles of Nonlinear Optics[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1984