

# 胞嘧啶吸附在粗糙金电极上的表面增强拉曼光谱

吴元菲, 李剑锋, 吴德印, 任 斌, 田中群 \*

(厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 应用电化学伏安法和表面增强拉曼光谱 (SERS) 研究在  $-1.0\text{ V} \sim 0\text{ V}$  电位区间内胞嘧啶于粗糙金电极表面的吸附行为. 结果表明, 在本实验的电位区间, 胞嘧啶是以其 N3 位垂直吸附在粗糙金电极表面的. 在负电位区间环呼吸振动模的强度出现极大值, 与其它振动模强度相比, 作者认为电磁场的增强和电荷转移均使该谱峰的拉曼信号增强. 胞嘧啶的环呼吸振动频率随着电位负移而红移, 这意味着它与金电极的成键作用减弱. 同时也表明 SERS 谱可用于研究生物分子在金属电极表面的吸附行为.

**关键词:** 胞嘧啶; 循环伏安法; 金电极; 表面增强拉曼光谱

**中图分类号:** O646, O657. 37

**文献标识码:** A

与 IR、SFG 等光谱学方法相比, 表面增强拉曼光谱 (SERS) 在低频区具有较高的检测灵敏度和对激发光源要求相对较低等优点, 利用表面探针分子检测拉曼信号, 就可直接获得吸附物种及其与金属表面作用的详细信息, 为研究吸附键的性质以及电极界面结构提供必要依据<sup>[1~3]</sup>. 因此, SERS 已成为目前研究电化学界面的重要手段之一.

胞嘧啶是具有遗传功能生物分子 DNA 的碱基之一, 研究它在电极表面的吸附有助于理解复杂生物界面的化学过程<sup>[4~6]</sup>. A t a k a 和 O s a w a 认为胞嘧啶在金电极表面存在物理吸附和化学吸附两种状态, 且均以胞嘧啶的 N3 位与表面成键<sup>[4]</sup>. 前人由扫描隧道显微成像在金单晶电极表面分别观测到这两种吸附取向<sup>[7,8]</sup>. 本文应用电化学方法制备具有 SERS 活性的粗糙金电极, 并用原位 SERS 方法研究不同电位下胞嘧啶的电化学吸附行为, 探讨电极电位对胞嘧啶吸附的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

XHD- 型恒电位仪 (厦门大学)、CH 1631B 型电化学测试系统 (上海辰华)、LabRam I 型共聚焦显微拉曼谱仪 (法国 Dibr 公司). 研究电极 (WE)

为金电极 (Au); 辅助电极 (CE) 是铂环电极; 参比电极 (RE) 为饱和甘汞电极 (SCE). 激发光源为 632.8 nm 波长的氦氖激光. 所用化学试剂均为分析纯, 溶液皆用超纯水配制. 分析纯胞嘧啶 (Cytosine) 购自 Alfa Aesar 三羟甲基氨基甲烷 (Trihydroxymethyl aminomethane, tris) 购自上海试剂三厂.

### 1.2 实验

参照文献 [9] 实验方法, 使用循环伏安扫描法将超声清洗后的金电极进行电化学清洗. 电解质溶液为  $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ , 扫描电位区间  $-0.25 \sim 1.5\text{ V}$ , 扫描速率  $100\text{ mV/s}$ . 当 CV 曲线达到稳定状态后, 方将电极转移入  $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ KCl}$  溶液作粗糙化处理, 起始电位  $-0.3\text{ V}$ , 以  $1\text{ V/s}$  扫速扫至电位  $+1.2\text{ V}$  (上限), 停留  $1.2\text{ s}$  再以  $0.5\text{ V/s}$  扫速返回起始电位, 保持  $30\text{ s}$ , 以使电极表面的氧化物充分还原. 如此循环往复 20 次, 即可得到一暗绿色具有 SERS 效应的粗糙金电极表面.

## 2 结果与讨论

图 1 示出上述粗糙化金电极在含和不含胞嘧啶的  $10\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ Tris} + 15\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ NaCl}$  溶液中的循环伏安曲线. 如图可见, 不论溶液存在或

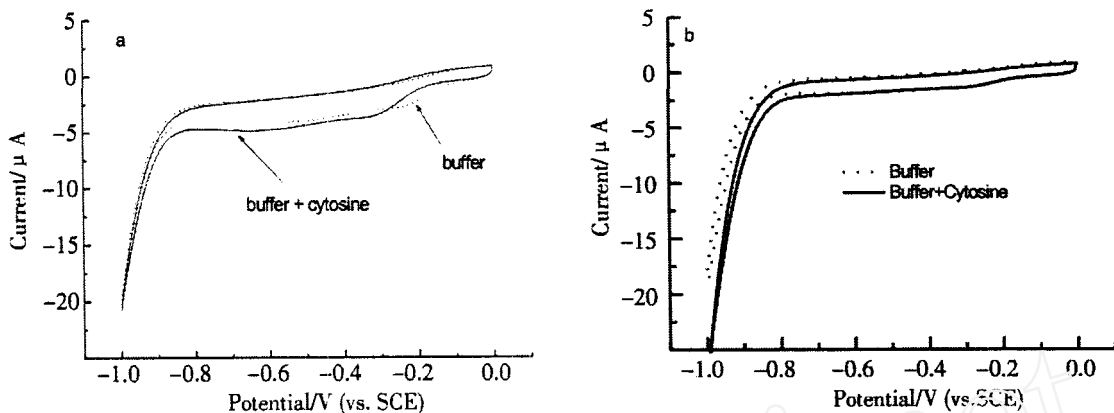


图 1 金电极在含 (实线) 和不含 (虚线) 胞嘧啶的  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  Tris +  $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl 溶液中的循环伏安曲线 a) 未除氧; b) 除氧

Fig 1 Cyclic voltammograms of the Au electrode in  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  Tris +  $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl (dotted line) and in  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  Cytosine +  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  Tris +  $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl (solid line) solutions scan rate:  $0.1 \text{ V/s}$ , a) no deoxidization, b) deoxidization

不存在胞嘧啶, 两者的循环伏安曲线都没有明显差别. 在不除氧的情况下 (图 1a), 相应的伏安曲线于  $-0.1 \text{ V}$  或更负电位出现的宽峰可归属为氧的脱附峰. 但在图 1b 中, 这一宽峰经通氮除氧后均明显减小. 由于含有胞嘧啶的循环伏安曲线并没有出现特征的变化, 无法用于对吸附的胞嘧啶作吸附行为的分析.

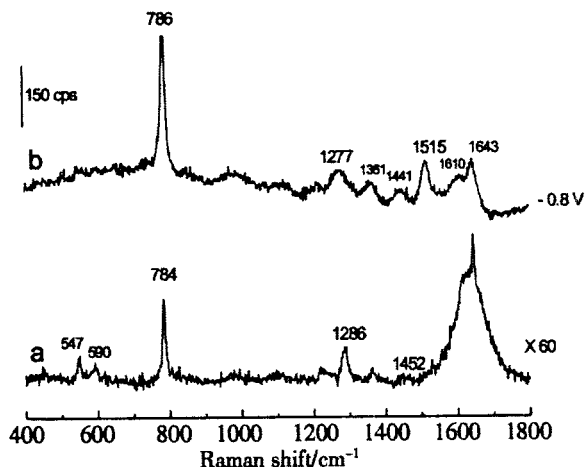


图 2 胞嘧啶在水溶液中的常规拉曼光谱 (a) 和在粗糙金电极上的表面增强拉曼光谱 (SERS) (b)

Fig 2 Normal Raman spectrum of the  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  cytosine aqueous solution (a) and the SER spectrum of cytosine adsorbed on a roughened Au electrode at  $-0.8 \text{ V}$  in  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  Tris +  $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl (b)

图 2 分别为胞嘧啶水溶液的拉曼光谱 (a) 及其在  $-0.8 \text{ V}$  电位下吸附于粗糙金电极表面的 SERS 谱 (b). 图中谱线 a 显示的较强谱峰主要有  $784$ ,  $1286$ ,  $1610$  和  $1643 \text{ cm}^{-1}$ , 依次归属于胞嘧啶分子的环呼吸振动、N1—C6 伸缩振动、C5—C6 伸缩振动和 C2—O 伸缩振动<sup>[10]</sup>. 其中, C5—C6 伸缩振动以 C2—O 伸缩振动的肩峰形式出现. 此外, 还于  $547$ ,  $690$  和  $1452 \text{ cm}^{-1}$  等处观测到其它较弱的谱峰. 值得注意, 图 2b 的 SERS 谱与图 2a 存在较大差异, 特别是 SERS 谱于  $1515 \text{ cm}^{-1}$  处出现一新的强峰, 此可指认为 N1—C2 和 N3—C4 耦合的伸缩振动<sup>[11]</sup>. 以下讨论电极电位对胞嘧啶在粗糙金电极上的拉曼光谱的影响.

图 3 给出胞嘧啶吸附于粗糙金电极表面的 SERS 谱随电极电位的变化. 首先, 当电极电位从  $0.0 \text{ V}$  负移到  $-1.0 \text{ V}$  (a) 时, 其环呼吸振动模的拉曼谱峰即从  $797 \text{ cm}^{-1}$  红移到  $785 \text{ cm}^{-1}$ , 而且谱峰强度也随电位负移而相应增强 (但当电位移到  $-1.0 \text{ V}$  时, 该峰强度又略有减小). 胞嘧啶与粗糙金电极最有利的成键位是 N3 位<sup>[5,6]</sup>. 随着电位负移增加了电极表面的负电荷量, 致使它与金的成键作用减弱, 从而吸附作用减弱. 但实验中观测到  $-1.0 \text{ V}$  下的环呼吸振动频率 ( $785 \text{ cm}^{-1}$ ) 仍比水溶液中该模的振动频率 ( $784 \text{ cm}^{-1}$ ) 约大  $1 \text{ cm}^{-1}$ . 因此可以推断胞嘧啶与金电极表面乃以直立或接近直立的取向吸附.

引起上述环呼吸振动模拉曼谱峰强度变化的

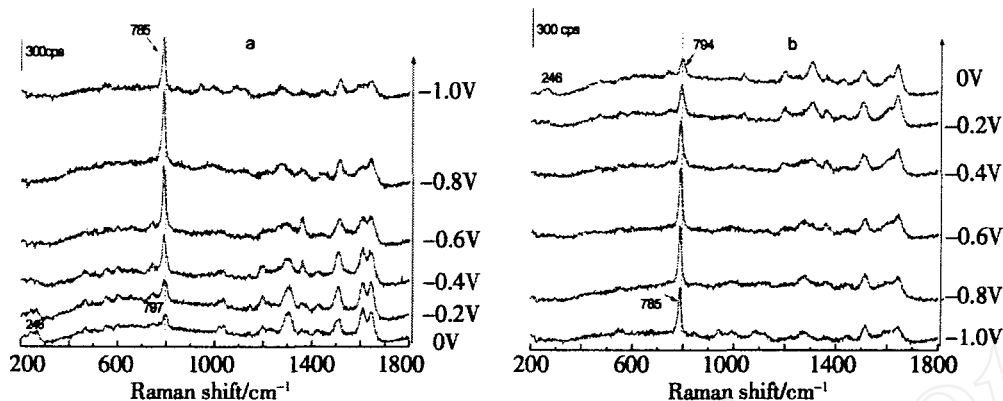


图 3 胞嘧啶在粗糙金电极上的表面增强拉曼光谱 (SERS)

a) 电位从 0 V 负移至 -1.0 V; b) 电位从 -1.0 V 正移至 0.0 V

Fig 3 SERS of a gold electrode in  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  cytosine a) the potential being negatively tuned from CV to -1.0 V, b) the potential being positively tuned from -1.0 V to 0 V

主要因素有: (1)金电极的零电荷电位约 0.3 V,当电极电位负移时,电极表面的等离子共振效应增强,有利于 SERS 信号自然增强<sup>[12]</sup>。(2)胞嘧啶与金电极的相互作用因电位负移而减弱,其在金电极表面的覆盖度也相应降低<sup>[4]</sup>,从而导致 SERS 信号降低。(3)在本实验条件下,电极表面的电荷转移将增强该振动模的 SERS 信号。实验表明,这 3 种因素均同时影响着 SERS 信号的强度。据文献 [4],对胞嘧啶在 Au (111) 表面吸附的 R 光谱显示,当电极电位负移至 -0.6 V 时 R 强度显著降低。该文作者认为,吸附在该 Au (111) 表面的胞嘧啶趋向于脱附<sup>[4]</sup>。然而就本文而言,在粗糙的金电极表面,不仅可获得 SERS 谱,而且其环呼吸的振动模最强。由此推断在 -0.8 V 电位下胞嘧啶的表面覆盖度虽然有所减少,但表面的电荷转移和等离子共振增强均对 SERS 信号有贡献。此外,对比胞嘧啶水溶液的拉曼谱强度,发现其 SERS 谱峰的相对强度也有较大变化。这进一步佐证电荷传递的确对 SERS 谱信号有贡献,并对环呼吸振动起重要的增强效应。可见 SERS 的电荷转移增强效应对不同的振动模有一定的选择性<sup>[12]</sup>。

如从电位正向扫描的 SERS 谱图 (图 3b) 看,其环呼吸振动模频率相应蓝移,而拉曼谱峰强度也随之降低。此与上述图 3a 电位从正向负扫描给出的变化规律恰好反向一致,说明电极电位的改变对谱峰的变化具有可逆性。以上结果作者认为胞嘧啶在粗糙金电极表面的吸附主要以 N3 位与金电极

作用,并且采取接近于垂直吸附取向。因为如果以平躺方式吸附于电极表面,则其环呼吸振动模的频率相对于水溶液中的谱峰应红移,而本实验中并未观测到这一现象。

图 3b 中,波数高于  $1000 \text{ cm}^{-1}$  的 4 个强谱峰均显示随电位正移而增强。这是因为电位正移成键作用增强,此时胞嘧啶处在强的化学吸附态,并削弱了电荷转移对 SERS 的贡献。因而谱峰相对强度的改变主要是由于强的化学成键引起。另外,在 0 V 电位下还出现一个宽的低频拉曼谱带,其谱峰中心位于  $246 \text{ cm}^{-1}$ 。该谱带很接近吡啶吸附在金电极表面的 N—Au 伸缩振动 (频率  $260 \text{ cm}^{-1}$ ),因此可将它指认为胞嘧啶吸附在粗糙金电极表面的 Au—N 的伸缩振动。这也表明胞嘧啶是以  $\text{sp}^2$  杂化的 N3 位在金电极表面吸附的。

### 3 结 论

本文基于电化学伏安方法和 SERS 谱方法研究了经粗糙处理的金电极表面的胞嘧啶的吸附行为。作者认为,负电位区间胞嘧啶的环呼吸振动的显著增强效应是来自电磁场增强和电荷转移机理。在较正电位区间, SERS 谱于低频区观测到  $246 \text{ cm}^{-1}$  谱带,且在 SERS 谱中环呼吸振动模的频率大于水溶液中的频率,这表明了胞嘧啶以 N3 位垂直吸附于金电极表面。胞嘧啶垂直吸附于粗糙的金电极表面,且其吸附取向不随电位负移发生变化。但电极电位负移,由于胞嘧啶在电极表面成键作用减弱,导致环呼吸振动频率明显红移,然而,其拉曼

光谱强度却随电位负移而增强, 作者认为这主要是由于电磁场增强和电荷转移增强效应的贡献. 但电位负移至  $-1.0\text{ V}$ , SERS 谱强度减弱, 主要是由于胞嘧啶在电极表面脱附所引起. 这种变化趋势不随电位正移或负移而改变. 最后, 本实验结果同时表明, SERS 谱学方法可用于研究生物分子在电极表面的吸附行为.

## 参考文献 (References):

- [1] Tian Z Q, Ren B. Adsorption and reaction at electrochemical interfaces as probed by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Ann Rev Phys Chem.*, 2004, 55: 197.
- [2] Tian Z Q, Ren B, Wu D Y. Surface-enhanced Raman scattering: From noble to transition metals and from rough surfaces to ordered nanostructures [J]. *J. Phys Chem. B*, 2002, 106: 9 403.
- [3] Cao Y C, Jin R, Mirkin C A. Nanoparticles with Raman spectroscopic fingerprints for DNA and RNA detection [J]. *Science*, 2002, 297: 1 536.
- [4] Zhu Ke-rong (朱克荣), Cao Zuo-liang (曹卓良), Chen Huo-ping (陈霍平), et al. Surface-enhanced Raman spectra of cytosine adsorbed on a silver electrode [J], *Chinese Journal of Light Scattering*, 1995, 7: 215.
- [5] Ataka K, Osawa M. In situ infrared study of cytosine adsorption on gold electrodes [J]. *J. Electroanal Chem.*, 1999, 460: 188.
- [6] Demers L M, Ostblom M, Zhang H, et al. Thermal desorption behavior and binding properties of DNA bases and nucleosides on gold [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124: 11 248.
- [7] Wandlowski T, Lampner D, Lindsay S M. Structure and stability of cytosine adlayers on Au(111): an in-situ STM study [J]. *J. Electroanal Chem.*, 1996, 404: 215.
- [8] Tao N J, DeRose J A, Lindsay S M. Self-assembly of molecular superstructures studied by in situ scanning tunneling microscopy: NA bases on gold (111) [J]. *J. Phys Chem.*, 1993, 97: 910.
- [9] Gao P, Weaver M J. Metal-adsorbate vibrational frequencies as a probe of surface bonding: halides and pseudohalides at gold electrodes [J]. *J. Phys Chem.*, 1986, 90: 4 057.
- [10] Holmlin R E, Dandliker P J, Barton J K. Charge transfer through the DNA base stack [J]. *Angew. Chem. Int Ed Engl.*, 1997, 36: 2 715.
- [11] Zhang R Y, Pang D W, Zhang Z L, et al. Investigation of ordered ds-DNA monolayers on gold electrodes [J]. *J. Phys Chem. B*, 2002, 106: 11 233.
- [12] Wu D Y, Hayashi M, Tian Z Q. Theoretical differential Raman scattering cross-sections of totally-symmetric vibrational modes of free pyridine and pyridine-metal cluster complexes [J]. *Spectrochim. Acta A*, 2004, 60: 137.

## Surface-enhanced Raman Spectra of Cytosine Adsorbed on a Roughened Gold Electrode

WU Yuan-Fei, LI Jian-Feng, WU De-Yin, REN Bin, TIAN Zhong-Qun\*

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Cytosine adsorbed on a roughened gold electrode has been investigated by using electrochemical cyclic voltammetry and surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). The results indicate that cytosine was adsorbed on the Au electrode in a perpendicular orientation via the N3 position. As the maximum enhancement of ring breathing mode appears at negative potentials compared with other modes, both the electromagnetic enhancement and the charge transfer mechanism were considered to contribute to the SERS intensity. The binding interaction between cytosine and the gold electrode was weakened when the potential was negatively moved. The result also indicates that the SERS technique can be used to characterize adsorptions of biomolecules at electrochemical interfaces.

**Key words:** Cytosine, Cyclic voltammetry, Gold electrode, Surface-enhanced Raman spectra (SERS)