

3 种核酸碱基(胞嘧啶、胸腺嘧啶、尿嘧啶) 在银电极表面的吸附形态^①

郝艳玲^② 张星 方炎^a

(兴义民族师范学院物理系 贵州省兴义市湖南街 32 号 562400)

a(首都师范大学物理系 北京市纳米光电子学重点实验室 北京市西三环北路 105 号 100037)

摘 要 通过表面增强拉曼散射研究了胞嘧啶、胸腺嘧啶和尿嘧啶在粗糙银电极表面上的吸附形态随电极电位的变化关系。大量的结构信息可从丰富的表面拉曼信号及其随电极电位相应的变化而获得。分析表明在电极电位负移过程中,胞嘧啶一直通过 N3 位垂直吸附于纳米银颗粒表面;而胸腺嘧啶分子和尿嘧啶分子在表面的吸附状态都随电位改变发生了变化,较正电位下,胸腺嘧啶分子基本上以环平行于银电极表面吸附,而尿嘧啶分子通过 N3 和 C2O7 团簇垂直吸附在银电极表面,较负电位下,胸腺嘧啶分子以 N1—C2O7 半簇垂直于电极表面吸附,而尿嘧啶分子以 O7 垂直吸附在银电极表面。

关键词 表面增强拉曼散射; 银电极; 吸附; 胞嘧啶; 尿嘧啶; 胸腺嘧啶

中图分类号: O657.37

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)04-2019-06

1 引言

表面增强拉曼散射(SERS)是指在特殊制备的一些金属良导体表面或溶胶中,吸附分子的拉曼散射信号比普通拉曼散射信号大大增强的现象。当入射光照射到具有一定粗糙度的贵金属表面时,吸附在金属表面的某些有机物的拉曼散射信号可以得到巨大的增强,其增强因子可以达到 10^5 — 10^6 倍。1974 年, Fleischmann 等人^[1]首次从电化学池中银电极表面单分子层吡啶吸附物的拉曼散射实验中观察到这种现象,现在 SERS 已经被广泛的用于研究吸附分子与基底表面的作用机制和吸附分子在表面的取向及吸附行为,其研究主要集中在周围环境对分子吸附态的影响上^[2,3],如胶体溶液中 pH 值的变化对吸附方式的影响、添加卤族离子的多少对吸附方式的影响、吸附物在基底表面的吸附密度对吸附方式的影响、以电化学方法中的电极表面为基底研究电位变化对分子吸附方式的影响等。

胞嘧啶、尿嘧啶、胸腺嘧啶是 DNA 中 3 种重要的核酸碱基,由于其重要的生物学性质,人们开始把它们作为理论研究的重要模型,文献已有关于它们在水溶液、固体^[4]和纳米金属胶体表面^[5]以及金属薄膜表面^[6]的拉曼光谱研究,但是在电化学体系中随电极电位变化的 SERS 报道还很少。本文以 3 种分子作为探针分子,获得了 3 种分子吸附在粗糙银电极表面随电极电位变化的高质量的表面增强拉曼光谱。通过 SERS 谱的分析显示,在相同电位下,不同分子在银表面的吸附方式并不相同;而对于同种分子,随电极电位的改变其吸附方式也会发生不同程度的变化。

① 贵州省教育厅自然科学基金(20090099);黔西南州科技局科技计划(2010-43)

② 联系人,电话:(0859) 3296350;手机:(0) 15885953154;E-mail: hylzx@163.com

作者简介:郝艳玲(1982—),女,河南省周口市人,讲师,硕士,主要从事纳米材料的制备及其光谱学特性的研究工作。

收稿日期:2011-05-16;接受日期:2011-06-02

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

拉曼光谱测量在 RM2000 型激光显微拉曼光谱仪(英国 Renishaw 公司)上进行的,激发线为 Ar 离子激光器的 514.5nm 激光线。电化学测试采用 CHI440 电化学综合测试仪(美国 CHI 仪器公司)。光谱电解池为三电极电解池,窗口为石英片。工作电极为嵌于聚四氟乙烯棒内的多晶银棒。对电极为 CHI115 铂电极,参比电极为 CHI111Ag/AgCl 参比电极。研究体系分别为 0.01mol/L 胞嘧啶/0.1mol/L KCl、0.01mol/L 胸腺嘧啶/0.1mol/L KCl 和 0.01mol/L 尿嘧啶/0.1mol/L KCl。工作电极电位均是相对于参考电极电位,所用试剂均为分析纯。实验用水为二次去离子水。

2.2 实验方法

银电极表面用 1200 目金相砂纸,1.0、0.3、0.05 μm 氧化铝粉末依次打磨至光滑,彻底冲洗后再于二次去离子水中超声清洗。将预处理好的银电极置于 0.1mol/L KCl 溶液中,在 -0.35—0.25V 的电位范围内进行连续的循环伏安扫描,扫描速率为 100mV/s,以 3 圈左右效果更佳。粗糙化处理时还根据需要设置不同的正反扫描速度以及上下限电位处的停留时间。粗糙化完毕后,迅速将电极移入含待测溶液的光谱电解池进行采谱。随电极电位变化的拉曼光谱在每个电位稳定放置 200s 后开始检测,且电位进行负向移动。

3 结果与讨论

3.1 胞嘧啶分子在银电极表面吸附形态分析

图 1 给出了胞嘧啶固体的常规拉曼光谱(a)和 -0.1V 下胞嘧啶分子吸附在粗糙银电极上的表面增强拉曼光谱(b),由图可以看出,胞嘧啶吸附在银电极表面产生了较强的 SERS 效应。其中谱带强度较大的有 794 cm^{-1} (环呼吸振动模)、1034 cm^{-1} (C—N 面内振动模)、1305 cm^{-1} [面内 $\nu(\text{CN})$ 振动]、1426 cm^{-1} (C—C, C—N 伸缩振动模)、1480 cm^{-1} (C—C, C—N 伸缩振动模)、1635 cm^{-1} (C=O、C—C 伸缩振动)、3082 cm^{-1} (面内 $\nu(\text{CH})$ 振动)等^[7,8],其中 1189、1426、1480 cm^{-1} 在固体常规拉曼谱中几乎观测不到。根据 SERS 选择定则^[9],离表面近且化学键的振动方向垂直于基底表面的振动模式会被显著增强。因此,面内振动的增强表明分子可能直立在金属表面,而且 1635, 1189, 559 cm^{-1} 这几组拉曼峰都是关于 CO 基团的振动,它们的增强说明胞嘧啶分子中 CO 基团接近 Ag 表面;另外,归属于 $\nu(\text{CN})$ 的振动 1305 cm^{-1} 和 1360 cm^{-1} 的增强则说明 N1 或 N3 离纳米颗粒表面较近,而归属于 $\nu(\text{NH}_2)$ 振动 3082 cm^{-1} 的增强则说明 C4—NH₂ 基团接近 Ag 表面,而胞嘧啶与金属基底最有利的成键位是 N3 位^[10]。所以本文认为胞嘧啶分子主要通过 N3 位垂直吸附于纳米银颗粒表面,吸附形态如图 2a 所示。胞嘧啶的分子结构如图 2b 所示。

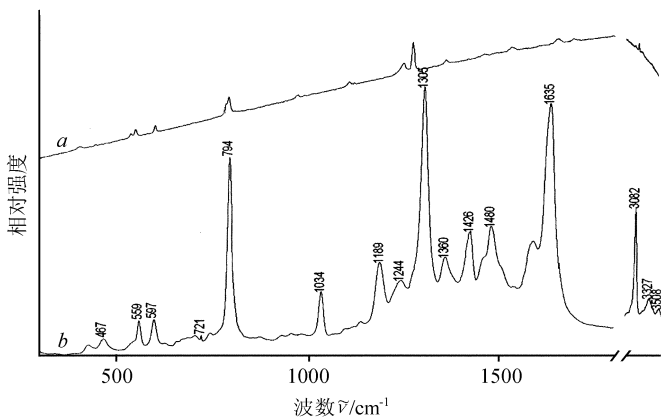


图 1 胞嘧啶固体的拉曼光谱(a)和胞嘧啶在粗糙银电极表面的增强拉曼光谱(b)

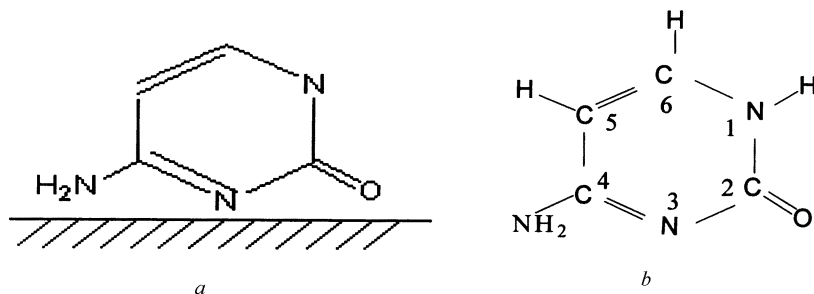


图 2 胞嘧啶分子在银电极表面吸附方式(a); 分子结构(b)

至 -0.5V 的变化过程中, 各组拉曼峰仅在整体强度上发生了一定变化, 相对强度基本保持不变, 表明胞嘧啶分子在银电极表面的吸附方式也基本保持不变。随着电位的负移, SERS 信号不断减弱, 至 -0.8V (图中未给出) 时, 胞嘧啶分子在电极表面脱附。

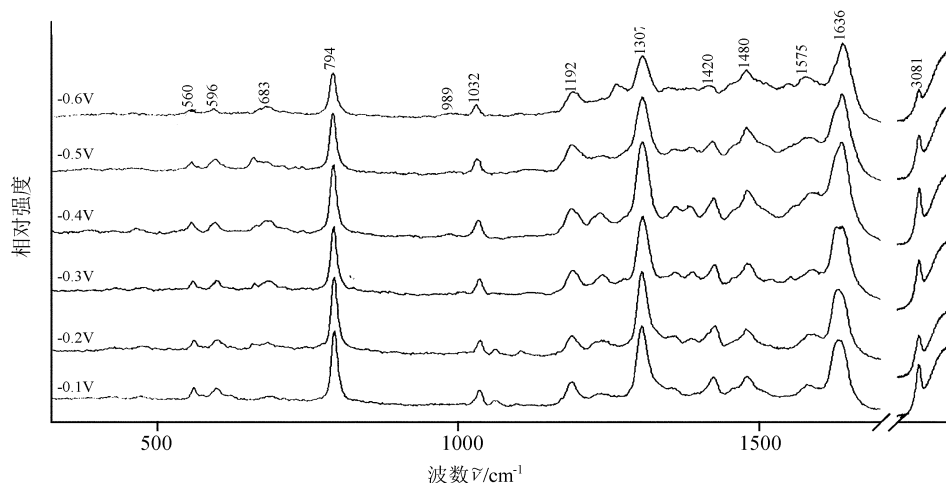


图 3 胞嘧啶在粗糙银电极上随电极电位变化的 SERS 谱

3.2 胸腺嘧啶分子在银电极表面吸附形态分析

图 4 给出了一组胸腺嘧啶分子吸附在银电极上随电位变化的表面增强拉曼光谱, 可以观察到随着电极电位的负移各组拉曼峰的相对强度发生了较大的变化。在 -0.1V 电位下, 胸腺嘧啶分子的 SERS 强度相对较弱, 这说明此时在银电极表面吸附的分子较少。而且此时环呼吸振动模几乎没有被增强, 根据 SERS 选择定则分析, 此时, 胸腺嘧啶分子基本上以环平行于银电极表面吸附, 如图 5a 所示。

随着电位的负移, SERS 信号逐渐增强, 并且, 当电位为 -0.2V 时, 归属于面内环变形振动的 550cm^{-1} 和 587cm^{-1} 出现, 当电位为 -0.3V 时, 归属于 $\text{C}2\text{O}7$ 变形振动的 660cm^{-1} 也开始出现, 这说明胸腺嘧啶环不再平行于电极表面, 而开始以 $\text{O}7$ 的电子吸附斜立吸附, 如图 5b。

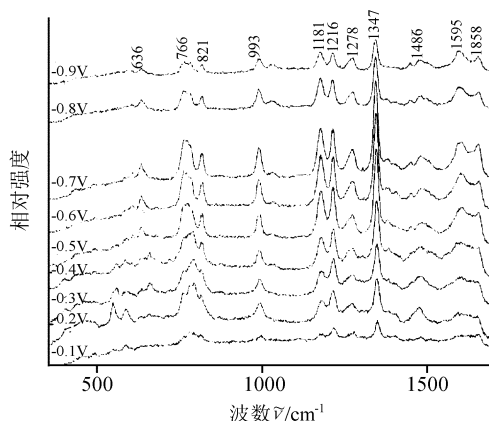


图 4 胸腺嘧啶在粗糙银电极上随电极电位变化的 SERS 谱

当电位达到 -0.5V 时, 归属于 $\text{N}3\text{H}$ 摇

摆振动的 636cm^{-1} 出现, 而且环呼吸振动模 766cm^{-1} 及环变形振动 821cm^{-1} 也有了较大的增强, 说明胸腺嘧啶分子随着电位的负移逐渐趋向于环垂直于电极表面吸附。另外可以观察到, 增强较大的谱峰还包括 993cm^{-1} (NH 摇摆振动模)、 1181cm^{-1} (甲基摇摆振动模)、 1216cm^{-1} (C—CH₃ 伸缩振动模)、 1347cm^{-1} (甲基弯曲振动模)^[11, 12], 根据 SERS 选择定则可知, 氮原子及甲基离银电极相对较近, 并且注意到, 电位负移过程中, 1595cm^{-1} (N1—C2 伸缩振动模) 逐渐增强, 表明最终胸腺嘧啶分子以 N1—C2=O7 半簇垂直于电极表面吸附, 如图 5c。胸腺嘧啶的分子结构如图 5d。

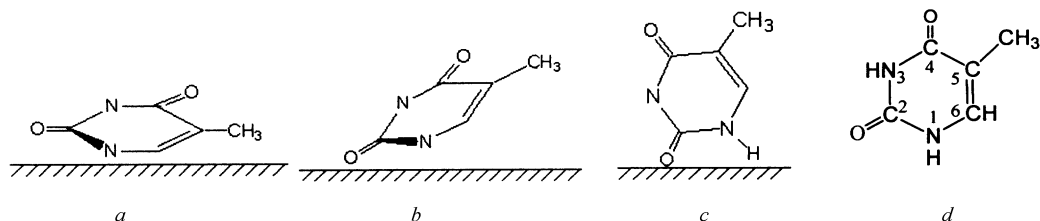


图 5 胸腺嘧啶分子在银电极表面吸附方式示意图 a, b, c; 分子结构 d

3.3 尿嘧啶分子在银电极表面吸附形态分析

图 6 是尿嘧啶分子吸附在银电极上的一组随电极电位变化的表面增强拉曼光谱, 可以观察到在 -0.1V 时, 谱带强度较强的拉曼峰有归属于环呼吸振动的 798cm^{-1} 线, 归属于 N3C4 面内伸缩振动的 1274cm^{-1} 线, 归属于 C2O7 伸缩振动的 1625cm^{-1} 线^[13, 14]。根据 SERS 的选择定则进行分析, 此时嘧啶环应与银电极表面相互垂直, 而较强的 N3C4 面内伸缩振动和 C2O7 伸缩振动表明 -0.1V 时尿嘧啶分子吸附方式可能为通过 N3 和 C2O7 团簇垂直吸附在银电极表面, 如图 7a 所示。

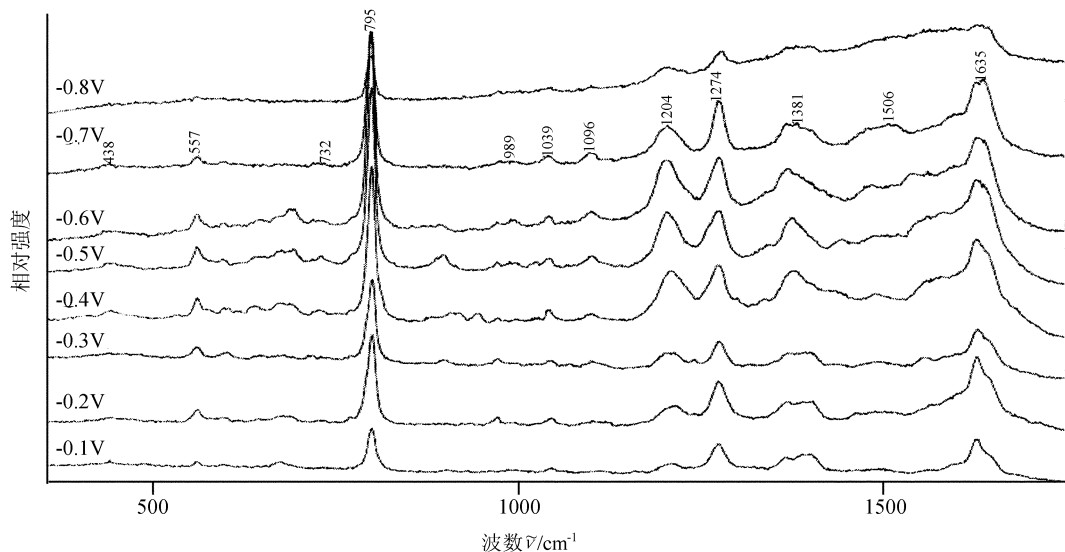


图 6 尿嘧啶在粗糙银电极上随电极电位变化的 SERS 谱

然而, 在电位负移的过程中, 明显观察到归属于 N1H 弯曲振动的 1205cm^{-1} 逐渐增强, 同时当电位为 -0.4V 时, 归属于 N1—C2—C2N3 伸缩振动的 1378cm^{-1} 出现, 说明 N1 离电极表面越来越近, 但是, 这个过程中, 环呼吸振动模的增强依然占绝对优势, 表明嘧啶环仍然垂直于银表面, 不过, 环会在平面内转过一定角度, 分析认为尿嘧啶分子最终可能以 O7 垂直吸附在银电极表面, 如图 7b 所示。随电位继续负移约至 -0.8V 时, 表面拉曼信号明显减弱, 表明尿嘧啶分子在银电极表面开

始发生脱附。尿嘧啶的分子结构如图 7c。

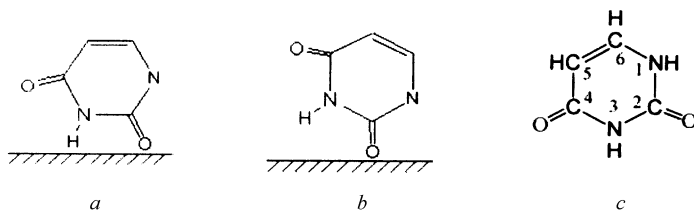


图 7 尿嘧啶分子在银电极表面吸附方式示意图 a, b; 分子结构 c

4 结论

根据胞嘧啶、胸腺嘧啶、尿嘧啶在粗糙银电极表面获得的高质量 SERS 谱, 分别研究了以上 3 种分子在银表面的 SERS 随电极电位变化的关系, 从而获得大量吸附分子在电位变化过程中的表面结构信息。分析表明, 胞嘧啶分子在初始电位(−0.1V)下主要通过 N3 位垂直吸附于纳米银颗粒表面, 随着电极电位负移, 表面各谱峰的相对强度基本保持不变表明了胞嘧啶分子的吸附状态也基本保持不变。与之不同的是, 胸腺嘧啶分子 SERS 谱随电位负移发生了较大的变化, 分析表明胸腺嘧啶分子在 −0.1V 时胸腺嘧啶分子基本上以环平行于银电极表面吸附, 当电位达到 −0.3V 时, 胸腺嘧啶环不再平行于电极表面, 而开始以 O7 与电极表面呈一定的夹角, 而且随着电位负移, 夹角越来越大, 最终胸腺嘧啶分子以 N1−C2=O7 半簇垂直于电极表面吸附。尿嘧啶分子在电位为 −0.1V 时通过 N3 和 C2=O7 团簇垂直吸附在银电极表面, 当电位达到 −0.4V 时, 尿嘧啶分子则以 O7 垂直吸附在银电极表面。

参考文献

- [1] Fleischmann M, Hendra P J, Mcquillan A J. Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **26**(2): 163—166.
- [2] Cai W B, Ren B, Li X Q *et al.* Investigation of Surface-Enhanced Raman Scattering from Platinum Electrodes Using a Confocal Raman Microscope: Dependence of Surface Roughening Pretreatment[J]. *Surf. Sci.*, 1998, **406**(1—3): 9—22.
- [3] Park S M, Kim K, Kim M S. Adsorption of Picolinic and Nicotinic Acids on a Silver Sol Surface Investigated by Raman Spectroscopy[J]. *J. Mol. Struct.*, 1995, **344**(3): 195—203.
- [4] Florian J, Baumruk V, Leszczynski J. IR and Raman Spectra, Tautomeric Stabilities, and Scaled Quantum Mechanical Force Fields of Protonated Cytosine[J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(13): 5578—5589.
- [5] Sanchez-Cortes S, Garcia-Ramos J V. Influence of Coverage in the Surface-Enhanced Raman Scattering of Cytosine and Its Methyl Derivatives on Metal Colloids: Chloride and pH Effects[J]. *Surf. Sci.*, 2001, **473**(1—2): 133—142.
- [6] Silaghi S D, Salvan G, M. Friedrich *et al.* Interface Properties of Metal/Cytosine/Si(111): H Heterostructures Studied By means of SERS and DFT[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, **235**(1—2): 73—79.
- [7] Moskovits M. Surface Selection Rules[J]. *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**(9): 4408—4416.
- [8] 郝艳玲, 张星, 方炎. 胞嘧啶在沉积激光烧蚀 Ag 纳米颗粒电极上的 SERS 分析[J]. *光谱实验室*, 2010, **27**(5): 1725—1730.
- [9] Sanchez-Cortes S, Garcia-Ramos J V. SERS of Cytosine and Its Methylated Derivatives on Metal Colloids[J]. *J. Raman Spectrosc.*, 1992, **23**(1): 61—66.
- [10] 吴元菲, 李剑峰, 吴德印等. 胞嘧啶吸附在粗糙银和金电极上的表面增强拉曼光谱[J]. *光散射学报*, 2006, **18**(4): 297—301.
- [11] Cho K H, Choo J, Joo S W. Tautomerism of Thymine on Gold and Silver Nanoparticle Surfaces: Surface-Enhanced Raman Scattering and Density Functional Theory Calculation Study[J]. *J. Mol. Struct.*, 2005, **738**(1—3): 9—14.
- [12] Aroca R, Bujalski R. Surface Enhanced Vibrational Spectra of Thymine[J]. *Vib. Spectrosc.*, 1999, **19**(1): 11—21.
- [13] Cho K H, Choo J, Joo S W. Surface-Enhanced Raman Scattering and Density Functional Theory Calculation of Uracil on Gold and Silver Nanoparticle Surfaces[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2005, **61**(6): 1141—1145.
- [14] Palafox M A, Rastogi V K. Quantum Chemical Predictions of the Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules. The Uracil Molecule and Two Derivatives[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2002, **58**(3): 441—440.

Adsorption Distributions of Three Nucleic Acid Bases (Cytosine, Thymine, Uracil) on Silver Electrode Surface

HAO Yan-Ling ZHANG Xing FANG Yan^a

(Department of Physics, Xingyi Normal University for Nationalities, Xingyi, Guizhou 562400, P.R. China)

^a(Beijing Key Lab for Nano-Photonics and nano-Structure, Capital Normal University, Beijing 100037, P. R. China)

Abstract The adsorption distributions of three nucleic acid bases (cytosine, thymine, uracil) on silver electrodes surface were investigated by surface enhanced Raman scattering (SERS) along with change relationship of electrode potential. The much structure information was obtained from abundant surface Raman signal and change of signal along with electrode potential. The cytosine may keep the adsorbed condition perpendicularly via the N3-end on the silver electrode surface in the negative move process of electrode potential. While the surface adsorption conditions of thymine and uracil changed with potential change. At positive potential, thymine lies parallel the silver electrode via ring plane, and uracil is perpendicularly standing on the silver electrode through N3 and C2O7, at negative potential, the former is perpendicularly standing on the silver electrode via N1-C2O7 and the later is perpendicularly standing on the silver electrode adsorbed via O7.

Key words SERS; Silver Electrode; Adsorption; Cytosine; Uracil; Thymine

欢迎参观《北京天科邮票展览馆》

《北京天科邮票展览馆》由《科学家纪念邮票展览馆》、《陆达纪念馆》和《卢嘉锡纪念馆》等 3 部分组成, 是本刊兴办的公益性企业, 免费参观。在北京市工商行政管理局注册号为: 110229009367903; 北京市质量技术监督局颁发的组织机构代码为: 78616185X; 北京市国家税务局和北京市地方税务局颁发的税务登记证号为: 11022978616185X; 中国人民银行颁发的开户许可证核准号为: J1000047864702; 开户行为: 北京市农村商业银行夏都支行, 账号: 1403000103000010416。国有土地使用证的证号为: 京延国用(2002 出)字第 283 号; 房屋所有权的证号为: 京房权证延私字第 09140 号; 社会保险登记证号为社险京字 110229010052。

《科学家纪念邮票展览馆》展品内容: 古今世界各国发行的、有关科学家或他们的发明创造的纪念邮票(复印件), 大小为 210×297mm(A4 纸), 共有 529 件。其中 190 位科学家为诺贝尔奖得主。每件展品均附有本馆编辑的有关科学家的简介, 并如实叙述一些科学家的学术观点, 仅供参考。

《陆达纪念馆》展品内容: 1. 纪念陆达同志(代序, 王鹤寿); 2. 陆达传略; 3. 《陆达纪念馆》照片目录; 4. 《陆达纪念馆》照片(共 35 张); 5. 《陆达纪念馆》(后语, 周开亿)。

《卢嘉锡纪念馆》展品内容: 1. 伟人已逝 风范长存——纪念卢嘉锡先生(章振乾); 2. 卢嘉锡生平; 3. 《卢嘉锡纪念馆》照片目录; 4. 《卢嘉锡纪念馆》照片(共 65 张); 5. 《卢嘉锡纪念馆》(后语)(《光谱实验室》编辑部)。

3 馆展品内容已分别在《光谱实验室》2007 年第 1 期、2008 年第 1 期和 2009 年第 1 期刊登并出有单行本。

参观须知: 1. 参观者应当具有高中(含)以上文化程度; 2. 地址: 北京市延庆县刘斌堡乡刘斌堡村东, 刘斌堡乡中心小学东侧; 3. 展厅面积 300 平方米; 绿化面积 3000 平方米; 4. 馆内禁止吸烟, 禁止触摸展品; 保持清洁卫生, 爱护花木和陈设; 每人入馆时间不得超过 2 小时; 5. 赴馆乘车路线: 北京德胜门乘 919 路公交车到终点站(延庆站, 快车 12 元, 1 小时 30 分; 慢车 8 元, 有“一卡通”者 4 折), 再乘 920 路公交车或小面包车到“刘斌堡东”站, 下车即到(5 元, 25 分钟); 6. 参观者请 1-3 日前电话预约登记, 联系电话: (010) 62183031; 52513126; 13716729706。

注: 陆达, 钢铁研究总院前院长; 卢嘉锡, 中国科学院前院长; 王鹤寿, 原冶金工业部部长, 第一届中共中央纪律检查委员会副书记; 章振乾, 福建省民盟名誉主委、厦门大学原教务长。

《光谱实验室》编辑部