第37卷 第11期 物 理 学 报 Vol. 37, No. 11
1988 年 11 月 ACTA PHYSICA SINICA Nov., 1988

金属银表面-分子体系中的电荷转移效应*

苗润才[1] 潘多海[2] 张鹏翔 李秀英
(中国科学院物理研究所)

1988 年 1 月 25 日收到

本文从光吸收谱得到了分子吸附在银胶、银镜上所出现的电荷转移跃迁，以及 KCl 对电荷转移跃迁的影响，同时研究了凝聚与电荷转移之间的关系. 并且对其机理进行了初步的探讨.

一、引 言

当吡啶吸附在银表面上，吡啶的喇曼散射截面增强约 10^6 倍，这一现象称作表面增强喇曼散射 (SERS)[1-3]. 有关 SERS 效应的机理，人们主要认为是电磁 (EM) 增强及电荷转移 (CT) 增强[4,5]. 对于电磁增强，已有很多的研究结果；而对于电荷转移效应一直缺乏直接的实验证据[6]. 最近有人把吡啶分子吸附在银岛膜上，在 600nm 处观察到了一个吸收带，并且认为该带就是电荷转移效应而产生的吸收带[7,3].

虽然在银胶中，当某些分子吸附在银表面上，也在 600—700nm 的范围内观察到了新的吸收带，由于受胶体凝聚的影响，人们认为该峰是由于胶体凝聚而产生的吸收带[8-11]. 如果按照这种观点，不同的分子吸附在同一种银表面，应该具有相同的激发曲线. 但我们进行的多分子共吸附的实验结果得到了否定的答案[12].

对于电荷转移效应，目前尚缺乏充分的实验事实，而胶体中所产生的吸收带也需做进一步的分析. 本文将介绍在银胶-分子系统中加入另一种对凝聚无影响的小分子，从而探讨该系统中电荷转移效应的存在，以及电荷转移吸收带的变化情况；同时把分子吸附在银镜表面上，研究银镜-分子系统的电荷转移效应.

二、实 验

银胶的制备 采用氧化-还原反应制备银胶. 在 3 份浓度为 2.0m mol 的 $NaBH_4$ 水溶液中缓慢地加入 1 份浓度为 1.0m mol 的 $AgNO_3$ 水溶液，其中 $AgNO_3$ 及 $NaBH_4$ 都是分析纯的，用去离子水配制样品.

银镜的制备 采用化学沉积法在干净的玻璃表面上制备[13].

---

* 中国科学院科学基金资助的课题.
1, 2) 陕西师范大学物理系激光室.
3) H. Yamada, 私人通信, (1987).

吸收光谱是用 Philips 公司 PYE UNICAMSP8-500 UV/VIS 型号的分光光度计测量.

三、结果与讨论

我们首先测量了银胶＋碱性品红的增强喇曼散射，然后再给该系统中加入少量 KCl，观察 KCl 加入后对该系统增强喇曼信号的影响. 测量结果如图 1 所示. 其中曲线 *a* 为 4mL 浓度为 4.9×10^{6}M 的碱性品红体相时的散射谱，是一条连续的荧光背景，没有出现喇曼信号. 当把 1mL 相同浓度的碱性品红分子加入 3mL 的银胶中，再测量其散射谱，结果如曲线 *b* 所示. 此时样品已变为灰色，与曲线 *a* 相比，其荧光背景大大降低，并且出现了喇曼信号. 这说明碱性品红吸附在银表面上以后，其荧光淬灭，喇曼信号增强. 当再给同种银胶＋碱性品红系统中加入少量 KCl 时，再测量其散射谱，其结果如曲线 *c* 所示. 如曲线 *b* 相比可知，加入 KCl 后，引起喇曼信号再约增强 10 倍.

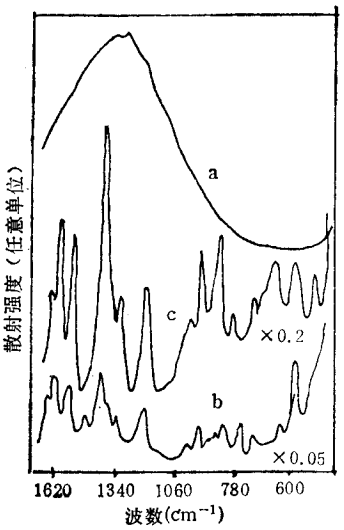

图 1　表面喇曼增强及 KCl 对喇曼信号的影响　曲线 *a* 为碱性品红（4.9×10^{-7}M）；曲线 *b* 为银胶（3ml）＋碱性品红（1ml）；曲线 *c* 为样品 *b* ＋5 滴 KCl(0.2M)；λ=5145Å；*I*=100mW

为什么加入少量 KCl 后会引起喇曼信号继续增强？我们将从吸收谱上做更进一步的探讨. 图 2 曲线 *a* 为银胶的吸收曲线，其中 390nm 处有一很强的吸收峰，为银表面等离子体激元（spp）的吸收带，银胶呈黄颜色. 在 2mL 的银胶中加入 0.5mL 浓度为 4.9×10^{-6}mol 的碱性品红，10min 后测量，其吸收曲线如图 2 曲线 b 所示，此时样品呈灰色. 最大吸收峰仍在 390nm 处，在 540nm 处出现了一个很小的肩膀，它是处于自由状态的碱性品红的吸收峰. 为了进一步观察凝聚的影响，我们在 2h 内，每 10min 测量一次，测量结果与曲线 *b* 相同. 比较曲线 *a*，*b*，可以看出：碱性品红＋银胶的表面等离子体吸收峰比银胶的吸收峰宽. 当给上述碱性品红＋银胶中加入四滴 KCl 时，10min 后测量，其吸收曲线如图 2 曲线 c 所示. 此时不仅有 390nm 处的吸收峰，而且在 685nm 处又出现了一个较强的吸收峰.

为了排除胶体凝聚的干扰，我们把同样的分子吸附在银镜上，进行了类似的实验. 结果如图 3 所示，其中曲线 *a*，*b*，*c* 分别为银镜、银镜＋碱性品红及银镜＋碱性品红 ＋ KCl 的吸收曲线. 图3所示的结果与图 2 非常类似，银镜的等离子体吸收峰位于 420nm 左右；当银镜上吸附分子后，等离子体吸收峰变宽，并且在 540nm 处有一小肩膀，它是碱性品红分子的吸收带. 再加入 KCl 后，在 500nm 处出现了一个吸收峰.

测量图 1 曲线 b 时，银胶的颜色已经发生了变化，而且当这种样品放 36h 后，实验上可以看到银部分聚沉. 这说明银胶＋碱性品红已发生了凝聚[8]. 但曲线 *b* 上并没有出现象文献[8—11]所述的由于凝聚而在 600—700nm 范围的吸收带. 但当该样品中加入少量 KCl 时却出现了这个吸收带；再一方面，有人曾从实验上研究过 KCl 对银胶的凝聚

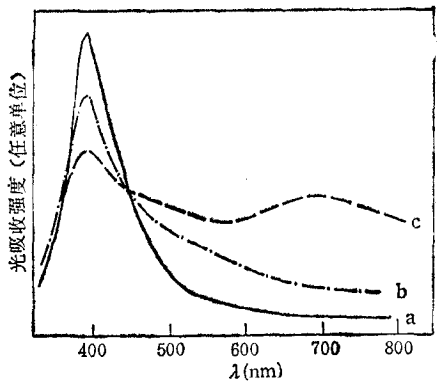

图 2 银胶中的吸收谱曲线 *a* 为银胶；曲线 *b* 为 2mL 银胶 + 0.5mL 碱性品红 (4.9×10^{-6}mol)；曲线 *c* 为样品 *b* 中加入四滴 KCl (0.2mol)

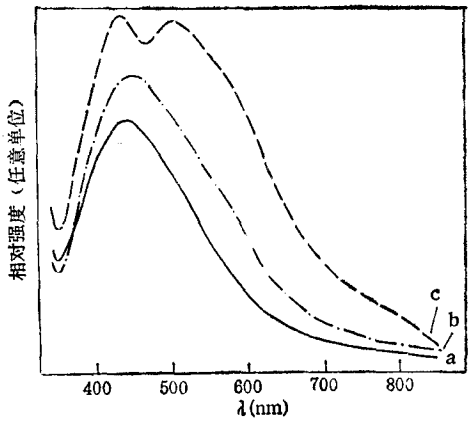

图 3 银镜上的吸收谱 曲线 *a* 为银镜；曲线 *b* 为银镜 + 碱性品红 (4.9×10^{-6}mol)；曲线 *c* 为银镜 + 碱性品红 (4.9×10^{-6}mol) + 4 滴 KCl(0.2mol)

作用，结果表明 KCl 对银胶的凝聚没有直接影响[14-16]. 但加入 KCl 后却出现了新的吸收带，显然不能认为该带是由于凝聚作用而产生的；另外银镜上银颗粒与基底之间有较强的附着力，很难想象加入少量 KCl 后会引起银的凝聚. 根据以上三方面的事实，KCl 对银胶或银镜上的凝聚没有直接影响，但在样品中加入少量 KCl 后，出现了新的吸收峰，因而不能认为该吸收带是由于凝聚而引起的.

根据电荷转移观点[17]，当金属表面存在原子尺寸粗糙度的特殊位置时，金属与吸附分子之间会发生电荷转移跃迁，这些特殊位置称之为“活位”[18,19]. 当银胶中加入碱性品红分子后，虽然银胶的颜色发生了变化，说明银胶已发生了凝聚，但银表面并不存在“活位”，因而银与分子之间并没有出现电荷转移跃迁的吸收峰. 当给样品中再加入少量 KCl 时，虽然 KCl 对银胶的凝聚不起作用，但 Cl^{-1} 离子却能与银表面形成 $Ag\text{-}Cl^{-}$ 络合物[20,21]，而这种络合物具有固定金属表面“活位”的作用[22]. 在这些“活位”上银与分子发生电荷转移. 图 2 中曲线 *c* 上 685nm 处的吸收带及图 3 曲线 *c* 上 500nm 处的吸收带反映了这种电荷转移跃迁.

比较图 2 与图 3，虽然两图非常相似，但也有差异. 银胶中等离子体吸收峰位于 420nm. 说明两种情况下银颗粒的大小不同；另外银镜上电荷转移带的位置与银胶中电荷转移带的位置不同，可能是由于电荷转移带的位置与银颗粒的大小有关.

为了进一步研究电荷转移效应随 KCl 浓度的变化关系. 我们分别在银胶+碱性品红及银镜+碱性品红系统中加入不同浓度的 KCl；实验发现，加入不同浓度的 KCl，电荷转移的位置有所移动，如图4所示，随 KCl 浓度的增加而红移：当 KCl 浓度较小时，移动较快；当 KCl 浓度增大到一定值时，变化缓慢. 实验中样品浓度同前.

我们初步认为：KCl 能和银表面络合，从而能固定银表面上的“活位”. 银表面上的络合键说明了金属银与分子之间存在着耦合，这种耦合的强弱能改变电荷转移带的位置. 耦合的大小与“活位”的数目有关，“活位”越多，耦合越大，电荷转移带红移越大. 但对于一定大小的银表面，可能形成“活位”的数目是有限的. 当继续增大 KCl 浓度，不再

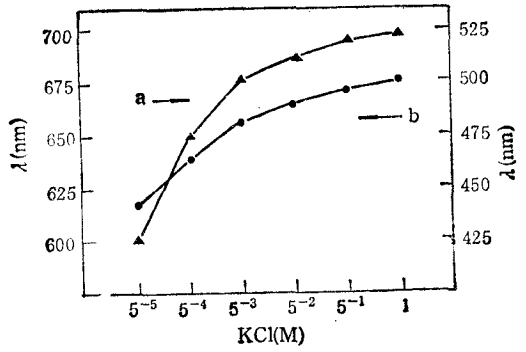

图 4　电荷转移随 KCl 浓度的红移　*a* 为 2mL 银胶 + 0.5mL 碱性品红 + 4 滴 KCl；*b* 为银镜+碱性品红 + KCl

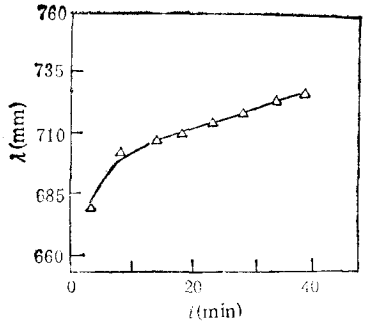

图 5　银胶中电荷转移带随时间的移动　2mL 银胶 + 0.5mL 碱性品红 (4.9×10^{-6}mol) + 4 滴 KCl(0.2mol)

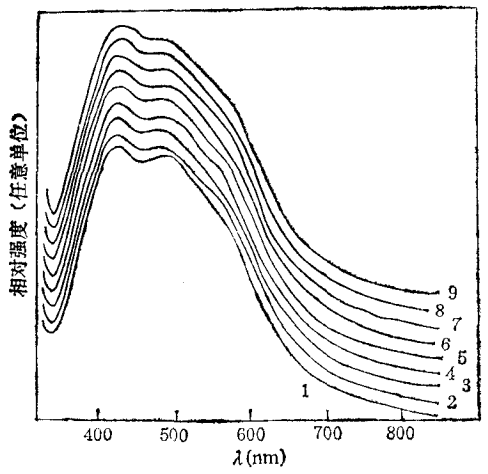

图 6　银镜+分子 + KCl 系统不同时间的吸收曲线　碱性品红 (4.9×10^{-6}mol)，KCl(0.2mol)

可能有新的“活位”.这时“活位”数目达到最大,金属与分子之间的耦合不再变化，故电荷转移带不再移动.

当银胶+碱性品红系统中加入少量 KCl 时,发现了电荷转移带;而随着时间增长,银胶+分子系统要发生凝聚,那么胶体的凝聚对电荷转移带有什么影响?

图 5 给出了银胶+碱性品红 + KCl 系统的电荷转移带随时间的变化. 随着时间的增长,电荷转移带也有红移现象,开始移动较快,10min 后变化较为缓慢. 同时我们也测量了银镜+碱性品红 + KCl 样品光吸收谱随时间的变化，结果如图 6 所示. 图 6 中曲线 1 为吸附分子 3min 后测量的结果,其它相邻曲线表示每隔 10min 测量的结果.

比较银胶与银镜的实验结果,可以看出: 在银胶中，不同时刻银颗粒的凝聚程度不同,电荷转移带随时间红移;而银镜上银颗粒的大小基本上不随时间变化，测量结果表明电荷转移带的位置不随时间变化,这说明电荷转移带的位置与银颗粒大小有关,即与胶体的凝聚态有关. 另外当加入 KCl 后，KCl 扩散后才能和银表面络合. 因此，当加入

KCl 较短的时间范围内，银颗粒不仅有凝聚现象，而且还有与 Cl^- 离子络合的过程有关．当络合过程结束后，只有凝聚因素．这可能是图 5 所示曲线开始变化较快，后来变化慢的原因．另外，当分子及 KCl 吸附在银镜上，随时间增长，电荷转移带的强度有所下降(图 6)，这可能是由于随时间增长，吸附分子脱附的原因．

四、结 论

1. 碱性品红分子吸附在银胶中，其荧光淬灭，喇曼信号增强；当再加入少量 KCl 时，其喇曼信号进一步增强．相对无 KCl 时约增强 10 倍，它可能是电荷转移而引起的增强．

2. 无论碱性品红分子吸附在银胶中，还是吸附在银镜上，当加入少量 KCl 时，都出现了新的特征吸收带．该带表明了电荷转移跃迁．

3. 银表面存在"活位"是电荷转移的条件．KCl 能与银表面形成络合物，从而固定表面上的"活位"．在这些"活位"上，银与吸附分子之间发生电荷转移．测量吸收谱，可以观察到这种电荷转移跃迁而产生的吸收带．

4. 银表面上"活位"数目与 KCl 的浓度有关；对于给定尺寸的银表面，可能存在的"活位"数目有一个最大值．KCl 浓度较低时，其浓度越浓，"活位"越多，电荷转移带波长越长；当 KCl 浓度增大到一定程度时，"活位"不再增加，电荷转移带波长趋于稳定．

5. 电荷转移带的位置与银胶的凝聚程度有关，凝聚颗粒越大，电荷转移带波长越长．

[1] M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. Mcquillan, *Chem. Phys. Lett.*, **26**(1974), 123.
[2] D. I. Jeanmaire, R. P. Vanduyne, *J. Electronal Chem.*, **84**(1977), 1.
[3] M. G. Albrecht, J. A. Creighton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**(1977), 5215.
[4] A. Otto, "Surface-Enhanced Raman Scattering: 'Classical' and 'Chemical' Originse" in<Light Scattering in Soild IV>ed by M. Cardona, Springer-Verlay Berlin Heidelberg, (1984), p. 289.
[5] M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.*, **57**(1985), 783.
[6] J. E. Demuth *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **47**(1981), 57.
[7] H. Yamada *et al.*, *Surfac Sci.*, **182**(1987), 269.
[8] J. A. Creighton, in<Surface Enhanced Raman Scattering>ed. by P. K. Chang, T. E. Furtak, Plenum Press, New York, (1982).
[9] C. G. Blatchford *et al.*, *Surface Sci.*, **120**(1982), 435.
[10] R. L. Garrell *et al.*, *Surface Sci.*, **124**(1983), 613.
[11] M. Mabuchi *et al.*, *Surface Sci.*, **119**(1982), 150.
[12] 高小平等，第三届全国光散射会议文集，南开大学出版社，(1985). 140 页.
[13] Y. Mo *et al.*, *Surface Sci.*, **133**(1983), 452.
[14] R. L. Garell *et al.*, *Surface Sci.*, **124**(1983), 613.
[15] Peter Hildebrandt *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **88**(1984), 5935.
[16] 于凤崎，物物学报，**36**(1987)，1289.
[17] E. Burstein *et al.*, *Solid State Commun.*, **29**(1980), 153.
[18] A. Otto, *Appl. Surface Sci.*, **6**(1980), 309.
[19] J. Billmann *et al.*, *Surface Sci.*, **92**(1980), 153.
[20] B. Pettinger *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **85**(1981), 2749.
[21] H. Wetzel *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **78**(1981), 392.
[22] J. F. Owen *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **27**(1984), 59.

CHARGE TRANSFER IN SILVER SURFACE-MOLECULE SYSTEM

MIAO RUN-CAI　PAN DUO-HAI　ZHANG PENG-XIANG　LI XIU-YING

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The band of charge transfer transition was detected in optical absorbance spectra when molecule adsorbed on the silver surface in silver sol and silver mirror. The effect of anion (Cl^-) on the transition was studied. The relationship between aggregation and charge transfer was discussed and some explanations were given.