

金属离子对银溶胶的聚集作用及其 喇曼光谱

于风崎 蓝国祥 张春平 李 兵 张光寅

南开大学物理系

1988 年 5 月 30 日收到

本文中把金属离子-银溶胶系统的透射光谱、电子显微镜照片和喇曼光谱进行对比,总结出银溶胶的聚集状态与表面增强因子的一般关系。

一、引 言

近几年来,人们对表面增强喇曼散射效应的研究越来越多,越来越深入。人们把金溶胶和银溶胶作为基质,使一种或几种分子或离子吸附到金属颗粒上,从而获得表面增强喇曼效应,现在已经发现有很多分子和离子有表面增强喇曼效应^[1,2]。为了解释这一效应,人们又对样品的内部结构进行了研究,发现伴随着表面增强喇曼效应,系统一般要发生聚集,而这种聚集状态是很奇特的,它具有自相似性,人们把它叫做分形体^[3],从电子显微镜上很容易看到分形体的自相似性,而对分形体的研究,又可促进对表面增强喇曼效应机制的研究。

二、实验与讨论

银溶胶的制备方法与文献[4]类似,这样制出的银溶胶呈现淡黄色,所有实验都是在室温下进行的。

我们把 1 体积普通自来水加到 6 体积银溶胶中(记为样品 I),样品 I 的颜色变化较快,其颜色由淡黄→鲜红→大红→玫瑰红→紫红→蓝绿→蓝灰,大致需 11 小时。图 1 中的曲线 1 是样品 I 3 小时 23 分钟后的透射光谱,图 2 是样品 I 此时的喇曼光谱。

1 体积普通自来水加到 20 体积银溶胶中(记为样品 II),样品 II 的颜色变化较慢,其颜色由淡黄→桔黄→暗红→黄绿,大致需 7 小时。图 1 中的曲线 2 是样品 II 2 小时 47 分钟后的透射光谱,图 3 是样品 II 此时的喇曼光谱,这时样品呈暗红色。

比较图 2 和图 3,发现两图中对应喇曼峰的位置基本相同,只是强度不同,图 3 中的喇曼带一般比图 2 中相对应的喇曼带强些,一些在图 2 中没有出现的喇曼带在图 3 中出现了。再比较样品 I 和样品 II 的内部状态,从透射光谱和对应的电子显微镜照片^[5]可发现,3 小时 23 分钟后,样品 I 中已经形成了较大的分形体,并且已有一部分分形体结构遭

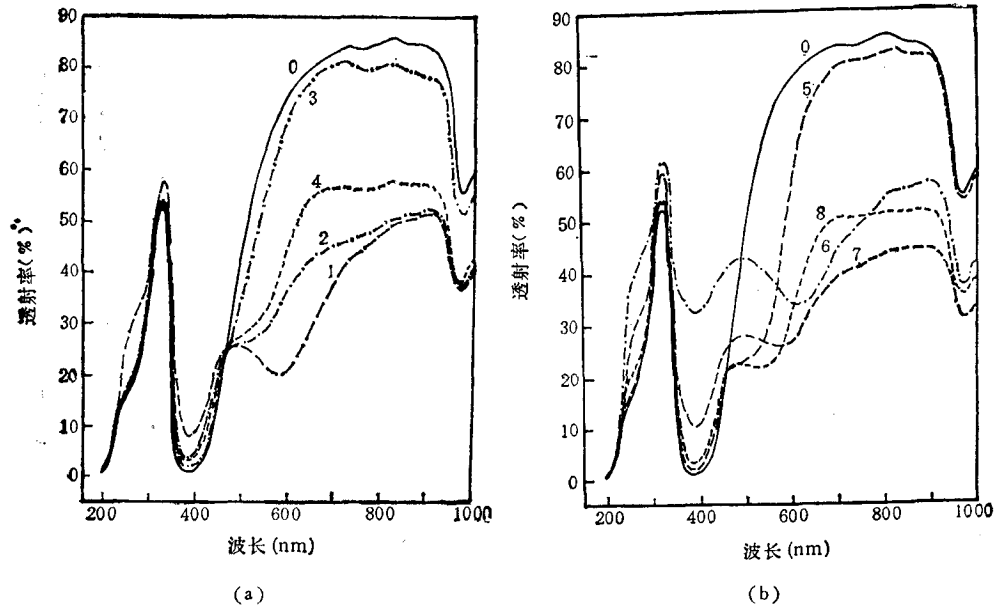


图1 样品 I—VII 的透射光谱 曲线 0 是银溶胶的透射光谱; 曲线 1 是样品 I 放置 3 小时 23 分钟后的透射光谱; 曲线 2 是样品 II 放置 2 小时 47 分钟后的透射光谱; 曲线 3 是样品 III 放置一星期后的透射光谱; 曲线 4 是样品 IV 放置 7 小时 13 分钟后的透射光谱; 曲线 5 是样品 V 放置 1 小时 10 分钟后的透射光谱; 曲线 6 是样品 VI 放置 1 小时 30 分钟后的透射光谱; 曲线 7 是样品 V 放置 4 小时 30 分钟后的透射光谱; 曲线 8 是样品 VII 放置 5 小时 55 分钟后的透射光谱

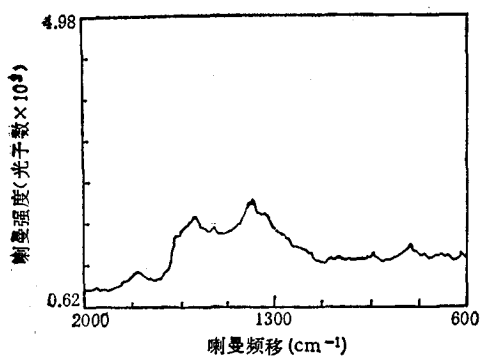


图2 样品 I 放置 3 小时 23 分钟后的喇曼光谱

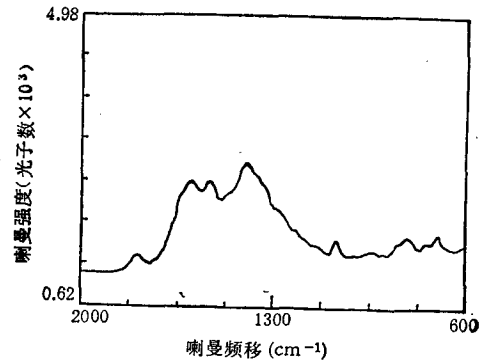


图3 样品 II 放置 2 小时 47 分钟后的喇曼光谱

到破坏而出现银颗粒堆积;而 2 小时 47 分钟后, 样品 II 中只有较短的链状结构, 因此增强因子与银溶胶的聚集状态有直接关系。

为了进一步弄清增强因子与银溶胶聚集状态的关系, 又进行了如下实验。

分别用二次蒸馏去离子水配制 NaCl, MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂, CaSO₄ 水溶液 (这些水溶液中酸根离子的浓度分别与自来水中相对应的酸根离子的浓度相同)。把 1 体积 NaCl 水溶液加到 6 体积银溶胶中 (记为样品 III), 发现样品 III 的颜色不发生变化 (即使放置一星期)。图 1 中的曲线 3 是样品 III 一星期后的透射光谱, 大体与银溶胶的相同, 没有出现新吸收带, 图 4 是样品 III 的喇曼光谱。又做了银溶胶的喇曼光谱, 与图 4 基本相同, 只在 1650cm⁻¹ 附近有个喇曼带 (水的喇曼带)。

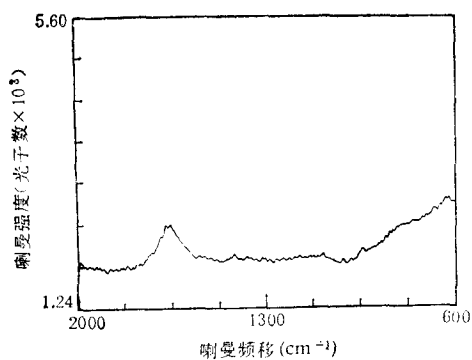


图 4 样品 III 放置一星期后的喇曼光谱

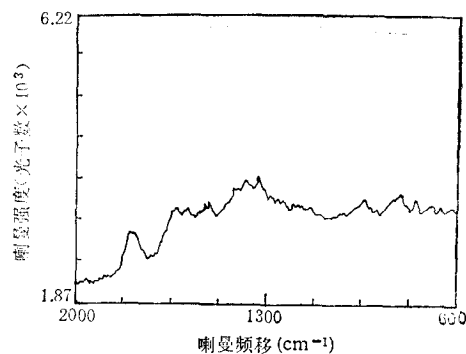


图 5 样品 IV 放置 7 小时 13 分钟后的喇曼光谱

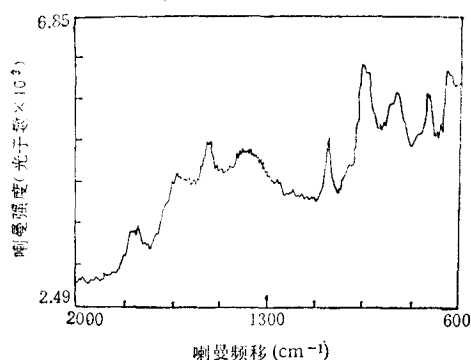


图 6 样品 V 放置 1 小时 10 分钟后的喇曼光谱

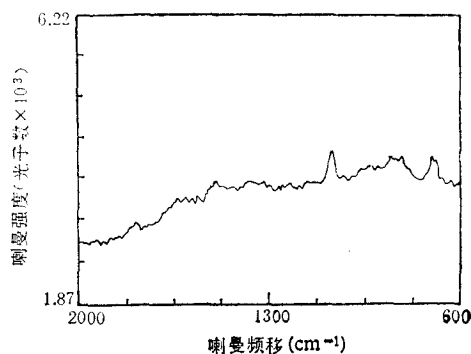


图 7 样品 VI 放置 1 小时 30 分钟后的喇曼光谱

把 $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$ 水溶液分别加入银溶胶 (体积比分别为 1:6, 分别记为样品 IV, V, VI)。样品 IV 的颜色变化非常缓慢, 其颜色由淡黄 \rightarrow 桔黄 \rightarrow 桔红 \rightarrow 黄绿, 大致需 19 小时, 图 1 中的曲线 4 是样品 IV 7 小时 13 分钟后的透射光谱, 图 5 是样品 IV 此时的喇曼光谱, 这时样品呈桔红色。

样品 V 的颜色变化较样品 IV 的快, 其颜色变化过程是淡黄 \rightarrow 桔黄 \rightarrow 红 \rightarrow 玫瑰红 \rightarrow 蓝 \rightarrow 蓝灰 \rightarrow 灰。图 1 中的曲线 5 是样品 V 1 小时 10 分钟后的透射光谱。图 6 是样品 V 此时的喇曼光谱, 这时样品呈玫瑰红色。

样品 VI 的颜色变化非常快, 其颜色的变化过程是淡黄 \rightarrow 红 \rightarrow 紫 \rightarrow 蓝, 整个过程大致需 1 小时 30 分钟。图 1 中的曲线 6 是样品 VI 1 小时 30 分钟后的透射光谱。图 7 是样品 VI 此时的喇曼光谱, 这时样品呈蓝色。

比较样品 III, IV, V, VI 的内部状态, 由透射光谱和电子显微镜照片^[5]可知, 样品 III 中没有分形体形成, 银溶胶中的银颗粒基本以单颗粒状态存在; 样品 IV 只形成了较短的链状结构和较少的枝叉, 且有银颗粒堆积现象; 样品 V 中的分形体较大, 形成的链较长, 枝叉较多; 样品 VI 中的分形体很大, 但部分分形体遭到破坏而出现银颗粒堆积。再比较这四种样品的喇曼光谱, 样品 III 的喇曼光谱与银溶胶的基本相同, 没有表面增强喇曼现象; 样品 IV, V, VI 的喇曼光谱中都出现了新喇曼带, 并且这些喇曼带的位置分别对应相同 (所用 $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$ 水溶液的喇曼光谱分别与图 4 大致相同, 因此样品 IV, V,

VI 中有表面增强喇曼效应发生。) 但对应喇曼带的强度相差较大; 样品 V 的喇曼带普遍较强; 样品 IV 的喇曼带较弱; 样品 VI 的喇曼带最弱。因此得出结论: 表面增强因子与样品的聚集状态有直接关系, 就我们所做的实验看, 一般当分形体逐渐长大时, 增强因子逐渐增大, 当分形体大到一定程度时, 分形体开始遭到破坏, 银颗粒开始发生堆积, 这时增强因子开始变小。从下面的实验可更清楚地看到这一点。

把样品 V 放置 4 小时 30 分钟后, 做它的透射光谱(图 1 中的曲线 7), 此时样品呈红绿色。从电子显微镜照片上看^[7], 这时的分形体已部分遭到破坏而发生堆积。图 8 是样品 V 此时的喇曼光谱。与图 6 比较, 图 8 中的喇曼带比图 6 中相对应的喇曼带弱(喇曼带的位置没有发生变化)。我们的结论再次得到证实。

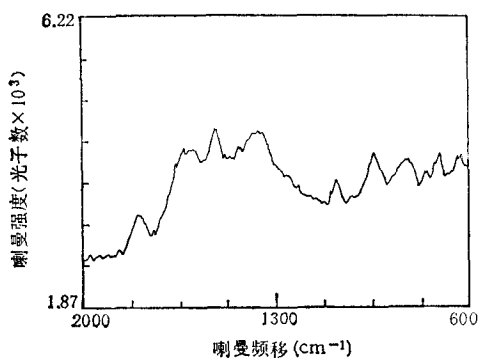


图 8 样品 V 放置 4 小时 30 分钟后的喇曼光谱

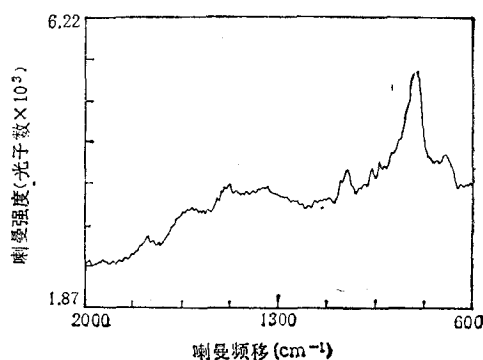


图 9 样品 VII 放置 5 小时 55 分钟后的喇曼光谱

另外还发现一些酸根离子不但通过对银溶胶聚集状态的影响, 从而影响其增强因子, 而且它们还可以直接对增强因子产生影响。我们做了向银溶胶中加入 CaSO_4 水溶液的实验(体积比为 10:1, 记为样品 VII), 其颜色变化过程与样品 V 的大致相同。图 1 中的曲线 8 是样品 VII 放置 5 小时 55 分钟后的透射光谱。图 9 是样品 VII 此时的喇曼光谱, 这时样品呈红色。

与图 6 比较, 发现所有相对应的喇曼带的位置都基本相同, 但 810cm^{-1} 处的喇曼带特别强。比较样品 V 和样品 VII 中 Ca^{2+} 的浓度, 样品 VII 中 Ca^{2+} 的浓度要比样品 V 中 Ca^{2+} 的浓度小很多, 但样品 VII 的 810cm^{-1} 处的喇曼带要比样品 V 的强很多。我们知道被增强的离子是 NO_3^- 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$, 而金属离子只起了中间作用^[6], 因此图 9 中 810cm^{-1} 处喇曼带特别强是 SO_4^{2-} 产生的影响。

下面对银溶胶的聚集状态与增强因子的对应关系作简单的解释, 从透射光谱看, 随着分形体的增长, 新吸收带向长波方向移动, 当它接近所用激光的激发波长时, 产生共振喇曼效应。从电磁增强因子的公式^[7]可看出, 增强因子与有效介电函数有关, 即与分形体的性质有关。公式的分母中, 因子变化有个共振区域, 因此当分形体逐渐长大时, 增强因子逐渐增大, 当分形体遭到破坏而发生堆积时, 增强因子变小。

三、结 论

1. 银溶胶的聚集状态与增强因子有直接的联系, 一般当分形体较大且没有发生堆积

时,增强因子较大,一旦分形体遭到破坏而出现堆积,增强因子变小。

2. 某些酸根离子不仅通过影响分形体的聚集状态来影响增强因子,而且它们还可以直接影响增强因子。

3. 通过透射光谱可以大致了解增强效果,这样,透射光谱与增强因子可以建立一种对应关系。

- [1] T. E. Furtak and J. Reyes, *Surf. Sci.*, **93**(1980), 351.
- [2] A. Otto, *Light Scattering in Solids* (Topics in Applied Physics, Vol. 54) ed. M. Cardona and G. Guntherodt, Springer-Verlag, (1984), p. 289.
- [3] B. D. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco, (1982).
- [4] 张春平等, *光学学报*, **6**(1986), 298.
- [5] Yu Feng-qi, Zhang Chun-ping and Zhang Guang-yin, *Chin. Phys. (AIP)*, **8**(1988), 908; *物理学报*, **36**(1987), 1289.
- [6] Zhang Chun-ping, Yu Feng-qi and Zhang Guang-yin, *J. Raman Spectrosc.*, to be published.
- [7] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light*, Oxford University Press, (1973), p. 284.

THE AGGREGATION EFFECT OF METAL IONS ON SILVER SOL AND THEIR RAMAN SPECTRA

YU FENG-QI LAN GUO-XIANG ZHANG CHUN-PING

LI BING ZHANG GUANG-YIN

Department of Physics, Nankai University, Tianjin

(Received 30 May 1988)

ABSTRACT

Comparing the transmission spectra with the electron micrographs and Raman spectra of metal ions-silver sol systems, we summarized the general relations between the aggregation state of silver sol with surface enhancement factor.