

利用 SERS 效应研究表面吸附动力学过程*

张鹏翔 潘多海¹⁾ 傅石友

(中国科学院物理研究所)

1988年8月22日收到

本文提出了利用表面增强喇曼散射 (SERS) 效应研究表面吸附动力学过程的设想。基于此设想,我们对固-液界面吸附动力学进行了理论探讨,讨论了 SERS 信号强度随时间的依赖性,从而得到有关表面吸附动力学参量。并利用银胶体系对对氨基苯甲酸的吸附动态过程进行初步实验研究。结果表明,利用 SERS 效应对表面吸附动力学、尤其是微量吸附动力学的研究是非常有效的。

一、引 言

表面吸附动力学的研究不仅对吸附规律,而且对吸附物与表面相互作用提供大量的信息。由于问题的复杂性,人们主要从热力学角度进行吸附平衡态规律的研究,如 Langmuir 等温线、BET 理论等^[1],对吸附动态过程的研究甚少。表面增强喇曼散射 (SERS) 是近十年发展起来的新技术。理论和实验表明,当分子吸附于一些金属表面时,喇曼散射截面被增大 10^5 — 10^6 倍^[2],而且 SERS 强度主要与单分子吸附层有关^[3]。SERS 对于分子吸附过程有时间效应^[4]。基于 SERS 的这些特点,我们提出了利用 SERS 效应来研究表面吸附动力学问题的设想。我们从理论上探讨了利用 SERS 效应来研究固-液界面吸附动力学过程的可能性。通过简单的理论模型,讨论了 SERS 信号强度与时间的依赖关系,据此推算出吸附速率常数、表面吸附活化能等有关吸附动态参量。并相应的提出了利用 SERS 效应测定表面吸附活化能的原理。对对氨基苯甲酸吸附于银胶体系上的动态过程进行实验测量。

二、理 论

固-液界面的吸附是常见的吸附现象之一。但在固-液界面上由于溶质溶剂的存在,以及它们间的相互影响,使得固-液界面吸附动力学的研究仍处于一个初始阶段^[5]。这里仅讨论稀溶液情况下的吸附动力学问题。

在稀溶液中,设吸附力仅限于固体表面的吸附位与被吸附分子间的作用,而吸附分子间相互作用一般较小。此外,我们仅处理单分子层吸附^[6]的情况。

* 国家自然科学基金资助的课题。

1) 陕西师范大学物理系。

设 s_0 为单位面积固体表面有效吸附位置的总浓度, $s(t)$ 为单位面积 t 时刻吸附分子数。

在固-液界面上, 只考虑溶质的吸附, 那么其吸附速率正比于溶液浓度和表面未被吸附的空白位置。

$$v_{\text{吸}} = K_1[s_0 - s(t)]\rho(t), \quad (1)$$

K_1 为吸附速率常数, $\rho(t)$ 为 t 时刻溶液的浓度, 随着表面吸附的发生, 其逆过程——脱附过程随即开始。脱附速率正比于覆盖的分子数。

$$v_{\text{脱}} = K_2 s(t), \quad (2)$$

式中 K_2 为脱附速率常数。

那么表面净吸附量的变化

$$\frac{ds(t)}{dt} = K_1[s_0 - s(t)]\rho(t) - K_2 s(t) \quad (3)$$

t 时刻

$$N_0 V \rho(0) = N_0 V \rho(t) + m \sigma s(t), \quad (4)$$

式中 N_0 为 Avogadro 常数, $\rho(0)$ 为溶液未吸附前的浓度, V 为体积, m 为吸附剂的重量, σ 为每克吸附剂所占有的面积。

(3) 式简化得

$$\frac{ds(t)}{dt} = K[s^2(t) - Ms(t) + N], \quad (5)$$

式中
$$K = \frac{K_1 \sigma m}{N_0 V}, \quad M = s_0 + \frac{N_0 V \rho(0)}{m \sigma} + \frac{N_0 V K_2}{m \sigma K_1}, \quad N = \frac{\rho(0) s_0}{m \sigma} N_0 V.$$

当 $\frac{ds(t)}{dt} = 0$ 时, 达到吸附动态平衡,

$$s_e^2 - Ms_e + N = 0, \quad (6)$$

s_e 为平衡时的吸附量。

由初始条件 $s(t)|_{t=0} = 0$ 及特解 s_e , 解方程(5)得

$$s(t)/s_e = \frac{1}{M-2a} \left[M - 2a \frac{(M+2a)e^{2Kat} + (M-2a)}{(M+2a)e^{2Kat} - (M-2a)} \right]. \quad (7)$$

(7) 式中 $a = \left(\frac{M^2}{4} - N \right)^{\frac{1}{2}}$ 。(7) 式为吸附量的时间关系。因此它反映了固-液界面吸附动态过程。

理论和实验表明, SERS 强度主要来源于单分子吸附层, 因此 SERS 效应信号强度与 $s(t)$ 有如下关系:

$$I(t)/I_e = s(t)/s_e, \quad (8)$$

$I(t)$ 和 I_e 分别为 t 时刻和单层吸附时 SERS 谱的强度。

由(8)、(7)式得到 SERS 效应信号强度随时间的变化关系

$$\frac{I(t)}{I_e} = \frac{1}{M-2a} \left[M - 2a \frac{(M+2a)e^{2Kat} + (M-2a)}{(M+2a)e^{2Kat} - (M-2a)} \right]. \quad (9)$$

为了进一步说明 SERS 强度随时间的依赖性和表面吸附动力学的关系,现就如下几种近似情况分别对(9)式加以讨论:

1. 当 t 很大,即吸附时间足够长时, $e^{-k_1 t} \gg 1$

$I(t) = I_0$. 说明在一定时间内总能达到吸附平衡状态,对于不同的吸附分子以及不同的吸附状态,其吸附时间各不相同,那么通过研究 SERS 信号强度随时间的变化过程,就能反映这些信息.

2. 一般情况下,我们希望从实验测得的 $I(t)/I_0$. 求出吸附速率常数 K_1 和脱附速率常数 K_2 . 为此令 $y = I(t)/I_0$, 代入(9)式可得

$$K = \frac{1}{2at} \ln \left(1 + \frac{a}{M + 2a} \cdot \frac{4y}{1+y} \right). \quad (10)$$

取实验上两点例如: t_1 和 $t_2 = 2t_1$ 及测到的相对强度 y_1 和 y_2 , 可以解出吸附和脱附速率常数 K_1 和 K_2 , 因为(10)式中的 K, a, M 中只有 K_1, K_2 两个未知量,其他均为常数,可依实验条件进行估算.

求出 K_1, K_2 后还可以进一步推算吸附活化能 E_1 和脱附活化能 E_2 .

由 Arrhnus 关系^[6]可知:

$$K_1 = \alpha e^{-\frac{E_1}{kT}} \quad (11)$$

式中 α 为常量, k 为普适常量, E_1 则为表面吸附活化能.

设在温度为 T_1 和 T_2 时,吸附速率常数分别为 K_1 和 K'_1 , 由(11)式得

$$E_1 = \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} k \ln \frac{K_1}{K'_1}. \quad (12)$$

(12)式表明,测得不同温度下的 SERS 信号强度的时间关系,就可以计算出表面吸附活化能. 也就是说, SERS 信号强度的变化关系不仅给出吸附速率常数 K 的信息,也同时给出表面吸附活化能. 表面吸附活化能是分子吸附于表面所需能量,它是吸附动力学中最重要的参量之一. 表面吸附活化能的测量有助于研究吸附状态的变化^[7]、分子与表面相互作用等等. 通常对吸附活化能的测量比较复杂. 但从(15)式可以看到,只要通过测量不同温度下 SERS 信号强度随时间的变化就可获得表面吸附活化能这一重要的

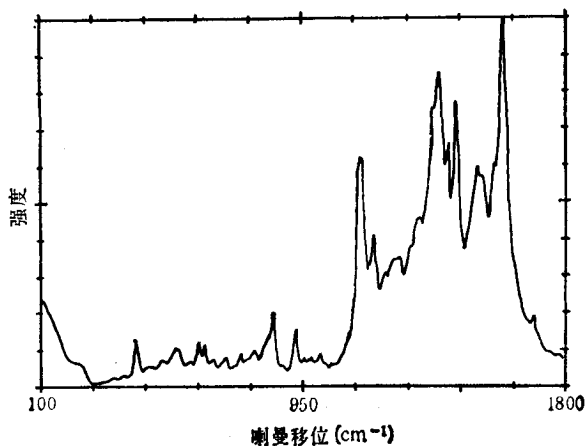


图1 对氨基苯甲酸 ($1.5 \times 10^{-2} \text{M}$) 在 Ag 胶中的 SERS 谱 激发激光波长 514.5nm; 功率 40mW

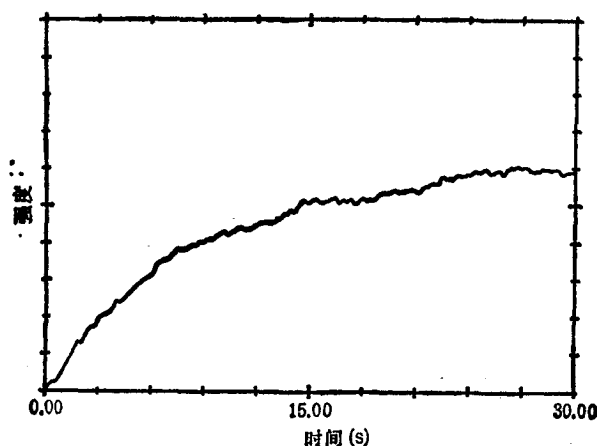


图2 在银胶系统中对氨基苯甲酸 1600cm^{-1} 模的强度与时间的关系
激发激光波长 514.5nm ; 功率 40mW

参量。由于 SERS 具有灵敏度高、易探测等特点,因此容易进行测量,尤其是对微量吸附过程,它将具有重要的应用价值。

至此,从(9)式表明, SERS 随时间的变化反映了表面吸附动力学过程,从而得到有关吸附规律及吸附动态参量等。因此预期只要利用快速响应检测仪器,如光学多道分析仪等,就可以对固-液界面吸附动力学过程进行实验研究。

三、实验研究

为了给出具体例子,我们选择对氨基苯甲酸为吸附分子,利用银胶体系做 SERS 活性剂进行实验。将 90mol 的 AgNO_3 溶解在 500mol 去离子水中,加热至沸腾。再将 10mol , 1% 浓度的柠檬酸钠溶液缓慢加入 AgNO_3 溶液中,同时快速搅拌。柠檬酸钠加完后再煮沸 10min ,冷却后得到约 350mol 灰绿色 Ag 胶^[7]。浓度为 $3 \times 10^{-2}\text{M}$ 的对氨基苯甲酸是由去离子水配制的。实验中先用一般方法测量对氨基苯甲酸的表面增强喇曼谱(见图 1)。该谱与文献报道是一致的,说明我们的实验是可靠的,同时也据此挑选 1600cm^{-1} 模为时间关系测量模。做 SERS 强度依时间变化有两种方式。一是用光学多道分析仪 (OMA) 测量一段谱或全谱的时间变化关系,这是比较理想的方式。但是目前测一个谱再存入计算机中约需十几秒的时间,对于较快的过程是不合适的。另一个方法是记录某一模式最强点相应的时间关系。虽然不能得到整个谱的时间变化,但在一些情况下该模式能反映整个分子的特点,尤其是时间变化特点。为此我们便选 1600cm^{-1} 的模式,其他模式也有类似的规律,这里不再重复。这后一种方法可以达到的时间分辨是秒的数量级,比 OMA 快得多。我们就是用后一方法进行实验的。实验中先把 1mol 的对氨基苯甲酸放入样品池中,调好光路和其他实验仪器后,将 1mol 的银胶倒入样品池中,立刻开动喇曼仪,记录对氨基苯甲酸 1600cm^{-1} 模的强度随时间的变化。所用仪器为 SPEX 1403 喇曼光谱仪, Ar^+ 激光器的 $5145\text{\AA}$ 波长用作激发源,功率为 40mW (样品

处)。每 0.1s 取一点,该点上积分 0.5s。这样得到的强度时间关系曲线示于图 2。

根据电子显微镜观察,Ag 胶颗粒平均半径为 300 Å,则 1mol 银胶中银颗粒总表面积为 $A = 164\text{cm}^2$,假定对氨基苯甲酸是平躺在银表面上^[9],每个分子占据的表面积约 30 Å²。据此可估算(9)式中的常数: $s_0 \approx 5.5 \times 10^{16}$, $M = 1.65 \times 10^{17} + 7.5 \times 10^{17} \frac{K_2}{K_1}$, $N = 6.0 \times 10^{23}$ 。

从图 2 上取两组数据, $t_1 = 3\text{s}$, $t_2 = 6\text{s}$ 最后得到吸附速率常数 $K_1 \approx 5\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和脱附速率常数 $K_2 \approx 5 \times 10^{-2}\text{s}^{-1}$ 。

必须指出,上述计算是十分粗略的,模型本身也有待改进。但给出的吸附速率常数的数量级是有参数价值的。因为迄今在复杂的固液界面上还很难给出这些常数的准确值。至于进一步测出吸附能 E_1 等参数的工作,无疑是重要的。但也需要更精密的实验。改进理论模型工作也有待于进一步探索。

四、结 论

我们提出了利用 SERS 效应研究表面吸附动力学的设想,并从理论上对固-液界面吸附动力学进行了探讨,得到了 SERS 强度随时间的变化关系。从此得到吸附速率常数及吸附活化能等吸附动力学参量,并相应提出测量固-液界面吸附活化能方法。

利用银胶体系,对对氨基苯甲酸吸附动态过程进行实验测量。实验表明, SERS 强度随时间的依赖性反映了固-液吸附动力学的有关信息,从而证实了利用 SERS 效应研究表面吸附动力学的可能性。实验和理论表明,它具有灵敏度高、容易探测,特别是对微量吸附过程将更加有效。这为 SERS 效应的应用开拓了新的领域。

相信利用 SERS 效应对固-液界面的吸附-脱附动力学等问题的研究,同样是一种有效手段。

- [1] A. W. Adamson, 顾惕人译,表面物理化学,科学出版社,(1985), 575 页。
- [2] M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.*, **57**(1985), 783.
- [3] R. K. Chang, T. E. Furtak, *Surface Enhanced Raman Scattering*. New York, (1982), p. 189.
- [4] Zhang P. X. (张鹏翔), and Liang E. J. (梁二军), *Proc. of International Conf. on Raman spectr.*, (1988) ed. by R. J. H. Clark and D. A. Long p. 251.
- [5] 陈宗琪等,胶体化学,高等教育出版社,(1986), 115 页。
- [6] 见参考文献[1]的 682 页。
- [7] 张鹏翔、高小平、庄为平,物理学报, **35**(1985), 1603.
- [8] 高小平、庄为平、张鹏翔,全国第三届光散射学术会议论文集,南开大学出版社,(1986), 143 页。
- [9] M. Moskovits *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **87** (1983), 1540.

A STUDY OF ADSORPTION DYNAMICS BY SERS

ZHANG PENG-XIANG PAN DUO-HAI FU SHI-YOU

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

We proposed a new method to study adsorption dynamics by surface enhanced Raman scattering (SERS). A simple theoretical model of adsorption dynamics for solid-liquid interfaces was established. We analysed the time dependence of SERS intensity and further deduced the parameter of adsorption dynamics, such as constant of adsorption speed, adsorption activation energy. As an example, we studied the adsorption dynamics of P-amino-benzoic acid adsorbed on the silver colloid. The results show that the faster process of the time dependence of SERS are related to the adsorption process. From the experimental data and our theoretical model, the constant of adsorption speed were deduced. We believe that the study of adsorption dynamics by SERS is very promising.