

添加 KCl 对银胶光吸收的影响

王卫宁¹⁾ 方 炎 傅石友 张鹏翔

中国科学院物理研究所, 北京, 100080

1989 年 3 月 14 日收到

本文研究了添加 KCl 对两种银胶光吸收谱的影响, 并与添加吡啶的情形进行了比较. 结果表明 KCl 的加入, 由于造成银颗粒表面的覆盖层而使整个光谱区的光吸收增加, 削弱了原银颗粒的等离子共振吸收, 同时因银胶发生链状凝聚, 原等离子共振吸收峰发生劈裂和红移. 讨论了这些变化对表面增强喇曼散射强度的影响.

PACC: 3220F; 4220; 7830

一、引 言

自从 1979 年 Creighton 等人在银胶中观察到吸附吡啶分子的表面增强喇曼散射 (SERS) 以来^[1], 人们用银胶作为 SERS 衬底材料进行了大量的机制和应用研究. 由于一些研究结果彼此不完全重复, 人们对银胶及其添加物进行了研究, 进而发现银胶-分子是复杂的体系, 有时是很不稳定的. 出于对 SERS 机制理解的要求以及银胶的性质与应用上的考虑, 必须更深入地研究银胶-分子体系. 如用透射电子显微镜、紫外-可见吸收光谱研究银胶颗粒尺寸、形态、银胶颗粒的凝聚情况以及产生 SERS 的机制等. 在 SERS 实验中, 人们发现分子的加入会改变银胶的凝聚状态. 例如在观察一种分子的 SERS 信号时, 若加入少量的 KCl 或吡啶, 则会进一步增强信号. 一些人称这进一步的增强是凝聚状态的适当改变造成的, 也有人认为这可能是形成了更多的活位^[2,3]. 人们发现无论是早期的电化学池系统还是后来的银胶系统, 在进行 SERS 测量时, 适当的 KCl 添加都使观测信号增强, 因此甚至有人认为这是 SERS 测量的必要条件之一. 然而, 至今对加入 KCl 的作用机制人们还没有统一的认识. 最近, 我们在电子显微镜实验中发现 KCl 的加入不仅会像吡啶那样引起银胶颗粒的凝聚, 而且发现凝聚状态不同. 尤其引人注目的是, KCl 的加入似乎迁移了一些银原子, 不仅改变了银颗粒的尺寸, 还在银颗粒表面包上了一新的原子集团^[7]. 这一变化是否会在光吸收谱上表现出来? 加之, KCl 的加入对 SERS 影响的机制尚不清楚, 进行详细的吸收光谱研究是必要的.

考虑到加入吡啶和加入 KCl 引起 SERS 信号变化以及胶体凝聚上的异同, 在实验中既考察分别加入吡啶和 KCl 引起的吸收光谱的变化, 也研究了同时加吡啶和 KCl 但次序不同时吸收光谱的变化. 参照透射电子显微镜的结果, 解释了发现的光吸收谱变化,

1) 北京师范学院物理系.

并讨论了加入 KCl 对 SERS 信号的影响。

二、实 验

银胶的制备有多种方法,如机械研磨法、电离法、化学反应法等。本文中采用化学还原法用两种反应制备了银胶,其颗粒尺寸、形状略有不同,在 SERS 实验中表现亦有所不同。为对比也为更细致地了解加入 KCl 的影响,采用了这两种银胶。

方法一是基于 Creighton 最早的描述^[1]。这种银胶颗粒比较均匀,近于球形,光吸收在 390nm 有极值,银胶呈棕黄色。以下简称为黄银胶。方法二是基于 Meisel 的报道^[4]。这种银胶颗粒尺寸分布相对较宽,除近于球形颗粒之外还有长宽比不同的各种颗粒和针状晶体,其光吸收在 500nm 附近形成宽峰,看起来呈灰绿色,以下简称灰银胶。用这两种银胶都进行过成功的 SERS 实验,增强因子均在 10^6 左右,说明银胶是良好的 SERS 衬底。在此基础上研究加入 KCl 的影响。

紫外可见吸收光谱实验是由日本岛津 UV-265 型紫外可见分光光度计完成的,扫描范围从 200—900nm。胶体样品放在石英样品池内,按通常光散射实验条件准备样品,不过这里进行透射光吸收测量。

三、结果与讨论

图 1 给出黄银胶 (a) 及该银胶分别加入少量吡啶 (b), KCl (c), 先吡啶后 KCl (d)

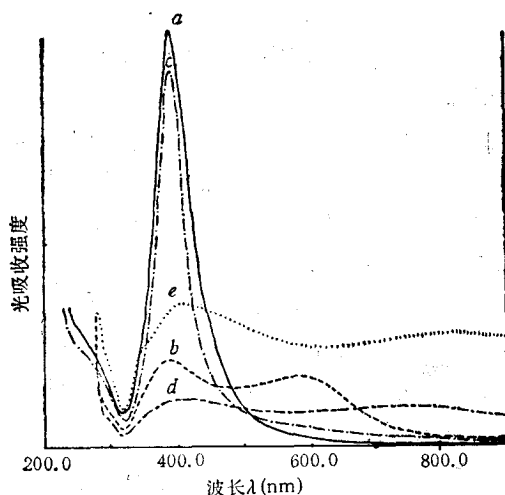


图 1 黄银胶及其加入分子的吸收光谱
曲线 a 为黄银胶的吸收光谱;曲线 b 为黄银胶中加入吡啶;曲线 c 为黄银胶中加入 KCl;曲线 d 为黄银胶中先加吡啶,后加 KCl;曲线 e 为黄银胶中先加 KCl,后加吡啶

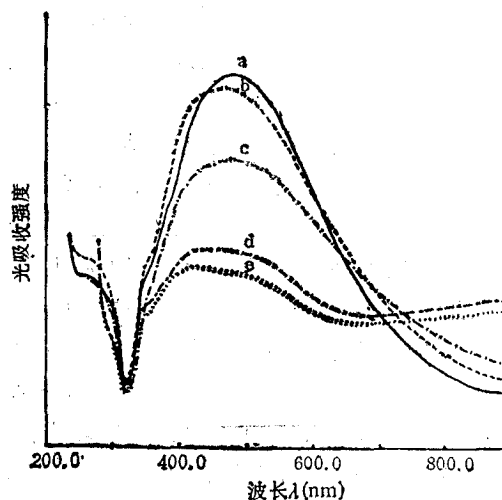


图 2 灰银胶及其加入分子的吸收光谱
曲线 a 为灰银胶的吸收光谱;曲线 b 为灰银胶中加入吡啶;曲线 c 为灰银胶中加入 KCl;曲线 d 为灰银胶中先加吡啶,后加 KCl;曲线 e 为灰银胶中先加 KCl,后加吡啶

和先 KCl 后吡啶(e)的五种情况下的吸收光谱。图 2 给出灰银胶(a)及该银胶分别加入吡啶(b), KCl(c), 先加吡啶后 KCl(d) 和先加 KCl 后加吡啶(e)五种情况的吸收光谱。观察图 1, 图 2, 对比 a, b, c 等情况发现以下特点:

1) 两种银胶吸收光谱不同。黄银胶在 395.8nm 处有强的尖锐吸收峰。这个峰已被识别为单个银颗粒的表面等离子共振吸收^[5]。由透射电子显微镜像测知, 银颗粒的平均直径为 11.1nm。该峰很尖锐, 半高宽为 70nm。灰银胶的吸收峰较宽, 半高宽约为 230nm, 为黄银胶的 3 倍多。峰值位置在 484.6nm, 相对黄银胶有很大的红移。从电子显微镜照片得知, 这种银胶中包含有各种形状的银颗粒。横向平均线度约为 54nm, 纵向约为 130nm。统计了 6 张电子显微镜照片上出现的全部银颗粒的尺寸, 以横向(b), 纵向(a)尺寸比 b/a 为横轴, 相应尺寸比下颗粒数为纵轴, 得到图 3。如果把银颗粒做近似椭球看, 则 b/a 可看作是椭球长短轴之比。按 Kerker 理论^[6], 当椭球 $b/a=1.0$ (球形) 时, 银颗粒表面等离子共振频率在 390nm 处, 随着 b/a 值的增加, 等离子共振频率劈裂为两个, 一个仍在 390nm 附近, 而相应于纵向分量的另一个则会明显红移。因此图 2 的宽的吸收峰实际上是各种银颗粒对应的不同等离子共振频率的迭加。其极值在 480nm 附近, 对应 b/a 值为 2.0, 与统计结果比较符合。此外, 在灰银胶的吸收谱上 350nm 处有一肩膀出现, 这被识别为银的体等离子共振吸收。灰银胶的吸收极值更靠近氩激光器的激发频率, 因此通常用这种银胶更容易获得 SERS 信号。

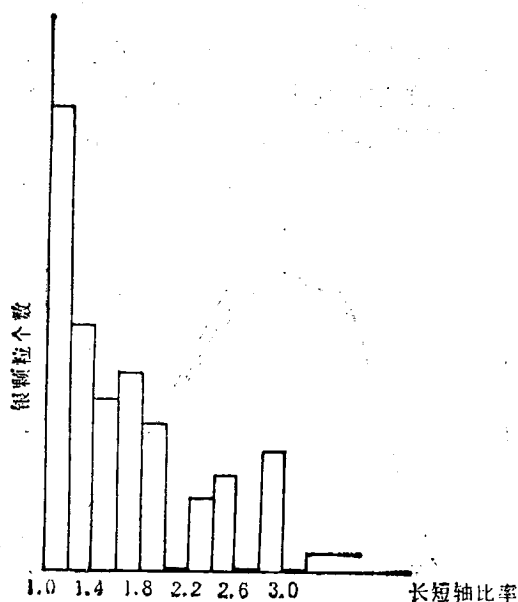


图 3 灰银胶的银颗粒尺寸分布图

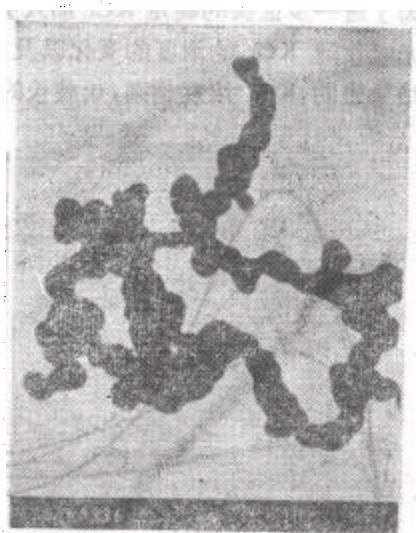


图 4 银胶中加入 KCl 的透射电子显微镜像 ($\times 2 \times 10^4$)

2) 两种银胶分别单独加入吡啶。黄银胶加入吡啶后, 除原 395.8nm 峰有很小位移之外, 在 589.8nm 处出现一新的吸收峰。该峰很宽, 并且依时间的推移逐渐红移。按照等离子共振理论, 新的吸收峰可以被认为是胶体凝聚造成等离子共振纵向、横向分量频率

不同引起的。凝聚的银颗粒链越长红移越甚。这与透射电子显微镜的观察是一致的。吡啶加入后的银胶发生凝聚,但颗粒轮廓仍然分明,颗粒表面与不加吡啶时相同。在灰银胶中加入吡啶后(图2曲线**b**)似乎很难分辨出新峰,但仔细比较可知,吸收峰进一步展宽了,尤其是长波长的吸收明显增加。这与胶体凝聚造成的吸收红移是一致的,只不过因原来峰比较宽,附加部分不像黄银胶中那么明显。这与电子显微镜的观察也是一致的。吡啶的加入使银颗粒凝聚,但也使部分针状晶体颗粒消失,似乎凝聚形成的链代替了部分 b/a 值较大的针状颗粒,因此相对地说红移没有黄银胶那么明显。

3) 两种银胶分别单独加入 KCl。比较图1和图2的 a, b, c 三种情况可知, KCl 的加入无论对哪种银胶都没有新的可分辨的吸收峰出现。但是等离子共振吸收强度都有降低,而其它波长的吸收却都有增加。这一结果曾使一些只凭光吸收测量来判断胶体有无凝聚的人认为 KCl 的加入不会引起银胶的凝聚。实际上 KCl 的加入引起了银胶的剧烈凝聚。电子显微镜照片表明 KCl 的加入使银颗粒形成链状、甚至网状凝聚(见图4)。细心的实验者也会发现 KCl 加入后的瞬间,银胶的颜色会急剧变化,从棕黄色或灰绿色很快变成灰色。这都说明凝聚的确发生了。那么为什么在后来的光吸收谱上看不到如吡啶加入那样的新峰呢? 这一方面可能是凝聚太快,新峰已移出测量的光谱区,另一方面也与加 KCl 在银颗粒表面上形成的原子团层有关。在电子显微镜实验中发现 KCl 的加入在银颗粒表面形成了疏松、不导电的原子团层^[7], 它似乎像黑体那样吸收各种波长,因此在等离子共振频率以外的波段上光吸收都增加了。总的光吸收是银颗粒的等离子共振吸收和表面覆盖层的吸收的迭加。而原来的共振吸收峰,因颗粒表面层光吸收的增加,入射到银颗粒的光强度变小而被消弱,所以表现为等离子共振吸收减小。

为了进一步证实的确是 KCl 加入引起的光吸收的这些变化,还做了银胶中加入 KCl 时,光吸收随 KCl 的浓度的变化以及加 KCl 后光吸收依时间而变的谱线(见图5和图6)。结果表明, KCl 浓度越高,长波长的吸收越强,而等离子共振吸收峰越弱(见图5)。

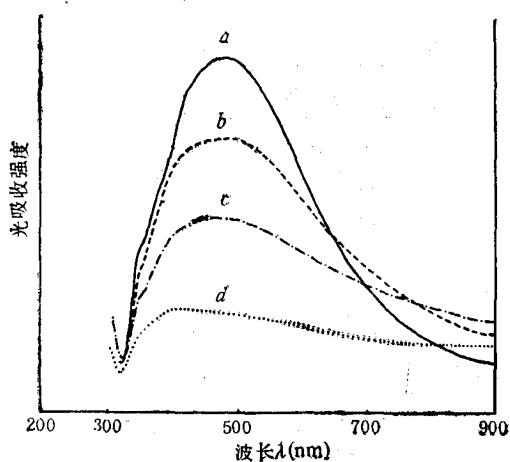


图5 灰银胶随 KCl 浓度变化的吸收谱
曲线 a 为 0; 曲线 b 为 0.005mol; 曲线 c 为 0.02mol;
曲线 d 为 0.05mol

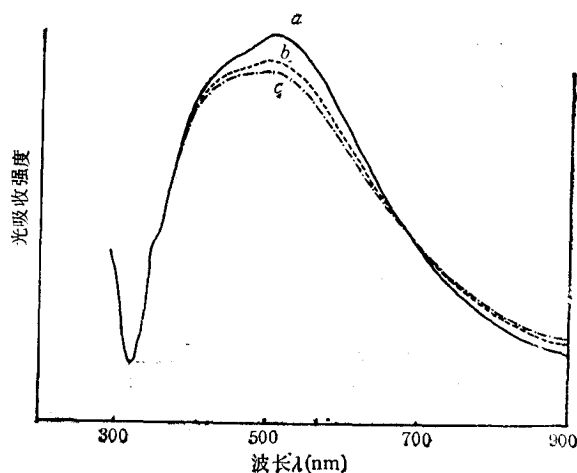


图6 灰银胶加入 KCl 0.01mol 时吸收谱随时间的变化
曲线 a 刚刚加入 KCl; 曲线 b 为 3min 后; 曲线 c 为 6min 后

前者可看作是等离子共振纵向分量的进一步红移及覆盖层光吸收增加的共同作用结果,而后者则是覆盖层吸收使入射到银颗粒上的光强变弱,削弱了等离子共振造成的。

随着 KCl 加入后时间的推移,可以认为原子团覆盖层逐步形成,因而会逐渐增加长波长吸收,而削弱等离子共振。图 6 则显示了这一过程。

4) 两种银胶先后加入 KCl 和吡啶。从谱线结构上看两种银胶对加 KCl 和吡啶的顺序没有明显的依赖关系。但是和单纯加吡啶比较,黄银胶中似乎仍有新峰存在,只是更宽和红移更多。而灰银胶则在红端吸收更强。这实际上是链网状凝聚和表面覆盖层的共同作用结果。

四、结 论

从光吸收谱可以看出,银胶中加入 KCl 或吡啶对银胶颗粒及凝聚状态的影响。KCl 的加入使银胶光吸收在各波段增加,而等离子共振吸收区减弱,说明晶体银颗粒表面出现的这层原子团层是高度光吸收的类似黑体物质。而加入吡啶则不出现这层原子团吸收层。但加入吡啶引起的凝聚造成吸收光谱的新吸收峰。加 KCl,虽然在吸收谱上没有测到明显的新吸收峰,但仍然引起了凝聚,只是一方面凝聚太快,光吸收测量也需要更快才有机会测到,另一方面表面形成的原子团层的吸收也妨碍了共振吸收新峰的出现。总之,KCl 对银胶中 SERS 的进一步增强并不像吡啶那样引起银胶的适当凝聚,另一个或许更重要的作用是在银颗粒表面形成的疏松原子团层。后者或者更有利于分子的吸附,或者提供了更多的活位。到底是哪种情况还需进一步的实验研究。

- [1] J. A. Creighton, C. G. Blatchford and M. G. Albrecht, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **275**(1979), 790.
- [2] B. Pettinger and K. Krischer, *J. Electron Spectros. & Relat. Phenom.*, **45**(1987), 133.
- [3] P. Hildebrandt and M. Stockburger, *J. Phys. Chem.*, **88**(1984), 5935.
- [4] P. C. Lee and D. Meisel, *J. Phys. Chem.*, **86**(1982), 3391.
- [5] J. A. Creighton *et al.*, In "Proceedings of the International Raman Conf.," Ed. W. F. Murphy, North Holland, Amsterdam, (1980), p. 398.
- [6] M. Merker, *J. Colloid & Interface Sci.*, **105**(1985), 5.
- [7] 方炎等, *物理学报*, **39**(1990), 46.

INFLUENCE OF ADDING KCl ON LIGHT ABSORPTION SPECTRA OF SILVER COLLOID

WANG WEI-NING FANG YAN FU SHI-YOU ZHANG PENG-XIANG

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100090

(Received 14 March 1989)

ABSTRACT

The influence of adding KCl to silver colloid on light absorption of the colloid was studied and compared with that of adding pyridine to the colloid. It was found that the light absorption was increased due to the formation of an atomic cluster layer on the Ag particle surfaces caused by adding KCl, and that the original surfaces plasmon resonance absorption was reduced. At the same time, the linear-chain aggregation caused by adding KCl lead to an apparent red shift of the plasmon resonance absorption, which sometimes was difficult to observe. The influence of these changes on SERS was also discussed.

PACC: 3220F; 4220; 7830