

氯离子对银胶中表面增强喇曼 散射效应的影响

傅石友 张鹏翔 李秀英

中国科学院物理研究所, 北京, 100080

1991 年 1 月 16 日收到

讨论氯离子对银胶体系中对氨基苯甲酸 (PABA) 和吡啶 (pyr) 的表面增强喇曼散射 (SERS) 效应的影响. 观察 PABA 在银胶中的 SERS, 氯离子的影响以及 SERS 强度-时间关系. 发现氯离子的竞争吸附破坏 PABA 分子的类固相吸附并伴随着分子吸附状态的改变, 从而导致 SERS 强度的减弱. 研究 PABA/银胶与 pyr/银胶混合后添加氯离子的影响. 同时观察氯离子对银胶中 PABA 和 pyr 光吸收的影响. 发现氯离子对银胶中 SERS 的影响主要是化学增强.

PACC: 3220F; 8265

一、引 言

1974 年 Fleischmann 发现的表面增强喇曼散射 (SERS) 效应为界面物理和化学开拓了广泛的研究领域. 近十几年的研究积累了大量的实验事实, 也出现许多理论模型^[1], 但迄今为止, 人们对 SERS 机制的认识并不完整. 电磁增强模型、化学增强模型和活位模型是目前流行的几种主要理论模型. 人们普遍认为在大多数 SERS 体系中, 这几种增强机制都起作用, 但对它们是否普遍存在以及它们的相对贡献仍有争论.

负离子, 尤其卤族元素离子 (Cl^- , Br^- , I^-), 对 SERS 效应的影响早有报道. 在电化学池中, 适当的氯离子浓度是 SERS 的一个重要条件^[2], 在银胶体系中, 氯离子的影响也是十分重要的^[3]. 适当加入氯离子, 可使 pyr 的 SERS 强度增强^[4], 对某些染料分子甚至引起百倍的增强^[5]. 对于其机制人们有不同的理解. 一般而言, 氯离子对银胶体系的影响主要表现在两个方面: 首先, 氯离子破坏胶体系统的介电性质, 改变银颗粒的凝聚状态, 使表面等离子体共振红移, 导致电磁增强变化^[6,7]. 我们称之为电磁作用. 适当的凝聚结构可以使表面等离子体共振与激发光波长更接近, 从而增强 SERS 效应, 而过度的凝聚可能引起胶体的不稳定, 破坏表面等离子体的共振, 导致 SERS 效应减弱乃至消失. 其次氯离子影响吸附分子同表面的相互作用, 甚至形成表面复合体或所谓“活位”, 引起化学增强的变化^[8]. 我们称之为化学作用. 在一般情况下, 这两种效应是共存的, 但由于胶体体系的复杂性, 人们很难区分开它们的贡献.

本文分析 KCl (大量的工作证实是氯离子起作用) 对 PABA 和 pyr 在银胶中 SERS

效应的影响,讨论了加入 KCl 后, PABA 的 SERS 强度随时间的变化关系. 观察 KCl 对 PABA 和 pyr 分别加入银胶再混合的 SERS 效应和强度-时间关系的影响. 分析 KCl 对 PABA 和 pyr 分子在银胶中光吸收的影响. 发现 KCl 对银胶中 SERS 效应的影响基本上来源于化学作用.

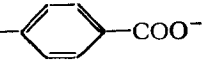
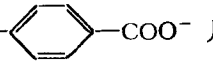
二、实 验

银胶是采用 Lee 的方法^[8],由硝酸银和柠檬酸钠配制而成. 其电子显微镜和光吸收研究结果见文献^[9,10]. 这种银胶呈灰色,吸收带很宽,最大吸收峰在 480nm 左右,是很理想的 SERS 衬底. 分析纯的 PABA, pyr 和 KCl 均由去离子水配制成水溶液. 喇曼谱仪是带有 Spex103 Datamata 微机控制系统的 Spex1403 型双光栅喇曼谱仪,有一部分工作是在 GDM1000 双光栅喇曼谱仪下完成的. 采用 90° 散射配制. 由氩离子激光器的 514.5 nm 线做为激发光,功率为 40mW 左右.

将 1ml 0.02mol 的 PABA 与 1ml 银胶混合,静置几分钟后测量,得到图 1 的 PABA 在银胶中的 SERS 谱,然后在样品池中加入 1.0 mol 的 KCl 一滴(大约 0.035ml),几分钟后再次测量,结果见图 2. 将 0.02mol 的 PABA 和 0.1mol 的 pyr 先分别与银胶 1:1 混合,然后再各取 1ml 混合在一起进行测量,其 SERS 谱和加入 KCl(0.5mol, 一滴)后的谱见图 3. 将光栅固定在某一位置,可以观察这一位置的喇曼散射强度随时间的变化关系,图 4 给出银胶中 PABA 分子的 1600cm⁻¹ 和 1140cm⁻¹ 模在加入 KCl 后的强度-时间关系. 也讨论了 pyr/银胶和 PABA/银胶混合后, KCl 对其强度随时间的变化关系的影响,结果见图 5. 图 1,图 2,图 4 是在 Spex 1403 谱仪上测量的,图 3,图 5 是在 GDM1000 谱仪上测量的. 由于仪器精度的差异,测得的谱也有些不同. 另外,由日本岛津 UV-265 型紫外可见分光光度计分别测量 PABA 和 pyr 在银胶中的紫外可见光吸收谱,结果见图 6 和图 7.

三、结果与讨论

1. PABA 的 SERS 及氯离子对其影响

PABA 显示出很好的增强效应,其 SERS 谱见图 1. PABA 是以负离子的形式 NH_2 -- COO^- 吸附在银表面上的. NH_2 -- COO^- 几乎是平面式的,羧基(COO^-)仅当它的平面与苯环的平面在同一平面时才能同苯环相连,因此,分子只能采取不能围绕 C-C 轴转动的吸附形式. 同样,氨基(NH_2)亦几乎是平面的,所以,分子适合平面取向的 π 键而不可能是“站立”的,即分子平躺吸附于银表面上. 由于苯环的 π 键, NH_2 和 COO^- 中的孤电子对与银表面相互作用,使得苯环, NH_2 和 COO^- 的振动均有较大的增强. 当 PABA 的浓度较大时,多层吸附的 PABA 分子在银表面上存在两种吸附形式^[11]: 吸附分子间存在氢键作用的类固相吸附和吸附分子间无相互作用的类气相吸附. 在本实验条件下,从记录的振动谱可以发现, PABA 分子的 SERS 谱是类固相和类

气相吸附平衡时两相 SERS 谱的组合。图 1 中, 1600 (V_{8a}), 1575 (V_{8b}), 1515 (V_{19a}), 1450 (V_{19b}), 1180 (V_{9a}) 及 300—900 cm^{-1} 之间的振动峰是由苯环的振动产生的。1140 cm^{-1} [$\tau(\text{NH}_2)$] 是 NH_2 的弯曲振动模。1390 cm^{-1} 和 1372 cm^{-1} 模分别对应 COO^- 的类固相和类气相的伸缩振动模。

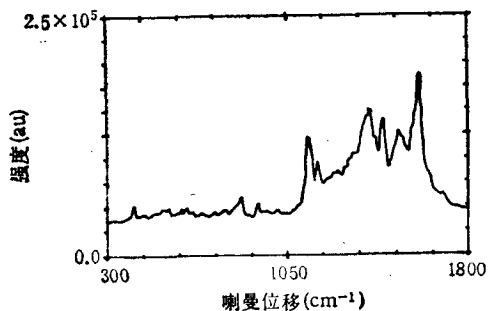


图 1 银胶中 PABA(0.01mol) 的 SERS 谱

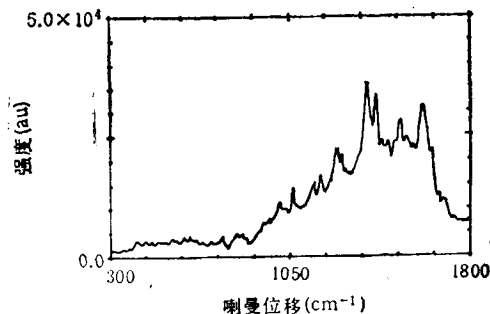


图 2 在图 1 中添加 KCl 后的 SERS 谱
KCl 的浓度为 0.012mol

比较图 1 与图 2 可发现, 氯离子的加入使 PABA 的 SERS 谱发生较大的变化。谱的强度减弱, 相对强度也有较大的变化。 COO^- 的类固相伸缩振动模 (1390 cm^{-1}) 消失, 而类气相伸缩振动模 (1372 cm^{-1}) 相对变强。这表明氯离子的竞争吸附效应破坏银表面上类固相 PABA 分子间的氢键并使部分 PABA 分子脱附, 从实验中发现, 随着加入的氯离子增多, 1390 cm^{-1} 模的强度相对于 1372 cm^{-1} 模逐渐降低, 当氯离子足够多时, 1390 cm^{-1} 模消失, 表明此时银表面上仅存在类气相吸附(即单体吸附)的 PABA 分子。 NH_2 的弯曲振动 (1140 cm^{-1} 模) 消失可能是由于 NH_2 与表面的孤电子对键断裂而远离表面所致。苯环振动峰强度的减弱及 COO^- 的振动 (1372 cm^{-1} 模) 相对变强, 表明苯环与表面的相互作用相对于 COO^- 与表面的相互作用减弱, 苯环较 COO^- 距离表面更远。根据上面的分析可以推知, 氯离子的竞争吸附改变了 PABA 分子的吸附状态, 分子由原来的平躺式吸附转变为以 COO^- 为连接点的“站立”式吸附。吸附状态的改变使 PABA 分子与表面的相互作用(电荷转移等)减弱, 必然导致 SERS 强度减弱。尽管 COO^- 仍与表面相连, 可由于苯环与表面的相互作用减弱及分子内部的弛豫效应, COO^- 与表面的电荷转移共振也相应减弱, 因而 COO^- 的振动峰较平躺吸附时仍然减弱, 只是相对强度变大。从后面的实验知道, SERS 强度的减弱主要是由于吸附状态改变引起的。

上面只是说明在银胶系统中, 氯离子的加入导致 PABA 分子吸附状态的改变, 从而引起 SERS 强度的减弱, 并没有涉及胶体凝聚的影响。事实上, 当 KCl 加入到样品池后, 胶体的颜色及入射光的透过率发生变化, 表明胶体的凝聚状态已改变。透射电子显微镜的研究证实: KCl 确实能引起胶体凝聚^[9]。光吸收实验(在第 4 节讨论)也表明 KCl 的确能引起胶体凝聚状态的变化。因此, 在本实验条件下, 氯离子对胶体的电磁作用和化学作用均存在。那么电磁作用和化学作用哪一个更重要, 它们的相对贡献是多少?

2. pyr 和 PABA 分别加入银胶后混合的实验

pyr 在银胶中的 SERS 及氯离子对其影响已经有许多报道^[12]. 在本实验中, pyr 与银胶混合后 SERS 强度随时间增加, 这与文献报道一致^[12], 混合大约 20 min 后, SERS 强度基本达到稳定值, 加入适量的 KCl 可以有大约 20 倍的增强. 目前对于其增强机制尚无定论, 氯离子既引起胶体的凝聚, 也影响 pyr 与表面的相互作用, 甚至可能形成 pyr/Cl-/Ag 表面复合体. 但这两者对 SERS 强度影响的相对贡献目前仍不清楚.

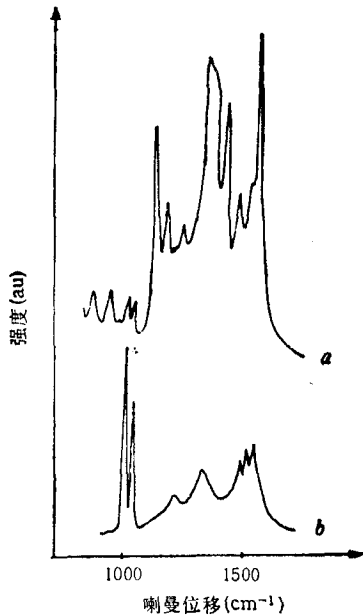


图3 先将 PABA 和 pyr 分别与银胶 1:1 混合再各取 1ml 混合在一起测量
 a 为 SERS 谱; b 为加 KCl(0.006mol) 后的 SERS 谱

pyr 和 PABA 分子分别加入银胶后混合的 SERS 谱见图 3 谱线 a, 由于混合后银胶体系的 pH 值发生变化, 两者的 SERS 谱略有变化, 但基本上与单独做时得到的谱一致, 表明混合并没有引起化学反应. 加入 KCl 后, 见图 3 谱线 b, pyr 的 SERS 强度增强, 而 PABA 的 SERS 强度减弱. 这表明在相同的实验条件下, 氯离子对不同的吸附分子影响是不同的, 有时甚至是相反的. 根据电磁增强理论, 胶体粒子凝聚状态对 SERS 的影响与吸附分子无关. 图 3 的实验结果显然不能用氯离子对胶体凝聚的影响来解释, 只能从化学增强机制理解, 通过考虑氯离子对 SERS 系统的化学影响来解释混合吸附实验中的差异, 进而将氯离子对银胶中 SERS 的化学作用与电磁作用区分开来.

3. SERS 强度-时间关系的观察

影响 SERS 强度-时间关系的因素很多, 诸如氯离子的扩散与吸附过程, 胶体粒子的凝聚过程, 较大的银颗粒凝聚体布朗运动的涨落等等, 均可对 SERS 强度-时间关系产生影响. 不过, 尽管 SERS 强度-时间关系十分复杂, 但由于其中包含许多有价值的信息, 因而对它的研究是一个很有趣的课题. 从中可以得到一些十分有意义的结果.

图 4 给出银胶中 PABA 分子的 1600cm^{-1} 模和 1140cm^{-1} 模的强度-时间关系. 实验中也观察了其它的模式, 发现其时间变化关系基本上是相同的. 从图 4 中可以发现, 这两个模式的行为是十分相似的. 从前面的分析中可以知道, 这两个模式一个是苯环的振动, 另一个是氨基的振动, 它们受氯离子影响的程度是不一样的. 因此, 图 4 中两个模式的相似性表明这两个模式强度随时间的改变是由同一个原因引起的. 在 PABA 和银胶中加入 KCl 后 (见图 4), 在 1.3s 以前的较小的变化可能是由于氯离子的扩散和 PABA 分子的脱附引起的, 在 1.3s 时, 强度在大约 0.5s 内有个快速下降, 由实验发现这个快速过

程是重复的,而且 SERS 强度的减少基本上来源于这个快速下降过程。比较两个模式减少的程度发现, 1600cm^{-1} 模减弱了大约 8 倍,而 1140cm^{-1} 模则消失。在同一条件下,氯离子对同一分子的不同模式有不同的影响,这种模式的选择性正是化学增强效应所特有的。因此,图 4 中两个模式的差异显然是由氯离子的化学作用引起的。但从这个实验中仍然不能肯定氯离子对系统电磁增强的影响对这个快速下降过程究竟有多大贡献。为此,讨论混合吸附时的强度-时间关系。

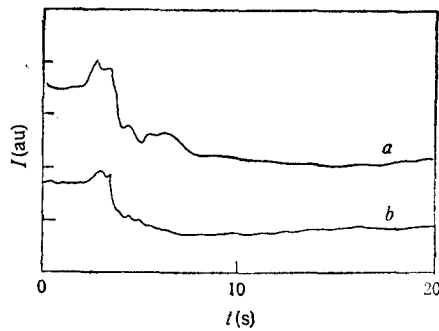


图 4 PABA/银胶中加 KCl 后的强度-时间关系
谱线 *a* 为 1600cm^{-1} 模; 谱线 *b* 为 1140cm^{-1} 模

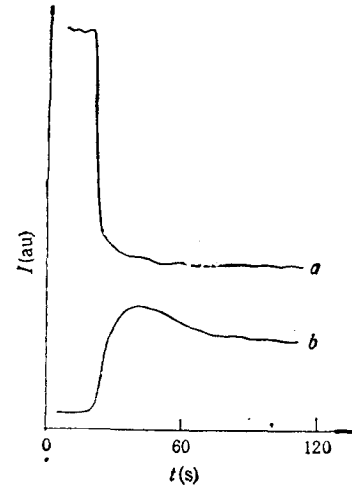


图 5 混合吸附后 KCl 对强度-时间的影响
谱线 *a* 为 PABA 的 1600cm^{-1} 模;
谱线 *b* 为 pyr 的 1010cm^{-1} 模

图 5 谱线 *a* 和谱线 *b* 分别给出混合吸附时 PABA 的 1600cm^{-1} 模和 pyr 的 1010cm^{-1} 模的强度-时间关系。图 5 谱线 *a* 与 PABA 单独在银胶中的情况[图 4 谱线 *a*]很相似,比较图 5 谱线 *a* 和谱线 *b* 可以发现, KCl 对 PABA 和 pyr 的强度-时间关系的影响是不同的。在 PABA 的强度快速下降时, pyr 的强度却在上升。pyr 的强度达到最大值后又经过一个较慢的下降过程才达到稳定状态,而此时 PABA 的强度却一直是稳定的。因此,在这个过程中若氯离子对 SERS 系统电磁增强的影响足够大,由于电磁增强对这两种分子的影响是相同的,那么图 5 谱线 *a* 和谱线 *b* 应有一个相似的变化过程,它们的差异不应这么大。换言之,即使在这个过程中存在电磁增强的变化,也是很小的,已经完全被化学增强的改变所淹没。因此可以说,氯离子对银胶中 PABA 和 pyr SERS 效应的影响,基本上是一种化学作用。电磁作用即使存在,它相对于化学作用也是非常小的。

4. KCl 对 SERS 系统光吸收的影响

考虑 KCl 对银胶中 PABA 和 pyr 光吸收的影响。图 6 给出 PABA 在银胶中的光吸收谱,纯银胶吸收峰的最大值在 484.6nm ,半高宽约为 230nm ,见图 6 谱线 *a*,对其详细分析见文献[10]。PABA 加入银胶后,其光吸收谱见图 6 谱线 *b*,整个吸收峰降低,吸收最大位置在 519.2nm 处,长波范围的吸收增加,这是由于胶体的凝聚造成的。

吸收峰的最大位置与激发光波长相近,这与 PABA 在银胶中显示出很好的 SERS 效应是一致的。再加入 KCl (见图 6 谱线 *c*), 整个吸收峰降低,长波范围的吸收也相对减弱,表明氯离子的确引起胶体凝聚状态变化。但吸收峰的降低并不表明 SERS 效应也减弱,这可以从图 7 中得到证明。在 pyr/Agcol 中添加 KCl 后,对应激发光波长处的光吸收亦降低许多,但 pyr 在银胶中的 SERS 却因 KCl 的加入而增强许多。氯离子对 pyr 和 PABA 在银胶中的光吸收的影响是相似的,均引起光吸收的降低,但对它们 SERS 效应的影响却是相反的 pyr 增强而 PABA 减弱。这也表明在氯离子对 SERS 的影响中,化学作用的影响远大于电磁作用的影响。

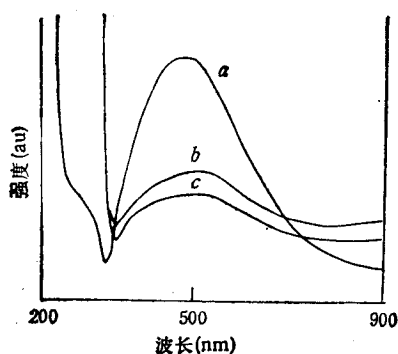


图 6 银胶中 PABA 的光吸收谱
谱线 *a* 为纯银胶;谱线 *b* 为 PABA 加银胶;
谱线 *c* 为 PABA 加银胶再加入 KCl

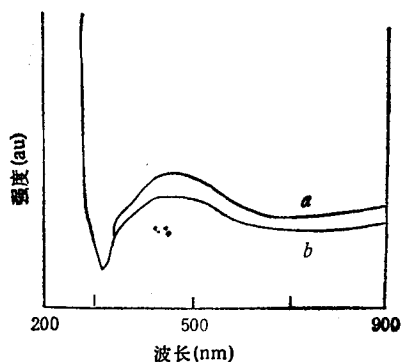


图 7 银胶中 pyr 的光吸收谱
谱线 *a* 为 pyr 加银胶;谱线 *b* 为 pyr
加银胶再加入 KCl

四、结 论

通过对 PABA 分子 SERS 谱及氯离子对其影响的分析,发现氯离子破坏 PABA 分子在表面的类固相吸附,使 PABA 分子以类气相的形式吸附于银表面,而且分子吸附状态也伴随着发生改变,由原来的平躺式吸附转变为以 COO^- 为连接点的站立式吸附。研究了氯离子对 PABA/银胶和 pyr/银胶混合后 SERS 效应及 SERS 强度-时间关系,考查了氯离子对银胶中 PABA 和 pyr 光吸收的影响。区分了氯离子对银胶体系的化学作用和电磁作用的影响。发现氯离子对银胶中 PABA 分子和 pyr 分子 SERS 效应的影响基本上是由化学作用引起的,即氯离子主要是影响系统 SERS 的化学增强部分。氯离子对系统 SERS 的电磁作用即使存在,那么它对 SERS 的影响也是很小的,完全被化学作用的影响所掩盖。

- [1] Surface Enhanced Raman Scattering, edited by R. K. Chang and T. P. Furtak, Plenum, New York, (1982);
M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.*, 57(1985), 783;
A. Otto, T. Bornemann, U. Erturk, I. Mrozek and C. Pettenkofer, *Surf. Sci.*, 210(1989), 363.
- [2] M. Fleischmann *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, 117(1981), 243;
Z. Q. Tian *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, 265(1989), 277.
- [3] P. X. Zhang, S. Y. Fu and X. Wang, in "XII INTERNATIONAL CONFERENCE ON RAMAN SPECT-

- ROSCOPY", edited by J. R. Durig and J. F. Sullivan, John Wiley & Sons, New York, (1990), p. 356.
- [4] H. Wetzl and Gerischer, *Chem. Phys. Lett.*, **76**(1980), 460.
- [5] P. Hildebrandt and M. Stockburger, *J. Phys. Chem.*, **88**(1984), 5335.
- [6] B. Pettinger and K. Kricher, *J. Elect. Spectr. & Relat. Phenom.*, **45**(1987), 790.
- [7] D. Fornasiero and F. Grieser, *J. Chem. Phys.*, **87**(1987), 3213.
- [8] P. C. Lee and D. Melsel, *J. Phys. Chem.*, **86**(1982), 339.
- [9] 方炎等, 物理学报, **39**(1990), 46.
- [10] 王卫宁等, 物理学报, **39**(1990), 177.
- [11] J. S. Suh, D. P. Dilecia and M. Moskovits, *J. Phys. Chem.*, **87**(1983), 1540.
- [12] R. L. Garrell, Ph. D. Thesis, Univ. of Michigan, (1984).

INFLUENCE OF CHLORIDE IONS ON SERS IN Ag SOL

FU SHI-YOU ZHANG PENG-XIANG LI XIU-YING

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080

(Received 16 January 1991)

ABSTRACT

The influence of chloride ions on SERS of PABA (p-aminobenzoic acid) and pyridine in Ag sol were discussed. SERS of PABA in Ag sol, the influence of chloride ions on and the time dependence of SERS intensities were observed. It was found that the decrease of SERS intensity was caused by that the solid like phase adsorption of PABA was destroyed and the molecular adsorption state was changed due to the competitive adsorption of chloride ions. Besides, the influence of chloride ions on the time dependence of SERS intensities of a mixture of PABA/Ag sol and pyridine/Ag sol and on the light absorption of PABA and pyridine in Ag sol were studied. These experiments show that the influence of chloride ions on SERS in our system are mainly chemical.

PACC:3220F; 8265