

金属银表面-分子体系中电荷转移 效应的形成过程*

苗润才 傅克德 李 向 刘西社 张长安

陕西师范大学物理系, 西安, 710062

1990 年 1 月 17 日收到; 1990 年 7 月 18 日收到修改稿

本文报道从吸收光谱观察到分子吸附在银表面上所出现的电荷转移效应, 着重研究分子与表面之间电荷转移随时间的变化过程, 并且对其机理进行初步分析.

PACC: 6845; 3470; 7890; 8265

一、引 言

对于表面增强喇曼散射 (SERS) 效应的机理, 人们不仅提出电磁增强机理, 而且也提出化学增强机理^[1,2]. 在化学增强机理中, 认为由于电荷转移 (CT) 效应引起共振. 有人曾把吡啶分子吸附在银岛膜上, 从实验上直接观察到了这种电荷转移跃迁^[3]. 我们曾用银胶中加入电解质的方法也观察到这种电荷转移跃迁及其对喇曼信号的增强^[4,5]. 本文将着重从实验上研究这种电荷转移跃迁的形成过程, 并给出初步解释.

二、实 验

银胶的制备: 采用氧化-还原法制备银胶^[6].

实验仪器: 吸收光谱用 Philips 公司 PYE. UNICAM SP8-500 UV/VIS 型分光光度计测量; 吸收谱的变化过程用 Preston 公司的光学多道分析仪测量; 光源用普通卤钨灯.

三、结果与讨论

首先测量了纯银胶的吸收谱, 结果如图 1 曲线 a 所示. 在 390nm 处有一个很强的吸收峰, 它为银表面等离子体激光的吸收, 银胶呈黄色. 在 2ml 银胶中加入 0.5ml 浓度为 4.9×10^{-6} mol 的碱性品红分子溶液, 10min 后测量, 其吸收曲线如图 1 中曲线 b 所示,

* 国家自然科学基金资助的课题.

此时样品呈灰色,最大吸收峰仍在 390nm 处,与曲线 *a* 相比没有多大变化。当给上述样品中加入四滴浓度为 0.2mol 的 KCl 时,此时不仅在 390nm 处有吸收峰,而且在 685nm 处又出现一个较强的吸收峰。

为了进一步研究上述 685nm 处所形成峰的原因,进一步测量了吸收谱的变化过程。在 2.5ml 的银胶中加入 0.8ml 浓度为 3×10^{-3} mol 的碱性品红,测量其吸收谱的变化情况。实验时采用光谱相减法,即分别测量纯银胶的透射谱和银胶中加入分子后的透射谱,然后由纯银胶的透射谱中减掉纯银胶中加入分子后的透射谱,主要检测波段在 635—690nm 的范围内。

测量结果如图 2(a) 所示,为了分析方便,测量了波长为 666.7nm 处吸收强度 *I* 随时间 *t* 的变化,结果如图 2(b) 所示,其中竖线的高低代表该时刻吸收强度的强弱。综合图 2(a) 和图 2(b) 可以看出,吸收值的大小随时间有一个变化过程,开始时吸收由小到大,到 380s 左右最大,然后随时间急剧下降,到 550s 后趋于稳定。稳定后的强度值与刚加入时的强度值差别不大。

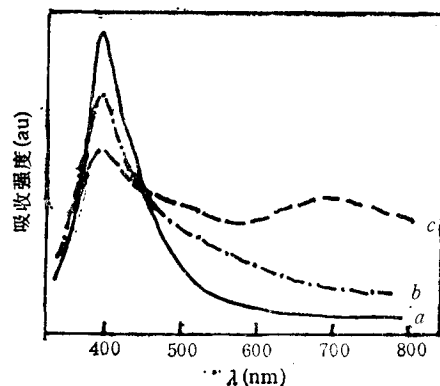


图 1 银胶中的吸收谱

曲线 *a* 为纯银胶;曲线 *b* 为 2ml 银胶加入 0.5ml 碱性品红(4.9×10^{-4} mol);曲线 *c* 为样品 6 中加入 4 滴 KCl (0.2mol)

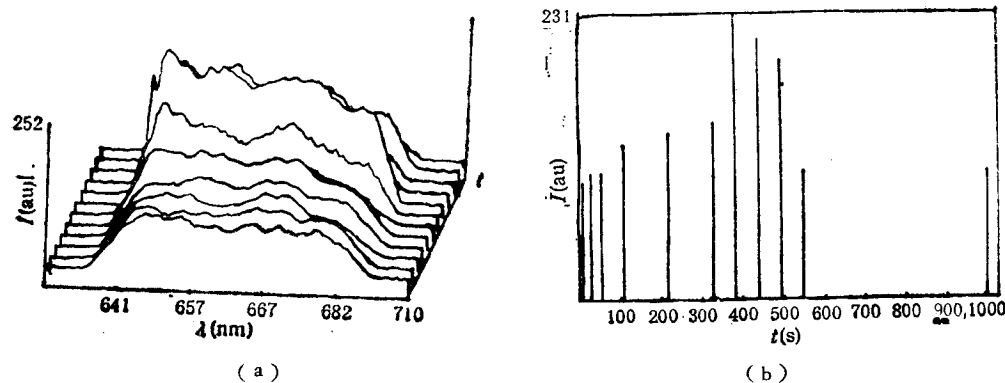


图 2 银胶中加入碱性品红后吸收谱的变化 2.5ml 银胶加入 0.8ml 碱性品红 (3×10^{-3} mol)

然后再向上述样品中加入 5 滴浓度为 0.105mol 的 KCl 溶液,测量其吸收谱随时间的变化,其结果如图 3(a) 和图 3(b) 所示,图 3(b) 仍为波长 λ 为 666.7nm 处强度 *I* 随时间 *t* 的变化。实验时采用同样的光谱减法,即稳定后的银胶加分子的透射谱减去银胶加分子加 KCl 的透射谱。综合图 3 可以看出,吸收强度随时间的增大而增加,最后趋于饱和。另外由纵坐标的尺度知,图 3(b) 中相对强度几乎为图 2(b) 的 2 倍,这说明加入 KCl 后相对强度变化大。

另外在 2.5ml 银胶中同时加入 0.8ml 浓度为 3×10^{-3} mol 的碱性品红和 5 滴浓度为 0.105mol 的 KCl 溶液,其吸收谱随时间变化如图 4(a) 所示,图 4(b) 给出波长 λ 为 666.7nm

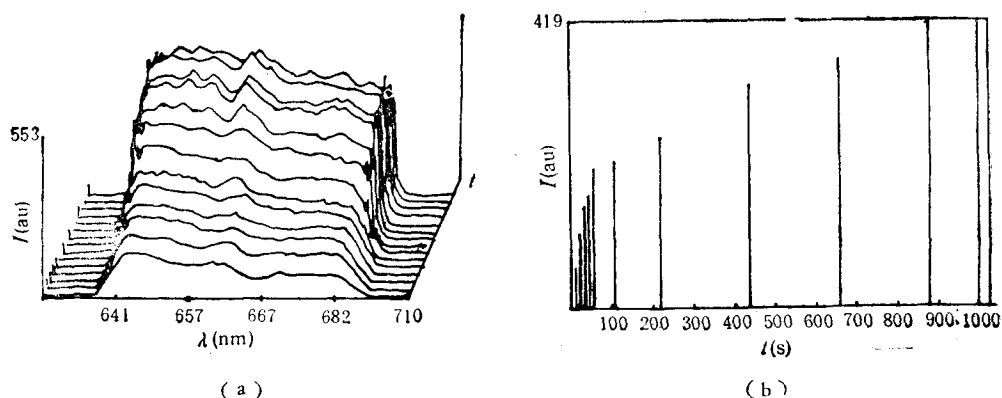


图3 银胶分子系统中加入 KCl 后吸收谱的变化 2.5ml 银胶加 0.8ml 碱性品红(3×10^{-5} mol)加 5 滴浓度为 0.105mol 的 KCl

处强度 I 随时间 t 的变化。综合此图可知：吸收谱由小变大，很快趋于饱和，开始时变化较快，约在 300s 时饱和。

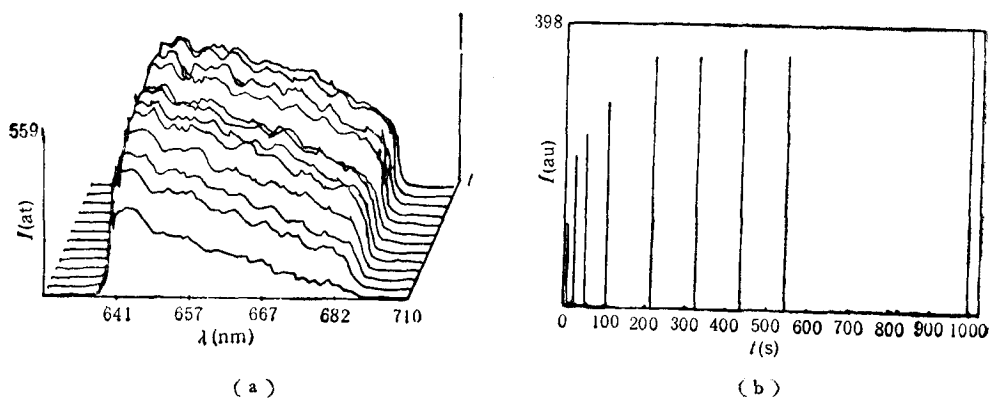


图4 银胶中同时加入碱性品红和 KCl 的吸收变化 2.5ml 银胶加 0.8ml 碱性品红(3×10^{-5} mol)加 5 滴 KCl (0.105mol)

在文献[4]中根据银胶吸附分子的实验结果，银胶加碱性品红的凝聚效应和 KCl 对银胶凝聚无直接作用的旁证实验，排除了图 1 曲线 c 中所出现的新吸收峰是因银胶凝聚而造成的。同时又根据表面“活位”^[6]模型，认为加入 KCl 后， Cl^{-1} 离子与银表面形成络合物，从而固定表面上的“活位”。在这些“活位”上银表面与分子之间发生电荷转移效应。图 1 中曲线 c 上所出现长波段带状吸收峰，正是这种电荷转移跃迁的结果。

实验结果表明，电荷转移跃迁是一带状谱，而在测量图 2(a)，图 3(a)，图 4(a) 中所用光学多道分析仪波长范围相对较窄，位于这个带状光谱范围内，因而这些图中不能给出谱带的完整形貌。但结合图 2(b)，图 3(b)，图 4(b) 能给出其确定波长上强度的变化。

当给银胶中加入碱性品红后，分子在银胶中有一个扩散过程，在此过程中光束照射到的位置上分子数密度发生变化，由于碱性品红在 600—700nm 范围内仍有一定的吸收，因而其吸收应随扩散过程发生变化；其次，当分子加入后，银胶的颜色逐渐发生变化，这说明

银胶逐渐凝聚,由图 1 中曲线 *b* 知,长波段相对上升,这说明凝聚过程中,长波段吸收也发生变化。另外,当银胶凝聚过程中,有一部分颗粒会发生聚沉,从而降低吸收。图 2(b) 所反映的吸收变化可能是由于上述三种主要因素引起的。

当给样品中加入少量 KCl 溶液,由于 KCl 无色透明,因而其扩散不会引起样品吸收有很大变化;其次 KCl 的加入对银胶凝聚无直接作用^[7],因而也不会因凝聚而引起吸收变化。但随 Cl^- 的扩散,它与银逐渐形成络合物,从而使银表面出现“活位”,使分子与银表面发生电荷转移跃迁。表面上“活位”数目越多,则电荷转移跃迁所引起的吸收越强;而随着 Cl^- 的扩散,“活位”数目逐渐增多,吸收强度也逐渐增强。由于银颗粒表面积的大小有一极限值,因而所形成的“活位”也有一个极大值,到这个极大值后达到饱和,其吸收强度不再变化。在本实验条件下,如图 3(b) 所示,这一过程大致需 15min。

在银胶中同时加入碱性品红和 KCl 由图 4(b) 知,其吸收谱开始增加,大约在 300s 内达到饱和。这段时间要远小于图 3(b) 所给的饱和时间。初步认为,它是由图 2 和图 3 所代表的过程综合作用而引起的。开始时吸收强度上升很快,由于分子的扩散,银胶凝聚及聚沉和 Cl^- 所固定“活位”数目同时存在的结果,因而这一时间不同于图 3 所给时间。

四、结 论

1. 银胶加碱性品红系统中加入少量 KCl 后,其吸收谱出现一个新的吸收峰,该峰代表电荷转移跃迁。

2. 当给银胶中加入碱性品红时,其吸收随时间开始增加,到某一时刻后又快速下降,其主要因素有分子在银胶中的扩散过程、银胶的凝聚过程以及银胶颗粒的聚沉过程。

3. 当银胶加碱性品红系统稳定后,再加入少量 KCl 溶液,这时吸收随时间增大,约在 15min 左右达到饱和。这种吸收变化过程反映了电荷转移的形成过程。

4. 在银胶中同时加入碱性品红和 KCl,吸收逐渐增大,很快达到饱和,在这个过程中同时包含分子在银胶中的扩散、银胶的凝聚及聚沉和分子与表面之间的电荷转移。

[1] A. Otto, "surface-enhanced Raman scattering: 'classical' and 'chemical' originse" in *Light scattering in solid IV*, ed. by M. Cardona Springer-Verlag Belin Heidelberg, (1984), p. 289.

[2] M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.*, 57(1985), 783.

[3] H. Yamada *et al.*, *Surface sci.*, 182(1987), 269.

[4] 苗润才等,物理学报,37(1988),1870.

[5] 苗润才等,光学学报,9(1989),792.

[6] A. Otto, *Appl. Surface Sci.*, 6(1980), 309.

[7] 于凤麟等,物理学报,36(1987),1289.

FORMATION PROCESS OF CHARGE TRANSFER EFFECT IN SILVER SURFACE-MOLECUL SYSTEM

MIAO RUN-CAI FU KE-DE LI XIANG LIU XI-SHE ZHANG CHANG-AN

Department of Physics, Shanxi Teachers University, Xian, 710062

(Received 17 January 1990; revised manuscript received 18 July 1990)

ABSTRACT

The band of charge transfer transition was detected in optical absorption spectra when molecule adsorbed on the silver surface in silver sol. The process of charge transfer between molecule and surface was mainly studied and some explanations were given.

PACC: 6845; 3470; 7890; 8265