

固-液系统中表面增强喇曼散射强度 I_{SERS} 对浓度 c 的依赖关系及水杨酸 分子的吸附等温特性研究*

郑海莱¹⁾ 崔 明 李秀英 莫育俊 苟增光¹⁾

中国科学院物理研究所, 北京 100080

1991 年 6 月 17 日收到

在恒定温度下,通过测量不同浓度溶液中吸附在 Ag 镜表面水杨酸分子(SA)的表面增强喇曼散射(SERS)强度(I_{SERS}),对固-液系统中吸附在 Ag 镜表面上 SA 分子的 I_{SERS} 对溶液浓度的依赖关系进行实验研究,并对 I_{SERS} 与吸附分子数 N' 的关系进行分析讨论. 实验研究和理论分析的结果表明:利用 SERS 技术通过测量 I_{SERS} 与溶液浓度 c 的依赖关系,可为固-液系统中分子在固体表面的吸附过程及吸附特性研究提供一个高灵敏度的、分子级水平的新手段.

PACC: 7830;7325;7282

一、引 言

固体表面自溶液中吸附溶质分子的吸附量是系统的温度及平衡态下溶液浓度的函数. 对于不同的吸附过程,其函数的形式不同. 在一定的温度下,吸附量 N' 随溶液浓度 c 的变化关系曲线(即 $N'-c$ 曲线)称为吸附等温线. 由于发生在固-液界面吸附过程的复杂性(如溶质、溶剂的不同吸附性质及相互影响等),吸附等温线一般只能从实验上获得. 传统的方法是通过测定吸附前后溶液浓度的变化来获得固体表面分子吸附量的大小. 这种方法对于比表面及吸附量较大的情况简单、直观,比较适用. 对于比表面及吸附量很小的情况,由于难以准确测量吸附前后溶液浓度的微小变化,所以难以进行吸附等温特性的实验研究.

SERS 技术具有很高的探测灵敏度. 对于吸附在 SERS 活性衬底(如 Ag, Cu, Au 等)表面上的分子,在吸附面积很小的情况下也可检测到亚单层吸附分子层^[1]. 而且,吸附分子的内振动模式、在衬底表面上的吸附形态及吸附特性等信息均可从吸附分子的 SERS 谱中反映出来. 本文通过测量 I_{SERS} 与溶液浓度 c 的依赖关系,把 SERS 这门新技术用于溶液中 SA 分子在 Ag 表面上的吸附等温特性研究. 所得结果表明,用 SERS 技术对固-液体系进行吸附特性的研究简便易行,具有一定的可行性和可靠性. 而且此方

* 国家自然科学基金资助的课题

1) 陕西师范大学物理系,西安 710062.

法还可把分子吸附特性的研究提高到分子级水平。

二、实验与结果

选取 SA 溶液-Ag 镜系统为研究对象。SA 溶液用固态水杨酸(分析纯)加去离子蒸馏水配制成各种所需浓度。吸附衬底 Ag 镜的制作方法见文献[2]。本文实验所用 Ag 镜大小为 $5\text{mm} \times 10\text{mm}$, 激发光源为 NH-120 型 He-Ne 激光器。输出波长为 6328Å , 样品处功率为 36mW , 信号接收和处理系统由 SPEX-1403 双光栅单色仪和 SPEX-DATAMATE 等构成。外光路为 45° 背散射装置。外光路中选用柱面透镜使聚焦到样品上的激发光为线状(光斑大小约 $0.1\text{mm} \times 3\text{mm}$), 目的在于减小样品单位面积的光照强度, 降低光照处的热效应和光损伤。由于线光源的辐照面积远大于点光源, 故用柱面透镜还有利于消除因样品表面个别点的增强效果不一致而引起的误差。

测量时首先对 SA 溶液-Ag 系统的 SERS 效应进行观测, 结果如图 1 所示。所用 SA 分子溶液浓度为 0.01M 。根据对 SA 分子喇曼散射振动模式的指认及图 1 所显示的结果, 选取 810cm^{-1} ($\text{C}-\text{CO}_2^-$ 伸缩振动) 和 536cm^{-1} 这两个 SERS 峰进行 I_{SERS} 对溶液浓度 c 依赖关系的测量。对 I_{SERS} 的时间效应进行实验观测的结果表明, 在 Ag 镜表面上, 只有当 SA 分子的吸附进行 10min 后, 吸附分子的 I_{SERS} 才达到饱和并保持稳定。因此, 吸附过程中的 I_{SERS} 值取吸附进行 10min 后的测量结果, 脱附过程的测量则在改变溶液浓度后等 20min 进行。同时, 为降低误差, 对应每一浓度, 采用多次测量 I_{SERS} 后取平均的办法。图 2 为吸附、脱附过程中对 810cm^{-1} SERS 峰测得的 $I_{\text{SERS}}-c$ 曲线 (I_{SERS} 为峰的积分强度)。 536cm^{-1} SERS 峰的测量结果与图 2 所示结果相似。

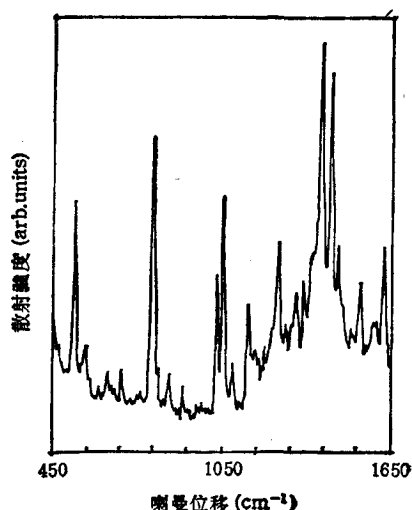


图 1 Ag 表面上 SA 分子的 SERS 谱 溶液浓度为 0.01M ; 激发光波长为 6328Å ; 样品处功率为 36mW

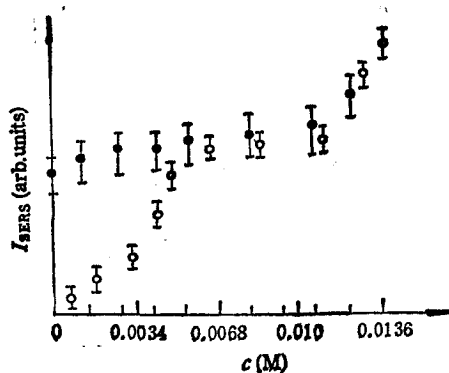


图 2 SA 溶液 Ag 系统中 810cm^{-1} SERS 峰的 I_{SERS} 对浓度 c 的依赖关系 $\bullet$ 为吸附过程; $\circ$ 为脱附过程; $T = 20^\circ\text{C}$

三、结果分析

1. SA 溶液 Ag 系统中 I_{SERS} 对 c 的依赖关系

从图 2 所示实验结果可以看出, 吸附过程开始后, 随着溶液浓度 c 的增大, SA 分子的 I_{SERS} 经历一较快的增长后, 在相当一个浓度范围内 (0.0056—0.011M) 基本保持不变。整个吸附过程中 I_{SERS} 对 c 的依赖关系曲线近似 S 型。脱附过程中 I_{SERS} 随 c 的减小而单调下降。在 0.0056—0.0136M 这一浓度范围内, 脱附与吸附过程中的 $I_{\text{SERS}}-c$ 曲线基本重合。当脱附过程中溶液浓度降为零时, I_{SERS} 仍保持在与 $c = 0.0056\text{M}$ 时相近的 I_{SERS} 值。并且这一结果在相当长的时间后(如 4 天后)仍保持不变。

2. $I_{\text{SERS}}-c$ 与 SA 分子的吸附等温特性

1) I_{SERS} 与吸附量 N' 的关系 关于 SERS 的形成机制, 至今仍无一个完整统一的模型。但一个已被众多实验证明并被广泛接受的观点是^[1,3]: 吸附在衬底表面上的第一层分子拥有最显著的增强效应。第二及以后各层吸附分子, 由于距衬底表面距离的增加等原因, 使得 SERS 增强效应逐渐减弱, 其衰减的程度随体系的不同而变化。平均而言, 位于同一吸附层内的所有分子都具有相同的散射截面。 I_{SERS} 的大小正比于吸附分子数 N' , 即 I_{SERS} 与 N' 的关系可表示为

$$I_{\text{SERS}} = kN',$$

其中 k 为与分子喇曼散射截面及分子所在吸附层数有关的常数, 并且随层数的增大而减小。因此, 对某一确定的体系, 在同一吸附层内, I_{SERS} 的大小和变化能准确地反映 N' 的特点。若能给出 k 随吸附层数变化的准确规律及数值, 则仅从 $I_{\text{SERS}}-c$ 关系就能获得全面而又准确的 $N'-c$ 关系, 得到分子吸附等温特性的更多、更全面的信息。但由于 SERS 机理研究中关于这方面的结果还不完善, 因此目前还难以实现对 I_{SERS} 与 N' 进行一般意义上的定量分析。尽管如此, 从等温条件下测得的 $I_{\text{SERS}}-c$ 关系仍然能够得到 $N'-c$ 的许多特点和规律。从图 2 所示结果, 至少可以认定的是, $N'-c$ 曲线将具有与 $I_{\text{SERS}}-c$ 相同的变化趋势和形状。不同的是在 0.0056—0.0136M 这一浓度范围内 (0.0056M 为单层饱和吸附对应的溶液浓度, 0.0136M 为实验温度下 SA 分子的饱和溶液浓度。), 随着浓度 c 的增大 $N'-c$ 曲线较 $I_{\text{SERS}}-c$ 曲线上升得更快些。

在图 2 所示吸附过程中, 当溶液浓度大于 0.011M 时, I_{SERS} 随浓度 c 的增大急剧上升。对此现象可作如下解释: 在溶液浓度接近饱和值时, 随着浓度的增加, 溶解在水中的 SA 分子具有一种脱离溶液而另居一相的倾向。具有较强憎水性的银表面恰好为具有上述倾向的 SA 分子提供一个脱离液相的界面, 结果导致 SA 分子在 Ag 镜表面的吸附量迅速增大, 从而引起 I_{SERS} 的急剧上升。

2) SA 分子在 Ag 表面的吸附特性 根据前述 $I_{\text{SERS}}-c$ 曲线的特点, $I_{\text{SERS}}-c$ 与 $N'-c$ 的关系以及等温吸附过程中发生化学、物理吸附的标志^[4-6], 可以推断: 在 SA 溶液中, SA 分子化学吸附于 Ag 表面, 而且当浓度增加到一定程度时 ($c > 0.0056\text{M}$), 有多层物理吸附发生。这一结果与传统方法得到的结论相一致。它证明用 SERS 技术对固-液系统中分子的吸附特性进行研究探测的可行性和可靠性。

SA 分子在 Ag 表面的单层饱和吸附量,可以根据每个 SA 分子在 Ag 表面的吸附面积进行估算。根据 SA 分子的结构形式,各键的长度及其在 Ag 表面上的吸附方式,并参考 Ag 表面上吡啶分子的吸附面积^[7],设 Ag 表面上每个 SA 分子的吸附面积为 $40 \text{ \AA}^2$ 。由此得 Ag 表面上 SA 分子的单层饱和吸附量为 $N'_m = 2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 。

从图 2 及对 $I_{\text{SERS}}-N'$ 关系讨论结果可知,在本文所述实验条件下,SA 分子在 Ag 表面的单层饱和吸附对应的溶液浓度为 0.0056 M 。考虑到实验所用 Ag 镜面积为 $S = (5 \times 10) \text{ mm}^2$,溶液体积为 $V = 2 \text{ ml}$ 。所以,单层饱和吸附引起溶液浓度的变化量(减小量)为

$$\Delta c'_m = SN'_m/N_0V = 1.035 \times 10^{-7} \text{ M},$$

(N_0 为阿伏伽德罗常数)。它只相当于此时溶液浓度 (0.0056 M) 的 0.0018% 。如此微小的浓度变化是难以用常规方法测到。因此, SERS 技术不仅可用于分子吸附等温特性的研究,而且还为解决常规方法在吸附特性研究中存在的问题提供一个有效的途径。

四、结 论

通过对 SA-Ag 系统中 I_{SERS} 对溶液浓度 c 的依赖关系的实验研究,以及对 I_{SERS} 与吸附量 N' 相互转换关系的分析讨论,把 SERS 技术用于固-液系统的吸附等温特性研究。对 SA-Ag 系统所得结果为: SA 分子化学吸附于 Ag 表面,而且随着溶液浓度的增大有多层物理吸附发生。测得 SA 分子在 Ag 表面单层饱和吸附对应的溶液浓度为 0.0056 M 。对单层饱和吸附在溶液中引起浓度变化量的大小估算结果进一步表明,把 SERS 技术用于固-液系统中吸附等温特性的研究,特别是用于小量或微量吸附过程的研究,的确为一有意义的尝试。因此, SERS 技术为固-液系统中研究分子在固体表面的吸附特性提供一种高灵敏度的、分子级水平的新手段。

- [1] R. K. Chang and T. E. Furtak, *Surface Enhanced Raman Scattering*, Plenum Press, New York, (1982).
- [2] Y. Mo, I. Mork and P. Wachter, *Surf. Sci.*, 133(1983), L452.
- [3] A. Otto, in *Topics in Applied Physics Vol. 54, Light Scattering in Solids IV*, edited by M. Cardona and G. G. Guntherodt, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, Tokyo, (1984), 289.
- [4] A. W. Adamson, 表面物理化学, (下册), 顾惕人译, 科学出版社, 北京(1985), 410 页。
- [5] 陈宗洪, 戴润光, 胶体化学, 高等教育出版社, 北京(1985), 119。
- [6] R. S. Hansen, Y. Fu, F. E. Bartell, *J. Phys. Chem.*, 53(1949), 776.
- [7] J. E. Rowe *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 44(1980), 1770.

DEPENDENCE OF I_{SERS} ON CONCENTRATION AND ADSORPTION ISOTHERM PROPERTY FOR SALICYLIC ACID IN SOLID-LIQUID SYSTEM

ZHENG HAI-CAI¹⁾ CUI MING LI XIU-YING MO YU-JUN GOU ZENG-GUANG¹⁾

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080

(Received 17 June 1991)

ABSTRACT

The dependence of SERS intensity I_{SERS} on the concentration c is studied experimentally for salicylic acid (SA) aqueous solution-Ag mirror system by measuring I_{SERS} . And the relation between I_{SERS} and quantity of adsorbed molecules is also discussed. All the results suggest that the SERS technique indeed provides a efficient and high sensitive new method for studying adsorption isotherm property in solid-liquid system.

PACC: 7830; 7325; 7282

1) Department of Physics, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062.