

KCl 对表面增强喇曼光谱系统中 分子吸附取向的影响*

苗润才 傅克德 郇宜贤 刘西社

陕西师范大学物理系, 西安 710062

1991 年 5 月 17 日收到

本文从实验上测量表面增强喇曼光谱 (SERS) 系统中掺入 KCl 后分子特征喇曼峰相对强度的变化, 由此进一步分析分子在表面上吸附取向的变化。

PACC: 7830; 8265

一、引 言

在 SERS 研究中, KCl 对分子喇曼信号的影响是一令人关注的问题。我们曾在胶体 SERS 系统中发现 KCl 对其增强因子具有一定的影响^[1,2]。虽然对 SERS 系统中分子的吸附取向已有很多研究^[3], 但掺入 KCl 后是否会影响分子的吸附取向却未见报道。本文将就这一问题, 选择吡啶和尿嘧啶两种分子, 研究其 SERS 系统中掺入 KCl 后分子吸附取向的变化。

二、实验结果

图 1 给出浓度为 1M 的吡啶分子水溶液的喇曼光谱, 全对称环呼吸振动峰 (1008cm^{-1}) 及三角形环呼吸振动峰 (1036cm^{-1}) 强度比为 2.2。图 2(a) 为 1ml 银胶加 1ml 浓度为 0.05M 的吡啶分子系统中掺入 4 滴不同浓度 KCl 后的 SERS, 其中谱 a, b, c, d, e, f, g 分别对应所掺 KCl 浓度为 $0, 3.2 \times 10^{-4}, 3.3 \times 10^{-3}, 7.8 \times 10^{-3}, 1.2 \times 10^{-2}, 1.5 \times 10^{-2}, 2.8 \times 10^{-2}\text{M}$ 。由图 2(a) 可以看出: 当掺入 KCl 浓度约为 10^{-3}M 时, 增强倍数最大。图 2(b) 为吡啶分子两个特征峰强度

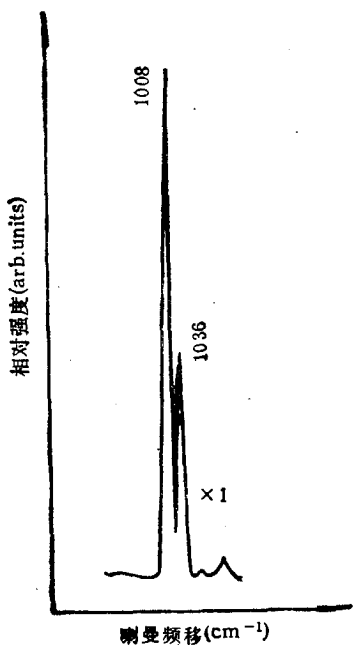
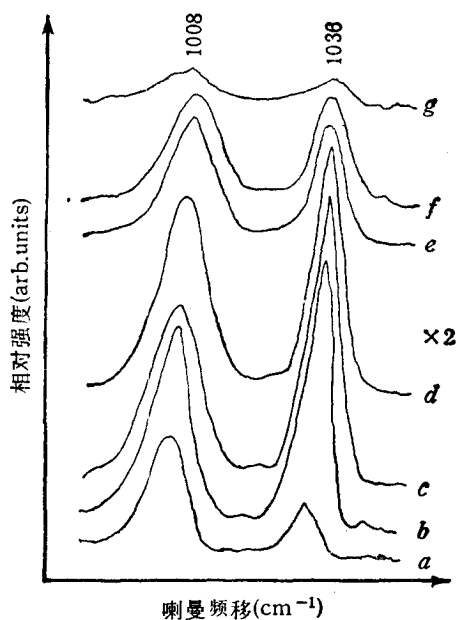


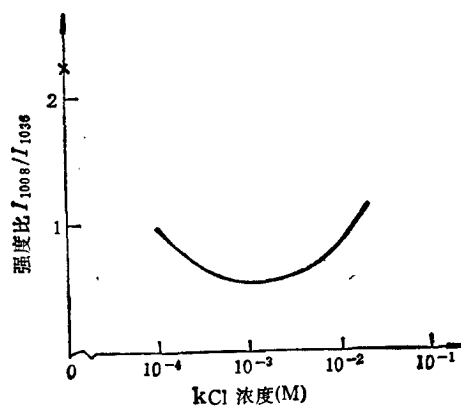
图 1 吡啶水溶液的喇曼光谱

* 国家自然科学基金资助的课题。

比 (I_{1008}/I_{1036}) 随 KCl 浓度的变化关系。由图 2(b) 可以看出: 强度比随 KCl 浓度的增加并非单调变化, 而是在 KCl 浓度为 10^{-3} M 处存在极小值。

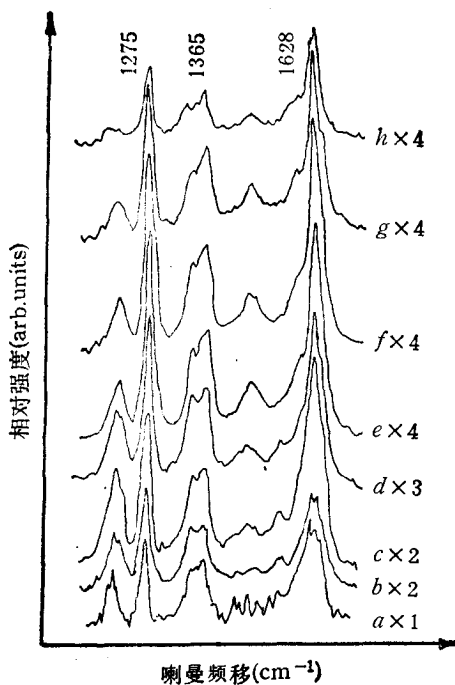


(a) 掺入不同浓度 KCl 时吡啶的 SERS

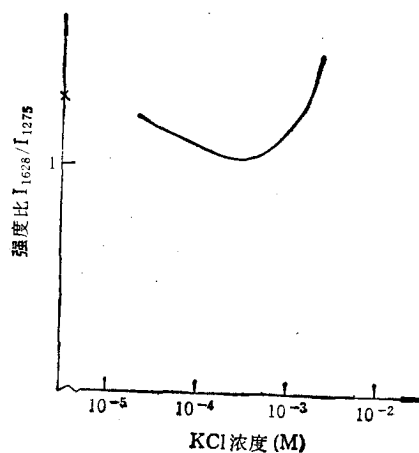


(b) I_{1008}/I_{1036} 随 KCl 浓度的变化关系

图 2



(a) 掺入不同浓度 KCl 时尿嘧啶的 SERS



(b) I_{1628}/I_{1275} 随 KCl 浓度的变化关系

图 3

图 3(a) 为 1ml 银胶中加入 1ml 浓度为 10^{-3}M 尿嘧啶分子系统的 SERS 及上述系统中加入 4 滴不同浓度 KCl 时的 SERS. 其中谱 *a, b, c, d, e, f, g, h* 分别对应所掺浓度为: $0, 3.2 \times 10^{-5}, 7.7 \times 10^{-5}, 2.3 \times 10^{-4}, 6.4 \times 10^{-4}, 1.0 \times 10^{-3}, 1.4 \times 10^{-3}, 2.1 \times 10^{-3}\text{M}$. 由图 3(a) 可以看出: 当所掺 KCl 浓度为 $6.4 \times 10^{-4}\text{M}$ 时, 增强效应最大, 而大于或小于这一浓度时, 其增强效果都相对减弱. 图 3(b) 给出 C—N 的伸缩振动 (1275cm^{-1}) 及 C=O 的伸缩振动 (1628cm^{-1}) 强度比 (I_{1628}/I_{1275}) 随 KCl 浓度的变化曲线. 与吡啶分子的结果相类似, 该变化关系也是非单调的, 在 KCl 浓度为 $6.4 \times 10^{-4}\text{M}$ 时存在极小值.

实验时采用灰银胶^[4].

三、结果分析

当分子以 π 键平躺吸附在 Ag 表面上, 分子的所有振动模均有增强, 且各种模增强倍数近似相等^[4], 所以对对应特征峰的相对强度比不会发生显著变化. 图 2(a) 中谱线 *a* 所示的吡啶分子在 SERS 系统中无 KCl 时, 其特征喇曼峰的强度比与图 1 所示的吡啶自由分子特征喇曼峰的强度比相同, 表明在系统中无 KCl 时, 吡啶分子以 π 键平躺吸附在 Ag 表面上.

但是当系统中加入 KCl 后, 由图 2 可以看出: 不仅 SERS 信号的强度随加入 KCl 的浓度变化, 而且特征喇曼峰的强度比随浓度也发生变化. 当掺入 KCl 浓度为 $3.3 \times 10^{-3}\text{M}$ 时, 喇曼增强最大, 特征峰相对强度比最小. 无论所掺 KCl 浓度大于或者小于这一浓度时, 特征峰的强度比增大, 且喇曼信号减弱. 如果分子的不同基团距表面的距离不同时, 则它们与表面相互作用的强度不同, 因而各振动模的增强也不同, 随分子在表面的吸附状态不同, 喇曼特征峰的相对强度比不同. 文献 [5] 曾报道吡啶分子以 N 的孤对电子垂直吸附在 Ag 电极表面上时, 这两个特征峰的强度比为 0.57. 这一结果与本实验在掺入 KCl 浓度为 $3.3 \times 10^{-3}\text{M}$ 时所得到的强度比 (0.56) 非常接近. 表明在这种条件下, 分子近似地垂直吸附在 Ag 表面, 而浓度小于这一浓度时, 介于平行与垂直吸附之间. KCl 浓度较大时, 垂直吸附的概率较大.

当掺入 KCl 浓度大于 $3.3 \times 10^{-3}\text{M}$ 时, 随 KCl 浓度的增加, 特征喇曼峰的强度比又逐渐增大, 且增强倍数又逐渐减小. 由络合化学知: Cl^- 离子及吡啶分子均可与 Ag 发生络合, 但由于络合离子 $[\text{Ag}(\text{Cl})_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^-$ 的稳定常数大于 Cl^- 离子或吡啶与银单独络合时的稳定常数, 因而当吡啶 SERS 系统中掺入 KCl 后, 表面络合物以 $[\text{Ag}(\text{Cl})_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^-$ 的形式存在. 若稳定常数越大, 则生成络合物的量越大, 因而掺入 Cl^- 后表面上吸附吡啶分子的量比未掺 Cl^- 时的吸附量要大, 其喇曼信号也越强. 但当 Cl^- 的浓度增加到一定值时, Cl^- 与 Ag 开始以 AgCl_2^- 或 AgCl_3^{2-} 这种形式络合, 它们的络合常数比 $[\text{Ag}(\text{Cl})_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^-$ 的络合常数大. 因而这种络合物会“挤掉”原表面上的络合物 $[\text{Ag}(\text{Cl})_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^-$, 结果表面上吸附的吡啶分子数减小, 其 SERS 强度相应降低. 被“挤掉”的吡啶分子, 由于相对远离表面, 受表面化学吸附作用较弱, 因而可近似地看成自由分子. 这样在表面上垂直吸附的分子数目减小, 所以其喇曼特征峰强度比又增大. 继

续掺入 KCl 浓度越大,被“挤掉”的分子数越多,因而喇曼增强越小,特征峰相对强度比越大。

尿嘧啶分子的 SERS 随掺入 KCl 浓度的变化关系与吡啶分子非常相似。当掺入 KCl 浓度较低时,随着掺入 KCl 浓度的增加,其 SERS 强度增大,且 C=O 伸缩振动强度 (1628cm^{-1}) 与 C—N 伸缩振动 (1275cm^{-1}) 强度比减小;当所掺 KCl 浓度为 $6.4 \times 10^{-3}\text{M}$ 时, SERS 强度最大,且强度比最小;当所掺入浓度大于这一值时, SERS 强度相对降低,强度比增加。强度比最小值所对应的吡啶分子与 KCl 的浓度比为 1.52;尿嘧啶分子与 KCl 的浓度比为 1.56。这两个比值大致相同。尿嘧啶分子在溶液中容易以失去第 1 位或第 3 位的 H 的形式存在。嘧啶环与吡啶环具有类似的结构,都具有带孤对电子的 N(如图 4 所示)。与吡啶分子的表面吸附相类似,在系统中加入 KCl 后,尿嘧啶分子以第 1 位或第 3 位 N 的孤对电子垂直吸附在 Ag 表面,在这种条件下, C—N 键距表面最近,因而其增强最大。当掺入 KCl 浓度越大,垂直吸附的尿嘧啶分子数越多,所以所测到的 C—N 伸缩振动强度越强。当掺入 KCl 浓度超过一定值时,与吡啶分子相同,由 Ag 与 Cl 所形成的高价络合物会“挤掉”表面上原先所吸附的尿嘧啶分子,因而 SERS 强度相对降低,强度比又将增大。

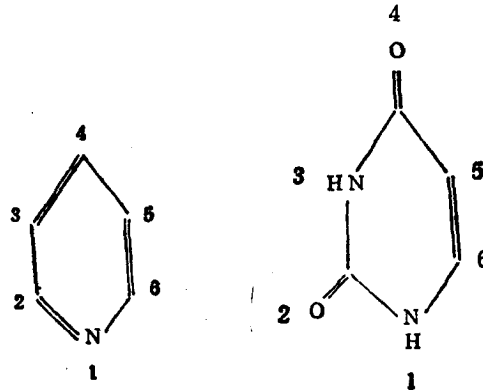


图 4 吡啶(a)和尿嘧啶(b)分子的结构式

当掺入 KCl 浓度越大,垂直吸附的尿嘧啶分子数越多,所以所测到的 C—N 伸缩振动强度越强。当掺入 KCl 浓度超过一定值时,与吡啶分子相同,由 Ag 与 Cl 所形成的高价络合物会“挤掉”表面上原先所吸附的尿嘧啶分子,因而 SERS 强度相对降低,强度比又将增大。

四、结 论

1. 在银胶-吡啶及银胶-尿嘧啶系统中掺入 KCl 后,引起分子喇曼信号继续增强,增强倍数的大小与所掺 KCl 的浓度有关。
2. 在该系统中掺入 KCl 后,不同的喇曼特征峰增强的倍数不同,即特征喇曼峰的相对强度比随掺入 KCl 浓度的不同而异。
3. 在本实验条件下,两种分子的特征喇曼峰的相对强度比随 KCl 浓度的变化趋势基本相同,都呈非单调变化,强度比最小值所对应的分子浓度与所掺 KCl 浓度的比值基本相同,且强度比最小值对应喇曼增强的最大值。
4. 在 SERS 系统中掺入 KCl 后,改变了分子在表面上的吸附取向,其喇曼特征峰相对强度比的变化对应着分子在表面上吸附取向的变化。

[1] 苗润才等,物理学报, 37 (1988), 1870.

[2] 苗润才等,物理学报, 38 (1989), 792.

[3] P. K. Chang and T. E. Furtak, Surface enhanced Raman scattering, Plenum, New York, (1982), p. 243.

- [4] 方 炎等,物理学报, 39 (1990), 46.
[5] 徐瑞亚、吴国祯,光谱学与光谱分析, 5 (1985), 26.

INFLUENCE OF KCl ON THE ORIENTATION OF ADSORBED MOLECULE IN SERS SYSTEM

MIAO RUN-CAI FU KE-DE HUAN YI-XIAN LIU XI-SHE

Department of Physics, Shaanxi Teachers University, Xi'an 710062

(Received 17 May 1991)

ABSTRACT

The variation of surface enhanced Raman scattering was observed as a small amount of KCl was added in SERS system and the intensity ratio of characteristic Raman peaks was detected for two kinds of molecules. In addition the change of orientation of adsorbed molecule on the silver surface was also analysed.

PACC: 7830; 8265