

苯甲酸和对羟基苯甲酸与 Cl^- 在银表面上 吸附竞争的 SERS 研究*

方 炎 李 勤 周 群

(首都师范大学实验中心, 北京 100037)

(1994 年 11 月 10 日收到)

对 Cl^- 在银胶体系中与苯甲酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) 和对羟基苯甲酸 ($\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$) 在银表面上的相互作用和吸附竞争进行了研究, 证实了 Cl^- 对上述两类分子的 SERS 信号增强具有明显的淬灭效应。1640 cm^{-1} 振动所反映的 Cl^- 存在前后 $-\text{COO}^-$ 与银表面相互作用强弱的变化, 证实了 Cl^- 促使分子从银表面脱附这一过程的存在。同时对 $-\text{OH}$ 在其中的影响作了讨论。

PACC: 3220F; 3320F; 7830

1 引 言

在表面增强喇曼散射信号 (SERS) 研究中, 氯离子通常被加入到银胶中以进一步增强吸附分子的 SERS, 对某些分子在某些条件下, 其额外增强可以达到 10^2 倍^[1-3]。很显然, 这对于通过添加剂来进一步较大幅度提高 SERS 灵敏度具有实际的意义。对于 Cl^- 在银胶中的作用机制, 一般认为^[3], Cl^- 可促使银表面上的银原子形成有利于分子化学吸附的 SERS 活位, 使分子更紧密稳固地吸附在胶体银颗粒表面上, 使得 SERS 信号进一步加强。我们通过透射电子显微镜 (TEM) 观察^[2], 的确看到了 Cl^- 造成的胶体银颗粒表面银原子的输运, 并可能形成了某种促使分子 (例如吡啶分子等) SERS 信号进一步增强的具有 SERS 活性的结构——Ag-Cl 簇覆盖层。但是, 我们最近的工作表明^[2], 这种被称作 SERS 活位的 Ag-Cl 簇结构还会导致水杨酸等分子 SERS 信号的淬灭, 这表明了 Cl^- 对分子 SERS 的增强是具有选择性的。为了进一步理解 Cl^- 对这类结构分子在银表面上的作用机制, 并寻找更多的有关这种作用机制的信息, 特别是由 SERS 谱上反应出来的振动光谱信息, 我们在苯甲酸-银胶系统中对此进行了进一步研究。

本文通过对 Cl^- 在银胶体系中与苯甲酸 (BA) 和对羟基苯甲酸 (p-BA) 相互作用的 SERS 信号的研究, 讨论了 Cl^- 这类分子 SERS 增强的选择性, 并与我们以前的相关工作进行了比较, 对 1640 cm^{-1} 振动所反映出的一 COO^- 与银表面相互作用强弱的变化以及 $-\text{OH}$ 在其中的影响作了研究。

* 北京市自然科学基金资助的课题。

2 实 验

采用氧化-还原反应方法制备银胶^[4]。

实验中使用 SPECTRA-PHYSICS 2000 型 Ar^+ 激光器作激发光源, 激发波长 514.5 nm, 双光栅喇曼谱仪的型号为 SPEX 1430, 采用 180° 背散射收集散射光, 照射于样品池上的激光功率约为 40mW。通过参考文献[5-8]比较, 认证了相关扫描范围内各振动峰的频率归属。

苯甲酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) 和对羟基苯甲酸 ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$) 在 25°C 下用去离子水溶解成饱和水溶液; 将两种样品分别与银胶以 1:1 的体积比混合, 然后检测其 SERS 谱。

3 结 果 和 讨 论

由图 1 谱线 a 和图 2 谱线 a 的 SERS 谱可以看出, 银胶对 BA, p-BA, m-BA 这两种样品的喇曼信号都具有明显的增强作用。当分别加入少量的 0.01mol 的 KCl, 从图 1 谱线 b 和图 2 谱线 b 看到, 许多峰的强度迅速下降, 下降的倍数有的高达 13.6 倍, 某些峰甚至已经完全淬灭, 整个 SERS 谱的背底也随之明显地下降。

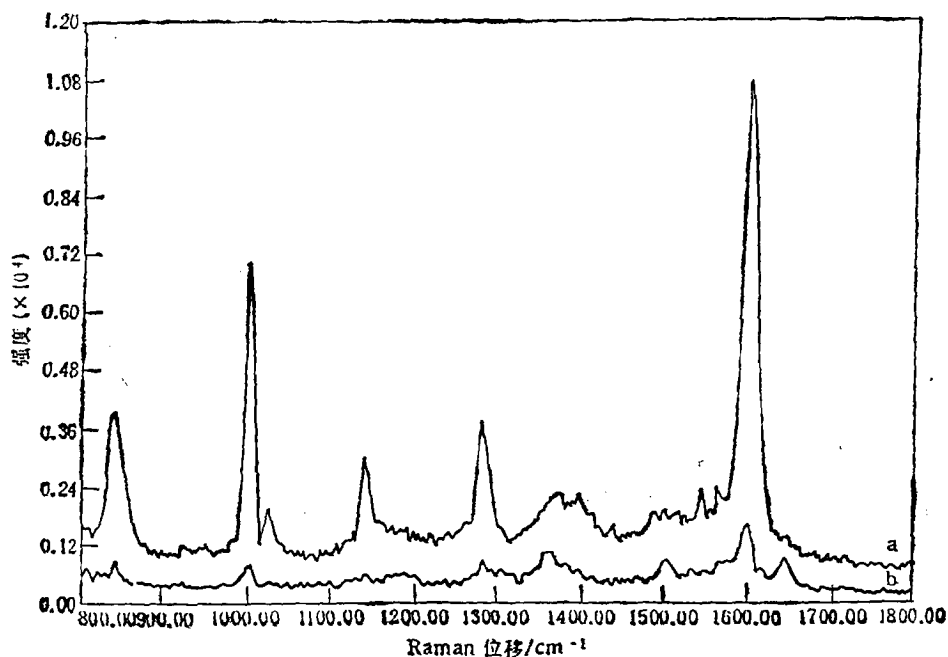


图 1 苯甲酸在银胶中的 SERS 及加入 KCl 的影响 谱线 a 为银胶与苯甲酸以 1:1 的体积比混合; 谱线 b 为样品中加入 KCl; SERS 实验中, $\lambda = 514.5\text{nm}$, 入射于样品池上的激光功率为 40mW; 苯甲酸的浓度为 $4.1 \times 10^{-2}\text{mol}$; KCl 在样品中的浓度为 $3.2 \times 10^{-4}\text{mol}$

我们以前曾对水杨酸 ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$) 进行过类似的研究^[2], 也获得过类似的结果。

表明 Cl^- 造成了水杨酸分子 SERS 信号急剧而大幅度的降低。通过对其系统进行相应的电子显微镜和光吸收研究^[2], 我们认为是 Cl^- 与水杨酸分子中的一 COO^- 结构的吸附竞争导致了被吸附的水杨酸分子大量脱附, 使其 SERS 强度降低, 同时改变了剩余吸附分子的吸附态。当银胶中加入水杨酸, 之后再滴入 KCl 时, 其电子显微镜照片显示的结果, 与银胶中单独只加入 KCl 时的情况相同^[2]——颗粒轮廓变得平滑并形成了覆盖层; 其吸收谱的情况也与银胶中只加入 KCl 时的情况基本相同。这说明大量的 Cl^- 已同银表面发生了直接作用, 使得原来吸附在银表面上的水杨酸分子大量脱附, 从而导致水杨酸 SERS 强度的急剧降低。对 BA , $p\text{-}BA$ 和相应电子显微镜和光吸收观察也显示了类似的结果, 表明 KCl 对这些分子-银胶体系的作用机制与对水杨酸-银胶体系作用的机制类似。

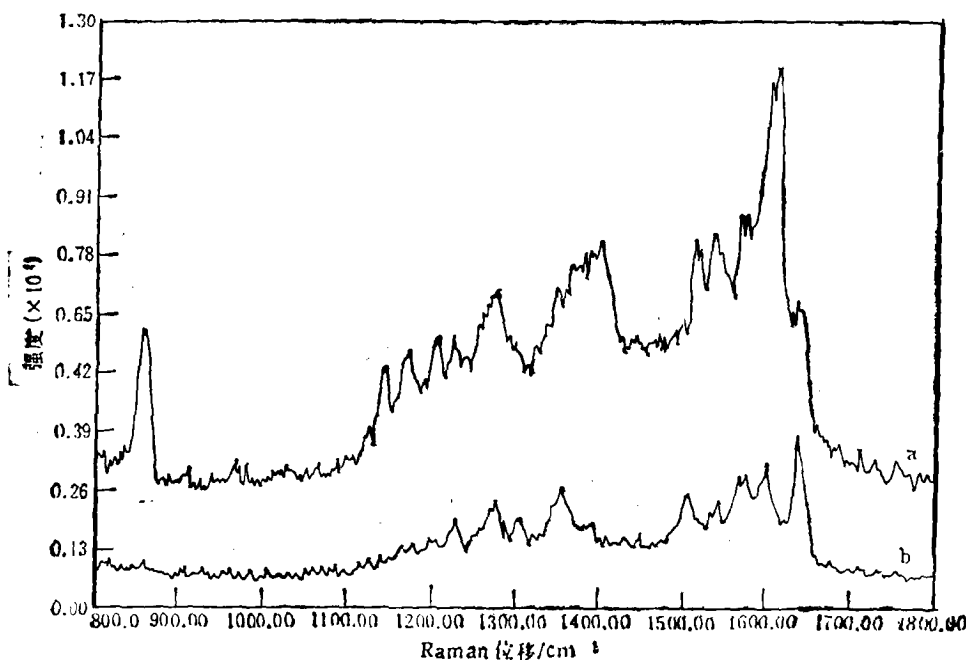


图2 对羟基苯甲酸在银胶中的 SERS 及加入 KCl 的影响 谱线 a 为银胶与对羟基苯甲酸以 1:1 的体积比混合, 谱线 b 为样品中加入 KCl ; SERS 实验中, $\lambda = 514.5\text{nm}$, 入射于样品池上的功率为 40mW ; 对羟基苯甲酸的浓度为 $3.6 \times 10^{-2}\text{mol}$; KCl 在样品中的浓度为 $3.2 \times 10^{-4}\text{mol}$

仔细对比 BA 在加入 KCl 前后的 SERS 谱会发现 (图1 谱线 a 和 b), 与苯环和 $-\text{COO}^-$ 相关的各振动模式的强度急剧且迅速地下降; 其中 842cm^{-1} (ν_{as}) 下降 8.5 倍, 1004cm^{-1} ($a_{\text{ring}}, \nu_{\text{cc}}$) 下降 13.6 倍, 1600cm^{-1} (ν_{cc}) 下降 8.7 倍, 1282cm^{-1} (C-OH , stretching) 下降 7 倍, 而 1026cm^{-1} (β_{Hcc}) 和 1140cm^{-1} ($-\text{COO}^-$, $i\text{-p rock} + \nu_{\text{cb}}$) 已经淬灭并观察不到了, 这说明 Cl^- 的加入使 BA 分子从银表面上大量脱附。

对与 BA 具有相似结构的 $p\text{-}BA$ 进行类似的 SERS 研究, 也得到了类似的结果, 即与苯环和 $-\text{COO}^-$ 相关的振动均被迅速减弱, 甚至淬灭; 其背底也降低。

为什么 Cl^- 对含有一 COOH 结构的分子的 SERS 信号有削弱作用呢? 这类分子中的苯环上均有 π 键, 其一 COOH 结构在水溶液中电离成 $-\text{COO}^-$ 和 H^+ , 并主要以

$-\text{COO}^-$ 在 Ag 表面上站立吸附; 对于 *p*-BA, 有少量以 $-\text{OH}$ 吸附或平躺式吸附; 由于两种分子在银表面都有良好的吸附能力, 从而得到了高灵敏度的满意的 SERS 谱。当紧接着加入 KCl 后, 由于 Cl^- 结构对银表面的吸附能力比 $-\text{COO}^-$ 强得多, 两者吸附竞争的结果, Cl^- 取代 $-\text{COO}^-$ 而吸附在银表面上形成了 Ag-Cl 簇结构, 致使含 $-\text{COO}^-$ 结构的一系列分子脱附; 峰的强度下降得越快, 说明相应的结构脱附得越迅速。

SERS 背底在加入 KCl 以后, 也随之降低, 我们仍然认为这是由于形成的 Ag-Cl 簇疏松结构覆盖层削弱了表面等离子体振荡, 从而造成 SERS 背底降低^[2]。

在观察到 Cl^- 使 BA 和 *p*-BA 的 SERS 谱中许多峰迅速下降的同时, 也发现在 BA 中(图 1 谱线 *b*)位于 1650cm^{-1} 附近的振动峰出现了明显地不同于其它位置的变化。在 *p*-BA 中(图 2 谱线 *b*)的 1636cm^{-1} 附近也观察到类似的变化。但这并不表示 Cl^- 的加入使分子这个位置相应的结构与 Ag 表面的作用进一步增强。对照 BA 的普通 Raman 谱^[5]后发现, 在 1644cm^{-1} 附近也有一个较强的峰, 它对应于 BA 中 $-\text{COO}^-$ 的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动; 当分子以 $-\text{COO}^-$ 结构站立吸附于银表面, 并与银表面相互作用时, 这种振动被 $-\text{COO}^-$ 吸附在银表面时形成的其它振动所代替^[5,6]。图 1 谱线 *a* 的 SERS 谱表明, BA 离子中的 $-\text{COO}^-$ 吸附于银表面, 与 Ag 表面发生了相互作用, 因此在 BA 的 SERS 谱中看不到 1644cm^{-1} 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动; 但是当加入的 Cl^- 取代了 $-\text{COO}^-$ 而与银表面直接作用后, 大量的 BA 分子从银表面脱附, 使得溶液中的 BA 分子数增多, 因而, $-\text{COO}^-$ 重新表现出 $\text{C}=\text{O}$ 在单独固体或液体条件下 1650cm^{-1} 附近的伸缩振动^[5], 6cm^{-1} 的频移说明吸附态已有所改变。可见, 1644cm^{-1} 附近峰强的变化可以反映 $-\text{COO}^-$ 是否吸附于银表面, 当该峰消失时, 说明 $-\text{COO}^-$ 与银表面发生了相互作用出现络合; 当该峰重新出现时, 也标志着一 COO^- 从银表面的脱附和剩余吸附分子吸附态的改变。

尽管 *p*-BA 在 1636cm^{-1} 附近都看到了这种变化, 但是它与 BA 结构上的不同也造成了它们之间的一些差异。从图 1 谱线 *a* 和图 2 谱线 *a* 中可以看出, BA 在 1640cm^{-1} 附近没有明显的峰位, 而 *p*-BA 的 SERS 谱中可以看到在 1636cm^{-1} 位置有一弱的肩峰。现在我们分析一下 *p*-BA 的结构(图 3(a)), 在 $-\text{COOH}$ 对位上有一个 $-\text{OH}$, 其中的 O 含有一孤对电子, 在银表面上大多数 *p*-BA 分子主要以 $-\text{COO}^-$ 结构站立吸附(图 3(b)), 因而使得 1636cm^{-1} 峰较弱; 另外有少量的 *p*-BA 分子以 OH 中的孤电子对与银表面吸附, 这部分分子中的一 COO^- 与银表面的距离较远, 因而 SERS 作用较弱, 使得 1633cm^{-1} 附近的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动可以表现出来。

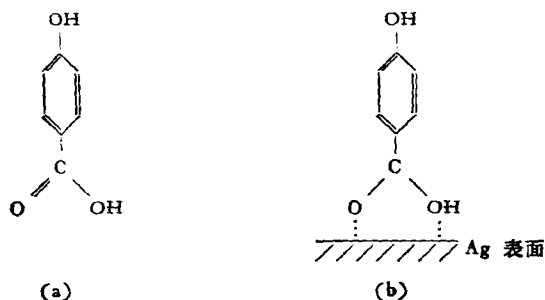


图 3

4 结 论

本文通过对含有一COOH 结构的苯甲酸和对羟基苯甲酸在银胶体系中加入 KCl 后的 SERS 谱的研究,进一步证实了 Cl^- 对这类分子的 SERS 信号的淬灭效应。我们认识到, Cl^- 尽管对一些分子的 SERS 信号有加强作用,但也可能使 BA 和 p-BA 这样一些分子的 SERS 信号削弱,甚至淬灭;同时造成 SERS 背底下降。

对 BA 和 p-BA 的 SERS 振动模式的仔细分析,表明 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动在 SERS 谱中强弱变化反映了 Cl^- 与 $-\text{COO}^-$ 在银表面相互作用的强弱; $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的出现和消失,标志着 $-\text{COO}^-$ 从银表面上的脱附和吸附。

- [1] P. Hildebrandt and M. Stockburger *J. Phys. Chem.*, **88** (1984), 5935.
- [2] 方 炎等,物理学报,**40**(1991),541.
- [3] A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn and W. Akemann, *J. Phys.: Condens. Matter*, **4** (1992), 1143.
- [4] J. A. Creighton, C. G. Blatchford and M. G. Albrecht *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*(1979), 790.
- [5] Wan Chaozhi, He Tianjing, Gao Xiaoping, Li Jungqing, Xin Houwen and Liu Fanchen, *J. Mol. Struct.*, **140** (1986), 227.
- [6] M. Pagannone, B. Fornari and G. Mattel, *Spectrochimica Acta*, **43A** (1987), 621.
- [7] F. J. Boerio and P. P. Hong, *Langmuir*, **6** (1990), 721.
- [8] J. H. S. Green, W. Kynaston and A. S. Lindsey, *Spectrochimica Acta*, **17** (1961), 486.
- [9] 方 炎、王卫宁等,物理学报,**39**(1990)46.

ADSORPTION COMPETITION OF BENZOIC ACID, p-HYDROXY BENZOIC ACID WITH Cl^- ON SILVER SURFACE BY SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING

FANG YAN LI QIN ZHOU QUN

(Experimental Centre, Capital Normal University, Beijing 100037)

(Received 10 November 1994)

ABSTRACT

In this article, we studied the interaction and the adsorption competition of chlorion with benzoic acid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) and p-hydroxy benzoic ($\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$) on the Ag surface in the Ag sol. The study indicated that chlorion could quench the SERS signals of these two molecules. The change of vibration intensity of 1640cm^{-1} band before and after the addition of Cl^- showed the interaction between $-\text{COO}^-$ and Ag surface. It demonstrated Cl^- promoted the desorption of the molecules from the Ag surface. Moreover, we discussed the influence of $-\text{OH}$ in that desorption process in Ag sol.

PACC: 3220F; 3320F; 7830