

卤酸根离子的近红外表面增强 Raman 散射^{*}

叶晓岚

(杭州大学化学系, 杭州 310028)

邓文杰

(杭州师范学院化学系, 杭州 310012)

梁二军[†]

(郑州大学河南省激光应用技术重点实验室, 郑州 450052)

W. KIEFER

(德国维尔茨堡大学物理化学研究所, D-97070 维尔茨堡)

(1997 年 3 月 7 日收到)

用近红外激光激发研究了卤酸根离子在银胶中的表面增强 Raman 散射(SERS). 实验结果表明, ClO_3^- 和 BrO_3^- 离子在银胶颗粒表面只有单个的 SERS 带, 分别位于 226 和 158 cm^{-1} 处, 而 IO_3^- 离子却在 334 和 750 cm^{-1} 处出现两个 SERS 峰. 这些结果表明 ClO_3^- 和 BrO_3^- 离子是通过氯和溴原子上的孤对电子吸附在银表面上, 而 IO_3^- 离子则是通过其带负电的 O^- 与银表面络合. 这些卤酸根离子与银表面的作用强度依次为 $\text{BrO}_3^- > \text{ClO}_3^- \approx \text{IO}_3^-$. 它们引起吡啶的环呼吸振动的增强依次为 $\text{ClO}_3^- < \text{IO}_3^- < \text{BrO}_3^-$. 讨论了近红外 SERS 的增强机制.

PACC: 3320F; 7830; 7840

1 引 言

卤素离子常被用来活化纳米贵金属表面, 从而大大改善吸附分子的表面增强 Raman 散射(SERS)信号. 引入这些离子后, 吸附分子的 SERS 信号强度在大多数情况下可以明显地增强, 但同时也为低波数 Raman 振动模式的指认带来了困难. 这是因为金属-吸附分子和金属-卤素离子的振动带都位于低波数区, 且卤化银对可见光敏感, 在可见光激发下易光解. 最近, Liang 等人^[1]采用近红外激光激发系统地研究了卤素离子与胶体银表面的相互作用, 并区分了卤素离子与银表面及吸附分子(吡啶和结晶紫等)与银表面相互作用的 Raman 振动模式. 虽然人们对卤素离子的 SERS 进行了大量研究, 但对卤酸根离子 SERS 的研究以及它们对其他吸附分子 SERS 的影响尚未见报道. Pagannone 等人^[2]用腐蚀法制备了一种 SERS 基底, 并发现将 ClO_3^- 离子加入腐蚀液中时, 黄酸(sulphate)的 SERS 信号很强. 然而, 他们在辨认低波数 Raman 带时却遇到了困难. 我们认为, 这一困难

^{*} 国家教育委员会博士后基金和德国科学研究基金会资助的课题.

[†] 通讯联系人.

主要是由于缺乏卤酸根离子-金属相互作用的数据.因此,有必要系统地研究卤酸根离子与银表面的相互作用,以及它们对其他吸附分子 SERS 的影响.

以前由于实验条件的限制,对 SERS 的研究仅限于可见光区.在近红外区研究 SERS 是近年来才开始的.目前近红外 SERS 的研究主要通过两种途径,即傅里叶变换(FT) Raman 技术^[3-5]和传统的扫描式 Raman 光谱技术^[1,6,7].本文采用后者.按照 SERS 的电磁理论,银在蓝光范围、金和铜在红光范围有最佳增强效果.但最近有几个研究组称在近红外(1064 nm)激光激发下,SERS 的增强因子至少可以与可见光激发下相同或更大.关于近红外 SERS 的这样大的增强,目前尚无合理的解释.在近红外区是否存在化学增强效应也还缺乏实验证据.本文除了系统地研究卤酸根离子的近红外 SERS 及其对其他分子 SERS 的影响外,还将探讨这些离子对近红外 SERS 增强机制的影响.

2 实 验

为了确定获得近红外 SERS 最佳增强条件,我们配制了 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 和 0.5 mol/L 的卤酸盐(KClO_3 , KBrO_3 , KIO_3)水溶液和 0.2 mol/L 的吡啶.所有溶液用二次去离子水制备.当体积比为银胶: XO_3^- ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$):吡啶等于 4:1:1 时,0.2 mol/L 的卤酸根离子有最佳增强效果.因此,实验中我们采用此离子浓度和上述体积比.卤酸根离子的最终浓度约为 3.3×10^{-2} mol/L.银胶是根据化学还原法制备的,与 Lee 和 Meisel^[8]报道的方法类似,详细制备过程见文献[1].为了排除卤酸根离子与银胶中多余还原剂发生化学反应的可能性,我们同时还用激光剥蚀的方法制备了另外一种银胶作对比.这种银胶的制备方法是:先用砂纸将一块银片抛光,并用二次去离子水冲洗干净,然后将银片竖直放入盛有二次去离子水的玻璃容器中并固定,把 Spectra-Physics Nd:YAG 脉冲激光器的 532 nm 输出光聚焦到银片上,在强激光脉冲作用区,银被气化,在冷却过程中银原子碰撞团聚,形成银颗粒,分散在水溶液中便是胶体.这样制备的银胶呈橙黄色,其主要优点是比化学还原法制备的银胶干净,因为它的制备过程不需要任何还原剂.近红外 SERS 谱是用计算机控制的 Tarrel-Ash25-103 型 1 m 双光栅单色仪和 Bruker D450 型 InGaAs 探测器记录的.激发光源为线偏振的连续波 Nd:YAG 激光器的 TEM_{00} 模(1064 nm).吸收光谱用 Perkin Elmer UV/VIS/NIR 分光光度计(Lambda19)获得.

3 实验结果与讨论

图 1 谱线 a—c 分别示出 ClO_3^- , BrO_3^- 和 IO_3^- 离子在银胶中的近红外 SERS 谱. ClO_3^- 和 BrO_3^- 离子的 Raman 峰分别出现在 226 和 158 cm^{-1} .这与 Cl^- 和 Br^- 离子在银胶颗粒表面上的 Raman 峰的位置很接近^[1].现在的问题是 ClO_3^- 和 BrO_3^- 离子是通过它们带负电的 O^- 离子,还是通过其氯和溴原子上的孤对电子与银表面相互作用.虽然可以期望它们通过 O^- 离子与银表面相互作用,但由于 ClO_3^- 和 BrO_3^- 离子的 Raman 峰的位置明显地依赖于氯和溴原子的质量,而与 O^- 离子的质量无关.这一结果表明, ClO_3^- 和 BrO_3^-

离子是通过其卤素原子上的孤对电子而不是通过 O^- 离子吸附在表面上. 因此, 它们所对应的 Raman 峰可分别归属于 $Ag-ClO_3^-$ 和 $Ag-BrO_3^-$ 的伸缩振动. 需要指出的是, 卤酸根离子和卤素离子不同, 在卤酸根离子中的氯、溴和碘都是 +5 价的, 它们都含孤对电子, 这些孤对电子可以与银相互作用. 因此, 氯和溴作为电子给体、银作为电子受体而形成卤酸根离子与银的表面络合物. 与 ClO_3^- 和 BrO_3^- 离子相反, IO_3^- 离子的近红外 SERS 谱与 I^- 离子在银胶中的 SERS 谱完全不同^[1], 在 $Ag-I^-$ 伸缩振动范围内没有 Raman 峰出现. 从图 1 谱线 c 可以看出, IO_3^- 在银胶中出现两个宽的 Raman 带. 一个很强, 位于 750 cm^{-1} , 而另一个较弱, 位于 330 cm^{-1} . 这一结果表明 IO_3^- 离子和 ClO_3^- 及 BrO_3^- 离子与银表面的作用方式不同. IO_3^- 离子很可能是通过其带负电性的 O^- 离子吸附于银颗粒表面上. 为了证实这一点, 我们测了 KIO_3 固体粉末的正常近红外 Raman 谱, 结果示于图 2. IO_3^- 离子吸附在银表面上的近红外 SERS 谱与 KIO_3 固体粉末的正常 Raman 谱在峰的位置和相对强度上都很类似. 比较图 1 与图 2, 可以看出, 750 和 330 cm^{-1} 处的近红外 SERS 带都包含多个振动模式. 由于吸附分子在金属表面上的能级展宽效应, 使这些模式不能被完全分辨开.

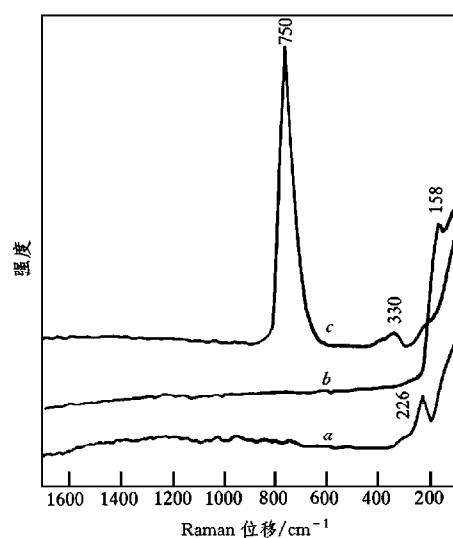


图 1 卤酸根离子的近红外 SERS 谱 谱线 a 为 ClO_3^- ; 谱线 b 为 BrO_3^- ; 谱线 c 为 IO_3^-

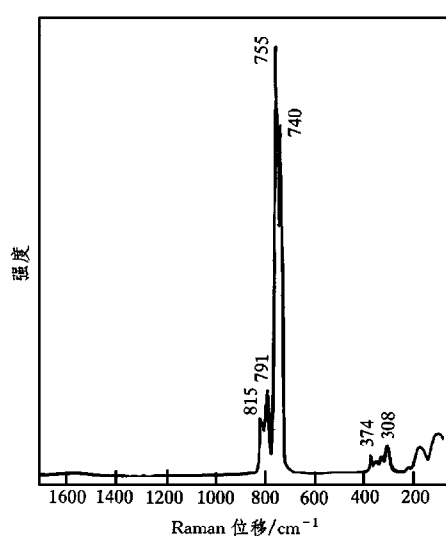
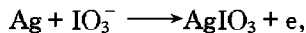


图 2 固体 KIO_3 的近红外 SERS 谱

为了解释不同的卤酸根离子所表现出来的近红外 SERS 特征的差别, 排除这些离子与银胶中多余的还原剂发生化学反应的可能性, 我们采用另一种银胶, 即用激光剥蚀法制备的银胶测量了 ClO_3^- , BrO_3^- 和 IO_3^- 离子的近红外 SERS 谱, 实验结果见图 3 谱线 a—c. 由于 ClO_3^- , BrO_3^- 和 IO_3^- 离子最强的正常 Raman 峰分别位于 950 , 850 和 750 cm^{-1} 附近 (谱图此处未给出), 所以图 3 只给出相应范围的实验结果. 从图 3 可看出, ClO_3^- 和 BrO_3^- 离子在这个范围内均未出现 Raman 峰, 而只有 IO_3^- 离子在 750 cm^{-1} 附近出现了一个宽而强的 Raman 峰. 这与图 1 的结果一致, 表明不同卤素离子近红外 SERS 的差别不

是由这些离子和银胶中的还原剂反应引起, 而是由它们与银表面的作用方式不同所致.

不同的卤酸根离子在胶体银表面上的不同吸附方式可以用胶体银的表面电势来解释. Atkinson 等人^[9]发现吡啶在银电极表面上的两个环呼吸振动峰的相对强度随电极电位而变化. 他们分别用 488.0 和 514.5 nm 激光激发, 确定了强度比 I_{1038}/I_{1010} 与电极电位的关系. 我们采用同样波长的激光激发, 测量了银胶中吡啶两个环呼吸振动峰的强度比 I_{1038}/I_{1010} , 并与文献[9]对比, 确定我们所用银胶颗粒的表面电位约为 -0.3 V. 这一电势与下述反应所需要的电势 -0.3551 V 很接近^[10]:



亦即 IO_3^- 是通过其 O^- 与银表面直接作用, 形成的表面产物为 AgIO_3 . 然而, 银胶颗粒的表面电势不利于 AgBrO_3 和 AgClO_3 的形成. 前者形成所需要的电势为 -0.680 V, 后者尚未有实验数据.

为了研究卤酸根离子与银表面的作用强度次序, 我们分别测了这些离子的不同混合液在银胶中的近红外 SERS 谱, 结果见图 4. $\text{ClO}_3^-/\text{BrO}_3^-$ 和 $\text{BrO}_3^-/\text{IO}_3^-$ 两种混合液在银胶中都只出现一个 Raman 峰, 而且位置相同(158 cm^{-1}). 根据上面的讨论, 这个 Raman 带

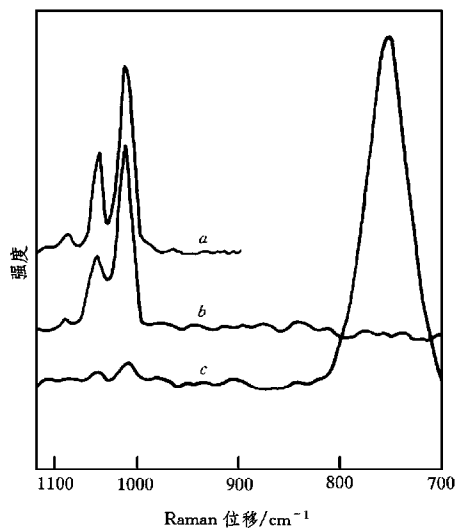


图3 卤酸根离子在激光剥蚀银胶中的近红外 SERS 谱 谱线说明同图1

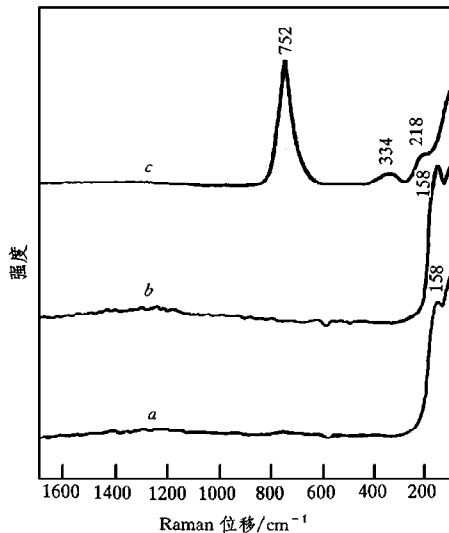


图4 不同卤酸根离子混合液在近红外 SERS 谱 谱线 *a* 为 BrO_3^- 和 IO_3^- ; 谱线 *b* 为 ClO_3^- 和 BrO_3^- ; 谱线 *c* 为 ClO_3^- 和 IO_3^-

是 Ag-BrO_3^- 的特征振动峰, 亦即在这两种混合液中只有 BrO_3^- 离子能与银表面相互作用. 然而, $\text{ClO}_3^-/\text{IO}_3^-$ 混合液在银胶中却在 $752, 334$ 和 218 cm^{-1} 处出现三个 Raman 带. 与图1谱线 *a* 和 *b* 比较得知, 前两个 Raman 带对应于 AgIO_3 , 第三个 Raman 带则来自于 Ag-ClO_3^- 的振动. 这一结果表明, 当 IO_3^- 和 ClO_3^- 共存时, 尽管它们与银表面作用的方式不同, 但它们可以同时吸附在银表面上. 由此, 我们认为, BrO_3^- 离子与银表面的作用比

ClO_3^- 或 IO_3^- 离子要强, 而 ClO_3^- 和 IO_3^- 离子与银表面的作用能力相近.

卤素离子常被用来增强其他吸附分子在银胶和电极上的 Raman 信号. 现在来探讨卤酸根离子是否同样适合这一应用. 图 5 示出吡啶在银胶中分别加入 ClO_3^- , BrO_3^- 和 IO_3^- 离子后的近红外 SERS 谱. 从图 5 可看出, 卤酸根离子同样可以用来增强吸附分子的 Raman 信号. BrO_3^- 离子具有最佳的增强效果, ClO_3^- 和 IO_3^- 离子次之. 在增强吡啶的 Raman 信号的同时, 这些离子本身的表面振动模式也都得到了增强. 这表明, 卤酸根离子可以和吡啶共吸附于银表面. 图 6 示出吡啶在银胶中分别加入 $\text{ClO}_3^-/\text{BrO}_3^-$, $\text{BrO}_3^-/\text{IO}_3^-$ 和 $\text{ClO}_3^-/\text{IO}_3^-$ 混合离子后的近红外 SERS 谱. 从图 6 可看出, 当 ClO_3^- 和 BrO_3^- 离子或 BrO_3^- 和 IO_3^- 离子共存时, 都可以使吡啶的近红外 SERS 有明显增强. 但在这两种情况下, 在低波数范围内, 只出现一个 Raman 峰 (162 cm^{-1}). 这一结果表明, 吡啶的 Raman 信号的增强是由 BrO_3^- 离子引起, 而不是由 ClO_3^- 和 IO_3^- 离子引起, 亦即只有 BrO_3^- 离子可以与吡啶共吸附在银表面上. 即使先加入 ClO_3^- 或 IO_3^- 离子, 后加入 BrO_3^- 离子, 实验结果不变. 这表明 ClO_3^- 和 IO_3^- 离子与吡啶所形成的络合物中的卤酸根离子可以被 BrO_3^- 取代. 当 ClO_3^- 和 IO_3^- 离子共存时, 同样可以观察到吡啶的增强, 但效果比上面两种情况下要差, 如图 6 谱线 c 所示. 同时也观察到 IO_3^- 和 ClO_3^- 离子的表面特征振动模 (750 和 220 cm^{-1}). 图 6 的结果还表明, 卤酸根离子与银表面相互作用的方式和作用强弱次序不受吡啶分子的影响.

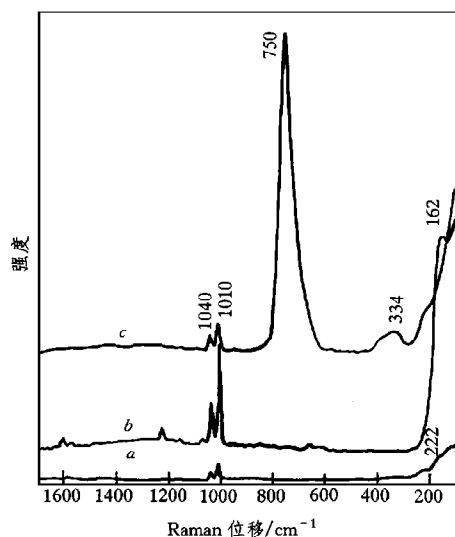


图 5 吡啶与 (a) ClO_3^- , (b) BrO_3^- , (c) IO_3^- 共吸附时的近红外 SERS 谱

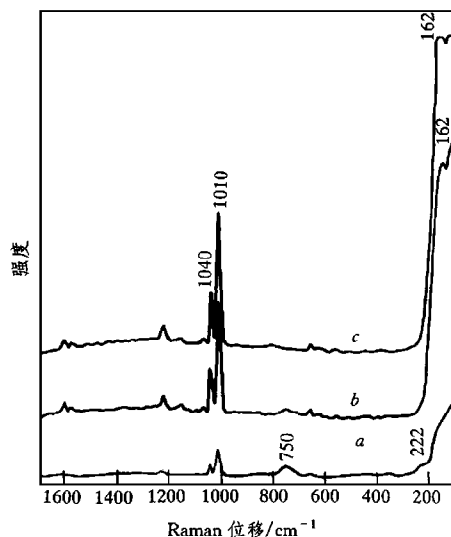


图 6 吡啶与 (a) BrO_3^- 和 IO_3^- , (b) ClO_3^- 和 BrO_3^- , (c) ClO_3^- 和 IO_3^- 共存时的近红外 SERS 谱

虽然有几个研究组声称近红外 SERS 的增强因子比可见区 SERS 的大, 但均未对这一现象给出解释. 电磁理论预言, 银的最佳增强在蓝光范围, 近红外光激发时的电磁增强比可见光激发时要小. 另外, 人们已经公认化学增强对可见区 SERS 有贡献, 但在近红外

SERS 中是否存在化学增强尚不清楚. 为了进一步了解近红外 SERS 的机制, 以及卤酸根离子对吡啶近红外 SERS 增强的作用, 有必要对上述样品进行吸收光谱观察. 图 7 示出银胶加入吡啶, 银胶中加入吡啶后再加入 ClO_3^- , BrO_3^- 和 IO_3^- 离子的紫外/可见/近红外吸收光谱. 在 420 nm 左右的吸收峰反映单个银颗粒在水溶液中的等离子体特征吸收. 在卤酸根离子加入前, 在长波方向没有新的吸收峰出现, 而当加入卤酸根离子后, 在长波方向出现了一个新的吸收带. 这个新吸收带的出现总是以 420 nm 附近吸收带的减小为代价的, 因此是银胶颗粒凝聚而引起的表面等离激元的共振吸收的特征. 该吸收峰的位置正好出现在激发波长附近(1064 nm). 这个吸收带表明, 卤酸根离子的加入, 引起了胶体颗粒的凝聚, 并使表面等离激元共振移到了近红外波长范围, 使之与激发光的能量产生共振, 引起近红外 SERS 的信号增强. 因此, 表面等离激元共振对近红外 SERS 的增强起主要作用.

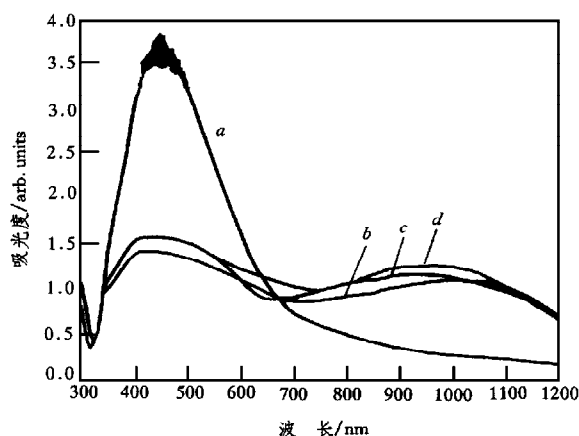


图 7 银胶中分别加入 (a) 吡啶, (b) 吡啶和 ClO_3^- , (c) 吡啶和 BrO_3^- , (d) 吡啶和 IO_3^- 后的吸收光谱

通常在可见区 SERS 中, 化学增强因子是根据 Cl^- 离子加入前后 SERS 强度的变化来估算. 这种估算方法不正确. 这是因为 Cl^- (或其他) 离子不仅对化学增强有贡献, 而且对电磁场增强也有贡献. 另外, 胶体中的 SERS 强度是随时间变化的, 激发波长处的表面等离激元共振也是随时间变化的. 为了获得表面等离激元共振和近红外 SERS 的可靠关系, 需要对这两种过程进行同时探测. 为此, 我们同时记录了卤酸根离子加入后激发波长处的表面等离激元共振和吡啶的近红外 SERS 强度. 结果分别示于图 8 和图 9.

从图 8 和图 9 可看出, 近红外 SERS 强度的变化趋势与激发波长处表面等离激元共振吸收基本符合. 这表明电磁增强确实对近红外 SERS 有主要贡献. 有趣的是, 在稳定状态下 ($t \geq 3 \text{ min}$), 卤酸根离子引起银胶的表面等离激元共振大小依次为 $\text{IO}_3^- > \text{BrO}_3^- > \text{ClO}_3^-$. 然而, 这些离子引起吡啶环呼吸振动模式增强的大小却依次为 $\text{BrO}_3^- > \text{ClO}_3^- > \text{IO}_3^-$. 这些结果表明, 除了电磁增强外, 在近红外 SERS 中, 必然存在另一增强机制, 即化学增强. 与卤素离子的情况相类似, 卤酸根离子同样可以在银胶颗粒表面产生活位. 化学

增强是由表面络合物吡啶/卤酸根离子在这种特殊表面活位上的吸附引起. 如果我们对卤酸根离子所引起的电磁增强进行校正, 这可通过激发波长处的吸光度和表面等离激元共振与近红外 SERS 增强因子的定量关系来进行^[11], 则可根据图 8 和图 9 的结果定量地估

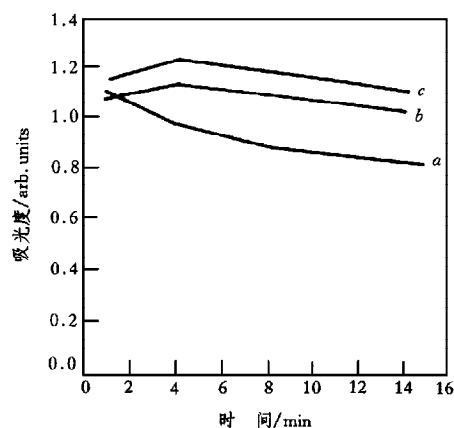


图 8 银胶在激发波长处的吸光度随时间的变化
谱线说明同图 7

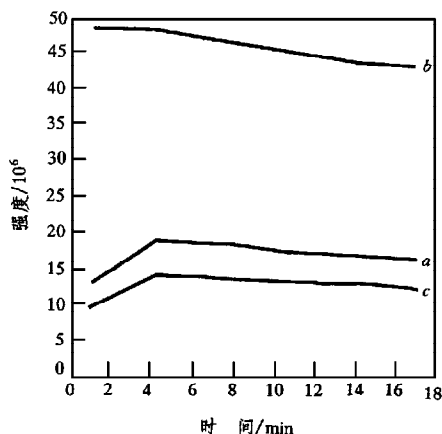


图 9 吡啶的 1010 cm^{-1} 带随时间的变化 谱线说明
同图 7

算出化学增强因子的大小. 校正后的分析结果表明, BrO_3^- 离子比 ClO_3^- 和 IO_3^- 离子在银胶体颗粒表面上产生更多的表面活位, 即它比 ClO_3^- 和 IO_3^- 离子分别多产生 2.2 和 3.7 倍的表面活位.

4 结 论

用近红外激光激发研究了卤酸根离子与胶体银颗粒表面的相互作用, 以及这些离子对吡啶近红外 SERS 的影响. ClO_3^- , BrO_3^- 和 IO_3^- 离子的近红外 SERS 揭示出这些离子与银表面的作用方式不同. ClO_3^- 和 BrO_3^- 离子通过其卤素原子的孤对电子与银表面形成络合物, 而 IO_3^- 离子通过它的 O^- 离子与银表面发生化学反应生成 AgIO_3 . 标志上述反应的特征 Raman 带分别位于 226 cm^{-1} (Ag-ClO_3^-); 158 cm^{-1} (Ag-BrO_3^-); 750 和 334 cm^{-1} (AgIO_3). BrO_3^- 离子引起吡啶的 Raman 峰的增强最大, 而 ClO_3^- 和 IO_3^- 引起吡啶 Raman 峰的增强依次减小. 对这些离子存在时银胶的吸收光谱的研究表明, 卤素及卤酸根离子不仅对近红外 SERS 的电磁增强, 而且对化学增强也有贡献. BrO_3^- 离子在银胶表面产生活位的能力比 ClO_3^- 和 IO_3^- 离子强.

感谢武汉大学分析测试系胡继明教授的有益讨论.

- [1] E. J. Liang, C. Engert and W. Kiefer, *Vib. Spectrosc.*, **8**(1995), 435.
- [2] M. Pagannone, L. G. Quagliano, L. Mattioli et al., *J. Raman Spectrosc.*, **22**(1991), 825.
- [3] S. M. Angel and D. D. Archibald, *Appl. Spectrosc.*, **43**(1989), 1097.

- [4] D. B. Chase and B. A. Parkinson, *Appl. Spectrosc.*, **42**(1988), 1186.
- [5] P. X. Zhang, X. Wang and Z. G. Guo, *Chin. Phys. Lett.*, **7**(1990), 465.
- [6] E. J. Liang, C. Engert and W. Kiefer, *J. Raman Spectrosc.*, **24**(1993), 775.
- [7] E. J. Liang, C. Engert and W. Kiefer, *Vib. Spectrosc.*, **6**(1993), 79.
- [8] P. C. Lee and D. P. Meisel, *J. Phys. Chem.*, **86**(1982), 3391.
- [9] G. F. Atkinson, D. A. Guzonas and D. E. Irish, *Chem. Phys. Lett.*, **75**(1980), 557.
- [10] Handbook of Chemistry and Physics, 53rd ed., eds. R. C. Weast and G. L. Tuve (CRC Press, New York, 1972—1973), D-111.
- [11] E. J. Liang and W. Kiefer, *J. Raman Spectrosc.*, **27**(1996), 879.

NEAR-INFRARED SURFACE-ENHANCED RAMAN SCATTERING OF HALATE IONS

YE XIAO-LAN

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

DENG WEN-JIE

(Department of Chemistry, Hangzhou Teachers College, Hangzhou 310012)

LIANG ER-JUN

(Henan Key Laboratory of Applied Laser Techniques, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

W. KIEFER

(Institut für Physikalische Chemie, Universität Würzburg, Marcusstr. 9-11, D-97070 Würzburg, Deutschland)

(Received 7 March 1997)

ABSTRACT

Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of halate ions in silver colloids is studied by near-infrared (NIR) laser excitation. Ions of ClO_3^- and BrO_3^- in silver colloids give rise to SERS bands at about 226 and 158 cm^{-1} , respectively while IO_3^- ions on colloidal silver surface result in two Raman bands at about 750 and 334 cm^{-1} . These results indicate that the interactions of ClO_3^- and BrO_3^- ions with silver surface are through their lone-pair electrons of Cl and Br. Nevertheless, IO_3^- ions bond to silver surface through their negatively charged O^- . The interaction strength of halate ions with silver are measured to be $\text{BrO}_3^- > \text{ClO}_3^- \approx \text{IO}_3^-$. The enhancements of the Raman modes of pyridine caused by addition of halate ions increase in the order $\text{ClO}_3^- < \text{IO}_3^- < \text{BrO}_3^-$. The enhancement mechanisms in NIR-SERS are discussed.

PACC: 3320F; 7830; 7840