

表面增强喇曼散射(SERS)光谱中物质吸附性质的研究

冷永章 顾仁敖 朱涵如 凌德洪

(苏州大学)

提要: 本文利用银电极表面吸附吡啶、硫氰酸根及其共存系统的 SERS 光谱的实验结果,对 SERS 光谱中吡啶和硫氰酸根的吸附性质作了初步研究。可以认为它们化学吸附于银电极表面。

Experimental investigation on adsorption of some chemicals in SERS spectra

Leng Yongzhang, Gu Renao, Zhu Hanru, Ling Dehong

(Suzhou University, Suzhou)

Abstract: The adsorption of pyridine and SCN^- at silver electrode is investigated using the experimental results of SERS spectra of pyridine, SCN^- and their coexistent system. It is shown that pyridine and SCN^- adsorb at silver electrode surface through chemisorption.

一、引言

表面增强喇曼散射(SERS)光谱中物质吸附性质的研究,是 SERS 光谱实验和机理研究的一个重要部分。从目前报道的 SERS 光谱中物质吸附性质的实验研究看来,用 SERS 光谱实验研究本身确定物质吸附性质的工作较少。

Rowe^[1] 等人首先在超高真空条件下,用真空紫外光谱研究了吸附于银电极表面的吡啶分子,将吡啶的全对称环呼吸振动模的喇曼频移为 991 cm^{-1} 谱线归因于物理吸附的

多层吡啶分子,喇曼频移为 1003 cm^{-1} 谱线归因于化学吸附的单层吡啶分子。Demuth^[2] 等人用高分辨电子能量损失谱和真空紫外发射光谱研究了粗糙银电极表面吸附吡啶分子的吸附性质和取向,发现吡啶分子弱化学吸附于电极表面,当银电极吸附分子密度发生变化时,以 π 键化学吸附于电极表面的吡啶分子将经历压缩相变,变化为以 N 的孤对电子弱化学吸附于电极表面。本文通过对吡啶、硫氰酸钠及其共存系统的 SERS 光谱的实验研究,依据液-固相分子吸附理论,借助 SERS 光谱来探讨粗糙银电极表面

收稿日期: 1986年1月27日。

吡啶分子和硫氰酸根 (SCN^-) 的吸附性质。

二、实验

部分实验工作在日本产 Jasco R500 喇曼光谱仪上进行。用双光栅单色仪作为分光系统, 分辨率优于 0.45 cm^{-1} 。由 RCA 31034 光电倍增管和直流放大器组成探测放大系统, 光电倍增管由半导体水冷系统冷却至 -20°C 。由绘图仪绘出待测样品的 SERS 光谱。光源为南京电子管厂产 360 型 Ar^+ 激光器, 以 514.5 nm 激光谱线激发, 用单谱线滤光片滤去激光的等离子谱线, 到达样品池的激光功率为 50 mW , 选用 90° 方向散射配置。

实验用化学样品为分析纯, 样品溶液用去离子水配制。实验样品分别为 0.05 M 吡啶 + 0.1 M NaCl , $0.1 \text{ M NaSCN} + 0.1 \text{ M NaCl}$ 以及 0.05 M 吡啶 + $0.05 \text{ M NaSCN} + 0.1 \text{ M NaCl}$ 水溶液。银电极表面用 0/5 号金相砂纸打磨, 并在麂皮上打磨光亮, 用水冲洗干净, 吹干后放入样品池内。样品池为三电极电化学池^[3], 本实验仅使用其中的银工作电极和饱和甘汞参比电极。银电极端面作为分子附着的金属表面, 参比电极用于控制银电极的电位。在对银电极进行电化学预处理前, 先将溶液通纯氮气 10 分钟, 除去溶液中残留的氧气。在银电极上加单次方波正电位 $+0.60 \text{ V}$ (*vs.* SCE) 进行电化学预处理, 电极外加 $+0.60 \text{ V}$ 电位的时间为 10 秒钟。

三、实验结果及其讨论

我们首先分别对 0.05 M 吡啶 + 0.1 M NaCl 水溶液样品和 $0.1 \text{ M NaSCN} + 0.1 \text{ M NaCl}$ 水溶液样品进行了 SERS 光谱的实验研究。获得了它们的 SERS 光谱(图 1, 2)^[4]。

由吡啶分子和硫氰酸根 (SCN^-) 共存系

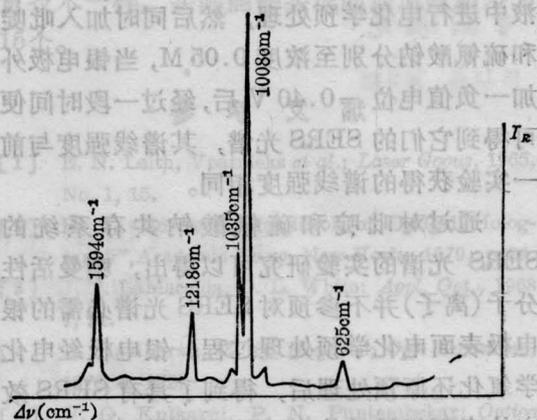


图 1 Ag/0.05 M Py + 0.1 M NaCl 系统的 SERS 光谱

$E_0 = -2.41 \text{ eV}$, $V = -0.60 \text{ V}$

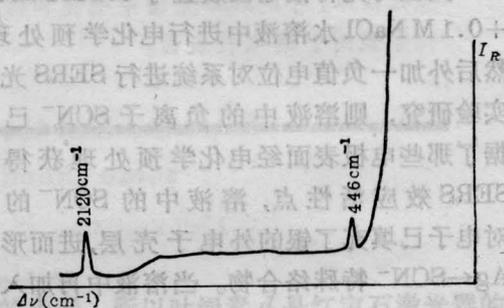


图 2 Ag/0.1 M NaSCN + 0.1 M NaCl 系统的 SERS 光谱

$E_0 = -2.41 \text{ eV}$, $V = -0.40 \text{ V}$

统 SERS 光谱发现, 若先将银电极置于 $0.1 \text{ M NaSCN} + 0.1 \text{ M NaCl}$ 水溶液中进行电化学预处理, 然后在电极上加一负值电位 -0.40 V (*vs.* SCE), 经过一段时间后, 便可得到吸附硫氰酸根 (SCN^-) 的 SERS 光谱。当溶液中再加入吡啶至 0.05 M , 进行 SERS 光谱实验, 则测量不到吡啶的 SERS 光谱。

若将 0.05 M NaSCN , 0.05 M 吡啶和 0.1 M NaCl 同时加入电化学样品池内, 然后再对银电极进行电化学预处理。当银电极外加一负电位 -0.40 V , 经过一段时间后, 便可得到 0.05 M 吡啶 + $0.05 \text{ M NaSCN} + 0.1 \text{ M NaCl}$ 水溶液系统的 SERS 光谱(图 3)。实验时若先将银电极放置于 0.1 M NaCl 水溶

液中进行电化学预处理, 然后同时加入吡啶和硫氰酸钠分别至浓度 0.05 M, 当银电极外加一负值电位 -0.40 V 后, 经过一段时间便可得到它们的 SERS 光谱, 其谱线强度与前一实验获得的谱线强度相同。

通过对吡啶和硫氰酸钠共存系统的 SERS 光谱的实验研究可以得出, 喇曼活性分子(离子)并不参预对 SERS 光谱必需的银电极表面电化学预处理过程。银电极经电化学氧化还原预处理后, 得到了具有 SERS 效应的表面粗糙结构和活性点, 当吡啶分子和硫氰酸根(SCN^-)加入溶液后, 它们仅需占据那些活性点, 即吸附于粗糙银电极表面。

实验时先将银电极放置于 $0.1\text{ M NaSCN} + 0.1\text{ M NaCl}$ 水溶液中进行电化学预处理, 然后外加一负值电位对系统进行 SERS 光谱实验研究, 则溶液中的负离子 SCN^- 已占据了那些电极表面经电化学预处理获得的 SERS 效应活性点, 溶液中的 SCN^- 的孤对电子已填充了银的外电子壳层, 进而形成 $\text{Ag} \leftarrow \text{SCN}^-$ 特殊络合物。当溶液中再加入吡啶分子后, 吡啶分子就很难化学吸附于电极表面, 实验得不到吡啶分子的 SERS 光谱。可见这类吸附有化学键的形成和电子电荷的转移, 吸附分子为单层且具有选择性, 因而这类吸附为化学吸附。

如果吡啶分子和银原子间不能发生电子电荷转移过程, 吡啶分子就无法化学吸附于电极表面与银原子形成特殊络合物, 吡啶分子的喇曼光谱得不到表面增加。如果吡啶分子为物理吸附于银电极表面, 则无论硫氰酸根(SCN^-)是否已经化学吸附于银电极表面, 吡啶分子均可吸附于银电极表面。考虑到物理吸附的电磁增强效应为长程效应, 有可能得到吡啶分子的 SERS 光谱。但实验研究表明, 这一实验过程不可能同时得到硫氰酸根(SCN^-)和吡啶分子的 SERS 光谱。可见吡啶分子和 SCN^- 均为化学吸附于银电极表面, 与沉积银原子形成特殊络合物。实验时

若将银电极放置于 0.1 M NaCl 水溶液中进行电化学预处理, 然后再同时加入吡啶和硫氰酸钠, 当电极外加一负电位后, 吡啶分子和硫氰酸根(SCN^-)同时化学吸附于银电极表面。吡啶分子、硫氰酸根(SCN^-)与沉积银原子形成特殊络合物。Ag/AgCl 电极中未还原的 AgCl 在这里起了稳定特殊络合物的作用^[3]。

我们将吡啶和硫氰酸钠共存系统的 SERS 光谱(图 3)与硫氰酸钠的 SERS 光谱(图 2)进行比较, 发现当吡啶分子和硫氰酸根(SCN^-)同时化学吸附于银电极表面后, 与 $\text{Ag} \leftarrow \text{SCN}^-$ 的 $\text{C} \equiv \text{N}$ 伸缩振动对应的喇曼频移为 2120 cm^{-1} 谱线发生了较小的频移, 且此光谱谱线强度比仅有 SCN^- 存在时得到的对应 SERS 光谱谱线的强度大近四倍。

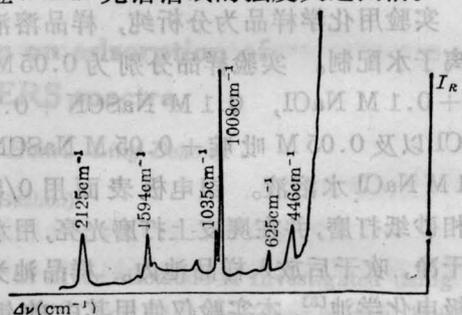


图 3 Ag/0.05 M Py+0.05 M NaSCN+0.1 M NaCl 系统的光谱
 $E_0 = 2.41\text{ eV}$, $V = -0.40\text{ V}$

根据 Lombardi^[5]等人的实验研究结果, 若采用 SERS 光谱的电荷迁移激发理论对 SERS 效应进行解释, 吡啶和硫氰酸钠属于不同类分子, 它们对应于不同的电子电荷迁移过程。从两实验中得到的 SCN^- 的 $\text{C} \equiv \text{N}$ 伸缩振动对应的 SERS 光谱可以看出其谱线喇曼频移值有了变化, 可见吡啶分子和硫氰酸根(SCN^-)同时化学吸附于银电极表面后, $\text{C} \equiv \text{N}$ 的伸缩振动有了变化。可以认为吡啶分子和硫氰酸根(SCN^-)有可能通过化学相互作用与电极表面沉积银原子形成一新的特殊络合物。对应吡啶的 SERS 光谱, 其电子

(下转第 101 页)

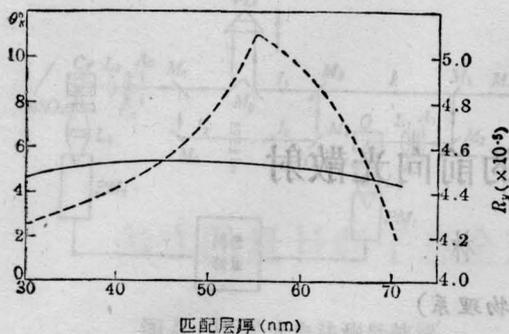


图2 磁光膜厚度固定时,磁光效应与内匹配层厚度的关系

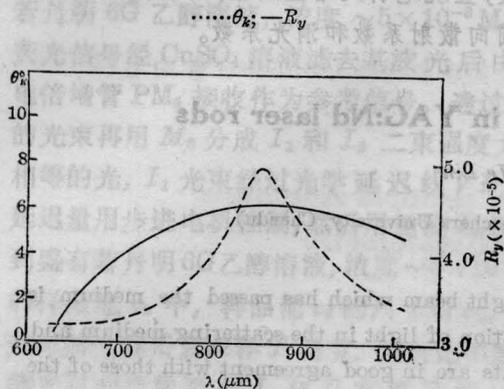


图3 磁光效应的光谱曲线

R_y 和 Q_k 极克尔旋转角的变化。图3给出确定膜系的磁光效应的光谱曲线,表3给出三个图中膜系内固定的膜层参数。这里还需指出的是,在这种设计中,磁光薄膜的最佳匹配厚度一般都比较薄,而较薄的膜层稳定性可

(上接第98页)

电荷迁移过程是由于银电极费米面里的电子吸收入射光子跃迁到吡啶分子激发态,发生喇曼散射过程;而 SCN^- 离子的 SERS 光谱,其电子电荷迁移过程是由于 SCN^- 基态电子吸收入射光子跃迁到银电极费米面能态内,从而发生喇曼散射过程。可以认为前一电子电荷迁移过程对后一过程有一增强作用,且影响着各自的能级和能态结构。所以,当吡啶分子与硫氰酸根 (SCN^-) 同时化学吸附于银电极表面后,对 SCN^- 离子的 SERS 光谱

能变差,在实际选择时要注意权衡。此外,膜系设计是以 840 nm 作为工作波长的。由图3可以看出,在设计波长有较好的结果,但在一定波长范围内变化并不很大。

以上分析可以看出,把光学薄膜的设计技术用于磁光记录膜,对改进其性能起着相当大的作用。多层干涉膜不仅可以用于磁光膜;而且还可用于相变型和其他类型的光盘薄膜。把光学薄膜和功能薄膜溶合在一起,对薄膜技术的发展将有很大的促进作用。

本工作在编写程序和计算过程中得到杨本棋、章宏芬二同志的大力协助,特此致谢。

表3 图1~图3磁光多层膜膜层参数

		第一层	第二层	第三层	第四层
图1	n	2.3	2.3-i3	2.3	2-i7.1
	$d(\mu m)$	62.5		45	40
图2	n	2.3	2.3-i3	2.3	2-i7.1
	$d(\mu m)$	62.5	40		
图3	n	2.3	2.3-i3	2.3	2-i7.1
	$d(\mu m)$	62.5	40	45	40

参 考 文 献

- [1] 唐晋发,郑权;“应用薄膜光学”,1985年,科学出版社。
- [2] M. Mansuripur *et al.*; *SPIE*, 1982, **239**, 215.
- [3] M. Mansuripur *et al.*; *Appl. Opt.*; 1982, **21**, No. 6, 1106

强度有一增强作用。

作者感谢湘潭大学物理系杨皋、方显承老师在实验上提供的帮助。

参 考 文 献

- [1] J. E. Rowe *et al.*; *Phys. Rev. Lett.* 1980, **44**, 1770.
- [2] J. E. Demuth *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **76**, 201.
- [3] 凌德洪等;《光学学报》, 1985, **11**, No. 5, 1035.
- [4] 顾仁敖等;《苏州大学学报》(自然科学版), 1985, No. 2, 84.
- [5] J. R. Lombardi *et al.*; *Chem. Phys. Lett.* 1984, **104**, 240.