

固/液系统中 SERS 的不同增强效应的研究

郑海荣 苟增光

(陕西师范大学物理系, 西安 710062)

莫育俊 李秀英

(中国科学院物理所, 北京 100080)

摘要 以吡啶水溶液/银镜体系为实验对象,通过对不同吸附分子层下发生在银表面上吡啶分子 SERS 谱的两个特征峰 1004 cm^{-1} 和 1010 cm^{-1} 的实验观测,对固/液体系中的不同增强效应进行了实验研究,并对吡啶/银镜系统中吡啶分子在银表面上的单层饱和吸附所对应的溶液浓度进行了讨论。

关键词 SERS, 增强因子, 饱和吸附

Electromagnetic and non-electromagnetic enhancement of SERS for solid/liquid systems

Zhen Hairong, Gou Zengguang

(Department of Physics, Shanxi Teacher's University, Xi'an 710062)

Mo Yujun, Li Xiujing

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract In solid/liquid systems, the enhancement factors of electromagnetic and non-electromagnetic is intensively studied by measuring the characteristic peaks at 1004 cm^{-1} and 1010 cm^{-1} appearing in SERS spectra of pyridine on Ag surface. The concentration corresponding to the saturated adsorption of pyridine on Ag surface is also discussed.

Key words SERS, enhancement factor, saturated adsorption

1 引 言

在 SERS 研究中,为解决其机制问题,已建立了许多理论模型。已有的研究成果中,主要的观点是电磁增强与非电磁增强同时存在于 SERS 效应中。尽管这种观点在目前已被大多数的研究工作者所接受,但关于各种增强在 SERS 中所占据的地位及各自的贡献大小等问题仍在争论之中。

发生在固/液界面上的 SERS 效应是 SERS 研究领域内的一个重要部分。而固/液体系统中不同吸附层下的 SERS 规律及各种增强效应的大小等问题的研究迄今未见报道。在本文中,我们以吡啶溶液/银镜系统为实验对象,对发生在银表面上单层与多层吸附条件下的 SERS 效应进行了分析研究,得到了固/液系统中电磁与非电磁增强效应的大小,并对吡啶分子在银表面上达到单层饱和吸附所对应的溶液浓度进行了讨论。

2 实验及结果

实验所用样品为不同浓度的吡啶水溶液(分析纯吡啶加去离子蒸馏水配制)和具有良好增强效果的 SERS 活性衬底—银镜^[1]。

所用测量仪器为 Spex-1403 型双光栅单色仪及 Spex Datamate 计算机等。激发光源为 Spectra-Physics 171 型氩离子激光器,输出波长为 514.5 nm,样品处激光功率为 50 mW,外光路用 45°背散射装置。整个实验均在 23 °C 室温下进行。测量结果如图 1、图 2 所示。图 1 为吡啶水溶液和普通喇曼散射谱,其中溶液浓度为 0.2 M。图 2 为不同浓度溶液中吡啶分子在银表面上的 SERS 谱。与谱 (a)、(b)、(c) 相应的溶液浓度依次为 0.025、0.05、0.1 M。

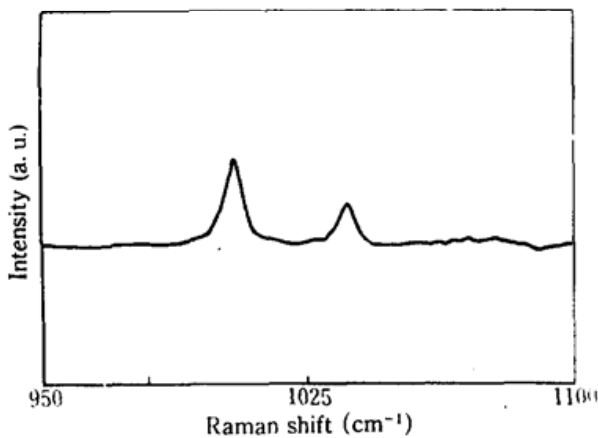


Fig. 1 Raman spectra for the aqueous solution of pyridine ($C = 0.2 \text{ M}$)

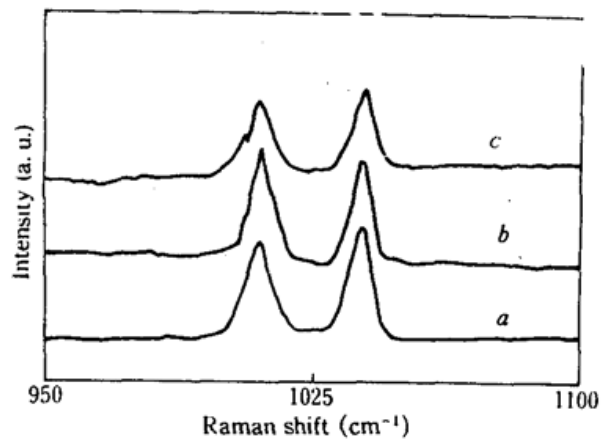


Fig. 2 SERS spectra of pyridine on Ag mirror surface at different concentration
(a) $C = 0.025 \text{ M}$; (b) $C = 0.05 \text{ M}$; (c) $C = 0.1 \text{ M}$

3 结果分析

根据吡啶水溶液的喇曼散射谱图 1 及有关吡啶/银系统的 SERS 研究结果^[2,3], 1004 cm^{-1} 为水溶液中吡啶分子环呼吸振动所产生的喇曼峰,它和吡啶分子是否与衬底表面直接接触无关。 1010 cm^{-1} 峰为当吡啶分子以氮孤电子对吸附于银表面时,环呼吸振动模的另一振动方式所产生的 SERS 峰。它是吡啶分子吸附于银表面后,由于分子与衬底的直接相互作用而产生的。因此, 1010 cm^{-1} SERS 峰的产生只与银表面上第一层吸附分子有关,它的强弱标志着衬底对第一吸附层中吡啶分子喇曼散射的增强大小。 1004 cm^{-1} SERS 峰的出现与否主要和银表面上第二及以后各吸附分子层的形成有关,它的强弱反映着衬底对第一吸附层以外的吡啶分子增强效应的大小(忽略第一吸附分子层对 1004 cm^{-1} SERS 峰的可能贡献)。所以,从 1004 cm^{-1} 和 1010 cm^{-1} SERS 峰的强弱及变化可以推断衬底表面吸附分子层数的变化及电磁与非电磁

两种不同增强效应的大小。

3.1 非电磁增强效应的大小

既然 1004 cm^{-1} SERS 峰主要来源于第一吸附层以外的分子,而在这些分子中只存在具有长程效应的电磁增强作用,因此,从 1004 cm^{-1} 峰的强弱能够给出电磁增强作用的大小。对 1010 cm^{-1} SERS 峰,由于产生它的第一层吸附分子与衬底表面的直接接触及相互间电荷转移等效应的存在,它的产生及强弱反映着 SERS 效应中各种可能的增强因素的大小。而这些增强因素主要由电磁与非电磁两种不同的增强效应构成。其中的非电磁增强是种短程效应,它只作用于衬底表面上的第一层吸附分子。而电磁增强则是一种长程效应,它存在于衬底表面上所有的吸附分子之中,其增强作用的强弱随分子距表面距离的增大而衰减。以此为根据,用经典电磁增强作用理论中的金属球形粒子模型对图 2 所示实验结果进行分析计算,便可得到固/液体体系中银表面的电磁与非电磁增强效应的大小。

根据金属球形粒子模型理论^[3],把粗糙的金属衬底表面看成是由众多个球状金属颗粒构成。若球颗粒的半径为 R ,吸附分子与颗粒表面的距离为 h ,则衬底的 SERS 增强因子 E_R 对 h 的依赖关系为 $E_R \propto [R/(R+h)]^2$ 。在本文所述实验中,用扫描电镜测得银镜衬底的表面粗糙度为 100 nm ,所以 $R = 50\text{ nm}$ 。根据吡啶分子的构形、大小及其在银表面上的吸附方式^[4],设第二吸附分子层中分子距银镜表面的距离为 $h = 0.8\text{ nm}$,则由球形粒子模型理论得知,在第二吸附分子层中,银镜对每个吡啶分子的增强为对第一吸附层分子的 83% ,即 $E_{R_2} = E_{R_1} \cdot 83\%$ 。

对图 2 所示的结果,用文献[1]所述 SERS 增强因子的测量计算方法,求得 1010 cm^{-1} SERS 峰的增强因子为 10^5 , 1004 cm^{-1} SERS 峰的增强因子为 5×10^3 。若设在溶液浓度为 0.1 M 时,第二吸附层中的分子数为第一吸附层中分子数的 $1/n$ ($n \geq 1$),则在忽略第一吸附分子层对 1004 cm^{-1} 的可能贡献的条件下,求得电磁增强效应对 SERS 增强因子的贡献为

$$(5 \times 10^3 / 83\%) \cdot n = 6 \times 10^3 n$$

非电磁增强效应对 SERS 增强因子的贡献为

$$10^5 / (6 \times 10^3 n) = 33/n$$

由于 $n \geq 1$,所以,用球形模型理论对实验结果的分析得到银镜表面非电磁增强效应对 SERS 增强因子的贡献不超过 33。这一结论与在 SERS 的其它实验体系中得到的化学增强因子不超过 10^2 的结论一致。

3.2 吡啶分子的单层饱和吸附所对应的溶液浓度

从图 2 所示结果以及对 1004 cm^{-1} 和 1010 cm^{-1} 两个 SERS 峰的来源分析可看出,对吡啶水溶液/银镜系统,在溶液浓度低于 0.05 M 时未出现 1004 cm^{-1} SERS 峰。而当溶液浓度高于 0.05 M 时则有明显的 1004 cm^{-1} SERS 峰出现。这一现象表明在本文所述实验条件下,当溶液浓度在 0.05 M 附近时吡啶分子在银镜表面的吸附达到单层饱和。这一结果与文献[5]在银电极表面对含有氯化钾的吡啶溶液得到的结果一致。但与文献[6]在银表面上用紫外分光光度法(简称 UVSP)所得的 $3.3 \times 10^{-5}\text{ M}$ 这一结论相差甚远。对此我们认为,在吡啶溶液和含有氯化钾的吡啶溶液中,银表面上单层饱和吸附浓度的一致表明了衬底表面构形基本相同的条件下,溶液中氯化钾的加入并不影响吡啶分子在银表面上达到单层饱和吸附所需的溶液浓度。但与 UVSP 法相比较,同样是对吡啶/银系统,实验结果产生如此大的差异很可能是由于以下几个因素的影响:首先,用 UVSP 法测量时,系统中极微量的金属离子或在溶液中的微量氧等都会严重影响分子的紫外吸收光谱,从而引起实验结果可靠性的降低;其次 SERS 和 UVSP 两种

系统的测量中,所用吸附衬底的不同表面构形也将导致测量结果的不同;另外,仅仅根据文献[6]给出的实验曲线并不能得出 $3.3 \times 10^{-5} \text{ M}$ 为单层饱和吸附对应的溶液浓度,因为在原文给出的曲线中,随着浓度的增加,吸附分子数始终保持增长的趋势,并未有 $3.3 \times 10^{-5} \text{ M}$ 处达到饱和的特征表现。

参 考 文 献

- 1 Y. Mo *et al.*, *Surf. Sci.*, **133**, L452(1983)
- 2 I. Pockrand, A. Otto, *Solid State Comm.*, **35**, 861(1980)
- 3 A. Otto, in *Topics in Applied Physics*, **54**, Light Scattering in Solids IV, ed. by M. Cardona and G. Guntherodt, Springer-Verlag (1984), 289
- 4 凌德洪 *et al.*, *中国激光*, **14**(6), 362(1987)
- 5 R. P. Van Duyne, in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, Vol. 4, ed. by C. B. Moor, Academic Press, New York (1979), 101
- 6 R. G. Barrandas, B. E. Conway, *J. Electroanalytical Chem.*, **6**, 314(1963)