

表面增强喇曼散射(SERS)光谱中 影响增强效应因素的实验研究

凌德洪 顾仁敖 朱涵如 冷永章
(苏州大学)

提 要

本文研究了银电极表面的电化学预处理、电极的外加电位和放在卤化物溶液中的银电极在电化学预处理过程中的激光辐照对喇曼光谱表面增强效应的影响。实验结果表明,银电极的电化学预处理有利于吡啶分子的吸附;银电极的外加电位和激光辐照使得吡啶分子吸附于粗糙银电极表面。最后,定性地讨论了电化学预处理,外加电位和激光辐照影响喇曼光谱表面增强效应的实验结果。

一、引 言

迄今,已有许多文章报道了表面增强喇曼散射(SERS)光谱的机理、理论模型、实验研究结果及其应用^[1~9]。本文所述工作是对影响 SERS 光谱的因素:银电极进行电化学氧化还原处理后电极表面吸附物的状态;测量时的电极外加电位;卤化物电解质溶液中的银电极在电化学氧化还原处理过程中的激光辐照;测量时的激光预辐照分别进行实验研究的结果。考虑到电解质溶液中的银电极的零电荷电位(PZC),解释了电极的外加电位和激光辐照对分子吸附的影响;利用 SERS 光谱的电荷迁移跃迁模型,对 SERS 光谱中影响表面增强效应的实验结果进行了初步的讨论。

二、实 验

采用自制的双全息凹面光栅单色仪作为分光系统;国产光电倍增管和 50I 光子计数器作为光电探测计数系统,光源为国产 Ar⁺ 激光器,借助于三棱镜分光滤去等离子谱线,用 4880 Å 谱线激发,到达样品池的激光功率为 50 mW,选用 90° 方向散射配置。

样品池为三电极电化学池,三个电极分别为工作电极、辅助铂电极和饱和甘汞参比电极(S. C. E)。工作电极为外面套有聚四氟乙烯管的多晶银棒,固定于电化学池内。

化学药品为分析纯,溶液用去离子蒸馏水配制。银电极表面用 0/5 号金相砂纸打磨,用水冲洗干净,吹干后放入电化学池内。电解质为 0.1 M KCl 溶液,样品为 0.05 M 吡啶溶液。进行电化学处理前,先将溶液通纯氮气 10 分钟,吹去溶液中残留的氧气,在电化学处理和光谱测量时有利于银电极电位的稳定。

三、实验结果及其讨论

1. 激光辐照对 SERS 光谱的影响

在无激光辐照的条件下,对置于电化学池内吡啶卤化物电解质溶液中的银电极进行电化学预处理。银电极经氧化还原处理后,表面沉积上的银原子使表面变得粗糙。若此时进行吡啶的 SERS 光谱研究,还记录不到吡啶的 SERS 光谱。在银电极不加较小负值或零值电位的条件下,溶液中的银电极经激光预辐照 30 分钟后,方可记录到吸附于粗糙银电极表面的吡啶分子的 SERS 光谱,但信号强度较弱(图 1a)。

在无激光辐照的条件下,银电极经电化学氧化还原处理后,立即加一较小负值或零值电位,此时还不能记录到吸附于粗糙银电极表面的吡啶分子的 SERS 光谱。只有当银电极的外加电位经过 10 分钟后,才能记录到较弱的 SERS 光谱信号,且半小时后 SERS 光谱信号最强(图 1b)。

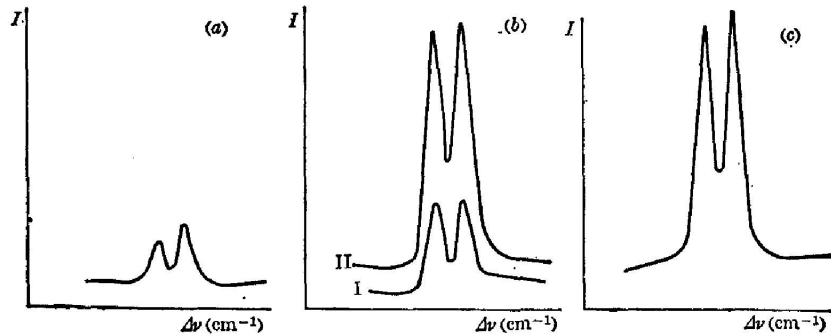


图 1 吸附在银电极上吡啶的 SERS 光谱

Fig. 1 SERS of pyridine adsorbed on a silver electrode

- (a) ORC in dark, with laser illumination for 1/2 hour, no potential applied;
 (b) ORC in dark, with zero potential applied for 10 minutes, SERS reaches max. after 1/2 hour; (c) ORC with laser on, SERS reaches max. quickly

如果银电极在电化学氧化还原处理时有激光辐照,处理后的电极不加较小负值或零值电位,同样也记录不到 SERS 信号。当银电极上加一零值或较小负值电位后,立即能记录到吸附于粗糙银电极表面的吡啶分子的 SERS 光谱,且 SERS 光谱信号很快达到最大值(图 1c)。实验时若将银电极置于 0.1 M KCl 溶液中先进行电化学氧化还原预处理,然后再加入 0.05 M 吡啶溶液,重复上面的三个实验,可得到相同的结果。这说明喇曼活性分子不参于对 SERS 光谱必需的表面电化学处理过程。银电极经电化学预处理后,得到了出现 SERS 效应的表面粗糙结构和活性点,当吡啶分子加入溶液后,它仅需占据那些活性点,即与电极表面的银原子发生化学吸附。

我们的实验研究表明,激光辐照光化学还原过程等效于电化学还原过程,它们使 AgCl 还原为 Ag。在电化学预处理时的激光辐照加快了 AgCl 层的还原,氧化还原处理时有激光辐照和无激光辐照得到的 SERS 光谱强度略有差别,但不可能如[6]所述相差近 10 倍。电极表面经过一段时间的激光辐照后,表面均会出现颜色的变化,电极表面不同位置的吸附分

子的 SERS 强度有较小差别。电极经氧化还原处理后,表面仍有一部分 AgCl 未还原为 Ag,与 [7] 所述几乎全部还原为 Ag 的说法不同,因为此时仍记录到 AgCl 的 SERS 光谱信号。

J. E. Demuth 等人实验证明,吡啶分子的氮以孤对电子与银电极表面发生化学吸附^[10]、化学吸附需要一定的外界条件。光化学还原和电化学还原使 AgCl 还原为 Ag,吡啶分子的氮有一孤对电子,就有可能与电极表面的 Ag 形成不稳定的特殊络合物 $\text{Ag} \leftarrow \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ 。吡啶分子 π 键中 N 附近的两个 C 显正电性,从而 AgCl 层中的 Cl^{-1} 离子就有可能与其形成作用力微弱的化学键,形成图 2 所示的表面层结构, Cl^{-1} 在此结构中起了稳定特殊络合物的作用。

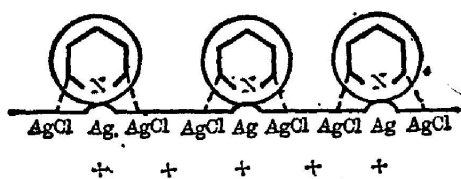


图 2 化学吸附吡啶表面络合物模型,电极电位为正电位(vs. PZC), Cl^{-} 起稳定作用

Fig. 2 Model of a possible surface complex for pyridine chemisorbed on a silver electrode at anodic potential (vs. PZC), stabilized by the presence of chloride ions

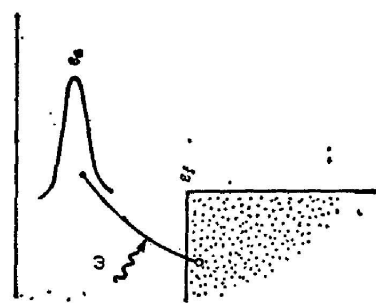


图 3 Ag-吡啶组合系统的能级结构

Fig. 3 Energy structure of Ag-pyridine coupled system

我们的实验还给出:吡啶分子的 SERS 光谱强度随时间发生变化。银电极经激光辐照半小时后,吸附吡啶的 SERS 光谱强度达到最大值(电极外加电位为 $-0.6 \text{ V vs. S. C. E.}$)。随时间的增加, SERS 光谱强度将慢慢减小。上述实验现象 [7] 中未注意到。我们认为,激光辐照使银电极表面的 AgCl 还原为 Ag,电极在一定的外加电位下,Ag 与吡啶分子生成特殊络合物 $\text{Ag} \leftarrow \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$,而未还原的 AgCl 的 Cl^{-} 在这里起了稳定作用。当银电极表面经较长时间激光辐照后,电极表面仅存下少量的 AgCl,银电极表面形成的特殊络合物数量减少,即吸附于银电极表面的吡啶分子数将减少。另一方面,当银电极的负电位绝对值大于 1.1 V 后,就探测不到吡啶分子的 SERS 光谱,此时,若再回到较小的负电位 ($-0.4 \text{ V} \sim -0.8 \text{ V}$),仍探测不到吡啶分子的 SERS 光谱。因此,我们认为,尽管特殊络合物 $\text{Ag} \leftarrow \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ 已经形成,如果没有 AgCl 的 Cl^{-} 起稳定作用,记录到的 SERS 光谱很弱。当电极外加电位为负值时,电极表面不发生阳极化过程,即无 AgCl 生成。因而当电极外加负电位的绝对值大于 1.1 V 后, SERS 光谱随电极外加电位的变化是不可逆的。

2. Ag/AgCl 电极外加电位对 SERS 光谱的影响

为了讨论具有 SERS 效应的银电极表面吸附物的性质和电极外加电位对喇曼光谱表面增强效应的影响,我们采用下面给出的 SERS 光谱的理论模型。

经电化学预处理后的银电极,在一定的外加电位或激光辐照下,吡啶分子化学吸附于银电极表面形成特殊络合物 $\text{Ag} \leftarrow \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ 。由于吡啶分子与电极表面银原子的相互作

用,使吡啶分子激发态的能级降低,且形成一较宽的吸收带(图3)。由于吡啶分子激发态能级的降低,金属 Ag 费米面内的电子就有可能吸收光子通过电荷迁移跃迁到吡啶分子的激发态,然后通过喇曼散射跃迁回 Ag 费米面内,而吡啶分子处于振动激发态。

要使入射光子与 Ag 费米面内电子电荷迁移跃迁发生共振,一般可采用两种方法:一是改变 Ag/AgCl 电极的外加电位,从而改变 Ag 的费米面能级;二是改变入射光子能量。本文工作通过改变电极电位来满足 Ag 费米面内的电子电荷迁移跃迁共振条件,得到了 SERS 光谱随电极外加电位变化的实验结果(图4和图5)。

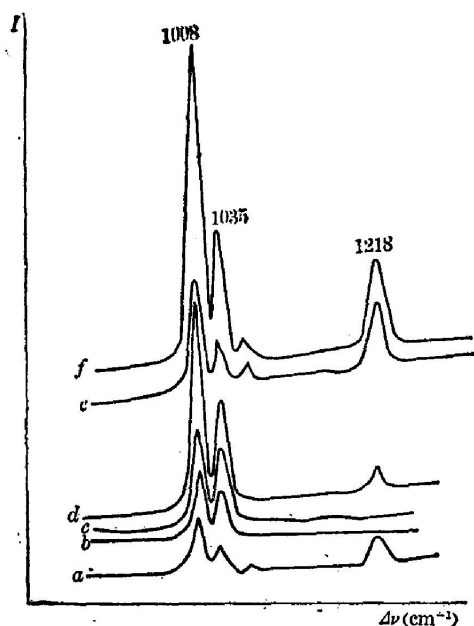


图4 不同电位下 Ag/Py 的 SERS 光谱
Fig. 4 SERS spectra of Ag/pyridine at different potentials

- (a) $V = -1.0$ V, (b) $V = 0.0$ V,
(c) $V = -0.2$ V, (d) $V = -0.4$ V,
(e) $V = -0.8$ V, (f) $V = -0.6$ V

如图4所示,吡啶分子的 SERS 光谱的三条谱线对应于不同的电极外加电位,谱线强度的相对比例不同,对照液体吡啶的喇曼光谱图^[11],三条谱线获得的表面增强效应差异也较大。图5给出,三条谱线光电子电荷迁移跃迁发生共振时对应的电极外加电位不同,即三条表面增强喇曼谱线强度达到最大值时对应的电极外加电位不同。

根据电化学和电分析化学的理论,对于中性分子吡啶及其络合物,当电极外加电位为零电荷电位(PZO)时,吡啶分子的吸附最为强烈^[12]。综合考虑电极外加电位对电子电荷迁移跃迁共振和吡啶分子吸附的影响,当电荷迁移共振跃迁对应的电极外加电位在 PZO 附近时,吸附在银电极表面上的吡啶分子数最多,因而吡啶分子喇曼光谱获得的表面增强效应最大。M. Fleischmann^[13]给出 KCl 溶液中银电极的零电荷电位对应的外加电位为 -0.95 V。我们对三条谱线 1218 cm^{-1} , 1008 cm^{-1} , 1035 cm^{-1} 分别进行电位扫描,得到强度达到最大值

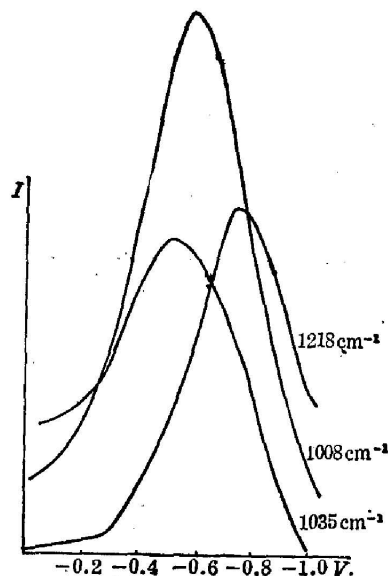


图5 光谱 1008 cm^{-1} 、 1035 cm^{-1} 、 1218 cm^{-1} 的电极外加电位扫描曲线。电压扫描速度 10 mV/s
Fig. 5 Relative intensity of SERS spectra vs. potential applied on the silver electrode, showing potential values at which spectral intensities reach max.

- (a) 1008 cm^{-1} , -0.60 V (vs. S. C. E.),
(b) 1035 cm^{-1} , -0.54 V, (c) 1218 cm^{-1} ,
 -0.73 V; scanning rate: 10 mV/s

时对应的电极外加电位为 -0.73 V , -0.60 V , -0.54 V , 且表面增强因子 $R_{1218\text{ cm}^{-1}} > R_{1008\text{ cm}^{-1}} > R_{1085\text{ cm}^{-1}}$ 。结果表明,越接近电极零电荷电位,增强效应越大。

我们前面提出的 SERS 光谱的理论模型,除了 H. Ueba 考虑的因素外^[4],还引入了电极外加电位对吡啶分子吸附的影响,能够较好地解释实验结果。

显然,进一步弄清楚表面增强喇曼散射光谱的机理,给出 SERS 光谱的比较全面的理论模型,进行分子表面增强喇曼散射截面和极化率的计算,以及表面增强因子的计算,仍然是今后的重要研究课题。

参 考 文 献

- [1] *Proceedings of the 9th International Conference on Raman Spectroscopy*, (Tokyo, 1984).
- [2] J. I. Gersten *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1979, **43**, No. 2 (Jul), 147.
- [3] B. Pettinger *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **78**, No. 2 (Mar), 398.
- [4] B. N. J. Persson *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **82**, No. 3 (Sep), 561.
- [5] M. Kerker; *Pure & Appl. Chem.*, 1981, **53**, 2083.
- [6] S. H. Macomber, *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **90**, No. 6 (Aug), 439.
- [7] M. Kim *et al.*, "Proceedings of the 9th International Conference on Raman Spectroscopy", (Tokyo, 1984), 528.
- [8] H. Yamada, *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **86**, No. 4 (Feb), 397.
- [9] 顾仁敖等;私人通讯。
- [10] J. E. Demuth *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **76**, No. 2 (Dec), 201.
- [11] F. R. 多林希等著,朱自莹译,《有机化合物的特征喇曼频率》, (中国化学会, 1982), 204.
- [12] F. Anson 讲授,黄慰曾编译,《电化学和电分析化学》, (北京大学出版社, 1984), 74.
- [13] M. Fleischmann *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **26**, No. 2 (May), 163.
- [14] H. Ueba *et al.*; *Surface Science*, 1983, 131, 347.

Experimental study of factors affecting enhancement of SERS spectra

LING DEHONG GU RENAO ZHU HANRU AND LENG YONGZHANG

(Department of Physics, Suzhou University)

(Received 23 April 1985; revised 21 July 1985)

Abstract

We have studied the effects of several factors (electrochemical pretreating, potential applied on the silver electrode, and laser illumination of the silver electrode in aqueous electrolyte during the process of electrochemical oxidation-reduction cycle) on the enhancement of surface enhanced Raman scattering (SERS) spectra. Experiments showed that electrochemical processing of the silver electrode is of benefit to the adsorption of pyridine molecules, and that the potential applied on the electrode and the laser illumination make it possible for pyridine molecules to be adsorbed on the electrode surface. The experimental results are discussed analytically.