

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 (II)

凌德洪 冷永章 朱涵如 顾仁敖
(苏州大学物理系)

提 要

本文用三种光子能量的激光光源,对吸附于经电化学预处理的粗糙银电极表面的吡啶分子进行了 SERS 光谱的实验研究,给出了 SERS 光谱谱线强度与入射光子能量和电极外加电位的关系。发现电极外加电位影响吸附分子的能级,并对 SERS 光谱的电荷迁移激发理论作了改进,从而可定性解释实验结果。

一、引 言

表面增强喇曼散射 (SERS) 光谱实验研究是和其机理的研究紧密联系的^[1,2], SERS 光谱实验研究的进一步深入为其机理的完整提供条件^[3~6]。实验研究了 SERS 光谱的化学效应,激光辐照和电极外加电位对 SERS 光谱表面增强效应的影响^[7],并提出了其机理是吸附于银电极表面吡啶分子的表面络合物结构,较好地解释了实验结果。

本文所述工作是采用三种光子能量的入射激光,对银电极表面吸附吡啶分子的 SERS 光谱进行实验研究的结果,得到了 SERS 光谱谱线强度与入射光子能量和电极外加电位的关系。实验结果与 Lombardi^[8]等人的部分实验结果一致,但无法用 Ueba 的电子电荷迁移激发理论给予解释。作者认为是由于吸附吡啶分子与电极表面银原子形成特殊络合物后它们间的相互作用、考虑了吸附络合物的能级结构和电极外加电位对银电极电子费米面能级和吸附分子能级的影响,从而对 Ueba 的理论作了改进,使之能较好地解释实验结果,用这一改进了的电子电荷迁移激发理论,还能对 Lombardi 等人的实验结果作定性解释。

二、实 验

本文部分实验工作在 JASCOR500 型喇曼光谱仪上进行。用双光栅单色仪作为分光系统,由 RCA31034 光电倍增管和直流放大系统组成光电探测放大系统,光电倍增管用半导体水冷系统冷却至 -20°C 。光源为南京电子管厂产 360 型 Ar^+ 激光器和北京光学仪器厂产 150 cm He-Ne 激光器,用 4880 Å、5145 Å 和 6328 Å 谱线激发,借助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分别为 50 mW (4880 Å、5145 Å) 和 20 mW (6328 Å),选用 90° 方向散射配置。

收稿日期: 1986 年 1 月 3 日; 收到修改稿日期: 1986 年 4 月 1 日

实验用化学药品为分析纯, 样品溶液用去离子水配制, 银电极及溶液参照文献[7]所述进行处理。样品池为三电极电化学池^[7]。本实验仅使用了电化学池的两个电极, 即工作电极和饱和甘汞参比电极。在工作电极上加单次方波正电位(vs. SCE)0.60 V 进行电化学预处理, 电极外加 +0.60 V 电位的时间为 10 秒钟。

三、实验结果及其讨论

在可见光范围内, 仅有极少数物质分子的能级结构满足共振喇曼散射的条件。当吡啶分子化学吸附于经电化学预处理过的银电极表面后, 吡啶分子就和沉积银原子形成特殊络合物 $\text{Ag} \leftarrow \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ 。由于吡啶分子中 N 的孤对电子与银原子 *d* 电子的相互作用, 使吡啶分子激发态的能级发生下移, 且形成一较宽的光谱吸收带。在可见光激发下, 就可能实现银电极费米面内的电子吸收光子, 通过电子电荷迁移激发到吡啶分子激发态, 形成喇曼散射过程。通过改变电极外加电位和入射光子能量, 可使这一电荷迁移激发发生共振, 使吸附吡啶分子的喇曼散射截面得到共振增强。

实验用三种光子能量 2.54 eV、2.41 eV、1.96 eV 的入射激光, 分别对吸附于粗糙银电极表面的吡啶分子进行 SERS 光谱的实验研究, 得到了吡啶分子的 SERS 光谱(图 1a, b, c)。比较 SERS 光谱谱线的相对强度, 可发现随着入射光子能量发生变化, SERS 光谱谱线强度的相对比例也发生变化, 详见表 1 所列吡啶 SERS 光谱中喇曼频移为 1008 cm^{-1} , 1035 cm^{-1} 和 1218 cm^{-1} 谱线的相对强度比值。

Table 1 Relative intensities of SERS spectra of pyridine

$\hbar\omega_i$	I_R		
	$I_{1218 \text{ cm}^{-1}}$	$I_{1035 \text{ cm}^{-1}}$	$I_{1008 \text{ cm}^{-1}}$
2.54 eV	1.0	1.8	3.4
2.41 eV	1.0	2.0	5.6
1.96 eV	1.0	3.2	11.2

在入射光子能量为 2.54 eV 和 1.96 eV 条件下, 进行了 SERS 光谱谱线 (1008 cm^{-1} , 1035 cm^{-1} , 1218 cm^{-1}) 强度相对于电极外加电位的扫描实验研究(图 2(a), (b))。实验研究得到, SERS 光谱谱线强度达到最大值时对应的电极外加电位值, 随着入射光子能量的变化而变化, 表 2 列出了在两种入射光子能量下 SERS 光谱谱线强度达到最大值时对应的电极外加电位值。

吡啶 SERS 光谱谱线的强度不仅与单个吸附分子散射截面的表面增强因子有关, 还与电极表面吸附分子数密度有关。类似文献[7]的讨论, 银电极外加电位对其表面的吸附分子

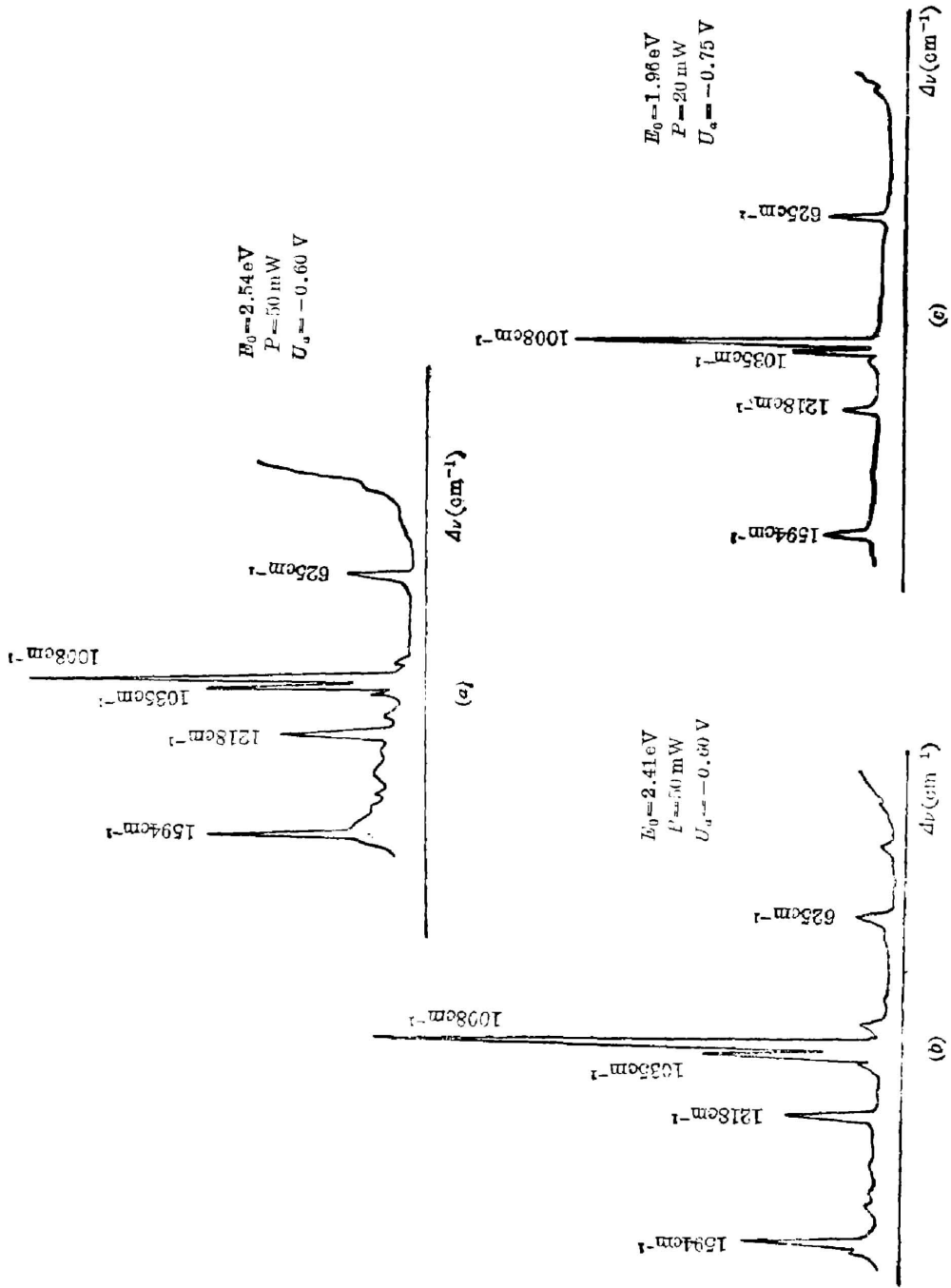


Fig. 1. SERS spectra of Ag/0.1 M KCl+0.05 M pyridine system

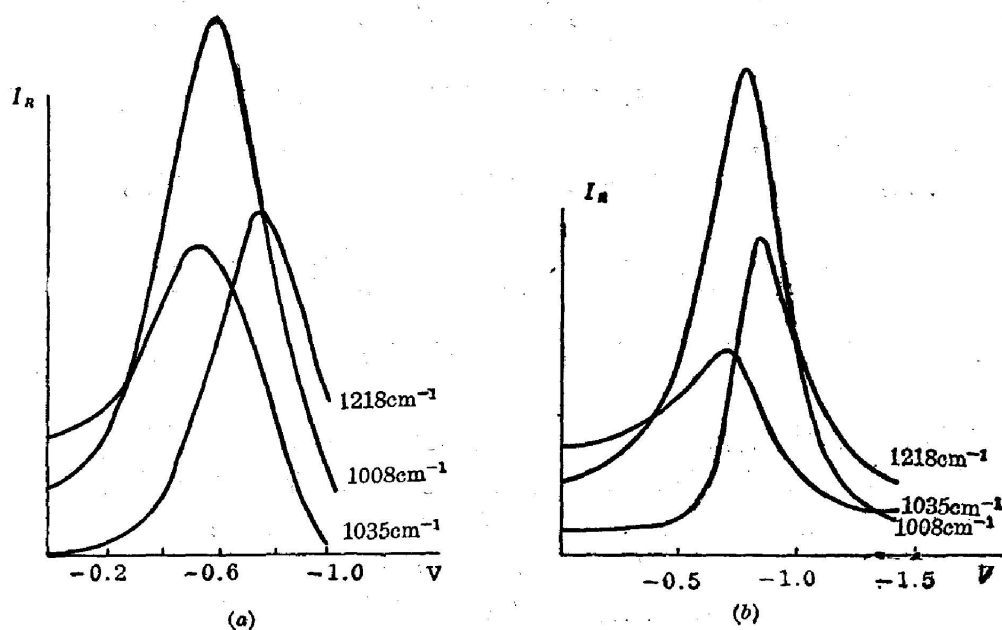


Fig 2. Scanning curves of the relative intensity of SERS spectra vs. potential applied on the silver electrode

(a) $E_0=2.54\text{ eV}$, scanning rate: 10 mV/s ; (b) $E_0=1.96\text{ eV}$, scanning rate: 15 mV/s

Table 2 Values of potential at which spectral intensity reaches maximum

$\hbar\omega_i$	$U_{\max}(\text{V})$		
	$U_{1218\text{ cm}^{-1}}$	$U_{1035\text{ cm}^{-1}}$	$U_{1008\text{ cm}^{-1}}$
2.54 eV	-0.73	-0.54	-0.60
1.96 eV	-0.83	-0.72	-0.77
$\hbar\Delta\omega_i$	$ \Delta U_{I_{\max}} $		
0.58	0.10	0.18	0.17
$e\Delta U_{I_{\max}}/\hbar\Delta\omega$	0.17	0.31	0.30

密度有影响。与吡啶 SERS 光谱相应的电子电荷迁移共振受电极外加电位的影响。对 SERS 光谱表面增强因子起主要贡献的是电极外加电位引起的电子电荷迁移激发共振, 吸附分子密度的变化使得 SERS 光谱谱线相对强度变化。从表 1 数据可看出, 随着入射光子能量的减小, 吡啶 SERS 光谱谱线强度比值 ($I_{1008\text{ cm}^{-1}}/I_{1035\text{ cm}^{-1}}$) 和 ($I_{1008\text{ cm}^{-1}}/I_{1218\text{ cm}^{-1}}$) 增大。当入射光子能量为 2.54 eV 时, 对应于三条谱线强度最大值的电极外加电位相差较大, 且与电极的零电荷电位 (PZC) 相差较大, 参见电极表面吸附量与表面电荷量的关系曲线^[9], 对应于谱线 1218 cm^{-1} 强度达到最大值时的电极电位, 电极表面吸附量明显大于另外两条谱线达到最大值时的电极表面吸附量。对照液体吡啶的常规喇曼光谱图, 谱线 1218 cm^{-1} 的强度增强最大。当入射光子能量为 1.96 eV 时, 对应于三条谱线强度最大值的电极外加电位相差较小, 且其电位接近于电极的 PZC。综合地考虑电极外加电位对电子电荷迁移激发共

振和电极表面吸附吡啶分子密度的影响,可以定性地解释吡啶 SERS 光谱谱线相对强度的变化。

从表 2 所列实验数据可以看出,对应光子能量为 2.54 eV 和 1.96 eV 的入射激光,其光子能量差值为 0.58 eV,而三条谱线强度达到最大值时对应的电极外加电位的差值 ($U_1 - U_2$) 不同,即三条谱线对应的 $e\Delta U/\hbar\Delta\omega$ 相差较大,且比值 $e\Delta U/\hbar\Delta\omega \neq 1$ 。

四、SERS 光谱电荷迁移激发理论的修正

H. Ueba^[10] 的理论给出,当入射光子能量 $\hbar\omega_i$ 满足条件

$$\hbar\omega_i + E_F(U) = E_a, \quad (1)$$

吸附分子的喇曼散射截面得到共振增强。上式中 E_a 为吸附吡啶分子的激发态能级, $E_F(U) = E_F - eU$ 为电极外加电位为 U 时电子费米面能级。当入射光子能量改变后,改变电极外加电位可使电子电荷迁移激发重新满足共振条件,并可得到如下关系:

$$e(U_1 - U_2)/\hbar(\omega_1 - \omega_2) = 1. \quad (2)$$

可见这一结论与我们的实验结果不符,也与文献[8]给出的实验结果有异,为此我们对 Ueba 的理论作了如下修正。

在一定的外界条件下,喇曼活性分子吸附于银电极表面形成络合物结构,由于吸附分子和表面层原子的相互作用,吸附分子的能级和能态密度以及电极费米面内电子的能态密度都发生变化。当银电极的外加电位改变后,电极费米面能级、吸附分子激发态和基态的能级都随之改变。因而,我们不仅要考虑电极外加电位改变银电极电子费米面能级的因素^[10],还应考虑吸附分子能级随电极外加电位变化的因素,在电子电荷迁移共振条件中引入吸附分子激发态的振动能级随电极外加电位变化的附加项 $f_i(eU)$,当入射激光光子能量 $\hbar\omega$ 满足条件

$$\hbar\omega + E_F(U) = E_a - f_i(eU), \quad (3)$$

吸附分子的有效极化率得到共振增强,它的喇曼散射光谱得到表面增强。

当入射光子能量 $\hbar\omega$ 发生变化时,电子电荷迁移激发共振对应的电极外加电位也发生变化,且有如下关系:

$$e\Delta U/\hbar\Delta\omega = 1 + [(f_i(eU_1) - f_i(eU_2))/\hbar\Delta\omega]. \quad (4)$$

通过引入吸附分子振动能级附加项,得到比值 $e\Delta U/\hbar\Delta\omega$ 不等于 1。对于不同喇曼频移的分子振动模 i ,由于 $f_i(eU)$ 随外加电位的变化不相同,可得到对应不同 SERS 光谱谱线,比值 $e\Delta U/\hbar\Delta\omega$ 也不同,通过引入 $f_i(eU)$,可定性地解释实验结果给出的吡啶 SERS 光谱三条谱线的比值 $e\Delta U/\hbar\Delta\omega$ 的差别,从表 2 给出的实验数据可估计, $f_i(eU)$ 大小为 10^{-1} eV 数量级。由此,对 Lombardi^[8] 就两类分子 SERS 光谱研究得到的实验结果,也可给出定性解释,而他本人并没有对这一实验结果作出解释。同样,也可定性解释由电位变化引起的喇曼谱线频移的变化。

与 H. Ueba 得到的电子电荷迁移激发条件比较,多引入了一项 $f_i(eU)$,它是吸附分子激发态能级随电极外加变化的附加项,它依赖于吸附分子与电极表面原子的相互作用和电极外加电位,研究它的性质可以获得吸附分子与电极费米面内电子的相互作用性质,以及分

子化学吸附于粗糙电极表面后分子振动模的变化。从本实验研究还可得出, SERS 光谱谱线强度随电极外加电位的扫描曲线并不能完整反映吸附分子展宽的能级结构。可以设想, 用连续改变入射激光波长来满足电子电荷迁移激发共振条件的实验研究, 可较完整地反映吸附分子展宽能级的性质, 得到共振条件附加项 $f_i(eU)$ 的定量性质。

本文部分实验在湘潭大学 JASCO R500 喇曼光谱仪上进行, 作者感谢湘潭大学物理系杨泉、方显承老师所给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] M. Fleischman *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **26**, No. 2 (May), 163.
- [2] David L. Jeanmaire *et al.*; *J. Electroanal. Chem.*, 1977, **84**, 1.
- [3] J. I. Gersten *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1979, **43**, No. 2 (Jul), 147.
- [4] B. Burstein *et al.*; *Solid State Commun.*, 1979, **29**, 567.
- [5] B. Pettinger *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **78**, No. 2 (Mar), 398.
- [6] B. N. J. Persson *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **82**, No. 3 (Sep), 561.
- [7] 凌德洪等; 《光学学报》, 1985, **5**, No. 11 (Nov), 1035.
- [8] J. R. Lombardi *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **104**, No. 2, 3, 240.
- [9] 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, p. 74.
- [10] H. Ueba; *Surface Science*, 1983, **131**, 347.

Experimental study of factors affecting enhancement of SERS spectra (II)

LING DEHONG, LENG YONGZHANG, ZHU HANRU AND GU RENAO

(Department of Physics, Suzhou University, Suzhou)

(Received 3 January 1986; revised 1 April 1986)

Abstract

By using laser excitation of three different photon energies, we have experimentally studied the SERS spectra of pyridine molecules adsorbed on the surface of an electrochemically roughened silver electrode. The experiment shows the relation between SERS spectra intensity and the photon energy as well as the applied voltage. We introduce the viewpoint that the applied voltage has influence on the energy levels of adsorbed pyridine molecules and make improvement of the existing charge-transfer excitation theory of SERS spectra. The experimental results are explained in this way.