

吸附于银胶体颗粒表面的邻菲罗啉, 2, 2'-联吡啶分子及其亚铁络离子的 表面增强喇曼光谱实验研究

张春平 张光寅 江平
(南开大学物理系)

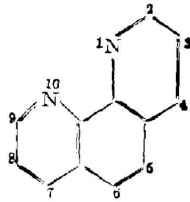
提 要

实验中首次观察到了吸附于银胶体颗粒表面的邻菲罗啉(O-phenanthroline)和2, 2'-联吡啶(2, 2'-bipyridine)分子及其亚铁络离子的表面增强喇曼光谱(SERS), 为吡啶SER谱中 200 cm^{-1} 处喇曼峰是N—Ag键振动的观点提供了实验依据。对加入亚铁离子前后的SER谱进行了比较, 结合其他实验结果(电镜照片、透射光谱)对所发现的实验现象进行了分析和解释。

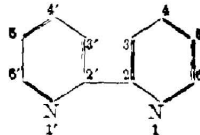
一、引 言

表面增强喇曼散射(SERS)是近几年发展起来的新研究课题。人们发现吸附于银、金、铜等金属表面的吡啶分子的喇曼散射截面增大了 $10^5\sim 10^6$ 数量级^[1]。近年来对SERS的增强机理和可能的应用前景的研究吸引了众多的物理、化学工作者。在吸附于银表面吡啶分子的SER谱中人们发现在 200 cm^{-1} 附近出现一个新的喇曼峰, 对于这个峰的产生原因有不同的解释^[2]。为了从实验上确认这个峰的归属, 我们对含氮杂环化合物邻菲罗啉(简记O-phen)和2, 2'-联吡啶(简记2, 2'-bpy)的SERS进行了详细研究。

O-phen 的结构为



2, 2'-bpy 的结构为



虽然这两种分子的结构都比吡啶复杂, 但它们的氮原子的位置都很对称, 都具有氮的孤对电

子, 根据对具有氮孤对电子的吡啶分子表面增强喇曼光谱研究的结果^[1], 我们预计可以观察到这两种分子的 SERS 信号。实验选用这两种分子作为 SERS 效应的研究对象的另一原因是这两种分子都有这样一个特性: 它们是一种试亚铁剂 (Ferroin), 即它们的氮孤对电子都能够与亚铁离子 (Fe^{2+}) 形成配位键, 成为稳定的络离子。络离子不再具有氮孤对电子。根据它们的这一特点, 我们可以对络合前后的分子和离子的 SER 谱进行比较, 从而获得有关吸附分子在银表面上行为的信息。

二、实验结果及讨论

实验中所使用的仪器为 SPEX 公司的双光栅单色仪, 激发光源为氩离子激光器 (4880 \AA , 5145 \AA) 和 He-Ne 激光器 (6328 \AA)。采用 90° 散射, 光子计数器积分时间为 0.5 sec , 步长为 2 cm^{-1} 。

银溶胶的制备方法: $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 水溶液 (一份) 慢慢地倒入 $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaBH_4 水溶液中 (三份), 将混合的溶液充分摇匀, 制成黄色的银溶胶*。 (以上水溶液均用三次蒸馏水配制)。其透射光谱如图 1 中实线所示。

在 3 ml 黄色银溶胶中加入 0.3 ml, $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 2, 2'-bpy 水溶液, 溶胶发生极其迅速地凝聚, 由黄色 \rightarrow 红色变为蓝色, 记为 I* 样品。图 1 中的短虚曲线是 I* 样品的透射光谱。在 6000 \AA 附近出现一个新的消光带。这个消光带是聚焦成链状的银胶体颗粒的表面等离子共振吸收带。

以 1:1 的比例将 2, 2'-bpy 水溶液与 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸亚铁水溶液混合, 成为一种洋红色的溶液, 表示有络离子形成, 记为 II* 样品。图 1 中长虚曲线是 II* 样品的透射光谱。值得注意的是这种络离子水溶液在 5000 \AA 附近有一个很强的吸收带, 而且这个吸收带的长波也很陡, 在 6000 \AA 附近几乎是完全透过的。对于 II* 样品当用 5145 \AA 为喇曼散射激发光源时, 应该产生共振喇曼效应。

将 $0.6 \text{ ml} [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 溶液加入到 3 ml 银溶胶中, 溶胶发生聚焦, 呈褚红色, 记为 III* 样品。图 1 中链形曲线是 III* 样品的透射光谱。

图 2 是 I* 样品的 SER 谱。与吡啶结果类似的, 在使用 6328 \AA 为激发光时, 200 cm^{-1} 附近的喇曼峰很强, 而且从整个的增强效果看也是使用 6328 \AA 激发较好。这个结果是合理的, 因为图 1 中 I* 样品的表面等离子共振吸收带的位置在 6000 \AA 附近。由此可以说明, 当 SERS 激发光频率接近样品表面等离子体共振吸收带频率时, 效应最为显著。

图 3 是 2, 2'-bpy 晶体的正常喇曼光谱。与图 2 比较发现 1000 cm^{-1} 附近的吸收振动模

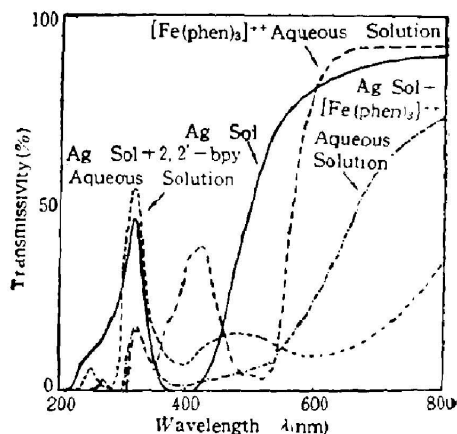


Fig. 1 Transmission spectra

* O-phen 和 2, 2'-bpy 在水中的溶解度都很低, 但易溶于乙醇, 所以在配制 O-phen 和 2, 2'-bpy 水溶液时, 先用少量乙醇将其溶解, 且水溶液的浓度只能在 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 或更低。为了证明在 SER 谱图中不会出现乙醇的干扰信号, 我们在实验中观察了银胶中加入乙醇的喇曼光谱, 未发现有乙醇的 SERS 出现。

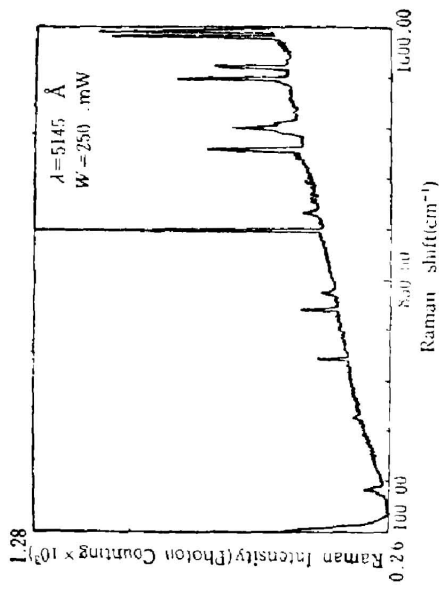


Fig. 3 The normal Raman spectrum of 2, 2'-bpy crystal

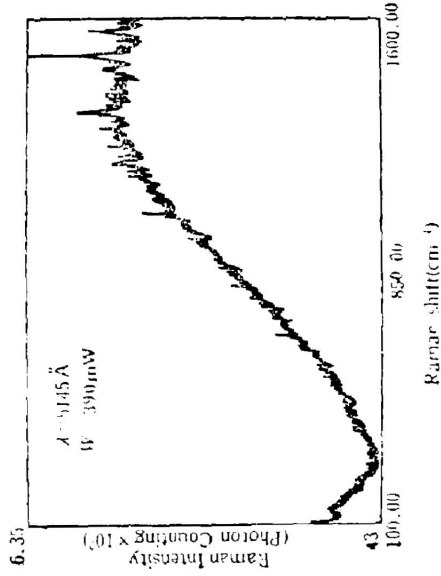


Fig. 4 Raman spectra of sample II* ($[Fe(bpy)_3]^{3+}$ aqueous)

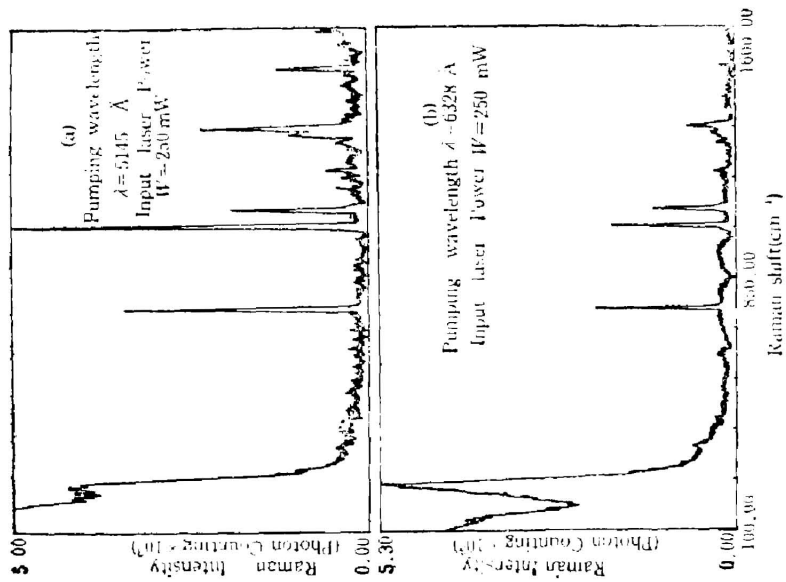


Fig. 2 SERS spectra of sample I* (3ml Ag sol + 0.3, 10^{-3} mol.dm $^{-3}$, 2, 2'-bpy aqueous.)

增强的效果比较显著, 其中 1044 cm^{-1} 峰增强更好, 而图 3 中 1600 cm^{-1} 附近的两个较强峰在图 2 中未出现, 这一结果也与吡啶的 SERS 结果类似。

图 4 是 II* 样品的喇曼谱。激发光波长是 5145 \AA , 如前所述, 由于 II* 样品在 5000 \AA 附近有一个吸收带, 所以用 5145 \AA 激发会出现共振喇曼效应。

实验中发现, 对于体摩尔浓度高于 II* 样品一倍的 2, 2'-bpy 水溶液没能观察到喇曼信号, 所以我们认为图 4 中出现在 1500 cm^{-1} 附近的喇曼峰是共振喇曼增强的结果。但遗憾的是很强的荧光带把喇曼信号掩盖, 而且由于样品吸收太强也削弱了喇曼信号的强度。

图 5 是 III* 样品的 SER 谱, 与图 2 比较可以看出差别是十分显著的。在图 5 中 200 cm^{-1} 处的喇曼峰基本消失, 这说明与 Fe^{++} 络合以后, 氮原子不能与银配位成键, 从而 N—Ag 键的喇曼振动消失。这一实验结果为 200 cm^{-1} 处喇曼峰是 N—Ag 键的振动提供了实验依据。

将图 5(a) 与图 4 比较, 可以看出, 当络合物离子被加到银溶胶中以后其喇曼光谱得到很好的改善, 喇曼信号被大大增强, 而荧光却没有得到增强, 而且由于样品浓度的降低荧光被削弱, 从而显示出信噪比很高的喇曼谱图。由此想到, 当样品的喇曼光谱(特别是共振喇曼光谱)中有较强的荧光干扰时, 不妨把样品加到银溶胶中, 这时如果有 SERS 效应存在, 就可以获得信噪比很高的喇曼谱图。用这种方法抑制荧光噪声比其他方法简单, 而且通过重复实验证明这种方法可靠性高, 重复性很好。缺点是对于观察不到 SERS 信号的样品就无能为力。

比较图 4 和图 5(a) 中 1500 cm^{-1} 峰的强度, 估计其增强比至少为 10^4 数量级。显然这部分增强不是来自共振喇曼效应。所以我们认为, 把表面增强效应单单解释成为一种共振喇曼现象^[3]是不对的。对于入射光频率满足共振吸收条件的分子, 它的 SER 谱会更加的强, 至于强多少则取决于共振效应的大小。

III* 样品 SER 谱强度随激发光波长的变化也与 I* 样品不同。用 5145 \AA 激发比用 6328 \AA 激发有较好的增强效果。这一方面是由于共振喇曼的作用(但由图 4 可见共振喇曼效果并不显著), 另一方面由图 1 链形曲线可以看出是由于表面等离子共振频率向高频移动了。

为了考察加入硫酸亚铁后的变化过程, 我们做了如下实验: 先将 $0.3\text{ ml}, 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

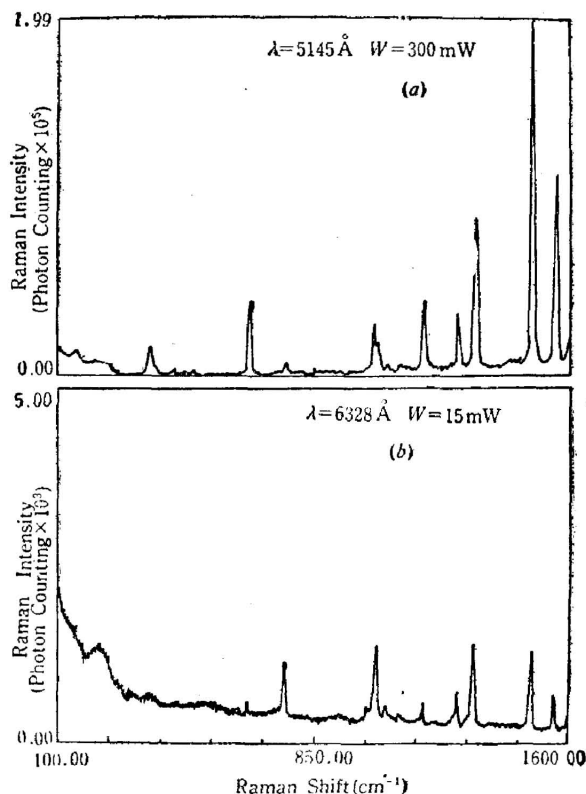


Fig. 5 SES spectra of sample III* (3 ml Ag sol 0.6 ml $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{++}$ aqueous)

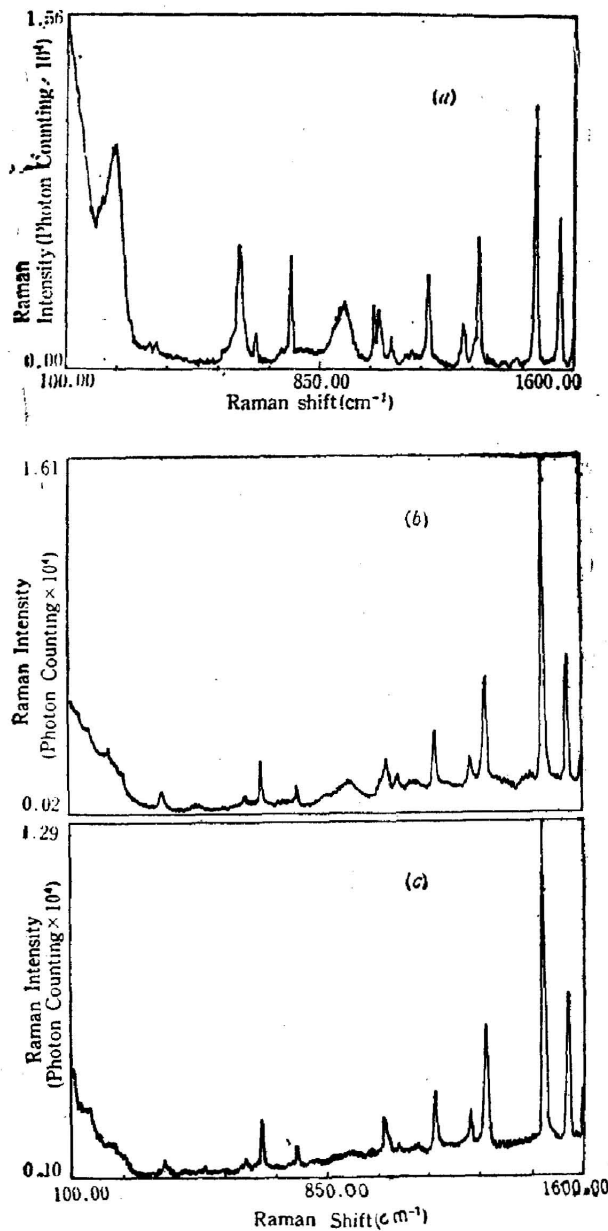


Fig. 6 At first in the 3 ml Ag sol the 0.3 ml, 10^{-3} mol·dm $^{-3}$, 2, 2'-bpy aqueous was added, then 0.3 ml, 10^{-3} mol·dm $^{-3}$ FeSO $_4$ aqueous was added. The SER spectra (a), (b), (c) were recorded continuously. (a) \rightarrow (b) \rightarrow (c). $\lambda = 5145\text{\AA}$, $W = 260\text{mW}$

的 2, 2'-bpy 水溶液加入到 3 ml 银溶胶中, 然后再将 0.3 ml, 10^{-3} mol·dm $^{-3}$ 硫酸亚铁水溶液加入。图 6(a)、(b)、(c) 是对加入硫酸亚铁后的样品连续做的三张喇曼谱图, 其变化是明显的, 200 cm^{-1} 的峰随时间逐渐减弱, 整个喇曼谱由类似图 2(a) 变化到类似图 5(a), 说明 Fe^{2+} 与联吡啶络合的能力要比联吡啶与 Ag 配位成键的能力强许多。

为了进一步验证以上的这些实验结果, 我们又用 O-phen 做了以上实验, 所得结果与 2, 2'-bpy 的结果一致。

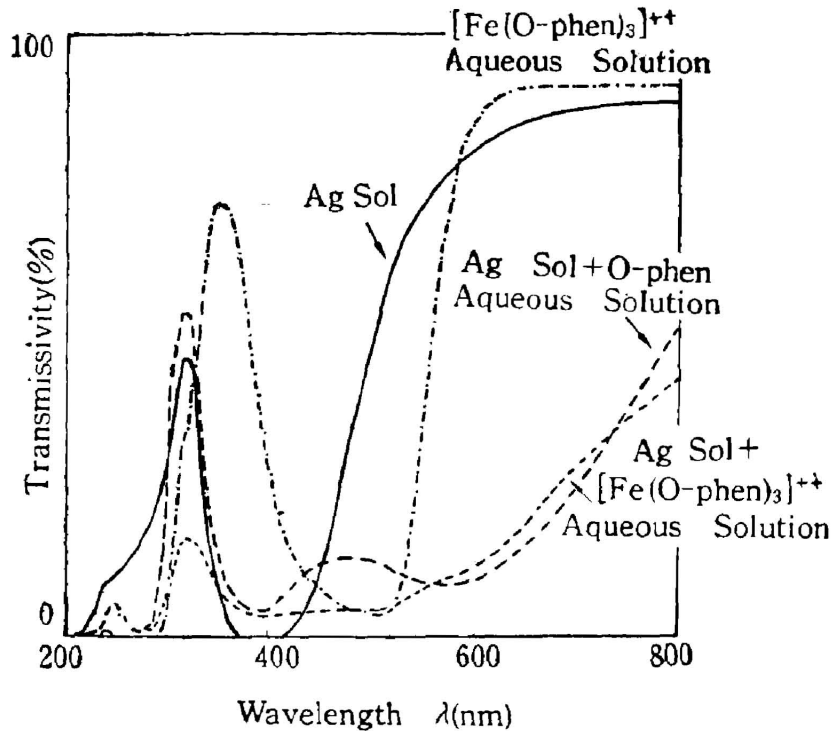


Fig. 7 Transmission spectra

图 7 是 O-phen 和它的络离子加入到银胶中的透射光谱。络离子的吸收带位置也在 5000 Å 附近。图 8 是 [Fe(O-phen)₃]⁺⁺ 水溶液的喇曼谱。图 9 是 O-phen 水溶液加到银胶中的 SER 谱。图 10 是络离子水溶液加到银胶中的 SER 谱。图 11(a) 是图 9 样品的透射电镜照片, 图 11(b) 是图 10 样品的透射电镜照片。由图 11 可以看出, 加入 O-phen 分子和加入络离子引起的胶体颗粒聚集状态不同, 图 11(a) 与吡啶吸附在银胶体颗粒上引起的聚集状态相似, 故其透射光谱的形状也类似, 吸收带的位置都在 6000 Å 附近, 图 11(b) 中银颗粒聚集的链变短, 且球间距变长, 图 7 中短虚曲线的吸收带向高频率移动。计算表明链长变短^[4]和球间距增大^[5]都会引起共振吸收频率和局域场增强最大频率向高频移动, 所以, 实验结果与理论计算是一致的。可见吸收带的位置仅取决于胶体颗粒聚集的情况, 即虽然不同的分子或离子会引起不同状态的聚集, 但表面等离子共振吸收带的位置只和聚集状态有关。

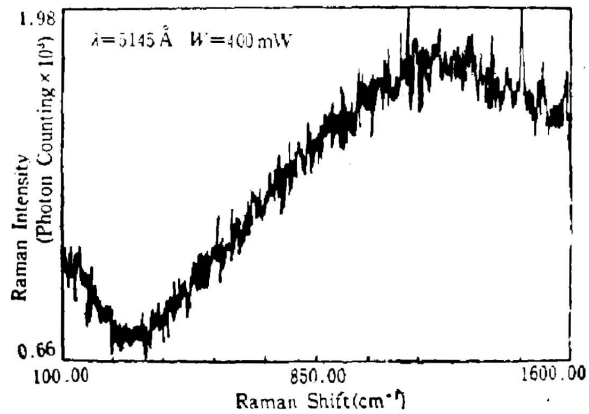


Fig. 8 Raman spectrum of [Fe(O-phen)₃]⁺⁺ aqueous

做一张透射光谱图要比照一张电镜照片简便。从以上实验结果提出: 既然胶体一定的

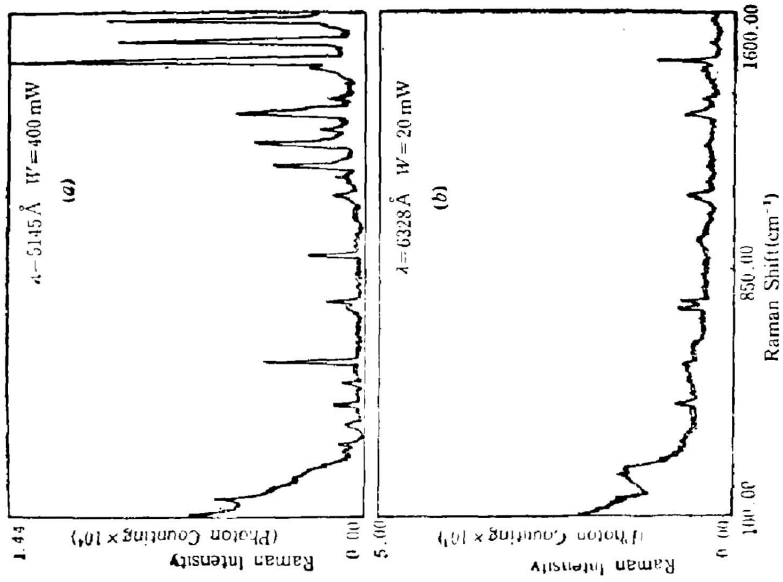


Fig. 10 SER spectra of 3 ml Ag sol + 0.6 ml $[\text{Fe}(\text{O-phen})_3]^{3+}$ aqueous

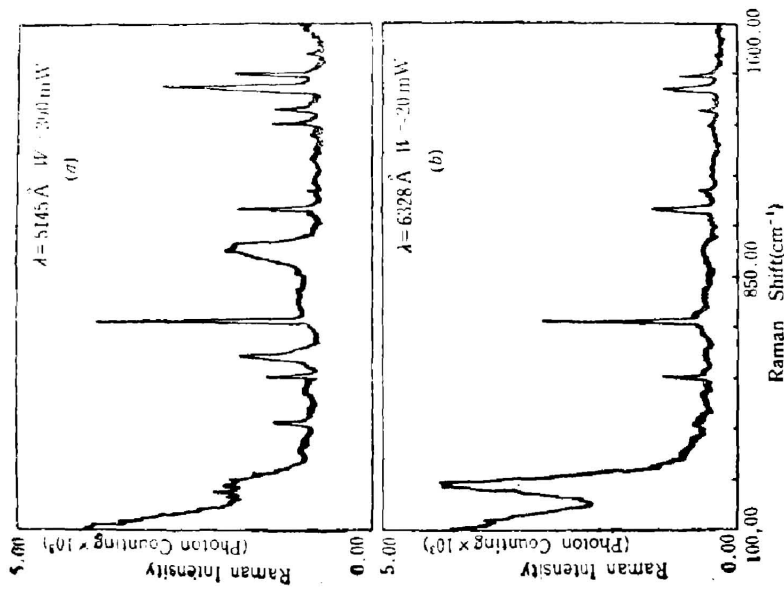


Fig. 9 SER spectra of 3 ml Ag sol + 0.3 ml 10^{-3} mol \cdot dm^{-3} O-phen aqueous

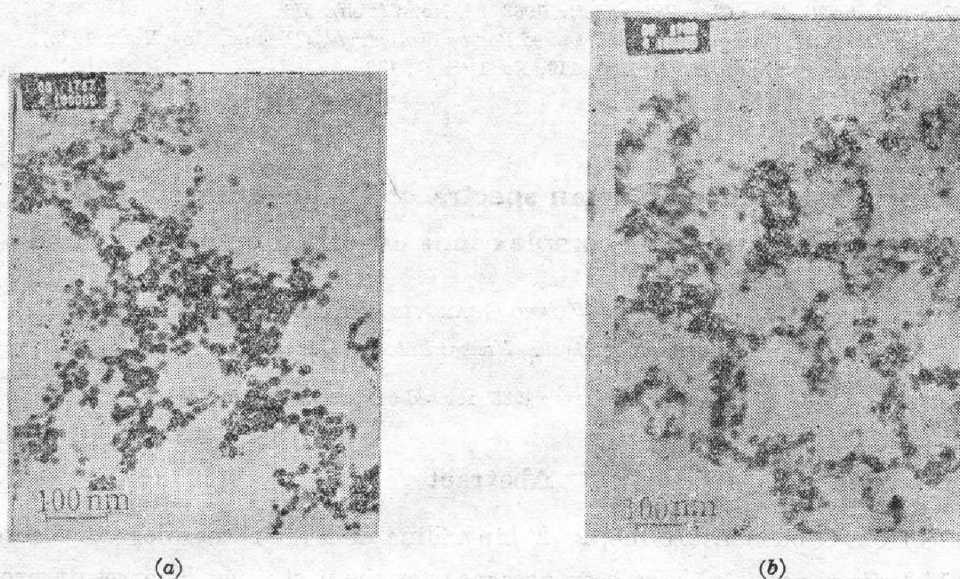


Fig. 11 Transmission electron micrographs of samples corresponding to (a) Fig. 9 and (b) Fig. 10

聚集状态对应一定的透射光谱, 那么如果掌握了这一对应规律就为研究胶体的聚集过程提供了一种简便的方法。

三、结 论

总结以上实验结果我们得到:

(1) 确认了 200 cm^{-1} 处的喇曼峰是 N—Ag 键的振动峰。此峰在用 6328 \AA 激发时显示出很高的强度, 这一结果与我们观察到的吸附于银溶胶颗粒表面上吡啶分子的 200 cm^{-1} 处喇曼峰的增强倍数与激发波长的关系的结果是一致的。

(2) 提出了一种抑制共振喇曼光谱中荧光噪声, 提高信噪比的方法。

(3) 对于与入射光有共振吸收的吸附物, 其喇曼谱中出现附加的增强, 证明了 SERS 效应绝不单纯是一种共振喇曼效应, 表面等离子共振激发所起的作用是确定无疑的。

(4) 银颗粒一定的聚集状态对应一定的吸收光谱图, 通过掌握其对应关系就可以用吸收光谱来研究胶体的聚集状态。

在本论文的实验工作中, 兰国祥副教授、刘思敏、李兵老师给予了极大的支持和帮助。本校化学系陈进生老师为我们提供了实验中所用药品并提出了一些宝贵的参考意见。在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] David L. Jeanmaire, R. F. Van Duyne; *J. Electroanal Chem.*, 1977, **84**, No. 1 (Nov), 1.
J. A. Creighton; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1979, **75**, No. 5, 790.
- [2] J. R. Lombardi *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **79**, No. 2 (Apr), 214.

- [3] A. Bachackashvili *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **94**, No. 6 (Feb), 571.
[4] T. E. Furtak, R. K. Chang; *Surface Enhanced Raman Scattering*, (Plenum, New York, 1982).
[5] P. K. Aravind *et al.*; *Surface Sci.*, 1961, **110**, No. 1 (Sep), 189.

Surface-enhanced Raman spectra of O-phenanthroline, 2, 2'-bipyridine and their complex ions adsorbed on silver colloid

ZHANG CHUNPING, ZHANG GUANGYIN AND JIANG PING

(*Department of Physics, Nankai University, Tianjin*)

(Received 17 September 1985; revised 6 November 1985)

Abstract

SERS from O-phenanthroline, 2, 2'-bipyridine and their complex ions adsorbed on colloidal silver particles have been observed for the first time. The result provides an experimental evidence for the opinion that the 200 cm^{-1} band is related to the N—Ag bond vibration. Comparisons between Raman spectra of the molecules and those of their complexes are made, and some new phenomena are found. Combining with other experimental results (electron microscope photograph, transmission spectra), analyse and explanations are given for these phenomena.