

# 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(III)

顾仁敖 冷永章 凌德洪  
(苏州大学)

## 提 要

本文研究了苯甲酸水溶液的 pH 值, 电极外加电位对银电极表面吸附苯甲酸 SERS 光谱表面增强效应的影响。实验结果表明, 苯甲酸以  $-\text{COO}^-$  根负离子吸附于银电极表面。通过改变溶液的 pH 值, 使苯甲酸吸附于粗糙银电极表面, 溶液 pH 值影响电极表面吸附苯甲酸的面密度, 电极外加电位影响  $-\text{COO}^-$  根离子与银电极间的电荷迁移, 电极外加电位也影响苯甲酸在粗糙银电极表面的吸附。

关键词: 表面增强喇曼散射, 苯甲酸, 吸附。

## 一、引 言

自 M. Fleischmann 首次获得吡啶分子吸附于银电极上的表面增强喇曼散射(SERS)光谱<sup>[1]</sup>以来, 已有许多文章报道了 SERS 光谱机理和实验研究的结果<sup>[2~5]</sup>。有关 SERS 光谱机理的研究工作, 主要有两类模型, 一类是考虑电磁场增强的物理模型, 一类是考虑感生电子电荷迁移激发共振的化学模型<sup>[7]</sup>。实验工作则主要为新样品、新电极材料和应用方面的研究。SERS 光谱中影响增强效应因素的实验研究(I, II)<sup>[8, 9]</sup>, 考虑了对表面增强起作用的化学效应, 并考虑了当吡啶分子吸附于银电极表面形成特殊络合物后分子能级结构的变化, 研究了激光辐照和电极外加电位对分子吸附和分子能级的影响, 对 H. Ueba 的电荷迁移激发理论作了改进, 解释了入射光子能量变化后, 吡啶分子 SERS 光谱电荷迁移共振激发条件变化的实验结果。

本文对苯甲酸和 KCl 水溶液体系, 通过改变其 pH 值和银电极外加电位来研究苯甲酸在银电极表面的吸附方式。电荷迁移激发以及它们随电极外加电位的变化情况。与 C. Y. Chen<sup>[10]</sup>的工作比较, 本实验得到了喇曼频移为  $1384\text{ cm}^{-1}$  的  $-\text{COO}^-$  根负离子对称伸缩振动模的 SERS 光谱。而喇曼频移为  $1001\text{ cm}^{-1}$  的苯环全对称环“呼吸”振动模的表面增强效应较弱。由此可以认为, 本实验中苯甲酸以  $-\text{COO}^-$  根离子化学吸附于银电极表面, 且  $-\text{COO}^-$  与银电极间存在着电荷迁移, 当银电极的外加电位变化时, 这一电荷迁移状态也随之改变。因而, 通过 SERS 光谱的化学效应, 可较好地对实验结果作出定性解释。

## 二、实 验

实验系统为文献[8]描述的国产小型喇曼光谱仪, 双全息凹面光栅单色仪作为分光系

收稿日期: 1986年7月7日; 收到修改稿日期: 1986年9月1日

统, 国产 GDB-510 光电倍增管和 SD-I 光子计数器作为光电探测放大系统, 光源为国产 360 型  $\text{Ar}^+$  激光器, 借助三棱镜分光滤去激光等离子谱线, 用  $4880 \text{ \AA}$  谱线激发, 到达样品池的功率为  $40 \text{ mW}$ , 选用  $90^\circ$  方向散射配置。

样品池为三电极电化学池<sup>[11, 12]</sup>, 银工作电极、饱和甘汞(参比)电极和辅助电极。银电极端面作为苯甲酸分子的吸附表面, 参比电极用于控制银电极的电位。化学药品为分析纯, 溶液用去离子蒸馏水配制, 实验样品为  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$  苯甲酸 +  $2 \times 10^{-3} \text{ M}$  KCl 水溶液, 通过在溶液中滴加  $0.1 \text{ M}$  KOH 溶液来改变样品溶液的 pH 值。在对银电极进行电化学预处理前, 将银电极端面用 0/5 号金相砂纸打磨, 再在麂皮上研磨光亮, 用水冲洗干净后放入电化学池内。溶液通氮气十分钟, 除去溶液中残留的氧气。在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, 经预处理后的银电极端面由平滑光亮变为粗糙浅黑色, 在一定的电极外加电位下, 便可得到苯甲酸化学吸附于粗糙银电极表面的 SERS 光谱。

### 三、实验结果及其讨论

图 1 表示苯甲酸甲醇溶液的常规喇曼光谱和苯甲酸吸附于银电极表面的 SERS 光谱, 与苯甲酸的常规喇曼谱比较, 苯甲酸的 SERS 光谱中出现了频移为  $1384 \text{ cm}^{-1}$  的散射峰。图

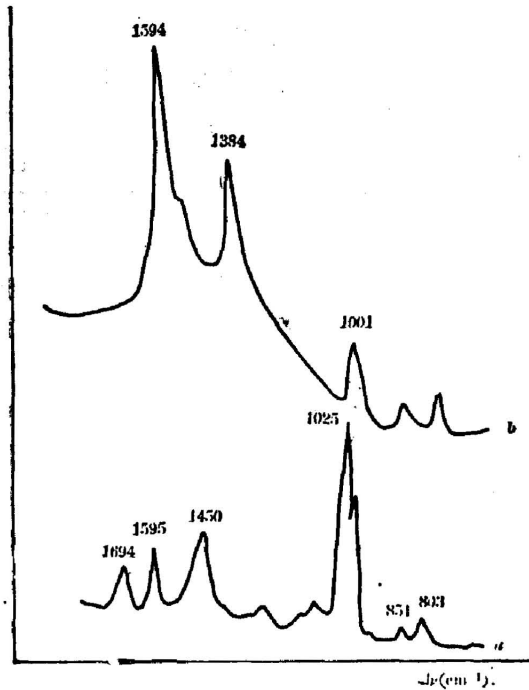


Fig. 1

a. Raman Spectrum of the bulk solution of  $0.5 \text{ M}$  benzoic acid in methanol; b. SERS spectrum of  $0.005 \text{ M}$  benzoic acid/ $0.002 \text{ M}$  KCl/water on Ag electrode pH = 5.2,  $V_{\text{SCE}} = -0.4 \text{ V}$

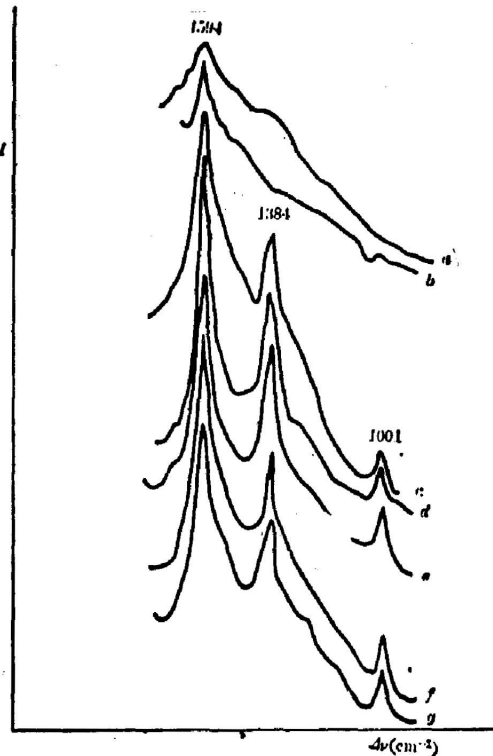


Fig. 2 SERS spectra of  $0.005 \text{ M}$  benzoic acid/ $0.002 \text{ M}$  KCl/water at various pH,  $V_{\text{SCE}} = -0.40 \text{ V}$

1(a)中喇曼频移为  $1025\text{ cm}^{-1}$  和  $1450\text{ cm}^{-1}$  的两条谱线为甲醇的散射峰。为了研究苯甲酸的吸附方式及其 SERS 光谱电荷迁移激发的途径,进行了下述两方面的工作。

### 1. 溶液 pH 值对苯甲酸 SERS 光谱的影响

图 2(a)表示电极外加电位为  $-0.40\text{ V}$  时,  $5 \times 10^{-3}\text{ M}$  苯甲酸 +  $2 \times 10^{-3}\text{ M}$  KCl 水溶液的喇曼光谱图,这时几乎看不到 SERS 光谱的信号。通过滴加 KOH 来改变溶液的 pH 值,我们发现,随着苯甲酸溶液 pH 值的增加,苯甲酸的 SERS 光谱信号逐渐增强,当苯甲酸溶液 pH 值为 5.2 时,银电极表面吸附苯甲酸获得最强的 SERS 光谱信号(图 2b, c, d, e)。从图 2 中还发现,若继续增加溶液的 pH 值,苯甲酸 SERS 光谱信号逐渐变弱,当溶液 pH 值为 10.2 时,仍可得苯甲酸的 SERS 光谱信号。由此可见,溶液的 pH 值对苯甲酸的 SERS 光谱有较大影响,而当溶液的 pH 值大于 5.7 时, pH 值增加对苯甲酸 SERS 光谱强度的影响明显减弱。考虑到银电极电位偏正于零电荷电位时,电极表面带正电荷,随着 pH 值的增加,  $\text{OH}^-$  负离子有可能与苯甲酸根负离子发生竞争吸附。当 pH 值在 5.2 附近时,苯甲酸根离子在银电极表面的面密度达到最大值,随着 pH 值的继续增加,银电极表面吸附苯甲酸根离子的面密度随之减小,导致其 SERS 光谱强度减弱。

在苯甲酸 + KCl 水溶液中逐次滴入  $0.1\text{ M}$  KOH 溶液,使苯甲酸溶液的 pH 值逐渐增大,与此同时,液溶中苯甲酸根离子浓度逐渐增大,在 SERS 光谱图中,出现频移为  $1384\text{ cm}^{-1}$  的  $-\text{COO}^-$  根负离子对称伸缩振动模的 SERS 谱,这一事实可以解释为苯甲酸以  $-\text{COO}^-$  化学吸附于粗糙银电极表面,如图 3 所示。当溶液 pH 值改变时,溶液中苯甲酸根负离子浓度增加,它在银电极表面的吸附面密度增加,当苯甲酸根负离子通过  $-\text{COO}^-$  化学吸附于银电极表面后,它与银电极间存在着电荷迁移。溶液的 pH 值影响着苯甲酸根负离子的吸附和  $-\text{COO}^-$  与银电极间的电荷迁移激发,因而苯甲酸的 SERS 光谱将随溶液的 pH 值变化而变化。

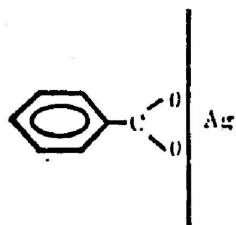


Fig. 3 Surface complex model of chemisorbed benzoic acid molecules on Ag electrode

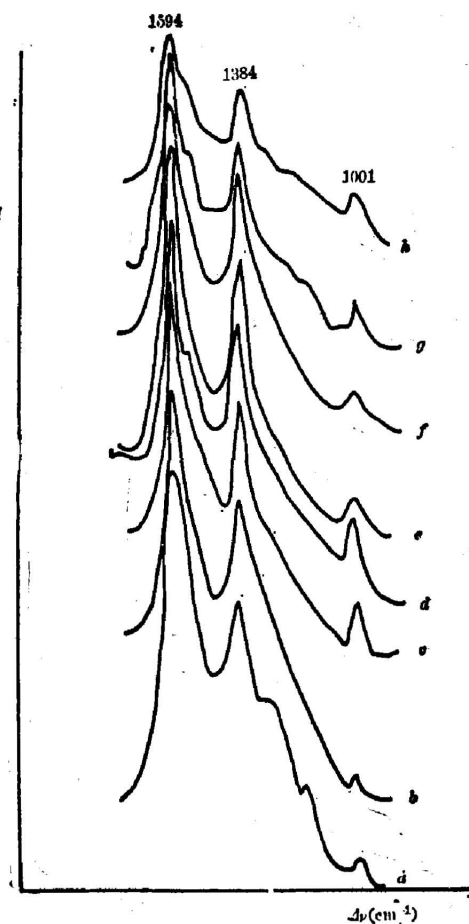


Fig. 4 SERS spectra of 0.005M benzoic acid/0.002M KCl/water at various applied potentials  $V_{SCB}$ , pH = 5.2

## 2. 银电极外加电位对苯甲酸 SERS 光谱的影响

研究苯甲酸 SERS 光谱随电极外加电位的变化, 可以进一步获得苯甲酸在粗糙银电极表面的吸附方式和电荷迁移激发的信息, 以及它们随电极外加电位变化的规律。图 4 给出了苯甲酸水溶液 pH 值为 5.2 时, 改变银电极外加电位时得到的 SERS 光谱。比较图 4 中各谱线强度随电极外加电位的变化可以看出, 喇曼频移为  $1001\text{ cm}^{-1}$  谱线强度达到最大值时的银电极外加电位为  $-0.40\text{ V}$  (vs. SCE), 而喇曼频移为  $1384\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{COO}^-$  根负离子对称伸缩振动模) 和  $1594\text{ cm}^{-1}$  (苯环伸缩振动模), 谱线强度达到最大值的银电极外加电位分别为  $-0.50\text{ V}$  和  $-0.30\text{ V}$ 。如果仅考虑银电极外加电位对电极表面分子(离子)吸附量的影响, 还不足以解释不同谱线强度达到最大值时对应电极外加电位的差异。类似于文献[8、9]的讨论, 当苯甲酸化学吸附于银电极表面形成特殊络合物后, 由于苯甲酸分子(离子)与电极表面银原子的相互作用, 其激发态能级发生下移和展宽。银电极费米面内的电子吸收入射光子, 通过电荷迁移激发到苯甲酸分子激发态, 然后通过喇曼散射过程跃迁回银费米面内。电极外加电位改变银电极费米面能级, 对于不同喇曼频移的苯甲酸分子振动模, 其电子电荷迁移激发要满足的条件不同, 因而出现了苯甲酸的不同喇曼频移的 SERS 光谱谱线强度达到最大值时对应的电极外加电位的差异。

从图 4 还可以看出, 银电极表面吸附苯甲酸根负离子 SERS 光谱中喇曼频移为  $1001\text{ cm}^{-1}$ 、 $1384\text{ cm}^{-1}$  和  $1594\text{ cm}^{-1}$  三条谱线强度达到最大的电极外加电位分别为  $-0.40\text{ V}$ 、 $-0.50\text{ V}$  和  $-0.30\text{ V}$ , 与银电极零电荷电位偏离较大。而银电极表面吸附吡啶分子的 SERS 光谱谱线强度达到最大值时的电极外加电位较接近于银电极零电荷电位, 这是因为吡啶分子为中性分子, 它以 N 孤对电子吸附于银电极表面形成特殊络合物。当电极表面电荷密度接近于零时亦即零电荷电位附近, 吡啶分子吸附最为强烈; 而对于苯甲酸根负离子则以  $-\text{COO}^-$  根负离子吸附于银电极表面形成特殊表面络合物, 由于吸附苯甲酸根负离子与银电极间的库仑力作用的缘故, 当电极电位处于校正的情况下, 苯甲酸根负离子的吸附量最大。由此可解释银电极表面吸附苯甲酸根离子 SERS 光谱谱线强度达到最大值时对应的银电极外加电位和银电极零电荷电位偏离较大的实验结果。

O. Y. Chen<sup>[10]</sup> 等人的实验结果给出, 喇曼频移为  $1001\text{ cm}^{-1}$  的苯甲酸苯环对称“呼吸”振动模的喇曼散射得到了较大的表面增强, 频移为  $1594\text{ cm}^{-1}$  的苯环伸缩振动模的喇曼散射得到的表面增强较小, 但是并没有得到明显的喇曼频移为  $1384\text{ cm}^{-1}$  的  $-\text{COO}^-$  根负离子的对称伸缩振动模的 SERS 光谱。我们的实验发现, 苯环的伸缩振动模喇曼散射得到的表面增强较强, 相对地苯环的对称“呼吸”振动模喇曼散射得到的表面增强较小。实验还得到了  $1384\text{ cm}^{-1}$  的  $-\text{COO}^-$  根负离子较强的 SERS 光谱。已有实验表明<sup>[11]</sup>, 吡啶分子以其 N 孤对电子化学吸附于银电极表面, 通过银电极费米面内电子与吡啶分子间的电荷迁移激发满足共振条件, 使吡啶分子喇曼散射得到表面增强。若苯甲酸以  $-\text{COO}^-$  吸附于银电极表面(图 3), 则苯甲酸是通过  $-\text{COO}^-$  与银电极费米面电子间的电荷迁移激发满足共振条件, 使其喇曼散射得到表面增强。 $-\text{COO}^-$  与银电极费米面间的电荷迁移, 使得  $-\text{COO}^-$  的对称伸缩振动模的喇曼散射得到了较大的增强。苯甲酸的苯环与  $-\text{COO}^-$  间由 C—O 键连接, 与吡啶中 N 直接参予杂环大  $\pi$  键结构不同,  $-\text{COO}^-$  与银电极费米面间的电荷迁移对苯环对称“呼吸”振动模贡献较小, 因而其喇曼散射得到的表面增强效应较弱。采用图 3 所

示的表面吸附络合物结构,可以解释上述实验结果,同时也可以解释改变苯甲酸水溶液的 pH 值时,由于苯甲酸根离子浓度增加,使得苯甲酸 SERS 光谱强度增大的实验结果。我们认为, C. Y. Chen 的实验结果较难用他自己给出的吸附模型(即通过苯甲酸根离子化学吸附于银岛膜)作出解释。

作者感谢孙青、何张飞、刘寿宁等同志对实验提供的帮助。

### 参 考 文 献

- [1] M. Fleischmann *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **26**, No. 2 (May), 163.
- [2] R. K. Chang, T. E. Furtak Eds; *Surface Enhanced Raman Scattering*, (Plenum, New York, 1982), 109.
- [3] T. E. Furtak; *Advances in Laser Spectroscopy*, Eds. B. A. Garetz, J. R. Lombardi, (Wiley, New York, 1983), 175.
- [4] A. Otto; *Light Scattering in Solids*, **4**, Eds. M. Cardon, G. Guntherodt, (Springer, Berlin, 1984), 289.
- [5] G. S. Shin, J. J. Kim; *Surf. Sci.*, 1985, **158**, No. 1-3 (Jul), 286.
- [6] M. Kerker, *Pure and Appl. Chem.*, 1981, **53**, No. 11 (Nov), 2083.
- [7] J. I. Gersten *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1979, **43**, No. 2 (Jul), 147.
- [8] 凌德洪等;《光学学报》,1985, **5**, No. 11 (Nov), 1035.
- [9] 凌德洪等;《光学学报》,待发表。
- [10] C. Y. Chen *et al.*; *Surf. Sci.*, 1980, **101**, No. 1-3 (Dec), 363.
- [11] 顾仁敖等;《苏州大学学报(自然科学版)》,1985, **2** (Oct), 84.
- [12] 顾仁敖;《化学通报》,1986, **5**, No. 5 (May), 20.
- [13] 冷永章等;《中国激光》,待发表。

## Experimental study of factors affecting enhancement of SERS spectra (3)

GU RENA O, LENG YONGZHANG AND LING DEHONG

(Suzhou University)

(Received 7 July 1986; revised 1 September 1986)

### Abstract

The effects of pH and applied potential on the enhancement of Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) spectra of benzoic acid molecules adsorbed on the silver electrode surface have been studied. Experiments showed that benzoic acid molecules were adsorbed on the electrochemically roughened silver electrode surface via group  $-\text{COO}^-$ . By changing the pH of solution, it was possible for benzoic acid molecules to be adsorbed on the electrode. The pH of solution and the applied potential affected the density of adsorbed benzoic acid molecules, and the applied potential affected the charge-transfer between group  $-\text{COO}^-$  and silver electrode.

**Key Words:** Surface Enhanced Raman Scattering (SERS); benzoic acid; adsorption.