

银分子中电荷转移效应及其 对喇曼信号的增强研究

苗润才 郇宜贤 张鹏翔
(陕西师范大学物理系) (中国科学院物理所)

提 要

本文从观察光的吸收谱变化觉察到分子吸附在银胶、银镜上所出现的电荷转移跃迁;同时测量了电荷转移对吸附分子喇曼信号的增强。并且对其机理进行了初步分析。

关键词: 电荷转移; 表面增强喇曼散射。

一、引 言

对于表面增强喇曼散射的电荷转移模型虽然有了一些研究结果,但一直缺乏直接的实验证据^[1]。最近 Yamada 把吡啶分子吸附在银岛膜上。从其吸收谱上观察到电荷转移跃迁而引起的吸收带,进而由喇曼谱推断电荷转移增强约为 10^3 倍^[2]。当把某些分子吸附在银胶中,也曾在 600~700 nm 的范围内观察到吸收带。由于受胶体凝聚的影响,人们一直把这个吸收带认为是凝聚而产生的凝聚态^[3]。但按这种观点,将与已有的一些研究结果相矛盾^[4~5]。

由于目前对电荷转移模型缺乏充分的实验证据,且在表面增强喇曼散射信号中,如何区别电荷转移增强,以及解释银胶中吸收带出现的真实原因。为此,本文通过在银胶-分子系统中加入另一种对凝聚没有影响的小分子,探讨其吸收谱及喇曼谱的变化情况,进而分析电荷转移的产生及其对喇曼散射的影响。此外,还研究了吸附在银镜上的分子,其吸收谱的变化情况,以区分凝聚与电荷转移效应。

二、实 验

银胶的制备 在3份浓度为 2.0 mM 的 NaBH_4 (分析纯)水溶液中缓慢地加入1份浓度为 1.0 mM 的 AgNO_3 (分析纯)水溶液,然后去离子水配制样品。

银镜的制备 采用化学沉积法在干净的玻璃表面上制备银镜^[6]。

仪器 喇曼光谱仪型号为 GDM-1000,光源用 Spectra-Physics 公司的 Ar^+ 激光器。吸收分光光度计用 Philips 公司的 PYE UNICAM SP8-500UV/VIS 型光度计。

三、结果与讨论

1. 碱性品红的散射谱

首先测量了银胶+碱性品红($C_{19}H_{18}ClN_9$)的表面增强喇曼散射谱, 观察在该系统中加入少量的 KCl 后的增强喇曼信号的影响。测量结果如图 1 所示。其中曲线 *a* 为 4 ml 浓度为 $4.9 \times 10^{-7} M$ 的碱性品红溶液的散射谱, 是一条连续的荧光背景, 没有出现喇曼信号。当把 1 ml 相同浓度的碱性品红分子加入 3 ml 的银胶中, 再测量其散射谱, 结果如曲线 *b* 所示。此时样品已变为灰色, 与曲线 *a* 相比, 其荧光背景大大降低, 并且出现了喇曼谱。这说明碱性品红吸附在银表面上以后, 其荧光猝灭, 喇曼信号增强。当再给同种银胶+碱性品红系统中加入少量 KCl 时, 测量散其射谱, 结果如曲线 *c* 所示, 与曲线 *b* 相比可知, 加入 KCl 后引起喇曼信号继续增强, 比较波数为 1376 cm^{-1} 和 926 cm^{-1} 的两条峰, 加入 KCl 后引起喇曼信号增强约 10 倍。采用同样的方法测量了吲哚(C_8H_7N)分子, 其结果如图 2 所示。其中曲线 *a*、*b*、*c* 分别为吲哚溶液、吲哚+银胶及吲哚+银胶+KCl 时的散射谱。比较曲线 *a*、*b* 可知, 吲哚加入银胶中, 其荧光猝灭, 喇曼增强。当再加入少量 KCl 时, 喇曼信号继续增强, 以 1633 cm^{-1} 及 1618 cm^{-1} 峰计算, 增强约 5 倍。

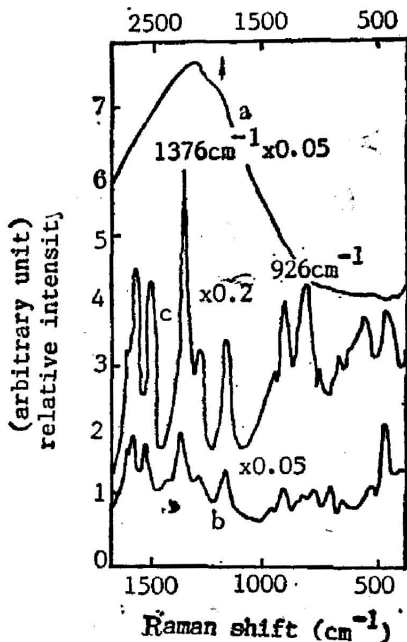


Fig. 1 Scattering spectra of Fuchsin Basic
 $c=4.9 \times 10^{-7} M$, $\lambda=5145 \text{ \AA}$, $I=100 \text{ mW}$

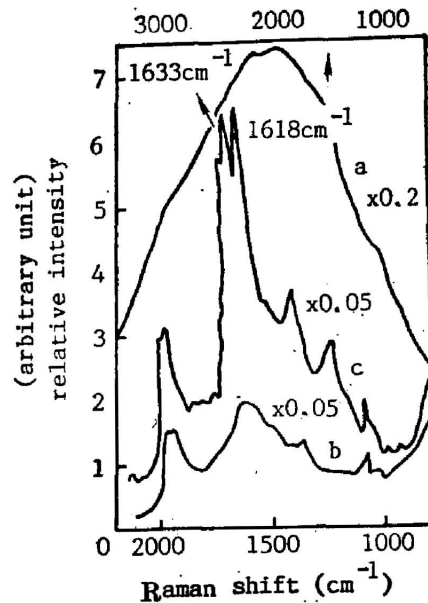


Fig. 2 Scattering spectra of Indole
 $c=1.52 \times 10^{-2} M$, $\lambda=4880 \text{ \AA}$, $I=200 \text{ mW}$

关于表面增强喇曼散射系统中荧光猝灭问题。有人曾用四能级模型给出了较系统的解释^[7]。此处讨论加入 KCl 后引起喇曼信号增强的原因。为此测量了该系统的吸收谱。图 3 为碱性品红的吸收结果, 其中曲线 *a* 为银胶的吸收曲线。390 nm 处有一很强的吸收峰, 它为银表面等离子激发曲线, 银胶呈黄色。在 2 ml 银胶中加入 0.5 ml 浓度为 $4.9 \times 10^{-6} M$ 的碱性品红, 十分钟后测量, 其吸收曲线如曲线 *b* 所示。为了进一步观察凝聚的影响, 作者在

两小时内,每十分钟测量一次,测量结果与曲线 *b* 相同。比较曲线 *a*、*b*。可以看出,碱性品红+银胶的表面等离子峰比银胶的峰宽。若在上述系统中加入四滴浓度为 $0.2M$ 的 KCl 溶液,十分钟后测量,其吸收曲线如曲线 *c* 所示。此时不仅有 390nm 处的吸收峰,而且在 685nm 处又出现了另一个较强的吸收峰。

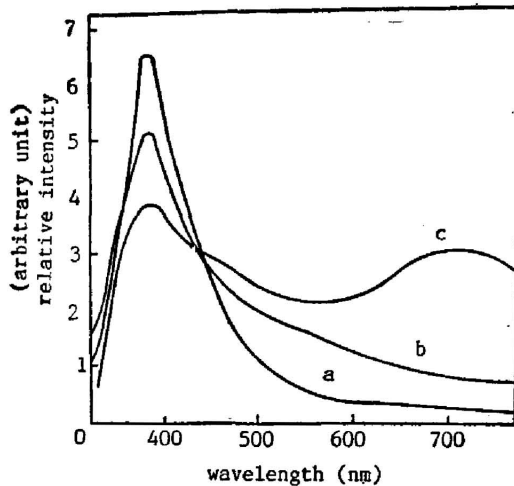


Fig. 3 Absorbance of Fuchsin basic in silver sol

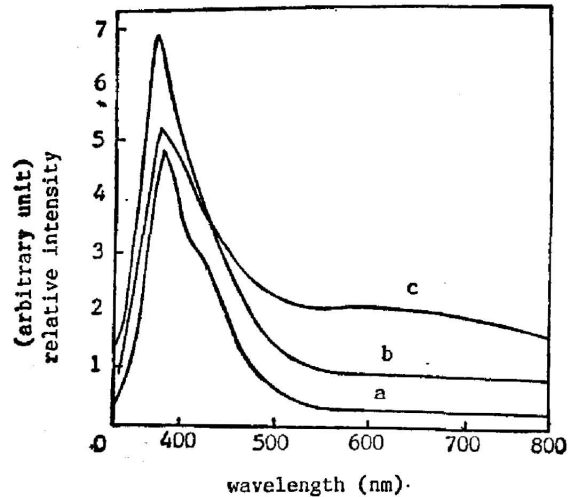


Fig. 4 Absorbance of Indole in silver sol

2. 吲哚的散射谱

同样的方法测量了吲哚吸附在胶中的吸收谱及加入少量 KCl 后对其吸收谱的影响。结果如图 4 所示,其中曲线 *a*、*b*、*c* 分别为银胶,银胶+吲哚及银胶+吲哚+ KCl 的吸收谱。比较图 4 与图 3,可以看出:两种分子的结果非常相似。与碱性品红不同的只是峰的位置约为 624nm ,峰的强度没有碱性品红大。同样在两小时内每十分钟测量吲哚+银胶的吸收谱。结果与曲线 *b* 相同,没有什么变化。

3. 凝聚能否产生吸收峰?

为了排除胶体凝聚的干扰,可以把碱性品红吸附在银镜上,进行类似的实验。其结果如图 5 所示,其中曲线 *a*、*b*、*c* 分别为银镜、银镜+碱性品红及银镜+碱性品红+ KCl 的吸收曲线。碱性品红和 KCl 的浓度与银胶中实验时相同。其结果也与银胶中的实验结果非常相似。银镜的表面等离子峰位于 420nm 左右;当银镜上吸附分子后,表面等离子峰变宽,并且在 540nm 处出现了一个小峰,它是碱性品红分子的吸收带。再加入 KCl 后,在 500nm 处出现了一个新的吸收带。

上面的实验结果表明,无论是银+碱性品红系统还是银+吲哚系统,当加入少量 KCl 后,都引起喇曼信号相应增强,而且其吸收谱都出现了一个新的吸收带。下面将讨论该吸收峰产生的原因及引起喇曼信号增强的机理。

测量银胶+分子的吸收曲线时,银胶的颜色已经发生了变化,这说明银胶+分子系统在测量时已经发生了凝聚^[3]。而其吸收曲线上却没有出现文献[3]所说的由于凝聚而在 $600\sim 700\text{nm}$ 处所出现的吸收峰。但是当该样品中加入少量 KCl 时却出现了这个吸收带。人们从实验上研究 KCl 对银胶的凝聚作用,结果表明, KCl 对银胶的凝聚没有直接影响^[4~5]。显然由此不能认为该峰是由于凝聚而产生的;如果认为此峰是由于胶体凝聚产生的,那么它应

与分子无关。但从碱性品红与吡啶两种分子所出现的吸收带的大小及位置不同,这也与文献[3]的观点矛盾。另外银镜上银颗粒与基底之间有较强的附着力,所以加入 KCl 后,很难想象会引起银颗粒凝聚。但图 5 所示的结果表明,当加入 KCl 后,产生了一个新的吸收峰,因而由此也不能认为该吸收带是由于凝聚而产生的。

4. 电荷转移模型

根据电荷转移观点,当金属表面存在“活位”时^[8],金属与吸附分子之间会发生电荷转移跃迁。当银胶中加入碱性品红或吡啶分子,虽然银胶的颜色发生了变化,说明银胶已发生了凝聚,但银表面并不存在“活位”,因而银与分子之间并没有电荷转

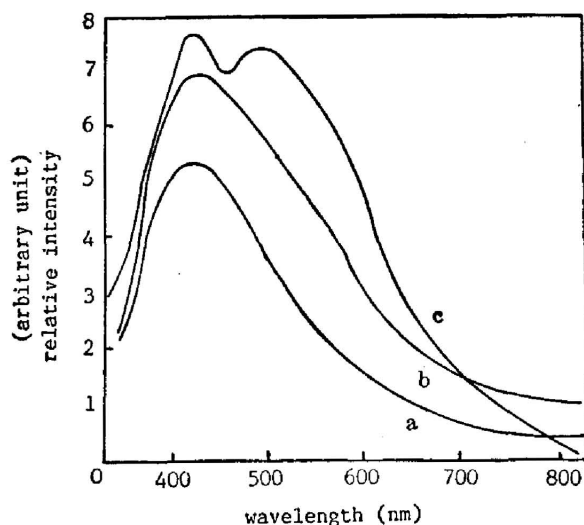


Fig. 5 Absorbance of Fuchsin basic on Ag mirror

移,其吸收曲线上并不出现电荷转移跃迁的吸收带。虽然 KCl 对银胶的凝聚不起作用,但 Cl^- 离子却能与银表面形成 $\text{Ag}-\text{Cl}^-$ 络合物^[9],而这种络合物具有固定金属表面“活位”的作用^[10]。在这些“活位”上金属与分子之间发生电荷转移效应。图 3、4、5 中曲线 c 上 685 nm, 624 nm, 500 nm 处的吸收峰正反映了这种电荷转移跃迁。

比较图 3 曲线 c 与图 4 曲线 c 可知,电荷转移跃迁的位置与所吸附的分子有关。比较图 3 与图 5,虽然两图非常类似,但也有差异,银胶中表面等离子峰位于 390 nm,银镜上表面等离子峰位于 420 nm 左右,可能是由于两种情况的银颗粒大小不同以及银镜上电荷转移带与银胶中电荷转移带位置不同所致。

当银胶+分子系统中加入少量 KCl 后,从其吸收谱的变化使我们觉察到电荷转移跃迁。而且从散射谱上分析,它引起喇曼信号有所增强。在本实验条件下,对碱性品红与吡啶其电荷转移增强分别为 10 倍与 5 倍。这一点也可以从吸收谱上看出,碱性品红中电荷转移带强度比吡啶中电荷转移带强度大。另外,文献[2]所报道的电荷转移增强因子是在共振条件下测量的,而本实验中,激发线远离电荷转移跃迁的最大值,因而得到的增强因子比共振条件下要小得多。

四、讨 论

(1) 把碱性品红分子或吡啶分子吸附在银胶中,都出现荧光猝灭和喇曼信号增强,若再给该系统加入少量 KCl 时,其喇曼信号继续增强,增强因子分别为 10 及 5。这部分增强是因电荷转移效应引起的;

(2) 无论是银胶,还是银镜。当分子吸附在其表面上时,都有可能发生电荷转移跃迁。其条件是表面存在“活位”。在“活位”上金属与分子之间发生电荷转移跃迁。通过测量吸收谱,可以觉察到这种跃迁;

(3) 电荷转移跃迁的强度和位置与分子的特性有关,同时与银颗粒的大小有关;

(4) 根据本实验,分子吸附在银胶中,其吸收谱上出现了新的吸收带,该带不能认为是因凝聚而产生的。

参 考 文 献

- [1] J. E. Demuth *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1981, **47**, No. 1 (Jul), 57~60.
- [2] H. Yamada *et al.*; *Surface Sci.*, 1987, **182**, Nos. 1-2 (Mar), 269~286.
- [3] M. Moskovits *et al.*; *J. Phys. Chem.* 1978, **68**, No. 11 (Jun), 4992~5000.
- [4] R. L. Garrell *et al.*; *Surface Sci.* 1983, **124**, No. 2-3 (Jun), 613~624.
- [5] 于风崎;《物理学报》,1987, **36**, No. 10 (Oct), 1289~1297.
- [6] Y. Mo *et al.*; *Surface Sci.*, 1983, **133**, No. 1 (Oct), L452~L458.
- [7] J. F. Owen *et al.*; *Surface Sci.*, 1983, **131**, No.1 (Aug), 195~355.
- [8] A. Otto; *Appl. Surface Sci.*, 1980, **6**, No. 3-4 (Nov-Dec), 309~355.
- [9] B. Pettinger *et al.*; *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, No. 19 (Sep), 2746~2751.
- [10] J. F. Owen *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **104**, No. 1 (Jan), 59~64.

Charge-transfer and its enhancement for Raman signal in Ag-molecule system

MIAO RENCAI, HUAN YIXIAN

ZHANG PENGXIANG

(Department of Physics Shanxi Teacher's University, Xian)

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing)

(Received 18 April 1988; revised 24 April 1989)

Abstract

The band of charge transfer transition is detected in optical absorption spectra when molecules are adsorbed on silver surface in silver sol and silver mirror. The charge transfer enhancement for Raman signal in Ag-molecule system is measured and its mechanism is analysed at the same time.

Key words: charge transfer; surface enhanced Raman scattering.