

LB膜隔离层对表面增强喇曼散射的影响*

李 郁 余昺鲲 王荫庭

(上海科学技术大学物理系, 上海 201800)

张伟清 梁培辉

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

提 要

本文首次利用LB膜作为分子-金属间的隔离层,考察了表面增强喇曼散射的电磁增强机理,监测了表面增强喇曼散射信号随隔离层厚度的变化。在银膜/LB膜/吡啶+氯化钾系中,实验结果表明,隔离层厚度为5nm时,表面增强喇曼散射效应仍然存在,但在15nm时已测不到其信号,实验支持了电磁增强机理。

关键词: 表面增强喇曼散射、LB膜;隔离层。

一、前 言

表面增强喇曼散射效应,由于在痕量分析、表面界面过程研究等方面的应用价值而受到广泛重视,但对增强机理的研究迄今尚未得到完善的结论,特别是电磁增强和分子增强的作用,即表面增强喇曼散射效应究竟是长程性还是短程性的问题,引起人们很大的兴趣^[1,2]。近年来,虽然提出的电磁增强理论模型各不相同^[3],但大部分是以表面粗糙度为前提的,理论计算的增强因子明确地与吸附分子-表面之间的距离有关。因为增强的长程性很难用其它机理来解释,所以实验研究分子-表面间距对表面增强喇曼散射效应的影响是验证电磁增强的重要证据。

Murray以低散射截面的聚合物聚甲基丙烯酸甲脂(Polymethylmethacrylate, PMMA)作为隔离层,研究了对硝基苯甲酸(P-nitrobenzoic acid, PNBA)的表面增强喇曼散射光谱^[4]。在多层结构中,对PNBA的二个振动模喇曼信号的测量结果表明,表面增强喇曼散射效应的本质是电磁性的,国内也有关于某些分子的特定振动模与表面间距、偶极振动取向对表面增强喇曼散射效应的影响的研究报道^[5]。

本文以硬脂酸分子拉制LB膜,作为吸附分子与银表面之间的隔离层,观察电磁效应对分子表面增强喇曼散射光谱的贡献,考察了增强的电磁理论模型所预言的长程效应,根据吡啶二个环呼吸振动模的喇曼信号强度比,讨论了本实验中吡啶的吸附方式。

二、实 验

1. 隔离层的制备

收稿日期: 1990年11月7日; 收到修改稿日期: 1991年1月23日

* 国家自然科学基金资助的项目。

在光谱测量中吸附分子与金属表面之间理想的隔离层应该是均匀的、透明的, 隔离层中没有或极少有针孔之类的缺陷, 不仅容易制备且层厚可以控制。硬脂酸分子拉制的 LB 膜作为隔离层, 基本符合以上条件。

实验中用德国哥廷根 Mayer 精工制造的圆槽单分子膜机, 它带有 Withelmy 平衡器和拉膜装置^[6], 将 $3.71 \times 10^{-2} \text{ M}$ 的硬脂酸溶液滴入经去离子后再双蒸馏过的水中, 待分子扩散到水表面后, 在水表面施以压力, 减少硬脂酸分子膜的面积, 推挤力达到 30 mN/m 时, 成膜分子已均匀致密地排列在一起, 形成固态硬脂酸膜。以 5 mm/min 的速率将其按 Z 型模式转移到基片上, 得到单层 LB 膜, 重复以上步骤, 就可按实验需要制备多层 LB 膜作为隔离层。

硬脂酸分子式为 $\text{CH}_3(\text{OH}_2)_{16}\text{COOH}$, 由疏水的长链和亲水的羧基基团组成, 用 \square 代表, 其中 \circ 代表亲水端, 本实验中结构示意图如图 1 所示。

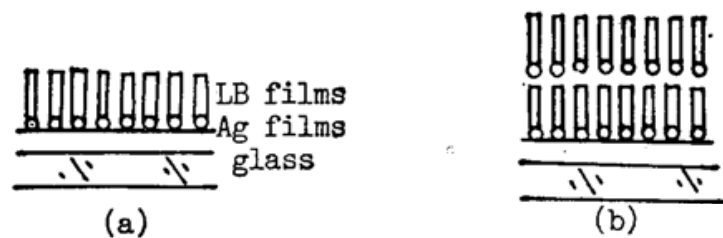


Fig. 1 Schematic structure of solid LB films on Ag island films
(a) monolayer LB films (b) multilayer LB films

2. 银膜的制备

本实验中银膜不仅是表面增强喇曼散射活性基底, 还作为 LB 膜的基底, 所以银膜必须有较好的附着力和牢固性, 可以用化学淀积及真空蒸镀方法制备银膜。

3. 样品

所用样品吡啶、氯化钾、硬脂酸均为分析纯样品。配置溶液用水是经去离子处理后再双蒸馏的。

4. 喇曼光谱测量

在 SPEX 1403 型喇曼光谱仪上测量喇曼光谱。以 Ar^+ 激光的 514.5 nm 线激发, 将镀银膜后拉制 LB 膜的玻片插入石英样品池, 样品溶液为 $0.05 \text{ M C}_6\text{H}_5\text{N} + 0.1 \text{ M KCl}$, 入射角约 55° , 用 90° 散射配制采集散射光。

由于硬脂酸的熔点不高 ($\sim 71^\circ\text{C}$), 所以必须适当控制入射激光功率, 防止高功率激光辐照引起样品的石墨碳化, 经时间跟踪实验研究, 采用样品处入射激光功率约 35 mW , 以及较小的喇曼光谱扫描范围, 即只测量吡啶的二个环呼吸振动模 ($980 \text{ cm}^{-1} \sim 1060 \text{ cm}^{-1}$), 在该条件下, 10 分钟内喇曼光谱是稳定的, 本实验中记录一个光谱只需不到 1 分钟时间, 所以光谱数据是可靠的。

三、实验结果与讨论

吡啶分子吸附在银岛膜上的表面增强喇曼散射光谱, 已有过许多实验研究报道^[7,8], 一般认为影响表面增强喇曼散射信号强度的主要因素是银膜的表面形貌。增强的电磁理论指

出,粗糙银表面随机分布的凸起物的大小形状决定了表面的集体电子振荡,即表面等离子共振,使得表面附近的局域场比入射场大得多,可以用平基底上的半长旋转椭球的集合来描述金属表面上的小凸起物,如图 2 所示。假设椭球尺寸小于入射光波长,研究了椭球的电动力学性质,据此理论计算得到的表面增强喇曼散射增强因子 R 可表示为^[9]

$$R = \left| \frac{1 + (1 - \varepsilon) \xi_0 Q_1'(\xi_1) / [\varepsilon Q_1(\xi_0) - \xi_0 Q_1'(\xi_0)]}{1 - \Gamma} \right|^4, \quad (1)$$

$$\xi_0 = a \cdot (a^2 - b^2)^{-1/2}, \quad \xi_1 = (a + h) (a^2 - b^2)^{-1/2},$$

式中 ξ_0 、 ξ_1 是与金属膜表面形貌有关的几何参数,如果仅考虑椭球形状和分子-表面间距的影响,从(1)式可得

$$R \propto \left| 1 - \frac{\xi_0 Q_1'(\xi_1)}{Q_1(\xi_0)} \right|^4, \quad (2)$$

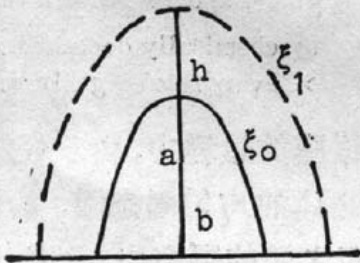


Fig. 2 Hemispheroidal protrusion

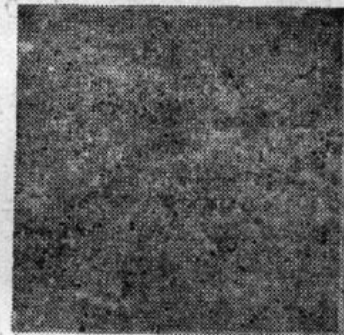


Fig. 3 SEM photograph of chemically deposited Ag films

用扫描电子显微镜观察了银膜的表面形貌,如图 3 所示,化学沉积银岛膜表面的凸起物大小不等,假设其平均尺寸为 $a = 20 \text{ nm}$, $b = 10 \text{ nm}$,按(2)式可算得分子-表面间距不同时增强因子的大小,见表 1 所列。

Table 1 Relation between spacer thickness and calculated values of enhancement factor

$h(\text{nm})$	R	Normalized intensity
0.5	7.4×10^3	1
2.5	8.6×10^2	0.12
5	2.5×10^2	0.03
10	1.8×10	0.002

将不同层数的 LB 膜/银膜浸入 0.05 M 吡啶 + 0.1 M 氯化钾溶液中,记录吡啶分子与银表面间距变化时吡啶的表面增强喇曼散射光谱,如图 4 所示。

LB 膜隔离层的加入,使吡啶分子的表面增强喇曼散射光谱发生了变化,苯环呼吸振动模 (1010 cm^{-1}) 强度随隔离层厚度变化的曲线如图 5 所示。

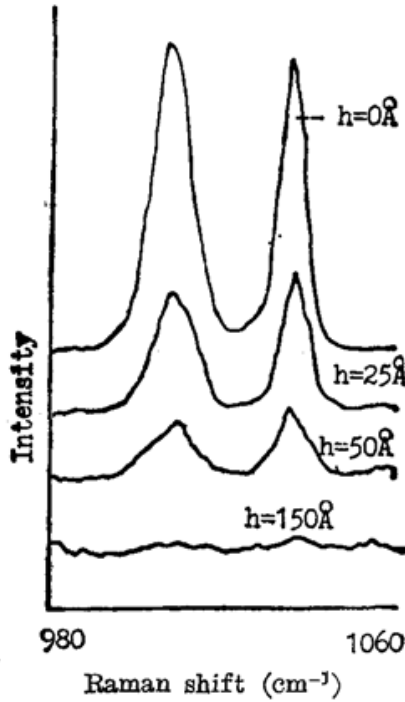


Fig. 4 SERS spectra of Py on Ag films/LB films. spacer thickness

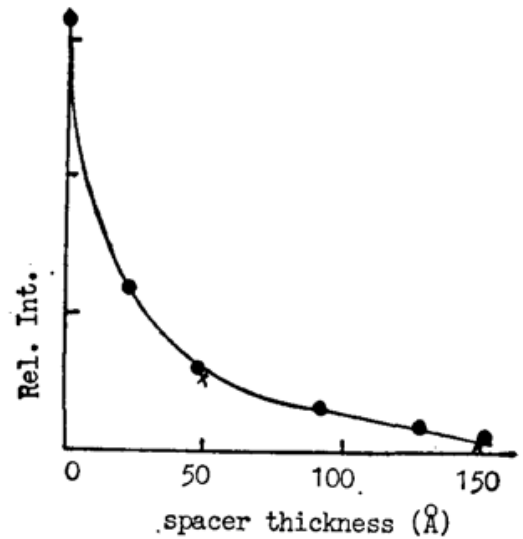


Fig. 5 Relationship between Raman intensity of pyridine (1010 cm^{-1}) and spacer thickness

● chemically deposited Ag films
× evaporated Ag films

LB膜是有序排列的有机分子膜,从液面上转移到银膜的过程中,由于烃链间的内聚力相当大,只要保持膜面积不变,在银膜表面就会形成类晶体的均匀固态膜,硬脂酸在 $980\sim 1060\text{ cm}^{-1}$ 范围无喇曼振动峰,所以作为吸附分子和表面之间的隔离层,不会对表面吸附吡啶分子在该频率范围内的喇曼信号产生干扰。吸附在银膜/LB膜复合基底上的吡啶分子,与银膜不能直接接触而产生强相互作用,但其环呼吸振动模的喇曼频移与吡啶吸附在银膜上的情况相同,由此推测作为隔离层的LB膜对吡啶分子的振动影响很小,吡啶分子是物理吸附于表面的。

单层硬脂酸分子LB膜的厚度为2.5 nm,在银膜上拉制单层或双层LB膜时,吡啶分子距银表面2.5 nm或5 nm,仍可测得吡啶的表面增强喇曼散射光谱,在这种情况下,象场增强效应可以忽略;分子不直接位于长椭球顶端这样特定的位置,则尖端放电效应(lightning rod effect)也可以不予考虑;对表面增强喇曼散射作出贡献的可能主要是电磁长程效应。测量得银膜的吸收光谱,如图6所示。在440 nm ($22.7\times 1000\text{ cm}^{-1}$)处有一较强的吸收峰,

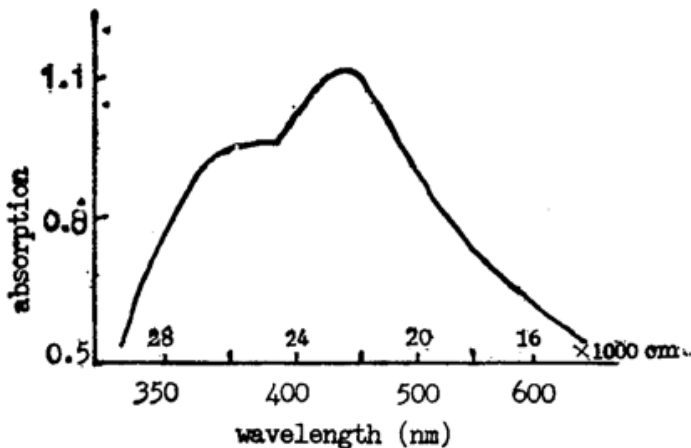


Fig. 6 Absorption spectrum of chemically deposited Ag film

它对应于粗糙银表面对入射光场的等离子共振吸收。由于银表面形貌比较复杂,并非由单一形状的粒子所组成,吸收峰显得很宽,当激发光能量与表面等离子体激元能量相近时,入射光场就会激发表面等离子共振或近共振,从而增大了银表面附近的局域场,对表面增强喇曼散射效应作出贡献,随着分子与表面间距的增大,局域场以一定形式衰减,所以隔离层LB膜厚度增加时,喇曼信号下降很快,隔离层为6层LB膜时,已测不到喇曼信号了。

作者还注意到用单层 LB 膜隔离银膜与分子时, 在吡啶分子表面增强喇曼散射光谱的低波数范围中出现 230 cm^{-1} 的振动带, 与银膜/吡啶 + 氯化钾系统的表面增强喇曼散射光谱中被辨认为 $\text{Ag}-\text{Cl}^-$ 络合物的振动带相比, 强度显然低得多, 如图 7 所示。考虑到 LB 膜虽然是紧密排列的固态膜, 但单层时尚不能完全隔离基底对分子电子跃迁的影响, 这样氯离子甚至吡啶分子也有可能与表面银原子相互作用, 这种互作用虽然比吡啶分子直接吸附于银表面弱得多, 但也可能对表面增强喇曼散射作出贡献。由此作者认为用单层 LB 膜作隔离层时, 物理增强起主要作用, 同时存在一定的化学增强。当隔离层厚度增加时, 吡啶分子喇曼信号的增大归因于电磁增强。

吡啶分子的表面增强喇曼散射光谱中, 二个环呼吸振动模的喇曼信号强度之比往往可以作为光谱探针, 因为它们对化学环境非常灵敏, 对不同吸附方式的吡啶的环呼吸振动模的强度比进行了比较, 列于表 2, 从表 2 可以看出, 在物理吸附时, I_{ν_1}/I_{ν_2} 的值远大于化学吸附时的值, 吡啶分子吸附于银电极和银膜表面时, 得到的表面增强喇曼散射光谱中强度比与液体吡啶情况相近, 表明表面吡啶分子以物理吸附为主, 同时存在一些弱化学吸附, 本实验中吡啶分子吸附于银膜/LB 膜复合基底上时, 该强度比值达 1.1, 大于一般表面增强喇曼散射实验得到的结果, 推测这种复合基底与吸附分子之间也可能存在一定的互作用。

为了考察 LB 膜单独存在时对吡啶分子表面增强喇曼散射效应的作用, 作者在玻璃基片上分别拉制 1 层、10 层、30 层硬脂酸分子 LB 膜, 测量吡啶分子吸附于 LB 膜上的喇曼光谱, 却没有得到有足够信噪比的喇曼信号, 说明吡啶分子的表面增强喇曼散射效应, 在隔离层存在的情况下, 主要是由于银表面的电磁效应, 而隔离层的存在, 可能对吡啶分子的吸附方式有一定的影响, 使二振动模的强度比发生变化, 这种影响究竟性质如何, 有待进一步的实验研究。

Table 2 Intensity ratio of ring breathing modes of pyridine in different environment

Environment	Raman shift (cm^{-1})		I_{ν_1}/I_{ν_2}	Ref.
	ν_1	ν_2		
Liquid pyridine	1032	992	0.80	[10]
pyridine/ H_2O	1036	1003	0.36	[10]
$(\text{Py})_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$	1075	1025	0.05	[10]
electrochemical systems $\text{Ag}/\text{Py}+\text{Cl}^-(-0.4\text{V})$	1036	1008	0.75	this work
Ag films/ $\text{Py}+\text{Cl}^-$	1036	1008	0.88	this work
Ag films/LB films/ $\text{Py}+\text{Cl}^-$	1036	1010	1.1	this work

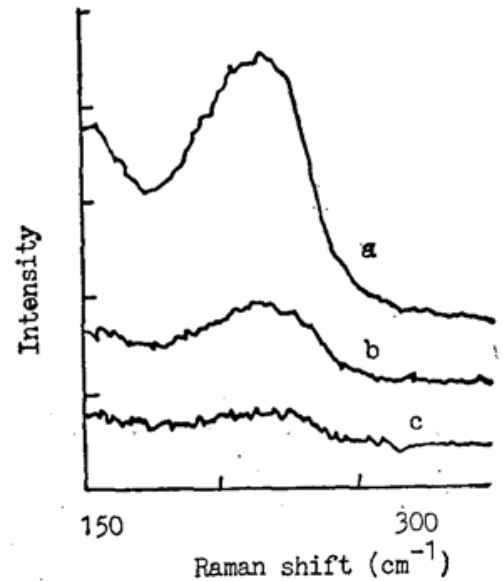


Fig. 7 SERS spectra of pyridine on Ag films/LB films spacer thickness
a) $h=0\text{ \AA}$; b) $h=25\text{ \AA}$; c) $h=150\text{ \AA}$

表面增强喇曼散射效应的机理研究, 具有推动该新技术广泛应用的主要意义, 是受人关注的课题, 本文首次提出用 LB 膜作为吸附分子-金属表面之间的隔离层, 考察了电磁增强的长程性, 支持了电磁增强理论, 与 Murray 等的多层结构隔离层相比, 克服了多次蒸镀工艺的复杂性, 避免了对衬底、隔离层厚度测量以及银层和隔离层对入射光和散射光的吸收所产生的各种误差。硬脂酸分子 LB 膜隔离层, 对入射光和散射光是透明的, 可以按实验需要选择 LB 膜的层数, 是一种有效而易制备的基底与分子间的隔离层。

参 考 文 献

- [1] M. Moskovits; *Rev. Mod. Phys.*, 1985, **57**, No. 3 (Jul), 783.
- [2] A. Otto; *Surf. Sci.*, 1989, **210**, No. 3 (Mar), 363.
- [3] R. K. Chang, T. E. Furtak *et al.*; *«Surface enhanced Raman scattering»* (Plenum, New York, 1982).
- [4] C. A. Murray, D. L. Allara; *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, No. 3 (Feb), 1292.
- [5] 张鹏翔等; *«物理学报»*, 1985, **34**, No. 12 (Dec), 1603.
- [6] 张伟清, 梁培辉; *«光学学报»*, 1989, **9**, No. 7 (Jul), 578.
- [7] Y. Mo, *et al.*; *Surf. Science*, 1983, **133**, No. 1 (Oct), L452.
- [8] R. Aroca, *et al.*; *J. Raman Spectros.*, 1985, **16**, No. 3 (Jun), 156.
- [9] J. Gersten, *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, No. 7 (Oct), 3025.
- [10] R. P. Cooney, *et al.*; *«Adv. in Infrared & Raman Spectroscopy»*, Vol. 9, Chap. 4, (R. J. H. Clark eds, Heyden, London, 1982), 212.

Effect of Langmuir-Blodgett films spacer on surface enhanced Raman scattering

LI YU, YU BINGKUN AND WANG YINTING

(Shanghai University of Science and Technology, Shanghai 201800)

ZHANG WEIQING AND LIANG PEIHUI

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

(Received 7 November 1990; revised 23 January 1991)

Abstract

The electromagnetic enhancement mechanisms of surface enhanced Raman scattering (SERS) is examined by using Langmuir-Blodgett films as molecule-metal spacer for the first time. In our experiments SERS from the pyridine is monitored as a function of spacer thickness. The experimental results in silver films/LB films/pyridine+KCL+H₂O systems exhibit that SERS effect is still remained with 5 nm and no Raman scattering intensity observed with 15 nm spacer thickness. The experiments support electromagnetic enhancement mechanisms.

Key words: surface enhanced Raman scattering, Langmuir-blodgett films, spacer.