

卤化物对水杨酸分子表面增强喇曼信号的影响*

苗润才 潘多海 吴俊林 郇宜贤 刘文振
(陕西师范大学物理系, 西安 710062)

提 要

研究了几种卤化物对水杨酸分子表面增强喇曼信号的影响, 给出了表面增强喇曼谱(SERS)强度随卤离子浓度的变化及对时间的变化过程, 并且对影响表面增强喇曼信号的机理进行了一定的分析.

关键词 表面增强喇曼, 卤化物, 水杨酸.

1 引 言

在表面增强喇曼研究中, 掺杂是一种常用的方法. 许多实验结果表明, 在表面增强喇曼系统中掺入卤化物后会引入分子喇曼散射信号进一步增强^[1~4]. 但是本实验表明, 对于水杨酸分子, 掺杂后引起分子的喇曼信号下降. 本文将对这一研究进行详细的报道.

2 实验与结果

表面: 采用灰银胶^[3]. 样品: 分子用水杨酸分子; 掺杂物用不同浓度的 KCl, KBr, KI 水溶液. 仪器: 光源用国产 306 型 Ar⁺ 激光器; 分光仪用法国产 JOBIN YVON HRD1 型双光栅单色仪.

首先在 2 ml 银胶中加入 2 ml 浓度为 5×10^{-2} M 的水杨酸, 测量其表面增强喇曼谱. 结果如图 1 谱线 a 所示. 然后分别在上述样品中掺入 2 滴浓度为 1×10^{-3} M 的 KCl, KBr, KI 溶液, 5 分钟后测量其对应的表面增强喇曼谱. 结果分别如图 1 中谱线 b, c, d 所示. 比较谱线 a, b, c, d, 可以看出: 在水杨酸分子表面增强喇曼系统中掺入卤化物后, 其喇曼信号均下降; 下降程度的次序为: KI > KBr > KCl.

实验上还测量了掺入不同浓度的 KCl 后水杨酸分子的表面增强喇曼谱. 结果如图 2 所示, 其中谱线 a, b, c, d, e 分别对应所掺 KCl 浓度为 0M, 1×10^{-4} M, 1×10^{-3} M, 1×10^{-2} M, 1×10^{-1} M. 水杨酸的浓度仍为 5×10^{-2} M. 与银胶的体积比为 1:1. 由图 2 可以看出: 随着掺入 KCl 浓度的增加, 水杨酸分子喇曼信号强度下降越大.

为了得到掺杂后分子表面增强喇曼谱随时间的变化关系, 在 2 ml 银胶中加入 2 ml 浓度为 5×10^{-2} M 的水杨酸分子, 然后再加入 2 滴浓度为 1×10^{-2} M 的 KCl. 快速振荡使其扩散均匀, 测量不同时刻的表面增强喇曼谱. 结果如图 3 所示. 其中谱线 a 为未加 KCl 时水杨酸分子

收稿日期: 1991年12月23日; 收到修改稿日期: 1992年3月24日

* 国家自然科学基金资助课题

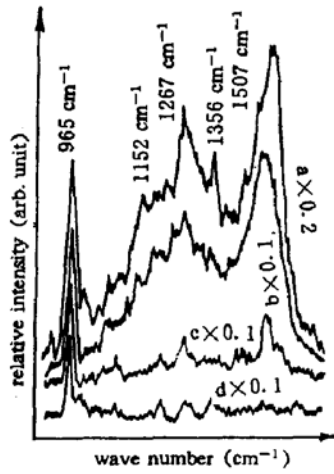


Fig. 1 SERS spectra of salicylic acid with different halogen anions

的表面增强喇曼谱. 谱线 b 为 KCl 扩散后立即扫描(距加入 KCl 后约 30 sec). 曲线 c, d 分别为加入 KCl 后 4 分钟、8 分钟时开始扫描. 由图可以看出: 在加入 KCl 后很短的时间(30 sec)范围内, 水杨酸分子的表面增强喇曼信号迅速下降, 而超出这个时间范围后, 其信号强度基本不变.

3 结果分析

卤化物盐是极强的电解质, 它们的水溶液以离子态形式存在. 由于三类盐中正离子完全相同, 因而影响表面增强喇曼效应的因素应该由其负离子决定. 当系统中加入卤离子后, 卤离子与银有较强的络合能力, 很容易与银表面发生络合而形成络合物^[5~6], 这种络合物具有固定金属表面“活位”的作用^[7]. 当该活位与喇曼分子的作用不同时将会对喇曼分子的增强程度影响

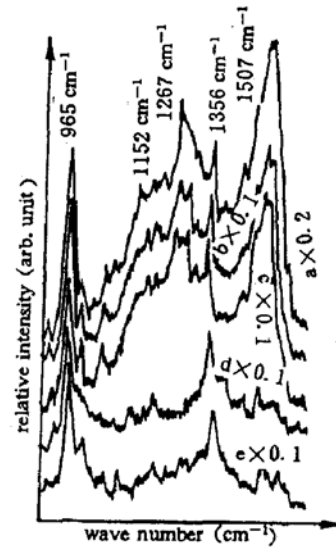


Fig. 2 SERS spectra of salicylic acid with different concentration of KCl

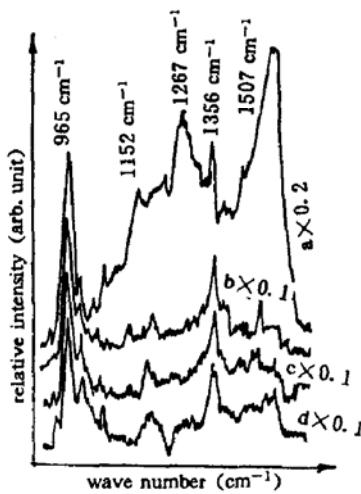


Fig. 3 Dependence of SERS spectra upon time processing

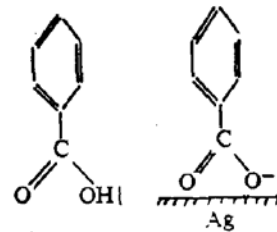


Fig. 4 Structure of salicylic and its orientation on Ag surface

不同,如果该活位对喇曼分子呈吸引作用时,分子距表面更近,喇曼信号增强.反之若“活位”与喇曼分子呈排斥作用时,喇曼分子会远离表面,因而喇曼信号会减小.例如吡啶分子,虽然吡啶分子与 Cl^- 离子都能与银表面络合,但由于 $[\text{Ag}(\text{Cl})_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^-$ 的络合常数大于 Cl^- 离子或吡啶分子单独与 Ag 表面络合常数.因而在吡啶 Ag 分子系统中加入 Cl^- 离子后,更有利于吡啶进一步吸附,呈吸引作用.所以喇曼信号进一步增强,而本实验中的水杨酸分子其溶液中容易以失去羧酸根中的 H^+ 的离子态存在,使分子在 COO^- 端带负电,从而极易以图 4 所示的形式吸附于银表面上^[6].当系统中加入卤离子后,卤离子与银有较强的络合能力,很容易与银表面发生络合.由于卤离子也具有负电性,与银表面原来吸附的水杨酸根离子呈排斥作用.当卤离子与银表面络合,则与水杨酸分子之间产生吸附竞争.由于卤离子络合能力较强,因而吸附竞争的结果使水杨酸分子在银表面上脱附.脱附后水杨酸与表面相互作用减弱,因而其表面增强喇曼效应也减弱.对于卤族离子,一方面它与银表面具有络合能力;另一方面它在溶液中又具有盐析能力,即与原溶质的争水能力.这两种过程同时存在,互相竞争.对于某种离子,若其盐析能力较强,则与银表面的络合能力相对就弱,要使表面上产生同样数量的络合物,则加入的离子数量必须大.由于实验中三种离子盐析能力的次序为: $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$.^[8]因此与银表面的络合能力的次序为 $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$.在同样浓度的条件下,络合能力大者,则使水杨酸脱附的量越多,其表面增强喇曼信号减弱越明显.图 1 中三种离子造成表面增强喇曼效应减小的结果也说明了这一点.

图 2 的结果说明,随着 KCl 浓度的增加,水杨酸分子喇曼峰的强度减小.由上面的分析知:随着 KCl 浓度的增加, Cl^- 与银表面形成络合物的量越多.这样在银表面上脱附的水杨酸分子数也越多,因而其喇曼散射信号强度越小.但是对于一定表面积的银表面,能够和 Cl^- 离子络合而形成的“活位”数目有限,当所掺 Cl 离子的浓度达到一定值时,这种“活位”数目达到最大值,若再加入 Cl 离子出现了饱和效应.图 2 中谱 d, e 差别不大正反映了这种饱和效应.

当表面增强喇曼系统中掺入 KCl 后,对大多数分子能够使其表面增强喇曼信号进一步增强.在对这一现象解释时,有一种观点认为是由于银胶的凝聚造成的^[9].如果由于凝聚作用,那么 KCl 的加入应该使分子的表面增强喇曼信号进一步增强.但图 1 的结果表面表面增强喇曼信号减弱而不是增强.其次,对于凝聚过程应该是一慢过程,但是由图 3 所示的结果来看,谱图 b 与 a 相比较,表面增强喇曼信号具有显著变化,而谱图 b, c, d 并没有明显变化.这说明:造成表面增强喇曼信号减弱的过程在掺入 KCl 后 30 sec 已经结束.对于凝聚过程,它是一个慢过程,即在 30 秒内不可能引起凝聚状态有多大变化.如果是由于凝聚作用使信号减弱,那么谱图 a, b 之间不应该有如此显著的变化;另外在加入 KCl 30 sec 至 7 min 内,表面增强喇曼信号随时间却没有发生多大变化.由于这段时间较长,那么凝聚态应变化较大,如果是因凝聚态造成信号减弱,那么在这段时间内表面增强喇曼信号应该减弱较大,但实验结果却与之相反.由此可知:胶体凝聚并非是水杨酸表面增强喇曼信号减弱的主要原因.

由上面的分析知,造成水杨酸表面增强喇曼信号减弱的原因是由于氯与银之间有较强的络合能力,其络合物“挤掉”了原银表面上的水杨酸分子.银与氯之间的络合过程是一个快过程,足以在 30 秒内完成.在银与氯络合的过程中,表面吸附的水杨酸分子数具有显著变化,因而其表面增强喇曼信号变化较大;当络合过程结束后,表面吸附的水杨酸分子数基本稳定,因而其表面增强喇曼信号不会明显变化.这与实验结果比较吻合.

4 结 论

1) 对于水杨酸分子,在其表面增强喇曼系统中掺入卤化物盐后都引起其喇曼信号的减弱;减弱程度与卤离子种类有关.在本实验条件下,信号减弱程度大小与卤离子的次序为: $I^- > Br^- > Cl^-$.

2) 水杨酸分子表面增强喇曼谱信号减弱的程度与所掺入卤化物盐的浓度有关.掺入卤化物盐的浓度越大,则水杨酸分子表面增强喇曼谱信号减弱越大.

3) 在表面增强喇曼系统中掺入卤化物使分子的表面增强喇曼信号减弱,这一过程是一个快过程,在 30 秒内基本结束,当超出这一时间范围,分子的表面增强喇曼信号基本趋于稳定.

4) 造成水杨酸分子表面增强喇曼信号减弱的主要原因并非是因为胶体的凝聚作用.而是由于卤与银之间具有较强的络合能力,使水杨酸分子在银表面上脱附,从而造成了其表面增强喇曼信号下降.

参 考 文 献

- [1] 苗润才,潘多海,张鹏翔等, 金属银表面-分子体系中的电荷转移效应. *物理学报*, 1988, **37**(11):1870~1875
- [2] 苗润才,郇宜贤,张鹏翔, 银分子中电荷转移效应及其对喇曼信号的增强研究. *光学学报*, 1989, **9**(9):792~796
- [3] 苗润才,傅克德,李向等, 金属表面-分子体系中电荷转移效应的形成过程. *物理学报*, 1991, **40**(3):454~458
- [4] M. Moskovits *et al.*, Vibrational spectroscopy of molecules adsorbed on vapor-deposited metals. in *Surface Enhanced Raman Scattering*. P. K. Chang, T. E. Furtak, Eds., New York: Plenum, 1982:243~273
- [5] B. Pertinger *et al.*, Inelastic light scattering by charge carrier excitation in tow dimensional plasmas; theoretical conditions. *Surface Sci.*, 1981, **85**(9):2746~2751
- [6] J. F. Owen *et al.*, Increased enhancement in surface enhanced Raman scattering from silver electrolyte. *Chem. Phys. Lett.*, 1984, (**104**(1):59~64
- [7] 张鹏翔,高小平,庄为平等, 苯甲酸、邻羟基苯甲酸和对羟基苯甲酸在银胶粒中的表面增强喇曼散射. *物理学报*, 1985, **34**(12):1603~1612
- [8] 吉林大学,四川大学, *物理化学与胶体化学*.北京:高等教育出版社,1980:424
- [9] J. A. Creighton, Metal colloid, in *Surface Enhanced Raman Scattering*. P. K. Chang, T. E. Furtak, Eds., New York:Plenum, 1982:315~337

Effect of halide on SERS of salicylic acid molecules

MIAO Rencai PAN Douhai WU Junlin HUAN Yixian LIU Wenzheng
(Shanxi Normal University, Department of Physics, Xi'an 710062)

(Received 23 December 1991; revised 24 March 1992)

Abstract

The effect of three kinds of halides on SERS signal of molecule salicylic acid was investigated. It was observed that the SERS signal was quenched, instead of enhanced when halide anions were added into the silver sol and salicylic acid system. The efficiency of quenching related to the concentration of halide anions was studied. Time-dependence confirmed that the formation of quenching is probably a fast process.

Key words SERS, halide, salicylic acid, quenching.