硝酸刻蚀银表面的增强拉曼光谱 及其在表面化学中的应用

薛 奇* 董 坚 张峻峰 丁建夫 马 敏

(南京大学化学系, 南京 210008)

关键词: 表面增强拉曼散射 硝酸刻蚀 银

最近, 我们摸索出的硝酸刻蚀法制备有 SERS(Surface Enhanced Raman Scattering, 表面增强拉曼散射)活性的银表面^[1], 有良好的热稳定性, 且费用低廉, 预期在研究金属表面反应、催化和金属-聚合物界面结构等方面可发挥作用。在展示了这一新方法具有极高的表面增强因子后, 本文介绍用该法研究吸附质的自集合(self-assembly)和表面取向结果。

实 验 方 法

将厚度为 0.025 mm 的银片用丙酮和蒸馏水洗净表面, 浸入搅动的 $3.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液刻蚀2分钟。取出后用二次蒸馏水冲洗至中性。这样刻蚀过的银片用扫描电镜观察到具有10~100nm 大小的丘状凸体表面结构, 并与其它 HNO_3 浓度或刻蚀时间相比, 显示出最佳的增强效果^[1]。将制备好的银片浸入吸附质的乙醇溶液约30 s 后取出, 用空气吹干。

拉曼散射在 SPEX-1403 仪上进行, 采用背散射方式安装样品, 以氦离子激光器的647.1 nm 线激发, 激发源输出功率20mW。235 cm^{-1} 处的一条等离子体线作为谱图间的频率校准标准。

结 果 与 讨 论

图1(A)所显示的 HNO_3 刻蚀 Ag 片表面的 SERS 图中, 联吡啶($40\mu\text{L}$, 浓度 $6\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)是滴在 4cm^2 大小的 Ag 片上的, 表面覆盖率经计算约为 4×10^{13} 分子 $\cdot\text{cm}^{-2}$, 按文献对应于 0.1 个单分子层^[2]。图1(B)的联吡啶的浓度为 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。比较 SERS 图和正常拉曼图中 1025 cm^{-1} 附近的尖锐的环振动模式峰信号强度后, 根据文献[2]的方法计算出在硝酸刻蚀过的 Ag 片表面的增强因子是 1.5×10^6 。这个结果有良好的重现性。且换用其他吸附质时, 发现增强因子总在这个数量级。这种 SERS 的异常巨大的灵敏度提示我们借助于这个表面分析技术可研究银表面的吸附质的吸附态。

1990年5月29日收到初稿, 1990年12月30日收到修改稿。

国家自然科学基金资助项目

图1 4,4'-联吡啶在(A)硝酸刻蚀的银表面的 SERS 谱; (B)在甲醇溶液中的正常拉曼谱
Fig.1 (A) SERS spectrum of 4,4'-dipyridyl on HNO_3 roughened Ag foil, (B) normal Raman spectrum in methanol solution
* denotes: the bands of methanol

图2 双硫苄(A)在硝酸刻蚀 Ag 片表面的 SERS; (B) 在 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯仿溶液中的正常拉曼谱
Fig.2 Raman spectra of benzyl disulfide (A) SERS spectrum on HNO_3 roughened Ag foil, (B) normal Raman spectrum in chloroform solution ($0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) * denotes: solvent band

将硝酸刻蚀的 Ag 片浸在 $0.001\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的双硫苄的乙醇溶液后, 得到表面单分子吸附的 SERS 图; 作为对比, 也做了双硫苄的正常拉曼谱(分别见图 2 A 和 B)。这里图 2 (A) 的信噪比明显比图 2 (B) 要好。根据两谱图 1005cm^{-1} 处环振动模式峰信号强度, 可计算出刻蚀后的 Ag 片增强因子是 1.4×10^6 。

另外, 图 2 (B) 中 520cm^{-1} 处的拉曼位移归属于分子中 S-S 伸缩振动。这个峰在 SERS 图中基本消失了, 说明银片表面的 S-S 键断裂了。这与从前报道的双硫化合物可与银反应生成硫化物这种更稳定的吸附态的结果是一致的^[4]。

SERS 法是研究吸附质在金属表面的取向状态的强有力手段之一。我们利用 SERS 来研究硫酚在 Ag 表面的结构和取向时, 发现气相的苯硫酚在 Ag 表面排成了一层取向很规整的单分子膜。

把 0.2g 苯硫酚固体均匀地铺在石英容器的底部, 上悬一片硝酸蚀刻过的 Ag 片(离样品 0.5cm), 每隔 20 分钟作一拉曼散射谱。图 3 (A) 显示的是升华样品凝聚 60 分钟后 Ag 表面的

图3 (A)从气相苯硫酚吸附到Ag片表面的单分子膜的SERS图;(B)纯苯硫酚的正常拉曼图

Fig.3 (A) SERS spectrum of monolayer mercaptide on Ag adsorbed from gaseous thiophenol, (B) normal Raman spectrum of neat thiophenol

SERS图;图3(B)是纯样品的正常拉曼谱。X-射线光电子能谱研究表明这样制备的吸附层在1小时内可得到单分子层覆盖的膜。从图3可以看到吸附分子在金属表面发生了解离。 2570cm^{-1} 处的S-H伸缩峰在SERS图上不再出现,而某些峰在SERS图上相对强度增加了。 1005 和 1580cm^{-1} 峰相当于谱图(B)中的 1002 和 1576cm^{-1} 峰,都是苯环的振动峰,而 1025 和 1075cm^{-1} 都是 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}^-$ 基团的特征峰。硫酚在Ag表面形成了硫化物的单分子层,这个结论和Sandroff等人的结果相一致^[3]。另外,图3(A)中峰的相对强度的变化应该是表面增强机制和分子取向造成的。这些强度的变化在 1025 和 1075cm^{-1} 峰上反映得最明显。此现象可以用表面选择定则来解释。该定则认为,如果吸附分子的某种简正振动模式涉及到分子极化率垂直于表面的分量的变化,则该振动模式在入射光的作用下将得到加强^[4,5]。因此,我们认为图3中拉曼散射峰的相对强度的变化,反映了一个结论: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}^-$ 基团以垂直于银表面的方式“站着”吸附,而不是“平躺”在银表面。硫酚的这种在某些金属表面吸附的高度取向性,一经化学结构上的合理调整,在电化学及生物化学研究中将有重要的应用价值。

参 考 文 献

- [1] 薛奇,丁建夫,张明生,科学通报,1991,36(3),194
- [2] Weitz, D. A., Garoff, S., *J. Chem. Phys.*, 1983, 78, 5324
- [3] Sandroff, C. J., Herschbach, D. R., *J. Phys. Chem.*, 1982, 86, 3277
- [4] Greenler, R. G., Snider, D. R., Witt, D., Sorbello, R. S., *Surf. Sci.*, 1982, 118, 415
- [5] Moskovits, M., Suh, J. S., *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 6327, 1984, 88, 5526

SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING ON SILVER SURFACE ROUGHENED WITH CONCENTRATED NITRIC ACID AND ITS APPLICATIONS

Xue Qi* Dong Jian Zhang Junfeng Ding Jianfu Ma Min
(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008*)

ABSTRACT

A simple chemical method for preparing SERS active surfaces was developed by etching silver foils in concentrated HNO_3 solutions. The enhancement factors were calculated to be 10^6 as compared with solution spectra. The technique was applied to investigate the self-assembly of benzyl disulfide and adsorption orientation of thio-phenol on silver surfaces. The results show that the HNO_3 roughened silver foil seems to be a more routinely preparable substrate system for SERS study.

Keywords: Surface enhanced Raman scattering, Nitric acid etching, Silver