

电荷转移对纳米金属吸附分子拉曼光谱影响^①

庄严^② 周全法

(江苏技术师范学院化学化工学院 江苏省贵金属深加工技术及其应用重点实验室
江苏省常州市钟楼区中吴大道 1801 号 213001)

摘要 在金, 银纳米粒子表面修饰对巯基苯胺(PATP)分子, 对其进行紫外及拉曼光谱性质表征。紫外吸收光谱显示修饰了单分子层的纳米粒子表面等离子体共振发生较大的红移, 银粒子位移程度大于金粒子的。其拉曼散射增强效应研究表明, 对巯基苯胺 b_2 振动模式的极大增强是由电磁增强和化学增强效应共同决定的。金、银粒子上对巯基苯胺单分子层拉曼散射增强效应的差异主要来自金属与对巯基苯胺之间电荷转移能力的不同。

关键词 纳米粒子; 对巯基苯胺; 表面增强拉曼光谱; 表面等离子体共振; 电荷转移

中图分类号: O657.37; O657.39 **文献标识码:** C **文章编号:** 1004-8138(2010)05-1947-04

1 引言

自从发现吸附在特定金属表面的分子拉曼信号增强以来, 科学工作者对此现象做了大量的研究工作, 探索这种现象发生的机理。目前被广泛接受的主要有 2 种机理, 一种涉及表面光场的增强^[1], 金属粗糙表面产生的表面等离子体共振增强入射光和反射光的局域电磁场, 即电磁场(EM)增强。另一种涉及电荷转移(CT)^[2], 金属纳米粒子的自由电子对特定波长的光产生定域等离子体共振吸收, 吸收的能量能使自由电子受激发, 逸出金属表面并进入吸附分子空轨道, 即化学增强。本文通过研究吸附在金、银纳米粒子上对氨基苯胺的SERS光谱, 探讨了电荷转移对表面增强拉曼散射的贡献, 发现金、银粒子上对巯基苯胺拉曼散射增强效应的差异主要来自金属与吸附分子之间的电荷转移能力的不同。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

对巯基苯胺(PATP, 英国Acros Organics公司); 其他试剂均为分析纯。

用UV-2501 光谱仪(日本Shimadzu公司)测定溶胶的紫外可见吸收光谱。用FT-Raman 960 型光谱仪(美国Nicolet公司)测定吸附分子的拉曼光谱。用H-600 型透射电子显微镜(日本Hitachi公司)测定纳米粒子的形貌。

2.2 实验方法

采用化学还原法制备金、银溶胶。银溶胶A、B由Ag₂O饱和溶液经氢气还原合成, 反应时间分

① 国家科技支撑计划项目(2008BAC4B04)

② 联系人, 手机: (0) 13775208778; E-mail: cph@jstu.edu.cn

作者简介: 庄严(1980—), 女, 江苏省常州市人, 讲师, 硕士, 主要从事贵金属纳米材料研究工作。

收稿日期: 2010-01-04; 接受日期: 2010-02-28

别为 2.5、8h, 对应平均粒径为 50、100nm。银溶胶 C 和金溶胶 D 由硝酸银溶液和氯金酸溶液经柠檬酸三钠还原合成, 对应平均粒径为 60、30nm。图 1 为 4 种溶胶的透射电镜。

修饰纳米粒子: 溶胶中加入 0.03mmol/L 对巯基苯胺乙醇溶液, 24h 后离心分离, 此时纳米粒子上饱和吸附对巯基苯胺分子。

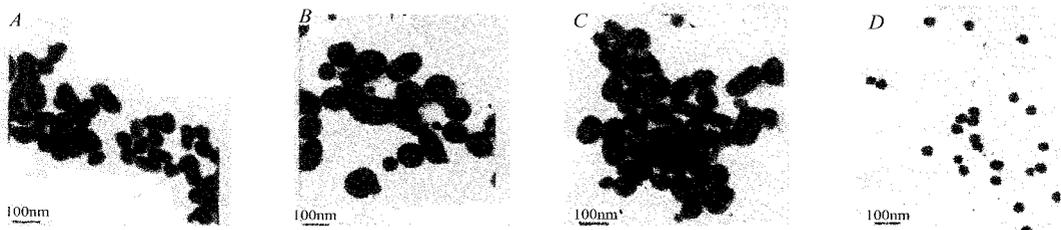


图 1 纳米粒子 A, B, C, D 的 TEM 照片

3 结果与讨论

3.1 金、银纳米粒子的紫外吸收光谱

图 2A—C 所示为银溶胶的吸收光谱, 图 2D 所示为金溶胶的吸收光谱, 谱线 a 和 b 代表未修饰单分子层与修饰了单分子层的溶胶表面等离子体共振。观察发现, 粒子吸附 PATP 分子后等离子体共振谱峰红移。诸多因素可影响金属纳米粒子表面等离子体共振谱峰峰位, 诸如: 粒子的大小、形状和表面状态以及粒子周围介质的介电常数等。但这里 PATP 吸附导致的谱峰位移更大程度上与银粒子的表面电荷改变有关^[3]。根据 Mie 理论, 表面等离子体共振直接依赖于金属粒子中自由电子的密度。当吸附分子与金属间存在强烈的化学键时, 分子与金属间可发生电荷转移, 从而改变金属内部的自由电子密度, 致使金属的表面等离子体共振谱峰位移。位移的方向取决于分子与金属间电荷转移的方向, 金属向吸附分子的电荷转移导致表面等离子体共振谱峰红移, 反之则导致蓝移。显然, PATP 分子中巯基可与金、银形成强烈的 Au—S、Ag—S 键, 因而必将很大程度地改变粒子中的电子密度, 共振谱峰的红移表明存在金属纳米粒子向吸附 PATP 分子的电荷转移。

对比图 2 中所有图谱, 发现谱峰的红移程度存在差异, 银溶胶的表面等离子体共振谱峰分别红移了 6nm(图 2A), 10nm(图 2B), 9nm(图 2C), 而金溶胶共振谱峰仅红移了 3nm(图 2D), 银溶胶谱峰红移程度明显大于金溶胶。谱峰的红移程度与粒子中自由电子的分布密切相关, 实验中在金、银纳米粒子单位面积内修饰的对巯基苯胺分子的数目是相等的, 导致粒子表面电荷数不同的主要原因是金、银粒子与吸附分子之间电荷转移能力不同。金和银电子逸出功相差约 1.8eV(金为 5.3eV, 银为 3.5eV), 因而, 相对于金纳米粒子, 银纳米粒子中的电子更易从金属的费米能级向吸附分子空轨道转移, 进而导致粒子的表面电荷减少, 粒子中自由电子在受激振荡过程中所需的回复原位的平均作用力相应变小, 银粒子的表面等离子体共振向长波长方向移动的多。

3.2 对巯基苯胺的拉曼谱图

对巯基苯胺所属的分子点群为 C_{2v} , 其中苯环有 4 种振动模式: a_1 、 a_2 、 b_1 和 b_2 , a_1 和 b_2 属面内振动, a_2 和 b_1 属面外振动, 它们都具有拉曼活性。图 3 所示为修饰在 4 种粒子上 PATP 分子的拉曼光谱。对 4 条拉曼谱带进行了谱峰归属^[4], 结果列于表 1。从图 3 及表 1 看出, 对巯基苯胺的 a_1 和 b_2 振动模式被增强了。根据 SERS 电磁增强机理, 这些振动模式被增强的相对程度可反映出吸附分子在金属表面的吸附取向。若对巯基苯胺的吸附以苯环垂直于金属表面取向, 各模式被增强的次序为: $b_1 = b_2 > a_2$; 而当对巯基苯胺采用苯环平躺取向吸附时, 则各模式被增强的次序为: $a_2 = b_1 > b_2$ ^[5]。尽管实验中观察到 b_2 振动模式相对得到了较大的增强, 似乎意味着对巯基苯胺的吸附采用苯环垂直

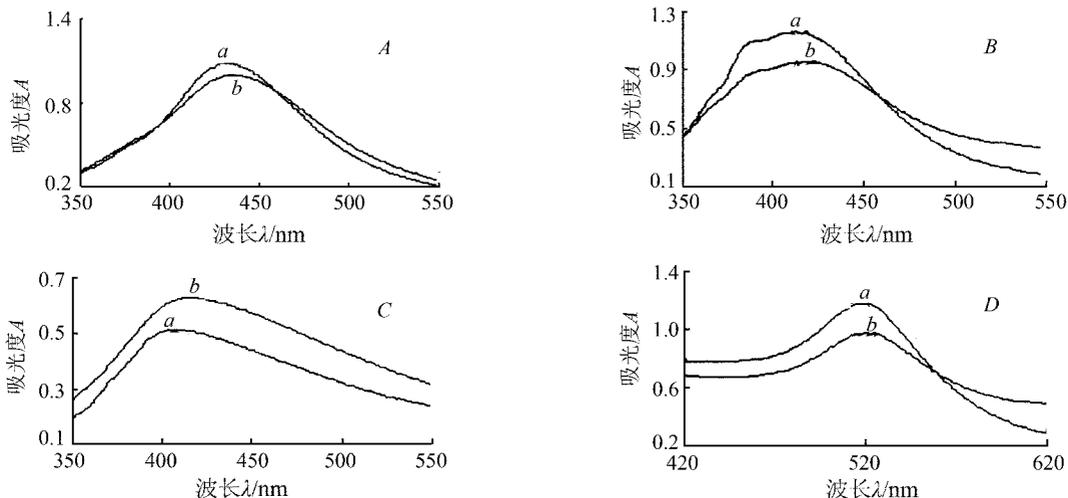


图 2 银粒子 A, 银粒子 B, 银粒子 C, 金粒子 D 的紫外吸收光谱

a——化学修饰前; b——化学修饰后。

金属表面的取向, 但 b_1 振动模式几乎没有观察到, 这与上述电磁机理的推测不一致。因此表明, 吸

表 1 PATP 分子拉曼光谱谱峰归属

(a, b, c, d 与图 3 中谱线对应)

各谱线的谱峰位置 (cm^{-1})				谱峰震动归属
a	b	c	d	
		1592	1583	ω_{C} , $8a(a_1)$
1578	1578	1578		ω_{C} , $8b(b_2)$
1476	1475	1473		
1440	1440	1440	1433	ω_{C} + $\delta_{\text{CH}}19b(b_2)$
1392	1391	1392	1390	δ_{CH} + $\omega_{\text{C}}3(b_2)$
1303	1305	1305		ω_{C} + $\delta_{\text{CH}}14(b_2)$
1192	1190	1189		
1174	1175	1175	1175	δ_{CH} , $9a(a_1)$
1145	1145	1144	1141	$\delta_{\text{CH}}9b(b_2)$
1075	1075	1078	1078	ω_{S} , $7a(a_1)$
1008	1008	1005	1005	γ_{CC} + γ_{CCC} , $18a(a_1)$

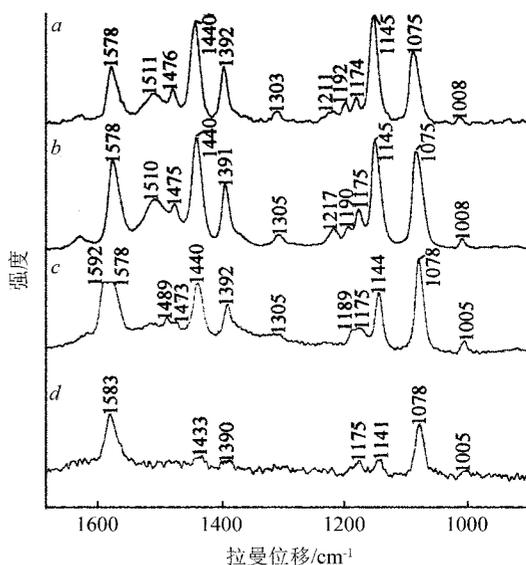


图 3 吸附在银粒子 A(a), B(b), C(c) 和 D(d) 上 PATP 分子的拉曼光谱

附分子拉曼散射的增强效应除电磁增强机理外, 还存在其他类型的增强机理。为此, 进一步考虑可能存在的另一种 SERS 增强机理——化学增强(即电荷转移)效应^[6]。根据 Lombardi 等人提出的化学增强(电荷转移)理论, 若分子垂直于金属表面, b_2 振动模式能被增强。由此可见, 实验中观察到的对巯基苯胺 b_2 振动模式的极大增强是由电磁增强和化学增强效应共同决定的。在图 3d 中最大增强谱峰主要来自于一些对巯基苯胺的全对称振动 a_1 模式, 如 1583cm^{-1} 的 ω_{C} 和 1078cm^{-1} 的 ω_{S} 振动, b_2 振动模式谱峰增强则相对很弱。这一结果意味着金粒子与对巯基苯胺吸附分子间的电荷转移相对较小, 从而使得化学增强效应对对巯基苯胺分子拉曼散射的贡献也变得相对较小。这与吸收光谱的结果完全一致, 即由于金的自由电子较高的逸出功在一定程度上限制了金属与吸附分子间的电

荷转移。观察图 3a—c 谱线, 归属于 b_2 振动模式的谱峰都有明显增强, 如 1440cm^{-1} 的 $\nu_{\text{CC}} + \delta_{\text{CH}}$, 1392cm^{-1} 的 $\delta_{\text{CH}} + \nu_{\text{CC}}$ 和 1145cm^{-1} 的 δ_{CH} 振动, 这表明着银粒子与对巯基苯胺吸附分子间的电荷转移相对较大, 即化学增强效应对吸附分子对巯基苯胺拉曼散射的贡献相对较大。同时, 仔细分析谱线 3a 和 3b 可见, 谱线形状基本一致, 无新的谱峰出现, 且以 b_2 振动模式增强为主导, 这表明粒子的粒径对金属与吸附分子间的电荷转移基本无影响。谱线 3c 中 b_2 模式振动增强程度比谱线 3a、3b 中的稍弱, 这可能与原本粒子表面吸附离子情况有关, 谱线 3c 中的银纳米粒子表面饱和和吸附着柠檬酸根, 阻止对巯基苯胺与金属的直接接触, 而谱线 3a、3b 中的银纳米粒子表面只部分吸附氢氧根, 部分金属表面裸露, 可直接与对巯基苯胺接触。

参考文献

- [1] Chang R K, Furtak T E. *Surface Enhanced Raman Scattering* [M]. New York: Plenum Press, 1982.
- [2] Adrian F J. Charge Transfer Effects in Surface-Enhanced Raman Scattering [J]. *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**(22): 5502—5504.
- [3] Kumar A, Mandale A B, Sastry M *et al.* Sequential Electrostatic Assembly of Amine-Derivatized Gold and Carboxylic Acid-Derivatized Silver Colloidal Particles on Glass Substrates [J]. *Langmuir*, 2000, **16**(17): 6921—6926.
- [4] Osawa M, Matsuda N, Yoshii K *et al.* Charge Transfer Resonance Raman Process in Surface-Enhanced Raman Scattering from *p*-Aminothiophenol Adsorbed on Silver: Herzberg-Teller Contribution [J]. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**(48): 12702—12707.
- [5] Joo S W. Surface-Enhanced Raman Scattering of 4, 4'-Bipyridin on Gold Nanoparticles Surfaces [J]. *Vibrational Spectrosc.*, 2004, **34**(1): 269—272.
- [6] 王健, 朱涛, 符小艺等. 金纳米粒子组装体系 SERS 化学增强的研究 [J]. *物理化学学报*, 1998, **14**(6): 485—489.

Charge Transfer Contribution to Surface-Enhanced Raman Scattering of Nanoparticles Metal Adsorbed Molecules

ZHUANG Yan ZHOU Quan-Fa

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu Normal University of Technology,

Jiangsu Province Key Laboratory of the Technology of Precious Metal Machining,

Changzhou, Jiangsu 213001, P. R. China)

Abstract The SERS spectra of *p*-aminothiophenol (PATP) were investigated on silver and gold nanoparticles. Absorption spectra of nanoparticles demonstrated that charge transfer resulted in large shifts of surface plasmon resonance. SERS signal of PATP showed that electromagnetic enhancement and chemical enhancement both contribute to b_2 mode enhancement. It was found charge transfer from metal to the surface-adsorbed molecules was more favorable on the silver nanoparticles than that on the gold nanoparticles. This is attributed to the fact that the work function of gold is larger than that of silver.

Key words Nanoparticles; *p*-Aminothiophenol; Surface-Enhanced Raman Spectroscopy; Surface Plasmon Resonance; Charge Transfer