

1003 - 7713/2001/06 - 0732 - 5

碱性品红分子在正、负 电性纳米银上的吸附取向

司民真^{* a}, 武荣国^b, 张鹏翔^c

(a. 楚雄师专物理系, 楚雄 675000; b. 楚雄市环境监测站, 楚雄 675000;

c. 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 昆明 651000)

摘 要: 制备了两种不同电性的纳米银粒子的胶体, 发现当碱性品红分子分别吸附在这两种纳米银上时, 其表面增强拉曼谱在谱线的强度及谱线数目上均有明显的不同。在正电性纳米银上, 主要是面内模式得到增强, 且碱性品红特征峰的强度是 $I_{1589} > I_{1524} > I_{1371}$ 。而在负电性纳米银上, 面内伸缩模式及面外弯曲模式均得到增强, 且碱性品红特征峰的强度是 $I_{1588} < I_{1520} = I_{1371}$ 。通过分析增强谱的差异表明, 分子在这两种不同电性胶态纳米银表面上可能分别以垂直及倾斜方式吸附。

关键词: 碱性品红; 正、负电性胶态纳米银; SERS; 吸附取向

中图分类号: O647.31 文献标识码: A

1 引 言

研究纳米材料表面与吸附分子之间的相互作用, 是了解纳米材料的活性、纳米材料表面状态、表面与分子相互作用性质、催化机理, 以及表面增强拉曼散射(SERS)机理的重要方法。利用 SERS 研究分子的吸附行为已有很多报道, 涉及的基底有银镜^[1]、硝酸蚀刻银表面^[2]、胶态纳米银^[3-6]。在胶态纳米银上的研究, 都是在正电性纳米银上进行的。而纳米粒子特殊的表面结构与电子组态直接决定着纳米材料的诸多性质。纳米银表面上不同电性, 是否会对分子的吸附行为产生影响还未见报道。本课题组曾用 SERS 研究过阴、阳离子型分子在正电性纳米银上的吸附, 发现阴离子型分子在其上 SERS 增强, 而阳离子型分子在其上 SERS 增强不明显或没有增强, 但加入氯离子后 SERS 明显增强, 由此提出了氯离子的“桥作用”假设^[7]。本课题组还自制表面带正电及表面带负电的纳米银胶体, 发现阴离子型分子在正电性纳米银上 SERS 增强, 而阳离子型分子在负电性纳米银上 SERS 增强^[8]。可见纳米银的表面电性对分子的吸附有较大的影响。本文选择含有“搭桥”氯离子的阳离子型分子碱性品红, 用 SERS 谱研究其在表面带负电的胶态纳米银及表面带正电的胶态纳米银上的吸附取向。

2 实验方法

负电性胶态纳米银(简记 NCS)用单宁还原硝酸银制备, 正电性胶态纳米银(简记 PCS)用柠檬酸三钠还原硝酸银按自己的方法制备^[9], 两种胶态纳米银表面的电性用电泳实验确证无误。碱性品红用二次去离子水配成适当的浓度待用, 胶态纳米银和溶液按 1:1 的体积比混合后注入毛细管样品池内, 拉曼谱用 RENISHAW MKI 1000 显微拉曼光谱仪测定, 光源为氩离子激

* 通讯联系人, Email: siminzen@21cn.com

收稿日期: 2001-03-06; 修回日期: 2001-05-25。

光, 激发波长 514.5 nm, 输出功率 25 mW。

3 实验结果及讨论

图 1 中 a、b 是碱性品红分子分别吸附在负、正电性纳米银上的 SERS 谱, 从图 1b 可见, 分子吸附在正电性纳米银上的 SERS 谱较弱, 在 9151617 cm^{-1} 出现了较多的谱线, 而 256915 cm^{-1} 无明显谱线存在, 且碱性品红分子的三条特征谱线的强度为 $I_{1587} > I_{1520} > I_{1370}$ 。从图 1a 可见, 在 9151617 cm^{-1} 各谱线的峰值与图 1b 相比有明显的增强, 同时在 256915 cm^{-1} 出现很多较强的峰, 且碱性品红分子的三条特征谱线的相对强度变为: $I_{1587} < I_{1520} = I_{1370}$ 。由于分子分别吸附在两种纳米银上时出现峰的个数及峰的相对强度都有明显的不同, 说明分子在两种纳米银上吸附取向的不同。表 1 给出了分子吸附在两种纳米银上的谱带位置及归属^[10-12]。

表 1 分子吸附在两种纳米银上的谱带(cm^{-1})及归属

Table 1 Wave numbers in fuchsin basic and assignment (cm^{-1})

| Bands | NCS | PCS |
|------------------------------------|------|------|
| N - Ag or Cl - Ag | 256 | 256 |
| Ph - C ⁺ - Ph bend (IP) | 348 | - |
| Ph - C ⁺ - Ph bend (OP) | 423 | - |
| Ring skeletal vibration | 522 | - |
| Ring skeletal vibration | 568 | 568 |
| Ring skeletal vibration | 649 | - |
| Ring C - H bend (OP) | 736 | - |
| Ring C - H bend (OP) | 759 | - |
| Ring C - H bend (OP) | 832 | 837 |
| Ring skeletal vibration | 914 | 915 |
| Ring skeletal vibration | 968 | - |
| Ring C - H bend (IP) | 1178 | 1178 |
| Ring C - H stretching | 1291 | 1294 |
| N - phenyl stretching | 1370 | 1371 |
| Non - ring C - H bend (OP) | 1520 | 1523 |
| Ring C = C stretching | 1588 | 1589 |
| Ring C - C stretching | 1618 | 1617 |

(IP) and (OP) indicate in plane and out plane vibration respectively.

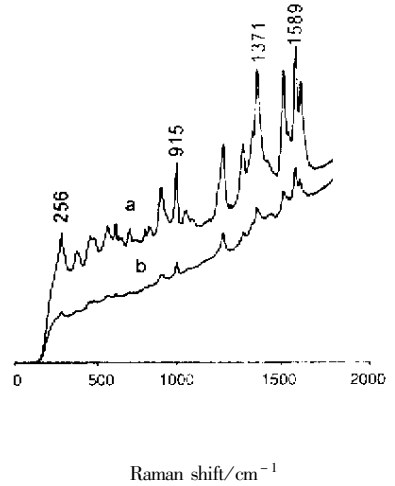


图 1 分子的 SERS 谱

a. 在负电性纳米银上, b. 在正电性纳米银上。

Fig. 1 SERS spectra of molecules

a. On NCS, b. On PCS.

阳离子分子碱性品红与正电性存在较强的库仑斥力, 按理不应观察到分子的 SERS 谱。但由于碱性品红分子内含有少量的“搭桥” Cl^- , 通过 Cl^- , 有少量的分子能首先物理吸附进而

化学吸附于正电性的纳米银上,形成 Cl-Ag 键。同时该分子内的氮原子上含有孤对电子,含有孤对电子的氮原子也能吸附在正电性的纳米银上,形成 N-Ag 键。由于 Cl-Ag、N-Ag 键的峰靠得很近,因此它们共同形成 256 cm^{-1} 的峰^[4]。由此 SERS 的增强中化学增强起主要的作用。因吸附的分子较少,所以该峰的强度较弱。分子吸附在正电性的纳米银上时增强的峰是环骨架振动 915 cm^{-1} , 环的 C-H 面内振动 1178 cm^{-1} , N-苯基的伸缩振动 1371 cm^{-1} , 非苯环部分的 C-H 弯曲振动 1520 cm^{-1} , 环的 C-C 伸缩振动 1589 cm^{-1} , 这些振动除非苯环部分的 C-H 弯曲振动 1520 cm^{-1} 外,都是面内振动。根据以上的各点,由 SERS 光谱的表面选择定则^[13] 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分量的变化,则该振动模式将在 SERS 光谱中得到增强。得出分子可能以图 2a 的方式垂直吸附在正电性的纳米银上。此时三个苯环骨架中有两个及非苯环部分的 C-H 键离表面近,而 N-苯基中的一个远离表面,各基团与表面的距离不一样,感受到局域场的强度不一样,同时非苯环部分的 C-H 振动是面外振动,尽管离表面近,但在这种取向向下 SERS 增强不大,所以与各基团振动对应的相对强度次序为: $I_{1589} > I_{1524} > I_{1371}$, 在这种情况下电磁增强起一定的作用。

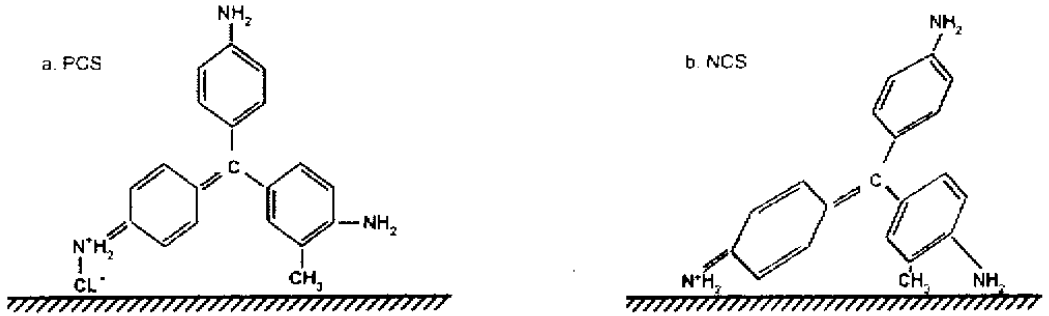


图2 碱性品红分子分别吸附在负、正电性纳米银上

Fig.2 Adsorption of fuchsin basic on PCS and NCS

阳离子分子碱性品红与负电性纳米银之间存在较强的库仑引力,在该引力的作用下, N^+H_2 可直接化学吸附于纳米银表面,同时 N 的孤对电子跟 Cl^- 竞争吸附的结果,也容易化学吸附在纳米银上,两种作用的结果,都形成 N-Ag 键, SERS 增强中化学增强起主要的作用。由于被吸附的分子较多,故 256 cm^{-1} 的峰与正电性纳米银相比,有较大的增强。由于此时非苯环的 C-H 振动及 N-苯基的伸缩振动明显的增强,且相对强度与在正电性纳米银上相比发生了明显的变化,即变为 $I_{1588} < I_{1520} = I_{1371}$, 说明一方面非苯环的 C-H 键及 N-苯基键与苯环相比都更靠近纳米银的表面,另一方面它们的振动相对纳米银表面的取向也发生变化。又因面内振动的模式 $921, 967, 1175, 1293, 1342, 1370, 1520, 1588, 1618\text{ cm}^{-1}$ 增强的同时,面外振动 $832, 759, 348\text{ cm}^{-1}$ 也同时增强。由 SERS 光谱的表面选择定则^[13], 考虑到以上几种情况,碱性品红分子在负电性纳米银上可能以图 2b 的方式倾斜的吸附在纳米银上。在这种情况下电磁增强起一定的作用。

4 结论

碱性品红分子吸附在胶态纳米银上时,由于纳米银表面电性不同,其吸附取向也不同,在负电性胶态纳米银上以倾斜方式吸附,在正电性胶态纳米银上以“垂直”方式吸附。由于吸附

方式的不同,从而导致同一种分子吸附在两种不同的电性的纳米银上时,其 SERS 谱谱线出现的多少不一样。这提示:用 SERS 研究分子的吸附或用 SERS 鉴定未知组份样品时,如同时使用正、负电性的胶态纳米银作基底,可获得更全面的吸附信息和吸附分子结构的信息。SERS 增强中既有化学增强也有电磁增强。

参 考 文 献

- [1] Fu Shiyou (傅石友), Wang Mingji (王明吉), Wang Yunsan (王云三), *et al.* *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1994, **7**: 336
- [2] Jiang Hua (蒋化), Chen Wanxi (陈万喜), Xu Zhude (徐铸德), *et al.* *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, **11**: 82
- [3] Guo Lijun (郭立俊), Yu Juanjuan (于娟娟), Li Yuncai (李蕴才), *et al.* *Chin. Sci. Bll.* (科学通报), 2000, **45**: 571
- [4] Misra T N. A Satellite Meeting of ICORS 2000, Progress in Surface Raman Spectroscopy, Xiamen University Press, Xiamen, 2000. 211
- [5] Levi G, Pantigny J, Marsault J P, *et al.* *J. Ram. Spectroscopy*, 1993, **24**: 745
- [6] Fu Shiyou (傅石友), Guo Yufeng (郭余峰), Wang Yunsan (王云三), *et al.* *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1995, **8**: 490
- [7] Si Minzhen (司民真), Wu Rongguo (武荣国), Zhang Pengxiang (张鹏翔). *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2001, **21**: 343
- [8] Si Minzhen (司民真), Wu Rongguo (武荣国), Zhang Pengxiang (张鹏翔). *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2001, **21**: 501
- [9] Si Minzhen (司民真), Wu Rongguo (武荣国), Zhang Pengxiang (张鹏翔). *Acta Photonica Sinica* (光子学报), 1999, **28**: 839
- [10] Ye Xiaolan (叶晓岚), Deng Wenjie (邓文杰), Liang Erjun (梁二军), *et al.* *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 1998, **9**: 774
- [11] Liu Shewen (刘社文), Zhang Pengxiang (张鹏翔), Huan Yixian (郇宜贤), *et al.* *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 1997, **17**(3): 27
- [12] Moskovits M, Suh J S. *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**: 5526

Adsorption Orientation of Fuch sine Basic on Negatively and Positively Charged Silver Colloid Particles

Si Minzhen^{a*}, Wu Rongguo^b, Zhang Pengxiang^c

(*a.* Department of Chuxiong Teacher's College, Chuxiong 675000 ;

b. Chuxiong Environmental Monitoring Station, Chuxiong 675000 ;

c. Department of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 651000)

Abstract Both negatively and positively charged colloids (for short, PCS and NCS) with nano-silver particles were prepared. The NCS was prepared by using tannic acid as the reducing agent for AgNO_3 and the PCS was prepared by using trisodium citrate as the reducing agent for AgNO_3 . The surface charge of these two kinds colloidal silver particles was validated by electrophoresis experiment. Surface enhanced Raman scattering (SERS) from fuch sine basic molecules on the two colloids of nano-silver particles were recorded respectively and compared with each other. The results show that there are some obvious differences on the SERS spectra when the molecule was adsorbed on the NCS and PCS. On PCS, the in-plane vibrational modes ring skeletal vibration 968cm^{-1} , ring C - H bend 1178cm^{-1} , N-phenyl stretching 1370cm^{-1} , Ring C = C stretching 1588cm^{-1} were enhanced. On the other hand, on NCS, both the in-plane $348, 914, 968, 1178, 1291, 1370, 1520, 1588\text{cm}^{-1}$ and out-of-plane $1520, 832, 759, 736, 423\text{cm}^{-1}$ were enhanced. It indicates that the fuch sine basic molecule adsorbs on the two kinds of silver surface in different configuration. The molecule adsorbs on the PCS surface vertically, however tilted on the NCS surface.

Key words Fuch sine basic, Negatively and positively colloidal silver particles, SERS, Adsorption and orientation

* To whom correspondence should be addressed, Email: siminzhen@21cn.com