

扫描隧道显微镜研究银胶的表面结构和凝聚行为*

方 晔 魏 莹 钟发平 白春礼¹⁾ 唐有祺

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

(1993 年 12 月 29 日收到)

采用扫描隧道显微镜 (STM) 详细研究了银胶的表面结构和 NaCl 对其凝聚状态的影响, 并与透射电子显微镜 (TEM) 的结果进行了比较. 结果表明银胶颗粒表面原子处于有序与无序状态之间, 部分原子以聚集体 (如二聚体或多聚体) 的形式存在, 另一部分原子则处于松散状态. 而且, NaCl 的存在明显改变了银胶的凝聚状态, 主要表现为 NaCl 诱导的银胶颗粒发生链状和网状凝聚.

PACC: 6820; 6116P; 6116D

1 引 言

作为检测和鉴定那些吸附在金属表面上的分子, 表面增强喇曼光谱 (SERS) 是一种非常方便的技术. 金属溶胶通常为精细的和接近球状的纳米颗粒, 能产生理想的等离激元共振, 常常用作表面增强喇曼光谱的底物. 一些研究认为溶胶颗粒的大小、形状、凝聚状态和凝聚方式对吸附在金属溶胶上的分子的表面增强效应有着明显的影响^[1].

扫描隧道显微镜的发明及其广泛应用是显微学上的一场革命, 它通过一个探针接近并扫描被测物体表面, 从而取得在空间分辨上的某些特性信息^[2]. 利用 STM 对金属原子簇的研究已取得许多成功的实例^[3-6]. 但对金属溶胶的研究报道较少, 而且仅仅局限于它们的形貌特征^[4], 对金属溶胶的表面结构、凝聚状态和凝聚方式的系统研究尚未见报道. 本文采用 STM, 研究了银溶胶的表面结构和 NaCl 对其凝聚状态、凝聚方式的影响, 并与透射电子显微镜的结果进行了比较, 获得了一些有意义的结果.

2 实验方法

2.1 银溶胶的制备

采用硼氢化钠作为还原剂, 在 $10 \pm 0.4^\circ\text{C}$ 下, 按文献[7]的方法制备, 得黄色银溶胶

* 中国科学院“八·五”重大基础性项目资助的课题.

1) 通讯联系人.

(光吸收极值在 394 nm 处), 于 $4 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 的冰箱中放置约一周后, 进行 STM 和 TEM 研究.

2.2 透射电子显微镜

使用经辉光放电亲水处理的新鲜碳膜作支持膜, 将滴加有银胶或含有 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 的银胶液的铜网置于滤纸上, 待溶剂挥发后, 在 JEM-100CX II 型透射电子显微镜上直接观察. 在实验过程中, 小心避免灰尘的干扰和污染.

2.3 STM 研究

STM 研究是在中国科学院化学研究所研制的在大气下工作的 CSTM-9000 型扫描隧道显微镜上进行的. 采用机械剪切的 Pt/Ir(Pt:Ir 为 80:20) 针尖作探针. 用恒电流工作模式, 每幅图象的采样点数为 180×180 点, 表面的高低通过图象的灰度级表示. 加于针尖与样品隧道结之间的偏压一般为 0.06—0.40 V, 针尖为负电压. 隧道电流一般在 0.35—0.70 nA. 基底为高定向裂解石墨 (HOPG), 经辉光放电亲水处理后, 滴加 $4 \mu\text{L}$ 银胶溶液或含 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 的银胶溶液, 静置约 10 s. 用尖的小滤纸条在其边缘小心地吸去多余的溶液, 在大气中进行 STM 成像. 所有图象采用 HOPG 原子间距定标.

3 结果与讨论

3.1 银胶的形貌与表面结构

典型的银胶电子显微镜图象见图 1. 从图 1 可知, 银溶胶主要以分散的近球状的纳

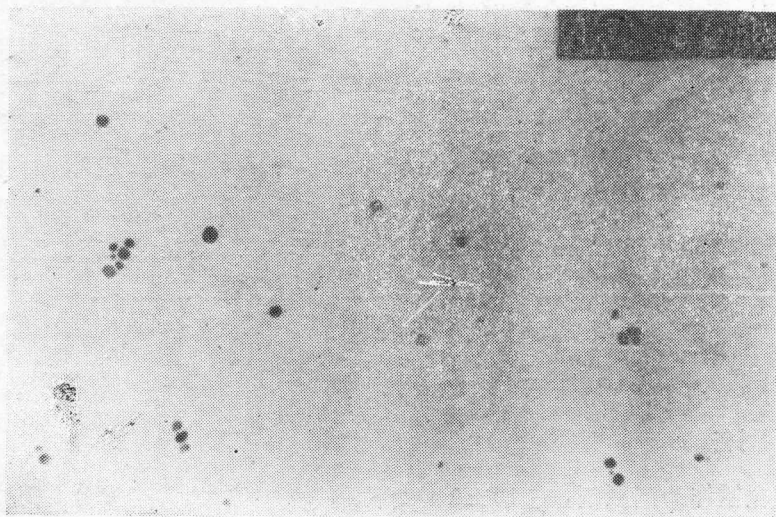
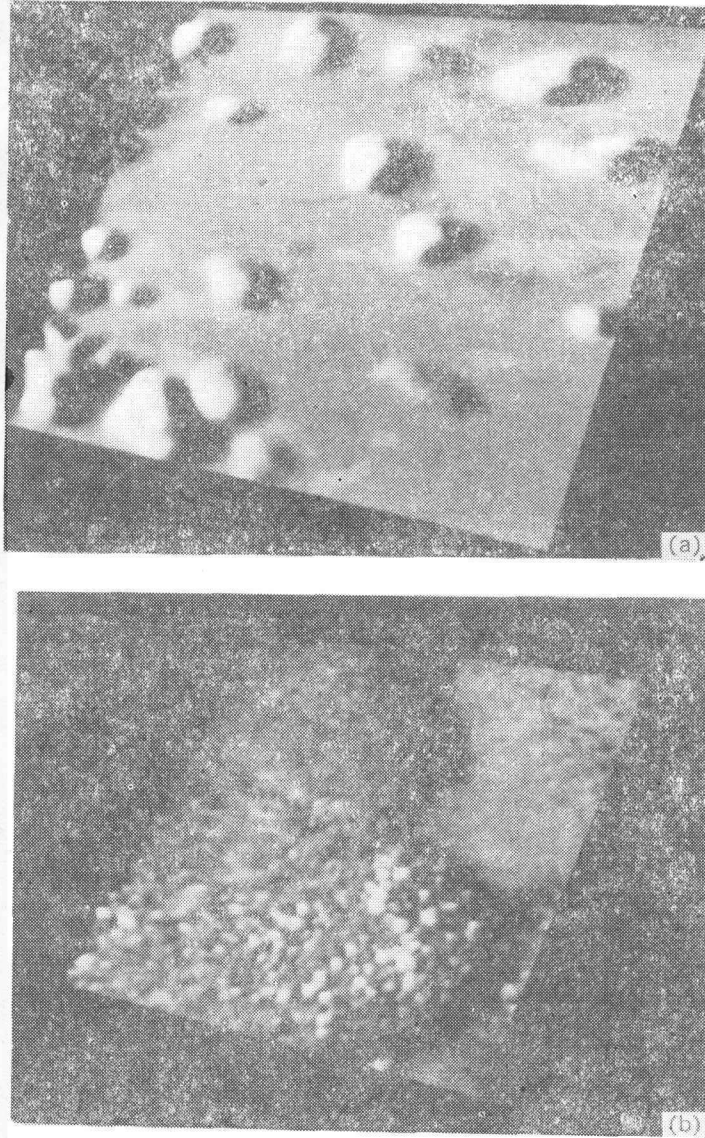


图 1 新鲜碳膜上, 银胶颗粒的电子显微镜照片 ($\times 2.0 \times 10^4$)

米颗粒形式存在, 颗粒的边缘轮廓分明而清晰, 尺寸在 6—15 nm 范围内, 平均尺寸为

9 nm, 轴径比在 1.0—1.7 范围内(平均为 1.2)。另外, 在实验过程中很少观察到处于凝聚状态的银胶, 偶尔可以看到一些银溶胶颗粒按一种不明确的方式排列, 但各个颗粒的边缘清晰分明。

研究认为采用氧化还原方法制备银胶的过程中, 银胶颗粒多数生长成不够完整的单晶或孪生单晶, 少数为棒状或针状晶体^[8]。但是由于电子显微镜技术的局限性, 对银胶表面的结构未能进一步确认。因此本文采用新型表面分析仪器——STM 研究银溶胶的表面结构和形貌。图 2 示典型的银胶颗粒的 STM 成像, 其中图 2(a) 为较大范围内银胶



(a) 扫描范围为 $110 \text{ nm} \times 120 \text{ nm}$ (b) 扫描范围为 $11.0 \text{ nm} \times 14.5 \text{ nm}$

图 2 高定向裂解石墨上, 银胶颗粒的 STM 像

颗粒的形貌图, 扫描范围为 $110 \text{ nm} \times 120 \text{ nm}$, 从图 2(a) 中可以看到, 在平坦的石墨基

底上,银胶颗粒主要以分散着的、近球状的纳米颗粒形式存在,其平均尺寸为5—15nm,轴径比为1.0—1.5。图2(b)给出的是图2(a)中较大的单个银胶颗粒表面的局部扫描图像,扫描范围为11.0 nm × 14.5 nm。该颗粒大小为13 nm × 14 nm。这些结果与电子显微镜结果一致,说明银胶颗粒沉积到石墨基底上,并没有导致银胶颗粒发生集聚。



图3 单个银胶颗粒表面的三维 STM 近原子像 扫描范围为 $4.6 \text{ nm} \times 5.2 \text{ nm}$

图3给出的是近球状的银胶颗粒表面三维 STM 近原子像。它是在图2(b)所示的单个银胶颗粒表面 STM 像的下方部分,经进一步放大得到的。视场区域为 $4.6 \text{ nm} \times 5.2 \text{ nm}$ 。从图3中可知,银胶颗粒表面处于无序与有序排列的状态之间,是一种准晶相。从中可区分出单个银原子,邻近原子间距为 $0.25\text{—}0.40 \text{ nm}$,而金属银原子直径和二聚

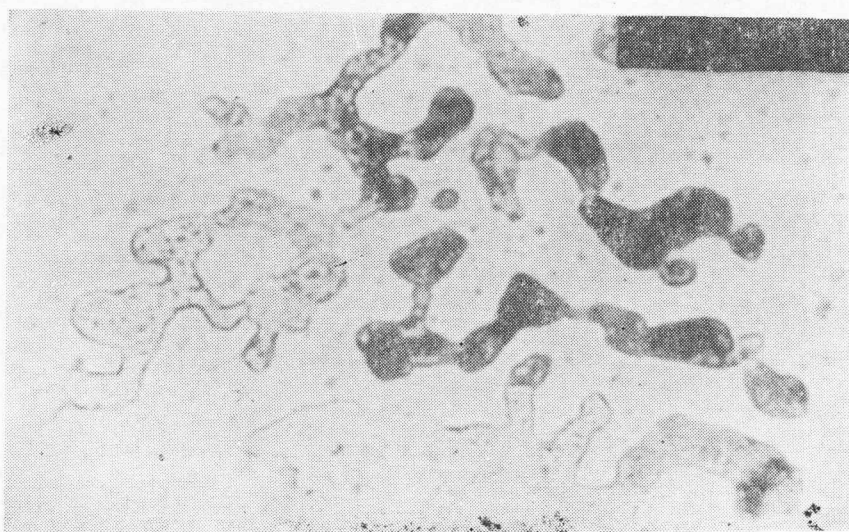
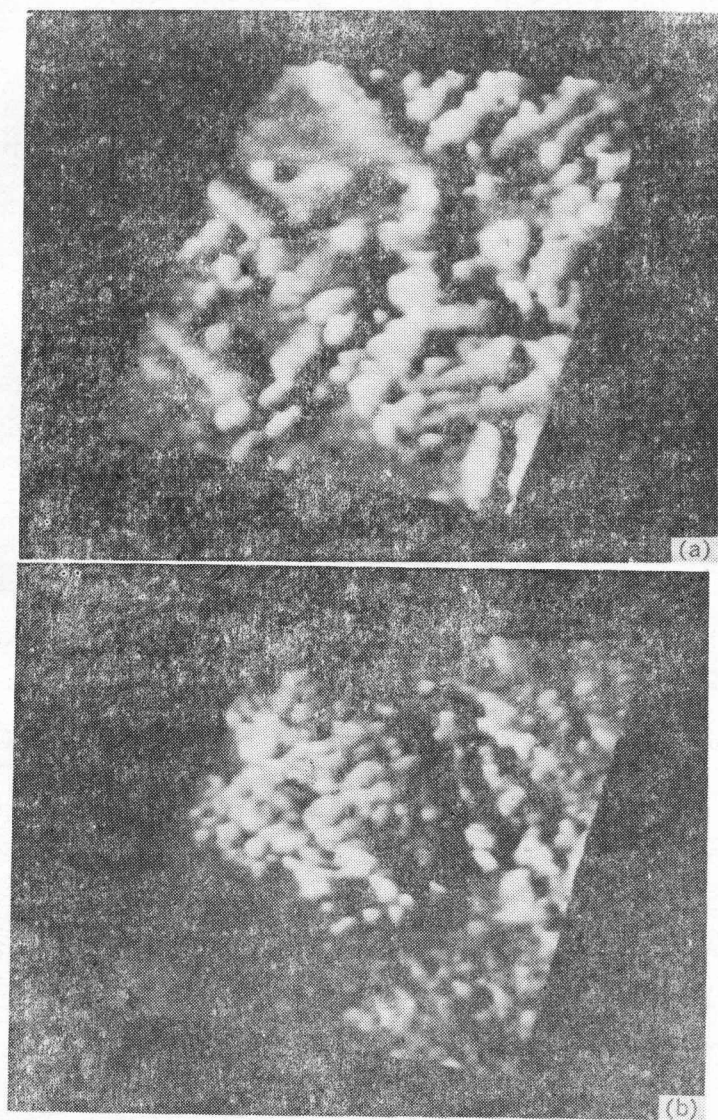


图4 NaCl 存在条件下,银胶体系的 TEM 照片 ($\times 1.0 \times 10^5$)

体的银原子簇键长分别为 0.288 和 0.25 nm^[9], 由此可以推测在银胶表面上, 部分原子处于聚集状态(如二聚体或多聚体), 而另一部分原子处于松散状态。银胶表面的这种结构可能与在银胶中加入 KCl 后, 通过氯离子诱导银原子的迁移, 银胶能发生凝聚、并进而增强吸附分子的 SERS 效应的现象有关。

3.2 NaCl 对银胶凝聚状态的影响

许多实验研究发现 SERS 效应通常出现在吸附分子诱导银胶发生凝聚之后, 在这种情况下, 聚集导致了银胶颗粒之间的电磁场增加, 从而能观察到吸附分子的喇曼散射增强^[8,10]。但是, 对于某些分子, 已经观察到在非聚集或特殊聚集的溶胶体系中明显的 SERS



(a) 扫描范围为 180 nm × 260 nm (b) 扫描范围为 340 nm × 500 nm

图 5 NaCl 存在下, 银胶体系的 STM 成像

效应,而且发现在没有明显改变溶胶聚集状态的情况下,不同阴离子能强烈影响吸附分子的 SERS 和其 SERS 效应的大小^[11]。例如,在银溶胶中加入 KCl 会使吸附分子的 SERS 信息发生戏剧性的增强过程,但是对其增强机理存在不同的解释,一种认为 KCl 的存在改变了银胶的凝聚状态和程度,而吸附分子的 SERS 大小与其银胶的存在特征密切相关^[8];另一种则认为氯离子的存在促使银胶纳米颗粒表面发生活化,进而形成 SERS 活性位点^[12]。为了进一步研究银胶体系中,吸附分子的 SERS 机理,有必要进一步研究氯离子对银胶的凝聚状态等微观特征的影响。自 80 年代初期以来, SERS 逐渐在核酸分子的鉴定和结构分析上得到了应用^[13]。最近我们报道了在银胶中三螺旋 RNA 的 SERS 研究,获得了良好信噪比的 SERS 谱,并对其构型和形成进行了讨论^[14]。众所周知,在许多情况下, NaCl 对双螺旋 DNA/RNA 或三螺旋 DNA/RNA 的稳定性和其热力学性质起着关键作用。因此本文研究了 NaCl 对银胶性质的影响。

图 4 为 NaCl 存在条件下,银胶体系的电子显微镜照片。从图 4 可以发现, NaCl 的存在显著改变了银胶的存在方式。银胶的纳米颗粒尺寸明显增加,而且颗粒边缘变得模糊不规则,而且银胶的凝聚方式由分散的单个颗粒变为多种形成的凝聚,主要为链状方式凝聚,但分辨不出单个颗粒。

图 5 为 NaCl 存在条件下,较大范围内银胶体系的 STM 像,具体扫描范围见图 5 注。从图 5 可以清楚地看出 NaCl 的存在明显地改变了银胶的凝聚状态,使其由原来分散的单个颗粒而凝聚成链状(图 5(a))、或这些链状凝聚起来的银胶棒再规则有序地堆积成网状(图 5(b))。这些结果说明 NaCl 是一种凝聚剂,它能显著改变银胶颗粒的形貌和单个银胶颗粒的尺寸。结合前人的研究结果^[8,12],可进一步认为是氯离子对银原子的输送起主要作用。另外,在实验过程中,试图对处于凝聚状态的单个棒状银胶颗粒进行更高分辨的 STM 成像,但是发现加入 NaCl 后,无法获得凝聚后的银胶表面原子像。

4 结 论

通过 STM 和 TEM 两种研究手段相结合,研究了银胶颗粒的表面结构、NaCl 对银胶凝聚状态的影响,主要结论如下:

1. 由 NaBH₄ 还原法制得的黄银胶,颗粒比较均匀,平均尺寸为 9 nm,轴径比在 1.0—1.6,主要以近球状颗粒形式存在。

2. STM 研究给出了银胶颗粒的表面结构。结果认为在银胶表面上,部分原子处于聚集状态(如二聚体或多聚体),而另一部分原子处于松散状态。银胶表面的这种结构可能与在银胶中加入 KCl 后,通过氯离子诱导银原子的迁移,银胶能发生凝聚,进而增强吸附分子的 SERS 效应的现象有关。

3. 在 NaCl 存在的条件下,银胶颗粒主要以两种方式:链状和网状方式发生凝聚。其中网状凝聚是发生链状凝聚后的银胶棒再规则有序堆积而形成的。

[1] R. L. Garrell, *Anal. Chem.*, **61** (1989), 401.

[2] 白春礼,扫描隧道显微术及其应用(上海科学技术出版社,1992).

- [3] D. W. Abraham, K. Sattler, E. Ganz *et al.*, *App. Phys. Lett.*, **49** (1986), 853.
- [4] E. Ganz, K. Sattler, J. Clarke, *J. Vac. Sci. Technol.*, **6A** (1988), 419.
- [5] D. Sarid, T. Henson, L. S. Bell, C. J. Sandroff, *J. Vac. Sci. Technol.*, **6A** (1988), 424.
- [6] M. Komiyama, S. Morita, N. Mikoshiba, *J. Microscopy*, **152** (1988), 197.
- [7] M. Moskovits, J. S. Suh, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985), 6826.
- [8] 方炎、王卫宁等, *物理学报*, **39**(1990), 46.
- [9] W. Andreoni, J. L. Martins, *Surf. Sci.*, **156** (1985), 635.
- [10] R. L. Garrell, K. D. Shaw, S. Krimm, *Surf. Sci.*, **124** (1983), 613.
- [11] S. M. Heard, F. Grieser, C. G. Barraclough, J. V. Sanders, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985), 389.
- [12] P. Hildebrandt, M. Stockburger, *J. Phys. Chem.*, **88** (1984), 5935.
- [13] T. M. Cotton, J. -H. Kim, G. D. Chumanor, *J. Raman Spectroscopy*, **22** (1991), 729.
- [14] 方晔、钟发平等, 已投《生物物理学报》.

SURFACE STRUCTURE AND AGGREGATION BEHAVIOUR OF COLLOID SILVER PARTICLES BY SCANNING TUNNELLING MICROSCOPY

FANG YE WEI YING ZHONG FA-PING BAI CHUN-LI TANG YOU-QI

(Institute of Chemistry, Academia Sinica Beijing 100080)

(Received 29 December 1993)

ABSTRACT

The surface structure and aggregation behaviour of colloid silver particles was investigated by Scanning Tunnelling Microscopy and Transmission Electron Microscopy. The results indicate that the existing state of the surface atoms of colloid Ag particles is between ordered state and disordered state, some atoms form small clusters (such as dimer). Moreover, the aggregation state of Ag sol was obviously changed by addition of NaCl. The major aggregation behaviour, namely the chain-like and network aggregation, was induced by NaCl.

PACC: 6820; 6116P; 6116D