

结晶紫在纳米磷化镓粉体表面吸附的 表面增强拉曼光谱分析

邹陆军 张兆春^①

(上海大学材料科学与工程学院 上海市闸北区延长路 149 号 200072)

摘 要 利用 Raman 光谱对结晶紫 (Crystal Violet, CV) 在纳米磷化镓 (GaP) 粉体表面的吸附状态进行了分析。结果表明: 与普通拉曼散射谱 (Normal Raman Scattering, NRS) 相比, 结晶紫表面增强拉曼散射 (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) 谱的 4 种振动模式, 即: 中央键的呼吸振动、环—C⁺—环面外弯曲振动、环 C—H 面外弯曲振动以及 N—环伸缩振动, 在纳米 GaP 粉体表面得到增强; 通过分析吸附前后结晶紫拉曼散射峰相对强度的变化, 确定了结晶紫在纳米 GaP 粉体表面的吸附取向, 并对其表面增强散射机理进行了探讨。

关键词 结晶紫, 磷化镓, 吸附, 表面增强拉曼散射。

中图分类号: O657.37

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2007)05-0832-04

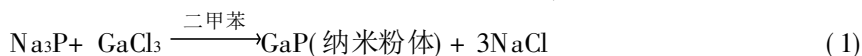
1 前言

研究纳米材料表面与被吸附分子之间的相互作用是了解纳米材料表面状态和表面催化机理的重要方法。利用 SERS 研究分子的吸附行为已有许多的报道, 其中涉及的吸附剂主要是 Au、Ag 等贵金属^[1-3], 有关半导体表面 SERS 的报道则相对较少。纳米 GaP 是一种重要的 III-V 族化合物半导体材料。业已证明: 在 300℃ 时, 纳米 GaP 粉体在氧气气氛中可进行氧原子取代磷原子的表面固相化学反应^[4]; 在 450—480℃ 范围内, 以纳米 GaP 粉体作为引发剂, 苯可以发生双分子合成反应, 生成二联苯^[5]。这些性质已初步证实纳米 GaP 粉体具有很高的表面化学活性。为了进一步了解其表面物理化学性质, 本文中利用 SERS 对结晶紫在纳米 GaP 粉体表面的吸附行为进行了研究, 确定了结晶紫在纳米 GaP 粉体表面的吸附取向, 并对其 SERS 机理进行了初步探讨。

2 实验部分

2.1 纳米 GaP 粉体制备

纳米 GaP 粉体由 Na₃P 和无水 GaCl₃ 在二甲苯中进行化学反应制得, 反应方程式为:



有关制备过程的详细说明, 请参见文献[5]。纳米 GaP 粉体粒径的测定采用 X 射线衍射法, 测试过程中进行了双线校正和仪器因子校正, 其 X 射线衍射图谱见图 1。利用 Scherrer 方程计算所得的纳米 GaP 粉体平均晶粒粒径为 50.4nm。需要说明的是, 本方法对由二类畸变引起的衍射线宽化没有扣除。

^① 联系人, 电话: (021) 56336270; E-mail: zhczhang@mail.shv.edu.cn

作者简介: 张兆春 (1963—), 男, 山东省惠民县人, 副教授, 主要从事材料物理化学的教学与研究。

收稿日期: 2007-03-12; 接受日期: 2007-04-25

2.2 拉曼光谱的测定

配制 100cm^3 , $1.0\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的结晶紫水溶液, 量取 50cm^3 该溶液放入 250cm^3 磨口锥形瓶中, 加入 40mg 纳米 GaP 粉体, 在常温下置于磁力搅拌器上进行搅拌分散。待固液系统达到吸附平衡 (约 24h) 后, 进行固液离心分离, 对所得固体再进行干燥处理, 即可制得吸附于 GaP 纳米粉体表面的结晶紫样品。普通拉曼光谱测试样品采用纯结晶紫晶体。拉曼测试在法国 Dilor 公司 Lab RAM 显微拉曼光谱仪上进行, 光源为 He-Ne 激光, 激发波长为 632.81nm , 输出功率为 6mW 。图 2 为纯结晶紫晶体以及吸附于 GaP 纳米粉体表面的结晶紫样品的拉曼散射光谱。

3 结果与讨论

3.1 结晶紫的吸附取向

由图 2 可以看出, 在纯结晶紫拉曼散射图谱中, 拉曼散射峰相对强度较大的几个振动模式为: 环- C^+ —环面内弯曲振动 (489cm^{-1})、环骨架振动 ($525, 887\text{cm}^{-1}$)、环 C—H 面内弯曲振动 ($1149, 1182\text{cm}^{-1}$) 和环 C—C 伸缩振动 ($1488, 1590, 1617\text{cm}^{-1}$), 均为面内振动模式。而在吸附结晶紫的拉曼散射谱图中, 环- C^+ —环面内弯曲振动、环骨架振动、环 C—H 面内弯曲振动 (1149cm^{-1}) 以及环 C—C 伸缩 ($1488, 1590\text{cm}^{-1}$) 等面内振动拉曼散射峰不甚明显, 甚至消失。环 C—H 面内弯曲振动 (1182cm^{-1}) 和环 C—C 伸缩振动 (1617cm^{-1}) 的拉曼散射峰虽较为明显, 但其相对强度有一定程度的下降。同时, 与纯结晶紫拉曼散射图谱相比, 吸附结晶紫拉曼图谱中出现了 4 个增强显著的拉曼散射峰, 其对应的振动模式分别为: 中央键的呼吸振动 (211^{-1})、环- C^+ —环面外弯曲振动 (439cm^{-1})、环 C—H 面外弯曲振动 (800cm^{-1}) 以及 N—环的伸缩振动 (1369^{-1})。

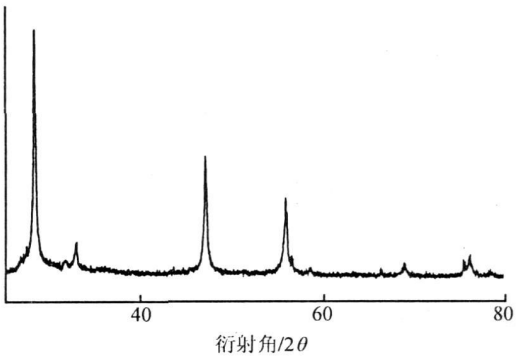


图 1 纳米 GaP 粉体的 X 射线衍射图

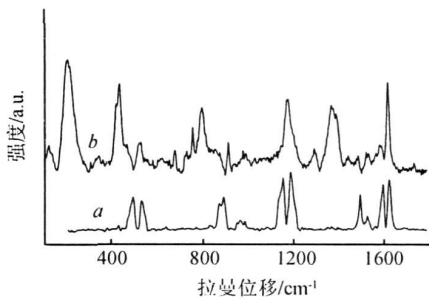


图 2 结晶紫的拉曼光谱
a——纯结晶紫; b——吸附结晶紫。

表 1 结晶紫振动模式在吸附前后拉曼散射强度对比

振动模式 ^①	纯结晶紫峰位 及相对强度 ^②	吸附结晶紫峰位 及相对强度 ^②	频移 ($\Delta\nu$)	相对表面增 强因子 RSEF ^③
Breath of central bond 中央键呼吸振动	216(< 0.01)	211(1)	- 5	> 100
Ph- C^+ —Ph bend(⊥) 环- C^+ —环面外弯曲振动	441(0.03)	439(0.77)	- 2	25.7
Ph- C^+ —Ph bend(∥) 环- C^+ —环面内弯曲振动	489(0.57)	-	-	-
Ring skeletal vibration 环骨架振动	525(0.51)	527(0.24)	2.0	0.5
Ring C—H bend(⊥) 环 C—H 面外弯曲振动	802(0.02)	800(0.56)	- 2	28
Ring skeletal vibration 环骨架振动	887(0.57)	886(0.09)	- 1	0.2
Ring C—H bend(∥) 环 C—H 面内弯曲振动	1149(0.90)	1151(0.21)	2	0.2
Ring C—H bend(∥) 环 C—H 面内弯曲振动	1182(1)	1178(0.63)	- 4	0.6
N—Ph stretching N—环伸缩振动	1361(0.05)	1369(0.57)	8	11.4
Ring C—C stretching 环 C—C 伸缩振动	1488(0.61)	1487(0.12)	- 2	0.2
Ring C—C stretching 环 C—C 伸缩振动	1590(0.79)	1589(0.21)	- 1	0.3
Ring C—C stretching 环 C—C 伸缩振动	1617(0.87)	1618(0.78)	1	0.9

①: (⊥) 和 (∥) 分别表示面外振动和面内振动。
②: 相对强度以各自的最强拉曼散射峰强度为基准计算而得。
③: 相对表面增强因子 RSEF (Relative Surface Enhancement Factor), 以相应的普通拉曼散射峰相对强度为基准计算而得。

表 1 为结晶紫部分振动模式在吸附前后拉曼散射强度的比较。可以看出,对于各面内振动模式,如环—C⁺—环面内弯曲振动、环骨架振动、环 C—H 面内弯曲振动以及环 C—C 伸缩振动等,其相对表面增强因子 RSEF 均小于 1,而中央键的呼吸振动、环—C⁺—环面外弯曲振动、环 C—H 面外弯曲振动以及 N—环的伸缩振动,其相对表面增强因子 RSEF 均大于 10。由此可知,结晶紫被吸附于 GaP 纳米粉体表面以后, GaP 对结晶紫的拉曼散射具有表面增强作用。根据 SERS 光谱的表面选择定则^[6]: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。由此可以推断,结晶紫分子可能以“平躺”方式被吸附在纳米 GaP 粉体的表面。

3.2 结晶紫的 SERS 机理

关于 SERS 的机理,目前渐近一致的看法是: SERS 是电磁增强和化学增强共同作用的结果^[7]。

结晶紫是一种三苯甲烷类碱性染料,在水溶液中,电离成 CV⁺ 离子和 Cl⁻ 离子。CV⁺ 离子主要以 C⁺ 离子形式存在^[8],结晶紫分子的中心 C 原子为正电荷中心。其结构式如图 3。

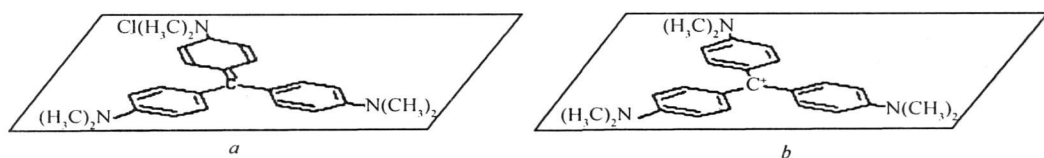


图 3 结晶紫分子与离子的结构

a——CV 分子; b——CV⁺ 离子。

从表 1 可知,中央键的呼吸振动在纳米 GaP 粉体表面得到了最大的增强,其 RSEF 远大于其他得到增强的振动模式。对于中央键的呼吸振动, Jing 等人^[9]曾进行了详细的研究,发现对于水溶液中的自由离子 CV⁺,其拉曼散射仅有 x 、 y 方向(苯环面内方向)的极化率张量,在 z 方向(苯环法线方向)的极化率张量为零。N—环的伸缩振动亦为平面振动,而且从表 1 可以看出,二者拉曼峰的频移较大,因此可以认为其增强是某种化学增强的结果。

注意到 CV⁺ 独特的结构:其中心 C 原子与三个苯环可以形成一个共轭大 π 键。由于中心 C 原子和三个苯环的 π 电子互相共享,所以极大地增强了苯环上的共轭电子的转移能力。此外,纳米 GaP 粉体具有较常规晶体高 3—4 个数量级的包括具有空轨道的表面悬键、点缺陷在内的活性位^[10]。由此可以推断, CV⁺ 与纳米 GaP 粉体有可能形成分子间电荷转移络合物。实际上,这种情况也多见于吸附在 Au、Cu 等薄膜上的 CV 中^[9]。对于分子间电荷转移络合物,刘凡镇等人^[7]曾对其导出极化率($\alpha'_{\rho\sigma}$)进行了推导:

$$\alpha'_{\rho\sigma} = \alpha_{\rho\sigma}^0 + A_{\rho\sigma}\Delta Q + B_{\rho\sigma}\Delta Q' \quad (2)$$

其中:等号右边第一项为不存在电荷转移时分子间络合物的导出极化率;第二项 $A_{\rho\sigma}\Delta Q$ 表示由于电荷转移(ΔQ)引起电荷重新分布而导致导出极化率的增加;第三项 $B_{\rho\sigma}\Delta Q$ ($\Delta Q' = \frac{d(\Delta Q)}{d\tau}$) 表示电荷转移量随着分子振动变化而导致导出极化率的增加。其中第三项因素最为重要。中央键的呼吸振动为全平面振动,对 C⁺—苯环间 π 电子的共享以及 CV 与纳米 GaP 粉体之间电荷的转移极为有利。与其他振动模式相比,它更容易导致(2)式中第三项因子的增加,因而其导出极化率的增加也最显著。所以,在 CV⁺ 中央键呼吸振动的 z 方向产生较大的极化率张量,有着全对称极化率张量的中央键呼吸振动当然会得到最大的增强,而且会造成其表面增强拉曼散射峰向低频方向的移动和峰形的宽化^[11],本实验事实也证实了这一点。同时, CV 与纳米 GaP 粉体之间的电荷交换会引起正电荷中心向 N—环方向的移动^[9],再加上环—C⁺—环面外弯曲振动的增强,所以在 N—环伸缩振动的 z 方向产生一定大小的极化率张量,从而引起 N—环伸缩振动的增强。

如果 CV^+ 以纳米 GaP 粉体表面法线方向取向, 则苯环与纳米 GaP 粉体表面的电荷转移由于 N 原子的存在而大为削弱。同时, 由于苯环离纳米 GaP 粉体表面较远, 其感受到的局域场的强度也相对较弱, 因而中央键的呼吸振动不可能受到如此大的增强。与之相反, N—环的伸缩振动此时应得到最大程度的增强。这显然与实验事实不符, 从而可进一步证明 CV^+ 是以“平躺”方式被吸附在纳米 GaP 粉体表面的。

至于环— C^+ —环面外弯曲振动、环 C—H 面外弯曲振动, 由于面外振动不利于电荷转移^[7], 考虑到其拉曼散射峰频移较小, 可认为其表面振动的增强主要是电磁增强所致。

4 结论

结晶紫的 4 种振动模式, 即: 中央键的呼吸振动、N—苯环的伸缩振动、环— C^+ —环面外弯曲振动以及环 C—H 面外弯曲振动, 在纳米 GaP 粉体表面得到了很大的增强, 其相对表面增强因子均在 10 以上。其中, 前两者的增强主要为结晶紫与纳米 GaP 粉体可能形成的分子间电荷转移络合物所致, 而后两者的增强则主要由电磁增强引起。结晶紫的其它面内振动模式得到的增强不甚明显, 其相对表面增强因子均小于 1, 并因此确定了结晶紫以“平躺”的方式在纳米 GaP 粉体表面的吸附取向。

参考文献

- [1] Gicquel J, Carles M, Bodot H. Resonance Raman Investigation of Charge Transfer Complexes between a Triaryl Cation (Crystal Violet) and Sulfonated Azo Derivative[J]. *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**(6): 699.
- [2] Tsukamoto I, Machida K. Intensity Measurement of Resonance Raman Spectra of Adsorbed Dyes by the Divided Disc Method[J]. *J. Raman Spectroscopy*, 1986, **17**(2): 199.
- [3] Chase B, Parkinson B. A Study of the Wavelength and Potential Dependence of Surface-Enhanced Raman Scattering on Cu, Ag, and Au Electrodes[J]. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**(20): 7810.
- [4] Cui D L, Pan J Q, Zhang Z C *et al.* The Stability and Surface Reactivity of Gallium Phosphide[J]. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2000, **40**(1): 145.
- [5] 崔得良, 郝霄鹏, 于晓强等. 利用纳米晶的催化性质合成二联苯[J]. 中国科学(B 辑), 2001, **31**(5): 451.
- [6] Moskovits M, Dilella D P, Maynard K J. Surface Raman Spectroscopy of a Number of Cyclic Aromatic Molecules Adsorbed on Silver: Selection Rules and Molecular Reorientation[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**(14): 4793.
- [7] 刘凡镇, 辛厚文. 相互作用体系的极化率[J]. 中国科学技术大学学报, 1987, **17**(3): 352.
- [8] Burstein E, Burns G, Dacol F H. Raman Scattering by Optically Absorbing Molecules Adsorbed on "Smooth" Ag and Au Surface: Crystal Violet[J]. *Solid State Commun.*, 1983, **46**(8): 595.
- [9] Jing J D, Burstein E, Kobayashi H. Resonant Raman Scattering by Crystal-Violet Molecules Adsorbed on a Smooth Gold Surface: Evidence for a Charge-Transfer Excitation[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **57**(14): 1793.
- [10] 张兆春, 邹陆军, 崔得良. 纳米 GaP 材料 Ga 填隙缺陷的 EPR 实验观察[J]. 光谱学杂志, 2003, **20**(4): 335.
- [11] Gao X P, Davies J P, Weaver M J. A Test of Selection Rules for Surface-Enhanced Raman Scattering: The Orientation of Adsorbed Benzene and Monosubstituted Benzenes on Gold[J]. *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**(17): 6858.

Analysis of the Surface Enhanced Raman Scattering by Crystal Violet Adsorbed on Gallium Phosphide Nanoparticles

ZOU Lu-Jun ZHANG Zhao-Chun

(School of Materials Science and Technology, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China)

Abstract The adsorption of crystal violet(CV) on gallium phosphide (GaP) nanoparticles was studied by Raman scattering. Some vibration modes of the surface enhanced Raman scattering (SERS) spectrum, such as breath of central bonds, Ph— C^+ —Ph bend, ring C—H bend and N—Ph stretching, were greatly enhanced. The molecular orientation of CV adsorbed on surface of GaP nanoparticles was ascertained by the change of relative surface enhancement factor (RSEF). The mechanism of SERS was also discussed preliminarily.

Key words Crystal Violet, Gallium Phosphide, Adsorption, Surface Enhanced Raman Scatter-