

结晶紫在亚微米棒状 ZnO 表面增强拉曼光谱的研究

孟 卫^{1,2} 张玲艳¹ 江晓红^{*,1} 陆路德¹ 汪 信¹

(¹ 南京理工大学化工学院软化学与功能材料教育部重点实验室, 南京 210094)

(² 中国药科大学理学院, 南京 211198)

摘要: 通过湿化学法在 70 °C 低温条件下, 制备了亚微米棒状 ZnO。利用紫外可见吸收光谱(UV-Vis), 扫描电镜(SEM), X 射线粉末衍射(XRD)以及拉曼光谱对棒状 ZnO 进行了表征。采用密度泛函(DFT/B3LYP)方法, 以 6-311G* 为基组研究了结晶紫(CV)的理论平衡构型, 同时以 CV 作为探针分子, 检测了亚微米棒状 ZnO 的表面增强拉曼(SERS)活性。结果表明: 亚微米棒状 ZnO 为六方纤锌矿结构, 具有很高纯度和结晶度。CV 在 ZnO 表面的拉曼增强因子可达 1.2×10^2 , 其增强机理主要来源于化学增强。

关键词: 表面增强拉曼; 棒状氧化锌; 结晶紫; 密度泛函

中图分类号: O649.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)03-0571-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.082

SERS of Crystal Violet Adsorbed on Submicrometer Rod-Like ZnO

MENG Wei^{1,2} ZHANG Ling-Yan¹ JIANG Xiao-Hong^{*,1} LU Lu-De¹ WANG Xin¹

(*Key Laboratory for Soft Chemistry and Functional Materials of Ministry Education,*

Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(*School of Sciences, China Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China*)

Abstract: Submicrometer rod-like ZnO was prepared by wet-chemical technique at 70 °C. The material was characterized by UV-vis spectroscopy (UV-Vis), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The optimized geometry of crystal violet (CV) was calculated at DFT/B3LYP level with 6-311G* basis set. Meanwhile, the surface-enhanced Raman scattering (SERS) activity of submicrometer rod-like ZnO was investigated using CV as a probe molecular. Results show that the rod-like submicrometer ZnO has high purity and crystallinity, which belongs to the Wurtzite-type structure. The enhancement factor of CV adsorbed on rod-like ZnO is up to 1.2×10^2 , which is attributed to chemical enhancement.

Key words: SERS; rod-like ZnO; crystal violet; DFT

1974 年 Fleischmann 等在粗糙银电极表面观察到吡啶分子具有强的拉曼散射^[1]。1977 年, Jeamaire、Van Duyne 和 Albrecht、Creighton 等^[2-3]发现吸附在粗糙银电极表面的每个吡啶分子的拉曼散射信号增强了约 $10^5 \sim 10^6$ 倍。他们认为这种异常高的拉曼增强不能简单地用银电极表面经过粗糙化处理后引起吡啶分子吸附量的增加来解释, 而应归于某种

效应在起作用, 这就是所谓的表面增强拉曼散射 (Surface-enhanced Raman Scattering, 简称 SERS)。一般情况下 SERS 增强因子为 $10^7 \sim 10^8$, 特殊情况可以达到 10^{14} , 从而使单分子检测成为可能^[4-5]。Au、Ag、Cu 因其具有较高的增强因子而受到广泛的应用^[6-7], 一些过渡金属和碱金属也能产生弱的增强, 甚至半导体材料也可以作为 SERS 的活性基底^[8-10]。作为研

收稿日期: 2012-09-21。收修改稿日期: 2012-11-13。

国家自然科学基金(No.50972059)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jxh0668@sina.com, Tel: +86 25 84315943, fax: +86 25 84315054

究表面和界面效应一种重要技术,SERS 可以更好的研究半导体材料在催化、气体传感等方面的应用。 ZnO 是一种重要的 II-VI 族半导体氧化物,室温下禁带宽度达到 3.37 eV,并且具有很高的激子结合能(60 meV),远高于其它宽带隙半导体材料。目前各种形貌的 ZnO 纳米材料相继被合成^[11-14],同时 ZnO 复合材料的 SERS 活性也受到了人们广泛的关注^[15-16]。但是单纯 ZnO 作为 SERS 活性基底的研究却不多。

Raman 散射强度正比于分子感应偶极矩 P 的平方,其中 $P=\alpha E$, α 为分子的极化率张量, E 为作用于分子上的入射光电场。根据这个基本关系,SERS 增强主要来源于物理增强和化学增强,物理增强普遍认为 SERS 起源于由于表面等离子体共振而引起的金属表面电磁场的增强^[17]。化学增强则主要认为吸附分子与金属表面发生了电荷转移,从而改变吸附分子的极化率,增强了拉曼散射信号^[18-19]。物理增强主要是来源于活性基底的性质,而由电荷转移引起的化学增强是活性基底和吸附分子之间相互作用的结果。对于化学增强,目前主要停留在理论研究,实验对理论的支持数据还不够。此外,很多条件下,物理增强和化学增强都是同时在起作用的,很难区分它们对 SERS 增强的贡献。一般认为物理增强大约为 $10^4\sim 10^6$,而化学增强可达 $10^1\sim 10^3$ 。 ZnO 表面等离子体共振频率位于红外区,远离实验拉曼光谱的激发线 514 nm,因此表面等离子体共振产生的 SERS 增强效果较小,几乎可以排除物理增强的可能,从而可以更好的研究化学增强^[20]。

本文通过湿化学法在 70 °C 低温条件下,制备了亚微米棒状 ZnO 。采用密度泛函(DFT/B3LYP)方法,以 6-311G* 为基组研究了 CV 的理论平衡构型,同时以 CV 作为探针分子,检测了亚微米棒状 ZnO 的 SERS 活性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

结晶紫(CV; $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$;CAS:548-62-9)天津市化学试剂研究所提供,其它试剂为国药集团化学试剂有限公司生产,所有试剂均为分析纯。实验用水为 18.2 M Ω 以上的超纯水,由 Millipore 生产的 Milli-A10 超纯水仪提供。UV-Vis 吸收光谱在北京瑞两分析仪器公司生产的 UV-1201 型上测定。拉曼光谱在英国 Renishaw 公司的 inVia 型激光 Raman 光谱仪

上进行,以氩离子激光器作为激发光源,激发线波长为 514 nm,激光输出功率为 20 mW,实验采用 50 倍长焦镜头,对焦于样品表面。取 15 mg ZnO 粉末溶于 10 mL 的 $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CV 溶液中,混合物在室温下超声振荡 30min 后测定拉曼光谱和紫外光谱。

1.2 棒状氧化锌的合成

50 mL $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸锌、30 mL 异丙醇和 0.3 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)室温下混合搅拌 0.5 h 后,再加入 50 mL $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的二乙醇胺(DEA),继续搅拌并逐渐升温到 70 °C,反应 4 h 后离心分离样品,去离子水反复洗涤至中性,最后用无水乙醇洗涤,离心分离后,在 60 °C 烘干得 ZnO 样品。实验中异丙醇和 PVP 为晶面生长调节剂,DEA 为锌离子水解提高碱性条件^[21-22]。

1.3 CV 标准曲线绘制

为避免 CV 在玻璃上吸附,将初始浓度为 $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CV 母液,采用乙醇和水的混合溶液(2:1, V/V)稀释,在 CV 特征吸收峰 585 nm 处测定其吸光度,乙醇在 CV 的特征吸收谱带 585 nm 处无吸收,而且不改变 CV 的最大吸收波长。结果表明 CV 的浓度在 $2\times 10^{-6}\sim 1.5\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,浓度和紫外可见最大吸收峰值符合很好的线性关系,其线性相关度达到 $R=0.998\ 26$,线性拟合方程为 $A=8.882\times 10^4 C$ 。

2 结果与讨论

2.1 ZnO 的 SEM 和 XRD 表征

图 1 和图 2 分别为 ZnO 的 SEM 图和 XRD 图。由图可见 ZnO 为棒状,粒径大小基本接近,粒径约为 0.8 μm ,长度约为 4 μm 。XRD 图表明 ZnO 粒子在 $2\theta=31.55^\circ$ 、 34.34° 、 36.18° 处出现了 3 个强峰,分

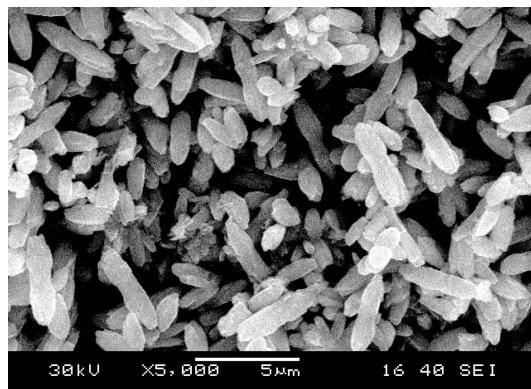


图 1 ZnO 的 SEM

Fig.1 SEM image of ZnO particles

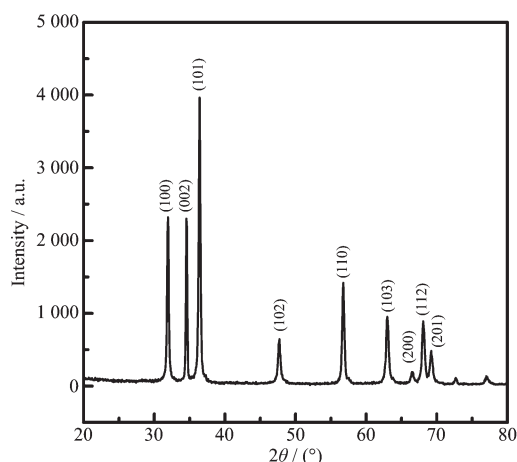


图2 ZnO 的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of ZnO particles

别对应晶面指数(100)、(002)、(101)^[23-24],所有的衍射峰都可归于六方纤锌矿结构,晶格常数 $a=0.3249$ nm 和 $c=0.5206$ nm,与标准卡(PDF No.36-1451)完全一致,没有发现杂质相的衍射峰,表明产物的纯度很高,图中衍射峰峰型尖锐,强度很高,半峰宽很窄,说明制备的产物具有很好的结晶度。

2.2 ZnO 的 Raman 光谱表征

图3为棒状 ZnO 样品的普通拉曼光谱图。纤锌矿结构的 ZnO 属于 $C_{6v}^4-P6_3mc$ 空间群,在布里渊区 $\Gamma_{\text{opt}}=A_1+2B_1+E_1+2E_2$ 。其中 A_1 和 E_1 模是极性的,既有拉曼活性又有红外活性; E_2 模是非极性的,只有拉曼活性; B_1 模既无拉曼活性也没有红外活性。 A_1 和 E_1 可以分裂成纵声子模 $A_1(\text{LO})$ 和 $E_1(\text{LO})$ 以及横声子模 $A_1(\text{TO})$ 和 $E_1(\text{TO})$ 。 436 cm^{-1} 归属为 $E_2(\text{high})$ 模式,其振动模式仅仅涉及 O 原子,是 ZnO 的特征峰,由图可见其峰型尖锐,而且峰很强,说明 ZnO 结

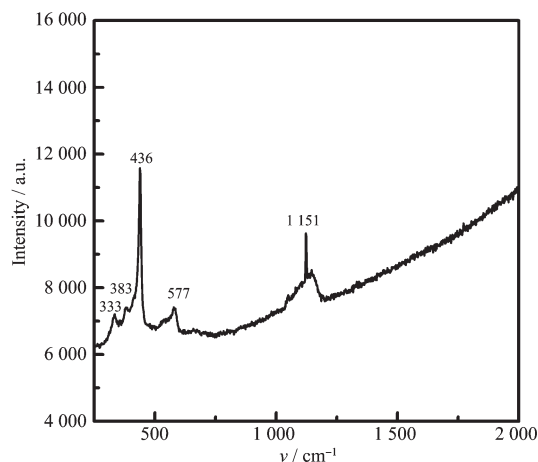


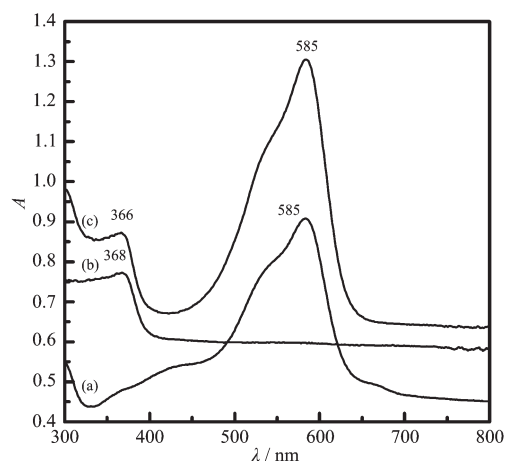
图3 棒状 ZnO 的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectrum of rod-like ZnO particles

晶良好。 383 cm^{-1} 为 $A_1(\text{TO})$ 模式, 577 cm^{-1} 为 $A_1(\text{LO})$ 模式,峰 333 cm^{-1} 归属为 $2E_2$ 模式,峰 1151 cm^{-1} 归属为 $2A_1(\text{LO})$ 或 $2E_1(\text{LO})$ ^[23,25]。所有的峰均为 ZnO 的特征峰。这表明所制备的 ZnO 样品属于六方纤锌矿结构,与 XRD 的结果一致。

2.3 ZnO-CV 体系的 UV-Vis 表征

由图4可知 ZnO 经过 CV 表面修饰后,紫外光谱吸收带从 368 nm 蓝移到 366 nm 处,引起谱带移动的原因可能是 CV 吸附到带极性的 ZnO 表面后,改变了 ZnO 晶体表面的电荷分布。这也为 CV 和 ZnO 表面之间发生化学吸附提供了证据。由图可知,空白 CV 溶液($10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)在 585 nm 处的吸光度 A_1 为 0.91 ,空白 ZnO 在 585 nm 处的吸光度 A_3 为 0.60 ,ZnO 表面吸附 CV 后, 585 nm 处的吸光度 A_2 为 1.31 ;根据 $\Delta A=A_1+A_3-A_2=0.20$ 和 CV 的标准曲线可估算,溶液中的 CV 浓度大约下降了 $2.28\times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,因此溶液中有将近 22.8% 的 CV 吸附在了 ZnO 表面上。CV 作为一种碱性三苯甲烷染料分子,在水中电离后带正电,具有很强的吸附能力。实验中发现当 CV 吸附在 ZnO 表面时,吸光度几乎降为零。我们将达到吸附平衡的 ZnO 离心分离,测量溶液中剩余 CV 的浓度,从而计算 CV 在 ZnO 表面的吸附量。这两种计算结果非常接近,但前一种方法更为简洁方便。

图4 紫外吸收光谱 (a) $10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CV; (b) ZnO; (c) ZnO-CVFig.4 UV-Vis spectra of $10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CV (a), ZnO (b) and ZnO-CV (c)

2.4 CV 在 ZnO 表面上的 SERS 光谱

图5为 $10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CV 溶液和 CV 吸附在棒状 ZnO 上的拉曼光谱图。图中 1621 cm^{-1} , 1592 cm^{-1} , 1533 cm^{-1} 对应于苯环中 C-C 的伸缩振动, 1372

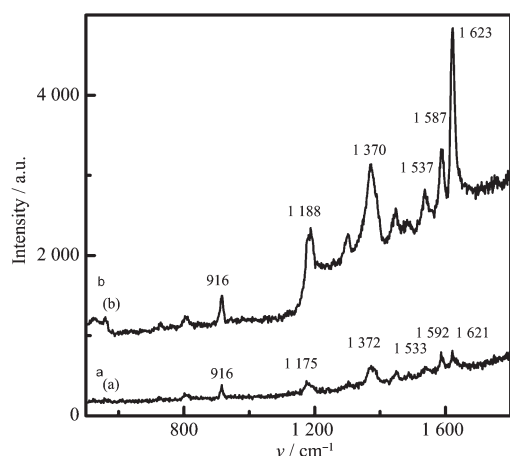


图 5 (a) $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CV 的普通拉曼光谱; (b) CV 吸附在棒状 ZnO 上的 SERS 光谱

Fig.5 Normal Raman spectrum of $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CV solution (a) and SERS spectra of CV on rod-like ZnO (b)

cm^{-1} 对应于 $\text{C}_{\text{center}}-\text{C}$ 伸缩振动, 1175 cm^{-1} 为 C-H 弯曲振动, 环的骨架振动位于 916 cm^{-1} 处^[26-27]。由图可知当 CV 吸附到 ZnO 表面上时, 其谱峰得到了增强, 而且峰位也发生了不同程度的位移, 其中 C-H 位于 1175 cm^{-1} 处的弯曲振动在 SERS 谱中蓝移至 1188 cm^{-1} , 位移 13 cm^{-1} 表明 CV 和 ZnO 之间发生了电荷转移, 与紫外光谱得到的结论一致。此外对比空白 ZnO 的拉曼谱峰, 没有吸附分子时, 可以观察到很多 ZnO 本身的拉曼信号。当 CV 吸附到 ZnO 上, 却没有表现出 ZnO 粒子本身的谱峰。赵冰^[28-29]等

分别研究了 4-Mpy 和 PVPP 在 ZnO 表面的拉曼光谱, 他们发现 4-Mpy 吸附到 ZnO 纳米晶上的拉曼信号中没有 ZnO 纳米晶本身的峰, 而 PVPP 吸附到 ZnO 表面的拉曼光谱中, 能够观察到 ZnO 的拉曼峰, 他们将这种现象归结为, 4-Mpy 在 ZnO 表面具有更强的吸附作用。同时他们认为这种化学吸附不仅可以改变吸附物本身的电子结构, 而且某种程度上也影响到半导体的结构。CV 染料分子具有较强吸附能力, 这种强的吸附一方面可以使 ZnO 表面达到饱和吸附, 从而屏蔽 ZnO 信号, 另一方面 CV 所带的正电荷也可能影响到半导体的结构。拉曼光谱和紫外光谱的峰位移也说明电荷转移引起的化学增强应该对 ZnO 的 SERS 效应起主要作用。其增强因子(EF)可通过下式进行计算:

$$\text{EF} = \frac{I_{\text{SERS}}/C_{\text{SERS}}}{I_{\text{sol}}/C_{\text{sol}}} \times \frac{1}{\alpha}$$

式中 I_{SERS} 是 SERS 体系的拉曼强度; I_{sol} 是对照溶液的普通拉曼强度; C_{SERS} 是 SERS 体系的 CV 浓度; C_{sol} 是对照溶液的 CV 浓度; α 是吸附百分数。对于单纯的物理增强, 吸附物质的拉曼峰强将得到同等的增强, 但化学增强取决于分子极化率的改变, 不同的振动模式具有不同的极化率的改变值, 从而获得不同程度的增强。计算结果表明图中标注的谱峰均超过 20 倍的增强, 其中对于 1621 cm^{-1} , EF 可达 1.2×10^2 。由此可见 CV 分子在 ZnO 表面的增强效果可达 10^2 数量级, 这与化学增强一般出现 $10^1 \sim 10^3$ 的

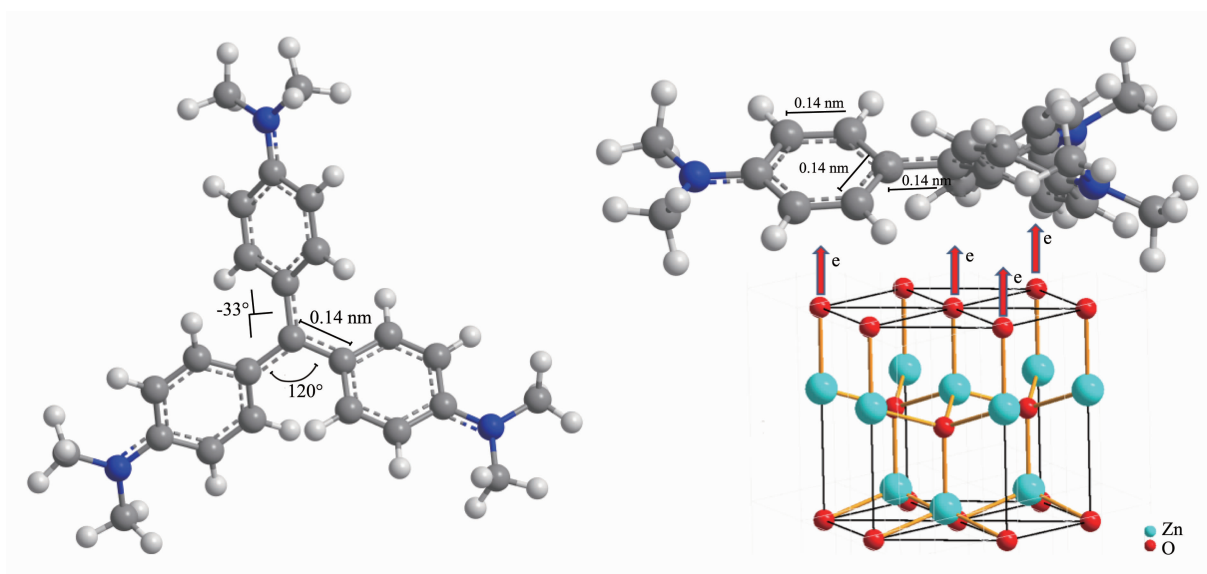


图 6 (a) CV^+ 在 B3LYP/6-311G* 下的优化构型; (b) CV 在 ZnO 晶体 $\text{O}^{2-}-(001)$ 上的吸附模型

Fig.6 Optimized geometry of CV^+ using B3LYP/6-311G* (a) and the model of CV adsorbed on the $\text{O}^{2-}-(001)$ face of ZnO cell (b)

结论相吻合。1996年,Wen^[30]研究了染料分子 D266 吸附在 ZnO 胶体上的 SERS 光谱,增强因子大约在 50 左右,2008 年赵冰^[28]小组发现 4-Mpy 在 ZnO 表面增强因子可达 10^3 左右。他们通过紫外光谱,拉曼光谱同样论证了吸附分子和 ZnO 发生了电荷转移,而这种电荷转移是化学增强最直接的证据。

2.5 CV 与 ZnO 之间电荷转移机理的推测

根据量子力学理论,我们用 DFT 方法在 B3LYP/6-311G* 水平上得到了 CV⁺的理论平衡结构,见图 6(a)。ZnO 晶格常数 $a=0.324\ 9\text{ nm}$, $c=0.520\ 6\text{ nm}$,晶体结构中每个 Zn 原子和最近的 4 个 O 原子构成一个四面体结构,同时,每个 O 原子也和最近的 4 个 Zn 原子构成一个四面体结构,在 c 轴方向上,四配位的 O²⁻和 Zn²⁺组成的平面交替堆积。图 6(b)为我们推测的 CV⁺在带负电荷的 O²⁻(001) 面上的吸附模型。计算结果表明 CV⁺为 D_3 结构,中心碳正离子为平面结构,周围 3 个碳碳键的夹角均为 120° ,3 个苯环为螺旋桨结构,相对于中心碳正离子的平面结构倾斜约 33° 。碳正离子到 3 个苯环中心的距离相等,约为 0.35 nm ,此距离接近 ZnO 晶格常数 $a=0.324\ 9\text{ nm}$ 。当 CV⁺吸附在 O²⁻(001) 时,O 原子可向中心碳正离子进行电荷传递,由于角度和距离的匹配,周围的 3 个 O 原子也可以向位于上方的苯环进行电荷的传递,这种电荷传递,可以改变 CV⁺的极化率,从而实现了 SERS。此外 ZnO 天然存在的氧空位,锌间隙等缺陷对 SERS 也可能存在一定的贡献。

3 结 论

本文通过湿化学法在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 低温条件下,制备了亚微米棒状 ZnO。这种亚微米棒状 ZnO 为六方纤锌矿结构,具有很高纯度和结晶度。通过密度泛函(DFT/B3LYP)方法,以 6-311G* 为基组得到了 CV 正离子的平衡几何构型。CV 正离子为 D_3 点群结构,中心碳正离子为平面结构,周围 3 个碳碳键夹角均为 120° ,3 个苯环为螺旋桨结构,相对于中心碳正离子的平面结构倾斜约 33° 。半导体 ZnO 对于 CV 有一定的 SERS 效应,其增强因子达 10^2 数量级,化学增强机理对 SERS 增强起主要作用。

参考文献:

[1] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. *Chem. Phys.*

Lett., **1974**,**26**(2):163-166

[2] Jeanmaire D L, Van Duyne R P. *J. Electroanal. Chem.*, **1977**,**84**(1):1-20

[3] Albrecht M G, Creighton J A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**,**99**(15):5215-5217

[4] Nie S, Emory S R. *Science*, **1997**,**275**(5303):1102-1106

[5] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, **78**(9):1667-1670

[6] Campion A, Kambhampati P. *Chem. Soc. Rev.*, **1998**,**27**(4): 241-250

[7] ZHANG Jun-Rui(张君睿), ZHAO Hong-Tao(赵弘韬), GAO De-Yu(高德玉), et al. *Chem. Adhes.(Huaxue Yu Nianhe)*, **2012**(01):63-67

[8] Nardou E, Vouagner D, Jurduc A M, et al. *Opt. Mater.*, **2011**,**33**(12):1907-1910

[9] Andrade G F S, Temperini M L A. *Vib. Spectrosc.*, **2010**,**54**(2):148-154

[10] Huang Q J, Lin X F, Yang Z L, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2004**,**563**(1):121-131

[11] WANG Zhi-Fang(王志芳), LI Mi(李密), ZHANG Hong-Xia(张红霞). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**(04):715-720

[12] Chen Z G, Ni A, Li F, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**,**434**(4-6):301-305

[13] Reesja-Jayan B, De la Rosa E, Sepulveda-Guzman S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**112**(1):240-246

[14] Yue S, Zhang L, Lu J, et al. *Mater. Lett.*, **2009**,**63**(13-14): 1217-1220

[15] Shan G, Zheng S, Chen S, et al. *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, **2012**,**94**:157-162

[16] Petersen P, Krasser W. *Appl. Surf. Sci.*, **1996**,**103**(1):91-100

[17] WEI Hong(魏红), Xu Hong-Xin(徐红星). *Sci. Sin. G: -Phys. Mech. Astron.(Zhongguo Kexue: Wulixue Lixue Tianwenxue)*, **2010**(01):1-15

[18] DING Song-Yuan(丁松园), WU De-Yin(吴德印), YANG Zhi-Lin(杨志林), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**(12):2569-2581

[19] Lombardi J R, Birke R L. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**(114) 5605-5617

[20] ZHAO Bing(赵冰), XU Wei-Qing(徐蔚青), RUAN Wei-Dong(阮伟东), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**(12):2591-2596

[21] SONG Yun-Feng(宋云峰). *Thesis for the Master Degree of Tianjing University(天津大学硕士论文)*, **2007**.

[22] Tian, Z R, Voigt J A, Liu J, et al. *Nat. Mater.*, **2003**,**2**(12): 821-826

[23] Zhang R, Yin P G, Wang N, et al. *Solid State Sci.*, **2009**,**11**(4):865-869

- [24]Lee J, Chae J, Nahm K, et al. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2009**,**15**
(5):645-648
- [25]Lo S S, Huang D. *Langmuir*, **2010**,**26**(9):6762-6766
- [26]Liang E J, Ye X L, Kiefer W. *J. Phys. Chem. A*, **1997**,**101**
(40):7330-7335
- [27]DU Yong (杜勇), FANG Yan (方炎). *J. Light Scatt.*
(*Guangsanshe Xuebao*), **2003**(03):131-138
- [28]Wang Y, Ruan W, Zhang J, et al. *J. Raman Spectrosc.*,
2009,**40**(8):1072-1077
- [29]WANG Yan-Fei(王延飞). *Thesis for the Doctorate Degree of*
Jilin University(吉林大学博士论文). **2007**.
- [30]Wen H. *Mol. Phys.*, **1996**,**88**(1):281-290