

结晶紫的表面增强拉曼光谱研究

陈建 张卫红 张卓良 胡继明 徐知三 盛蓉生

(中山大学测试中心, 广州 510275) (武汉大学分析测试中心, 武汉 430072)

摘要 本文通过测定结晶紫分子的普通拉曼光谱和表面增强拉曼光谱研究了结晶紫分子表面感应共振增强机制, 认为共振增强源于结晶紫银溶胶体系中非键轨道能级的降低(吸收峰紫移).

关键词 结晶紫, 普通拉曼光谱, 表面增强拉曼光谱, 共振

分类号 O433.54

表面增强拉曼散射(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS)效应是指在特殊制备的金属表面或模拟金属溶胶中, 吸附分子的拉曼散射信号比普通拉曼散射(Normal Raman Scattering, NRS)信号大大增强的现象^[1]. 目前, SERS效应已广泛应用于探索许多有机和生物分子在银胶或银电极上的分子构型、吸附状态、界面行为和电极反应动力学^[2~4]以及药物、染料、农药和环境污染物的痕量分析中^[5~7].

结晶紫(Crystal Violet)是一种酸碱指示剂, 光度测定砷、金、硼、铍、硅、钽、铊和铈等的显色剂, 其结构式具有 D_{3h} 对称结构. 结晶紫分子能较好地吸附在银溶胶颗粒或银电极上, 产生较强的表面增强拉曼散射效应. Tran^[8]测得银溶胶对结晶紫的增强系数大约为 10^6 ; Hidebrandt等^[5]的研究表明结晶紫的SERS光谱强度与其浓度或含量之间具有良好的线性关系, 当结晶紫浓度为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ mol/L时具有最佳增强效果; 盛蓉生等^[9]曾系统地研究了结晶紫SERS光谱随溶液浓度和激发波长的变化, 但以上均未涉及其增强机理. 本文在分析结晶紫NRS和SERS光谱的基础上, 对其增强机理作了初步的探讨.

1 实验

结晶紫(上海崇明县裕西试剂厂生产)为分析纯, 用二次蒸馏水配制成浓度为 10^{-6} mol/L的样品.

银溶胶是采用硝酸银的EDTA还原法^[10]制得, 光吸收值位于380nm左右.

拉曼光谱用法国Jobin-Yvon公司的U-1000型激光拉曼光谱仪测量, 选用的激发波长分别为514.5nm, 501.7nm, 496.5nm, 488.0nm, 476.5nm和457.9nm, 一般功率低

收稿日期: 1994-01-07

于 50mW.

电子吸收谱用日本岛津公司的 UV-240 紫外可见分光光度计测定.

2 结果和讨论

浓度分别为 0.1mol/L 和 0.01mol/L 的结晶紫溶液的普通拉曼光谱如图 1 (a), (b) 所示.

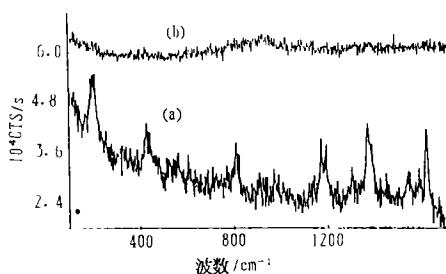


图 1 不同浓度下结晶紫的普通拉曼光谱
(a) 0.1mol/L, (b) 0.01mol/L

Fig. 1 NRS spectra of crystal violet
with various concentration

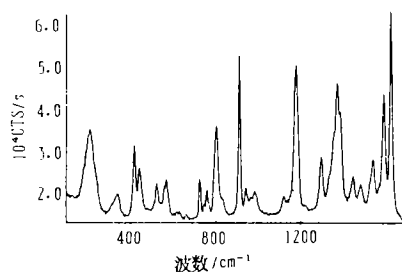


图 2 浓度为 10^{-6} mol/L 的结晶紫的 SERS 光谱

Fig. 2 SERS spectrum of 10^{-6} mol/L
crystal violet

由图 1 (a), (b) 可以看出, 结晶紫的普通拉曼光谱谱峰强度是非常弱的, 为了得到其较强的拉曼谱峰, 测得了浓度为 10^{-6} mol/L 的结晶紫在银溶胶上的表面增强拉曼光谱, 如图 2 所示. 比较图 1 和图 2 可知, 结晶紫的拉曼谱峰得到了很大的增强, 增强因子平均为 $10^5 \sim 10^6$. 振动光谱对应的分子结构信息如表 1 所示.

表 1 结晶紫 NRS 光谱和 SERS 光谱的谱峰归属

Tab. 1 NRS and SERS shifts of crystal violet /cm⁻¹

NS	SERS	归 属 ^[11]	NS	SERS	归 属 ^[11]
200	206	中心键的吸收	913	913	放射状芳香环骨架振动
328	333	δ (C-Phenyl)	974	979	δ (C-H)
419, 440	420, 441	γ (芳香环)+ γ (C-Phenyl)	1174, 1180	1174	δ (C-H)
520	525	放射状芳香环骨架振动	1296	1295	ν_s (C-C), 芳香环
550	558	放射状芳香环骨架振动	1372	1365, 1385	ν (N-Phenyl)
605	607	放射状芳香环骨架振动	1450	1448	ν_s (C-C)+ δ (芳香环)
656	660	γ (C-H)	1476	1478	ν_{as} (C-C)+ δ (芳香环)
719	723	γ (C-H)	1536	1537	ν_{as} (C-C), 芳香环
753	765	γ (C-H)	1587	1586	ν_s (C=C), 芳香环
805	802	γ (C-H)	1620	1620	ν_{as} (C=C), 芳香环

分别测量得到结晶紫和结晶紫/银溶胶混合液的电子吸收谱(图 3). 结晶紫的分子结构中含有 δ 单键、 π 键和孤对电子, 其吸收峰对应于未成键的孤对电子所在的轨道能级跃迁至反键 π^* 轨道的吸收, 即 $n \rightarrow \pi^*$, 吸收谱带位于 580nm 左右的结晶紫在加入银溶胶后移至 490nm 左右.

另外, 分别记录了在相同功率、不同波长的入射光激发下结晶紫的 SERS 光谱, 结晶紫位于 1539cm^{-1} , 1591cm^{-1} 和 1624cm^{-1} 处的 3 个峰随入射光波长 λ 变化的关系如图 4. 由图 4 可以看出, SERS 光谱强度在波长为 486nm 处存在极大值, 这与电子吸收光谱峰值相吻合, 即存在结晶紫银溶胶混合液的共振激发.

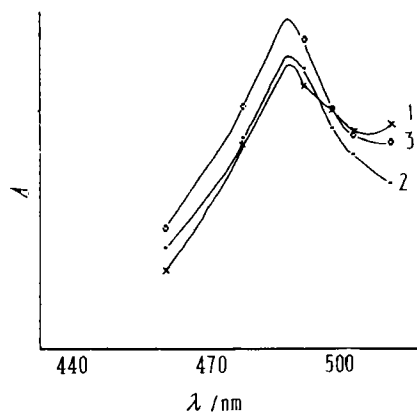
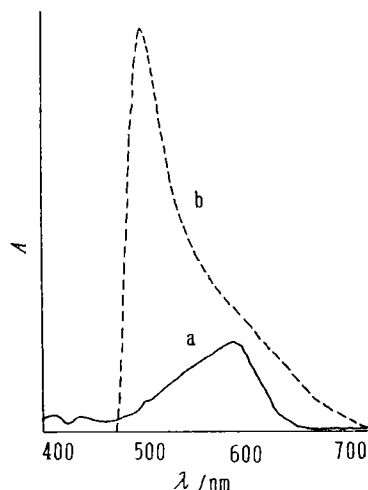


图 3 结晶紫和结晶紫/银溶胶的电子吸收谱
Fig. 3 Electronic absorption spectrum of
CV and CV/Ag colloid

图 4 不同激发波长下的结晶紫峰的强度曲线
(1) 1539cm^{-1} , (2) 1591cm^{-1} , (3) 1624cm^{-1}
Fig. 4 Intensity diagram of CV peaks under
different wavenumber excitation

按照一般的化学吸附理论模型, 吸附分子与银原子的相互作用在于使吸附分子激发态的能级下移和展宽, 发生电荷共振迁移而使拉曼散射截面增强. 这一观点所能解释的一些分子都存在吸收光谱在加入银溶胶后产生红移的过程(如吡啶银溶胶系统), 但对结晶紫银溶胶系统不能作出很好的解释.

由结晶紫的 NRS 和 SERS 光谱可以看出, 在 NRS 光谱中波数位移为 520 , 550 , 605 和 913cm^{-1} 的归属于放射状芳香环骨架结构的振动模式的相对强度在 SERS 光谱中均得到了较大的增强, 这意味着结晶紫分子是以整个大 π 键系统平躺地吸附在银胶表面的, 这样对共轭系统有一定程度的削弱, 并将产生“所谓”的 Ag-N 与 Ag-C 的配位键, 这些配位键的形成将使结晶紫分子的非键轨道能量降低, 从而使电子吸收谱向短波方向移动, 并与激发频率吻合产生表面增强共振效应.

参 考 文 献

- 1 Fleischmann M, Hendre P J, McQuillan A. Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode. *J Chem Phys Lett*, 1974, 26: 163~166
- 2 Nabiev I R, Savchenko V A, Efremov E S. Surface-enhanced Raman Spectra of Aromatic Amino Acids and Proteins Adsorbed by Silver Hydrosols. *J Raman Spectrosc*, 1983, 14: 375~379
- 3 Kozuka M, Nakamoto K. Vibrational Studies of (Tetraphenylporphyrinato) Cobalt(II) and Its Adducts with CO, NO and O₂ in GaS Matrices. *J Am Chem Soc*, 1981, 103: 2162~2168
- 4 Lippitsoh M E. Surface Enhanced Raman Spectra of Biliverdine and Pyrromethenone Adsorbed to Silver Colloids. *Chem Phys Lett*, 1981, 79: 224~226
- 5 Peter Hidebrandt, Manfred Stockburger. Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy of Rhodamine 6G Adsorbed on Colloidal Silver. *J Phys Chem*, 1984, 88: 5935~5944
- 6 Ala M Alak, Tuan Vo-Dink. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Organophosphorus Chemical Agents. *Anal Chem*, 1987, 59: 2149~2153
- 7 Chang R K, Furtak T E. *Surface Enhanced Raman Scattering* Plenum. New York, 1982
- 8 Tran C D. Subnanogram Detection of Dyes on Filter Paper by Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroscopy. *Anal Chem*, 1984, 56: 824~826
- 9 Sheng R S, Zhu L, Morris M D. Sedimentation Classification of Silver Colloids for Surface-Enhanced Raman Scattering. *Anal Chem*, 1986, 58: 1116~1119
- 10 Chen Jian, Hu Ji-ming, Xu Zhi-san, Sheng Rong-sheng. Surface-Enhanced Resonance Raman Spectra Study on 5, 10, 15, 20-tetra-(4-trimethyl Ammonium Phenyl) Porphyrin. *Appl Spectrosc*, 1993, 47 (3): 292~295
- 11 Persaud I, Grossman W E L. Surface-Enhanced Raman Scattering of Triphenylmethane Dyes on Colloidal Silver. *J Raman Spectrosc*, 1993, 24: 107~112

Surface-Enhanced Raman Scattering Spectra of Crystal Violet

Chen Jian Zhang Weihong Zhang Zhuoliang
Hu Jiming Xu Zhisan Sheng Rongsheng*

Abstract The NRS and SERS spectra of Crystal Violet have been described. The electronic absorption and SERS spectrum study of Crystal Violet show that resonance enhancement come from the energy decrease of danging bonds.

Keywords crystal violet, NRS, SERS, resonance

* Instrumentation Analysis and Research Centre, Zhongshan University, Guangzhou 510275