

doi: 10.3788/gzxb20144302.0230002

光致电子转移对 Alizarin 敏化 TiO₂ 纳米 粒子 Raman 光谱特性的影响

蒋礼林

(贺州学院 机械与电子工程学院, 广西 贺州 542800)

摘 要: 结合理论和实验研究了茜素 Alizarin (Alz) 染料敏化 TiO₂ 纳米粒子体系的光致电子转移对 Alz Raman 光谱特性的影响. 结果表明: Alz 染料敏化 TiO₂ 纳米粒子吸收光谱的红移和荧光光谱的淬灭归因于从被吸附的 Alz 染料分子激发态和电荷转移复合物 (Alz/TiO₂) 到 TiO₂ 纳米粒子导带的光致电子转移; 超快光致界面电子的转移有效地增强了被吸附在界面处 Alz 染料分子的 C=C 键伸展振动、C=O 羧基伸展振动和 C-O 键伸展振动.

关键词: Alz 染料; TiO₂ 纳米粒子; 光致电子转移; Raman 光谱; 吸收光谱; 荧光光谱; 激发态; 导带; 伸展振动

中图分类号: O649; O644

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)02-0230002-4

Influence of Photoinduced Electron Transfer on Raman Spectroscopic Characteristic of Alizarin Dye-sensitized TiO₂ Nanoparticles

JIANG Li-lin

(School of mechanical and Electronic Engineering, Hezhou University, Hezhou, Guangxi 542800, China)

Abstract: Effects of photoinduced electron transfer on the Raman spectroscopy of Alizarin (Alz) dye-sensitized TiO₂ nanoparticles were investigated by theoretical and experimental methods. The results indicate that red-shift of absorption spectra and quenching of the fluorescence spectra are attributed to the photo-induced electron transfers from the excited state of the absorbed Alz dye molecules and the charge transfer complex (Alz/TiO₂) to the conduction band manifold of the TiO₂ nanoparticles. The resonance Raman spectroscopy of the Alz dye-sensitized TiO₂ nanoparticles reveals that the ultrafast photoinduced interface electron transfer significantly enhances the C=C, C-O, and C=O bond stretching vibrations of the absorbed Alz dye molecule at the interface.

Key words: Alz dye; TiO₂ nanoparticles; Photoinduced electron transfer; Raman spectroscopy; Absorption spectra; Fluorescence spectra; Excited state; Conduction band; Stretching vibration

OCIS Codes: 300.6500; 260.2510; 310.6628

0 引言

光致电子转移 (Photoinduced Electron Transfer, PIET) 是各种生物和化学反应中一个极其重要又最为基本的光化学过程^[1-8], 从 1950 年 Marcus 提出相关电子转移理论以来, 人们从理论和实验方面对光致电子转移反应开展了深入研究^[1,6-13]. 众所周知, 传统电子转移理论假设电子在分子内的振动弛豫

(Intramolecular Vibrational Relaxation) 发生的时间尺度要远快于电子转移的寿命; 然而, 由 Mathies 及其团队通过飞秒受激 Raman 光谱 (Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy) 实验所得的最新研究成果表明, 在激发态势能曲面上由光致电子转移而导致的振动结构的变化发生在飞秒 (10⁻¹⁵ s) 到几个皮秒 (10⁻¹² s) 的时间尺度之内^[14-17], 激发态振动结构的时间演化不仅对电子转移过程有重要促进作用, 并且

基金项目: 国家自然科学基金 (Nos. 21003033, 21203047)、广西自然科学基金青年基金 (No. 2012GXNSFBA053012) 和广西教育厅科研基金 (No. 200103YB140) 资助

第一作者: 蒋礼林 (1978-), 男, 副研究员, 硕士, 主要研究方向为光致电子转移. Email: jianglilin2009@gmail.com

收稿日期: 2013-06-25; 录用日期: 2013-09-03

<http://www.photon.ac.cn>

能够调制电子转移发生的路径^[17]. Mathies 团队通过对香豆素 343(coumarin 343)敏化 TiO₂ 纳米粒子的研究, 获得了光致电子转移发生以后从 50 fs 到 50 ps 时间尺度范围内香豆素 343 振动结构变化的动力学信息, 这为准确理解电子给体与电子受体之间具有强电子耦合作用的染料敏化太阳能电池的超快光致电子转移提供了条件. Raman 振动光谱是指认物质化学成分和最终结构的指纹谱^[15-23]. 一方面, 基态共振 Raman 光谱能够提供被激光激发到 Franck-Condon 区域后体系初始的运动信息; 另一方面, 通过确定与电子激发相耦合的振动模式, 就能通过共振 Raman 强度获得体系初始激发态的相关信息^[17].

为了进一步研究染料敏化太阳能电池中哪些振动模式能够作为电子转移路径的媒介^[17], 本文以 Alizarin(Alz)敏化 TiO₂ (Alz/TiO₂) 纳米粒子为研究对象, 运用量子化学理论计算, 结合共振 Raman 实验获得光致电子转移过程中相关振动结构的信息, 即电子转移前后与半导体纳米粒子键连的敏化剂振动结构变化的相关信息; 为阐述与振动结构相关的光致界面电子转移动力学机制提供必要的理论和实验依据.

1 实验

1.1 试剂与仪器

实验使用的 TiCl₄ (GR 高级纯) 购于 Aladdin; Alz (99.9%) 染料购于 Sigma-Aldrich. 测试设备包括: 可见分光光度计 (720 PC 型, 上海); 时间关联单光子计数器 (Time Correlated Single Photon Counting, 光源: BDL-375 nm 皮秒激光器, 仪器响应函数的脉宽为 $\tau_{\text{HMF}} = 60$ ps, 探测器 ID-100-20, 单光子计数卡: SPC-130); 法国 JY 公司的 HR800 型 Raman 光谱仪 (氩离子激光, $\lambda_{\text{ex}} = 458$ nm, 功率为 10 mW, 扫描时间 10 s); D/Max-rb 旋转阳极 X 射线衍射仪 (Cu K α , $\lambda = 0.15418$ nm, 12 kW, 日本); TECNAI G2 F30 300 kV 场发射高分辨透射电子显微镜 (加速电压为 300 kV, 美国).

1.2 实验过程

实验采用水解法制备 TiO₂ 纳米粒子. 将 1.5 mL 温度为 -20°C 的 TiCl₄ 缓慢地滴入 100 mL 温度为 1°C 的去离子水中, 滴入过程在小于 1°C 温度条件下进行, 边滴边迅速搅拌水溶液, 并在这个温度下保持所得 TiO₂ 胶体溶液 45 min. 为了提高胶体溶液的稳定性, 将 TiO₂ 胶体溶液在室温下用 4~5 L 去离子水透析 7~8 h, 将胶体溶液的 pH 值调整为 3.0^[23-24]. 通过对实验制备 TiO₂ 纳米粒子的 XRD (X-Ray Diffraction, XRD)、Raman 光谱、选择区域电子衍射 (Selected Area Electron Diffraction)、晶格的高分辨电子透射 (High Resolution Transmission Electron Microscopy) 以及透

射电镜 (Transmission Electron Microscope) 照片分析可知, 用这种方法所制备的胶体溶液中 TiO₂ 纳米粒子晶粒分布较为均匀、大小约为 10~15 nm, 其 TiO₂ 纳米粒子的浓度约为 10.8 g/L^[23-24].

2 结果与讨论

2.1 Alz/TiO₂ 体系的稳态吸收和荧光光谱

图 1(a) 为 Alz 的甲醇溶液 (浓度 $C_{\text{Alz}} = 1.0 \times$

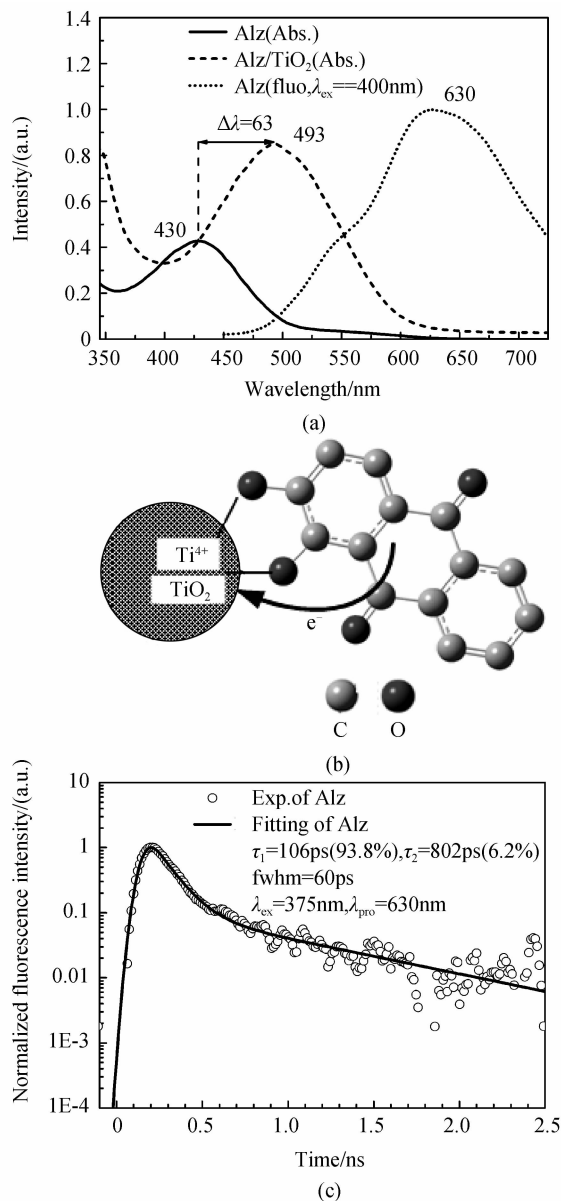


图 1 (a) Alz/TiO₂ 体系的稳态吸收和荧光光谱; (b) Alz 染料的分子结构及其与 TiO₂ 之间的双键螯合作用; (c) 甲醇溶液中 Alz 的时间分辨荧光光谱

Fig. 1 (a) Steady-state absorption spectra of Alz dye and Alz dye-sensitized TiO₂ nanoparticles system (Alz/TiO₂), Steady-state fluorescence of Alz dye; (b) Optimized molecular structure of Alz dye and bidentate chelating interaction between Alz dye and TiO₂ nanoparticles; (c) Time-resolved fluorescence dynamics of free Alz dye in methanol

10⁻⁵ mol/L)及 Alz/TiO₂ 体系 (pH=3.0 的 V_{H3COH}: V_{H2O}=1:1 的甲醇水混溶液) 的稳态吸收和荧光 (λ_{ex}=400 nm) 光谱. 与 Alz 相比, Alz/TiO₂ 的吸收光谱发生了显著的红移 (63 nm), 这是因为 Alz 分子的 2 个羟基与 TiO₂ 纳米粒子表面 Ti⁴⁺ 离子之间的双键螯合作用形成了如图 1(b) 所示的 Alz/TiO₂ 电荷转移复合物^[17,25-26]. 文献[23-24]讨论了电荷转移复合物形成和染料敏化 TiO₂ 纳米粒子体系界面光致电子转移原理, Alz 与 TiO₂ 纳米粒子之间的超快光致电子转移过程导致了 Alz/TiO₂ 电荷转移复合物的稳态荧光光谱淬灭^[27], 进一步证实了双键螯合作用的存在, 即光致电子转移对与 TiO₂ 纳米粒子键连的敏化剂分子结构的变化有重要影响. 图 1(c) 为自由 Alz 的时间分辨荧光衰减动力学 (λ_{ex}=375 nm, λ_{pro}=630 nm), 其激发态衰减过程可由时间常量为 τ₁=106 ps (93.8%) 和 τ₂=802 ps (6.2%) 两个寿命表征, 分别对应 Alz 激发态的两个不同失活通道.

2.2 Alz 敏化 TiO₂ 纳米粒子体系的 Raman 光谱研究

Dye 分子与 TiO₂ 纳米粒子之间的吸附机制和电子耦合强度直接影响着染料敏化太阳能电池 (Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC) 的光致电子转移的效率和性能, 因此, 获取光致电子转移相关的分子结构信息具有非常重要的意义^[15-17,21-23]. 本文采用共振 Raman 光谱技术和量子化学计算方法, 研究染料敏化 TiO₂ 纳米粒子体系界面处的分子及分子结构变化, 从而确定界面光致电子转移过程中哪些振动模式对超快光致电子转移有贡献. 使用 Gaussian 03 程序包, 基于密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 方法, 采用 6-31+g (d, 2p) 基组优化 Alz 染料的基态分子结构^[28] 并计算 Alz 的基态 Raman 光谱, 利用 GaussView 4.1.2.0 程序包对 Alz 分子的振动模式进行指认. 图 2 为 Alz 染料的理论和实验 Raman 光谱以及 TiO₂ 纳米

粒子和 Alz/TiO₂ 电荷转移复合物的实验 Raman 光谱的振动模式指认.

如图 2 所示, 对于 Alz 和 Alz/TiO₂, 在新的电荷转移带内激发 Alz/TiO₂ 复合物, 得到了不同于纯 Alz 染料激发态的新电子特征和共振 Raman 光谱. 实验所用激发波长为 λ_{ex}=458 nm, 纯 Alz 染料的 C=C 键的伸展振动带最强, 其频率为 1 602 cm⁻¹, 其他中等强度的振动带分别为: 羧基 (C=O) 伸展振动 (1 655 cm⁻¹ 和 1 690 cm⁻¹), C-O 和碳环的伸展振动 (1 255 cm⁻¹ 和 1 317 cm⁻¹), C-H 和 C-O 的变形振动 (1 149 cm⁻¹ 和 1 171 cm⁻¹). 而 Alz/TiO₂ 复合物的最强振动带为位于 1 451 cm⁻¹ 和 1 461 cm⁻¹ 处的碳环伸展振动, 以及位于 1 326 cm⁻¹ 处 C-O 伸展振动; 另外, 中等强度的振动带分别为: 羧基 (C=O, 1 635 cm⁻¹) 伸展振动, 位于 1 268~1 300 cm⁻¹ 区域内与碳环伸展振动耦合的 C-O 伸展振动, 以及位于 1 152~1 210 cm⁻¹ 波数范围内的 C-H 平面内和 C-O 的变形振动. 在 Alz/TiO₂ 复合物中, 位于 646 cm⁻¹ 处的振动在纯 Alz 染料的 Raman 光谱中没有观察到, 这可能是由于 Ti-O-C 键的键连作用而导致的 Ti-O 键的伸展振动, 它对应于锐态矿结构 TiO₂ 的 Ti-O 键伸展振动 (646 cm⁻¹). 在 1 326 cm⁻¹ 处 C-O 键伸展振动的增强和处于 1 268~1 326 cm⁻¹ 区域内几个重叠带的 Raman 振动模式是源于 C-O 和碳环的伸展振动.

本文的研究结果与文献 [16-17, 23-24, 26] 中 Raman 振动模式由于光致电子转移而被加强的机制相同; 并且, Alz/TiO₂ 复合物中被加强的振动模式相对其单体的振动模式有明显的差别. 进一步证实了当 Alz 染料被吸附在 TiO₂ 纳米粒子表面时, 它们的激发态明显不同, 这与所观察到的吸收光谱红移和荧光光谱淬灭相符合. 从而可知, Alz 染料的两羟基提供了主要的双键螯合作用, 并导致了在界面处由 Alz 染料分子的激发态和电荷转移复合物 (Alz/TiO₂) 向 TiO₂ 纳米粒子导带的超快光致电子转移.

3 结论

研究了 Alz 染料敏化 TiO₂ 纳米粒子体系 (Alz/TiO₂) 的光致电子转移对 Alz 染料 Raman 光谱特性的影响, 发现比较 Alz/TiO₂ 的稳态吸收光谱红移和稳态荧光光谱淬灭是由于从 Alz 染料分子的激发态和 Alz/TiO₂ 复合物到 TiO₂ 纳米粒子导带的光致电子转移. 通过对 Alz 染料的理论和实验 Raman 光谱以及 TiO₂ 纳米粒子和 Alz/TiO₂ 复合物的实验 Raman 光谱的比较指认, 确认了超快界面光致电子的转移有效地增强了吸附在界面处的 Alz 染料分子的 C=C 键伸展振动、C=O 键伸展振动和 C-O 键伸展振动.

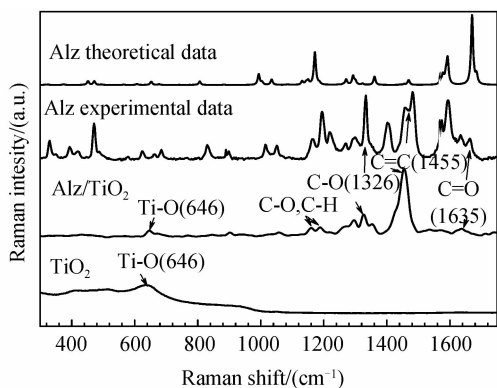


图 2 Alz 染料、TiO₂ 和 Alz 敏化 TiO₂ 纳米粒子体系理论和实验 Raman 光谱的振动模式指认

Fig. 2 Assignment of vibrational mode of the theoretical and experimental Raman spectra between Alz dye, TiO₂ and Alz-sensitized TiO₂ nanoparticles system

参考文献

- [1] MARCUS R A, SUTIN N. Electron transfer in chemistry and biology[J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1985, **811**: 265-322.
- [2] MARONCELLI M, MACINNIS J, FLEMING G R. Polar solvent dynamics and electron-transfer reactions[J]. *Science*, 1989, **243**(4899): 1674-1681.
- [3] MORRIS-COHEN A J, FREDERICK M T, CASS L C, *et al.* Simultaneous determination of the adsorption constant and the photoinduced electron transfer rate for a Cds quantum dot-viologen complex [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(26): 10146-10154.
- [4] BRÉGGEMANN B, ORGANERO J A, PASCHER T, *et al.* Control of electron transfer pathways in a dye-sensitized solar cell[J]. *Physical Review Letters*, 2006, **97**(20): 308301.
- [5] TAGLIAZUCCHI M, TICE D B, SWEENEY C M, *et al.* Ligand-controlled rates of photoinduced electron transfer in hybrid CdSe nanocrystal/poly(viologen) films[J]. *American Chemical Society NANO*, 2011, **5**(12): 9907-9917.
- [6] JOHANSSON P G, KOPECKY A, GALOPPINI E, *et al.* Distance dependent electron transfer at TiO₂ interfaces sensitized with phenylene ethynylene bridged Ru^{II}-isothiocyanate compounds [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**(22): 8331-8341.
- [7] CANTON S E, ZHANG X Y, ZHANG J X, *et al.* Toward highlighting the ultrafast electron transfer dynamics at the optically dark sites of photocatalysts[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, **4**(11): 1972-1976.
- [8] KICHIGINA A O, IONKIN V N, IVANOV A I. U-shaped temperature dependence of rate constant of intramolecular photoinduced charge separation in Zinc-porphyrin-bridge-quinone compounds[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2013, **117**(24): 7426-7435.
- [9] MARCUS R A. On the theory of oxidation reduction reactions involving electron transfer. I [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1956, **24**(5): 966-978.
- [10] OLIVIER J P, OCCELLI M L. Surface area and microporosity of a pillared interlayered clay (PILC) from a hybrid density functional theory (DFT) method[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**(3): 623-629.
- [11] MARCUS R A. Chemical and electrochemical electron-transfer theory[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1964, **15**: 155-196.
- [12] FLEMING G R, MARTIN J L, BRETON J. Rates of primary electron transfer in photosynthetic reaction centres and their mechanistic implications [J]. *Nature*, 1988, **333**: 190-192.
- [13] FRONTIERA R R, MATHIES R A. Femtosecond stimulated Raman spectroscopy [J]. *Laser Photonics Reviews*, 2011, **5**(1): 102-113.
- [14] CHENG Y C, FLEMING G R. Dynamics of light harvesting in photosynthesis [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2009, **60**: 241-262.
- [15] FANG C, FRONTIERA R R, TRAN R, *et al.* Mapping GFP structure evolution during proton transfer with femtosecond Raman spectroscopy[J]. *Nature*, 2009, **462**: 200-204.
- [16] DASGUPTA J, FRONTIERA R R, TAYLOR K C, *et al.* Ultrafast excited-state isomerization in phytochrome revealed by femtosecond stimulated Raman spectroscopy [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 2009, **106**(6): 1784-1789.
- [17] FRONTIERA R R, DASGUPTA J, MATHIES R A. Probing interfacial electron transfer in coumarin 343 sensitized TiO₂ nanoparticles with femtosecond stimulated Raman[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(43): 15630-15632.
- [18] YU Hai-li, HU Shun-xing, YUAN Ke-e, *et al.* Observations of atmospheric CO₂ concentration profiles over Hefei area with Raman lidar[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, **41**(7): 812-817.
于海利, 胡顺星, 苑克娥, 等. 合肥上空大气二氧化碳 Raman 激光雷达探测研究[J]. 光子学报, 2012, **41**(7): 812-817.
- [19] LI Zi-da, TAO Zhan-hua, MENG Ling-jing, *et al.* Sorting economic microorganisms by using optical manipulation and Raman microspectroscopy[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(5): 722-727.
李自达, 陶站华, 孟令晶, 等. 分选特殊产物微生物的喇曼光谱法[J]. 光子学报, 2011, **40**(5): 722-727.
- [20] LIN Man-man, NIU Li-yuan, QIN Zhao-jun, *et al.* Semi-quantitative analysis of blood glucose using Raman spectroscopy[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, **41**(1): 112-115.
林漫漫, 牛丽媛, 覃赵军, 等. 喇曼光谱对血糖的半定量分析[J]. 光子学报, 2012, **41**(1): 112-115.
- [21] JIANG L L, SONG, Y F, YANG, Z L, *et al.* Research of the spectral properties of the rhodamine 101 dye [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, **31**(5): 1348-1351.
- [22] LIU W L, WANG Z G, ZHENG Z R, *et al.* Density functional theoretical analysis of the molecular structural effects on Raman spectra of β -carotene and lycopene [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2012, **30**(10): 2573-2580.
- [23] JIANG L L, LIU W L, SONG Y F, *et al.* Fluorescence and Raman spectroscopic characteristics of the photo-induced electron transfer of coumarin 343 dye-sensitized TiO₂ nanoparticles[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, **28**(12): 2953-2957.
- [24] JIANG L L, SONG Y F, LIU W L, *et al.* Research of fluorescent properties of photo-induced electron transfer of 5 (6)-carboxyfluorescein dye-sensitized TiO₂ nanoparticles[J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, **61**(9): 090505.
- [25] GHOSH H N. Charge transfer emission in coumarin 343 sensitized TiO₂ nanoparticle: A direct measurement of back electron transfer [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, **103**(47): 10382-10387.
- [26] SHOUTE L C T, LOPPNOWA G R. Excited-state dynamics of alizarin-sensitized TiO₂ nanoparticles from resonance Raman spectroscopy [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2002, **117**(2): 842-850.
- [27] HUBER R, MOSER J E, GRÄTZEL M, *et al.* Real-time observation of photoinduced adiabatic electron transfer in strongly coupled dye/semiconductor colloidal systems with a fs time constant [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**(25): 6494-6499.
- [28] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, *et al.* Gaussian 03, Revision E. 01 [R]. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.