

电解质对吸附于纳米银粒子表面荧光素的光谱学性质的影响

王悦辉¹ 周 济^{*2} 王 婷²

(¹ 电子科技大学中山学院化学与生物系, 中山 528402)

(² 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 在含有纳米银的荧光素溶液(Fl-Ag)中引入 KNO₃、KCl、Ca(NO₃)₂ 和 CaCl₂ 电解质, 利用透射电子显微镜、紫外-可见分光光度计和荧光分光光度计等技术研究电解质对 Fl-Ag 溶液的显微结构和光谱学性质的影响。结果表明, 电解质离子与纳米银粒子间存在较强的相互作用, 这种强的相互作用造成纳米银粒子不同程度的聚集和生长。各电解质引起的纳米银粒子的聚集程度关系为 CaCl₂>Ca(NO₃)₂>KCl>KNO₃。随着电解质加入量的增加, 溶液的荧光强度先下降, 而后又逐渐增强, 直至达到定值。各电解质对 Fl-Ag 溶液的荧光强度影响强弱关系为 Ca(NO₃)₂>CaCl₂>KCl>KNO₃。本文从分子间的相互作用、能量传输等方面探讨了电解质离子对含有纳米银的荧光素溶液的显微结构和光学性能影响机理。

关键词: 纳米银; 荧光素; 电解质; 局部表面等离子共振; 局域场增强; 荧光增强

中图分类号: O647.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2008)02-0205-06

Effects of Electrolytes on Fluorescent Properties of Fluorescein Binding on Surface of Silver Nanoparticles

WANG Yue-Hui¹ ZHOU Ji^{*2} WANG Ting²

(¹Department of Chemistry and Biology, University of Electronic Science and Technology of
China Zhongshan Institute, Zhong Shan 528402)

(²State Key Lab of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract: The effects of electrolytes, including KNO₃, KCl, Ca(NO₃)₂ and CaCl₂, on microstructure and fluorescent properties of the fluorescein (Fl) solution containing silver nanoparticles (Fl-Ag) were investigated by transmission electron microscopy and UV-Visible spectroscopy and spectrofluorophotometer. The results indicate that the stronger action among electrolyte ions and silver nanoparticle leads to the formation of large particles and aggregates in the solution. The effect order of electrolytes on the aggregates of silver nanoparticles is CaCl₂>Ca(NO₃)₂>KCl>KNO₃. With the increasing of the electrolyte content, the fluorescence intensity decreases first and then increases until to the constant value. The dependence of electrolytes on the fluorescence intensity of the Fl-Ag solution follows the order of Ca(NO₃)₂>CaCl₂>KCl>KNO₃. The effect of electrolytes on microstructure and fluorescent properties of the fluorescein solution containing silver nanoparticles is discussed in terms of the action among electrolytes and energy transfer.

Key words: silver nanoparticle; fluorescein; electrolyte; surface plasmon resonance; local field enhancement; enhanced fluorescence

收稿日期: 2007-09-14。收修改稿日期: 2007-11-05。

国家自然科学基金杰出青年基金(No.50425204)、国家自然科学基金(No.50572043, 10774087)和广东省自然科学基金(No.7300212)和电子科技大学中山学院科研启动基金项目资助。

*通讯联系人。E-mail: zhouji@mail.stinghua.edu.cn

第一作者: 王悦辉, 女, 33 岁, 博士; 研究方向: 信息功能材料及纳米光电材料。

金属纳米结构(如金属纳米微粒、纳米线等)特异的光学性质多年来始终受到人们的高度重视。其中,对于贵金属纳米结构的局部表面等离子体共振(Localized Surface Plasmons Resonance, LSPR)的研究已经成为纳米材料领域的一个新热点^[1-6]。当纳米结构与入射电磁波发生 LSPR 时,就导致在共振频率下对于入射光的强烈吸收以及颗粒附近电场强度的大大增强。这种增强的局域场可以改变吸附于其表面及周围荧光体的自由空间的条件,使荧光体的荧光得到增强或猝灭,这种现象称为金属增强荧光效应(Metal-Enhanced Fluorescence, MEF)^[1-7]。就 MEF 方面的研究,迄今为止已开展了大量的工作,特别是在生物分子检测等方面取得了重要突破,现已作为新一代生物检测、标记及生物和化学传感器的开发技术成为人们研究的热点^[8-15]。

金属纳米结构产生的局部电磁场状态与纳米材料的显微结构(几何状态、界面结构、介电环境、与受体的结合状态等)关系甚大,且金属纳米结构的引入同时可能引入某种新的发光猝灭机制。因此迄今为止尚无法从理论上预言纳米结构对各种发光受体的作用效果^[16,17]。纳米结构与表面吸附的荧光受体间存在较强的化学和物理作用,研究者试图通过研究纳米结构与荧光受体间的表面吸附、脱附、成键、电子转移及能量传递等现象来进一步揭示纳米材料所构成系统的光化学和光物理过程的机制。

电解质会影响纳米结构在溶胶体系中的分散状态和纳米结构表面物理化学性能,从而引起纳米结构所产生的局部电磁场状态的改变^[18-22]。早在 20 世纪 80 年代,研究者这就发现卤素离子能造成纳米粒子的聚集,并认为纳米粒子的聚集是由于 Cl⁻离子易与纳米银表面的活性点结合,形成 Ag-Cl 配合物所致。同时研究指出这种配合物具有固定金属表面“活位”作用,有利于纳米金属粒子与吸附分子间发生电荷转移。最近 Thomas 等^[22]研究发现 Au-BT:Eu³⁺/Tb³⁺中加入电解质会引起荧光强度下降,并在加入 Cu²⁺时金纳米粒子形成超晶格结构。Murry 等^[23]在含有金纳米粒子的[Ru(bpy)₃]²⁺体系中加入电解质,发现荧光猝灭释放现象。司民真等^[24]研究发现 KBr 对吸附在不同电性的纳米银上的染料的荧光影响不同。KBr 使在正电性纳米银上的染料荧光猝灭,而在负电性纳米银上的荧光增强。我们曾经对水溶液中纳米银

粒子与荧光素(Fluorescein,简称 FI)分子间的组装及能量传输机制等进行了系统的研究。本工作在前期工作的基础上,进一步探讨电解质对纳米银-荧光素所构成体系的显微结构和光谱学性质的影响。

1 实验部分

1.1 实验

硝酸银、柠檬酸三钠、硼氢化钠、FI、KCl、CaCl₂、KNO₃ 和 Ca(NO₃)₂ 均为分析纯试剂,溶剂为二次去离子水。纳米银的制备工艺如下:称取 3.4 mg AgNO₃ 溶解到 80 mL 去离子水中,在剧烈搅拌情况下加入 0.0148 g Na₃C₆H₅O₇,继续搅拌 5 min 后,用注射器量取已溶解到冰冷的去离子水中的 NaBH₄(1 mmol·L⁻¹×2.4 mL),快速注入到上述溶液中,继续搅拌 10 min 后停止,室温下放置 2 d,保存备用。

试样制备采用银溶胶与荧光素溶液均匀混合(混合体系记为:FI-Ag),加二次去离子水稀释,保持混合溶液中 FI 的浓度恒定为 1 μmol·L⁻¹ (为了减少 FI 分子浓度的影响,根据前期对 FI-Ag 体系的研究结果确定该浓度溶液为研究对象),再向 FI-Ag 体系中分别加入浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 的 KCl、CaCl₂、KNO₃ 和 Ca(NO₃)₂ 溶液,均匀混合后放置 30 min,测溶液的吸收光谱和荧光光谱。

1.2 表征

纳米银粒子大小和形貌采用透射电镜(JEOL-JEM-200CX 型,日本电子公司)观察。将纳米银滴加在铜网上,在室温下自然干燥,在加速电压 200 kV 和不同放大倍数下观察。采用 BROOKHAVEN INSTRUMENTS Zeta 电位计测试纳米银溶胶在室温下的电势,表明纳米银粒子具有负电性。吸收光谱采用 UV-500 PC 型紫外-可见分光光度计测定。吸收范围是 200~900 nm,分辨率是 2 nm,选用该仪器的标准模式,用石英玻璃试管。荧光光谱采用 VARIAN Cary-Eclipse 型荧光分光光度计测定。所有荧光测试均在室温下进行,测试时激发狭缝和发射狭缝均保持为 2.5 nm,发射波长为 512 nm,激发波长为 489 nm。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

图 1 为纳米银的透射电镜图和吸收光谱图。从图 1 可见,纳米银粒子的平均粒径约为 4.5 nm,特征吸收峰为 392 nm。

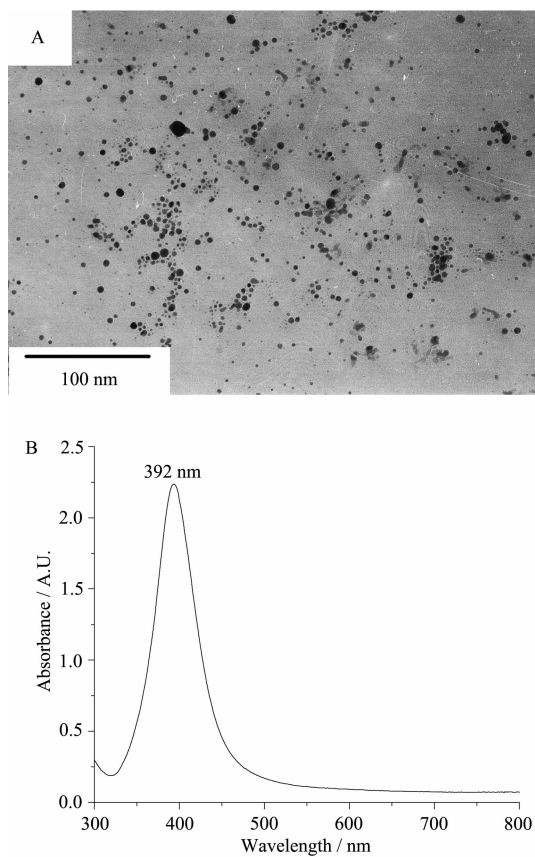


图1 银溶胶的TEM图(A)和吸收光谱(B)

Fig.1 TEM micrographs (A) and optical absorption spectrum (B) of Ag colloids

图2为 $1\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FI 纯溶液及其与 $0.75\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的纳米银溶胶的混合溶液(记为:FI-Ag)和分别加入 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl、CaCl₂、KNO₃ 和 Ca(NO₃)₂ 溶液的吸收光谱。从图2A中曲线a可见,当FI中加入银溶胶后,其吸收峰红移14 nm。引起FI吸收峰红移的原因已经在文献^[22,23]详细讨论。当FI-Ag溶液中加入电解质,溶液的吸收光谱变化规律有所不同。当加入KCl时,纳米银的特征吸收峰强度略下降并红移,在520~700 nm 内的吸收略增强,表明纳米银出现少量的聚集和生长;当加入KNO₃时,纳米银的特征吸收

峰强度也略下降并红移,但长波段的吸收带几乎无变化。这说明加入KCl时纳米银粒子的聚集主要是由Cl⁻引起的。Cl⁻与纳米银粒子间存在较强相互作用,Cl⁻易夺取纳米银粒子表面的电子及促进电子转移,从而导致纳米银粒子团聚和生长。K⁺与纳米银粒子间的相互作用较弱,不易导致纳米银粒子的团聚,但可促使纳米银粒子的生长。当分别加入CaCl₂和Ca(NO₃)₂时,纳米银的特征吸收峰强度明显下降,FI的吸收峰(489 nm)强度增加,在520~800 nm 内出现强的宽吸收带,表明纳米银粒子大量的聚集和长大,颗粒尺寸分布范围变大。实验过程中发现加入上述两种电解质后,溶液的颜色变红,且随着加入量的增加颜色加深,表明纳米银粒子发生聚集和长大,这与吸收光谱的结果一致。随着电解质质量的增加,纳米银的特征吸收峰强度逐渐下降,而520~800 nm 吸收带逐渐展宽。当电解质质量达到一定值时,继续加入电解质,FI-Ag吸收曲线变化甚微,表明电解质的量达到饱和。从图2可见,FI-Ag溶液中加入各种电解质后,FI-Ag的吸收峰位(489 nm)并没有发生改变。这说明电解质的加入并没有完全改变FI分子与纳米银粒子间的相互作用。我们也测试了在纯FI溶液和银溶胶中分别加入上述各电解质后溶液的吸收谱。研究发现,纯FI溶液中加入电解质后吸收谱没有任何变化,但是银溶胶的吸收谱出现了与图2类似的现象。说明电解质的加入对FI没有影响,仅是对纳米银粒子产生作用。

比较加入相同浓度的电解质后FI-Ag溶液吸收光谱的变化可知,电解质引起的纳米银粒子的聚集程度的关系为:CaCl₂>Ca(NO₃)₂>KCl>KNO₃。我们实验制备的纳米银粒子表面带有负电性,与阳离子间存在较强的库仑引力,导致银纳米子表面所带电荷量降低,粒子容易聚集。聚集的纳米粒子间相互融合、生长,从而使颗粒尺寸分布范围增加。实验结果表明,Ca²⁺与纳米银粒子间的库仑引力作用远大于

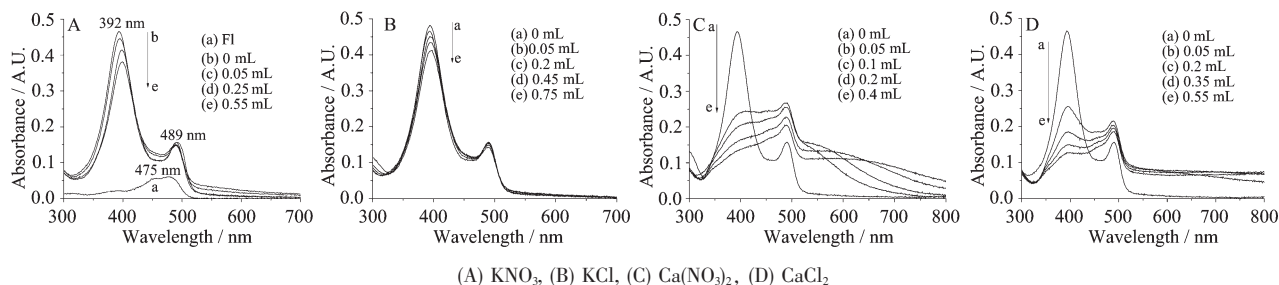


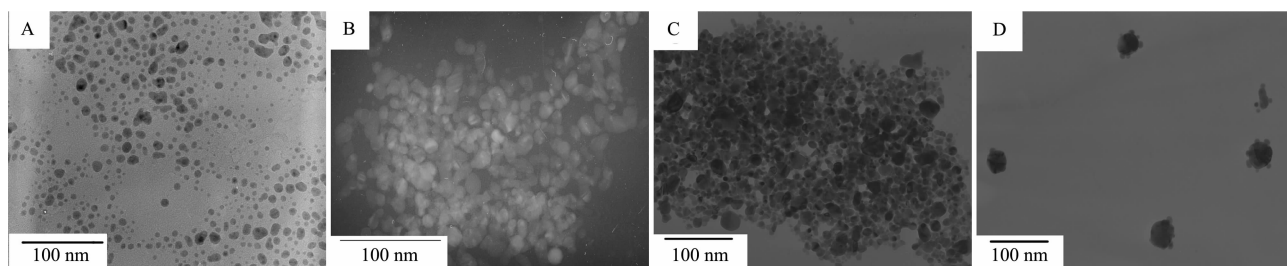
图2 FI-Ag溶液中加入不同浓度电解质溶液的吸收光谱

Fig.2 Absorption spectra of the FI-Ag solution containing different electrolytes

Cl⁻与纳米银粒子表面的活性点的作用(比较图 1A 和 1C 加入相同浓度的 Ca²⁺和 Cl⁻)。Ca²⁺和 Cl⁻的共同作用将促使纳米银粒子间的聚集程度增加。相同电荷浓度的条件下, Ca²⁺引起的纳米银粒子的聚集程度远大于 K⁺, 说明电解质离子引起纳米银粒子聚集的因素不仅仅是库仑引力作用, 还与离子其他特性有关。目前, 针对这方面的工作仍在深入研究中。

图 3 为几个样品的 TEM 图。从图中可见, 加入 KNO₃ 的溶液中的纳米银粒子并无明显团聚现象, 但部分晶粒尺寸略增加(图 3A), 而加入 KCl、CaCl₂ 的溶液中存在较多大颗粒和团聚体(图 3B、3C), 这与吸收光谱分析结果一致。但是在加入 Ca(NO₃)₂ 的溶

液中, 发现纳米银粒子形貌非常特殊(图 3D), 颗粒呈粒径约 70 nm 的球形, 表面吸附少量粒径约 6~8 nm 的小粒子。仔细观察球形颗粒, 其表面是不规则的, 类似许多的颗粒融合而成。我们在含有纳米银的罗丹明 B、三联吡啶钌溶液中加入 Ca(NO₃)₂ 溶液也观察到类似的颗粒形貌(此部分工作待发表)。结合吸收光谱(图 2C)的变化特点, 初步分析认为, 这与 Ca²⁺与纳米银粒子间的库仑引力作用相关。而在含有 Cl⁻的溶液中, 由于 Cl⁻的桥链作用使纳米银粒子更容易形成无规则的团聚体。银纳米粒子在不同电解质作用下聚集态的研究为金属纳米粒子与荧光体间相互作用机理及纳米粒子的稳定性等提供了新的信息。



(A) KCl, (B) KNO₃, (C) CaCl₂, (D) Ca(NO₃)₂

图 3 溶液中加入不同的电解质的 TEM 图

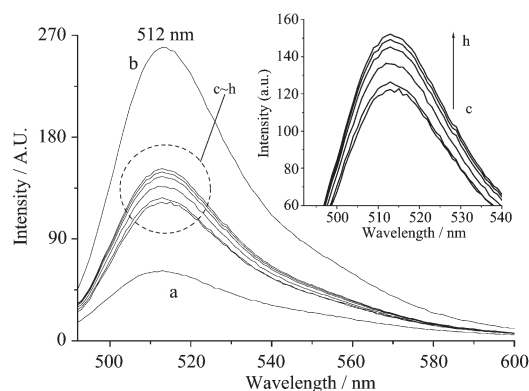
Fig.3 TEM micrographs of the FI-Ag solutions containing different electrolytes

2.2 荧光光谱

图 4 为 1 μmol·L⁻¹ FI 纯溶液及其与 0.75 μmol·L⁻¹ 的纳米银溶胶的混合溶液和混合溶液中加入 0.1 mol·L⁻¹ Ca(NO₃)₂ 的发射光谱(激发波长为 489 nm)。从图 4 可见, FI 溶液中加入纳米银, 荧光强度明显增强(曲线 4b)。当 FI-Ag 混合溶液中加入 Ca(NO₃)₂, 随着 Ca(NO₃)₂ 量的增加, 荧光强度先下降, 而后又逐渐增加(曲线 4c~h)。当 Ca(NO₃)₂ 加入量达到 0.5 mL 后, 再继续增加 Ca(NO₃)₂, 荧光强度变化不大, 表明此时体系达到平衡。与纯 FI 溶液的荧光强度相比, 加入 Ca(NO₃)₂ 的 FI-Ag 溶液的荧光强度均高于纯 FI 溶液的荧光强度, 表明电解质的加入并不会造成纳米银对 FI 荧光猝灭, 而是随着 Ca(NO₃)₂ 浓度的增加, 存在纳米银的荧光增强效应降低和荧光猝灭释放效应。图 5 给出 FI-Ag 混合溶液中分别加入 KCl、CaCl₂、KNO₃ 和 Ca(NO₃)₂ 溶液的荧光强度相对变化率(加入电解质的 FI-Ag 混合溶液荧光积分强度与未加入电解质混合溶液的荧光积分强度比)与电解质的量的关系。从图 5 可见, FI-Ag 溶液中加入 KCl 和 CaCl₂, 溶液荧光强度的变化规律与加入 Ca(NO₃)₂ 相似, 而加入 KNO₃ 的 FI-Ag 溶液的荧光强

度一直下降。实验结果表明, 电解质对 FI-Ag 溶液的荧光强度影响的强弱顺序为: Ca(NO₃)₂ > CaCl₂ > KCl > KNO₃。

具有金属性的纳米结构可通过表面等离子体激发与光子间强烈的共振耦合作用极大地增强纳米结构周围的电磁场, 进而提高纳米结构附近发光体的



(a) the pure FI, (b) the mixture solution of FI-Ag, (c)~(h) the mixture solution of them containing the different contents of Ca(NO₃)₂ 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.75 mL (excitation at 489 nm)

图 4 FI-Ag 溶液中加入 Ca(NO₃)₂ 的荧光光谱

Fig.4 Emission spectra of the mixture solution of FI-Ag added Ca(NO₃)₂

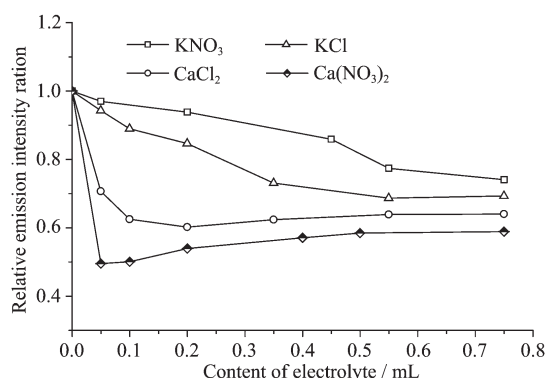


图 5 FI-Ag 溶液中加入 KCl、CaCl₂、KNO₃ 和 Ca(NO₃)₂ 溶液的荧光强度相对变化率与电解质的量的关系

Fig.5 Electrolytes contents dependence of the relative emission intensity ratios of the mixture solution of FI-Ag added different electrolytes, which are KCl, CaCl₂, KNO₃ and Ca(NO₃)₂

激发强度,将能量传至系统发光中心,使发光中心的辐射跃迁几率大幅度提高,荧光增强^[1,17-28]。由于金属纳米结构的能量传输性质决定于光辐射与纳米结构产生的局域电磁场状态等多种因素,因此,纳米结构引入的同时也可能引入某种发光猝灭机制。金属纳米结构对发光体荧光作用往往就是荧光增强和荧光猝灭相互竞争的结果,这主要与发光体分子附近局域电磁场增强和分子到金属表面无辐射跃迁能量转移过程有关^[1,5,22-28]。当满足吸收共振增强和辐射共振增强时,荧光增强,反之荧光猝灭。

在水溶液中,FI 分子吸附在纳米银颗粒表面,与纳米银间相互作用形成基态复合物 FI_nAg,该基态复合物的生成使 FI 分子与纳米银的距离接近至有效能量传输距离,分子“感受”到局域场增强,实现了纳米银能量向 FI 分子的转移,溶液的荧光增强。同时,基态复合物的生成破坏了诱导效应,可使 FI 分子共扼体系中 π 电子云的密度增加,使分子荧光增强。此外,吸附作用也降低了 FI 分子间由于碰撞过程所导致的荧光猝灭。在这些因素共同作用下,纳米银与 FI 分子间的荧光增强效应远远超过无辐射能量转移过程,因此溶液的荧光增强。在该体系中加入电解质(电解质的浓度远大于纳米银及 FI 浓度),由于电解质离子与纳米银之间存在较强的相互作用,与 FI 之间产生了竞争吸附,竞争的结果使部分 FI 分子从银表面脱附,这不仅使 FI 分子到纳米银粒子表面的距离增大,分子“感受”到的局域场减弱,同时

使共扼体系的 π 电子云密度降低,两方面的因素导致了荧光强度下降。当溶液中电解质浓度达到一定值后,电解质离子导致纳米银表面双电层减薄, ζ 电势升高,这使得一方面 FI 分子与纳米银的距离减小,FI 分子感受的局域场增强;另一方面 FI 分子与纳米银的斥力减小,吸附在纳米银上的 FI 分子逐渐增多,从而荧光又有所增强。图 6 为 FI 溶液中加入纳米银后 FI 分子与纳米银间相互作用以及混合溶液中加入电解质后电解质离子与 FI 分子和纳米银间相互作用示意图。

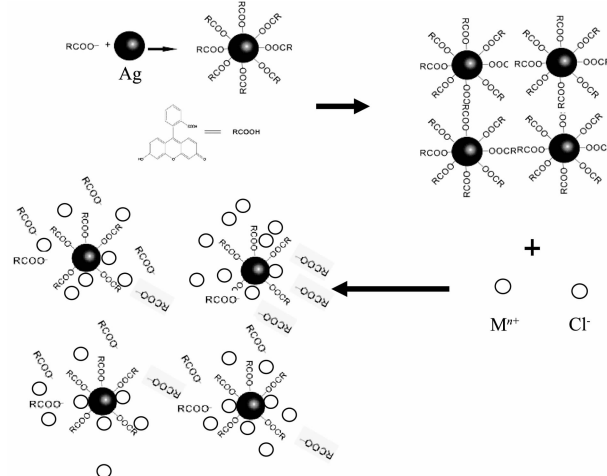
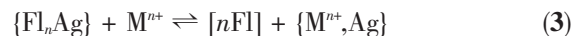
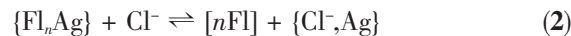


图 6 溶液中加入电解质后电解质离子与 FI 分子和银纳米粒子间相互作用示意图

Fig.6 Scheme for the interaction of electrolytes with FI and silver nanoparticles

根据文献^[23],此时溶液中存在多个反应平衡过程,我们可以简化反应过程,用下列各式表示体系中存在的动态平衡反应:



其中, M^{n+} 表示阳离子。

正是这些动态平衡反应过程的存在使溶液的荧光强度在一定电解质的浓度条件下达到定值。溶液的荧光强度并不能完全恢复到未加入电解质时的状态,这不仅是因为体系中存在各分子间相互作用的动态平衡,而且也与介质环境等有关,特别是碰撞猝灭是无法消除的。这说明电解质存在的总的作用结果是减弱纳米银的荧光增强效应。我们也在纯 FI 溶液中加入各种电解质,发现电解质对溶液的荧光没有任何影响。因此,我们认为在 FI-Ag 溶液中电解质是通过改变纳米银的性质进而改变了纳米银对 FI

分子光谱学性质的作用。这方面的研究结果表明,我们可以在纳米结构体系中引入适当的电解质离子来调控纳米结构与发光体间相互作用,包括显微结构以及光学性质等。

从图 5 可见,相同浓度条件下, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 不仅使 FI-Ag 溶液荧光强度降低幅度最大,而且使 FI-Ag 溶液荧光强度再增加的幅度也是最大,且达到平衡所需浓度最低。根据式(2)和(3),相同电解质浓度条件下,加入 CaCl_2 对 FI-Ag 溶液荧光所产生的作用最大才对?为什么是 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液?分析认为可能是电解质的阴离子和阳离子间也存在着与纳米银粒子的竞争吸附。本实验中所用的纳米银粒子具有负电性,与阳离子间的作用较强,而二价离子所带电荷较多,故其与 FI 分子在纳米银粒子表面的竞争吸附作用较强,对 FI-Ag 溶液荧光强度影响较大。而在加入 CaCl_2 的体系中,由于阳离子(Ca^{2+})与 Cl^- 间存在着在纳米银粒子表面的竞争吸附以及与纳米银粒子表面的电荷补偿作用,使得对 FI-Ag 溶液荧光强度影响减弱。我们在含有纳米银的罗丹明 B,三联吡啶钌溶液中加入上述电解质溶液,也观察到类似的规律。结合图 2C 和图 3D 的表征结果,有关 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 对 FI-Ag 溶液光谱学性质及纳米银形貌的影响机理仍在深入研究中。

3 结 论

在含有纳米银的荧光素溶液中引入 KNO_3 、 KCl 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 CaCl_2 电解质,利用透射电子显微镜、紫外-可见分光光度计和荧光分光光度计等技术研究了电解质对 FI-Ag 溶液的显微结构和光谱学性能的影响。结果表明,电解质离子与纳米银粒子间存在较强的相互作用,这种强的相互作用造成纳米银粒子不同程度的聚集和生长。各电解质引起的纳米银粒子的聚集程度关系为: $\text{CaCl}_2 > \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{KCl} > \text{KNO}_3$ 。随着电解质加入量的增加,溶液的荧光强度先下降,而后又逐渐增强,直至达到定值。各电解质对 FI-Ag 溶液的荧光强度影响强弱关系为 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{CaCl}_2 > \text{KCl} > \text{KNO}_3$ 。本文从分子间的相互作用、能量传输等方面探讨了电解质离子对含有纳米银的荧光素溶液的显微结构和光学性能影响机理。

参考文献:

- [1] Stefan A M, Pieter G K, Harry A A, et al. *Nature Materials*, **2003**,**2**:229~232
- [2] Haes A J, Chang L, Kleing W L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:2264~2271
- [3] Petit L, Griffin J, Carlie N, et al. *Materials Lett.*, **2007**,**61**:2879~2882
- [4] Chowdhury M H, Lakowicz J R, Geddes C D, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**,**88**:173104-1~173104-3
- [5] Zhang J, Malicka J, Gryczynski I, et al. *Anal. Biochem.*, **2004**, **330**:81~86
- [6] Fu Y, Lakowicz J R. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**:22557~22562
- [7] Geddes C D, Lakowicz J R. *J. Fluorescence*, **2002**,**12**:121~129
- [8] Chowdhury M H, Malyn S N, Aslan K, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**:22644~22651
- [9] Aslan K, Malyn S N, Geddes C D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**:13372~13373
- [10] Aslan K, Holley P, Geddes C D. *J. Immunological Methods*, **2006**,**312**:137~147
- [11] Aslan K, Huang J, Wilson G M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**:4206~4207
- [12] Ray K, Badugu R, Lakowicz J R. *Langmuir*, **2006**,**22**:8374~8378
- [13] Chowdhury M H, Aslan K, Malyn S N, et al. *J. Fluoresc.*, **2006**, **16**:295~299
- [14] Aslan K, Holley P, Geddes C D. *J. Mater. Chem.*, **2006**,**16**:2846~2852
- [15] Ray K, Badugu R, Lakowicz J R. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:13499~13507
- [16] Nabika H, Deki S. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**:9161~9164
- [17] Gryczynski Z, Borejdo J, Calander N. *Anal. Biochem.*, **2006**, **356**:125~131
- [18] Lakowicz J R. *Anal. Biochem.*, **2001**,**298**:1~24
- [19] Zhang P X, Fang Y, Wang W N, et al. *J. Raman Spectrosc.* **1990**,**21**:127~131
- [20] Mandal S, Gole A, Lala N, et al. *Langmuir*, **2001**,**17**:6262~6469
- [21] Lakowicz J R. *Anal. Biochem.*, **2005**,**337**:171~183
- [22] Ipe B I, Yoosaf K, Thomas K G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**:1907~1913
- [23] Huang T, Murry R W. *Langmuir*, **2002**,**18**:7077~7081
- [24] SI Min-Zhen (司民真), WU Rong-Gou (武荣国), ZHANG Peng-Xiang (张鹏翔). *China J. Chem. Phys. (Huaxue Wuli Xuebao)*, **2002**,**15**(5):346~350
- [25] WANG Yue-Hui (王悦辉), ZHOU Ji (周 济), SHI Shi-Kao (石士考). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(9):1578~1584
- [26] Marco M, Nelsi Z, Luca P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**:2418~2419
- [27] Borejdo J, Gryczynski Z, Calander N, et al. *Biophys.*, **2006**,**91**:2626~2635
- [28] Ipe B I, Mahima S, Thomas K G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:7174~7175