

纳米银对表面吸附甲基橙分子的光谱学性质的影响

王悦辉* 朱一水 朱朔萱

(电子科技大学中山学院化学与生物系, 中山 528402)

摘要: 甲基橙溶液中引入纳米银胶, 甲基橙分子的 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 电子跃迁吸收蓝移。随着纳米银胶浓度增加, S_2-S_0 跃迁荧光发射强度不断下降, 发射峰红移, 而 S_1-S_0 跃迁荧光发射强度不断增加。纳米银对 pH=2.1 的甲基橙溶液的 S_1-S_0 跃迁荧光发射强度增强高于 pH=6 的甲基橙溶液。采用透射电子显微镜、紫外-可见吸收分光光度计和荧光分光光度计等手段从局域场增强、分子间的相互作用和能量传输等方面初步探讨了纳米银胶对表面吸附甲基橙分子光谱学性质影响机制。

关键词: 纳米银; 甲基橙; 局域场增强; 能量传输

中图分类号: O614; O647.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)08-1415-06

Effect of Silver Nanoparticles on Spectroscopy Properties of Methyl Orange

WANG Yue-Hui* ZHU Yi-Shui ZHU Shuo-Xuan

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

Abstract: Absorption bands of electronic transitions of $\pi-\pi^*$ and $n-\pi^*$ are blue-shifted after the addition of silver colloid. The intensity of fluorescence caused by S_2-S_0 electronic transition and S_1-S_0 electronic transition is quenched and enhanced, respectively, and the effect increases with the increasing of silver colloid concentration. The enhancement of fluorescence of methyl orange with pH value of 2.1 adsorbed on silver colloid is higher than that of pH value of 6.4. The effect of silver colloid on the fluorescent properties of the methyl orange solution is discussed in terms of the local field enhancement and the action among silver nanoparticles and methyl orange and energy transfer investigated by transmission electron microscopy and UV-Visible spectroscopy and spectrofluorophotometer.

Key words: silver nanoparticle; methyl orange; local field enhancement; energy transfer

金属纳米结构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^[1-15]。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)^[1-4]。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^[1-8]。

美国 Maryland 大学的 Lakowicz 教授领导的研究小组^[1-4]从 1999 年开始从理论和实验两个方面系统地研究这一特殊的荧光现象。他们发现将荧光分

收稿日期: 2010-02-27。收修改稿日期: 2010-05-13。

广东省自然科学基金(No.7300212)项目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: wangzsedu@126.com

第一作者: 王悦辉, 女, 35 岁, 副教授; 研究方向: 信息功能材料及光电子材料。

子置于粗糙金属表面可增加荧光分子的荧光量子产率、降低荧光寿命、提高光稳定性;将荧光分子置于超薄金属表面可实现荧光高度定向发射,从而大大提高荧光信号的采集效率。根据实验研究,Lakowicz 等^[5]提出了辐射等离子体模型(Radiating plasmons, RP),以期对实验结果做出解释。Geddes 等^[6-11]对表面增强荧光现象、产生机理和应用也做了深入的研究。研究发现铁、铜和锌等金属薄膜也能产生表面等离子体耦合特性;金属荧光增强效应的强弱与入射光波长及共振角密切相关^[6-11]。我们曾经研究了纳米银胶粒对稀土发光材料、荧光素、钌联吡啶和罗丹明 B 体系光谱学性质的影响。研究结果表明,纳米银的荧光增强效应与其显微结构(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^[12-15]。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,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可揭示纳米材料所构成系统的光化学和光物理过程的机制。但纳米材料的引入往往又引入新的猝灭机制,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]。

甲基橙(methyl orange, MO)即对二甲基氨基偶氮苯磺酸钠($C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$, Sodium *p*-dimethylaminoazobenzene sulfonate)是典型的偶氮染料之一,还是常用的酸碱指示剂,变色范围为 pH=3.1~4.4 左右,酸性条件下以醌式存在,碱性条件下以偶氮式存在^[18],紫外-可见光吸收和荧光性质较丰富。它也是一种常用研究催化动力学过程和神经递质作用的光谱探针。图 1 给出甲基橙的结构式。考虑荧光受体与纳米金属结构间的相应作用,我们引入甲基橙作为研究体系。研究结果表明,纳米银粒子可增强甲基橙分子长波段处由共轭结构所产生的荧光,猝灭短波段处由苯环结构所产生的荧光。本文从表面局域场增强、分子间的相互作用、能量传输等方面探讨了纳米银粒子对甲基橙溶液光谱学性质的影响机理。

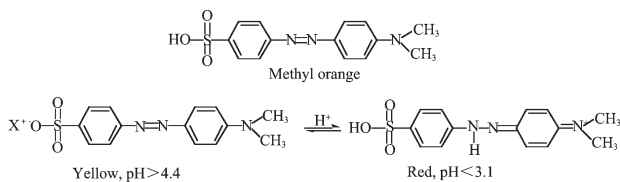


图 1 甲基橙结构式

Fig.1 Structure of methyl orange

1 实验部分

1.1 实验

实验中所用的硝酸银、柠檬酸三钠、硼氢化钠、甲基橙均为分析纯试剂,溶剂为二次去离子水。纳米银的制备采用硼氢化钠还原硝酸银法^[19]。图 2 给出纳米银的透射电镜图和吸收光谱图。从图 2 可见,纳米银粒子的平均粒径约为 8 nm,特征吸收峰位为 394 nm。试样制备采用银溶胶与甲基橙溶液均匀混合(混合体系记为:MO-Ag),加二次去离子水稀释,保持混合溶液中甲基橙的浓度恒定为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,均匀混合后放置 5 min,测溶液的吸收光谱和荧光光谱。

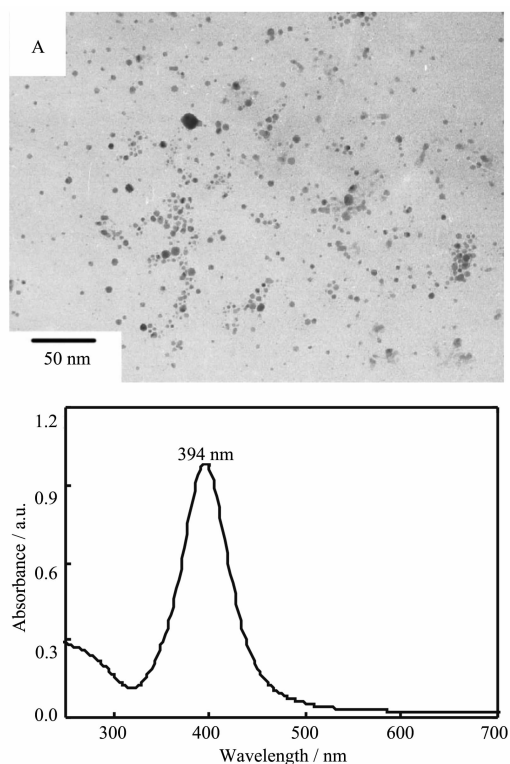


图 2 银溶胶的 TEM 图(a)和吸收光谱(b)

Fig.2 TEM image(a) and optical absorption spectrum (b) of silver colloid

1.2 表征

纳米银粒子大小和形貌采用透射电镜(TEM, JEOL-JEM-200CX 型,日本电子公司)观察。将纳米银滴加在铜网上,室温下自然干燥后在加速电压 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正电性。采用 pH-4CT 酸度计监控溶液的 pH 值。吸收光谱采用 760CRT 紫外-可见分光光度计测定。吸收范围是

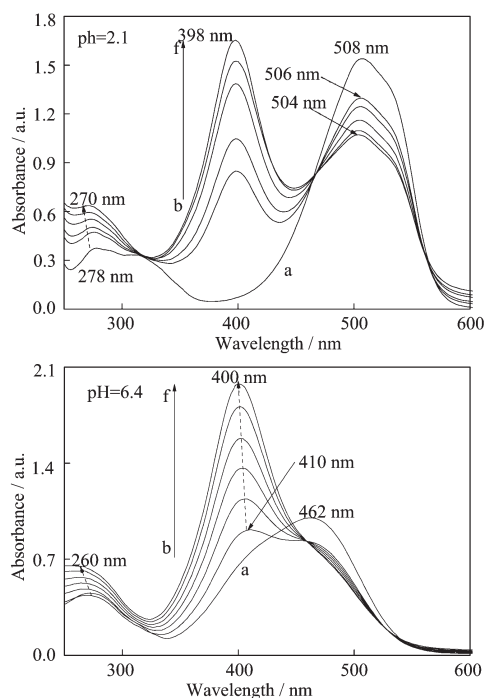
200~900 nm,分辨率为 2 nm,选用该仪器的标准模式,用石英玻璃比色皿。荧光光谱采用 970CRT 荧光分光光度计测定。所有荧光测试均在室温下进行,测试时激发狭缝和发射狭缝均保持为 5 nm,激发波长为 270 nm。

2 结果与讨论

2.1 MO-Ag 体系的吸收光谱

甲基橙(MO)是常用的酸碱指示剂,在酸性和碱性溶液中都有几种共振结构形式存在,其紫外-可见光吸收和荧光性质随着 pH 值的改变会发生丰富的变化。我们研究了不同 pH 值(1.5~8.2)条件下纳米银对甲基橙溶液光谱学性质影响。结果表明,纳米银可增强 MO 分子中与共轭有关的荧光,猝灭与苯环结构有关的荧光。这规律与体系的 pH 值无关。然而,随着 pH 值增加,纳米银的荧光增强效应减弱。有关甲基橙溶液的 pH 值对金属荧光增强效应影响我们将另文讨论。这里我们选择 pH=2.1 和 pH=6.4 的甲基橙溶液作为实例来讨论。图 3 为 pH=2.1 和

pH=6.4 的甲基橙溶液中加入不同浓度纳米银的吸收光谱及 TEM 图。从图 3(a)可见,甲基橙溶液在 278 和 508 nm 分别有一个弱、强吸收峰。前者对应苯环结构的吸收,即平行于分子长轴的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收;后者对应醌型结构和 β -偶氮位质子化吸收,即 $n-\pi^*$ 电子跃迁吸收^[19-20]。当溶液的 pH=6.4(图 3(b))时, $n-\pi^*$ 电子跃迁吸收峰蓝移至 462 nm,这是由于分子结构由醌型结构转变为脞式结构所致。当甲基橙溶液中加入纳米银,吸收光谱在 320~450 nm 范围内出现新的吸收带,很显然是纳米银的特征吸收带。与图 2(a)比较,峰位分别红移 4 nm(图 3(a))和 6 nm(图 3(b))。甲基橙的 2 个特征吸收峰出现蓝移。随着纳米银浓度增加,纳米银溶胶的特征吸收峰强度和甲基橙溶液短波处的吸收峰强度增加,长波处的吸收峰强度减弱。此外,加入纳米银后吸收谱线交于一点,说明分子与银胶发生了相互作用并生成了复合物。图 4 为 2 种 pH 值的甲基橙溶液中加入 150 mmol·L⁻¹ 纳米银溶胶的 TEM 图。从图 4 可见,部分纳米银颗粒的尺寸增加,同时,在 pH=2.1 溶液中颗粒出现团聚,而在 pH=6.4 的溶液无明显的团聚体。分析认为这与体系中高 H⁺ 浓度有关。



Concentrations of silver colloids from curve a to f: 0, 30, 60, 90, 150, 210 mmol·L⁻¹

图 3 pH 值为 2.1(A)和 6.4(B)的甲基橙溶液中加入不同浓度纳米银溶胶的吸收光谱

Fig.3 (a) Absorption spectra of the methyl orange solutions with pH values of 2.1 (A) and 6.4(B) with the addition of different concentrations of silver colloids

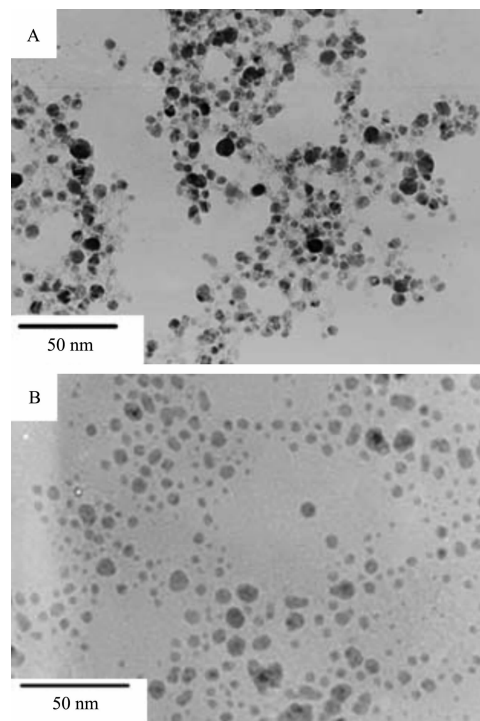
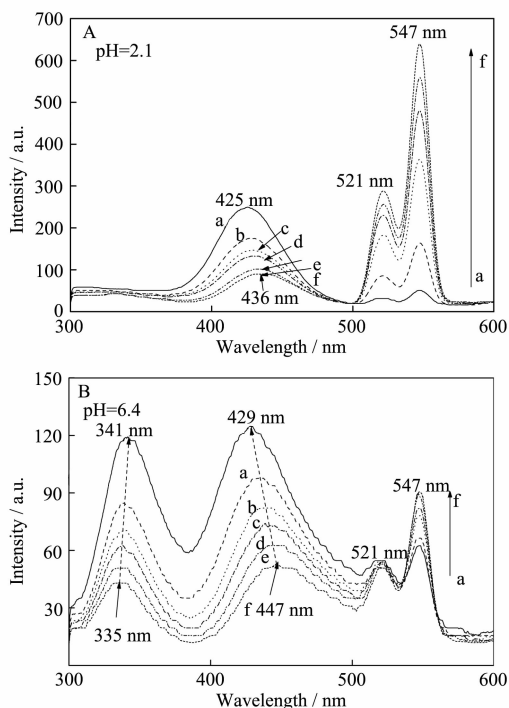


图 4 pH 值为 2.1(A)和 6.4(B)的甲基橙溶液中加入 150 mmol·L⁻¹ 纳米银溶胶的 TEM 图

Fig.4 (a) TEM images of the methyl orange solutions with pH values of 2.1 (A) and 6.4(B) when adding 150 mmol·L⁻¹ silver colloid

2.2 MO-Ag 体系的荧光光谱

图 5 为 pH=2.1 和 pH=6.4 的甲基橙溶液中加入不同浓度纳米银的荧光光谱图。从图 5 可见,在 pH=2.1 的溶液中,用 270 nm 激发甲基橙溶液得到 425 nm 附近的 $S_2 \rightarrow S_0$ 跃迁(与苯环结构有关荧光)和 521~547 nm 间的 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁(与共轭有关的荧光)2 个荧光发射带^[21-22]。在 pH=6.4 的溶液中除了出现上述两个荧光发射带外,还在 341 nm 附近出现了甲基橙聚集体的荧光^[22-23],表明 pH=6.4 的溶液中存在大量甲基橙分子聚集体。甲基橙溶液中加入纳米银, $S_2 \rightarrow S_0$ 跃迁荧光发射带强度下降, $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁荧光发射带强度明显增强。随着纳米银浓度的增加,荧光强度不断下降或增强,但下降或增加幅度减弱。此外,随着纳米银浓度增加, $S_2 \rightarrow S_0$ 跃迁荧光发射峰红移(图 5(A)425 nm 附近和图(B)429 nm 附近)。甲基橙聚集体的荧光发射峰蓝移(图 5(B)341 nm)。实验引入的纳米银浓度最高为 $210 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,没有继续增加纳米银浓度是因为体系中纳米银粒子浓度已较高。此外,避免大量银胶加入导致甲基橙溶液浓度下降



concentrations of silver colloids from a to f: 0, 30, 60, 90, 150, $210 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 5 甲基橙溶液中加入不同浓度的纳米银溶胶荧光光谱($\lambda_{\text{ex}}=270 \text{ nm}$)

Fig.5 Emission spectra($\lambda_{\text{ex}}=270 \text{ nm}$) of the methyl orange solutions containing different concentrations of silver colloids

而引起荧光强度下降。

2.3 发光机理

甲基橙溶液中加入纳米银,正电性的纳米银粒子与甲基橙的 $-\text{SO}_3^-$ 因静电作用相互吸引,使甲基橙分子吸附在纳米银颗粒表面^[23],并与纳米银形成甲基橙-纳米银复合体($\text{Ag}(\text{MO})_n$)。纳米银所产生的表面强局域场使吸附及靠近其表面的甲基橙分子电子云密度分布改变,导致电子跃迁能级差增大,引起吸收峰蓝移。吸附在纳米银粒子表面的甲基橙间相互作用也会引起分子的吸收峰发生蓝移。此外,纳米银溶胶(pH=7)的加入使溶液 pH 值增加,甲基橙质子递变平衡中伴随着的结构改变引起的可见区吸收光谱相应变化,造成吸收蓝移和强度下降^[24]。比较图 3(A)和(B),我们认为长波段吸收带蓝移及强度下降是结构改变所致。甲基橙分子吸附在纳米银粒子表面引起电子从金属粒子转移到吸附分子中使金属粒子表面电子密度下降导致银胶吸收发生红移^[25-26]。纳米银粒子在吸附了甲基橙分子后,其周围介质的折射系数增大可诱使银纳米粒子的表面等离子体共振红移。此外,颗粒长大或团聚也会导致吸收峰红移。根据文献^[23],甲基橙分子在 pH=2.1 和 pH=6.4 溶液中的吸附方式分别是以偶氮苯平面平躺和垂直吸附在纳米银粒子表面。分子垂直吸附在纳米银颗粒表面可增加吸附分子和吸附层厚度,纳米银的表面等离子体共振红移增加。实验中加入纳米银胶的浓度是甲基橙溶液浓度的 3~21 倍,图 3(A)中又可见明显的纳米银特征吸收峰,表明体系中大量自由状态的纳米银粒子存在。

具有导电性的金属纳米结构所产生的强局域场能够敏化吸附在其表面或附近的荧光分子的荧光。荧光增强效率的大小主要取决于两者间的距离^[1-4,27],也与荧光体的荧光量子产率、金属纳米结构几何状态、界面结构、介电环境和荧光体在金属纳米结构表面的吸附密度、结合状态等有关^[1-4,12-15,28]。另外,金属纳米粒子的存在也为分子的荧光激发态提供了一个无辐射能量转移通道,可能引入某种发光猝灭机制,如碰撞猝灭,静电猝灭等^[29-30]。结果表明,金属纳米结构中分子荧光的增强或猝灭主要取决于胶粒表面局域场的增强和分子与胶体表面间的无辐射能量转移两个过程的竞争^[1-4,12-15,27]。当金属纳米结构与荧光分子间距离超过有效能量传输距离时,荧光分子不能感受到金属纳米结构所产生的局域电磁场,故金属纳米结构对荧光分子的荧光几乎无影响

或者由于金属纳米结构对入射光的吸收使荧光分子的荧光强度下降。在静电作用下,甲基橙分子吸附和靠近纳米银粒子表面,苯环结构与纳米银粒子间的距离较小^[2],激发态的荧光分子以非辐射形式将能量传递给纳米银粒子,造成荧光强度下降。随着纳米银浓度增加,非辐射能量损失增加,荧光峰红移。显然,共轭结构与纳米银粒子间的距离在有效能量传输距离内,能够感受到纳米银粒子周围的强局域场,使发光中心的电子激发效率和辐射跃迁几率大幅度提高,使荧光增强。同时,荧光通常发生在具有刚性结构和平面结构的 π 电子共轭体系的分子中,随着 π 电子共轭度的增大,荧光产率也将增大。甲基橙分子为 π 电子丰富的扁平分子结构,甲基橙分子吸附在纳米银粒子表面形成超共轭体系使分子的共轭效应增强,共轭体系中 π 电子云密度增加,有利于荧光增强。此外,从图 5 可见,位于 425 nm 处的荧光峰强度随纳米银浓度增加逐渐下降;而位于 521~547 nm 荧光峰强度随纳米银浓度的增加迅速增强,即 425 nm 处荧光强度下降,就有 521~547 nm 处荧光强度增加,说明体系中存在能量转移。纳米银粒子的引入可选择性地将靠近粒子表面的荧光基团发射信号放大,并实现分子内能量转移。影响能量转移效率的因素主要有光谱匹配和能量匹配。很显然,425 nm 处的荧光发射带与 521~547 nm 荧光发射带满足能量匹配,分子间存在能量转移。

比较图 5(A)和(B)可知,纳米银胶对 pH=2.1 的甲基橙溶液荧光增强高于 pH=6.4 的溶液。表明甲基橙分子在纳米银表面以分子共轭平面平躺吸附方式更有利于能量传递^[2]。分析认为,平躺吸附方式使得发光中心能够较好地感受纳米银的强局域电磁场作用,而垂直吸附方式不仅增加了发光中心与纳米银间的距离而且也增加了吸附分子量,造成能量传输效率下降。根据实验研究,我们认为金属纳米粒子与发光中心的距离是影响金属纳米粒子与发光体间能量传输的关键因素。张爱平等^[22]也研究了纳米银对甲基橙分子的荧光增强效应,其研究结果与我们的研究结果有差异。我们实验所选择的纳米银胶和甲基橙体系与他们的研究不同。我们选择了四种不同方法制备纳米银胶。研究表明,不同纳米银胶体系对甲基橙溶液的光谱学性质影响规律与图 5 相同,但荧光增强或猝灭程度不同,具体的研究分析我们将另文给出。实际上,导电性纳米金属胶体能够产生荧光增强或猝灭,其理论来源及其包含的物理意义相

当复杂^[1-11]。在溶胶中荧光分子与胶粒间的距离难以控制,从而使得溶胶中金属表面增强荧光现象的研究及其应用变得困难。根据我们的工作^[12-15],我们认为纳米金属胶粒与发光中心相对位置是影响金属荧光增强效应的关键。

3 结 论

甲基橙溶液中加入纳米银,甲基橙与纳米银由于静电作用吸附和靠近在纳米银颗粒表面引起甲基橙 π - π^* 和 n - π^* 电子跃迁吸收蓝移和 S_2 - S_0 跃迁荧光发射强度下降, S_1 - S_0 跃迁荧光反射强度增强。随着纳米银浓度增加, S_2 - S_0 跃迁荧光发射强度不断下降, S_1 - S_0 跃迁荧光反射强度不断增强。纳米银对 pH=2.1 的甲基橙溶液的 S_1 - S_0 跃迁荧光发射强度的增强大于 pH=6.4 的甲基橙体系。分析认为造成上述现象的原因是苯环结构的激发态荧光分子与纳米银间发生非辐射能量传递造成 S_2 - S_0 跃迁荧光发射强度下降。共轭结构的激发态分子感受到纳米银粒子的强局域场,使发光中心的电子激发效率和辐射跃迁几率大幅度提高,使 S_1 - S_0 跃迁荧光发射增强。此外,纳米银使分子的共轭效应增强,共轭体系中 π 电子云密度增加也有利于 S_1 - S_0 跃迁荧光发射增强。甲基橙平躺吸附方式使得发光中心能够较好地感受纳米银的强局域电磁场作用,而垂直吸附方式不仅增加了发光中心与纳米银间的距离而且也增加了吸附分子量,造成能量传输效率下降。

参考文献:

- [1] Lakowicz J R. *Anal. Biochem.*, **2001**,**298**:1-24
- [2] Fu Y, Zhang J, Lakowicz J R. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2008**,**376**:712-717.
- [3] Szmecini H, Ray K, Lakowicz J R. *Anal. Biochem.*, **2009**, **385**:358-364
- [4] Gryczynski I, Malicka J, Gryczynski Z, et al. *Anal. Biochem.*, **2004**,**324**:170-182
- [5] Lakowicz J R. *Anal. Biochem.*, **2005**,**337**:171-194
- [6] Zhang Y, Dragan A, Geddes C D. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:12095-12100
- [7] Aslan K, Geddes C D. *Anal. Chem.*, **2009**,**81**:6913-6922
- [8] Aslan K, Weisenberg M, Hortle E, et al. *J. Appl. Phys.*, **2009**,**106**:014313-1-3
- [9] Aslan K, McDonald K, Michael J R, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2008**,**464**:216-291

- [10] Dragan A I, Zhang Y, Geddes C D. *J. Fluoresc.*, **2009**, **19**: 369-374
- [11] Aslan K, Geddes C D. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, **94**:073104-1-3
- [12] Wang Y, Zhou X, Wang T, et al. *Mater. Lett.*, **2008**, **62**:3582-3584
- [13] Wang Y, Zhou J, Wang T. *Mater. Lett.*, **2008**, **62**:1937-1940
- [14] WANG Yue-Hui(王悦辉), ZHOU Ji(周 济), WANG Ting(王 婷). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**:409-414
- [15] WANG Yue-Hui(王悦辉), ZHOU Ji(周 济), WANG Ting(王 婷). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**:205-210
- [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] Marchi M C, Bilmes S A, Bilmes G M. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, **218**:112-117
- [19] Weitz D A, Garoff S. *J. Chem. Phys.* **1983**, **78**:5324-5338
- [20] Umberto C, Natascia C, Morena N. *Langmuir*, **1999**, **15**: 4454-4460
- [21] WANG Yue-Hui(王悦辉), ZHOU Ji(周 济), SHI Shi-Kao(石士考). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **9**:1579-1584
- [22] ZANG Ai-Ping(张爱平), FANG Yan(方 炎). *Acta Phys. Sinica(Wuli Xuebao)*, **2007**, **56**:171-179
- [23] Olavi S, Adam L. *J. Phys. Chem.*, **1984**, **88**:2641-2650
- [24] Wang D S, Kerker M. *Phys. Rev. B*, **1982**, **25**:2433-2449
- [25] Glass A M, Liao P F, Bergman J G, et al. *Opt. Lett.*, **1980**, **5**: 368-370
- [26] Gryczynski Z, Borejdo J, Calander N, et al. *Anal Biochem.*, **2006**, **356**:125-131
- [27] Lukomska J, Gryczynski I, Malicka J, et al. *Biopolymers*, **2006**, **81**:249-255
- [28] Huang T, Murray R W. *Langmuir*, **2002**, **18**:7077-7081
- [29] Förster T. *Ann. Phys.*, **1948**, **2**:55-75
- [30] Lakowicz J R. *Anal. Biochem.*, **2001**, **298**:1-24