

染料分子吸附在正、负电性纳米银上的 荧光增强及荧光猝灭现象

司民真^{a*}, 武荣国^b, 张鹏翔^c

(a. 楚雄师院物理系, 楚雄 675000; b. 楚雄市环境监测站, 楚雄 675000;

c. 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 昆明 651000)

摘要: 制备了两种不同表面电性的胶态纳米银, 选取阴离子型染料分子荧光素钠、既有阴离子基团又有阳离子的染料分子罗丹明 B, 研究其在两种纳米银表面的荧光增强及荧光猝灭现象。当罗丹明 B (RhB) 分子分别吸附在这两种纳米银上时, 对负电性纳米银, 观察到荧光猝灭、荧光峰红移现象, 且在分子的浓度适当时, 加入 KBr 可获得较强的表面增强拉曼光谱, 在正电性纳米银上, 当分子的浓度较大时观察到荧光猝灭, 当分子的浓度较小时观察到荧光增强。而当荧光素钠分子 (FS) 分别吸附在这两种纳米银上时, 在负电性纳米银, 观察到荧光猝灭, 在正电性纳米银上观察荧光急剧增强现象。从分子的结构及纳米银表面局域场增强或无辐射通道的增加对增强和猝灭的原因作了讨论。

关键词: RhB; FS; 正、负电性纳米银; 荧光增强; 荧光猝灭

中图分类号: O647.3 文献标识码: A

1 引言

在表面增强拉曼散射 (SERS) 的研究过程中, 人们发现银胶系统内纳米银表面吸附的染料分子的荧光具有猝灭效应, 但在纳米银膜上荧光增强^[1]。为什么同种分子的荧光在两种不同的表面上, 会出现两种相反的现象呢? 我们认为主要是纳米银颗粒与纳米银膜相比, 其表面带正电。这样吸附分子的不同电性 (中性、正电性、负电性) 会影响它与纳米银之间的相互作用, 从而影响荧光的强弱。我们曾观测到了阴离子型分子荧光素钠 (FS) 在正电性纳米银上的荧光增强及阳离子型分子罗丹明 6G 在该纳米银上的荧光猝灭现象^[2]。可见不同电性的分子在同一种电性的纳米银上表现出不同的荧光效应。我们曾利用 SERS 研究过同一分子在两种不同电性纳米银上的吸附, 发现吸附的方式不同^[3,4]。那么同一染料分子在不同电性的纳米银上, 是否会因为吸附方式的不同表现出不同的荧光效应呢? 基于这样的考虑, 我们制备了表面带负电的纳米银及表面带正电的纳米银, 选择了具有阴离子型基团的染料分子 FS 及具有阴、阳离子型两性基团的染料分子 RhB, 来研究分子

在这两种纳米银上的荧光现象。考虑到在银胶一分子体系中少量的卤素离子的加入会引起 SERS 效应增强因子的变化^[5,6], 因此, 我们还考察了 KBr 对荧光的影响。

2 实验方法

负电性胶态纳米银 (简记 NCS) 用单宁还原硝酸银制备^[7], 正电性胶态纳米银 (简记 PCS) 用柠檬酸三钠还原硝酸银制备^[8], 两种胶态纳米银表面的电性用电泳实验确证无误。FS、RhB 均用二次去离子配制适当浓度待用。胶态纳米银和溶液按一定的体积比混合后注入毛细管样品池内。荧光光谱用 RENISHAW MKI 1000 显微拉曼光谱仪测定, 光源为氩离子激光, 激发波长 514.5 nm, 输出功率 3 mW。图 1 是两种分子的结构图。

3 实验结果及讨论

图 2 和图 3 是不同浓度的 FS、FS + PCS、FS + NCS、FS + PCS + KBr、FS + NCS + KBr 的荧光光谱图。从图 2 中可见, 在 FS 中加入 PCS 后分子的荧光急剧增强, 但因为荧光增强太大, 已超出仪器测量范

* 通讯联系人, Email: siminzen@21cn.com

收稿日期: 2001-11-19; 修回日期: 2002-03-20.

围,没有得到全谱. FS 中加入 NCS 后分子的荧光猝灭,且荧光峰红移.从图 3a 可见,在 FS + PCS 系统中加入 0.01 mol/L 的 KBr 12 滴后分子的荧光猝灭,当加入的 KBr 为 3 滴时荧光反而急剧反而增强,继续

加入到 4 滴时荧光又猝灭.从图 3b 可见在 FS + NCS 系统中加入 KBr,随着离子的增加,荧光逐渐增强,但不能恢复到原来未加 NCS 时的强度.

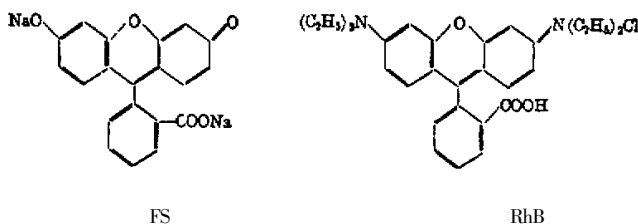


图 1 荧光素钠、罗丹明 B 的分子结构图

Fig.1 Molecular structures of FS and RhB

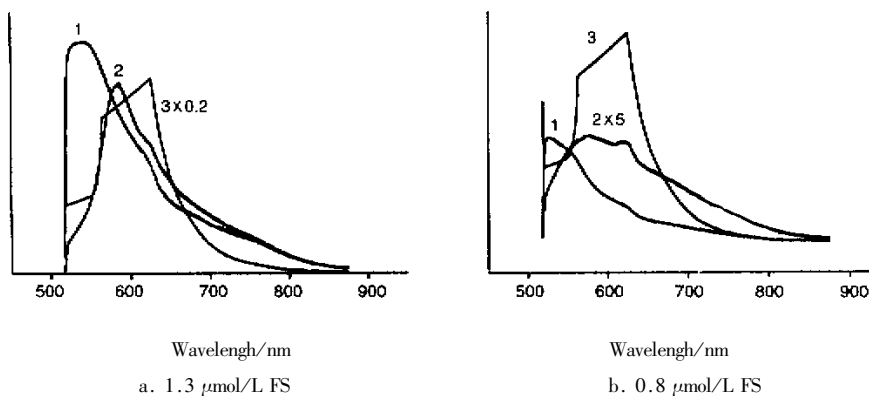


图 2 荧光素钠及其在正、负电性纳米银上的荧光光谱

1. FS, 2. FS + NCS, 3. FS + PCS

Fig.2 Fluorescence spectra of FS

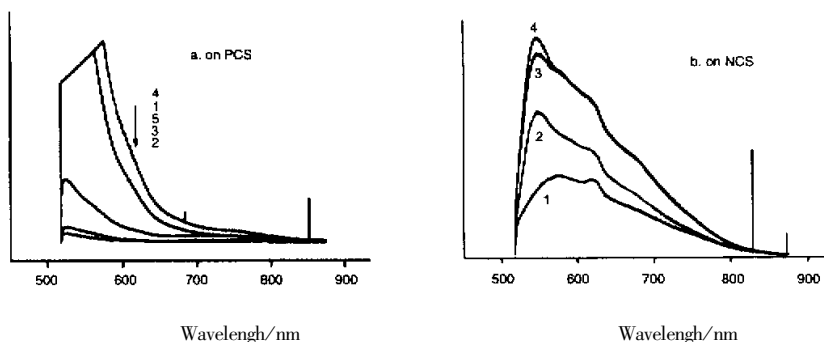


图 3 正、负电性纳米银上溴离子对荧光素钠(0.8 μmol/L) 荧光的影响

1. 没有 KBr ; 2. 加一滴 KBr ; 3. 加二滴 KBr ; 4. 加三滴 KBr ; 5. 加四滴 KBr.

Fig.3 Fluorescence spectra of FS on PCS and NCS

1. Without KBr ; 2. With one drop of KBr(0.01 mol/L) ;

3. With two drops of KBr ; 4. With three drops of KBr ; 5. With four drops of KBr.

图 4 和图 5 是不同浓度的 RhB、RhB + PCS、RhB + NCS、RhB + PCS + KBr、RhB + NCS + KBr 的荧光光谱图.从图中可见,当 RhB 为 0.2 μmol/L 时,在

RhB 中加入 PCS 后荧光略有下降,峰位不变.当 RhB 为 0.02 μmol/L 时,在 RhB 中加入 PCS 后荧光反而增强;在 RhB 中加入 NCS 后荧光急剧下降,荧光峰

位红移,并在一定的浓度范围能观察拉曼峰.在 RhB + PCS 系统中加入 KBr,随着加入 KBr 的增多,荧光逐步猝灭,在 5885 cm^{-1} 处出现新荧光峰,在 RhB + NCS 系统中加入 KBr,荧光背底略有增强,并出现较强的拉曼峰.

FS 分子在水溶液中以阴离子型分子的形式存在,其基团 COO^- 与正电性纳米银之间存在较强的库仑引力,相互作用的结果生成了基态复合物²¹,该基态复合物的生成一方面破坏了诱导效应,使共轭体系中 π 电子云的密度增加,另一方面使分子与纳米银的距离拉近,分子“感受”到局域场增强,实现了纳米银能量向荧光分子的转移,两方面的原因共同导致了 FS 在正电性纳米银上的荧光增强.在该体系

中加入 KBr,由于 Br^- 与正电性纳米银之间存在较强的相互作用,与 FS 之间产生了竞争吸附,竞争的结果使部分 FS 分子从银表面脱附,从而荧光猝灭. FS 分子上的基团 COO^- 与负电性纳米银存在较强的库仑斥力,相互作用的结果使 FS 分子只能通过别的基团或其它方式吸附于纳米银上(可能是范德华力).一方面使共轭体系的 π 电子云密度降低,另一方面使分子到银表面的距离增大,分子“感受”到的局域场减弱,无辐射转移效应大于局域增强效应,两方面的因素导致了荧光的猝灭.加入 KBr 导致了 NCS 表面双电层减薄, NCS 表面 ζ 电势升高,这使得一方面分子与纳米银的距离减小分子感受的局域场增强,另一方面分子与纳米银的斥力减小,吸附在

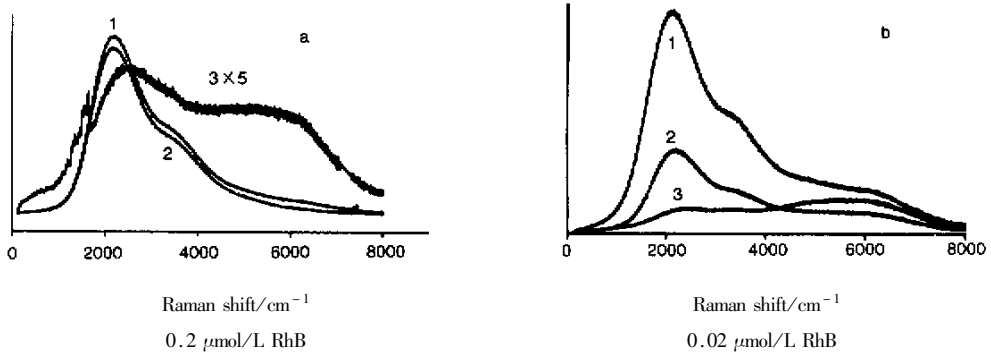


图4 罗丹明 B 及其在正、负电性纳米银上的荧光光谱

a : 1. RhB, 2. RhB + PCS, 3. RhB + NCS ;

b : 1. RhB + PCS 2. RhB 3. RhB + NCS

Fig.4 Fluorescence spectra of RhB

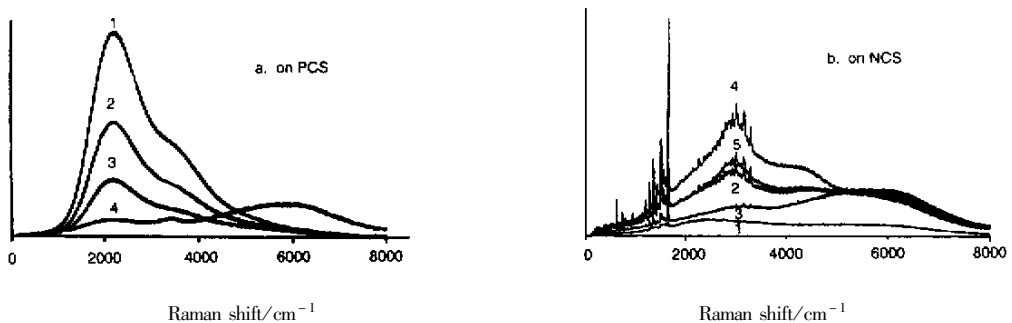


图5 正、负电性纳米银上溴离子(0.1 mol/L)对罗丹明(0.2 μmol/L)荧光的影响

1. 没有 KBr, 2. 加 1 滴 KBr, 3. 加 2 滴 KBr, 4. 加 3 滴 KBr, 5. 加 4 滴 KBr.

Fig.5 Fluorescence spectra of FS on PCS and NCS

1. Without KBr ; 2. With one drop of KBr ; 3. With two drops of KBr ;

4. With three drops of KBr ; 5. With four drops of KBr.

纳米银上的分子增多,从而荧光又有所增强。

RhB 分子在水溶液中既有阴离子基团 COO^- 又有阳离子 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$ 。阳离子基团与负电性纳米银之间存在较强的库仑引力,该分子通过阳离子基团吸附在负电性纳米银上。此位置的吸附,一方面破坏了分子的共轭效应,使共轭体系中 π 电子云密度降低,另一方面,分子到纳米银的无辐射通道也增加,两方面的原因共同导致荧光的急剧猝灭并出现了拉曼峰。加入 KBr 后在负电性纳米银中主要是正离子起作用^[9]。 K^+ 与正电性基团、负电性纳米银相互作用的结果,使得正电性基团更加紧密的吸附负电性的纳米银上。上述两方面的原因进一步增强,从而导致荧光进一步猝灭,出现了较强的拉曼峰。有关负电性纳米银上拉曼峰强度与 K^+ 浓度的关系,我们将在另文中作详细讨论。

RhB 分子的阴离子基团 COO^- 与正电性纳米银之间,存在着较强的库仑引力,按前面 FS 与正电性纳米银作用的结果,应该观察到的荧光增强现象,但从图中可见,在 RhB 浓度大于 $0.2 \mu\text{mol/L}$ 时,荧光是猝灭的,而 RhB 浓度在 $0.02 \mu\text{mol/L}$ 时,却观察到荧光增强,原因何在? RhB 分子含有 Cl^- (一个 RhB 分子中含一个 Cl^-),当分子处于正电性银胶中时,分子在正电性纳米银上可能的吸附位置有两个,一个通过阴离子基团 COO^- 直接吸附在正电性纳米银上,一个通过 Cl^- 的“搭桥”作用,使阳离子基团吸附于正电性纳米银上^[10];当分子的浓度较大时, Cl^- 的浓度 ($0.2 \mu\text{mol/L}$) 也较大,分子的阳离子基团 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$ 通过 Cl^- 的桥作用,吸附正电性纳米银上的几率大于通过 COO^- 吸附于正电性纳米银的几率。而通过 Cl^- 该基团的吸附,在正电性纳米银上的情形就与该基团直接吸附于负电性纳米银上的情形类似,所以观察到了荧光猝灭现象。 Br^- 的加入(在正电性纳米银主要是 Br^- 起作用)使得更多的分子通过 Br^- 吸附在正电性纳米银上,从而导致荧光的猝灭。分子的浓度较小时,溶液中 Cl^- 的浓度也较小 ($0.02 \mu\text{mol/L}$)。此时,分子通过负电性基团 COO^- 吸附于正电性纳米银的几率大于分子的阳离子基团 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$ 通过 Cl^- 的桥作用吸附正电性纳米银上的几率。因此,吸附的结果与 FS 通过 COO^- 吸附于正电性纳米银的情况类似,观察到荧光的增强现象。由于 Br^- 更容易吸附在正电性胶态纳米银上,与 COO^- 竞争吸附的结果,使得通过 COO^- 吸附在正电性纳米银上的部分分子脱附,同时通过 Br^- 的桥作用以正电性基团 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$ 吸附在正电性纳米银

上,从而导致荧光猝灭。

4 结 论

阴离子性分子 FS 的负电性基团与正电性纳米银之间存在较强的相互作用引力,相互作用结果荧光增强,FS 的负电性基团 COO^- 与负电性纳米银之间存在较强的相互作用斥力,相互作用结果分子只能通过别的基团吸附在负电性纳米银上,从而导致荧光猝灭。

具两性基团的 RhB 分子,加入正电性的胶态纳米银溶液中,由于分子本身含有“搭桥”作用 Cl^- ,在正电性纳米银上有两种可能的吸附方式,分子浓度较低时 ($0.02 \mu\text{mol/L}$) 可通过 COO^- 吸附在正电性纳米银上,观测到分子的荧光增强;分子浓度较高时 ($0.2 \mu\text{mol/L}$),分子的正电性基团通过 Cl^- 的桥作用吸附正电性纳米银上,观察到荧光猝灭。在负电性纳米银中分子通过正电性基团 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$ 吸附在负电性纳米银上,观察到荧光猝灭。同一种染料分子在不同电性的纳米银上,表现出不同的增强或猝灭效应。这提示我们对同一种染料分子要想得到荧光增强或荧光猝灭谱,可通过选择不同电性的纳米银来获得。

参 考 文 献

- [1] Pan Duohai (潘多海), Miao Runcai (苗润才), Li Xiuying (李秀英), et al. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 1989, **38**: 965
- [2] Si Minzhen (司民真), Miao Runcai (苗润才). *Acta Photonica Sinica* (光子学报), 1998, **27**: 635
- [3] Si Minzhen (司民真), Wu Rongguo (武荣国), Zhang Pengxiang (张鹏翔). *Acta Photonica Sinica* (光子学报), 2001, **30**: 1016
- [4] Si Minzhen (司民真), Wu Rongguo (武荣国), Zhang Pengxiang (张鹏翔). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 732
- [5] Fu Shiyong (傅石友), Guo Yufeng (郭余峰), Wang Yunsan (王云三), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1995, **8**: 490
- [6] Jiang Hua (蒋化), Chen Wanxi (陈万喜), Xu Zhude (徐铸德), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, **11**: 82
- [7] Si Minzhen (司民真), Wu Rongguo (武荣国), Zhang Pengxiang (张鹏翔). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 465
- [8] Si Minzhen (司民真), Wu Rongguo (武荣国), Zhang Pengxiang (张鹏翔). *Acta Photonica Sinica* (光子学报), 1999, **28**: 839

[9] Jiang Lincai (江琳才), Huang Bingdeng (黄炳灯), Li Xinghua (李星华). *Physical Chemistry* (物理化学), Beijing (北京): Higher Education Press (高等教育出版社), 1995. 522

[10] Si Minzhen (司民真), Wu Rongguo (武荣国), Zhang Pengxiang (张鹏翔). *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2001, **21**: 343

Quenching and Enhancement of Fluorescence of Dye Molecule on Negative and Positive Colloid Silver Particles

Si Minzhen^{a*}, Wu Rongguo^b, Zhang Pengxiang^c

(*a. Physics Department of Chuxiong Teachers' College, Chuxiong 675000;*

b. Chuxiong Environmental Monitoring Station, Chuxiong 675000;

c. Department of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 651000)

Abstract Both negatively and positively charged colloids (in brief, PCS and NCS) of silver nano-particles were prepared. Quenching and enhancement of fluorescence from rhodamine (RhB) and Fluorescein sodium (FS) molecules on the two colloids of silver nano-particles were recorded respectively and compared with each other. On PCS, the fluorescence of RhB is enhanced when the concentration is low, whilst when the concentration is high the fluorescence of RhB is quenched. However for FS, the fluorescence is always enhanced. On NCS, the fluorescence of FS and RhB are quenched.

Key words Rhodamine, Fluorescein sodium, Negative and positive colloid silver particles, Fluorescence, Quenching, Enhancement

* To whom correspondence should be addressed, E-mail: siminzhen@21cn.com