

表面增强的分子间能量转移效应

潘多海 马永红 郇宜贤

(陕西师范大学物理系, 西安 710062)

摘 要 研究了粗糙金属银表面对分子间能量转移效应的影响。实验观察到吸附分子增强的敏化荧光, 结合表面局域电磁理论分析表明, 吸附于银表面的分子间非辐射能量转移速率被增强 10^2 倍, 证实了表面增强的分子间能量转移效应的存在。

关键词 表面增强拉曼散射, 能量转移, 敏化荧光, J 聚集体分子。

1 引 言

表面增强拉曼散射(SERS)效应由于它的散射截面大, 灵敏度高和实时实地探测等优点, 因而引起人们的极大兴趣并已广泛地应用于生物、化学和表面科学等领域^[1]。随着对 SERS 机制的深入研究, 人们又相继发现了其它表面增强的光学现象, 如表面增强的荧光效应^[2], 表面增强光化学和表面增强二次谐波、超拉曼散射, 四波混频等非线性光学效应^[3~5]。Gersten^[6]曾对吸附于粗糙金属表面的分子间非辐射能量转移效应进行了理论分析, 得到了产生增强的能量转移效应的条件, 即当金属颗粒的表面等离子体共振频率与分子的跃迁频率接近时, 将产生增强的能量转移速率。但由于增强的分子辐射弛豫和非辐射弛豫过程与能量转移过程的竞争效应, 使实验可观测量-受主分子的敏化荧光并非一定量呈增强特性, 因此对金属表面上的分子间能量转移过程的实验研究一直未见报道。本文则以 SERS 活性表面-银胶作为吸附衬底, 以 2,2' 菁染料分子作为研究对象, 探讨了金属银颗粒对菁染料单体分子和 J 聚集体分子间能量转移过程的影响, 观察到增强的 J 聚集体分子敏化荧光, 利用 Gersten 的表面增强电磁理论, 对实验结果进行了分析。

2 实验结果及讨论

实验中所用的 1,1'—二乙基—2,2' 菁染料(简称 2,2' 菁染料)为分析纯试剂。银胶制备见文献[2]。吸收光谱用 U-2000 型紫外-可见分光光度计测定。荧光光谱用 U-1000 型激光拉曼光谱仪测量, 光源为 Ar⁺ 激光器, 激发波长分别为 476.5 nm、488.0 nm 和 514.5 nm, 激发功率为 100 mW, 实验误差为 $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 。

2.1 吸收光谱

图 1 中(a)是纯银胶体溶液的吸收光谱, 在可见区有一强而宽的吸收带(452.0 nm), 这

是由于表面等离子体的激发吸收所致。图 2 中(a)是 2,2' 菁染料水溶液($5 \times 10^{-5} \text{ M}$)的吸收光谱,其吸收带 490 nm 和 523 nm 被指认为单体分子吸收带^[7]。当在 $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ 的 2,2' 菁染料水溶液中加入 0.1 ml 的 0.1 M KI, 该体系除了出现单体分子吸收带外, 还在长波端 576 nm 处产生一窄吸收带, 如图 2 中的(b)所示, 其谱线的半高宽值仅为 377 cm^{-1} , 由分子激子理论^[7], 此带被指认为 2,2' 菁染料的 J 吸收带, 这说明加入 KI 后在水溶液中形成了 J 聚集体分子。进而在此体系中加入银胶后, 观察到吸附分子除了单体分子外, 还有 J 聚集体分子的存在, 如图 1 中的(b)所示。作者曾通过研究 2,2' 菁染料/KCl 体系的表面增强基频和高频线性拉曼散射光谱, 证实了单体分子和 J 聚集体分子是共吸附于银颗粒表面上的^[8]。

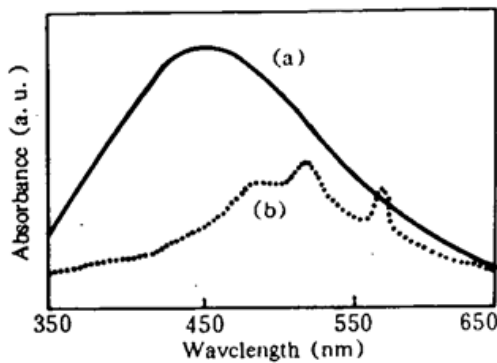


Fig. 1 Absorption spectra (a) silver colloid; (b) 2,2' cyanine/KI adsorbed on silver colloid

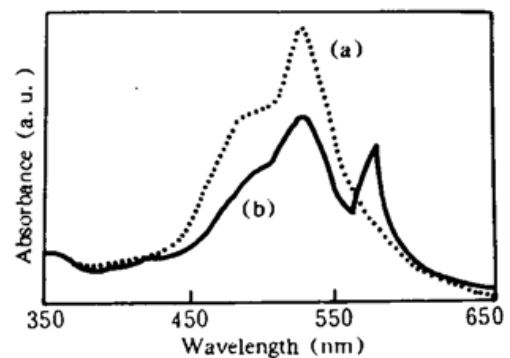


Fig. 2 Absorption spectra (a) 2,2' cyanine solution ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$); (b) 2,2' cyanine/KI solution

2.2 荧光光谱

图 3 中(a)是 2,2' 菁染料水溶液/KI 体系(简称实验体系 a)的荧光光谱, 激发波长为 514.5 nm。从图中看到在 577.6 nm 处有一强的荧光峰, 它是由 2,2' 菁染料单体分子的吸收激发而产生的。尽管在体系 a 中单体分子与 J 聚集体分子共存, 但由于 J 聚集体分子吸收截面很小(激发波长远离 J 吸收带), 荧光量子产率低($Q = 0.02$)^[9], 即 J 聚集体分子的非辐射弛豫较大, 因此当用 514.5 nm 作为激发光时, 未能探测到 J 聚集体分子的荧光。在体系 a 中加入银胶溶液后其荧光光谱如图 3 中(b)所示, 除单体分子荧光带外, 在长波方向出现一个新的辐射带 598.9 nm; 比较(a)和(b), 发现单体分子荧光峰发生了红移(75 cm^{-1}), 而且荧光强度被衰减。为了进一步证实新的辐射带产生的机理, 改变激发波长(分别采用 476.5 nm、488.0 nm 和 514.5 nm)并观察此带的变化, 结果表明该带并不随激发频率而变化, 这说明 598.9 nm 的辐射带是由 J 聚集体分子产生的。造成单体分子荧光红移的原因是由于分子吸附于金属银表面后, 分子与金属表面的相互作用使分子非辐射能量弛豫增大, 分子第一电子激发态能量下降^[2]。

J 聚集体分子荧光是在实验体系 a 吸附于银胶后产生的, 所以它的出现必与银表面的存在有关。对于吸附于金属银表面的分子荧光, 当满足吸收共振和辐射共振时, 会产生增强的荧光光谱现象^[2]。基于这一结论, 单体分子应产生增强的荧光现象, 而实验上却观察到单体分子的荧光淬灭和 J 聚集体分子的荧光增强。所以通过激发吸收不可能产生强的 J 聚集体分子荧光, 它只能是通过分子间能量转移而产生的敏化荧光^[10]。吸收光谱和荧光光谱表明, 单体分子的荧光带 577.6 nm 与 J 聚集体吸收带 576 nm 重叠, 满足分子间能量转移条件。但在体系 a 中并未观察到 J 聚集体分子的敏化荧光, 且单体分子和 J 聚集体分子浓度低, 表明单体分子与 J 聚集体分子间主要是非辐射能量转移过程。由于单体分子的荧光带和 J 聚集体分

子吸收带重叠较大,且均位于银表面等离子体激发吸收线宽范围内,即分子的跃迁频率与表面等离子体激发频率发生近共振,引起表面局域电磁场的增强。表面局域电磁场的增强修正了分子间偶极相互作用能量,加速了吸附单体分子与吸附 J 聚集体分子间非辐射能量转移速率,从而导致敏化荧光的增强。

2.3 分子间非辐射能量转移速率的增强因子

根据 Gersten 理论模型,吸收于粗糙金属表面的分子间非辐射能量转移速率增强因子为 $\rho = K/K_0$,其中 K 和 K_0 分别是吸附分子和自由分子间能量转移速率。

$$K_0 = \frac{3C^4}{2\pi R} \int_{-\infty}^{\infty} G(\omega)\sigma(\omega)/\omega^4 d\omega \quad (1)$$

$$K = \frac{3C^4}{2\pi R} \int_{-\infty}^{\infty} [G(\omega)\sigma(\omega)/\omega^4] |A(\omega)|^2 d\omega \quad (2)$$

其中 $A(\omega)$ 是吸附于金属表面后,分子间电磁相互作用能修正因子, $G(\omega)$ 和 $\sigma(\omega)$ 分别是施主分子辐射截面和受主分子吸收截面,取洛仑兹线型得到:

$$\rho = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma_a \nu_d}{\gamma_a + \nu_d} [(\omega_d - \omega_a)^2 + (\nu_a + \nu_d)^2/4] \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|A(\omega)|^2 d\omega}{[(\omega_d - \omega)^2 + (\nu_d/2)^2][(\omega_a - \omega)^2 + (\nu_a/2)^2]} \quad (3)$$

这里 ν_a 和 ν_d 分别是受主吸收和施主辐射线宽, ω_a 和 ω_d 分别是受主和施主跃迁共振频率。

许多实验表明^[1],银胶多由平均线度为 50 nm 的球形颗粒组成,进一步简化后得到单个球形银颗粒对分子间电磁相互作用能的修正因子表示式为

$$A(\omega) = 1 + \frac{1}{2} [(R_a + R_d)/a]^3 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n (n+1)^2 (a^2/R_a R_d)^{n-1} (1-\epsilon)/(\epsilon + \bar{\epsilon}_n) \quad (4)$$

其中 a 为球体半径, $\bar{\epsilon}_n$ 满足: $\bar{\epsilon}_n = (n+1)/n$, ϵ 是银介电常数, R_a 和 R_d 分别是受主分子和施主分子吸附距离。分子吸附于银表面后,不仅修正了分子间电磁相互作用能,而且也修正了分子的辐射和非辐射衰减,它们满足

$$\Gamma_{ra} = \Gamma_{ra}^0 |1 + [1 - \epsilon(\omega_a)]/[\epsilon(\omega_a) + 2](-2)(a/R_a)^3|^2 \quad (5)$$

$$\Gamma_{rra} = \Gamma_{rra}^0 - 3C^3 (\Gamma_{ra}^0/\omega_a^3 a^3) I_m \sum_{n=1}^{\infty} (n+1)^2 (a/R_a)^{2n-4} [1 + \bar{\epsilon}_n]/[\epsilon(\omega_a) + \bar{\epsilon}_n] \quad (6)$$

取银颗粒球形半径 $a = 50$ nm,单体分子和 J 聚集体分子的自发辐射和非辐射速率分别是^[9]: $\Gamma_{ra}^0 = 0.01 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_{ra}^0 = 0.001 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_{nd}^0 = 0.1 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_{rra}^0 = 0.2 \text{ cm}^{-1}$ 。由实验数据得到: $\omega_a \approx 2.13 \text{ eV}$, $\gamma_a = 377 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_d = 240 \text{ cm}^{-1}$,取 $R_a = R_d$,参见文献[11],银颗粒的介电常数 $\epsilon(\omega) = -15 + 0.38 i$ 将以上参数代入相应方程,采用加速级数收敛法对无穷级数求和加以近似处理,则得到: $\rho = 10^2$, $A(\omega) = 10$,同时 J 聚集体分子的辐射和非辐射弛豫也被增强 1 个数量级,即在近共振时,分子间非辐射能量转移速率被增强 2 个数量级。但由于吸附于银表面的受主分子的辐射弛豫和非辐射弛豫也被增大,因此敏化荧光的增强主要取决于能量转移

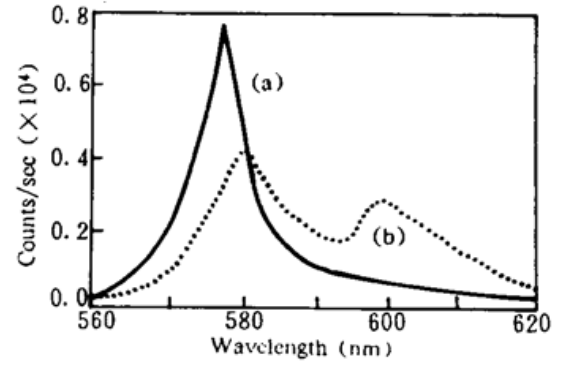


Fig. 3 (a) Fluorescence spectrum of 2,2' cyanine/kI solution; (b) fluorescence spectrum of 2,2' cyanine/kI adsorbed on silver colloid

过程与受主分子非辐射衰减过程的相互竞争的结果。此外,荧光的增强还与分子荧光量子产率有关,荧光量子产率越低,荧光增强越大^[2],J聚集体是低荧光量子产率($Q = 0.02$)分子^[9],因而在实验上可观察到增强的J聚集体分子的敏化荧光。

结 论 从实验上探讨了粗糙金属银表面对分子间非辐射能量转移过程的影响,观察到由于分子间非辐射能量转移速率的增强而产生的敏化荧光。利用 Gersten 理论分析表明,当分子的跃迁频率与银表面等离子体发生近共振时,分子间非辐射能量转移速率被增大 2 个数量级,证实了表面增强的分子间能量转移效应的存在。

参 考 文 献

- [1] M. Moskovits, Surface-enhanced spectroscopy. *Mod. Phys. Rev.*, 1985, 57(3): 783~825
- [2] 潘多海, 苗润才, 李秀英等, SERS 活性表面分子荧光增强或淬灭的机制研究. *物理学报*, 1989, 38(6): 965~972
- [3] C. K. Chen, T. F. Heinz, Y. R. Shen, Surface-enhanced second-harmonic generation and Raman scattering. *Phys. Rev. B*, 1983, 27(4): 1965~1979
- [4] D. H. Pan, P. X. Zhang X. S. Li *et al.*, A study of surface-enhanced hyper Raman scattering of basic fuchsin adsorbed on silver colloid. *Acta Physica Sinica (overseas edition)*, 1993, 2(12): 925~927
- [5] H. Chew, D. S. Wang, M. Kerker, Surface-enhanced CARS. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1(1): 56~68
- [6] J. Gerston, A. Nitzan, Accelerated energy transfer between molecules near a solid particle. *Chem. Phys. Lett.*, 1984, 104(1): 31~37
- [7] A. Herz, The theory of the photographic process, 4th ed, T. H. James, ed, Macmillan; New York, 1977: 235~250
- [8] 潘多海, 郇宜贤, 付克德等, 聚集体分子的基频和高阶线性 Raman 散射研究. *物理学报*, 1992, 41(7): 1196~1203
- [9] M. L. Horng, E. L. Quitevis, Excited-state dynamics of polymer bound J-aggregates. *J. Phys. Chem.*, 1993, 93(47): 12408~12425
- [10] D. L. Dexter, A study of sensitized luminescence in solids. *J. Chem. Phys.*, 1953, 21(5): 836~850
- [11] P. B. Johnson, R. W. Christy, Optical constants of noble metals. *Phys. Rev. B*, 1972, 6(12): 4370~4379

Surface-Enhanced Energy Transfer Effect Between Molecules

Pan Duohai Ma Yonghong Huan Yixian

(Department of Physics, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

(Received 24 January 1995; revised 18 September 1995)

Abstract Energy transfer effect between molecules adsorbed on rough silver surface has been studied by means of fluorescence spectroscopy. Enhanced acceptor fluorescence and quenched donor fluorescence have been observed experimentally. On the basis of surface local electromagnetic theory, it is found that the non-radiative energy transfer rate between molecules adsorbed on silver surface is enhanced by two orders of magnitude when the molecular frequencies lie on the vicinity of resonance frequency of surface plasma. The results provide evidence for surface-enhanced energy transfer effect between molecules.

Key words surface-enhanced Raman scattering, energy transfer, sensitized fluorescence, J-aggregated molecule.