

文章编号:1004-4213(2011)02-0209-8

# 纳米银粒子对表面吸附罗丹明 B 的光谱学性质的影响及电解质效应研究

王悦辉<sup>1,2</sup>, 王婷<sup>2,3</sup>, 周济<sup>2</sup>

(1 电子科技大学 中山学院 化学与生物系, 广东 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)

(3 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

**摘 要:**基于贵金属纳米粒子的局域场增强效应,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分析手段研究了纳米银粒子对表面吸附罗丹明 B 的光谱学性质的影响以及罗丹明 B-纳米银体系中加入电解质离子后,电解质离子与纳米银、染料分子间的相互关系和作用. 研究表明,当罗丹明 B 溶液的浓度小于  $0.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,微量纳米银可使其荧光强度略增加,继续增加纳米银浓度则造成荧光强度下降. 当罗丹明 B 溶液的浓度高于  $0.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,纳米银总是引起溶液的荧光强度下降.  $\text{KNO}_3$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{MgCl}_2$  和  $\text{CaCl}_2$  电解质可造成纳米银粒子不同程度的聚集和生长. 引起的纳米银粒子的聚集程度关系为:  $\text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{KCl} > \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{KNO}_3$ . 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. 各电解质对罗丹明 B-Ag 溶液的荧光强度影响强弱关系为  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{Cl} > \text{KNO}_3$ .

**关键词:** 纳米银; 罗丹明 B; 电解质; 局域场增强; 荧光增强

中图分类号: O647.3

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20114002.0209

## 0 引言

贵金属纳米结构在表面增强喇曼光谱、表面增强共振散射光谱、分子生物学、超分子体系等<sup>[1-7]</sup>研究领域占有极其重要的地位. 金属胶体的光谱学性质研究为揭示胶体的光谱学性质提供了直接而可靠的实验证据; 光谱表征离子/分子与胶体的相互作用对研究与之相关的光物理、光化学过程及表面物理和表面化学现象具有重要意义; 贵金属纳米颗粒在生物检测和化学传感方面的应用前景越来越受到人们的重视<sup>[8-15]</sup>. 利用分子和纳米粒子自由组装技术可以简便灵活地构造出金属粒子-分子/离子复合结构. 通过对组装中各种界面的设计以及对组装调解的改变,不仅可以构造出满足表面增强喇曼光谱、表面增强共振散射光谱和能量传递现象所需的体系,而且可以丰富组装体系,加深对组装机制、表面构型和性质的理解.

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<sup>[16-17]</sup>. 电解质会影响纳米结构在溶胶体系中的分散状态引起纳米结构所产生的局部电磁场状态的改变<sup>[18-26]</sup>,从而引起含有纳米金属颗粒的荧光物质体系中光谱学行为的改变. 通常认为这种行为与纳米颗粒聚集体的形成和分子极化作用引起能量传输机制改变有关. 目前,在分子水平或纳米尺寸探讨荧光猝灭机理的报道还很少见. 就荧光受体和纳米金属颗粒间的能量传输机制的解释也颇有争议. 本文以阳离子型染料—罗丹明 B(Rhodamine B, RhB)为荧光受体材料,研究了 RhB 与纳米银构成体系的显微结构和光谱学性质以及电解质对 RhB-纳米银体系的显微结构和光谱学性质的影响. 从分子间的相互作用、能量传输等方面深入探讨了纳米银与 RhB 间的能量传输过程以及电解质效应,揭示

**基金项目:**国家自然科学基金(No. 50272032)、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(No. 407YKQ06)资助

**第一作者:**王悦辉(1974—),女,副教授,主要研究方向为纳米光电材料. Email: wangzsedu@126.com

**导师(通讯作者):**周济,男,教授,博导,主要研究方向为光子晶体信息、纳米光电材料. Email: zhouji@tsinghua.edu.cn

**收稿日期:**2009-01-01; **修回日期:**2009-05-09

了体系中发生物理过程和纳米颗粒与受体相互作用机制,为发展新型纳米光子器件和光能量转换元件提供实验依据和理论支持.

## 1 实验部分

### 1.1 实验

实验中所用硝酸银、柠檬酸三钠、硼氢化钠、RhB、KCl、CaCl<sub>2</sub>、KCl 和 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 均为分析纯试剂,溶剂为二次去离子水. 纳米银的制备工艺为:称取 3.4 mg AgNO<sub>3</sub> 溶解到 80 mL 去离子水中,在剧烈搅拌情况下加入 0.014 8 g Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>,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 NaBH<sub>4</sub> (1 mmol · L<sup>-1</sup> × 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. RhB 溶液的配制采用二次去离子水直接溶解一定量的 RhB,然后将浓度调整至 2 μmol · L<sup>-1</sup>.

试样制备采用银溶胶与 RhB 溶液均匀混合(混合体系记为:RhB-Ag),加二次去离子水稀释,保持混合溶液中 RhB 的浓度恒定为 0.6 μmol · L<sup>-1</sup>. 研究电解质对 RhB-Ag 体系的显微结构和性能影响则采用向 RhB-Ag 体系中分别加入浓度为 0.1 mol · L<sup>-1</sup> 的 CaCl<sub>2</sub>、KCl、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 KNO<sub>3</sub> 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(Absorption Spectrum, AS)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(Emission Spectra, ES)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,激发波长为 534 nm. 图 1 为纳米银的透射电镜图和吸收光谱. 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.

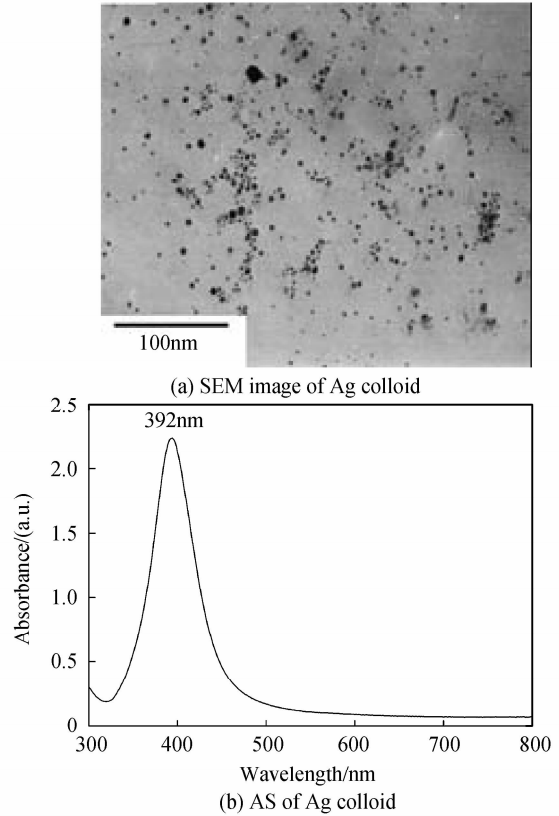


图 1 银溶胶的 TEM 图和吸收光谱

Fig. 1 TEM image and AS of Ag colloid

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收光谱

图 2(a)为 0.6 μmol · L<sup>-1</sup> 的 RhB 溶液中加入不同浓度纳米银的吸收光谱. 从图 2(a)可见,吸收光谱中不仅存在纳米银和 RhB 的特征吸收峰,而且在 570~800 nm 范围内出现一个新的吸收带,表明纳米银粒子存在一定程度的聚集. RhB 分子在水溶液中既有阴离子基团 COO<sup>-</sup>,阳离子 N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>,又含有 Cl<sup>-</sup> (一个 RhB 分子中含一个 Cl<sup>-</sup>). 根据文献<sup>[27]</sup>报道,RhB 分子是一个通过 N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> 直接垂直吸附在纳米银上或通过 Cl<sup>-</sup> 的“搭桥”作用吸附于纳米银上. 图 2(b)给出 RhB 分子与纳米银粒子相互作用示意图. 金属纳米粒子与荧光体的相互作用机制非常复杂,与纳米粒子和荧光体的几何状态、界面结构、介电环境及结合状态等关系甚大. 实验所用纳米银颗粒是具有高比表面积和带负电荷的粒子,当纳米银加入到 RhB 溶液中,负电荷的纳米银粒子与 RhB 分子团由于库仑作用而相互吸引,致使 RhB 分子靠近及吸附在纳米粒子表面,聚集形成 (RhB)<sub>n</sub>Ag 聚集体. 长波段的新吸收带就是由这些

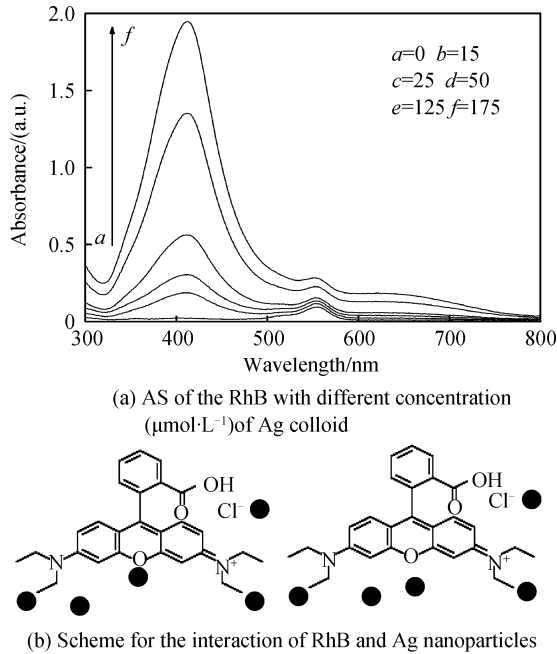


图 2 RhB-Ag 吸收光谱和 RhB 与纳米银相互作用  
Fig. 2 AS of the RhB-Ag and scheme for the interaction of RhB and Ag nanoparticles

聚集产生. 随着纳米银的增加, 单一分散的纳米银粒子增多, 纳米银的特征吸收峰变得越来越明显. 同时, 大量不同尺寸颗粒的生成及聚集使得长波段的吸收带强度增加.

## 2.2 荧光光谱

图 3 为  $0.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 RhB 溶液中加入不同浓度纳米银的荧光光谱 ( $\lambda_{\text{ex}} = 534 \text{ nm}$ , 激发和发射狭缝均为  $2.5 \text{ nm}$ ). 从图 3 可见, RhB 溶液在  $575 \text{ nm}$  处有一典型的发射谱峰 (图 3(a)). 加入纳米银后, 谱峰强度略增加. 继续增加纳米银浓度, 谱峰强度下降, 这与荧光素溶液的情况类似<sup>[25]</sup>, 所不同的是荧光素-Ag 体系溶液荧光明显增强, 而在 RhB-Ag 体系中, 其荧光强度增加甚微. 进一步的研究发现, 当 RhB 溶液的浓度高于  $0.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

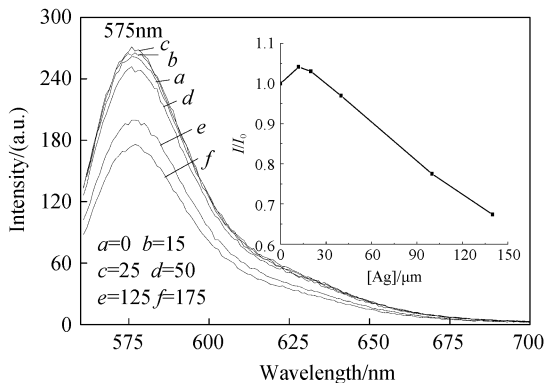


图 3 RhB-Ag 溶液的荧光光谱 (内插图是荧光增强因子)  
Fig. 3 ES of the RhB with different concentration ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) of Ag colloid (inset is factor of enhanced fluorescence)

时, 加入纳米银的 RhB 溶液荧光强度总是下降; 但是对荧光素溶液的研究则发现, 即使荧光溶液的浓度高达  $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 在一定的纳米银浓度范围内溶液的荧光依然增强<sup>[25]</sup>. 两种染料的光谱学性质的变化表明: 两种染料分子与银纳米粒子之间不同的作用方式.

通常认为胶体中分子荧光主要取决于胶体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<sup>[27]</sup>. 自由状态下, 分子的荧光强度可表示为<sup>[28]</sup>

$$I_F^0 = k_2 [F^0] = \frac{k_1 k_2 I_0 [F]}{k_2 + k_3} \quad (1)$$

式中,  $F$  为荧光发生基团的基态;  $F^0$  为荧光发生基团的第一激发单重态;  $I_0$  为激发强度;  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$  分别表示激发过程、荧光发射过程和无辐射猝灭过程的速率常量.

分子靠近或吸附在纳米金属颗粒上, 分子感受到的光强由  $I_0$  变为  $I$ . 当入射光与金属表面局域场共振时, 分子感受到的光强  $I$  大于  $I_0$ , 由式(1)知此时金属纳米颗粒的存在将导致共振荧光的增强. 此外, 纳米颗粒还为分子的发光激发态提供了一个无辐射能量衰减通道. 设衰减系数为  $k_3'$ , 则此时荧光强度

$$I_F' = \frac{k_1 k_2 I [F]}{k_2 + k_3 + k_3'} \quad (2)$$

当  $k_3' > (I/I_0)(k_2 + k_3) - (k_2 + k_3)$  时, 出现荧光猝灭. 如图 1(b) 可知, 纳米银胶的表面等离子体共振吸收带于  $380 \sim 420 \text{ nm}$  间有一强吸收峰. RhB 的激发波长为  $534 \text{ nm}$ , 与银胶的表面等离子体共振吸收带无重叠, 所以无金属表面局域场电磁场导致的荧光共振增强. 在体系中分子到金属纳米颗粒表面的无辐射能量转移衰减大于表面局域场增强, 从而导致荧光的猝灭. 纳米银粒子的表面等离子体共振激发在其周围产生很强的局域场, 吸附结构中 RhB 分子与金属粒子的接触使分子足以感受到这种局域场. 在局域场作用下, 由于电子效应而引起 RhB 分子的电子云密度分布改变, 由此造成的分子共振程度的减小, 不仅使共振体系中  $\pi$  电子云密度降低, 而且为 RhB 的激发态分子的能量衰减提供了通道, 使分子无辐射能量传递增大. 此外, 金属表面荧光增强是一种跨空间作用. 只有当荧光材料与金属表面之间的距离在一定有效范围内才有可能产生增强的荧光. 当两者间的距离较小时, 激发态的荧光分子会以非辐射的形式将能量传递给金属纳米颗粒, 导致荧光猝灭效应. RhB 分子紧密吸附在纳米银颗粒的表面使得两者间的距离小于有效能量传递距离, 导致

金属猝灭荧光分子的荧光. 同时, 分子聚集程度增大, 分子间及分子与纳米颗粒间因相互靠近而发生相互作用造成动态猝灭. 低浓度的 RhB 溶液中加入少量纳米银时, RhB 分子荧光略增强, 分析认为这可能是由于少量纳米银粒子存在条件下, RhB 分子与纳米银粒子间的作用使 RhB 分子处于有效局域场范围内, 从而实现荧光的增强. 随着纳米银浓度继续增加, RhB 分子大量吸附在纳米银粒子表面, 无辐射能量转移衰减大于表面局域场增强, 从而导致荧光的猝灭.

### 2.3 电解质对 RhB-Ag 体系的光谱学性质的影响

图 4 给出  $0.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 RhB 溶液中加入  $125 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的纳米银和  $0.8 \text{ mL}$  的各电解质后溶液 ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的吸收光谱 (略去电解质系列加入量的 RhB-Ag 溶液各吸收光谱图). 当加入 KCl 时, 纳米银的特征吸收峰强度略下降, 在  $600 \sim 800 \text{ nm}$  内的吸收略微增强, 表明纳米银出现少量的聚集和生长; 当加入  $\text{KNO}_3$  时, 纳米银的特征吸收峰强度也略下降, 但长波段的吸收带几乎无变化. 这说明加入 KCl 时纳米银的聚集主要是由  $\text{Cl}^-$  引起的.  $\text{Cl}^-$  与纳米银间存在较强相互作用,  $\text{Cl}^-$  易夺取纳米银表面的电子及促进电子转移, 从而导致纳米银团聚和生长.  $\text{K}^+$  与纳米银间的相互作用较弱, 不易导致纳米银的团聚, 但可促使纳米银的生长. 当加入  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{MgCl}_2$  溶液后, 随着电解质加入量的增加, 纳米银的特征吸收峰强度明显下降, RhB 分子的特征吸收峰变得明显, 在  $600 \sim 800 \text{ nm}$  内出现一个宽的吸收带, 且随着电解质浓度的增加, 吸收带强度增强且逐渐展宽, 表明纳米银出现聚集或长大, 颗粒尺寸分布范围变宽. 加入  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液, 发现吸收谱的变化较为特殊 (图 4 曲线 *e*), 在  $600 \sim 800 \text{ nm}$  范围内并没有较强的吸收带, 但是在  $400 \sim 550 \text{ nm}$  出现一宽的强吸收带, 这表明  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  与 RhB-Ag 作用与  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{MgCl}_2$  略有不同.

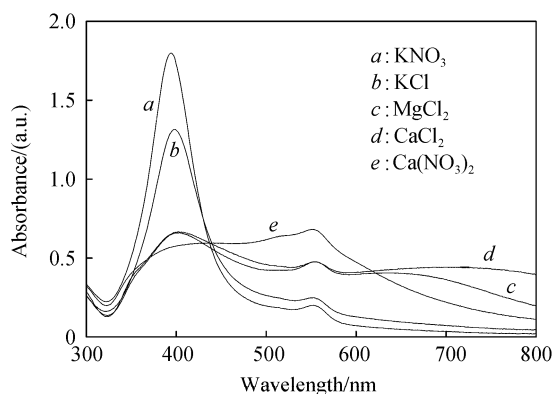


图 4 RhB-Ag 中加入电解质的吸收光谱

Fig. 4 AS of the RhB-Ag containing different electrolytes

比较加入相同浓度电解质的 RhB-Ag 溶液吸收光谱可知, 电解质引起的纳米银粒子的聚集关系为:  $\text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{KCl} > \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{KNO}_3$ . 电解质加入到 RhB-Ag 体系, 出现电解质离子在银胶表面吸附和颗粒的聚沉, 使得体系中存在胶粒的表面等离子体共振吸附态和被离子吸附后的表面态两种光吸收源, 而且两种表面态存在动态平衡. 随着离子浓度增加, 前一种表面态的比例下降, 后一种表面态比例增加, 因而银胶表面等离子体共振吸收峰的强度逐渐减小, 长波段吸收带增强. 不同尺寸的纳米银聚集体的形成, 以及电解质离子在纳米银颗粒表面疏松, 不导电表面覆盖层的存在是导致长波段吸收带整体抬高. 实验制备的纳米银表面带有负电性, 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. 实验结果表明,  $\text{Ca}^{2+}$  与纳米银粒子间的库仑引力作用远大于  $\text{Cl}^-$  与纳米银粒子表面的活性点的作用 (比较图 4 曲线 *b* 和 *e*, 加入相同浓度的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Cl}^-$ ).  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Cl}^-$  的共同作用将促使纳米银粒子间的聚集程度增加. 相同电荷浓度条件下,  $\text{Ca}^{2+}$  引起的纳米银粒子的聚集程度远大于  $\text{K}^+$  (图 4 曲线 *a* 和 *e*), 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, 还与吸附分子和银颗粒间的电荷转移跃迁等因素有关<sup>[29]</sup>.

图 5 为几个样品的 TEM 图. 从图可见, 加入

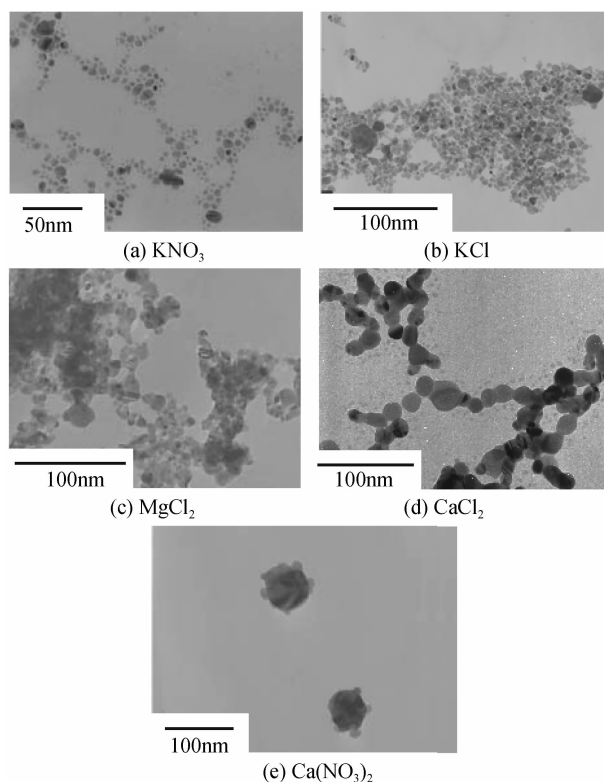


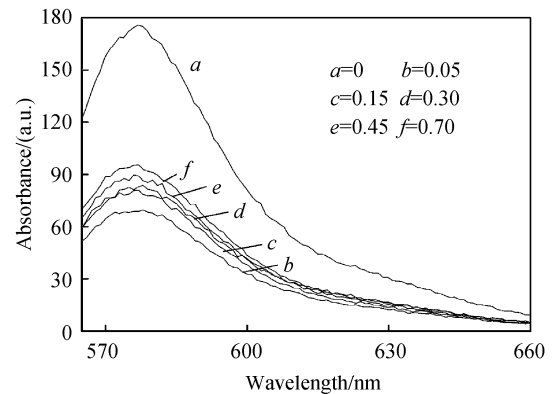
图 5 RhB-Ag 溶液中加入电解质的 TEM 图

Fig. 5 TEM images of the RhB-Ag containing different electrolytes

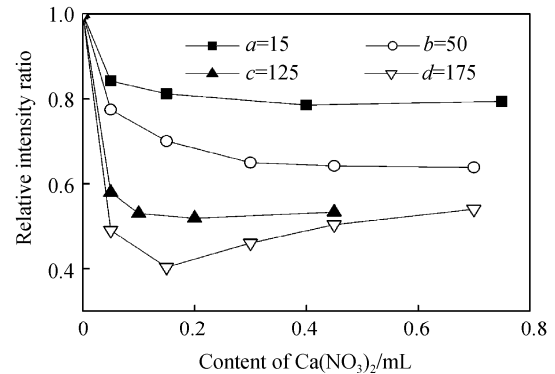
$\text{KNO}_3$  的纳米银并无明显团聚现象,但部分晶粒尺寸略增加(图 5(a));加入  $\text{KCl}$  和  $\text{MgCl}_2$  的溶液中存在较大颗粒和不规则的团聚体(图 5(b)和(c));加入  $\text{CaCl}_2$  的溶液中纳米银粒子不仅尺寸增加,而且聚集成链状结构;加入  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  的溶液中发现纳米银粒子形貌非常特殊(图 5(e)),小颗粒堆积呈类球形大颗粒.本文在含有纳米银的荧光素<sup>[26]</sup>和三联吡啶钌溶液中加入  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液也观察到类似的颗粒形貌.结合吸收光谱的变化特点,初步分析认为,这与  $\text{Ca}^{2+}$  与纳米银粒子间的库仑引力作用相关.在含有  $\text{Cl}^-$  的溶液中,阳离子( $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )与  $\text{Cl}^-$  对纳米银颗粒共同作用使纳米银粒子更容易形成无规则的团聚体. $\text{NO}_3^-$  离子对纳米银离子的形貌和光谱学性质几乎无影响.本文在纯纳米银溶液中加入上述几种电解质,发现纳米银粒子的形貌和光谱学性质发生类似的变化.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.

图 6(a) 给出  $0.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 RhB 和  $175 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的纳米银混合溶液中加入不同量的  $\text{CaCl}_2$  的溶液的发射光谱图(激发波长为 534 nm).从图 6 可见,荧光强度随着  $\text{CaCl}_2$  浓度的增加逐渐下降.当  $\text{CaCl}_2$  浓度达到一定值后,荧光强度逐渐增加.说明  $\text{CaCl}_2$  电解质的加入产生了荧光猝灭释放效应<sup>[25]</sup>.实验结果表明,在含有纳米银的 RhB 溶液中加入  $\text{CaCl}_2$ ,根据  $\text{CaCl}_2$  量的不同,可以增加或降低纳米银对 RhB 溶液的荧光猝灭效应,即  $\text{CaCl}_2$  既可以作为 RhB-Ag 溶液中的荧光猝灭促进剂也可以作为荧光猝灭释放剂.图 6(b) 给出  $0.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 RhB 中加入不同浓度的纳米银和  $\text{CaCl}_2$  的溶液的荧光强度相对变化率(加入  $\text{CaCl}_2$  后的 RhB-Ag 混合溶液的荧光积分强度与未加入  $\text{CaCl}_2$  的 RhB-Ag 混合溶液荧光积分强度比)与  $\text{CaCl}_2$  浓度关系.从图 6(b) 可见,RhB-Ag 体系中纳米银浓度越高,溶液的荧光强度随  $\text{CaCl}_2$  浓度的变化越大.这自然是因为电解质离子与纳米银的相互作用程度所引起的 RhB 分子与纳米银间作用发生改变有关.因此,可以在含有纳米银的体系中引入适当的电解质溶液来调控溶液的光谱学性质获得所需的性能.

$\text{CaCl}_2$  加入到 RhB-Ag 混合溶液中,由于  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Cl}^-$  与纳米银粒子间较强的相互作用会破坏纳米颗粒的共振性质,引起纳米颗粒的聚沉,导致局域电磁强度的变化.电解质离子影响吸附分子同纳米颗粒表面的相互作用.电解质离子与 RhB 分子间存在对纳米银粒子的竞争吸附,使 RhB 分子从纳米银粒



(a) ES of the RhB-Ag added different contents (mL) of  $\text{CaCl}_2$



(b)  $\text{CaCl}_2$  contents dependence of the relative emission intensity ratios of the RhB with different concentrations ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) of Ag colloid

图 6 RhB-Ag 溶液中加入  $\text{CaCl}_2$  的溶液的发射光谱图以及 RhB-Ag 溶液中加入纳米银和  $\text{CaCl}_2$  的溶液的荧光强度相对变化率与  $\text{CaCl}_2$  加入量的关系

Fig. 6 ES of the RhB-Ag added different contents of  $\text{CaCl}_2$ ;  $\text{CaCl}_2$  contents dependence of the relative emission intensity ratios of the RhB with different concentrations ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) of Ag colloid

子表面脱附.少量电解质的加入为吸附分子提供更多的吸附活位,促使 RhB 分子更加紧密的吸附在银胶颗粒表面形成密集的表面复合物,使 RhB 分子表面吸附层的吸光度增加,导致到达复合物内部纳米银颗粒表面的入射光强度被大幅度削弱,所以光吸收表现为纳米银胶体等离子共振吸收的减小和 RhB 分子吸收信号的增强. RhB 与纳米银粒子间距的减小促使无辐射能量转移过程增强,溶液荧光进一步被猝灭.大量电解质的加入,溶液中大量游离的 RhB 分子存在促进体系的荧光不断增强.同时, RhB 从纳米银粒子表面脱附,无辐射能量转移过程减弱,即出现荧光猝灭释放.此外,纳米银颗粒的生长和聚集会形成一个“热区”.特殊结构的电磁场被超强增强可促使荧光分子活化,增强其荧光发射强度,从而促使体系荧光增强.当电解质与纳米银间作用趋于稳定时,则继续增加电解质,荧光几乎不变化,即体系处于到平衡状态.

溶液中 RhB 荧光并不能完全恢复到未加入纳米银粒子时的状态,这不仅是因为体系中存在分子

间相互作用的动态平衡,而且也与介质环境等的变化有关,特别是碰撞猝灭是无法消除的.有文献认为卤族离子可以在金属纳米粒子和荧光体间起着“搭桥”的作用,实现金属纳米粒子与荧光体吸附及能量传递,从而使荧光体的荧光增强或猝灭<sup>[30]</sup>.本文认为在本实验条件下, $\text{Cl}^-$ 的桥连作用并不明显,而是通过 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Cl}^-$ 与银粒子间较强相互作用影响了部分RhB分子与银粒子间相互作用,使纳米银的猝灭效应增强或减弱.本文也在纯RhB溶液中加入 $\text{CaCl}_2$ ,发现 $\text{CaCl}_2$ 对溶液的荧光没有任何影响.因此,本文认为在含有纳米银的RhB溶液中, $\text{CaCl}_2$ 是通过改变纳米银的性质进而改变了纳米银对RhB荧光作用.

图7给出 $0.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的RhB和 $125 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的纳米银混合溶液中加入KCl、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的溶液荧光强度的相对变化率(加入电解质后的RhB-Ag混合溶液的荧光积分强度与未加入电解质的混合溶液RhB-Ag荧光积分强度比)与电解质加入量的关系.从图7可见, $\text{KNO}_3$ 引起RhB-Ag溶液荧光强度略微下降;少量的KCl、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 可使溶液的荧光强度明显降低.各电解质对溶液荧光强度的影响关系为: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{KCl} > \text{KNO}_3$ .当KCl、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 加入量达一定值后,溶液的荧光又开始增加,直至达到一定值,表明一定量的电解质可产生荧光猝灭释放效应.

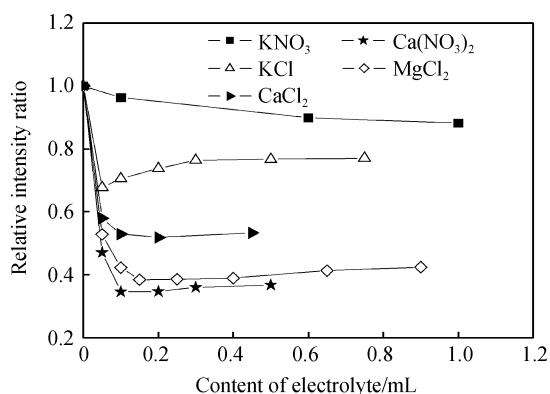


图7 RhB-Ag中加入电解质的荧光相对变化率与电解质浓度关系

Fig. 7 Electrolytes contents dependence of the relative emission intensity ratios of the RhB-Ag added different electrolytes

RhB-Ag溶液中,纳米银的浓度( $125 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )远大于RhB( $0.6 \mu\text{M}$ )浓度,即纳米银粒子过量. RhB与纳米银相互作用达到饱和吸附量后,溶液中仍存在大量的自由的纳米银.当RhB-Ag溶液中引入少量电解质,电解质离子吸附在纳米颗粒的表面,为吸附分子提供更多的吸附活位,促使RhB

更加紧密的吸附在银胶颗粒表面形成密集的表面复合物,促使无辐射能量转移过程增强,溶液荧光进一步被猝灭.大量电解质的加入,溶液中大量游离的RhB存在促进体系的荧光不断增强.同时,RhB从纳米银粒子表面脱附,无辐射能量转移过程减弱,即出现荧光猝灭释放.当电解质与纳米银间作用趋于稳定时,则继续增加电解质,荧光几乎不变化,即体系处于到平衡状态.图8为RhB溶液中加入纳米银后,RhB与纳米银间相互作用以及混合溶液中电解质离子与RhB和纳米银间相互作用示意图.

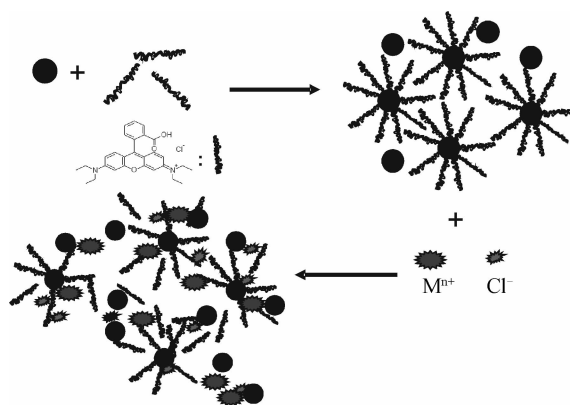


图8 RhB-Ag溶液中加入电解质后电解质离子与RhB分子和银纳米粒子间相互作用示意图

Fig. 8 Scheme for the interaction of electrolytes with RhB and silver nanoparticles

从图7可见,相同浓度条件下, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 不仅使RhB-Ag溶液荧光强度降低幅度最大,且达到平衡所需浓度最低.根据文献<sup>[23]</sup>相同电解质浓度条件下,加入 $\text{CaCl}_2$ 对RhB-Ag溶液荧光所产生的作用最大.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,而二价阳离子所带电荷较多,导致纳米银表面双电层减薄, $\zeta$ 电势升高,这使得一方面分子与纳米银的距离减小,无辐射能力转移增加.另一方面RhB-Ag分子与纳米银的斥力减小,吸附在纳米银上的分子增多,从而荧光进一步猝灭.而在加入 $\text{CaCl}_2$ 的体系中,由于阳离子( $\text{Ca}^{2+}$ )与 $\text{Cl}^-$ 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 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Ag溶液荧光强度影响减弱.

### 3 结论

RhB溶液中加入纳米银,RhB分子的桥连作用使银纳米粒子发生聚集.当RhB溶液的浓度小于 $0.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,微量纳米银加入使RhB溶液的荧光强度略增加,继续增加纳米银的浓度则造成荧光强度下降.在浓度高于 $0.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的RhB溶

液中加入纳米银,总是引起溶液的荧光强度下降.分析认为是由于 RhB 主要是通过  $N(C_2H_5)_2^+$  垂直吸附在纳米表面. RhB 与纳米银间作用力较大,两者间的距离效应有效能量传输距离,使分子到纳米银的无辐射转移效应大于局域场增强效应.在含有纳米银的 RhB 溶液中引入  $KNO_3$ 、 $KCl$ 、 $Ca(NO_3)_2$ 、 $MgCl_2$  和  $CaCl_2$  电解质,研究结果表明,电解质离子与纳米银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的聚集关系为: $CaCl_2 > MgCl_2 > KCl > Ca(NO_3)_2 > KNO_3$ .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 RhB-Ag 溶液的荧光强度影响关系为  $Ca(NO_3)_2 > CaCl_2 > MgCl_2 > KCl > KNO_3$ .分析认为 RhB-Ag 体系与电解质离子与纳米银间较强的作用,造成与 RhB 的竞争吸附和纳米银的聚集使 RhB 与纳米银粒子间局域场效应和非辐射能量转移效应发生改变有关.

#### 参考文献

- [1] STEFAN A M, PIETER G K, HARRY A A, *et al.* Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides[J]. *Nature Materials*, 2003, **2**: 229-232.
- [2] HAES A J, CHANG L, KLEING W L, *et al.* Detection of a biomarker for alzheimer's disease from synthetic and clinical samples using a nanoscale optical biosensor[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**(7): 2264-2271.
- [3] PRIBIK R, DRAGAN A I, ZHANG Y, *et al.* Metal-enhanced fluorescence (MEF): physical characterization of silver island films and exploring sample geometries[J]. *Chemical Physics Letters*, 2009, **478**(1-3): 70-74.
- [4] ZHANG Y, DRAGAN A, GEDDES C D. Wavelength dependence of metal-enhanced fluorescence[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(28): 12095-12100.
- [5] ZHANG Y, ASLAN K, GEDDES C D. VoltAGE-GATED METAL-ENHANCED FLUOREScence [J]. *J Fluoresc*, 2009, **19**(2): 363-367.
- [6] FU Y, LAKOWICZ J R. Enhanced fluorescence of Cy5-labeled oligonucleotides near silver island films: a distance effect study using single molecular spectroscopy[J]. *J Phys Chem B*, 2006, **110**(50): 22557-22562.
- [7] CHOWDHURY M H, RAY K, GEDDES C D, *et al.* Use of silver nanoparticles to enhance surface plasmon-coupled emission (SPCE)[J]. *Chem Phys Lett*, 2008, **452**(1-3): 162-167.
- [8] HUANG Hua, WU Shi-fa. The preparation of nanometer silver colloid by photochemical method and its character study [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(11): 1643-1647. 黄华,吴世法. 纳米银胶的光化学制备及其特性研究[J]. *光子学报*, 2005, **34**(11):1643-1647.
- [9] ASLAN K, GEDDES C D. Directional surface plasmon coupled luminescence for analytical sensing applications: which metal, what wavelength, what observation angle [J]. *Anal Chem*, 2009, **81**(16): 6913-6922.
- [10] ZHANG Y, ASLAN K, GEDDES C D. Sonication-assisted metal-enhanced fluorescence (SAMEF)-based bioassays[J]. *Anal Chem*, 2009, **81**(16): 4713-4719.
- [11] ASLAN K, MALYN S N, GEDDES C D. Microwave-accelerated surface plasmon-coupled directional luminescence: application to fast and sensitive assays in buffer, human serum and whole blood [J]. *J Immunological Methods*, 2007, **323**(1): 55-64.
- [12] ASLAN K, HOLLEY P, GEDDES C D. Microwave-Accelerated Metal-Enhanced Fluorescence (MAMEF) with silver colloids in 96-well plates: Application to ultra fast and sensitive immunoassays, High Throughput Screening and drug discovery[J]. *J Immunological Methods*, 2006, **312**(1/2): 137-147.
- [13] ASLAN K, HUANG J, WILSON G M, *et al.* Metal-enhanced fluorescence-based RNA sensing[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(37): 4206-4207.
- [14] RAY K, BADUGU R, LAKOWICZ J R. Distance-dependent metal-enhanced fluorescence from langmuir-blodgett monolayers of Alkyl-NBD derivatives on silver island films [J]. *Langmuir*, 2006, **22**(20): 8374-8378.
- [15] CHOWDHURY M H, ASLAN K, MALYN S N, *et al.* Metal-enhanced chemiluminescence[J]. *J Fluoresc*, 2006, **16**(3): 295-299.
- [16] NABIKA H, DEKI S. Enhancing and quenching functions of silver nanoparticles nanoparticles on the luminescent properties of europium complex in the solution phase[J]. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(35): 9161-9164.
- [17] GRZYCZYNSKI Z, BOREJDO J, CALANDER N. Minimization of detection volume by surface-plasmon-coupled emission[J]. *Anal Biochem*, 2006, **356**(1): 125-131.
- [18] LAKOWICZ J R. Radiative decay engineering: biophysical and biomedical applications[J]. *Anal Biochem*, 2001, **298**(1): 1-24.
- [19] ZHANG P X, FANG Y, WANG W N, *et al.* Influence of addition of potassium chloride to silver colloid[J]. *J Raman Spectrosc*, 1990, **21**(5): 127-131.
- [20] MANDAL S, GOLE A, LALA N, *et al.* Studies on the reversible aggregation of cysteine-capped colloidal silver particles interconnected via hydrogen bonds[J]. *Langmuir*, 2001, **17**(20): 6262-6469.
- [21] LAKOWICZ J R. Radiative decay engineering 5: metal-enhanced fluorescence and plasmon emission [J]. *Anal Biochem*, 2005, **337**(2): 171-183.
- [22] IPE B I, YOOSAF K, THOMAS K G. Functionalized gold nanoparticles as phosphorescent nanomaterials and sensors [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(6): 1907-1913.
- [23] HUANG T, MURRY R W. Quenching of  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  fluorescence by binding to Au nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2002, **18**(18): 7077-7081.
- [24] SI Min-zhen, WU Rong-gou, ZHANG Peng-xiang. Quenching and enhancement of fluorescence of dye molecule on negative and positive colloid silver particles[J]. *Huaxue Wuli Xuebao (China J Chem. Phys)*, 2002, **15**(5): 346-350. 司民真,武荣国,张鹏翔. 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[J]. *化学物理学报*, 2002, **15**(5): 346-350.
- [25] WANG Yue-hui, ZHOU Ji, SHI Shi-kao. Enhancing and quenching effect of silver nanoparticles on the fluorescein fluorescence and quenching release by KCl[J]. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J Inorg Chem)*, 2006, **22**(9): 1578-1584. 王悦辉,周济,石士考. 纳米银对表面吸附荧光素的荧光增强和荧光猝灭效应及 KCl 的荧光猝灭释放效应[J]. *无机化学学报*, 2006, **22**(9): 1578-1584.

- [26] WANG Yue-hui, ZHOU Ji, WANG Ting. Fluorescence enhancement of dysprosium complex by binding to silver nanoparticles[J]. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J Inorg Chem)*, 2008, **24**(2): 206-211.  
王悦辉, 周济, 王婷. 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[J]. *无机化学学报*, 2008, **24**(2): 206-211.
- [27] WEITZ D A, GAROFF S, GERSTEN J I. The enhancement of raman scattering, resonance raman scattering, and fluorescence from molecules absorbed on a rough silver surface[J]. *J Chem Phys*, 1983, **78**(9): 5324-5338.
- [28] JIANG Z L, YUAN, W E, PAN H C. Luminescence effect of silver nanoparticle in water phase[J]. *Spectrochim Acta Part B*, 2005, **61**(11-12): 2488-2494.
- [29] YAMADA H, NAGATA H, TOBA K, *et al.* Charge-transfer band and SERS. mechanism for the pyridine-ag system[J]. *Surf Sci*, 1987, **182**(1-2): 269-286.
- [30] LI X L, ZHANG J H, XU W Q, *et al.* Mercaptoacetic acid-capped silver nanoparticles colloid: Formation, morphology, and SERS activity[J]. *Langmuir*, 2003, **19**(10): 4285-4290.

## Effects of Silver Nanoparticles on Spectroscopy Properties of Rhodamine B and Electrolyte Effect

WANG Yue-hui<sup>1,2</sup>, WANG Ting<sup>2,3</sup>, ZHOU Ji<sup>2</sup>

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

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

(3 *Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China*)

**Abstract:** Based on the local field enhancement of noble metals, the effect of silver nanoparticles on spectroscopy properties of rhodamine B was investigated by transmission electron microscopy and UV-Visible spectroscopy and spectrofluorophotometer. Furthermore, the interactions among electrolyte ions and silver nano-particles and rhodamine B were studied. The results indicate that the fluorescence of rhodamine B increased first and then decreased when the silver nanoparticles were added into the  $0.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  rhodamine B. The fluorescence of rhodamine B always decreased when the concentration of rhodamine B is over  $0.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . The electrolytes, including  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  and  $\text{CaCl}_2$ , led to the formation of large particles and aggregates in the solution. The effect order of electrolytes on the aggregates of silver nanoparticles is  $\text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{KCl} > \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{KNO}_3$ . With the increasing of the electrolyte content, the fluorescence intensity decreased first and then increased until to the constant value. The dependence of electrolytes on the fluorescence intensity of the rhodamine B-Ag solution follows the order of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{KCl} > \text{KNO}_3$ .

**Key words:** Silver nanoparticle; Rhodamine B; Electrolyte; Local field enhancement; Enhanced fluorescence