

表面增强能量转移效应的研究

薛 军

(武警工程学院物理室, 西安 710086)

摘 要 通过分析 2,2'-菁染料水溶液、银胶体以及 2,2'-菁染料吸附于银胶表面时的吸收光谱得知, 2,2'-菁染料吸附于银胶表面时, 有 J 聚集体出现, 通过分析基频及高阶线性 Raman 光谱, 证实了一些低波数的 Raman 信号是由 J 聚集体产生的, 从而进一步证实了吸附于银胶表面的 2,2'-菁染料以单体和 J 聚集体形式共存. 同时, 由吸收光谱还可以看出, 2,2'-菁染料分子及其 J 聚集体分子的吸收带都处于银胶吸收带的半高宽范围内, 满足共振条件, 当用不同激发波长(514.5nm 和 488nm)的光激发吸附于银胶表面的 2,2'-菁染料时, 观察到了 J 聚集体的敏化荧光, 而用此激发光激发 2,2'-菁染料水溶液时, 就没有观察到 J 聚集体的敏化荧光, 从而说明了银胶表面的存在, 加速了单体 2,2'-菁染料分子与其 J 聚集体分子之间的能量转移速率.

关键词 表面增强喇曼散射; 能量转移; 敏化荧光

中图分类号 O433 **文献标识码** A

0 引言

自从 Fleischmann 1974 年发现表面增强喇曼散射(SERS)现象以来, 由于它除了具有灵敏度高, 检测极限低和分辨率高等优点外, 还以光子为探针, 多是非破坏性的, 可以适时地进行测量, 因而特别受到人们的重视. SERS 分析的特点决定了其应用的广泛性, 它已被用于催化和热分解过程中间产物的探测分析^[1], 表面络合物的研究, 生物化学中分子的构型变化及结构成份分析^[2,3], 生物体中电子的长程转移的研究^[4], 界面行为的研究, 二维相变过程的研究, 染料分子的感光过程和增强机理的研究^[5], 燃料电池中毒化中间体 CO 的催化氧化与周围环境分子相互作用的研究^[6], 吸附动力学的研究, 医学中病理的研究^[7] 及中草药有效成份的鉴定^[8].

不论是纯电磁模型, 还是更完整的 SERS 模型都可以预言, 吸附在金属表面的分子, 除了其 Raman 散射截面增强外, 其他的光谱现象也会发生较大的变化, 比如, 如果金属表面局域电场增强了, 那么表现的分子的光吸收也会增加. 实验上也确实发现了吸附于金属表面的增强了的光吸收现象, 有时还伴有吸收谱结构的变化^[9].

用 SERS 研究分子间能量转移是较新的研究课题, Gersten^[10] 曾对金属颗粒(即粗糙表面)附近分子间的能量转移进行了理论研究, 但目前对分子吸附于金属表面后其能量转移效应的实验研究尚未报导. 为此, 本文以 1,1'-二乙基-2,2'-菁染料(简称 2,2'-菁

染料)分子为研究对象, 用 SERS 的实验方法, 研究了染料分子吸附于银胶体后的一些性质, 研究表明: 当满足近共振条件时, 单体 2,2'-菁染料与 J 聚集体之间的能量转移速率被增强.

1 实验方法

Raman 实验装置一般由光源、外光路系统、样品、Raman 谱仪和数据处理系统五部分组成.

光源为 Ar⁺ 离子激光器, 输出波长可调(514.5 nm、488 nm、496.5 nm、476.5 nm). Raman 谱是在 U-100 型 Raman 谱仪进行的, 吸收光谱是在紫外-可见分光光度计(HATACHI, U-2000 型)上进行的. 本实验中采用的激发波长为 514.5 nm 和 488 nm, 采用 90° 散射装置.

实验以银胶为 SERS 活性衬底, 具体的制作方法如下: 将 90 mg AgNO₃ 倒入 500 mL 去离子水中, 将溶液加热至沸腾, 再将 10 mL 浓度为 1% 的柠檬酸三钠溶液逐渐滴入硝酸银水溶液中, 并不断搅拌, 溶液混合后继续保持沸腾十分中左右, 冷却后加水将灰银胶稀释至 500 mL, 静置几日即可使用.

2 实验结果及讨论

2.1 吸收光谱

光谱增感染料都是 π 电子丰富的扁平分子体系, 染料分子易于沿某个方向平行堆叠成柱体-分子聚集体. 分子聚集体可根据堆叠角 α 的不同分为 J 聚集体(α 很小, 接近 0°) 和 H 聚集体(α 接近 90°). 染料分子对光谱增感起着重要作用, 有关染料聚集体的增感机理, 聚集体在卤化银表面的吸附特点, 以及影响聚集体形成的各种因素等方面的研究已有不

少报道,并获得了大量信息.

为了研究 2,2'-萘染料分子在银胶表面的吸附情况,分别测量了染料分子水溶液以及染料吸附于银胶表面后的吸收光谱,得到如图1所示的吸收谱.由图1谱线 *a* 可以看到,纯银胶在可见区有一强而宽的吸收带,吸收峰值波长为 454 nm,这个峰是由银胶颗粒偶极表面等离子体激元共振吸收而产生的,它具有很好的表面增强(SERS)活性,染料水溶液有两个吸收峰,峰值波长分别为 488 nm、521 nm,这两个吸收峰分别被指认为单体 2,2'-萘染料分子的(0→1')和(0→0')的振动跃迁(图1中谱线 *b*).

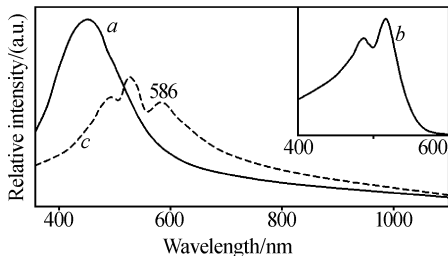


图1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

当染料分子加入银胶后,单体分子的吸收带强度明显减小,而在长波方向 586 nm 处出现一窄的吸收带(图1中谱线 *c*),根据分子激子理论,它对应于 2,2'-萘染料的 J 吸收带.这表明 2,2'-萘染料主要以 J 聚集体形式吸附于银胶表面.事实上,2,2'-萘染料属于平面性分子,具有紧密性,它吸附于金属表面后,分子与金属表面之间的相互作用更加有利于 J 聚集体的形成.

2.2 SERS 研究

为了进一步确证 2,2'-萘染料分子在银胶表面主要以 J 聚集体形式存在,用 488 nm 作为激发波长分别测量了浓度为 2.5×10^{-5} mol/L 的 2,2'-萘染料水溶液的共振 Raman 散射光谱(RRS)(图2中谱线 *a*)和 2.5×10^{-6} mol/L 的 2,2'-萘染料吸附于银胶表面并滴加 0.1 mol/L KCl 数滴的 SERS 谱(图2中谱线 *b*).由图2可以看到,2,2'-萘染料吸附于银胶表面后,Raman 散射强度被增大,而且与水溶液的 RRS 有明显的差异.从吸收光谱可知,染料分子在银胶

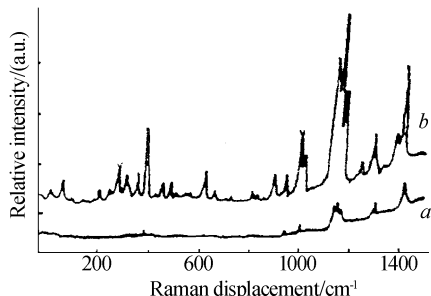


图2 基频 Raman 光谱

Fig. 2 Fundamental Raman spectra

表面形成了 J 聚集体,如果 SERS 谱中也反映了 J 聚集体分子的信息的话,就充分证明了 2,2'-萘染料吸附于银胶表面时有 J 聚集体生成.

通过比较 RRS 谱和 SERS 谱发现,在 1000 cm^{-1} 以上,SERS 的振动模式与单体分子的 RRS 相似,但是,SERS 的低波数(小于 1000 cm^{-1})振动模式在 RRS 中未能探测到,然而一些低波数的 SERS 却与文献[11]中的 RRS 相同,在文献[11]的实验条件下,同样产生了 J 吸收带(578 nm),即有 J 聚集体存在.由此可以推测,一些低波数的 SERS 振动带是由 J 聚集体产生的.

Akins 曾利用分子振动—激子能级,提出了聚集体分子的 Raman 散射理论^[12].依据 Akins 理论,吸附于银胶表面的聚集体,特别是 J 聚集体激子态的形成(J 吸收带),对其 Raman 散射增强起着重要作用,当激发频率与 J 吸收带峰值频率一致时,产生了共振增强.通过比较用 514.5 nm 和 488 nm 作为激发波长时的 SERS 谱,发现许多低波数振动带强度没有明显变化,而大于 1000 cm^{-1} 的振动带强度却增大(如图3).由于激发波长远离 J 聚集体的吸收带,因此,J 聚集体分子产生的 Raman 带属于非共振散射,激发波长的改变(488 nm→514.5 nm)不会引起其散射强度的明显变化,这进一步证实了一些低波数的振动模式起因于 J 聚集体分子.同时,根据 Albrecht 共振 Raman 理论^[13],高频带强度随激发波长的变化,反映了在银胶体表面除了 J 聚集体分子外,还有部分单体分子存在.由此可知,2,2'-萘染料吸附于银胶表面时,以 J 聚集体和单体共存的形式存在.

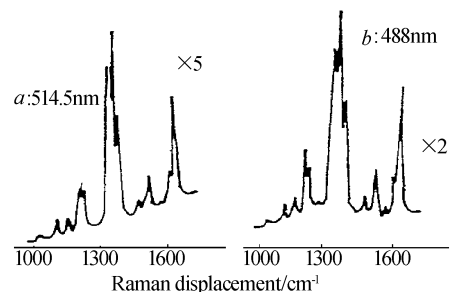


图3 不同激发波长下的 SERS 谱

Fig. 3 SERS spectra with different excitation

2.3 J 聚集体的敏化荧光的产生

当分别用 514.5 nm 和 488 nm 作为激发波长激发 2,2'-萘染料水溶液时,得到了如图4所示的荧光光谱.由图4可以看出,用 514.5 nm 和 488 nm 激发时,在 573.4 nm (17440 cm^{-1})处都出现一强而宽的峰.该峰的位置不随激发波长的改变而变化,只能是染料分子内部能级结构引起的,被指认为 2,2'-萘染料分子的荧光峰.

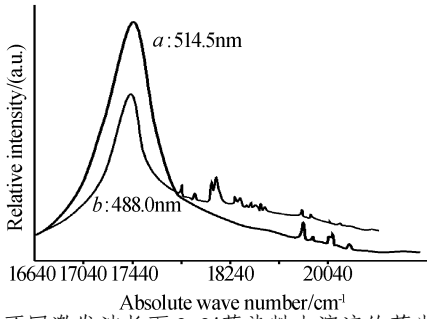


图4 不同激发波长下2,2'-菁染料水溶液的荧光谱

Fig. 4 Fluorescence spectra by using different wavelength exciting 2,2'-cyanine solution

当分别用 514.5 nm 和 488 nm 作为激发波长激发吸附于银胶表面的 2,2'-菁染料水溶液时,得到了如图5所示的荧光谱. 由图5可见,除了在 573.4 nm (17440 cm^{-1}) 处出现一强而宽的带(单体分子的荧光带)外,在 592.4 nm (16880 cm^{-1}) 处也出现了一强而宽的带. 同时,带 592.4 nm 的出现使得带 573.4 nm 的峰值明显降低. 而带 592.4 nm 的位置同样不随激发波长的改变而变化. 所以,该峰亦为一荧光峰. 由前面的分析已经知道,2,2'-菁染料吸附于银胶表面时,以 J 聚集体和单体共存的形式存在. 所以,592.4 nm 荧光峰被指认为 J 聚集体分子产生的荧光.

由吸收光谱可知, J 聚集体分子的吸收峰值波长为 586 nm, 而我们采用的激发波长为 514.5 nm 和 488 nm, 都与 J 聚集体吸收带相距较远, 也就是说, 在用 514.5 nm 或 488 nm 激发时, J 聚集体分子的吸收跃迁几率很小, 不可能产生图 5 所示的强而宽的荧光峰 (16880 cm^{-1}), 实验中出现的荧光峰 (592.4 nm) 只能解释如下:

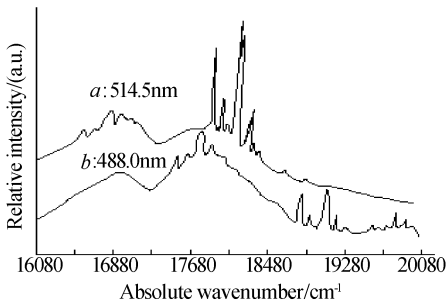


图5 不同波长激发吸附于银胶表面的2,2'-菁染料的荧光谱

Fig. 5 Fluorescence spectra by using different wavelength exciting 2,2'-cyanine adsorbed on silver colloid

由吸收光谱可知, 2,2'-菁染料单体及 J 聚集体吸收峰都处在银颗粒吸收峰的半高宽之内, 而且, 单体分子的吸收峰与激发波长比较接近. 在这种情况下, 单体分子首先吸收激发光能量, 由低能态跃迁至高能态, 然后通过电磁相互作用, 单体分子与 J 聚集体分子之间发生了增强的共振能量转移. 单体分子把能量传递给 J 聚集体分子, J 聚集体分子吸收能量

后, 由低能态跃迁至高能态, 然后通过发荧光的形式把一部分能量释放出来, 因而就产生了实验中(图5)所观察到的强而宽的荧光(敏化荧光).

事实上, 在 2,2'-菁染料水溶液中也有少量的 J 聚集体生成, 为什么实验中(图4)没有观察到 J 聚集体分子的敏化荧光呢? 这一方面由于 J 聚集体分子数量较少, 另一方面由于单体分子与 J 聚集体分子之间的能量转移速率太低, 产生的 J 聚集体敏化荧光太弱, 以致于在实验中观察不到.

由以上分析可知, 吸附于银胶表面的 2,2'-菁染料分子与 J 聚集体分子之间的能量转移速率被提高了, 亦即, 银胶表面的存在加速了单体分子与 J 聚集体分子之间的能量转移, 反映在实验中就是 J 聚集体分子的敏化荧光增强了.

2.4 理论分析

能量转移可分为辐射转移和非辐射共振转移. 辐射转移过程是激发分子将其激发能以辐射的形式释放, 本身回到基态, 另一分子则吸收此辐射光子而处于激发态, 这种能量转移形式要求两分子距离大于 10 nm. 非辐射共振能量转移是指当两分子具有相同的激发能量变化(或受体比供体较小), 通过两分子在空间所产生的电磁相互作用, 可以将 A 分子的激发能传递给 B 分子, 这种能量转移的特点是过程中不包含光子的发射与再吸收, 两者间也不需要任何实物介质联系, 仅仅依靠分子间的电磁相互作用进行能量转移. 共振能量转移要求两分子之间的距离在 1 ~ 10 nm 之间. 2,2'-菁染料分子与其 J 聚集体分子之间的距离为 1 nm 的数量级, 而且, 由 2,2'-菁染料吸附于银胶表面时有 J 聚集体的敏化荧光产生, 说明了 2,2'-菁染料分子与其 J 聚集体分子之间的能量转移为非辐射共振转移.

Forster 根据分子间的电磁相互作用, 研究了分子间的非辐射共振能量转移, 得到了能量转移速率的普遍公式

$$k_0 = \frac{3C^4}{2\pi r^6} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G(\omega)\sigma(\omega)}{\omega^4} d\omega \quad (1)$$

式中 $\sigma(\omega)$ 表示受体分子的吸收截面; $G(\omega)$ 表示供体分子的辐射率.

Gersten 利用 Forster 原理, 理论上研究了金属颗粒附近分子间的能量转移. 得到了能量转移速率 k 为

$$k = \frac{3C^4}{2\pi r^6} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G(\omega)\sigma(\omega)}{\omega^4} |A(\omega)|^2 d\omega \quad (2)$$

式中 $A(\omega)$ 为相互作用增强因子.

定义能量转移速率增强因子 $\rho = \frac{k}{k_0}$

若 $\sigma(\omega)$, $G(\omega)$ 都采用洛伦兹线型, 则

$$\rho = \frac{1}{2\pi} \frac{\nu_a \nu_d}{\nu_a + \nu_d} [(\omega_d - \omega_a)^2 + (\nu_d + \nu_a)^2/4] F \quad (3)$$

式中 ω_d , ω_a 分别为供体分子和受体分子的共振频率, ν_d , ν_a 为洛伦兹线型.

$$F = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{|A(\omega)|^2}{[(\omega_d - \omega)^2 + (\nu_d/2)^2][(\omega_a - \omega)^2 + (\nu_a/2)^2]} d\omega$$

由式(3)可以看出, 当满足近共振条件 $\omega = \omega_a$, $\omega = \omega_d$ 时, ρ 将被增大, 也就是说, 在近共振条件下, 能量转移速率与非共振情况相比增大了. 这可解释为: 供体分子在金属表面产生一个振动的偶极子(感应偶极子), 在近共振条件下, 这个感应的偶极子要比供体分子的点偶极子大. 这个放大的感应偶极子将产生电磁场, 这个电磁场再与受体分子振动的点偶极子作用, 使受体分子吸收能量, 产生跃迁. 由于金属表面所产生的感应偶极子比供体分子振动的点偶极子大, 因此, 感应偶极子产生的电磁场也将比供体分子产生的电磁场强. 亦即, 感应偶极子与受体分子振动的点偶极子之间的相互作用比供体分子与受体分子之间的相互作用强, 受体分子从感应偶极子产生的电磁场中吸收的能量将比直接从供体分子中吸收的能量大. 说明了在满足近共振条件时, 金属表面的存在使分子间能量转移速率增大.

3 结论

综上所述, 2, 2' 菁染料吸附于银胶表面时, 以单体和 J 聚集体形式共存, 而银胶表面的存在加速了单体分子与 J 聚集体分子之间的能量转移, 反映在实验中就是 J 聚集体分子的敏化荧光增强了.

参考文献

- Dorain P B, Von Raben K U, Chang R K, et al. Catalytic formation of SO_3^{2-} and SO_4^{2-} from SO_2 on silver observed by surface-enhanced Raman scattering. *Chem Phys Lett*, 1981, **84**(2): 405 ~ 409
- 尹国盛, 赵阁, 杜银霄, 等. 吸附在铂电极上茄尼醇分子的 SERS 研究. *光谱学与光谱分析*, 2003, **23**(3): 519 ~ 521
Yin G S, Zhao G, Du Y X, et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2003, **23**(3): 519 ~ 521
- 张进治, 汪瑗. 甲氧苄氨嘧啶的表面增强喇曼光谱研究. *光谱学与光谱分析*, 2003, **23**(1): 67 ~ 69
Zhang J Z, Wang Y. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2003, **23**(1): 67 ~ 69
- 郑军伟, 李晓伟, 徐浩元, 等. 粗糙银电极上高铁血红素的非共振表面增强喇曼光谱研究. *光谱学与光谱分析*, 2003, **23**(2): 294 ~ 296
Zheng J W, Li X W, Xu H Y, et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2003, **23**(2), 294 ~ 296
- 查新未, 吕大军, 李秀英, 等. 结晶紫、碱性品红、染料 1555 吸附在银胶上的表面增强喇曼散射的激发波长关系. *光谱学与光谱分析*, 1989, **9**(2): 1 ~ 3
Cha X M, Lv D J, Li X Y, et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 1989, **9**(2): 1 ~ 3
- 孙玉华, 曹佩根, 郑军伟, 等. 非水乙腈体系中 CO 在铂电极表面吸附的 SERS 研究. *光谱学与光谱分析*, 2002, **22**(1): 33 ~ 35
Sun Y H, Cao P G, Zheng J W, et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2002, **22**(1): 33 ~ 35
- 刘刚, 邢达, 王海珉, 等. 胆结石中蛋白质的傅里叶变换红外光谱和表面增强喇曼光谱研究. *光学学报*, 2002, **22**(4): 441 ~ 446
Liu G, Xing D, Wang H M, et al. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(4): 441 ~ 446
- 汪瑗, 国占生, 王英锋, 等. 小檗碱在 TLC 原位的 FT-SERS 研究. *光谱学与光谱分析*, 2002, **22**(5): 745 ~ 748
Wang Y, Guo Z S, Wang Y F, et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2002, **22**(5): 745 ~ 748
- Nitzan A, Brus L E. Theoretical model for enhanced photochemistry on rough surfaces. *J Chem Phys*, 1981, **75**(5): 2205 ~ 2214
- Gersten J I. Theory of energy transfer near metallics. *Chem Phys Lett*, 1984, **104**(1): 31 ~ 35
- Zenter M Y, Fawcett B C, Person W, et al. The study of resonance Raman scattering. *Opt Spectrosc*, 1975, **38**(1): 71 ~ 77
- Akins D L. Theory of Raman scattering by aggregated molecules. *J Phys Chem*, 1986, **90**(8): 1530 ~ 1534
- Albrecht A C. On the theory of Raman intensities. *J Chem Phys*, 1961, **34**(4): 1476 ~ 1484

The Study of Surface Enhanced Energy Transfer Effect

Xue Jun

Physics Teaching and Research Section of Engineering College of APF, Xi'an 710086

Received date: 2002-12-25

Abstract On the basis of absorption spectra of 2,2'-cyanine solution, silver colloid and 2,2'-cyanine adsorbed on silver colloid, it was found that the J-aggregated molecule was formed when 2,2'-cyanine adsorbed on silver colloid. By analyzing the fundamental and higher order linear Raman scattering of J-aggregated molecule adsorbed on silver colloid, it was indicated that some of the low frequency bands in Raman spectrum are mainly due to J-aggregated molecule. This result proved that when 2,2'-cyanine adsorbed on silver colloid, it co-exists in the form of monomer and J-aggregated molecule. On the other hand, by using different wavelength (514.5 nm, 488.0 nm) exciting 2,2'-cyanine adsorbed on silver colloid, the fluorescence of J-aggregated molecule has been observed. However, the fluorescence of J-aggregated molecule hasn't been detected in the solution of 2,2'-cyanine. This result illustrated that the existence of silver colloid could accelerate the energy transfer rate between 2,2'-cyanine and its J-aggregated molecule.

Keywords SERS; Energy transfer; Fluorescence



Xue Jun was born in 1967, graduated from the Physics Department of Shaanxi Normal University in 1990 and obtained Master Degree in 1993. Currently, he is a lecturer of Engineering College of APF (armed police force).