

Ag 纳米微粒的组装和 SERS 效应

周文骏, 蒯丽衡, 沈鹤柏, 杨海峰

(上海师范大学 生命与环境科学学院, 上海 200234)

近年来纳米粒子作为基本单元组装成各种复合结构的研究引起了人们的浓厚兴趣, 人们期待着组装后的纳米粒子会有各种新的性能^[1]. Natan, Cotton 等将硅基表面(玻璃或石英)进行硅烷化处理, 从而形成一层末端带有功能基团(氨基或巯基)的高分子膜, 然后通过这些基团与金或银纳米粒子之间的化学吸附作用使他们得以固定, 制成纳米有序结构. 张锦等利用真空蒸镀的方法制备了银岛膜.

本文报道了用自组装和电化学组装相结合的方法, 制备了银纳米粒子的二维阵列, 研究了 AMP 在组装的银纳米阵列上的增强拉曼光谱(SERS).

1 实验部分

1.1 纳米粒子的组装方法

(1) 自组装法. 使用柠檬酸钠还原 AgNO_3 的方法制备银溶胶. 经电泳测量证明银溶胶胶粒带负电荷, 用电镜(TEM)测得胶粒粒径为 50~60nm 左右. 将铜网直接浸入银溶胶中进行自组装 24h.

(2) 电化学法. 将铜网浸入银溶胶中, 以铂电极为参比电极, 控制电压为 +500mV 组装 20min.

(3) 自组装法和电化学组装法相结合. 将铜网浸入银溶胶中自组装 24h 后, 再将铜网浸入银溶胶中, 以铂电极为参比电极, 控制电压 +500mV 进行电化学组装 20min.

1.2 腺苷酸在组装的银纳米阵列上的表面增强拉曼光谱测量

将组装制得的银纳米二维阵列置于 AMP 的溶液里自组装, 取出后测定拉曼光谱.

2 实验结果与讨论

2.1 组装后的 Ag 纳米粒子的 TEM 研究

将铜网直接放入银溶胶中自组装 24h, 经 TEM 测量后可以看到铜网上只稀稀落落地附着一些 Ag 纳米粒子.

将铜网浸入银溶胶内进行电化学组装 20min 后, 电镜测量的结果表明, 虽然, 我们在铜网表面施加了一个正电位, 但是铜网上还只是附着不多的 Ag 纳米粒子, 而且有堆积现象. 这可能是由于在铜网上电荷分布不均匀造成的, 在铜网上正电荷密度大的地方, 银溶胶粒子可能被吸附得多一

收稿日期: 2001-01-12

作者简介: 周文骏(1978-), 男, 研究生, 上海师范大学生命与环境科学学院化学系; 沈鹤柏(1946-), 男, 上海师范大学生命与环境科学学院化学系, 副教授.

些、集中一些,堆积现象就严重一些;正电荷密度小的地方,银溶胶粒子可能就少一些。

铜网浸入银溶胶中进行自组装24h,再进行电化学组装20min,测得 TEM 的照片如图1所示。从图1可以看出部分银纳米粒子出现了二维有序排列。电化学组装很有可能是以原来自组装在铜网上的 Ag 纳米粒子为基础,再在正电位条件下,在其四周沉积形成的,因此虽有一定的有序性,却不可避免会出现一些堆积现象。通过实验研究发现用自组装和电化学组装相结合的方法能得到较为理想的 Ag 纳米粒子阵列。

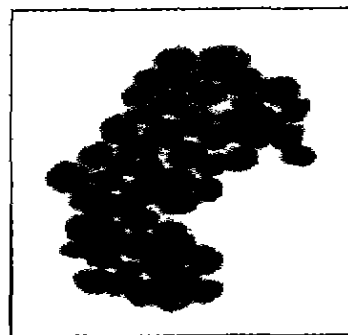
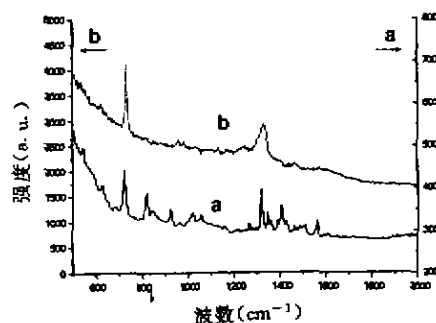


图1 铜网上自组装结合电化学组装银纳米粒子后的 TEM

2.2 AMP 在组装的银纳米阵列上的 SERS 研究

腺苷酸在组装的银纳米阵列上所得的拉曼谱图如图2。图2中 a 为 AMP 的固体拉曼光谱,在 715cm^{-1} 处的拉曼光谱峰对应于腺嘌呤的呼吸振动, 1307cm^{-1} 处是腺嘌呤的环振动峰,核糖伸缩振动峰主要出现在 1004cm^{-1} 和 1046cm^{-1} 处; 813cm^{-1} 处有一个较强的拉曼光谱峰,此峰是 O-P-O 的对称伸缩振动峰;其他大于 1200cm^{-1} 峰大多归属于腺嘌呤环的振动峰^[2]。b 为 AMP 在银纳米阵列上的表面增强拉曼光谱。我们可以看到吸附在组装的银纳米阵列上的 AMP 在 727.5cm^{-1} 和 1318.4cm^{-1} 处出现明显增强的拉曼谱峰,且位置与固体 AMP 基本一致。而其余的振动谱峰的相对强度都减弱了。对此现象,我们做出了如下的解释。腺嘌呤的振动峰会得到这么大的增强,原因可能是 5'-腺苷磷酸是由腺嘌呤、核糖环和磷酸基所组成的,其中腺嘌呤显电正性,核糖稍显电负性,磷酸基带负电荷。又由于制得的银溶胶带负电荷,因此很有可能带正电的腺嘌呤环被吸附到胶体粒子表面,根据 SERS 强度随分子离基体表面的距离减小而增强,随分子离基体表面的距离增加而降低的特性^[3],这就使得腺嘌呤的峰增强得最明显;而在 813cm^{-1} 处应出现的磷酸对称伸缩振动峰的减弱或消失则可能是由于磷酸基带负电荷,同种电荷相互排斥,使磷酸基团离胶粒较远所造成的。



a. AMP 的固体拉曼光谱;

b. AMP 在银纳米阵列上的 SERS

图2 腺苷酸在组装的银纳米阵列上的 SERS 图

用自组装和电化学组装相结合的方法,可以得到 Ag 纳米粒子的阵列;组装的 Ag 纳米阵列具有很强的拉曼增强效应。

参考文献:

- [1] 李彦,苑祖进,周锡煌,顾镇南. 纳米团簇的超分子自组装[J]. 化学进展, 1999, 11(2)
- [2] 沈鹤柏,夏静芬,张凤,等. AMP 和 DNA 的银溶胶增强拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2001.
- [3] 朱自莹,顾仁教,陆天鸣. 拉曼光谱在化学中的应用[M]. 长春: 东北大学出版社, 1998, 12.