

# 甲基橙-银胶体系 pH 和氯离子效应的光谱研究<sup>\*</sup>

张爱平 方 炎<sup>†</sup>

(首都师范大学北京市纳米光电子学重点实验室, 北京 100037)

(2006 年 4 月 18 日收到 2006 年 5 月 24 日收到修改稿)

研究了甲基橙-银胶体系的光吸收和光致发光信号随 pH 值和加入氯离子的变化规律. 实验发现随着 pH 值的增加, 分子的荧光发射峰与银胶的光吸收峰的重叠增大, 引起体系中能量转移效率的增加, 即 428 nm 分子荧光峰的淬灭和 560 nm 聚集体的特征光致发光峰增强现象的加剧. 另外, 不同 pH 值下氯离子的加入都会使染料分子更加密集的吸附在胶体银颗粒表面, 形成分子吸附更加紧密的聚集体, 造成体系中受表面吸附分子影响的光致发光峰获得了极大的增强. 同时, 因聚集体表面吸附层染料分子对入射光的大量吸收, 导致到达内核银表面的入射光强度减弱, 致使体系能量转移通道在一定程度上受阻, 表现为 428 nm 荧光峰的淬灭幅度减小. 参照分子聚集体的形成理论, 接合体系光谱的变化, 从 pH 值的改变和 Cl<sup>-</sup> 的加入对分子结构及加剧聚集体的形成等方面的影响来解释发光和光吸收的显著变化.

关键词: 甲基橙(MO), 银胶, pH 效应, 氯离子(Cl<sup>-</sup>)

PACC: 3450D, 6800, 8250

## 1. 引 言

在表面/界面物理化学的研究领域中, 分子水平上进行原位表征和研究吸附质与吸附衬底之间相互作用的重要手段除表面增强拉曼散射(SERS)之外, 其他现象如分子吸附在金属表面的增强吸收, 表面荧光的增强和淬灭现象等也得到相应的关注<sup>[1-4]</sup>. 另外, 研究发现, 几乎所有吸附于金属表面的分子的光谱性质都会受到金属表面无辐射通道的影响, 如分子和金属表面间的能量转移造成的分子荧光的增强或淬灭等现象<sup>[5, 6]</sup>. 因此, 某些荧光分子在金属表面吸附造成的荧光淬灭使它们的表面增强拉曼光谱的检测成为可能. 但是, 目前理论与实验描述的能量转移机理都很有有限, 人们对表面光谱的认识还不够; 另外, 分子/金属纳米粒子体系发射光谱的同时增强和淬灭的研究也不多见, 这都需要我们对表面发光现象进行更多的研究.

纳米粒子因具有量子尺寸效应和表面效应等特性而显示出与体相材料相异的性质. 金属纳米材料因其特有的光电磁性质、催化特性以及在微电子学领域中的潜在应用前景而成为纳米材料科学领域中

的热点之一. 纳米胶体粒子丰富的表面特性对材料的性质和应用具有重要影响, 而这些表面特性常用谱学手段来研究<sup>[7-9]</sup>, 如纳米银胶颗粒表面电子云的等离子体共振效应导致了银胶在紫外—可见光谱上的特征吸收, 而且吸收峰的峰形会受纳米银胶粒子的大小、分散溶剂及表面吸附分子等因素的影响. Jiang 等应用共振散射光谱新技术和超分子界面能带理论, 研究了一些吸附分子与纳米微粒之间的作用. 他们的研究结果表明<sup>[10]</sup>, 液相纳米粒子具有共振散射效应, 能产生特征的共振散射峰, 且较大粒径纳米粒子和界面的形成是导致散射光信号增强的根本原因. 纳米粒子的形貌、粒径、刚性、折光指数、吸光特性等是影响共振散射光谱的主要因素. 但是, 在分子水平或纳米尺寸探讨荧光淬灭机理的报道还很少见, 且结合聚集体纳米微粒的共振散射效应来讨论荧光淬灭的研究也不多见. 关于一些纳米粒子在加入染料分子后体系颜色的改变、荧光的淬灭和共振散射的增强, 结合能量转移和无辐射跃迁原理, 大多被认为是形成聚集体和分子极化作用所致<sup>[11]</sup>.

偶氮染料甲基橙(MO)因其丰富的光谱特性被我们选为研究表面光谱性质的分子. 同时, 它还是常用的酸碱指示剂, 其紫外—可见光吸收和荧光性质

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号 20275024)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: a. p. zhang@163. com

随 pH 值的改变会发生丰富的变化,这都为细致研究体系发光现象提供便利.本文研究了不同 pH 值时甲基橙-银胶体系的光吸收和光致发光(PL)光谱,发现随着 pH 值的增加,甲基橙的荧光发射与银胶的等离子体共振吸收的重叠会增加,因而分子-银胶间的能量转移效率也增加.同时,不同 pH 值下甲基橙的分子结构和混合体系的聚集能力会发生变化,因而聚集体的特征光致发光峰也随 pH 值的改变发生规律的变化.另外,Cl<sup>-</sup> 的加入会促使甲基橙分子在银胶上的吸附更加紧密,造成体系中与聚集体相关的光吸收和发射光谱信号发生相应的改变.

## 2. 实 验

实验中所有体系的荧光和光致发光(PL)光谱的测量,都采用法国 JY 公司的 fluorolog-3 型荧光光谱仪,激发波长为 270 nm,扫描范围从 300 nm 至 800 nm(加 320 nm 的滤波片).采用日本岛津的 UV-2401 型紫外-可见分光光度计进行光吸收测量,扫描范围从 200 nm 至 900 nm.

银胶的制备按照文献方法采用柠檬酸三钠还原制备<sup>[12]</sup>,并用北京市六一仪器厂生产的 DYY-1C 型稳压电泳仪测出其带正电.银胶颜色为灰绿色,有好的 SERS 活性,也具有很宽、很强的表面等离子体共

振吸收带(420 nm).用磷酸钠盐配置所用缓冲液,并用 pH 计检测其值.

实验所用化学药品均为分析纯,配置和稀释试液用水为二次去离子水,所有实验均在室温下进行.

## 3. 结果及讨论

### 3.1. 甲基橙-银胶体系不同 pH 值时氯离子加入前后的紫外-可见吸收光谱

甲基橙 A[[4(二甲基氨基)苯基]偶氮]苯磺酸钠,在酸性、中性和碱性溶液中都有几种共振结构形式存在(见图 1)<sup>[13]</sup>.酸性溶液中,甲基橙分子的  $\beta$ -偶氮位和二甲基氨基位的氮原子都易得到质子,当溶液的 pH 值超过甲基橙变色范围 3.1—4.4 时,就会伴随有溶液颜色从红色到橙黄色的变化<sup>[14]</sup>.光吸收实验显示,甲基橙在碱性和酸性水溶液中分别在 465 nm 和 508 nm 附近有极大的吸收.比较大量偶氮苯类化合物的电子光谱可知 465 nm 处的吸收主要为棕式结构(图 1(I b))的吸收,甲基橙分子的共振拉曼表明 508 nm 处的吸收为醌型结构和  $\beta$ -偶氮位质子化(图 1(II b))所致,而氨基质子化的吸收在 318 nm 处<sup>[15,16]</sup>.

甲基橙是一种可质子化变色的有机分子,不同

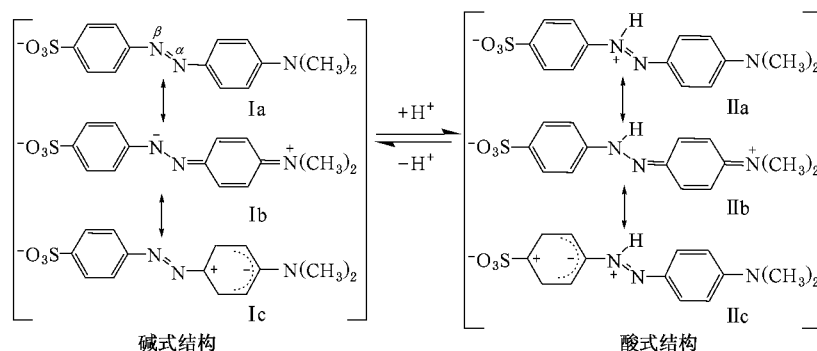


图 1 甲基橙分子在酸性和碱性溶液中的共振结构

pH 值下甲基橙水溶液、甲基橙-银胶混合体系和甲基橙-银胶-氯离子体系的吸收光谱如图 2 所示(所有体系中甲基橙的浓度均为  $5 \times 10^{-5}$  mol/L).当 pH 值从 1.60 增加至 7.05 时,甲基橙水溶液的颜色依红色、橙色到黄色而变,其极强光吸收( $n-\pi^*$  电子跃迁产生)的峰位置从 508 nm 蓝移至 465 nm 处,且强度随 pH 值的增加而减少(图 2(a)),这与甲基橙质子逆平衡中伴随着的结构改变引起的可见区吸

收光谱的相应变化有关<sup>[15]</sup>.而此峰在银胶加入后都发生了明显的蓝移,且蓝移后峰的位值都接近 444 nm,强度仍然依 pH 值增加而递减(图 2(b)).

众所周知,染料电子跃迁吸收带的位置与分子所处周围环境的极性、分子的聚集程度以及分子的排列方式等有关.实验所用纳米银颗粒具有大的比表面,且其带正电荷(电泳验证),故当阴离子性染料甲基橙加入到银胶后,正电性的纳米银粒子和甲基

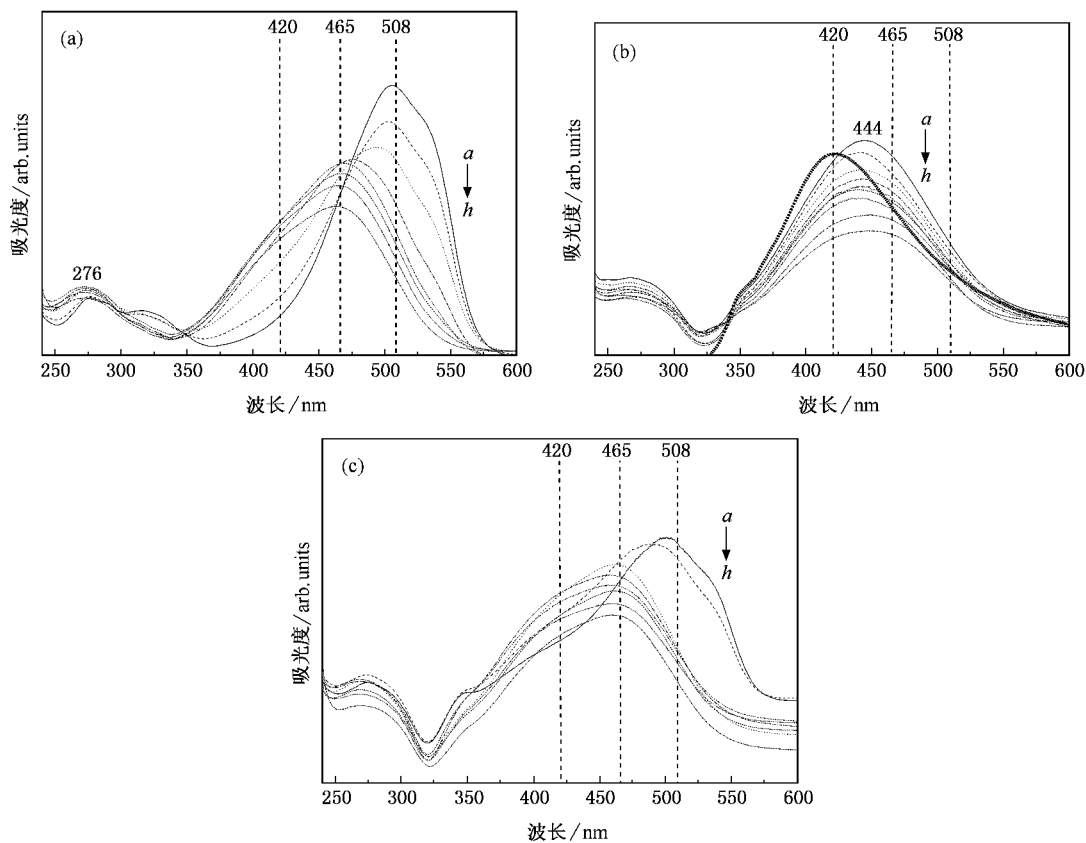


图2 甲基橙溶液(a), 甲基橙-银胶溶液(b)与甲基橙-银胶-氯离子体系(c)的吸收光谱(曲线a到曲线g的pH值分别为a为1.60; b为2.16; c为3.33; d为3.91; e为4.45; f为5.48; g为6.33; h为7.05。(b)中粗点线为灰银胶的光吸收曲线)

橙的 $-\text{SO}_3^-$ 基团由于库仑作用而相互吸引,致使染料分子纵向靠近胶体银粒子,同时,甲基橙分子另一端的疏水基(二甲氨基)受到水的排斥而导致分子更加接近金属表面。在金属表面的静电引力和较强的疏水作用下,甲基橙分子将定向吸附在金属粒子表面并聚集形成甲基橙-银胶纳米微粒。由于银粒子表面电荷具有空间分布,于是染料分子被分散地吸附在银粒子表面。当甲基橙分子从溶液中的自由态变为吸附于银颗粒表面的吸附态时,引起染料分子吸收峰蓝移的原因主要包括三个方面:一方面,按照溶剂效应,染料分子周围微环境中极性水分子的减少会使分子的吸收峰发生蓝移<sup>[17]</sup>,这种微环境中水分子减少的现象也可解释混合体系pH值的较大变化而体系光吸收的差异却较小的现象。另一方面,由于分子在银胶表面的吸附,胶体中的分子聚集程度增大,分子间因相互靠近而发生相互作用。按照分子的激子理论<sup>[18]</sup>,当分子的聚集呈现为平行排列时,其吸收表现为蓝移。第三方面,表面等离子体共振激发在纳米银粒子周围产生很强的局域场<sup>[19]</sup>,吸附结构中染料分子与金属粒子的接触使染料分子足以感受

到这种局域场。在这种局域场作用下,由于电子效应而引起甲基橙分子的电子云密度分布改变以及由此造成的分子共轭程度的减小,将导致 $n-\pi^*$ 电子跃迁能级差增大,于是产生了吸收峰蓝移。此外,当银胶中加入分子时,由于银胶的聚集使银颗粒的尺寸增大,按照量子尺寸效应,胶体的等离子体共振吸收峰应红移;同时,由于银粒子对环境变化非常敏感,按照Kerker等<sup>[20]</sup>的观点,其红移还应归因于金属表面和吸附于其上的染料分子的电性中和而引起的金属颗粒表面电子密度的下降。这两方面的原因共同导致了银胶的光吸收发生红移。图2(b)中所有曲线都呈现出吸收范围较宽且谱线吸收边平滑的吸收包络,其对应的中心吸收波长(约444 nm)的数值介于银胶的共振吸收和分子的电子跃迁吸收之间。由以上分析可知,由独立组分到聚集体的形成,导致了体系中波长较短峰(银胶420 nm的共振吸收)的吸收红移和波长较长峰(甲基橙分子465—508 nm的 $n-\pi^*$ 吸收带)的蓝移。正是这样的吸收峰反向移动,才使得双峰重叠为一个吸收包络。从峰形上看,甲基橙-银胶体系的光吸收均为左右接近对称的吸收包

络,说明此时体系中组分分布较单一,这也表明体系中有均匀复合物  $\text{Ag}(\text{MO})_n$  的生成.为了解释这些现象,我们提出如图 3(b)所示的包覆结构模型.

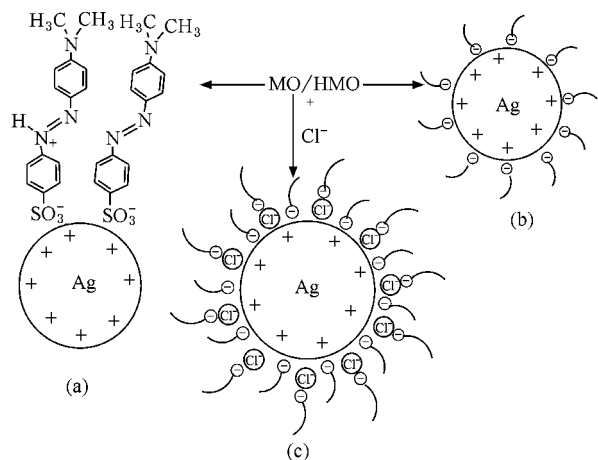


图 3 染料纵向吸附在银胶表面(a),染料与金属胶体表面的包覆结构模型(b)以及  $\text{Cl}^-$  加入后染料与金属胶体表面的紧密吸附模型(c)示意图

图 3(c)所示,往混合体系中加入  $\text{Cl}^-$  后,体系的最大吸收峰发生红移,且最大吸收峰位几乎接近于甲基橙水溶液时的情况,同时峰形变为明显的几个包络的叠加,说明体系中组分分布的均匀性被破坏.根据目前流行的 SERS 理论模型和大量的实验事实,氯离子对胶体光学性质的影响可分为两个方面:首先,氯离子破坏胶体的共振性质,引起胶体的聚沉,导致电磁增强的变化,即电磁作用;其次,氯离子影响吸附分子同表面的相互作用,为吸附分子提供更多的吸附活位,引起化学增强的变化,即化学作用<sup>[21]</sup>. $\text{Cl}^-$  的加入会因新的吸附活位的形成,而促使甲基橙阴离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(图 3(c)),使染料表面吸附层的吸光度增加,导致到达复合物内部银颗粒表面的入射光强度被大幅度削弱,所以光吸收表现为胶体等离子共振吸收的减小和甲基橙分子吸收信号的增强,同时,具有盐析效应的  $\text{Cl}^-$  不但会使胶体聚沉的临界浓度显著降低,还可能导致体系中自由甲基橙两性离子共振体结构头-尾接合形成的分子二聚体和多聚体的解聚<sup>[22]</sup>,这样吸附到银胶表面的甲基橙分子将会增加;另外, $\text{Cl}^-$  的加入引起银胶的聚沉而减弱银胶的等离子共振吸收,而甲基橙-银胶聚集体的形成却加剧.由此可知,甲基橙-银胶-氯离子体系的吸收性质主要由接收了大部分入射光子的甲基橙分子体现,故最大光吸收更接近于甲基橙分子的情

况.然而,因为此时体系中吸光组分不均匀,故光吸收信号表现为几个吸收包络的叠加.当加入体系中的  $\text{Cl}^-$  的浓度逐步增加时,混合体系的光吸收位置逐步红移至接近于甲基橙溶液时的情况,而强度却因受银表面的影响比自由分子时更大(见图 4),这也进一步说明了氯离子能增强染料分子在银胶表面的吸附.

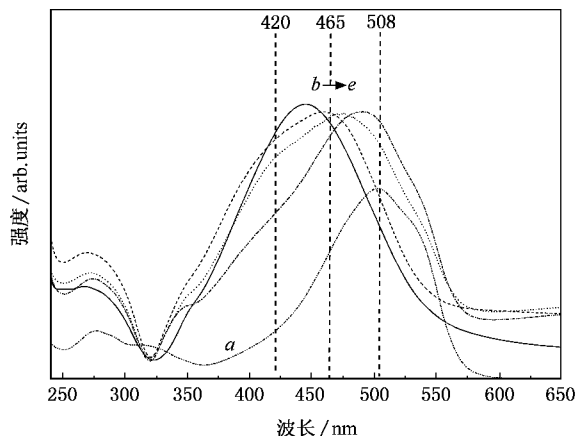


图 4 pH=2.16 时甲基橙溶液(a),甲基橙-银胶溶液(b)与加入等体积不同浓度氯离子的甲基橙-银胶-氯离子体系(c,d,e)的吸收光谱.曲线 c 到曲线 e 氯离子的浓度分别为(mol/L)c 为 0.01;d 为 0.1;e 为 1.0

### 3.2. 甲基橙-银胶体系不同 pH 值时氯离子加入前后的光致发光光谱图

如图 5 所示,仅有荧光物质 MO 存在时,扫描所获得的光谱为荧光光谱(图 5(a)曲线 b);仅有银纳米微粒存在的扫描光谱为共振散射光谱<sup>[9]</sup>(图 5(a)曲线 c);对既有荧光又有共振散射存在的银纳米粒子-甲基橙体系的扫描光谱(图 5(a)曲线 a),称之为光致发光(PL)光谱<sup>[23]</sup>.只有体系中银纳米粒子-甲基橙同时存在,且呈浅灰黑色时 560 nm 处的光致发光峰才出现,即 560 nm 处的光致发光峰不是光源、单独分子的发射峰和单独银胶产生的共振散射峰,而是聚集体产生的特征光致发光峰.如图 5(b)所示,改变激发波长,银胶-甲基橙体系在 560 nm 处的波长和发光强度都没太大的变化,这与纳米微粒体系共振散射峰波长随激发波长的改变而改变的结论<sup>[10]</sup>不符;随 MO 浓度的改变,银胶-甲基橙体系在 540—580 nm 之间发光峰的波长和发光强度都有较大改变.同时,560 nm 发射峰的激发光谱与荧光仪器所用光源(氙灯)的发光光谱完全相同.另外,实验发现不同 pH 值时,此峰的强度和中心峰位也不同

(图 6(b)),说明此峰不能被看作荧光峰.故我们将此峰称为银胶-甲基橙体系的特征光致发光峰.且随 MO 浓度增大,生成的聚集体逐渐增多,此特征光致

发光峰相对强度  $I_{560\text{ nm}/560\text{ nm}}$  逐渐增大,而分子在 428 nm 处的荧光相对强度  $F_{428\text{ nm}/428\text{ nm}}$  却逐渐降低(图 5(c)).

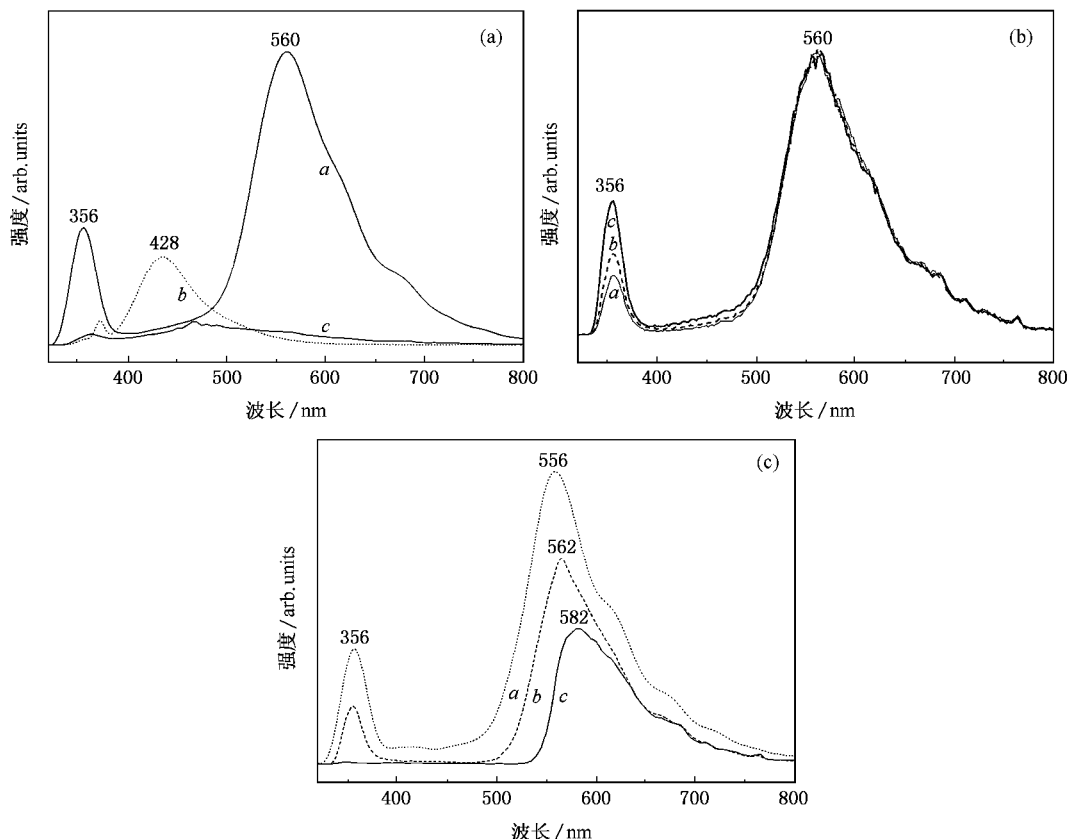


图 5 甲基橙-银胶溶液((a)图曲线 a)和银胶((a)图曲线 c)的光致发光光谱图与  $5 \times 10^{-5}$  mol/L 甲基橙溶液((a)图曲线 b)的荧光发射光谱( $\lambda_{\text{ex}} = 270$  nm).(b)图为不同激发波长( $\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$ : a 为 250; b 为 270; c 为 290)下甲基橙-银胶混合溶液的光致发光光谱.(c)图为不同浓度甲基橙( $C/\text{mol/L}$ : a 为  $1 \times 10^{-4}$ ; b 为  $5 \times 10^{-5}$ ; c 为  $1 \times 10^{-5}$ )时甲基橙-银胶混合溶液( $V_{\text{MO}}: V_{\text{Ag}} = 1:1$ )的光致发光光谱( $\lambda_{\text{ex}} = 270$  nm)

有关甲基橙光学性质的研究和检测甲基橙拉曼谱时伴随的较大荧光背景都表明分子具有强的荧光信号.我们发现,甲基橙的荧光发射带和银胶的等离子体共振吸收带有极大的重叠,这决定了染料分子的荧光信号将会受到银胶颗粒表面的影响,先前的研究已指出了体系中染料分子和银胶表面能量转移的存在和由此将导致 428 nm 处分子荧光的淬灭<sup>[24]</sup>.图 6 分别为  $5 \times 10^{-5}$  mol/L 甲基橙溶液(A)的荧光发射光谱,同浓度的甲基橙-银胶体系(B)和甲基橙-银胶-氯离子体系(C)的光致发光光谱.比较大量的偶氮类化合物的光谱性质可知,位于 276 nm 处弱的吸收带为平行与分子长轴的  $\pi-\pi^*$  跃迁吸收,而酸性条件下的 508 nm 吸收和中性、碱性下的 465 nm 强吸收均为分子  $n-\pi^*$  跃迁所致.根据荧光和光吸收的关系可知,用 270 nm 激发可得位于 365 nm 附

近的  $S_2 \rightarrow S_0$  跃迁和位于 428 nm 附近的  $S_1 \rightarrow S_0$  跃迁两个荧光发射带(图 6(a)).加入银胶后,540—560 nm 间出现了甲基橙-银胶积聚体的特征光致发光峰,而分子在 428 nm 处的荧光被不同程度的淬灭.

如图 6(a)所示,甲基橙分子 428 nm 处的荧光相对强度  $F_{428\text{ nm}/428\text{ nm}}$  随 pH 的增加规律性的递减,这与此峰的发光机制和分子的存在结构相符.当向分子中加入银胶后,428 nm 荧光峰被不同程度的削弱,而 560 nm 特征光致发光峰的相对强度  $I_{560\text{ nm}/560\text{ nm}}$  却被几乎同等程度的增强,造成此现象的原因(分子和银胶间的能量转移)已在较早的工作中详述<sup>[24]</sup>.由图 6(b)可知,pH 的变化会影响这种能量转移的效率.其原因可解释为随着 pH 值的增加,甲基橙吸收峰蓝移后与与激发波长(270 nm)越发接近,会造成

分子荧光发射强度的增加和分子荧光发射峰与银胶的等离子共振吸收峰的重叠的增大,导致表面能量转移效率也随之增加;因不同 pH 值时染料不同的分子结构对能量转移的影响不同,造成分子 428 nm 荧光峰的减弱和 560 nm 光致发光峰的增强的不同,

这与能量转移理论相符.同时,不同 pH 值对分子在银胶表面吸附和定向排列的影响不同,pH 值较低时,体系中甲基橙分子呈两性离子结构形式存在,不利于体系聚集体的形成,因此聚集体的 560 nm 处的特征光致发光峰在低 pH 值时相对强度  $I_{560\text{ nm}/560\text{ nm}}$  较小.

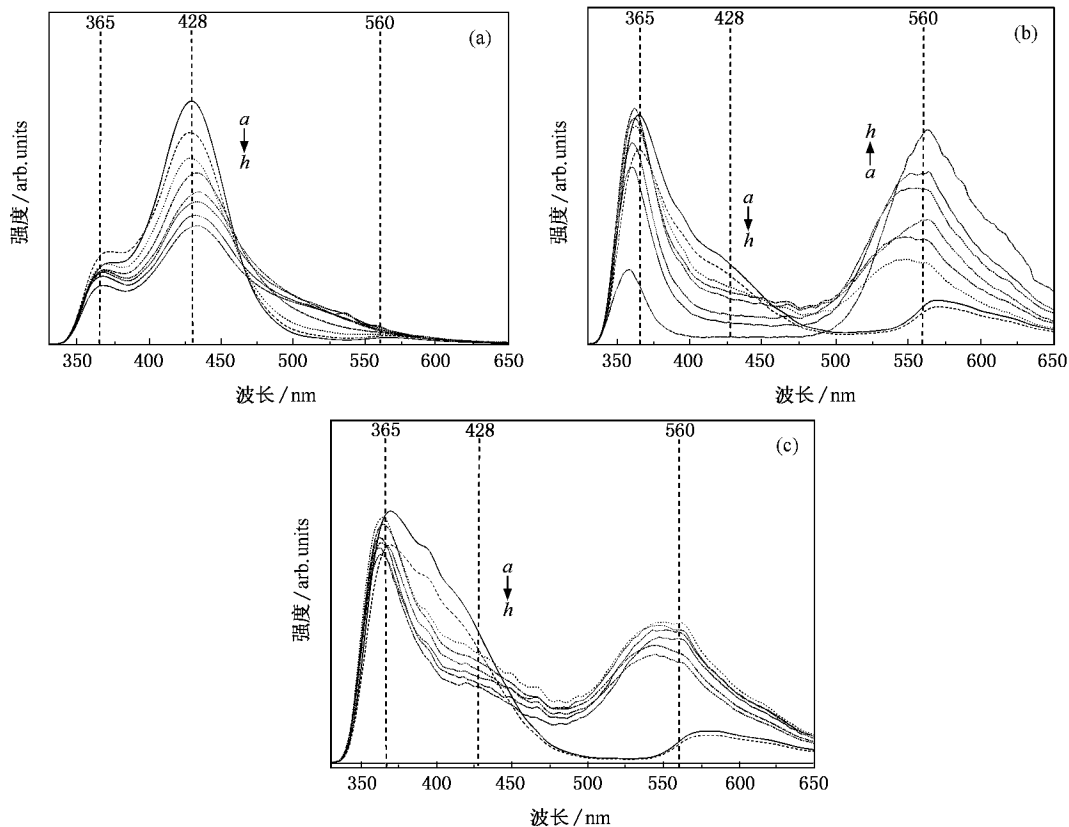


图 6 甲基橙溶液(a)的荧光,甲基橙-银胶溶液(b)与甲基橙-银胶-氯离子体系(c)光致发光光谱(曲线 a 到曲线 g 的 pH 值分别为 a 为 1.60; b 为 2.16; c 为 3.33; d 为 3.91; e 为 4.45; f 为 5.48; g 为 6.33; h 为 7.05)

实验表明,  $\text{Cl}^-$  的加入造成体系发光特征发生很大变化,而且依甲基橙变色界线 ( $\text{pH} = 3.1$ ) 将图谱大致分为两类.与未加入  $\text{Cl}^-$  时相比,  $\text{pH}$  小于 3.1 时(图 6(c) a, b) 365 nm, 428 nm 荧光相对强度  $F_{428\text{ nm}/428\text{ nm}}$  增加而 560 nm 特征光致发光峰相对强度  $I_{560\text{ nm}/560\text{ nm}}$  却变化不大;  $\text{pH}$  大于 3.1 时(图 5(c) c, d, e, f, g) 365 nm 和 428 nm 峰的相对强度都增加,而 560 nm 光致发光峰相对强度减小,且随 pH 值的改变差异也减小.参照氯离子加入对体系光吸收影响的分析可知,  $\text{pH}$  小于 3.1 时,氯离子对分子在银胶表面的吸附和聚集体的形成起促进作用,会影响能量转移效率.加入的  $\text{Cl}^-$  加剧聚集体的表面吸附,而聚集体表面的微环境受外界溶剂的影响将变

小,导致 pH 大于 3.1 时 365 nm 和 560 nm 处发射峰的大小和形状都很接近(见图 5(c) c, d, e, f, g),另外,分子在银颗粒表面的密集吸附导致入射到银颗粒的光强度被削弱,这会减弱能量转移效率,因此,加入  $\text{Cl}^-$  前后 560 nm 特征光致发光峰的相对强度有所下降,而同时 428 nm 处荧光峰的相对强度稍有增加.同时,随着吸附的密集程度的递增,甲基橙分子的排列会更加整齐,分子的平面度和刚性化将会增加,因而与  $\pi-\pi^*$  跃迁相关的分子的 428 nm 荧光峰强度将会增加,于是此峰强度有较大的增幅(比较图 6(c) 和图 6(b) 可知).当加入体系中  $\text{Cl}^-$  的浓度递增时,混合体系的发光情况(见图 7)也进一步说明氯离子对体系这种复杂影响的存在.

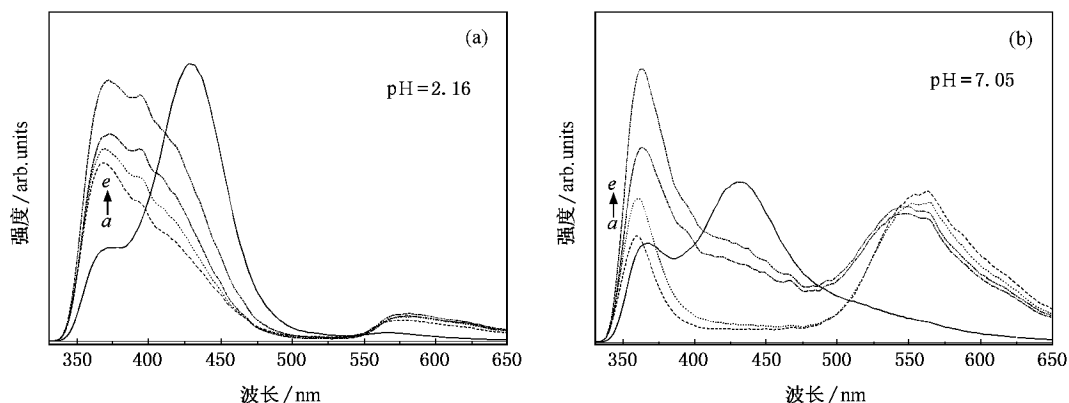


图7 pH=2.16(a)和pH=7.05(b)时甲基橙溶液(a)的荧光发射光谱,甲基橙-银胶溶液(b)与加不同浓度氯离子的甲基橙-银胶-氯离子体系(c,d,e)的光致发光光谱.曲线c到曲线e氯离子的浓度分别为(mol/L)c为0.01;d为0.1;e为1.0

## 4. 结 论

甲基橙-银胶体系中,由于分子-胶体间能量转移引起的428 nm荧光峰的淬灭和560 nm光致发光峰的增强效应随pH值的改变而改变.随着pH值的增加,染料分子的光吸收与银胶的等离子体共振吸收的叠加增加,造成体系能量转移效率的增加,而这种能量转移是发生在以吸附为基础的聚集体表面上的.氯离子的加入引起染料分子更加紧密的吸附于胶体表面,由此造成光吸收性质由甲基橙分子占主

导.而这种甲基橙分子在银胶颗粒表面吸附定向化和紧密化的加剧,造成了受表面吸附影响的发光信号不同程度的增加;另外,到达银胶颗粒表面的入射光因表面吸附层的增强吸收而减少,导致受金属表面等离子体共振影响的能量转移效率的降低.共同作用的结果,致使428 nm的荧光峰增强,且随着pH值的增加而递减的变化趋势与加入氯离子前一致,而560 nm光致发光峰则稍有降低且随pH值的改变变化较小,说明密集聚集体内部微环境对体系pH值的改变不再敏感,且这些峰对pH值变化和氯离子的响应的差异说明它们的发光机制是不同的.

- [1] Wang D S, Kerker M 1982 *Phys. Rev. B* **25** 2433
- [2] Pan D H, Ma Y H 1995 *Acta Phys. Sin.* **12** 1914 (in Chinese)  
[潘多海、马永红 1995 物理学报 **12** 1914]
- [3] Fang Y, Huang Q J, Wang P J, Li X Y, Yu N T 2003 *Chem. Phys. Lett.* **381** 255
- [4] Wang J, Yuan C W, Tang F Q 2005 *Chinese Phys.* **14** 1581
- [5] Chris D G, Haishi C, Ignacy G et al 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 3443
- [6] Fang Y, Wei F W, Wang Y L, Yu Y C 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 555 (in Chinese)[方炎、魏凤文、王亚丽、于永澄 1994 物理学报 **43** 555]
- [7] Sun S J, Teng F, Xu Z, Zhang Y F, Hou Y B 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3934 (in Chinese)[孙世菊、腾枫、徐征、张延芬、侯延冰 2004 物理学报 **53** 3934]
- [8] Wang G, Duan M Y, Cui Y P, Zhang Y, Liu M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 144 (in Chinese)[王刚、端木云、崔一平、张宇、刘宓 2005 物理学报 **54** 144]
- [9] Hong X G, Du L C, Ye M P, Weng Y X 2004 *Chinese Phys.* **13** 720
- [10] Jiang Z L, Feng Z W, Li T S, Li F, Zhong F X, Xie J Y 2001 *Science in China B* **44** 175
- [11] Jiang Z L, Liu S P, Chen S 2002 *Spectrochim. Acta A* **58** 3121
- [12] Fang Y 1988 *J. Chem. Phys.* **108** 4315
- [13] Kastunosuke M, Hoho L, Akio K 1980 *J. Raman Spectrosc.* **9** 198
- [14] Siiman O, Lepp A, Kerker M 1983 *J. Phys. Chem.* **87** 5319
- [15] Olavi S, Adam L 1984 *J. Phys. Chem.* **88** 2641
- [16] Umberto C, Natascia C, Morena N 1999 *Langmuir* **15** 4454
- [17] Li G A, Song J P, Li X, Meng L J, Bian X B, Li Y F, Liu P 2005 *Acta Chim. Sin.* **63** 777 (in Chinese)[李贵安、宋建平、李貅、孟令杰、边小兵、李永放、刘鹏 2005 化学学报 **63** 777]
- [18] Laura G, Giorgio O, Fernando B et al 2004 *Theor. Chem. Acc.* **111** 363
- [19] Kerker M, Blatchford C G 1982 *Phys. Rev. B* **26** 4052
- [20] Wang D S, Kerker M 1982 *Phys. Rev. B* **25** 2433
- [21] Zhang P X, Fang Y, Wang W N, Ni D H, Fu S Y 1990 *J. Raman Spectrosc.* **21** 127
- [22] Michel V 1981 *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **77** 129

- [ 23 ] Jiang H Q, Yao X, Che J, Wang M Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2084 ( in Chinese ) [ 姜海青、姚 喜、车 俊、汪敏强 2006 物理学报 **55** 2084 ]
- [ 24 ] Zhang A P, Fang Y, Shao H B 2006 *J. Colloid Interface Sci.* **298** 769

## Spectroscopy studies of methyl orange on silver colloids : pH and $\text{Cl}^-$ effects \*

Zhang Ai-Ping Fang Yan<sup>†</sup>

( Beijing Key Laboratory for Nanophotonics and Nanostructure , Capital Normal University , Beijing 100037 , China )

( Received 18 April 2006 ; revised manuscript received 24 May 2006 )

### Abstract

The UV-Vis absorption and photoluminescence spectral signals of silver colloids and methyl orange ( MO ) in different pH systems before and after adding  $\text{Cl}^-$  were studied. It was found that the energy transfer efficiency changes with the pH value , i. e. , the fluorescence quenching at 428 nm and photoluminescence enhancement at 560 nm was greatly strengthened with the increase of pH of the system. After adding  $\text{Cl}^-$  , dense adsorption layer was formed , leading to stronger spectral signals associated with surface enhancement. On the other hand , because of the decrease of incident light to the inside of Ag-MO complex , energy transfer channel may be suffocated to some extent , the quenching amplitude of 428 nm fluorescence band decreased. Compared with these notable phenomena and discussed with correlative theoretic analysis , it 's clear that different molecular structures and adsorption models of MO onto Ag surfaces exist with the changing of pH and the adding of  $\text{Cl}^-$  , which give rise to the different phenomena observed.

**Keywords** : methyl orange ( MO ) , silver colloids , pH effect , chlorine anion (  $\text{Cl}^-$  )

**PACC** : 3450D , 6800 , 8250

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 20275024 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : a. p. zhang@163. com