

吸附于银岛膜上的染料表面荧光

陈 亭 郑丽羽 梁 飏¹⁾

南开大学物理系

1988 年 11 月 17 日收到

利用“四能级”模型,对吸附于金属岛膜上的染料分子的表现荧光增强因子随分子表面覆盖度和分子的荧光量子效率的变化进行了理论分析,同时测量了吸附于银岛膜上的荧光素钠分子和若丹明 6G 分子的表现荧光增强因子随分子荧光量子效率的变化.

一、引 言

过去十几年中,由于表面增强喇曼散射的发现和深入研究,其它与表面吸附有关的光学现象,如表面吸收,表面荧光发射和表面二次谐波产生等,也引起了人们的注意^[1]. 其中对表面荧光的研究有助于进一步了解表面吸附对分子能级,分子激发态的辐射与无辐射跃迁的影响. 目前表面荧光的研究对象主要是吸附于金属岛膜上的染料分子,过去文献上一般都认为,染料在粗糙金属表面上的吸附,对于喇曼散射有增强效应,而对荧光则有猝灭作用^[2]. 根据 Weitz 等人^[3]的报道,对于高荧光量子效率的 R6G 分子,以低表面覆盖度吸附在真空沉积银岛膜上时,它的荧光强度低于吸附在“电磁惰性”表面(如 SiO₂, 玻璃等)时的荧光强度,这与一般认为的“荧光猝灭”的看法是一致的;但对于低荧光量子效率的 BF (品红)分子,吸附在银岛膜表面时却有较高的荧光强度^[3],由此 Weitz 等人得到表面荧光增强效应随吸附分子的荧光量子效率变化的结论. 在 Weitz 等人的工作中,荧光增强与量子效率的关系,是在不同分子体系间进行比较的,因此对结果只能进行定性的解释.

为了深入研究荧光增强与分子荧光量子效率的关系,我们选择不同 pH 值的荧光素钠(SF)和不同酸根离子的 R6G 分子体系作样品. SF 溶液在不同 pH 值下具有不同的量子效率, R6G 分子与不同酸根离子结合时也呈现不同的量子效率,这样可以在同一分子体系内通过改变 pH 值或酸根离子而改变量子效率,从而消除不同分子结构及能级特性带来的影响. 在本文中以 Weitz 等人的四能级模型^[3]为基础,对表面荧光进行更深入的理论分析,并与实验结果进行比较.

二、表现荧光增强因子

Weitz 等人^[3]将实际分子能级简化成如图 1 所示的四能级系统,喇曼散射(RS),共

¹⁾ 工作单位: 天津理工学院.

振喇曼散射 (RRS) 及荧光 (FL) 等过程可以用这些能级间的跃迁来表示, 其中 $|g\rangle$ 和 $|g'\rangle$ 是与这些跃迁有关的电子能级基态的振动-转动能级, $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ 则是激发态的振动-转动能级, K 和 T_{01} 表示退相和热弛豫过程. 由于染料分子的电子激发态能级宽度大于激发光源的线宽, 因此不出现共振荧光^[4]. 值得指出的是, 象染料分子这样的大分子, 它的激发态包含大量的能级, 似乎用四能级系统来近似表示这样的真实分子系统是过于简化, 实际上“四能级”理论是一种唯象理论, 只考虑各分子参数对光强的影响, 而无需对这些参数进行具体测量, 这样引入的分子参数可以看作是考虑了多个能级相互作用后的平均值. 所以这种近似对我们的理论与实验结果的比较影响不大. 在这一模型中, 分子吸附于粗糙金属表面的效果, 可归结为有效场(入射场和发射场)的电磁增强和由于分子与表面相互作用而引起的分子无辐射跃迁几率的增加. 这个模型还假定分子的固有参数: Frank-Condon 系数、电子跃迁矩阵元、退相及热弛豫速率等都不因表面吸附而变化. 从实验事实看, 这些假设还是合理的^[5]. RS, RRS 和 FL 是相互关联的过程, 如果定义荧光增强因子 R_{FL} 为吸附于粗糙金属表面与自由分子两种情况下, 每个分子荧光发射截面的比值, Weitz 等人得到

$$R_{FL} = R_{RRS} \frac{\Gamma_0}{\Gamma_0 + \Gamma_0^*}, \quad (1)$$

式中 Γ_0 是自由分子 $|0\rangle$ 态到基态的跃迁几率, 它包括辐射跃迁和无辐射跃迁两部分, 即 $\Gamma_0 = \Gamma_0^r + \Gamma_0^*$, Γ_0^* 是表面吸附引起的 $|0\rangle$ 态的附加无辐射跃迁几率, R_{RRS} 是表面

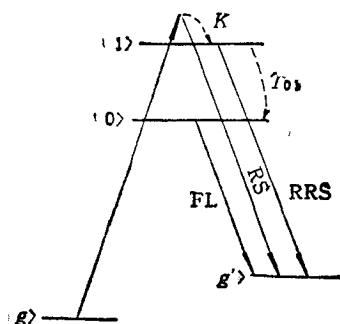


图1 四能级模型示意图

共振喇曼增强因子, 它包含电磁增强、 $|1\rangle$ 态的能级宽度及弛豫等因素, 以咕吨类染料为样品时, 典型的实验数值为 10^3 . Zeman 等人以 Copc 为样品研究 R_{RRS} 随分子表面覆盖度变化的结果表明, 当吸附分子多于 0.3 分子层时 R_{RRS} 变化不大^[5](下面将提到我们是在 0.2—20 分子层的覆盖度范围进行研究), 因此有

$$R_{FL} = 10^3 \frac{\Gamma_0}{\Gamma_0 + \Gamma_0^*}. \quad (2)$$

(2) 式中的诸量难以直接测量, 为了与实验结果进行比较, 将它变换成可测量的形式. 应该说明, 表面荧光涉及到染料分子、金属表面、吸附状态等, 是十分复杂的问题, 目前要进行严格的计算是很困难的, 本文中讨论限制在一定简化条件下的半定量估算. 首先用荧光表观增强因子 Y_F 代替荧光增强因子 R_{FL} . Y_F 定义为吸附于粗糙金属表面与吸附于电磁惰性表面的等量分子的荧光强度之比, 这样 (2) 式中的 Γ_0 要用 $\Gamma_0 + \Gamma_0'$ 代替 (Γ_0' 是分子吸附于惰性表面的附加无辐射跃迁几率, 它远小于 Γ_0^*), 因此得到

$$Y_F \approx 10^3 \frac{\Gamma_0 + \Gamma_0'}{\Gamma_0 + \Gamma_0^*}. \quad (3)$$

实验中测量的是染料分子的荧光量子效率, 溶液状态下分子的荧光量子效率 (QE) 和寿命为

$$QE = \frac{\Gamma_0'}{\Gamma_0 + \Gamma_0'}, \quad (4)$$

$$\tau = \frac{1}{\Gamma_0 + \Gamma_0'}, \quad (5)$$

式中 Γ_0' 是溶剂与分子及分子与分子的相互作用引起的附加无辐射跃迁几率。Murayama 等人^[6]曾报道, R6G 分子的寿命在溶液状态下为 3.5 ns, 吸附于惰性表面时为 1 ns, 而吸附于银岛膜时则为 25 ps。这些结果说明相对于银岛膜对分子寿命的影响, 溶剂分子和惰性表面的影响程度可以近似认为是相同的, 即

$$\frac{1}{\Gamma_0 + \Gamma_0'} \approx \frac{1}{\Gamma_0 + \Gamma_0''}. \quad (6)$$

将 (4), (6) 两式代入 (3) 式得到

$$Y_F = \frac{10^3}{1 + \frac{\Gamma_0'' - \Gamma_0'}{\Gamma_0'} QE}. \quad (7)$$

在研究的样品中, 荧光量子效率在 0.1—0.9 间变化, 由 (4) 式得到 Γ_0' 的最大变化范围是 $(9-0.1)\Gamma_0''$, 与 $\Gamma_0'' \approx 300\Gamma_0' + \Gamma_0'''^{[3]}$ 相比^[3], Γ_0' 的影响可略去, 因此有

$$Y_F = \frac{10^3}{1 + \frac{\Gamma_0''}{\Gamma_0'} QE}. \quad (8)$$

在上述假设的情况下, Y_F 的大小主要取决于分子的荧光量子效率 QE 和分子与表面的相互作用 Γ_0''/Γ_0' 两个因素。在实验中, 以相同的分子吸附于相同的银岛膜, 这种情况下, 分子与表面的相互作用仅取决于分子在银岛膜上的表面覆盖度, 由此考察 QE 和表面覆盖度对 Y_F 的影响。

三、实 验

实验中所用的“电磁惰性”表面是氧化过的单晶硅片, 粗糙金属表面是以玻璃载玻片或氧化过的单晶硅片作片基, 用化学沉积的方法制成的银岛膜。在化学沉积过程中, 控制反应温度为 28—30℃, 沉积时间约为 3 min, 在此条件下制成的银岛膜增强效果好、且稳定^[7], 每组实验所用的衬底控制在相同的条件下沉积, 因此具有近似一致的表面状态。

为了考察表面覆盖度对 Y_F 的影响, 将荧光素钠配成 10^{-6} M 到 10^{-3} M 浓度的乙醇溶液, 取 5 μ l 的溶液滴于一定尺寸 (7×8 mm²) 的衬底上, 待溶剂挥发后, 分子的表面覆盖度为 0.2—20 个分子层(每个分子按 100 Å² 计算, 银颗粒的占空度为 60%^[7])。

为了考察 QE 对 Y_F 的影响, 采用两组样品, 一组是具有不同 pH 值的荧光素钠乙醇溶液 (2×10^{-4} M), 测得荧光素钠乙醇溶液 pH = 8.2, $QE = 65\%$, 在中性溶液中加入微量 H₂SO₄ 或 NaOH 可以在 3—11.5 范围内调节 pH 值, 而 QE 则在 15—85% 范围变化。另一组是不同酸根离子 (Cl⁻, ClO₄⁻, SO₄²⁻, COO⁻) 的 R6G 乙醇溶液 (2×10^{-4} M)。以上两组样品也各取 5 μ l 滴于尺寸相同的衬底上, 待溶剂挥发后进行实验。

对上述两组溶液,用 OAS-400 型光声光谱仪测量了它们的荧光量子效率 QE 。

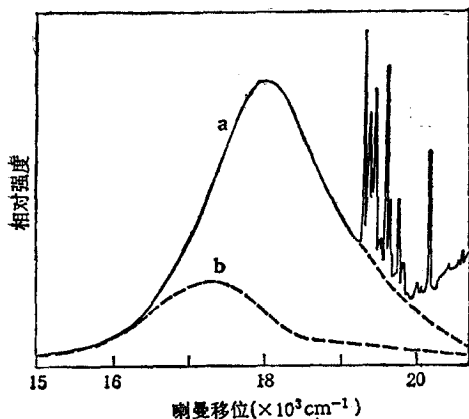


图2 R6G (Cl^-) 在银岛膜 (a) 和在 SiO_2 表面 (b) 的发光光谱

样品台上进行实验。

以 Ar^+ 激光器的 488.0 nm 输出作为激发光,对于所有的样品,激发波长都在吸收带之内, 45° 背散射光经双光栅单色仪 GDM-1000 (或 SPEX 1403) 及光子计数器系统记录,在 15000—20400 cm^{-1} 范围内的典型谱图,以 R6G (Cl^-) 为例示于图 2。叠加在荧光信号 (a) 上面的尖峰是表面增强共振喇曼 (SERRS) 信号。去掉 SERRS 信号和本底背景后,两荧光包络下的面积比即为表现增强因子 Y_F 。为了减少银颗粒沉积和样品吸附不均匀对强度测量的影响以及避免激光照射对样品的损伤,将样品置于旋转

四、结果与讨论

1. Y_F 随分子表面覆盖度的变化

测量的 Y_F 随溶液浓度的变化如图 3 所示。结果表明,低溶液浓度(即低表面覆盖度)时 $Y_F < 1$, 而高溶液浓度(即高表面覆盖度)时 $Y_F > 1$ 。从前面给出的 Y_F 的定义可知,从宏观上看,低表面覆盖度时,银岛膜使染料样品的荧光猝灭 ($Y_F < 1$), 而对较高的覆盖度情形,银岛膜一般使荧光增强 ($Y_F > 1$)。由于在所用的溶液浓度 10^{-5} — 10^{-3} M 范围内, QE 没有数量级的变化,所以取浓度为 2×10^{-4} M 时的 QE 值 (65%), 由 Y_F -浓度关系和 (8) 式拟合出 Γ_0/Γ_∞ 随浓度的变化,其结果也示于图 3 中。

Γ_0/Γ_∞ 可以作为表面吸附所产生的附加无辐射跃迁的量度,在我们的实验中它是对所有吸附分子的平均效果。在低浓度范围(相应于表面覆盖度 $n < 1$), Γ_0/Γ_∞ 随浓度增加迅速下降说明它主要来自直接吸附于表面的分子,所以吸附分子层数的增加使 Γ_0/Γ_∞ 的平均值降低。从荧光强度得到的这个结果,与 Murayama 等人得到的荧光寿命随分子与表面的距离的减小而迅速下降的结果^[6]是一致的。

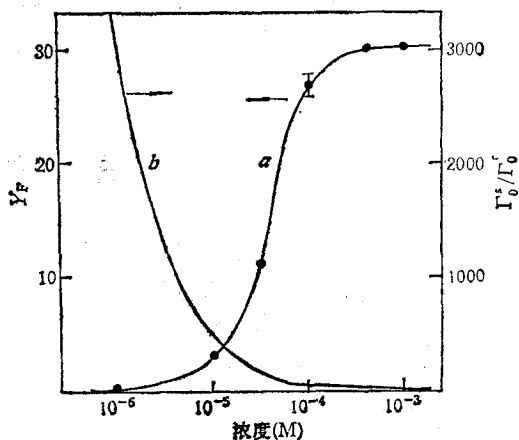


图3 SF 的 Y_F 随溶液浓度的变化 (a) 及由 (a) 得到的 Γ_0/Γ_∞ 随浓度的变化 (b) 箭头所指方向为该曲线所属的纵坐标

2. Y_F 随 QE 的变化

从实验测量的 SF 分子的 QE 随 pH 值的变化和 Y_F 随 pH 的变化, 得到图 4 的 Y_F - QE 关系(实验点)。结果表明, 表观增强因子 Y_F 随分子 QE 的增加而减小。

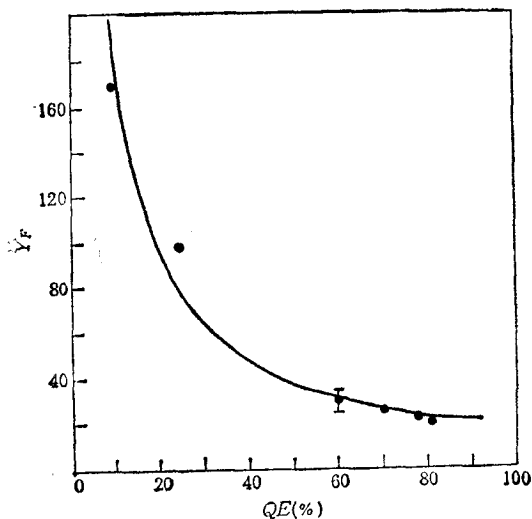


图 4 SF 分子(浓度 2×10^{-4} M) 的 Y_F - QE 关系
曲线是根据 (8) 式计算的; 圆点是实验值

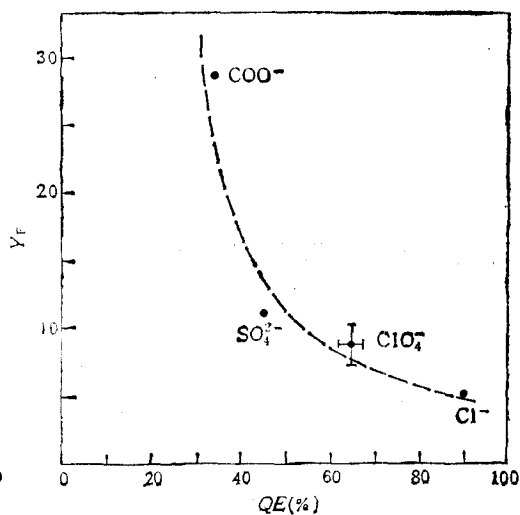


图 5 R6G (Cl^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , COO^-)
分子的 Y_F - QE 关系(浓度 2×10^{-4} M)

由于图 4 的实验结果是在分子表面覆盖度相同的条件下得到的, 可以认为 Γ_s^0/Γ_b^0 是常数。取图 3 中对应浓度 2×10^{-4} M 的 Γ_s^0/Γ_b^0 值, 由 (8) 式得到图 4 中的理论曲线, 它与实验值符合得很好。这说明, 在实验的 QE 和覆盖度变化范围内, (8) 式正确地描述了 Y_F 和分子的表面覆盖度及分子荧光量子效率的关系。

不同酸根离子的 R6G 体系的结果示于图 5 中, 它的 Y_F - QE 关系与 SF 分子相似, 但这时 Γ_s^0/Γ_b^0 不是常数, 图 5 中的虚线只是根据实验值描绘的。得到的 Y_F - QE 关系可以解释如下: 分子表面覆盖度一定时, 表面对分子的电磁增强和无辐射跃迁作用是一定的。对于高 QE 分子, 相对于分子本身很小的无辐射跃迁 Γ_b^0 , 表面的无辐射跃迁几率 Γ_s^0 是很大的, 因此荧光衰减较大。对于低 QE 分子, 它本身的 Γ_b^0 较大, 因此表面附加的无辐射跃迁对荧光的衰减作用也较弱。

五、结 论

实验结果和理论分析表明, 粗糙金属表面对荧光发射的影响主要是电磁增强和无辐射跃迁两方面。对相同的吸附分子, 表观增强因子 Y_F 随分子的表面覆盖度的增加而增大; 表面覆盖度一定时, Y_F 随分子的荧光量子效率的增加而减小。(8) 式反映了吸附所产生的电磁增强和表面无辐射跃迁两者对荧光强度贡献的竞争作用。在实际应用中, 有时希望样品的荧光发射尽可能地弱(例如测量喇曼谱时), 有时却要求荧光发射尽可能地

强(例如用荧光方法进行微量检测时), (8) 式的结果有助于对不同的问题选择适当的实验条件, 以得到高的信噪比和最佳实验结果。

- [1] M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.*, **57**(1985), 783.
- [2] C. Y. Chen, I. Davoli, G. Ritchie and E. Burstein, *Surf. Sci.*, **101**(1980), 363.
- [3] D. A. Weitz, S. Garoff, J. I. Gersten and A. Nityan, *J. Chem. Phys.*, **78**(1983), 5324.
- [4] R. J. H. Clark and B. Stewart, in: *Structure and Bonding*, Vol. 36, Ed: J. D. Dunitz, Springer-Verlag, Berlin, (1979).
- [5] E. J. Zeman, K. T. Carron G. C. Schatz and R. P. Van Duyne, *J. Chem. Phys.*, **87**(1987), 4189.
- [6] A. Murayama, Y. Oka and H. Fujisaki, *Surf. Sci.*, **158**(1985), 229.
- [7] 梁钊等, 物理化学学报, 待发表.

SURFACE FLUORESCENCE OF LASER DYES ADSORBED ON AG FILMS

CHEN TING ZHENG LI-YU

Department of Physics, Nankai University

LIANG FANG

Department of Physics, Tianjin Institute of Technology

(Received 17 November 1988)

ABSTRACT

Theoretical analyses of the dependence of apparent fluorescence yield Y_F on molecular fluorescence quantum efficiency QE and molecular coverage have been made by using 'Fourlevel' model. The experimental studies of apparent yield Y_F of SF and Rh6G molecules adsorbed on chemically deposited silver island film are reported. The experimental results are in agreement with the theoretical expectation.