

SERS 活性表面荧光增强或 淬灭的机制研究*

潘多海¹⁾ 苗润才²⁾ 李秀英 张鹏翔

(中国科学院物理研究所)

1988年8月25日收到

利用银胶和银镜两种 SERS 活性表面,对吸附分子的荧光增强或淬灭机制进行了实验和理论研究。结果表明,荧光增强或淬灭主要取决于局域电磁场增强和分子到金属表面无辐射能量转移过程的竞争效应。当满足吸收共振增强和辐射共振增强时,荧光被增强,反之荧光被淬灭。荧光增强最大一般只为 $10-10^3$ 倍,远小于喇曼截面的增强。

一、引 言

表面增强喇曼散射 (SERS) 现象的发现,引起了人们极大的兴趣。近年来,人们又相继发现了许多新的表面增强现象^[1]。在 SERS 活性表面,吸附分子的荧光光谱的变化不同于喇曼散射。一些实验表明,在 SERS 活性表面,荧光常常被淬灭,Weitz 和 Retchie 等人也曾观察到荧光增强现象^[2,3]。然而,到目前为止,对荧光增强和荧光淬灭的机制尚未得到完善的解释。本文利用银胶和银镜体系,对染料分子吡啶橙的荧光淬灭和荧光增强现象进行了系统的实验研究,并从电磁理论出发,通过简单的三能级体系,从理论上进行了分析。研究表明,荧光增强(淬灭)不同于喇曼散射的增强,它主要取决于两种过程的相互竞争:局域电磁场的增强和分子到金属表面间无辐射的能量转移。当满足吸收增强和辐射增强时,荧光被增强,反之荧光被淬灭。荧光增强远小于喇曼散射增强($\sim 10^6$)。理论估算表明,荧光增强最大为 $10-10^3$ 倍,与实验基本符合。同时,荧光的变化还与分子荧光量子产率等因素有关。

二、实验结果及讨论

1. SERS 活性表面,荧光淬灭现象的研究

我们在实验中所使用的 SERS 活性材料是银胶和银镜,它们均有很好的 SERS 活性。银胶的制备是采用文献[4]的配制方法。银镜则是通过化学沉积的方法制得的^[5]。为了研究分子吸附于银镜表面的荧光光谱的变化特点,通过改变其实验参数(温度、沉积时间等),得到一系列厚度不同的银镜。通过观察其吸收光谱,发现在可见光内有强而宽的

* 国家自然科学基金资助的课题。

1), 2) 陕西师范大学物理系。

吸收带,随着银镜厚度的增加,吸收峰向长波方向移动,而且吸收带逐渐变宽.如图1所示.根据电磁理论^[6],我们认为银镜在可见光内的吸收带是由于银镜偶极表面等离子横向量共振吸收而产生的.

选取染料——吡啶橙作为吸附分子,它是一种高荧光、量子产率染料,分子结构如图2所示.

将吡啶橙配制成 $5 \times 10^{-8} \text{M}$ 的水溶液,然后以 1:3 的比例与银胶混合,那么在银胶中,吡啶橙的浓度为 $1.25 \times 10^{-8} \text{M}$. 实验时采用文献[4]装置,选择 $4880 \text{\AA}$ 为发光光源.图3是吡啶橙在银胶体系及其同浓度水溶液中的荧光光谱.与水溶液中荧光相比较,吡啶橙在银胶中的荧光峰强度被衰减了4倍.这说明荧光在很大程度上被淬灭.从图3中看到在荧光淬灭的同时,喇曼散射却被增强,即出现了 SERS 信号.

为了与银胶加以比较,又利用银镜对吡啶橙的荧光光谱进行了测量.选取一个吸收带为 410nm 的银镜,实验装置与文献[5]相同.从图4看出,其结果与银胶相似.吡啶橙吸附在银镜表面的荧光相对于它吸附于玻璃上的荧光衰减2倍.这说明 SERS 活性表面对荧光具有淬灭效应.

为什么在银胶和一些银镜中,荧光被淬灭而喇曼散射却被增强?根据电磁理论,在 SERS 活性表面,应存在两个过程:1)局域场的增强导致了辐射增强;2)分子到金属表面的能量转移.因为分子在金属表面发生辐射时,不仅激发了金属偶极表面等离子,而且也激发了金属表面等多极子,而

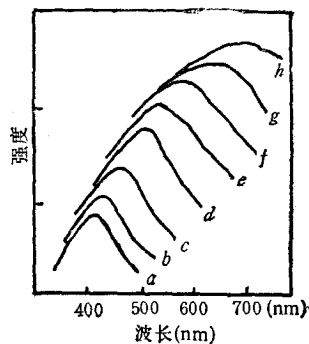


图1 银镜的吸收光谱

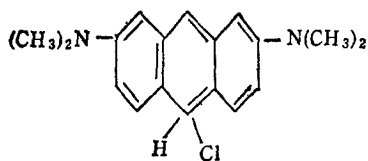


图2 吡啶橙分子结构

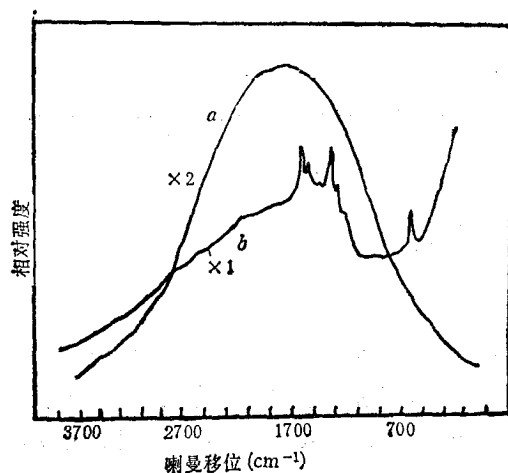


图3 曲线a为吡啶橙水溶液荧光光谱 ($1.25 \times 10^{-8} \text{M}$); 曲线b为同浓度的吡啶橙在银胶中的荧光光谱

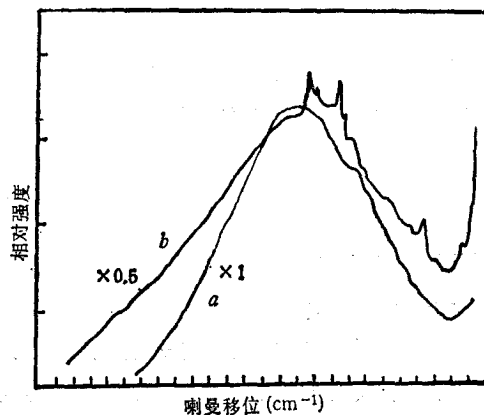


图4 曲线a为吡啶橙水溶液吸附在玻璃上的荧光光谱;曲线b为吡啶橙水溶液吸附在银镜上的荧光光谱

高阶极子通常以焦耳热的形式辐射^[7], 所以, 分子到金属表面的能量转移, 提供了激发态分子能量衰减通道, 使分子的无辐射衰减增大, 荧光寿命减小, 从而引起辐射衰减。这说明上述两个过程对于荧光的发射来说是相反的过程。由于喇曼散射是分子振动态间的跃迁, 相对于能量转移, 喇曼散射是一个瞬态过程。因此, 由于分子到金属表面无辐射能量转移而引起的影响在多数情况下可以忽略不计。荧光光谱是与电子态有关的自发发射, 所以, 在 SERS 活性表面上, 荧光光谱的变化应与上述两个过程有关。

从图 3 和图 4, 我们发现吡啶橙吸附在银胶和银镜中的荧光光谱的线宽增大。根据测不准原理, $\Delta\omega = 1/2\pi c\Delta t$, 线宽增大, 说明分子激发态寿命减小。因此, 吸附于 SERS 活性表面时, 分子到金属表面有无辐射能量转移过程, 它对荧光起淬灭作用。图 5 是吡啶橙吸附于银胶表面的吸收光谱。图 5 表明, 银颗粒偶极表面等离子共振吸收产生的吸收带在 390nm 处^[4], 而吡啶橙吸附于银胶表面后, 分子吸收带约为 500nm, 当用 4880 Å 激发时, 不会引起共振吸收增强。因此, 在这种情况下, 可以认为, 在局域场增强与分子到金属表面无辐射能量转移效应的竞争中, 无辐射能量转移效应大于局域场增强效应, 从而表现为荧光淬灭现象。这就是为什么吡啶橙吸附于银胶中, 荧光淬灭的原因。对于一些银镜, 如图 4 所示, 由于它与银胶具有相似的性质, 同样表现为荧光淬灭。当然, 在这些情况下, 仍能观察到喇曼散射增强效应, 是由于喇曼散射增强除电磁增强因素外, 还存在着非电磁增强机制^[4]。

2. 在 SERS 活性表面, 荧光增强现象的研究

根据上述分析, 在 SERS 活性表面上, 分子荧光大小是两种过程的竞争, 在一定条件下, 也应该有荧光增强现象出现。为此我们设想通过改变银镜厚度, 造成入射光的共振吸收来观察吡啶橙分子的荧光变化情况。

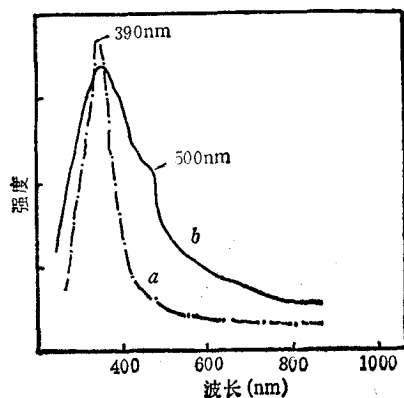


图 5 曲线 a 为银胶的吸收光谱; 曲线 b 为银胶加吡啶橙水溶液的荧光光谱

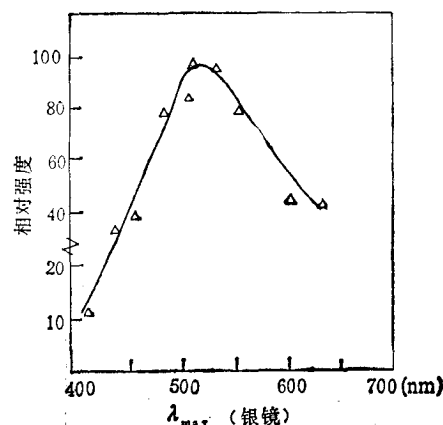


图 6 吡啶橙荧光峰值强度随银镜厚度变化曲线

选择 4880 Å 的激发光, 保持激光功率为 10mW。图 6 是吸附分子的荧光强度随银镜厚度的变化曲线。从图 6 看出, 吡啶橙荧光强度随银镜的厚度而发生变化。当对应吸收带为 500nm 的银镜时, 荧光强度最大, 相对于曲线最小值, 荧光强度增大 10 倍。图 7 表明, 吡啶橙吸附在对应吸收带为 500nm 的银镜表面时, 荧光被增强, 相对于它吸附在

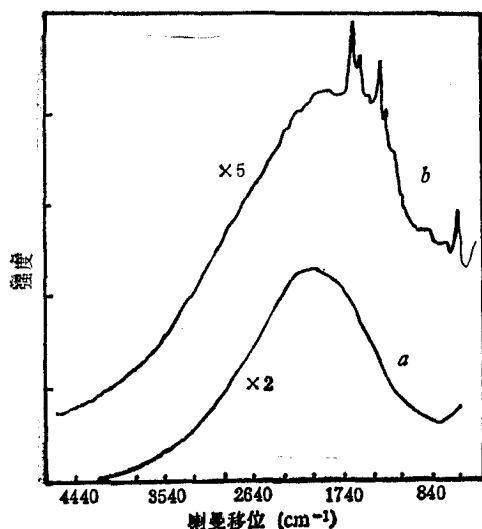


图7 曲线 *a* 为吡啶橙吸附在玻璃上的荧光光谱；
曲线 *b* 为吡啶橙吸附在银镜上的增强荧光光谱及
SERS，对应吸收带为 500nm 的银镜

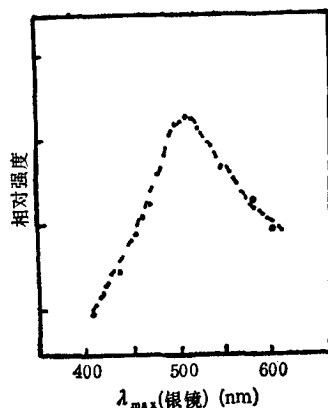


图8 吡啶橙 SERS 信号强度随银镜厚
度的变化曲线

玻璃表面的荧光，其强度增大 5 倍。随着荧光光谱的变化，还发现表面增强喇曼散射信号的强度也随银镜厚度的变化而改变。图 8 是振动模式为 1687cm^{-1} 信号强度随银镜厚度的变化曲线。其中强度最大处对应吸收带为 500nm 的银镜，与荧光的变化趋势相同。

为了说明吡啶橙在银镜表面荧光增强现象，我们测量了吡啶橙吸附于不同厚度银镜的吸收光谱。如图 9 和图 10 所示。分子吸附在 SERS 活性金属表面后，尽管分子与金属表面间存在相互作用，使分子电子吸收带稍稍移动，但并没有产生新的吸收带^[8]，因此，我们认为对于吡啶橙-银镜体系的吸收光谱应是银镜和吡啶橙分子内电子态吸收带的叠加。从图 10 看到，偶极表面等离子共振吸收带与分子吸收带重合，那么当用 $4880\text{\AA}$ 激

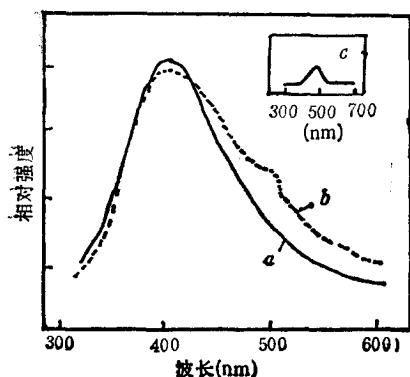


图9 曲线 *a* 为银镜的吸收光谱；曲线 *b* 为
银镜加吡啶橙的吸收光谱；曲线 *c* 为玻璃加吡
啶橙的吸收光谱

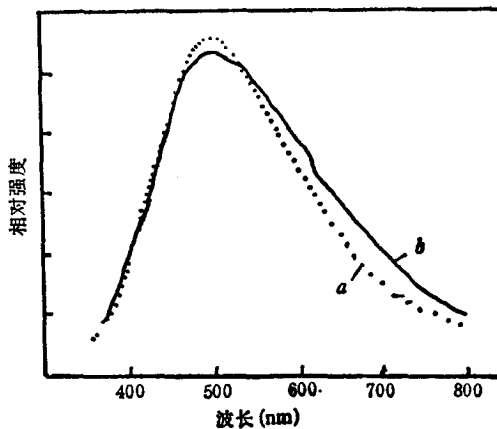


图10 曲线 *a* 为银镜的吸收光谱；曲线 *b*
为银镜加吡啶橙的吸收光谱

发时,会导致电子态吸收增强^[2],使得分子激发态粒子数增大,从而引起辐射增强.另一方面,由于荧光辐射频率与分子吸收共振频率之差小于金属表面等离子共振吸收带半宽,因而会引起辐射增强.那么在这种情况下,由于吸收增强和辐射增强效应会大于分子到金属表面无辐射的能量转移效应,使吡啶橙分子的荧光表现为增强效应.也正是由于吸收增强和辐射增强的原故,喇曼信号的强度也增强最大.

至此,从我们的实验研究表明,在 SERS 活性表面,荧光光谱的变化不同于喇曼散射.荧光增强(或淬灭)主要取决于局域场增强和分子到金属表面的无辐射能量转移的竞争效应.只有当满足共振吸收增强和辐射增强条件时,荧光被增强,但荧光增强远小于喇曼散射的增强.Wang 和 Kerker^[9] 等人曾分析了染料分子吸附在银球体上的 SERS 及荧光光谱.计算表明,荧光增强极限为 10^3 — 10^4 倍,这一理论值与我们及许多实验结果相差很大.我们认为造成这种差异的原因是由于他们忽略了分子到金属表面无辐射衰减对荧光光谱的影响.

三、理论分析

迄今为止,对 SERS 活性表面,吸附分子荧光增强和荧光淬灭机制问题并没有得到系统解释.Wang 和 Kerker^[9] 曾对荧光增强进行理论研究,但其理论值与实验值相差甚远.Metiu^[10] 对荧光的变化利用量子力学的方法进行了处理,由于它涉及参量较多,难以定量说明.这里试图从电磁理论出发,建立三能级模型,对其荧光增强(淬灭)的条件及其影响荧光变化的因素等进行具体地分析并做定量估算.

由于仅研究稳态荧光光谱,我们把分子化简为三能级体系(见图 11), $|0\rangle$ 是基态, $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 分别是激发态,SERS 活性金属表面对吸附分子的作用近似为一个介电球体^[10],令人射光场为 $\hbar\omega$,假定

$\omega \approx \omega_{10}$, $\omega_{10} = E_1 - E_0/\hbar$, E_1 , E_0 分别是 $|1\rangle$, $|0\rangle$ 态的能量.当粒子从基态吸收光子 $\hbar\omega$ 跃迁到激发态 $|1\rangle$ 后,发生如下过程:一部分通过辐射跃迁和无辐射跃迁到基态 $|0\rangle$;另一部分则通过热弛豫到较低 $|2\rangle$ 态;而处于 $|2\rangle$ 态的粒子又通过辐射衰减和非辐射衰减跃迁到 $|0\rangle$ 态.假设 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 的能量差 $\Delta E_{12} \gg kT_B$ (k 是玻耳兹曼常数, T_B 是温度),这样就忽略由于 $|2\rangle$ 态热弛豫使 $|1\rangle$ 态粒子数重新布居.

首先考虑一个自由分子的情况,即分子未吸附在 SERS 活性表面.其弛豫速率分为辐射弛豫和无辐射弛豫之和,

$$\Gamma = \Gamma^R + \Gamma^{NR}. \quad (1)$$

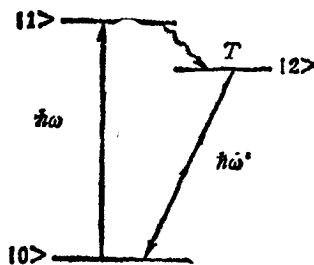


图 11 三能级模型

$|1\rangle$ 态到 $|2\rangle$ 态的热转移产率: $T/(\Gamma_{10} + T)$, T 是热弛豫速率. 由于溶液浓度很小,忽略分子间能量转移对荧光的影响. 那么对于稳态条件下,分子荧光强度 $I = \hbar\omega' N_2 \Gamma_{20}^{R[1]}$, 其中 ω' 是荧光辐射频率, N_2 是处于 $|2\rangle$ 态的粒子数.

$$N_2 = N_1 \cdot \frac{T}{\Gamma_{10} + T} / \Gamma_{10}, \quad N_1 = \Gamma_{01} N_0 / (\Gamma_{10} + T),$$

N_0 是基态粒子数.

所以

$$I = N_0 \hbar \omega' \Gamma_{01}^r \frac{\Gamma_{20}^r}{\Gamma_{20}^r} \cdot \frac{T}{(\Gamma_{10}^r + T)^2}. \quad (2)$$

当分子吸附于 SERS 活性表面, 由于分子与金属表面相互作用, 一方面由于极化效应, 分子又感应了附加的辐射衰减. 另一方面, 由于分子到金属表面无辐射的能量转移, 增加了分子无辐射衰减通道. 因此, 分子吸附于金属表面后, 其弛豫速率

$$\Gamma^s = \Gamma^r + \Gamma^{nr}. \quad (3)$$

尽管分子与金属间的相互作用, 可能使分子的能级发生微小的变化, 这里暂不考虑这些变化. 那么分子吸附于 SERS 活性表面后, 荧光强度

$$I' = N_0 \hbar \omega' \frac{\Gamma_{20}^{s1}}{\Gamma_{20}^s} \Gamma_{01}^{s1} \frac{T}{(\Gamma_{10}^s + T)^2}. \quad (4)$$

荧光的变化量

$$G = I'/I. \quad (5)$$

根据 Metiu 的计算结果:

$$\Gamma^{sr} = \frac{4}{\hbar c^3} \omega |\mu|^2 \cdot |1 + R(\omega)|^2,$$

$$\Gamma^r = \frac{4}{\hbar c^3} \omega |\mu|^2,$$

μ 是分子跃迁偶极矩, $|1 + R(\omega)|^2$ 是表面感应因子.

又

$$\frac{\Gamma_{01}^{s1}}{\Gamma_{01}^r} = \frac{\Gamma_{10}^{s1}}{\Gamma_{10}^r},$$

$$G = |1 + R(\omega)|^2 \cdot |1 + R(\omega')|^2 \frac{\Gamma_{20}^r (\Gamma_{10}^r + T)}{\Gamma_{20}^s (\Gamma_{10}^s + T)}. \quad (6)$$

(6)式就是分子吸附于 SERS 活性表面后荧光强度的变化关系. 它决定于如下几个方面:

$|1 + R(\omega)|^2$ 和 $|1 + R(\omega')|^2$ 对荧光的变化量 G 的大小起决定作用, 当分子共振吸收频率与偶极表面等离子共振时, 造成吸收增强, $|1 + R(\omega)|^2$ 被增大, 同样, 如果辐射频率 ω' 与其偶极表面等离子共振时, $|1 + R(\omega')|^2$ 因子也被增大. 如果 $\omega - \omega' \ll \Delta\omega$ ($\Delta\omega$ 是金属偶极表面等离子共振激发谱线半宽), 同时满足吸收和辐射增强, 这时荧光变化量 G 最大.

另外,

$$\frac{\Gamma_{20}^r (\Gamma_{10}^r + T)}{\Gamma_{20}^s (\Gamma_{10}^s + T)} = \frac{\Gamma_{20}^r}{\Gamma_{20}^r |1 + R(\omega')|^2 + \Gamma_{20}^{nr}} \cdot \left(\frac{\Gamma_{10}^r + T}{\Gamma_{10}^r |1 + R(\omega)|^2 + \Gamma_{10}^{nr} + T} \right)^2. \quad (7)$$

由于分子到金属表面无辐射能量转移, 使分子无辐射衰减增大, 即 Γ^{nr} 增大. Γ^{nr} 越大, 荧光变化量 G 越小. 所以局域场的增强与分子到金属表面无辐射能量转移是两个相反过程, 前者引起荧光增强, 后者则导致荧光淬灭, 荧光的变化应主要取决于这两个过程的竞争效应. 这与我们的实验结果是一致的.

荧光变化量 G 不仅与上述两种过程有关, 而且还与分子参量有关. 分子荧光量子产率为 $Q = \Gamma^f/\Gamma$, 由(7)式看到分子荧光量子产率越高, G 越小.

在实验中, 我们选取的研究对象吖啶橙是高荧光量子产率 $Q \approx 1$, 则有 $\Gamma = \Gamma^f$, 又 $T \approx 10^{12} \text{s}^{-1}$, $\Gamma_{10} \approx 10^9 \text{s}^{-1[10]}$,

所以
$$\left(\frac{\Gamma_{10} + T}{\Gamma_{10}^f + T} \right) \approx 1.$$

在银胶体系中, 对于吖啶橙吸附分子, 不产生共振吸收增强. 因此 $|1 + R(\omega)|^2$ 没有明显增大. 令 $|1 + R(\omega)|^2 \approx 1$ 那么

$$G = \frac{\Gamma_{10}^f |1 + R(\omega')|^2}{\Gamma_{10}^f |1 + R(\omega')|^2 + \Gamma_{10}^{nr}} < 1.$$

吖啶橙吸附于银胶后, 荧光变化量 $G < 1$, 说明荧光被淬灭. 同样对于吖啶橙吸附于一些银镜表面后, 有类似的结果. 如图 3, 图 4 所示.

当满足吸收增强条件, $|1 + R(\omega)|^2$ 增大, 同时 $|1 + R(\omega')|^2$ 相应增大. 对于电磁增强, 我们引用 Kerker^[11] 最近的计算结果, 其最大值为 $|1 + R(\omega)|^2 \cdot |1 + R(\omega')|^2 = 10^3 - 10^4$. 当分子吸附于金属表面后, 分子激发态寿命衰减 2—3 个数量级,

$$\Gamma_{10}^f/\Gamma_{10}^s \approx 10^{-2} - 10^{-3},$$

在此情况下,

$$G = |1 + R(\omega)|^2 \cdot |1 + R(\omega')|^2 \Gamma_{10}^f/\Gamma_{10}^s \approx 10 - 10^3.$$

说明满足吸收辐射增强时, 荧光增强极限为 1—2 个数量级. 这与实验结果基本符合. 如图 6 所示, 吖啶橙吸附于银镜表面荧光增强一个数量级. 显然荧光增强不同于喇曼散射增强, 荧光增强远小于喇曼散射增强. 这正是由于分子到金属表面无辐射衰减所造成的. 此外, 荧光光谱的变化还与分子参量等因素有关. 所以在 SERS 活性表面, 荧光光谱的变化是一个比较复杂的过程.

四、结 论

从实验和理论研究, 得到如下结论:

在 SERS 活性表面, 荧光光谱的变化不同于喇曼散射, 它主要取决于局域场增强和分子到金属表面无辐射能量转移的竞争效应. 当满足吸收共振增强和辐射增强时, 出现荧光增强效应. 实验和理论表明, 荧光增强最大为 1—2 个数量级, 它远小于喇曼散射增强 ($10^3 - 10^7$).

当不满足共振增强条件时, 由于分子到金属表面无辐射衰减效应与局域场增强效应的竞争激烈, 荧光常常表现为淬灭现象. 而荧光淬灭与 SERS 的有机结合, 对于生物、染料分子的结构研究具有重要的应用价值^[12].

荧光增强或荧光淬灭, 还与分子荧光量子产率有关.

[1] M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.*, 57(1985), 783.

[2] D. A. Weits, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 78(1983), 5324.

- [3] G. Retchie, *et al.*, *Phys. Rev.*, B24(1981), 4843.
- [4] 张鹏翔、高小平、庄为平, *物理学报*, 35(1985), 1603.
- [5] Y. Mo, I. Morke, *Surf. Sci.*, 133(1983), L452.
- [6] T. Yamaguchi, *et al.*, *Thin Solid Film*, 21(1974), 173.
- [7] J. Gersten, A. Nitzan, *J. Chem. Phys.*, 75(1981), 139.
- [8] H. Yamada, *et al.*, *Surf. Sci.*, 182(1987), 269.
- [9] D. S. Wang, M. Kerker, *Phys. Rev.*, B25(1982), 2433.
- [10] P. Das and H. Metiu, *J. Phys. Chem.*, 89(1985), 4680.
- [11] M. Kerker, *J. Colloid, Interfaces. Sci.*, 118(1987), 417.
- [12] 张鹏翔等, 光谱与光谱分析, 待发表.

FLUORESCENCE ENHANCEMENT OR QUENCHING OF MOLECULE AT SERS ACTIVE SURFACES

PAN DUO-HAI MIAO REN-CAI LI XIU-YING ZHANG PENG-XIANG

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Molecular fluorescence spectra of dye adsorbed on silver colloid and silver mirror were studied. Acriding Orange was used as sample in the experiment. We have found that the enhancement or quenching are depend on the competition of two processes, i.e., local field enhancement and non-radiation energy transfer from the molecule to metal surface. The fluorescence is enhanced when enhanced absorption and enhanced emission conditions are achieved. However, molecular fluorescence is far less enhanced than Raman. Theoretical calculation shows that peak enhancement of fluorescence intensity will be $10-10^3$. It agrees with the experimental value for Acriding Orange adsorbed on silver mirror.