

纳米 SiO₂ 颗粒表面修饰的有机分子在介质中的光物理行为研究

王 辉 张晓宏* 吴世康**

(中国科学院理化技术研究所 北京 100101)

摘要 利用 Sol-Gel 方法制得了单分散性很好的球形二氧化硅纳米颗粒,通过表面化学修饰法引入了带有荧光发色团的有机分子,通过稳态光物理方法研究了纳米颗粒表面的有机分子在水、乙醇以及阴、阳离子表面活性剂悬浮液中的光物理行为.实验表明,纳米颗粒表面有机分子的分散状态是决定其光物理行为的主要因素.这一结果为设计和开发新型“壳-核”型纳米二氧化硅荧光传感器提供了有用的参考.

关键词 纳米材料, SiO₂ 颗粒表面修饰, 表面分子光物理, 荧光化学敏感器

A Study on Photophysical Behavior of Silica Gel Nano-Particles Modified by Organic Molecule in Different Mediums

WANG, Hui ZHANG, Xiao-Hong* WU, Shi-Kang*

(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

Abstract A spherical mono-dispersed silica nano-particle system has been prepared by sol-gel method. After surface modification fluorescent organic chromophore was introduced onto the particle surface. The steady state photophysical behavior of this system in different mediums has been studied carefully. The results indicated that the structural characteristics of organic chain attached and the dispersed situation of organic chromophore on surface both were the main factors for the photophysical behavior of suspension studied. These results will be important and beneficial for the design or development of this system used as a fluorescence chemical sensor.

Keywords nano-material, surface modification of SiO₂ particles, molecular photo-physics on surface, fluorescence chemical sensor

近十余年来,在纳米颗粒表面通过共价结合引入功能分子作为一种制备新型材料的方法得到人们广泛的关注和深入研究,并已在催化、电子以及生物和化学检测等领域内取得重要进展^[1~3].这种修饰过的颗粒不仅可以直接作为一种功能材料加以应用,也为进一步组装纳米尺寸的器件提供了丰富的前体^[4],比如通过经有机分子修饰的 CdTe 颗粒,可自组装^[5]来制备发光 CdTe 纳米线等.这种修饰的纳米颗粒为胶体和界面科学研究提供了理想的模型体系,为深入研究胶体颗粒间的相互作用以及胶体体系稳定性等发挥了作用^[6].

在纳米材料表面通过化学修饰联结发光分子,并利用化合物发光受环境或外来物种的影响,引起发光行为的变化,以达到信息传输或报告的目的,是设计纳米光化学传感器的

基本思路.有关这方面的研究已有大量报道.其中的二氧化硅纳米微球,因为其无毒且材料本身不对发光分子的光物理行为产生干扰和影响等特点,使其在作为生物标记物,以及化学品检测等方面具有明显的优势.在我们过去的工作中^[7],曾经报道了对联有发射荧光有机分子的二氧化硅纳米粒子,在乙醇悬浮液中,作为传感器,通过荧光的变化对外来的铜离子进行有选择性的灵敏检测.这些特殊的功能可归因于纳米颗粒表面有机链段与金属离子之间的选择性作用.本工作进一步研究了这种二氧化硅荧光传感器在水悬浮液以及存在表面活性剂时体系荧光性能的变化,发现纳米颗粒表面有机链段的结构特征及其在纳米颗粒表面的分散状态是决定其光物理行为的主要因素.这一研究结果可能为设

* E-mail: skwu @95777.com

Received April 14, 2003; revised July 15, 2003; accepted August 3, 2003.

中国科学院知识创新工程重大项目基金资助.

计和开发新型纳米二氧化硅粒子荧光传感器提供有用的参考。

1 实验部分

1.1 试剂

1-氯甲基萘 (Acros 公司, 纯度 95 %), 3-氨丙基-三乙氧基硅烷 (Aldrich 公司, 纯度 99 %) 使用前未作进一步纯化, 四乙氧基硅烷 (北京化工厂, 化学纯), 使用前经减压蒸馏处理. 精制硅胶悬浮体所用的透析膜系美国联合炭素公司 (Union Carbide) 产品, 透析分子量 8000 ~ 12000. 其它试剂均为北京化工厂产品, 分析纯. 实验用水为离子交换水, 电阻率为 18.3 M Ω ·cm.

1.2 仪器

所有的吸收与荧光光谱均在 Hitachi U-3010 UV-vis 吸收光谱仪及 Hitachi 4500 荧光光谱仪上测得, 荧光测定中选用的狭缝宽度均为 5 nm. 荧光寿命是在 Edinburgh FL920 单光子记数仪上测得. 扫描电镜图像系在 FEG-SEM Philips XL30 扫描电镜上得到.

1.3 纳米微球的制备及其表面修饰

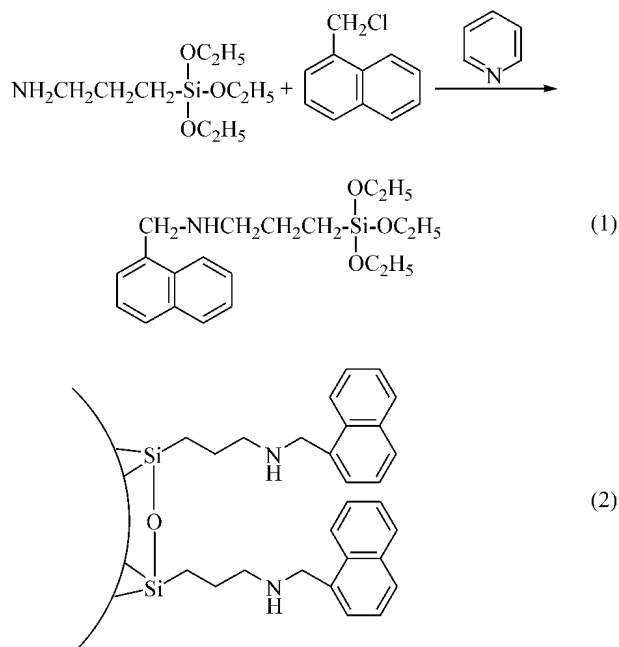
纳米微球制备及其表面修饰的方法参考了 Stöber 及 Ford 等^[6,8]的实验步骤. 在 300 mL 的锥形瓶内加入 137 mL 无水乙醇, 6.4 mL 水以及 47.6 mL 浓度为 3.414 mol/L 的 NH₃/乙醇悬浮液, 室温下电磁搅拌, 逐滴加入 9 mL 四乙氧基硅烷, 40 min 后悬浮液变成白色乳浊状, 5 h 后, 再在其中逐滴加入 0.85 mL 3-氨丙基三乙氧基硅烷, 继续反应 24 h, 将得到的乳状液移入透析膜中, 用无水乙醇透析, 每隔 5 h 更换一次乙醇, 直至透析后的乙醇中加入磷酸, 加热无沉淀产生为止. 得到固体含量为 4.60 mg/mL 的悬浮液 1^[8].

在 20 mL 的 1 中, 加入 20 mL 无水乙醇, 3 mL 干燥吡啶, 1 mL 1-氯甲基萘, 室温下电磁搅拌 30 min 后, 加热回流 16 h. 将得到的悬浮液离心分离, 弃去上层清液, 加入新鲜无水乙醇, 超声分散, 重复处理 10 次, 直至得到的纳米颗粒在乙醇中的荧光光谱稳定 (>24 h) 为止. 得到了分散在乙醇中固体含量为 13.76 mg/mL 的纳米粒子悬浮液 2.

实验发现, 用于修饰微球的 1-氯甲基萘在乙醇中不易检出荧光, 只有当甲基上的氯被取代后, 方有较强的荧光出现. 功能化后的纳米微球有很强的荧光发射, 说明 1-氯甲基萘已经和纳米微球表面的氨基发生反应并被联结到了纳米微球表面.

在荧光光谱的测定中, 如未特别指出, 所用悬浮液均为由 2 配制固体含量为 13.76×10^{-3} mg/mL 的纳米悬浮液. 悬浮液外观清亮, 长期放置 (大于 7 d) 未见浑浊. 以体系的最大吸收波长 260 nm 为激发波长, 在不同的时间间隔内记录其荧光光谱. 测定方法采用仪器定时扫描模式.

表面化学修饰的反应式如 Scheme 1. 经表面处理得到悬浮液 2 中的功能化粒子应有如下结构^[9,10], [Scheme 1 中式 (2)]:



Scheme 1

2 结果与讨论

2.1 功能化 SiO₂ 纳米微球表面的电子显微形貌

用以上方法制得的表面功能化纳米二氧化硅颗粒具有相当均匀的颗粒尺寸和良好的球形外貌, 其平均粒径约为 100 nm (见图 1).

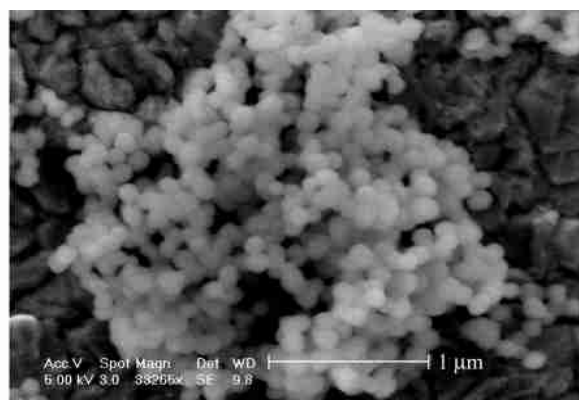


图 1 表面功能化后纳米微球的场发射扫描电子显微照片

Figure 1 FEG-SEM image of the surface modified SiO₂ nanoparticles

2.2 功能化 SiO₂ 纳米微球在乙醇及水中的荧光发射行为

图 2 中列出了功能化硅胶纳米微球在乙醇及水中的荧光发射光谱. 可以看出纳米微球在乙醇中相当稳定, 一个明显的特征是在光谱中呈现出在 410 nm 处有很强的萘 excimer 发光, 而单体峰则相对较弱. 有关在这种表面修饰的纳米体系中, Excimer 的形成, 根据 Truis 等^[11]的意见, 可能有两种

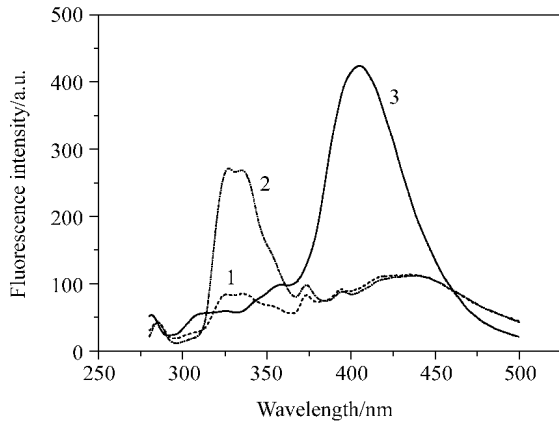


图2 功能化纳米微球在水中和乙醇中的荧光发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 260 \text{ nm}$)

1—在水中; 2—水中放置 48 h; 3—乙醇中放置 48 h

Figure 2 Fluorescence emission spectra of modified nanoparticle in water and ethanol ($\lambda_{\text{ex}} = 260 \text{ nm}$)

1—in water; 2—in water after 48 h; 3—in ethanol after 48 h

原因,一种是因为纳米粒子与粒子间的萘基相互交叉叠合,而另一种形成的原因,则是在同一粒子表面上萘基的重叠.

按第一种形成机制考虑,谱图中 Excimer 的发光强度应受纳米粒子在悬浮液中浓度的控制,因稀释可使纳米粒子间分得更开,这就引起微球间所带发色团的不易交叉叠合,从而减弱 excimer 的发射强度.但实验结果表明,本工作所制备硅胶纳米微球发射光谱的 I_M/I_E 值并不随体系中纳米粒子浓度的变化而改变,这说明在醇溶液中纳米粒子悬浮体 excimer 的形成主要是来自于同一粒子表面相互重叠的荧光分子.

由于发色团分子在纳米颗粒表面固定化时,分子在表面的分布并不均匀,因此可认为,在微球表面的某些区域修饰量较多,而在某些区域则修饰量较小.对于修饰量较多的部位,可以设想,萘基间的距离达到接近于能形成 excimer 的相距为 3~5 nm 的程度时,于是就方便地在谱图中观察到 excimer 的发射.同时在这种条件下,由于联有萘基的氨基链间距离的靠近,也使氨基链间能容易的形成氢键,从而限制了氨基上孤对电子对激发态萘的猝灭,抑制了光诱导电子转移(PET)过程的发生,所以光谱上表现出强烈的 excimer 的发射.而在分子修饰密度不足之处,即难于形成 excimer 的地方,单个分子的荧光将很容易被未形成氢键的氮原子经 PET 过程而猝灭.因此在以醇为介质体系的荧光光谱中,就可看到单体的弱荧光发射.

相对于在水介质中测得的光谱来说,功能化硅胶纳米微球在乙醇中光谱的峰值位置较在水中的约蓝移 25 nm, (见图 2),这可认为是溶剂的极性效应所导致的结果.

在以水为介质的体系中,功能化硅胶纳米微球的荧光光谱会随时间而发生较大程度的变化.当将刚制得的功能化硅胶纳米微球乙醇悬浮液加入水中,其光谱形状几乎和在乙醇中的一样,具有明显的 excimer 峰和几乎看不见的单体峰(图 2 中光谱 1),但随着放置时间的延长,单体峰强度逐渐增强,

而 excimer 峰却只有微小的减弱.这一奇怪的现象似乎与预料中的完全相反,因为在水中,由于萘基的憎水性使有机链段可以靠得更近,从而使 excimer 的形成变得更加容易,因此应该表现为单体峰的减弱和 excimer 峰的增强,然而实验结果则恰恰相反.另外,单体峰随时间的增强,则表明体系的 PET 过程逐步受到抑制.因此这一现象可解释如下:当功能化硅胶纳米微球从乙醇进入水中时,其表面所带的乙醇液膜使其荧光暂时保持不变,这时在粒子表面联结的分子像在乙醇溶液中一样,萘的单体发射峰被 PET 过程所猝灭,而 excimer 峰则由于分子间氢键的形成抑制了 PET 的发生而仍可明显的观察到.随着在水中放置时间的延长,乙醇液膜逐渐被水分子所取代,使得有机分子被水分子所包围,此时,水分子和有机链段上的氮原子通过氢键相互作用而使 PET 过程得到抑制,于是单体荧光得以增强.这种荧光增强反映出水分子和乙醇液膜的交换,以及水分子与氮原子间发生氢键相互作用的过程如图 3 所示.

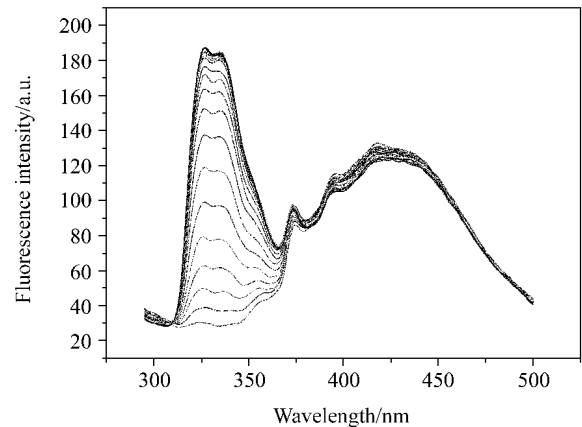


图3 水中功能化硅胶纳米微球荧光光谱

单体峰强度逐渐增强,而 excimer 峰几乎不变

Figure 3 Fluorescence spectra of modified SiO₂ nano-particles in water suspension

Intensity of monomer increases with time and excimer almost keep constant

图 4 列出了在不同温度下功能化硅胶纳米微球被加入水中后,单体峰荧光强度的变化.从图中可以看出,随着时间的延长,单体峰强度逐渐增强,并且不论在什么温度下,体系单体荧光的增强最终都能达到一个有着相同发光强度的平衡态.这一平衡态可认为是功能化硅胶纳米微球表面所有单体的 PET 过程均受到抑制时的状态.此时单体的荧光发射达到最大.可以看出,在温度较低时,这种变化存在一个较长的诱导期.整个过程可看作是乙醇液膜和水交换的过程,当交换完成后,荧光强度达到极大.

因此这种荧光强度增加的程度也就反映了水分子进入表面有机分子层的快慢,可以根据阿伦尼乌斯公式:

$$k = A e^{-E/RT}$$

式中 k 为水分子进入液层的速度常数 dI/dt , A 为指前因子, E 为水分子进入液层的活化能, R 则为气体常数. 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 得到如图 4 内插图的结果, 可以看出其间呈良好的线性关系, 根据直线的斜率可算出活化能为 $66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该活化能与一般液体分子的扩散活化能 ($68.46 \pm 2.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 相接近^[12].

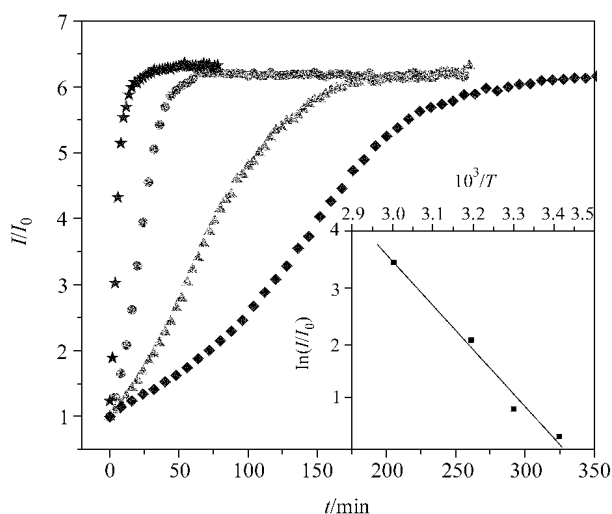


图 4 不同温度下功能化硅胶纳米微球发射光谱单体峰强度在水中随时间的变化

—60 ; —40 ; —30 ; —20
右下图为 $\ln(I/I_0)$ 对 $1/T$ 作图

Figure 4 The monomer intensity of modified nanoparticles changed with time at different temperature in water

The inset is the plot of $\ln(I/I_0)$ vs. $1/T$

2.3 功能化 SiO_2 纳米微球在表面活性剂影响下的荧光发射行为

当在悬浮体中加入表面活性剂时, 功能化硅胶纳米微球的光物理行为和在水中时有所不同. 在图 5 中可以看出, 随着放置时间的延长, 单体峰强度不断增强, 同时伴随着 excimer 峰的降低, 这种变化过程最终也会稳定下来. 并且发现所加入表面活性剂所带电荷的符号对功能化硅胶纳米微球的光物理行为有很大的影响. 在加入阳离子表面活性剂 CTAB 时, 随表面活性剂浓度的增大, I_M/I_E 逐渐减小并趋于平衡. 但在加入阴离子表面活性剂 SDS 时, 活性剂的浓度对 I_M/I_E 的变动几乎没有影响. 这可以解释为当功能化硅胶纳米微球从乙醇中进入水中后, 悬浮液中的表面活性剂分子将逐步的被功能化硅胶纳米微球表面所吸附, 于是导致了该体系荧光光谱的这些变化.

Nikoobakht 和 El-Sayed 等^[13]的实验证实了阳离子表面活性剂 CTAB 在金纳米棒的表面可以形成烷基链向里排布的双层分子膜. Turro 等^[14]也曾发现: CTAB 所带的 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 头基具有一定程度的亲油性, 因此它在粒子表面可排列成紧密的双分子层, 以阻断溶剂分子的进入. 这就意味着当表面活性剂分子被吸附在功能化硅胶纳米微球表面后, 外部的的水分子将难以有效地进入, 或只能以较缓慢的速度进入有机层

内来引起单体峰强度的增加.

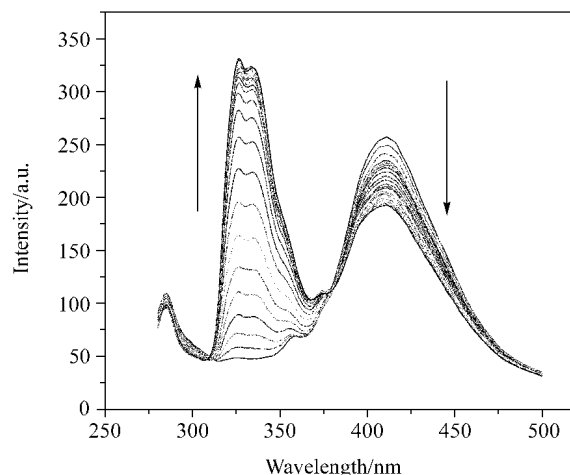


图 5 功能化硅胶纳米微球在 CTAB ($9 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) 溶液中的光谱随时间的变化 ($\lambda_{\text{ex}} = 260 \text{ nm}$)

Figure 5 Changes of fluorescence spectrum of modified nanoparticle with time in CTAB solution ($9 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

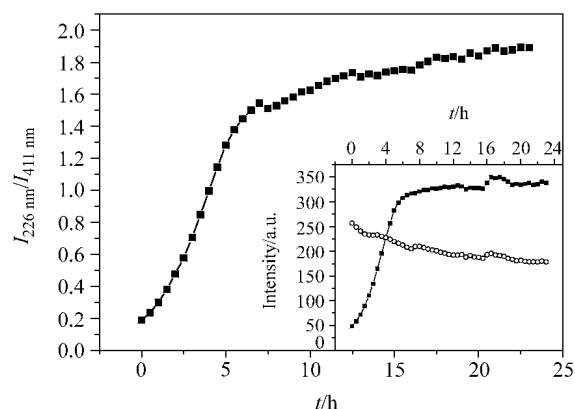


图 6 CTAB 溶液中功能化硅胶纳米微球表面荧光随时间的变化 ($\lambda_{\text{ex}} = 260 \text{ nm}$)

右下图为单体发光和 excimer 发光变化的情况

Figure 6 Fluorescence intensity change of modified nanoparticles in CTAB aqueous solution

Inset is the intensity of monomer and excimer respectively

— $I_{226 \text{ nm}}$; — $I_{411 \text{ nm}}$

从图 6 的结果可看出, 在室温下, 对于有 CTAB 分子吸附的体系, 水分子以很低的速度缓慢进入, 整个过程几乎达 7 h. 这和图 3, 4 结果相比较可明显看出二者的差别 (图 3, 4 的过程仅约 2~3 h 左右完成). 至于在上述体系中观察到的 excimer 发光的缓慢减小, 可能是和 CTAB 分子能插入到粒子表面的有机层有关, 活性分子的插入引起 excimer 的拆开而形成两个单体, 导致 excimer 荧光发射强度的降低. 正是以上的原因导致了图 5 中单体峰与 excimer 峰强度的变化. 但是相对于水分子在表面有机层中的渗透, 这种插入是在粒子表面已基本完成 CTAB 分子吸附的基础上进行的. 由于

—N⁺(CH₃)₃基团的体积较大,因而插入的速度显得很慢.从图7中可看出,在经约7 h后,单体峰的强度已基本不再变化,而 excimer 峰还在缓慢地减小.

而在阴离子表面活性剂 SDS 存在的情况下,体系的发光特征并无明显的变化.这是由于 SDS 化合物分子带有负电,因而它不易于被粒子的表面所吸附,因此也就不像阳离子表面活性剂那样形成所谓的双层膜而影响水分子的进入,进而影响体系两种特征发光强度的变化.

3 结论

本工作研究了经有机分子修饰的纳米硅胶微球在乙醇、水及表面活性剂溶液中颗粒表面有机分子层的光物理行为.实验发现纳米颗粒表面的萘基单体及 Excimer 的发光行为决定于有机链的化学结构及其在纳米颗粒表面的分布状态.两种荧光——单体的和 Excimer 的增长和猝灭均和链结构中氨基的存在以及氨基和氨基或氨基与水分子间的氢键相互作用密切相关.所得结果对了解纳米颗粒表面层的有机分子链段的运动,以及为设计和开发新型纳米二氧化硅荧光化学传感器提供了有用的参考.

References

- 1 Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L.; Mucic, R. C.; Storhoff, J. J. *Nature* **1996**, 382, 607.
- 2 Montalti, M.; Prodi, L.; Zaccaroni, N.; Falini, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13540.
- 3 Caruso, F. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 11.
- 4 Imahori, H.; Arimura, M.; Hanada, T.; Nishimura, Y.; Yamazaki, I.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 335.
- 5 Zhiyong, T.; Kotov, M. G. *Science* **2002**, 297, 237.
- 6 Badley, D. R.; Ford, W. T.; Mcenroe, F. J.; Assink, R. A. *Langmuir* **1990**, 6, 792.
- 7 Wang, H.; Zhang, X.-H.; Wu, S.-K., *J. Phys. Chem.*, accepted (in Chinese).
(王辉, 张晓宏, 吴世康, 物理化学学报, 已接受.)
- 8 Stöber, W.; Fink, A. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62.
- 9 Crego-Calama, M.; Reinhoudt, D. N. *Adv. Mater.* **2001**, 143, 1171.
- 10 Wang, H.; Fang, Y.; Cui, Y.-L.; Hu, D.-D.; Gao, G.-L. *Mater. Chem. Phys.* **2003**, 77, 185.
- 11 Dewar, P. J.; MacGillivray, T. F.; Grispo, S. M.; Truis, S. P. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 228, 253.
- 12 Wang, H.; Harris, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5754.
- 13 Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. *Langmuir* **2001**, 17, 6368.
- 14 Turro, N. J.; Tanimoto, Y.; Cabor, G. *Photochem. Photobiol.* **1980**, 31, 527.

(A0304149 SHEN, H.; DONG, H. Z.)