

• 研究论文 •

银纳米粒子自组装结构的光谱性质研究

周 群^a 张兴霞^a 庞芬只^a 李晓伟^b 郑军伟^{*,a} 陆天虹^b

(^a 苏州大学化学化工学院 苏州 215006)

(^b 中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 采用自组装方法在玻璃基底表面上构筑了银纳米粒子二维亚单层结构, 进而以对巯基苯胺为耦联分子进行银粒子的二次组装, 构成具有分子尺寸间隙的银粒子簇。银粒子表面等离子体共振依赖于粒子间距、表面吸附分子和粒子组装方式。同层内的银粒子相互间电磁耦合可导致银粒子偶极子等离子体共振蓝移; 对巯基苯胺的吸附则使得表面等离子体共振红移。表面增强拉曼光谱结果表明, 具有分子尺寸间隙的银粒子簇对耦联于粒子间的对巯基苯胺分子的拉曼散射具有极大的增强效应, 同时也使耦联的对巯基苯胺与银粒子间产生更大程度的电荷转移。

关键词 银纳米粒子; 对巯基苯胺; 自组装; 表面增强拉曼光谱; 表面等离子体共振

Spectroscopic Study of Self-assembly Structure of Silver Nanoparticles

ZHOU, Qun^a ZHANG, Xing-Xia^a PANG, Fen-Zhi^a LI, Xiao-Wei^b
ZHENG, Jun-Wei^{*,a} LU, Tian-Hong^b

(^a Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou 215006)

(^b Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Two-dimensional submonolayer of silver nanoparticles was prepared on glass surface by self-assembly method. Double assembly structure of silver nanoparticles was also constructed with 4-aminothiophenol as the linker, forming particle cluster with molecular gap between the particles. Surface plasmon resonance (SPR) of the assembled silver nanoparticles depended on the distance between the particles, the adsorption of molecules, and the assembly structure. The electromagnetic coupling among the particles in the particle monolayer resulted in a blue shift of the SPR band. The adsorption of 4-aminothiophenol, on the other hand, caused a red shift of the SPR band. Surface-enhanced Raman spectroscopic results demonstrated that the silver nanoparticle cluster with molecular gap between the particles led to a great enhancement of the Raman scattering of the linker 4-aminothiophenol molecules, and larger extent of charge transfer between the 4-aminothiophenol molecules and silver nanoparticles.

Keywords silver nanoparticle; 4-aminothiophenol; self-assembly; surface-enhanced Raman spectroscopy; surface plasmon resonance

具有纳米尺寸的金属微粒的独特光学和电学性质多年来始终受到人们广泛关注并在许多领域已显示出潜在的应用^[1~3]。最近, 金属纳米粒子有序结构的许多

独特性质和现象已被相继报道, 金属纳米粒子的有序组装及超晶格化已成为人们关注的新热点^[4~9]。尤其是金属纳米粒子有序结构中粒子与粒子间、粒子与基底间的

* E-mail: jwzheng@suda.edu.cn

Received October 30, 2004; revised April 20, 2005; accepted May 20, 2005.

国家自然科学基金(Nos. 20073028, 20473056)资助项目。

相互作用所导致的协同光学效应,极大地丰富了金属纳米粒子的光学性质,也使其具有更为广阔的应用前景^[10-12]. 尽管如此,这种组装结构的协同光学效应的本质目前尚未完全清楚. 事实上,金属纳米粒子间的协同光学效应是目前表面增强光谱研究的一个重要的课题. 在近年来异常活跃的单分子表面增强拉曼光谱的研究中,具有超常拉曼表面增强效应的“热粒子”或“热区”被认为形成于金属纳米粒子相互结合而构成的特殊结构,在这些特殊的结构中,局域电磁场被超常增强^[13,14]. 在固体基底表面可控组装的金属纳米粒子结构无疑是这些光谱基础研究的理想体系. 本文采用表面自组装方法,在玻璃基底表面构筑了银纳米粒子的一次和二次组装结构,并考察了银粒子表面等离子体共振随其组装结构的变化以及组装结构对耦联于银粒子间的对巯基苯胺分子拉曼散射的表面增强效应.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

对巯基苯胺(PATP)和聚乙烯吡啶(PVP)均购自 Acros Organics 公司,其他试剂均为分析纯,实验中所用溶液用三次去离子水或乙醇配置.

1.2 银纳米粒子组装

银溶胶采用氢气还原氧化银饱和溶液的方法制备,银纳米粒子的平均粒径约为 80 nm^[15]. 纳米银粒子在玻璃表面的组装按下列过程进行: 首先将 0.5 cm×2 cm 的载玻片分别用乙醇和水超声波震荡洗涤后,置于 2% PVP 的乙醇溶液中浸泡约 2 h,然后用无水乙醇反复冲洗后晾干,再放入银溶胶中静置约 6 h,即得单层银纳米粒子组装玻片. 将单层银粒子修饰玻片在 0.1 mol·L⁻¹ 的 PATP 乙醇溶液中浸泡 3 h,使银粒子表面饱和和吸附 PATP 分子,再将玻片置于银溶胶中约 6 h,即可在玻片表面形成二次银纳米粒子组装结构.

1.3 仪器与测试方法

银纳米粒子组装结构的形貌在日立 S-570 型扫描电子显微镜上测定. 吸收光谱在 Shimadzu UV-2501 光谱仪上测定. 拉曼光谱的测量在 Nicolet FT-Raman 960 型光谱仪上进行,以 Nd:YVO₄ 产生的 1064 nm 激光为激发光源,激光功率为 200 mW,光谱分辨率为 4 cm⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 组装结构的 SEM 表征

银粒子在玻片表面的单层和二次组装过程示于图

1. 首先聚乙烯吡啶中吡啶基团因质子化而荷正电,使

得聚合物分子能够通过静电相互作用对荷负电的玻片表面进行均匀修饰,而 PVP 修饰层外侧裸露的质子化吡啶基团进一步可在银溶胶中与表面吸附阴离子而荷负电的银粒子结合,致使银粒子自组装于玻片表面^[11]. 图 2a 为银纳米粒子组装玻片的 SEM 图. 由图可见,银纳米粒子在玻片表面自组装,形成了十分均匀的二维亚单层结构. 实验表明,粒子在玻片表面的组装并不是以密堆积方式进行,粒子间总存在一定的间距,即使延长组装时间也不能进一步增加银粒子在玻片表面的密度,表明在我们的实验条件下银粒子在玻片表面的组装已达到饱和. 粒子间的间隙是由粒子间的静电排斥作用所至,这也使得大部分粒子以单一粒子的形式孤立存在. 银粒子表面吸附 PATP 分子后,银粒子在玻片表面的分布形貌并没有明显变化,即银粒子一旦组装后,粒子表面的吸附并不改变其组装结构. 此时,吸附 PATP 分子的质子化氨基可为银粒子表面的再次组装提供活性点,即在第一层银粒子上可通过类似的静电相互作用进行第二层银粒子的组装. 图 2b 所示为二次组装银纳米粒子的 SEM 图. 由图可清楚地看到,尽管二次组装银纳米粒子在基底表面的分布非常均匀,但其组装导致了粒子簇的形成. 正如图 1 所示,二次组装银粒子既可处于一次组装的单个粒子之上,也可能桥联在一次组装的两个粒子间,同时一次组装的单个粒子上还可能同时被组装上多个粒子,由此构成了粒子簇. 但由于粒子间耦联 PATP 分子的存在,粒子之间并没有直接的表面接触而产生粒子的聚集.

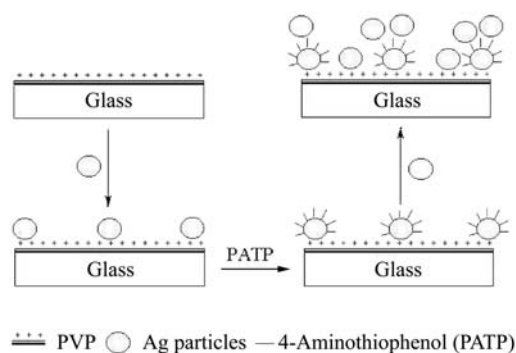


图 1 银纳米粒子一次和二次组装示意图

Figure 1 Scheme of the single and double assemblies of silver nanoparticles

2.2 银粒子的表面等离子体共振

图 3 所示为银溶胶以及不同组装阶段银粒子的吸收光谱. 银溶胶表现出两个主要的吸收峰,分别位于 423 和 434 nm (图 3a). 前者对应于银粒子的四极子等离子体共振,后者则由银粒子偶极子共振所致. 四极子等离子体共振的出现与粒子大小密切相关,粒子的粒径较小时,粒子所承受的光的电场可被视为同相位均匀电场,

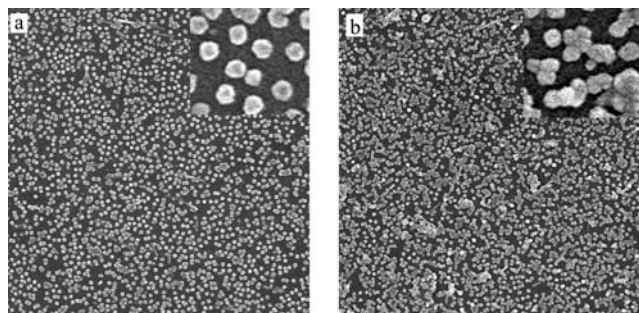


图2 一次(a)和二次(b)银纳米粒子组装结构的 SEM 图
Figure 2 SEM graphs of single (a) and double (b) assemblies of silver nanoparticles

粒子的表面等离子体共振从而表现为简单的偶极子模式; 而当粒子较大时, 因粒子中处于不同位置的电子所承受激发光电场的相位不同, 即分布于整个粒子的电场不再均一, 此时可表现出高级模式的等离子体共振, 如四极子或八极子模式^[11,16]. 实验中所用银粒子的平均粒径为 80 nm, 因而可同时表现出偶极子和四极子共振模式. 但粒子在玻片表面单层组装后, 四极子谱共振峰基本不变, 偶极子共振谱峰则向低波长方向位移, 致使与四极子共振谱峰部分重叠(图 3b). Malynych 等^[11]也曾报道了类似的现象. 银粒子组装结构中偶极子共振谱峰的位移与粒子间的电磁耦合有关, 其位移的大小依赖于组装粒子的表面密度. 当粒子表面吸附 PATP 分子后, 两个谱峰均发生了红移(图 3c). 诸多因素可影响金属纳米粒子表面等离子体共振谱峰峰位, 诸如: 粒子的大小、形状和表面状态以及粒子周围介质的介电常数等. 但这里 PATP 吸附导致的谱峰位移更大程度上与银粒子的表面电荷改变有关. 根据 Mie 理论, 表面等离子体共振直接依赖于金属粒子中自由电子的密度^[17]. 当吸附分子与金属间存在强烈的化学键时, 分子与金属间可发生电荷转移, 从而改变金属内部的自由电子密度, 致使金属的表面等离子体共振谱峰位移. 位移的方向决定于分子与金属间电荷转移的方向, 金属向吸附分子的电荷转移导致表面等离子体共振谱峰红移. 显然, PATP 分子的巯基可与银形成强的 Ag—S 化学键, 因而必将很大程度地改变银粒子中的电子密度, 图 3c 中等离子体共振谱峰的红移表明存在银粒子向吸附 PATP 分子的电荷转移. 进一步组装第二层银粒子后, 仅可观察到位于 475 nm 的宽的单峰, 且峰强度也因组装粒子数目的增多而增大. 两次组装出现宽的单峰的现象可能与诸多因素协同贡献有关, 其中同层粒子间以及不同层粒子间的电磁耦合、耦联于粒子间的 PATP 分子对银粒子电子密度的改变等都可能直接影响银粒子的表面等离子体共振.

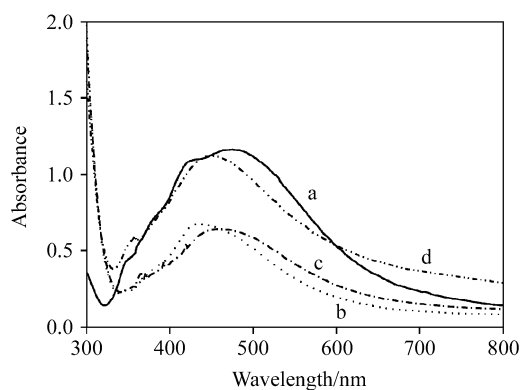


图3 银粒子的吸收光谱图

(a) 银溶胶; (b) 单层银粒子; (c) 吸附 PATP 分子的单层银粒子; (d) 二次组装银粒子

Figure 3 Absorption spectra of silver particles

(a) silver colloid; (b) monolayer of silver particles; (c) monolayer of silver particles adsorbed with PATP molecules; (d) double-assembly of silver particles

2.3 表面增强拉曼光谱

大量金属纳米粒子上吸附分子的 SERS 理论研究表明, 两个纳米粒子间若形成亚纳米级间隙, 这一区域的电磁场将被超常增强, 增强因子可达 $\sim 10^{10}$. 最近的一些单分子 SERS 研究也提出异常增强的单分子 SERS 信号与体系中双金属粒子或多金属粒子形成的“热区”密切相关^[18-20]. 这里, 图 1b 的结果清楚地表明, 银纳米粒子的二次组装结构中粒子与粒子间自然形成分子尺寸的间隙, 可以预期, 银粒子间耦联的 PATP 分子可能承受类似的超强电磁场. 图 4 所示为吸附于单层组装银粒子上和耦联于银粒子间的 PATP 分子的 SERS 光谱. 图中并未观察到 PVP 明显的特征谱峰, 这与银粒子组装聚赖氨酸修饰玻片的 SERS 结果类似^[10], 可能与处于银粒子底部的 PVP 分子拉曼散射增强相对较小有关. 由于银粒子的二次组装大多是在吸附于一次组装银粒子上的 PATP 分子上进行的, 因此在两种情况中, 光谱探测区域内 PATP 分子的数目大致相同. 但比较图 4a 和 4b 可明显看到, 耦联于银粒子间的 PATP 分子的拉曼散射信号远大于吸附于单一银粒子的 PATP 分子. 由于这样的光谱差异不可能来自光谱探测区域 PATP 分子数目的变化, 显然, 具有分子尺寸间隙的银纳米粒子间的电磁耦合对耦联 PATP 分子拉曼散射的增强起着十分重要的作用. 另一方面, 仔细分析图 4a 和 4b 的特征谱峰可见, 耦联 PATP 分子的某些振动模式似乎被选择性地增强, 如位于 1579, 1439, 1391 和 1145 cm^{-1} 的谱峰相对强度明显增大. 实验中并未观察到银粒子表面可能的吸附杂质产生的任何 SERS 谱峰, 因而这些谱峰均来自 PATP 分

子. Osawa 等^[21]在对电化学粗糙化银电极表面吸附 PATP 的 SERS 研究中曾将类似的谱峰归属于 PATP 分子的 b_2 模式且其增强主要由金属与吸附分子间的电荷转移所致, 即与吸附分子拉曼散射的化学增强机理有关. 类似的, 图 4b 中耦联 PATP 分子 b_2 振动模式的增强意味着耦联 PATP 分子与银粒子具有更大程度的电荷转移, 亦即化学增强效应对耦联 PATP 分子拉曼散射增强也具有重要的贡献.

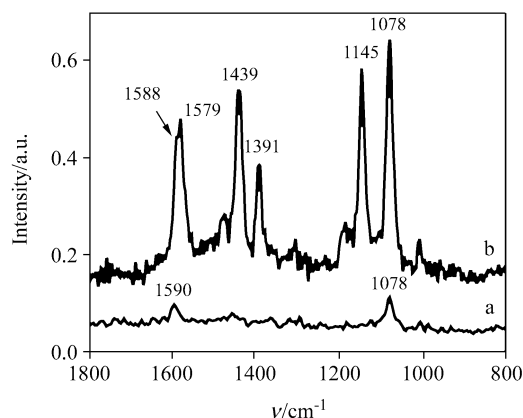


图 4 对巯基苯胺的表面增强拉曼光谱
(a) 吸附于一次组装银粒子; (b) 耦联于银粒子间

Figure 4 Surface-enhanced Raman spectra of 4-aminothiophenol

(a) adsorbed on silver particle monolayer; (b) linked between particles in silver particle double-assembly

References

- Rao, N. R.; Kulkarni, G. U.; Thomas, P. J.; Edwards, P. P. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 28.
- Shenhar, R.; Rotello, V. M. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 549.
- Li, C.-X.; Yang, M.-H.; Shen, G.-L.; Yu, R.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62, 1663 (in Chinese).
(李春香, 阳明辉, 沈国励, 俞汝勤, 化学学报, **2004**, 62, 1663.)
- Quinten, M. *Appl. Phys. B* **2001**, 73, 245.
- Sagara, T.; Kato, N.; Nakashima, N. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 1205.
- Santhanam, V.; Liu, J.; Agarwal, R.; Andres, R. P. *Langmuir* **2003**, 19, 7881.
- Mayer, C.; Palkovits, R.; Bauer, G.; Schalkhammer, T. *J. Nanopart. Res.* **2001**, 3, 361.
- Li, D.-G.; Chen, S.-H.; Zhao, S.-Y.; Wang, C.-T. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60, 408 (in Chinese).
(李德刚, 陈慎豪, 赵世勇, 王春涛, 化学学报, **2002**, 60, 408.)
- Ditlbacher, H.; Krenn, J. R.; Schider, G.; Leitner, A.; Aussenegg, F. R. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 1762.
- Zheng, J.; Zhou, Y.; Li, X.; Lu, T.; Gu, R. *Langmuir* **2003**, 19, 632.
- Malynych, S.; Chumanov, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2896.
- Okamoto, T.; Yamaguchi, I. *J. Phys. Chem.* **2003**, 107, 10321.
- Kneipp, K.; Kneipp, H.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, 14, R597.
- Ditlbacher, H.; Felidj, N.; Krenn, J. R.; Lamprecht, B.; Leitner, A.; Aussenegg, F. R. *Appl. Phys. B* **2001**, 73, 373.
- Lee, P. C.; Melsel, D. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3391.
- Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 668.
- Kreibig, U.; Vollmer, M. *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, New York, **1995**, pp. 13~53.
- Michaels, A. M.; Jiang, J.; Brus, L. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 11965.
- Bjorneld, E. J.; Földes-Papp, Z.; Käll, M.; Rigler, R. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 1213.
- Futamata, M.; Maruyama, Y.; Ishikawa, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 7607.
- Osawa, M.; Matsuda, N.; Yoshii, K.; Uchida, I. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 12702.

(A0410301 ZHAO, X. J.; FAN, Y. Y.)