

文章编号:1004-4213(2011)07-1091-5

SiO₂ 纳米颗粒对 R6G-乙醇溶液荧光光谱影响

杨爱玲^a, 赵维娜^b, 杨云^a, 姚超^a

(中国海洋大学 a. 信息科学与工程学院; b. 海洋地球科学学院, 山东 青岛 266100)

摘 要:在 3×10^{-4} M 和 1×10^{-4} M 浓度的 R6G-乙醇溶液中分别掺杂了 8 个不同浓度的 SiO₂ 纳米颗粒 ($10^7 \sim 10^{12}$ 个/mL). 研究了 SiO₂ 纳米颗粒 (100 nm) 对若丹明 6G (R6G) 荧光光谱的影响, 结果表明: $n_1 \sim n_4$ ($10^{12} \sim 10^{10}$ 个/mL) 浓度掺杂的 SiO₂ 纳米颗粒在 549 nm 处的有很好的荧光增强作用, 对 570 nm 处的荧光峰有明显的猝灭作用; $n_5 \sim n_8$ ($10^9 \sim 10^7$ 个/mL) 浓度掺杂的 SiO₂ 纳米颗粒在 549 nm 处没有明显的荧光增强作用, 但对 570 nm 处的荧光峰有增强作用, 荧光增强因子可达 10%~20%. 荧光增强与猝灭的原因在于纳米颗粒对荧光的散射作用和 R6G 无荧光 H-型二聚体或荧光 J-型二聚体的形成.

关键词:若丹明 6G-乙醇溶液; SiO₂ 纳米颗粒; 荧光光谱; 二聚体

中图分类号: O433.1; O433.4

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20114007.1091

0 引言

R6G 是氧杂蒽的衍生物, 又称玫瑰精, 在乙醇为溶剂的稀溶液中, 荧光量子效率高达 94%^[1], 因而被作为染料激光器^[2]或板条激光器^[3]的增益介质. 此外, R6G 在生物医学^[4-5]和环境监测^[6-8]方面呈现越来越广泛的应用前景. 由于纳米颗粒独特的电、光、化学和较大的比表面积特性, 近年来许多研究者探索纳米颗粒对 R6G 荧光光谱的影响.

2004 年, A. Santhi^[9]等在 R6G 的水溶液中掺杂 Ag 纳米颗粒, 采用双光束热透镜方法精确测量了纳米 Ag 颗粒对 R6G 水溶液的荧光量子效率影响, 实验结果表明: 纳米 Ag 颗粒使 R6G 水溶液 (浓度 10^{-4} M~ 10^{-6} M) 的荧光量子效率减小, 减小幅度 10%~50%. 主要原因是 Ag 纳米颗粒对受激荧光分子形成了较强的局域光场, 从而形成了电荷转移的复合物, 这些共振复合物的形成为荧光分子提供了无辐射跃迁的通道, 从而导致了荧光量子效率的下降. 2005 年, Paramita Saha Chowdhury^[10]等研究了 CdS 纳米颗粒与 R6G 之间的荧光共振能量转移, 结果表明: 能量从 3 nm 的 CdS 纳米颗粒转移到 R6G 的效率是 43%. 2008 年, Jian Zhu^[11]等的研究表明 Au 纳米颗粒对若丹明 B 分子产生局域场增强, 从而导致荧光增强. 2004 年, R. Vogel^[12]等制备了 TiO₂/P123 纳米膜, 滴上 R6G-乙醇溶液, 形成

了荧光膜, 通过对比荧光膜与染料溶液的激发和发射光谱, 研究了膜上的 R6G 分子的聚集状态. 结果表明: R6G 的浓度在 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ M 范围内, 膜的荧光光谱相对于 R6G-乙醇溶液有所展宽, 谱峰一致, 但 TiO₂/P123 膜上的 R6G 分子主要以单体存在, 当 R6G 的浓度为 10^{-1} M 时, 膜的荧光光谱明显展宽, 谱峰红移, R6G 分子在膜上主要以二聚体的形式存在.

R6G 作为液态染料激光器的工作物质易被快速光降解、易导致环境污染且存在自吸收效应. 为了获得坚固、小巧、无毒、高度稳定的多波长发射染料激光器, 研究者试图将 R6G 掺杂到多孔硅中, 然后将其制备成膜或压缩成片. A. Parvathy Rao^[13], A. Anedda^[14-15], Tania Maria Haas Costa^[16], C. M. Carbonaro^[17]对此进行了研究. 2007 年, T Marina T. Laranjo^[18]等用 sol-gel 方法制备了两种掺杂不同浓度的 R6G 多孔硅粉末, 并将粉末在高压下压缩成片, 研究了粉末及压片的荧光特性、耐热性、孔面积、体积在施压前后的变化, 实验结果表明: 压片中孔闭合, 孔面积、体积相对于粉末有较大减小, FTIR 和 TGA 分析表明, R6G 在硅溶胶-凝胶中以分子的形式分散, 实验获得了低 R6G 掺杂浓度的透明、坚硬的固体染料片, 其荧光特性与 R6G 在乙醇中类似.

实验上探索纳米颗粒对 R6G 的荧光增强或猝

第一作者: 杨爱玲 (1970-), 女, 副教授, 博士, 主要研究方向为非线性光学、非线性光纤光学、应用光学等. Email: ailingy@ouc.edu.cn
收稿日期: 2011-02-23; 修回日期: 2011-04-01

灭及物理机制,对 R6G 的应用具有重要意义. 本文研究了 SiO_2 纳米颗粒对 R6G-乙醇溶液的荧光光谱的影响. 实验在两个浓度的 R6G-乙醇中分别掺杂 8 个不同浓度的 SiO_2 纳米颗粒(100 nm), 形成胶体溶液, 实测了染料溶液和胶体溶液的激发光谱和发射光谱. 通过光谱分析得到各胶体溶液的荧光增强谱, 对胶体溶液的荧光增强和猝灭做了定性解释.

1 实验条件

实验用 JY 公司的 FluoroMax-4 荧光分光光度计测量样品的激发和发射光谱, 该仪器的光源是 150 W 连续氙灯, 光栅为 1200 条/mm, 探测器为单光子计数的光电倍增管. R6G 购自 Acous 公司, 纯度 99%, 激光级别. SiO_2 纳米颗粒购自中科院理化研究所, 大小为 100 nm. R6G-乙醇溶液的浓度分别为: $C_1 = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$, $C_2 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, 在其中分别掺杂了 8 个浓度的 SiO_2 纳米颗粒, 分别是: $n_1 = 5.565 \times 10^{12}$ 个/mL, $n_2 = 1.01 \times 10^{12}$ 个/mL, $n_3 = 2.02 \times 10^{11}$ 个/mL, $n_4 = 4.04 \times 10^{10}$ 个/mL, $n_5 = 8.08 \times 10^9$ 个/mL, $n_6 = 1.616 \times 10^9$ 个/mL, $n_7 = 3.232 \times 10^8$ 个/mL, $n_8 = 6.46 \times 10^7$ 个/mL, 共形成了 16 个胶体溶液. 本文中 n_0 代表 R6G-乙醇溶液.

2 实验结果及分析

本文以浓度为 C_1 的 R6G-乙醇溶液及胶体溶液的荧光光谱进行实验分析.

2.1 激发光谱

图 1 是浓度为 C_1 的 R6G-乙醇溶液及掺杂 SiO_2 纳米颗粒后胶体溶液的激发光谱, 从图中可以看出, 胶体溶液与染料溶液的激发谱很相似, 共有五个吸收峰位, 分别位于 326 nm、363 nm、396 nm、450 nm 和 561 nm.

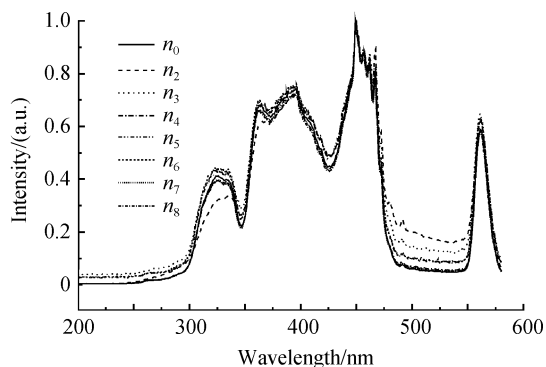


图 1 R6G-乙醇溶液 ($3 \times 10^{-4} \text{ M}$) 及胶体溶液 ($n_2 \sim n_8$) 的激发谱

Fig. 1 The excitation spectra of R6G-ethanol ($3 \times 10^{-4} \text{ M}$) and colloid solutions ($n_2 \sim n_8$)

2.2 发射光谱

图 2 是激发波长为 450 nm 的发射光谱, 比较图 2 和图 1 可知, R6G-乙醇溶液在 540~570 nm 的激发谱与荧光光谱重叠, 说明染料溶液在此波段内有较强的自吸收作用. 由图 2 可知, R6G-乙醇溶液的荧光峰位在 570 nm 处. 掺杂 $n_1 \sim n_4$ 浓度的 SiO_2 纳米颗粒后胶体溶液的荧光强度随纳米颗粒浓度增大而减小, 即出现荧光猝灭现象, 且荧光峰位有 4~6 nm 的红移. 掺杂 $n_5 \sim n_8$ 浓度的 SiO_2 纳米颗粒后胶体溶液的荧光强度均有一定程度的增强, 荧光峰位没有改变.

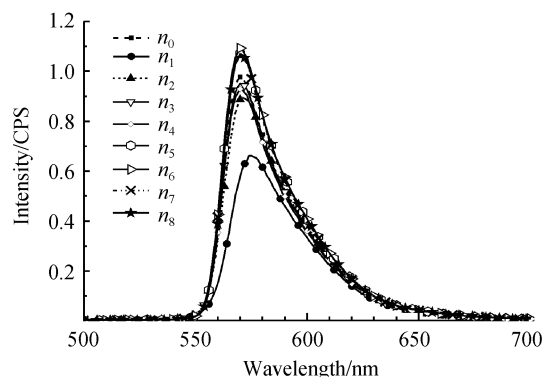


图 2 450 nm 激发时, R6G-乙醇 ($3 \times 10^{-4} \text{ M}$) 及胶体溶液 ($n_1 \sim n_8$) 的发射光谱

Fig. 2 Emission spectra (excited at 450 nm) of R6G-ethanol ($3 \times 10^{-4} \text{ M}$) and colloid solutions ($n_1 \sim n_8$)

2.3 荧光增强谱

为了比较掺杂 SiO_2 纳米颗粒对 R6G-乙醇溶液的荧光光谱的影响, 用胶体溶液的荧光谱减去 R6G-乙醇溶液的荧光光谱, 再用 R6G-乙醇溶液的荧光光谱进行归一, 得到荧光增强谱 (见图 3). 从此谱图中可以读出各掺杂浓度下每一波长的荧光增强因子. 由图 3 可知: 549 nm 处, n_1 、 n_2 、 n_3 浓度的胶体溶液的荧光均有增强, 其中 n_1 、 n_2 增强 40% 以上; 在

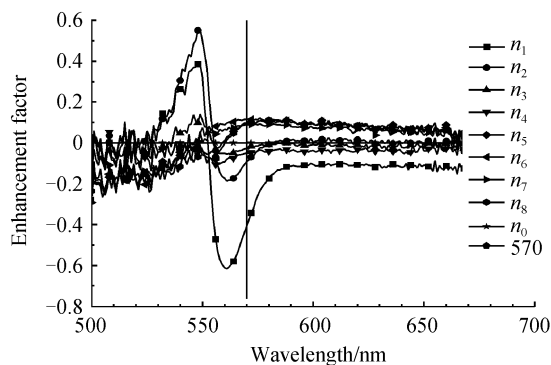


图 3 450 nm 激发时, R6G-乙醇 ($3 \times 10^{-4} \text{ M}$) 及胶体溶液 ($n_1 \sim n_8$) 的荧光增强谱

Fig. 3 Enhancement factors excited at 450 nm of R6G-ethanol ($3 \times 10^{-4} \text{ M}$) and colloid solutions ($n_1 \sim n_8$)

561 nm处, n_1 、 n_2 浓度的纳米颗粒使溶液出现了明显的荧光猝灭现象; 在 570 nm 峰值处, n_5 、 n_6 、 n_7 、 n_8 浓度掺杂的胶体溶液有近 10% 的荧光增强, n_1 、 n_2 有明显的猝灭, n_3 、 n_4 基本无影响.

对激发波长为 326 nm、363 nm、396 nm、561 nm 的发射光谱采取了与激发波长为 450 nm 发射谱相同的处理方式. 图 4 显示了 326 nm、363 nm、396 nm、450 nm 和 561 nm 激发波长下胶体溶液在荧光峰位 570 nm 处的荧光增强因子. 图 5 显示了不同激发波长下胶体溶液在荧光峰位 549 nm 处的荧光增强因子.

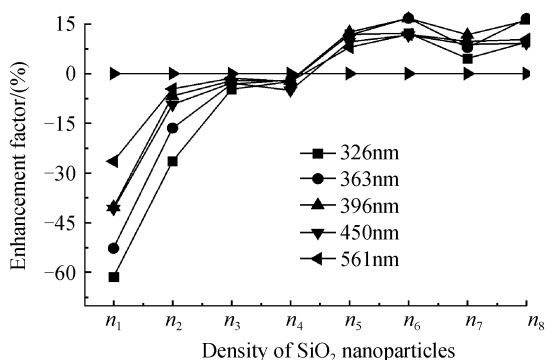


图 4 不同激发波长下胶体溶液在荧光峰位 570 nm 处的荧光增强因子

Fig. 4 Enhancement factors of colloids at 570 nm when excited at different wavelengths

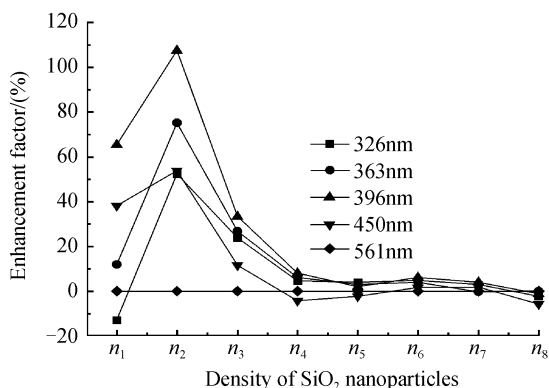


图 5 不同激发波长下胶体溶液在 549 nm 处的荧光增强因子

Fig. 5 Enhancement factors of colloids at 549 nm when excited at different wavelengths

由图 4 和图 5 可知: 对 R6G 浓度为 C_1 的溶液, 在各激发波长下, 在最高峰 570 nm 处, $n_5 \sim n_8$ 浓度的 SiO₂ 纳米颗粒对 R6G-乙醇溶液都有很好的荧光增强作用, $n_1 \sim n_4$ 浓度有猝灭作用. 在 549 nm 处, $n_1 \sim n_4$ 浓度都有很好的荧光增强作用, $n_5 \sim n_8$ 浓度基本无影响.

实验结果表明, R6G 浓度为 C_2 时, 以上浓度的 SiO₂ 纳米颗粒对 R6G-乙醇溶液荧光作用与 C_1 浓度 R6G 基本一致.

3 讨论

已有的实验表明当 R6G-乙醇溶液的浓度为 10^{-4} M 时, R6G 分子以单体的形式存在^[15]. 本文的实验结果与已有结果类似. SiO₂ 纳米颗粒掺杂到 R6G-乙醇溶液中, 有两方面的作用: 一是 SiO₂ 纳米颗粒有较大的比表面积, 纳米颗粒对荧光的散射作用, 减少了 R6G 的自吸收作用, 导致荧光增强; 二是 R6G-乙醇溶液是一种阳离子溶液, SiO₂ 纳米颗粒比表面积很大, 具有很强的吸附能力, R6G 分子被 SiO₂ 纳米颗粒吸附到表面^[19] 会形成二聚体. 依据文献^[15], 当两个 R6G 分子与 SiO₂ 表面间的夹角 $\theta > 54.7^\circ$ 时, 二聚体为 H-型, 此种类型二聚体不发荧光; 当两个 R6G 分子与 SiO₂ 表面间的夹角 $\theta < 54.7^\circ$ 时, 二聚体为 J-型, 此种类型二聚体发荧光 (见图 6).

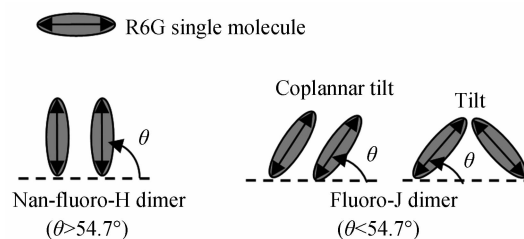


图 6 SiO₂ 表面二聚体几何形态

Fig. 6 Dimer geometries at the silica surface

450 nm 激发下, $n_1 \sim n_4$ 浓度掺杂的 SiO₂ 纳米颗粒对 549 nm 处的荧光峰有很好的荧光增强作用 (见图 3), 主要是由于 SiO₂ 纳米颗粒减小了 R6G 溶液的自吸收, SiO₂ 纳米颗粒浓度越大, 这种效应越明显. 在 326 nm、363 nm 和 396 nm 激发下, $n_1 \sim n_4$ 浓度掺杂的 SiO₂ 纳米颗粒也具有很好的荧光增强作用, 其中 n_2 浓度对应的增因子为 40% ~ 110% (见图 5). 但高浓度的 SiO₂ 纳米颗粒导致 R6G 二聚体增多, 由于 R6G 分子间的作用, 不发荧光的 H-型二聚体多于发荧光的 J-型二聚体, 由此导致了 570 nm 处荧光猝灭, 谱峰红移^[15], 且 SiO₂ 纳米颗粒浓度越高, H-型 R6G 二聚体越多, 荧光猝灭越明显, 谱峰红移也越多. 因而 $n_1 \sim n_4$ 浓度掺杂的 SiO₂ 纳米颗粒导致 570 nm 处荧光猝灭 (见图 4).

$n_5 \sim n_8$ 浓度掺杂的 SiO₂ 纳米颗粒由于浓度较低, 光散射作用不是很明显, 对 R6G 溶液自吸收作用的破坏不强, 因而对 549 nm 处荧光增强作用不明显; 另外溶液中二聚体相对较少, 主要以发荧光的 J-型二聚体存在, 还由于部分 R6G 分子被吸附到 SiO₂ 纳米颗粒表面, 增加了 R6G 分子的刚性, 导致了 570 nm 处荧光增强.

4 结论

在浓度为 3×10^{-4} M 和 1×10^{-4} M 的 R6G-乙醇溶液中掺杂 8 种不同浓度的 SiO_2 纳米颗粒, 实验结果表明 $n_1 \sim n_4$ 浓度掺杂的 SiO_2 纳米颗粒对 549 nm 处的荧光峰有很好的荧光增强作用, 但对 570 nm 处的荧光峰有明显的猝灭作用; $n_5 \sim n_8$ 浓度掺杂的 SiO_2 纳米颗粒对 549 nm 处的荧光峰没有明显的荧光增强作用, 但对 570 nm 处的荧光峰有增强作用, 荧光增强因子可达 10%~20%。荧光增强与猝灭的原因在于纳米颗粒对荧光的散射作用和无荧光 H-型二聚体或发荧光 J-型二聚体的形成。

致谢 感谢中国科学院生物能源与过程研究所阳仁强研究员、李茹及中国海洋大学材料学院董博华博士的帮助。

参考文献

- [1] FISCHER M, GEORGES J. Fluorescence quantum yield of rhodamine 6G in ethanol as a function of concentration using thermal lens spectrometry [J]. *Chemical Physics Letters*, 1996, **260**(1-2): 115-118.
- [2] HUNG J, CASTILLO J, MARCANO OLAIZOLA A. Fluorescence spectra of Rhodamine 6G for high fluence excitation laser radiation[J]. *Journal of Luminescence*, 2003, **101**(4): 263-268.
- [3] TOU T Y, YAP S S, CHIN O H, *et al.* Optimization of a Rhodamine 6G-doped PMMA thin-slab laser [J]. *Optical Materials*, 2007, **29**(8): 963-969.
- [4] LIU Bao-sheng, LIU Zhi-chao, CAO Zhao-zhen. Fluorescence resonance energy transfer between acridine orange and rhodamine 6G and analytical application in micelles of dodecyl benzene sodium sulfonate [J]. *Journal of Luminescence*, 2006, **118**(1): 99-105.
- [5] XU Hao, LI Ying, LIU Chun-mei, *et al.* Fluorescence resonance energy transfer between acridine orange and rhodamine 6G and its analytical application for vitamin B12 with flow-injection laser-induced fluorescence detection [J]. *Talanta*, 2008, **77**(1): 176-181.
- [6] JIE Nian-qin, ZHANG Qiang, YANG Jing-he, *et al.* Determination of chromium in waste-water and cast iron samples by fluorescence quenching of rhodamine 6G [J]. *Talanta*, 1998, **46**(1): 215-219.
- [7] MISRA V, MISHRA H, JOSHI H C, *et al.* Excitation energy transfer between acriflavine and rhodamine 6G as a pH sensor[J]. *Sensors and Actuators B*, 2000, **63**(1-2): 18-23.
- [8] CHEN Jin-long, ZHENG Ai-fang, CHEN Ai-hong *et al.* A functionalized gold nanoparticles and Rhodamine 6G based fluorescent sensor for high sensitive and selective detection of mercury(II) in environmental water samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, **599**(1): 134-142.
- [9] SANTHI A, UMADEVI M, RAMAKRISHNAN V, *et al.* Effect of silver nano-particles on the fluorescence quantum yield of Rhodamine 6G determined using dual beam thermal lens method[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2004, **60**(5): 1077-1083.
- [10] CHOWDHURY P S, SEN P, PATRA A. Optical properties of CdS nanoparticles and the energy transfer from CdS nanoparticles to Rhodamine 6G [J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, **413**(4-6): 311-314.
- [11] ZHU Jian, ZHU Ke, HUANG Li-qing. Using gold colloid nanoparticles to modulate the surface enhanced fluorescence of Rhodamine B [J]. *Physics Letters A*, 2008, **372**(18): 3283-3288.
- [12] VOGEL R, MEREDITH P, HARVEY M D, *et al.* Absorption and fluorescence spectroscopy of rhodamine 6G in titanium dioxide nanocomposites [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2004, **60**(1-2): 245-249.
- [13] RAO A P, RAO A V. Studies on the effect of organic additives on the monolithicity and optical properties of the rhodamine 6G doped silica xerggels [J]. *Materials Letters*, 2003, **57**(24-25): 3741-3747.
- [14] COSTA T M H, HOFFMANN H S, BENVENUTTI E V, *et al.* Pressure-induced changes on the optical properties and microstructure of silica-gel matrices doped with rhodamine 6G [J]. *Optical Materials*, 2005, **27**(12): 1819-1824.
- [15] CARBONARO C M, MARCEDDU M, RICCI P C, *et al.* Photostability of porous silica-rhodamine 6G hybrid samples [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2006, **26**(5-7): 1038-1043.
- [16] LARANJO M T, STEFANI V, BENVENUTTI E V, *et al.* Synthesis of ORMOSIL silica/rhodamine 6G: Powders and compacts [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, **353**(1): 24-30.
- [17] HSU C Y, LIU Y L. Rhodamine B-anchored silica nanoparticles displaying white-light photoluminescence and their uses in preparations of photoluminescent polymeric films and nanofibers [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **350**(1): 75-82.

Influence of SiO₂ Nanoparticles to Fluorescence Spectra of Ethanol-Rhodamine 6G Solutions

YANG Ai-ling^a, ZHAO Wei-na^b, YANG Yun^a, YAO Chao^a

(a. *College of Information Science and Technology*; b. *Geoscience College*,
Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100, China)

Abstract: SiO₂ nanoparticles with eight different concentrations were doped in the Rhodamine 6G-ethanol solutions (3×10^{-4} M and 1×10^{-4} M). The influence of SiO₂ nanoparticles to the fluorescence spectra of R6G-ethanol solutions were investigated. The results shows: 1) when the concentrations of SiO₂ within in the range of $n_1 \sim n_4$ ($10^{12} \sim 10^{10}$ /mL), the fluorescence spectra at 549 nm were well enhanced, but the fluorescence peaks at 570 nm was obviously quenched and the peaks have a red shift; 2) when the concentrations of SiO₂ within in the range of $n_5 \sim n_8$ ($10^9 \sim 10^7$ /mL), the fluorescence spectra at 549 nm were not enhanced significantly, but the fluorescence peaks at 570 nm was obviously enhanced, the enhancement factors can get to 10% ~ 20%, and the peaks do not have a red shift. The reasons of the fluorescence enhancing or quenching are relative to the scattering of the nanoparticles to the luminescence and the non-fluorescent H-dimers or fluorescent J-dimers of R6G moleculars.

Key words: Rhodamine 6G-ethanol solutions; SiO₂ nanoparticles; Fluorescence spectra; Dimers