

距离调控纳米多孔金表面增强荧光特性

陈超, 张玲

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 通过调控纳米多孔金(NPG)基底与荧光分子之间的距离,系统研究了其表面增强荧光特性. 利用物理气相沉积方法在NPG表面沉积二氧化硅薄膜,通过调整二氧化硅的厚度来控制NPG与荧光分子之间的距离,系统研究了NPG孔径尺寸以及其与荧光分子之间距离对其表面增强荧光(SEF)特性的影响. 由于多孔金具有纳米级多孔结构,其表面等离子体能够通过分子附近局域电场的增强使分子的激发光场得到增强,从而提高分子的激发强度和效率;当荧光分子与多孔金表面存在一定距离时,通过与光子之间的共振耦合作用,表面等离子体能够增强多孔金周围电磁场,实现荧光增强. 通过研究发现,NPG孔径为36 nm、表面二氧化硅厚度为20 nm时,表面组装的罗丹明6G荧光分子的荧光强度得到最大增强.

关键词: 纳米多孔金; 二氧化硅; 荧光分子; 表面增强荧光(SEF)

中图分类号: O 433.1 **文献标志码:** A

Distance Control Surface-enhanced Fluorescence Properties of Nanoporous Gold

CHEN Chao, ZHANG Ling

(School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The surface-enhanced fluorescence properties of nanoporous gold (NPG) films were investigated by controlling the distance between substrate and fluorescent molecules via silica depositing. Silica was coated on the surface of NPG by physical vapor deposition, and the distance between NPG surface and fluorescent molecules were determined by adjusting the thickness of the silica film. Both the nanopore size and the distance between substrate and fluorescent molecules affect the properties of surface-enhanced fluorescence. As nanoporous gold is of a nanometer porous structure, the surface plasmon of NPG can enhance the excitation field of a molecule by the enhancement of the local electric field near the molecule so as to enhance the excitation intensity and efficiency of the molecule. When there is an appropriate distance between the fluorescent molecule and the NPG surface, the surface plasmon can enhance the electromagnetic field around NPG through the resonance coupling with the photon, and achieve the fluorescence enhancement. It is found that the fluorescence from the assembled Rhodamine 6G molecules can achieve the best enhancement with 20 nm silica coated NPG films, and the optimal ligament size of NPG is 36 nm.

收稿日期: 2016-12-22

第一作者: 陈超(1991-),男,硕士研究生.研究方向:多孔金荧光增强. E-mail: 147620508@st.usst.edu.cn

通信作者: 张玲(1981-),女,教授.研究方向:纳米材料和光学灵敏检测. E-mail: lzhang@usst.edu.cn

Keywords: *nanoporous gold; silica; fluorescent molecules; surface-enhanced fluorescence (SEF)*

表面增强荧光(surface-enhanced fluorescence, SEF)是利用银、金等金属表面的等离子体局域共振效应等,使位于金属表面或附近的荧光物种辐射衰减率、无辐射衰减率或荧光寿命等发生改变,最后导致该荧光分子的荧光发射强度比自由态荧光分子荧光的发射强度有显著增强的现象^[1-2]。表面增强荧光是表面增强光谱学的三大分支之一,20 世纪 70 年代,Drexhage 首次发现这一现象,随后的几十年里,表面增强荧光技术在生物医学、环境检测等领域得到了广泛的应用^[2]。随着表面等离子体学的发展,国内外越来越多的学者或研究团队关注表面增强荧光技术,开展新型增强基底及荧光传感器的研究。美国 Maryland 大学 Lakowicz 教授和其领导的实验团队从 20 世纪 90 年代开始就从实验和理论两方面系统研究了表面增强荧光现象,并取得了一系列的重要研究成果。他们发现粗糙金属表面的荧光分子,由于金属衬底的影响,荧光分子的荧光量子产率将得到增加,荧光寿命会降低,而且荧光分子的光学稳定性也将大大提高^[2]。

纳米多孔金(nanoporous gold, NPG)是一种新型的纳米材料,多孔金独特的三维纳米网状结构具有双连续的纳米通道和纳米金径。一方面,三维无序结构,使多孔金在大尺度可产生均匀的增强电磁场,是基于表面等离子体共振进行物质检测的理想基底;另一方面,纳米孔道为气体和液体扩散提供了通路,可采用化学和生物的方法对多孔金属表面进行改性,进一步完善基底的增强和吸附特性。同时,三维纳米结构使其具有大的比表面积,增加了基底与探测物接触的几率。因此,利用多孔金属作为光学增益的媒介,能极大提高探测的灵敏度。近年来,多孔金受到越来越多研究者的关注,在生物传感器、超级电容器、燃料电池、电化学催化等方面表现出优良的性能^[3-5]。制备好的 NPG 对量子点的增强可达到 50 倍^[6],而采用蛋白质修饰过的多孔基底,可以进一步提高 NPG 的荧光增强特性^[7]。但到目前为止,关于不同的距离对于 NPG 荧光增强效果影响的报道还很少。

本文采用物理气相沉积的方法,在不同孔径

的 NPG 表面沉积不同厚度的二氧化硅,通过调整二氧化硅的沉积量来控制 NPG 基底与荧光分子之间的距离,系统研究了 NPG 孔径尺寸以及荧光分子之间距离对其表面增强荧光(SEF)特性的影响。

1 实验步骤

采用去合金的方法制备 NPG。选用 100 nm 厚的金银合金(Ag₆₅Au₃₅,金银原子比)薄膜作为原材料。利用金和银稳定性的差异,通过浓硝酸腐蚀法除去合金中的银成分,剩下的金成分自由组装形成连续贯通的多孔状结构,孔径随腐蚀时间的延长逐渐增大^[5]。制备好的多孔金经反复清洗去除表面硝酸残留后,固定在空白塑料基板(polymer)上备用。图 1(a)(见下页)为腐蚀 3 h 多孔金的扫描电镜图,由图可见,多孔结构均匀,多孔金孔径约为 36 nm。

采用物理气相沉积的方法,在纳米多孔金表面沉积不同厚度的二氧化硅薄膜,相比利用湿法生长或蛋白吸附的方法,物理气相沉积方法在制备得到的空间层厚度控制上能够更加精确,同时制备方法也比较简单快速。图 1(b)(见下页)为孔径为 36 nm、表面沉积 10 nm 厚的二氧化硅的多孔金(SiO₂@NPG)的扫描电镜图。沉积上去的二氧化硅均匀分布在纳米多孔金表面,且不影响多孔金本身的纳米结构。图 1(c)(见下页)为表面沉积二氧化硅多孔金的局部透射电镜图,二氧化硅的厚度在不同区域基本相同,且实际沉积的厚度与实验设计参数吻合。由吸收光谱可见(下页图 1(d)),纳米多孔金在表面沉积二氧化硅后,其位于 545 nm 的表面等离子体特征峰红移到 595 nm 处^[8]。

荧光光谱测量时,面积为 2 mm × 2 mm 的样品在配置好的罗丹明 6G(R6G)水溶液(浓度为 10⁻⁶ mol/L)中浸泡 2 h,随后取出样品于去离子水中快速地清洗,洗掉样品表面残留单位吸附在基底上的 R6G 分子,在室温下晾干后待测。荧光信号的采集处理使用的是上海复享光学股份有限公司的 NOVA 光谱仪,激发波长为 532 nm,激光功率为 1.5 mW。

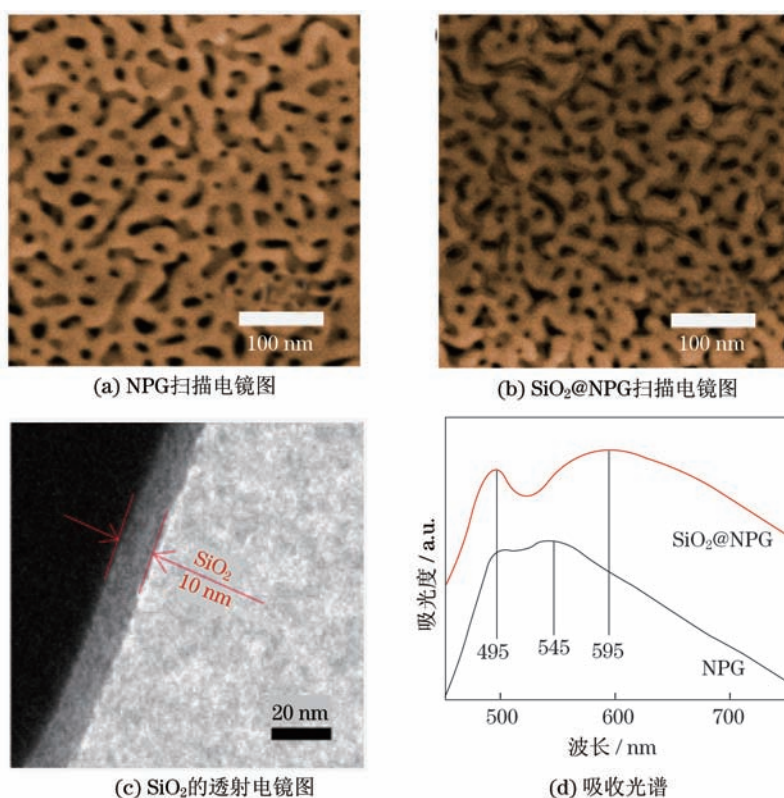


图 1 孔径为 36 nm 的多孔金表面沉积二氧化硅前后的微观结构和吸收光谱

Fig.1 Microstructure and absorption spectra of NPG with the ligament size of 36 nm before and after silica depositing

2 结果与讨论

表面增强荧光效应强烈依赖于金属衬底的性质、表面形貌、制作方法、分子与衬底之间的间距和激发光波长等因素。纳米尺度的表面形貌,可有效增加表面荧光分子的荧光量子产率并降低荧光寿命,提高荧光分子的光学稳定性。因此,金属基底的纳米结构形貌是影响表面荧光增强的一个重要因素。不同于表面增强拉曼,表面增强荧光效应并非随远离基底表面衰减,而是存在一个最佳距离范围^[9-13]。当荧光分子和金属衬底的距离处于 5~20 nm 之间时,表面荧光分子的荧光得到增强;当间距小于 5 nm 时,衬底表面处于激发态的分子以无辐射跃迁的形式将能量传递给衬底后跃迁回基态,呈现出衬底对荧光分子荧光发射的猝灭效应^[1],故荧光分子与金属基底之间的距离是影响表面荧光增强的另一个重要因素。因此,确定最佳增强距离对于更好地利用基底材料进行荧光增强探测至关重要。

2.1 纳米多孔金表面增强荧光效应

图 2(a)为 R6G 分子吸附的不同孔径 NPG 表面

的荧光光谱图。实验中以空白塑料基板为参比,由荧光光谱可以看出,纳米多孔金基底对其表面组装的 R6G 分子的荧光强度具有一定的增强,且不同孔径的增强效果也不相同。随着孔径从 22 nm 增大到 36 nm,荧光强度也随之增大,当孔径为 36 nm 的时候,荧光信号强度达到最大,孔径继续增大,荧光强度反而下降。图 2(b)为多孔金表面的 R6G 分子荧光强度相比于空白塑料基板表面 R6G 分子的荧光强度的比值,为便于比较,定义该比值为增强因子。当纳米多孔金孔径为 36 nm 的时候,荧光增强因子达到最大值为 3 倍。

2.2 包覆 SiO₂ 的厚度对多孔金荧光增强特性的影响

由于荧光增强效应与荧光物质和基底表面之间的距离相关,一般情况下,最佳增强距离介于 5~20 nm 之间。

为了探究荧光分子与纳米多孔金基底之间的距离对于表面荧光增强效果的影响,采用在多孔金表面沉积二氧化硅(SiO₂@NPG)来调整荧光物质与多孔金之间的距离。将相同浓度的 R6G 分子组装在沉积不同厚度的二氧化硅(5, 10, 15, 20 和 25 nm)的纳

米多孔金表面,采用相同的测量系统与相同的测量参数,测量样品表面荧光信号.当荧光分子与纳米多孔金基底之间的距离为 5 nm 时,多孔金表面 R6G 分子的荧光信号已有显著增强.图 3(a)为不同孔径的纳米多孔金表面沉积 5 nm 厚的二氧化硅的 R6G 荧光光谱,其中 36 nm 孔径对应的纳米多孔金基底的荧光信号强度最大,响应的增强因子在图 3(b)中

给出.由图可见,当多孔金孔径为 22 nm 时,未沉积二氧化硅之前,增强因子略大于 1;沉积 5 nm 二氧化硅之后,增强因子为 8.当多孔金孔径为 36 nm 时,未沉积二氧化硅之前,增强因子为 3,沉积二氧化硅之后变为 38.由此可见,对于不同孔径的多孔金基底,5 nm 二氧化硅包覆使增强因子都提高了近 10 倍.

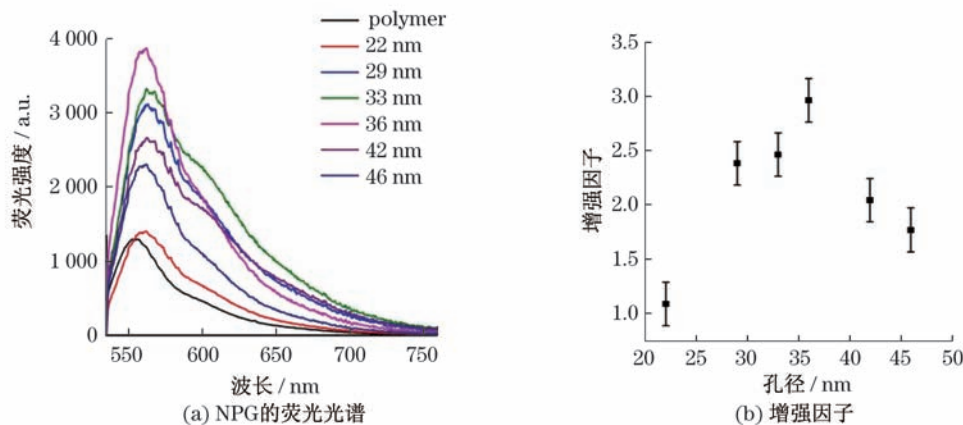


图2 不同孔径多孔金的荧光光谱和增强因子

Fig.2 Fluorescence spectrum and enhancement factor of nanoporous gold with different pore sizes

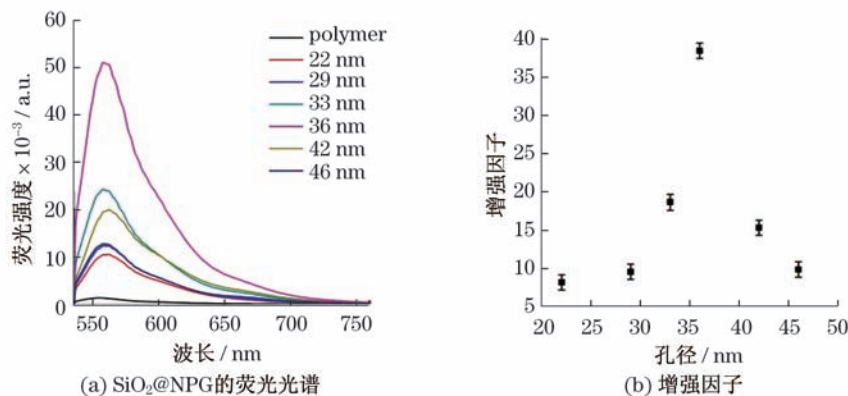


图3 荧光分子与多孔金基底之间距离为 5 nm 时不同孔径的多孔金荧光光谱和增强因子

Fig.3 Fluorescence spectrum and enhancement factor of nanoporous gold with different pore sizes and 5 nm distance between substrate and fluorescent molecules

增加二氧化硅的厚度可进一步提高复合基底的荧光增强因子.图 4(见下页)给出了同一孔径多孔金,沉积不同厚度二氧化硅,以及空白塑料基板表面吸附 R6G 分子的荧光强度变化.由图可见,荧光强度的变化规律与多孔金孔径无关,但增强因子与多孔金孔径相关.随着多孔金的孔径从 22 nm 增大到 46 nm,相同孔径、包覆不同厚度二氧化硅的多孔金表面荧光强度均随之增强.对于不同孔径的多孔金,

荧光强度最高对应的二氧化硅的厚度均为 20 nm,即当 R6G 分子与多孔金之间距离为 20 nm 的时候,其表面 R6G 分子的荧光强度最高.而不同厚度二氧化硅包覆下,具有 36 nm 孔径的多孔金相较于同样包覆厚度的多孔金都表现出最佳增益特性.总体来说,与参比(空白塑料基板)样品相比,20 nm 二氧化硅包覆的 36 nm 多孔金增强因子最大,约为 70 倍.

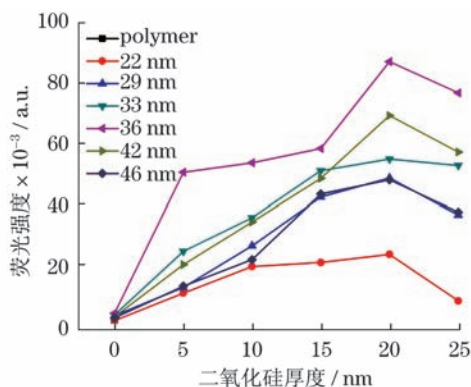


图4 不同孔径下荧光强度随距离变化曲线

Fig.4 Curve of fluorescence intensity versus distance from fluorescent molecules to substrate at different nanopore sizes

3 结论

本文通过控制荧光物质与基底之间的距离,系统研究了吸附在NPG及SiO₂@NPG表面R6G分子荧光强度的变化,系统分析了距离对于纳米多孔金表面荧光增强的影响.结果表明,对于染料分子R6G而言,最佳荧光增强距离为20 nm,最佳增强多孔金孔径为36 nm.纳米多孔金作为荧光增强基底,由于多孔金兼具纳米结构和贵金属材料的特性,其表面形成表面等离子体能够通过分子附近的局域电场的增强,使荧光分子的激发光场得到增强,从而提高荧光分子激发强度和效率,增强探测到的荧光辐射强度.由于多孔金的孔径会对多孔金表面的等离子体产生一定的调控作用,当孔径为36 nm的时候,其表面等离子体振荡能够最大程度增强荧光分子附近的局域场,最大程度增强荧光发射强度.而当荧光分子与多孔金表面存在一定的距离时,通过与光子时间的强烈共振耦合,多孔金表面的等离子体激发可极大地增强纳米结构周围的电磁场,使发光中心的辐射跃迁几率大幅度提高,从而实现荧光增强.其中,R6G分子与多孔金之间距离为20 nm的时候,对纳米多孔金结构周围的电磁场的增强最大,从而得到最佳的荧光增强效果.研究结果对于采用多孔金基底进行荧光物质探测有着一定的指导作用.

参考文献:

[1] LAKOWICZ J R. Principles of fluorescence spectroscopy [M]. US: Springer, 2013.

- [2] LAKOWICZ J R, GEDDES C D, GRZYNSKI I, et al. Advances in surface-enhanced fluorescence [C] // Proceedings of SPIE 5327, Plasmonics in Biology and Medicine. San Jose, CA: SPIE, 2004: 10–28.
- [3] SEKER E, REED M L, BEGLEY M R. Nanoporous gold: fabrication, characterization, and applications [J]. Materials, 2009, 2(4): 2188–2215.
- [4] FUJITA T, QIAN L H, INOKE K, et al. Three-dimensional morphology of nanoporous gold [J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(25): 251902.
- [5] ZHANG X M, DING Y. Unsupported nanoporous gold for heterogeneous catalysis [J]. Catalysis Science & Technology, 2013, 3(11): 2862–2868.
- [6] ZHANG L, SONG Y K, FUJITA T, et al. Large enhancement of quantum dot fluorescence by highly scalable nanoporous gold [J]. Advanced Materials, 2014, 26(8): 1289–1294.
- [7] LANG X Y, GUAN P F, ZHANG L, et al. Size dependence of molecular fluorescence enhancement of nanoporous gold [J]. Applied Physics Letters, 2010, 96(7): 073701.
- [8] LANG X Y, QIAN L H, GUAN P F, et al. Localized surface plasmon resonance of nanoporous gold [J]. Applied Physics Letters, 2011, 98(9): 093701.
- [9] AKBAY N, LAKOWICZ J R, RAY K. Distance-dependent metal-enhanced intrinsic fluorescence of proteins using polyelectrolyte layer-by-layer assembly and aluminum nanoparticles [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(19): 10766–10773.
- [10] HWANG E, SMOLYANINOV I I, DAVIS C C. Surface plasmon polariton enhanced fluorescence from quantum dots on nanostructured metal surfaces [J]. Nano Letters, 2010, 10(3): 813–820.
- [11] ABADEER N S, BRENNAN M R, WILSON W L, et al. Distance and plasmon wavelength dependent fluorescence of molecules bound to silica-coated gold nanorods [J]. ACS Nano, 2014, 8(8): 8392–8406.
- [12] WU W C, TRACY J B. Large-scale silica overcoating of gold nanorods with tunable shell thicknesses [J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(8): 2888–2894.
- [13] REINECK P, GÓMEZ D, NG S H, et al. Distance and wavelength dependent quenching of molecular fluorescence by Au@SiO₂ core-shell nanoparticles [J]. ACS Nano, 2013, 7(8): 6636–6648.

(编辑:丁红艺)