

摘 要

有机小分子与纳米材料界面反应的相关研究近十年来正成为人们的研究热点。由于纳米材料的高比表面和很高的表面活化能，通常状况下会强烈吸附小分子或发生自身团聚。因此，如何有效构建纳米材料的表面以及研究纳米材料表面与周围环境小分子的相互作用不仅在学术前沿上有研究价值，对于实际应用中也有很好的指导意义。

本论文采用动力学方法研究了几种纳米材料与有机光敏小分子的相互作用，通过记录被吸附在纳米材料表面的有机小分子的时间分辨光谱变化来研究纳米材料在微环境下与小分子的相互作用。结果发现在纳米材料的分散溶液中，由于纳米材料的表面吸附作用导致被吸附分子的时间分辨光谱发生明显移动，同时，光谱衰减也发生明显变化。如被吸附在聚合物纳米粒子表面的甲基紫精阳离子自由基的衰减要远慢于（慢 ~22 倍）游离态自由基；被吸附在 CdSe 量子点表面的苯醌自由基吸收峰则发生了红移，其衰减也明显变慢。研究发现，被吸附分子与纳米粒子之间的界面反应常常具有粒径依赖性，如氨基酸与银纳米粒子之间的界面电荷转移过程随银纳米粒子粒径增大而减小。同时，这种界面作用也与表面分子的性质有关，如修饰在碳纳米管表面的壳聚糖分子在向碳纳米管注入电子后，与被注入电子的复合过程与分子链长密切相关。长链的分子与注入电子复合过程要慢于短链的壳聚糖分子。该研究有助于了解纳米材料在微环境中与小分子的相互作用，从而为有效地构建纳米材料表面，控制纳米材料在溶液中的行为以及为纳米材料的实际应用提供指导。

关键词：纳米材料，光敏小分子，时间分辨光谱，界面相互作用

**Dynamics Studies on Interfacial Reaction between Nanomaterials and
Photoactive Molecules**

Dewu Long (Inorganic Chemistry)

Directed by Professor Guozhong Wu

Nanoparticles have been investigated intensively and extensively in the past decades due to their promising applications in industry and technology. However, there are still challenges before realizing the applications, such as how to construct the surface of nanoparticles against aggregation, to disperse them in various solvents and to control their interactions with other molecules. Therefore, much research interest has been paid to the study of interactions between nanoparticles and photoactive molecules. We investigated photoinduced interfacial reactions by laser photolysis for different kinds of nanoparticles, e.g. polymer nanoparticles, quantum dots, metal nanoparticles, and carbon nanotubes. The results showed that binding of free molecules to surface of the nanoparticles usually causes a change in absorption bands of transient species, such as absorbance enhancement, prolonged lifetime and spectral shift. This implies that physico-chemical properties of the bound molecules are much different from free molecules. These changes in behavior of the radicals are due to various interactions between surface bound molecules and the nanoparticles, such as the trapping effect, electron transfer and energy transfer. Interfacial interactions between nanomaterials and surface bound molecules and the subsequent recombination process of the transient species are strongly dependent on structure of the molecules and particle sizes of the nanomaterials. In addition, functionalization of nanoparticles or carbon nanotubes by chitosan has been achieved based on interfacial interaction between the nanoparticles and organic molecules. The studies are important to both the frontier of fundamental research and applications in molecular electronics including photonics, photocatalysis and photoconversion cells.

Keywords: Transient spectroscopy, Nanomaterials, Interfacial reaction, Photoactive molecules

中科院上海应用物理研究所论文独创性声明和使用授权说明

独创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他人或集体已经发表或撰写过的作品或成果。对本文的研究做出贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式说明并表示了感谢。本声明的法律结果由本人承担。

声明人：龙德武

日期：06年12月12日

学位论文使用授权说明

本人完全了解中科院上海应用物理研究所关于收集、保存、使用学位论文的规定，即：

- 1、按照应物所的要求向研究生部提交学位论文的印刷本，向信息中心提交学位论文电子版；
- 2、应物所有权保存学位论文的印刷本和电子版，并提供目录检索与阅览服务；
- 3、应物所可以采用影印、缩印、数字化或其它复制手段保存论文；
- 4、应物所可以公布论文的全部或部分内容；
- 5、应物所有权按规定向有关论文保存单位提交论文，并同意他们向社会公布（保密论文在解密后遵守此规定）。

论文作者签名：龙德武

导师签名：吴国忠

2006年12月12日

2006年12月8日

第一章 绪 论

1.1 引言

纳米科学的灵感，来自于已故物理学家理查德·范曼(Richard Feynman)在1959年所作的一次题为《在底部还大有作为》("There is Plenty of Room at the Bottom")的演讲。这位当时在加州理工大学任教的教授向同事们提出了一个新的想法。从石器时代开始，人类从磨尖箭头到光刻芯片的所有技术，都与一次性地削去或者融合数以亿计的原子以便把物质做成有用的形态有关。范曼质问道，为什么我们不能从另外一个角度出发，从单个的分子甚至原子开始进行组装，以达到我们的要求？他说：“至少依我看来，物理学的规律不排除一个原子一个原子地制造物品的可能性。”他指出，如果他的假设会发生的话，需要有一系列新的微型化的设备来测量这些微小纳米结构的特性。正如他所预料的，到80年代末，具备这些能力的仪器已经出现，如扫描隧道显微镜、原子力显微镜和近场磁力显微镜等。这些仪器提供了供人们测量和操纵纳米结构的“眼睛”和“手指”。同时，发展迅速的电脑能力使科学家在纳米范围内模仿材料的特性成为可能，人类进入了一个崭新的纳米时代。

纳米材料就是具有纳米尺度的粉末、纤维、膜或块体。其中纳米粉末，也就是通常所说的纳米粒子，研究时间最长、技术最为成熟，是生产其他三类产品的基础。当物质被加工到极其微细的纳米尺度时，会出现特异的表面效应、体积效应和量子效应，其光学、热学、电学、磁学、力学乃至化学性质也就相应地发生十分显著的变化。因此纳米材料具备其它一般材料所没有的优越性能，可广泛应用于电子、医药、化工、军事、航空航天等众多领域，在整个新材料的研究应用方面占据着核心位置。本论文只对论文中涉及的纳米粒子进行详细介绍，其它几种纳米材料不做深入介绍。

实际上，纳米(nanometer, 缩写为nm)是一个长度的概念，也称为“毫微米”。一纳米等于十亿分之一米($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$)。通常所说的纳米粒子的尺度是介于1纳米到100纳米之间的固体晶块。它是由几百到几十万原子堆积而成的微小颗粒。纳米晶块体积要大于一般病毒，但却远小于细菌的体积。它们之间的体积比较可以从下图形象的看出^[1]。

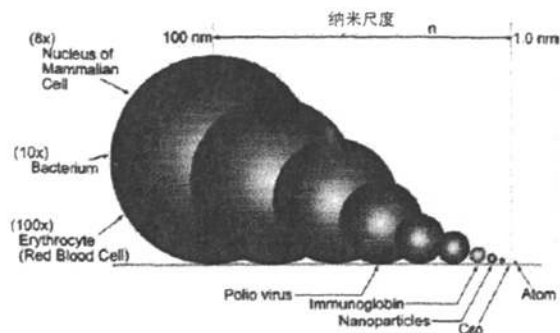


Fig. 1-1 Comparison of the sizes of atoms, nanoparticles, and biological entities.

1.2 纳米粒子制备

纳米科技发展到今天, 已经形成了许许多多制备纳米材料的方法。纳米材料的制备方法可以概括地分为两种, 即由上而下法(Top-down)和由下而上法(Bottom-up)。前者指的是由宏观的大块材料通过一定方法使之体积减小而形成纳米材料; 而后者是指将原子或分子通过一定的方法进行堆积形成所需要的纳米材料, 这正是 1959 年范曼所预言的方法。两种制备方法可以用下图表示^[2]。

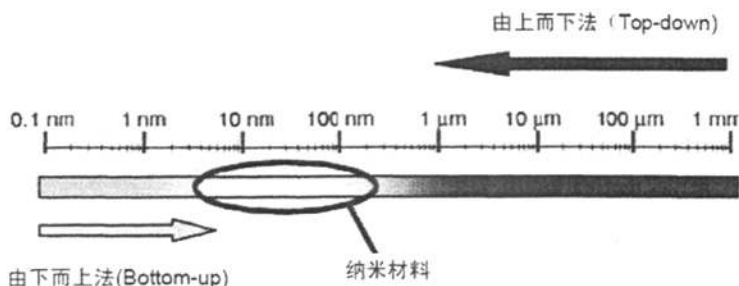


Fig. 1-2 Illustration of top-down and bottom-up method to fabricate nanoparticle

也可以根据制备纳米粒子时所采取技术手段的不同, 可分为物理方法(如真空冷凝法、物理粉碎法、机械球磨法等)和化学方法(如气相沉积法、沉淀法、水热合成法、溶胶凝胶法、微乳液法等)。但是, 不管采用何种方法制备纳米材料, 所必需进行的一个步骤就是对所制得的纳米材料表面进行修饰以使其达到稳定分散而不发生团聚。也就是说, 要对所获得的裸纳米粒子进行表面重新构建。这是因为当材料的尺度降低到纳米尺寸时, 它所表现出来的物理化学特性是与宏

观材料或单个原子的性质完全不同的。而且，通过对原子在堆积过程中的定向控制，可以制备形状不同的纳米材料。如图 1-2 所示，当纳米粒子某一方向被表面分子稳定后，在这一方向上纳米尺寸不再增加。也就是说，原子只在未被稳定的表面进行定向生长^[3]。

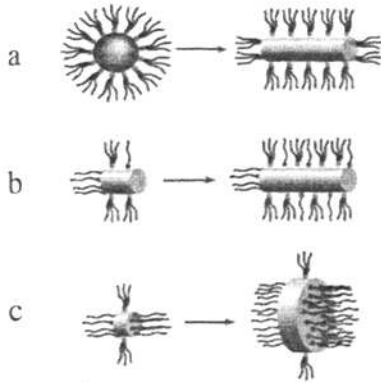


Fig.1-3 Shape control of colloidal nanocrystals. a, Kinetic shape control at high growth rate. The high-energy facets grow more quickly than lowenergy facets in a kinetic regime. b, Kinetic shape control through selective adhesion. The introduction of an organic molecule that selectively adheres to a particular crystal facet can be used to slow the growth of that side relative to others, leading to the formation of rod- or disk-shaped nanocrystals. c, More intricate shapes result from sequential elimination of a high-energy facet. The persistent growth of an intermediate-energy facet eventually eliminates the initial high-energy facet, forming complex

1.3 纳米材料的物理化学特性

当一种材料的尺度降低到纳米尺寸时，它的光学、电学、磁学、力学、热力学以及化学性质都会发生显著变化，而且有些特性（如光学与电学）还具有尺寸依赖性。具体来说，相比于宏观材料，纳米粒子有如下几个方面的特性。

1.3.1 表面效应

球形颗粒的表面积与直径的平方成正比，其体积与直径的立方成正比，故其比表面积（表面积 / 体积）与直径成反比。随着颗粒直径变小，比表面积将会显著增大，说明表面原子所占的百分数将会显著地增加。例如，对直径大于 0.1 微米的颗粒，表面效应可忽略不计；当尺寸小于 0.1 微米时，其表面原子百分数急剧增长，甚至 1 克超微颗粒表面积的总和可高达 100 平方米，这时的表面效

应将不容忽视。下表中列出表面积与粒子尺寸大小的关系。

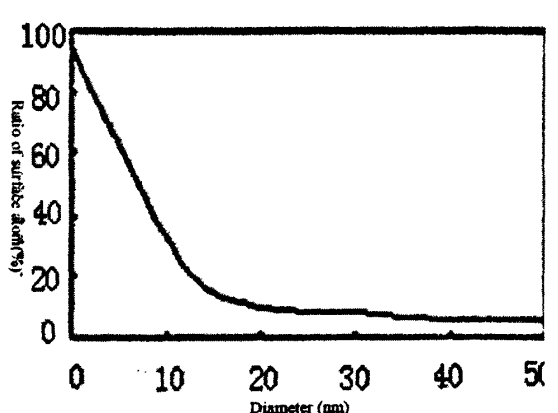


Fig. 1-4 Plot of the ratio of surface atoms versus the sizes of nanoparticle

同时，超微颗粒的表面与大块物体的表面是十分不同的，若用高倍电子显微镜对金超微颗粒（直径为 2 纳米）进行实时观测，发现这些颗粒没有固定的形态，随着时间的变化会自动形成各种形状（如立方八面体，十面体，二十面体多晶等），它既不同于一般固体，也不同于液体，是一种准固体。在电子显微镜的电子束照射下，表面原子仿佛进入了“沸腾”状态。只有当纳米粒子的半径大于 10 纳米后才看不到这种颗粒结构的不稳定性，这时颗粒具有稳定的金属结构状态。而且，这些超微颗粒的表面具有很高的活性，在空气中金属颗粒会迅速氧化。如要防止氧化，可采用表面包覆或有意识地控制氧化速率，使其缓慢氧化生成一层极薄而致密的氧化层，确保表面稳定化。利用表面活性，金属超微颗粒可望成为新一代的高效催化剂和贮气材料以及低熔点材料。

1.3.2 量子尺寸效应

各种元素的原子具有特定的光谱线，如钠原子具有黄色的光谱线。原子模型与量子力学已用能级的概念进行了合理的解释，由无数的原子构成固体时，单独原子的能级就并合成能带，由于电子数目很多，能带中能级的间距很小，因此可以看作是连续的，从能带理论出发成功地解释了大块金属、半导体、绝缘体之间的联系与区别，对介于原子、分子与大块固体之间的超微颗粒而言，大块材料中连续的能带将分裂为分立的能级；能级间的间距随颗粒尺寸减小而增大。当热能、电场能或者磁场能比平均的能级间距还小时，就会呈现一系列与宏观物体截然不

同的反常特性，称之为量子尺寸效应。例如，导电的金属在超微颗粒时可以变成绝缘体，磁矩的大小和颗粒中电子是奇数还是偶数有关，比热亦会反常变化，光谱线会产生向短波长方向的移动，这就是量子尺寸效应的宏观表现。因此，对超微颗粒在低温条件下必须考虑量子效应，原有宏观规律已不再成立。

电子具有粒子性又具有波动性，因此存在隧道效应。近年来，人们发现一些宏观物理量，如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等亦显示出隧道效应，称之为宏观的量子隧道效应。久保理论（Kubo Theory）就是针对金属纳米粒子费米面附近电子能级状态分布而提出的。久保把金属纳米粒子靠近费米面附近的电子状态看作是受尺寸限制的简并电子态，并进一步假设它们的能级为准粒子态的不连续能级，即久保能级（Kubo Gap）。久保能级可以用如下关系式来表达^[4]：

$$\delta = 4E_f / 3n \quad (1-1)$$

其中 E_f 是构成金属纳米粒子的材料的费米能级； n 是一个金属纳米粒子的价电子总数。从这一关系式可以看出，随着纳米粒子尺寸的降低，金属纳米粒子的能级间隙越来越大。也就是说，随着尺寸减小，金属纳米粒子中的电子移动将受到阻碍，在尺寸降到一定程度时，它会表现出绝缘体的特性。例如对于直径为3nm的银纳米粒子来说，它含有大约一百个银原子，从而得出它的久保能级大约为5-10eV。但是当银纳米粒子的直径降低到约为1nm时，它只含有几十个原子。从扫描隧道显微镜结果来看，它在室温下呈现明显的非金属特性^[5]。图1-5B表示的是金属的能级与金属材料尺寸的变化。随着粒径的减小，原来连接的未占据轨道与占据轨道分裂开来，形成具有一定能隙的未占据轨道与占据轨道。

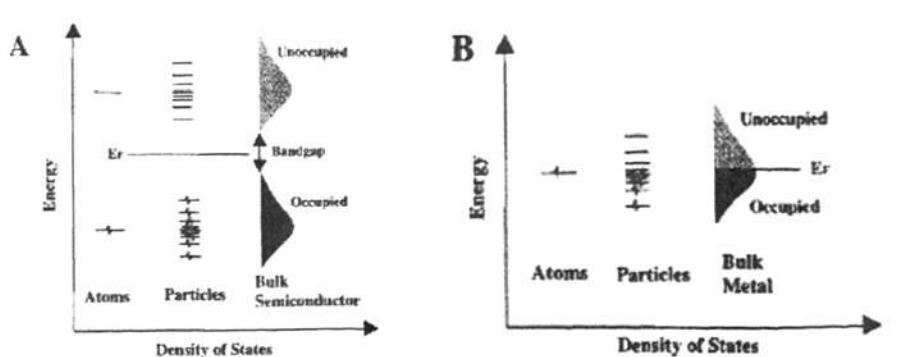


Fig. 1-5. Schematic illustration of the energy levels as a function of density of states

for different sized systems for (A) semiconductor and (B) metal.

同样,对于半导体纳米粒子来说,粒子内价带之间的能级间隙也是随着粒径尺度的变化而变化的。图 1-5A 表示了块体的半导体、量子点以及单个原子之间的价带与导带之间的能级随着材料尺度的变化^[6]。因此,可以通过单纯的控制半导体纳米粒子的粒径大小来调控量子点的发光行为。

1.3.3 小尺寸效应

另外,随着纳米粒子颗粒半径的量变,在一定条件下会引起颗粒性质的质变。由颗粒尺寸变小所引起的宏观物理性质的变化称为小尺寸效应。对超微颗粒而言,尺寸变小,同时其比表面积亦显著增加,从而产生一系列新奇的性质。如

光学性质的改变

当黄金被细分到小于光波波长的尺寸时,即失去了原有的富贵光泽而呈黑色。

热学性质改变

固态物质在其形态为大尺寸时,其熔点是固定的,超细微化后却发现其熔点将显著降低,当颗粒小于 10 纳米量级时尤为显著。

磁学性质改变

小尺寸的超微颗粒磁性与大块材料显著的不同,利用磁性超微颗粒具有高矫顽力的特性,已作成高贮存密度的磁记录磁粉,大量应用于磁带、磁盘、磁卡以及磁性钥匙等。利用超顺磁性,人们已将磁性超微颗粒制成用途广泛的磁性液体。

力学性质的改变

陶瓷材料在通常情况下呈脆性,然而由纳米超微颗粒压制成的纳米陶瓷材料却具有良好的韧性。因为纳米材料具有大的界面,界面的原子排列是相当混乱的,原子在外力变形的条件下很容易迁移,因此表现出甚佳的韧性与一定的延展性,使陶瓷材料具有新奇的力学性质。

1.4 纳米粒子与微环境的相互作用及研究方法

纳米粒子由于具有非常高的比表面和表面活化能,因而具有很高的化学活性。很容易吸附所处环境周围的小分子或是纳米粒子之间相互发生团聚。一般在

纳米粒子的制备过程中会对它的表面进行修饰以避免这种吸附或团聚行为的发生。但是, 由于在修饰过程中的不完全覆盖或是表面缺陷的存在, 当纳米粒子分散到溶液中时, 还是会对周围小分子产生一定的吸附, 在外加扰动 (perturbation) 的情况, 如强光激发或施以一定的电压时, 表面的吸附分子会与纳米粒子的内核发生界面反应。这些反应包括电子转移和能量转移, 同时会在界面存在着被吸附分子的吸附与脱附平衡。下面就纳米粒子与周围环境中的小分子的这些相互作用一一进行阐述。

1.4.1 纳米粒子对小分子的吸附

纳米材料对小分子的强烈吸附作用是普遍存在的。一般通过氢键、静电吸附或范德华力等相互作用来实现吸附。当发生的是物理吸附时, 这种吸附一般发生在纳米粒子的表面缺陷位置。纳米材料对小分子的吸附是纳米材料作为储氢材料、催化材料以及工业水处理材料的基础。

气相吸附

纳米材料对气体的吸附是制备纳米催化材料的基础^[7, 8]。有些在宏观下不发生相互吸附的物质, 当其尺寸降低到纳米尺度时, 吸附现象可以被观察到。如在室温下, 金表面不能吸附氧气。但是当金颗粒的尺寸降低到一定程度后, 吸附现象就会发生。 Franceschetti 等人^[9]采用密度泛函方法计算了氧气在金团簇上的吸附。结果发现, 氧气在金团簇表面的化学吸附键能介于0.5到1.5电子伏特之间, 而且表面电荷为负的团簇的吸附键能要大于正电荷或中性电荷的团簇。从构象上来看, 表面吸附的氧原子是相互分开的, 中间间隔一个金原子 (O-Au-O)。也有人采用密度泛函的方法计算了在银纳米团簇上氧分子的吸附行为^[10]。

Stark 等人^[11]用火焰溅射法制备了 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米粒子, 并研究了在以 H_2 、CO 和丙烯作为还原剂的情况下, 这种纳米粒子表面的氧交换能力。他们发现所制备的纳米材料的表面积达到 $80 \text{ M}^2/\text{g}$, 并且有很好的氧吸附能力。他们认为这是由于火焰溅射法制备的纳米材料具有较高的结晶度和相对较低的表面缺陷存在。

液相吸附

对于分散在溶液中的纳米材料来说, 由于纳米颗粒表面双电层的存在, 很容

易吸附溶剂分子或溶液中的其它小分子。纳米粒子对小分子的吸附过程取决于诸如纳米粒子表面状态、被吸附分子的性质等因素。Milosavljevic等人^[12]用脉冲辐解的方法,研究在加入硅纳米粒子后甲基紫精阳离子(MV^{2+})与钉吡啶化合物($Ru(bpy)_3^{2+}$)的衰减曲线的变化,来推断这两种分子在纳米粒子表面的吸附。他们发现,甲基紫精阳离子在硅纳米粒子表面的吸附系数要大于金属配合物阳离子的吸附系数,在纳米粒子表面甲基紫精阳离子的浓度要比钉吡啶阳离子的浓度大30%。而且纳米粒子对小分子的吸附是与纳米粒子的粒径不相关的。Zhang等人^[13]报道了在 TiO_2 纳米粒子表面吸附全反式类维生素酸的粒径依赖性关系。他们发现,随着二氧化钛纳米粒子粒径从6 nm降低到1.4 nm时,纳米粒子表面通过物理吸附的分子从36%降低到3%,而化学吸附则从74%升高到97%。他们认为导致这一现象的原因是因为纳米粒子粒径降低时,分子比表面积增大,表面Ti原子所占比例增加,从而增加了表面不饱和键,也就是说,增加了纳米粒子的表面缺陷(图1-6)。

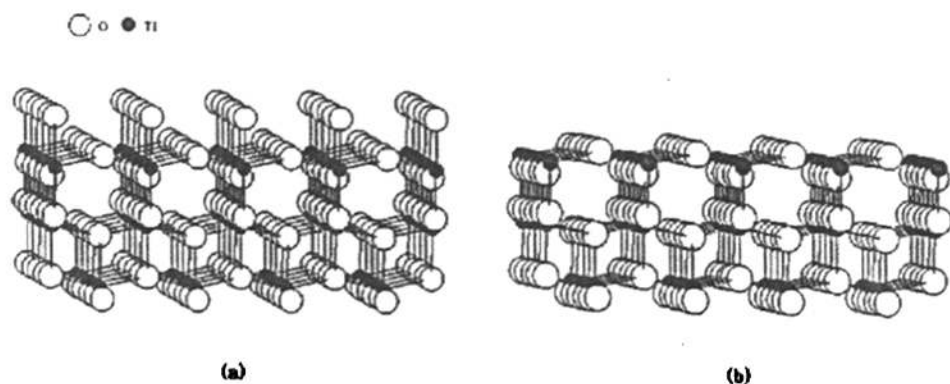


Fig. 1-6. Two surface terminations used to generate a model of (a) a 6-fold coordinated titanium surface and (b) a 5-fold coordinated titanium surface in a frame of an anatase crystal structure.

对于纳米粒子对小分子的这种吸附行为,人们正试图采用各种方法来探究这种吸附所发生的位置及其行为^[14]。Jeunieu 等人^[15]研究了硫氮青蓝染料分子在卤化银纳米粒子表面的吸附。他们发现吸附主要以两种相互作用形成,一种是硫原子与银原子之间的吸附,另一种是氮原子与卤素原子之间的吸附。他们同时发现,溴化银纳米粒子对染料分子的吸附要大于氯化银纳米粒子,因为溴原子的供电子能力要强于氯原子,而这种强供电子能力使其与硫原子更易于结合。

这些在纳米粒子表面的吸附会导致被吸附分子甚至纳米粒子相关的物理化学性质的改变。如吸附到金纳米粒子表面的4,4'-联苯二异氰基联苯结构发生明显变化,用Raman光谱测得 $\nu(\text{NC})$ 为 2185 cm^{-1} ,比均相溶液中红移了约60个波数^[16];而结合到银纳米粒子表面罗丹明6G的吸收光谱带发生蓝移,同时导致银纳米粒子的紫外吸收光谱变宽,特征吸收峰消失^[17];被吸附到金纳米粒子表面的分子反应活性及构象均发生显著变化^[18];以及吸附到金纳米粒子表面的分子荧光寿命延长^[19]。这种纳米粒子对小分子的吸附行为还常常引起纳米粒子之间的团聚^[20-22],也可能因为表面吸附分子的增多(如双层吸附等)而使纳米粒子的表面电荷发生反转。Wang等人^[23]报道了十六烷基甲胺阳离子(CTA⁺)二氧化硅(SiO₂)纳米粒子表面的吸附行为。他们发现,当纳米粒子表面的吸附是单层吸附时,有机分子通过端基的三甲胺基团在纳米粒子表面形成强烈吸附。但对于双层吸附,有机分子在纳米粒子表面的吸附则主要通过尾端的憎水性脂肪链的相互作用进行的。由于表面有机分子的吸附导致纳米粒子表面电荷中和,因而发生团聚,但随着被吸附分子的增多,纳米粒子表面电荷发生倒转,又能重新分散于溶液中。这种表面吸附导致纳米粒子的表面电荷中和及倒转可以从纳米粒子溶液的Zeta电位测定实验中看出(图1-7)。

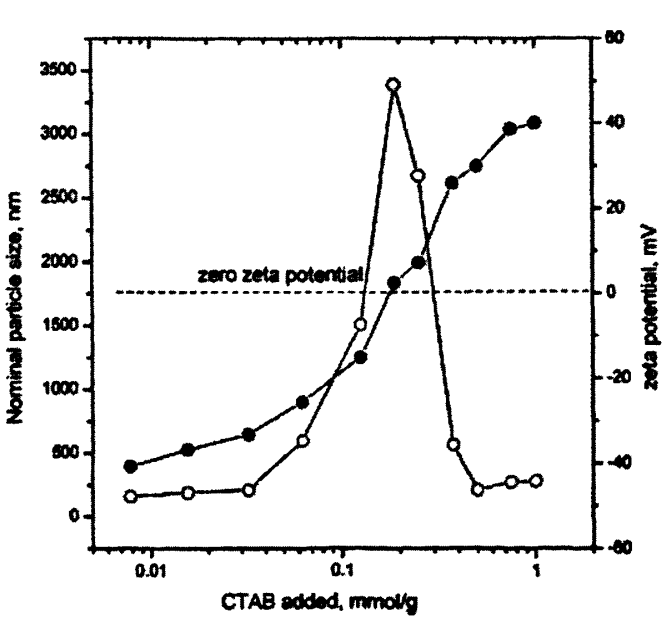


Fig. 1-7. Effects of CTAB sorption on nominal colloidal particle sizes (open circle) and corresponding zeta potentials (solid circle) as determined by dynamic light scattering measurements. Silica colloid concentration is 0.5 wt %.

更为有趣的是，最近的报道显示，当水分子受限于碳纳米管的管径内部时，这种受限水分子的冰点在常压下达达到 $27^{\circ}\text{C}^{[24]}$ (图1-8, 1-9)。作者认为这种现象是由于纳米管内的受限水分子与纳米管壁发生强烈的相互作用使其冰点上升。

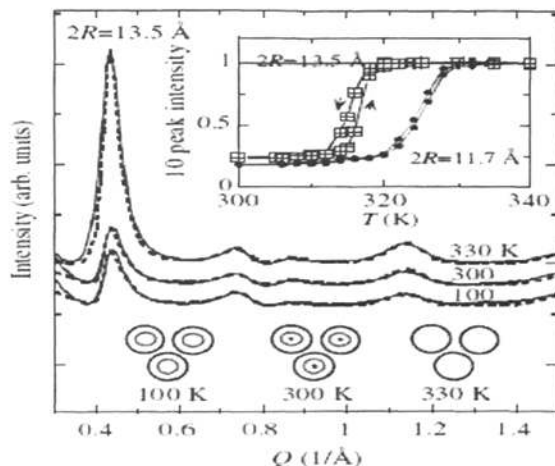


Fig. 1-8. Observed XRD profiles of water-exposed SWNT bundles at 330, 300 and 100 K. Dotted lines represent calculated XRD profiles. The water density profile inside the SWNTs at each temperature is schematically illustrated in the figure. The inset is the T-dependence of the 10 peak intensity. The intensity is normalized by that of the empty SWNTs.

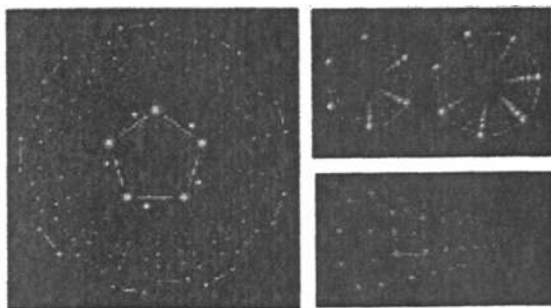


Fig. 1-9. Schematic illustration of ice-nanotube structures. The left is a pentagonal ice-nanotube formed inside a (9,9) SWNT. The right shows $n = 6, 7$ and 8 ice-nanotubes. The largest red and small blue spheres are oxygen and hydrogen atoms, respectively. The white spheres in the left figure are carbon atoms of SWNT.

纳米粒子与小分子吸附作用的应用

综上所述，纳米粒子对小分子的吸附作用可引起小分子或纳米粒子的各种物理化学性质发生改变，有效地利用或控制这种改变，可以使纳米粒子对小分子的这种吸附作用得到广泛的实际应用。如利用纳米材料对气体分子的良好吸附能

力，可以制成性能优异的催化材料^[7,8]。利用纳米材料对小分子或原子的选择性吸附，可以有效地从原子水平来对纳米材料的生长和制备过程加以控制^[25]（图 1-10）。也可以利用纳米粒子吸附小分子后引起的光谱或分子活性的变化，使其很好地应用到分子检测或生物探针等^[26, 27]。

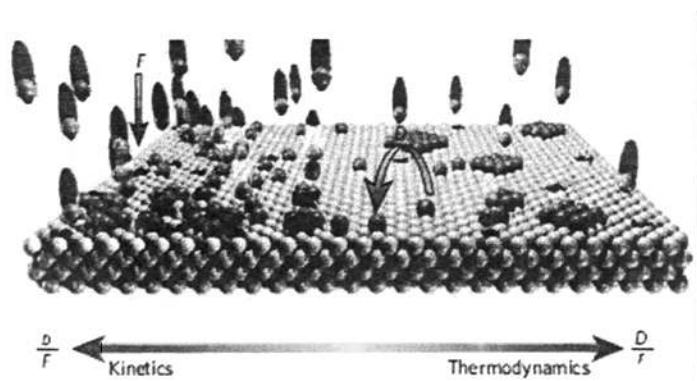


Fig. 1-10 Atomic-scale view of growth processes at surfaces. Atoms or molecules are deposited from the vapour phase. On adsorption they diffuse on terraces to meet other adspecies, resulting in nucleation of aggregates or attachment to already existing islands. The type of growth is largely determined by the ratio between diffusion rate D and deposition flux F . Metallic islands are controlled by growth kinetics at small D/F values. The hierarchy in the barrier of diffusing atoms can be translated into geometric order and well-defined shapes and length scales of the resulting nanostructures.

1.3.2 纳米粒子与小分子的能量转移

当吸附在纳米粒子表面的分子或是纳米粒子被激发后，纳米粒子与表面分子之间的能量转移而退激回到基态是一种常见的发生相互作用的方式。但是，发生纳米粒子与表面激发分子能量转移的先决条件是被激发分子的能级与纳米粒子的能级发生相互重叠，也就是说发生能量转移时的反应能垒应该小于被激发分子的基态与激发态的能级，否则它们之间能量转移就不能发生。被激发分子或纳米粒子通过自猝灭或向周围环境进行能量扩散以退激发回到基态^[28]。纳米粒子与表面分子的这种能量传递是一种有效地激发态分子（或纳米粒子）退激行为^[29,30]。研究发现，金属纳米粒子是一种有效的激发态猝灭剂^[31-34]。

分子向纳米粒子的能量转移

界面小分子与纳米粒子之间的这种界面能量转移过程通常是经过共振能量传递的方式产生。例如当金属蛋白连接到水溶性的量子点表面后,通过共振能量传递,可以使量子点的荧光发射强度大为增加^[35]。这种表面分子向纳米粒子核之间的能量传递往往还与纳米粒子的表面状态及成分相关^[36]。

Ghosh 等人^[37]研究了吸附于金纳米粒子表面的甲胺苊衍生物的荧光光谱及其寿命的变化。他们发现探针分子吸附到金纳米粒子表面后,由于被激发的探针分子与纳米粒子之间的能量转移,致使探针分子的荧光强度与荧光寿命均大为减小,而且这种与纳米粒子的相互作用还具有粒径依赖性。他们认为这种粒径依赖性则是由于纳米粒子的比表面积不同所致。

对于小分子与纳米粒子之间的这种能量转移过程,也有很多人试图用理论结合实验手段来进行模拟,从而希望能有效利用这一过程,使其真正走向应用^[38]。Jennings等人^[39]研究了金纳米粒子表面的染料分子的荧光强度与金纳米粒子之间的距离的关系。他们发现这种表面分子与金属纳米粒子之间的能量传递符合泊松-朗模型(Persson-Lang model)。这是一种显性的荧光猝灭过程,这一过程并不影响染料分子的荧光发射寿命与发射速率(图1-11)。但也有人用Förster模型来拟合这种能量传递过程^[25]。

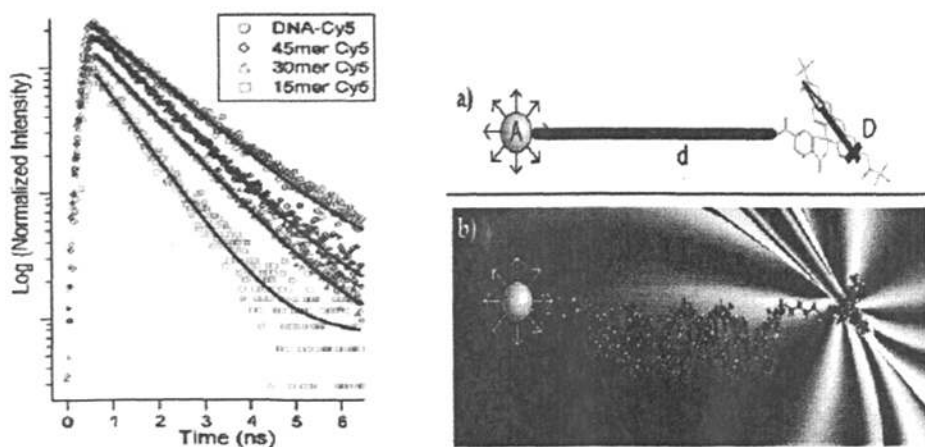


Fig. 1-11. (Left) Lifetimes of the NP-dsDNA-dye assemblies for Cy5 relative to dsDNA-dye controls (top curve). (Right) (a) Graphic representation of a donor dye-nanometal acceptor pair separated by dsDNA approximated as a rigid rod of length, d . The donor is treated as a localized dipole, and the acceptor is assumed to have overlap at all steradians. (b) Pictorial representation of a gold NP in an idealized electric field of a nearby molecular dipole. All surface dipole scattering events associated with the free electrons of the gold are shown perpendicular to the

surface, which are predicted to be the dominant contributors to the NSET process.

纳米粒子向分子的能量转移

对于纳米粒子来说,在特定情况下,如果表面分子所传递的能量足以激发它的价带电子,也有可能使其产生荧光发射^[40, 41]。

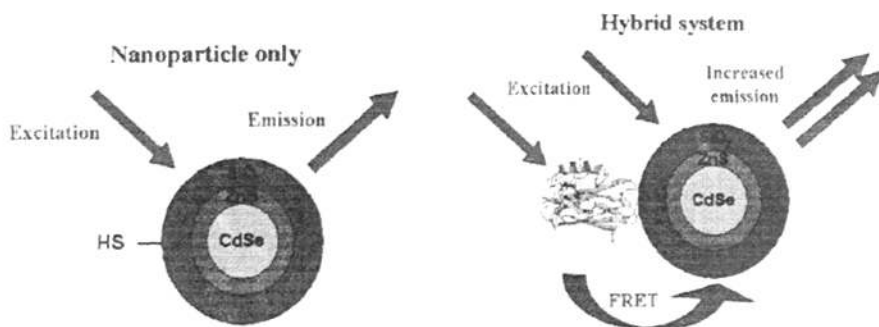


Fig. 1-12 Scheme of Az-NP hybrid system ($k_{ex} = 280 \text{ nm}$, $k_{em} = 548 \text{ nm}$) (Left). Non-conjugated species: Fluorescence emission (green) is due to the nanoparticle only; (Right) Az-NP system: the increase in the fluorescence intensity is elicited by an energy transfer process (FRET) from the protein to the NP.

在纳米粒子表面不存在吸附分子时,纳米粒子还可以经过与周围微环境进行能量扩散而退激回到基态^[42-44](图1-12)。研究发现,这种纳米粒子向微环境的能量扩散过程还与纳米粒子的粒径与形貌有关。Darugar等人^[45]研究了不同粒径的铜纳米粒子被激光激发后向微环境进行能量扩散的过程。发现这一过程具有粒径依赖性,小颗粒的纳米粒子的能量传递过程更快。对于粒状和棒状的纳米材料而言,粒状的能量扩散速率要大于棒状的扩散速率^[46]。相关的工作也被Hartland等人报道^[47, 48]。

纳米粒子与纳米粒子之间的能量转移

相比于纳米粒子与小分子之间的能量传递方式,更为有趣的是,纳米粒子还可以通过一个能量转移的桥式结构,向远端的另一个纳米粒子进行能量转移。Ma等人^[49]以免疫球蛋白G(IgG)作为连接桥,将具有绿光发射能力与具有红光发射能力的两种不同粒径的CdTe量子点连接在一起。他们发现,通过连接桥,发生了从绿色荧光的量子点向红色荧光的量子点进行能量转移的过程,使体系中的绿色荧光发射峰被猝灭,而红色荧光发射峰增强。

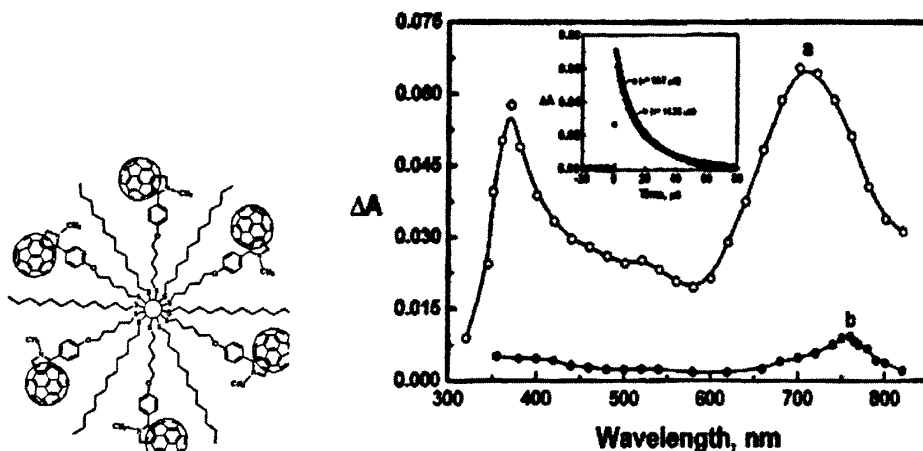


Fig. 1-13 Fullerene-thiol-functionalized gold nanoparticle (Au-S-C₆₀) (left hand). Transient absorption spectra recorded 2.5 μ s after 337 nm laser pulse excitation of degassed toluene solutions of (a) fullerene-thiol and (b) Au-S-C₆₀ (right hand).

Sudeep等人^[50]将末端含有硫键的富勒烯接枝到金纳米粒子表面并采用瞬态光谱的方法研究了富勒烯与金纳米粒子之间的能量转移。他们发现在光激发后，富勒烯的荧光被金纳米核所猝灭，同时，富勒烯的三重激发态产额增加。这表明了在这一体系中，富勒烯作为光天线吸收光能，然后向金纳米核进行了能量转移。因此，在连接了金纳米粒子后，富勒烯的初级激发产物——单重激发态——的量减少（荧光减弱），形成能量相对较低的次级激发三重态（图1-13）。相似的工作也被Amendola^[51]、Zhao等人^[52]报道过。

纳米粒子与小分子界面转移的应用

纳米粒子与小分子之间这种能量传递过程是制备光能转换材料的基础^[53]，也可利用这种相互作用来进行光动力学疗法进行疾病治疗^[54]。还可以利用纳米粒子与表面分子的能量传递所引起的光谱变化（如荧光猝灭等），可以用来有效地对某些分子进行检测^[55]。如Chen等人^[56]将尼罗红（Nile red）吸附到金纳米粒子表面后，可以看到由于染料分子与金属纳米粒子之间的能量转移而使染料分子的荧光强度减弱。在这一体系中加入硫醇分子，可以使金纳米粒子发生团聚，从而阻碍这种能量传递的发生，使染料荧光有所增强。这种加入硫醇所引起的荧光强度变化还跟硫醇分子所带电荷相关。利用这一特性，可以有效的将这一体系应用于

硫醇分子的浓度与硫醇分子种类的检测（图1-14）。

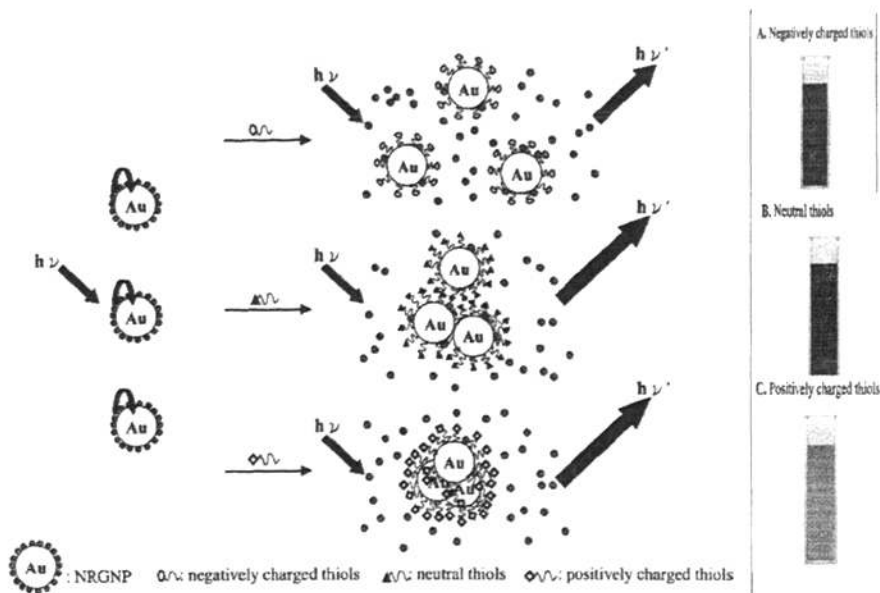


Fig. 1-14. Depiction of the mechanisms of the assays using NRGNPs based on FRET for thiols and FRET/aggregation for neutral and positively charged thiols.

1.3.3 纳米粒子与小分子的电子转移

纳米粒子表面被激发的分子除了能与纳米粒子进行能量转移外，它们之间进行电荷转移也是一种常见的方式，而且通常这种能量转移与电荷转移是同时进行的^[57, 58]。由于纳米粒子具有非常大的比表面积，因此它的表面缺陷的密度也相应增大。这些表面缺陷的存在一方面使纳米粒子很容易吸附其它分子，另一方面，由于缺陷位置中不饱和键的存在，也常使纳米粒子很容易与其它分子发生电子转移反应^[59]。这种界面电荷转移反应是与被吸附分子与纳米粒子之间的氧化还原电位密切相关的一个过程。只有当被吸附分子与纳米粒子核之间的能级重叠（图1-15）时，界面电荷转移才能发生^[60, 61]。

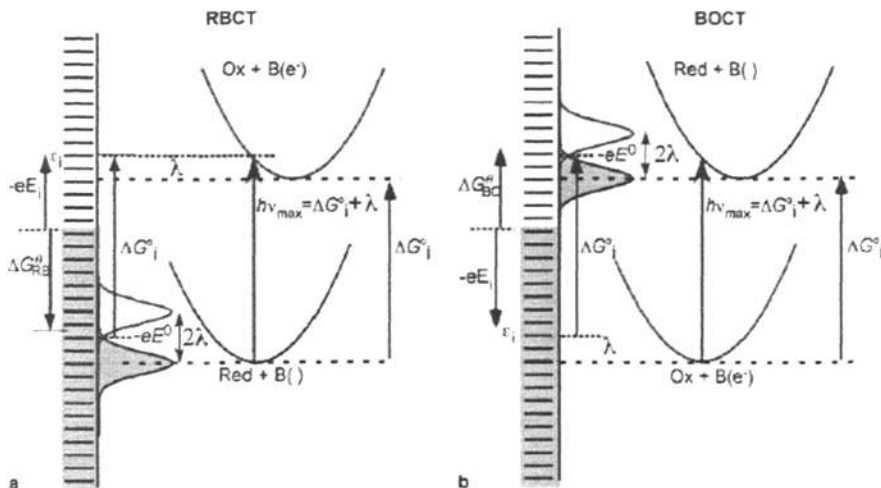


Fig. 1-15. (a) Light absorption may induce electron transfer from the molecular reductant to an empty energy level of the metal, that is, from the initial Red + B(h) state to the final Ox + B(e⁻) state. (b) Light induced electron transfer from a filled level of the metal to a molecular oxidant, i.e., from the B(e⁻) + Ox state to the B(h) + Red state.

这种界面的电子传递反应是一个非常快速的过程,通常只在几百飞秒到几百皮秒量级的时间尺度范围内完成^[62],在少数惰性纳米粒子表面,这种过程能达到纳秒量级。反向的电荷复合过程,即被注入电子与自由基的复合过程却是一个相对较慢的过程,在皮秒到纳秒量级的时间尺度范围内,也有可能达到微秒量级^[63-68]。这种界面作用往往是一个复杂的、动态的多元过程,在不同的时间尺度所观察到的过程是不相同的。

表面分子向纳米粒子的电荷转移

表面被吸附分子向纳米粒子内核的电荷转移研究已经开展得很多。通常这种表面分子是具有较高光量子产额的有机染料分子。这种分子向纳米粒子进行的电荷转移以增加纳米粒子对光的吸收过程被称为染料增敏作用 (dye-sensitized interaction),是制备光能转换纳米器件或光伏打电池的基础^[69]。Pant等人^[70]采用时间分辨的荧光光谱法研究了吸附在ZrO₂纳米粒子表面香豆素343的溶剂极化动力学。他们发现在纳米粒子表面的染料分子响应时间呈现出一个可分为两段的亚皮秒量级的扩散过程,这一特征是与溶液本体的响应特征一致。但是随后的弛豫过程却与本体溶液中的分子有着显著的区别,在纳米粒子表面的分子更容易溶剂

化。而且被吸附在纳米粒子表面的染料分子的整个荧光斯托克位移 (Stoke shift) 是自由分子的三倍, 荧光寿命也显著增加(图1-16)。

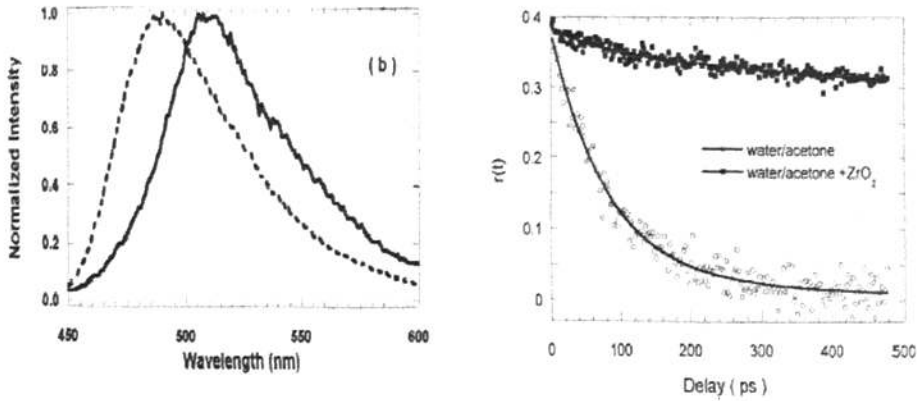


Fig.1-16.(Left) Emission spectra for C343 anisotropy measurements, in 95:5 water-acetone solution (---) and at the surface of ZrO_2 nanoparticles in 95:5 water-acetone solution (—). (Right) Time-resolved fluorescence anisotropy for coumarin 343 in 95:5 water-acetone solution and at the surface of ZrO_2 nanoparticles in 95:5 water-acetone solution.

研究这种在纳米粒子表面的小分子的光谱性质, 可以有助于了解纳米粒子与小分子之间的相互电荷转移过程, 也可以了解纳米粒子所处的微环境^[71,72]。例如对于金纳米粒子表面的花分子, 如果金纳米粒子作为一个电子受体时, 它能有效猝灭表面花分子荧光发射。但当金纳米粒子表面被充电时, 它不再接受来自表面激发态花分子的电子, 从而不能对花的荧光猝灭。因此, 可以通过改变金纳米粒子的带电性来调控表面分子的荧光发射^[73] (图1-17)。

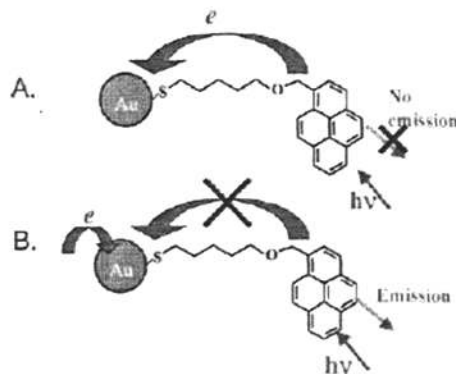


Fig.1-17. Control of charging of gold nanoparticle will enable modulation of

fluorophore properties (A: No charged gold nanoparticle cause interfacial electron transfer and quench the emission of the bound dye molecules. B: Charged gold nanoparticle cause no interfacial electron transfer and no quench the emission of the bound dye molecules)

Asbury 等人^[74]采用中红外的飞秒吸收谱系统研究了这种被吸附分子与纳米粒子之间的相互作用以及纳米粒子的特性、被吸附分子的特性对这种界面电荷转移的影响。他们发现,这种界面电荷传递与表面被吸附分子的氧化还原电位相关,同时,纳米粒子本身的性质也影响这一过程。对二氧化钛,二氧化锡和氧化锌三种纳米粒子来说,电子从被吸附分子向纳米粒子内核注入过程的快慢依次是二氧化钛、二氧化锡、氧化锌(图 1-18)。

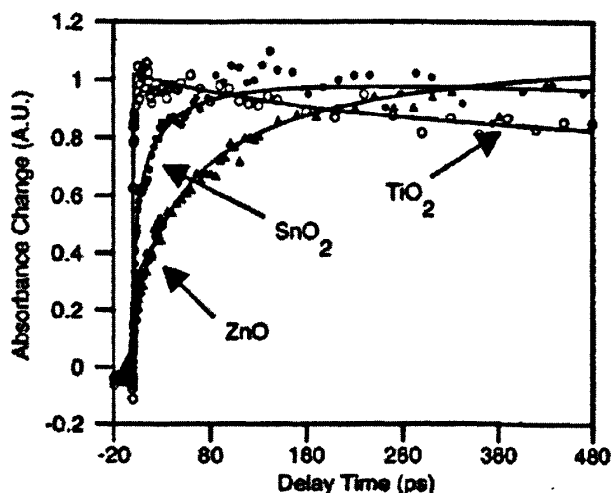


Fig.1-18. Comparison of electron injection dynamics in RuN3-sensitized TiO_2 , SnO_2 , and ZnO thin films. All samples were excited at 400 nm and probed at 2150 cm^{-1} (TiO_2 , O), 2066 cm^{-1} (SnO_2 , ●), and 1900 cm^{-1} (ZnO , ▲).

Chen 等人^[75]采用稳态与瞬态发射光谱技术,研究了量子点-高分子复合物(CdS-PVK)的界面电荷转移过程。他们发现,在量子点表面的分子具有较长的荧光发射寿命和很好的光导性能。并且通过化学法键合的纳米复合物的光导性能要优于共混方法所制备的纳米复合物。

纳米粒子向分子的电荷转移

纳米粒子在受到激发后,由于激发态电子与空穴对的形成,这种空穴或电子

很容易通过界面电荷转移反应将被激发电子或空穴转移给界面小分子或溶剂分子^[76-80]。有机醌分子是一种很好的电子清除剂，在研究纳米粒子被激发后的电子-空穴动力学过程时，通常用醌分子来捕获纳米粒子中的被激发电子，从而达到延缓电子空穴复合的过程，以便更好的研究这种激发态电子-空穴的复合过程^[81, 82]。如图1-19、1-20清楚的表示了当量子点被激发后，在没有苯醌分子存时，被激发电子与空穴会通过一个快速的弛豫过程成为表层束缚态的电子（Tapped state）与束缚态空穴（Trapped hole），然后两者快速复合回到基态。当表面有电子捕获剂----苯醌----分子存在时，被激发电子会向表面的苯醌分子转移，形成醌阴离子自由基，随后发生的激发态中间产物之间的复合不再是电子与空穴的复合，而是醌阴离子自由基与空穴的复合，从而延缓电子与空穴的复合(图1-19,图1-20)。有机胺类分子是一类很好的空穴清除剂，在溶液中它能很容易吸附到纳米粒子的表面，在纳米粒子被激发后，清除纳米粒子中的被激发空穴^[83, 84]。

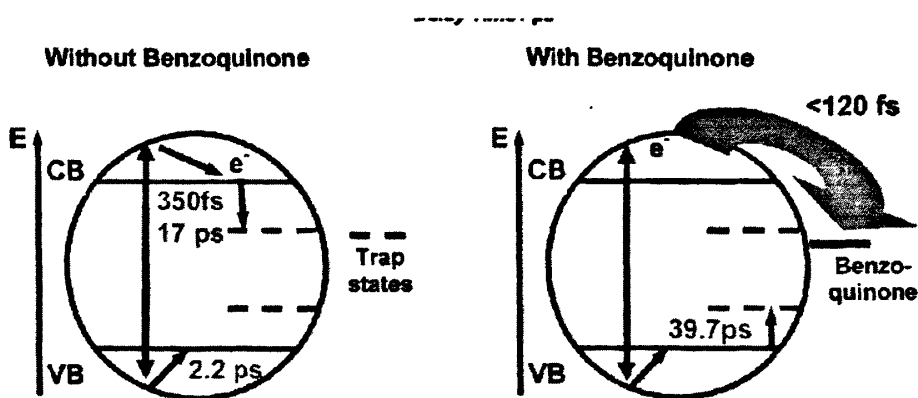


Fig.1-19. Relaxation dynamics of the transient absorption observed at 500 nm in a time window up to 80 ps. A fast decay (350 fs) and slower rise time (16.8 ps) are observed for the original sample without benzoquinone, indicating intraband relaxation and trapping of the photoexcited electrons. The 2.2 ps time component was identified as hole-cooling dynamics

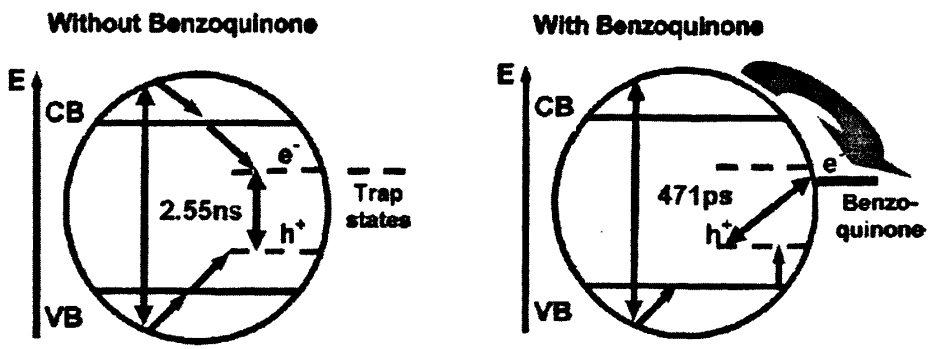


Fig.1-20. Decay dynamics of the transient absorption observed at 600 (red squares) and 500 nm (black circles) in a time window up to 2000 ps. Without benzoquinone the trap-state absorption displays a lifetime of several nanoseconds (2.5 ns). After adsorption of benzoquinone, the transient absorption is reduced in lifetime to <500 ps. This could be due to accelerated recombination of the electron with the hole due to trapping of the hole in the field of the BQ anion.

研究过程中还发现，在纳米粒子被激发后，电子-空穴复合过程的快慢与纳米粒子的粒径大小和形状有关^[85]，大粒径的纳米粒子复合过程慢，小粒径的快。这是因为粒径变化导致了纳米粒子的表面效应的差别，从而引起电子-空穴复合过程的粒径依赖性。但也有人发现这种电子空穴复合过程不具有粒径依赖性。

纳米粒子与纳米粒子之间的电荷转移

Villarreal等人^[86]研究了在锐钛矿的二氧化钛纳米电极上杂化以柠檬酸或四辛基溴化铵为桥分子的金纳米粒子所形成的纳米粒子复合电极的光电化学性能。他们发现在以四辛基溴化铵为桥接分子的体系中，由于二氧化钛中产生的空穴能快速的转移到金纳米粒子表面，从而使金纳米粒子表面分子快速氧化而产生氧气泡。而对于柠檬酸分子为桥接分子的体系，则没有任何的变化。这一结果表明，通过设计纳米粒子之间的连接桥可以达到有效的控制二氧化钛与金纳米粒子之间的电荷转移的过程。同样，对于某些光敏性的纳米材料（如富勒烯）来说，与金属纳米粒子的连接也能有效促使它的光转换效率^[87]（图1-21 左图）。

这种半导体纳米粒子与金属纳米粒子之间的电荷转移过程有着广泛的研究^[88]。研究发现，金属纳米粒子的存在能大大提高半导体纳米材料的电子-空穴分离，使电子-空穴复合过程变慢。这种慢化了的复合过程是一种在光能转换器件中提高光转换率的有效方法^[89-91]（图1-21 右图）。

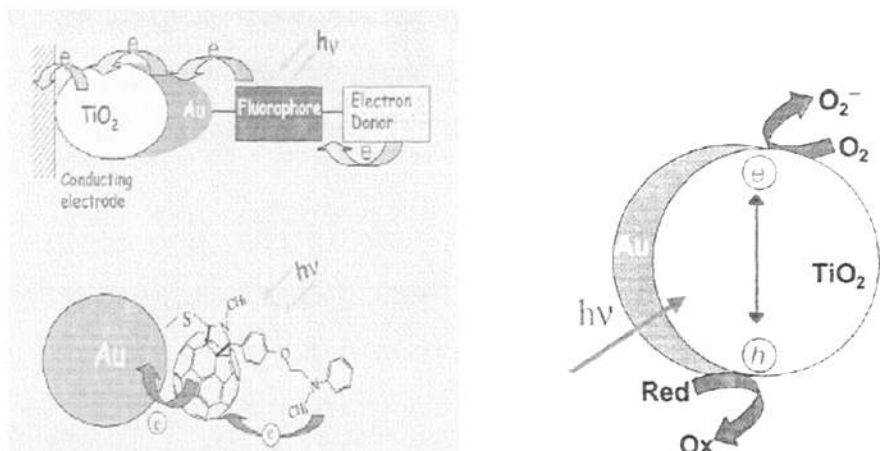


Fig.1-21. (Left) Assembling nanoparticles and molecules for light harvesting applications. Au-fluorene-aniline dyad assembly (bottom) illustrates the principle of photoinduced electron transfer and collection of electrons at gold nanocore. **(Right)** Interfacial charge-transfer processes in a metal semiconductor nanoparticle

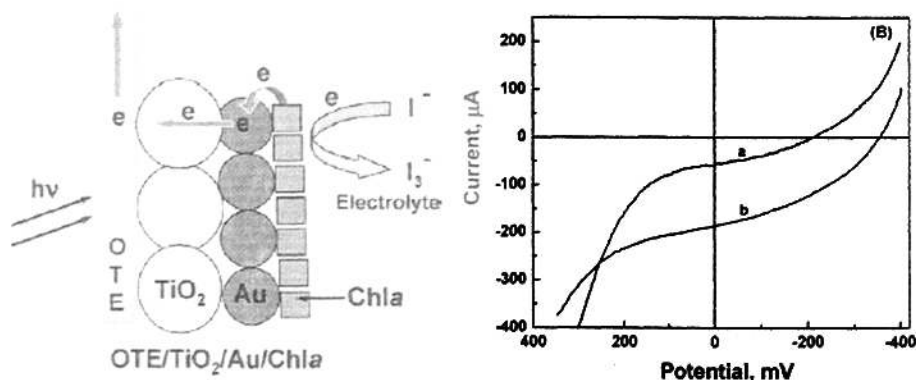


Fig.1-22 (Left) Mechanism of Photocurrent Generation in the Photoelectrochemical Cell Using OTE/TiO₂/Au/Chla as Photoanode; **(Right)** *I-V* characteristics of (a) OTE/TiO₂/Chla and (b) OTE/TiO₂/Au/Chla electrodes under visible light illumination. Electrolyte used was 0.5 M LiI and 0.01 M I₂ in acetonitrile; counter electrode: Pt gauze; reference electrode: SCE.

纳米粒子与分子界面电荷转移的应用

上述部分已经提及纳米粒子与分子之间的界面电荷传递会使激发电子与空穴的复合过程变慢,利用这种慢化过程,可以设计出高效的光能转换器件或光伏电池^[92-96]。如Barazzouk等人^[97]以叶绿素作为光敏天线,在光透明电极(Optically transparent electrodes (OTE))为基底的模板上组装二氧化钛/金/叶绿素的纳米粒

子与光敏分子组成的光伏电池,发现金纳米粒子能很好的捕获光敏分子中的激发电子,在这一体系中形成电荷分离态从而产生光电流。进一步的研究发现,金纳米粒子不仅能捕获激发电子,还能作为电子的传输通道来调节电子在这一体系中的传输速率与传输效率^[97](图1-22)。

巧妙利用这种表面分子与纳米粒子内核由于电荷转移所引起的光谱变化,甚至可以达到单分子检测的水平。如图1-23所示是将苯并蔡分子接上一个烷基化的长链后,将这一分子以单分子层组装到半导体或导电性的电极上,然后激发分子,可以观察到由于被激发分子向电极进行电荷转移与反向的电极向分子进行电荷转移的这一循环过程而引起的荧光发射“开-关”行为。这种“开-关”行为的时间间隔可以达到毫秒量级^[98]。

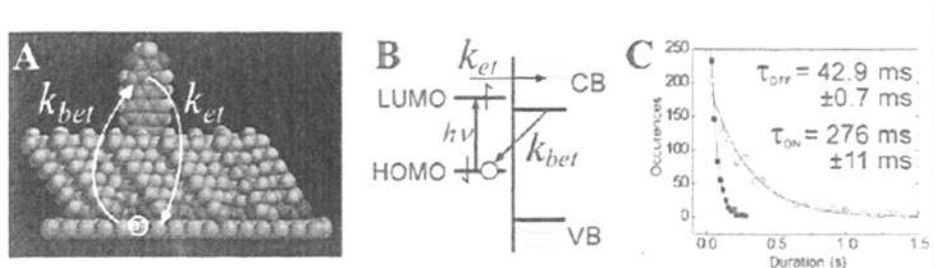


Fig.1-23. Electron transport at pyrene compounds adsorbed onto conducting substrates. (A) Schematic diagram. (B) Energy level diagram. (C) Decay kinetics.

1.5 瞬态光谱法在研究纳米粒子与小分子反应中的应用

纳米粒子与小分子之间的相互作用,无论是表面吸附还是能量或电荷的传递过程,都是一个动态的快速平衡过程。因此,研究这种相互作用的实验手段必须是灵敏的而且快速的。在对体系施加一个扰动因素后,能快速获取中间态物质的生成与衰变,时间分辨光谱法在这一方面具有特定的优势。瞬态光谱是指一类具有时间分辨能力的光谱学实验手段,常用的有诸如时间分辨荧光光谱、纳秒激光光解、皮秒激光光解以及飞秒超快吸收谱。不同时间分辨能力的实验手段所获得的结果所反映的过程是不一样的:时间分辨能力越高,越有可能观察到反应的初级过程,时间分辨能力低时就只能观察到次级反应过程。如在飞秒光谱中,可以直接观察到半导体或金属纳米粒子被激发后的声子或光电子在晶格中的弛豫与湮灭的过程^[99-101];在皮秒光谱中可以观察到纳米粒子向微环境中的分子发生电荷或能量转移的过程^[102-104];在纳秒光谱中可以观察界面电荷转移后所产生的电

荷分离态的中间态物质（阴、阳离子自由基）的衰减与弛豫过程^[105-106]。

1.6 选题依据

如前所述,研究纳米粒子与微环境的相互作用不仅在基础研究中有一定的重要性,而且在深入了解纳米粒子在微环境下与被吸附小分子的相互作用后,可以为纳米粒子在实际应用中提供很好的实验依据。但是,由于面向实际应用的需要,以前的研究主要集中在半导体与金属纳米粒子上,很少有文献或有人系统的研究各种纳米粒子在微环境下与被吸附分子相互作用时所具有的共性之处或相异之处。例如,对于纳米粒子与环境或表面被吸附分子的电荷传递来说,由于组成纳米粒子的材料导电性或氧化还原电位的不同,在这一过程中它所表现出来的性质应该是完全相异的。对于半导体(如TiO₂、CdSe)或金属(如Ag、Au)纳米粒子来说,它们是电子的良好导体,电子可以在纳米粒子内部沉积或传递。但对于如高分子聚合物纳米粒子或二氧化硅纳米粒子来说,电子只能在其表面进行传递,而且电子不能在纳米粒子中发生沉积^[107]。因此,有必要研究由各种不同材料制备的纳米粒子在微环境下与小分子的相互作用,探求在这一作用过程中的各种外部影响因素、与各种纳米粒子的特性相关的因素以及与纳米粒子所处环境相关的影响因素,从而总结出这一过程中的共性及个性,为研究各种纳米粒子与微环境的相互作用提供一个规律性的指导。

1.7 选题意义

纳米科学经过几十年的发展,各种纳米材料的制备技术已经成熟,人们已经可以根据需要制备各种不同形貌和不同大小的纳米材料,这些纳米材料已经逐步从实验室走向实际应用。但是在真正达到实际应用之前,还需要在分子水平上了解纳米材料在微环境下与被吸附小分子的相互作用方式及相互作用的过程。尤其需要的是能够找出针对各种不同材料制成的纳米粒子在微环境下与小分子之间相互作用共同规律(假如存在这种共同规律的话)以指导实际应用。因为面对如此众多的纳米材料与各种各样的小分子来说,人们不可能一一去研究它们个体之间的作用,只能凭借有限有实验数据去推导一般的规律。鉴于此,本论文中选择了不同的纳米粒子与不同的小分子作为研究对象,采用瞬态光谱的方法来研究它们之间的相互作用,试图探索纳米粒子在微环境下与吸附分子相互作用共同

性规律，为纳米材料的实际应用提供一定的理论基础。

1.8 参考文献

- [1] *Nanoscale Materials in Chemistry*. Klabunde K. J., 2001, John Wiley & Sons, Inc.
- [2] Niemeyer C. M., Nanoparticles, Proteins, and Nucleic Acids: Biotechnology Meets Materials Science, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**(2001), 4128 - 4158
- [3] Y. Yin, Alivisatos A. P., Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface, *Nature*, **437**(2005), 664-670
- [4] Thomas P.J., Kulkarni G.U., From colloids to nanotechnology: Investigations on magic nuclearity palladium nanocrystals, *Current Science*, **85**(2003), 1760-1766
- [5] Vinod, C. P., Kulkarni, G. U., Rao, C. N. R., Size-dependent changes in the electronic structure of metal clusters as investigated by scanning tunneling spectroscopy, *Chem. Phys.Lett.*, **289**(1998), 329-333.
- [6] Zhang J. Z., Ultrafast Studies of Electron Dynamics in Semiconductor and Metal Colloidal Nanoparticles: Effects of Size and Surface, *Acc. Chem. Res.* **30**(1997), 423-429
- [7] Astruc D., Lu F., Aranzas J. R., Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**(2005), 7852 – 7872
- [8] Raimondi F., G. Scherer G., Kötz R., Wokaun A., Nanoparticles in Energy Technology: Examples from Electrochemistry and Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**(2005), 2190 – 2209
- [9] Franceschetti A., Pennycook S.J., Pantelides S.T., Oxygen chemisorption on Au nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* **374** (2003) 471–475
- [10] Zhou J., Li Z., Wang W., Fan K., Density functional study of the interaction of molecular oxygen with small neutral and charged silver clusters, *Chem. Phys. Lett.* **421** (2006) 448–452
- [11] Stark W. J., Maciejewski M., Mädler L., Pratsinis S. E., Baiker A., Flame-made nanocrystalline ceria/zirconia: structural properties and dynamic oxygen exchange capacity, *J.of Catal.* **220** (2003) 35–43
- [12] Milosavljevic B. H., Meisel D., Kinetic and Thermodynamic Aspects of Adsorption on Silica Nanoparticles. A Pulse Radiolysis Study, *J. Phys. Chem. B* **108**(2004), 1827-1830
- [13] Zhang Q.L., Du L.C., Weng Y.X., Wang L., Chen Ha., Particle-Size-Dependent Distribution of Carboxylate Adsorption Sites on TiO₂ Nanoparticle Surfaces: Insights into the Surface Modification of Nanostructured TiO₂ Electrodes, *J. Phys. Chem. B* **108**(2004), 15077-15083
- [14] Chen S., Huang K., Electrochemical and Spectroscopic Studies of Nitrophenyl Moieties Immobilized on Gold Nanoparticles, *Langmuir* **16**(2000), 2014-2018
- [15] Jeunieu L., Alin V., Nagy, J. B. Adsorption of Thiocyanine Dyes on Silver Halide Nanoparticles: Study of the Adsorption Site, *Langmuir* **16**(2000), 597-606
- [16] Joo S.W., Kim W.J., Yoon W.S., Choi I.S., Adsorption of 4,4'-biphenyl diisocyanide on gold nanoparticle surfaces investigated by surface-enhanced Raman scattering, *J. Raman Spectrosc.*, **34**(2003), 271-275.
- [17] Kerker, M. The optics of colloidal silver: something old and something new, *J. Colloid Interface Sci.*, **105**(1985), 297-314.
- [18] Jiang X., Jiang J.G., Jin Y.D., Wang E.K., Dong S.J., Effect of Colloidal Gold Size on the Conformational Changes of Adsorbed Cytochrome c: Probing by Circular Dichroism, UV-Visible,

- and Infrared Spectroscopy, *Biomacromolecule*, 6(2005), 46-53
- [19] Hernández F. E., Yu S., García M., Campiglia A. D., Fluorescence Lifetime Enhancement of Organic Chromophores Attached to Gold Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 109(2005), 9499-9504
- [20] Choia S., Leeb S., Hwanga Y., Leea K., Kang H., Interaction between the Surface of the silver nanoparticles prepared by g-irradiation and organic molecules containing thiolgroup, *Radiat. Phys. Chem.* 67 (2003) 517-521
- [21] Solberg D., Wågberg L., Adsorption and flocculation behavior of cationic polyacrylamide and colloidal silica, *Colloids and Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 219 (2003) 161-172
- [22] Henglein A., Meisel D., Spectrophotometric Observations of the Adsorption of Organosulfur Compounds on Colloidal Silver Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 102(1998), 8364-8366
- [23] Wang W., Gu B., Liang L., Hamilton W. A., Adsorption and Structural Arrangement of Cetyltrimethylammonium Cations at the Silica Nanoparticle-Water Interface, *J. Phys. Chem. B* 108(2004), 17477-17483
- [24] Maniwa Y., Kataura H., Abe M., Udaka A., Suzuki S., et al., Ordered water inside carbon nanotubes: formation of pentagonal to octagonal ice-nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, 401(2005), 534-538.
- [25] Barth J. V., G. Costantini, Kern K., Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces, *Nature*, 437(2005), 671-679
- [26] Sanchez-Cortes S., Berenguel R. M., Madejón A., Pérez-Méndez M., Adsorption of Polyethyleneimine on Silver Nanoparticles and Its Interaction with a Plasmid DNA: A Surface-Enhanced Raman Scattering Study, *Biomacromolecules* 3(2002), 655-660
- [27] Anikin K., Ro1cker C., Wittemann A., Wiedenmann J., et al., Polyelectrolyte-Mediated Protein Adsorption: Fluorescent Protein Binding to Individual Polyelectrolyte Nanospheres, *J. Phys. Chem. B*, 109(2005), 5418-5420
- [28] Tang Z., Ozturk B., Wang Y., Kotov N. A., Simple Preparation Strategy and One-Dimensional Energy Transfer in CdTe Nanoparticle Chains, *J. Phys. Chem. B* 108(2004), 6927-6931
- [29] Chowdhury P. S., Sen P., Patra A., Optical properties of CdS nanoparticles and the energy transfer from CdS nanoparticles to Rhodamine 6G, *Chem. Phys. Lett.* 413 (2005) 311-314
- [30] T. Huang, Murray R. W., Quenching of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ Fluorescence by Binding to Au Nanoparticles, *Langmuir* 18(2002), 7077-7081
- [31] Ding F., Zhao H., Jin L., Zheng D., Study of the influence of silver nanoparticles on the second-order scattering and the fluorescence of the complexes of Tb(III) with quinolones and determination of the quinolones, *Anal. Chim. Acta* 566 (2006) 136-143
- [32] Carminati R., Greffet J.-J., Henkel C., Vigoureux J.M., Radiative and non-radiative decay of a single molecule close to a metallic nanoparticle, *Optics Comm.* 261 (2006) 368-375
- [33] Casanova D., D. Giaume, Gacoin T., Boilot J., Alexandrou A., Single Lanthanide-doped Oxide Nanoparticles as Donors in Fluorescence Resonance Energy Transfer Experiments, *J. Phys. Chem. B* 110(2006), 19264-19270
- [34] Oh E., Hong M., Lee D., Nam S., Yoon H. C., Kim H., Inhibition Assay of Biomolecules based on Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET) between Quantum Dots and Gold Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 127(2005), 3270-3271
- [35] Pompa P.P., Chiuri R., Manna L., Pellegrino T., del Mercato L.L., et al., Fluorescence resonance energy transfer induced by conjugation of metalloproteins to nanoparticles, *Chem. Phys.*

Lett. 417 (2006) 351–357

- [36] Gu T., Ye T., Simon J. D., Whitesell J. K., Fox M. A., Subpicosecond Transient Dynamics in Gold Nanoparticles Encapsulated by a Fluorophore-Terminated Monolayer, *J. Phys. Chem. B* 107(2003), 1765-1771
- [37] Ghosh S. K., Pal A., Kundu S., Nath S., Pal T., Fluorescence quenching of 1-methylaminopyrene near gold nanoparticles: size regime dependence of the small metallic particles, *Chem. Phys. Lett.* 395 (2004) 366–372
- [38] Qu F., Morais P. C., An Oxide Semiconductor Nanoparticle in an Aqueous Medium: A Surface Charge Density Investigation, *J. Phys. Chem. B* 104(2000), 5232-5236
- [39] Jennings T. L., Singh M. P., Strouse G. F., Fluorescent Lifetime Quenching near d=1.5 nm Gold Nanoparticles: Probing NSET Validity, *J. Am. Chem. Soc.* 128(2006), 5462-5467
- [40] Cui H., Zhang Z.F., Shi M.J., Xu Y., Wu Y.L., Light Emission of Gold Nanoparticles Induced by the Reaction of Bis(2,4,6-trichlorophenyl) Oxalate and Hydrogen Peroxide, *Anal. Chem.* 77(2005), 6402-6406
- [41] Wang L., Tan W., Multicolor FRET Silica Nanoparticles by Single Wavelength Excitation, *Nano Lett.*, 6(2006), 84-88
- [42] Shin H. J., Hwang I., Hwang Y.N., Kim D., et al., Comparative Investigation of Energy Relaxation Dynamics of Gold Nanoparticles and Gold-Polypyrrole Encapsulated Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 107(2003), 4699-4704
- [43] Locklin J., Patton D., Deng S., Baba, A. Millan M., Advincula R. C., Conjugated Oligothiophene-Dendron-Capped CdSe Nanoparticles: Synthesis and Energy Transfer, *Chem. Mater.* 16(2004), 5187-5193
- [44] Riwozki K., M. Haase, Colloidal YVO₄:Eu and YP_{0.95}V_{0.05}O₄:Eu Nanoparticles: Luminescence and Energy Transfer Processes, *J. Phys. Chem. B* 105(2001), 12709-12713
- [45] Darugar Q., Qian W., El-Sayed M. A., Size-Dependent Ultrafast Electronic Energy Relaxation and Enhanced Fluorescence of Copper Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 110(2006), 143-149
- [46] Mohamed M. B., Burda C., El-Sayed M. A., Shape Dependent Ultrafast Relaxation Dynamics of CdSe Nanocrystals: Nanorods vs Nanodots, *Nano Lett.*, 1(2001), 589-593
- [47] Hu M., Petrova H., Chen J., McLellan J. M., Siekkinen A. R., et al., Ultrafast Laser Studies of the Photothermal Properties of Gold Nanocages, *J. Phys. Chem. B*, 110(2006), 1520-1524
- [48] Hu M., Wang X., Hartland G. V., et al., Heat dissipation in gold–silica core-shell nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* 372 (2003), 767–772
- [49] Ma Q., Su X.G., Wang X.Y., Wan Y., et al., Fluorescence resonance energy transfer in doubly-quantum dot labeled IgG system, *Talanta* 67 (2005), 1029–1034
- [50] Sudeep P. K., Ipe B., K. Thomas G., George M. V., Barazzouk S., et al., Fullerene-Functionalized Gold Nanoparticles. A Self-Assembled Photoactive Antenna-Metal Nanocore Assembly, *Nano Lett.*, 2(2002), 29-35
- [51] Amendolaa V., Mattei G., Cusan C., Prato M., Meneghetti M., Fullerene non-linear excited state absorption induced by gold nanoparticles light harvesting, *Synthetic Metals* 155(2005), 283–286
- [52] Zhao Y., Jiang Y., Fang Y., Quenching and enhancement of fluorescence of fullerene molecules on gold particle, *Chem. Phys.* 323 (2006), 169–172
- [53] Licht S., Multiple Band Gap Semiconductor/Electrolyte Solar Energy Conversion, *J. Phys.*

Chem. B 105(2001), 6281-6294

[54] Hone D. C., Walker P. I., Richard E.G., FitzGerald S., et al., Generation of Cytotoxic Singlet Oxygen via Phthalocyanine-Stabilized Gold Nanoparticles: A Potential Delivery Vehicle for Photodynamic Therapy, *Langmuir* 18(2002), 2985-2987

[55] Ray P. C., Fortner A., Darbha G. K., Gold Nanoparticle Based FRET Assay for the Detection of DNA Cleavage, *J. Phys. Chem. B*, 110(2006), 20745-20748

[56] Chen S., Chang H.T., Nile Red-Adsorbed Gold Nanoparticles for Selective Determination of Thiols Based on Energy Transfer and Aggregation, *Anal. Chem.* 76(2004), 3727-3734

[57] Meyer G. J., Molecular control of photo-induced electron and energy transfer at nanocrystalline semiconductor interfaces, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.* 158 (2003), 119-124

[58] Li S., I. Germanenko N., El-Shall M. S., Semiconductor Nanoparticles in Contact: Quenching of the Photoluminescence from Silicon Nanocrystals by WO₃ Nanoparticles Suspended in Solution, *J. Phys. Chem. B* 102(1998), 7319-7322

[59] Narayanan R., El-Sayed M. A., Effect of Nanocatalysis in Colloidal Solution on the Tetrahedral and Cubic Nanoparticle SHAPE: Electron-Transfer Reaction Catalyzed by Platinum Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 108(2004), 5726-5733

[60] Creutz C., Brunshwig B. S., Sutin N., Interfacial Charge-Transfer Absorption: Semiclassical Treatment, *J. Phys. Chem. B* 109(2005), 10251-10260

[61] Creutz C., Brunshwig B. S., Norman Sutin, Interfacial charge transfer absorption: Application to metal-molecule assemblies, *Chem. Phys.* 324 (2006), 244-258

[62] Ghosh H. N., Asbury J. B., Lian T., Direct Observation of Ultrafast Electron Injection from Coumarin 343 to TiO₂ Nanoparticles by Femtosecond Infrared Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 102(1998), 6482-6486

[63] Ramakrishna G., Singh A. K., Palit D. K., Ghosh H. N., Dynamics of Interfacial Electron Transfer from Photoexcited Quinizarin (Qz) into the Conduction Band of TiO₂ and Surface States of ZrO₂ Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 108(2004), 4775-4783

[64] Ghosh H., Charge Transfer Emission in Coumarin 343 Sensitized TiO₂ Nanoparticle: A Direct Measurement of Back Electron Transfer, *J. Phys. Chem. B* 103(1999), 10382-10387

[65] Lewis J. D., Bussotti L., Foggi P., Perutz R. N., Moore J. N., Picosecond Forward Electron Transfer and Nanosecond Back Electron Transfer in an Azacrown-Substituted [(bpy)Re(CO)₃(L)]⁺ Complex: Direct Observation by Time-Resolved UV-Visible Absorption Spectroscopy, *J. Phys. Chem. A* 106(2002), 12202-12208

[66] Weng Y.X., Wang Y.Q., Asbury J. B., Ghosh H. N., Lian T., Back Electron Transfer from TiO₂ Nanoparticles to Fe_{III}(CN)₆³⁻: Origin of Non-Single-Exponential and Particle Size Independent Dynamics, *J. Phys. Chem. B* 104(2000), 93-104

[67] Ramakrishna G., Singh A. K., Palit D. K., Ghosh H. N., Slow Back Electron Transfer in Surface-Modified TiO₂ Nanoparticles Sensitized by Alizarin, *J. Phys. Chem. B* 108(2004), 1701-1707

[68] Matylitsky V. V., Lenz M. O., J. Wachtveitl, Observation of pH-Dependent Back-Electron-Transfer Dynamics in Alizarin/TiO₂ Adsorbates: Importance of Trap States, *J. Phys. Chem. B* 110(2006), 8372-8379

[69] Lahav M., Heleg-Shabtai V., Wasserman J., Katz E., et al., Photoelectrochemistry with Integrated Photosensitizer-Electron Acceptor and Au-Nanoparticle Arrays, *J. Am. Chem. Soc.*

122(2000), 11480-11487

[70] D. Pant, N. Levinger E., Dynamics of polar solvation at the surface of a ZrO₂ nanoparticle, *Chem. Phys. Lett.*, 292(1998), 200-206

[71] Narayanan R., El-Sayed M. A., Effect of Catalytic Activity on the Metallic Nanoparticle Size Distribution: Electron-Transfer Reaction between Fe(CN)₆ and Thiosulfate Ions Catalyzed by PVP-Platinum Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 107(2003), 12416-12424

[72] Ramakrishna G., Ghosh H. N., Singh A. K., Palit D. K., Mittal J. P., Dynamics of Back-Electron Transfer Processes of Strongly Coupled Triphenyl Methane Dyes Adsorbed on TiO₂ Nanoparticle Surface as Studied by Fast and Ultrafast Visible Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 105(2001), 12786-12796

[73] Chen, S.; Murray, R. W., Electrochemical Quantized Capacitance Charging of Surface Ensembles of Gold Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 103(1999), 9996-10000

[74] Asbury J. B., Hao E., Wang Y., Ghosh H. N., T. Lian, Ultrafast Electron Transfer Dynamics from Molecular Adsorbates to Semiconductor Nanocrystalline Thin Films, *J. Phys. Chem. B* 105(2001), 4545-4557

[75] Cheng J., Wang S., Li X., Yan Y., Yang S., Yang C., Wang J., Ge W., Fast Interfacial Charge Separation in Chemically Hybridized CdS-PVK Nanocomposites Studied by Photoluminescence and Photoconductivity Measurements, *Chem. Phys. Lett.* 333(2001), 375-380

[76] Roberti T. W., Smith B. A., Zhang J. Z., Ultrafast electron dynamics at the liquid-metal interface: Femtosecond studies using surface plasmons in aqueous silver colloid, *J. Chem. Phys.* 102(1995), 3860-3866

[77] Zhang J. Z., Interfacial Charge Carrier Dynamics of Colloidal Semiconductor Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 104(2000), 7239-7253

[78] Kamat P. V., Flumiani M., Hartland G. V., Picosecond Dynamics of Silver Nanoclusters. Photoejection of Electrons and Fragmentation, *J. Phys. Chem. B* 102(1998), 3123-3128

[79] Grela M. A., Brusa M. A., Colussi A. J., Harnessing Excess Photon Energy in Photoinduced Surface Electron Transfer between Salicylate and Illuminated Titanium Dioxide Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 101(1997), 10986-10989

[80] Ahmadi T. S., Logunov S. L., El-Sayed M. A., Picosecond Dynamics of Colloidal Gold Nanoparticles, *J. Phys. Chem.* 100(1996), 8053-8056

[81] Lou Y., Chen X., Samia A. C., Burda C., Femtosecond Spectroscopic Investigation of the Carrier Lifetimes in Digenite Quantum Dots and Discrimination of the Electron and Hole Dynamics via Ultrafast Interfacial Electron Transfer, *J. Phys. Chem. B* 107(2003), 12431-12437

[82] T. Gu, T. Ye, Simon J. D., Whitesell J. K., Fox M. A., Subpicosecond Transient Dynamics in Gold Nanoparticles Encapsulated by a Fluorophore-Terminated Monolayer, *J. Phys. Chem. B* 107(2003), 1765-1771

[83] Landes C., Burda C., Braun M., El-Sayed M. A., Photoluminescence of CdSe Nanoparticles in the Presence of a Hole Acceptor: n-Butylamine, *J. Phys. Chem. B* 105(2001), 2981-2986

[84] Sharma S. N., Pillai Z. S., Kamat P. V., Photoinduced Charge Transfer between CdSe Quantum Dots and p-Phenylenediamine, *J. Phys. Chem. B* 107(2003), 10088-10093

[85] Narayanan R., El-Sayed M. A., Changing Catalytic Activity during Colloidal Platinum Nanocatalysis Due to Shape Changes: Electron-Transfer Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 126(2004), 7194-7195

[86] Teresa L., Gómez R., Interfacial electron transfer at TiO₂ nanostructured electrodes modified

- with capped gold nanoparticles: The photoelectrochemistry of water oxidation, *Electrochem. Comm.* **7**(2005), 1218–1224
- [87] McFarland, E. W.; Tang, J., A photovoltaic device structure based on internal electron emission, *Nature* **421**(2003), 616–618
- [88] Subramanian V., Wolf E. E., Kamat P. V., Green Emission to Probe Photoinduced Charging Events in ZnO-Au Nanoparticles. Charge Distribution and Fermi-Level Equilibration, *J. Phys. Chem. B* **107**(2003), 7479–7485
- [89] Subramanian, V.; Wolf, E.; Kamat, P. V., Semiconductor-Metal Composite Nanostructures. To What Extent Do Metal Nanoparticles Improve the Photocatalytic Activity of TiO₂ Films?, *J. Phys. Chem. B* **105**(2001), 11439–11446
- [90] Dimitrijevic N. M., Rajh T., Saponjic Z. V., Garza L., Tiede D. M., Light-Induced Charge Separation and Redox Chemistry at the Surface of TiO₂/Host-Guest Hybrid Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* **108**(2004), 9105–9110
- [91] Lee D., Donkers R. L., DeSimone J. M., Murray R. W., Voltammetry and Electron-Transfer Dynamics in a Molecular Melt of a 1.2 nm Metal Quantum Dot, *J. Am. Chem. Soc.* **125**(2003), 1182–1183
- [92] Nanu M., Schoonman J., Goossens A., Nanocomposite Three-Dimensional Solar Cells Obtained by Chemical Spray Deposition, *Nano.Lett.* **5**(2005), 1716–1719
- [93] Bergeron B. V., Marton A., Oskam G., Meyer G. J., Dye-Sensitized SnO₂ Electrodes with Iodide and Pseudohalide Redox Mediators, *J. Phys. Chem. B* **109**(2005), 937–943
- [94] Hattori S., Wada Y., Yanagida S., Fukuzumi S., Blue Copper Model Complexes with Distorted Tetragonal Geometry Acting as Effective Electron-Transfer Mediators in Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* **127**(2005), 9648–9654
- [95] Horiuchi T., Miura H., Sumioka K., Uchida S., High Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Metal-Free Indoline Dyes, *J. Am. Chem. Soc.* **126**(2004), 12218–12219
- [96] Wang P., Abrusci A., Wong H. M. P., Svensson M., Mats R. Andersson, and Neil C. Greenham, Photoinduced Charge Transfer and Efficient Solar Energy Conversion in a Blend of a Red Polyfluorene Copolymer with CdSe Nanoparticles, *Nano Lett.*, **6**(2006), 1789–1793
- [97] Barazzouk S., Kamat P. V., Hotchandani S., Photoinduced Electron Transfer between Chlorophyll *a* and Gold Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* **109**(2005), 716–723
- [98] Holman, M. W., Liu, R., Zang, L., Adams, D. M., Single-Molecule Spectroscopy of Interfacial Electron Transfer, *J. Am. Chem. Soc.* **125**(2003), 12649–12654
- [99] Sengupta A., Mandal K. C., Zhang J. Z., Ultrafast Electronic Relaxation Dynamics in Layered Iodide Semiconductors: A Comparative Study of Colloidal BiI₃ and PbI₂ Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* **104**(2000), 9396–9403
- [100] Eustis S., Krylova G., Eremenko A., Smirnova N., Schill A. W., El-Sayed M., Growth and fragmentation of silver nanoparticles in their synthesis with a fs laser and CW light by photo-sensitization with benzophenone, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **4**(2005), 154–159
- [101] Yang S., Kelley D. F., Transient Absorption Spectra and Dynamics of InSe Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* **110**(2006), 13430–13435
- [102] Benkő G., Hilgendorff M., Yartsev A. P., Sundström V., Electron Injection and Recombination in Fluorescein 27-Sensitized TiO₂ Thin Films, *J. Phys. Chem. B* **105**(2001), 967–974
- [103] Caregnato P., Mora V. C., Roux G. C., Ma'rtire D. O., Gonzalez M. C., A Kinetic Study of

the Reactions of Sulfate Radicals at the Silica Nanoparticle-Water Interface, *J. Phys. Chem. B* **107**(2003), 6131-6138

[104] Martini I., Hodak J. H., Hartland G. V., Efficient, Rapid Photooxidation of Chemisorbed Polyhydroxyl Alcohols and Carbohydrates by TiO₂ Nanoparticles in an Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. B* **108**(2004), 12512-12517

[105] Mintova S., Waele V. De, Hölzl M., Schmidhammer U., Mihailova B., Riedle E., Bein T., Photochemistry of 2-(2-Hydroxyphenyl)benzothiazole Encapsulated in Nanosized Zeolites, *J. Phys. Chem. A* **108**(2004), 10640-10648

[106] Yamada K., Tokumoto Y., Nagata T., Mafune F., Mechanism of Laser-induced Size-reduction of Gold Nanoparticles as Studied by Nanosecond Transient Absorption Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* **110**(2006), 11751-11756

[107] Bergeron B. V., Meyer G. J., Reductive Electron Transfer Quenching of MLCT Excited States Bound To Nanostructured Metal Oxide Thin Films, *J. Phys. Chem. B* **107**(2003), 245-254

第二章 实验装置及数据处理

2.1 激光光解装置

本论文所采用的实验技术为激光光解 (laser photolysis), 所用仪器的时间分辨能力为纳秒-微秒。这一方法的使用最早可追溯至二十世纪四十年代的闪光光解, 由 Norrish 和 Porter 发展而成。他们两人由于这一卓越贡献在 1967 年获得诺贝尔奖^[1]。

激光光解的基本原理就是采用扰动弛豫方法来探测溶液中化学反应的中间态物种, 测定瞬态产物的各种物理化学参数, 研究瞬态产物在各种微环境下的动态演变过程, 推导相应的反应机理。在一个样品中, 施加以一束强光, 将样品激发到相应的中间态, 然后用光学的方法来检测中间态物种的信号随时间的变化。一般的瞬态光谱有两种, 即中间态产物的衰减图与中间态产物的吸收谱。在某一波长下、不同时间尺度下得到的中间产物吸收随时间变化的信号就是瞬态衰减光谱 (图 2-1 左图)。在同一时间尺度上记录样品在不同波长下对光的吸收, 所得到的图就是不同中间产物的全吸收瞬态光谱 (图 2-1 右图)。

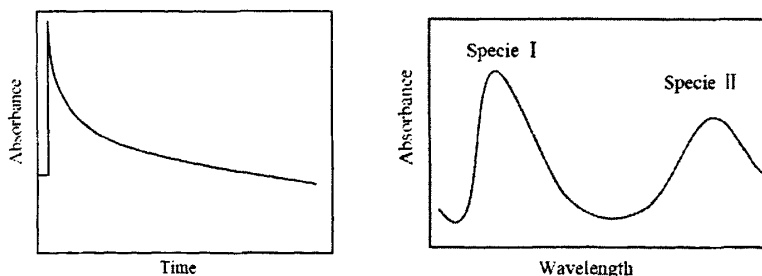
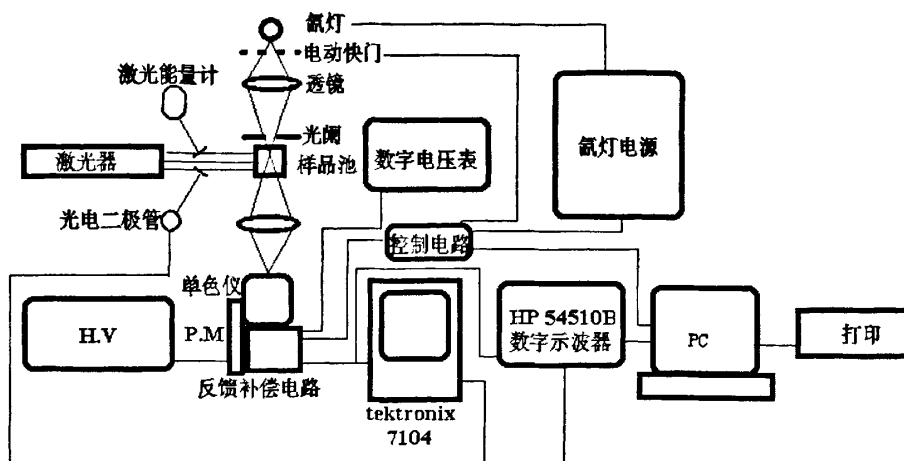


Fig. 2-1 Typical decay profile (left) and transient absorption spectrum (right) of transition species in laser photolysis

本论文所使用的激光光解装置原理图如下。它由五个相对独立的系统组成, 即激发源(激光器)、分析光路、电源时序控制、反馈补偿和数据采集处理系统。



微秒（毫秒）- 纳秒时间分辨吸收激光光解装置原理图

Fig.2-2 Schematic illustration of laser photolysis apparatus

2.1.1 激发光源

激发光源的作用就是将样品从基态激发到中间态，以便观测中间态产物随着时间的衰减变化。最初的闪光光解的激发光源为普通强光源，如高压汞灯、氙灯等。随着科技的进步，逐步被气体激光所替代。现在气体激光又被更为先进的固体激光、如 Nd:YAG 激光，波长连续可调的染料激光等代替。同时时间分辨能力也随着脉冲激发光源的脉宽缩短而得到极大的提升。这是因为在激光光解的系统中，装置的时间分辨能力在很大程度上受激发光源的每一个激光脉冲宽度的限制。本论文第三章所用激发光源为 308 nm 的气体激光 (FWHM: 25 ns, 30-40 mJ/pulse)；第四、六、七章所用光源为可倍频的 Nd: YAG 固体激光 (FWHM: 3-6 ns, 10-20 mJ/pulse @266 nm and 20-30 mJ/pulse@355 nm)。

2.1.2 分析光光路系统

分析光路的作用就是分析由激光激发的中间态产物。对灯的要求不仅应具有较宽的发射波长范围、极高的光强，而且还要求发出的光脉冲具有一段较为平坦的部分，即其光电压波形应为良好的矩形以便得到基线平整的时间分辨信号。在本装置中，通过灯电源对氙灯施加脉冲高压使之瞬间加亮来获取最佳信噪比。同时，要求分析光的脉冲应与脉冲激光通过样品的时间同步，以达到实时检测信号

的产生以及信号衰减的全过程。

2.1.3 电源、时序控制系统

电源与时序控制系统就是控制激光与分析光的同步并同时分析光的氙灯施加高压进行瞬时加亮。电源时序系统是控制激光器、分析光等系统脉冲信号的关键。这些脉冲信号的脉宽及信号强弱都是通过时序系统来进行控制。如下所示是一典型的时序控制顺序：

通常的顺序是：开启快门（30ms） \Rightarrow （在快门完全开启时刻）氙灯加亮（2ms） \Rightarrow （延迟 0.1ms 后）开始补偿（把加亮电平拉回零基线，10 ms） \Rightarrow （在开始补偿后延迟 0.1ms）加亮电压采样 \Rightarrow （在加亮开始的同时）触发激光器产生激光 \Rightarrow 采用光导纤维传送微量激光至光电倍增管转换成电信号，然后触发数字示波器开始扫描，显示瞬态吸收信号。

2.1.4 信号反馈补偿系统

由于在本系统中，是在强信号（加亮电压，一般可达 6 伏左右）中采集弱信号（样品信号，一般为几十到一百多毫伏），因此，为了提高信号采集的灵敏度，采用了信号反馈补偿系统。这一系统的作用就是将加亮电压的强信号电平拉到零，同时必须将加亮电压换算成光吸收值（ I_0 ）记录下来。

2.1.5 信号获取及处理软件

本系统是利用单色仪将透过样品的分析光进行分光来获取光谱信息，然后通过光电倍增管将光信号转变为电信号并进行放大，再以数字示波器将电信号进行记录并转变为数字信号，最后用电脑记录存储得到的最终实验数据。

2.2 数据处理方法^[2-3]

与紫外吸收分光光度计的原理相同，在激光光解中对信号的处理也是基于朗伯-比尔定律。在稀溶液中，一定光程长的溶液的吸光度与溶液中吸光物质的浓度成正比。

$$A = -\log(I/I_0) = \varepsilon * c * l \quad 2-1$$

其中, I 是通过光的强度; I_0 是入射光的强度; ε 是物质的摩尔吸光系数; c 是吸光物质的浓度; l 是样品光程长。

如果一个中间产物在某一波长对光有强烈吸收, 那么, 当样品被激光激发后大量生成这种中间产物。在检测系统中, 随着样品中产物的逐步生成, 光透过率迅速减小 (以零时刻的光透过率为 100%), 中间产物达到最大浓度时, 光透过率最小。随后就随着中间产物的逐渐衰减, 光透过率逐步增大, 直到回到原来的光透过率值。因此, 可以对通过样品后的分析光的记录来得到中间产物随时间的变化, 即瞬态光谱。

在中间产物随时间衰减的过程中, 按照反应动力学方法可以根据衰减过程的不同, 分为一级动力学衰减和二级动力学衰减或多级动力学衰减。

2.2.1 一级反应动力学

在光化学反应中, 一级反应历程是极其普通的, 如三重激发态的衰变, 荧光、磷光的辐射衰变, 光敏分子的光裂解过程以及光异构化反应等都是一级反应的历程。

如果某一级反应中, 反应物 A 经光照后生成产物 P 的反应:



那么, 对反应物 A 来说, 它的一级反应动力学方程为:

$$\frac{d[A]}{dt} = -KA \quad 2-3$$

积分后为,

$$[A] = [A_0]e^{-Kt} \quad 2-4$$

式中: $[A_0]$ 是反应物的初始浓度, 即时间为 $t=0$ 时 A 的浓度。

式 2-4 两边取对数可得,

$$\ln[A] = \ln[A_0] - Kt \quad 2-5$$

从上式看出, 以 $\ln[A]$ 对时间 t 作图可以得到一条直线, 直线的斜率即为一级反应的速率常数 K (s^{-1}) (图 2-3 左图)。

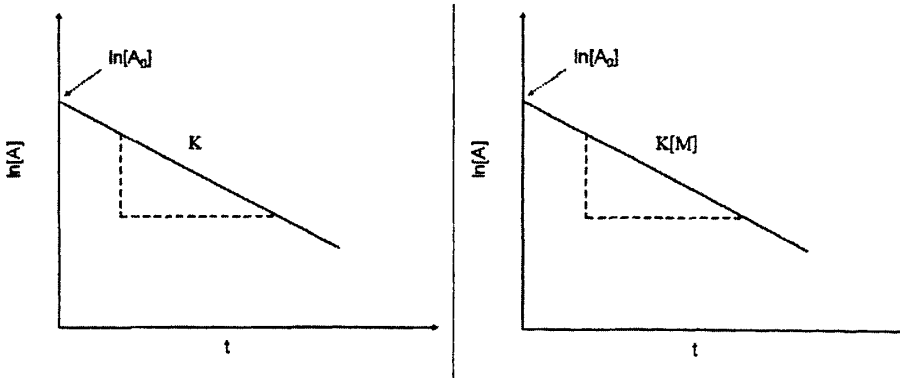


Fig. 2-3 First-order kinetics profile (left) and pseudo-first-order kinetics profile (right).

在实际的研究中，经常碰到一类情况就是一种反应物（M）的浓度远大于另一种反应物（A）的浓度，这时就可以按照所谓的准一级反应来处理实验数据。



2-6

即认为大浓度的反应物（M）在整个过程中它的浓度不会随时间变化，为一定值。因此，在处理过程中只要考虑小浓度的反应物（A）的浓度随时间的变化情况。这时，从准一级反应动力学中求得反应速率常数（ s^{-1} ）是实际反应速率常数与反应物M的浓度之积，这一值也通常称为表观速率常数（apparent reaction rate）。将这一反应速率常对M的浓度作图，直线斜率就是实际的反应速率常数 $K (dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$ (图 2-3 右图)。

2.2.2 二级反应动力学

在光化学反应中常见的还有二级反应动力学，如自由基之间的复合，激发态的歧化反应等。以激发态的歧化反应为例：



对激发态物种 R^* 来说，衰减速率为：

$$\frac{d[R^*]}{dt} = 2k[R^*]^2 \quad 2-8$$

上式积分，得：

$$\frac{1}{[R^*]} + \frac{1}{[R_0^*]} = 2kt \quad 2-9$$

式中 $[R_0^*]$ 是激发态的初始浓度，即 $t=0$ 时的浓度。

从上式可以看出，以 $1/[R^*]$ 对时间 t 作图，所得直线的斜率为 $2k(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ （图 2-4）。

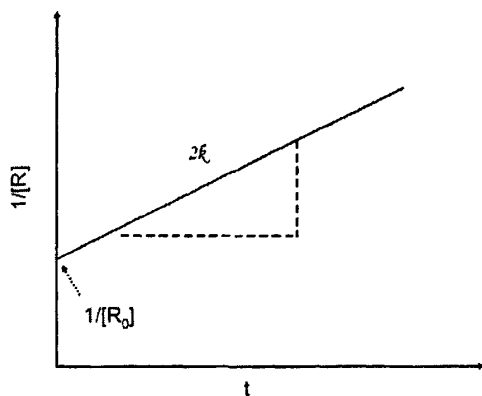


Fig. 2-4 Second-order kinetics profile

2.2.3 平均寿命与半衰期寿命

为了对快速反应的过程进行表征，在动力学中引入了中间态物质的寿命的概念。通常所说的是指半衰期（half-life）。半衰期的定义是指在反应过程中反应物消耗掉一半所用的时间，用 $t_{1/2}$ 来表示。对一个初始浓度为 a 的中间产物来说，在 $t_{1/2}$ 时它的浓度降为 $a/2$ 。

对一个一级反应来说，将 $a = a_0/2$ 代入式 2-5，则得到：

$$\ln 2 = k_1 t_{1/2} \quad 2-10$$

或者写成：

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_1 \quad 2-11$$

从上式可以看出，在一级动力学反应中，半衰期只与反应的速率有关，而与反应物的初始浓度无关。

对二级反应来说，将 $a = a_0/2$ 代入式 2-9，则得到：

$$t_{1/2} = a_0 / 2k_1 \quad 2-12$$

表明二级反应的半衰期与反应物的初始浓度与反应速率有关。

除了半衰期，在动力学中常常用来表示反应进程的还有平均寿命（mean lifetime），或者说寿命（lifetime），用 τ 来表示。平均寿命的定义是所有中间态物

质所经历的反应时间。

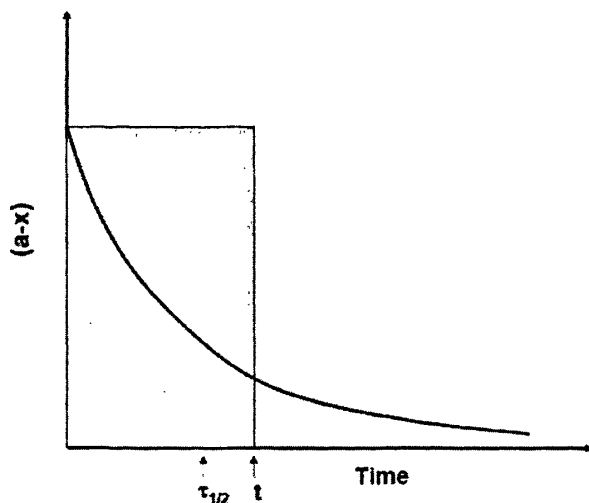


Fig.2-5 Diagrammatic comparison of the half-life and the mean lifetime for a first order reaction.

对一级反应来说，平均寿命被定义为：

$$t = \frac{\int_0^{\infty} ae^{-k_1 t} dt}{a} = \frac{1}{k_1} \quad 2-13$$

因此，从上式可以看出，对一级反应来说，当反应物浓度降低到初始浓度的 $1/e$ 时，所耗去的时间就是平均寿命。平均寿命的值要大于半衰期寿命 ($0.693/k_1$)。平均寿命与半衰期寿命的比较图示于图 2-5 中。

对二级反应来说，它的平均寿命是一个无限积分公式，因此通常不使用平均寿命。

2.3 参考文献

- [1] Fundamentals of Chemical Kinetics 基础化学动力学 Logan S.R. 世界图书出版社 (Longman)
- [2] 高分子光化学导论---基础和应用, 吴世康著
- [3] Molecular Spectroscopy 分子光谱, McHale J.L. 科学出版社

第三章 聚合物纳米粒子与甲基紫精相互作用的瞬态光谱研究

3.1 引言

在最近几十年,由于纳米材料在先进材料与电子器件等方面广阔的潜在应用而得到了广泛的研究^[1-6]。人们已经可以根据需要对纳米材料的外形、尺寸等进行精确的控制。与纳米材料制备方法的成熟技术相比,纳米材料与小分子相互作用的研究却相对较少。但是,纳米材料与周围微环境中的小分子相互作用是普遍存在的,研究这种相互作用也是相当重要的^[7-11]。深入了解纳米材料与小分子的相互作用可以为纳米材料加工与纳米器件制作等方面提供很好的理论依据^[12-16,24]。

本章研究以甲基紫精为探针分子,研究了由嵌段聚合物制备的具有核壳结构的聚合物纳米粒子与甲基紫精阳离子自由基之间的相互作用。在 308 nm 激光激发下,加入聚合物纳米粒子能强烈吸附甲基紫精阳离子,这种吸附会导致甲基紫精阳离子的动力学行为发生变化,被吸附的自由基寿命显著增加,衰减速率大为减小。

3.2 实验部分

3.2.1 试剂与材料

聚苯乙烯-聚四乙烯基吡啶 (PS-P4VP) 嵌段聚合物纳米粒子 (壳层: 聚苯乙烯; 核层: 聚四乙烯基吡啶粒, 径约为 60-70 nm) 由复旦大学高分子科学系陈道勇老师提供^[18]。甲基紫精 (methyl viologen) 与四氢呋喃 (THF) (光谱纯, Sigma-Aldrich 公司)。组成纳米粒子的嵌段聚合物结构经及聚合物纳米粒子的形貌、甲基紫精的分子结构列于图 3-1。

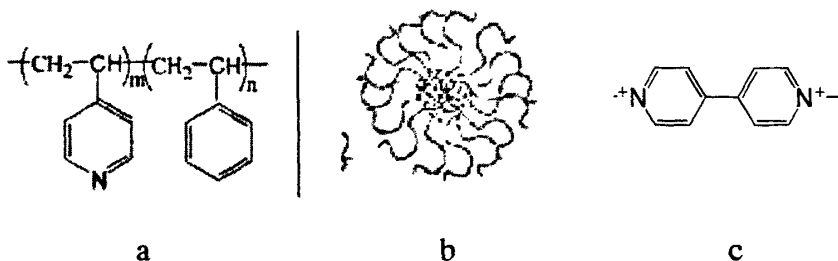


Fig. 3-1 Chemical Structure of PS-P4VP (a), scheme of PS-P4VP nanoparticle (b) and chemical structure of methyl viologen (c)

3.2.2 实验装置

荧光光谱仪：HITACHI FL-4500；激光光解装置的介绍见第二章。本实验所用的激光波长为 308 nm 气体激光。激光光解实验的所有样品都经过 20 min 通氮除氧。

3.3 结果与讨论

3.3.1 稳态光谱实验

图 3-2 是在 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲基紫精的四氢呋喃溶液中加入不同浓度 PS-P4VP 聚合物纳米粒子的荧光光谱。从图中可以看出，在没有加入 PS-P4VP 聚合物纳米粒子时，250 nm 光激发后甲基紫精的荧光发射峰在 370 nm 左右出现。但是，当溶液中加入 PS-P4VP 聚合物纳米粒子后，甲基紫精的荧光发射被有效猝灭。随着聚合物纳米粒子浓度的增加，这种荧光猝灭有所加强。表明了加入 PS-P4VP 聚合物纳米粒子后，甲基紫精与纳米粒子之间发生强烈相互作用致使甲基紫精的荧光发射过程被抑制，荧光强度减弱。这是因为纳米粒子的加入，会将溶液中游离甲基紫精分子吸附到纳米粒子表面，致使 PS-P4VP 纳米粒子表面的甲基紫精浓度比原溶液中的甲基紫精浓度要高很多。当表面高浓度甲基紫精分子被激发时，激发态分子之间距离减小（相比于原溶液状态下），使得激发态的猝灭效率提高，因此荧光发射强度减弱^[12,14-16]。

从图 3-2 还可以发现，甲基紫精的最大荧光发射峰位置随着 PS-P4VP 聚合物纳米粒子浓度增加有微小的蓝移。这是因为有可能存在甲基紫精激发态与 PS-P4VP 聚合物纳米粒子间的激发能转移，但这种激发能转移在荧光猝灭中所占的比例不高，只有当 PS-P4VP 聚合物纳米粒子的浓度到达一定程度时这一作用才体现出来，但是聚合物纳米粒子浓度的升高，使荧光强度大为减弱。因此，受荧光检测灵敏度限制，无法获取进一步的证据，有待改进实验方法作深入研究。

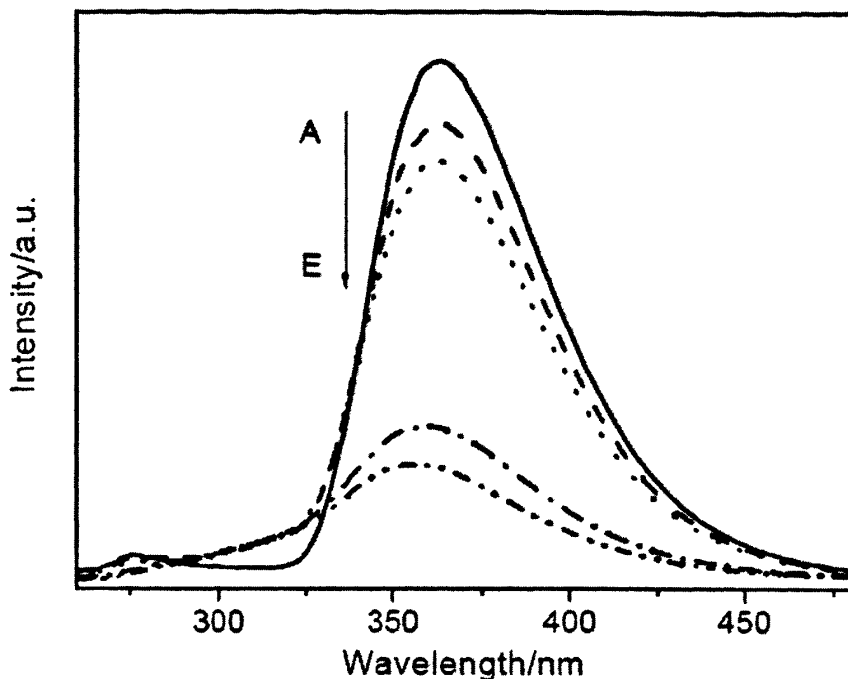
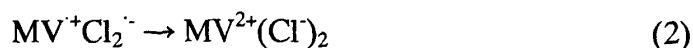
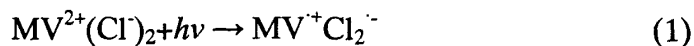


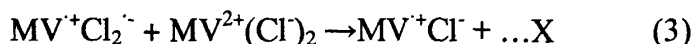
Fig. 3-2 Emission spectra of $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ methyl viologen alone (A) and with various concentrations of PS-P4VP polymer nanoparticles. ([PS-P4VP]: (B) 0.005, (C) 0.01, (D) 0.03, (E) 0.05 wt %). (Excited at 250nm)

3.3.2 瞬态光谱实验

3.3.2.1 甲基紫精阳离子自由基的瞬态光谱

甲基紫精是一种有效的探针分子，由于它的单电子还原电位是 -0.45 V vs. NHE ，因此，它可以很容易被紫外光激发或是从电子给体中得到一个电子形成正一价的甲基紫精阳离子自由基 (MV^+)^[21-23]。在很多的复杂体系中，甲基紫精都被用来作为探针分子。前人研究发现，在水和乙醇中，甲基紫精阳离子的最大吸收峰约在 395 nm ($\epsilon = 14,000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[21]。甲基紫精分子被光激发到激发态后，与阴离子对 (Cl^-) 产生电荷分离生成甲基紫精阳离子自由基。它的反应历程如下^[22]：





同样，我们认为在四氢呋喃溶液中，308 nm 激光激发也有可能产生甲基紫精阳离子自由基。图 3-3 所示是甲基紫精溶液经 308 激光激发后的瞬态光谱图。甲基紫精溶液体系的瞬态光谱有两个强吸收峰，分别是 390 nm 的正吸收与 590 nm 的负吸收（光漂白）。从衰减图中可以看出（图 3-3 插图），这两个吸收都是瞬时生成的，它们的衰减呈对应关系。在 15 μs 后，两个位置的瞬态吸收都衰减到零。因此，结合文献报道，认为 390 nm 处的吸收是由于正一价的甲基紫精阳离子自由基产生 (MV^+Cl_2^-)；590 nm 的光漂白是由于溶液经激光激发后，样品中基态分子急剧减少，因此在甲基紫精的稳态吸收 (590 nm) 处形成光漂白。与水溶液或乙醇溶液的甲基紫精阳离子相比，在四氢呋喃中的甲基紫精阳离子最大吸收有明显的蓝移 (~ 5 nm)。这可能是由于四氢呋喃的极性要小于水和乙醇，所以导致最大吸收蓝移。值得一提的是，在这一瞬态光谱中，330 nm 处可以看到一个隐没在光漂白中的弱瞬态吸收峰（如图 0.2 μs 曲线）。这一弱吸收被认为是由反应 (3) 所形成的含一个氯离子的甲基紫精阳离子自由基的瞬态吸收 (MV^+Cl^-)。

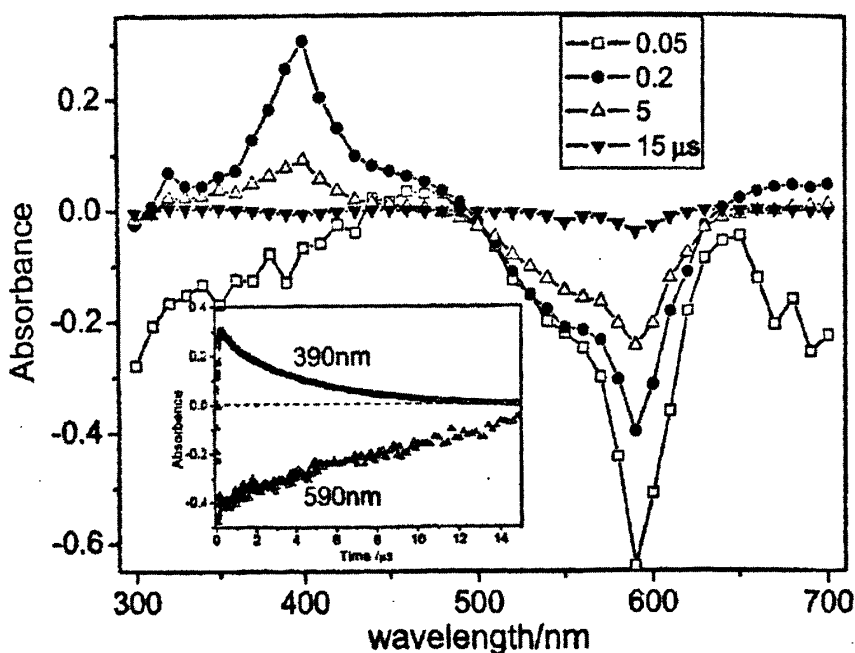


Fig. 3-3 Transient absorption spectra of 3.8 mM methyl viologen in THF after 308 laser excitation at various time scales. Inset: Kinetics traces at 390 and 590 nm.

在 390 nm 处有最大吸收的甲基紫精阳离子能被氧气和二乙胺所猝灭 (图 3-4)。甲基紫精被两种分子猝灭的机理可能是由氧气夺取正一价甲基紫精阳离子自由基使其变成二价阳离子或二乙胺转移一个电子给二氯阴离子自由基使其变成氯阴离子所致 (反应式 4 与反应式 5)。甲基紫精阳离子在 390 nm 处的衰减符合二级衰减反应, 衰减速率为 $(5.4 \pm 0.3) \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。这一衰减速率与文献报道 ($6.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 的基本相符^[22]。

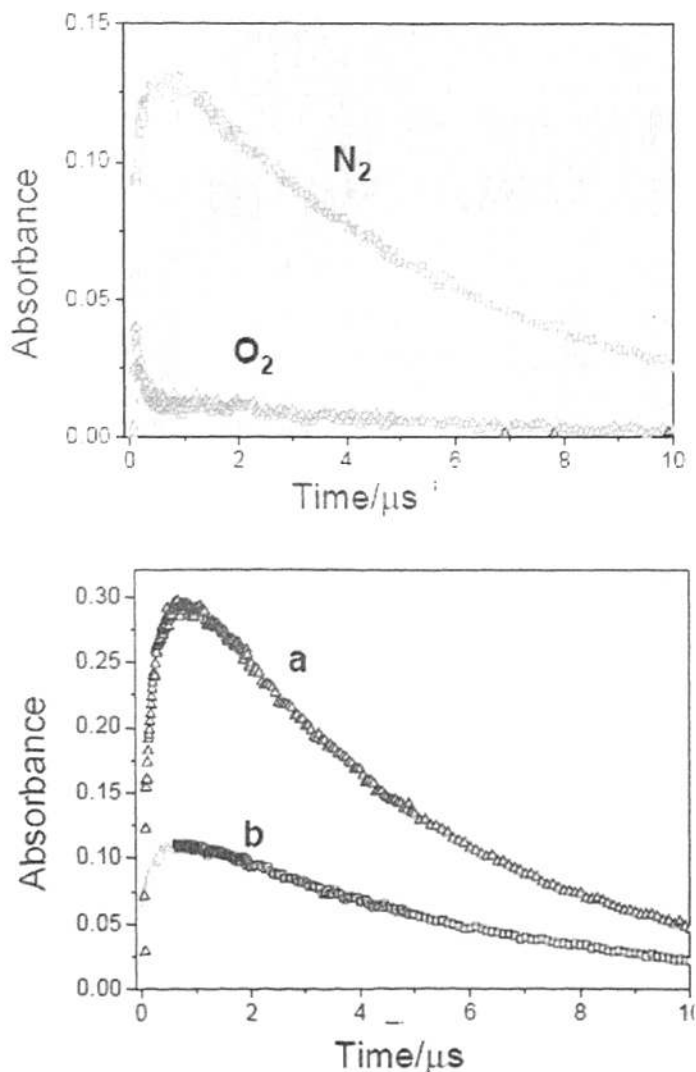
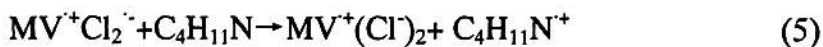
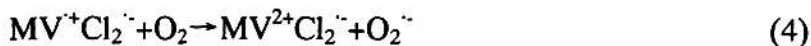


Fig. 3-4 Kinetics profiles of methyl viologen radical at 390 nm with various

atmospheres (N_2 and O_2) (upper) and in the presence of different concentrations of 1, 2-diaminoethane (a: 5 %; b: 10 %) (bottom).

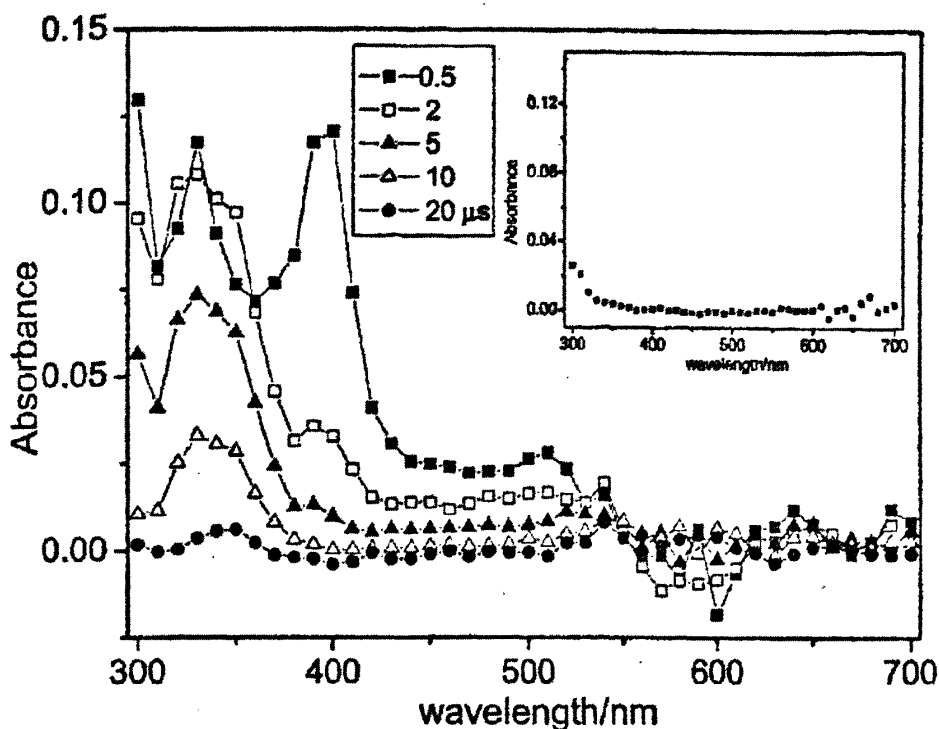


Fig.3-5 Transient absorption spectra of 3.8 mM methyl viologen in THF solution with the presence of 0.1 wt% PS-P4VP nanoparticles. Inset: Transient absorption spectrum of 0.1 wt% PS-P4VP nanoparticle in THF after 308 nm pulse laser excitation. (recorded at 500 ns)

3.3.2.2 甲基紫精阳离子自由基与聚合物纳米粒子的相互作用

图 3-5 是浓度为 3.8 mM 甲基紫精的四氢呋喃溶液，在加入浓度为 0.1 wt% 的 PS-P4VP 聚合物纳米粒子后，经 308 nm 脉冲激光激发的瞬态吸收光谱。与图 3-3 相比较可以看出，在加入 PS-P4VP 聚合物纳米粒子后，甲基紫精在 590 nm 处的光漂白几乎消失；在 390 nm 处的甲基紫精阳离子自由基的吸收仍然存在，但瞬态吸收值明显减小；在 330 nm 处有一强吸收峰形成。加入纳米粒子后，光漂白的消失可能是由于甲基紫精分子在 PS-P4VP 聚合物纳米粒子表面的吸附，导致溶液中游离的甲基紫精浓度减小；同时，被吸附在纳米粒子表面的甲基紫精分子的光吸收截面增加这两方面共同作用的结果。从不同时间记录的瞬态光谱可以看到，330 nm 处的中间产物的衰减明显慢于 390 nm 处的甲基紫精阳离

子自由基的衰减，因为在 $20\ \mu\text{s}$ 时还可以观察到 $330\ \text{nm}$ 处的瞬态吸收，而此时甲基紫精阳离子的吸收已经衰减到零。在 $330\ \text{nm}$ 处产生瞬态吸收的中间产物不是由于 PS-P4VP 聚合物纳米粒子本身被激光激发所引起的，因为在没有甲基紫精时，PS-P4VP 聚合物纳米粒子的溶液经激光激发后并未产生明显的瞬态吸收（图 3-5 插图）。因此可以得出， $330\ \text{nm}$ 处的瞬态吸收峰是来自于聚合物纳米粒子与甲基紫精阳离子自由基相互作用而产生的瞬态产物的吸收。

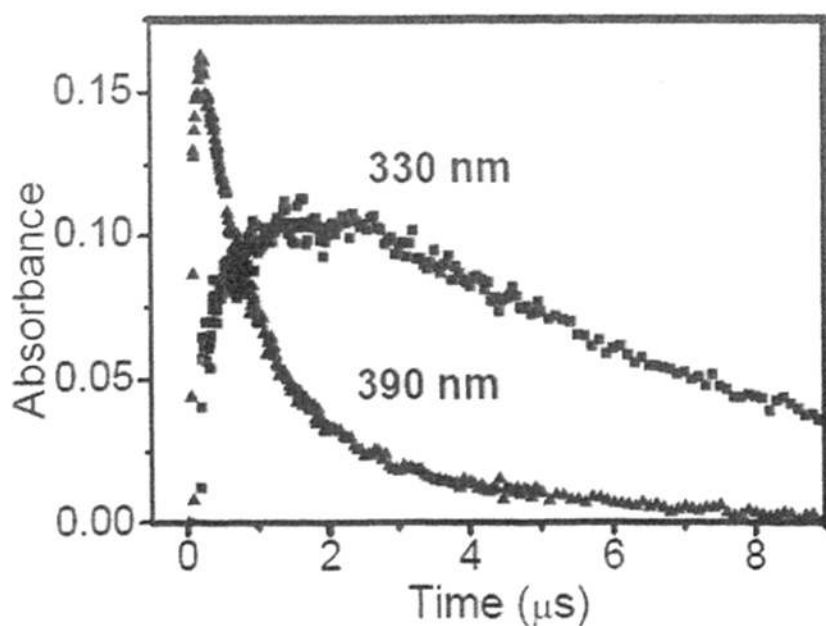
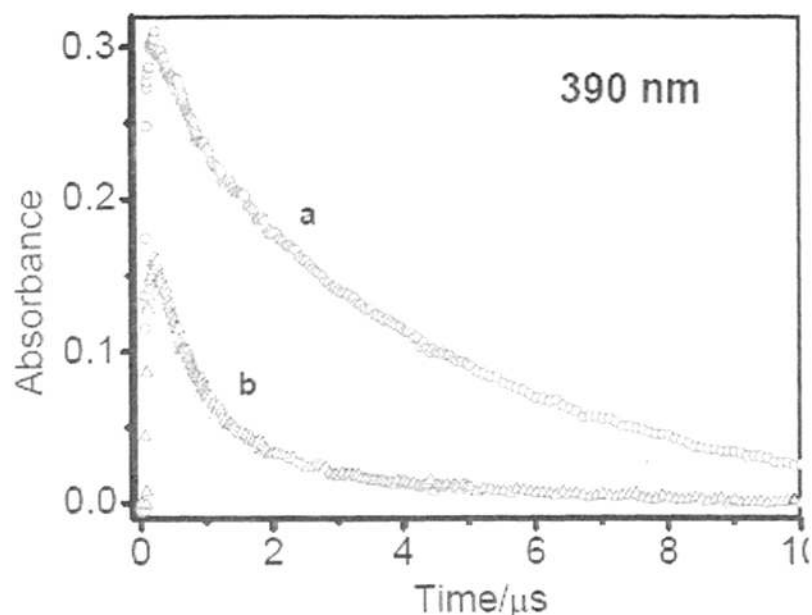


Fig. 3-7 Kinetics profiles of 3.8 mM methyl viologen in the (a) absence and (b) presence of 0.1 wt% PS-P4VP nanoparticles recorded at 390 nm (upper) and of 3.8 mM methyl viologen in the presence of 0.1 wt% PS-P4VP nanoparticles recorded at 330 and 390 nm (bottom) after 308 pulse laser excitation.

为了确认甲基紫精阳离子自由基与 PS-P4VP 聚合物纳米粒子之间的相互作用,记录了加入 PS-P4VP 聚合物纳米粒子前后甲基紫精阳离子自由基在 390 nm 处的衰减图以及加入 PS-P4VP 聚合物纳米粒子后,在 330 nm 与 390 nm 处中间产物的衰减图(图 3-6)。从衰减图中可以看出,在 390 nm 处,加入纳米粒子前后甲基紫精阳离子的衰减行为变化显著。在加入 PS-P4VP 聚合物纳米粒子后,甲基紫精阳离子在 390 nm 处的衰减速率大为加快。表明纳米粒子与甲基紫精阳离子的相互作用,能加快反应式(2)或(3)向正向进行。同时,从 330 nm 处瞬态产物衰减曲线可以看出,这一瞬态产物并不是瞬时生成的,而是在衰减之前有一个较慢的生成过程。与同一图中 390 nm 处的甲基紫精阳离子衰减曲线相比较可以发现,330 nm 处中间产物的生成与甲基紫精在 390 nm 处的衰减有相互对应的关系,即它的生成时间与甲基紫精阳离子的衰减时间大体一致。说明这一中间产物是由 390 nm 处的甲基紫精阳离子演变而来的。因此,结合前面提及的甲基紫精的反应历程及讨论,我们认为在 330 nm 处的瞬态产物是由于反应式(3)中生成的含一个氯原子的甲基紫精阳离子自由基。动力学结果表明,在 330 nm 处瞬态产物的二级衰减速率为 $(2.4 \pm 0.2) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。与没有聚合物纳米粒子时的甲基紫精自由基在 390 nm 的衰减速率相比,被吸附到纳米粒子表面后,甲基紫精自由基的衰减速率降低了大约 22 倍。也就是说,在加入 PS-P4VP 聚合物纳米粒子后,由于甲基紫精分子在纳米粒子表面的强烈吸附而改变了发生反应的历程,反应(2)被削弱,而反应(3)得到加强。因此,在加入纳米粒子后,390 nm 的吸收减弱,衰减加快,而 330 nm 的吸收增加,衰减变慢。表明甲基紫精阳离子自由基被吸附到纳米粒子表面后,它的反应活性大为减弱,因此自由基寿命增加。这种吸附所导致的瞬态光谱及中间态物质性质的变化文献也有报道^[21-23]。

3.3.2.3 甲基紫精阳离子自由基与嵌段聚合物的相互作用

为了进一步确认甲基紫精阳离子自由基与聚合物纳米粒子之间的相互作用。

研究了制备这种聚合物纳米粒子的嵌段聚合物与甲基紫精阳离子的相互作用，瞬态光谱列于图 3-8。从图中可以看出，在甲基紫精溶液中加入嵌段聚合物后，经激光激发并没有改变甲基紫精阳离子在 390 nm 处的瞬态吸收峰，也对 590 nm 处的光漂白峰几乎没有影响，330 nm 的强瞬态吸收在嵌段聚合物/甲基紫精体系中并没有出现。表明了由于聚合物链并不能像纳米粒子那样对甲基紫精分子产生强烈吸附，因而加入嵌段聚合物并不能改变甲基紫精在溶液中的反应历程，所以并没有观察到加入纳米粒子后所引起的一系列瞬态光谱的变化。

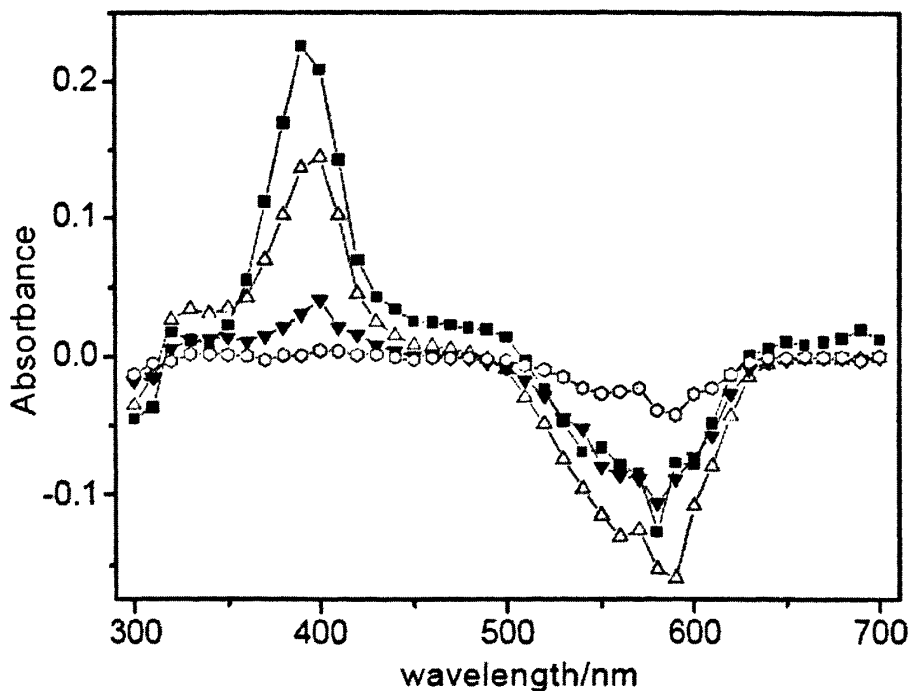


Fig. 3-8 Transient absorption spectra of 3.8 mM methyl viologen in THF in the presence of 0.1 wt% PS-P4VP copolymer after 308 nm pulse laser excitation. (recorded at 1.0 (■), 5.0 (△), 20.0 (▼), 30.0 (◇) μ s)

3.4 本章小结

采用瞬态光谱的方法研究了甲基紫精与聚合物纳米粒子之间的相互作用。在甲基紫精的四氢呋喃溶液中加入聚合物纳米粒子能有效猝灭甲基紫精的荧光发射，表明纳米粒子与甲基紫精分子之间存在着强烈相互作用。在 308 nm 激光激发下，加入聚合物纳米粒子能使甲基紫精阳离子在 390 nm 处的瞬态吸收减弱，

衰减加快, 在 330 nm 处的吸收增加, 衰减变慢。这种瞬态光谱的变化是因为甲基紫精分子在纳米粒子表面的强烈吸附所引起的。同时, 吸附于纳米粒子表面的甲基紫精阳离子自由基的寿命明显增加, 衰减速率大为减弱(比溶液中的甲基紫精阳离子的衰减速率慢约 22 倍)。这种吸附所导致的瞬态光谱变化也可以从甲基紫精阳离子与聚合物分子不发生相互作用所证实。

3.5 参考文献

- [1] Chandrasekharan N., P. V. Kamat, Dye-Capped Gold Nanoclusters: Photoinduced Morphological Changes in Gold/Rhodamine 6G Nanoassemblies, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000), 11103-11109.
- [2] Bol A. A., Meijerink A., Luminescence Quantum Efficiency of Nanocrystalline ZnS:Mn²⁺. 2. Enhancement by UV Irradiation, *J. Phys. Chem. B* 105(2001), 10203.
- [3] Pokhrel M. R., Janik K., S. H. Bossmann, Photoinitiated Synthesis and Characterization of P(MMA/DPB) Polymer Nanoparticles Using Poly(N-isopropylacrylamide) in Aqueous Solutions as a Template, *Macromolecules* 33(2000), 3577-3584.
- [4] Ramakrishna G., Ghosh H. N., Optical and Photochemical Properties of Sodium Dodecylbenzenesulfonate (DBS)-Capped TiO₂ Nanoparticles Dispersed in Nonaqueous Solvents, *Langmuir* 19(2003), 505-508.
- [5] Cornu C. J. G., Colussi A. J., Hoffmann M. R., Quantum Yields of the Photocatalytic Oxidation of Formate in Aqueous TiO₂ Suspensions under Continuous and Periodic Illumination, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), 1351-1354.
- [6] Wang L. Y., Zhang X. T., Du Z. L., Bai Y. B., Li T. J., The photo-electronic transfer across membrane between C₆₀ and CdS nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* 372 (2003), 331-335.
- [7] Yamada S., Tasaki T., Akiyama T., Terasaki N., Nitahara S., Gold nanoparticle-porphyrin self-assembled multistructures for photoelectric conversion, *Thin Solid Films* 438(2003), 70-74.
- [8] Miser D. E., Shin E. J., Hajaligol M. R., Rasouli F., HRTEM characterization of phase changes and the occurrence of maghemite during catalysis by an iron oxide, *Appl. Catal. A: Gen.* 258(2004), 7-16.
- [9] Ito S., Kitamura T., Wada Y., Yanagida S., Facile fabrication of mesoporous TiO₂ electrodes for dye solar cells: chemical modification and repetitive coating, *Solar Energ. Mater. Solar Cells* 76(2003), 3-13.
- [10] Stergiopoulos T., Arabatzis I. M., Cachet H., Falaras P., Photoelectrochemistry at SnO₂ particulate fractal electrodes sensitized by a ruthenium complex: Solid-state solar cell assembling by incorporating a composite polymer electrolyte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 155 (2003), 163-170.
- [11] Zhang Z. Y., Berg A., Lcvanon H., Fessenden R.W., D. Meisel, On the Interactions of Free Radicals with Gold Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 125(2003), 7959-7963.
- [12] Bhamro J. C., Photochemistry of ZnTPP induced by cadmium sulfide nanoparticles in 2-propanol, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 111(1997), 187-198.

- [13] Muniz-Miranda M., Sbrana G., Quantitative Determination of the Surface Concentration of Phenazine Adsorbed on Silver Colloidal Particles and Relationship with the SERS Enhancement Factor, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), 10639-10643.
- [14] Pant D., Levinger N. E., Dynamics of polar solvation at the surface of a ZrO₂ nanoparticle, *Chem. Phys. Lett.* 292(1998), 200-206.
- [15] Naskar S., Pillay S. A., Chanda M., Photocatalytic degradation of organic dyes in aqueous solution with TiO₂ nanoparticles immobilized on foamed polyethylene sheet, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 113(1998), 257-264.
- [16] Lewis J. D., Bussotti L., Foggi P., Perutz R. N., Moore J. N., Picosecond Forward Electron Transfer and Nanosecond Back Electron Transfer in an Azacrown-Substituted [(bpy)Re(CO)₃(L)]⁺ Complex: Direct Observation by Time-Resolved UV-Visible Absorption Spectroscopy, *J. Phys. Chem. A.* 106(2002), 12202-12208.
- [17] Shi G. X., Rouabhia M., Wang Z. X., Dao L. H., Zhang Z., A novel electrically conductive and biodegradable composite made of polypyrrole nanoparticles and polylactide, *Biomaterials* 25 (2004), 2477-2488.
- [18] Chen D., Peng H., Jiang M., A Novel One-Step Approach to Core-Stabilized Nanoparticles at High Solid Contents, *Macromolecules* 36(2003), 2576-2578.
- [19] Sagara T., Kato N., Toyota A., Nakashima N., Anomalous Electroreflectance and Absorption Spectra of Viologen Radical Cation in Close Proximity of Gold Nanoparticles at Electrified Interfaces, *Langmuir* 18(2002), 6995-7001.
- [20] Schatz T., Cook A. R., Meisel D., Capture of Charge Carriers at the Silica Nanoparticle-Water Interface, *J. Phys. Chem. B* 103(1999), 10209-10213.
- [21] Ranjit K. T., Kevan L., Photoreduction of Methyl Viologen in Zeolite X, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002), 1104-1109.
- [22] Ebbesen T. W., Levey G., Patterson L. K., Photoreduction of Methyl Viologen in Aqueous Neutral Solution without Additives, *Nature* 298 (1982), 545-548.
- [23] Ebbesen T. W., Ferraudi G., Photochemistry of methyl viologen in aqueous and methanolic solutions, *J. Phys. Chem.* 87 (1983), 3717-3721.
- [24] Ghosh H. N., Charge Transfer Emission in Coumarin 343 Sensitized TiO₂ Nanoparticle: A Direct Measurement of Back Electron Transfer, *J. Phys. Chem. B* 103(1999), 10382-10387

第四章 CdSe 量子点与醌分子间光致电子转移的研究

4.1 引言

当半导体超微颗粒的粒径小于材料的波尔 (Bohr) 半径的时候, 它的荧光发射波长可以简单地通过改变半导体颗粒的尺寸来加以调控^[1-3]。这种半导体超微颗粒又叫量子点 (quantum dots)。量子点具有良好的发光性能、优异的发光可控性及导电性, 在生物显像、电子器件等方面有着广泛的应用^[4-9]。在量子点的制备过程中, 通常采用有机配合物为前体, 高温还原所制得。在这一过程中, 常加入含巯基的化合物来对量子点表面进行包覆以控制粒径和避免量子点之间的团聚^[10-14]。但是, 研究发现量子点表面的分子包覆是疏松和不完全的。在溶液中, 这些表面分子所占据的位置常常可以被其它分子所替代或是其它分子可以被吸附在表面不完全吸附的位置 (缺陷位置)。量子点对这些分子的吸附常常会引起被吸附分子物理化学性质的变化, 如拉曼光谱的移动^[11]、红外光谱的变化^[12-13]以及 ESR 信号的变化^[15]。当被吸附分子的激发态能级与量子点的态密度重叠时, 在光激发下还会发生表面电荷的转移。研究这些表面被吸附分子与量子点的相互作用可以有助于了解量子点的表面性质与相关的物理化学特性。

本章研究了 CdSe 量子点与三种有机醌分子之间的相互作用。发现量子点与分子之间的界面电子转移与它们之间的吸附性存在强烈依赖性。吸附能力较强的分子较易发生界面电子转移, 吸附性弱的分子与量子点之间的光致电子转移能力相对较弱, 而且这种表面吸附的强弱也影响醌自由基的瞬态光谱移动。在量子点表面吸附系数高的醌自由基瞬态光谱移动明显, 吸附能力弱的自由基光谱变化不明显。

4.2 实验部分

4.2.1 试剂

CdSe 量子点 (粒径 5 nm) 由武汉大学化学与生命科学学院何治柯老师提供, 表面稳定剂是三辛基磷酸盐 (Trioctylphosphine, TOPO)。在环己烷溶液中最大吸收在 550 nm, 摩尔吸收系数 (ϵ) 为 $4.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。实验中所使用的量子点浓度均由量子点的环己烷溶液在 550 nm 处的吸光度与摩尔消光系数计算所得

[16-17]。环己烷、苯醌、蒽醌、杜醌（光谱纯，Sigma-Aldrich 公司）。

4.2.2 实验仪器与装置

激光光解装置见第二章，所用激发光源为 Nd: YAG 三倍频光（355 nm, FWHM: 3-6 ns, 20-30 mJ/pulse）；荧光光谱仪：HITACHI FL-4500；紫外吸收分光光度计：HITACHI FL-3010。所有样品实验前均鼓泡通纯氮 20 min 以除去溶解氧。

4.3 结果与讨论

4.3.1 荧光猝灭实验与吸附系数的测定

4.3.1.1 荧光猝灭实验

图 4-1 是 $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 CdSe 量子点环己烷溶液中加入不同浓度的三种醌分子时的荧光光谱。从图中可以看出，三种醌分子对量子点的荧光发射都有一定的猝灭作用，但其猝灭能力却不相同。苯醌的猝灭能力最强，当苯醌的浓度达到 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-1}$ 时，量子点的荧光发射几乎被全部猝灭，但同样浓度的蒽醌与杜醌却不能完全猝灭量子点的荧光。

已经有大量研究表明，量子点的荧光发射是由于半导体经光激发后产生的电子-空穴对的复合所产生^[1-5,8-9,12,14]。如果这一激子复合过程被中断，那么量子点的荧光发射就会减弱^[8-9,12,14]。这种过程的中断可以是电子或空穴被其它分子所捕获或是复合过程被抑制。如苯二胺能很好的捕获量子点的空穴，从而能有效的抑制量子点的荧光发射^[8]。苯醌是一种很好的电子捕获剂，也可以有效的抑制量子点的荧光发射^[14]。当丁基胺被吸附到量子点表面时，由于对量子点的表面有钝化作用，也能够猝灭量子点的荧光^[19]。因此，对于量子点的荧光发射来说，有三种途径可以达到猝灭效果，即由空穴捕获剂捕获空穴、由电子捕获剂捕获电子以及有机分子对它的表面钝化作用。

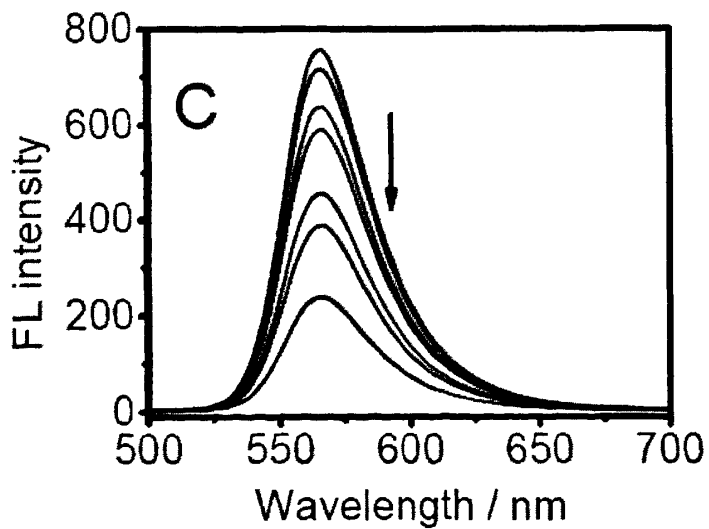
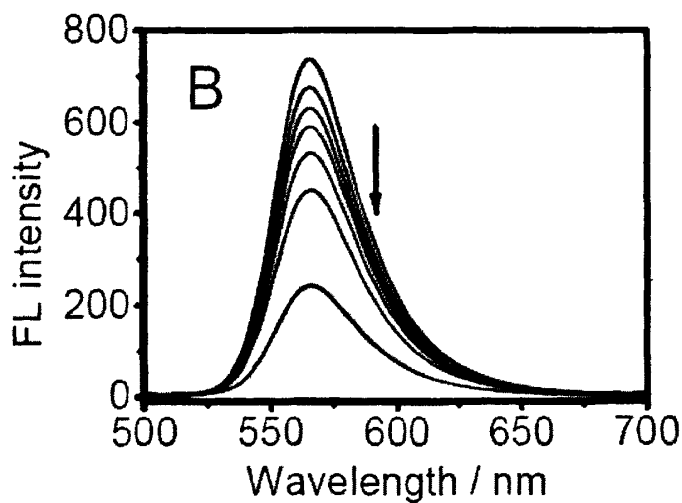
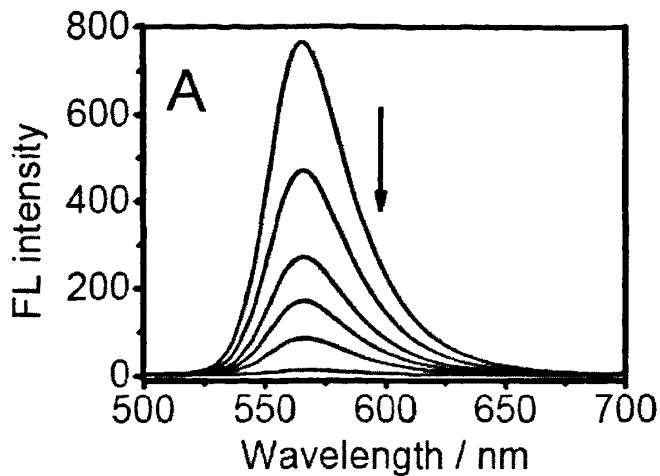


Fig. 4-1 Emission spectra of $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ QDs (Excited at 350 nm) in the absence and presence of benzoquinone (A), anthraquinone (B) and duroquinone (C) respectively. The concentrations are (along the arrow) 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 mM for benzoquinone and 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 mM for anthroquinone and duroquinone.

在这一实验中，苯醌、蒽醌与杜醌对量子点的荧光猝灭作用随着浓度的增加而逐渐增强。表明量子点的荧光猝灭是由于量子点与醌分子之间的相互作用所致，但是醌分子与量子点之间猝灭的机理，却需要进一步的实验来加以验证。

4.3.1.2 吸附系数的测定

Kamat 等人^[8]推导出了一个根据量子点的荧光猝灭实验来计算量子点对有机小分子的吸附系数的公式。对 CdSe 量子点来说，它与荧光猝灭剂 Q 的吸附式如下：



设 K_{App} 是表观的吸附系数。那么对于加入荧光猝灭剂后观察到的量子点荧光强度 (I_{obs}) 就可以用被吸附了猝灭剂的量子点表面所发射的荧光强度 (I_{em}^0) 和未被吸附的量子点表面所发射的荧光强度 (I'_{em}) 为表示。

$$I_{\text{obs}} = (1 - \alpha) I_{\text{em}}^0 + \alpha I'_{\text{em}} \quad 4-2$$

这个等式的基本出发点就是假设在量子点表面的荧光发射位点是分布均匀的。加入荧光猝灭剂后，荧光猝灭剂吸附到荧光发射位点后会使得该位点的荧光发射强度减弱，未结合的位点则不受影响。因此，加入荧光猝灭剂后所观察到的荧光强度可以用未结合的位点浓度与已经结合了的位点浓度来表示。 α 表示的是量子点与荧光猝灭剂之间结合程度。它可以用吸附系数和荧光猝灭剂的浓度来表示，即：

$$\alpha = \frac{K_{\text{App}}[Q]}{1 + K_{\text{App}}[Q]} \quad 4-3$$

将式 4-3 代入式 4-2 中，可以得到，

$$I'_{\text{em}} / (I_{\text{em}}^0 - I_{\text{obs}}) = I'_{\text{em}} / (I_{\text{em}}^0 - I'_{\text{em}}) + I_{\text{em}}^0 / \{K_{\text{App}} * (I_{\text{em}}^0 - I'_{\text{em}}) * [Q]\} \quad 4-4$$

式中 I_{obs} 是加入猝灭剂后观察到的量子点荧光发射强度； I_{em}^0 是加入猝灭剂后的荧光强度没有络合的量子点表面发射的荧光强度； I'_{em} 是加入猝灭剂后吸附了猝

灭剂的量子点表面发射的荧光强度； $[Q]$ 是猝灭剂的浓度； K_{App} 是表观的吸附系数。

从这一公式可以看出，以 $I_{em}^0/(I_{em}^0 - I_{obs})$ 对 $1/[Q]$ 作图呈线性关系，从线性关系的截距和斜率可以计算出 k_{App} 的值。根据这一公式，可以计算出量子点对三种醌分子的吸附系数分别为： 2.5×10^4 , 0.7×10^3 , $0.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ 。吸附系数计算结果表明量子点对苯醌的吸附要远大于对蒽醌与杜醌的吸附。说明 CdSe 量子点与苯醌分子的相互作用比与其它两种醌分子的相互作用要强。

4.3.2 瞬态光谱实验

4.3.2.1 量子点的瞬态光谱

图 4-2 所示是 0.5 mM 的 CdSe 量子点在 355 nm 激光激发后的瞬态光谱图。在 350-750 nm 的波长范围内，量子点的瞬态吸收谱有两个吸收峰，即在 550 nm 左右的负吸收（光漂白）与 650 nm 左右一个宽的弱吸收。在 550 nm 处的负吸收与量子点的紫外吸收峰相对应（图中虚线）。据此可以确定，这一吸收是由于样品经光激发后，量子点被激发到激发态而导致基态吸收消失所引起的光漂白。根据已有文献报道^[18,9,20]，650 nm 处的瞬态吸收被认为是量子点被激发后产生的深层束缚态激发态电子-空穴所产生的瞬态吸收。因为量子点被光激发后，浅层的电子-空穴复合是非常快速的过程（这一过程的时间尺度一般在几十飞秒到几个皮秒）。但是由于电子或空穴的迁移而产生的深层束缚态电子与空穴的复合是一个相对较慢的过程。光漂白的快速复原与束缚电子-空穴的复合过程也可以从这两个中间产物的衰减曲线得到证实（图 4-2 中插图）。从插图中可以看出，在 550 nm 处的信号在 110 ns 就几乎回复到基线，但在 650 nm 处的中间产物在几个微秒后仍然存在一定的吸收强度。

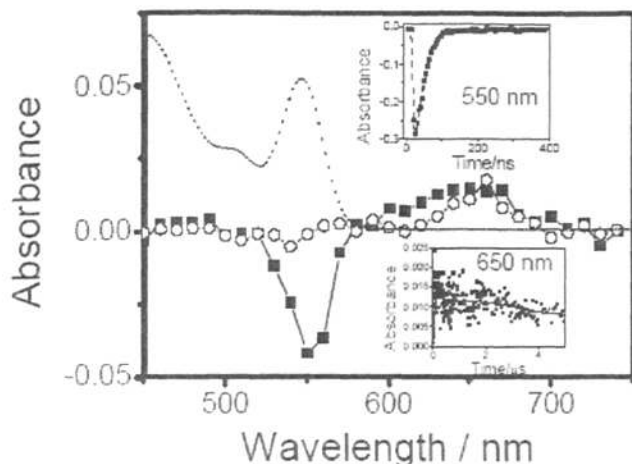


Fig. 4-2 Transient absorption spectra of 0.5 mM CdSe QDs recorded at 80 ns (■) and 500 ns (○) after 355 nm pulse laser excitation. The dashed line is UV-vis absorption spectrum of CdSe QDs. Insert: The time-dependent profiles recorded at 550 nm and 650 nm, solid lines in those were the fitting curves.

4.3.2.2 量子点与醌分子相互作用的瞬态光谱

有机醌分子是一类很好的光敏分子，也是自然界中光合作用中不可缺少的一种分子。它通常存在于叶绿素分子的末端以增加植物对光的吸收。醌类分子很容易得到一个电子形成有机醌阴离子自由基。因此，有机醌分子常常用来作为电子清除剂^[14,20]。已有研究表明，醌分子在 355 nm 激光激发时，在初级过程中所得到的大部分是醌分子的激发态。在随后的次级过程中，激发态之间发生相互湮灭生成醌自由基。它的反应历程如下：

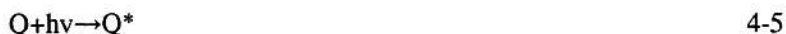


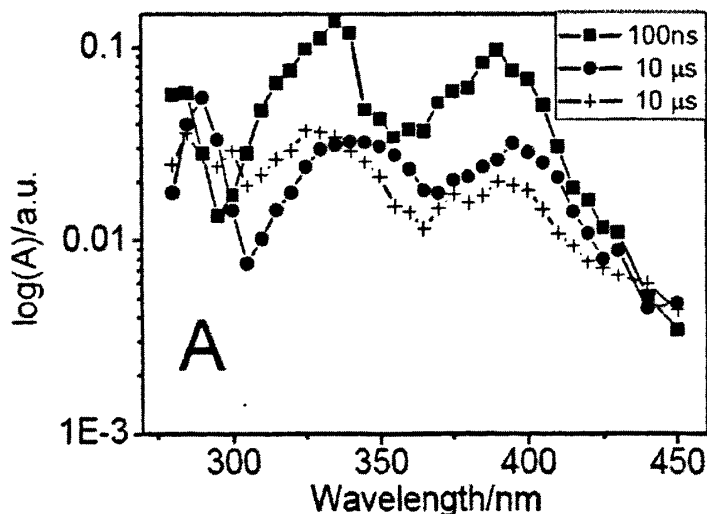
图 4-3 是苯醌、蒽醌与杜醌的环己烷溶液经 355 nm 激光激发后的瞬态吸收光谱以及加入 CdSe 量子点后的瞬态吸收谱。从图中可以看出，在加入量子点后，苯醌自由基在 300-370 nm 区域、蒽醌自由基在 320-450 nm 的区域都发生了明显的光谱红移。但加入量子点对杜醌的瞬态光谱基本不影响。这种光谱移动是由于醌分子在量子点表面的强烈吸附所引起的。关于这种纳米粒子对分子吸附所导致的光谱移动已经有很多报道^[11,14,18]。如第三章中的聚合物纳米粒子对甲基紫精阳离子自由基的吸附导致它的光谱吸收的移动^[18]。也有文献报道了吸附于纳米

粒子表面的分子红外光谱振动或拉曼光谱会产生明显变化^[11-13]。对杜醌来说,由前面荧光猝灭实验可知,由于它与量子点的吸附很弱,因此被吸附在量子点表面的杜醌分子很少,所以并没有引起杜醌的光谱移动。

同时,在加入 CdSe 量子点后,可以看到苯醌自由基(390 nm)的瞬态吸收有所增加(约为 20%)。这种由于量子点加入所引起的瞬态吸收的增强作用随着量子点浓度的增加而增强,表明这种瞬态光谱的增强是由于量子点与苯醌分子相互作用的结果。瞬态吸收的增强表明了苯醌自由基的产额增加。结合前面的实验及文献报道^[8,9],我们认为苯醌自由基的增加是由于苯醌分子吸附在量子点表面后,由于量子点表面被激发的电子向激发态苯醌分子发生了界面电子转移而导致苯醌自由基增加(式 4-7)。



这种由于界面电子转移导致中间产物产额增加而引起瞬态吸收光谱增强在文献中也有大量报道^[8,19]。但是,蒽醌与杜醌的瞬态光谱在加入量子点后并没有明显增强,说明这两种醌分子与量子点之间的界面电子转移几乎没有发生。这可能是由于蒽醌、杜醌与量子点的相互作用方式不是界面电荷转移。



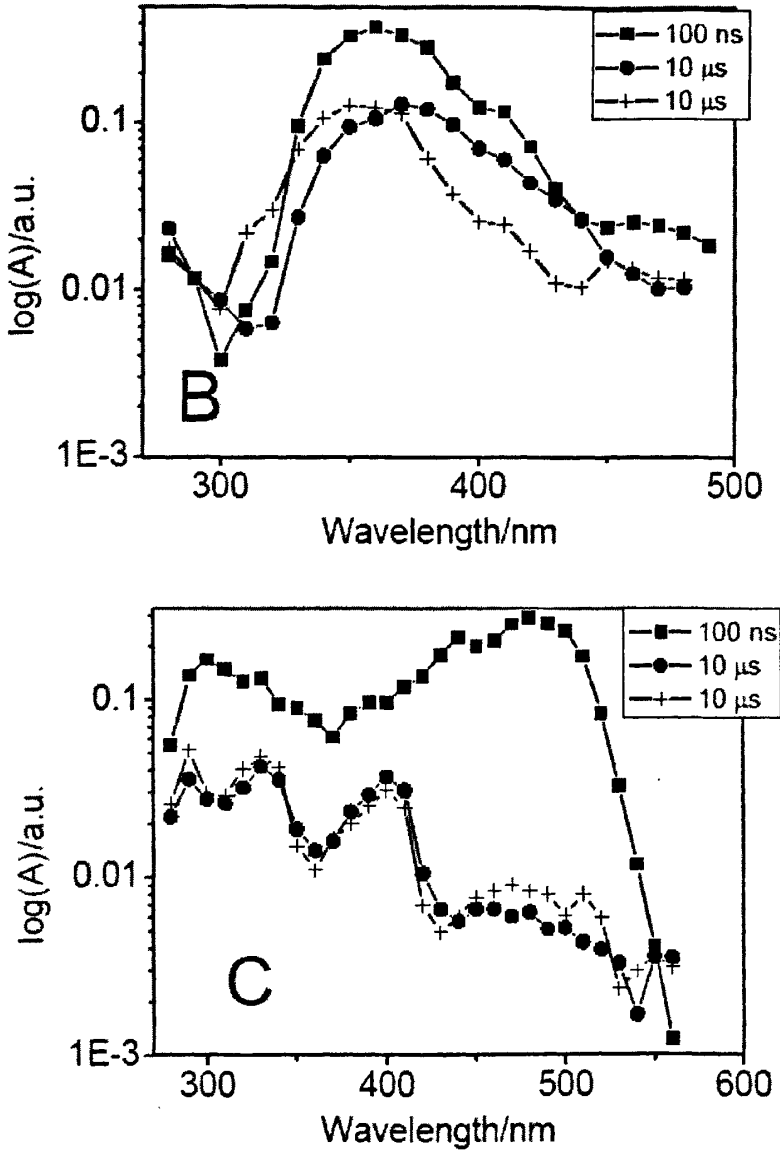


Fig.4-3 Transient absorption spectra of $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ benzoquinone (A), $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ anthraquinone (B) and $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ duroquinone (C) recorded at 100 ns (■) and 10 μs (●) after laser pulse in the presence of 0.1 mM CdSe QDs, and at 10 μs (+) after laser pulse in the absence of QDs.

4. 3. 2. 3 动力学光谱结果

为了进一步确认量子点与三种醌分子的界面相互作用,分别考察了加入不同浓度的 CdSe 量子点后,三种醌分子中间态产物的动力学衰减曲线(图 4-4)。图 4-4A 所示是苯醌激发态分子在 390nm 处加入量子点前后的衰减曲线。从图中可

以看出,加入量子点前,苯醌激发态分子衰减呈现很好的一级衰减行为,它的寿命约为 $5.5\mu\text{s}$,这与前面所述的反应式 4-5、4-6 和 4-7 的反应历程一致。但是,加入量子点后,可以看到苯醌激发态在零时刻的瞬态吸收显著减小,同时,它的寿命却大为增加,并且呈现二级衰减动力学的行为,而且这一作用在增加量子点浓度后变得更为显著。出现这一瞬态光谱的变化是由于加入量子点后,苯醌分子被吸附到量子点表面,然后发生了由量子点界面向苯醌分子的电荷转移^[8,9,14],因此对苯醌激发态产生了猝灭。这一界面电荷转移过程相比于未加入量子点时苯醌激发态分子之间的湮灭是一个非常快速的过程,因此从瞬态光谱上来看,可以观察到苯醌激发态瞬态吸收在零时刻的减小。而瞬态产物寿命的增加是由于苯醌激发态分子与量子点表面的电荷转移以后形成了苯醌阴离子自由基。这种自由基与量子点内部的空穴相复合的过程是一个二级衰减过程,因此,从瞬态光谱上观察,可以看到瞬态产物的寿命明显增加,并且衰减行为从一级衰减转变为明显的二级衰减。

图 4-4B 是蒽醌溶液中加入 CdSe 量子点前与加入不同浓度量子点后,在 410 nm 处的衰减曲线。图中显示了与苯醌完全不同的与量子点相互作用的行为。在加入较低浓度 (0.05 mM) 的量子点时,蒽醌在 410 nm 处的瞬态吸收值略有增强,而且与蒽醌本体溶液相比,有一个长寿命的拖尾,约占全部吸收值的 0.5% 。在加大量子点浓度时,零时刻的瞬态吸收值减小,但长寿命的拖尾现象仍然存在。出现这种瞬态光谱的改变可能是由于蒽醌分子吸附到量子点表面后,对量子点表面起钝化作用。所以瞬态吸收值在零时刻时是先增加后减小。这种钝化作用所引起的瞬态吸收先增加后减小的情况在用丁基胺作为钝化剂时也观察到过^[19]。随着量子点浓度的增加,钝化作用被弱化,电荷转移作用则相应增强,这种界面电荷转移形成了蒽醌的阴离子自由基。同样,蒽醌阴离子自由基与量子点中空穴的复合是二级反应过程,因此,它的寿命相应增加,所以能够观察到衰减曲线有一长寿命的拖尾现象。

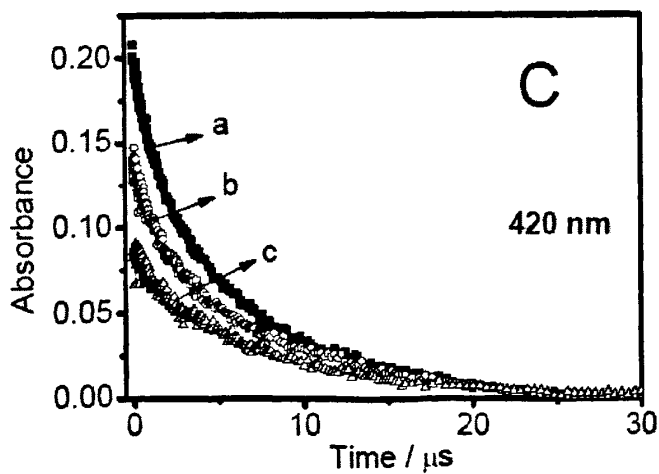
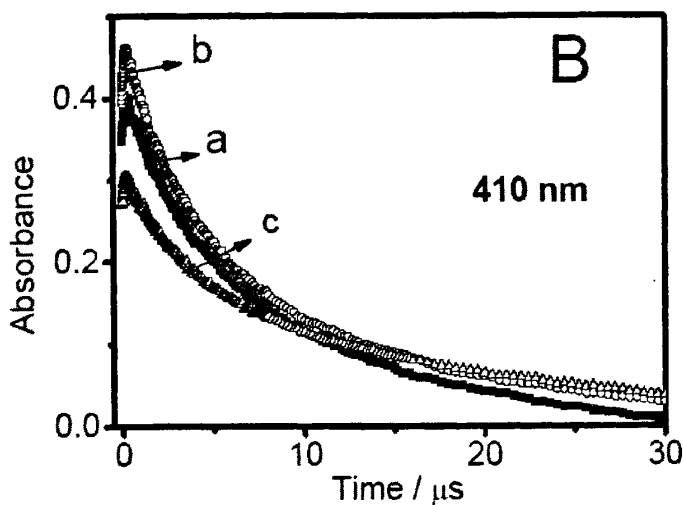
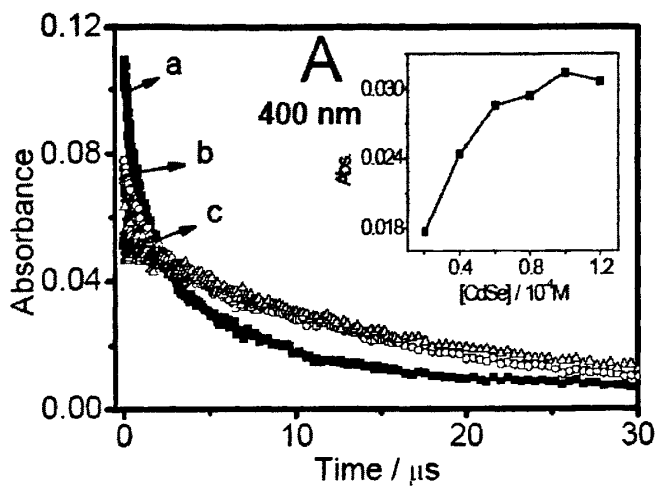


Fig.4-4 Typical decay kinetics recorded at 400 nm for 1.0×10^{-4} mol.dm⁻³ benzoquinone (A), 410 nm for 1.5×10^{-4} mol.dm⁻³ anthraquinone (B) and 420 nm for 1.0×10^{-4} mol.dm⁻³ duroquinone (C) at different concentrations of CdSe QDs. The concentrations of QDs are: 0 (a), 0.05mM (b) and 0.1 mM (c). Insert: The plot of transient absorbance of benzoquinone anion radical versus the concentrations of CdSe QDs. The absorbances were recorded at 10 μ s after excitation.

对杜醌溶液来说，随着 CdSe 量子点的加入，瞬态光谱的零时刻吸收值逐渐减小，但寿命却并不发生明显变化（图 4-4C）。在零时刻瞬态吸收的减少是因为杜醌激发态分子对量子点表面的钝化行为。但是，由于杜醌在量子点表面吸附的吸附系数很小，在加入量子点前后，并不足以改变溶液中杜醌分子的状态。所以从瞬态光谱观察，既没有瞬态光谱的移动，也不足以改变其瞬态衰减行为。所以从衰减曲线上来看无明显的变化。

Table 4-1 Kinetics results for benzoquinone at 400 nm, anthroquinone at 410 nm, and duroquinone at 420 nm in the absence and presence of CdSe QDs.

	Lifetime/ μ s (Without QDs)	Lifetime/ μ s (With QDs)
Benzoquinone	5.5	2.3
		11.0
Anthroquinone	7.8	2.8
		12.3
Duroquinone	3.2	3.7

表 4-1 中所示是加入 CdSe 量子点前后，三种醌分子在不同波长下的动力学数据（中间产物的寿命变化）。从表中可以看出，对苯醌与蒽醌来说，在加入量子点后，中间产物的衰减从原来本体溶液中的单一衰减行为转变为双重衰减。对苯醌自由基来说，在本体溶液中的单一衰减寿命为 5.5 μ s，但加入量子点后，有两种成份存在，寿命分别为 2.3 与 11.0 μ s。对蒽醌来说，本体溶液中的寿命为 7.8 μ s，加入量子点后的两种中间态寿命分别为 2.8 与 12.3 μ s。但是量子点的加入并不影响杜醌中间态的寿命。对三种醌分子来说，量子点所产生的不同效果是由于量子点与三种醌的吸附系数不同所引起的。由于量子点与苯醌具有很大的吸

附系数，量子点加入后，大部分苯醌分子被吸附到量子点表面，进而导致了界面电荷的转移，也在溶液中出现了两种状态的苯醌自由基，即游离态的以及量子点表面的吸附态，从而导致苯醌自由基在加入量子点后呈现两种不同的衰减寿命。对蒽醌来说，情况与苯醌是一致的。但杜醌由于与量子点的吸附系数很小，量子点的加入并没有改变杜醌在溶液中的存在状态，所以动力学数据中杜醌的寿命在加量子点后并没有改变。

4.4 本章小结

采用瞬态光谱的方法，研究了 CdSe 量子点与三种醌分子（苯醌、蒽醌和杜醌）之间的相互作用。由荧光猝灭实验得出的吸附系数显示，三种醌分子在量子点表面的吸附能力强弱依次是苯醌>蒽醌>杜醌。这种吸附能力的大小导致了三种醌分子与量子点不同的作用方式。苯醌与量子点具有最大的吸附能力，因而被吸附的苯醌分子很容易与量子点进行界面电荷转移，从而导致溶液中的苯醌自由基呈现两种状态，吸附态与游离态，从而出现两种衰减寿命。蒽醌与量子点的作用在低浓度时为表面钝化作用，随着量子点浓度增加，界面电荷转移占主要位置。吸附态与游离态的蒽醌自由基也被观察到。对杜醌来说，由于它们的吸附系数小，在加入量子点后，并没有观察到吸附态的存在，同时，界面电荷转移也因为它们的弱相互吸附作用而未被观察到。这一结果表明，量子点与小分子的反应在很大程度上取决于它们之间的吸附能力。吸附到纳米粒子表面的分子易于与纳米粒子发生相互作用；溶液中游离的分子与纳米粒子的相互作用则相对较弱，甚至不被观察到。

4.5 参考文献

- [1] S. F. Wuister, A. Houselt, C. M. Doneg, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, Temperature Antiquenching of the Luminescence from Capped CdSe Quantum Dots, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**(2004), 3029-3033
- [2] M. Kuno, D. P. Fromm, A. Gallagher, D. J. Nesbitt, O. I. Micic, A. J. Nozik, Fluorescence Intermittency in Single InP Quantum Dots, *Nano Lett.* **1**(2001), 557-564
- [3] J. A. Kloepfer, S. E. Bradforth, J. L. Nadeau, Photophysical Properties of Biologically Compatible CdSe Quantum Dot Structures, *J. Phys. Chem. B.* **109**(2005), 9996-10003
- [4] J. Silver, W. Ou, Photoactivation of Quantum Dot Fluorescence Following Endocytosis *Nano Lett.* **5**(2005), 1445-1449
- [5] U. Hasegawa, S. M. Nomura, S. C. Kaul, T. Hirano, K. Akiyoshi, Nanogel-quantum dot hybrid

- nanoparticles for live cell imaging, *Biochem. and Biophys. Res. Com.* 331(2005), 917-921
- [6] J. Moser, M. Grätzel, Photosensitized Electron Injection in Colloidal Semiconductors, *J. Am. Chem. Soc.* 106(1984), 6557-6564
- [7] P. V. Kamat, N. M. Dimitrijević, R. W. Fessenden, Photoelectrochemistry in Particulate Systems. 6. Electron-Transfer Reactions of Small CdS Colloids in Acetonitrile, *J. Phys. Chem.* 91(1987), 396-401
- [8] S. N. Sharma, Z. S. Pillai, P. V. Kamat, Photoinduced Charge Transfer between CdSe Quantum Dots and p-Phenylenediamine, *J. Phys. Chem. B* 107(2003), 10088-10093
- [9] J. Z. Zhang, Interfacial Charge Carrier Dynamics of Colloidal Semiconductor Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 104(2000), 7239-7253
- [10] J. E. Bowen Katari, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, X-ray Photoelectron Spectroscopy of CdSe Nanocrystals with Applications to Studies of the Nanocrystal Surface, *J. Phys. Chem.* 98(1994), 4109-4117
- [11] S.W. Joo, W.J. Kim, W. S. Yoon, I. S. Choi, Adsorption of 4,4'-biphenyl Diisocyanide on Gold Nanoparticle Surfaces Investigated by Surface-enhanced Raman Scattering, *J. Raman Spect.* 34(2003), 271-275
- [12] J.C. Guo, C.X. She, T.Q. Lian, Ultrafast Electron Transfer between Molecule Adsorbate and Antimony Doped Tin Oxide (ATO) Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 109(2005), 7095-7102
- [13] X. Jiang, J.G. Jiang, Y.D. Jin, E.K. Wang, S.J. Dong, Effect of Colloidal Gold Size on the Conformational Changes of Adsorbed Cytochrome c: Probing by Circular Dichroism, UV-Visible, and Infrared Spectroscopy, *Biomacromolecule*, 6(2005), 46-53
- [14] C. Burda, T. C. Green, S. Link, and M. A. El-Sayed, Electron Shuttling Across the Interface of CdSe Nanoparticles Monitored by Femtosecond Laser Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 103(1999), 1783-1788
- [15] Z.Y. Zhang, A. Berg, H. Levanon, R. W. Fessenden, D. Meisel, On the Interactions of Free Radicals with Gold Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 125(2003), 7959-7963
- [16] L.H. Qu, X.G. Peng, Control of Photoluminescence Properties of CdSe Nanocrystals in Growth, *J. Am. Chem. Soc.* 124(2002), 2049-2055
- [17] J.G. Liang, X. P. Ai, Z.K. He, D.W. Pang, Functionalized CdSe Quantum Dots as Selective Silver Ion Chemodosimeter, *Analyst* 129(2004), 619-622
- [18] D.W. Long, G.Z. Wu, D.Y. Chen, S.D. Yao, Spectroscopic Study of the Interaction Between Methyl Viologen and Core-shell-structured Polymer Nanoparticles, *Res. Chem. Intermed.* 31(2005), 613-623
- [19] C. Landes, C. Burda, M. El-sayed, Photoluminescence of CdSe Nanoparticles in the Presence of a Hole Acceptor: n-Butylamine, *J. Phys. Chem. B* 105(2001), 2981-2986
- [20] C. Burda, S. Link, M. Mohamed, M. El-Sayed, The Relaxation Pathways of CdSe Nanoparticles Monitored with Femtosecond Time-Resolution from the Visible to the IR: Assignment of the Transient Features by Carrier Quenching, *J. Phys. Chem. B* 105(2001), 12286-12292

第五章 辐射法制备低分子量壳聚糖包覆的金属纳米粒子

5.1 引言

在许许多多的纳米材料中,金属纳米的研究是最早也是最深入的^[1-6]。这是因为金属纳米粒子易于制备而且在实际应用中具有广阔的前景。一般来说,在制备金属纳米材料时,会在材料表面修饰上一层分子以避免材料之间的强相互作用而发生团聚。这一层表面分子一般是表面活性剂或是带有活性官能团的高分子,如聚苯乙烯或柠檬酸等^[7-8]。但是,随着实际应用的需要,具有特定活性分子修饰的金属纳米粒子显得越来越重要。如经过特定修饰的金属纳米粒子对微环境中的分子具有分子识别的特性^[9-10]。这种具有识别特性的纳米粒子可以用于分子的检测与识别。因此,制备具有活性功能团表面的金属纳米粒子,以适应进一步修饰或功能化的需要,成为纳米粒子制备中的一个热点^[11-12]。

本章采用 γ 线辐照的方法制备了粒径可控、具有完全水溶性的金和银纳米粒子。采用常规的如UV-vis、FT-IR、TEM、XRD和Zeta(ζ)电位测量等方法对这些纳米粒子进行了表征。实验结果还发现,所制备的壳聚糖稳定的金属纳米粒子具有正电荷表面,能够在较宽的pH范围内的水溶液中稳定存在。所制备的金属纳米粒子在NaCl的盐溶液中能稳定分散,但多原子阴离子盐,如NaNO₃和NaH₂PO₄等会引起它的团聚。

5.2 实验部分

5.2.1 试剂

壳聚糖(脱乙酰度>90%,分子量约为17,000,浙江玉环海洋生物有限公司);AgNO₃,HAuCl₄,NaCl,NaNO₃,NaH₂PO₄(分析纯,上海国药集团有限公司)

5.2.2 实验仪器及实验方法

紫外分光光度计:HITACHI 3010;傅立叶变换-红外光谱仪(FT-IR):Avater 360, Nicolet Corp.;透射电镜(TEM):JEOL JEM -1230;X射线晶体衍射(XRD):X'Pert Pro 衍射仪;Zeta(ζ)电位测量:Malvern Zeta sizer HS3000。实验中

所用水均为 Millipore 所制备的纯水（电阻 $>18.2 \text{ M}\Omega$ ）。

傅立叶红外的测量采用 KBr 压片方法。取一定量的壳聚糖包覆金属纳米粒子与溴化钾研磨压片，然后进行透射扫描。金属纳米粒子样品是经过高速离心后，撇去上层清液，然后在 30°C 下真空烘干 12 小时所得。

透射电镜测量。透射电镜的测量是将样品溶液滴在喷碳膜的铜网上，然后用滤纸把液滴吸干。测量时加速电压为 80kV 。

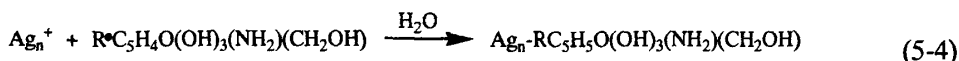
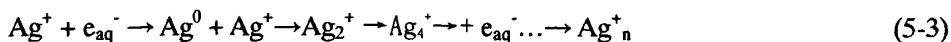
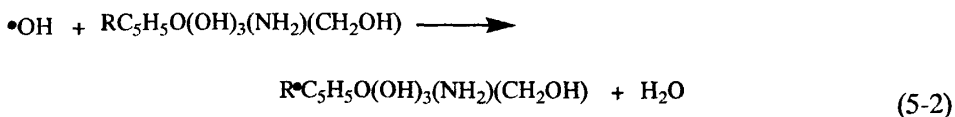
XRD 测量。XRD 测量是以 Cu 的 $\text{K}\alpha$ 线作为参比，工作电压是 40kV ，工作电流是 40 mA 。

Zeta (ζ) 电位测量。5 cm 石英比色皿，工作电压为 100 V 。所得结果是 5 次测量值的平均值。

5.3 结果与讨论

5.3.1 辐射还原制备金属纳米粒子机理

采用 γ 射线辐照还原金属离子以制备纳米粒子的方法已经得到广泛的应用。这一方法的基本出发点是基于 γ 射线辐照水溶液会使水辐解产生活性的水合电子与氢自由基等强还原性物质（反应式 5-1）。在随后的次级反应过程中，水辐解所产生的强还原性物种会使溶液中的金属离子还原成金属原子，金属原子之间继续团聚增长，形成稳定的金属纳米粒子（式 5-3）。以水溶液中银离子的还原以及银纳米粒子的生长过程为例，反应大致经历如下步骤^[13-17]：



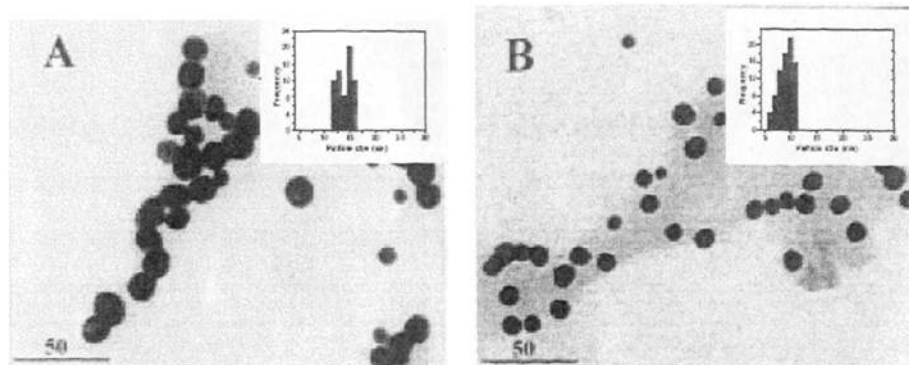
在纳米粒子的制备过程中，为了稳定所制得的金属纳米粒子，常常加入一定浓度的有机小分子作为表面修饰剂，使其吸附到金属纳米粒子的表面，阻止金属

纳米粒子的进一步增长或团聚而产生沉淀^[13-15]。经研究发现, 由水辐解所产生的水合电子除了能还原金属离子之外, 还可以与溶液中的有机小分子反应, 生成有机分子的活性自由基, 如羰基自由基等(式 5-2)。由于 Ag^+/Ag 的氧化还原电位 (-1.8 V) 比一般的有机活性自由基要大(更负一些)。因此, 在最初的还原过程中, 有机分子自由基不能还原金属离子形成金属原子, 只有在金属离子被水合电子还原成金属原子后, 与金属离子形成带电的金属团簇 (Ag_n^+)。金属离子团簇的氧化还原电位较单个金属原子的氧化还原电位要小, 这时, 才能被活性的有机活性自由基还原^[16-17]。同时, 有机分子与金属团簇反应后, 在团簇表面形成稳定的化学键, 达到阻止团簇生长和稳定团簇的作用。从而在溶液中得到稳定的金属纳米粒子(式 5-4)。

5.3.2 壳聚糖包覆的金属纳米粒子的表征

5.3.2.1 壳聚糖包覆的金属纳米粒子的形貌表征

图 5-1 和图 5-2 分别列出了辐射法制备的壳聚糖稳定的不同粒径的银和金纳米粒子的透射电镜图。从图中可以看出, 通过控制反应条件, 可以很好的控制金属纳米粒子的粒径大小, 而且所制得的金属纳米粒子具有很好的分散性。壳聚糖对金属纳米粒子的稳定是由于壳聚糖分子上的氨基和金原子非常容易生成配位键, 从而使得壳聚糖分子链能容易固定于金属纳米粒子表面。另一方面, 由于壳聚糖分子链中存在大量的氨基。在水溶液中这些氨基极易质子化(水解)形成带正电荷的氨基阳离子, 使得被壳聚糖包覆的金属纳米粒子表面带有相同的电荷而互相排斥, 从而能够稳定分散于水溶液中^[18-19]。



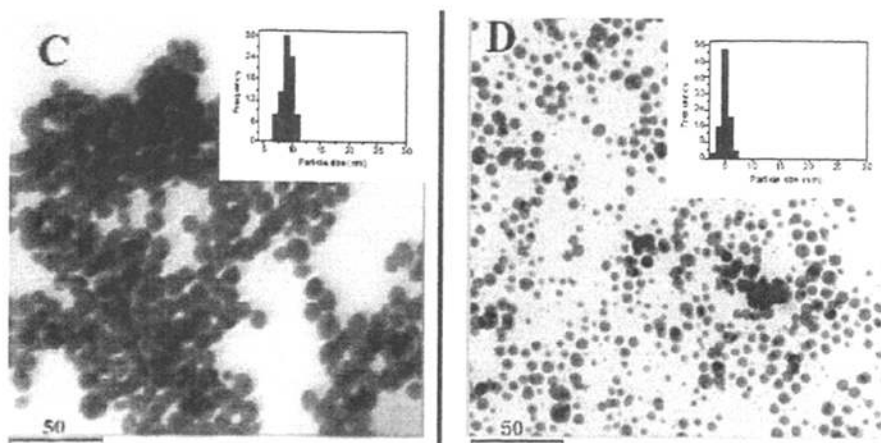


Fig.5-1 TEM observations of chitosan capped silver nanoparticles with various diameters. A: 16 nm; B: 10 nm; C: 10 nm; D: 5 nm.

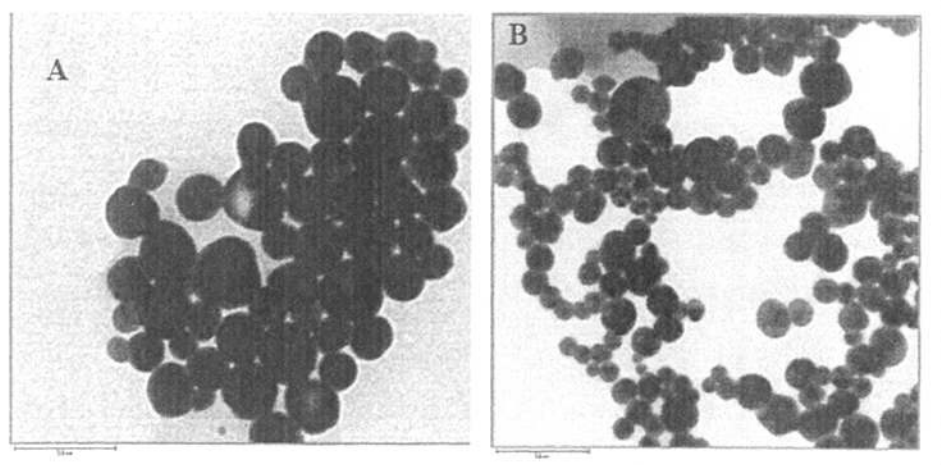


Fig.5-2 TEM observations of different sizes of chitosan capped gold nanoparticles. A: 23 nm; B: 13 nm

5.3.2.2 光谱表征

采用紫外-可见吸收光谱表征了辐射方法制备的不同粒径的壳聚糖包覆的金纳米粒子溶胶和银纳米粒子溶胶。所制得的银纳米溶胶的最大吸收在 430 nm 附近，金溶胶的最大吸收在 530 nm 附近。随着粒径的不同其最大吸收略有变化。同时，用肉眼观察，金溶胶呈现紫红色，银溶胶呈现亮黄色，溶液中无混浊或沉淀的存在。样品在室温下于暗处存放几个月不发生沉淀。表明辐射方法所制备的

壳聚糖稳定的金属纳米溶胶是一种均匀的分散溶液。

为了证实金属纳米粒子表面壳聚糖的存在，将所制得的金纳米粒子样品进行了傅立叶红外光谱表征（图 5-3）。如图可以看出，在包覆到金纳米粒子表面后，壳聚糖中在 1650 cm^{-1} 处的 N-H 伸缩振动可以清晰的观察到，表明在金纳米粒子的表面有壳聚糖的存在^[20-21]。同时，可以从 FT-IR 图中可以看出，连接到金纳米粒子表面后，在 1650 cm^{-1} 处的 N-H 伸缩振动发生了约 10 cm^{-1} 的向高波数方向的移动，这是可能是由于壳聚糖分子与金原子的强相互作用所致，这进一步证实了壳聚糖在金纳米粒子表面的存在。

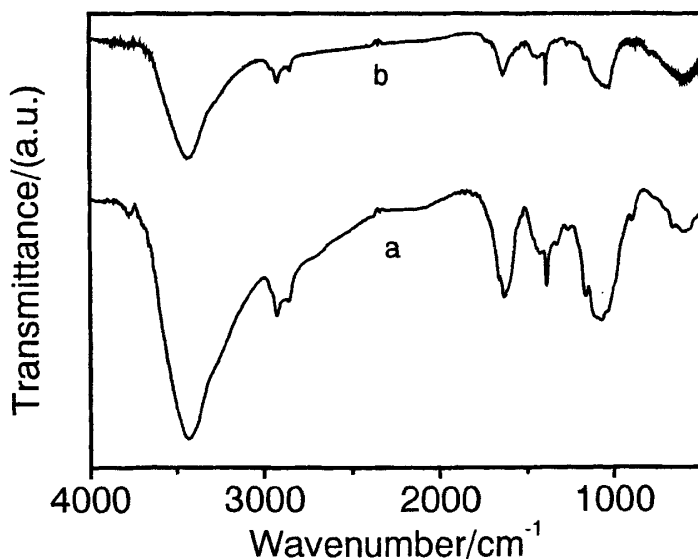


Fig.5-3 FT-IR spectra of chitosan (a) and chitosan capped gold nanoparticle (b)

5.3.2.3 XRD 测量

图 5-4 是辐射制备壳聚糖包覆的金和银纳米粒子的 XRD 图。从图中可以看出，金和银的常见晶面，如 (111)、(200)、(220)、(311) 等，分别在 38° 、 43° 、 64° 出现很好的衍射峰，表明纳米粒子的内核是由金属金与银晶胞构成^[22-23]。

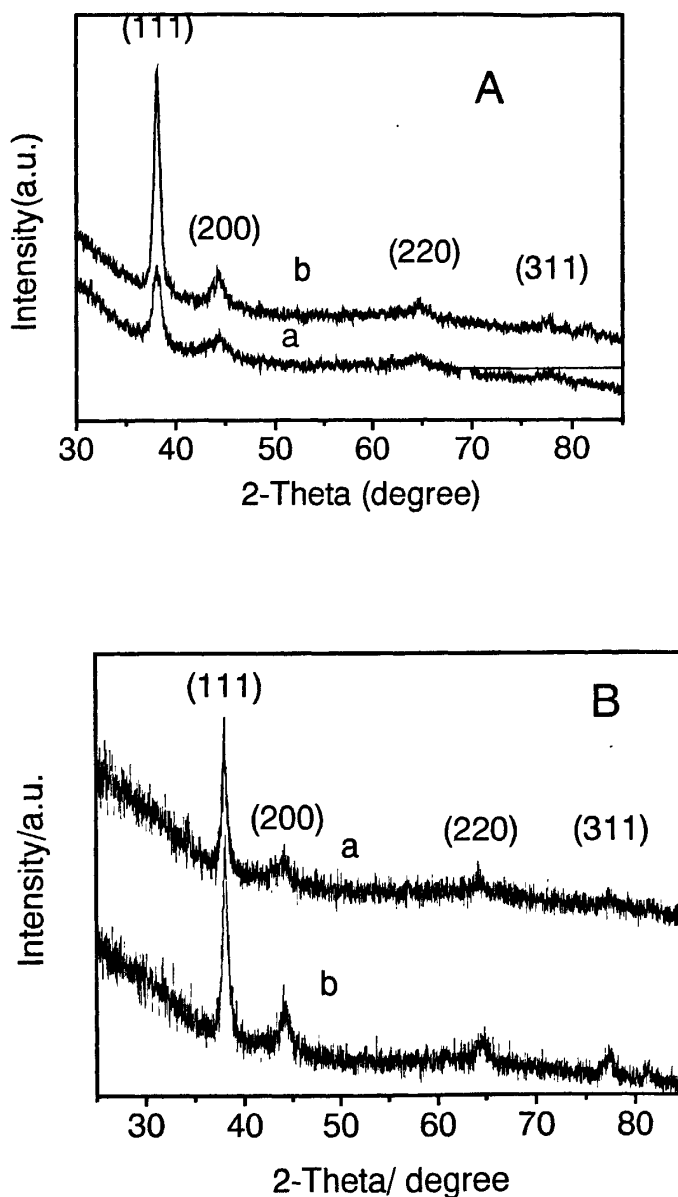


Fig. 5-4 XRD patterns of (A) oligochitosan capped gold nanoparticle with diameters of 13.9 nm (a) and 18 nm (b) and (B) oligochitosan capped silver nanoparticle with diameters of 18.9 nm (a) and 20.6 nm (b).

5.3.3 壳聚糖包覆的金属纳米粒子在溶液中的稳定性

5.3.3.1 Zeta (ζ) 电位测量

图 5-5 是粒径为 8 nm 的壳聚糖包覆的银纳米粒子的在溶液中的 Zeta (ζ) 电位值对 pH 值作图的曲线以及文献报道的柠檬酸包覆的银纳米粒子的 Zeta (ζ) 电位值对 pH 值作图的曲线^[24-26]。在强碱性溶液中 (pH=11.2) 时, 两种纳米粒子具有差不多相同的 Zeta (ζ) 电位值 (-56 mV)。这是由于在强碱溶液中, 银纳米粒子表面发生强烈氧化, 生成氧化银表面所致。但是与柠檬酸包覆的银纳米粒子在整个 pH 范围内的负 Zeta (ζ) 电位相比, 壳聚糖包覆的银纳米粒子具有正电荷的表面。这可以从它的 Zeta (ζ) 电位值得到确认。在 pH 2-9 的范围内, 壳聚糖包覆的银纳米粒子都具有正的 Zeta (ζ) 电位值。这说明壳聚糖包覆的银纳米粒子具有正电荷的表面。如前文所述, 这种正电荷表面是由处于纳米粒子表面的壳聚糖在水中质子化生成带正电荷的氨基阳离子所致。从图中可以看出, 在 pH=6.6 左右时, 壳聚糖包覆的银纳米粒子的 Zeta (ζ) 电位值急剧减小。这是由于壳聚糖的 pKa 值一般都是在 pH 6.5 左右。当 pH 值增加到它的 pKa 值左右时, 纳米粒子表面的壳聚糖由于去质子化的作用, 而使表面电荷中和, 正电荷的氨基阳离子急剧减少, 从而 Zeta (ζ) 电位值急剧减小。

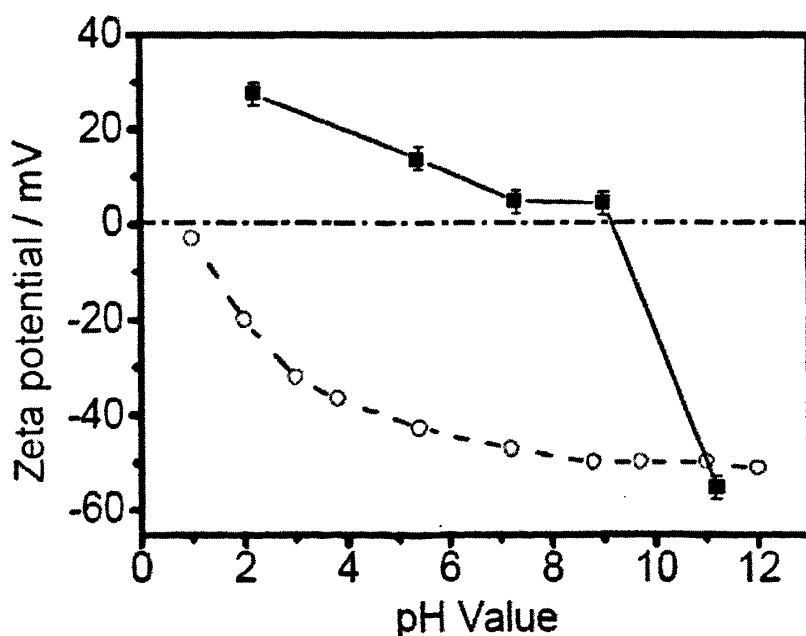


Fig.5-5 Zeta (ζ) potentials of 8 nm (GlcN)_x-AgNPs prepared in this study (■) recorded as a function of pH values (adjusted by NaOH-HClO₄) and the variation of potential of citrate-stabilized AgNPs reported by ref 26 (○).

5.3.3.2 纳米粒子在不同 pH 条件下的稳定性

纳米粒子在溶液中的分散性常常与纳米粒子的表面状态和表面所带电荷相关。但是这种表面状态与表面电荷会因为纳米粒子所处微环境的改变而发生改变。这种改变经常导致纳米粒子的团聚或表面电荷改变^[25-26]。例如，在 pH 值改变时，在溶液中纳米粒子的分散性常常会发生改变。图 5-6 是不同 pH 值时壳聚糖包覆的 8 nm 银纳米粒子的 TEM 图。从图中可以看出，随着 pH 值的增加，纳米粒子的粒径发生明显的增加，在 pH 增加到 9.2 时，纳米粒子不再是独立分散的金属颗粒，而呈现出絮凝的结构。表明在这一 pH 条件下，银纳米粒子不再是各自分散的纳米粒子，而是由于表面电荷的中和和纳米粒子的表面氧化而形成了絮凝和沉淀。在 pH 1.8-6.6 之间，随着 pH 值的增加，纳米粒子的粒径逐渐增加，但是从图中可以看出，纳米粒子还是呈现很好的单分散性。只是表面的高分子层厚度有所增加。这种厚度增加是由于壳聚糖的 pKa 在 6.5 左右（如前文所述），当增加 pH 值时，溶液中的纳米粒子壳聚糖表面由于去质子化发生絮凝，从而沉积在纳米粒子表面，引起粒径的增加^[27]。

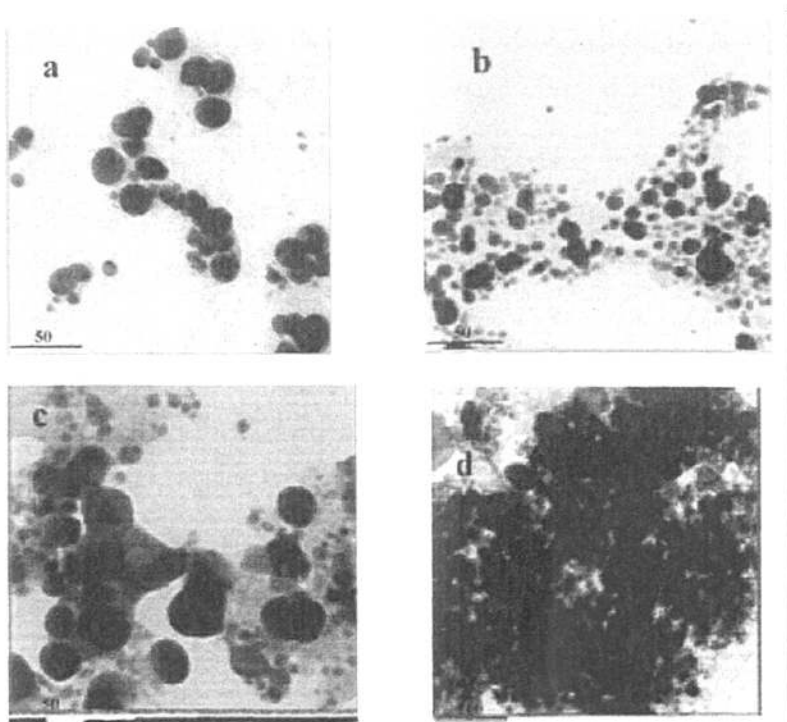


Fig.5-6 TEM images of 8 nm (GlcN)_x-AgNPs in pH 1.8 (a), 3.0 (b), 6.6 (c) and 9.2 (d) solutions adjusted by HClO₄-NaOH, respectively (the scale bar is 50 nm in a, b, c

and 100 nm in d).

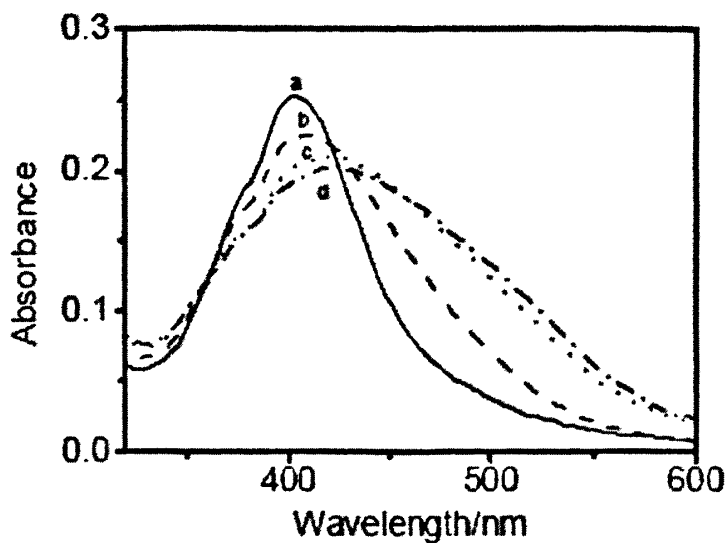


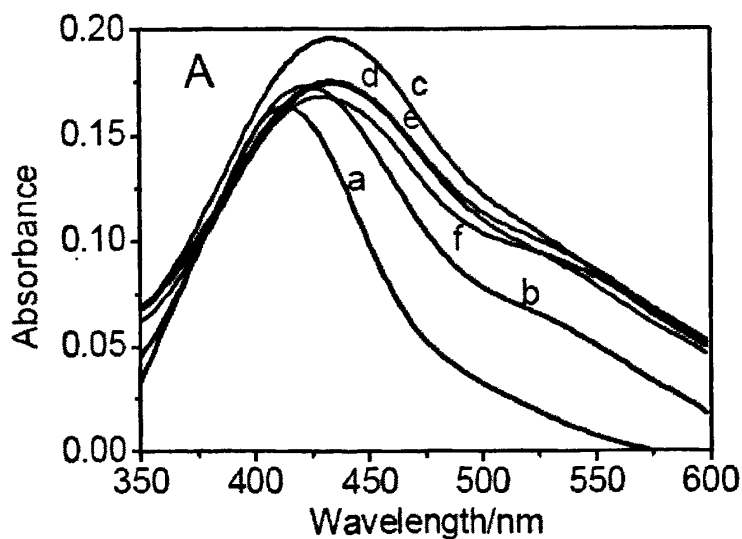
Fig.5-7 Surface plasma band for 8 nm (GlcN)_x-AgNPs in pH 1.8 (a), 3.0 (b), 6.6 (c) and 9.2 (d) solutions, respectively.

5.3.3.3 纳米粒子在盐溶液中的稳定性

纳米粒子由于具有极大的比表面积和很大表面活化能，它不仅在 pH 条件改变时可以发生絮凝或团聚，还会因为溶液中盐浓度的改变而导致表面状态的变化，发生絮凝或团聚^[25-26]。这种作用被称为盐诱导团聚效应 (Salt-induced aggregation)。这种盐效应直接关系着纳米粒子的使用和进一步修饰。为了验证壳聚糖包覆的金属纳米粒子在盐溶液中的稳定性，试验了粒径为 8 nm 的壳聚糖包覆的银纳米粒子在常见盐，如 NaCl, NaNO₃, NaH₂PO₄ 中的稳定性 (图 5-8)。从图 5-8A 中看出，在金属纳米粒子溶液中增加 NaCl 的浓度会使它的最大吸收发生红移，同时在长波长区域的吸收增大。表明加入 NaCl 后，使纳米粒子发生了团聚。但是，在 NaCl 浓度增大到 300 mM 时，紫外吸收还保持很好的峰形，最大吸收位置在 430 nm 附近。这表明随着盐的加入，纳米粒子只是部分的团聚，大部分还是稳定分散存在于溶液中。这种团聚是因为盐阴离子吸附于纳米粒子的正电荷表面发生电荷中和而使其发生的团聚。因而在 430 nm 出现银纳米粒子的吸收峰。

但是，对于加入 NaNO₃ 的纳米粒子溶液来说，情况完全相反。在加入很低

浓度 (5mM) 时, 纳米粒子的特征吸收峰就完全消失。表示溶液中的纳米粒子发生了完全的团聚。但是, 随着盐浓度的增加, 在较长波长区域又逐渐出现一个新的吸收峰, 而且这个吸收峰随着盐浓度的加大而逐渐增强。但相比于原来的纳米粒子吸收峰, 新出现的吸收峰有显著的红移 (图 5-8B)。表明纳米粒子在溶液中又得到了重新分散。这种盐诱导的团聚与重新分散可能是由于纳米粒子表面电荷的倒转所致。因为对于多原子的 NO_3^- 来说, 由于氧原子的亲电性, 使得 NO_3^- 中的负电荷并不是局限于某一个氧原子, 而是平均分布在三个氧原子之间, 使三个氧原子都具有一定的电负性。如前文所述, 壳聚糖包覆的银纳米粒子由于表面壳聚糖的水解而具有正电荷。因此, 由于静电吸引, NO_3^- 会吸附到具有正电的纳米粒子表面。在盐浓度较低的时候, 由于 NO_3^- 与纳米粒子颗粒个数相比较少, 因此, 它的电荷分散分布的特性决定了它可以同时与几个纳米粒子相作用。这样, 就在纳米粒子之间形成了盐桥, 使得纳米粒子之间的距离相互靠近而发生团聚。但随着盐浓度的加大, 阴离子数目逐渐增多, 各个纳米粒子之间不再需要共用阴离子, 因此, 有足够多的阴离子吸附到纳米粒子表面中和它的表面电荷, 从而使纳米粒子的表面电荷发生倒转, 形成以阴离子为主的负电荷表面。纳米粒子又因电荷排斥而重新分散于溶液中, 但纳米粒子的粒径也因此而显著增加。所以在紫外吸收光谱中又出现显著红移的纳米粒子特征吸收峰。这种纳米粒子吸附分子引起团聚, 后经表面电荷反转又重新分散的现象文献也有报道^[27]。



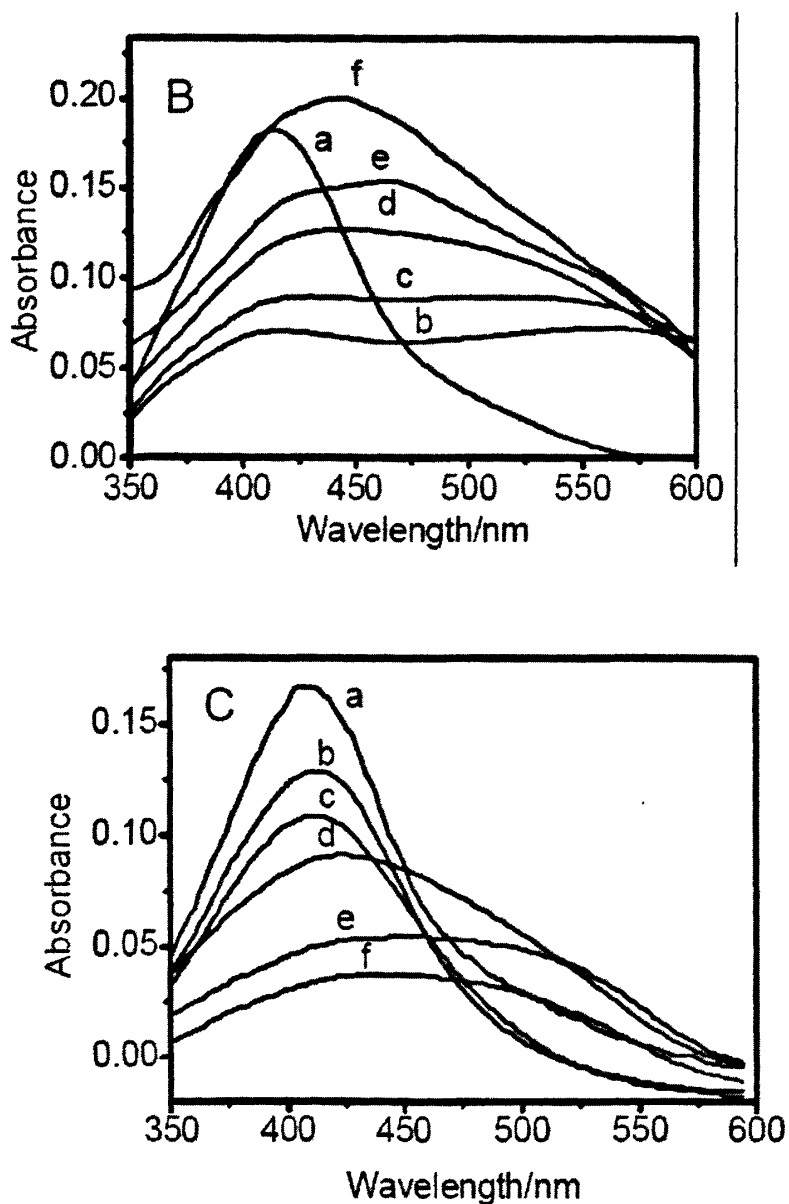


Fig.5-8 Surface plasma bands of 8 nm (GlcN)_x-AgNPs with varied concentrations of NaCl (A): (a) 0, (b) 5, (c) 20, (d) 50, (e) 100, (f) 300 mM; of NaNO₃ (B): (a) 0, (b) 5, (c) 20, (d) 50, (e) 100, (f) 300 mM; and of NaH₂PO₄ (C): (a) 0, (b) 12.5, (c) 25, (d) 50, (e) 75, (f) 150 mM, respectively. The concentration of NPs was diluted from the original solution by five times.

对于 NaH₂PO₄ 来说, 随着盐浓度的增大, 纳米粒子的特征吸收逐渐减弱、变宽并发生显著红移。而且这种作用随着盐浓度的加大而逐渐加强 (图 5-8C)。这是因为 NaH₂PO₄ 虽然是多原子阴离子盐, 但由于它是一种弱酸盐, 在水溶液

中有酸式碱式的水解平衡。这种水解平衡使得盐中的阴离子不断中和纳米粒子表面而使纳米粒子团聚。因此，随着盐浓度的增加，观察到的紫外吸收是一个不断红移和减弱的过程。

5.4 本章小结

采用辐射方法，以低分子量壳聚糖为表面稳定剂制备了粒径可控的水溶性金与银纳米粒子。产物经 TEM、XRD、FT-IR、UV-vis 和 Zeta 电位测量等方法表征。结果表明壳聚糖能很好的在水溶液中稳定金属纳米粒子，通过控制辐射条件，可以很好的控制纳米粒子的粒径。由于表面壳聚糖的水解形成铵基阳离子使得这种壳聚糖稳定的金属纳米粒子具有正电荷的表面。能够在较大浓度的 NaCl 盐溶液中存在，但多原子阴离子盐容易使它发生团聚。这些特性使这种金属纳米粒子具有优良的性能，可以很方便的对它进行进一步的表面修饰使其在生物分子传感与检测、药物负载等方面得以实际应用。

5.5 参考文献

- [1] Pal, T., Sau, T. K., Jana, N. R., Reversible Formation and Dissolution of Silver Nanoparticles in Aqueous Surfactant Media, *Langmuir*, 13(1997), 1481-1485
- [2] Isabel, P.S., Luis, M. L., Formation and Stabilization of Silver Nanoparticles through Reduction by N,N-Dimethylformamide, *Langmuir*, 15(1999), 948-951
- [3] Frederix, F., Friedt, J.M., Choi, K.H., et al., Biosensing Based on Light Absorption of Nanoscaled Gold and Silver Particles. *Anal. Chem.*, 75(2003), 6894-6900
- [4] Bakker, E., Electrochemical Sensors. *Anal. Chem.*, 76(2004), 3285-3298
- [5] Daniel, M.C., Astruc, D., Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.*, 104(2004), 293-346
- [6] Astruc, D., Lu F., Aranzaes, J. R., Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(2005), 7852 – 7872
- [7] Fuente, J. M., Barrientos, A. G., Rojas, T. C., et al., Gold Glyconanoparticles as Water-Soluble Polyvalent Models to Study Carbohydrate Interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40(2001), 2257-2261
- [8] Brewer, S. H., Glomm, W. R., Johnson, M. C., et al., Probing BSA Binding to Citrate-Coated Gold Nanoparticles and Surfaces. *Langmuir*, 21(2005), 9303-9307
- [9] Lévy, R., Nguyen, T. K., Doty, R. C., et al., Rational and Combinatorial Design of Peptide Capping Ligands for Gold Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(2004), 10076-10084
- [10] Fuente, J. M., Eaton, P., Barrientos, A. G., et al., Thermodynamic Evidence for Ca²⁺-Mediated Self-Aggregation of Lewis X Gold Glyconanoparticles. A Model for Cell

- Adhesion via Carbohydrate-Carbohydrate Interaction. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**(2005), 6192-6197
- [11] Huang, H.Z., Yang, X.R., Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles: a green method. *Carbohydr. Res.*, **339**(2004), 2627-2631
- [12] Cheng, D.M., Zhou, X.D., Xia, H.B., et al., Novel Method for the Preparation of Polymeric Hollow Nanospheres Containing Silver Cores with Different Sizes. *Chem. Mater.*, **17**(2005), 3578-3581
- [13] Mostafavi, M., Dey, G. R., Francúois, L., et al., Transient and Stable Silver Clusters Induced by Radiolysis in Methanol. *J. Phys. Chem. A*, **106**(2002), 10184-10194
- [14] Linnert, T., Mulvaney, P., Henglein, A., et al., Long-Lived Nonmetallic Silver Clusters in Aqueous Solution: Preparation and Photolysis. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**(1990), 4657-4664
- [15] Sudeep, P. K., Kamat, P. V., Photosensitized Growth of Silver Nanoparticles under Visible Light Irradiation: A Mechanistic Investigation. *Chem. Mater.*, **17**(2005), 5404-5410
- [16] Janata, E., Henglein, A., Ershovt, B. G., First Clusters of Ag⁺ Ion Reduction in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem.*, **98**(1994), 10888-10890
- [17] Janata, E., Structure of the Trimer Silver Cluster Ag₃²⁺, *J. Phys. Chem. B*, **107**(2003), 7334-7336
- [18] Raymond, L., Morin, F. G., Marchessault, R. H., Degree of deacetylation of chitosan using conductometric titration and solid-state NMR. *Carbohydr. Res.*, **246**(1993), 331-336
- [19] Sato, H., Mizutani, S., Tsuge, S., et al., Determination of the Degree of Acetylation of Chitin/Chitosan by Pyrolysis-Gas Chromatography in the Presence of Oxalic Acid. *Anal. Chem.*, **70**(1998), 7-12
- [20] Tanima B.; Susmita M.; Ajay K. S.; Rakesh K. S.; Amarnath M., Preparation, Characterization and Biodistribution of Ultrafine Chitosan Nanoparticles, *Int. J. Pharm.*, **243**(2002), 93-105.
- [21] Masatoshi S.; Minoru M.; Hitoshi S.; Hiroyuki S.; Yoshihiro S., Preparation and Characterization of Water-Soluble Chitin and Chitosan Deriveatives, *Carbohydr. Polym.*, **36**(1998), 49-59.
- [22] Meziani, M. J., Rollins, H. W., Allard, L. F., et al., Protein-Protected Nanoparticles from Rapid Expansion of Supercritical Solution into Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B*, **106**(2002), 11178-11182
- [23] Choia, S.H., Leeb, S.H., Hwanga, Y.M., et al., Interaction between the surface of the silver nanoparticles prepared by γ -irradiation and organic molecules containing thiol group. *Radiat. Phys. and Chem.*, **67**(2003), 517-521
- [24] Gandubert, V. J., Lennox, R. B., Assessment of 4-(Dimethylamino)pyridine as a Capping Agent for Gold Nanoparticles. *Langmuir*, **21**(2005), 6532-6539
- [25] Mandal, S., Gole, A., L la, N., Gonnade, R., et al., Studies on the Reversible Aggregation of Cysteine-Capped Colloidal Silver Particles Interconnected via Hydrogen Bonds. *Langmuir*, **17**(2001), 6262-6268
- [26] Alvarez-Puebla, R. A., Arceo, E., Goulet, P. J. G., et al., Role of Nanoparticle Surface Charge in Surface-Enhanced Raman Scattering. *J. Phys. Chem. B*, **109**(2005), 3787-3792
- [27] Wang W., Gu B., Liang L., Hamilton W. A., Adsorption and Structural Arrangement of Cetyltrimethylammonium Cations at the Silica Nanoparticle-Water Interface, *J. Phys. Chem. B*, **108**(2004), 17477-17483

第六章 氨基酸与银纳米粒子的光致电子转移研究

6.1 引言

金属纳米粒子与小分子之间的相互作用——尤其是与生物分子的相互作用——在过去几十年得到广泛关注,是因为金属纳米粒子在生物探测与生物传感等方面的广阔应用前景^[1-3,6,7]。在研究这一相互作用时,光谱方法提供了一种很好的实验手段来探测小分子与纳米粒子之间的相互作用。这是因为金属纳米粒子,如金或银的纳米粒子在可见光区域有很好的吸收峰,这些吸收峰会随着纳米粒子粒径及表面状态的变化而变化^[4-7]。如当金纳米粒子的粒径从十几纳米变化到几十纳米或一百多纳米时,纳米粒子的溶液也会随着粒径的变化从红色变化到紫红到紫色。同时,对于与纳米粒子发生相互作用的小分子来说,在吸附到纳米粒子表面前后,它的物理化学性能也会发生显著的变化。这种变化常常表现为光谱的移动或光谱吸收的增强与减弱^[4,5]。

同时,附着于纳米粒子表面的分子不仅会引起光谱的变化,在受到光激发或施加一定电压后,被吸附分子会与金属纳米核之间发生能量或电荷的转移。这种能量或电荷的转移是纳米粒子用于制作传感器或电子器件的基础^[1,4,8,9]。瞬态光谱法是研究这种表面相互作用的有效方法。已有的文献报道表明,被吸附分子与纳米粒子之间的相互作用是一种非常快速的过程,发生的时间尺度在皮秒到纳秒的范围内^[11-15]。如 Jaung 等人报道了银纳米粒子表面吸附的苜基苯磺酸在光激发下对银纳米粒子的电子注入过程。他们发现这种电子注入过程发生在 2 ns 范围内,而且电子的注入导致银纳米粒子的碎裂。随后的自由基复合是发生在苜基苯磺酸阴离子与银离子团簇之间,同时,苜基苯磺酸分子又重新吸附到银纳米团簇表面。这一过程的时间尺度为 30 ns^[12]。

如第一章所述,金属纳米粒子的比表面积与能级也会随着粒径的变化而变化。因此,表面被吸附的分子与纳米粒子的相互作用还常常表现出粒径依赖性。但是这种纳米粒子与表面分子相互作用与粒径大小的关系却鲜见报道^[15,16]。Hartland 等人^[16]研究了不同粒径的金纳米粒子被强激光激发后,与微环境之间的热传递过程。他们发现,金纳米粒子向周围环境传热的速率与粒径的平方成反比。他们认为导致这一结果的原因是由于小颗粒粒子具有很大的比表面积,因而更易于热

量向周围环境的传递。同时，他们还研究了锐钛矿纳米粒子与染料分子之间表面电荷转移的粒径依赖性。他们发现，界面电子转移后所形成的自由基与被注入电子之间的复合速率与纳米粒子的粒径无关。他们认为这是由于被注入到半导体纳米粒子中的电子不是自由移动的而是局限于某一区域内，因此，后续的自由基-电子复合过程是不具有粒径信赖性的^[15]。

在本章中，我们研究了两种氨基酸分子与两种粒径大小的银纳米粒子之间的光致电子转移过程。发现在氨基酸溶液中加入银纳米粒子能快速猝灭氨基酸光解所产生的水合电子，表明氨基酸与银纳米粒子之间的快速电荷转移的发生。在动力学分析中发现，这种界面电子转移是具有粒径信赖性的，小粒径的纳米粒子与氨基酸之间有更快的电子转移速度。但这种电子转移与氨基酸的种类无关。这种粒径依赖的界面电荷转移是因为不同粒径的纳米粒子在溶液中所形成的界面双电层厚度不同而引起的。

6.2 实验部分

6.2.1 材料与试剂

银纳米粒子采用第五章所述方法制备，表面以低分子量壳聚糖修饰（粒径大小由TEM测定分别为11和20 nm）。溶液中银纳米粒子的浓度是根据溶液在400 nm的吸收，用摩尔消光系数（ $\epsilon = 2.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ）来计算得到。因为根据文献报道，银纳米粒子的吸收不随粒径的变化而变化^[17]。

色氨酸、酪氨酸：光谱纯，Sigma-Aldrich公司；实验中所用水均为Millipore纯水系统所制备的纯水（电阻 $>18.2 \text{ M}\Omega$ ）。

6.2.2 实验装置

激光光解装置见第二章。所用激发光源为四倍频的Nd:YAG激光（266 nm, 10-20 mJ/pulse, 3-6 ns）。所有样品实验前均通纯氮15 min以除去溶解氧。

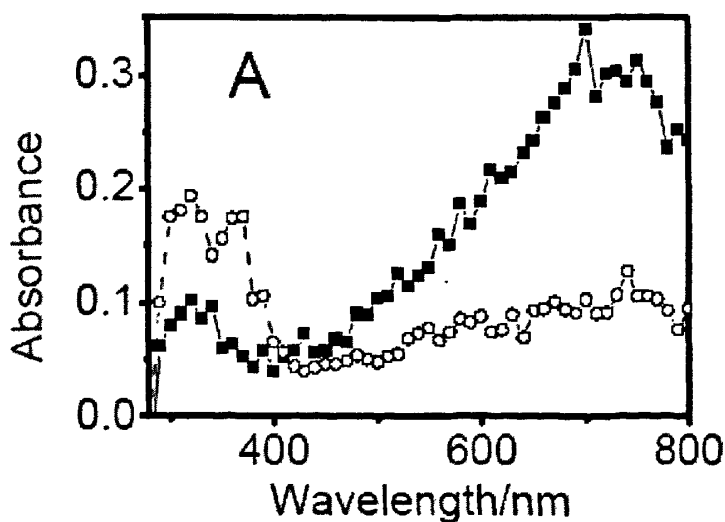
6.3 结果与讨论

6.3.1 瞬态吸收光谱

图6-1是色氨酸与酪氨酸的水溶液被266 nm激光激发后的瞬态光谱以及加入银纳米粒子后的瞬态光谱。氨基酸在受到266 nm激光激发后光解，形成氨基

酸阳离子自由基与水合电子。水合电子的最大吸收在 720 nm 处，色氨酸阳离子的最大吸收在 330 nm，酪氨酸阳离子的最大吸收在 290 nm。已有的研究表明^[18,19]，氨基酸分子的光解所产生的氨基酸阳离子与水合电子在溶液中会形成一种过渡态的自由基-电子络合物。在没有电子清除剂的情况下，自由基和电子会快速复合回到基态。但是在有氧气存在时，氧气分子会扩散进入这种络合物而捕获水合电子形成氧负离子与氨基酸自由基的复合物，从而延缓氨基酸自由基的衰减。这说明在这一体系中，水合电子是很容易被其它分子所捕获或清除^[18,19]。

在氨基酸的溶液中加入银纳米粒子后，经 266 nm 激光激发时，在低波长区域的相应的氨基酸阳离子瞬态吸收还可以观察到。但是在 720 nm 处水合电子的吸收峰却消失（图 6-1）。这表明氨基酸光解过程所产生的电子被加入的银纳米粒子捕获，也就是说，被激发的氨基酸分子向银纳米粒子发生了电子转移，从而使水合电子的吸收峰消失。同时，瞬态光谱中在 370 nm 处出现一新的尖锐的吸收峰。这一吸收峰被认为是银纳米粒子的瞬态吸收峰，即由于氨基酸向银纳米粒子的电子注入过程使银纳米粒子发生碎裂而产生的银纳米粒子团簇吸收峰。这种银离子团簇的吸收在文献中有很多报道^[13,14]，它的瞬态吸收一般在 360 到 370 nm 处。同时，在氨基酸-银纳米粒子的二元混合体系的瞬态光谱中没有观察到氨基酸激发态（在 400—550 nm 之间）的瞬态吸收^[18,19]，进一步证实了氨基酸基本上被吸附到金属纳米粒子上。



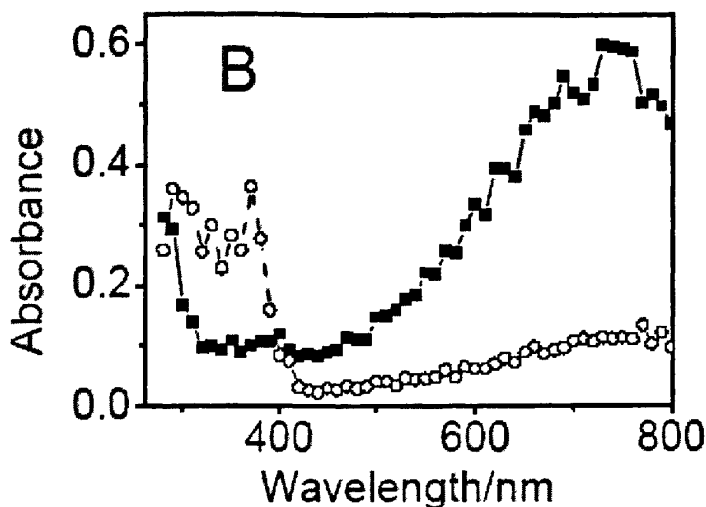


Fig.6-1 Transient absorption spectra of (A) 1.0×10^{-4} M tryptophane and of (B) 1.0×10^{-4} M tyrosine in the absence (■) and presence (○) of 11 nm AgNPs (0.2 μ M) recorded at 100 ns after 266 nm pulse laser excitation. (N_2 saturated)

6.3.2 衰减曲线

为了确认被激发氨基酸分子与银纳米粒子之间的电子转移,分别考察了几种中间产物的衰减曲线(图6-2)。图6-2A是加入银纳米粒子前后色氨酸阳离子在330 nm处的衰减曲线。在没有加入银纳米粒子前,氨基酸阳离子的衰减呈两段过程。一个是在200 ns之内的快速衰减过程,在这一快速过程中大约有30%有瞬态吸收衰减。随后是一个1.8 μ s的一级衰减,约占整个吸收的70%。前一个快速的衰减是由于氨基酸阳离子与其络合的电子快速的复合回到基态的过程。后一个过程是由于溶液中自由阳离子与水合电子的复合。但是,在加入纳米粒子后,可以看到,在330 nm处的氨基酸阳离子在衰减之前有一个较慢的生成过程(约120 ns),然后才是阳离子的一级衰减过程,而且瞬态吸收值也显著的增加。这一生成过程认为是由于被吸附的氨基酸分子向银纳米粒子转移电子后生成氨基酸阳离子后,然后从银纳米粒子表面脱附形成溶液中自由离子的时间。虽然银离子团簇(Ag_2^+)的最大吸收也在310 nm^[14],但从370 nm处银离子团簇的衰减曲线可以看出(图6-2B),并没有生成过程的存在,表明这一生成过程并不是由于银纳米粒子碎裂形成银离子团簇所引起的。在320 nm与370 nm处的瞬态吸收在加入银纳米粒子后增加是因为银纳米粒子被氨基酸注入电子后碎裂形成的银离子

团簇在这两个波长区域都有较强的吸收，从而引起瞬态吸收增强。

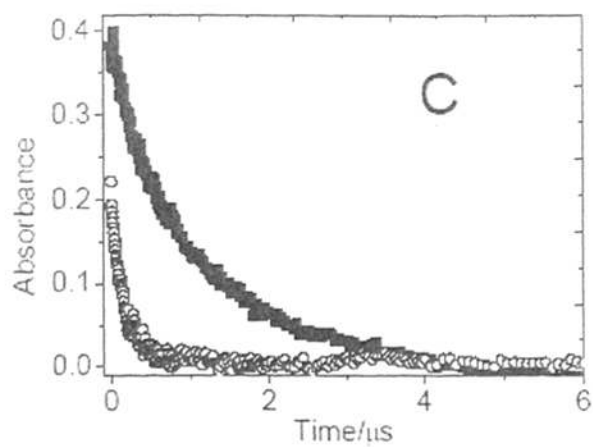
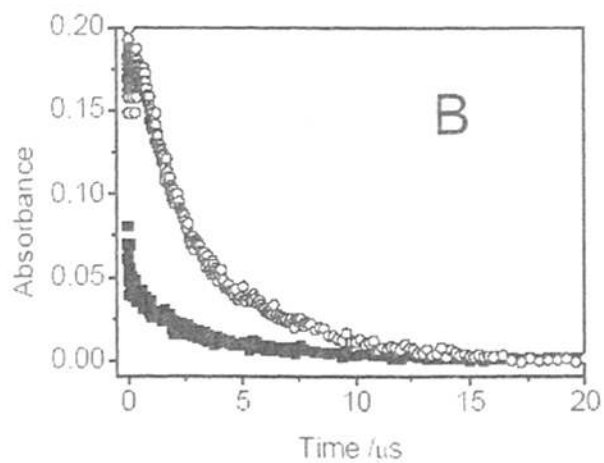
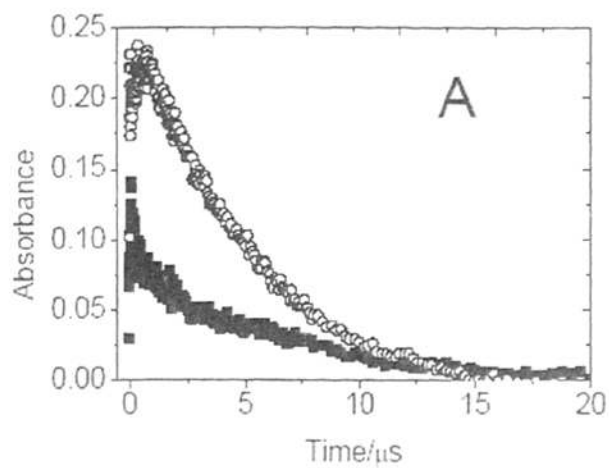


Fig.6-2 The growth and decay time-dependent profiles for 1.0×10^{-4} M tryptophane at (A) 330, (B) 370 and (C) 720 nm in the absence (■) and presence (○) of 11 nm AgNPs ($0.2 \mu\text{M}$). (N_2 saturated)

从图 6-2C 中可以看到, 在没有加入银纳米粒子前, 水合电子呈现很好的一级衰减, 寿命为 $1.2 \mu\text{s}$ 。但是, 在加入银纳米粒子后急剧衰减, 在 500 ns 内衰减了 96% 以上, 同时零时刻的瞬态吸收值也减小了约 50%。这种急剧衰减表明了加入银纳米粒子后, 水合电子的衰减途径不再是电子与自由基的复合过程, 而被更快的过程所取代。这种更快的过程就是氨基酸分子吸附到银纳米粒子表面后, 向银纳米粒子的电子注入过程。这种被吸附分子向纳米粒子内核的电子注入过程要远快于电子与自由基的复合过程, 所以导致大部分氨基酸光解所产生的电子被银纳米粒子所捕获^[18,19,21]。也就是说, 激发态的氨基酸分子解离过程变成了直接向银纳米粒子注入电子而形成氨基酸阳离子与银纳米粒子中间态的过程。因而导致水合电子的瞬态吸收值的减小。

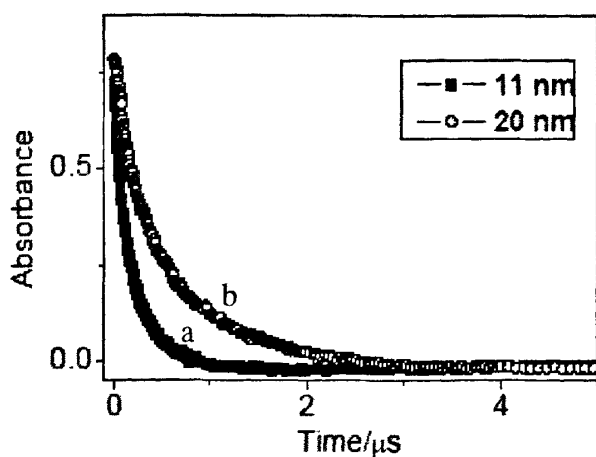


Fig. 6-3 Decay profiles of hydrated electron at 720 nm generated by photodissociation of 1.0×10^{-4} M tryptophane solution in the presence of $0.2 \mu\text{M}$ AgNPs with varied diameters (a:11 and b:20 nm). (N_2 saturated)

6.3.3 电子注入过程的粒径依赖性

研究过程中还发现, 氨基酸分子向银纳米粒子的电子注入过程是具有粒径依赖性的。图6-3是在相同浓度下, 加入不同粒径(11 nm和20 nm)的银纳米粒子

后水合电子的衰减曲线。从图中可以看出，两种纳米粒子所导致的水合电子衰减具有不同的衰减速率，小粒径的体系中，水合电子衰减得快(水合电子寿命为100 ns)，大粒径体系中要慢(水合电子寿命为165 ns)。表明氨基酸与银纳米粒子之间的电子注入过程是与纳米粒子的粒径相关的。大粒径的注入要慢，小粒径的要快。

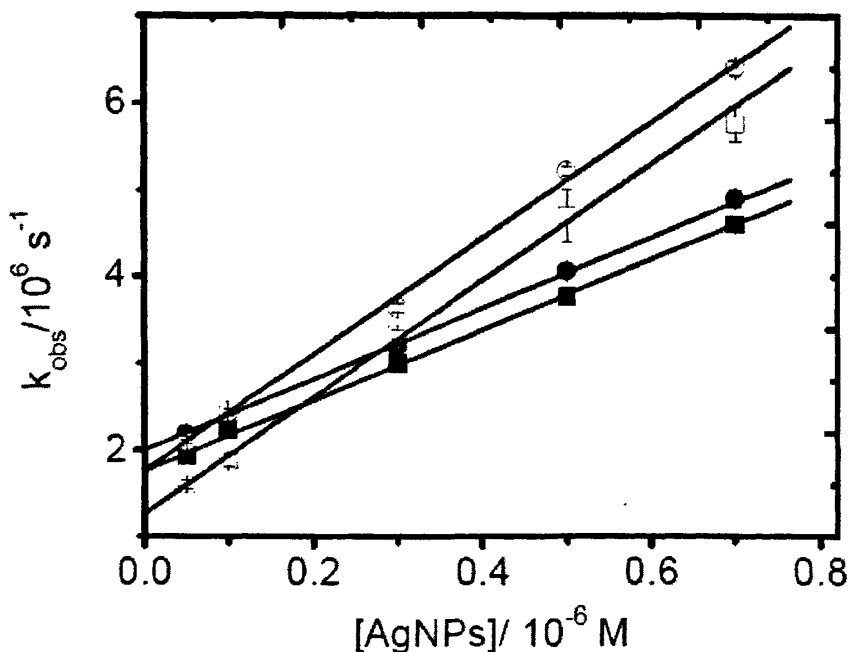


Fig.6-4 The plots of observed apparent reaction rates for typtophane (square) and tyrosine (circle) versus the concentrations of 11 nm (hollow) and 20 nm (solid) AgNPs.

氨基酸与银纳米粒子之间电荷转移的粒径依赖性关系也可以从它们之间电子转移的二级反应速率中得以体现。图 6-4 是不同粒径的银纳米粒子与色氨酸和酪氨酸的表现速率对银纳米粒子的浓度曲线。这一曲线的斜率就是对应的电子转移反应的二级反应速率。从图可以看出，对色氨酸与酪氨酸来说，它们对同一粒径的纳米粒子的曲线具有相同的斜率，表明它们的反应速率是相同的。也就是说，在银纳米粒子与氨基酸电子转移的这一过程中，反应速率与氨基酸的种类无关。但是，同一种氨基酸对不同粒径的银纳米粒子来说，曲线的斜率相差很大。大粒径的银纳米粒子与氨基酸反应的曲线斜率小，小粒径的银纳米粒子与氨基酸反应

的斜率大。小粒径(11nm)的银纳米粒子与两种氨基酸之间的反应速率常数为 $11.0 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 大粒径(20 nm)的银纳米粒子与氨基酸的反应速率为 $8.0 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。这表明了银纳米粒子与氨基酸之间的电荷转移过程是与银纳米粒子大小有关的: 大粒径的纳米粒子所导致的转移过程较慢, 小粒径的纳米粒子导致反应过程加快。

6.3.4 反应过程及机理

对于溶液中的纳米粒子来说, 在纳米粒子的表面会形成一个由溶剂分子组成的双电层, 溶质分子在纳米粒子表面的吸附与脱附都发生在这一双电层内^[20]。当分子被激发后, 与纳米粒子发生相互作用(电荷转移或能量转移)时, 这种相互作用也主要是在双电层内的被吸附分子与纳米粒子之间完成。对金属纳米粒子来说, 在受到电子注入或能量注入的时候, 常常会使它被激发或碎裂, 形成更小粒径的纳米团簇^[13,14,21]。后续的自由基之间的复合是通过小分子自由基与纳米团簇的复合发生的, 同时, 分子又被吸附在纳米团簇上。这种表面小分子与纳米粒子之间发生电荷转移, 然后使金属纳米粒子碎裂与复合的过程在文献中已有报道^[13,14]。我们认为在这一研究中, 氨基酸分子与银纳米粒子之间的界面电荷转移是通过这一方式得以实现的。因为在这一过程中, 氨基酸阳离子、银纳米团簇等中间态产物都在瞬态光谱中观察到。我们推测, 在这一吸附分子-纳米粒子体系中的反应过程如图6-5所示。首先是在氨基酸溶液中加入银纳米粒子后, 氨基酸分子在银纳米粒子表面的吸附(过程1), 然后, 被激发的氨基酸分子向银纳米粒子的电荷转移(过程2)。这种界面的电荷转移使银纳米粒子发生碎裂, 形成银纳米团簇的中间态; 同时氨基酸自由基在其表面脱附(过程3)。自由基的衰减是通过氨基酸自由基与银纳米团簇的复合, 并且在纳米团簇上的重新吸附完成的(过程4)。对于不同氨基酸分子与不同粒径大小的银纳米粒子的相互作用过程动力学结果列于表6-1。从表中可以看出, 水合电子的衰减寿命是随着纳米粒子粒径增大而增大, 但氨基酸阳离子的生成时间却是随纳米粒子的粒径增大而减小。

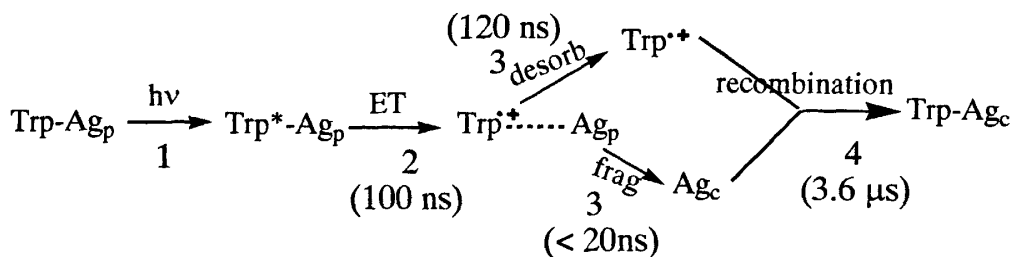


Fig.6-5 Schematic illustration of interfacial interaction between amino acid molecules and silver nanoparticles. (Trp is the abbreviation of typtophance molecule; Ag_p is denoted to be silver nanoparticle; Ag_c is denoted to be small silver clusters; ET: electron transfer; frag: fragmentation.)

Table 6-1 Kinetics results for 1×10^{-4} M tryptophane and tyrosine in the presence of various sizes of silver nanoparticles (t_1 : formation time for tryptophane cation radicals at 330 nm and tyrosine cation radicals at 300 nm; t_2 : lifetimes for tryptophane cation radicals at 330 nm and tyrosine cation radicals at 300 nm; t_3 : lifetimes for silver clusters at 370 nm; t_4 : lifetimes for hydrated electron at 720 nm).

	Cation radicals		Silver clusters	Hydrated electrons
	t_1 /ns	t_2 /μs	t_3 /μs	t_4 /ns
Trp-AgNPs (11nm)	120 ± 1	3.6 ± 0.5	4.0 ± 0.3	100 ± 2
Trp-AgNPs (20nm)	112 ± 2	3.4 ± 0.3	3.8 ± 0.2	165 ± 2
Tyr-AgNPs (11nm)	140 ± 2	3.4 ± 0.3	3.7 ± 0.3	130 ± 3
Tyr-AgNPs (20nm)	130 ± 3	3.2 ± 0.4	3.6 ± 0.2	187 ± 3

对于分散于溶液中的纳米粒子来说，在纳米颗粒的表面会形成一个由溶剂分子形成的扩散层。这一扩散层的厚度取决于纳米粒子粒径的大小，可以用泊松-玻尔兹曼 (Poisson-Boltzmann equation) 方程来计算^[20]。虽然这一方程式中有几个需要实验求取的变量致使其很难求得准确的解，但它表明了纳米粒子表面双电层厚度是一个与纳米粒子粒径成反比/负对数关系的关系式。粒径小的纳米粒子，扩散层厚；粒径大的纳米粒子，扩散层薄。因此，对于本实验中所用的两种纳米粒子来说，小粒径的银纳米粒子表面的扩散层厚度要大于粒径大的银纳米粒子。由前述讨论可知，在加入银纳米粒子后，氨基酸阳离子的生成过程是由于氨基酸分子向银纳米粒子进行电子转移后，再从纳米粒子表面向本体溶液中的扩散过

程。因此，纳米粒子表面扩散层的厚度直接决定了氨基酸阳离子自由基的生成时间。小粒径的纳米粒子表面具有较厚的扩散层，氨基酸阳离子从纳米粒子表面扩散到本体溶液所用时间要长，因此其生成时间要大于大粒径的银纳米粒子体系中的氨基酸阳离子生成时间。从表 6-1 中结果可以得出，小粒径的纳米粒子表面的扩散层厚度约为大粒径银纳米粒子的 1.07 倍。

对于被吸附分子与金属或半导体之间的电子转移过程，可以用 Marcus 方程式来计算其电子转移的反应速率 k_{ET} (式 6-1) [22,23]。

$$k_{ET} = \left(\frac{4\pi}{h^2 \lambda k_B T} \right)^{1/2} |V|^2 \exp \left[-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right] \quad 6-1$$

式中 h 是普朗克常数； k_B 是玻尔兹曼常数； T 是反应温度； λ 是分子重排能； $|V|^2$ 表示的是电子偶合势能； ΔG^0 是反应的自由能。

从上式可以看出，在被吸附分子与金属之间的电荷传递过程是受三个因素影响的，即 λ 是分子重排能； $|V|^2$ 表示的是电子耦合势能； ΔG^0 是反应的自由能。其中， λ 与 ΔG^0 又可以写成：

$$\lambda = \frac{e_0^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2r_D} + \frac{1}{2r_A} - \frac{1}{r_{DA}} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad 6-2$$

$$-\Delta G^0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r_{DA}} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_D} + \frac{1}{r_A} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{ref}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad 6-3$$

式 6-2 与 6-3 表明，分子重排能与反应自由能都是与反应物的反应半径成反比的量。半径越小的反应物具有越大的能量值。因此，对于相同的氨基酸分子，小粒径的纳米粒子由于具有比较小的反应半径，所以与氨基酸分子之间的界面电荷转移速率要快。

6.4 本章小结

用瞬态光谱方法研究了氨基酸分子与银纳米之间的光致电荷转移及其与粒径的关系。在氨基酸溶液中，加入银纳米粒子能很好的猝灭由氨基酸光解所产生的水合电子瞬态吸收。表明银纳米粒子能很好的捕获氨基酸光解所产生的电子。被注入电子后，银纳米粒子发生碎裂，形成银纳米团簇，在 370 nm 产生瞬态吸收峰。溶液中自由基的衰减是通过与银纳米团簇的结合过程达到。研究中还发现，

这种界面的电荷转移速率与纳米粒子的粒径大小有关。小粒径的银纳米粒子体系中电荷转移速率快，大粒径的转移速率慢。这是由于在溶液中纳米粒子所形成的表面扩散层厚度随纳米粒子的变化而引起的。

6.5 参考文献

- [1] M. A. El-sayed, Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes, *Acc. Chem. Res.*, **34**(2001), 257-264
- [2] S. Kapoor, Preparation, Characterization, and Surface Modification of Silver Particles, *Langmuir*, **14**(1998), 1021-1025
- [3] I. S. Lee, H. Suzuki, K. Ito, Y. Yasuda, Surface-Enhanced Fluorescence and Reverse Saturable Absorption on Silver Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, **108**(2004), 19368-19372
- [4] P. Mulvaney, T. Linnert, A. Henglein, Surface Chemistry of Colloidal Silver in Aqueous Solution: Observations on Chemisorption and Reactivity, *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 7843-7846
- [5] S. Link, Z. L. Wang, M. A. El-Sayed, Alloy Formation of Gold-Silver Nanoparticles and the Dependence of the Plasmon Absorption on Their Composition, *J. Phys. Chem. B*, **103**(1999), 3529-3533
- [6] Z. X. Wang, J. Lee, A. R. Cossins, M. Brust, Microarray-Based Detection of Protein Binding and Functionality by Gold Nanoparticle Probes, *Anal. Chem.*, **77**(2005), 5770-5774
- [7] X. B. Yin, B. Qi, X. P. Sun, X. R. Yang, E. K. Wang, 4-(Dimethylamino)butyric Acid Labeling for Electrochemiluminescence Detection of Biological Substances by Increasing Sensitivity with Gold Nanoparticle Amplification, *Anal. Chem.*, **77**(2005), 3525-3530
- [8] Kerker, M. The optics of colloidal silver: something old and something new, *J. Colloid Interface Sci.*, **105**(1985), 297-314
- [9] K. G. Thomas, J. Zajicek, P. V. Kamat, Surface Binding Properties of Tetraoctylammonium Bromide-Capped Gold Nanoparticles, *Langmuir*, **18**(2002), 3722-3727
- [10] S. J. Kim, T. G. Kim, C. S. Ah, K. Kim, D. J. Jang, Photolysis Dynamics of Benzyl Phenyl Sulfide Adsorbed on Silver Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, **108**(2004), 880-882
- [11] P. K. Jain, W. Qian, M. A. El-Sayed, Ultrafast Cooling of Photoexcited Electrons in Gold Nanoparticle-Thiolated DNA Conjugates Involves the Dissociation of the Gold-Thiol Bond, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(2006), 2426-2433
- [12] P. K. Sudeep, B. Itty Ipe, K. G. Thomas, M. V. George, S. Barazzouk, S. Hotchandani, P. V. Kamat, Fullerene-Functionalized Gold Nanoparticles. A Self-Assembled Photoactive Antenna-Metal Nanocore Assembly, *Nano.Lett.*, **2**(2002), 29-35
- [13] K. G. Thomas, P. V. Kamat, Chromophore-Functionalized Gold Nanoparticles, *Acc. Chem. Res.*, **36**(2003), 888-898
- [14] P. V. Kamat, Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, **106**(2002), 7729-7744
- [15] I. Martini, J. H. Hodak, G. V. Hartland, Dynamics of Semiconductor-to-Dye Electron Transfer for Anthracene Dyes Bound to Different Sized TiO₂ Particles, *J. Phys. Chem. B*, **103**(1999), 9104-9111
- [16] M. Hu, G. V. Hartland, Heat Dissipation for Au Particles in Aqueous Solution: Relaxation Time versus Size, *J. Phys. Chem. B*, **106**(2002), 7029-7033

- [17] P. Mulvaney, M. Giersig, A. Henglein, Electrochemistry of multilayer colloids: preparation and absorption spectrum of gold-coated silver particles, *J. Phys. Chem.*, **97**(1993), 7061-7064
- [18] F. D. Bryant, R. Santus, L. I. Grossweiner, Laser flash photolysis of aqueous tryptophan, *J. Phys. Chem.*, **79**(1975), 2711-2716
- [19] J. F. Baugher, L. I. Grossweiner, Photolysis mechanism of aqueous tryptophan, *J. Phys. Chem.*, **81**(1977), 1349-1354
- (20) Klabunde K.J. *Nanoscale Materials in Chemistry*; John Wiley & Sons.Inc. 2001
- [21] Henlgen A., Lilie J., Storage of electrons in aqueous solution: the rates of chemical charging and discharging the colloidal silver microelectrode, *J. Am. Chem. Soc.* **103**(1981), 1059-1066
- [22] Asbury J.B., Hao E., Wang Y., Ghosh H.N., Lian T., Ultrafast Electron Transfer Dynamics from Molecular Adsorbates to Semiconductor Nanocrystalline Thin Films, *J. Phys. Chem. B*, **105**(2001), 4545-4557
- [23] Chen L.X., Xiao S.Q., Yu L.P., Dynamics of Photoinduced Electron Transfer in a Molecular Donor-Acceptor Quartet, *J. Phys. Chem. B*, **110**(2006), 11730-11738

第七章 壳聚糖修饰的多壁碳纳米管及界面电荷转移的研究

7.1 引言

自从 1991 年 Iijima 发现碳纳米管以来, 碳纳米管相关的研究在近十年得到了广阔的发展^[1-3]。研究发现, 碳纳米管具有很好的物理化学性能及力学性能, 在纳米器件、场致发光材料以及生物探测等方面都有很好的应用前景。但是, 碳纳米管有着天然的不足之处, 在于它不溶于普通的溶剂, 在加工上也与其它材料的相容性很差。因此, 为了提高碳纳米管的溶解性和与其它材料的相容性, 化学家与材料学家采用了很多方法对碳纳米管进行了表面修饰和改性^[4-6]。大致说来, 这些改性及修饰可以分为两大类型, 即共价键合修饰和非价键结合的分子缠绕修饰。前者是采用化学反应的方法, 在碳纳米管的表面键合上特定的分子以改善它的表面性能。后者是采用高分子链对碳纳米管的缠绕使其附着于碳管表面, 以改善纳米管的溶解性或与其它材料的相容性。这两种方法都能有效改善纳米管的表面性能, 很多种分子或聚合物, 如 SO_4^{2-} 、DNA、PMMA、SCN 等都用来修饰碳纳米管^[5-6,14-15], 也可以在此基础上对纳米管进行进一步的修饰与改性。从而得到了一系列具有特定表面的碳纳米管, 有些也在实际应用中得到了验证。

但是, 与碳纳米管的表面修饰不同的是, 碳纳米管与表面分子之间的相互作用却研究得相对较少。文献报道中的研究碳纳米管与表面分子相互作用也仅限于表面修饰的光敏性探针分子与碳纳米管的光致电子转移。如芘、二茂铁、吡啶等与碳纳米管的相互作用^[7-10]。在光激发后, 表面被激发小分子很容易向内核的碳纳米管转移激发态电子, 从而形成电荷分离态。通过控制连接链的长度, 还可以控制这种电荷转移过程的快慢。最近研究发现, 碳纳米管能很好的通过非共价方式被壳聚糖分子链包覆而分散于水溶液中, 而且这一过程具有管径选择性^[11]。在电化学方法中, 通过把碳纳米管包埋在壳聚糖膜中, 可以通过壳聚糖膜来传递和调节碳纳米管与电极之间的电子传递^[12-13]。

本章利用壳聚糖对多壁碳纳米管在光照条件下进行表面修饰的方法, 获得到了具有良好水溶性的壳聚糖-碳纳米管复合物。产物经 UV-Vis、FT-IR、TGA、SEM、TEM 等方法表征。证实了壳聚糖能很好的附着于碳纳米管的表面, 根据壳聚糖分子量的不同, 所制得的碳纳米管的表面分子层也有所差别。低分子量的

壳聚糖更易与碳纳米管表面发生反应附着于管壁表面。在光激发时，附着于碳纳米管表面的壳聚糖荧光发射几乎被完全猝灭，表明碳纳米管与表面壳聚糖之间存在着强烈的能量转移或电荷转移作用。进一步的激光光解实验证实，表面被激发的壳聚糖与碳管之间发生了界面电荷转移。这种转移是快速的过程（时间在 20 ns 内），但是这一电子转移过程的反向过程，即自由基与碳管中被注入电子的复合过程却与表面分子链长度有关，低分子量（短链）的更易复合，高分子量（长链）的壳聚糖产生长寿命的自由基产物。

7.2 实验部分

7.2.1 试剂

壳聚糖（浙江玉环海洋生物制品有限公司）；本章使用了两种壳聚糖（壳聚糖与羧甲基化的壳聚糖）来对多壁碳纳米管进行修饰。每种壳聚糖使用了两种不同分子量（不同链长）。经凝胶渗透色谱测定，壳聚糖的分子量分别为，**a**: 150,000 和 **b**: 17,000；羧甲基化壳聚糖的分子量分别为：**c**: 17,000 和 **d**: 7,000。

多壁碳纳米管（深圳纳米港，长度约 2-3 μM ，管径约 20-40 nm）。

7.2.2 实验仪器与实验方法

7.2.2.1 光照修饰多壁碳纳米管

稳态光照装置：实验室自己组装的简易装置。一个带电源的 500 W 氙灯经过一个会聚透镜聚焦后照射到样品上（光斑大小为 $\Phi = 1 \text{ cm}$ ）。在光照过程中，样品以鼓泡方式通入纯氮以除去溶解氧和搅动溶液。每次实验样品的准备采用如下步骤：将一定量的壳聚糖与多壁碳管置于容器中，加入一定量的三次水（因为壳聚糖在水中不溶解，因此对于壳聚糖样品需要加入最终浓度为 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的醋酸以使壳聚糖溶解）。然后将样品置于超声波中超声分散 3 分钟，再鼓泡通纯氮 15 分钟以除去水中溶解氧。然后在 500 W 静态光照条件下辐照 30 min。再将此混合溶液在 10,000 转/分钟的高速离心机中离心除去未反应的壳聚糖，所得沉淀物再加入清水洗涤三次。所得产品即为壳聚糖修饰的多壁碳纳米管，所得产物在水中具有良好的水溶性和稳定性。

7.2.2.2 产物表征实验仪器与实验方法

凝胶渗透色谱 (Gel Permeation Chromatography, GPC): Waters 公司。硅胶水相柱, 折光检测器 (using ultrahydrogel 1000, 500 and 250 columes and RI detector)。以葡胺糖作为标样。流动相为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的醋酸与 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸钠缓冲溶液。

扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM): LEO1530VP, 德国 LEO 公司。

热重分析方法 (Thermogravimetric Analysis, TGA): Perkin-Elmer 公司 Pyris-1。称取约 10 mg 样品置于铝坩锅中, 氮气条件下加热速度为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 扫描范围为 $50\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ 。

高分辨透射电镜 (High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM): JEOL JEM-2011, 测量时加速电压为 200 kV。

UV-Vis: HITACHI 3010; 荧光光度仪: HITACHI FL-4500;

激光光解装置前第二章。本章所用激发光源为 266 nm 的 YAG:Nd 激光的四倍频激光 ($10\text{-}20 \text{ mJ}/\text{pulse}$, $3\text{-}6 \text{ ns}$)。激光光解样品在实验前均通纯氮 15 分钟除氧。实验中所用水均为 Millipore 纯水系统所制备的纯水 (电阻 $>18.2 \text{ M}\Omega$)。

7.3 结果与讨论

7.3.1 壳聚糖修饰碳纳米管的反应机理

壳聚糖是一种天然高分子, 它具有良好的生物相容性。低分子量壳聚糖也有很好的抗菌性, 因此在很多方面有着广泛的用途。如作为基因载体、药物载体、伤口敷料等材料得以应用。但是, 高分子量的壳聚糖在水中基本不溶解, 只有在分子量降低以后, 才会在醋酸稀溶液中溶解。这大大抑制了壳聚糖的应用范围。因此, 为了提高壳聚糖的水溶性。可以在壳聚糖分子链上增加水溶性基团, 如磺酸基、羧基等。羧甲基化壳聚糖就是一种水溶性的壳聚糖, 它能很好的溶解于水中。壳聚糖与羧甲基化壳聚糖的结构式如图 7-1 所示。

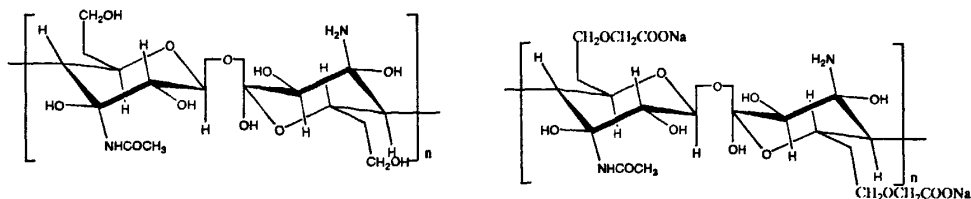


Fig.7-1 Chemical structures of chitosan (Cs, left) and carboxymethylated chitosan (cmCs, right).

水溶液中的壳聚糖分子在光照条件下，会产生壳聚糖分子自由基与水合电子。壳聚糖自由基在水中的寿命可长至几个微秒，而且能与常见的活性自由基，如硫酸自由基、羟基自由基、硫氢酸自由基等发生反应^[14-15]。当溶液中不存在其它活性自由基时，壳聚糖自由基与水合电子发生复合互相猝灭。但这种过程常导致壳聚糖分子的降解。这是由于电子在壳聚糖分子链上的传递，然后与壳聚糖分子链上的活性基团反应使链断裂所致。这种高分子链的长程电子传递作用在文献中已有报道^[14-15]。

在本章中，是采用光照使壳聚糖溶液产生大量的壳聚糖活性自由基，这些自由基与碳纳米管表面的碳碳双键作用而以共价键结合的方式附着于碳纳米管的表面。因为碳纳米管表面富含碳碳双键，这些双键是很好的亲核中心^[5-6]，因此，很容易与壳聚糖自由基发生亲核反应。反应示意图如图 7-2。对四种不同分子量的壳聚糖（**a**，**b**，**c**，**d**）修饰的碳纳米管，分别以 **2a**，**2b**，**2c**，**2d** 来表示。

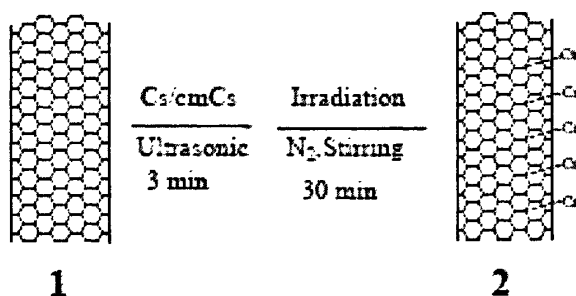


Fig.7-2 Schematic illustration of functionalization of multiwalled carbon nanotubes with chitosan and carboxymethylated chitosan.

7.3.2 壳聚糖包覆的碳纳米管的表征

7.3.2.1 壳聚糖修饰的碳纳米管的形貌表征

图 7-3 是壳聚糖修饰的多壁碳纳米管的扫描电镜与透射电镜图。在扫描电镜中，可以看到，相比于没有修饰的碳纳米管，经过壳聚糖包覆后的碳管表面变得致密和光滑。在有些区域，由于高分子之间的相互粘连，还出现碳纳米管的片状结构（图 7-3B）。在高分辨电镜中可以很清晰的看到碳纳米管表面的高分子层与

碳纳米管管壁的石墨层。根据包覆碳纳米管时所用壳聚糖的分子量（链长）的不同，碳管表面的壳聚糖分子层的厚度有所差别。分子量大的羧甲基化壳聚糖在碳管表面形成的高分子层最厚；分子量较小的壳聚糖在碳纳米管表面形成的分子层较薄。产生这种差别的原因在于分子量大的壳聚糖分子由于链比较长，在碳管表面折叠缠绕，而分子量小的壳聚糖由于链比较短，则只能接枝到碳纳米管表面，而不发生缠绕^[11,21]。

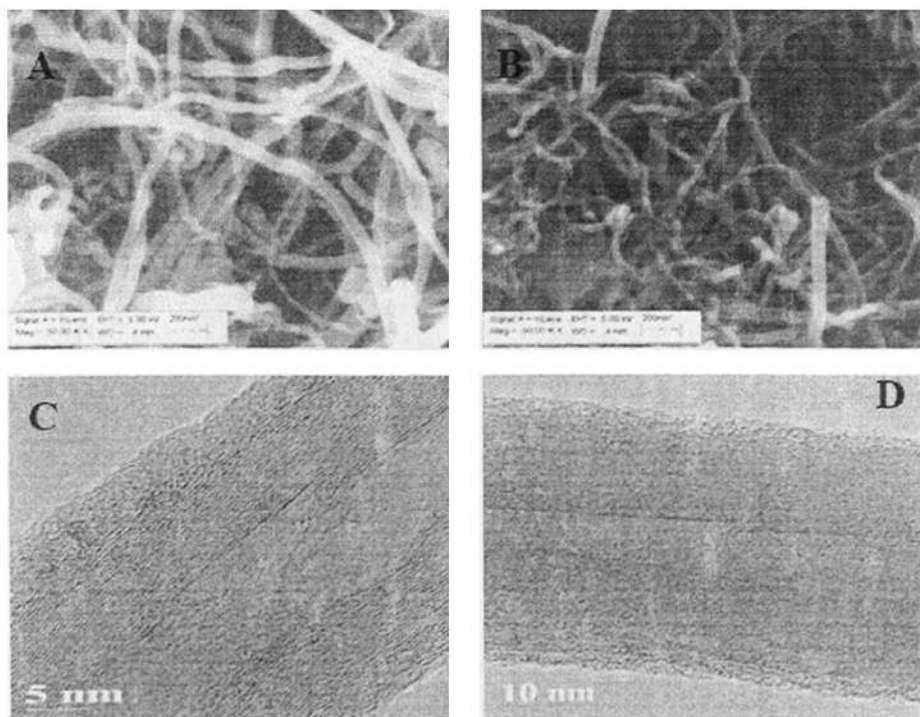


Fig. 7-3 SEM images of (A) pristine MWNTs and (B) 2d; and HRTEM of (C) 2b and (D) 2d.

7.3.2.2 壳聚糖修饰的碳纳米管的光谱表征

图 7-4A 与 B 所示是壳聚糖与壳聚糖修饰的碳纳米管、羧甲基化壳聚糖与羧甲基化壳聚糖修饰的碳纳米管的紫外-吸收可见光谱。图中可以看出，壳聚糖有 250-350 nm 有一个宽的吸收峰，这是壳聚糖的基本单元——葡胺糖——的特征吸收。在修饰到碳纳米管表面后，这一吸收峰也可以观察到，表明壳聚糖分子在碳纳米管表面的存在。同时，碳管的吸收也可以观察到，在整个观察范围内，紫外吸收光谱都表现出很强的光吸收，随着波长的增加，这种吸收呈单光子减弱。

表明碳纳米管在水中能稳定的分散，储存几个月而不发生明显沉淀。

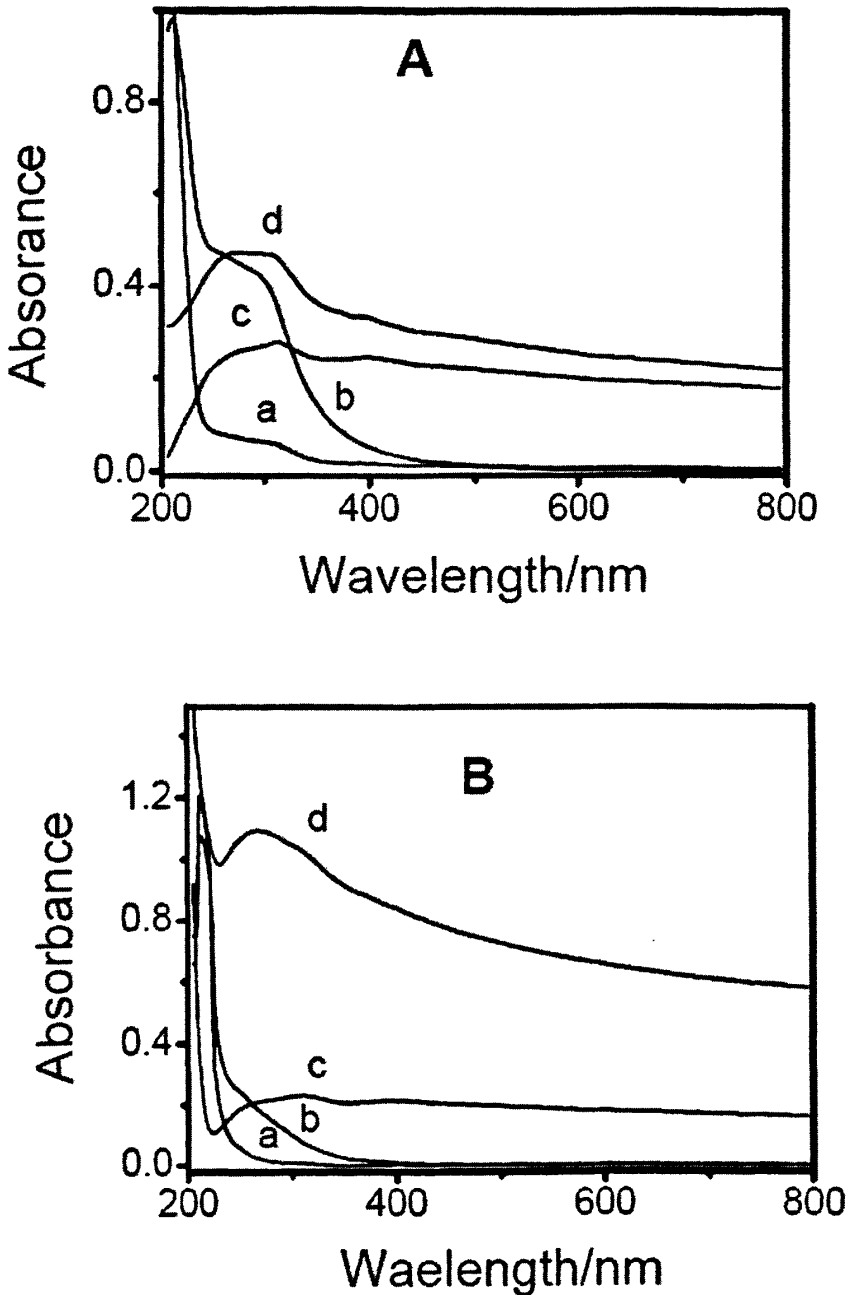
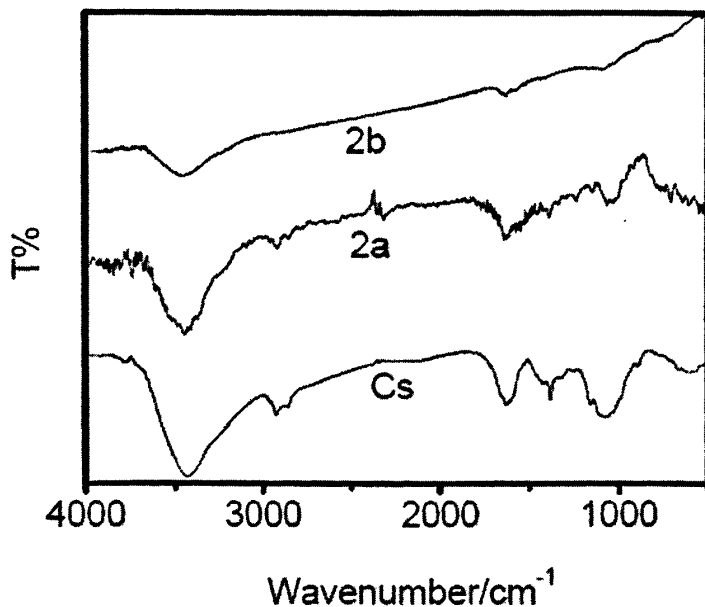


Fig. 7-4 UV-Vis absorption spectra of (A): (a) a, (b) b, (c) 2a, (d) 2b, and (B): (a) c, (b) d, (c) 2c, (d) 2d (the spectra of functionalized-MWNTs were recorded for fifty-fold dilution of the saturated solution after ultrasonic dispersion).

壳聚糖分子在碳纳米管表面的存在也可以被傅立叶红外光谱所证实(图7-5)。壳聚糖的傅立叶红外光谱中,羟基与分子间氢键的峰出现在 $3200-3400\text{ cm}^{-1}$; C-H 键的伸缩振动出现在 2930 cm^{-1} 左右; N-H 键的偏转振动在 1650 cm^{-1} ; C-O-C 的对称振动在 $1020-1075\text{ cm}^{-1}$ 。虽然对氨基($-\text{NH}_2$)来说,它的对称伸缩与非对称伸缩峰也出现在 $3400-3500\text{ cm}^{-1}$ 的区域。但是一般的氨基伸缩振动峰是尖细的窄峰。从光谱上来看,在这一区域的峰是宽峰,所以这一区域的峰对应的应该是壳聚糖中的羟基峰以及分子链之间的氢键峰。从图中可以看出,壳聚糖在修饰到碳纳米管表面后,在 1650 、 $1020-1075\text{ cm}^{-1}$ 区域都出现明显的吸收峰,这两个吸收是由壳聚糖分子的N-H偏转振动和C-O-C的对称振动所产生的^[16-17],表明壳聚糖分子链确实在碳纳米管表面存在。



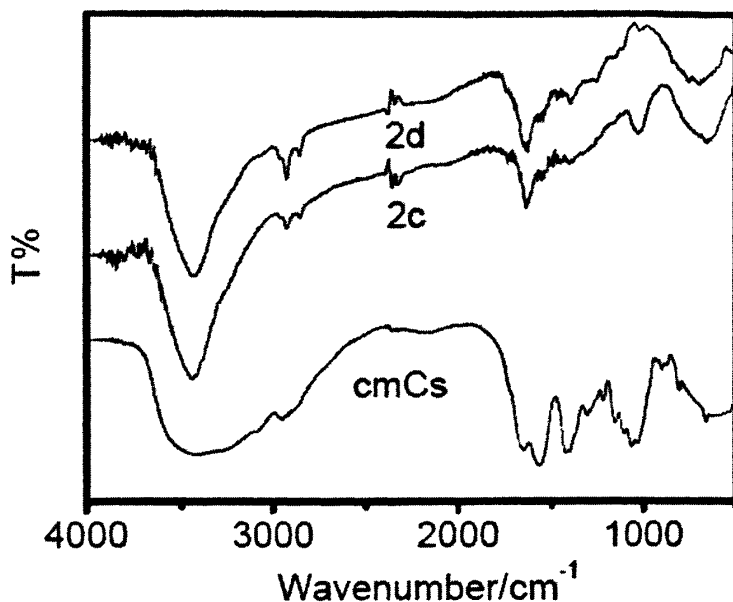


Fig. 7-5 FT-IR spectra of (A) Cs, 2a, and 2b; and (B) cmCs, 2c and 2d

7.3.2.3 壳聚糖修饰的碳纳米管的热失重 (TGA) 表征

由于壳聚糖是完全由C、H、O、N等元素构成的多糖单元的高分子，而碳纳米管是由石墨片层构成的，具有非常好的热稳定性。因此在加热过程中，壳聚糖与碳纳米管的热效应是不同的。修饰了壳聚糖后的碳纳米管可以用热失重的方法来测定接到碳管表面高分子的量的多少。图7-6是修饰了壳聚糖后的碳纳米管、壳聚糖以及未经壳聚糖修饰的碳纳米管的热重分析图。从图中可以看出，碳纳米管（曲线a）在450°C以后才有明显的失重。这是由于碳管由石墨圈曲而成的结构，因此具有很好的热稳定性^[13]。壳聚糖（曲线b）的热失重曲线有两个明显的失重区域，一个在150°C以前，另一个在250-400°C的区域。第一个失重区域是因为在加热过程中壳聚糖失去分子链中的结晶水。因为壳聚糖中丰富的羟基与氨基的存在，它的分子链中结合了相当多的水分子。这些水分子与壳聚糖分子形成牢固的氢键，使其很难通过化学方法除去。只有在加热壳聚糖温度达到100°C以后，才会从分子链中逃逸出去。第二个失重区域是因为壳聚糖分子的氧化分解而形成的。因为壳聚糖分子的基本单元是葡胺糖，因此在加热到300°C左右的时候，就会因为氧化分解形成水、二氧化碳等失去几乎全部的重量^[18-19]。在壳聚糖包覆的碳纳米管的热失重曲线（曲线c）中，可以看到上述的碳管与壳聚糖的特征失重

区域，分别在150°C以前，250-400°C 以及450°C以后。表明壳聚糖在碳管表面的存在。根据失重的重量比，可以测定碳管表面的壳聚糖的量。对**2a**，**2b**，**2c**，**2d**来说，它们表面修饰的高分子的量分别为：18.8，15.3，17.6，11.4 wt%

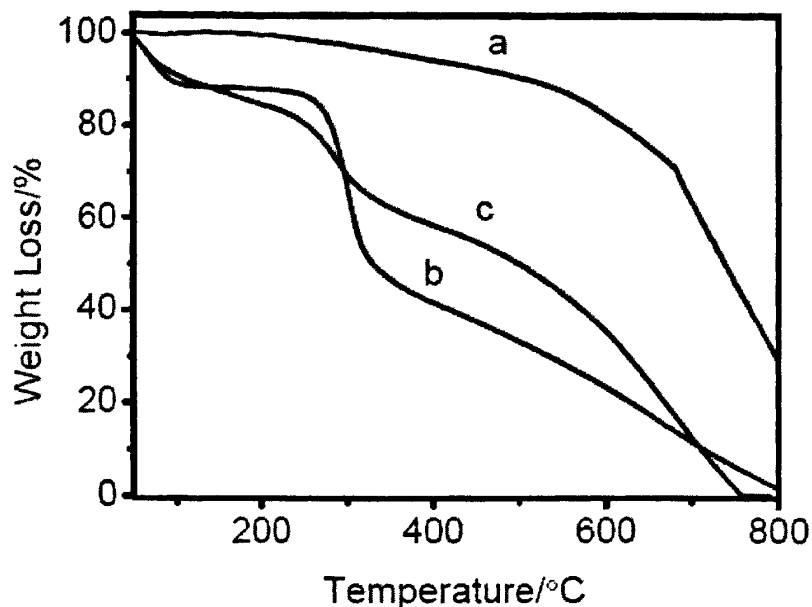


Fig. 7-6 TGA curves of (A) (a) pristine MWNTs, (b) b, and (c) 2b in air.

7.3.3 碳纳米管与表面修饰的壳聚糖分子间的相互作用

7.3.3.1 荧光光谱

图7-7是壳聚糖在水溶液中的荧光光谱与等量的修饰到碳纳米管表面后的壳聚糖的荧光光谱图。由图可以看出，在320 nm激发下，壳聚糖有很好的荧光发射性能，荧光发射的最大峰值在430 nm左右。但是，在修饰到碳纳米管表面后，壳聚糖的荧光发射几乎被完全猝灭。表明修饰到碳纳米管表面后的壳聚糖与碳纳米管之间发生了强烈的相互作用，使其荧光发射几乎消失。改变激发波长后，这种荧光猝灭仍然观察到。在这一溶液中加入壳聚糖溶液，可以观察到荧光强度随着壳聚糖浓度的增加而增加，表明这种荧光猝灭并不是由于分子间的相互作用所致。根据分子荧光的基本原理（分子的荧光发射是由于单重态分子的辐射退激过程产生，这种辐射退激过程会由于激发态的退激而猝灭），可以推测这种荧光猝灭是因为壳聚糖分子与碳纳米管之间的相互作用是能量转移或电荷转移。

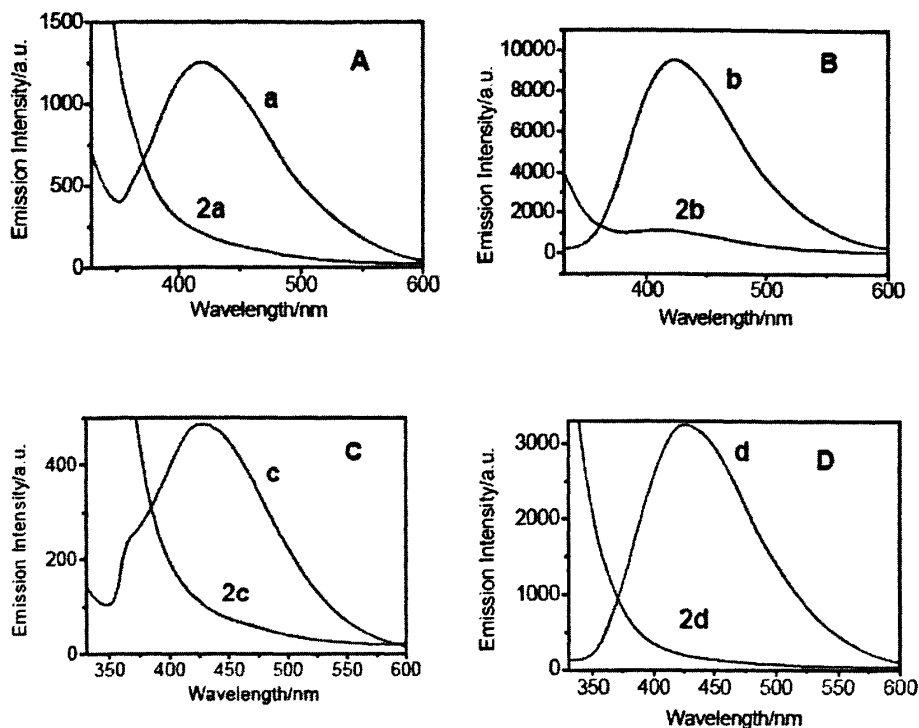


Fig. 7-7 Fluorescence spectra of (A) a and 2a; (B) b and 2b; (C) c and 2c; and (D) d and 2d at a matching absorbance (excitation at 320 nm).

7.3.3.2 瞬态光谱

为了确认碳管表面的壳聚糖分子与壳聚糖之间的相互作用是激发态能量转移或是界面电荷转移,采用激光光解的方法研究了它们的瞬态光谱(图7-8)。从图中可以看出,经过266 nm激光激发后,壳聚糖包覆的多壁碳管的瞬态光谱吸收有两个特征吸收,一个在300-500 nm,另一个在500-650 nm之间。前一个瞬态吸收是壳聚糖的自由基吸收峰^[14-15],后一个吸收峰我们认为是碳纳米管在被注入电子后产生的瞬态吸收^[8-10]。虽然壳聚糖溶液在经过266 nm激光激发时也会产生壳聚糖自由基的瞬态吸收,但是与接枝到碳纳米管表面的壳聚糖所产生的自由基相比,溶液中产生的自由基具有不同的衰减行为(溶液中的自由基是通过扩散控制过程,自由基互相复合退激发)。壳聚糖自由基与碳管瞬态吸收这两种电荷分离中间态的出现表明表面壳聚糖分子与碳纳米管之间确实存在着电荷转移过程。这种电荷转移的进一步的证据来自长时间(10 min)的激光(266 nm)激发壳聚糖包覆的碳纳米管后,可以发现在紫外吸收光谱中表面壳聚糖分子在

250-350 nm 的葡胺糖的吸收消失 (图 7-9), 同时, 溶液中原来均相分散的碳纳米管沉淀下来, 产生黑色沉淀。表明碳管表面的壳聚糖分子经过持续的光激发并向碳管电荷转移后, 发生了完全的降解, 从而使它在紫外吸收光谱中的特征吸收峰消失。

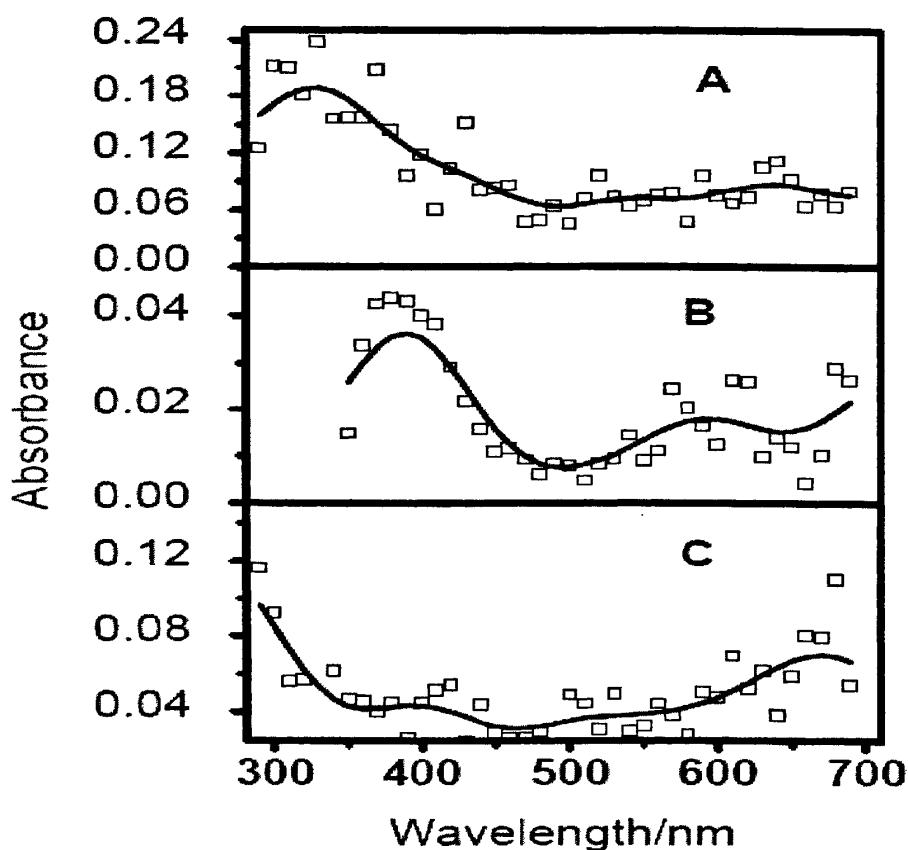


Fig. 7-8 Transient absorption spectra of (A) 2a, (B) 2b and (C) 2c after 266 nm pulse laser excitation (recorded at 100 ns). The concentrations of the samples are the same as Figure 1.

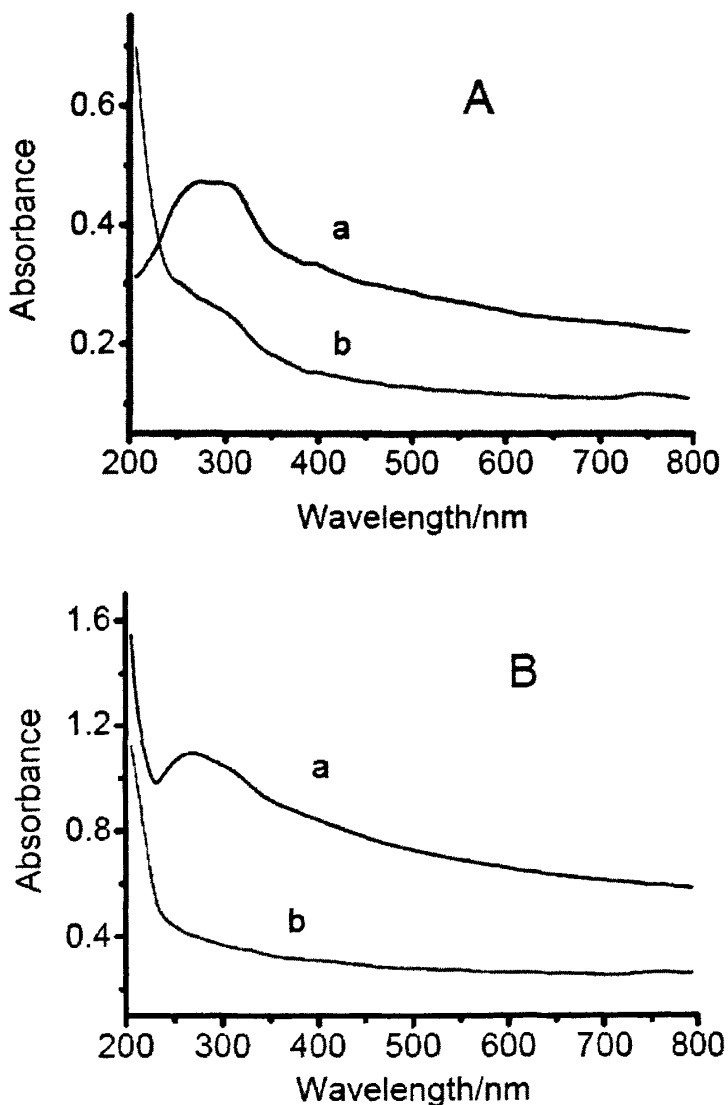


Fig. 7-9 UV-vis spectra of (A) **2b** and (B) **2d** before (a) and after (b) long time (10 min) laser (266 nm) irradiation.

电荷转移后所产生的中间态产物的复合可以通过这些中间产物的衰减曲线来加以确认(图 7-10)。从图中看出,每个衰减曲线的零时刻都有一个快速的衰减过程,时间大约为 20 ns。这种快速的衰减过程约占到全部瞬态吸收的 70 到 100%。这可能是由于表面壳聚糖分子向碳纳米管注入电子后,被注入电子又快速的与表面壳聚糖自由基复合的过程。因为在这一过程中,被注入电子并没有在碳纳米管内发生迁移,所发生的是一一对应的复合,是一个快速的过程。但是,

对于分子量较高的壳聚糖-碳纳米管包覆物来说(图 A 和 B), 还可以观察到长寿命中间态产物的存在, 而低分子量的壳聚糖碳纳米管却并没有这种长寿命中间态的存在(图 C)。并且这种中间态产物的寿命随着分子链长度的增加(分子量的增加)而增加。产生这种长寿命中间产物的原因可能是由于被注入碳纳米管内的电子在碳管内迁移^[20], 从而使被注入电子与缠绕在碳管表面的壳聚糖分子发生反应, 这样延缓了自由基与电子的复合过程, 从而形成长寿命产物^[21]。这一结果说明, 在表面壳聚糖分子与碳纳米管之间的电荷转移过程及电荷分离态的复合过程, 可以通过控制壳聚糖分子链的长度来加以控制。

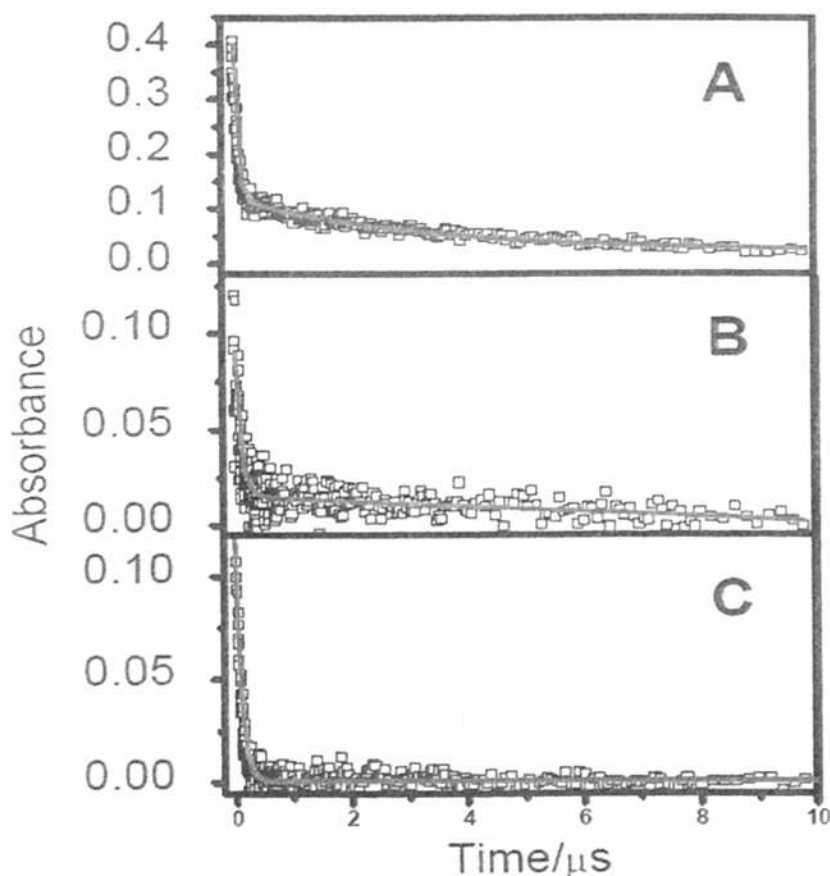


Fig. 7-10 Decay profiles of (A) **2a** at 350 nm; (B) **2b** at 390 nm; and (C) **2d** at 330 nm after 266 nm pulse laser excitation. The concentrations of the samples are the same as Figure 1.

7.4 本章小结

采用光照方法,用壳聚糖和羧甲基化壳聚糖修饰碳纳米管,得到了水溶性的壳聚糖-碳纳米管复合物。产物经过各种光谱与形貌方法的表征,表明壳聚糖分子能很好的键合到碳纳米管表面。并且随着分子量大小,所包覆的量也有着差别。高分子量的壳聚糖在碳管表面形成的高分子层要厚于低分子量壳聚糖所形成的高分子层。键合到碳管表面后,壳聚糖的荧光发射被碳管几乎完全猝灭。瞬态光谱实验证明,这种猝灭是由于表面壳聚糖分子与碳管之间的电荷转移所致。电荷转移后所产生的中间态复合过程与壳聚糖的分子链长短有关,分子链短的壳聚糖-碳纳米管很快发生复合,分子链长的复合物则得到长寿命的电荷分离态中间产物。这表明可以通过控制表面分子链的长短来控制表面分子与碳纳米管之间的电荷分离与复合过程。这种新的生物高分子-碳纳米管复合物可望应用于生物传感与探测、基因传导、药物负载等领域。

7.5 参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354(1991), 56-58.
- [2] Kim Y.; Hong S.; Jung S.; Strano M. S.; Choi J.; Baik S. Dielectrophoresis of Surface Conductance Modulated Single-Walled Carbon Nanotubes Using Catanionic Surfactants, *J. Phys. Chem. B* 110(2006), 1541-1545.
- [3] Star A.; Stoddart J. F.; Steuerman D.; Diehl M.; Boukai A.; Wong E. W.; Yang X.; Chung S. W.; Choi H.; Heath J. R. Preparation and Properties of Polymer-Wrapped Single-Walled Carbon Nanotubes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40(2001), 1721-1725.
- [4] Pantarotto D.; Singh R.; McCarthy D.; Erhardt M.; Briand J. P.; Prato M.; Kostarelos K.; Bianco A. Functionalized Carbon Nanotubes for Plasmid DNA Gene Delivery, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43(2004), 5242-5246.
- [5] Hirsch A. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41(2002), 1853-1859.
- [6] Tasis D.; Tagmatarchis N.; Bianco A.; Prato M. Chemistry of Carbon Nanotubes, *Chem. Rev.* 106(2006), 1105-1136.
- [7] Baskaran D.; Mays J. W.; Zhang X. P.; Bratcher M. S. Carbon Nanotubes with Covalently Linked Porphyrin Antennae: Photoinduced Electron Transfer, *J. Am. Chem. Soc.* 127(2005), 6916-6917.
- [8] Guldi D. M.; Marcaccio M.; Paolucci D.; Paolucci F.; Tagmatarchis N.; Tasis D.; Vázquez E.; Prato M. Single-Wall Carbon Nanotube-Ferrocene Nanohybrids: Observing Intramolecular Electron Transfer in Functionalized SWNTs, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42(2003), 4206-4209.
- [9] Martin R. B.; Qu L.; Lin Y.; Harruff B. A.; Bunker C. E.; Gord J. R.; Allard L. F.; Sun Y.P. Functionalized Carbon Nanotubes with Tethered Pyrenes: Synthesis and Photophysical Properties, *J. Phys. Chem. B* 108(2004), 11447-11453.

- [10] Ehli C.; Rahman G. M. A.; Jux N.; Balbinot D.; Guldi D. M.; Paolucci F.; Marcaccio M.; Paolucci D.; Melle-Franco M.; Zerbetto F.; Campidelli S.; Prato M. Interactions in Single Wall Carbon Nanotubes/Pyrene/Porphyrin Nanohybrids, *J. Am. Chem. Soc.* **128**(2006), 11222-11231.
- [11] Yang H.; Wang S. C.; Merciera P.; Akins D. L. Diameter-selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using a water-soluble, biocompatible polymer, *Chem. Commun.* **2006**, 1425-1427.
- [12] Zhang M.; Gorski W. Electrochemical Sensing Platform Based on the Carbon Nanotubes/Redox Mediators-Biopolymer System, *J. Am. Chem. Soc.* **127**(2005), 2058-2509.
- [13] Zhang M.; Smith A.; Gorski W. Carbon Nanotube-Chitosan System for Electrochemical Sensing Based on Dehydrogenase Enzymes, *Anal. Chem.* **76**(2004), 5045-5050.
- [14] Zhai M.; Kudoh H.; Wu G.; Wach R. A.; Muroya Y.; Katsumura Y.; Nagasawa N.; Zhao L.; Yoshii F. Laser Photolysis of Carboxymethylated Chitin Derivatives in Aqueous Solution. Part 1. Formation of Hydrated Electron and a Long-Lived Radical, *Biomacromolecules* **5**(2004), 453-457
- [15] Zhai M.; Kudoh H.; Wu G.; Wach R. A.; Muroya Y.; Katsumura Y.; Nagasawa N.; Zhao L.; Yoshii F. Laser Photolysis of Carboxymethylated Chitin Derivatives in Aqueous Solution. Part 2. Reaction of OH \cdot and SO $_4^{\cdot-}$ Radicals with Carboxymethylated Chitin Derivatives, *Biomacromolecules* **5**(2004), 458-462.
- [16] Tanima B.; Susmita M.; Ajay K. S.; Rakesh K. S.; Amarnath M., Preparation, Characterization and Biodistribution of Ultrafine Chitosan Nanoparticles, *Int. J. Pharm.* **243**(2002), 93-105.
- [17] Masatoshi S.; Minoru M.; Hitoshi S.; Hiroyuki S.; Yoshihiro S., Preparation and Characterization of Water-Soluble Chitin and Chitosan Deriveatives, *Carbohydr. Polym.* **36**(1998), 49-59.
- [18] Sankaramakrishnan N.; Sanghi R. Preparation and characterization of a novel xanthated chitosan, *Carbohydr. Polym.* **66**(2006), 160-167.
- [19] Ding W.; Q. Lian; Samuels R.J.; Polk M.B. Synthesis and characterization of a novel derivative of chitosan, *Polymer* **44**(2003), 547-556.
- [20] Wang X.; Liu Y.; Yu G.; Xu C.; Zhang J.; Zhu D. Anisotropic Electrical Transport Properties of Aligned Carbon Nanotube Films, *J. Phys. Chem. B* **105**(2001), 9422-9425.
- [21] Bertholon I.; Hommel H.; Labarre D.; Vauthier C. Properties of Polysaccharides Grafted on Nanoparticles Investigated by EPR, *Langmuir* **22**(2006), 5485-5490.

总 结

本论文采用瞬态光谱方法研究了几种纳米粒子与光敏性小分子在溶液中的界面反应。研究发现,在溶液中纳米粒子与小分子之间的相互作用首先表现的是一种强烈的吸附作用,这种表面吸附可以导致小分子与纳米粒子之间的相互作用是不受扩散控制的界面作用。这种吸附作用可以导致光谱发生明显的移动(见第三章与第四章内容)。纳米粒子与小分子的相互作用取决于它们之间的吸附能力。对弱吸附的小分子来说,相互作用要比吸附能力强的小分子弱得多(见第四章内容)。而且,由于纳米粒子的比表面积与纳米粒子的粒径相关,所以导致这种界面作用也与粒径大小表现出一定的相关性(见第六章内容)。大颗粒的纳米粒子与分子的界面作用要慢,小颗粒的纳米粒子与分子的界面作用要快。同时,这种界面作用也与表面分子的特性有关。长链分子与电子的复合要慢,短链分子与电子的复合过程快(见第七章内容)。这预示着可以通过控制纳米粒子的粒径或控制纳米材料表面分子的链长来控制纳米材料与界面分子之间的界面反应。这种可调控的表面分子与纳米粒子的界面相互作用,有可能应用于如光电转换器件、生物传感与检测、分子识别、药物负载与输运、药物控释、光动力学疗法等领域。采用实验方法研究这些纳米粒子与小分子之间的相互作用,并为上述领域提供实验依据,这正是本论文的出发点。但是,由于时间及实验条件的限制,本论文也还有尚待完善之处,如对于研究对象来说,还应该扩大所研究的纳米粒子的范围,可进一步选择不同类型的纳米粒子进行实验;对于界面反应的过程来说,在更短的时间内进行观察可以得到更为丰富的信息,这就要求仪器装置具有更高的时间分辨能力等等

文章发表情况

1. **D. W. Long**, G. Z. Wu, D.Y.Chen, S.D.Yao, Spectroscopic study of the interaction between methyl viologen and core-shell-structured polymer nanoparticles, *Res.Chem.Intermed.* **2005**, 31, 613-623
2. **D. W. Long**, G. Z.Wu, S.M.Chen, Preparation of Oligochitosan Stabilized Silver Nanoparticles by Gamma Irradiation, *Rad.Phys.Chem.* (In press)
3. 龙德武, 吴国忠等, 辐射法降解壳聚糖及其抑菌性能的研究, *高分子材料科学与工程*, **2005**, 21, 240-242
4. G.Z. Wu, **D.W. Long**, S.P. Chen, S.D. Yao, High Efficient Fabrication of Chitosan Micropowder by Combination of Gamma Radiation and Jet Pulverization, *Carbohydr. Polym.*, **2005**, 60, 61-65
5. **D.W. Long**, G.Z. Wu, W.F. Wang, S.D. Yao, Photoinduced Electron Transfer from CdSe Quantum Dots to the Surface-Bound *p*-Benzoquinone, (submitted)
6. **D.W. Long**, G. Z.Wu G. L.Zhu., Photoinduced Interfacial Electron Transfer from Amino Acids to Silver Nanoparticles: Rate constants versus sizes, (in preparation)
7. **D.W.Long**, G.Z.Wu, Covalently Functionalized Carbon Nanotubes with Polysaccharides and the Study of Photoinduced Electron Transfer, (in preparation)

致 谢

时光荏苒，岁月流逝，回首数年求学路，我学到的不仅是一生受用的专业知识，更多的是做人与做学问的方法与道理，虽然其间颇多沮丧、挫折与失败，但得益于身边师长、同窗学友与家人的关怀与帮助，使我能难关轻渡，重拾信心。在此一一表达谢意。

先生姚思德，学术人品，俱为楷模。先生以花甲之身，不论酷暑严寒，任何事情都亲历亲为，不惧劳苦，不畏艰难；对待学术，一丝不苟，严谨治学；对待学生，平易近人，至情至性。先生渊博的知识、谦逊的为人以及严谨治学的态度是我一生的楷模。

导师吴国忠，年轻有为，意气风发，学术渊博，洞察敏锐。与我几年相处，半师半友。每逢困难与挫折，总能对我淳淳教之，殷殷诱之，耳提面命。受教于恩师门下，耳濡目染，遂不敢妄自菲薄，奋发图强，始得窥门径，管中见豹，成此论文。恩师严谨务实的治学态度与积极向上的生活作风值得我一生为之学习。

感谢复旦大学高分子科学系陈道勇老师、武汉大学分子与生命科学学院何治柯老师为本论文三、四章提供实验所用纳米粒子。感谢王文锋老师在实验仪器装置上给予的无私帮助以及在实验方案设计过程中给予的建议。感谢朱智勇老师、盛康龙老师、谢雷东老师、张聪老师在研究过程中给予的很多有益的建议与帮助。感谢赵红卫、窦大营、傅海英、刘耀东、邓波等同事的许多有益的讨论以及在学习生活中给予的帮助。

感谢何绥霞女士在 SEM 测试中提供的指导与帮助；感谢沽源室的张毅老师、杨大峰老师在辐照实验中不辞辛劳的工作。

感谢研究生部的侯仁锸老师、高君颖老师、叶慧芳老师在学习和生活中给予的热情支持和帮助。

感谢朱光来、徐静静、陈仕谋、朱红平、黄师荣、戚明颖、葛敏、张兆霞、苏杰龙、程国君、宫培军、张凤英等给予的关心与帮助。

我特别感谢我的家人，我的父母与妻女，是她们默默的付出与支持，才能使我不安心学习；在困难面前，她们的支持与鼓励是我前行的动力。