

北京大学

硕士学位论文

金纳米刷/纳米线阵列的表面增强拉曼散射研究

姓名：翟晓凤

申请学位级别：硕士

专业：光学

指导教师：杜为民

20070601

摘 要

通过在 AAO 模板的一面蒸镀金膜，并用直流电诱导电沉积生成金纳米线，经过氢氧化钠溶液腐蚀处理，得到金纳米刷结构的基底。将该样品用于表面增强拉曼散射 (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)，用巯基吡啶作为探针分子，可以得到超过 10^6 ，并且巯基吡啶的出现频移，某些谱峰加强，某些相对来说被抑制。SERS 谱的特征同样证明了化学增强的效应。为了分析如此高的增强因子，用描述纳米粒子阵列或者纳米线阵列的解析解对直径、长度相同的金纳米线阵列的增强因子进行了计算分析，结果表明，同样参数的金纳米线阵列的增强因子在 10^2 左右。同时 FDTD 进行模拟的结果也表明，金纳米线阵列与金纳米刷结构产生的电场局域化状态是不同的，金纳米刷显示出更强的电场局域化程度。

为了进一步证明上述结果，我们将电沉积后的样品去处金膜，并腐蚀形成金纳米线阵列，并对其进行了 SERS 实验，得到的增强因子为 10^2 。实验上证明了金纳米刷结构相比于金纳米线阵列结构有更理想的增强效应。

沿着金线方向入射的金纳米刷/纳米线阵列的光学吸收谱表明，在 632.8nm 的光激发下两种样品同样发生了共振吸收加强。

两种基底材料在入射电场的作用下，形成了不同的电场的局域化。对于金纳米刷样品，由于金膜的存在，金膜附近的电场很小，电场能量局域于线的顶端，相比于金纳米线阵列，形成更强的电场。同时，金线在顶部聚集，导致更强的电场耦合。这是金纳米刷作为 SERS 基底有更理想的增强效应。

关键词：SERS，金纳米刷，金纳米线阵列，巯基吡啶，

Surface Enhanced Raman Scattering of Gold Nanobrush/Gold

Nanowire Arrays

Zhai Xiaofeng

Directed by Du Weimin

Abstract

Gold nanobrushes were prepared by electro-deposition of gold into alumina template coated with gold film and then chemically etching alumina. A strong, locally inhomogeneous surface-enhanced Raman spectroscopy of 4-Mercaptopyridine adsorbed on Au nanobrushes with enhancement factor as high as 1×10^6 was observed. The Raman spectrum of 4-MP also showed the CT mechanism affect the enhancement factors. We calculated the enhancement factor of gold nanowire arrays according to the function for nanoparticle arrays or nanowire arrays. And we simulated the electric field of the gold nanobrushes and nanowire arrays using FDTD.

We took the SERS of gold nanowire arrays and showed an enhanced factor of 10^2 . Optical transmission measurements in the direction perpendicular to the two substrates showed a plasma-enhanced absorption around 640nm/650nm. So resonant absorbance enhanced field happened for both samples under the excitation of 632.8nm light.

This result came from the resonance field enhancement and the field localization, according to comparing with the followed experiment of SERS of gold nanowire arrays.

Keywords: SERS, Gold nanobrushes, Gold nanowire arrays, 4-MP

版权声明

任何收存和保管本论文各种版本的单位和个人，未经本论文作者同意，不得将本论文转借他人，亦不得随意复制、抄录、拍照或以任何方式传播。否则，引起有碍作者著作权之问题，将可能承担法律责任。

北京大学学位论文原创性声明和使用授权说明

原创性声明

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

论文作者签名：翟晓凤 日期：2007年6月14日

学位论文使用授权说明

本人完全了解北京大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，即：

- 按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版本；
- 学校有权保留学位论文的印刷本和电子版，并提供目录检索与阅览服务，在校园网上提供服务；
- 学校可以采用影印、缩印、数字化或其它复制手段保存论文；
- 因某种特殊原因需要延迟发布学位论文电子版，授权学校 一年 / 两年 / 三年以后，在校园网上全文发布。

(保密论文在解密后遵守此规定)

论文作者签名：翟晓凤 导师签名：杜为元

日期：2007年6月14日

第一章 序言

拉曼光谱是研究材料结构和性质的重要手段之一，但是对于拉曼光谱的探测，会因为材料的不同而有各种不理想的测试结果，尤其是对于低浓度、低含量的物质，及探测物质量很少的情况下，表面增强拉曼散射 (Surface enhanced Raman Scattering, 简称 SERS) 通常能够解决这个难题。近年来，纳米尺度的结构制备与物性研究是纳米科技研究基本内容之一，也为表面增强拉曼散射提供了发展的基础。在我们的工作中，对金纳米刷和金纳米线阵列在表面增强拉曼散射方面的性质，作了研究。

本章首先对表面增强拉曼散射的基本问题进行了概述。金属纳米结构的基底是表面增强拉曼散射研究的重要内容之一，本章介绍了近年来的基底结构设计的情况，及常用的实验制备方法。最后介绍了本论文的选题和研究构想。

1.1 表面增强拉曼散射概述

1.1.1 拉曼散射介绍

拉曼散射是由印度物理学家拉曼 (C. V. Raman) 于 1928 年在研究苯的光散射过程中发现的。散射光中包含频率增加和频率减小的成份，其中散射光频率比入射光频率低的部分称为斯托克斯 (Stokes) 散射，高的部分称为反斯托克斯散射 (Anti-Stokes) 散射。拉曼散射的强度一般比瑞利散射低三到四个数量级。拉曼散射具有以下特点：1. 同一样品，拉曼散射谱线波数差与入射光频率无关，只与样品本身情况和内部结构有关；2. 一波数为坐标，斯托克斯和反斯托克斯线对称的分布在入射光谱线两侧；3. 拉曼谱线的强度和偏振性质，对各个振动模式是不同的；4. 斯托克斯线强度一般大于反斯托克斯线，二者的比值是温度的函数，随温度变化显著。拉曼波数的范围一般为几个波数到 4000 波数。

在理论上，可以将拉曼散射看成是光量子场与分子体系的相互作用过程，在散射过程中，入射光子湮灭，散射光子产生，伴随着散射介质分子体系从一本征态跃迁到另一本征态能级。

在一级近似下，原子体系能级跃迁只伴随着体系外电磁场一个光子数的变

化，而在拉曼散射过程中，当散射体系的原子能级由一个本征能级跃迁到另一个本征能级时，伴随着体系外电场的两个光子数的变化，即入射光场的一个光子湮灭，散射光场的一个光子产生，所以拉曼散射是一个二阶过程。这一过程的第一阶段，散射分子体系先吸收一个光子并离开初始的本征能态，第二阶段，分子体系发射一个光子并跃迁到新的本征能态上。

1.1.2 SERS 简介

1974年，Fleischmann et al. 观察到电化学反应过程中银电极上吸附的吡啶分子的拉曼谱有增强效应，^[1]他们将其归结为电极粗糙化引起的表面积的增加引起的吸附分子数增加的结果。1977年，Jeanmaire 和 Van Duyne 及 Albrecht 和 Creighton 均阐明，^[2, 3]粗糙电极的表面积增加只有十倍到十几倍，而实际观测到的拉曼散射增强高达 10^6 ，因此存在一种新的未曾被人们认识的增强拉曼散射的效应，即表面增强拉曼散射效应。

自表面增强拉曼散射现象发现以来，作为一种新的界面现象，一直受到人们的关注，已有大量研究和报道。^[4-6]三十多年来，关于 SERS 的机理、基底材料、应用方面的报道已有数千篇，并且其研究力度不断增大。到目前为止，人们对于 SERS 的认识，达成几点共识：^[7-9]

(1.) 多种基底材料都能产生 SERS 效应，但是只有少数几种金属材料的表面才有明显的 SERS 效应。包括：Ag、Au、Cu、Li、Na、K、Al、Pt、Ni 等。

(2.) SERS 通常发生在粗糙化的金属表面上，其粗糙度为亚微观(10-200nm)与微观级(原子尺度)。

(3.) SERS 的增强因子与表面形貌密切相关，可在很大范围内变化。

(4.) SERS 效应按照距离分为长程性(分子在距离表面数十埃至上百埃仍有增强作用)和短程性(分子距离表面数十埃作用急剧减弱)两种类型。

(5.) SERS 谱带是完全退偏振的。

(6.) 拉曼散射的选择定则在 SERS 中被放宽了，很多在正常拉曼散射中非活性的振动模式在 SERS 中可以观察到。

(7.) SERS 谱带的增强因子随频率不同而不同。

(8.) SERS 谱带中不同振动模式增强效果不同, 其相对强度与正常拉曼散射谱带中的相对强度不同。

(9.) SERS 谱带强度与激发光频率的关系不是正常拉曼散射的四次方关系, 对不同的谱带有不同的激发曲线。

(10.) 能产生 SERS 的表面, 同时产生不依赖于吸附分子的较强的非弹性散射谱。

近年来 SERS 的研究有了新的发现, 对于某些传统观点需要重新认识。

1.1.3 SERS 的机理

关于 SERS 的机理人们已经作了大量的研究, 提出了一系列模型。目前主要归结为两种模型: 电磁增强模型和化学增强模型。电磁增强模型^[4]认为 SERS 的发生起源于金属表面的局域电场的增强, 而化学增强模型则认为 SERS 与分子的极化率有关。^[10-12]

迄今为止, 对 SERS 的产生机理还没有完全的了解, 每种模型都或多或少的解释部分结果, 但常与另一些实验事实相矛盾。一般情况下, 认为电磁增强和化学增强同时起作用, 但这两种机理对 SERS 的贡献不同。

电磁增强模型中, 表面等离子体共振模型在理论上和实验上都是研究比较多的。该模型认为, 当粗糙化的金属基底表面受到光照射时, 金属表面等离子体被激发到高能级, 与入射光的电场耦合, 发生共振, 使金属的电场大大增强, 产生增强的拉曼散射。这个能较好地解释为什么只有在红光下才能观察到金和铜表面的 SERS, 以及表面粗糙化的作用等。但是假设粗糙化的金表面是半球形或椭圆形时, 理论计算的 SERS 增强因子不超过 10^3 。

许多 SERS 的实验结果不能用电磁模型届时, 如:

(1) 气态的 N_2 和 CO 有相同的拉曼散射截面, 但是它们的 SERS 增强因子却很不相同。

(2) 当几个单分子层的分子连续吸附到金属基底表面时, 第一层的分子的 SERS 强度比第二层强 100 倍以上。

(3) 许多实验结果表明, 化学吸附与 SERS 效应密切相关。如, 苯甲酸很容易化学吸附到粗糙化的银表面而显示出很强的 SERS 信号, 但苯不易吸附在银表面,

因而很难观察到 SERS 效应。

(1) 实验表明,不是所有吸附在表面的分子都可以产生很强的 SERS 信号,只有吸附在基底上某些被称为活性位点的分子才有很强的 SERS 效应。

(2) SERS 强度不与激发光频率的四次方成正比。

上述试验结果表明,除了电磁增强效应以外,必然存在着另外一种增强效应,即化学增强在起作用。化学增强模型主要有活位模型和电荷转移模型,其中电荷转移模型最引人注目。

活位模型认为,不是所有的吸附在表面的分子都产生很强的 SERS 的信号,只有吸附在基底表面某些被称为活位点的分子才有强的 SERS 信号。电化学方法粗糙的银电极表面,沉积 3%覆盖度的 T1 后,吸附分子的 SERS 信号几乎完全消失,该实验证明能产生 SERS 的活位点只占表面的很少一部分。

电荷转移模型认为,当一分子吸附到金属基底表面时,金属的费米能级与分子的 LUMO 或 HOMO 之间存在着一定的能级差。当波长合适的激发光照射到金属表面时,电子可以由金属的费米能级附近共振跃迁到分子的 LUMO,或者分子的 HOMO 跃迁到金属的费米能级,从而改变了分子的有效极化率,产生 SERS 效应。这种模型称为电荷转移模型。

许多实验结果支持电荷转移模型。如,吸附在银表面的吡啶的 SERS 强度随电极电位的变化而变化,固定激发光波长时,SERS 强度-电位曲线为钟型,在某一电位下,强度达到最大值。由于改变电极电位相当于改变金属的费米能级,SERS 强度达到最大的电位,随激发光波长的改变而改变。

电磁增强是一种长程效应,起源于电磁波与粗糙化金属表面的相互作用,因而与吸附分子无关,是一种具有普遍性的增强作用。化学增强是一种短程效应,一般来说,只有与金属接触的第一层分子才有化学增强效应。由于化学增强的发生需要吸附分子与金属在电子结构、能级结构上的匹配,因此化学增强不具有普遍性,只对某些特殊基底上的特殊分子才存在。化学增强的作用一般比电磁增强要弱,增强因子一般为 $10-10^2$ 。

一般认为,电磁增强和化学增强机理均能解释一部分实验事实,但两者都不能解释所有的实验事实。许多观察到的 SERS 中电磁增强和化学增强同时起作用,难以区分两者的贡献。由于电磁增强和化学增强交织在一起,给 SERS 机理的研

究带来很大困难。SERS 机理的研究是表面科学研究中的一个极具挑战性的课题，对它的深入研究将大大推动表面科学的发展。

1.1.4 SERS 的应用

SERS 技术主要用来研究与吸附分子有关的表面现象，SERS 是确定分子种类、测定吸附分子在表面的取向、研究吸附分子的表面反应、研究分子的共吸附现象的有力工具。^[13-15]

由于影响 SERS 的因素很多，利用 SERS 进行定量分析比较困难，所以到目前为止，SERS 的应用主要是定性分析，但是如果实验的基底材料尽量保持一致，可以进行定量的比较分析。

(1) 确定吸附分子的种类

这是 SERS 定性分析最基本的应用。鉴定过程比较简单，只要将正常拉曼光谱与 SERS 光谱比较即可。一般说来，正常拉曼光谱与 SERS 光谱的位置相差不大，但是 SERS 效应会引起谱峰的移动及强度变化，所以需要灵活比较。

(2) 确定吸附分子在基底的取向

大多数的吸附分子取向的研究是以光谱表面选择性规则为基础的，而表面选择性规则建立在电磁增强模型的基础上。简单的说，表面选择性规则认为，垂直于基底表面的振动谱带能得到最大的增强，而平行于基底表面的振动谱带增强较小。比较正常拉曼谱和 SERS 光谱，可以得到有关吸附取向的信息。

(3) 确定吸附分子与基底结合的基团

判断吸附分子与基底结合的基团的方法有多种。如果得到吸附分子与基底结合的有关振动谱带，如 Ag-N、Au-S 峰等，则直接可以判断。还可以利用某些谱带的相对强度变化、出现或者消失、以及某些振动谱带的位移等来判断。

(4) 确定分子的结构和构型

有些分子被吸附时会发生结构和构型的变化，利用比较正常拉曼光谱和 SERS 光谱的方法，可以推测结构的变化。同时 SERS 与距离的关系也能帮助确定某些分子的结构。

(5) 研究表面化学反应动力学

SERS 技术可以用来研究表面化学反应，特别是电化学反应的机理。电化学

反应是异相反应, 电极表面对电化学反应有重要影响。因此, 对电极表面的研究就成为电化学乃至界面科学的重要内容。^[16, 17]同时, SERS 在研究界面吸附、吸附动力学等方面也有重要应用。

总的说来, SERS 研究的最初十几年时间中, 主要集中在 SERS 的特性和起因。近十几年来, 许多工作集中在 SERS 的应用方面。^[18-32] 近来, 对于基底的结构研究及机理的分析有大量的工作。

1.2 金属纳米结构基底制备概述

表面增强拉曼散射的产生及效果与基底材料的性质、结构及表面形貌有很大关系, 在表面增强拉曼散射的研究中, 一般分为基底材料和吸附分析两部分课题。人们将能够产生 SERS 的基底, 叫做 SERS 活性基底 (SERS-active substrates)。一般情况下, SERS 只发生在特定的金属表面, 并且对金属有一定要求, 如粗糙化、尺度, 并且 SERS 的机理研究与基底结构密切相关。现在 SERS 活性基底的制备已经成为重要课题, 并在应用中成为最重要的部分。现在给出目前制备 SERS 基底的常用方法。

1.2.1 电化学活化法

电化学活化法是通过反复的氧化还原反应 (Oxidation-reduction cycles, 简称 ORC) 使得电极粗糙化的过程, 已达到电极的活化。每一个 ORC 循环, 有两个过程组成, 即首先将电极表面的金属氧化, 形成氧化膜, 然后将氧化膜还原成金属沉积在电极表面。这样通过多次氧化还原达到电极粗糙化的目的。Fleischmann 观察到电化学反应过程中银电极上吸附吡啶的 SERS 现象时, 就是通过电化学活化法对银电极进行了粗糙化处理得到的。^[1]

在 SERS 实验中, 电化学活化法制备活性基底是一种常用的方法, 同样对于多种金属适用, 如金、铜、铂等,^[33-38]

并且简单易行, 所以现在仍然被广泛应用。但是电化学活化法得到的基底粗糙度不易控制, 且稳定性、重复性较差, 表面形貌不规则, 不便于理论和数值分析。

1.2.2 胶体法

对 SERS 的产生而言, 胶体粒子可以视作粗糙化单元, Creighton 最早发现了银和金胶体粒子上吸附的分子出现 SERS 效应。^[38]

由于金、银溶胶的制备简单, 对其光学性质的研究比较方便, 因此对胶体系统中的 SERS 研究也引起了人们的广泛关注。^[39, 40]

早期出现的是对纯的金、银、铜的溶胶的研究, 后来 Natan 等制备了银包裹的金溶胶 (Ag-Clad Au colloidal particles), 并对其聚集行为、光学性质及 SERS 性质进行了研究。除了通常采用的液溶胶外, 人们对气溶胶也进行了研究, 观察到显著的 SERS 效应。利用胶体系统有很大的缺点, 即胶体的稳定性较差, 很容易沉积, 在激光照射作用下, 随着测量的进行, SERS 谱图变化较快, 这给理论研究和应用都带来不便。

1.2.3 真空蒸镀法

通过适当控制蒸镀条件, 可以产生具有 SERS 活性的表面。真空蒸镀易于与其他真空和表面分析手段结合, 因此这一方法在 SERS 机理研究中被广泛应用, 尤其广泛用于表面物理分析。传统的真空蒸镀法多用于银, 但 Mirkin et al. 报道了真空蒸镀的金膜的 SERS 效应。^[41]

这一方法制备的 SERS 活性基底稳定性比较差, 这限制了这一方法的应用。

1.2.4 离子溅射法

此方法与真空蒸镀法类似, 都是基于超高真空技术 (Ultra high vacuum, 简称 UHV)。Maya et al. 对此方法进行了研究,^[42]

发现 SERS 活性与表面粗糙度有关, 与膜的厚度无关。这一观点现在看来值得怀疑。

1.2.5 化学腐蚀法

Lee 和 Xue 等将用细砂磨光后的银片放入一定浓度的 HNO_3 (或 H_2O_2 、 NH_4OH) 溶液中腐蚀一定时间, 得到具有一定粗糙度的活性银表面。^[43, 44]

田中群等将镍在硝酸中进行化学腐蚀, 首次得到活性镍表面。^[45]

1.2.6 化学沉积法

Ni et al. 用常规吐伦试剂把银涂在冷却的玻璃板上得到 SERS 活性的银衬底,^[46]这个新的制作方法较简单,重复性也较好。

1.2.7 微刻法

Liao et al. 利用微电子工艺中的微刻技术 (Microlithographic techniques) 制得了大小均匀、线度为 100nm 的各种形状的孤立银粒子规则排列的 SERS 活性衬底。^[47]

其制作方法如下:首先在硅基底上利用光刻的方法制备 500nm 高、直径 100nm 规则排列的 SiO_2 柱子,这下柱子呈 320nm 线度的正方晶格状,然后沿一定的方向蒸镀金属银,结果在 SiO_2 柱顶形成了椭球状的、彼此分离的金属银颗粒。Liao et al. 对利用这种方法制备的活性基底进行了 SERS 研究,发现 SERS 强度与粒子形状及介质介电常数的关系与 SERS 电磁理论符合得较好。

1.2.8 纳米粒子组装法

利用纳米粒子组装的方法制备 SERS 活性基底的方法,具有可控性好、重复性好的优点,可以制备出 100nm 以下的粒子粗糙度,但从表面形貌看,很难达到完全组装及分布均匀。

1.2.9 电化学诱导沉积法^[48]

金属电沉积过程是在金属电解过程中,金属离子在电流的作用下在阴极还原并沉积为金属的过程。一般诱导电沉积是利用已有的模板结构,经电沉积后,形成需要的 SERS 活性基底结构。在氧化铝孔状模板 (AAO 模板) 制备成熟后,利用这种孔状结构进行电沉积的研究很频繁。利用这种模板可以制备金属材料及半导体的纳米线,其直径可以在 40nm 至 100nm 以上,长度可在几十纳米至微米量级。利用这种模板的优点是得到的纳米线或者纳米棒成阵列状分布,并且比较规则,便于定量分析及机理分析。

除了上述方法外,还有其他一些制备 SERS 活性基底的方法,但比较常用的是电化学活化法、胶体法、纳米粒子组装法、电沉积法等。不同的研究目的对基

底的制备要求不同,基底的粗糙程度对 SERS 机理的分析很重要。微刻法在一定程度上可以控制表面粗糙度,但是一般粗糙度在 100nm 以上,更小的尺度一般很难做到。纳米粒子组装可以组装小于 100nm 尺度的粒子,但是覆盖率低是一个问题。利用模板法可以制备的纳米线尺度可在较大范围内调解,其阵列分布有利于定量分析,近年来已被大量应用。

1.3 金纳米线阵列的制备

金纳米刷/纳米线阵列的制备步骤比较多:第一步要得到 AAO 模板;第二步在模板的一面蒸镀一层金膜;第三步在模板孔内电沉积金线等。

1.3.1 多孔阳极氧化铝模板的制备

多孔阳极氧化铝模板的制备已经比较成熟,^[49-51]不是本论文的重点,只作简单的介绍。

将铝放在适当的电解液中作为阳极进行通电处理,即为电化学氧化,也称阳极氧化。铝阳极氧化生成 Al_2O_3 膜,因所用电解液对铝及 Al_2O_3 的腐蚀或溶解作用的不同,可分为两种,一种是致密型 (barrier-type) 的膜,一种是多孔性 (porous-type) 的膜。这两种膜分别在两类电解液中制得,前者所用电解液对阳极氧化的膜完全不溶解,后者所用的电解液对生成的氧化膜和铝有腐蚀或溶解作用,包括:硫酸、磷酸、草酸、铬酸。

具有一维的准直孔道的多孔型氧化铝膜通常称为阳极氧化铝 (anodic aluminium oxide AAO) 模板,如图 1.1。

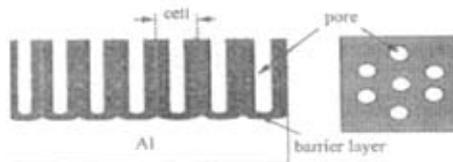


图 1.1 阳极氧化铝 (AAO) 模板示意图

通过电子显微镜观察,在硫酸、草酸、铬酸和磷酸等电解液中生成的氧化膜

的结构基本相似，具有六角形孔。整个膜体由三部分组成：最下层是铝层，未被氧化，中间是致密氧化层成为阻挡层，其厚度由阳极氧化时所采用的电压决定，而与阳极氧化的时间无关，一般 10-50nm，致密无孔，电阻高，硬度高，最上层为多孔层，较厚，疏松多孔，电阻低。多孔阳极氧化铝模板有高度有序的多孔结构，孔径分布极窄，平行排列，孔呈几乎规则的六方点阵排列，阵列密度高达 10^{11} cm^{-2} 。氧化铝模板的孔径与电解液性质和工艺参数有关，一般在 5—200nm 的范围内可调，可以控制不同阳极氧化条件来调节氧化铝模板的孔径大小，包括电流密度、电解质的种类和浓度、温度。

我们的实验中，用 4%草酸溶液制备出直径约 60nm 的 AAO 模板。

1.3.2 电沉积形成金纳米线

上述得到如图所示的 AAO 模板，底层是一层铝，中间是致密的氧化铝层，用磷酸溶液进行通孔处理，直到大部分致密的氧化铝层去掉。在剩下的 AAO 孔状模板一面 模板的一面蒸镀上厚度为 200nm 的金膜。利用这一模板进行直流电诱导电沉积金纳米线。

电沉积的条件：电沉积的电压为-0.8V，电解液为 1g/L 的氯金酸、10g/L 的硼酸。

电解时间从 20 分钟到几小时不等，取决于需要的纳米线的长度。模板连接电源的阴极，金离子沉积在负电位的 AAO 模板的孔内。

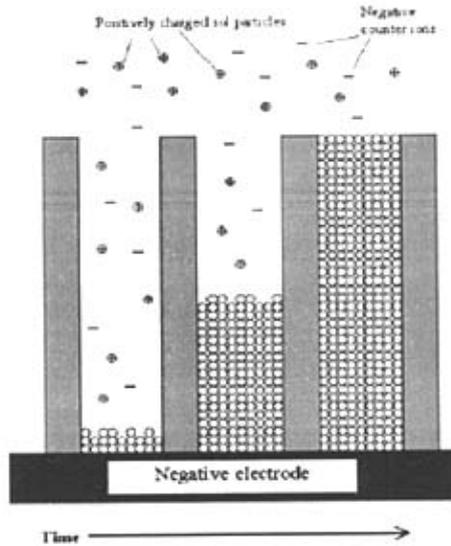


图 1.2 电沉积金属线的长度与时间关系示意图

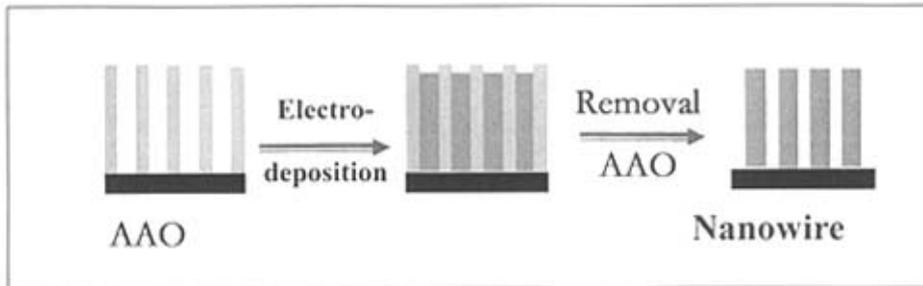


图 1.3 电沉积金属线示意图

一般情况下，沉积一小时，可以得到的金线的长度约为 500nm。沉积时间过长，AAO 模板的孔被填满后，过多的金属会堆积在上表面，形成岛状结构。

1.4 表面增强拉曼散射的分析方法

SERS 实验的结果分析一般比较复杂，主要包括对于增强因子的分析和对于吸附分子拉曼谱的分析。增强因子是 SERS 效应的重要参数，所以大量的实验中对这一参数作了研究。

(1) 对于一个具体的实验，可以通过比较单个分子的 SERS 光谱的强度与正常拉曼光谱的强度计算增强因子的大小。

(2) 理论分析方面,主要是针对由电磁增强引起的拉曼谱的增强效应。近年来,用理想的模型来模拟实际的基底结构,如,纳米粒子阵列,并对其增强因子作了解析构建。这种解析解基底结构有很高的要求,并在构建解析解的过程中作过一定的处理简化,因此不具有普遍性。同时,计算程序的应用,方便了增强因子的数值模拟。但其计算量很大。

用有限时域差分方法(FDTD)可以模拟计算基底材料在入射电磁场作用下的电磁场分布,根据电场加强和拉曼谱增强的关系,可以得到增强因子的模拟数值。^[52]

(3) 由于参数设计的问题,这种方法计算的结果可能有一定差距,但是基本上能反应结构引起的增强效应。

(4) 在定性的解释方面,常用的是表面等离子激元共振理论,这一理论指出电磁场局域分布引起的电场增强是 SERS 效应的主要原因。

1.5 本论文的选题及研究构想

自从 SERS 效应被确认以来, SERS 的研究已经将近三十年的历史了。然而, SERS 的机理仍然没有确定。尽管电磁增强和化学增强已被广泛接受,但是关于这两个机理的一些具体问题仍然处于探索之中,如电磁耦合效应在电磁增强机理中的贡献、特定体系中电磁增强和化学增强的具体值等。近年来, SERS 研究在增强因子的数值方面不断有新的发现,各种基底材料、结构出现,为机理分析提供了大量的参考。^[53-60] 特别是规则基底结构的制备、不同形状的基底的 SERS 效应的比较的科研较多。^[61-69]

G. Sauer 等报道的银纳米线阵列、镍纳米线阵列的研究实验较为细致,^[70, 71]在银纳米线阵列的在线 SERS 实验中,研究了被增强的有机染料分子的拉曼谱与吸附分子的银表面面积的关系、拉曼强度与腐蚀露出银线的长度的关系、以及不同区域吸附分子的拉曼谱的不同。Tao 等人指出线顶端的电场与线的长径比有关,且随长径比的增加而增大。^[72] 纳米线阵列的 SERS 研究对于 SERS 机理的解释有重要的作用。

基于对上述报道的分析,发现纳米线阵列的 SERS 效应是一个很有价值的课

题。在具有 SERS 效应的材料中，比较理想的是金、银、铜，我们选择没有报道的金纳米线阵列作为实验基底。选择用 AAO 模板电沉积的方法制备金纳米线阵列，在直流电沉积时，需要有导通的条件，因此，所用的 AAO 模板加镀上一层金膜。这样的处理就导致了我们的实验中两种基底结构，即纳米线阵列和纳米刷结构。

在本论文工作中包括：

- 1) 金纳米刷/纳米线阵列的处理及表征；
- 2) 金纳米刷/纳米线阵列的表面增强拉曼散射实验；
- 3) 金纳米刷/纳米线阵列的表面增强拉曼散射对比分析；
- 4) 4-MP 拉曼谱分析。

最后为未解决的问题，和设想。

第二章 金纳米刷/纳米线阵列的处理及表征

在第一章中介绍了直流电诱导电沉积生成的金纳米线，金纳米线填充在 AAO 模板的孔内，并且在实验中用于电沉积的模板的一面有一层蒸镀的金膜。这种结构进行不同的处理，可以得到不同的 SERS 基底结构。其具有不同的形貌、光学性质。本章介绍对于填充于 AAO 孔内的金纳米线的处理及 SEM 图像、显微图像、光学性质表征。实验中，进行腐蚀之前的样品由化学学院徐东升教授与慕成博士提供。

2.1 金纳米刷/纳米线阵列的处理

直流电诱导电沉积生成的金纳米线样品浸没在氧化铝孔内，且整个模板是贴在 ITO 导电玻璃上的，金膜一面与导电玻璃紧贴。作为表面增强拉曼散射基底之前，需要将氧化铝去掉，使得金纳米线裸露出来，以便探针分子吸附在金纳米线表面，因此对样品作了腐蚀处理。考虑到其特殊结构，分别作了两种处理，一种处理是直接进行腐蚀，另一种处理是去掉金膜，然后用作腐蚀处理。理论上，前者是金膜和金纳米线的组合，形状像刷子，我们称其为金纳米刷，在后面的 SEM 图像中可以看到，后者是金纳米线阵列。对于第二种处理，考虑到要对金膜进行研磨去除，因此在电沉积过程中增加了电沉积时间以生长出比金纳米刷样品长的金线。在电沉积的实验中，即通过沉积 50 分钟到一小时得到长度为几百纳米的金线，用于第一种腐蚀处理；通过沉积两小时以上时间得到长度为微米量级的金纳米线，用于第二种腐蚀处理。

2.1.1 直接腐蚀处理（金纳米线阵列的处理）

腐蚀氧化铝成分选用的是氢氧化钠溶液，溶液的浓度影响腐蚀速度和反应的稳定性。在我们的实验中，分别用到浓度为 1M、0.2M、0.1M 的 NaOH 溶液。反应的温度也是影响反应速度的一个因素，实际反应时的温度大致控制在 10 度到 20 度之间。另外，对于不同的样品，其形貌和电沉积的情况不一样，这些都是影响腐蚀速度和稳定性的因素。我们实验的原则是，实时监控反应的特征，灵活控制腐蚀的时间。实际上，对于氢氧化钠溶液腐蚀氧化铝的速度已有研究，

但是考虑到样品的个体差异, 预定的腐蚀速度的判断很难符合实际情况。电沉积后样品表面呈现黑色。

对于第一种类型的多个样品, 选用的氢氧化钠溶液浓度分别为为 1M、0.2M。

(1) 选用 1M 氢氧化钠溶液时, 某些样品反应剧烈, 表面腐蚀过程不稳定, 生成气泡剧烈且不均匀, 有黑色物脱出, 反应进行 20 分钟已有金黄色基底露出, 中止反应。取出样品, 其表面破坏严重, 某些区域出现破裂, 有明显的金膜露出。用去离子水浸泡 2 遍后取出, 空气中干燥后, 极少部分区域保留黑色样品。标记为样品 1-1M 系列。

某些样品反应稳定, 表面腐蚀过程中, 气泡生成稳定且均匀, 黑色物脱出不明显, 反应进行 20 分钟后趋于缓慢。样品表面没有明显的金黄色基底外露, 反应 40 分钟, 气泡几乎停滞生成, 中止反应, 取出样品, 其表面均匀为黑色, 但比未腐蚀时颜色浅, 几乎没有金膜外露, 没有明显裂痕很区域破裂。用去离子水浸泡 2 遍后取出, 空气中干燥后, 某些区域出现裂痕, 分析可知为干燥过程中液体蒸发引起的横向表面张力导致样品区域出现裂痕。

(2) 选用 0.2M 氢氧化钠溶液时, 反应均较稳定, 无明显黑色物脱出。标记为样品 1-0.2M 系列, 预计 40 分钟, 可反应近似完全。实际反应过程中, 某些样品在反应进行的 15 到 20 分钟时, 反应加快, 为防止过度反应破坏金纳米线, 将其取出, 用去离子水浸泡 2 遍后取出, 空气中干燥过程中有裂痕, 干燥后呈现黄黑色, 表面颜色不均匀。

某些样品反应稳定, 40 分钟后取出, 用去离子水浸泡 2 遍后, 空气中干燥, 呈现黄色, 均匀。

某些样品在反应进行前 40 分钟反应较快, 气泡少, 后反应稳定。反应分别 60 分钟、90 分钟后取出, 用去离子水浸泡 2 遍, 空气中干燥, 呈现黄色。对于这些样品, 空气中干燥后, 某些区域可能出现裂痕, 为干燥过程中液体蒸发引起的横向表面张力所至, 其尺度为可用眼直接观测到, 其在微观尺度上的影响暂时不能判断, 在后面的 SEM 图片中可以看到。另外, 用去离子水冲洗两次以去除氧化铝溶解的产物及氢氧化钠的进一步结晶, 但是在溶解物浓度很小的情况下有可能在干燥过程中形成结晶物, 其影响可在后面的 SEM 图像中看到。

2.1.2 将金膜研磨去掉，腐蚀处理（金纳米刷的处理）

这一部分处理的样品为沉积时间较长，即通过沉积两小时以上时间得到长度为微米量级的金纳米线，做这样的考虑是出于，在这一步中，要去掉金膜，相当于金纳米线失去了支撑的基底，更长的金线有利于得到阵列结构，同时研磨处理同样会破坏部分金线。

具体处理过程为：将沉积得到的样品，用刀片从导电玻璃上刮下；将环氧树脂均匀涂在玻璃上一薄层，将样品反面贴在环氧树脂上，即黄色的金膜一面向上；用离子研磨去除金膜，研磨的程度直到出现黑色的金线体为止。

然后将氧化铝成分去掉，考虑到这部分样品是用环氧树脂粘贴在玻璃板上的，环氧树脂涂层的不均匀和粘贴过程中的破坏可能导致样品的变形，从而金线可能会受到挤压并产生断裂等问题，选用的氢氧化钠溶液浓度为 0.05M、0.1M，以使得反应尽可能缓慢，减少腐蚀过程中对金线的破坏。我们实验过程中，同样根据具体反应的特征，控制腐蚀的时间。

(1) 选用 0.05M 氢氧化钠溶液时，样品表面有少量气泡产生，均匀分布，反应缓和，无剧烈气泡。反应 40 分钟取出，用去离子水浸泡 2 遍后，空气中干燥，表面颜色几乎不变，表面粗糙状况基本不变。标记为样品 2-0.05M 系列。

(2) 选用 0.1M 氢氧化钠溶液时，样品表面有气泡产生，反应 5 分钟后腐蚀速度趋于缓和，有少量气泡均匀产生，反应分别 60 分钟、120 分钟后取出，用去离子水浸泡 2 遍后，空气中干燥，表面颜色变浅，区域不均匀。标记为样品 2-0.1M 系列。

另外，为了方便比较，还制备了一种样品，即通过沉积两小时以上时间得到长度为微米量级的金纳米线，没有将金膜研磨去掉，在带有金膜的情况下，做了如 2.1.1 的腐蚀处理。选用 0.1M 氢氧化钠溶液腐蚀，反应 70 分钟后，颜色有明显变浅。标记为样品 3-0.1M 系列。

所用到的腐蚀溶液浓度和时间，除了考虑样品的个体差异而腐蚀时间不同外，对于用氢氧化钠腐蚀模板的氧化铝成分时，基本的规律可以结合后面的 SEM 图像做出近似的说明。

2.2 金纳米刷/纳米线阵列的表征——表面形貌

将金纳米刷/纳米线阵列进行腐蚀处理之后,基本上达到了进行 SERS 实验的要求,实验之前,先对其进行了形貌、光学性质的研究,包括 SEM 图像、光学吸收谱等。

2.2.1 SEM 图像

SEM 实验用 FIB ATRATA DB235 及环境扫描电子显微镜 Quanta 200FEG 测量。FIB ATRATA DB235 为双束离子工作站,包括电子束和离子束,其电子束用于扫描电子显微成像时,要求样品有导电的基底与系统的实验基台接触,其分辨率为 2-3nm 量级。我们的实验制备样品时,电沉积过程中膜板贴在导电玻璃上,且有金膜的存在,自动满足了导电的条件,利用其电子束扫描样品 1、3 系列(金纳米线阵列系列)。环境扫描电子显微镜 Quanta 200FEG 系统,适合样品不导电的情况,对样品 2 系列(金纳米刷)来说,环氧树脂的存在使得玻璃基底与样品绝缘,所以不能使用前一系统进行扫描,但是环扫系统的分辨率要低一些,为 2-3.5nm。

各样品的 SEM 图像如下:

- (1) 图 2.1、图 2.2 为样品 1-1M 系列(腐蚀溶液为 1M 氢氧化钠溶液),其中图 2.1 反应稳定,时间分别为 40 分钟;图 2.2 反应较剧烈,时间为 20 分钟。

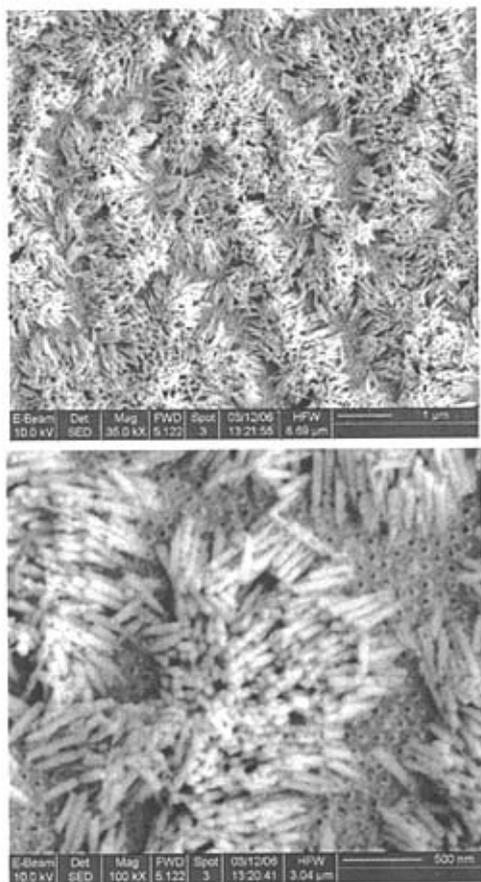


图 2.1 样品 1-1M 系列

图 2.1 的 SEM 图像显示:

- 材料基底为平板状，为金膜，裸露的部分可以看到金膜上规则排列的孔状结构，这种孔是在 AAO 模板蒸镀金膜的时候，由于金粒子先接触有氧化铝材料的区域，这样就在空的位置处蒸镀沉积分子要少，形成如图的孔状排列，孔呈现六角分布，与 AAO 模板的孔对应；模板上面是近似竖直的金棒或金线。
- 金线直径为 $60\text{nm} \pm 3\text{nm}$ ，长度约 600nm，长径比约为 10；金纳米线阵列上端聚集成捆状结构分布，其原因可能是干燥过程中液体蒸发引起了横向张力所致。
- 金线在小部分区域脱出，总体占有率为 0.8 左右，其原因可能有两点，一为电沉积填充不满，有些孔内无金线填充，总的填充率小于 1；二是在腐蚀及冲洗样品过程中由于液体的冲击力，导致金线脱出。

d) 测量可知, AAO 及金膜上的孔呈现六角分布, 孔间距为 $110\text{nm} \pm 5\text{nm}$, 这一数据将用于金线的密度计算。

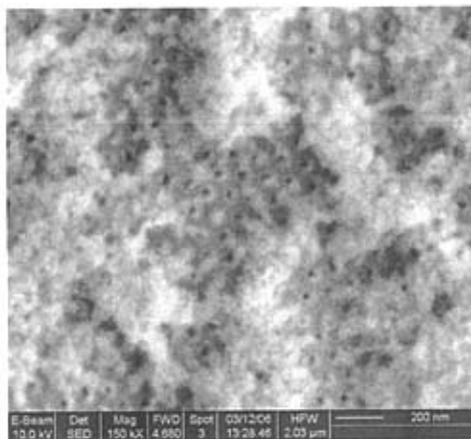
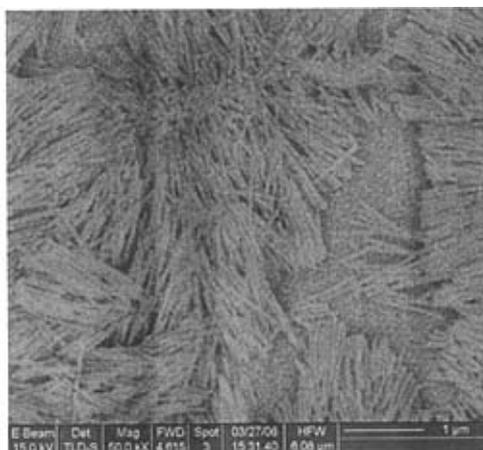


图 2.2 样品 1-1M 系列(选用 1M 氢氧化钠溶液时, 20 分钟已有金黄色基底露出)

图 2.2 的 SEM 图像显示: 材料基底同图 2.1, 为相同的沉积基底; 膜板上面是絮状沉积物, 应为金线坍塌的沉积物。其原因可能是, 腐蚀过程反应剧烈, 强烈的气泡和反应环境可能造成了金线的破坏, 同时金线沉积的质量可能也不是很好, 这是不可避免的随机性。考虑到其不规则形貌, 没有用于 SERS 实验。



2-40m-1 样品 1-0.2M 系列

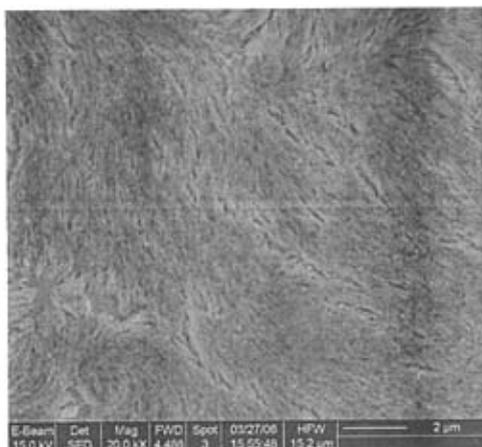


图 2.3 2-90m-1 标记为样品 1-0.2M 系列

(2) 图 2.3 为样品 1-0.2M 系列（腐蚀溶液为 0.2M 氢氧化钠溶液），反应稳定，时间分别为 40 分钟、90 分钟，其中反应时间不是一个决定性的参数。

图 2.3 的 SEM 图像显示：这一组样品金线直径为 60nm 左右，长度约 1 微米，比图 2.1 的金线长，长径比约为 15 以上；某些区域金线脱出较多，占有率约为 0.8，金纳米线阵列上端聚集成捆状结构分布；某些区域金线脱出较少，金线呈现平行的阵列结构排列，但是整体向有个方向倾斜，其原因应该是在冲洗过程中的整体的表面张力引起的。在途中可以看到明显的去离子水的冲击造成的整体倾斜效应。

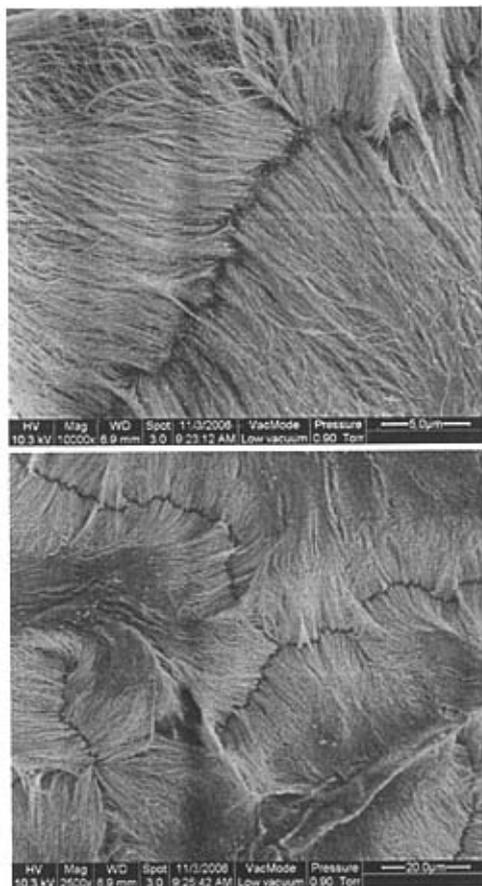
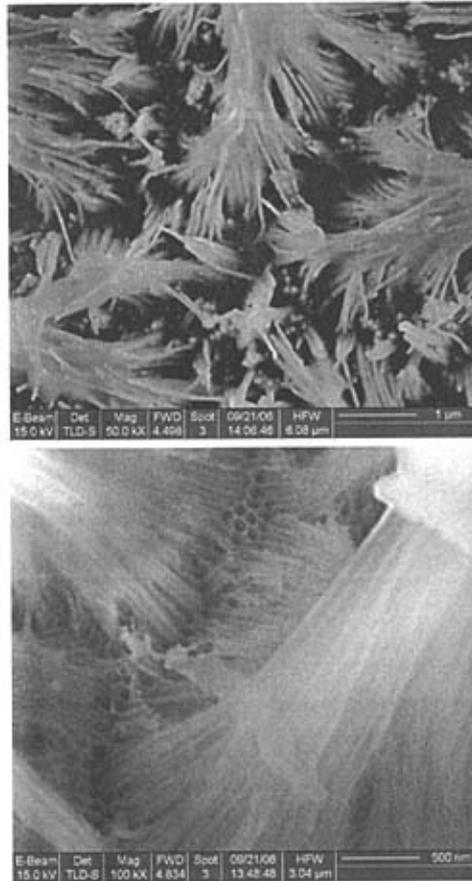


图 2.4 标记为样品 2-0.1M 系列

(3) 图 2.4 为样品 2-0.1M 系列（腐蚀溶液为 0.1M 氢氧化钠溶液），反应稳定，时间分别为 60 分钟、120 分钟，其中反应时间不是一个决定性的参数。这组材料的腐蚀过程进行较缓慢，其放大倍数较小的形貌图中显示的微米级的结构很特别，在这里因为与 SERS 实验无关，图像没有给出，但是与腐蚀本身的微观动力学有关。

图 2.4 的 SEM 图像显示：这一组样品金线直径为 60nm 左右，长度约 10-15 微米，比图 2.1 的金线长很多，长径比约为 150 以上，其原因在制备材料时已经介绍过；金线下面的基底为深色，为环氧树脂，可见环氧树脂粘贴金线比较牢固；从上表面看，有没有溶解的物质存在，应该是氧化铝没有溶解完全，但是在断裂初，溶解较好，且其尺度在数微米左右，因此基本不影响 SERS 实验及分析；金

线呈现平行的阵列结构排列，其原因在于，金线较长，从而形成了互相的排斥，同时，环氧树脂粘贴牢固，几乎没有金线脱出。



标记为样品 3-0.1M 系列

(4) 图 2.5、图 2.6 为样品 3-0.1M 系列（腐蚀溶液为 0.1M 氢氧化钠溶液），反应稳定，时间 70 分钟，其中反应时间不是一个决定性的参数。根据图 4 可知，这组样品的金线长度应为 10 微米以上。

图 2.5 的 SEM 图像显示：腐蚀效果不好，金线弯折变形，基底较暗，无法进一步判断，几乎不能用于 SERS 实验。

图 2.6 的 SEM 图像显示：材料中出现空心线状结构，有破开的壁状结构，应为氧化铝成分，内部未填充；但是氧化铝孔状结构的孔壁还未被破坏，腐蚀只是引起了断裂，下部孔状结构应该为氧化铝成分。

2.2.2 形貌的稳定性——8个月之后的 SEM 图像

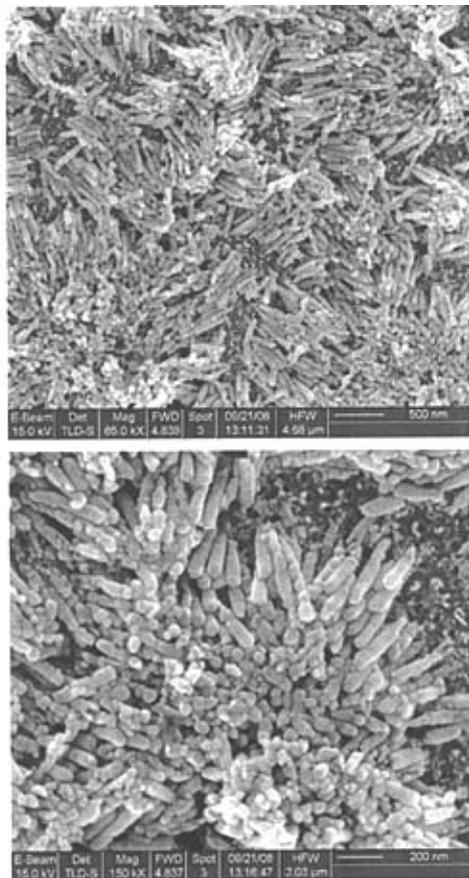


图 2.7 标记为样品 1-1M 系列样品在距离上图 8 个月之后的图像

图 2.7 为图 2.1 的样品在 8 个月之后的 SEM 图像，其在一个月之后的 SEM 图像几乎没有改变，这里没有给出。图 2.7 显示，金线在 8 个月之后稍有坍塌，金线表面变得缓和，在基底的金膜上可以看到金线剥落的碎屑，但是基本的结构还没有改变，金线的阵列结构没有改变，仍然呈现捆状聚集。这样的稳定性对于应用在 SERS 实验中是很有意义的。

2.3 金纳米刷/纳米线阵列的表征——光学性质

主要考虑光学吸收谱的性质，测量仪器为 Agilent 8453UV-visible 光谱仪系统测量，光源为氙灯发出的连续光，波长从 200nm 到 1000nm，但是实际上只需要考察可见光波段的吸收谱即可。激发光源沿金线方向入射，即垂直于金膜或者玻璃板。测量过程中，先是用导电玻璃（或者玻璃板加环氧树脂）作为基底，测试了其吸收谱，作为背景，然后测试导电玻璃（或者玻璃板加环氧树脂）上的样品的吸收光谱。

下面是几组材料的吸收谱：

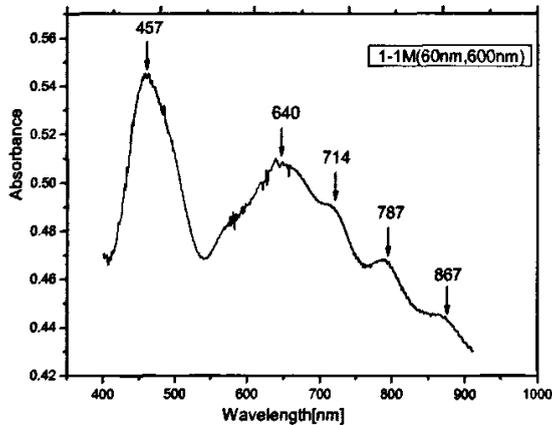


图 2.8 1-1M 样品光学吸收谱（金纳米刷，直径 60nm，长 600nm）

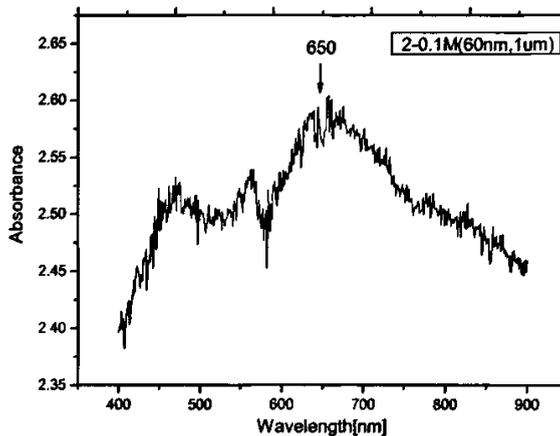


图 2.9 2-0.1M 样品光学吸收谱（金纳米刷，直径 60nm，长 1 微米）

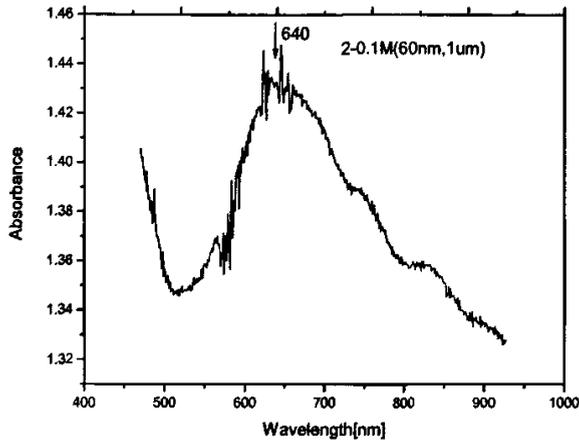


图 2.10 2-0.1M 样品光学吸收谱 (金纳米刷, 直径 60nm, 长 1 微米)

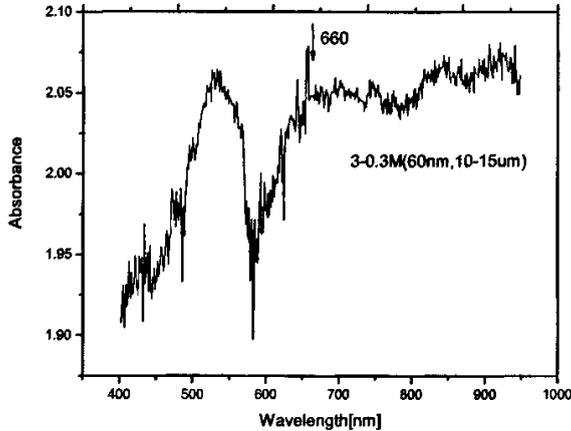


图 2.11 3-0.1M 样品光学吸收谱 (金纳米线阵列, 直径 60nm, 长 10-15 微米)

样品的光学吸收谱有以下特点:

(1) 金纳米刷结构在 640-650nm 附近有一个很宽的吸收峰, 金纳米线阵列结构在 660-670nm 附近有一个较宽的吸收峰, 作为对比的金的体材料理论上在 520nm 左右有一个强的吸收峰。可见纳米尺度的金材料吸收谱呈现红移的特性。谱的强度为相对强度。

(2) 图 2.8、图 2.9、图 2.10 所示的金纳米刷的吸收谱中, 除了 640-650nm 这个较强的主峰外, 在长波长方向, 出现连续的几个吸收峰, 且各峰的间距相近。这个性质在后面的表面等离子激元理论中解释。同时这个性质对于后面的 SERS 实验结构的分析也有帮助。图 2.8、图 2.9 对应着两个样品的金线覆盖率不同, 因

此吸收谱的强度不同。

(3) 图 2.11 所示为金纳米线阵列的吸收谱, 直径 60nm, 长 10-15 微米, 长度远大于金纳米刷。除了 660-670nm 附近有一个较宽的吸收峰外, 在 520nm 左右也有一个较强的吸收峰, 这个峰的位置和金的体材料的吸收峰的位置接近, 表明在金纳米线阵列上呈现出一定的体材料特征, 可能与金纳米线的长度为微米量级有关, 这个量级远大于电子的平均自由程及电磁波在金材料中的穿透深度。同时, 因为激发光是沿着金线的方向入射的, 这个峰的存在证明了电磁波入射激发金属纳米结构时, 电场的退偏性。

(4) 450-460nm 的吸收峰的解释, 我个人认为是金膜的吸收峰, 对比金纳米线阵列的吸收峰可以看到。

对于最后一个特点, 分析如下: 一维结构、零维结构的纳米材料和二维结构的纳米材料的性质不同, 当光垂直金膜入射时, 电磁场的能量转化成电子的运动能, 电子被局域在二维空间运动, 其吸收谱与其他维度的情况不同。为了进一步确认这个观点, 我们将一个金纳米刷样品用 1M 的氢氧化钠充分腐蚀, 得到金黄色的高反射基底, 可以判断, 金线几乎被破坏或者脱出, 其光学吸收谱如图 2.12。

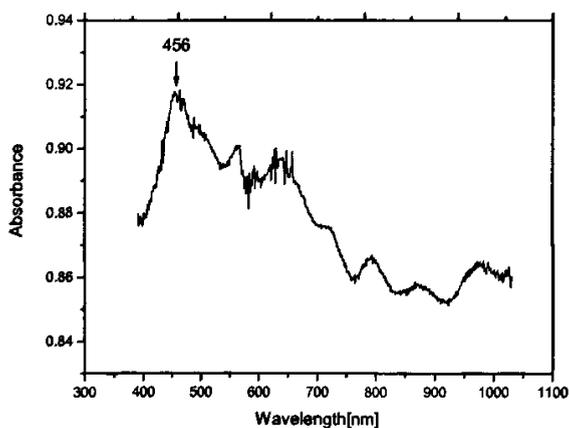


图 2.12 金线几乎脱出的样品光学吸收谱

可以看到, 主要的吸收峰在 450-460nm 处, 长波长方向有上面描述的其他峰。金纳米线阵列没有这个吸收峰。

金纳米刷/纳米线阵列的光学吸收谱是影响 SERS 效应的一个因素, 后面的分析将做出解释。

第三章 金纳米刷/纳米线阵列的表面增强拉曼散射实验

这一章介绍金纳米刷/纳米线阵列的表面增强拉曼散射实验的相关方面，SEM 图像可以看出，实际上可以用来作为 SERS 基底的有三种结构：直径 60nm，长 600nm 的金纳米刷；直径 60nm，长 1 微米的金纳米刷；直径 60nm，长 10-15 微米的金纳米阵列。前两种同时介绍，并对实验结果作了数值计算，同时，考虑到基底的稳定性和探针分子吸附的稳定性，做了稳定性分析实验。

3.1 金纳米刷的表面增强拉曼散射

我们实验中采用的拉曼谱仪为英国 Renishaw 公司的 Ramascope1000 (Renishaw plc, UK) 共焦显微拉曼成像系统。该系统有以下特点：1) 采用了共焦显微技术；2) 采用 Notch Filter 过滤瑞利线，分光系统只采用一级光栅，简化了系统结构；3) 采用电荷耦合器件 (Charge coupled device, 简称 CCD) 阵列为探测器。由于上述技术的采用使得系统具有较高的纵向、横向空间分辨率，同时检测效率较之前一代的拉曼光谱仪器有很大提高。

该系统采用的激发光源为 He-Ne 激光器，波长为 632.8nm，功率为 25mW，根据具体实验不同可调节实际到达样品表面的功率，从约 0.06mW 到 8mW 不等。单色器为全息光栅 (1800grooves/mm)，光谱分辨率为 2 cm^{-1} 。显微镜型号为 OlympusBH-2，目镜为 10×镜头，物镜可根据情况选择 10×长焦镜头或者 50×短焦镜头，光束聚焦点直径 $1\ \mu\text{m}$ ，焦深约 $20\ \mu\text{m}$ ，拉曼信号在背向收集，积分时间为 10 秒，每个样品的信号取点多于 10 个。

由于直接向基底滴加溶液样品，难以控制样品分子的分布均匀性，在估计表面增强因子时无法扣除参与散射分子数的差异对散射强度的贡献。为了解决这一问题，我们选择了一种可以在金表面自发形成自组装单分子膜的巯基化合物巯基吡啶 (4-MP) 作为探针分子。将样品浸入 1mM 的巯基吡啶水溶液，室温下组装 24 小时后取出，用去离子水冲洗多次，以去除表面的弱吸附分子，空气中晾干。用去离子水冲洗多次，是为了尽可能的去掉弱吸附在金表面的巯基吡啶分子，这样保证吸附在金表面的巯基吡啶只有一层，这一层巯基吡啶化学吸附在金表面，

形成稳定的 Au-S 化学键，这样能够更精确的计算实验的增强因子。考虑到吸附过程的动力学，巯基吡啶分子会在金表面形成密排的单层结构。

同时，作为对比，对巯基吡啶的正常拉曼散射谱作了实验。将固体巯基吡啶压块，采用与 SERS 实验相同的实验仪器和配置进行测试。

这一节的 SERS 实验的样品为：1-1M 样品，直径 60nm，长 600nm 的金纳米刷；1-0.1M 样品，直径 60nm，长 1 微米的金纳米刷。

实验结果如下：

图 3.3-图 3.7 先给出了这两个样品的 SERS 谱的结果，在样品上的不同点采样结构略有不同。在 SERS 实验中，样品的显微成像（图 3.1、图 3.2）可以近似确定金线的分布状况。

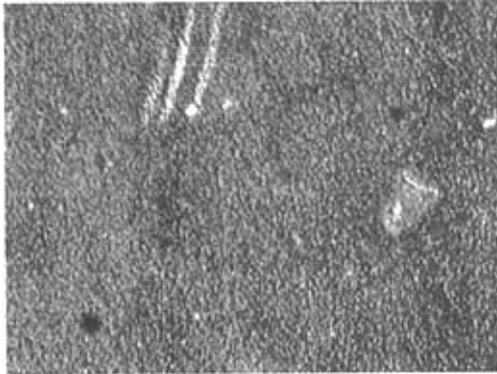


图 3.1 1-1M 样品（直径 60nm，长 600nm 的金纳米刷）的显微图像

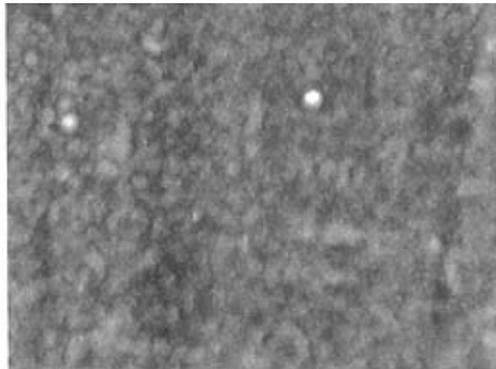


图 3.2 1-0.1M 样品（直径 60nm，长 1 微米的金纳米刷）的显微图像
可以看出，金纳米刷的两种基底表面比较均匀，有颗粒状物体存在。其中的

金色亮点为金纳米线密集的区域，图 3.1 种面积较大的金色区域为裸露的金膜基底。图 3.2 中的蓝色点为巯基吡啶吸附的聚集区域，这些区域并不多，因此对实际的实验结果没有太大影响。这两张显微图是在第一次 SEM 实验后 12 个月之后拍摄的，结合上一章中的 8 个月之后的 SEM 图像，可以看到，样品具有较好的稳定性。

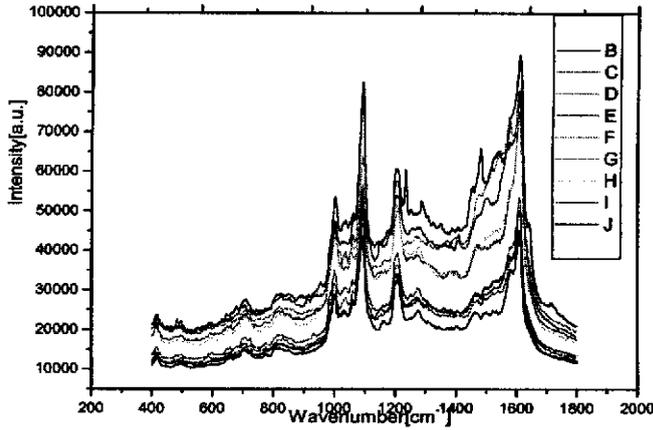


图 3.3 1-1M 样品（直径 60nm，长 600nm 的金纳米刷）的 SERS 谱：金线较多的区域

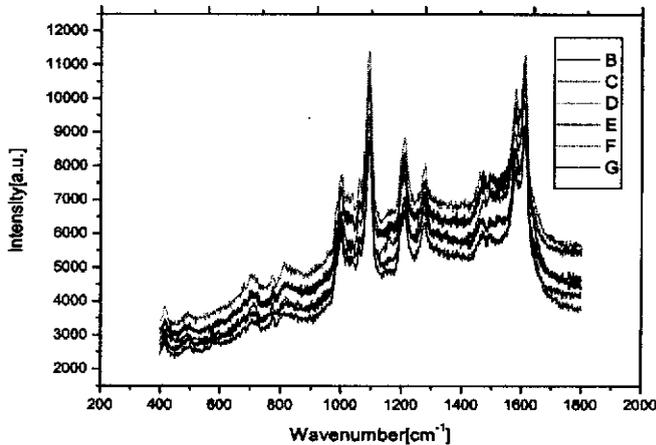


图 3.4 1-1M 样品（直径 60nm，长 600nm 的金纳米刷）的 SERS 谱：金线较少的区域

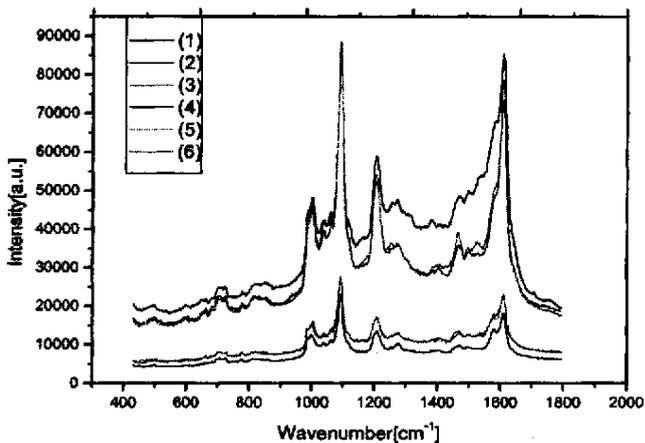


图 3.5 吸附在金纳米刷结构不同区域的 4-MP 的 SERS 谱对比

(a) (1, 2, 3) 金线的聚集区域 (b) (4, 5, 6) 金线脱出附近区域

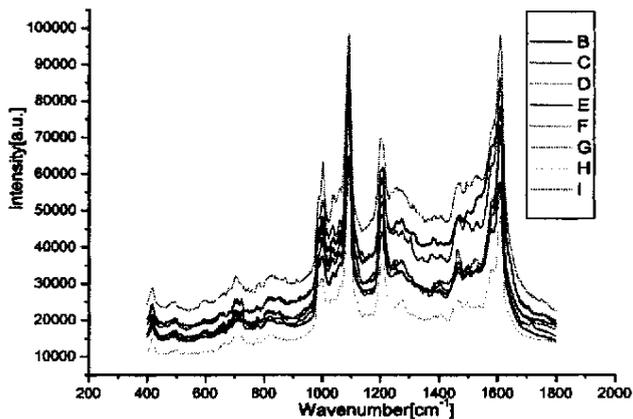


图 3.6 1-0.1M 样品（直径 60nm，长 1 微米的金纳米刷）的 SERS 谱：金线较多的区域

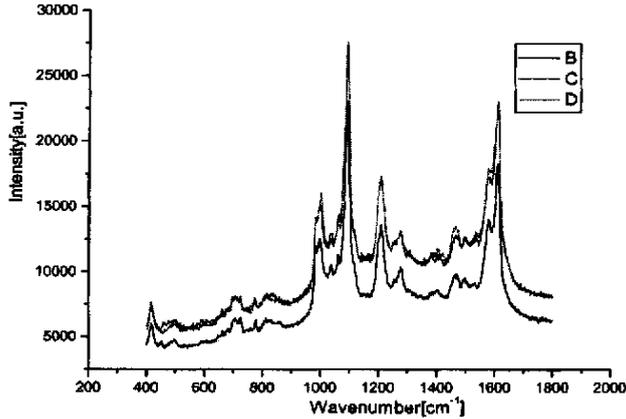


图 3.7 1-0.1M 样品（直径 60nm，长 1 微米的金纳米刷）的 SERS 谱：金线较少的区域

由以上 SERS 谱的结果可以看到以下特点：

- 1) 巯基吡啶在金纳米刷基底上的信号被大大增强，信噪比较小。
- 2) 金线较多的区域与金线脱出附近区域的拉曼谱强度对比，最大有两个量级的差别，显示了区域不均匀性。其中 1-1M 样品区域不均匀性比 1-0.1M 样品要强。
- 3) 这两种样品上不同位点的最大的拉曼光谱的强度几乎相同，但是最小的拉曼谱的强度相差较多。

考虑以上特点，其原因在于这两种样品的形貌略有不同。1-1M 样品（直径 60nm，长 600nm 的金纳米刷）金线脱出的区域较多，1-0.1M 样品（直径 60nm，长 1 微米的金纳米刷）金线脱出的区域较少。激发光入射到样品上的光斑直径为 1 微米左右，从这两种样品的 SEM 图像可以看出，1-1M 样品金线脱出的尺度在 1 微米左右，且金纳米线形成的捆状结构的尺度为 1-2 微米，因此这个样品的拉曼谱的强度就在较大范围内均匀变化；而样品 1-0.1M 样品金线脱出较少，且脱出区域的尺度普遍小于 1 微米，因此其拉曼谱的强度的区域分布变化不是很大。而

这两种样品的最大拉曼强度同样出现在金线较多的区域。

对于特点 3，这两种样品的长度不一样，几乎是二倍的关系，但是实验结果表明有相同的增强效果，这说明对于这种结构，可能存在一种电场分布与长度没有直接关系的特点，或者其分布与结构密切相关的特点，这一点后面做了分析证明。

对于这两个样品的 SERS 谱与正常拉曼散射作了比较，根据上面的分析，只需要将最强的 SERS 谱与正常拉曼散射比较即可。如下图：

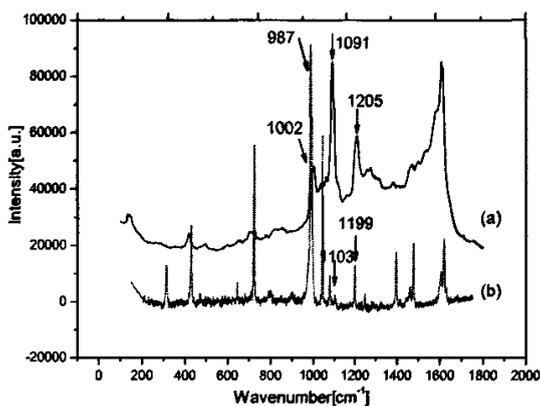


图 3.8 (a) 纯度为 90% 的 4- MP 的正常拉曼散射 (5 倍放大), (b) 吸附在金纳米刷结构上的 4-MP 的 SERS 谱

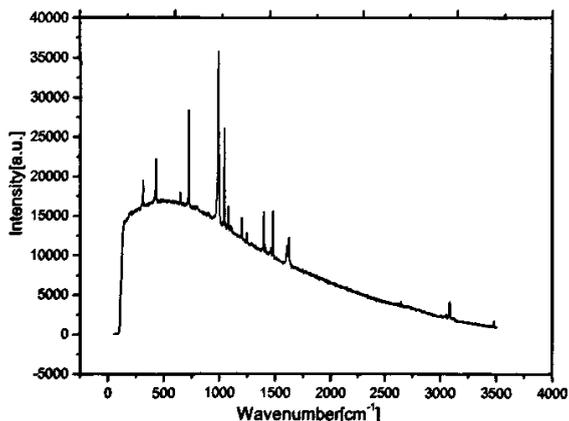


图 3.9 巯基吡啶的正常拉曼散射

上面的结果可以看出：

- 1) 金纳米刷上的巯基吡啶的表面增强拉曼谱比正常拉曼散射有很大的增强。
- 2) 谱带产生了一定变化：大部分振动模式的峰位发生了频移；不同峰位增强的程度不同，有的振动模式被抑制，有的被加强。
- 3) 正常拉曼散射的曲线已经去掉了很强的荧光背景，(图 3.8(b)) (原始图为图 3.9)，表面增强拉曼散射没有处理背景，两种对比可以看出，金基底的表面增强拉曼散射效应具有荧光淬灭的作用。

其中特点 2 中，不同峰位增强的程度不同，有的振动模式被抑制，有的被加强，这一点也反映了分子吸附于金属时，由于吸附集团的存在，使得各个振动模式受到的影响是不同的，即对于分子中不同位置上的原子的影响不同。

以上特点反映了表面增强拉曼散射的特点，有很多特点是对于其他基底也适用，电子在吸附作用下发生不同的位置偏移，从整体上来说，即分子的极化状态发生了变化，体现了化学增强的影响。

其中与 C-S 伸缩峰有关的环的三角振动模式，在正常拉曼散射中是 1103.2cm^{-1} ，在这一基底上的 SERS 中是 1091.5cm^{-1} ，发生了红移。而 C-H 平面振动模式由 1199cm^{-1} 到 1205.1cm^{-1} ，^[73, 74]发生了蓝移，其增强强度是前者的五分之一左右。

3.2 金纳米线阵列的表面增强拉曼散射

这一节是样品 2-0.1M 的表面增强拉曼散射实验，其为直径 60nm，长 10-15 微米的金纳米阵列。从其 SEM 可以看出，整体上来说，腐蚀不彻底，但是在裂缝的区域金纳米线是裸露的，这一区域可以进行 SERS 实验，在光斑直径为 1 微米的情况下，几乎不影响其结果的可信度。

探针分子与上述实验相同，处理方式与上述实验相同。其结果如下：

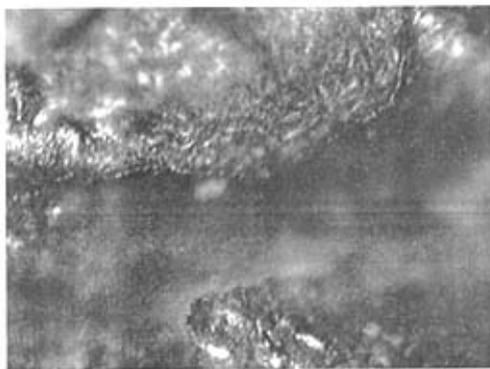


图 3.10 金纳米线阵列的显微图像

图 3.10 为金纳米线阵列的显微图像，可以看到，样品出现整体裂纹，从颜色上看，裂纹处金线裸露，在这些区域进行实验比较合理。图中白色至浅蓝色物体为吸附结晶的巯基吡啶，在裂纹的底部这种洁净比较多，其原因可能为，冲洗样品时这些区域未被冲洗干净。实验时激光的光点应避开这些区域。

图 3.11 为巯基吡啶在金纳米线阵列上的 SERS 谱，并给出了其在金纳米刷上的 SERS 谱及巯基吡啶的正常拉曼散射谱作为对比。图 3.12 给出了该 SERS 谱的原始图，以便更清晰的分析。

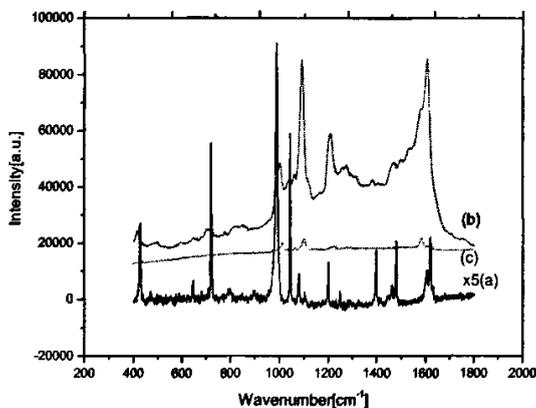


图 3.11 (a) 纯度为 90% 的 4-MP 的正常拉曼散射 (5 倍放大),
(b) 吸附在金纳米刷结构上的 4-MP 的 SERS 谱 (c) 吸附在金纳米线阵列结构上的 4-MP 的 SERS 谱

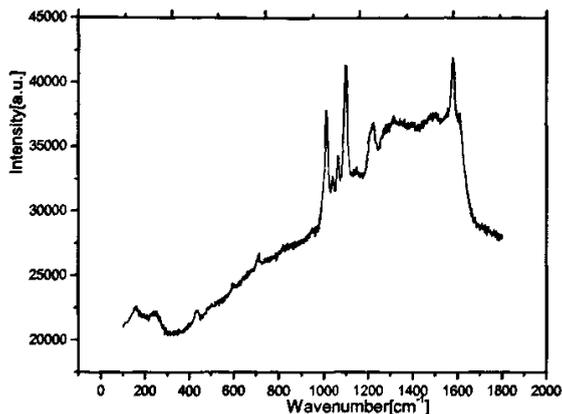


图 3.12 2-0.1M 样品的未处理的 SERS 谱

由以上结果可以看出：

1) 金纳米线阵列引起了巯基吡啶的表面增强拉曼散射谱线，对比于有金膜结构的金纳米刷上的巯基吡啶 SERS 谱带，其增强的效应小很多。且在该样品上激光光点下的分子数目比后者多，但是谱线增强效果不好。

2) 关于谱带产生的变化两种基底不同：大部分振动模式的峰位发生了频移；不同峰位增强的程度不同，有的振动模式被抑制，有的被加强；但是两者的相对变化略有不同。

其中与 C-S 伸缩峰有关的环的三角振动模式(在正常拉曼散射中 1103.2cm^{-1} ，在这一基底上的 SERS 中是 1091.5cm^{-1} ，发生了红移)与 C-H 平面振动模式(由 1199cm^{-1} 到 1205.1cm^{-1} ，发生了蓝移)的相对强度变化，其增强强度是前者的三分之一左右。这一点两种基底的结果基本一致。而这个结果说明对这两种基底结构来说，巯基吡啶同样发生了化学吸附。

谱峰 1103.2cm^{-1} 频移到 1091.5cm^{-1} ，谱峰 987cm^{-1} 频移到 1002cm^{-1} ，前者是与 C-S 伸缩峰有关的环的三角振动模式，后者是环的呼吸振动。前者被增强很大，后者被抑制，但是在 SERS 谱中，两种基底的影响不一样。根据这两个振动模式的特点，可以知道，只能是分子的极化发生了很大变化，且变化程度不一样，极化是与电场强度密切相关的，结合上面的分析可知，这两种基底的电场的分布有很大差别。这个结论对于下面的分析和基底的设计都是很重要的。

3.3 实验结果分析及增强因子的计算

为了更好地分析金纳米刷和金纳米线阵列的表面增强拉曼散射效应,我们对实验的结果作了量化分析。增强因子的计算是一个重要的问题。

应用公式:

$$G = \frac{I_{SERS} / N_{SERS}}{I_{bulk} / N_{bulk}}$$

其中 I_{SERS} 、 N_{SERS} 、 I_{bulk} 及 N_{bulk} 分别为表面增强拉曼散射的强度、激光激发光点下的分子数、正常拉曼散射的强度、体材料激光激发光点下的分子数。在我们的研究体系中, I_{SERS} 和 I_{bulk} 是实验量,且研究的表面吸附层是单分子层, N_{SERS} 的计算也比较简单,因此计算增强因子(Enhanced Factor, EF)的关键是求得 N_{bulk} 。前面提到,焦深约 $20 \mu m$,实际上这个数值是对激光光束能量集中特点作分析的结果。这个数值对于基底样品来说没有影响,只是在计算巯基吡啶的体材料时,考虑到巯基吡啶在显微镜下观察是透明的,因此取 $20 \mu m$ 范围内的激发分子作为散射分子。^[76]

考虑到与 C-S 伸缩峰有关的环的三角振动模式(正常拉曼散射为 1103.2 cm^{-1} , SERS 为 1091.5 cm^{-1})的低信噪比,将其用于计算增强因子。在金纳米刷的实验中,光谱强度放大了 50 倍。

3.3.1 金纳米刷的增强因子计算

基本参数为:光斑直径 1 微米,穿透深度为 20 微米;金纳米线用直径 60nm、长度 600nm;巯基吡啶分子量为 111、密度为 1.04 g/mL 、阿夫加德罗常数

$$N_A = 6.02 \times 10^{23}$$

$$N_{bulk} = (\text{体积} \times \text{密度} / \text{分子量}) \times N_A = 8.78 \times 10^{10} \text{ 个分子}$$

N_{SERS} 计算如下:

$$\text{单根纳米线占有面积: } S_1 = 105 \times 105 \times \frac{\sqrt{3}}{2} = 9548 \text{ nm}^2$$

光斑的面积: $S_0 = \pi * (1/2)^2 = 785000 \text{ nm}^2$

光斑内纳米线的数目=82.2 根

单根纳米线的侧面积: $S_{\text{侧面}} = \pi * 60\text{nm} * 600\text{nm} = 113094 \text{ nm}^2$

纳米线的横截面, 即顶端的面积: $S_{\text{顶端}} = \pi * 30\text{nm} * 30\text{nm} = 2728 \text{ nm}^2$

它与纳米线的侧面的比值为 $2728/113094=1/41$, 在计算中, 暂时先不考了顶端的分子数对光谱的影响, 这并不表示顶端的分子对于其影响可以忽略, 此处只是为了计算方便。

单根金线对应的金膜的裸露面积: $9548-2728=6820 \text{ nm}^2$

其与纳米线的侧面的比值为 $6820/113094=1/16$, 因此可以忽略不计。事实上后面的分析可知, 金膜上的分子对光谱强度几乎没有影响。

单分子的面积计算, 按照分子直径为 1.0nm 计算, 为 1 nm^2

$N_{\text{SERS}} = S_{\text{侧面}} * 82/1 = 9273708 = 9.3 \times 10^6$ 个分子

$$G = \frac{I_{\text{SERS}} / N_{\text{SERS}}}{I_{\text{bulk}} / N_{\text{bulk}}} = 50 * 8.78 \times 10^{10} / 9.3 \times 10^6 = 4.7 \times 10^5$$

即金纳米刷基底表面增强因子约为 5×10^5 。

考虑到与 C-S 伸缩峰有关的环的三角振动模式 (1103.2cm^{-1} 红移到 1091.5cm^{-1}) 是 C-H 平面振动模式 (由 1199 cm^{-1} 到 1205.1 cm^{-1}) 强度增强倍数的大约三倍, 后者应该受化学增强的影响较小, 因此, 金纳米刷基底的电磁增强的作用高于 10^5 。

3.3.2 金纳米线阵列的增强因子计算

在相同的实验配置下, 金线的长度按 12 微米 考虑, 而金纳米刷的光谱强度大约强 5 倍到 50 倍, 因不同的谱峰不同。因此金纳米线阵列引起的增强因子大约为 10^2 , 两种结构相差将近三个量级。

这两种结构具有如此大的差异, 其原因不是能够简单解释的。对于表面增强拉曼散射的机理本身的解释就是目前的一个前沿问题, 针对我们实验中的两种结构的 SERS 效应的巨大差异, 在后面做了分析。

这两种结构中的金线直径为 60nm 左右, 表面增强拉曼散射实验的激发光电

场偏振垂直于线的轴向,根据小粒子近似,这两种结构都可以作为球形粒子处理,因此长度不同导致的长径比不同不是导致增强因子相差很大的原因,而金膜的存在是导致这一结构的因素。

3.4 稳定性分析实验

表面增强拉曼散射作为一种探测分子的手段,其实验的简易程度及所采用的材料的特性是重要的考虑因素,在这里,我们考察了基底材料的结构稳定性和实验中探针分子吸附于金属表面的稳定性。

上一章的 SEM 图像(图 2.7)给出了样品在 8 个月之后的 SEM 图像,其中在一个月之后的 SEM 图像几乎没有改变,这里没有给出。同时从 12 个月之后的显微图像中推测,表面的金纳米线捆状结构仍然均匀的分布(图中金色的亮点区域)。

基底的时间稳定性对于实验来说是很重要的因素。一般来说,有些实验需要多次对比验证,如果准备新的基底,则很难制备相同的基底结构。这样,在 12 个月的时间内金线仍没有完全坍塌,对于多次实验来说就非常方便,同时对于尽可能准确地数值计算来说就提供了基础。

同时,对巯基吡啶的吸附稳定性作了实验分析。在第一次作 SERS 实验之后,材料未经任何处理,之后一个月重新实验,相同的实验配置情况下,发现光谱强度几乎没有改变。其原因在于巯基吡啶化学吸附在金表面,形成稳定的 Au-S 化学键。这个实验,很遗憾没有对更长的时间进行研究,不过,一个月的时间对于一般的实验已经足够了。

第四章 金纳米刷/纳米线阵列的表面增强拉曼散射对比分析

上一章介绍了金纳米刷/纳米线阵列的表面增强拉曼散射实验，实验结果表明，这两种结构的表面增强效应相差较大，除了增强因子的差别外，探针分子被增强的拉曼谱的变化特点也不同。这一章首先总结这些不同，并给出一定的分析，然后介绍了理论模拟计算对这一结果的解释，并尽量从机理方面给了一定解释。

4.1 金纳米刷/纳米线阵列的表面增强拉曼散射对比

金纳米刷与金纳米线阵列的表面增强拉曼散射效应的不同有以下几点：

1) 金纳米线阵列对比于金纳米刷，其表面增强拉曼散射效应小很多。

2) 关于谱带产生的变化两种基底不同：大部分振动模式的峰位发生了频移；不同峰位增强的程度不同，有的振动模式被抑制，有的被加强；但是两者的相对变化不同。

3) 光学吸收谱的特点不同。

前面介绍了引起 SERS 效应的机制基本上分为两种：电磁增强和化学增强。分析这两种基底结构不同的 SERS 效应，即从电场的不同和吸附引起的不同两方面考虑。

关于吸附方面的影响，巯基吡啶化学吸附在金表面，形成稳定的 Au-S 化学键，化学键的形成对于分子中的各种振动模式的影响与基底无关，因此这两种基底之间的不同应该与化学增强无关。

如：谱峰 1103.2cm^{-1} 频移到 1091.5cm^{-1} ，谱峰 987cm^{-1} 频移到 1002cm^{-1} ，^[73,74,76,77]前者是与 C-S 伸缩峰有关的环的三角振动模式，后者是环的呼吸振动。前者被增强很大，后者被抑制，但是在 SERS 谱中，两种基底引起增强和抑制的程度不一样。

根据这两个振动模式的特点，可以知道，分子的极化发生了很大变化，且变化程度不一样，极化是与电场强度密切相关的，结合上面的分析可知，这两种基底的电场的分布有很大差别。

所以问题的关键在于分析这两种基底的电磁增强的不同，或者电场分布及变化的不同。

关于在金属基底表面或者附近空间的电场特点,我们引用已有的解析解公式作了计算比较,并在后面的章节中用计算软件 FDTD 作了数值模拟,并给出了定性的解释。

在纳米线直径远小于入射光的波长时,考虑小粒子近似,入射光沿着金线的方向,这两种结构都可以作为球形粒子处理,因此长度不同导致的长径比不同不是导致增强因子相差很大的原因,而金膜的存在是导致这一结构的因素。

局域电场引起的增强因子 $G = |E_{Loc} / E_0|^4$, 即电场增强的作用是电场变化的四次方,这个公式可以说明基底上每一个区域的增强效应。但是对于一个基底的作用来说,更有意义的是平均的电场增强引起的增强因子。Genov 等人在球形粒子基础上建立了增强因子的解析解公式,当激发光沿金线方向入射时,电场的偏振方向垂直于金线的主轴,此时电场在垂直于金线的主轴方向上被加强,而在金线的顶端加强不会很大。主要考虑金线之间的金线增强引起了增强因子,而探针分子是津贴表面的。我们的样品中,金线之间的距离比较小,尤其是顶部几乎靠在一起,这样金线之间的电场会比较均匀,紧贴表面的电场和中间的电场不会相差很大,可以用平均的增强结果表示表面的情况。Genov 等人的解析解可以应用于金纳米线阵列的样品,但是对于金纳米刷不适用。^[78]

平均增强因子的公式如下:

$$\langle G \rangle \cong \frac{\pi(W+1)^{7/2}}{2((4-\pi)W+4)k^{7/2}} \times \sqrt{\frac{4\Delta^2+9}{(\Delta^2+1)^{3/2}} - \frac{\Delta(4\Delta^4+5\Delta^2+15)}{(\Delta^2+1)^3}}$$

其中, $W = |\epsilon'_m| / \epsilon_d$, $\Delta = (W/\gamma - 1)/k$, $\epsilon_m = \epsilon'_m (1 - ik)$, $\gamma = d/\delta$, d 为金纳米线的直径, δ 为金纳米线表面之间的距离。当 Δ 接近零时, $\langle G \rangle$ 有最大值, $|\epsilon'_m| / \epsilon_d = \gamma$, 即对于确定介质的基底材料,有确定的间距值使得平均增强因子最大。

对于金纳米线阵列样品,直径为 60nm,金线的底部距离为 45nm,但是上部距离要小得多。为了计算更接近实际,同时分析与金纳米刷的,我们做了多个间距值的计算,结果如下表。

长径比 γ	δ [nm]	$\langle G \rangle$
3	15	33.9
4	11	141.3
5	9	495.97
6	7.5	1.62e003
7	6.4	5.288e003
8	5.6	1.835e004
9	5	7.3e004
10	4.5	3.65e005
11	4.1	2.3e006
12	3.75	7.3e006
13	3.46	6.9e006
14	3.21	5.48e006
15	3	4.64e006

表 4.1

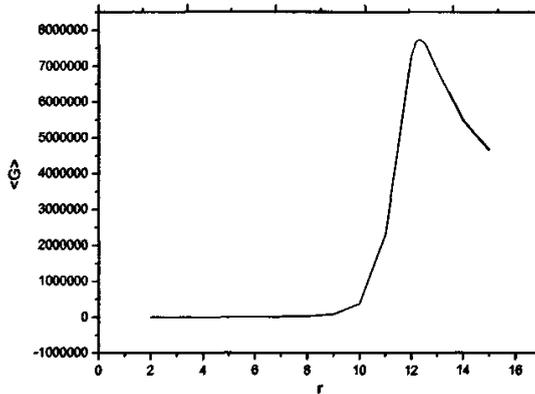


图 4.1 金纳米线阵列的增强因子-长径比关系

其最大值出现在间距 $\delta = 3.65\text{nm}$ 处, $\gamma = 12.33$, $\langle G \rangle = 7.2 \times 10^6$ 。但是实际的情况是,这两种基底的金线之间的距离都不会保持在 3nm 左右,更合适的做法是,按照实际距离分段计算并求平均。从样品的 SEM 图像看出,纳米刷的两种基底,金线顶端最近距离为 4nm ,下端的距离为 45nm ,那么实际 $4\text{--}5.6\text{nm}$ 之间的长度为

总长度的 $1/30$ 左右, 即 20nm 。按照这个长度, 平均之后只能得到 1×10^3 的增强因子。对于金纳米线阵列结构来说, 金线之间几乎平行, 间距接近 45nm , 若考虑到由于倾斜造成的互相靠近, 其 γ 值应该在 2 左右, 考虑到其他增强因素, 金纳米线阵列的增强因子为 10^2 左右, 这和实验值接近。

对于金纳米刷这种结构来说, 计算表明不能够用纳米线阵列的解析公式给予解释, 显然, 这种结构有比纳米线阵列更好的增强效应。

实验表明金纳米刷基底的电磁增强的作用高于 10^5 , 那么就与金纳米线阵列之间有两个量级的增强的差别, 为了解释这种不同, 我们在第二节用软件近似模拟了这两种结构的造成的电场分布的不同, 并在第三节作了定性的分析。

4.2 FDTD 模拟分析

FDTD, 即时域有限差分方法, 是一种可以求出随时间演化的电磁场的数字模拟手段。FDTD 算法是 K. S. Yee 于 1966 年提出的、直接对麦克斯韦方程作差分处理、来解决电磁脉冲在电磁介质中传播和反射问题的算法。基本思想是: FDTD 计算域空间节点采用 Yee 元胞的方法, 通过计算一个个正方体上的场来得到整个空间上的场的分布。FDTD 计算的场并不是正方体的八个顶点上的。要计算的场是每个面中心的磁场和每个棱中心的电场。这些场恰好满足 maxwell 方程。同时电场和磁场节点空间与时间上都采用交错抽样; 把整个计算域划分成包括散射体的总场区以及只有散射波的散射场区, 这两个区域是以连接边界相连接, 最外边是采用特殊的吸收边界, 同时在这两个边界之间有个输出边界, 用于近、远场转换; 在连接边界上采用连接边界条件加入入射波, 从而使得入射波限制在总场区域; 在吸收边界上采用吸收边界条件, 尽量消除反射波在吸收边界上的非物理性反射波。

值得注意的是, FDTD 是一种基于经典理论求解电磁场的数值模拟, 对于色散介质软件 XFDTD 应用的是特鲁德模型, 这会使得在某些尺度下得到的结果与实验稍有出入。

我们对金纳米线阵列以及有膜的金纳米线阵列进行模拟，分析电场的分布特点及数据比较。但是实际实验的光点内有上百根纳米线，而在 FDTD 计算中，对硬件的要求比较高，因此只模拟了少数的纳米线的效果，其结果同样可以说明问题的实质。

我们对金纳米线阵列的电场分布作了模拟，电场沿金线的长轴方向入射，偏振方向垂直于长轴方向，沿 Y 轴方向（如图）。

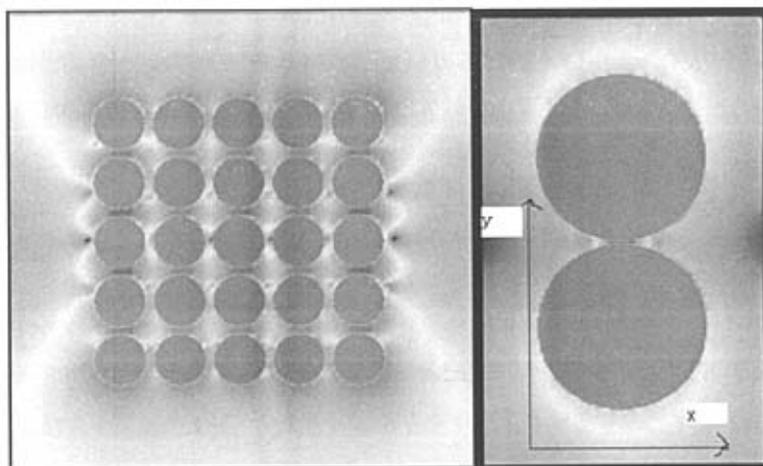
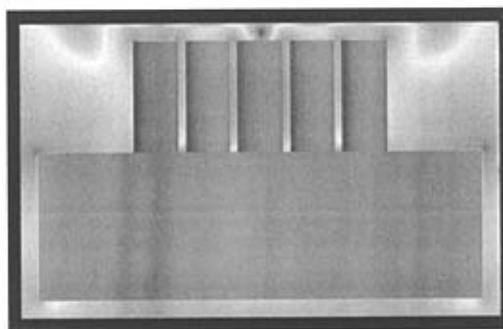


图 4.2 纳米线阵列的电场分布



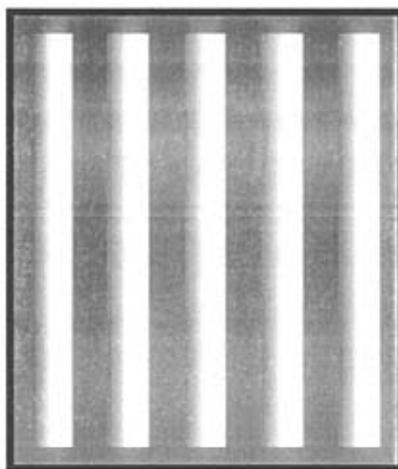


图 4.3 两种结构的电场分布区别

图 4.2 为金纳米线阵列的电场分布,可以看到,电场在偏振方向上被大大加强,而在垂直于偏振方向上,电场也不为零,但是被加强的程度较小(红色为加强大,蓝色为加强小)。这个性质可能是导致表面增强的拉曼谱降偏振的原因。左图中,金纳米线间距为 5nm, y 方向上两纳米线之间电场被加强了 10 倍。右图中,金纳米线间距为 1nm, y 方向上两纳米线之间电场最大被加强了 100 倍。由此可以看出,纳米线之间距离较近时,由于电场的耦合作用,会被大大加强,这就解释了在我们的实验中金纳米刷中的金线互相堆在一起时,上部会有很强的电场耦合,这中作用可能是增强因子较大的一个原因。

图 4.3 为金纳米线刷与金纳米线阵列的电场分布图,图中模拟了有限大小的金膜的结构,实际的实验中,光点为 1 微米左右,大于入射光的波长,在光点内大概有 100 根金线,所以实际的电场分布远远不是图中所给的分布。但是从图中可以看出,金线接近金膜的部分电场很小,而金线的上部局域了相对较强的电场,这一点应该是与实验的实际分布情况一致的。图中的金膜由于其尺度较小,可以看到,其上部及边缘处同样局域了相对较强的电场,但是实际情况是,金膜相对于光点的尺度来说是无限大的,这就意味着,电场不可能形成由于粗糙而极强的分布。这种情况下,电场的能量只能局域在金线上部,从未使得金线上部的电场很强。从能量守恒的角度讲,在一个意义上,金纳米刷相比于金纳米线阵列,有着更好的电场局域的能力。表面增强拉曼散射的增强因子与电场的四次方成正

比, 因此, 电场的局域化程度越高, 其增强的效应就越好。

更加接近实际的模拟显示, 以 60nm 直径、600nm 长、间距 10nm 的金纳米线阵列为例, 电场偏振方向上加被强的大小从 4 到 10 倍, 考虑到整体作平均得到增强因子为 10^3 。这一结果和金纳米线阵列的实际结果相当。与此项对比, 在上述结构的基础上加上 700nm×700nm、厚 5nm 的金膜, 其电场偏振方向上被加强的大小从 9 到 13 倍, 增强因子平均值超过 10^4 。大量的模拟计算表明, 有金膜结构的金线产生的增强因子一般比没有金膜结构的金线大 10^2 。

FDTD 模拟的结果当然和实际的实验结果存在一定差距, 但是这种对比模拟的结果半定性的证明了实验结果, 同时为长的局域化理论提供了定性的说明。

4.3 表面等离激元的解释分析

上面从公式和模拟计算的角度分析了增强因子的大小及金纳米刷和金纳米线阵列电磁增强的相关特点, 并且用模拟的方式给出了电场的局域化的相关特征。

而电场的局域化是和金属在入射光的电磁场作用下的相关特性相联系的, 其中表面等离激元理论对此作了解释。^[79-91]金属中电子气体的集体运动使得金属表面上出现电荷密度涨落, 这个涨落局限在表面附近约 1A 范围内, 伴随着出现一个局域在表面的电磁场。电磁场和表面电荷互相耦合运动, 耦合运动存在一些模式, 其量子称为表面等离极化激元 (surface plasmon polariton) 金属表面的这种宏观电磁场模式, 称为表面等离激元 (surface plasmon)。表面等离激元可以通过解一定边界条件下的 Maxwell 方程得到。

电磁波在贵金属中的穿透深度约在 10nm 到 100nm 之间, 可见对于纳米结构等团簇, 表面等离共振 (SPR) 为金属团簇的自由电子整体参加电磁相互作用产生的一种电磁场模式。不是局域在金属表面的表面等离激元。对于粒子尺度很小情形, 可以从准静态近似容易的说明 SPR 的概念, 金属球较小时主要是偶极共振模式。表面等离激元的模式是与金属的尺度相关的, 同时一种金属的结构, 可能会产生多种等离激元模式。等离激元的尺度是电子集体震荡的尺度, 对于特定材料的特定结构来说, 用特定的激发光入射时, 会引起相对应模式的等离激元共振, 这时电磁场的能量将集中于这些特定模式的等离激元中。

金纳米线阵列相比于单根的金线来说,有更好的增强效应,其原因在于,金线之间发生耦合,使得电磁场的能量集中于金线之间,这种耦合即为等离激元之间的耦合。金纳米刷相比于金纳米线阵列来说,有更好的增强效应,可以解释为两个因素。一是在金纳米刷的样品中,金线堆积在一起,上部距离较近,形成了较强的电磁场耦合;二是金膜的存在,使得各个金线之间互相导通,这样相当于电子可以自由移动的尺度发生了变化,金线直径尺度的等离激元模式仍然存在,同时金线的导通就可能使得基底出现新的等离激元模式。这样参与其中的等离激元模式的增加就会导致更好的电场增强,特别是在基底的吸收峰内出现的等离激元模式贡献很大。在第二章的光学吸收谱中,金纳米刷出现多个等间距的吸收峰,可以作此解释。

总的看来,这两种样品同样发生了共振吸收增强,导致增强的拉曼信号。金纳米刷的更好的增强效应与电场的局域化有关,这种结构的特性为设计 SERS 基底提供了参考。

第五章 4-MP 的表面增强拉曼谱

这一章对巯基吡啶的拉曼光谱的变化作了简单分析,并定性的说明了化学吸附的影响。

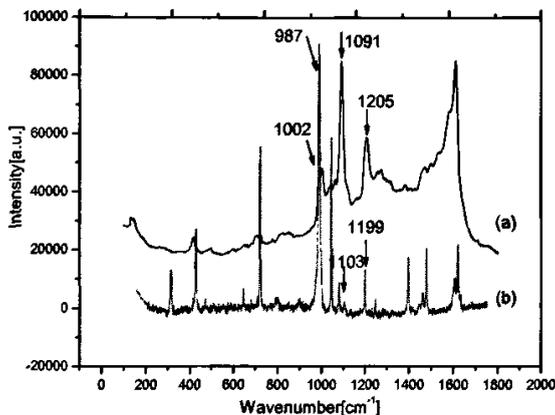


图 5.1

上图为金纳米刷上的巯基吡啶的 SERS 谱和正常拉曼谱。拉曼谱的位置表示了体系的振动模式的频率,对于巯基吡啶分子来说,即分子内的振动模式。当巯基吡啶吸附于金表面的时候, S-H 键断开,形成 S-Au 键,已知 S-Au 键的键能小于 S-H 键,因此 S 原子周围的电子重心发生移动,且向 C=S 移动,即向环的方向移动。这样的吸附是化学吸附,由于化学键的变化直接影响分子的极化性质,从而使得各振动模式发生频移,这也是 SERS 的一个特点。

下表给出了主要谱峰的认证:

表 5.1

Bulk (cm^{-1})	SERS (cm^{-1})	Assignment
427	417	
721	707	out-of plane C-H
987	1002	ring breathing
1043	1035	in-plane C-H

Bulk (cm^{-1})	SERS (cm^{-1})	Assignment
1077	1060	in-plane C-H
1103	1091	trigonal ring breathing with C=S
1199	1205	in-plane C-H
1246	1252	in-plane N-H
1597-1604	1579	ring stretch
1617	1609	ring stretch

其中, 谱峰 1103 cm^{-1} 频移到 1091 cm^{-1} , 为与 C=S 键相连的环的三角呼吸峰, 发生了红移。其原因在于, 电子重心向 C=S 移动后, 该键键能变大, 与此连接在一起的三角环的振动频率减小, 即发生红移。

平面 C-H 键 1043 cm^{-1} 红移到 1035 cm^{-1} 、 1077 cm^{-1} 红移到 1060 cm^{-1} , 也与电子重心发生向环的方向移动有关, 此时, 电子重心倾向于环, 使得环上的 C 原子在更大的键能舒服, 因此平面的 C-H 键能只能降低。同时也解释了环的呼吸峰 987 cm^{-1} 蓝移 1002 cm^{-1} 的结果。

这些结果只是半定性的解释, 真正准确的解释需要对巯基吡啶分子的振动模式进行计算, 这里没有进行这一工作。但是这样一个实验结果已经证明了化学吸附对于分子振动模式的影响。同时强度的影响也是一个很重要的因素, 在 SERS 谱中, 有些振动模式被抑制, 有些被加强, 同时被加强的程度不一样, 这一结果反映了化学增强的影响。

第六章 结论

表面增强拉曼散射在探测低浓度、低含量的物质甚至单分子方面是一种重要的有效的手段，目前在比表面增强拉曼散射方面的研究主要集中于机理的分析及基底的设计。规则的基底结构不但在增强效应方面有着比较好的结果，同时还使得机理的研究更加方便，因此近年来制备各种规则结构的基底成为研究比较多的课题。我们的实验中，制备了金纳米线阵列和金纳米刷结构，这两种结构的差别在于前者有一层金膜，使得金线之间形成了导通。对这两种结构的表面增强拉曼散射实验表明，金纳米刷有更好的增强效应。

为了分析这种差别，考察了这两种结构的光学吸收谱，发现对这两种结构来说都发生了共振吸收增强，但是金纳米刷的吸收谱中出现等间距的谱峰，这一点区别于金纳米线阵列。后面的分析表明金膜的存在使得表面等离激元的模式增多，模式的增多可能是金纳米刷有更好的增强效应的一个因素。我们用已有报道的解析解的公式对金纳米线阵列作了增强因子的计算，表明符合较好，同时也就说明，实验本身没有很大问题，因此实验中的金纳米刷的增强因子是客观的。后来的模拟计算证明了其中的影响因素，即电场的局域化的不同使得这两种结构的增强效果不同。因为增强因子是与电场的四次方成正比的，因此电场的局域化程度越高，增强的效应就越好。对于金纳米刷来说，金膜的存在使得电磁场的能量集中于金线的上部区域，而金纳米线阵列中的电场分布比较均匀，其整体的增强因子就比较小。而表面等离激元理论的解释分析了这两种结构的不同表面等离激元模式的不同造成的影响，同时还解释了光学吸收谱的相关特点。

作为一种实验的基底，我们还考察了其时间稳定性，结果表明 12 个月之后的样品仍然保持着纳米级的结构，这一点对于实验核材料设计来说都很重要。

对于这一课题，我们认为还可以从以下几方面进行考虑：

- 1) 考虑到纳米刷和纳米线阵列结构的不同，可以建立理想模型，分析其不同。在某些近似下，甚至可以给出解析解形式。
- 2) 化学增强因素的分析，可以从不同谱峰的不同特征比较考虑，这个设想对多种探针分子进行分析之后，才能提出进一步的分析方法。
- 3) 在我们的实验中，两种结构中的金线的长度不一致，这个因素在考虑入射光的偏振方向之后可以忽略，但是考虑的前提本身不是很严格，因此更加合理的

做法是统一两种结构中金线的长度。这一点对于实际的实验来说很难实现，但是可以对不同长度的多个金纳米刷样品和金纳米线样品进行实验，并比较总结长度的进一步确切的影响。

4) 用不同波长的光源进行实验，能够进一步证明增强的因素。我们曾经用 514nm 的激光对 12 个月之后的样品进行过实验，结果几乎没有拉曼信号，可能是时间过长的原因或者激发光源的原因，这个问题希望进一步研究。

参考文献

- [1] M.Fleishmann, P.J.Hendra, A.j.Mcquillan, *Chem.Phys.Lett.* 1974.26,163 .
- [2] D.L.Jeanmaire, P.R.Van Duyne, *J.Electroanal.Chem.* (1977) 84,1.
- [3] M.G.Albrecht, J.A.Creighton, *J.Am.Chem.Soc.* (1977)99,5215 .
- [4]R.K.Chang, T.E.Furtak, Eds., *Surface-Enhanced Raman Scattering*, Plenum, New York,1982.
- [5]G.Hohler, Eds. *Surface Enhanced Raman Vibrational Studies at Solid/Gas Interface*, Springer-Verlag,Berlin,1984.
- [6]R.L.Garrell,J.E.Pemberton, T.M.Cotton, Eds., *Fundamentals and Applications of Surface Enhanced Raman Spectroscopy*, VCH Publish Inc., Deefield Beach, FL,1993.
- [7]A.otto, in *Light Scattering in Solids TV*, Edited by M.Cardona and G.Guntherodt, Springer-Verlag, Berlin,1984.
- [8]A.Campion,*Ann. Rev.Phys.Chem.*, (1985)36,549.
- [9]P.L.Birke, T.H.Lu, J.R.Lombardi, in *Techqinues for Characterization of Electrodes and Eleatrochemical Processes*, Edited by R.Varma and J.R.Selman, John Wiley & Sons, New York,1991.
- [10]J.R.Lombardi, R.L.Birke, L.A.Sanchez, I.Bernard, S.C.Sun, *Chem.Phys.Lett.* 1984. 104: 204.
- [11] J.R.Lombardi, R.L.Birke, T.H.Lu, J.Xu, *J.Chem.Phys.* 1986. 84: 4147.
- [12] A.otto, *J.Phys.: Condens.Matter*,1992.4: 1143.
- [13]T.M.Cotton, in *Spectroscopy of Surface*, Edited by R.J.H.Clark and R.E.Hester, New York,1988.
- [14]R.L.Garrell, *Anal.Chem.*,1989. 61.401A.
- [15]J.J.Laserna, *Analytica Chimica Acta*, 1993.283: 607.
- [16]A.J.Bard, et al. *J.Phys.Chem.* 1993. 97:7147.
- [17]M.J.Weaver, *J.Phys.Chem.* 1996.100:10379.
- [18]O. Blajiev, H. Terryn, A. Hubin, L. Soukupova, and P. Geerlings, *Journal of Raman Spectroscopy* (2006)37, 777-788.
- [19] B. Bozzini, C. Mele, and V. Romanello, *Journal of Electroanalytical Chemistry*

(2006)592, 25-30.

[20] S. P. Chen, Z. H. Qiao, U. Udeochu, M. Fletcher, T. Jimerson, and C. M. Hosten, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **590**, 66-75 (2006).

[21] I. Delfino, A. R. Bizzarri, and S. Cannistraro, *Chemical Physics* (2006). **326**, 356-362.

[22] S. R. Emory, R. A. Jensen, T. Wenda, M. Y. Han, and S. M. Nie, *Faraday Discussions*. (2006)132, 249-259.

[23] Y. W. Hou and D. A. Higgins, *Journal of Physical Chemistry B*(2002) **106**,10306-10315.

[24]V. Kattumuri, M. Chandrasekhar, S. Guha, K. Raghuraman, K. V. Katti, K. Ghosh, and R. J. Patel, *Applied Physics Letters*. **88**, (2006).

[25] A. Kudelski, *Journal of Physical Chemistry B*. (2006) **110**, 12610-12615.

[26] Z. X. Luo, F. Yan, and P. X. Zhang, *Vibrational Spectroscopy*. (2006)41, 37-41.

[27] D. Pristiniski, S. L. Tan, M. Erol, H. Du, and S. Sukhishvili, *Journal of Raman Spectroscopy*. (2006) **37**, 762-770.

[28] A. Rasmussen and V. Deckert, *Journal of Raman Spectroscopy*. (2006)37, 311-317.

[29]Z. J. Wang and L. J. Rothberg, *Journal of Physical Chemistry B*. (2005)109, 3387-3391.

[30]W. Weber, V. Helms, J. A. McCammon, and P. W. Langhoff, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. (1999)96, 6177-6182.

[31]F. Zhang and Y. Fang, *Journal of Luminescence*. (2006) **121**, 7-13.

- [32]X. F. Zhao and Y. Fang, *Journal of Molecular Structure*. (2006)789, 157-161.
- [33]J.A.Creighton, M.G.Albrecht, R.E.Hester, J.A.D.Mathew, *Chem.Phys.Lett*. 1978. 56:253.
- [34]D.D.Tusche, J.E.Pemberton, J.E.Cook, *Langmuir*, 1986. 2:380.
- [35]S.Byahut, T.E.Furtak, *Langmuir*, 1991.7:508.
- [36]M.A.Bryant, J.E.Pemberton,, *J.Am.Chem.Soc*. 1991. 113:3629.
- [37]A.GBrolo, D.E.Irish, G.Szymanski, J.Lipkowski, *Langmuir*. 1998.14:517.
- [38]Z.Q.Tian,B.Ren,B.W.Mao,*J.Phys.Chem.B*1997.101:1338.
- [38]J.A.Creighton, C.G.Blatchford,M.G.Albrecht,*J.Chem.Soc.Faraday II*.1979.75:790.
- [39]M.C.Chen,S.D.Tsai,M.R.Chen,S.Y.Ou,W-H.Li,K.C.Lee,*Phys.Rew.Chem*. 1995.51:4507.
- [40]V.V.Tarabara,I.R.Nabiev,A.V.Feofanov,*Langmuir*,1998.14:1092.
- [41]W.B.Cardwell,K.M.Chen,B.R.Herr,C.A.Mirkin,J.C.Hulteen,R.P.VanDuyne, *Langmuir*.1994.10:1994.
- [42]L.Maya,C.E.Vallet,Y.H.Lee,*J.Vac.Sci.Technol.A*,1997.15:138.
- [43]K.C.Lee,S.S.Chen.*Optics Comm*. 1988.67:119.
- [44]G.Xue,Q.P.Dai,S.G.Jiang,*J.Am.Chem.Soc*. 1988.110:2393.
- [45]Q.J.Huang,J.L.Yao,B.W.Mao,R.A.Gu,A.Q.Tian,*Chem.Phys.Lett*. 1997.271:101.
- [46]F.Ni,T.M.Cotton,*Anal.Chem*.1986.58:3159.
- [47]P.F.Liao,J.G.Bergman,D.S.Chemla,A.Wokaun,J.Melngailis,A.M.Hawryluk,N.P.Economou,*Chem.Phys.Lett*.1981.82:355.
- [48] Xu D S, Xu Y J, Chen D P, et al. *Advanced Materials* 2000, 12: 520.
- [49] Z. X. Luo, F. Yan, and P. X. Zhang, *Vibrational Spectroscopy*. (2006)41, 37-41.
- [50] J. L. Yao, G. P. Pan, K. H. Xue, D. Y. Wu, B. Ren, D. M. Sun, J. Tang, X. Xu, and Z. Q. Tian, *Pure and Applied Chemistry*. (2000) 72, 221-228.
- [51]J. L. Yao, J. Tang, D. Y. Wu, D. M. Sun, K. H. Xue, B. Ren, B. W. Mao, and Z. Q. Tian, *Surface Science*. (2002)514, 108-116.
- [52] A. S. Grimault, A. Vial, and M. L. De La Chapelle, *Applied Physics B-Lasers and*

- Optics*. (2006) **84**, 111-115.
- [53] M. D. R. Balaguera, S. A. Hernandez-Rivera, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. (2005)**230**, U1134.
- [54] D. Barchiesi, B. Guizal, and T. Grosjes, *Applied Physics B-Lasers and Optics*.(2006) **84**, 55-60.
- [55]D. S. Jung, Y. M. Lee, Y. Lee, N. H. Kim, K. Kim, and J. K. Lee, *Journal of Materials Chemistry*. (2006)**16**, 3145-3149.
- [56]K. Kneipp, H. Kneipp, and J. Kneipp, *Accounts of Chemical Research*. (2006) **39**, 443-450.
- [57]E. C. Le Ru, M. Dalley, and P. G. Etchegoin, *Current Applied Physics*. (2006)**6**, 411-414.
- [58]A. Y. Smuk and N. M. Lawandy, *Applied Physics B-Lasers and Optics*. (2006)**84**, 125-129.
- [59] W. Song, W. Li, Y. C. Cheng, H. Y. Jia, G R. Zhao, Y. H. Zhou, B. Yang, W. Q. Xu, W. J. Tian, and B. Zhao, *Journal of Raman Spectroscopy* (2006) **37**, 755-761.
- [60]Y. Yang, L. M. Xiong, J. L. Shi, and M. Nogami, *Nanotechnology*. (2006)**17**, 2670-2674.
- [61] H. W. Gu, P. Xie, P. T. Fu, T. Y. Zhang, and R. B. Zhang, *Advanced Functional Materials*. (2005)**15**, 125-130.
- [62] D. M. Kuncicky, B. G. Prevo, and O. D. Velez, *Journal of Materials Chemistry*. (2006)**16**, 1207-1211.
- [63] A. Lesuffleur, L. K. S. Kumar, A. G. Brolo, K. L. Kavanagh, and R. Gordon, *Journal of Physical Chemistry C* (2007)**111**, 2347-2350.
- [64] Z. X. Luo and Y. Fang, *Chemical Physics*. (2006)**321**, 86-90.

- [65] M. Muniz-Miranda, B. Pergolese, and A. Bigotto, *Vibrational Spectroscopy*. (2007)**43**, 97-103.
- [66] G. P. Pan, K. H. Xue, D. M. Sun, S. M. Xu, J. L. Kong, J. L. Yao, Y. Xie, Z. Q. Tian, and G. H. Wang, *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*. (2001)**22**, 654-656.
- [67] C. S. Shi, L. F. Tian, L. L. Wu, and J. Zhu, *Journal of Physical Chemistry*. (2007) **C111**, 1243-1247.
- [68] Y. L. Wang, X. Q. Zou, W. Ren, W. D. Wang, and E. K. Wang, *Journal of Physical Chemistry*. (2007) **C111**, 3259-3265.
- [69] J. L. Yao, G. P. Pan, K. H. Xue, D. Y. Wu, B. Ren, D. M. Sun, J. Tang, X. Xu, and Z. Q. Tian, *Pure and Applied Chemistry*. (2000)**72**, 221-228.
- [70] G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider, H. Graener, G. Seifert, K. Nielsch, J. Choi, P. Goring, U. Gosele, P. Miclea, and R. B. Wehrspohn, *Journal of Applied Physics*. (2005) **97**.
- [71] G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider, H. Graener, G. Seifert, K. Nielsch, J. Choi, P. Goring, U. Gosele, P. Miclea, and R. B. Wehrspohn, *Applied Physics Letters*. (2006) **88**.
- [72] A. R. Tao and P. D. Yang, *Journal of Physical Chemistry B*. (2005) **109**, 15687-15690.
- [73] Zhu Z H, Sheng X X, Zhang Z J et al. *Chemical Journal of Chinese Universities* **2001**, 22: 1368.
- [74] H. Z. Yu, N. Xia, and Z. F. Liu, *Analytical Chemistry*. (1999)**71**, 1354-1358.
- [75] 010/D1998(07), 王健金纳米离子组装及表面增强拉曼散射研究, 北京大学, 1998.
- [76] M. McLellan, Y. J. Xiong, M. Hu, and Y. N. Xia, *Chemical Physics Letters*. (2006)**417**, 230-234.

- [77] W. Yun-Xin, W. Yan-Fei, G. Ye, S. Zhi-Hua, Z. Chun, H. Hai-Long, X. Wei-Qing, W. Zi-Chen, and Z. Bing, *Chemical Research in Chinese Universities*. (2006)**22**, 388-389.
- [78] D. A. Genov, A. K. Sarychev, V. M. Shalaev, and A. Wei, *Nano Letters*. (2004)**4**, 153-158.
- [79] Oubre, C.; Nordlander, P. *Journal of Physical Chemistry B* (2005)**109**(20).10042.
- [80] S. B. Chaney, S. Shanmukh, R. A. Dluhy, and Y. P. Zhao, *Applied Physics Letters*. (2005) **87**.
- [81] P. J. G. Goulet, D. S. dos Santos, R. A. Alvarez-Puebla, O. N. Oliveira, and R. F. Aroca, *Langmuir*. (2005)**21**, 5576-5581.
- [82] D. H. Jeong, Y. X. Zhang, and M. Moskovits, *Journal of Physical Chemistry B* (2004)**108**, 12724-12728.
- [83] V. N. Pustovit and T. V. Shahbazyan, *Journal of the Optical Society of America A-Optics Image Science and Vision*. (2006) **23**, 1369-1374.
- [84] V. N. Pustovit and T. V. Shahbazyan, *Chemical Physics Letters*. (2006) **420**, 469-473.
- [85] W. Song, W. Li, Y. C. Cheng, H. Y. Jia, G. R. Zhao, Y. H. Zhou, B. Yang, W. Q. Xu, W. J. Tian, and B. Zhao, *Journal of Raman Spectroscopy*. (2006) **37**, 755-761.
- [86] C. E. Talley, J. B. Jackson, C. Oubre, N. K. Grady, C. W. Hollars, S. M. Lane, T. R. Huser, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Nano Letters*. (2005)**5**, 1569-1574.
- [87] A. R. Tao and P. D. Yang, *Journal of Physical Chemistry B* (2005)**109**, 15687-15690.

- [88] J. Wang, T. Zhu, X. Y. Fu, and Z. F. Liu, *Acta Physico-Chimica Sinica*. (1998)14, 485-489.
- [89] Y. L. Wang, X. Q. Zou, W. Ren, W. D. Wang, and E. K. Wang, *Journal of Physical Chemistry*. (2007)C 111, 3259-3265.
- [90] J. L. Yao, G. P. Pan, K. H. Xue, D. Y. Wu, B. Ren, D. M. Sun, J. Tang, X. Xu, and Z. Q. Tian, *Pure and Applied Chemistry* (2000)72, 221-228.
- [91] S. L. Zou and G. C. Schatz, *Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications* (2006)103, 67-85.

硕士期间发表论文:

- [1] 翟晓凤, 慕成, 徐东升, 童廉明, 朱涛, 杜为民, 光谱学与光谱分析. (已接收)
- [2] Ziyao Wang, Zhijian Chen, Zihao Lan, Xiaofeng Zhai, Weimin Du, and Qihuang Gong, "Enhancement of Alq3 fluorescence by nanotextured silver films deposited porous alumina substrates", *Applied Physics Letters*, 90, 151119, (2007).

致 谢

本文及其实验工作是在导师杜为民副教授的悉心指导下完成的。他渊博的知识，严谨的治学态度，忘我的工作精神深深地激励着我。谨在毕业论文完成和即将毕业之际向杜老师致以崇高的敬意和诚挚的感谢！

衷心感谢化学学院徐东升教授，朱涛教授，慕成博士，童廉明博士的合作和帮助。物理学院张家森教授，古英教授给予了重要的建议和帮助，在此也表示衷心感谢。同时感谢中科院近代物理研究所的李兴容副研究员给予的学习和生活上的帮助！

在课题进行期间，得到了吴晓飞同学、张海汐师弟的理论支持，他们的帮助是我顺利完成课题的有力支持，在此表示感谢！

在进入实验室的第一年里与师兄曹伟涛，师姐郑明杰的讨论使我受益匪浅，此外同学张生睿，师弟宋胜华，金元浩等我们在一起，互相帮助，协同努力，促进了实验的顺利开展，在此一并表示感谢！