

北京大学

博士学位论文

金纳米粒子可控排列结构的表面增强拉曼散射特性研究

姓名：童廉明

申请学位级别：博士

专业：物理化学

指导教师：朱涛;刘忠范

20070601

摘 要

表面增强拉曼散射 (Surface-enhanced Raman Scattering, SERS) 的研究包括机理研究和应用研究两大方面。目前公认的增强机理包括以表面等离子体共振为主的电磁增强机理和以电荷转移为主的化学增强机理。不管是电磁增强机理还是化学增强机理, 都已有不少基本理论模型被提出, 发展出了一系列理论计算方法, 可以解释到目前为止的大部分实验现象。但是所有理论计算方法都是基于简单、理想的模型, 而实验上所制备的 SERS 活性基底不能完全理想化, 无法与理论计算的结果严格对应。因此, 为了从根本上研究 SERS 增强机理, 更为可靠地验证理论, 使理论更为完善并进一步指导实验, 设计并制备更为可控更为理想的 SERS 活性基底显得尤为重要, 这对于 SERS 理论的发展以及理论的应用都将具有重要意义。本论文主要关注电磁增强机理, 出发点是利用金纳米粒子组装技术, 并结合纳米加工和操纵技术, 设计、制备结构可控的 SERS 活性基底, 在此基础上定量或半定量地研究金纳米粒子的电磁增强对表面增强的贡献, 并研究特定探针分子的 SERS 光谱特征, 为阐明表面增强机理提供可靠的实验依据。

本论文所包含的工作主要有如下四个部分:

1. 研究了金纳米粒子密堆积结构的 SERS 特性。讨论了密堆积结构的制备方法、原理以及影响因素, 研究了粒子的平均粒径、平均间距对电磁耦合的影响, 揭示了一维阵列结构中 SERS 增强的入射激光偏振依赖性。
2. 利用原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 操纵技术制备了金纳米粒子可控排列结构, 研究其 SERS 特性。在少数甚至单个金纳米粒子的水平上研究了电磁增强对粒子的排列方式、粒子大小和间距的依赖关系。
3. 利用 AFM 操纵技术实现了金纳米粒子对单根单壁碳纳米管拉曼散射的增强, 在扣除化学增强的前提下研究了单根单壁碳纳米管的拉曼散射增强对碳管和金纳米粒子之间的距离、入射激光偏振方向的依赖关系, 并提出了基于一维探针分子的电磁增强理论计算的修正模型; 讨论了单根单壁碳纳米管的 SERS 光谱的特征。
4. 研究了对-叔丁基苯甲硫醇分子的 SERS 光谱特征。以对-叔丁基苯甲硫醇分子为包裹剂制备金纳米粒子二维密堆积阵列并研究其 SERS 特性时发现

了该分子的 SERS 光谱随时间渐变的现象；研究了对-叔丁基苯甲硫醇分子组装在金纳米粒子表面之后，在激光照射的过程中分子取向发生变化的诱导因素以及变化的根源。

本论文按照 SERS 活性基底可控性逐步提高的思路，研究对象从金纳米粒子密堆积阵列结构到少数金纳米粒子甚至单个金纳米粒子，一方面利用 AFM 操纵技术制备可控的 SERS 活性基底，即金纳米粒子的可控排列结构，实现了对电磁增强的定量或半定量研究；另一方面利用单根单壁碳纳米管为探针分子，在无化学增强的前提下定量或半定量研究单个粒子电磁增强的贡献，并提出了基于一维探针分子的 SERS 电磁增强机理的理论修正模型。

关键词：表面增强拉曼散射、电磁增强、金纳米粒子、可控结构、AFM 操纵

Surface-enhanced Raman Scattering(SERS) Characteristics of Controlled Gold Nanoparticles' Structures

Lianming Tong

Directed by Assoc. Prof. Tao Zhu and Prof. Zhongfan Liu

The research of surface-enhanced Raman scattering(SERS) has currently been focused in two aspects, which are the enhancement mechanism and its application. The general mechanism includes the electromagnetic enhancement(EM) which is induced by the surface plasmon resonance and the chemical enhancement(CM) which originates from the charge transfer between the adsorbed molecule and the metallic substrate. Many theoretical models for EM and CM have been proposed, based on which series of methods for calculation have been developed, and clearly explain most of the experimental phenomena. However, all calculations are based on ideal models, which are difficult to be realized experimentally. Hence, the difference between the theoretical models and experimental results is unavoidable under certain circumstances. In order to understand the intrinsic of the SERS enhancement and verify the theoretical models for the purpose of making them guiding the experiments more accurately, it's of much importance to design and fabricate more controllable and more stable SERS-active substrates. This dissertation focuses on the EM mechanism of SERS enhancement. By using the self-assembly of gold nanoparticles(AuNPs) and nanoscale fabrication/manipulation, controllable metallic nanostructures as SERS-active substrates are prepared, based on which the EM contribution to SERS is studied quantitatively or semiquantitatively, and the characteristics of SERS spectra of certain probe molecules, for example, single-walled carbon nanotubes (SWNTs) , are also studied.

This dissertation mainly contains the following four parts.

1. The SERS characteristics of close-packed arrays of AuNPs. The fabrication of 2-dimensional and 1-dimensional close-packed AuNPs array and the

related factors are discussed. Then the diameter and interparticle distance dependence of EM coupling between AuNPs are studied.

2. The SERS characteristics of controlled arrangements of AuNPs which are fabricated by using Atomic Force Microscope(AFM) manipulation. The dependence of the EM enhancement on the arrangements, diameter, interparticle distance and the incident polarization is discussed even at individual AuNP level.
3. The Raman scattering of individual SWNTs enhanced by AFM-manipulated AuNPs. The EM enhancement is quantitatively or semiquantitatively studied with the exclusion of the CM due to the separation between the AuNP and the SWNTs. The new features of SERS spectra of individual SWNT are also discussed.
4. The characteristics of the SERS spectra of 4-tert-butylbenzylmercaptan (4-tBBM). The gradual change of the SERS spectra of 4-tBBM with irradiation time is discovered during the research of SERS characteristics of 2-D close-packed AuNPs array. The gradual orientation change of the molecules, which is driven by the absorption of heat generated by the surface plasmon resonance(SPR) is the origin of the SERS spectra evolution under laser irradiation.

The route of design/fabricate SERS-active substrate in this dissertation is the increase of controllability. The substrates range from close-packed array of AuNPs to individual AuNP. By using AFM manipulation to fabricate the controllable SERS-active substrates, the EM enhancement is quantitatively/semiquantitatively studied at the level of individual AuNPs, and a rational modification of the EM enhancement is proposed by using individual SWNTs as probe molecules.

Keywords: Surface-enhanced Raman Scattering(SERS), electromagnetic enhancement(EM), gold nanoparticle(AuNP), controlled arrangement, AFM manipulation

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、拍照或以其他方式传播。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： 日期：2007 年 5 月 25 日

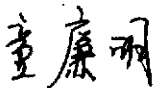
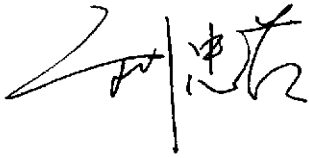
学位论文使用授权说明

(必须装订在提交学校图书馆的印刷本)

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，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： 导师签名：
日期：2007 年 5 月 25 日 

第一章 绪 论

1928 年, 印度物理学家 Raman 在研究苯的光散射时发现了光的非弹性散射现象^[1,2], 从而开辟了光学研究的一个新领域, Raman 也因此获得 1930 年的诺贝尔物理奖。为了纪念 Raman 在此领域做出的突出贡献, 这种光的非弹性散射现象被命名为 Raman Scattering (拉曼散射)。在拉曼光谱发展的初期, 受当时技术水平的限制, 拉曼光谱的应用不多; 随着激光器的发明、计算机技术的发展、陷波滤波器 (Notch filter) 以及电荷耦合器 (charge coupled device, CCD) 的使用, 拉曼光谱仪的灵敏度、分辨率等都得到明显改善, 从而拉曼光谱技术发展成为与红外光谱等并列的光谱技术, 并在化学、物理、材料、生物等学科中发挥着重要的作用。

1974 年, Fleischmann 等人^[3]发现在电化学粗糙化银电极上吸附的吡啶分子的拉曼信号异常增强, 当时他们认为原因是电极粗糙化后表面积增加所导致的吸附分子数目增加; 直到 1977 年, Van Duyne 和 Creighton 两个研究组^[4, 5]分别发现, 电极表面吡啶分子拉曼信号强度比溶液中相同数目的分子要强约 10^6 倍, 认为这种异常的增强不能简单归结于分子数目的增加, 而是有某种物理效应在起作用; 这一现象引起了化学家和物理学家的极大兴趣, 在随后的几年中, 不断有人提出相应的机理来解释这一增强现象。

第一节 表面增强拉曼散射的基本概念

拉曼活性分子由于吸附在粗糙的金属表面而产生的拉曼信号大大增强的效应称为表面增强拉曼散射 (Surface-enhanced Raman Scattering, SERS)。迄今为止, 被广泛接受的 SERS 增强机理有两种: 电磁增强和化学增强^[6-9]。电磁增强理论认为增强起源于金属的表面等离子体共振诱导产生的电场; 表面等离子体是金属表面电子的一种集体振荡行为, 对于粗糙的金属表面, 电子的振荡在二维方向上受到限制, 表面等离子体共振最大吸收波长主要处于可见光区, 可在合适的

入射激光作用下被激发,从而在金属表面产生一个极强的电磁场;如果金属表面有拉曼活性的分子,则分子在该电场和入射激光电场的共同作用下,拉曼强度将得到极大增强;增强的程度一般约为 $10^4 \sim 10^8$, 取决于金属的种类 (Au, Ag, Cu, 等等)、表面的粗糙度以及入射激光的波长,这种增强模型被称为表面等离子体共振模型。化学增强理论认为增强来源于金属的费米能级和分子的 LUMO 或者 HOMO 之间的电荷转移;当金属的费米能级的位置和吸附分子的 LUMO 或者 HOMO 位置相当,电子可从分子的 HOMO 转移到金属的费米能级,或者从金属的费米能级转移到分子的 LUMO,这种电荷转移会使分子的有效极化率增加,从而使其拉曼信号得到增强;增强的程度约为 10^2 , 与分子的种类、金属的种类等因素有关;这种增强模型被称为电荷转移模型。一般认为这两种机理同时起作用,由于电磁增强的数量级要明显高于化学增强,所以 SERS 增强一般被认为是以电磁增强为主并包含一部分化学增强。

由于常规拉曼散射的效率非常低,微分散射截面只有 $\sim 10^{-29} \text{ cm}^2 \text{ sr}^{-1}$, 远低于荧光 ($\sim 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ sr}^{-1}$)、红外 ($\sim 10^{-16} - 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ sr}^{-1}$)、瑞利散射 ($\sim 10^{-26} \text{ cm}^2 \text{ sr}^{-1}$) 等过程的截面^[10], 对表面微量物种如单分子层的检测无能为力,而 SERS 可以产生几个数量级的信号增强,在表面物种检测方面具有独特的优势,首先检测灵敏度非常高,能检测到浓度为 10^{-6} mol/L 的物种;其次可以得到分子结构和分子取向等方面的信息,以及与基底的相互作用等等,因此 SERS 的应用非常广泛,如:

(1) 可用来检测表面微量物种,确定分子在表面的构型、取向,以及与基底的相互作用;(2) 可用粗糙的金属基底作为催化剂,研究在表面进行的化学反应,实时监测表面物质,获取反应中间态、最终产物的信息;(3) 可与电化学联用,以粗糙化的金属电极为增强基底,研究电极上吸附物种随着电位改变的吸附状态等的变化;(4) 可与近场光学显微镜或扫描探针显微镜联用,研究纳米尺度范围内样品的信息。

第二节 SERS 的增强机理简介

前面提到 SERS 的机理主要包括以表面等离子体共振模型为主的电磁增强

和以电荷转移模型为主的化学增强两种。首先讨论电磁增强。考虑一个直径远小于入射激光波长的金属纳米粒子（如图 1.1 所示），在入射激光的作用下，粒子表面等离子体共振诱导产生电磁场。在高频入射光的照射下，金属的介电常数 ϵ 与入射光的频率 ω_0 有关，记为 $\epsilon(\omega_0) = \epsilon_R(\omega_0) + i\epsilon_I(\omega_0)$ ，其中 ϵ_R 、 ϵ_I 分别为

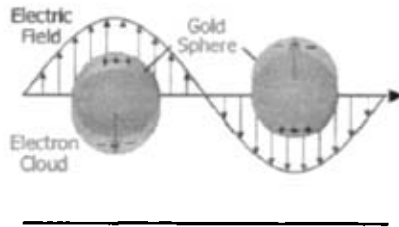


图 1.1 金属纳米粒子的表面等离子体共振模型示意图

介电常数的实部和虚部。将周围介质的介电常数记为 ϵ_M ，在金属纳米粒子表面产生的电场可以表示为：

$$E_{induced} = \{[\epsilon(\omega_0) - \epsilon_M] / [\epsilon(\omega_0) + 2\epsilon_M]\} \cdot E_{laser}$$

可知当 $\epsilon(\omega_0) + 2\epsilon_M \rightarrow 0$ 时 $E_{induced}$ 有极大值。假设周围介质为空气或者真空，

介电常数为 $\epsilon_M = 1$ ，则有： $\epsilon_R(\omega_0) + i\epsilon_I(\omega_0) + 2 \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \text{可得: } \epsilon_R(\omega_0) &\rightarrow -2 \\ i\epsilon_I(\omega_0) &\rightarrow 0 \end{aligned}$$

也就是说，当金属介电常数的实部趋于-2，且虚部趋于0时，表面等离子体共振诱导产生的电场最强；而金属的介电常数与入射激光频率有关，以金属银为例，其介电常数与入射激光能量的关系曲线如图 1.2 所示：

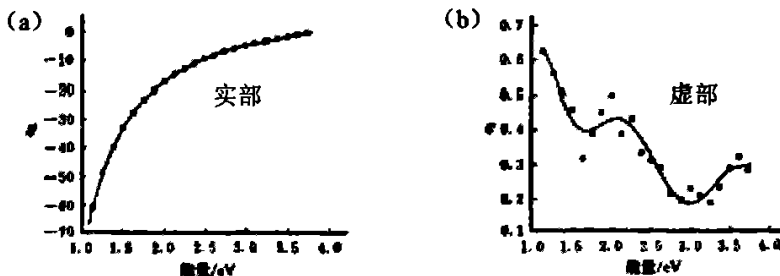


图 1.2 银介电常数实部和虚部随入射光子能量变化的关系曲线：(a) 实部 (b) 虚部

将电场增强对入射激光能量作图，可得如图 1.3 所示的曲线：

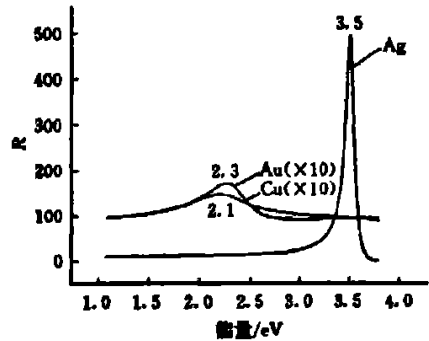


图 1.3 金属的电场增强与入射光子能量的关系曲线

可见对银基底采用 $\sim 3.5\text{eV}$ 激发光将得到最大程度的电场增强。需要强调的是，即使对于同一种金属，如果表面的粗糙程度（包括块状金属表面的起伏度、金属纳米粒子的大小、形状，等等）不一样，达到最大程度电场增强所需要的入射激光能量也不一样。图 1.4 为吸附在不同粒径银纳米粒子表面的分子拉曼散射信号的增强程度与入射光子能量（图中表示为激光波长）的关系曲线^[11]。因此，对于不同的 SERS 活性基底，需选择合适的入射激光波长以获得最大程度的拉曼散射信号增强。

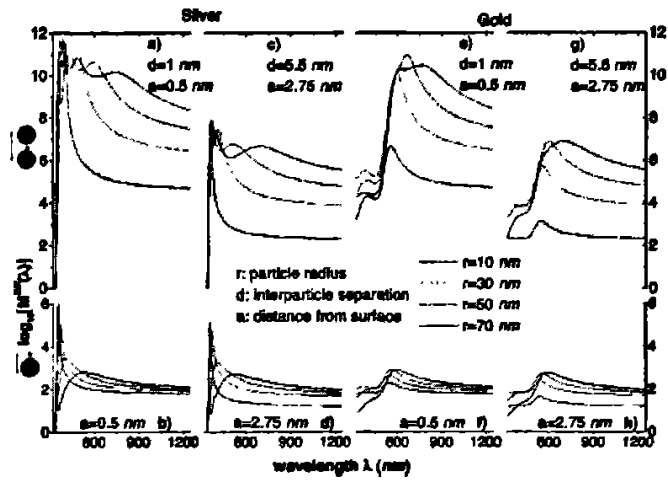


图 1.4 不同粒径金属纳米粒子的增强与入射光子能量的关系曲线

当两个金属纳米粒子靠近到一定距离，粒子周围的诱导电场会出现交迭区，产生电磁耦合效应，处于电场交迭区的探针分子同时受到两个电场的增强作用，

所产生的拉曼信号远强于在单个相同粒子附近的探针分子，且两个粒子靠的越近，电磁耦合效应越强。有实验表明^[12]，当两个金纳米粒子之间的间距约等于一个粒子的直径的时候，电磁耦合开始起作用，距离越近，耦合所导致的增强因子越大。从理论上讲，当两个粒子之间的距离趋近于零的时候，电磁耦合效应最强。为了研究粒子间距对电磁耦合效应的影响，可以从 SERS 活性基底设计入手，分别设计不同间距的金属纳米粒子阵列，适当引入探针分子，估算增强因子，就可以得出间距对电磁耦合效应的定量影响。另外值得一提的是所谓“热点”的概念，1997 年 Nie 研究组和 Kneipp 研究组^[13, 14]分别观察到了吸附于 Ag 纳米粒子上单个染料分子的 SERS 光谱，他们认为吸附在 Ag 纳米粒子上一些特定位点上的分子的拉曼散射强度能够被极大增强，增强因子可达 10^{14} ，甚至可以实现单分子检测；这些特定位点就叫作“热点”（hot spot），是金属纳米粒子在激光诱导下产生极强的局域电场的位点，一般是金属纳米粒子聚集体或者纳米粒子上曲率半径极小的位置，如凹陷或者突起的位置。

关于电磁耦合机理，目前有一种类似于原子轨道杂化的解释^[15]。两个独立的金纳米粒子产生的电场分别类似于两个独立原子的轨道，当粒子之间距离较大时，没有相互作用，当粒子之间距离逐渐小到一定程度，开始发生耦合的时候，相当于两个原子的轨道开始杂化，形成分子轨道，示意图如图 1.5 所示：

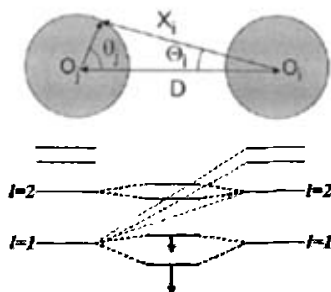


图 1.5 以杂化模式解释的电磁耦合模型

化学增强理论以电荷转移模型为主，该模型认为拉曼信号的增强来源于电荷在金属基底和探针分子之间转移所引起的分子有效极化率的增加。电荷转移的示意图如下所示^[7]：

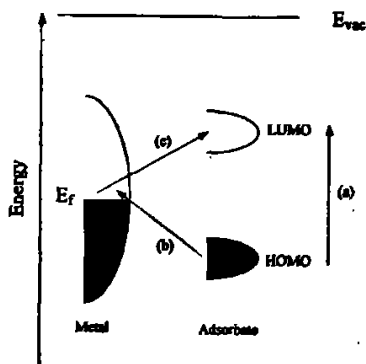


图 1.6 SERS 的化学增强（电荷转移）模型示意图
图中黑色部分表示有电子填充

对于一定的探针分子，分子的最高空占轨道和最低占据轨道的位置是固定的，当金属的费米能级 E_f 处于和分子的最高空占轨道和最低占据轨道相当的位置时，可以发生电荷转移，如图 1.6 所示，电子转移的程度取决于金属费米能级与分子 LUMO、HOMO 的相对位置，而电子转移的程度决定了化学增强的程度，因此，化学增强的程度取决于 E_f 与分子 LUMO、HOMO 的相对位置。这一理论可以解释很多电磁增强理论无能为力的现象，一个典型的例子是电化学 SERS 中在不同电极电位下电极的 SERS 激发曲线不同，因为改变电极电位可以改变费米能级相对于吸附分子 LUMO、HOMO 的位置；另一个例子是对于相同的 SERS 活性基底，散射截面相同的吸附分子（如 CO 分子和 N_2 分子）的增强效应不同，是因为不同分子的 LUMO、HOMO 位置不一样。

也可以从共振拉曼散射的角度来理解化学增强：把金属基底和吸附分子当成一个体系，在入射激光的照射下，电子从金属的费米能级向分子的 LUMO 跃迁或者从分子的 HOMO 向金属的费米能级跃迁，类似于共振拉曼散射过程中电子从基态向激发态跃迁，导致分子的有效极化率增加，从而使拉曼散射强度增加。

第三节 SERS 的研究现状

目前 SERS 的研究可以概括为两个方面：机理研究和应用研究；在机理研究中，由于实验上所制备的 SERS 活性基底并不能完全理想化，无法与基于理想模型的理论计算结果严格对应。为了进一步揭示 SERS 增强的本质，使实验结果更

为可靠地验证理论,从而使理论更为完善并指导实验,设计并制备更为可控更为理想的 SERS 活性基底显得尤为重要,这对于 SERS 机理的研究以及应用都将具有重要意义。

由于化学增强主要起源于探针分子和金属基底之间的电荷转移作用,因此化学增强要求拉曼探针分子与增强基底有相互接触,以化学吸附或者物理吸附的方式结合在基底上。通常在电磁增强机理的研究中,化学增强是不可避免的,只是由于其增强程度较低($10\sim 10^2$),远小于电磁增强($10^6\sim 10^8$),所以一般是在假设化学增强近似或相同的情况下比较电磁增强的大小。目前单独研究化学增强的手段主要是电化学辅助的方法,以粗糙的金属电极为增强基底,通过调节施加在电极上的电位,来调控金属电极费米能级的高低,以改变费米能级与探针分子的 HOMO、LUMO 的匹配程度来调节电荷转移的程度。对电磁增强机理研究的主要途径是活性基底的设计,如何调控电磁耦合的作用,如何考虑或者排除化学增强的作用,都要依赖于可控、稳定、规整的 SERS 活性基底的设计。

把 SERS 作为一种高灵敏的表面检测工具进行物种的定性、(半)定量分析,具有检测灵敏度高、适合水相体系等优点,因此在化学和生物化学中应用尤其广泛^[16-18];把 SERS 作为一种检测工具对活性基底设计的要求相对不高,关键在于如何得到足够强的增强信号;在生物体系中则首先要考虑的是如何把生物活性的分子和 SERS 活性基底结合起来。下面主要从 SERS 活性基底的设计出发介绍 SERS 的机理研究现状,并简要介绍 SERS 在分子检测方面,特别是在生物体系中的应用研究。

3.1 SERS 的机理研究

SERS 增强最基本的要求是在激光照射下能够产生表面等离子体共振。由于贵金属(金、银、铜)在可见光区入射光的作用下能产生很强的表面等离子体共振,而且材料容易获取,性质相对稳定,所以被广泛作为 SERS 的活性基底;而其它金属的应用则相对较少。作为 SERS 活性基底,要求金属表面具有一定的粗糙度,粗糙的程度一般是几十至两百纳米之间。常用的 SERS 活性基底的形貌示意图如下所示^[19]:

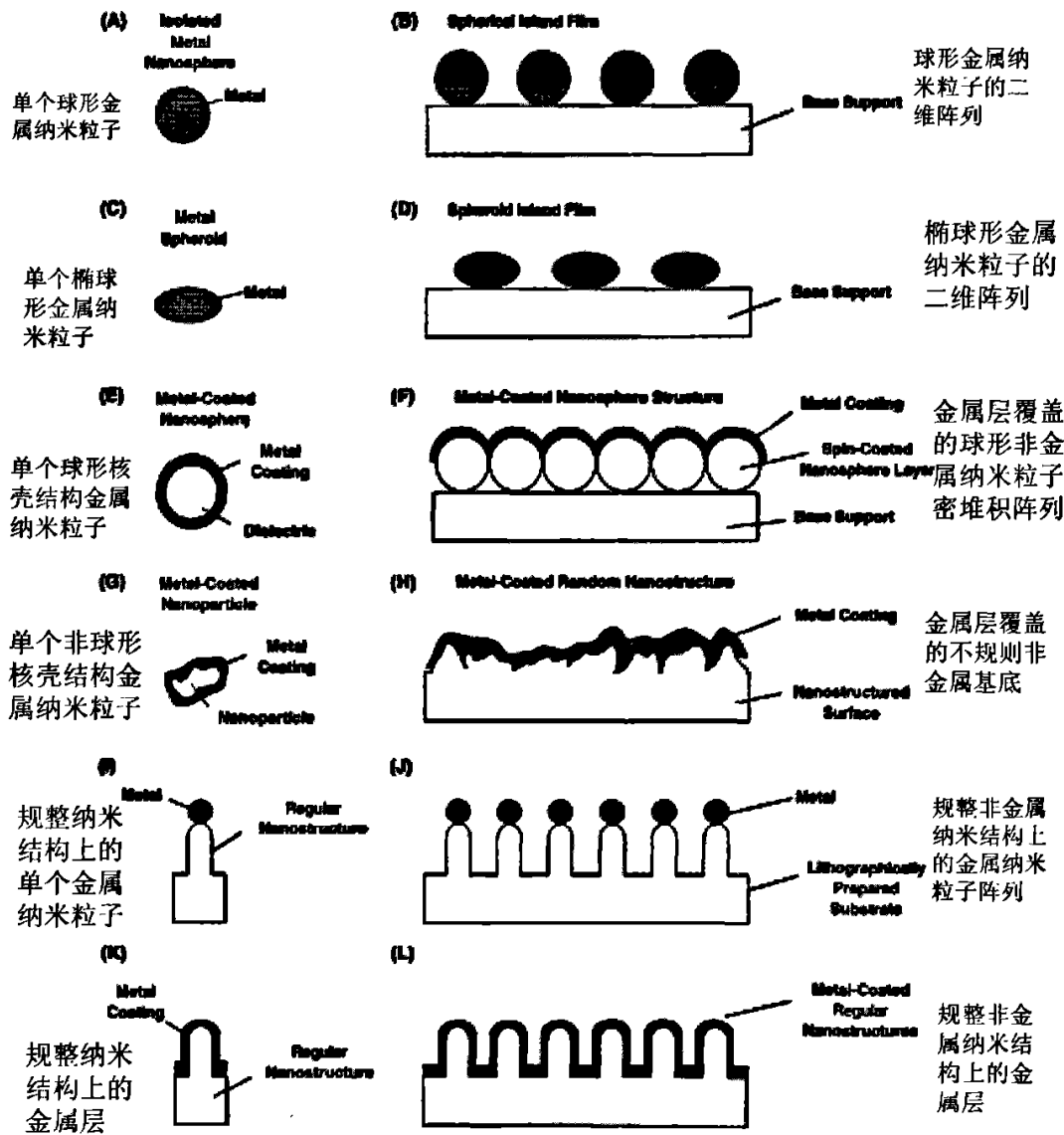


图 1.7 常用的 SERS 活性基底示意图

按照制备方法的不同，常用的 SERS 活性基底可以分为以下几大类：

1. 化学或者电化学粗糙化的金属表面
2. 在非金属表面蒸镀或者沉积的金属层
3. 单一成分金属纳米粒子的溶胶体系
4. 单一成分金属纳米粒子的自组装体系
5. 其他体系，如核壳结构，纳米棒，等等

3.1.1 化学或者电化学粗糙化的金属表面

化学粗糙化是把金属基底放入某种化学试剂中进行侵蚀,使金属表面变得粗糙;电化学粗糙化是把金属基底作为电化学工作电极,通过不断的氧化还原循环(ORC)使金属表面粗糙化。这是被最早使用且至今仍然被广泛采用的一种 SERS 活性基底制备方法,它的优点是制备简单方便,而缺点在于表面形貌不均匀并且不易控制;这种基底被广泛应用于研究拉曼活性分子的整体强度随电极电位的变化,研究化学增强,或者研究相对强度的变化,从而推测吸附分子的结构、吸附状态等随电位的变化。所采用的 SERS 活性金属基底以金、银、铜为主,也有部分研究组以其它金属如铂、镍、铁等作为 SERS 活性基底。1974 年 Fleischmann 等人^[3]发现表面增强拉曼散射现象用的就是电化学粗糙化的银电极,得到吡啶分子在银电极上随电位从 0V 到 -0.1V (vs. SCE) 变化的拉曼光谱。

前面已提到,电化学的方法可以通过在电极上施加电位来调控金属费米能级的位置,从而改变费米能级和吸附分子 LUMO、HOMO 之间的能量差,一方面改变分子的吸附状态,另一方面改变化学增强的程度。美国伊利诺伊大学的 Gewirth 小组研究了硫氰酸根(SCN^-)在金电极上随电位变化的表面增强拉曼光谱^[20],如下图所示,并通过密度泛函计算,认为在低电位下以 N 原子或 S 原子吸附在金电极上,吸附的几率接近,而随着电位升高到零电荷电位附近时变为以 S 原子吸附为主,电位继续升高,则 S 原子和 N 原子同时吸附在金电极上,即 SCN^- 平躺在电极上;原因是加在金电极上的电位改变了电极费米能级的位置,从而与费米能级作用的分子轨道不同。

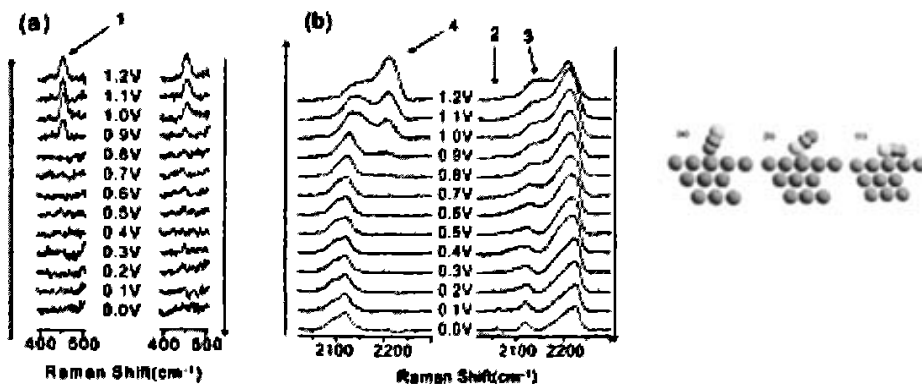


图 1.8 SCN^- 在金电极上不同电位下的拉曼光谱图及取向示意图

厦门大学的 Tian 研究组用过渡金属电极做了大量电化学 SERS 研究^[21-24], 他们使用的电极包括 Fe、Co、Ni、Rh、Pt 等, 这类金属通常是较好的催化剂, 因此能够研究吸附物种在电极上的反应, 但是它们的 SERS 效应不强; 他们主要的工作在于 SERS 机理研究以及增强基底的扩展, 包括探索合适的粗糙化条件, 使在过渡金属电极上得到最大程度的 SERS 增强, 以及改变电位研究吸附分子的反应、吸附状态等。

美国普渡大学的 Weaver 研究组也以粗糙化的过渡金属电极为 SERS 活性基底做了大量有意义的工作, 研究在电化学电极上吸附分子发生的反应^[16, 25-27], 这里不一一列举。

3.1.2 在非金属表面蒸镀或沉积的金属层

此种方法需预先在非金属表面(一般是硅表面)利用加工手段(如电子束刻蚀, 等)制备大面积点或线阵列等模板, 然后蒸镀或者沉积有较强 SERS 活性的金属层, 如 Au、Ag, 得到 Au 或 Ag 的大面积阵列结构, 而直接在 Au 或 Ag 上制备相同的阵列结构则比较困难。

典型的制备方法如下图所示^[28]:

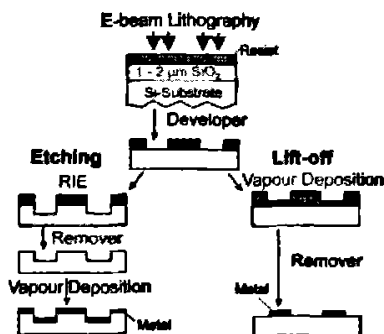


图 1.9 蒸镀或沉积金属制备金属纳米阵列结构的示意图

一般首先在硅表面旋涂 (spin-coating) 一层约二三百纳米厚的光刻胶, 再用电子束刻蚀出点或线的阵列结构, 后继的处理过程可以分为两种, 一种是通过反应离子束刻蚀把整个表面同时刻蚀掉一定的厚度, 暴露出整个硅表面, 然后蒸镀金属层; 另一种是先蒸镀一层金属, 再用一定的溶剂除去光刻胶以及光刻胶上的

金属层,剩下直接和硅表面接触的金属,保留电子束刻蚀得到的阵列结构。这种方法的优点在于可以得到 Au 或 Ag 的大面积有序阵列结构,作为 SERS 活性基底可以定量研究粒子大小、间距等对电磁耦合作用的影响,是研究电磁耦合效应较为理想的一种基底;缺点是电子束刻蚀技术较为昂贵,制备大面积阵列结构速度慢,且制备的点阵结构粒径较大(电子束加工技术的极限可至几个纳米,但是同时要考虑蒸镀技术和光刻胶溶解技术的影响,粒度一般最小为几十纳米)。美国西北大学的 Van Duyne 小组利用微米级大小的聚苯乙烯(PS)球在基底上的密堆积阵列结构为模板,蒸镀金属,然后除去 PS 球,可得到金属颗粒的可控阵列结构;此方法称为纳米球刻蚀法(Nanosphere Lithography, NSL);他们对这种结构的制备和性质做了较为系统的研究^[29-34]。

瑞典的 Käll 小组^[35]利用 EBL 技术制备了大面积银纳米颗粒阵列结构,研究了罗丹明分子 R6G 和苯硫酚分子吸附在银纳米颗粒表面之后的增强拉曼光谱强度随粒子之间距离的变化,发现实验值与理论计算的结果非常相符,如图 1.10 所示:

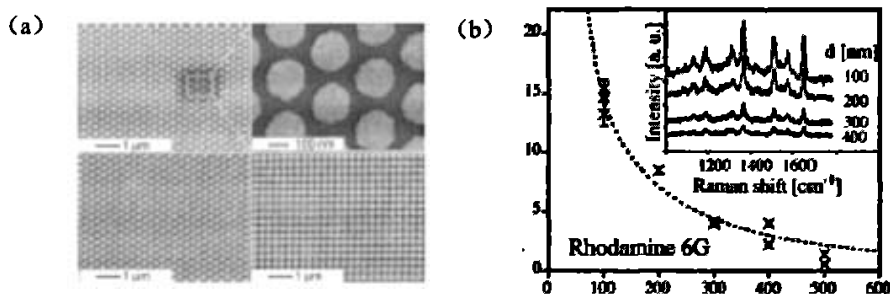


图 1.10 (a) 真空蒸镀制备的银纳米颗粒阵列结构;
(b) R6G 分子 SERS 光谱的相对强度随粒子间距的变化关系

(a) 图为银纳米粒子点阵的 SEM 图, (b) 图中右上角的插入图为 R6G 分子吸附在直径约 200nm、厚度为 30~40nm 的银圆柱形粒子上的拉曼光谱, d 为粒子之间的平均距离, 激光波长 514.5nm; 横坐标为粒子间距, 纵坐标为 SERS 基底的增强效果(通过峰的相对强度计算得到的一个相对值), 图中虚线为理论计算的结果。

法国的 Levi 小组^[36]则研究了长径比大于 1 的 Ag 粒子的 SERS 活性, 他们

蒸镀制备的银粒子长度为 175nm、宽度为 126nm、厚度为 40nm，吸附分子为 BPE (trans-1,2-bi-(4-pyridyl) ethylene)，图 1.11 中 (a) 图为该活性基底的消光光谱 (表面等离子体共振吸收曲线)，A、B 曲线分别代表入射光偏振平行于短轴和长轴方向的消光光谱；当入射激光 (波长 647nm) 的偏振方向与粒子的长轴方向垂直时，能观察到很强的拉曼谱图，如 (b) 图曲线 A，而当激光偏振方向与粒子的长轴方向平行时，拉曼信号则弱很多，如 (b) 图曲线 B；他们认为造成这一现象的原因是波长 647nm 的入射激光能量与长轴方向的表面等离子体共振吸收峰位的匹配程度远高于短轴方向的吸收峰位。

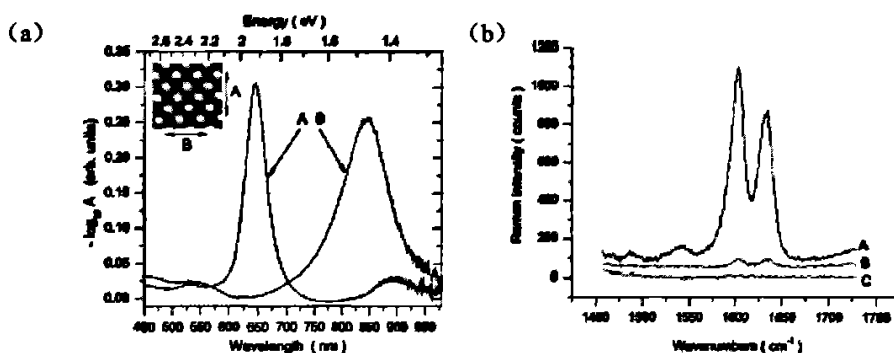


图 1.11 (a) 真空蒸镀的银纳米粒子阵列结构的表面等离子体共振吸收曲线
(b) 激光偏振方向不同时吸附分子的 SERS 光谱

3.1.3 单一成分金属纳米粒子的溶胶体系

一般采用金或者银纳米粒子溶胶作为 SERS 活性基底。金或者银纳米粒子溶胶的制备方法简单，粒子粒径从几个纳米至几十纳米可控，粒径大小的分布及形状可以通过紫外吸收光谱粗略表征。金纳米粒子可用柠檬酸钠还原金氯酸来合成，粒子的大小通过改变柠檬酸钠和金氯酸的比例来控制；这种方法可以制备单分散性好、形状均匀的小粒径（小于 40nm）粒子，若要制备大粒径粒子，可采用晶种法，或者用 PVP 包裹的方法制备。银纳米粒子可用硼氢化钠还原 AgNO_3 的方法制备。作为 SERS 活性基底时将拉曼探针分子和纳米粒子水溶胶直接混合即可，对于探针分子则要求与 Au 或 Ag 有一定相互作用，被广泛采用的是染料

分子罗丹明 (R6G) 和结晶紫 (CV)。这种方法的优点是操作简单, 粒子粒径可控, 小粒径粒子的稳定性好; 缺点在于大粒径粒子的稳定性不高, 容易聚集。

这种 SERS 活性基底一般被用来作为物种检测的手段, 同时可推测分子吸附的取向和构型等方面的信息。1997 年 Kneipp 小组观察到了混合于银溶胶中的结晶紫的单分子 SERS 光谱^[14]。他们将浓度为 $5 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$ 的结晶紫溶液与银纳米粒子水溶胶直接混合, 此条件下, 在激光探测体积 (约 30pL) 内平均只有 0.6 个结晶紫分子, 仍然能探测到结晶紫分子的拉曼信号, 并且通过对 100 条连续测量的拉曼谱图进行强度统计, 他们发现由于粒子的布朗运动, 在激光探测

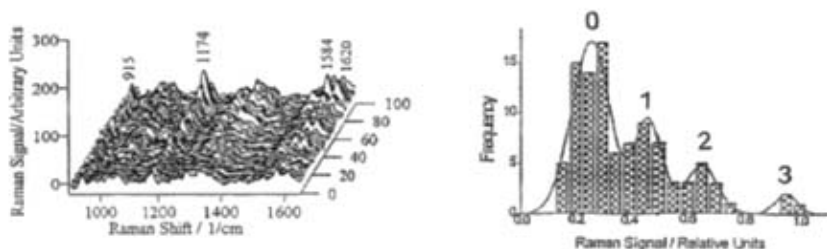


图 1.12 对银溶胶中单个结晶紫分子连续测量 100 次的 SERS 光谱及强度统计

体积内可分别探测到 0、1、2、3 个结晶紫分子, 如图 1.12 所示。

韩国汉城大学的 Kim 小组以金溶胶和银溶胶为 SERS 活性基底研究了一系列芳香分子在金、银纳米粒子上的吸附状态^[37-39]。依据 Moskovits 等人^[40]以及 Creighton 等人^[41]提出的 SERS 电磁增强表面选择定则: 振动的极化率张量垂直于表面的分量比其他方向的分量增强的程度更高。对于 C_{2v} 对称性分子 (如对位取代的芳香分子), 如果是平躺在表面上 (face-on), 相对增强的程度大小顺序是 $A_1 > B_1 \sim A_2 > B_2$ (比值分别约为 1~16, 4, 4, 1), 而如果是 C_2 轴垂直于表面 (edge-on), 则相对增强的程度大小顺序是 $A_1 > B_1 \sim B_2 > A_2$ (比值也分别约为 1~16, 4, 4, 1), 其中 A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2 代表分子振动的对称性。以 4,4'-dicyanobiphenyl (DCBP) 为例, 他们比较了固态样品与吸附在金溶胶和银溶胶上的 DCBP 分子的拉曼光谱, 计算峰相对强度的变化, 得出 DCBP 分子在金纳米粒子和银纳米粒子上的吸附都是以苯环平行于表面的取向, 拉曼光谱如下图所示^[42]。

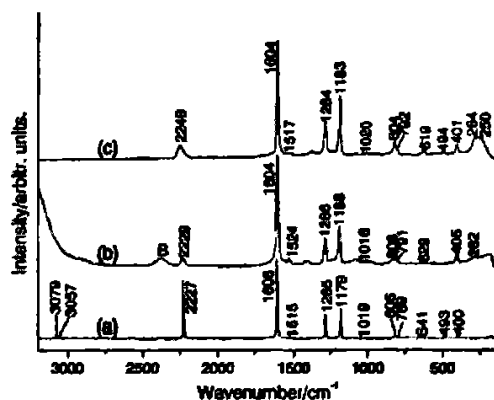


图 1.13 吸附于银纳米粒子上的 DCBP 分子的 SERS 光谱

图中 a 为 DCBP 固体样品的拉曼光谱, b 为 DCBP 分子在银溶胶中的 SERS 光谱, c 为 DCBP 分子在金溶胶中的拉曼光谱。

3.1.4 单一成分金属纳米粒子的自组装体系

这是一种制备简单、重复性好、稳定性高的 SERS 活性基底, 并且可以通过控制组装时间来控制金属纳米粒子之间的距离, 从而研究纳米粒子之间距离对电磁耦合作用的影响, 是研究电磁耦合效应的理想基底。与用电子束刻蚀加真空蒸镀金属层的方法相比, 粒子粒径可小至几个纳米, 而样品尺寸可根据要求从几个平方微米至几个平方厘米; 而且纳米粒子自组装的方法还可以配合 SPM 加工或者纳米压印技术, 充分发挥可控的优势; 这一方法的缺点则在于粒子之间存在排斥作用力, 粒子间距不能无限减小, 对于特定粒径的纳米粒子, 粒子间距有一个极小值。

1995 年美国宾州大学的 Natan 小组首次提出将金属纳米粒子组装到平整固体基底表面作为 SERS 活性基底这一策略^[43], 并研究了金纳米粒子和银纳米粒子在修饰的玻璃基底上的吸附动力学^[44]。

我们实验室在以金纳米粒子的自组装体系作为 SERS 活性基底方面做了大量的工作^[12, 45, 46], 研究了不同粒径纳米粒子之间的电磁耦合贡献随纳米粒子之间距离的关系, 发现金纳米粒子之间电磁耦合开始起作用的临界距离 (相邻粒

子表面之间) 约为一个纳米粒子的直径, 粒子间距大于此距离时可认为 SERS 效应是单个粒子增强的加和, 而小于此距离时由于纳米粒子之间的电磁耦合效应 SERS 增强因子急剧增加, 如图 1.14 所示。但是由于金纳米粒子表面带负电荷, 粒子之间存在电荷排斥, 通过组装的办法不能无限减小粒子间距, 所以无法得到间距更小的阵列的增强因子; 如何克服电荷排斥得到更小间距的金纳米粒子二维阵列是一个面临的难题, 对此, 我们实验室提出另一种组装策略^[47], 将金纳米粒子组装到硅表面之后, 用适当的硫醇分子取代吸附在粒子表面的柠檬酸根离子, 再通过溶剂蒸发诱导, 可得到金纳米粒子的二维密堆积结构; 但是由于目前所用的硫醇分子为长链烷烃硫醇, 拉曼信号太弱, 不适合作为拉曼活性分子来计算增强因子, 因此, 关键在于如何选用拉曼散射截面足够大同时又能用来制备金纳米粒子二维密堆积结构的硫醇分子。

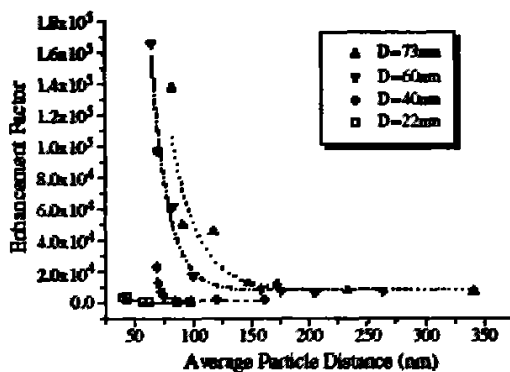


图 1.14 不同粒径金纳米粒子的电磁耦合与粒子间距的关系曲线

如前所述, 这一方法的缺点在于粒子间距有一个极限值, 粒子不能无限靠近, 因此无法研究粒子进一步靠近甚至在接触状态下粒子之间的电磁耦合。后期的研究表明, 通过设计拉曼活性分子, 使分子吸附在纳米粒子表面后粒子之间的作用力改变, 则可以实现纳米粒子二维密堆积阵列结构的制备和 SERS 活性研究。在这方面, 美国普渡大学的 Wei 小组做了出色的工作^[48, 49], 他们选用了一种合适的探针分子 resorcinarene tetrathiol, 其结构式如图 1.15 (a) 所示。该分子具有几个芳香环, 有较大的散射截面; 把该硫醇分子的四氢呋喃 (THF) 溶液加入到柠檬酸钠还原得到的金纳米粒子水溶胶中, 然后加入甲苯萃取, 金纳米粒子会在油水两相界面形成密堆积结构, 然后把界面层上的金纳米粒子密堆积结构转移到平

整的固体基底或透射电镜的铜网上,即可进行下一步表征。他们测得的 SERS 增强因子与粒径的关系如图 1.15 (d) 所示,随激发波长有所改变,这是因为每一种粒径的金纳米粒子二维密堆积结构的表面等离子体共振吸收峰位是一定的,只有用相应波长的激光激发才能得到最大增强。

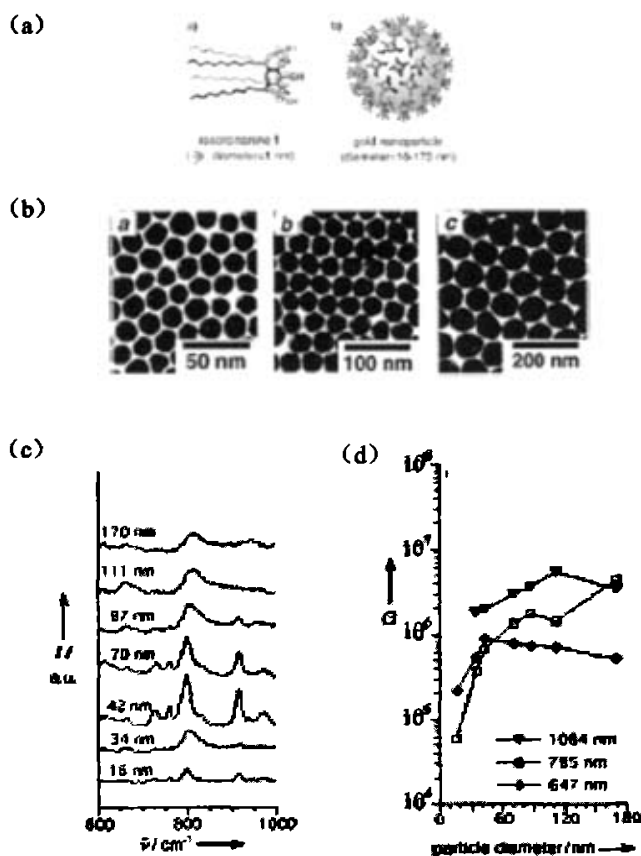


图 1.15 (a) 硫醇分子 (resorcinarene tetrathiol) 的结构式
(b) 不同粒径金纳米粒子的二维密堆积结构 TEM 图
(c) 在不同粒径金纳米粒子二维密堆积结构上测得的 SERS 光谱
(d) 增强因子与入射激光波长的关系

在纳米粒子自组装的基础上,人们还发展出一些新颖的方法制备 SERS 活性基底。如: Natan 小组制备了金纳米粒子/化学还原银/蒸镀银的三层金属结构^[50]研究金属层之间的电磁耦合;吉林大学的赵冰研究组和日本 Kwansei-Gakuin 大学的 Ozaki 小组提出的吸附/还原/吸附循环制备多层 Ag 纳米粒子结构^[51, 52]并比较不同结构的 SERS 活性,等等。

3.1.5 其它体系

SERS 的活性基底以上述四大类为主, 其它较为常见的还有很多, 如核壳结构、金或银纳米棒以及部分半导体纳米材料, 等等。

金属核壳结构的制备和性质研究一直是大家关注的热点, 性质方面研究较多的是光学性质及其在传感方面的应用, 可以通过调控核的大小或者壳的厚度来调节表面等离子体共振吸收峰位。美国阿肯色州的 Pal 小组研究了一系列不同粒径的金核银壳结构的 SERS 活性^[53, 54], 发现对于粒径为约 50nm, 壳厚约为 15nm 的粒子对吸附的结晶紫分子具有极大的增强(激光波长 514nm), 甚至可以实现单分子检测。美国 Rice 大学的 Halas 小组制备了一种以二氧化硅或其他高分子聚合物为内核、金或银为外壳的结构, 并研究了这种金属外壳(nanoshell)的 SERS 活性^[55, 56], 从理论计算和实验上验证了核的大小和壳的厚度对诱导电场分布的影响。

关于金或银纳米棒的 SERS 活性研究的文献报导相对较少, 主要原因可能是纳米棒的长径比不易控制。美国 El-Sayed 小组研究了金纳米棒在远离表面等离子体共振峰位的激光照射下的 SERS 活性^[57-59], 由于激发波长远离表面等离子体共振峰位, 所以电磁增强的贡献不高, 但是发现仍有 $10^4 \sim 10^5$ 的增强因子, 他们认为是化学增强起了主要作用, 因为金纳米棒上除了较为稳定的{100}和{111}晶面外, 还存在八个高表面能的{110}晶面, 这八个高表面能的{110}面会产生很强的化学增强效应, 而球形金纳米粒子只有更为稳定的{100}和{111}晶面。

另外一类值得关注的 SERS 增强基底是非金属纳米结构。按照常规的 SERS 增强机理, 电磁增强要求基底具有表面等离子体共振性质, 因此一般是具有较多自由电子的金属, 而对于非金属基底, 不具备产生表面等离子体共振的条件, 因此, 这类基底上的增强以化学增强为主。Quagliano^[60]报导了在半导体材料 InAs/GaAs 基底上观察到的拉曼增强; InAs/GaAs 基底利用分子束外延生长制备, 探针分子为吡啶, 他们估算的增强因子为 $\sim 10^3$, 并认为增强主要来源于分子和半导体基底之间的电荷转移, 即化学增强。由于不存在电磁增强, 在这类半导体基底上的拉曼增强是研究化学增强的理想体系, 但是具体哪些材料具有增强效应仍有待研究。

3.2 SERS 的应用研究

前面已经提到，SERS 的应用研究主要在于把 SERS 作为一种具有超高灵敏度的表面检测和分析工具，目前的应用一方面在于化学物种的定量或半定量的分析，另一方面在于生物分子的检测，甚至在活体细胞中生物物种的检测。

由于具有很高的增强因子，可以检测到吸附于增强基底上微量的分子甚至单个分子的拉曼信号，因此 SERS 具有超高的灵敏度。同时，通过 SERS 的电磁增强选择定则可以判断分子在表面上的吸附取向和构型，而拉曼光谱反映的是分子结构的信息，SERS 还可以作为跟踪金属表面分子反应的手段。为了获得高的增强因子，应用研究中广泛采用的增强基底是金或银。

美国 Porter 研究组^[17]利用 SERS 研究了 feline caliciVirus(FCV)病毒分子在化学修饰的金纳米粒子上的定量吸附，检测限为每毫升 $\sim 1 \times 10^6$ 个病毒分子，在每毫升 $1 \times 10^6 - 1 \times 10^8$ 个病毒浓度范围内，特征峰的拉曼强度与浓度成线性关系。

图 1.16 (a) 为样品的制备示意图：

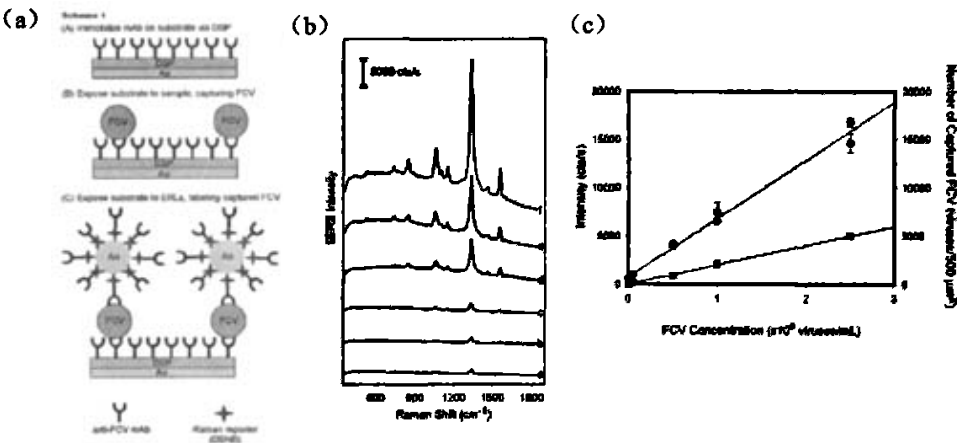


图 1.16 (a) 样品制备示意图 (b) SERS 强度与病毒浓度的关系
(c) SERS 强度与 AFM 观察到的病毒个数随浓度的对比关系

他们先在金基底上组装双硫醇分子dithiobis(succinimidyl propionate) (DSP)，然后吸附FCV的抗体分子monoclonal antibody specific for FCV (anti-FCV mAb)，随后

把样品放入含有FCV病毒分子的溶液中，病毒分子通过抗原和抗体的识别作用结合到基底上；在金纳米粒子（粒径 $\sim 60\text{nm}$ ）表面修饰拉曼活性分子5,5'-dithiobis(succinimidyl-2-nitrobenzoate) (DSNB)，再结合抗体分子mAB；修饰之后的金纳米粒子同样通过抗原抗体的识别作用结合到吸附在金基底上的FCV上，这样就得到一个金纳米粒子与基底耦合的SERS活性基底，而当FCV分子吸附较多时，金纳米粒子之间还存在耦合作用。通过控制FCV分子的吸附量，即可控制金纳米粒子的吸附量；他们实验上观察到在一定的样品浓度范围内拉曼信号的增强与FCV的吸附量成线性关系；因此，在他们实验中所采用的FCV分子浓度范围内，可依据此线性关系来检测未知FCV浓度溶液中FCV分子的含量。值得指出的是实际上这是由于FCV分子吸附量较低，金纳米粒子在表面比较分散，粒子之间还没有发生耦合作用，一旦粒子之间发生耦合作用，拉曼增强与FCV分子的吸附量将不会是线性的关系。

用SERS来做定量研究关注的是拉曼增强和样品吸附量成线性关系的浓度范围，对于金或者银纳米粒子而言，一旦粒子之间发生电磁耦合，拉曼增强和吸附量将成指数关系，通常不利于定量分析。因此，定量分析也需要考虑合适的增强基底，以及可能适应的样品浓度范围。

利用SERS研究生物体系中分子检测逐渐成为SERS应用研究中的一个热点。其优点在于：一方面由于SERS高的增强因子，可以检测到细胞中微量的分子；另一方面，通过增强之后，光谱采集的时间可以大大缩短，所用激光功率也可以

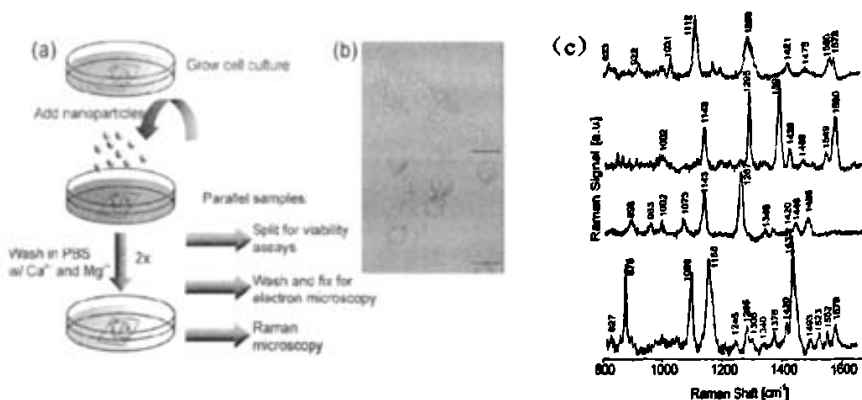


图 1.17 (a) 样品制备示意图 (b) 含有金纳米粒子的活细胞的光学显微镜图片 (c) 分别用不同细胞得到的 SERS 光谱图

大幅度减小,相对于常规拉曼技术而言,既可以提高检测效率,又可以降低激光热效应对细胞的损伤。美国哈佛大学Kneipp教授实验室^[18, 61]在这方面做了大量的工作,他们甚至把金纳米粒子注入活细胞,检测活细胞中的生物分子。图1.17是样品制备示意图及拉曼表征的结果。

从SERS光谱图中可明显分辨出蛋白质的特征峰(1550cm^{-1} 酰胺II带、 1245cm^{-1} 、 1267cm^{-1} 酰胺III带)以及核酸组分的特征峰(如 1580cm^{-1} , 1575cm^{-1} , 1098cm^{-1})。由于SERS增强的特点(分子和金属的接触,金属表面的电场梯度),SERS光谱与常规拉曼的光谱在峰位和峰宽上有所差别,但是整体仍然很符合。

以上是对于和金纳米粒子有一定相互作用的生物分子的检测,对于和金纳米粒子没有直接作用的生物分子,可以采用另外一种方法:先在金纳米粒子表面修饰拉曼探针分子,并且该探针分子可以和生物分子相互作用,这样探针分子起到两种作用,既能作为信号探针,又能作为桥联分子连接生物分子和金纳米粒子。

对于SERS在生物细胞方面的应用研究,首先要考虑的是增强基底的设计和引入,金纳米粒子由于其良好的生物相容性和一定的表面化学活性,是生物体系中常用的SERS活性基底;其次要考虑的是拉曼探针分子的设计和引入,一方面要求具有较大的散射截面,另一方面要求探针分子作为过渡使本身不能直接吸附在金纳米粒子表面的生物分子连接在金纳米粒子表面,或者通过探针分子的设计使金纳米粒子转移到指定的细胞部位。

3.3 仪器联用简介(针尖增强)

常规的微区拉曼系统的激光聚焦在样品上之后光斑直径通常为微米量级,通过油浸等方法可以进一步提高物镜的数值孔径值而缩小激光光斑至几百纳米。这能够满足大部分纳米材料拉曼研究的需要。但是随着研究的深入,对于几十纳米甚至十纳米以下对象的拉曼散射研究需求显得尤为迫切,于是一种利用特定的针尖作为探测样品的“触角”的方法随之出现了。所采用的针尖包括AFM针尖,STM针尖和SNOM针尖。这种方法使得光谱研究和形貌表征可以同时进行,一般采用具有SERS增强效应的针尖,如镀有金层的AFM针尖,金材料的STM针尖或者SNOM针尖,可以直接获取几十纳米尺度范围内样品的拉曼信号,称为

针尖增强拉曼散射 (Tip-enhanced Raman Scattering, TERS)。这对于排除统计平均效应来研究单个纳米尺度对象 (如单个半导体纳米粒子, 单根纳米管, 等等) 的拉曼散射特性具有重要的意义。

这种结合针尖和拉曼测试的方法需要对仪器进行设计和改装, 具有一定的难度, 目前还没有商用的仪器可用。在仪器设计中需要考虑的问题很多, 最主要是拉曼信号的激发和收集的问题。拉曼信号的激发和收集的模式包括远场激发远场收集、远场激发近场收集、近场激发远场收集和近场激发近场收集四种。常规的拉曼光谱仪采用的是远场激发远场收集模式。不管采用哪种模式, 都是通过透镜或者光纤来实现。透镜的聚焦效率较高, 但是不能突破瑞利极限 ($\lambda/2$), 因此一般用来收集信号, 光纤可以把光束缩小到几十纳米的量级, 但是效率不高。对于 AFM 或 STM 和 Raman 仪器的联用, 都是依靠针尖的增强效应来实现, 因此都是远场激发远场收集的模式, 而对于 SNOM, 可以用光纤探头来激发, 可实现近场激发; 而如果采用无孔的金属针尖, 则和 AFM 或 STM 类似, 采用远场激发。如要把两种仪器结合起来, 最大的问题是 SPM 或 SNOM 样品台和拉曼仪器的镜头或者光纤的结合; 常规的 AFM 商用仪器和常规的拉曼商用仪器都没有这方面的考虑, 除非在仪器出厂之前与厂家协议好。还有其它问题比如针尖扫描和拉曼扫描的定位问题, 需考虑样品台的设计, 目前主要采用压电陶瓷管或高精度的机电系统来实现 xyz 三维方向的移动。

目前这方面的研究已有不少报导^[62-64]。美国加州理工学院的 Anderson 研究组和美国太平洋西北国家实验室的 Lu 研究组在利用镀金或银的 AFM 针尖增强拉曼散射信号方面开展部分早期工作, 如仪器的设计、改造以及部分研究工作。

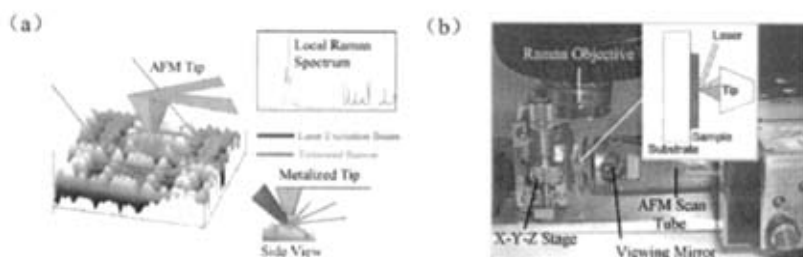


图 1.18 (a) AFM 针尖增强示意图; (b) Raman 和 AFM 联用仪器

Anderson 小组^[63]利用 AFM 针尖增强研究了昆虫复眼表面的形貌以及化学成分分布。图 1.18 (a) 为 AFM 针尖的示意图, (b) 为他们设计的仪器。Lu 小组^[64, 65]则研究了银纳米粒子聚集体形成的所谓“热点”位置处的光谱涨落现象。他们首先利用 AFM 和 Raman 联用的仪器找到产生“热点”的银纳米粒子, 然后改变激光功率等条件, 发现对于吸附在“热点”位置的染料分子, 光谱涨落包括激光诱导的涨落和自发涨落两部分。

厦门大学的 Tian 研究组和德国马普学会 Fritz-Haber 研究所的 Pettinger 研究组在利用 STM 针尖增强拉曼散射方面做了大量出色的工作^[10, 66-70]。利用 STM 针尖增强拉曼散射必须采用具有较高导电性的金属基底。前述两个研究组的一个合作工作展示了利用 STM 针尖增强的拉曼散射研究单晶金和铂表面上吸附的单层甚至亚单层分子的潜力^[70]。

相比于利用 AFM 和 STM 针尖而言, 利用 SNOM 针尖增强拉曼散射的工作相对较多。开展较早的工作有英国利兹大学的 Smith 研究组^[71-74], 瑞士苏黎士联邦理工学院的 Zenobi 研究组^[75-77]和美国罗彻斯特大学的 Novotny 研究组^[78, 79], 等等。最近德国的 Hartschuh 研究组和 Novotny 研究组合作报导了利用 SNOM 金针尖增强单壁碳纳米管拉曼信号的工作^[79]。图 1.19 中 (a) 图为相同区域拉曼成像和形貌成像的对比, 他们发现经过针尖增强之后, 单壁碳纳米管拉曼成像的横向分辨率能达到 $\sim 25\text{nm}$, 甚至高于形貌成像。他们还研究了增强程度随针尖和碳管之间距离的变化, 发现随距离的减小, 增强近似成指数增强; 另外, 由于针尖增强之后很高的横向分辨率, 他们还观察到了同一根单壁碳纳米管上的缺陷分布。

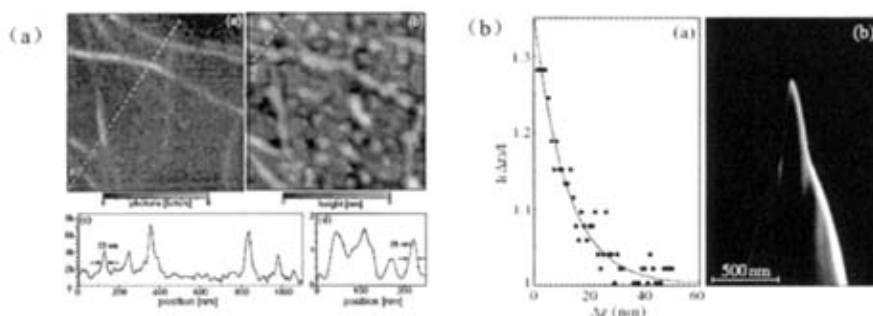


图 1.19 (a) SNOM 针尖增强的拉曼成像和形貌成像的对比
(b) 增强与针尖和样品之间距离的关系以及 SNOM 针尖的 SEM 形貌图

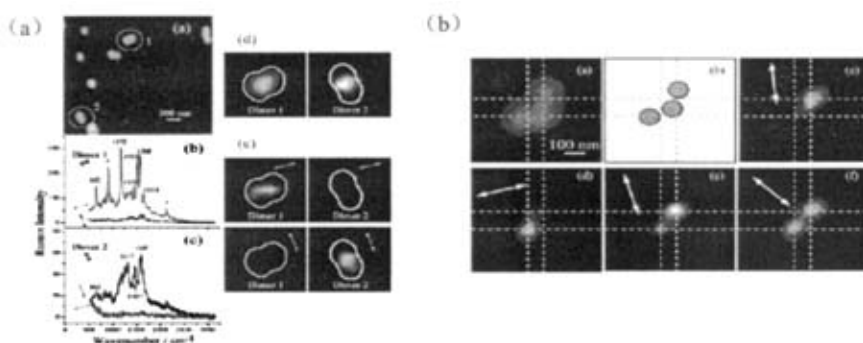


图 1.20 (a) 金纳米粒子二聚体的近场拉曼成像与入射激光偏振方向的依赖关系
(b) 金纳米粒子三聚体的形貌和不同入射偏振方向下双光子诱导发光成像图

日本的 Okamoto 研究组^[80]利用有孔的近场针尖激发金纳米粒子的二聚体和三聚体,得到了这种粒子二聚体和三聚体“热点”的拉曼增强与激光偏振方向的关系,如图 1.20 (a) 所示。(b) 图为金纳米粒子三聚体的形貌和不同偏振方向的入射激光激发下粒子三聚体的双光子诱导发光成像。

总之,随着纳米科技的进一步发展,对单个纳米尺度对象的性质研究显得尤为迫切,对于各种相应的表征仪器则要求具备更高的空间分辨率。常规的拉曼光谱研究在拉曼散射光的激发和收集过程中受瑞利极限的限制,无法独立胜任,因此拉曼仪器和各种纳米表征手段的结合是研究单个纳米尺度对象拉曼散射特性的大势所趋,并将发挥更大的作用。

第四节 本论文的选题思路

不管是对电磁增强机理还是化学增强机理的研究,都已有不少基本理论模型被提出,并发展出一系列理论计算方法,可以解释到目前为止的大部分实验现象。但是所有理论计算方法都是基于简单理想的模型,而实验上所制备的 SERS 活性基底并不能完全理想化,无法与理论计算的结果严格对应。因此,为了进一步揭示 SERS 增强的本质,使实验结果更为可靠地验证理论,使理论更为完善并进一步指导实验,设计和制备更为可控更为理想的 SERS 活性基底显得尤为重要,这对于 SERS 机理的研究以及 SERS 的应用都将具有重要意义。为了从更真实、更

明确的立足点来解释 SERS 增强机制，基于 SERS 基底稳定可控的特点，SERS 的增强基底从大面积的点阵结构发展到可控个数的甚至单个金属纳米粒子；从可控的角度出发，引入各种纳米加工操纵技术（如 EBL, FIB, SPM, NIL 等等），则可以精确控制金属纳米颗粒之间的距离，是研究 SERS 机理尤其是电磁增强机理的一种非常理想的手段。

如前所述，目前利用各种纳米加工和操纵技术制备 SERS 活性基底已有大量文献报导，方法主要有电子束刻蚀结合金属沉积或者金属纳米粒子溶胶组装等方面，研究的对象逐渐从大面积的阵列结构趋向于单个金属纳米粒子的水平，增强机理的研究从定性转向为定量或者半定量研究。

本论文主要通过金纳米粒子自组装和 AFM 操纵的方法制备金纳米粒子在硅表面的可控排列结构，并以此为 SERS 增强基底，定量或者半定量的研究粒子大小、形貌、粒子间距以及排列方式对电磁增强的影响。由于本实验室在 AFM 操纵方面的工作已有部分积累，对金纳米粒子的操纵可以通过程序设计较容易实现，因此在实验技术方面具有很好的可行性，可以按照需求制备各种粒子数目、粒径、粒子排列方式以及粒子间距的结构；在拉曼测试中通过 mapping 扫描，可精确定位到所感兴趣的粒子的位置，从而可将增强基底的增强性质与金纳米粒子排列结构的特征参数（如：粒径、间距、排列方式等）严格对应起来。根据需求，还可选择合适的探针分子，研究探针分子的 SERS 光谱特征，或者以探针分子探测增强基底表面的电场分布；如选用单壁碳纳米管为探针分子，一方面可以通过 AFM 操纵调节粒子和碳纳米管之间的距离来研究粒子周围的电场分布，另一方面可以研究单壁碳纳米管被金纳米粒子增强之后的拉曼光谱特征。

总体而言，在单粒子和单分子的水平上的 SERS 研究，是 SERS 机理研究的发展趋势，这对于揭示 SERS 增强机理的本质将具有重要意义，同时将进一步推动 SERS 应用研究的发展。

第二章 金纳米粒子密堆积结构的表面增强拉曼散射特性

表面增强拉曼散射的电磁增强起源于金属纳米结构的表面等离子体共振。当入射激光与纳米结构的表面等离子体共振吸收峰峰位完全匹配的时候,能够在金属表面产生最大程度的诱导电场;而表面等离子体的共振吸收峰峰位由金属的介电常数、粗糙度、以及金属周围的介质决定。

实验和理论计算的结果均表明,对于两个距离较远的球形金属纳米粒子,总的电场增强的效果相当于两个粒子各自增强效果的加和,而如果粒子中心间距小到一定程度(一般为粒子直径的 2 倍左右),开始产生电磁耦合作用,总的电磁增强大大高于两个粒子各自增强的加和,并且随着间距的减小呈指数增加。

金纳米粒子的二维组装阵列结构是研究电磁耦合的理想基底。通过金纳米粒子自组装的方法制备粒子二维阵列结构并作为 SERS 基底的思路最早由 Natan 等人于 1995 年提出^[43],基于此前把具有拉曼活性的有机薄膜修饰于粗糙的金属基底上的方法,他们提出相反的策略,即把金或银纳米粒子组装在平整的有机薄膜上,再吸附具有拉曼活性的分子。通过改变条件,比如组装时间、硅烷化试剂的种类、基底的种类等等,可以调节粒子的平均间距^[44],从而调节电磁增强的程度。我们实验室在以金纳米粒子的自组装体系作为 SERS 活性基底方面做了大量的工作^[12],研究了不同粒径金纳米粒子之间的电磁耦合强度随纳米粒子间距的关系,发现金纳米粒子之间电磁耦合开始起作用的临界距离(相邻粒子表面之间)约为一个纳米粒子直径的大小,大于此距离时可认为 SERS 效应是单个粒子增强的加和,而小于此距离时由于纳米粒子之间的电磁耦合效应 SERS 增强因子急剧增加。

通过金纳米粒子自组装的方法可以有效地研究粒子之间电磁耦合与粒子间距的依赖关系;但是这种方法也有一定的局限性。化学合成得到的金纳米粒子表面因吸附阴离子而带负电荷,通过静电吸引作用组装在硅烷化试剂修饰的带正电荷的基底上;但是由于金纳米粒子表面带负电荷,粒子之间存在电荷排斥作用,导致粒子之间的距离不可能太近,因而无法研究更小间距的情况下粒子之间的电

磁耦合。

通过设计合适的拉曼探针分子,使分子组装在粒子表面后粒子之间的电荷排斥作用力减小或者可忽略,则有可能实现进一步减小粒子间距,可研究更小粒子间距甚至零间距下的电磁耦合效应。本章将介绍金纳米粒子二维和一维密堆积结构的制备方法及其表面增强拉曼散射特性。

第一节 金纳米粒子二维密堆积结构的制备和影响因素

金纳米粒子二维密堆积结构的制备以金纳米粒子的自组装为基础,通过选择合适的拉曼探针分子,使分子组装在粒子表面后粒子之间的电荷排斥作用力减小或者可忽略,再进行一定的设计就可以制备出金纳米粒子的二维密堆积结构。

1.1 金纳米粒子二维密堆积结构的制备

首先通过金纳米粒子自组装的方法制备金纳米粒子二维阵列结构。粒径范围为 $\sim 12\text{nm}$ 至 $\sim 40\text{nm}$ 的金纳米粒子通过 Frens 法^[81]合成得到,更大粒径的金纳米粒子如采用 Frens 法制备,粒径分布较宽,单分散性较差,且形貌不一,容易产生金纳米棒或其它不规则粒子;因此,本实验中大粒径金纳米粒子的合成采用巯基丁二酸一步还原法制备^[82],此法得到的球形金纳米粒子粒径单分散性较高,并且不含其它形貌的粒子。基底采用硅、二氧化硅或者石英,通过硅烷化试剂 3-氨基丙基(三甲氧基)硅烷(3-Aminopropyltriethoxysilane, APS)修饰;该硅烷化试剂末端为氨基,在水溶液中带正电荷,而柠檬酸根或者巯基丁二酸还原得到的金纳米粒子由于表面吸附酸根而带负电荷,通过静电吸引作用即可把金纳米粒子组装在基底表面。金纳米粒子的分布密度可通过组装时间来控制。典型的组装结果如图 2.1 所示:

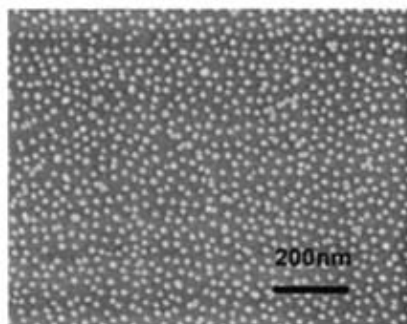


图 2.1 金纳米粒子在硅表面自组装的 SEM 图

在做拉曼测试之前，金纳米粒子必须吸附一种具有拉曼活性的分子，通常是硫醇分子，通过 Au-S 键吸附在金纳米粒子表面，取代最初吸附的阴离子；由于粒子表面阴离子的脱附，粒子与基底之间的相互作用变弱，静电吸引力急剧减弱甚至消失，只以范德华吸引力为主。按照需求的不同，也可用染料分子为探针分子，比如罗丹明 6G，通过物理作用或者静电吸引作用吸附在金纳米粒子表面，但是不能取代最初吸附的阴离子层。通过化学吸附的方法可保证探针硫醇分子在金纳米粒子表面形成单分子层^[83]，而物理吸附的方法则只能保证粒子表面存在探针分子，分子的吸附状态和层数不能确定。

本实验室前期的工作采用巯基苯胺分子作为探针分子来研究金纳米粒子二维阵列结构的 SERS 增强因子随粒子间距变化的关系^[12]；但是不能制备更小间距的阵列结构。本实验室的另一个前期工作是在组装于硅基底上的金纳米粒子表面吸附长链烷基硫醇分子，如十八硫醇，再通过溶剂挥发诱导制备大面积的金纳米粒子二维密堆积结构^[47]。

金纳米粒子表面的阴离子被长链硫醇分子取代后，粒子与基底之间的作用力变弱，以范德华力为主，此时粒子容易受外界条件的影响而移动。若此时样品表面上存在溶剂，处于气-液-固界面处的金纳米粒子就会受液体表面张力的作用，力的方向指向液滴的中心，在液体蒸发的过程中，液滴逐渐缩小，处于界面处的金纳米粒子在表面张力的作用下向液滴中心移动；邻近的金纳米粒子相互靠近以后，粒子表面的长链烷基由于疏水相互作用而使靠近的粒子不再分开，从而制备出金纳米粒子二维密堆积结构；此过程的示意图及相应的扫描电镜图如图 2.2 所

示。

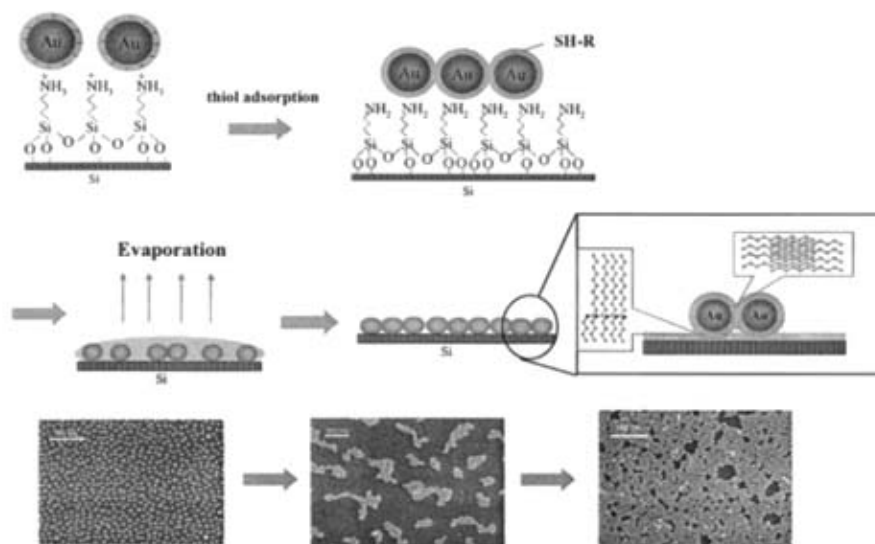
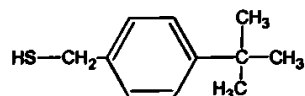


图 2.2 金纳米粒子二维密堆积结构的制备示意图及相应的 SEM 结果

可见，要制备这种金纳米粒子二维密堆积结构，硫醇分子本身的结构非常重要，金纳米粒子之所以会聚集在一起，正是由于长链烷基之间的疏水相互作用。利用长链烷基硫醇分子可以非常简单有效地制备金纳米粒子二维密堆积结构，但是对于研究金纳米粒子二维密堆积结构的 SERS 特性而言，需要一种拉曼散射截面较大的探针分子，而长链烷基硫醇分子的拉曼散射截面太小，不适合作为拉曼探针分子。因此，为了研究金纳米粒子二维密堆积结构的 SERS 特性，首先要求分子具有较大的散射截面，同时还要具备一个较大的烷基链，以保证密堆积结构的制备。为此，我们选用了对-叔丁基苯甲硫醇分子（4-*tert*-Butylbenzylmercaptan, 4-tBBM），该分子的结构式如下：



首先，该分子含有苯环，因此具有较大的拉曼散射截面，是一种理想的拉曼探针分子；其次，该分子带有巯基，可以通过 Au-S 键化学组装在金纳米粒子表面；最后，该分子的末端为叔丁基，是一个较大的烷烃基团，基团之间可以产生较强的疏水相互作用。利用该分子制备的金纳米粒子二维密堆积的典型结果如下

图所示:

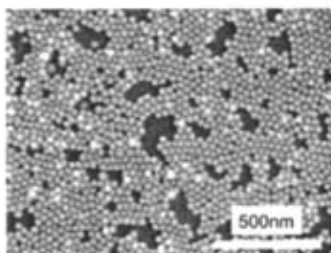


图 2.3 利用 4-iBBM 分子制备的金纳米粒子二维密堆积结构

在此基础上,我们制备了不同粒径金纳米粒子的二维密堆积结构,并测试了相应的拉曼增强因子,结果将于第二节中详细讨论。直径为 12nm~40nm 的金纳米粒子用 Frens 法^[81]制备,而大于 40nm 的金纳米粒子采用巯基丁二酸一步还原法^[82]制备。

1.2 制备金纳米粒子二维密堆积结构的影响因素分析

金纳米粒子密堆积结构的制备过程为:基底 APS 硅烷化——金纳米粒子自组装——组装硫醇分子——干燥——滴加液体——自然晾干。如前所述,硫醇分子本身的结构对金纳米粒子二维密堆积结构的制备非常关键,除此之外,每一个影响到以上步骤的因素都可能会影响到密堆积结构的质量,如缺陷的多少、阵列的大小,等等。在金纳米粒子二维密堆积结构的形成过程中,决定结构的最终形貌的内在关键因素是粒子所受的作用力,包括:(1)金纳米粒子之间烷基链的疏水相互作用力;疏水相互作用力的大小与烷基链的长度、大小以及分子的组装密度有关;(2)金纳米粒子与基底的范德华作用力;组装硫醇分子之后粒子与基底之间的静电吸引力消失,只剩下范德华力,力的大小与粒子的大小有关;(3)金纳米粒子表面烷基链与周围介质溶剂的相互作用,与烷基链的极性和溶剂的极性有关。下面对几种影响粒子所受作用力的因素逐一加以讨论。

1.2.1 硫醇分子烷基链的影响

从理论上讲,硫醇分子末端烷基链的长度越长,链之间的疏水相互作用越强,

但是过长的烷基链对分子在金表面的自组装过程不利, 不易形成致密的单分子层, 因此, 需要选择合适的烷基链长度; 另一方面, 烷基基团的大小, 如直链或者含有支链, 也会影响分子在金纳米粒子表面的组装过程, 从而进一步影响金纳米粒子二维密堆积结构的制备。

我们首先比较了两种直链烷基硫醇分子, 碳链的长度分别为 C8 和 C18, 来比较烷基链长度的影响。图 2.4 为利用这两种直链烷基硫醇分子制备的金纳米粒子二维密堆积结构的扫描电镜图, 其它的实验条件都相同 (金纳米粒子粒径 $\sim 19\text{nm}$, 组装时间为 5h, 硫醇分子组装时间为 24h, 滴加 $5\mu\text{l}$ 水, 自然晾干)。

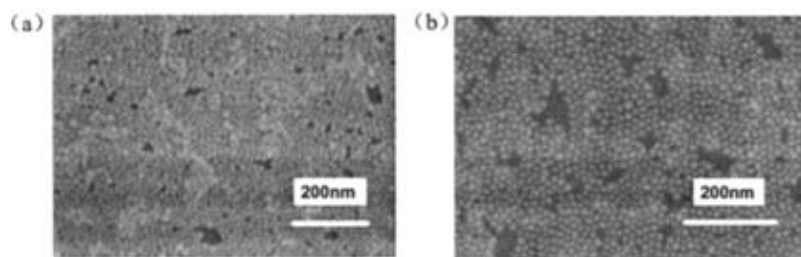


图 2.4 利用直链烷基硫醇分子制备的金纳米粒子二维密堆积结构的 SEM 结果

所采用的硫醇分子分别为: (a) $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$ (b) $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}$

可见, 在相同的实验条件下, 碳链长度从 C8 到 C18 范围内, 对金纳米粒子二维密堆积结构的制备没有太大影响。虽然在金表面组装成单分子膜的过程中 C8 和 C18 由于链长的不同, 组装的初始过程存在一定的差别, 但是经过长时间组装之后, 在金表面上组装膜的致密程度差别不大, 碳链之间的疏水相互作用相比可能存在一定的差异, 但是在同样致密组装的前提下, 链长导致的相互作用的差异在此体系中并不明显, 因此在制备金纳米粒子二维密堆积结构的过程中链长起的作用没有太大差别。

前面提到, 要研究金纳米粒子二维密堆积结构的 SERS 活性, 选用的硫醇分子必须具备两个条件: 较大的散射截面和一定长度的烷基链。由于在 SERS 研究中通常采用的硫醇分子链长都小于 C18, 因此大于 C18 的硫醇分子的影响我们没有进一步关注。

若链长小于 C8, 则分子对密堆积结构的制备有较大影响。图 2.5 为分别采

用对-巯基甲苯和对-叔丁基苯甲硫醇分子制备的金纳米粒子二维阵列结构的扫描电镜结果。由图可见,采用对巯基甲苯分子不能够制备金纳米粒子二维密堆积结构,而采用对叔丁基苯甲硫醇分子则可以。对巯基甲苯的末端只有一个甲基,而对叔丁基苯甲硫醇分子的末端为一个叔丁基,都是与一个苯环相连,考虑到苯环的位阻效应以及末端烷基的大小,对巯基甲苯的分子之间显然不易产生疏水相互作用,而对叔丁基苯甲硫醇分子之间则由于叔丁基具有较大体积,相邻金纳米粒子表面分子之间容易接触并产生疏水相互作用,因此可以用来制备金纳米粒子二维密堆积结构。

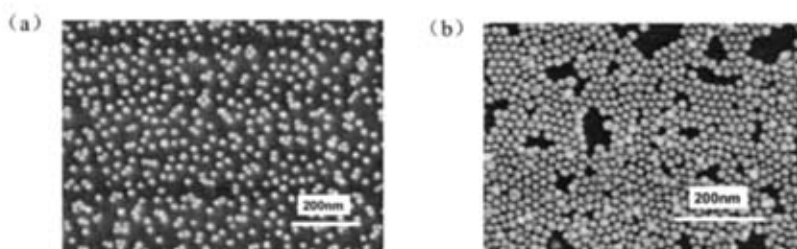


图 2.5 不同烷基大小的硫醇分子制备的金纳米粒子结构 SEM 图

(a) 对-巯基甲苯 (b) 对-叔丁基苯甲硫醇

硫醇分子末端基团的极性对于金纳米粒子二维密堆积结构的制备也有很大影响。端基的极性影响分子链之间的疏水相互作用;由于直链烷烃为非极性分子,若端基具有较大的极性,相邻金纳米粒子表面的分子链不容易靠近,疏水相互作用较弱,只有在端基的极性和碳链的极性相似的情况下才容易产生分子之间较强的疏水相互作用。图 2.6 为分别采用巯基十二烷烃分子和巯基十一胺分子按照相同的条件制备的结构:

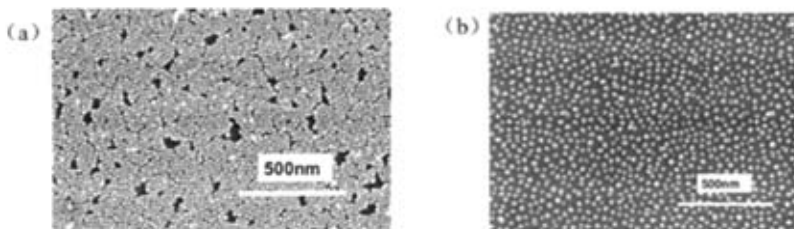


图 2.6 末端基团极性不同的硫醇分子制备的金纳米粒子结构 SEM 图

(a) $C_{12}H_{25}SH$ (b) $NH_2C_{11}H_{23}SH$

可见，硫醇分子末端基团的影响非常明显。把末端基团换为 -NH_2 之后，由于 -NH_2 基团的极性远高于碳链($\text{-CH}_2\text{-}$)的极性，金纳米粒子即使互相靠近，分子层之间也没有相互作用力，因此不能用来制备金纳米粒子二维密堆积结构。

1.2.2 金纳米粒子组装密度和粒径的影响

对于组装在硅基底的金纳米粒子，在形成二维密堆积结构的过程中，处于气-液-固三相界面处的粒子向液滴中心移动；在其它条件一致的情况下，金纳米粒子的组装密度能影响到的结果只有二维密堆积结构的面积。图 2.7 中金纳米粒子的组装时间分别为：(a) 5 分钟；(b) 30 分钟；(c) 1 小时；(d) 2 小时。（硫醇分子为正辛基硫醇（C8））

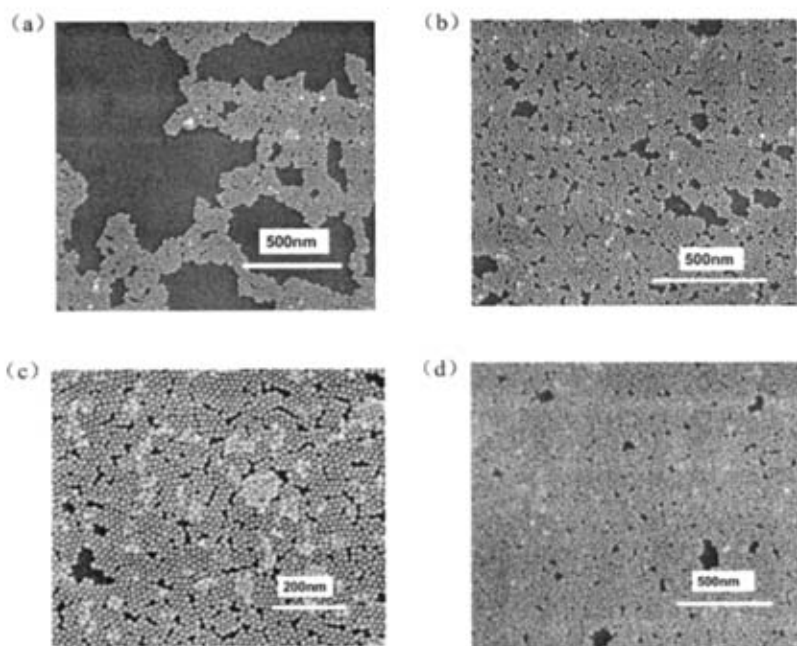


图 2.7 金纳米粒子不同组装时间制备的二维密堆积结构 SEM 图

组装时间分别为：(a) 5min；(b) 30min；(c) 1h；(d) 2h.

由图可见，金纳米粒子组装时间 5 分钟，得到的二维密堆积结构面积较小，最大

的阵列面积不足 0.3 平方微米；而组装时间超过半小时之后，就能得到大面积的二维密堆积结构，甚至可达平方毫米量级。

影响金纳米粒子密堆积结构形成的另一个因素是粒子的粒径。图 2.8 为用不同粒径金纳米粒子所制备的二维密堆积结构，平均粒径分别为：(a) 22nm；(b) 40nm；(c) 54nm；(d) 78nm；(e) 114nm；(f) 148nm。如前所述，直径小于 40nm 的金纳米粒子采用 Frens 法合成，而大于 40nm 的粒子采用巯基丁二酸一步还原法制备。

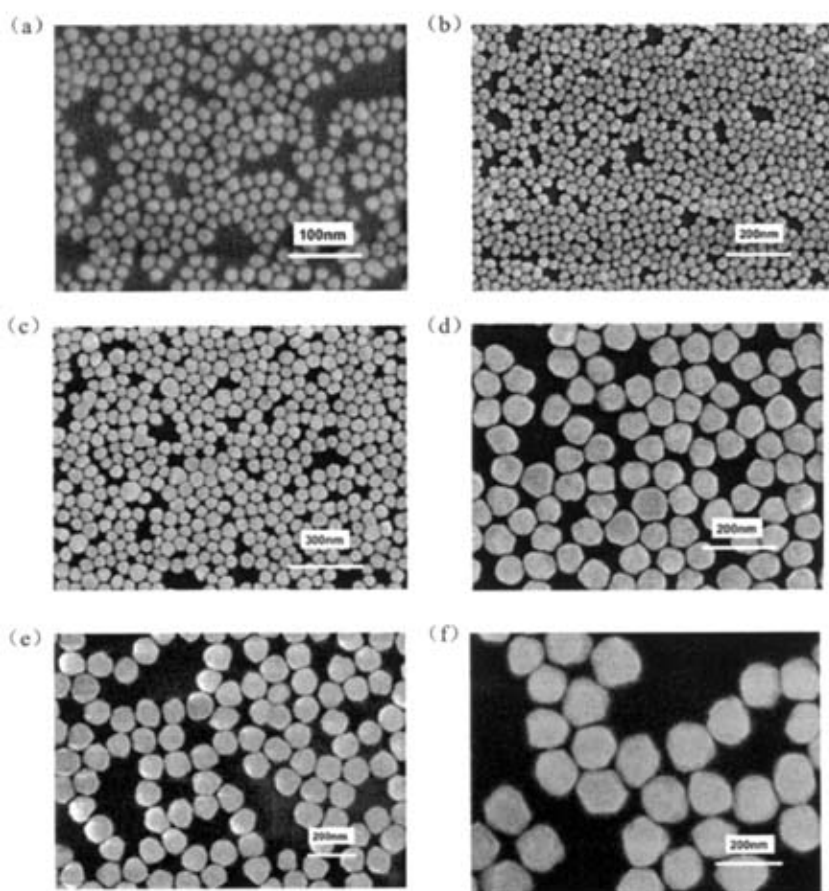


图 2.8 用不同粒径金纳米粒子制备的二维密堆积结构的 SEM 图
金纳米粒子平均粒径为：(a) 22nm；(b) 40nm；(c) 54nm；
(d) 78nm；(e) 114nm；(f) 148nm。

由图 2.8 可见, 粒径从 20nm 到 150nm 的金纳米粒子都可以形成二维密堆积结构, 粒径越小, 密堆积结构越规整, 粒径越大, 缺陷越多。这主要是由金纳米粒子的形貌分布决定的。对于粒径小于 40nm 的金纳米粒子, 可以近似认为是球形粒子, 容易形成规整的二维密堆积结构, 而粒径越大时, 粒子的形貌越趋近于多边形而不是球形, 不易形成理想的二维密堆积结构。

另外, 粒径的单分散性对二维密堆积结构的形成也有很大的影响。从图 2.8 中粒径大于 100nm 的粒子形成的密堆积结果 ((e)、(f)) 也可以看出, 若金纳米粒子粒径的单分散性越好, 所获得的二维密堆积结构越规整, 而单分散性差时, 获得的密堆积结构的面积小, 而且缺陷较多。

1.2.3 其它因素的影响

用硫醇分子取代金纳米粒子表面的阴离子之后, 在样品表面滴一小滴液体, 待液滴完全蒸发之后, 即可获得金纳米粒子二维密堆积结构。如前所述, 此过程中利用了液滴的表面张力推动气-液-固三相界面处的金纳米粒子移动, 因此, 液滴表面张力的大小对金纳米粒子二维密堆积结构的形成也有一定的影响。另一方面, 在液滴蒸发的过程中, 液滴推动金纳米粒子移动, 粒子移动的速度受液滴缩小的速度的影响, 也就是受液滴蒸发速率的影响, 因此, 液滴的蒸发速率也有可能产生影响。

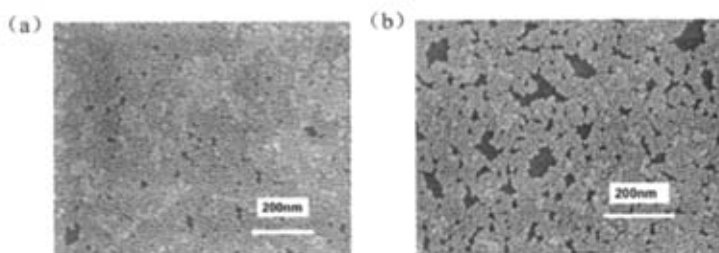


图 2.9 制备金纳米粒子二维密堆积结构的过程中所滴液体种类的影响

所滴液体分别为: (a) 乙醇; (b) 水

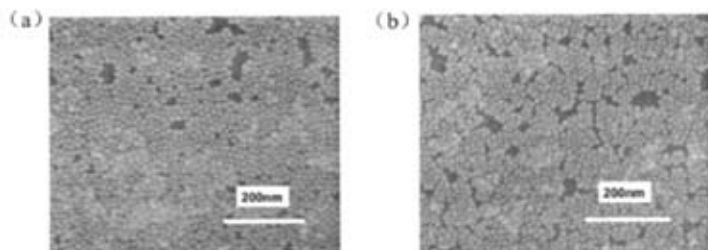


图 2.10 制备金纳米粒子二维密堆积结构的过程中水滴蒸发速率的影响

(a) 空气中自然晾干 (~20min); (b) 100℃烘干 (~1min)

图 2.9 为滴加乙醇和超纯水制备密堆积阵列的结果；常温常压下乙醇和水的表面张力分别为：22.32 mN/m 和 72.75 mN/m。图 2.10 为滴加水滴，分别在空气中自然晾干和在 100℃下烘干的结果。此初步结果表明，所滴液体（水、乙醇）的表面张力以及水的蒸发速率对金纳米粒子二维密堆积结构的形成影响都不大。这可能是因为实验中所采用的液体（即水和乙醇）的表面张力都远大于粒子与基底之间的摩擦力，一方面导致这两种液体表面张力的差别已经体现不出来，另一方面削弱了液滴的蒸发速率对粒子形成二维密堆积结构过程的影响。

第二节 金纳米粒子二维密堆积阵列的 SERS 特性

理论和实验都表明，当入射激光的电场方向与两个粒子的连线平行时，粒子之间的电磁耦合程度随粒子间距的减小而急剧增加，当粒子互相靠近直至几乎接触时，粒子之间狭缝处的位点上电场最强，以致于可形成所谓的“热点”^[13,14]，可使处于此位点的单个分子的拉曼信号增强到可观测的值，增强因子可达 $\sim 10^{14}$ 。Xu 等人的理论计算结果也表明^[84]，对于两个直径为 90nm 的银纳米颗粒，粒子间距为 5.5nm 时，中间点的电场增强达到 $\sim 6 \times 10^6$ ，而当间距减小到 1nm 时，电场增强达到 $\sim 1 \times 10^{10}$ 。

金纳米粒子二维密堆积结构是研究粒子近距离耦合的有利体系。在理想堆积的情况下，金纳米粒子之间的距离为粒子表面单分子层厚度的两倍左右，对于实

验中采用的对叔丁基苯甲硫醇分子，为 1nm 左右。但是由于实验所用金纳米粒子不是理想的球形粒子，加上实验条件的影响，得到的二维密堆积结构不是很规整，特别是粒径较大的粒子，因此，我们对粒子间距进行统计，得出每种样品上粒子的平均间距。

我们实验室的前期工作表明金纳米粒子电磁耦合开始起作用的临界中心间距约为粒子直径的两倍，大于此距离时可认为 SERS 效应是单个粒子增强的加和，小于此距离时由于纳米粒子之间的电磁耦合效应 SERS 增强因子急剧增加^[12]，结果见第一章中图 1.16。现把结果以表格的形式列于表 2.1，以方便与二维密堆积结构的增强因子比较。可见，对于金纳米粒子随机组装结构，平均粒径分别为 22nm，40nm，60nm 和 73nm 的金纳米粒子，最小的粒子平均中心间距分别为 $\sim 30\text{nm}$ ， $\sim 70\text{nm}$ ， $\sim 70\text{nm}$ 和 $\sim 80\text{nm}$ ，对应的增强因子分别为 $\sim 10^3$ ， $\sim 2.3 \times 10^4$ ， $\sim 1.7 \times 10^5$ 和 $\sim 1.4 \times 10^5$ 。

表 2.1 金纳米粒子二维组装结构中粒子粒径、平均间距与增强因子的关系

Particle size (nm)	Center to center distance (nm)	Enhancement Factor
22	~ 30	$\sim 10^3$
40	~ 70	$\sim 2.3 \times 10^4$
60	~ 70	$\sim 1.7 \times 10^5$
73	~ 80	$\sim 1.4 \times 10^5$

表中粒子间距为采用自组装的方法能获得的粒子中心间距最小值。

为了合理地估算增强因子，首先必须测量探针分子体相的拉曼光谱，并对峰进行归属，选择合适的峰作为增强因子估算的标准。对-叔丁基苯甲硫醇在常温下为液体，密度为 0.966g/ml，沸点为 102℃。测试液体样品拉曼光谱的方法为将液体吸入毛细管中，把毛细管两端封口，再进行测量，可以避免由于激光加热效应造成的样品气化而污染物镜头和周围环境。

对叔丁基苯甲硫醇纯液体的拉曼光谱见图 2.11 中曲线 (b)。图 2.11 中还给出了该分子理论计算（密度泛函理论）的拉曼光谱，如曲线 (a) 所示，计算采用的方法及基组分别为 B3LYP/6-31g+ (d, p)；曲线 (c) 为分子吸附在金纳米粒子上之后的表面增强拉曼光谱，图中 520cm^{-1} 处为硅基底的特征峰。

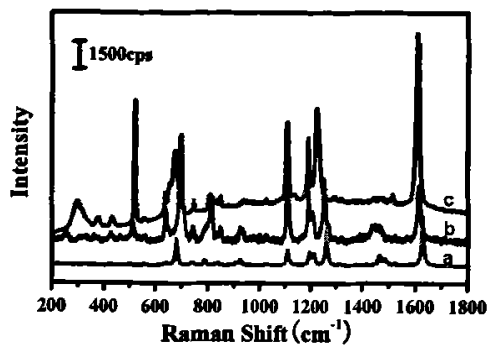


图 2.11 (a) 4-tBBM 分子的理论拉曼光谱; (b) 4-tBBM 分子的常规拉曼光谱;
(c) 4-tBBM 分子的 SERS 光谱。图中 520cm⁻¹ 处为硅基底的散射峰。

从图 2.11 中可看出,对-叔丁基苯甲硫醇分子的特征振动峰有 698cm⁻¹ 的 C-S 伸缩振动, 1614cm⁻¹,1190cm⁻¹,1108cm⁻¹ 的苯环振动, 以及 1254cm⁻¹ 的亚甲基变形振动。由图 2.11 中的表面增强拉曼光谱 (c) 可见, C-S 伸缩振动的峰位红移至 674cm⁻¹, 1614cm⁻¹ 峰红移至 1608cm⁻¹, 1254cm⁻¹ 峰红移至 1227cm⁻¹。在 294cm⁻¹ 处出现 Au-S 振动峰,同时处在 2650cm⁻¹ 的 S-H 伸缩振动峰消失(未在图中给出), 说明分子是通过 Au-S 键组装在金纳米粒子上。对-叔丁基苯甲硫醇分子的拉曼光谱振动峰位归属见表 2.2。拉曼峰的归属主要依据参考文献^[85, 86]和理论模拟的结果。

表 2.2 对-叔丁基苯甲硫醇分子拉曼光谱振动峰位归属表 (表中的符号说明见下页)

Neat (cm ⁻¹)	SERS(cm ⁻¹)	Assign.	mode	Neat (cm ⁻¹)	SERS(cm ⁻¹)	Assign.	mode
2573(s)		ν_{SH}		924(w)		7b	b1(oop)
1613(vs)	1608(vs)	8a	a1(ip)	846(m)	849(m)	10a	a2(oop)
	1596(vs)	8a	a1(ip)	812(s)	808(m)	1	a1(ip)
	1500(m)	19a	a1(ip)	746(m)	746(m)	11	a2(oop)
1464(m)		19b	b2(ip)		712(s)	12	a1(ip)
1455(m)	1448(m)	CH ₂ def.		698(s)	674(s)	ν_{CS}	
1320(w)	1318(w)	14	b2(ip)		654(w,sh)	6b	b2(ip)
1269(w,sh)	1295(w)	3	b2(ip)	639(m)	639(m)	CC ₃	
1255(vs)	1227(vs)	CH ₂ wag		561(w)	555(w)	16b	b1(oop)
1204(m)		13	a1(ip)	427(w)	431(m)	6a	a1(ip)
1190(vs)	1190(vs)	9a	a1(ip)	362(w)	375(m)	CC ₃	
1108(vs)	1108(vs)	18b	b2(ip)		294(m)	ν_{Au-S}	
	1024(w)	18a	a1(ip)	254(m)		15	b2(ip)
931(w)	936(vw)	CC ₃					

注: Assign.列中苯环的振动模式采用 wilson 记法; ip 表示面内振动 (in-plane), oop 表示面外振动 (out-of-plane), v 表示伸缩振动, def.表示变形振动 (deformation), wag 表示摇摆振动 (wagging)。

利用对叔丁基苯甲硫醇分子制备的不同粒径金纳米粒子二维密堆积结构的 SEM 表征结果见图 2.8。分别在这一系列基底上测拉曼光谱, 所得结果见图 2.12 所示。考虑到激光导致的热效应会使分子的光谱逐渐发生变化 (见第五章), 测试时将激光功率调小, 使得在单条光谱的积分时间内光谱保持不变。图 2.12 中右边数据表示相应金纳米粒子的平均粒径, 从小到大分别为: $15.6 \pm 1.0\text{nm}$, $21.5 \pm 2.1\text{nm}$, $40.0 \pm 5.1\text{nm}$, $53.5 \pm 5.6\text{nm}$, $64.7 \pm 6.3\text{nm}$, $77.6 \pm 4.1\text{nm}$, $82.6 \pm 6.1\text{nm}$, $113.9 \pm 7.3\text{nm}$, $147.7 \pm 11.3\text{nm}$ 。激光波长为 633nm , 每条光谱的曝光时间为 10 秒。

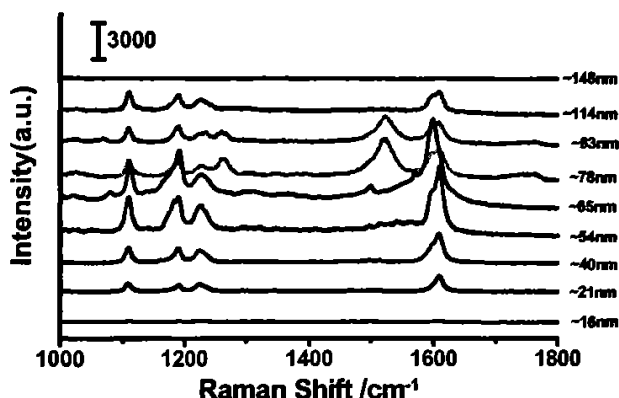


图 2.12 不同粒径金纳米粒子的二维密堆积结构上测得的 4-tBBM 分子的 SERS 光谱

按照增强因子的估算公式:

$$EF = \frac{I_{SERS}/N_{surf}}{I_{bulk}/N_{bulk}}$$

其中 I_{SERS} 和 I_{bulk} 分别为分子 SERS 光谱和体相拉曼光谱的强度, N_{surf} 和 N_{bulk} 分别为激光探测范围内表面分子数和体相分子数。假设分子在金纳米粒子表面成单层吸附^[83, 87], 每个粒子表面吸附的分子数等于粒子的表面积除以每个分子所占的面积, 即:

$$N_{surf} = n \cdot A_{AuNP} / A_{molecule} = 4\pi n R^2 / A_{molecule}$$

其中 A_{AuNP} 指每个金纳米粒子的表面积, R 为金纳米粒子半径, n 为激光探测范围内金纳米粒子的个数, $A_{molecule}$ 为每个分子在粒子表面所占的面积。

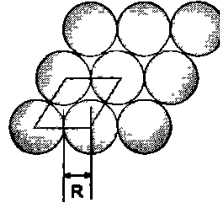


图 2.13 金纳米粒子理想的二维密堆积结构示意图

再假设金纳米粒子为理想的二维密堆积结构, 即六方密堆积, 如图 2.13 所示, 每四个金纳米粒子组成一个单胞, 每个单胞中包含一个金纳米粒子, 所以激光照射范围内金纳米粒子的个数为激光光斑的面积除以每个单胞的面积:

$$n = A_{laser-spot} / (2\sqrt{3} \cdot R^2)$$

其中 $A_{laser-spot}$ 为激光光斑的面积, R 为金纳米粒子的半径。代入上式可得:

$$N_{surf} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} A_{laser-spot} / A_{molecule}$$

在采用相同的物镜测试的情况下, 激光光斑 $A_{laser-spot}$ 是固定的, 而每个分子所占的面积 $A_{molecule}$ 也是固定的值, 所以对于金纳米粒子二维密堆积结构, 激光探测范围内的表面分子数 N_{surf} 是个定值。因此, 对于金纳米粒子二维密堆积结构, 其增强因子正比于测试所得到的 SERS 强度 I_{SERS} :

$$EF = I_{SERS} / N_{surf} \cdot (N_{bulk} / I_{bulk}) \propto I_{SERS}$$

对于对-叔丁基苯甲硫醇分子, 取 $\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 峰 (1600cm^{-1} 峰的位置在不同基底上的 SERS 光谱中稍有差别, 取决于基底增强的程度, 具体见第五章) 的强度为参考, 所得的增强因子如图 2.14 所示。由于样品的状态不同, 在体相样品拉曼光谱的测试和 SERS 光谱测试时分别采用 $50\times$ 长焦和短焦物镜, 两个物镜由于数值孔径的差别, 激光光斑大小和物镜的收集效率都存在差别, 在增强因子估算的过程中都进行了校正 (基于硅片的测试); 另外由扫描电镜图可见, 每个

二维密堆积结构中都存在或多或少的缺陷,包括没有粒子的区域和粒子三维堆积的区域;为了减小这些区域对结果的影响,每个样品在每种条件下都测量五次以上,扣除异常强度的 SERS 光谱之后,将所有其它 SERS 光谱强度取平均值,并且在估算粒子数时考虑缺陷导致的粒子数差异,在此基础上计算增强因子。由于在 148nm 粒径的金纳米粒子制备的二维密堆积结构上没有测到拉曼信号,所以无法估算其增强因子。

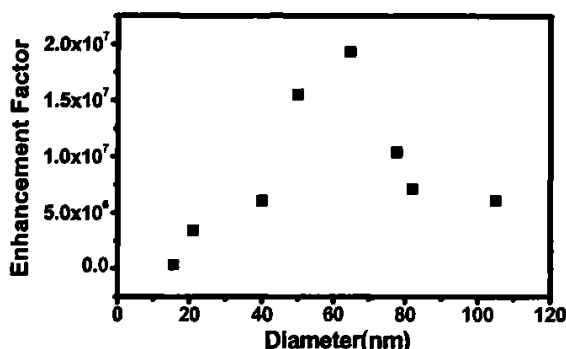


图 2.14 金纳米粒子二维密堆积结构的增强因子与粒径的关系

由图可见,对于直径为 15nm~120nm 之间的金纳米粒子,增强程度最高的是粒径约为 65nm 的粒子形成的二维密堆积阵列,增强因子的绝对值为 1.9×10^7 。值得提出的是,这里所测的增强因子值是所有分子增强的平均值。从理论上讲,对于两个耦合的金纳米粒子,当入射激光偏振方向平行于粒子连线方向时,耦合效应最强,而且两个粒子中间位点的电场强度远高于周围其它位点的电场,处于中间位点的分子的增强因子应远高于其它位点的分子;而依据实验值所估算增强因子是对所有吸附分子取平均,并基于所有分子对 SERS 增强的贡献一致的假设条件;因此实际体系中最高的增强因子已经被平均化了;假设粒子直径为 20nm,则在单层致密吸附时表面分子数约为 10^4 个,而实际上只有一小部分分子($\sim 10^2$)处于所谓的“热点”位置,平均后的增强因子比“热点”处的增强因子至少降低 2 个数量级。

电场强度的绝对值依赖于粒子的大小、中心间距以及激光的波长,因此,在比较金纳米粒子二维密堆积结构的增强因子的时候,除了粒径以外,另一个必须

考虑的因素是粒子的平均间距。按照前述金纳米粒子二维密堆积阵列的制备原理,阵列中每个金纳米粒子和相邻金纳米粒子之间的距离约为分子链长度的两倍,对于 4-tBBM 分子,间距约为 1nm;另外,通过 SEM 图统计的粒子平均间距和粒子的平均直径相比,偏差在 1nm 左右,也表明了粒子间距约为分子层厚度的两倍。值得注意的是,由 SEM 图(见第一节图 2.8)可见,粒子并不是理想的六方密堆积排列,存在一定的缺陷,因此统计粒子平均间距的时候,主要考虑粒子与最近邻粒子之间的距离,而与较远粒子之间的距离没有统计,因为总的增强中以最近邻粒子之间耦合的贡献为主。对比实验室前期的工作(见表 2.1),对于粒径为 $\sim 60\text{nm}$ 的金纳米粒子,自组装二维阵列的最小中心间距为 $\sim 70\text{nm}$,其增强因子为 1.7×10^5 ;在此二维密堆积结构中,增强因子则达 10^7 量级,很显然,两个数量级的增强主要是由于粒子之间距离的进一步靠近而导致耦合程度增加而获得的。

另外,从图 2.14 可以观察到,金纳米粒子二维密堆积结构的增强因子随着粒径从小到大变化不是单调变化,而是先增大后减小,这与理论计算的单个粒子的电场增强随粒径的变化关系是相符的^[11]。

美国普渡大学的 Wei 小组利用一种大分子制备了金纳米粒子二维密堆积结构^[49],他们用 647nm 波长的激光测得增强因子最高也为 10^7 量级,对应的粒子直径为 $\sim 42\text{nm}$,但是他们没有粒径在 42nm 至 70nm 直径的金纳米粒子的增强因子数据,因此无法与本章的实验结果直接对照;而他们的一个实验结果也是在 647nm 激光照射下,随着粒子粒径从小到大变化,增强因子先增大后减小。

电磁增强的程度依赖于入射激光波长和基底表面等离子体共振吸收峰位的匹配程度,匹配程度越高则共振程度越高,诱导产生的局域电场越强。消光光谱是反映基底表面等离子体共振吸收的有效手段。连续波长的紫外-可见光照射在样品上,其中合适波长的光被基底吸收,剩余的光则透过样品,或被金属结构散射,收集透射光,即可反映样品对光吸收的信息,此原理和紫外可见光谱类似,经过一定的换算,即可获得样品的消光光谱。图 2.15 (a)为粒径为 $\sim 30\text{nm}$ 的金纳米粒子制备的二维密堆积结构的消光光谱图。消光光谱的测定在紫外可见吸收光谱仪上进行,要求样品制备在透明基底上,基底对光没有吸收,因此我们采用透明的石英基底;石英的成分为二氧化硅,可通过浓硫酸和双氧水混合液氧化得

到硅羟基, 组装硅烷化试剂和金纳米粒子以及二维密堆积结构的制备方法和采用硅基底一样。石英基底上的金纳米粒子二维密堆积结构如图 2.15 (b) 所示。

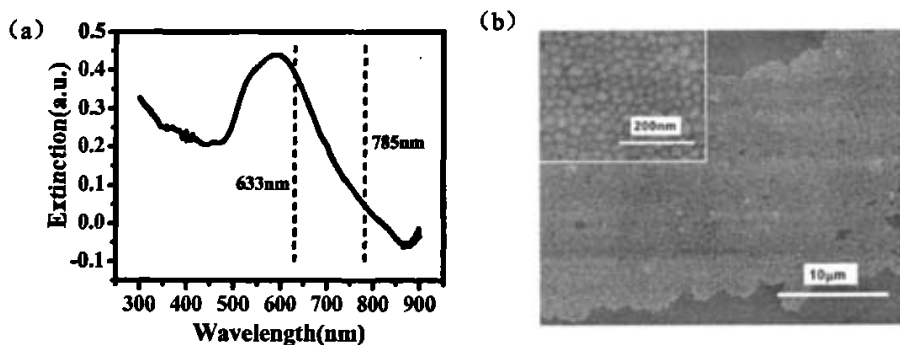


图 2.15 (a) 粒径为 $\sim 30\text{nm}$ 的金纳米粒子二维密堆积结构的消光光谱图;

(b) 石英基底上的金纳米粒子二维密堆积结构 SEM 图

图 2.15 (a) 中虚线表示入射激光的波长。从图可知, 该结构的最大吸收峰位为约 570nm , 采用 633nm 激光将比 785nm 激光更大程度激发表面等离子体, 得到更大程度的增强。图 2.16 为分别采用 633nm 和 785nm 激光测试得到的拉曼光谱图, 激光功率和曝光时间都一样 (分别为 $\sim 2\text{mW}/\mu\text{m}^2$ 和 10s)。可见, 入射激光波长为 633nm 的拉曼强度远高于采用 785nm 激光; 另一方面, 由于表面等离子体共振的激发程度不同, 还将导致产生的热效应不同, 从而对吸附分子的影响也存在较大的差别, 具体细节将于第五章中阐述。

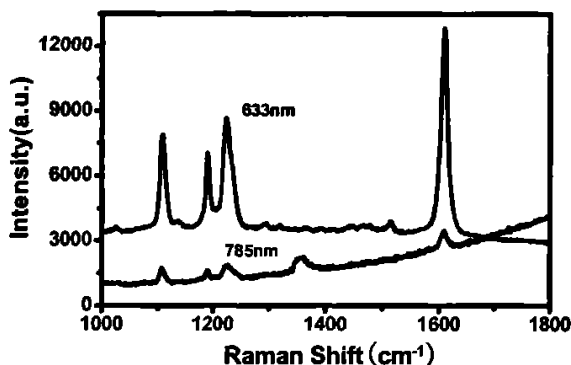


图 2.16 入射激光波长分别为 633nm 和 785nm 所测得的 SERS 光谱

同时, 由于二维密堆积结构中金纳米粒子为大面积有序排列, 理想情况下为六方密堆积, 因此对入射激光电场方向改变的响应不大, 图 2.17 (a) 是在粒径为 $\sim 40\text{nm}$ 的金纳米粒子二维密堆积结构上测得 SERS 光谱强度 (1608cm^{-1}) 与入射激光偏振方向的关系图, 激光功率约为 $\sim 0.5\text{mW}/\mu\text{m}^2$ 。其中偏振角的定义为入射激光通过半波片改变之后的角度, 即仪器默认的入射电场偏振角为零度。(b) 图为归一化之后的拉曼强度与偏振角的关系。

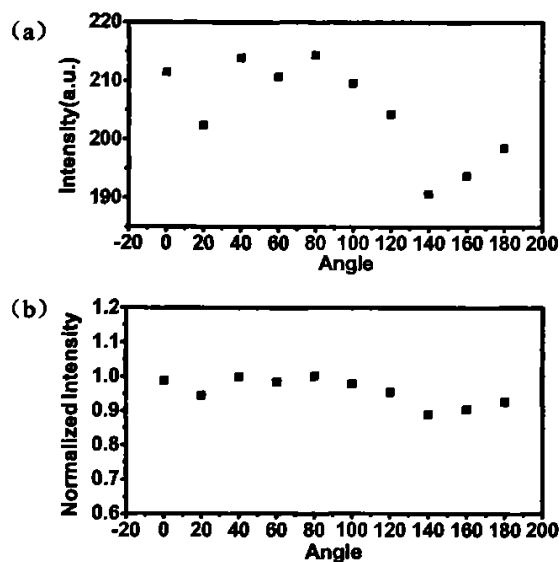


图 2.17 金纳米粒子二维密堆积结构 SERS 强度的入射激光偏振依赖性

(a) 拉曼散射的绝对强度与偏振角的关系; (b) 归一化后的拉曼强度与偏振角的关系

可见, SERS 强度与入射激光的电场方向没有明显的依赖关系, 在各个偏振角度下所得的 SERS 强度基本一致。实验上制备的二维密堆积结构中由于粒子形貌和单分散性的偏差, 尤其对于粒径较大的粒子, 导致结构中存在缺陷, 粒子的排列方式更为随机, 进一步减弱了增强效应对入射激光电场的依赖性。

第三节 金纳米粒子一维密堆积结构的 SERS 特性

对于单个金纳米粒子,在线偏振激光的照射下,在粒子表面产生非均匀分布的局域电场,平行于激光偏振方向的两个极点处电场最强,而垂直于偏振方向的圆周上电场最弱。对于两个存在耦合效应的金纳米粒子,当入射激光偏振方向平行于粒子连线方向时,单个粒子表面最强的电场存在交叠,耦合效应最强,而且两个粒子中间位点的电场强度远高于周围其它位点的电场;而当入射激光偏振方向与粒子连线方向垂直时,单个粒子表面最弱的电场交叠,虽然也存在一定的耦合效应,但是耦合之后的电场仍然较弱。

这也可以从简单的物理图像来描述。用简单的偶极子模型考虑金纳米粒子的表面等离子体共振,偶极子在任何特定的瞬间,电力线从一极出发经过近似圆弧的路线到另一极中止,沿着偶极子振荡方向为零,如下图所示:

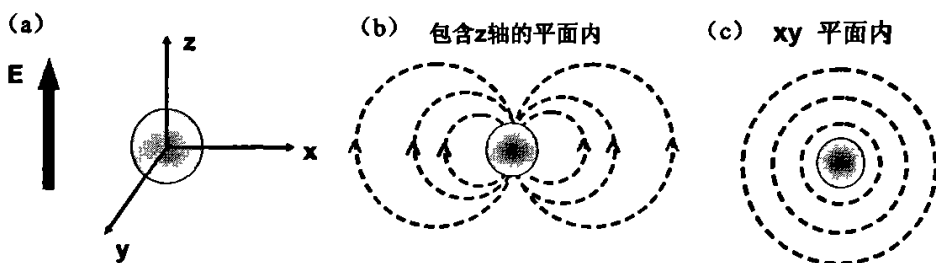


图 2.18 表面等离子体的偶极子模型 (a) E 为在特定瞬间入射电场方向;

(b) 包含 z 轴的平面内电力线的分布; (c) xy 平面内电力线的分布

当两个金纳米粒子相互靠近的情况下,电力线则会有相交的区域,甚至有电力线穿过金纳米粒子。当入射激光电场方向垂直于两个粒子连线方向的时候,在任何特定的瞬间一个粒子的电力线会穿过另外一个金纳米粒子,而且电力线的方向与另一个粒子的偶极子振荡方向相反,因此一方面抵消了粒子的电力线强度,另一方面,第二个粒子的振荡程度也会被削弱,因此总体的电场强度也较弱;而当入射电场的方向平行于粒子的连线方向时,一个粒子的电力线不会穿过另外一个粒子,不存在这种抵消的情况,图 2.19 (a) (b) 分别为两种情况下的示意图。同时,以简单的偶极子模型来理解,当入射激光偏振方向与粒子连线方向平行的

时候, 粒子表面相互靠近的位置出现极性相反的诱导电荷, 也产生一个较强的电场, 如图 2.19 (c) 所示。

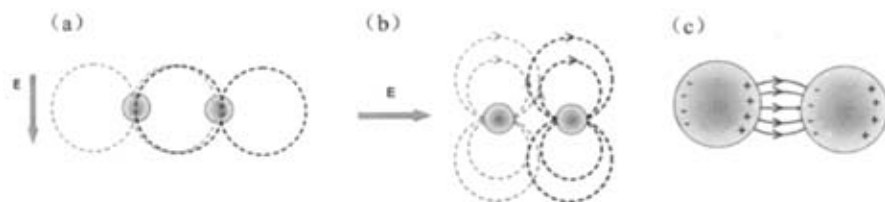


图 2.19 两种入射激光偏振模式下两个金纳米粒子的电场耦合:

(a) 垂直入射; (b)、(c) 平行入射

显然, 金纳米粒子的结构对入射激光偏振的响应取决于粒子的排列方式。金纳米粒子二维密堆积结构没有偏振依赖性。为了研究激光偏振方向对粒子之间的耦合的影响, 我们制备了金纳米粒子一维密堆积结构。

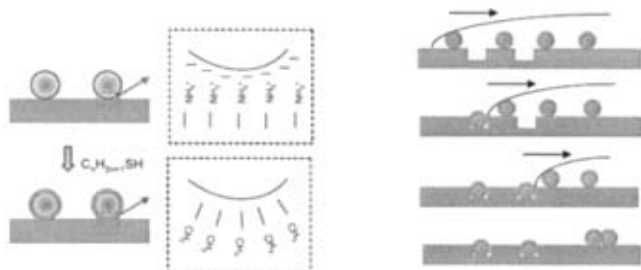


图 2.20 金纳米粒子一维密堆积结构的制备示意图

首先利用聚焦离子束 (Focused Ion Beam, FIB) 技术在硅基底上制备宽度和深度约为 50nm 左右的凹槽, 然后在基底上组装金纳米粒子, 再组装直链烷基硫醇分子, 按照制备金纳米粒子二维密堆积结构的方法, 利用水滴诱导金纳米粒子进行重排, 在重排的过程中, 处于凹槽附近的粒子在移动时陷入槽中, 在较高的粒子表面密度的情况下, 可获得粒子的一维密堆积结构。样品制备的示意图如图 2.20 所示。

图 2.21 (a) 为利用 FIB 技术在硅基底上制备的模板, 凹槽的宽度约为 50nm, 深度约 50nm, 长度为 10 μ m, 凹槽之间的距离约为 100nm; (b) 为组装金纳米

粒子之后的结果；再利用硫醇包裹和溶剂蒸发作用，即可获得金纳米粒子一维密堆积结构，见图 2.21 (c)，图中金纳米粒子直径约为 30nm。

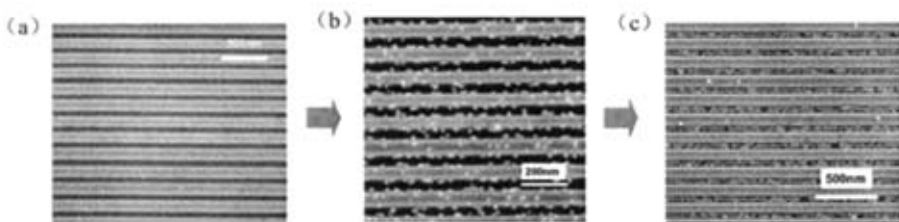


图 2.21 (a) 利用 FIB 技术制备的一维凹槽模板的 SEM 图；(b) 在凹槽结构上组装金纳米粒子之后的 SEM 图；(c) 金纳米粒子一维密堆积结构的 SEM 图

如果按照制备金纳米粒子二维密堆积结构相同的方法，即在硫醇包裹的过程中用对叔丁基苯甲硫醇分子，则不能获得理想的金纳米粒子一维密堆积结构，凹槽中粒子较分散，粒子聚集的小团簇较多，原因可能是对叔丁基苯甲硫醇分子的烷基链相对于长链烷基硫醇分子仍然较短，虽然能够制备大面积的二维密堆积结构，但是在形成密堆积结构之前，分散的金纳米粒子之间的作用力不够强，不足以使粒子在凹槽中形成密堆积结构，而且可能只有在粒子密度较高的情况下才能形成二维密堆积结构。因此，在制备金纳米粒子一维密堆积结构的时候，我们仍然采用了长链烷基硫醇分子，如正辛基硫醇或正十八烷基硫醇。为了测试金纳米粒子一维密堆积结构的 SERS 特性，将制备好的样品浸泡于探针分子溶液中，使探针分子化学或者物理吸附在金纳米粒子表面。

我们选择罗丹明 6G (R6G) 作为拉曼探针分子，该分子具有较大的散射截面，在可见光区可产生共振拉曼效应，因此即使在分子数目很少的情况下也可以检测到拉曼信号，是文献中常用的单分子 SERS 探针分子。将制备好的金纳米粒子一维密堆积结构浸泡于浓度为 $\sim 10^{-6}$ mol/L 的 R6G 水溶液中 12 小时，取出后用超纯水冲洗，高纯氮气吹干，再进行拉曼测试，利用半波片改变激光的偏振方向。测量的结果如图 2.22 (a) 所示，图中曲线 (A) 为入射激光偏振方向与凹槽方向垂直时测得的 SERS 光谱，曲线 (B) 为偏振平行时测得的 SERS 光谱，曲线 (C) 为在凹槽以外的区域（金纳米粒子二维密堆积）测得的 SERS 光谱，

以作为比较。图 2.22 (b) 为相应的金纳米粒子一维密堆积结构的扫描电镜表征结果。

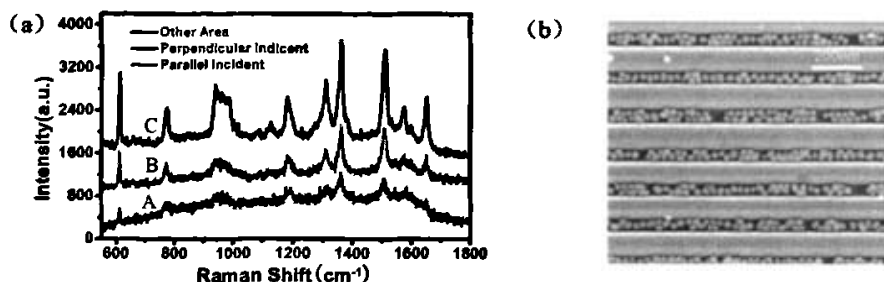


图 2.22 (a) 吸附于金纳米粒子一维密堆积结构上的 R6G 分子的 SERS 光谱;

(A: 入射激光偏振垂直于凹槽; B: 入射激光偏振平行于凹槽; C: 金纳米粒子二维密堆积结构上测得的 SERS 光谱)

(b) 相应的金纳米粒子一维密堆积结构的 SEM 图

由图 2.22 可见, 当激光偏振方向平行于凹槽, 即平行于金纳米粒子一维排列的方向时, SERS 强度是垂直入射时强度的两倍以上, 但都低于金纳米粒子二维密堆积结构上测得的强度。如前所述, 对于金纳米粒子一维密堆积排列结构, 入射激光偏振方向平行于结构时电场增强的程度最高, 而垂直时增强程度最低。实验中观察到的两倍以上差异, 不如理想情况下预期的差异大。主要原因是金纳米粒子一维密堆积结构中粒子的排列并不理想, 由图 2.22 (b) 的 SEM 结果可知, 由于凹槽的宽度大于粒子的平均粒径, 粒子存在垂直于凹槽方向上的排列, 这在入射激光偏振方向垂直于凹槽时将具有较大的电磁增强的贡献; 另一方面, 由于在吸附探针分子之前金纳米粒子表面已经组装了长链烷基硫醇分子, 物理吸附的 R6G 分子在粒子表面不可能致密吸附, 尤其在粒子之间的狭缝处, 空间较小, 更不容易吸附; 我们也尝试利用具有较高拉曼活性的硫醇分子 (如: 对-巯代甲酚分子) 取代长链烷基硫醇分子, 效果也并不明显。基于以上两种情况, 实验中观察到的入射偏振平行比入射偏振垂直时 SERS 强度只高两倍以上是可以理解的。由于这种金纳米粒子一维密堆积结构上探针分子的数目无法定量, 本节中没有估算这种结构的增强因子。

实验部分:

氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 纯度大于 98 %, 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APS), 纯度 97 %, 对-叔丁基苯甲硫醇 (4-tBBM), 均购自 Aldrich, 其余药品均为分析纯, 使用前未经进一步纯化。实验用水经超纯水装置 Milli-Q 纯化, 电阻率为 $18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

粒径小于 40nm 的金纳米粒子采用 Frens 法合成, 即用柠檬酸钠还原氯金酸; 粒径大于 40nm 的金纳米粒子采用巯基丁二酸还原法合成。

金纳米粒子在硅基底上的组装见参考文献^[12]。首先把硅片分别在丙酮、乙醇、超纯水中超声 3~5 分钟, 再用 piranha 溶液 (浓硫酸: 30% 双氧水 = 7: 3, 体积比) 在 90℃ 处理约 10 分钟, 可获得高密度的硅羟基表面; 然后置于 APS 的乙醇溶液 ($1\mu\text{l}/5\mu\text{l}$) 中组装 30 分钟, 在此过程中, APS 通过末端的甲氧基与硅表面的硅羟基之间形成氢键作用组装在硅表面; 取出后用乙醇冲洗, 高纯氮气吹干, 120℃ 加热 30 分钟, 此时甲氧基和硅羟基脱水而生成 Si-O-Si 键, 形成 APS 的单层膜; 取出后在乙醇中超声约 1 分钟, 除去没有吸附在硅表面的 APS 之间聚合而成的小颗粒。在二氧化硅表面可用同样的方法制备 APS 单分子膜。由于 APS 末端为 $-\text{NH}_2$ 基团, 在水中形成胺基正离子 $-\text{NH}_3^+$ 而带正电荷, 将硅片浸入金溶胶中, 金纳米粒子通过静电吸引作用组装在硅表面。

把组装了金纳米粒子的样品置于浓度为 $\sim 1\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对-叔丁基苯甲硫醇的乙醇溶液中组装 24 小时, 取出后用乙醇轻缓冲洗, 自然晾干; 然后在样品表面滴一小滴超纯水, 空气中自然晾干, 即可得金纳米粒子二维密堆积阵列。

拉曼光谱检测采用英国 Renishaw 公司的 1000 型微区拉曼光谱仪, 激光波长为 632.8nm, 聚焦光斑约为 1 微米, 每条光谱的曝光时间为 10 秒。激光功率通过衰减片调节; 激光的偏振方向通过至于物镜之上的半波片来调节。

扫描电子显微镜 (SEM) 表征采用日立公司的 S-4800 冷场扫描电子显微镜和 FEI 公司的 Strata DB235 的热场扫描电子显微镜, 加速电压一般为 10kV。石英基底上金纳米粒子密堆积结构的表征采用 FEI 公司的 Quanta 200FEG 环境扫描电子显微镜。硅基底上凹槽的制备利用 Strata DB235 系统的聚焦离子束 (FIB) 功能, 束流大小为 $10\mu\text{A}$, 离子束加速电压 30kV。

注：后面章节中实验所采用的部分试剂和仪器除特殊注明外，均与本章相同，不再详述。

本章小结：

本章中首先介绍了金纳米粒子二维密堆积结构的制备方法，利用金纳米粒子自组装和硫醇包裹之后溶剂诱导重排的方法，通过相邻金纳米粒子表面硫醇分子之间的疏水相互作用，可制备金纳米粒子二维密堆积结构；然后探讨了影响结构制备的因素，如硫醇分子的链长、分子末端基团的极性以及金纳米粒子的粒径，发现烷基链长度在 C8~C18 之间对结构的形成没有明显的影响；分子末端基团的极性应与烷基链的极性相似；金纳米粒子形貌越规整，单分散性越好，二维密堆积结构越理想。设计和选择合适的硫醇分子，可研究金纳米粒子二维密堆积结构的 SERS 特性；该分子必须满足制备粒子二维密堆积结构的要求，同时必须具有较大的拉曼散射截面。选用对-叔丁基苯甲硫醇分子，研究了金纳米粒子二维密堆积结构的 SERS 增强和粒子平均粒径的关系，发现粒径约 65nm 的金纳米粒子形成的二维密堆积结构增强因子最高 ($\sim 2 \times 10^7$)。本章还介绍了金纳米粒子一维密堆积结构的制备方法，即利用 FIB 技术制备模板，再通过溶剂诱导重排，使金纳米粒子填充一维凹槽；研究了金纳米粒子之间电磁耦合对入射激光偏振方向的依赖关系，发现入射激光偏振方向平行于粒子一维排列方向时增强程度最高，而垂直时最低。

第三章 金纳米粒子的 AFM 操纵及其 可控排列结构的 SERS 特性

表面增强拉曼散射增强机理的研究要求增强基底稳定、可控。利用自组装技术以及模板法结合电子束刻蚀和金属沉积等方法可以制备大面积的可控 SERS 增强基底^[7, 28, 29, 31, 32, 43], 可有效地研究电磁耦合对金属纳米粒子的粒径和粒子间距的依赖关系, 可获得定量或半定量的结果, 这部分内容在第一章的 SERS 研究现状中已有介绍。大面积的金属纳米粒子阵列上所得的结果是大量粒子的统计平均效应, 无法排除粒子的个体差异。在单个金属纳米颗粒表面凸起和凹陷的位置, 或者粒子聚集体中相邻粒子之间的缝隙处, 电场增强的程度很高, 甚至可实现单分子检测^[13], 被称为“热点 (hotspot)”。因此, 在大面积金属纳米颗粒阵列结构中, 一旦存在这些具有“热点”的粒子, 它们的增强将占主导地位, 从而掩盖其它正常粒子的增强信息。

为了从根本上研究金属纳米粒子的电磁增强性质, SERS 的增强基底从大面积可控阵列发展到粒子数可控的局域增强基底, 一方面可以不用考虑统计平均效应而关注单个特定粒子的增强效果, 另一方面还可能发现一些单粒子 SERS 的新现象。日本的 Okamoto 小组^[80]利用近场扫描系统的双光子诱导发光成像和拉曼光谱研究了两个或三个金纳米粒子的电磁耦合效应, 发现对于两个粒子的聚集体, SERS 强度符合 $\cos^4\theta$ 的关系, 与理论预期的相符, 增强主要来自于两个粒子之间的狭缝处; 而对于三个粒子的聚集体, 可以通过改变激光偏振方向来调控选择性激发其中某两个粒子, 并认为可以作为纳米尺度的光学开关。

美国加州大学洛杉矶分校的 Zhang 研究组^[88]用电子束刻蚀技术分别制备了一个以及二至四个金纳米粒子的排列结构, 并分别从实验上研究和理论上计算了这种结构的散射光谱。图 3.1 (a) 为金纳米粒子的 SEM 表征结果, 粒子的长轴为 102nm, 短轴为 74nm, 高 30nm, 中心间距 153nm; (b) 为测得的散射光谱图, 右边数字为粒子个数; (c) 为散射光谱中峰位与粒子数的对应关系。可见, 随着粒子数增加, 电磁耦合程度增加, 同时表面等离子体共振波长红移。他们还

研究了粒子间距和粒子形貌对共振波长的影响。

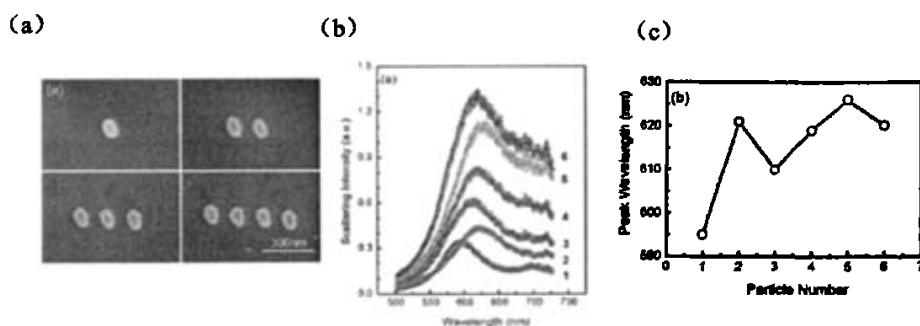


图 3.1 (a) 金纳米粒子排列结构的 SEM 图; (b) 不同粒子数排列结构的散射光谱;
(c) 散射波长随粒子数的变化关系

瑞典 Käll 研究组^[89, 90]利用光学镊子操纵单个银纳米粒子, 测得了粒子耦合和单个粒子的吸收光谱, 发现单独两个粒子的吸收峰随着粒子间距减小而叠加在一起, 表现为峰位的红移和展宽, 而当粒子分开时吸收峰也随之分开。可见, 单个纳米粒子水平的光学性质研究对于理解金属纳米颗粒的表面等离子体共振性质以及表面增强拉曼的电磁增强机理都具有重要意义。

上一章中讨论的金纳米粒子一维和二维密堆积结构中或多或少存在缺陷, 比如粒子粒径的单分散性、粒子间距和粒子形貌, 都存在不可控因素, 尤其对于较大粒径的金纳米粒子。因此, SERS 增强的结果只能是统计平均值, 忽略了增强异常高或者异常低的位点。

为了研究特定粒子的增强效应, 对于微区拉曼系统, 必须使处于入射激光光斑范围内的增强基底形貌明确, 使基底的结构参数和增强特性可实现一一对应。基于本实验室的原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 加工和操纵技术, 我们提出了利用 AFM 操纵技术制备金纳米粒子可控排列结构的思路, 并且研究了粒子大小、间距和排列方式对表面增强拉曼散射特性的影响。

第一节 金纳米粒子表面的诱导电场的理论分布

金纳米粒子在激光照射下产生表面等离子体共振,从而在粒子表面产生一个诱导电场。电场在粒子表面呈非均匀分布,取决于入射激光的偏振方向^[9, 84]。对于理想的球形粒子,粒子表面与激光偏振方向平行的两个极点上的电场最强,而与激光偏振方向垂直的圆周上电场最弱,电场强度取决于入射激光的能量和金纳米粒子表面等离子体共振的匹配程度。因此,在一定的入射激光波长下,粒子的大小、形状、以及周围的介质,将决定诱导电场的大小。通过适当优化的理论计算,可以得到粒子表面任意位置处的电场强度,这对实验所测得增强因子提供电磁增强的理论支持以及对实验的设计都具有重要的指导意义。本论文中的理论计算结果均为与中科院物理所徐红星研究组的合作结果。

在常规 SERS 研究中,一般采用有机小分子如硫醇分子或者染料分子为探针分子。分子在增强基底表面以化学或者物理作用吸附,并假设是单层均匀吸附。因此,最终测得的增强因子也是在假设所有分子对拉曼散射的贡献一致的基础上计算得到的。但是,如前所述,实际上增强基底上电场分布并不均匀,基底不同位置处的电场大小存在数量级的差别,表观的增强因子会低于电场最强处的增强因子。

在利用 AFM 操纵制备金纳米粒子可控排列结构的实验体系中,起增强作用的为单个或者少数几个金纳米粒子,因此有必要了解单个金纳米粒子表面的诱导电场分布。图 3.2 (a) 为基于扩展的 Mie 理论计算的粒径为 100nm 的金纳米粒子在 633nm 波长激光照射下的表面电场分布。图中颜色代表电场的强度,箭头表示入射电场的方向。图 3.2 (b) 为金纳米粒子上包含法线的圆周上电场强度的分布。相对电场强度以诱导电场强度和入射电场强度比值的平方表示。图中最外圈的数字表示圆周上不同点的相对角度,0 和 180 度为与入射激光偏振方向平行的两个极点,90 和 270 度则为垂直于入射激光偏振方向的两个极点;中间虚线的圆圈表示电场强度 $(|E/E_0|^2)$ 。图 3.2 (c) 为在几何坐标中的粒子圆周上的电场强度分布。

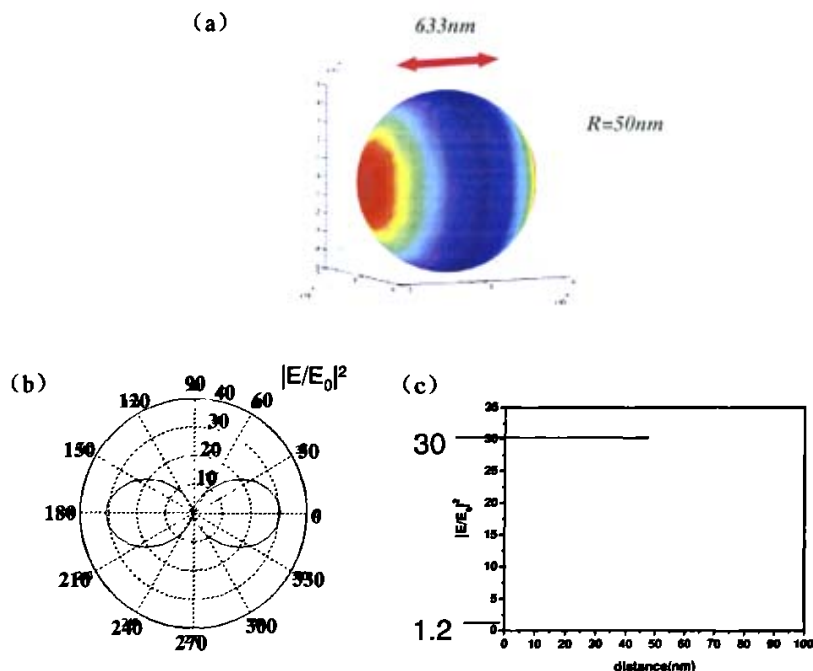


图 3.2 直径为 100nm 的金纳米粒子在 633nm 激光照射下的表面电场分布。

(a) 粒子的表面电场分布；(b) 粒子圆周上在角度坐标中的电场分布；

(c) 粒子圆周上在位置坐标中的电场分布

粒子的大小不同，相应的极化率也不同，表面等离子体共振的最大吸收峰位也不一样。粒子越大，则吸收峰位越红移，无穷大即相当于块体材料，表面等离子体振荡的能量很低，吸收处于红外区。因此，对于一系列不同粒径的金纳米粒子，在相同波长的激光照射下，产生的诱导电场强度和分布都不一样。图 3.3 (a) ~ (e) 分别为半径 20nm, 40nm, 60nm, 80nm 和 120nm 的金纳米粒子在 633nm 波长激光激发下的表面电场分布。激光偏振方向如箭头所指方向。图 (f) ~ (h) 分别为半径 20nm, 40nm 和 60nm 的金纳米粒子的表面电场在角度坐标中的分布。由图 (a) ~ (e) 可见，金纳米粒子的粒径越大，表面的诱导电场分布越不均匀，对称性越低；半径小于 60nm 的金纳米粒子表面电场可近似认为是轴对称分布，而半径大于 60nm 的金纳米粒子的表面电场则呈面对称分布，尤其是半径为 120nm 的金纳米粒子，表面电场出现四个最强点。从光散射的原理上讲，对于粒径小的粒子，认为是 Mie 散射，可将粒子假设为偶极子，而对于粒径较大的粒

子,则必须考虑四极子甚至八极子效应。另一方面,在特定波长的入射激光照射下,粒子的表面电场强度随着粒径不同而变化。从图 3.3 (f) ~ (h) 可知,在半径分别为 20nm, 40nm 和 60nm 的三种金纳米粒子中,半径 40nm 的金纳米粒子表面电场最强,最强处电场平方大于 30; 半径 20nm 的金纳米粒子表面电场次之,最强处电场平方约为 22; 半径 60nm 的金纳米粒子表面电场最弱,最强处电场平方只有 15 左右。这也可解释第二章中金纳米粒子密堆积结构中增强因子随粒径增加先增大后减小的现象。

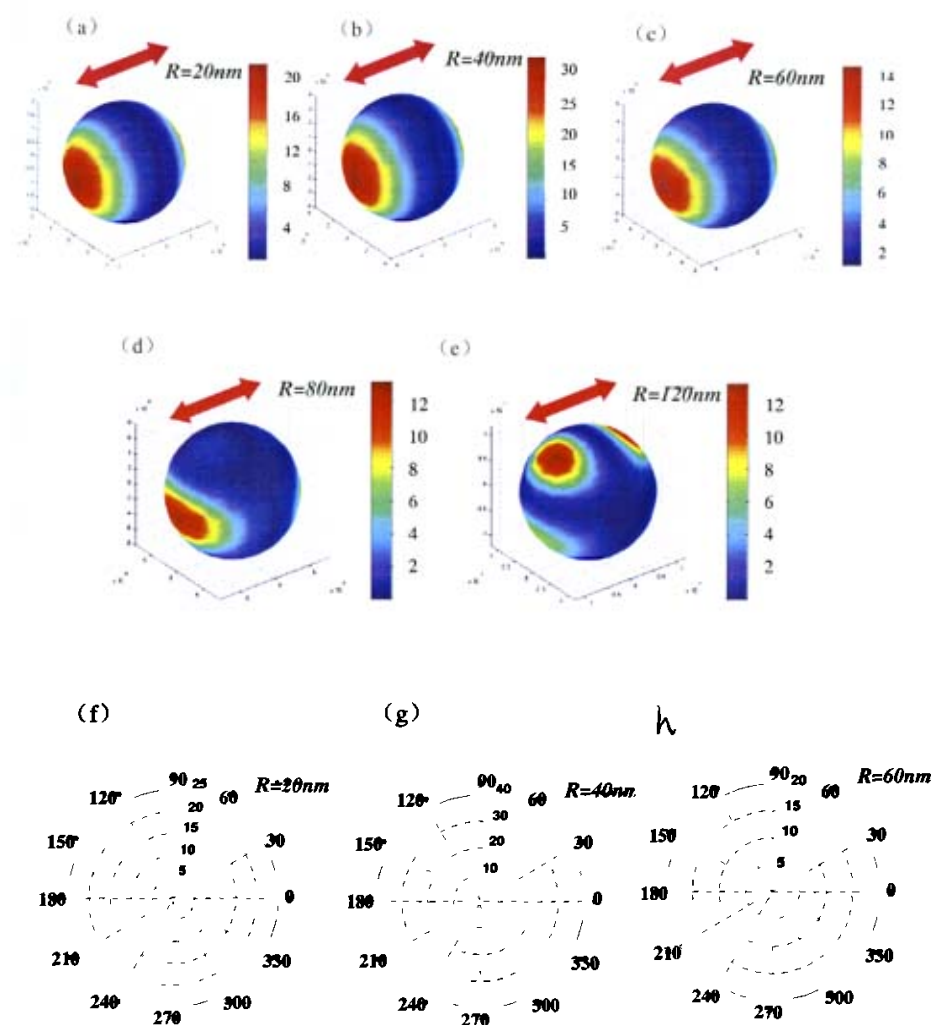


图 3.3 (a) ~ (e) 分别为半径 20nm, 40nm, 60nm, 80nm 和 120nm 的金纳米粒子在 633nm 波长激光激发下的表面电场分布; (f) ~ (h) 分别为半径 20nm, 40nm 和 60nm 的金纳米粒子的表面电场在角度坐标中的分布,角度的定义同上

金纳米粒子表面的诱导电场强度随着离粒子表面的距离而成指数衰减。图 3.4 中 (a) ~ (e) 分别为半径为 20nm, 30nm, 40nm, 50nm 和 60nm 的金纳米粒子在 633nm 激光照射下过粒子球心且垂直与入射方向的横截面上电场的分布, 图中箭头表示入射激光的偏振方向, 而右边的颜色标尺的单位为电场强度的常用对数 ($\log(M)$)。

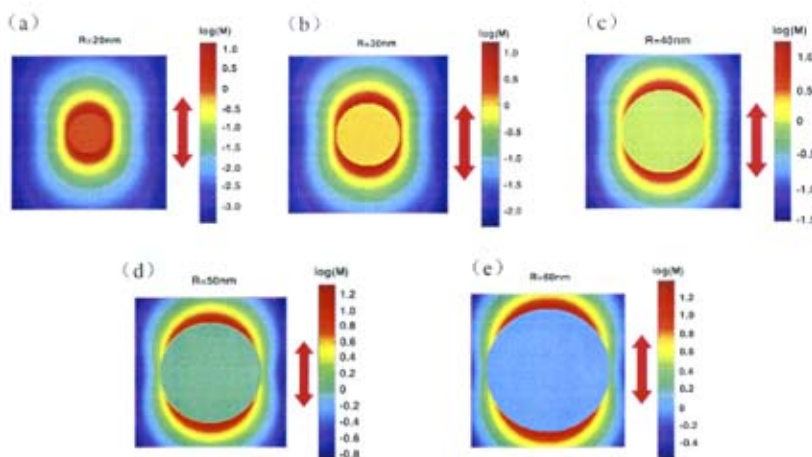


图 3.4 单个金纳米粒子在 633nm 激光照射下过球心且垂直入射方向的横截面上的电场分布, 粒子半径分别为: (a) 20nm; (b) 30nm; (c) 40nm; (d) 50nm; (e) 60nm。

对于两个互相靠近的金纳米粒子, 当粒子间距较小时, 粒子会感受到彼此的诱导电场, 从而产生电磁耦合效应。当入射激光偏振方向平行于粒子连线方向时, 耦合之后的电场强度将远远高于单个粒子的诱导电场; 而当入射激光偏振方向垂直于粒子连线方向时, 耦合效应则会很弱, 耦合之后的电场强度只比单个粒子的诱导电场强度略强。图 3.5 为两个半径为 30nm、间距为 5nm 的金纳米粒子在 633nm 激光照射下发生电磁耦合的电场分布图, (a)、(b) 分别为入射激光偏振方向与粒子连线方向平行时过球心且与入射方向垂直的横截面和垂直于粒子连线且过粒子连线中点的平面; (c)、(d) 为入射激光偏振垂直于粒子连线时相应的平面。

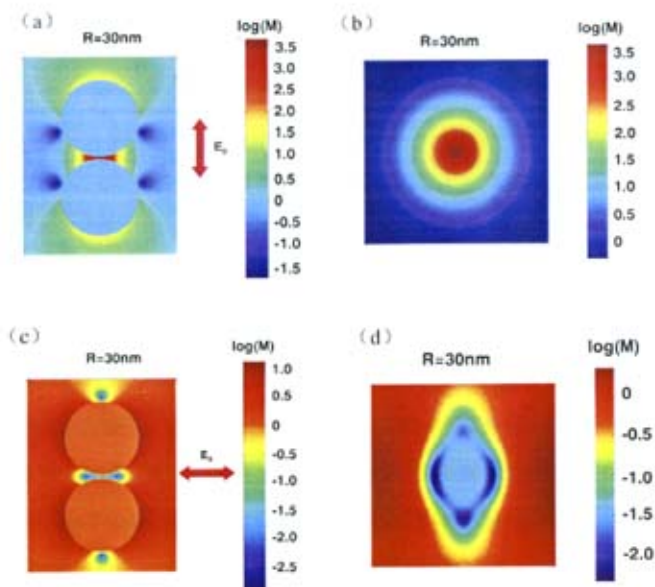


图 3.5 半径为 30nm、间距 5nm 的两个金纳米粒子在 633nm 激光照射下的电磁耦合；

(a)、(b) 入射激光偏振方向平行于粒子连线方向；

(c)、(d) 入射激光偏振方向垂直于粒子连线方向。

可见，当入射激光偏振方向平行于粒子连线方向时，粒子之间的狭缝处电场最强，增强达到 $\sim 10^4$ ；而当激光偏振方向垂直于粒子连线方向时，同样的位点处电场相对于入射电场甚至没有增强。这种电磁耦合可以用简单的偶极子模型来解释。假设粒子在激光诱导下形成偶极子，当入射激光的电场方向平行于粒子连线时，粒子中间电荷相反的两极相对，电荷相互作用导致产生较强的电场；当入射激光电场垂直于粒子连线时，粒子中间没有电荷相互作用，因此诱导电场的强度和单个粒子的诱导电场强度相当。

第二节 金纳米粒子的 AFM 操纵

原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 操纵主要通过设计程序控

制针尖的动作来实现,其基本思路是:先进行 AFM 成像,获取成像范围内各点的位置坐标,然后抬起针尖,把针尖移动到图像中心位置,再移至设定的针尖路径的起点,关闭反馈,下压针尖,下压的距离可按照需求设定;移动针尖至所设定路径的终点,再抬起针尖,进行正常的 AFM 扫描成像;在针尖下压移动的过程中,由于反馈已关闭,因此,即使针尖感受到大于成像时的作用力也不会抬起,从而可推动目标移动。

首先必须说明的是,对于金纳米粒子进行 AFM 操纵,制备可控的排列结构,则必须知道金纳米粒子被移动的距离,以及在可控排列结构中金纳米粒子之间的距离。由于存在针尖的卷积效应,AFM 的横向分辨率较低,金纳米粒子在水平面内移动的距离不好估算;一般取金纳米粒子纵向高度的最高点作为金纳米粒子的中心,粒子中心移动的距离即为金纳米粒子移动的距离。即使如此,金纳米粒子中心的确定仍然存在一定的偏差,一方面必须假设金纳米粒子为球形粒子,另一方面,在常规模式显示的 AFM 图中进行 section 分析,金纳米粒子的最高点不能严格确定,偏差的大小取决于金纳米粒子本身的大小。如图 3.6 (a) 所示,在普通模式显示的金纳米粒子 AFM 图中,从 section 分析中量得高度为 59.1nm,但是从图 (b) 可见,该粒子最高点的定位仍存在 $\sim 10\text{nm}$ 的不确定度。

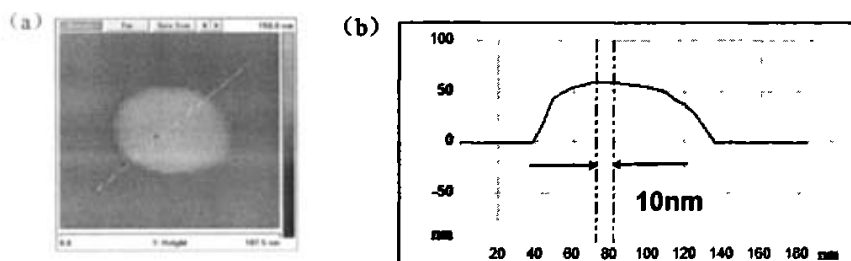


图 3.6 (a) 金纳米粒子的 AFM 成像(190nm $\times$ 190nm); (b) 相应的 section 分析

为了更为方便地确定金纳米粒子的最高点,我们采用等高线模式来显示 AFM 形貌图,调整 z 方向的 data scale,使中心位置区域显示的面积最小。图 3.7 (a) 为图 3.6 (a) 中的金纳米粒子改用等高线模式显示之后的结果,可见,在等高线模式下,更容易分辨金纳米粒子的中心位置,即最高点,图中颜色最深的中心点即为粒子最高点; (b) 图为相应的 section 分析图。

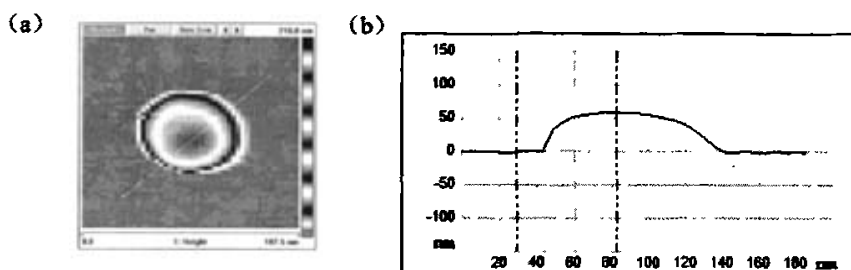


图 3.7 (a) 以等高线模式显示的金纳米粒子(190nm×190nm); (b) 相应的 section 分析

可见, 以等高线模式显示 AFM 图, 与常规模式显示的 AFM 图相比, 可以更为精确地确定金纳米粒子的最高位点, 即球形粒子的中心位置。同时, 以等高线模式显示高度图的另一个优势是可以在相同的 data scale 下观察到高度相差很大的对象, 如~1nm 高的碳纳米管和 80nm 高的金纳米粒子, 而普通显示的模式下则只能观察到金纳米粒子。图 3.8 (a) 为以普通模式显示的金纳米粒子和碳纳米管的 AFM 图, data scale 为 100nm, 只能隐约看到碳纳米管的轮廓, 如箭头所示; (b) 为以等高线模式显示的相应的结果, data scale 为 200nm, 碳纳米管则清晰可见。这对于以金纳米粒子增强碳纳米管拉曼散射的工作中判断粒子和碳纳米管之间的距离有很大帮助。

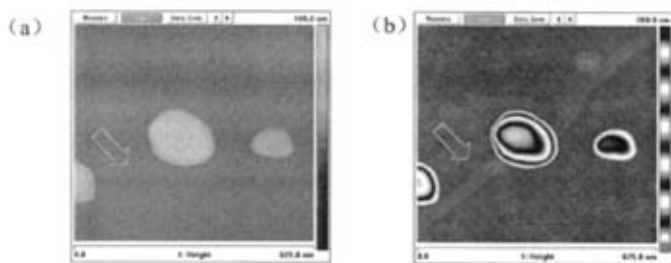


图 3.8 (a) 以普通模式显示的金纳米粒子和碳纳米管的 AFM 图(625nm×625nm);

(b) 以等高线模式显示的相应的结果(625nm×625nm)

基于前述 AFM 操纵的原理, 可以对纳米尺度的对象进行操纵, 如金纳米粒子以及碳纳米管。图 3.9 为典型的对金纳米粒子操纵前后的 AFM 图 (振幅像, 扫描范围: 900nm×900nm), (a) 为操纵之前的 AFM 成像, (b) 为操纵之后的

AFM 成像。

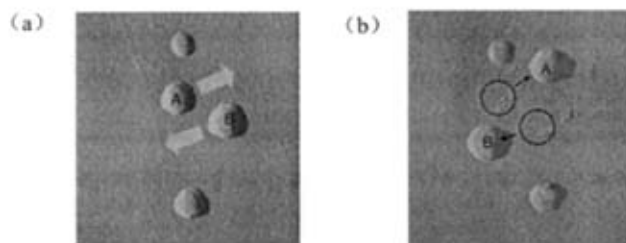


图 3.9 金纳米粒子操纵前后的 AFM 图（振幅像， $900\text{nm} \times 900\text{nm}$ ）；

（a）操纵之前（b）操纵之后

从图可见，金纳米粒子 A 和 B 分别被推离了原来的位置。图 3.9（a）中，箭头方向为操纵过程中针尖的移动方向，（b）中虚线圆圈表示金纳米粒子 A 和 B 的初始位置，而 A、B 的终点位置分别离开了初始位置约 200nm 。

可见，利用 AFM 操纵可以方便地在较大范围内（ 100nm 以上，甚至微米级大小的范围）移动金纳米粒子；另一方面，通过精细的控制针尖的路径，可以在很小的范围内（如 30nm 以下的范围）对金纳米粒子进行更为精确的操纵。图 3.10 为以等高线模式显示的金纳米粒子和碳纳米管在操纵前后的 AFM 成像，data scale 为 200nm ，金纳米粒子高度为 72nm ，碳纳米管高度为 1.5nm 。

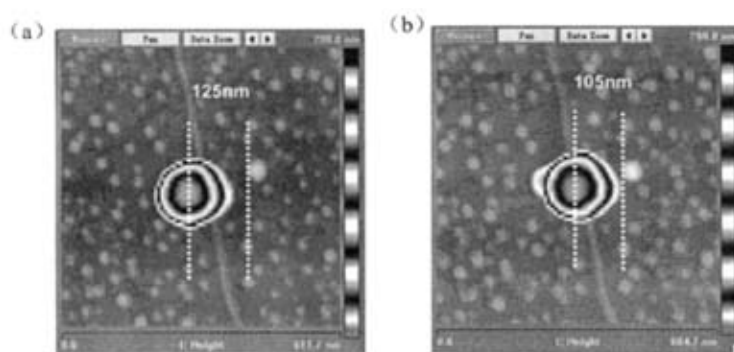


图 3.10 （a）、（b）金纳米粒子操纵前后的 AFM 图，粒子被移动 $\sim 20\text{nm}$

图中以右侧的白色亮点的左边缘（右边线条）为参考，图（a）中金纳米粒

子的中心离参考点距离为 125nm，经过操纵之后，从图 (b) 可见，金纳米粒子的中心离参考点距离为 105nm，即金纳米粒子被推动了 20nm。

在金纳米粒子和碳纳米管的体系中，为了在操纵金纳米粒子的同时不操纵碳纳米管，对金纳米粒子操纵时针尖的路径必须避开碳纳米管，尤其是在把金纳米粒子从碳纳米管附近推开的时候。图 3.11 (a) 为金纳米粒子处于碳纳米管附近的示意图，以黑色圆圈表示金纳米粒子的实际大小，浅色的圆圈表示 AFM 成像得到的粒子大小。如果要把金纳米粒子从碳纳米管附近推开，可按照图中虚线箭头表示针尖路径进行操纵，一次操纵之后可得到图 (b) 所示的结果，此时再进行操纵必须从金纳米粒子的上方或者下方开始，如图 (b) 和 (c) 中箭头所示，重复 (b) 和 (c)，直到金纳米粒子离开碳纳米管一定的距离，如图 (d) 所示，再通过一步操纵即可推开；另外，在操纵的过程中不必考虑成像时的卷积放大效应，因为卷积放大效应正是由针尖本身导致的。

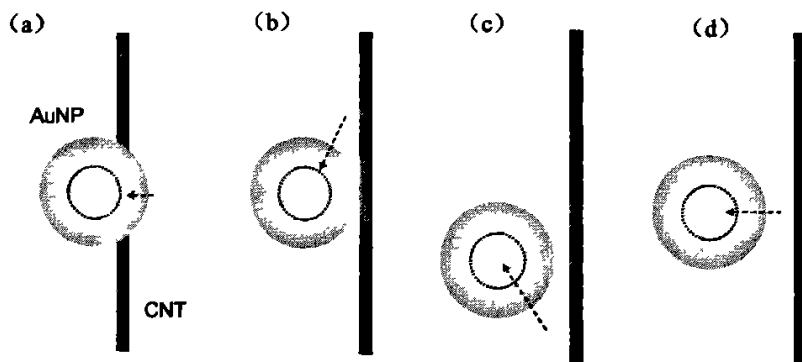


图 3.11 推开碳纳米管附近金纳米粒子的 AFM 操纵过程示意图

经过在对操纵之后的金纳米粒子成像的过程中，必须注意的一个问题是：金纳米粒子在溶胶中通过静电吸引作用组装在基片表面，经过 AFM 操纵之后，粒子偏离了原来的位置，与基底之间无法形成静电吸引作用，而只有范德华作用力，因此与基底的作用力很弱，以至于在成像的过程中对针尖施加的作用力就有可能推动粒子，无法使粒子保持在期待的位置。

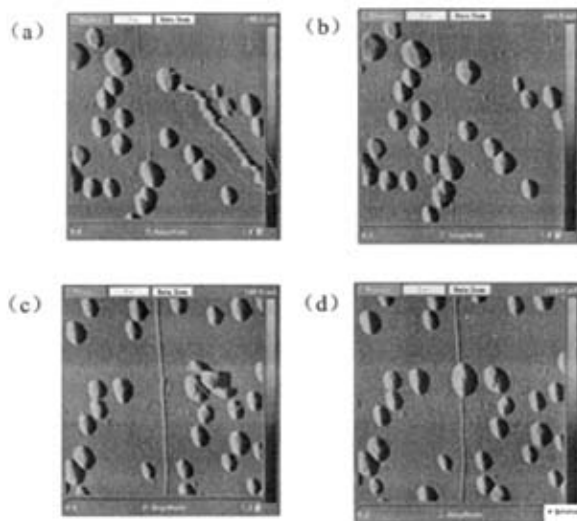


图 3.12 操纵之后的金纳米粒子在成像过程中的移动；

(a)、(c) 假像；(b)、(d) 真实的像。图中均为振幅像，扫描范围为 $1.8\mu\text{m} \times 1.8\mu\text{m}$

图 3.12 (a) 为金纳米粒子经过 AFM 操纵之后的形貌图（振幅像， $1.8\mu\text{m} \times 1.8\mu\text{m}$ ），图中可见有长约 1 微米的线状物，实际上是由于被操纵的金纳米粒子在成像过程中的移动所致，针尖在水平方向每进行一次扫描，金纳米粒子就被推着移动一段距离，直到被推出扫描范围之外，从而形成线状物质的假像；图 (b) 为相同区域正常的 AFM 成像。图 (c) 为另一种假像，金纳米粒子似乎碎裂成三个小碎片，这也是由于金纳米粒子在成像过程中的移动所导致；(d) 图为与 (c) 对应的正常的 AFM 成像。

另外一个在操纵金纳米粒子的过程中经常会遇到的问题是金纳米粒子在针尖上的粘附。在操纵的过程中，针尖和金纳米粒子之间的作用力较大，而金纳米粒子一旦被推离了原来的位置，和基底之间的作用力变的很弱，因此金纳米粒子很有可能粘附在针尖表面，一方面使成像变差，例如出现双针尖现象，另一方面，一个金纳米粒子可能要经过多次操纵之后才到达指定的位置，很有可能在最后一次的操纵中被针尖粘附上而导致前功尽瘁。为了缓解和避免这种现象，可事先对针尖表面进行一定的化学修饰，降低针尖的表面活性。对于硅针尖，可用硅烷化

试剂来修饰；由于对针尖表面不能像普通的硅片样品一样超声和用 piranha 溶液处理，只能把针尖浸泡于硅烷化试剂的溶液中，通过延长时间来提高组装密度；当然，由于没有经过 piranha 溶液处理，硅针尖表面的硅羟基较少，即使所有硅羟基都吸附上硅烷化试剂，总的组装密度仍比较低。通过对比硅烷化试剂处理前后的硅针尖对金纳米粒子的操纵和成像，发现处理之后的硅针尖粘附粒子的概率明显降低。此处只是从实验中观察到的针尖粘附粒子的概率和使用寿命来比较，无法用数据说明。对于其它种类的针尖，如氮化硅针尖，由于表面活性很低，无法进行化学修饰，而氮化硅针尖粘附粒子的概率也较高，与普通的硅针尖相当。

第三节 金纳米粒子可控排列结构的制备及其 SERS 特性

利用 AFM 操纵可以推动金纳米粒子，使金纳米粒子排列成一定的结构，在这种结构上组装拉曼探针分子，则可研究金纳米粒子可控排列结构的 SERS 特性。由于采用的探针分子相同，化学增强的贡献可认为是一致的，因此可改变金纳米粒子的大小、排列方式、粒子间距以及入射激光的偏振方向，研究这些参数对电磁增强的影响。

实验和理论都表明，在 633nm 波长的激光激发下，粒径约 60nm 的金纳米粒子的电磁增强程度最高。因此，本实验选用粒径约 60nm 的金纳米粒子，以保证能够获得三四个甚至单个金纳米粒子增强的拉曼信号。

由于进行操纵之前针尖必须先扫描成像，在扫描样品表面的时候，针尖很有可能粘附表面的杂质，而在下一步的操纵过程中就有可能把杂质引入到金纳米粒子表面，因而在 SERS 测试的过程中出现杂质峰。这些杂质峰往往没有规律，且随时间变化。另一方面，在进行操纵时针尖和金纳米粒子之间的作用力比较大，很有可能破坏金纳米粒子表面的探针分子膜，而被破坏的区域又很有可能在增强的过程中处于“热点”位置，导致操纵前后的 SERS 强度无法比较。因此，为了避免操纵过程中引入的杂质分子对探针分子 SERS 光谱的影响以及针尖破坏探针分子膜的影响，我们在操纵之后把样品再放于探针分子溶液中长时间组装，使探针分子取代吸附的杂质分子，同时修补被破坏的分子膜，再进行拉曼测试。

在考虑并解决以上问题的基础上，我们用 AFM 操纵制备金纳米粒子的可控

排列结构，并研究其 SERS 特性。

实验采用的拉曼探针分子为对-巯基甲苯。把表面组装有金纳米粒子的样品浸泡于浓度为 $\sim 1\text{mmol/L}$ 的对-巯基甲苯的乙醇溶液中 24 小时，取出后用乙醇轻缓冲洗，高纯氮气吹干，然后进行拉曼测试。以半波片改变入射激光的偏振方向，具体实验配置见实验部分。图 3.13 为对-巯基甲苯分子的常规拉曼光谱和表面增强拉曼光谱。

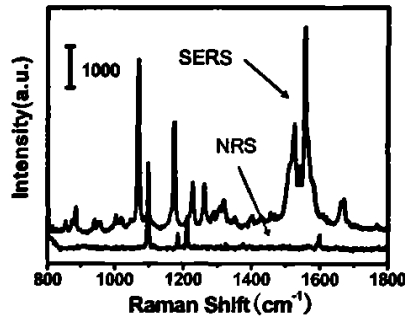


图 3.13 对-巯基甲苯分子的常规拉曼光谱和表面增强拉曼光谱

图 3.14 (a) 为排列成线状的四个金纳米粒子的 AFM 图，扫描范围为 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ ，四个金纳米粒子分别从较远的位置被推过来，从上到下分别以 A、B、C、D 表示，粒子直径分别为 54nm、60nm、50nm、60nm，粒子的中心间距分别为 $\sim 160\text{nm}$ 、 $\sim 150\text{nm}$ 、 $\sim 190\text{nm}$ ，可见都大于粒子直径的 2.5 倍，因此，粒子之间的电磁耦合可以忽略不计。在此结构上测得对-巯基甲苯分子的表面增强拉曼光谱强度 (1077cm^{-1} 峰) 随偏振角的关系如图 3.14 (b) 所示 (曝光时间为 100s)。激光功率密度约为 $0.2\text{mW}/\mu\text{m}^2$ 。

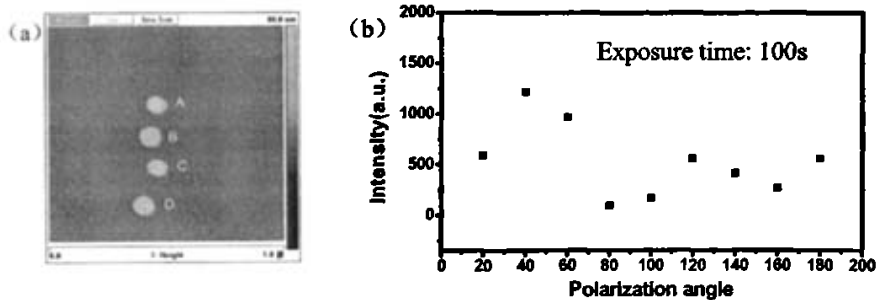


图 3.14 (a) 线状排列的 4 个金纳米粒子的 AFM 图($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$)；

(b) 对-巯基甲苯分子的 SERS 强度 (1077cm^{-1} 峰) 与偏振角的关系

此处偏振角的定义为入射激光的偏振方向与金纳米粒子排列方向之间的夹角。可见, SERS 光谱强度对偏振角没有明显的依赖关系, 平均强度约 $\sim 500\text{cps}$ 。由于粒子之间没有电磁耦合, 这个结果应与单个粒子的 SERS 增强偏振角依赖关系一致。至于图 3.14 (b) 中数据点的起伏, 可能是由金纳米粒子本身的形貌决定的, 即金纳米粒子并不是严格的球形粒子, 但是由于 AFM 成像的放大效应, 在 AFM 图中分辨不出来。因此, 可能由于四个粒子的长短轴取向不一致, 导致增强程度对入射偏振角仍有一定的依赖关系。图 3.15 为金纳米粒子典型的 SEM 图, 可见有不少粒子非理想的球形粒子。

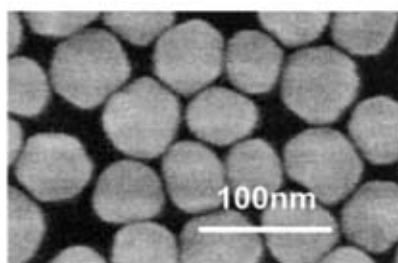


图 3.15 平均粒径约为 60nm 的金纳米粒子的 SEM 图

进一步操纵之后, 金纳米粒子排列更为紧密, 粒子间距进一步减小, 如图 3.16 (a) 所示 ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$)。粒子中心间距从上到下分别为 $\sim 80\text{nm}$ (AB)、 $\sim 100\text{nm}$ (BC)、 $\sim 80\text{nm}$ (CD), 此时, 任何相邻的两个金纳米粒子之间都存在电磁耦合作用, 可以预料增强程度远远强于操纵之前粒子的增强。(b) 图为 1077cm^{-1} 峰强度的偏振依赖关系, 激光功率密度仍为 $\sim 0.2\text{mW}/\mu\text{m}^2$, 曝光时间为 10s。

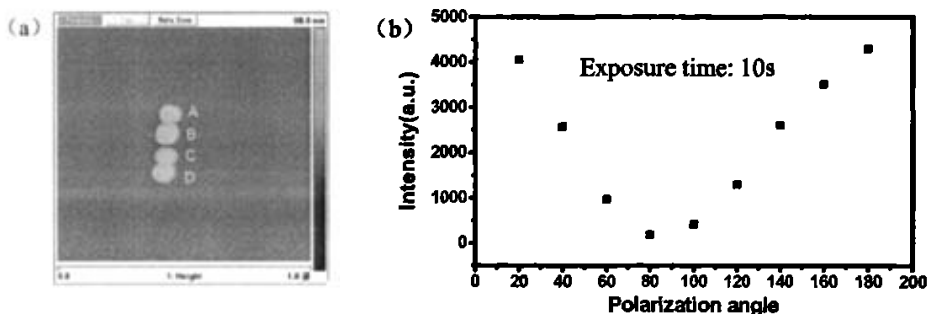


图 3.16 (a) 操纵之后的金纳米粒子排列结构的 AFM 图($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$);

(b) 1077cm^{-1} 峰强度的偏振依赖关系

可见，一方面 SERS 强度比操纵之前明显增强，另一方面 SERS 强度出现明显的偏振依赖关系：当入射激光偏振平行于粒子连线方向的时候，增强程度最高，SERS 强度比操纵之前高约两个数量级，达到 $\sim 4500\text{cps}$ ；而当入射激光偏振方向垂直于粒子连线方向的时候，增强程度最低，SERS 强度与操纵之前的强度相当，即相当于单个金纳米粒子的增强程度。图 3.17 为不同偏振角下的 SERS 光谱。

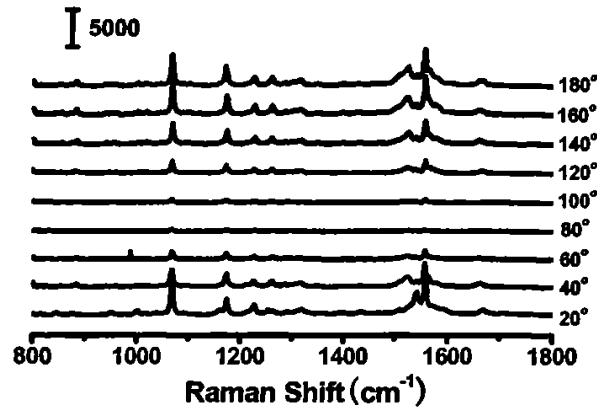


图 3.17 不同偏振角下对-巯基甲苯的 SERS 光谱

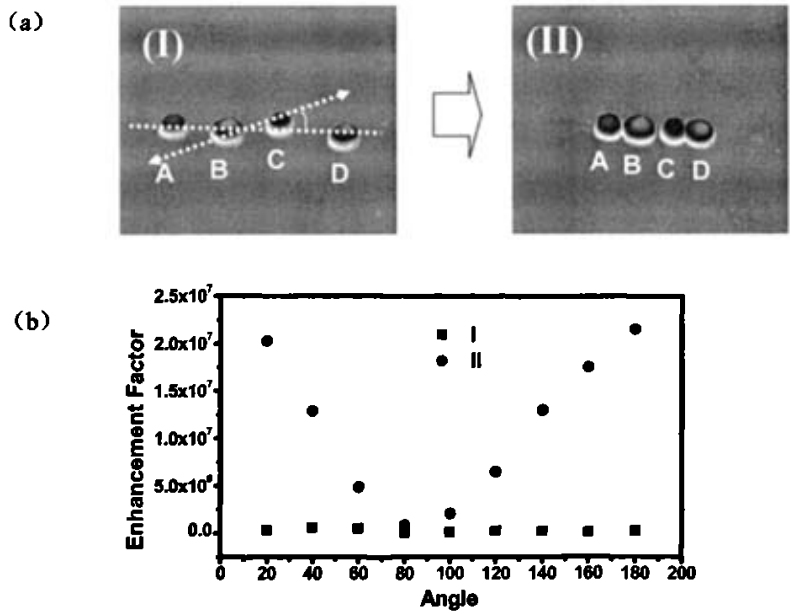


图 3.18 (a) 操纵前后金纳米粒子的 AFM 图(3D 模式， $800\text{nm} \times 800\text{nm}$)；

(b) 操纵前后金纳米粒子排列结构增强因子的偏振依赖关系

把光谱峰的强度按照第二章中的公式换算为增强因子之后,可得增强因子随偏振角的变化关系。图 3.18 (a) 为操纵前后形貌的比较,虚线表示偏振角的定义方法;(b) 图为操纵前后增强因子的偏振依赖关系。

可见,对于金纳米粒子较为分散的排列结构(图 3.14 (a)),平均增强因子约为 2.5×10^5 ,也就是单个金纳米粒子的平均增强因子;金纳米粒子之间的距离减小之后,增强因子增加,入射偏振平行于粒子连线方向时,增强因子增加了两个数量级,达到 $\sim 2.2 \times 10^7$,而当入射偏振垂直时增强因子并没有明显的增加,约为 9×10^5 ,处于单个金纳米粒子增强因子的量级。这个增强因子值高于粒子分散排列结构的增强因子,这是因为入射垂直偏振(90 度偏振角)时互相靠近的粒子之间仍存在一定程度的耦合,只是耦合程度远远弱于入射平行偏振(0 度偏振角)时的电磁耦合;另一方面,粒子间距减小之后,出现了明显的偏振依赖关系,而增强之前由于单个粒子形貌导致的偏振依赖关系可忽略不计,增强主要来源于粒子之间的电磁耦合,反映了粒子之间是电磁增强程度最高的位点,与理论预期的结果相符。

为了解释四个金纳米粒子的电磁耦合增强,我们从理论上计算了操纵前后金纳米粒子的电磁增强。计算的方法同本章第一节,一般认为电磁增强的增强因子约等于电场增强的四次方。图 3.19 为实验估算的增强因子和理论计算的电磁增强 $|E/E_0|^4$ 的结果以及偏振依赖关系,其中 E 和 E_0 分别为诱导电场和入射电场的强度。

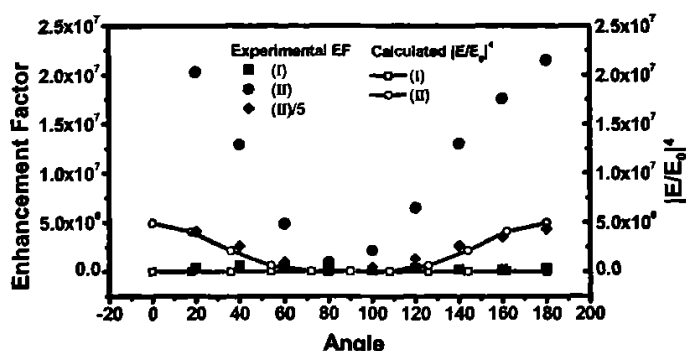


图 3.19 实验增强因子和理论计算的电场增强的偏振依赖关系

图中■表示操纵之前金纳米粒子间距较大时测得的表观增强因子与偏振角

的关系, ●表示操纵之后测得的增强因子随偏振角的变化, ◆表示把操纵之后金纳米粒子的增强因子除以 5 之后的值; 连接□和○的曲线分别表示计算得到的操纵前后金纳米粒子排列结构的电场增强值, 以 $|E/E_0|^4$ 表示。从图可见, 操纵之前, 由于金纳米粒子之间不存在电磁耦合, 总的增强相当于单个金纳米粒子增强的加和。由于实际上金纳米粒子不是理想的球形, 而理论计算的时候都假设为球形粒子, 因此实验测得的增强因子与理论计算的电场增强差别较大; 对于操纵之后的金纳米粒子排列结构, 粒子之间的电磁耦合效应已经掩盖了粒子不规则形貌的影响, 电磁增强主要来源于粒子之间的耦合, 理论计算的电磁增强在入射偏振平行时约为 5×10^6 , 而实验测得的增强因子为 2.2×10^7 , 比理论值高 5 倍左右。如果把实验测得的增强因子都除以 5, 如图中◆所表示的点, 则与理论计算得到的电场增强值以及偏振依赖关系都吻合得很好。考虑到存在化学增强的作用, 一般认为是 $10 \sim 10^2$ 量级, 理论计算得到的电磁增强比实验测得的增强因子低 5 倍左右是可以理解的。

通过 AFM 操纵还可以制备较为复杂的金纳米粒子排列结构。改变结构中单个金纳米粒子的位置, 可调控粒子排列结构对入射光的响应, 也就是调控 SERS 增强效果。图 3.20 为三个金纳米粒子排列结构的 AFM 图(高度像, $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$), 分别标记为 E、F、G, 粒径分别为: 62nm、64nm、60nm, 粒子的中心间距分别为 $\sim 65\text{nm}$ (E、F) 和 $\sim 180\text{nm}$ (F、G)。

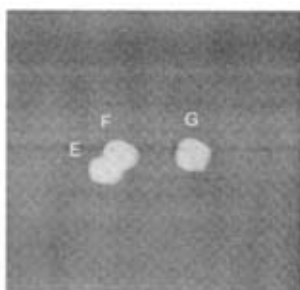


图 3.20 三个金纳米粒子排列结构的 AFM 图(高度像, $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$)

显然, 粒子 E、F 处于耦合作用的范围内, 而粒子 F、G 的中心间距大于粒子直径的 2.5 倍, 因此粒子 G 和 F 之间不会产生电磁耦合作用, 此结构在激光照

射下总的电磁增强应来自于 E 和 F 之间的电磁耦合与粒子 G 单独增强的加和。由前述实验结果可知, 粒子近距离耦合之后的电磁增强程度远高于单个粒子的电磁增强; 因此, 此结构的电磁增强以粒子 E 和 F 之间的电磁耦合为主。图 3.21 为该结构的增强因子对偏振角的依赖关系。测试条件和增强因子的算法与前述方法一致。此处偏振角的定义为入射激光偏振方向和粒子 E、F 的中心连线之间的夹角。

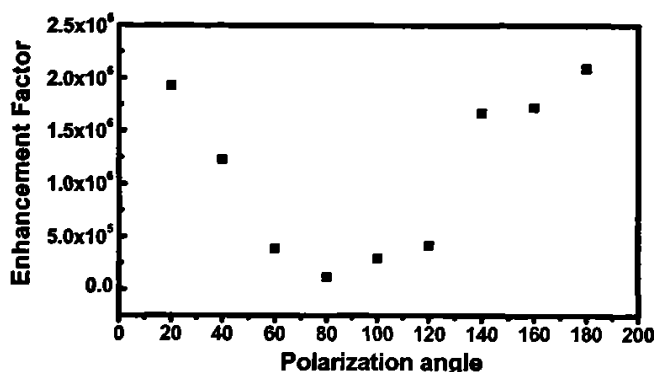


图 3.21 三个金纳米粒子排列结构的增强因子与偏振角的关系

可见, 增强因子的偏振角依赖关系和前述四个排列为线状相互耦合的金纳米粒子结构一致。当入射激光偏振方向平行于粒子 E、F 连线时, 由于存在较强的电磁耦合作用, 增强程度最高, 达到 $\sim 2 \times 10^6$; 而垂直于 E、F 连线时, 电磁耦合作用最弱, 相当于单个粒子的增强, 增强因子最低, 只有 $\sim 2 \times 10^5$ 。和前面四个粒子的结果相比, 单个粒子的增强因子也处于相同的数量级; 另一方面, 入射偏振平行 (0 度偏振角) 时的增强因子比入射偏振垂直 (90 度偏振角) 时的值高一个数量级 (~ 10), 而四个耦合的粒子 (图 3.16 (a)) 相应的差值为两个数量级 ($\sim 10^2$)。可见, 参与耦合的粒子数越多, 耦合程度越高。

如果把金纳米粒子 G 推到与 F 存在耦合作用的范围内, 则增强程度进一步增加。图 3.22 (a) 为操纵之后的 AFM 图 (高度像, $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$), 粒子 E 和 F 的位置没有变化, 粒子间距仍为 $\sim 65\text{nm}$, 而粒子 G 与 E、F 同处于一条线上, G 和 F 的中心间距也为 $\sim 65\text{nm}$ 。图 (b) 为相应的增强因子与偏振角的关系。

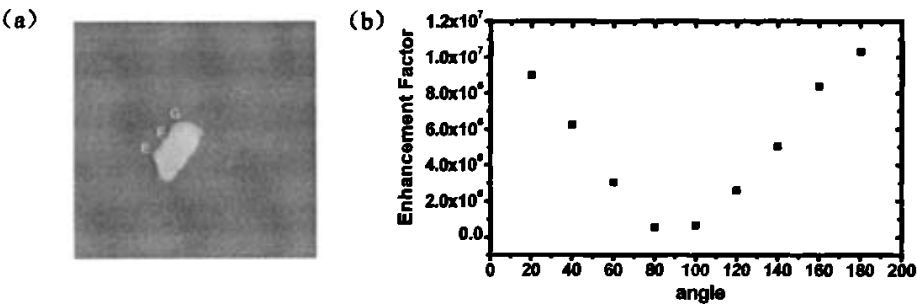


图 3.22 (a) 操纵之后三个金纳米粒子排列结构的 AFM 图($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$);
(b) 相应的增强因子与偏振角的关系

可见, 增强因子与偏振的依赖关系和两个粒子以及四个线状排列的粒子耦合的情况一样: 0 度偏振角下增强程度最高, 90 度偏振角下增强程度最低。对于图 3.22 (a) 中的三个线状排列的粒子, 入射偏振平行时增强因子为 $\sim 1 \times 10^7$, 而入射偏振垂直时增强因子为 $\sim 5.5 \times 10^5$ 。在表 3.1 中分别列出不同数目的金纳米粒子近距离耦合情况下的增强因子。从 AFM 结果可知, 在以上耦合的情况下, 相邻粒子之间几乎处于接触的状态。由于粒子的中心间距近似等于粒子直径, 粒子处于紧邻状态。从 AFM 图中无法得出粒子中心间距的精确值, 因此, 这三种情况下都近似认为粒子间距约为两个单分子层的厚度, 即约 1nm, 并且作为理论计算时粒子间距的值。

表 3.1 不同数目的金纳米粒子近距离耦合下的增强因子

	2AuNPs (E、F)	3AuNPs (E、F、G)	4AuNPs (A、B、C、D)
平行偏振	$\sim 2.0 \times 10^6$	$\sim 1.0 \times 10^7$	$\sim 2.2 \times 10^7$
垂直偏振	$\sim 2.0 \times 10^5$	$\sim 5.5 \times 10^5$	$\sim 9.0 \times 10^5$

可见, 对于粒径为 $\sim 60\text{nm}$ 的金纳米粒子, 在不存在耦合效应的情况下, 增强因子约为 2.5×10^5 , 可认为是单个金纳米粒子的增强因子值; 当入射激光偏振垂直于粒子连线方向时, 耦合效应很弱, 仍可认为是单个粒子增强的效果。从表 3.1 可见, 对于 2 个、3 个和 4 个金纳米粒子紧密排列结构, 入射偏振垂直时增强因子分别为 $\sim 2.0 \times 10^5$ 、 $\sim 5.5 \times 10^5$ 、 $\sim 9.0 \times 10^5$, 都处于单个金纳米粒子的增

强因子的数量级 (10^5), 而且随着粒子数增加稍有增加, 反映了垂直偏振时仍存在一定程度的耦合作用; 而入射偏振平行时增强因子分别为 $\sim 2.0 \times 10^6$ 、 $\sim 1.0 \times 10^7$ 、 $\sim 2.2 \times 10^7$, 分别比入射偏振垂直时高了约 10、18、25 倍。可见, 随着耦合粒子数增加, 增强程度也逐渐增加。

把单个金纳米粒子以及粒子数从 2~4 的金纳米粒子紧密排列结构的增强因子值与粒子数的关系作图 (粒子的平均粒径为 $\sim 60\text{nm}$), 如图 3.23 (a) 所示。图 (b) 为把增强因子的常用对数对粒子数作图, 可以更明显地反映出增强因子随粒子数增加而变化的规律。可见, 当入射激光偏振方向与粒子排列方向平行时, 增强因子值随粒子数增加而迅速增加, 粒子数从 1 到 4, 增强因子增强了约两个数量级, 而当入射激光偏振方向与粒子排列方向垂直时, 增强因子值随粒子数增加也有所增加, 但是增加的趋势缓慢的多, 粒子数从 1 到 4, 增强因子只增加了 3.6 倍; 虽然增强因子增加的幅度很小, 但是仍在一定程度上说明当入射激光偏振方向与粒子连线方向垂直时, 粒子之间仍存在一定程度的电磁耦合, 并且耦合程度随着粒子数增加而有所增加。

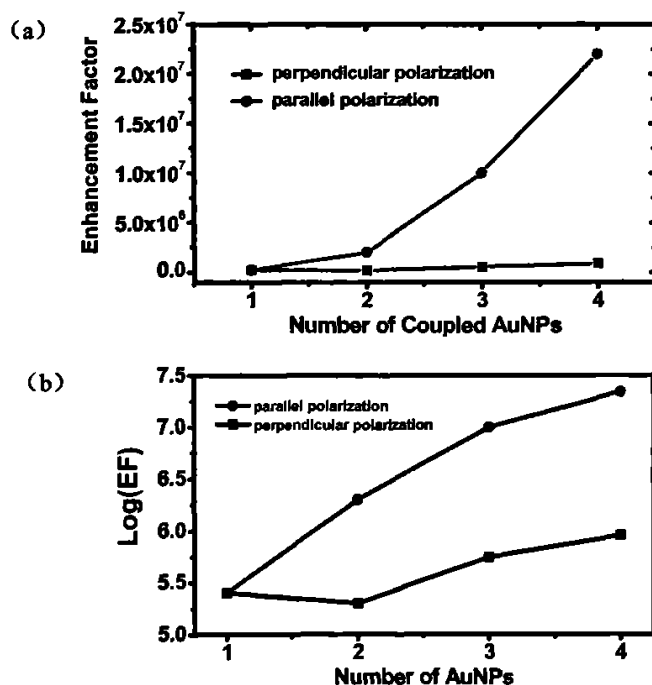


图 3.23 (a) 不同数目金纳米粒子耦合的增强因子与粒子数的关系曲线

(b) 增强因子的常用对数与粒子数的关系曲线

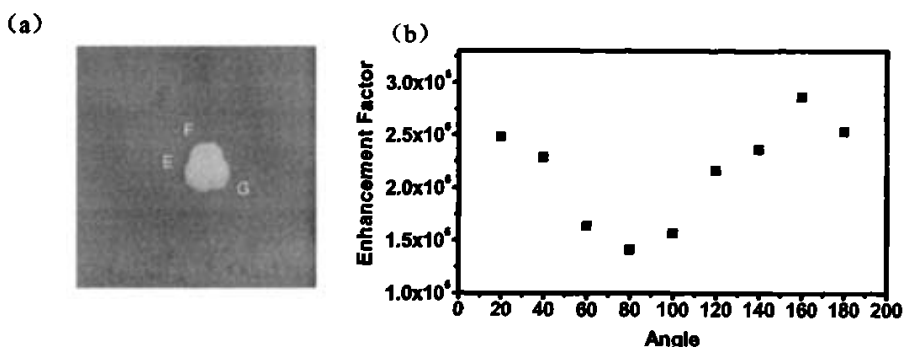


图 3.24 (a) 排列成三角形的三个金纳米粒子 AFM 图($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$);

(b) 相应的增强因子与偏振角的关系

我们还可通过 AFM 操纵进一步使这三个金纳米粒子组成三角形排列结构, 如图 3.24 (a) 所示, 扫描范围为 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 。为了方便与前述的结构比较 SERS 特性, 粒子 E 和 F 都没有移动, 只是改变了粒子 G 的位置, 粒子中心间距分别都为 $\sim 65\text{nm}$ 。此时, 粒子之间的耦合将更为复杂, 因为在任何入射偏振角下, 每两个粒子之间都存在电磁耦合。图 (b) 为与前述测试相同的条件下估算的实验增强因子随偏振角的关系, 偏振角的定义与前相同, 即入射激光偏振方向与粒子 E、F 中心连线的夹角。

可见, 当三个金纳米粒子排列成三角形之后, 增强因子对偏振角的依赖关系发生了变化, 在 ~ 80 度偏振角下增强因子最低, 约 1.4×10^5 , 而在 ~ 160 度偏振角时最高, 约 2.9×10^5 , 一方面极值对应的偏振角发生了变化, 另一方面, 最高增强因子比最低增强因子只高 2 倍左右。与前述结果相比较, 只有 E、F 粒子耦合的情况下, 偏振平行时增强因子为 $\sim 2.0 \times 10^5$, 偏振垂直时增强因子为 $\sim 2.0 \times 10^5$; 对于 E、F、G 三个粒子紧密排列为直线的结构, 偏振平行时增强因子为 $\sim 1.0 \times 10^7$, 偏振垂直时增强因子为 $\sim 5.5 \times 10^5$; 当粒子 G 同时与 E 和 F 耦合之后, 最高的增强因子为 2.9×10^5 , 此时激光偏振方向与粒子 E、F 的中心连线夹角约为 20 度, 假设三个粒子中心连线近似组成等边三角形, 则此时激光偏振方向与粒子 F、G 的中心连线夹角约为 80 度, 与粒子 E、G 的中心连线夹角约为 40 度, 如图 3.25 (a) 所示。

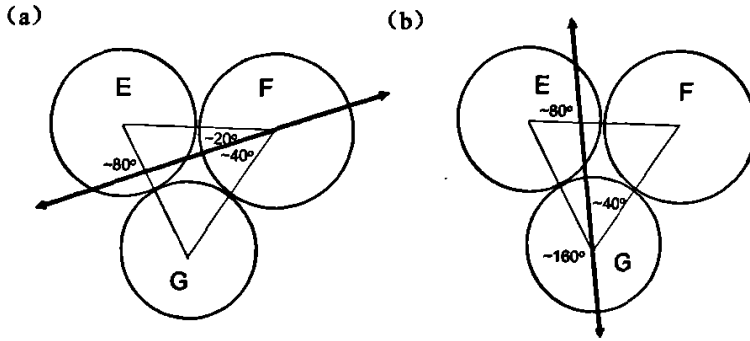


图 3.25 激光偏振方向与粒子连线的夹角示意图，图中箭头表示入射激光偏振方向；

(a) 偏振角为 160 度；(b) 偏振角为 80 度

从以上夹角可以推测，在增强因子最高的情况下，由于入射激光偏振方向与 E、F 中心连线夹角最小，增强主要来自于粒子 E 和 F 之间的耦合；其次则来自于粒子 F 和 G 之间的耦合；粒子 E 和 G 之间的耦合贡献最小。而当偏振角为 ~ 80 度时，入射激光偏振方向与粒子连线夹角示意图如图 3.25 (b) 所示，粒子耦合对增强的贡献从大到小为 $EG > FG > EF$ 。

按照简单的物理模型，当入射激光偏振方向与两个粒子中心连线存在夹角 θ 时，可将入射电场分解为平行于粒子连线的分量 $E_0 \cos \theta$ 和垂直于粒子连线的分量 $E_0 \sin \theta$ ；同时，电场增强近似等于 $|E/E_0|^4$ ，忽略垂直于粒子连线的入射电场的影响，则电磁增强正比于 $\cos^4 \theta$ 。结合以上两个示意图中入射激光偏振方向与粒子连线夹角的关系，可得如下方程：

$$EF_{160^\circ} = EF(AuNP_{EF}) * \cos^4 20^\circ + EF(AuNP_{FG}) * \cos^4 40^\circ + EF(AuNP_{EG}) * \cos^4 80^\circ$$

$$EF_{80^\circ} = EF(AuNP_{EF}) * \cos^4 80^\circ + EF(AuNP_{FG}) * \cos^4 40^\circ + EF(AuNP_{EG}) * \cos^4 20^\circ$$

其中， EF_n 表示偏振角为 n 时的增强因子， $EF(AuNP_{XY})$ 表示粒子 XY 之间耦合的增强因子。由以上增强因子的数据可知， EF_{160} 和 EF_{80} 分别为 2.9×10^6 和 1.4×10^6 ，而由图 3.20 对应的增强因子值可得， $EF(AuNP_{EF})$ 值为 2.0×10^6 ，代入以上方程，可得：

$$EF(AuNP_{EG}) = 8.0 \times 10^4$$

$$EF(AuNP_{FG}) = 3.9 \times 10^6$$

因此，可以估算出图 3.24 (a) 中每两个金纳米粒子互相耦合时的增强因子

值; 耦合程度从大到小为 $FG > EF > EG$, 而由于粒子 E、F、G 的直径分别为 62nm、64nm 和 60nm, 相差不大, 因此可以认为耦合程度的差别主要来自于粒子间距的不同, 可推测粒子间距从大到小分别为: $EG > EF > FG$ 。

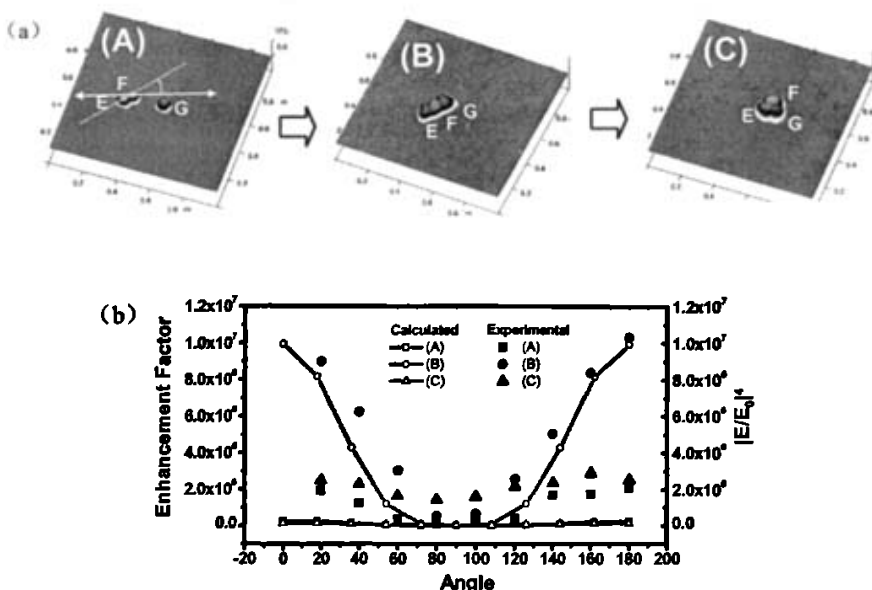


图 3.26 (a) 三个金纳米粒子操纵前后的 AFM 图(3D 模式, $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$);

(b) 相应的实验增强因子和理论计算电场增强的偏振依赖关系

我们还从理论上初步计算了三个金纳米粒子的电磁增强和偏振依赖关系, 计算方法同上所述, 结果见图 3.26 (b)。图 3.26 (a) 为操纵前后相应的 AFM 图 (3D 显示模式, 扫描范围为 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$)。

可见, 在三个金纳米粒子成线状排列的时候, 理论计算的电场增强和实验增强因子不管在偏振依赖关系和绝对值大小非常吻合, 都处于 $10^6 \sim 10^7$ 数量级; 而对于金纳米粒子在操纵之前的排列结构和两次操纵之后的三角形排列结构, 实验增强因子和理论计算的电场增强相差较大, 实验增强因子比理论计算的电场增强高约 1 个数量级, 同样考虑到化学增强的贡献, 一个数量级左右的差别是可以理解的。但是对于三个金纳米粒子的线状排列结构, 理论的电磁增强和实验增强因子之间的差别却很小, 这可能有两方面的原因: 一是粒子本身的形貌不是理想的球形, 而理论计算是按照球形处理, 二是理论计算的方法可能还需进一步优化。

实验部分:

AFM 操纵基于美国 Veeco 公司 Nanoscope III 型 SPM 仪器, 操纵的控制软件由卿泉博士编写, 关于操纵程序的细节可参考卿泉博士毕业论文^[9]。

粒径为 $\sim 60\text{nm}$ 的金纳米粒子通过 MSA 还原法制备¹⁵, 基底的处理和 APS 的组装同上一章。基底上预先用光刻法制备微米级的标记, 以方便在 AFM 配套的光学显微镜和拉曼显微镜下定位同一个金纳米粒子排列结构。

组装有 APS 的基片置于金溶胶中一段时间, 取出后用超纯水轻缓冲洗, 高纯氮气吹干。基片上金纳米粒子的分散密度可通过改变浸泡的时间控制。每次 AFM 操纵之后, 把样品浸泡于 $\sim 1\text{mmol/L}$ 对-巯基甲苯的乙醇溶液中 24 小时, 取出后用乙醇轻缓冲洗, 高纯氮气吹干, 再进行拉曼测试。

拉曼表征采用的仪器同第二章。曝光时间除特殊说明外均为 10s, 激光功率通过置于光路中的衰减器调节。

本章小结:

本章提出了利用 AFM 操纵技术制备金纳米粒子可控排列结构的方法, 并以之为 SERS 活性基底研究了其 SERS 增强因子和结构参数的关系。首先讨论了单个金纳米粒子在激光照射下诱导电场的理论分布。在粒子表面, 平行于激光偏振方向的两个极点上的诱导电场最强, 而垂直于电场最强的两个极点连线的平面与粒子相交的圆周上最弱。对于两个耦合的粒子, 当入射激光偏振平行于粒子中心连线时, 粒子中心连线的中点处诱导电场最强, 远高于单个粒子的诱导电场强度; 而当入射激光偏振方向垂直于粒子中心连线时, 粒子之间的耦合程度很弱, 总的增强相当于单个粒子增强的加和。

本章然后讨论了利用 AFM 对金纳米粒子进行操纵的实验策略、操纵过程中应注意的事项以及粒子间距的估算, 并利用 AFM 操纵制备了金纳米粒子的可控排列结构, 分别研究了两个、三个和四个金纳米粒子近距离耦合情况下的增强因子以及与入射激光偏振方向的依赖关系; 当入射激光偏振方向平行于粒子连线平行时增强程度最高, 而且粒子数越多, 增强程度越高, 对于粒径约为 60nm 的金纳米粒子, 两个、三个和四个粒子耦合的增强因子分别为: $\sim 2.0 \times 10^6$ 、 $\sim 1.0 \times 10^7$ 和 2.2×10^7 ; 当入射激光偏振垂直于粒子连线方向时, 增强程度最弱, 相当

于单个粒子的增强效果,同时也可反映出粒子之间微弱的电磁耦合作用,对于粒径约为 60nm 的金纳米粒子,单个粒子的增强因子为 $\sim 2.5 \times 10^5$,两个、三个和四个粒子耦合的增强因子分别为: $\sim 2.0 \times 10^5$ 、 $\sim 5.5 \times 10^5$ 和 9.0×10^5 ,都处于 10^5 数量级,而且随着粒子数增加稍有增加,反映了垂直偏振时仍存在一定程度的耦合作用;而当三个金纳米粒子以三角形排列时,电磁耦合的情况更为复杂,需分别考虑入射电场的分量产生的增强;把入射电场分解为平行和垂直粒子中心连线方向的分量,考虑单个粒子的增强因子,可估算出每两个粒子的耦合分别对总的增强的贡献。我们还从理论上计算了粒子耦合的电场增强,在考虑化学增强的前提下,实验测得的增强因子以及偏振依赖关系与理论预期的较为吻合;在一些情况下仍存在一定的偏差,可能是由于粒子本身的形貌不是理想的球形以及计算方法的优化程度相对较低。

第四章 金纳米粒子增强的单根单壁碳纳米管的拉曼散射特性

单壁碳纳米管由于其优异的电学、力学和光学等方面的性质^[92-95], 在纳米科技研究中备受关注。到目前为止, 很多方面的性质已被广泛而深入地研究, 并且已被广泛应用^[96]。拉曼光谱是研究单壁碳纳米管的结构和电子能级信息的有力手段。拉曼光谱反映的是分子或者晶格的振动, 可以获取分子或者晶格本身的结构信息; 此外, 当入射激光能量与碳管的某对范霍夫奇点之间能量差匹配的时候, 可以产生共振拉曼效应; 因此, 通过调节入射激光的波长, 则可探测碳管的范霍夫奇点之间的能级差, 即电子能级结构。目前, 单根单壁碳纳米管的共振拉曼光谱已经被作为研究碳管结构和电子能级信息的不可或缺的手段^[97, 98]。

将单壁碳纳米管分散于具有表面增强拉曼散射 (SERS) 活性的基底上, 研究单壁碳纳米管的 SERS 光谱, 通过比较单壁碳纳米管的本征拉曼光谱和增强之后的拉曼光谱, 可以研究增强基底上极强的局域电场对碳管的晶体结构和电子结构的影响, 以及碳纳米管和金属基底之间的电荷相互作用; 同时, 由于碳纳米管具有很高的长径比, 并且结构稳定, 是研究 SERS 增强机理本身的一种理想的探针分子。目前, 单壁碳纳米管的 SERS 研究已有大量报导^[99-101], 关注的问题主要是表面增强对碳管拉曼光谱的影响及其机制, 以及碳管和金属之间的电荷转移作用; 利用碳管作为探针分子定性研究 SERS 增强机理的工作也有部分报导, 但相对较少, 而定量研究则尚未见报导。

最早的关于碳纳米管 SERS 的工作由德国马普学会固体物理研究所的 Duesburg 和 Roth 等人报导^[100], 他们单壁碳纳米管分散在粗糙的银基底上, 测得单壁碳纳米管的 SERS 光谱。图 4.1 (a) 是样品的 SEM 图, (b) 为所测得的 SERS 光谱; 从 SERS 光谱中可清楚的看到单壁碳纳米管的各个特征峰, 如环呼吸振动峰 (Radial Breathing Mode, RBM), 横切模 (Tangential Mode) G 峰, 以及对应于缺陷的 D 峰, 都得到了很大程度的增强。但是他们没有给出有关增强因子方面的结果。

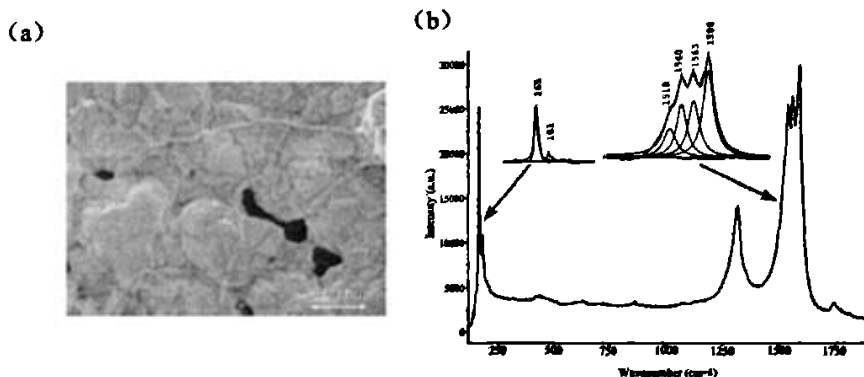


图 4.1 (a) 分散在粗糙银基底上的单壁碳纳米管的 SEM 图

(b) 单壁碳纳米管的 SERS 光谱

随后美国 MIT 的 Kneipp 等人^[101]报导了以银纳米粒子为增强基底的单壁碳纳米管的 SERS 光谱。他们制备样品的方法是把碳纳米管加入到银溶胶中，超声分散，然后取~50 微升滴在玻璃基底上晾干，再进行拉曼测试。图 4.2 (a) 是样品的光学显微镜图片，插图中分别为对应位置 1、2、3 点的拉曼光谱。(b) 为碳管 G 峰的拉曼强度随入射激光功率的变化关系以及相同位置所测得的 Stokes 峰和 anti-stokes 峰。可见在 SERS 光谱中，anti-stokes 峰的强度与激光功率成二次方的关系增加，而 Stokes 峰的强度与激光功率成线性关系增加；右上图中的三个峰位表示在不同的激光功率下 G 峰峰位存在一定的差异。作者对强度和激光

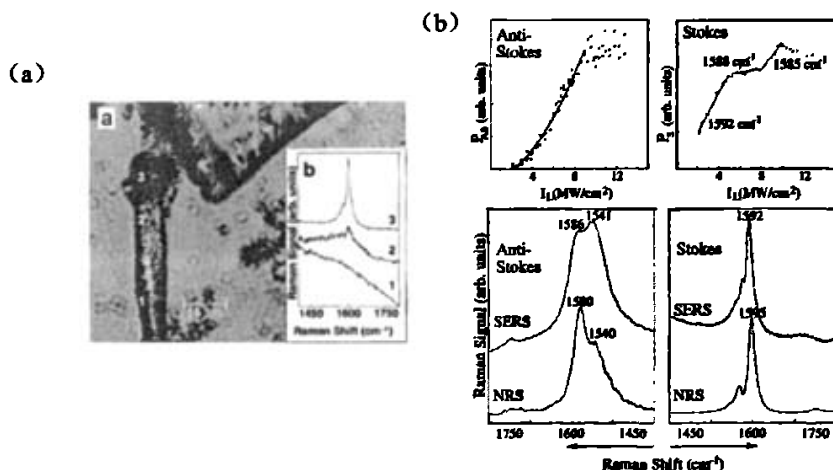


图 4.2 (a) 银溶胶和碳纳米管混合样品的光学显微镜图片

(b) 碳纳米管的 SERS 光谱以及 G 峰强度和峰位与激光功率的关系

功率的依赖关系的解释是, 对于 anti-stokes 峰, 在表面增强拉曼散射中, 按照“泵抽”模型, 一个入射光子把分子从振动基态“泵抽”到第一激发态, 另一个入射光子产生 anti-stokes 拉曼散射, 因此 anti-stokes 峰的强度与入射激光功率呈二次方的关系; 而对于常规拉曼散射, 只需一个入射光子把分子从按照玻尔兹曼分布的振动第一激发态激发产生 anti-stokes 散射, 因此 anti-stokes 峰强度与入射光功率成线性关系; stokes 峰不管是在 SERS 光谱还是常规拉曼光谱中, 都是与入射激光的能量成线性关系。另一方面, 在同一个位置测得的碳纳米管拉曼光谱中, stokes 和 anti-stokes 峰的峰形不一样, stokes 峰是典型的半导体管的峰形, 而 anti-stokes 峰则表现为金属管的峰形; 这可由单壁碳纳米管的共振拉曼原理解释。在一定的激发光下, 按照不同的共振条件, 有些碳管的 stokes 峰强度高于 anti-stokes 峰强度, 而有些碳管则相反, 因此, 对于大量碳管, 其中包含了金属管和半导体管, 当其中处于共振条件的金属管的 anti-stokes 峰强度高于 stokes 峰强度, 而处于共振条件的半导体管的 stokes 峰强度高于 anti-stokes 峰强度, 就会出现实验中所观察到的现象, 即 stokes 峰和 anti-stokes 峰形状不一致。

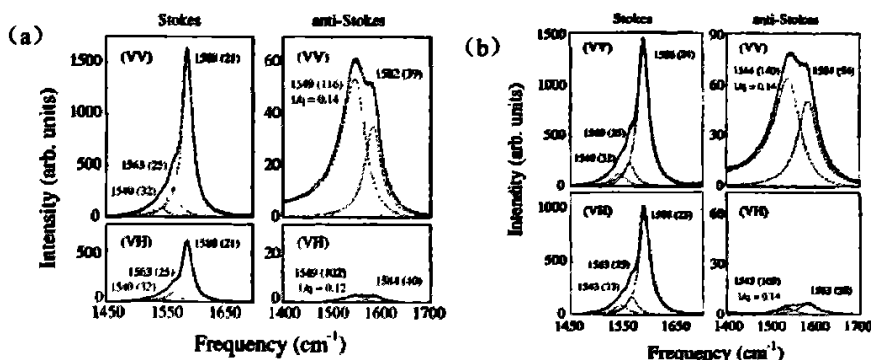


图 4.3 (a) 碳纳米管的 RRS 光谱; (b) 碳纳米管的 SERS 光谱

他们还研究了单壁碳纳米管 SERS 光谱的偏振特性^[102], 发现表面增强拉曼散射与常规拉曼散射相比, 对于半导体碳纳米管, 退偏比从 0.36 增大为 0.69, 对于金属性碳纳米管, 其洛伦兹峰形部分的退偏比从 0.08 增大为 0.17, 而 BWF 峰形部分的退偏比则保持不变, 为 0.04。结果如图 4.3 所示, (a) 为共振拉曼光谱, (b) 为 SERS 光谱。作者解释退偏比增加的原因是碳纳米管处于强的诱导电

场中, 碳管散射张量受到影响, 张量矩阵中一些非对角线元素开始起作用, 导致碳管在垂直入射的情况下仍有较大的散射强度, 而不是遵循常规的碳纳米管共振拉曼散射的规律^[103]; Duesburg 等人的单根碳纳米管的偏振拉曼研究表明^[103], 当入激光的偏振方向平行于碳纳米管的轴向时, 碳管的拉曼散射强度最大, 而垂直时强度最小, 几乎没有可观察到的散射强度, 如图 4.4 所示。

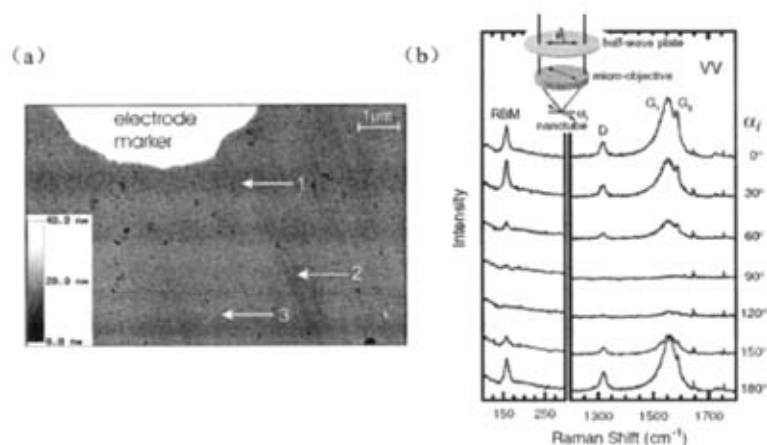


图 4.4 单根分散的单壁碳纳米管的 SEM 图和拉曼强度对偏振角的依赖关系

法国的 Lefrant 小组主要利用 SERS 研究碳纳米管和金属基底之间的电荷相互作用^[104, 105], 即 SERS 中的化学增强作用。他们发现对于半导体管, 增强前后的峰形变化不大, 而对于金属管, 增强前后的 BWF 峰形存在较大的差异, 并认为这主要起源于金属管与基底之间比较强的电荷相互作用; 他们还观察到在粗糙的金基底上的碳纳米管膜厚度不同的时候, 测得的拉曼光谱峰形和相对强度不一样, 随着膜厚减小, 金属管的 BWF 峰变窄变弱, 如图 4.5 所示, 图中 1、2、3 分别对应碳管膜厚为 150nm, 60nm 和 30nm, 这也暗示着金属管与金基底之间存在较强的相互作用, 并且这种作用可导致金属性碳纳米管的降解, 变为石墨碎片或者碳颗粒^[104]。

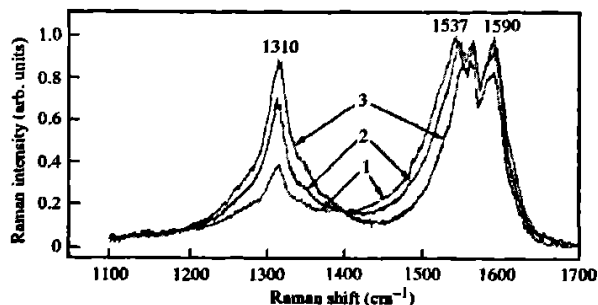


图 4.5 粗糙的金基底上不同厚度碳纳米管膜的拉曼光谱;

另外一个较重要的工作是单壁碳纳米管的近场拉曼光谱研究。利用近场针尖, 可获取比常规微区拉曼光谱高得多的横向分辨率。Hartschuh 等人^[79]利用金属的近场针尖研究了单根碳纳米管的增强拉曼光谱成像, 发现光谱成像的横向分辨率约为 25nm, 甚至高于形貌成像的 30nm, 见图 4.6 (a); 另外, 通过控制针尖和碳管之间的纵向距离, 可得到增强程度和距离之间的关系, 如图 4.6 (b) 所示。基于如此之高的横向分辨率, 他们还利用近场拉曼光谱研究了同一根碳纳米管沿着轴向的缺陷分布^[106], 见图 4.7; 图中 (a), (b), (c), (d) 分别为用不同振动模的峰 (G, G', D, RBM) 强度在相同几何范围内作的成像图, (e) 为相应的形貌图; 可见碳管的某些部位 RBM 峰强度极弱, 而 G 峰和 G' 峰的强度则比较均匀, 结合后续的研究结果, 他们认为原因是碳管上缺陷的存在 (碳管本身的缺陷或吸附杂质导致的缺陷) 导致共振状态发生改变。

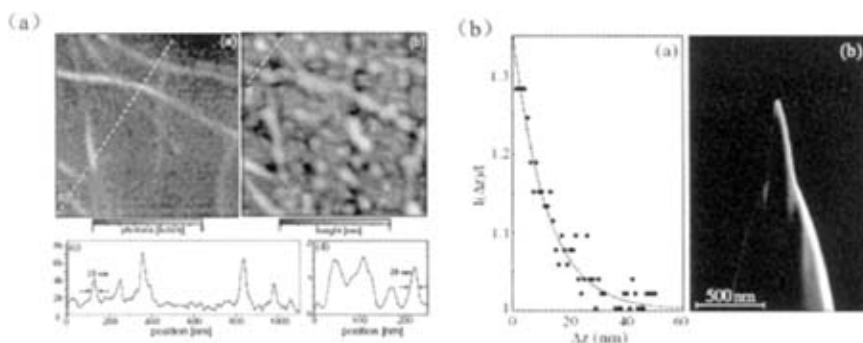


图 4.6 (a) 近场针尖增强的拉曼光谱成像和形貌成像图的比较, 左图为光谱成像, 右图为形貌成像图; (b) 碳管拉曼强度与针尖和碳管之间距离的关系

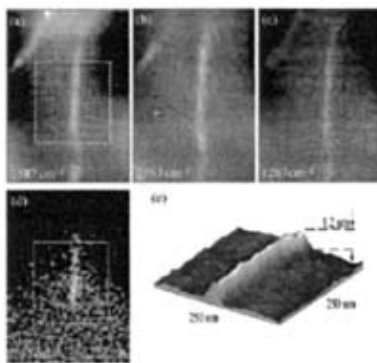


图 4.7 单壁碳纳米管的近场增强拉曼光谱成像和相应的形貌图

以上为目前单壁碳纳米管的 SERS 研究中具有代表性的工作,其中以定性研究碳管本身的性质为主,对 SERS 机理的研究主要在于化学增强的定性研究,至于电磁增强,只有近场针尖增强的工作涉及到小部分定量研究。

从第三章的内容可知,利用 AFM 操纵技术,可以精确地控制金纳米粒子的位置,如粒子之间的距离、粒子的排列方式,等等。我们将单壁碳纳米管作为探针分子,通过 AFM 操纵调节碳纳米管和金纳米粒子之间的距离,比较不同距离下碳管的拉曼光谱强度,就可以进一步比较离粒子不同距离处的电场强度,从而实现对单个金纳米粒子诱导电场分布的定量或半定量研究。同时,利用金纳米粒子的增强效应,还可以实现对处于非共振或者共振较弱的单壁碳纳米管的拉曼光谱检测。这不管对在单粒子单分子水平上的 SERS 增强机理研究,还是对单根单壁碳纳米管的拉曼光谱研究,都将具有很高的价值。

第一节 单个金纳米粒子所处的基底上诱导电场的理论分布

单个金纳米粒子的诱导电场在粒子表面的分布已经在第三章中讨论过,粒子的表面电场分布并不均匀。对于一个粒径为 100nm 的金纳米粒子,在波长为 633nm 的入射激光照射下,平行于激光偏振方向的两个极点位置上相对电场强度

的平方约为 30，而垂直于激光偏振方向的圆周上相对电场强度的平方只有 1.2；按照增强因子近似为电场强度的四次方的关系估算，以上两种位置的增强因子相差约 600 倍，但是实验中以有机小分子为探针分子估算增强因子是取粒子表面所有位置分子的平均值，显然不能真实反映粒子表面的电场增强。而本章将讨论的以单根单壁碳纳米管为探针分子的工作则可在一定程度上解决这一问题。单根单壁碳纳米管可以认为是单个分子，相对于金纳米粒子有一个确定的位置；但是由于碳管是一维材料，同一根碳管的不同位置所感受到的电场强度也有差异，因此在计算增强的时候仍需要对碳管的某一段长度取平均；但与有机小分子相比，碳纳米管作为探针分子显然更能反映电场分布的真实性。

对于单壁碳纳米管这一体系，基于我们样品制备的方法，碳纳米管处于金纳米粒子下方的基底上而不是粒子的表面，因此除了要考虑金纳米粒子的表面电场外，还必须考虑粒子正下方的基底上诱导电场的分布，因为探针分子直接感受到的电场只是基底表面的诱导电场。

若采用非金属基底，如本章中所用的硅基底，基底本身并不会产生诱导电场，基底表面的电场实际上是由粒子表面电场按照一定的距离衰减之后所得。图 4.8 表示直径为 80nm 的金纳米粒子在波长 633nm 的激光照射下基底上的电场分布，电场强度以 $|E/E_0|^2$ 表示。图中 o 点为金纳米粒子球心在基底上的投影位置，左侧箭头表示入射激光偏振方向。

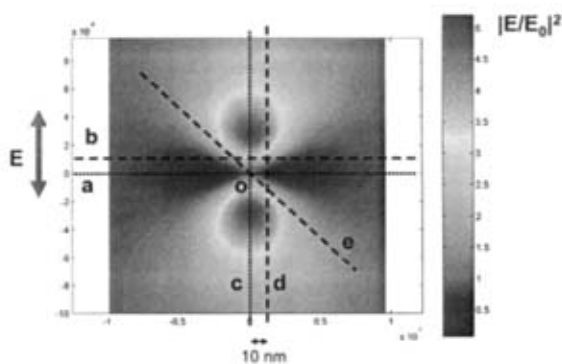


图 4.8 直径为 80nm 的金纳米粒子正下方基底上电场的理论分布图(200nm×200nm)

可见，电场是以基底的法线为轴对称分布，对应于平行激光偏振方向的两个

极点的位置电场最强，而垂直于激光偏振方向的位置最弱。由于碳纳米管是一维材料，具有很高的长径比，其位置以续线表示在图 4.8 中，如 a, b, c, d 或 e；由图中颜色衬度可知，在入射激光偏振方向一定的情况下，碳管感受到的电场强度从大到小分别为： $c > d > e > b > a$ 。

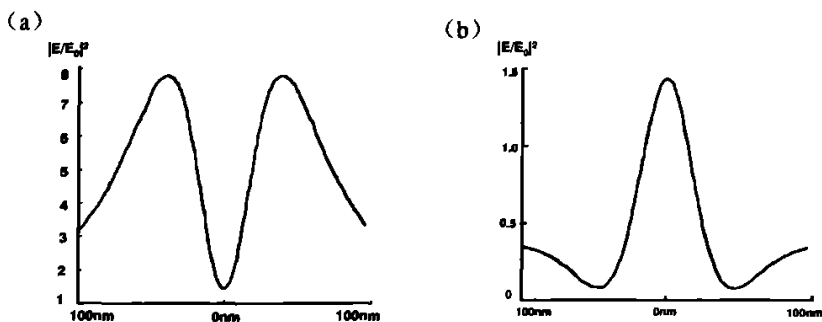


图 4.9 图 4.8 中直线 c (a) 和直线 a (b) 上电场平方值随离球心投影点距离的关系

图 4.9 (a) 表示沿着直线 c 的电场强度平方的分布，(b) 表示沿着直线 (a) 的电场平方的分布；图中 0 nm 处对应于图 4.8 中的 o 点，即粒子球心的投影位置。很显然直线 c 上的电场平方最大值约为 8，最小值约为 1.4，而直线 a 上的电场平方最大值只有约 1.5，最小值约为 0.1，远小于直线 c 上的电场强度值。

将粒子表面的电场分布和基底上的电场分布结合起来，可以得到如图 4.10 所示的分布图，图中箭头表示入射激光电场的方向。值得注意的是图中粒子表面和基底上表示电场强度的颜色衬度不一样，图 4.10 只是为了定性表示这种单粒子体系的电场分布。

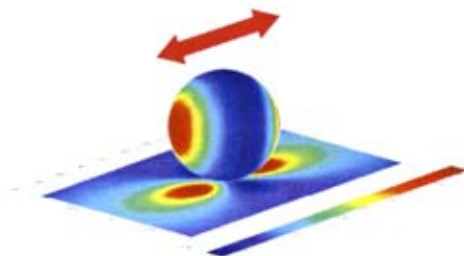


图 4.10 单个金纳米粒子的表面和基底表面的电场分布示意图（入射激光波长 633nm）

以上描述的都是金纳米粒子在 633 nm 波长的激光照射下的诱导电场分布。在其它波长激光的照射下, 单个金纳米粒子产生的诱导电场分布规律是类似的, 只是电场的强度不同, 而且电场强度值依赖于粒子的大小。

第二节 单壁碳纳米管的拉曼增强对单个金纳米粒子诱导电场分布的依赖关系

如前所述, 单壁碳纳米管的 SERS 研究已经有大量的报导, 但是以单壁碳纳米管为探针分子来定量或者半定量研究电磁增强的工作还未见报导。当单壁碳纳米管处于金纳米粒子附近的基底上, 感受到粒子的诱导电场, 其拉曼散射强度会被增强, 增强的程度取决于电场的大小; 因此, 可以通过碳纳米管拉曼散射强度随距离的变化来推测诱导电场的大小随距离的变化。

这样的定量或者半定量研究单个金纳米粒子的诱导电场分布要求粒子和单壁碳纳米管之间的距离从实验上精确控制, 并且可以调控, 从而可实现系统地研究同一个金纳米粒子的电场分布。我们结合 AFM 操纵技术, 可以实现对粒子位置与与碳管间距的调控, 从而可能实现电场增强的定量或半定量研究。

2.1 碳纳米管拉曼散射强度对距离和偏振角的依赖关系

为了在 AFM 和拉曼显微镜下定位同一个金纳米粒子, 预先在基底上制作微米级的标记, 然后利用 CVD 在基底上生长超长单壁碳纳米管, 再分散金纳米粒子, 粒子的尺寸可在合成时根据需要进行调节; 再进行 SEM 和拉曼表征, 确认碳管的位置, 再进行 AFM 表征和操纵; 操纵之后的样品再进行拉曼表征, 通过预先制作的标记找到操纵之前的同一个位置。具体细节见实验部分。拉曼表征的示意图见图 4.11, 激光波长为 633nm, 物镜为 50 倍, 数值孔径为 0.80。

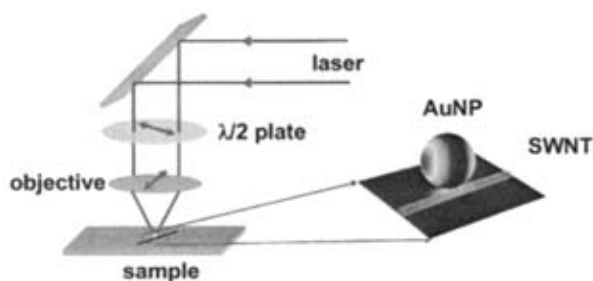
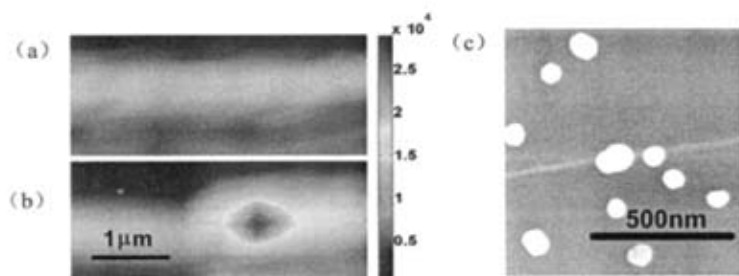


图 4.11 拉曼光谱测试的示意图

对于同一根碳纳米管，在没有金纳米粒子的区域，在没有由于缺陷或吸附其它杂质导致共振条件明显变化的情况下，拉曼散射强度在沿着管轴方向是均匀分布的，如图 4.12（a）的 mapping 图所示。Mapping 图采用 G 峰 1596 cm^{-1} 的峰面积作图，以颜色表示峰面积的相对大小，见右边的标尺。而如果碳管旁边有金纳米粒子，则碳管的拉曼信号会被增强，如图 4.12（b）所示，图中亮点表示该点的拉曼强度远高于同一根碳纳米管的其它位置。（c）图为金纳米粒子在碳纳米管之上的 SEM 图。

图 4.12 (a)、(b) 碳纳米管的 mapping 图 (1596 cm^{-1} 峰的峰面积)；

(c) 金纳米粒子在碳纳米管之上的 SEM 图

图 4.13 为同一根碳纳米管的拉曼光谱图。图中曲线（I）为没有增强的碳纳米管的本征拉曼光谱，曲线（II）为金纳米粒子增强之后的碳管的拉曼光谱。可见，由于金纳米粒子的存在，碳纳米管的 G 峰强度增强了约三倍，而 D 峰强度也明显变高。

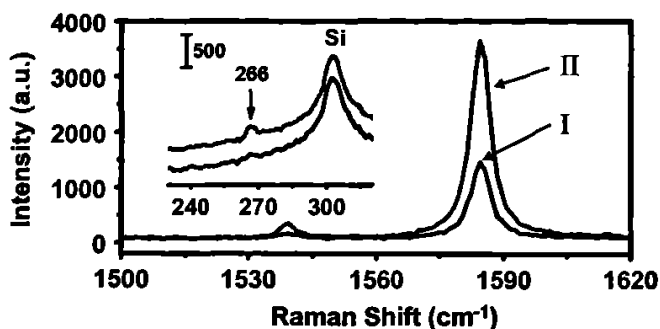


图 4.13 碳纳米管的本质拉曼光谱和经金纳米粒子增强之后的拉曼光谱

另外值得注意的是，碳纳米管的环呼吸峰（RBM）在增强之前观察不到，说明在 633 nm 激光激发下，该碳纳米管的共振程度较低，而经过金纳米粒子的增强之后，在 266 cm^{-1} 处出现了明显的 RBM 峰，这也同时说明 SERS 是检测处于弱共振条件下碳纳米管的有力手段。值得强调的是，由于共振拉曼效应相对于常规拉曼光谱已有约 10^3 的增强，处于弱共振条件的碳纳米管的拉曼散射强度相对于非共振条件下已有一定程度的增强，经过金纳米粒子进一步增强之后，出现的环呼吸峰即是弱共振条件下被增强了但是没有可观测强度的碳纳米管的 RBM 峰，因此同样可以用共振条件对该碳纳米管进行归属；而对于处于非共振条件的碳纳米管，如果要经表面增强观察到其 RBM 峰，则增强的程度至少要到 10^3 量级，从我们的理论计算结果（见本节下文）来看，单个金纳米粒子的增强程度无法达到要求，因此，对于本工作中观察到的单壁碳纳米管的 RBM 峰位，可以按照共振拉曼的原则对碳管进行归属^[97]。

可见，对于处于弱共振条件的单根单壁碳纳米管，可以用金纳米粒子增强来检测 RBM 峰并对碳管进行归属，而不需要改变激光波长。

通过 AFM 操纵控制金纳米粒子的位置，可以调节粒子和碳纳米管之间的距离，从而获得同一根碳纳米管不同增强程度的拉曼光谱。图 4.14 为相应的 AFM 图，成像范围为 $1.8\mu\text{m} \times 1.8\mu\text{m}$ ，相应的拉曼光谱图见图 4.15，拉曼测试时激光偏振方向都与碳纳米管的轴向平行。图 4.14 中 I、II、III 分别对应于图 4.15 中拉曼光谱的曲线 (I)、(II) 和 (III)。从图 I 可见，碳管附近没有金纳米粒子，此时测得的拉曼光谱为碳管的共振拉曼光谱；图 II、III 分别为把粒径为 $\sim 110\text{ nm}$

的金纳米粒子推到碳管旁边之后的形貌图, 粒子中心与碳纳米管的距离分别为 $\sim 10\text{ nm}$ 和 $\sim 30\text{ nm}$ 。

可见, 在金纳米粒子与碳纳米管之间的距离约为 10 nm 的时候, 碳管的拉曼强度增强了约 6 倍, 而当间距增加到约 30 nm 的时候, 强度增强只有约 3 倍。这也可以通过第一节中基底上的电场分布来解释。离粒子中心越近, 碳管感受到的诱导电场越强, 因而拉曼散射强度越高。

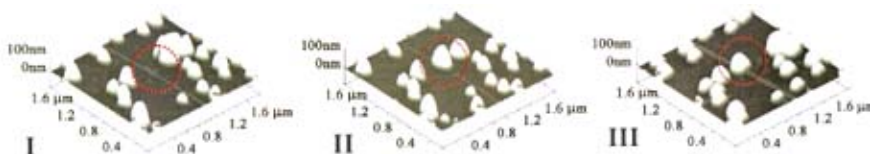


图 4.14 碳纳米管和金纳米粒子在操纵前后的 AFM 图 ($1.8\text{ }\mu\text{m} \times 1.8\text{ }\mu\text{m}$)

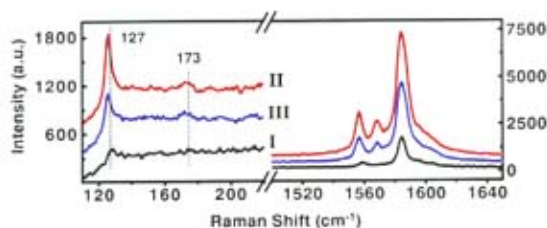


图 4.15 同一根碳纳米管在增强前后的拉曼光谱 (增强之后出现新的 RBM 峰)

CVD 生长的单壁碳纳米管, 通过控制生长条件, 可获得很高比例的单根碳管, 但是不可避免仍然有少部分单壁碳纳米管以管束 (bundle) 的形式存在, 而在利用拉曼光谱表征的时候, 很有可能由于管束中只有一根碳纳米管处于较好的共振条件被检测到, 其它碳管由于不共振或者共振较弱而观察不到, 因此有可能会产生这样的误导: 在没有 AFM 形貌证据的情况下会被认为也是单根的单壁碳纳米管。金纳米粒子增强碳纳米管的拉曼光谱可以在一定程度上解决这一问题。图 4.15 中曲线(I)为增强之前的拉曼光谱, 可以观察到处于 127 cm^{-1} 的单个 RBM 峰, 但是经过金纳米粒子增强之后, 除了光谱强度升高以外, 还可观察到另外一个 RBM 峰出现在 173 cm^{-1} 处, 见曲线 (II) 和曲线 (III); 很显然, 这是一个单

壁碳纳米管的管束，而不是单根碳管；同时，观察到的 G 峰峰宽为 19.5 cm^{-1} ，远大于文献报导的单根单壁碳纳米管的峰宽 ($6 \sim 12 \text{ cm}^{-1}$) [107]；另一方面，AFM 测得碳管的高度为 $4.2 \pm 0.5 \text{ nm}$ ，而通过二氧化硅基底上单壁碳纳米管直径的估算公式 $d_r \sim 248/\omega$ ，其中 ω 为 RBM 峰位[97]，碳管的直径约为 1.9 nm ，远小于 AFM 所测的高度，也证实了这是管束而不是单根碳管。

要定量或者半定量研究金纳米粒子的诱导电场分布，需在尽可能简单的体系上进行，才能获得尽可能理想的结果。因此，对于碳纳米管，应选择单根的单壁碳纳米管，而不是管束，金纳米粒子选择单个的球形粒子。图 4.16 为单个金纳米粒子经操纵和单根单壁碳纳米管在操纵前后的 AFM 图，成像范围为 $1.8\mu\text{m} \times 1.8\mu\text{m}$ 。图中箭头所指的为被操纵的金纳米粒子，直径为 80 nm ，碳纳米管的高度为 $0.9 \pm 0.2 \text{ nm}$ ，与通过 RBM 峰位估算的管径 0.85 nm 非常吻合，同时碳管的 G 峰宽度为 6.5 cm^{-1} ，这些数据表明这是单根的单壁碳纳米管。与图 4.16 对应的拉曼光谱见图 4.17。

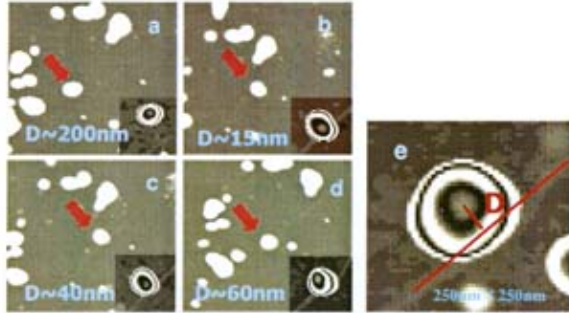


图 4.16 单个金纳米粒子和单根单壁碳纳米管操纵前后的 AFM 图($1.8\mu\text{m} \times 1.8\mu\text{m}$)

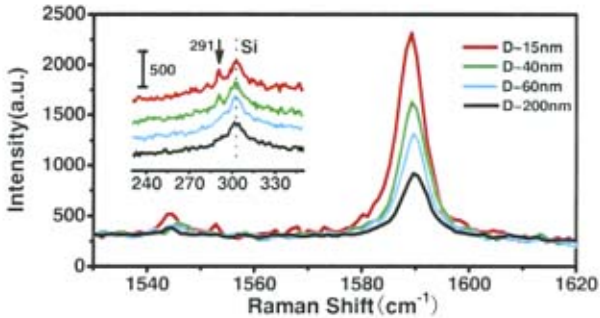


图 4.17 与图 4.16 相对应的拉曼光谱图，D 为粒子中心和碳纳米管之间的距离

图 4.16 中 a、b、c、d 分别对应金纳米粒子的中心与碳纳米管之间的距离 D 约为 200 nm、15 nm、40 nm 和 60 nm。该距离通过 AFM 量取, 即 AFM 中粒子的最高点与碳纳米管中心的距离。图 4.16 中右下角为粒子的放大图, 以等高线模式表示, 中心的亮点表示粒子最高的位置, 对应于粒子中心, 该点与碳纳米管直径的距离即为 D , 如图 4.16 (e) 所示(250nm $\times$ 250nm)。由于 AFM 的横向分辨率比较低, 卷积效应使粒子的表观横向尺寸比实际尺寸大, 具体偏差取决于针尖的曲率半径, 但是粒子最高的位置是固定的。按照第三章第二节所述, 以等高线模式显示 AFM 图, 量取粒子和碳管之间的距离仍是准确值。不过在选取粒子最高点位置的时候仍存在一定的误差, 误差大小仍取决于粒子的大小, 对于直径 80 nm 的粒子, 约为 ± 2 nm。

由相应的拉曼光谱图(图 4.17)可见, 随着金纳米粒子与碳管之间距离的减小, 碳管的拉曼散射强度变高, RBM 峰从无到有, 并逐渐变强。插图中 303 cm^{-1} 处为硅基底的拉曼峰。对碳纳米管的手性进行归属, 可认为该碳管为半导体型, (n, m) 指数为(8, 4), 对 633 nm 激光产生 E_{22} 共振, 即 633nm 波长激光的能量与碳管的第二对范霍夫奇点之间的能量差匹配。

由图 4.16 可见, 粒子附近的碳纳米管有轻微的弯曲, 而且图 4.16 (d) 中箭头所指粒子的下方有一个较大的粒子离碳纳米管的距离较近, 这些都有可能对碳管的拉曼散射产生影响; 碳管的弯曲有可能使管的共振状态变化, 而大粒子的存在则有可能增强碳管的拉曼散射强度。为了排除这两个方面的影响, 我们分别比较了碳管存在弯曲的部位和其它大粒子被推开前后的拉曼光谱强度(G 峰)及其偏振依赖性, 并与没有弯曲而且附近没有任何金纳米粒子的区域碳纳米管相比较, 如图 4.18 所示, 可见碳管的轻微弯曲和前述大粒子对碳纳米管的拉曼散射强度以及偏振依赖性都没有可观测的影响; 图 4.18 中方形的点■表示同一根碳纳米管上附近没有金纳米粒子, 并且碳管没有弯曲的部分所测的拉曼光谱强度, 圆形的点●表示该碳管上大粒子在附近并且碳管有轻微弯曲的部分所测的拉曼光谱强度, 三角形的点▲表示同一区域把大粒子推开之后的拉曼光谱强度。

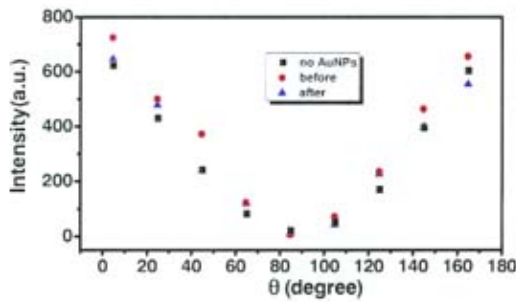


图 4.18 同一根碳纳米管上不同部分拉曼散射强度的偏振依赖性
(细节见正文)

如前所述，基底上离金纳米粒子不同距离的位置电场强度不同。对于直径为 80 nm 的金纳米粒子，基底上的电场分布如图 4.19 所示。图中箭头为入射激光偏振方向，D1、D2 分别表示离金纳米粒子中心的距离。图中所取范围为 $200\text{nm} \times 200\text{nm}$ ，最中心点对应于金纳米粒子中心在基底上的投影；电场强度以诱导电场与入射电场比值的平方 $|E/E_0|^2$ 表示。

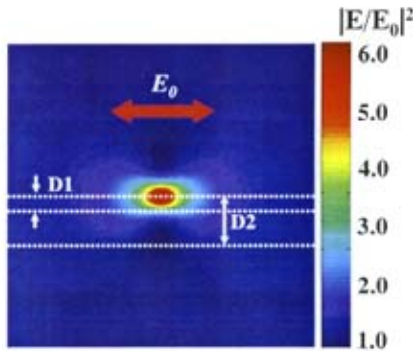


图 4.19 直径为 80nm 的金纳米粒子在基底上的诱导电场分布($200\text{nm} \times 200\text{nm}$)

在每一个间距 D 下，改变入射激光的偏振方向，可以获得一系列拉曼强度随偏振角的变化关系，如图 4.20 所示，插图表示偏振角的定义，即入射激光电场方向和碳纳米管轴向之间的夹角。可见，当碳纳米管与金纳米粒子中心的距离

为约 200 nm 时，碳管感受不到金纳米粒子的增强，拉曼散射强度与“自由”碳纳米管的拉曼强度相似（与图 4.18 中结果相比），可认为所测的是碳纳米管的本征拉曼光谱，并且理论计算也表明此时碳纳米管处无诱导电场分布。此时，在入射激光的偏振方向与碳纳米管轴向平行的情况下，拉曼信号最强，而垂直时没有可观测的强度，碳管拉曼散射的强度对偏振角为 $\cos^2 \theta$ 的依赖关系，这与文献报导的碳纳米管拉曼散射的偏振依赖性相符^[103]；对此的解释是碳纳米管对于垂直轴向的入射电场没有吸收，因此垂直于碳纳米管轴向的电场不能激发拉曼散射。而在间距分别约为 15 nm，40 nm 和 60 nm 时，则不符合 $\cos^2 \theta$ 的关系，虽然拉曼强度仍是在入射激光偏振平行于碳纳米管的情况下最强，垂直时最弱，但是在偏振垂直的情况下，碳纳米管仍然有可检测的拉曼散射强度，说明此时碳纳米管仍然感受到了平行于管轴方向的诱导电场。

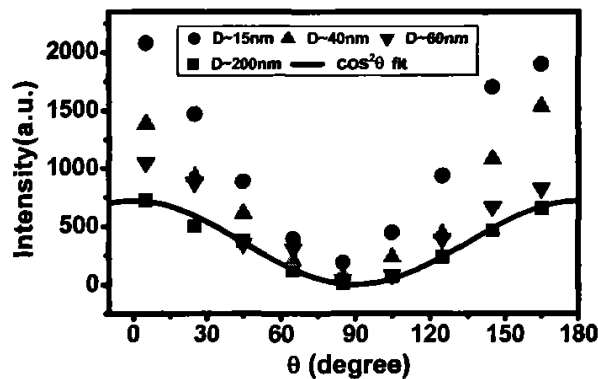


图 4.20 碳纳米管的 G 峰强度随与金纳米粒子的距离以及偏振角的关系

在特定的偏振角下，比较拉曼散射强度随间距的变化，可以得到如下图所示的结果，拉曼散射的强度（G 峰）随距离的增加成指数衰减；（a）为入射激光偏振方向与碳纳米管轴向平行，（b）图为入射激光偏振方向与碳管轴向垂直，插图中分别为理论计算的电场增强的结果，计算的方法见下文。

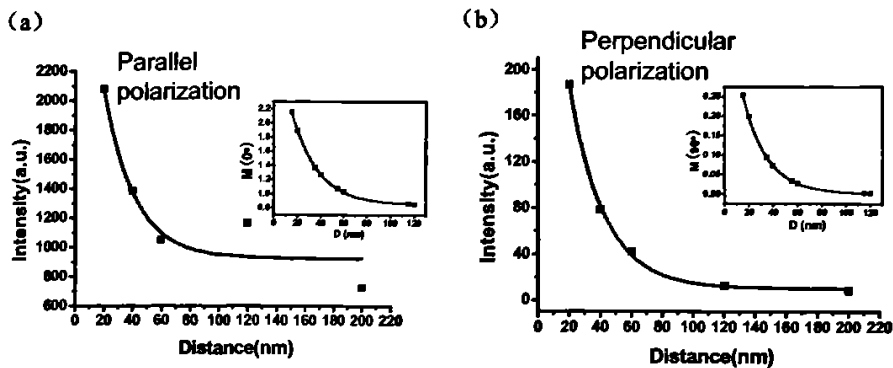


图 4.21 碳管 G 峰强度随距离的衰减关系

对曲线进行指数拟合，按照如下公式：

$$y = y_0 + A \cdot e^{-D/t}$$

可得不同的 t 值，见下表； t 值表示衰减长度^[79]，反映了参数 y 随 D 衰减的程度，对于金纳米粒子， t 值与粒子大小、形貌，以及入射激光波长都有关系。

表 4.1 平行入射和垂直入射下金纳米粒子对碳纳米管增强的衰减长度

	θ	y_0	A	t
实验值	5	920	3000	21
	85	10	430	22
理论值	0	0.84	2.57	22
	90	1×10^{-5}	0.54	20

表中 θ 为偏振角，第一、二行为对实验曲线的拟合，第三、四行为对理论曲线的拟合；可见，理论值和实验值拟合得到的衰减长度很符合，都约为 21。

为了定量研究诱导电场强度随距离的变化，必须把拉曼散射强度换算为增强因子，然后与理论计算的电场增强比较。常规的 SERS 增强因子的估算是把每个样品分子在增强之后的平均强度与增强之前的平均强度相除，即获得增强因子。对于碳纳米管这种特殊的一维分子，由于对垂直于轴向的入射电场没有响应，因此在每个偏振角下的增强因子不能按照相同偏振角下测得拉曼散射强度相除得到。要合理的比较不同间距和偏振角下的增强因子，必须把增强之后的强度除

以没有增强的时候入射激光偏振平行于碳纳米管轴向时的拉曼强度，比较诱导电场在平行于管轴方向分量的大小（如前所述，垂直分量从实验上无法比较）。按照这一方法计算的不同距离和不同偏振角下的增强因子见图 4.22。

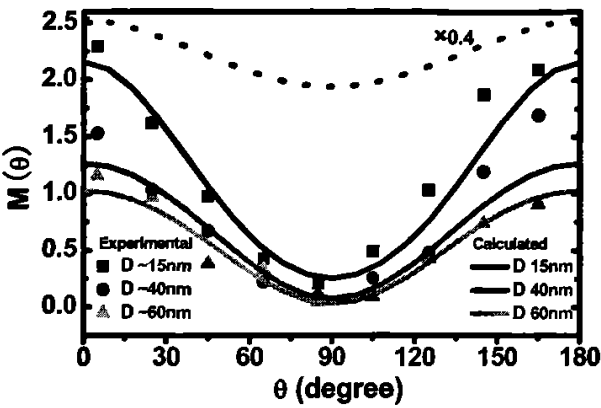


图 4.22 单个金纳米粒子增强因子实验值和理论计算值随距离和偏振角的关系

图中用点表示实验值，曲线表示理论计算值。可见，理论值和实验值不管在强度上还是对偏振角度的依赖关系，都非常符合。

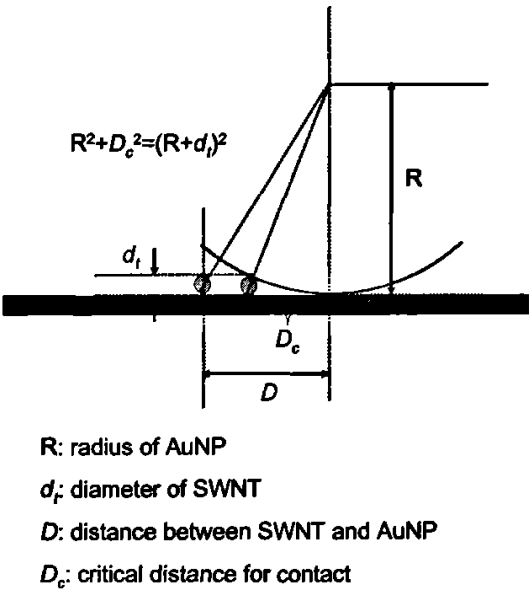


图 4.23 碳管和粒子中心距离的计算模型

值得注意的是, 在实验体系中金纳米粒子和碳纳米管即使在最近的距离 ($\sim 15 \text{ nm}$) 下, 碳管和金纳米粒子仍然没有接触。可从图 4.23 的理想模型来判断: 假设金纳米粒子为理想的球形, 半径为 R , 碳管的直径为 d_t , D 为粒子中心和碳纳米管之间的距离, 对于直径为 80 nm 的金纳米粒子, 管径为 1 nm 的碳管, 在刚好接触时碳管和粒子中心的距离为 9 nm , 而实验中操纵之后的所有距离都大于 9 nm 。因此理论计算只需考虑电磁增强, 而不用考虑化学增强, 此时所研究的是纯电磁增强的贡献, 能够反映真实的诱导电场分布。常规的 SERS 研究中, 采用有机小分子为探针分子, 分子物理或者化学吸附在粒子表面, 不可避免同时存在电磁增强和化学增强, 并且这两种增强效应无法分开考虑; 因此, 利用单壁碳纳米管为探针分子研究单个金纳米粒子的电场分布的这一体系可以将电磁增强和化学增强分离开, 而研究纯的电磁增强的贡献。

2.2 基于一维探针分子的电磁增强的理论修正模型

常规的 SERS 研究中, 理论计算电场强度要考虑总的诱导电场, 从天线效应来理解, 增强基底既增强入射光的电场, 又增强散射光的电场, 因此增强因子为 $M \approx \left| \frac{E_{loc}(\omega)}{E_0(\omega)} \right|^2 \cdot \left| \frac{E_{loc}(\omega - \omega_v)}{E_0(\omega - \omega_v)} \right|^2$, 其中 $E_0(\omega)$ 为入射电场, ω 和 ω_v 分别为入射光的频率和振动频率, $E_0(\omega - \omega_v)$ 为拉曼散射光的电场, $E_{loc}(\omega)$ 为入射激光的电场增强, $E_{loc}(\omega - \omega_v)$ 为散射光的电场增强。而由于拉曼散射光的频率 $\omega - \omega_v$ 非常接近入射光的频率 ω , 因此增强因子近似认为是 $M \approx \left| \frac{E(\omega)}{E_0(\omega)} \right|^4$ 。

对处于诱导电场中的碳纳米管, 将作用在某点的诱导电场 E 按照几何坐标分解为三个互相垂直的量 E_x , E_y , E_z , 如图 4.24 所示; 由于碳管对垂直轴向的入射电场没有响应, 因此在计算碳管感受到的电场时只需考虑平行与碳纳米管的电场分量 E_x , 而忽略垂直分量 E_y 和 E_z 。

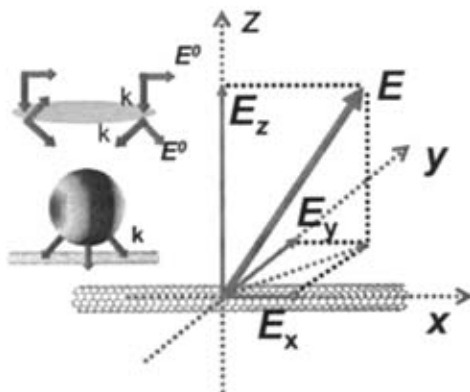


图 4.24 作用在碳纳米管上的诱导电场分布示意图

因此，对于碳纳米管的 SERS 体系，电场增强只需考虑 $\left| \frac{E_x(\omega)}{E_0(\omega)} \right|^2$ ，其中 E_x 为平行于碳纳米管轴方向的电场分量，图 4.22 中的理论计算电场增强正是按照这一模型计算所得（实线）；而如果按照 $\left| \frac{E(\omega)}{E_0(\omega)} \right|^2$ 计算， E 为总的诱导电场，电场增强的强度和角度的依赖关系都与实验结果不符合，如图 4.22 中虚线所示，为方便比较，虚线为原始值乘以 0.4 后的结果。

计算的方法基于扩展的 Mie 理论（extended Mie theory），考虑了基底上粒子的镜像效应^[108]（如图 4.25（a）所示），以及物镜的退偏效应（经过透镜边缘的入射光经折射后偏振方向发生改变，见图 4.25（b））。

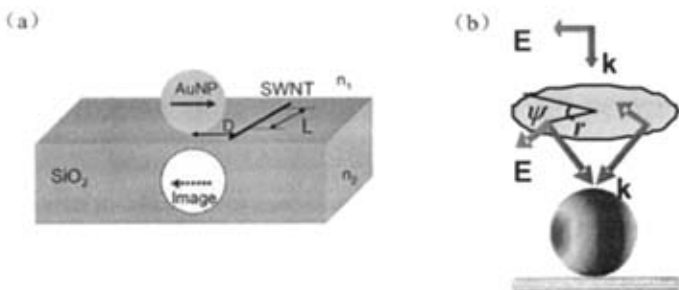


图 4.25 （a）基底的镜像效应示意图；（b）透镜的退偏效应示意图

电场增强的计算公式为：

$$\bar{E}_i^2(l, \theta) = \frac{1}{\pi r^2} \int_0^{2\pi} \int_0^r r E_i^2(r, \varphi, l, \theta) dr d\varphi$$

$$i = x, y, z$$

$$|E|^2 = E_x^2 + E_y^2 + E_z^2$$

$$\bar{M}(\theta) = \frac{1}{L} \int_0^L \bar{E}_i^2 \cdot |E|^2 dl$$

其中, r 和 φ 分别为透镜上激光的入射位点离透镜中心的距离以及入射点与中心连线偏离入射偏振方向的角度, E 、 E_x 、 E_y 、 E_z 分别为诱导电场的总强度和在 xyz 三个方向分量的强度, L 为粒子下方感受到增强电场的碳纳米管的长度, 取 300 nm, $M(\theta)$ 为增强因子。计算的详细过程不在此展开。

由此可知, 对于单粒子单分子的 SERS 研究, 根据体系的特点, 如本实验中碳纳米管的偏振依赖性, 必须考虑电场的分量, 而不是常规 SERS 中的总电场, 这对于理解单分子单粒子水平上的表面增强拉曼散射机理提供进一步的实验和理论依据和线索。

第三节 粒子耦合增强的单壁碳纳米管的拉曼散射特性

上一节详细探讨了单个金纳米粒子对单根单壁碳纳米管拉曼散射的增强, 对于多个金纳米粒子耦合的情况, 原理上和单个粒子类似, 增强程度与粒子大小、形貌、粒子间距、粒子和碳管之间的距离以及偏振角有关, 本节只给出实验结果, 不再详细讨论。

先讨论两个粒子耦合的情况。图 4.26 (a) 为处于碳纳米管旁边的两个互相靠近的金纳米粒子, 粒子直径分别为 84 nm (上方粒子) 和 50 nm (下方粒子); 在操纵之前, 大粒子和小粒子与碳纳米管的中心间距分别约为 70 nm 和 50 nm, 对大粒子进行 AFM 操纵之后, 粒子与碳纳米管的中心间距减小为约 25 nm, 而小粒子与碳纳米管的中心间距保持不变。图中右下角为等高线表示的粒子和碳纳米管的形貌图。(b) 图为将操纵前后的粒子位置进行比较, 可更明显的观察粒子位置的移动, 可见, 操纵前后下方的小粒子保持不动, 而上方的大粒子向碳纳米管的方向移动了约 45 nm。

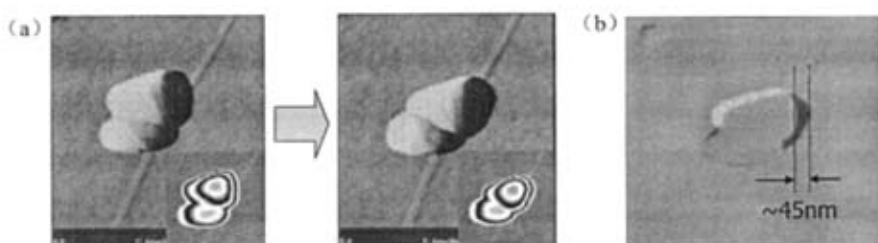


图 4.26 (a) 两个粒子和碳纳米管操纵前后的 AFM 图($660\text{nm} \times 660\text{nm}$);

(b) 操纵前后粒子位置的比较($660\text{nm} \times 660\text{nm}$)

为了直观地表示粒子与碳纳米管之间距离的变化, 假设粒子都为球形, 粒子和碳纳米管的相对位置以示意图表示如下:

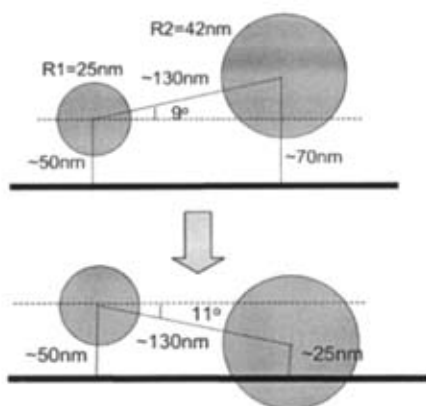


图 4.27 两个粒子和碳纳米管在操纵前后的相对位置示意图

可见, 操纵之前, 两个粒子中心连线与碳纳米管的夹角约为 9° , 而操纵之后, 变为了 11° , 变化了约 20° 。按照前面的模型估算, 操纵之后金纳米粒子和碳纳米管之间仍然没有接触。

相应的碳纳米管拉曼光谱强度 (G 峰) 及其偏振依赖性见图 4.28, 以菱形实心点表示没有粒子增强的碳纳米管本征拉曼光谱强度的偏振依赖性, 方形实心点和圆形实心点分别表示两个粒子操纵前后增强的拉曼光谱强度及其偏振依赖性。可见, 没有金纳米粒子存在时, 碳纳米管拉曼强度的偏振依赖性和前面的结

果一致，和偏振角的依赖关系为 $\cos^2(\theta)$ ，强度在 90 度偏振角最弱，而零度偏振角最强；增强之后，则正好相反，90 度偏振角最强，而零度偏振角最弱；进行操纵之后，大粒子与碳管之间的距离减小，碳管感受到的电场变强，拉曼散射强度也增加，同时强度最高时对应的偏振角变为了 110 度，增加了 20 度；这个角度变化和操纵前后粒子中心连线与碳纳米管夹角的变化一致，这也暗示了碳纳米管感受到的诱导电场变化正是由于粒子位置的变化导致粒子耦合状态的改变引起的。

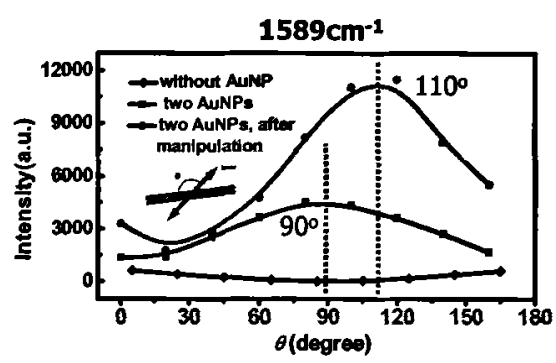


图 4.28 两个粒子耦合增强的碳纳米管的拉曼光谱强度及其偏振依赖性

对于更复杂的耦合情况，碳管拉曼散射强度随距离和偏振角变化的关系都是从电场分布改变的角度理解。图 4.29 (a) 为多个粒子耦合的情况，图像范围为 $1.8\mu\text{m} \times 1.8\mu\text{m}$ ；(b) 为相应的 AFM 图的横截面分析，粒子高度分别为 48 nm，70 nm，46 nm；由于 AFM 的横向放大效应，无法准确判断粒子的形貌，推测可能为不规则形貌。为了方便理解，简化模型，我们用规则粒子的耦合来近似表示该粒子聚集体，如图 4.29 (c) 所示。

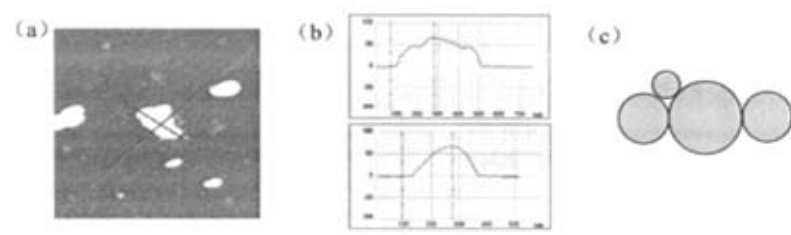


图 4.29 (a) 多粒子耦合的 AFM 图($1.8\mu\text{m} \times 1.8\mu\text{m}$)；(b) 相应的 section 分析；
(c) 简化的多粒子形貌示意图

对此粒子聚集体,我们同样进行了 AFM 操纵,并测试了相应的碳纳米管拉曼光谱。图 4.30 为操纵前后的 AFM 图,右下角为用等高线模式表示的粒子放大图。可见,操纵之前,粒子聚集体的长轴与碳纳米管之间的夹角约为 85 度 (a),进行一次操纵之后夹角变为约 65 度 (b),第二次操纵之后夹角变为 0 度,即粒子聚集体的长轴与碳纳米管轴向平行 (c),成像范围同样为 $1.8\mu\text{m} \times 1.8\mu\text{m}$ 。

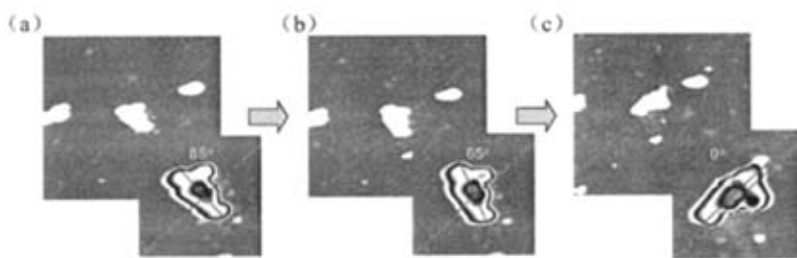


图 4.30 多粒子操纵前后的 AFM 图($1.8\mu\text{m} \times 1.8\mu\text{m}$)

相应的操纵前后的拉曼光谱强度 (G 峰) 与偏振角的关系如图 4.31 所示,图中深色方形点为碳纳米管没有粒子的区域所测的拉曼散射强度,其强度和偏振依赖性和前面的结果相同;浅色的方形点表示多粒子耦合的情况下操纵之前的拉曼散射强度,对应于图 4.30 (a),此时在约 80 度偏振角时强度最低;圆点表示操纵一次之后的拉曼散射强度,对应于图 4.30 (b),强度最低对应的偏振角变为约 90 度,光谱的整体强度没有明显变化;而三角形点表示操纵两次之后的拉曼散射强度,对应于图 4.30 (c),可见光谱的整体强度下降,而且强度随偏振角的依赖曲线进行了反转,在约 90 度偏振角时具有最大强度,而 0 度偏振角时强度最弱。

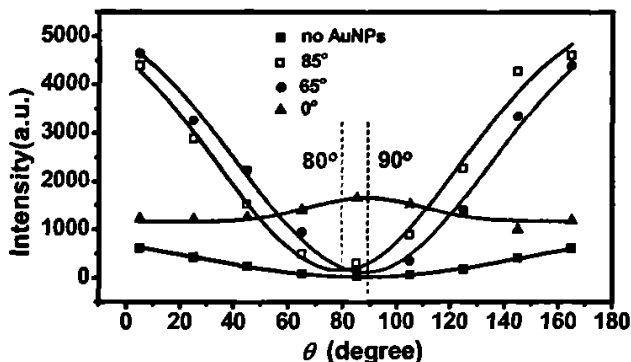


图 4.31 多粒子耦合的情况下 AFM 操纵前后的拉曼散射强度 (G 峰) 及其偏振依赖性

这种拉曼强度及其偏振依赖性的变化可以用操纵前后电场分布的变化来定性解释；由于粒子数太多而且形貌无法完全确定，无法进行精确的理论计算，但是也可以用示意图简单的表示，如图 4.32 所示，(a)、(b)、(c) 分别为不同情况下的电场分布示意图，线条表示碳管所处的位置，可见，随着电场分布的变化，碳管所感受到的诱导电场强度的绝对值会变化，对偏振角的依赖关系也会发生变化，因而导致拉曼光谱强度及偏振依赖性的种种变化；同时，对碳纳米管的拉曼散射增强有贡献的仍然只是诱导电场平行于管轴的分量。

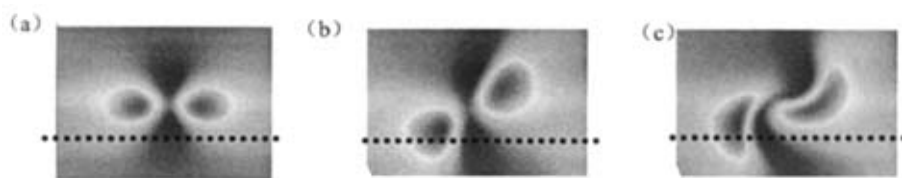


图 4.32 操纵前后多粒子耦合情况下电场分布变化示意图

第四节 单根单壁碳纳米管的 SERS 光谱特征

利用金纳米粒子增强单根单壁碳纳米管的拉曼散射，一方面可以研究金纳米粒子诱导电场的分布，另一方面，也可以作为研究单根单壁碳纳米管拉曼光谱的手段。文献报导的单壁碳纳米管的 SERS 光谱一般来自于大量的碳纳米管，无法保证单根，因此所得光谱来自于所有碳管的整体效应。结合超长单壁碳纳米管的生长技术和金纳米粒子的 AFM 操纵技术，我们可以利用单个或可控个数的金纳米粒子增强单根单壁碳纳米管的拉曼光谱，并在单根碳管的水平上研究诱导电场对碳纳米管拉曼散射特性的影响。

4.1 峰位随入射偏振角的变化

在研究金纳米粒子增强的单根单壁碳纳米管拉曼光谱的过程中，改变激光偏振方向，则碳纳米管所感受到的诱导电场强度也随着偏振角而发生变化，具体结

果以上章节中已进行详细讨论。同时,我们还发现另外一个现象:碳纳米管的拉曼散射峰位也随着偏振角发生变化,这暗示了在改变激光偏振方向的时候,一方面作用在碳管上的诱导电场强度随之改变,另一方面碳纳米管本身的某些性质也随之改变了。

图 4.33 (a) 为操纵之后金纳米粒子处于碳纳米管旁边的 AFM 图(等高线模式表示,大小为 $600\text{ nm} \times 600\text{ nm}$), (b) 为相应的拉曼光谱图,强度较低的曲线为没有被增强的碳纳米管的本质拉曼光谱,强度较高的曲线为经金纳米粒子增强之后的拉曼光谱。

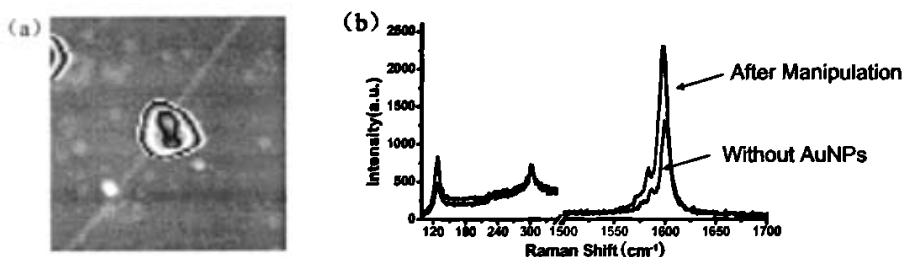


图 4.33 (a) 金纳米粒子与碳纳米管的 AFM 图; (b) 操纵前后的拉曼光谱

碳纳米管经金纳米粒子增强之后的拉曼光谱强度和峰位随偏振角的变化见图 4.34 所示。图中方形点■对应左边纵坐标的 G 峰强度,圆点●对应右边纵坐标的峰位。可见, G 峰强度在约 40 度偏振角时最弱,约为 300 cps,而在约 130 度偏振角时最强,约为 2200 cps,而相应的峰位却在约 40 度偏振角最高,约为 1601 cm^{-1} ,在约 130 度偏振角时最低,约为 1596 cm^{-1} ,比最高峰位低了约 5 个波数,并且 G 峰的峰位随偏振角的变化曲线正好与强度随偏振角的变化曲线相反。

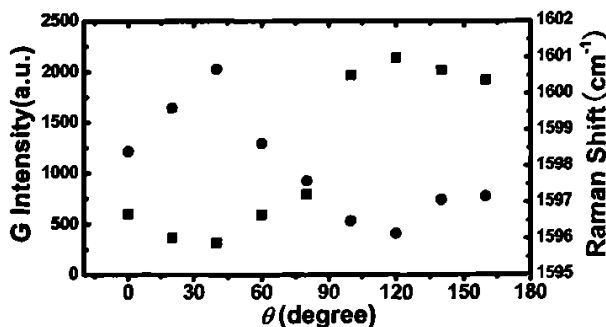


图 4.34 金纳米粒子增强的碳纳米管拉曼光谱强度和峰位与偏振角的关系

除 G 峰以外, RBM 峰也出现类似的变化, 如果把峰位随强度作图, 可得近似线性的变化关系, 对数据进行线性拟合后, 可得斜率分别为: $-1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{cps}$ 和 $1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{cps}$, 如图 4.35 所示, (a) 为 G⁺ 峰的峰位随强度的变化, (b) 为 RBM 峰位随强度的变化 (由于 RBM 峰的 anti-stokes 峰强于 stokes 峰, 此处选取 anti-stokes 峰的结果)。

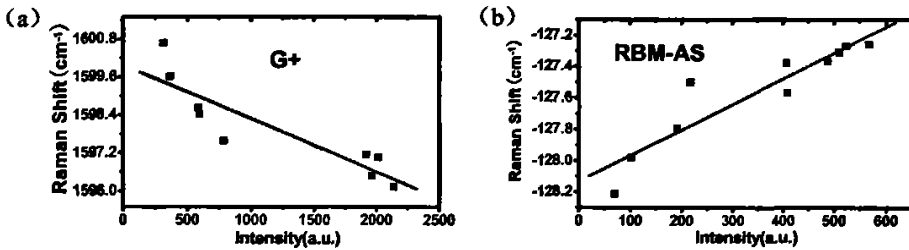


图 4.35 (a) 碳管 G 峰峰位随强度的变化关系;
(b) RBM 峰 (anti-stokes) 峰位随强度的变化关系

在如前所述的两个金纳米粒子耦合增强的碳纳米管上也观察到类似的现象, 如果把 G 峰峰位与强度作图, 可得到如图 4.36 (a) 所示的结果, 插图为相应的 AFM 图; 同样可见峰位随强度增加而降低。(b) 图为 G 峰的半峰宽随强度的变化关系, 很显然, 随着散射强度的升高, 半峰宽成近似线性增加。

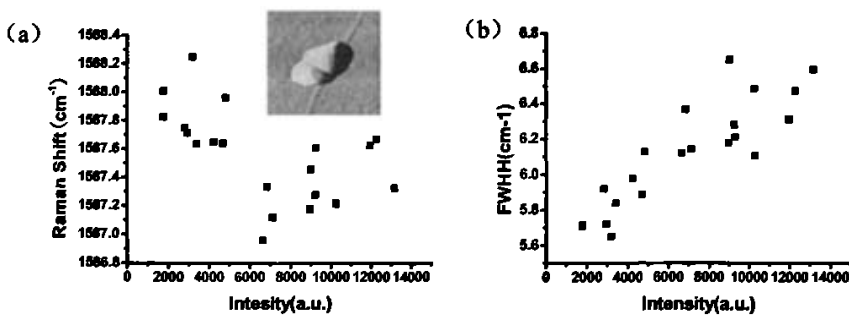


图 4.36 (a) G 峰峰位随强度的关系; (b) G 峰半峰宽随强度的关系

将此结果和同一根碳纳米管增强程度较弱的位置相比, 可发现在增强程度较低的位置, G 峰的峰位和半峰宽变化都不明显, 如图 4.37 (a)、(b) 所示; 为了便于与图 4.36 比较, 峰位和半峰宽的范围都分别与图 4.36 中一样。

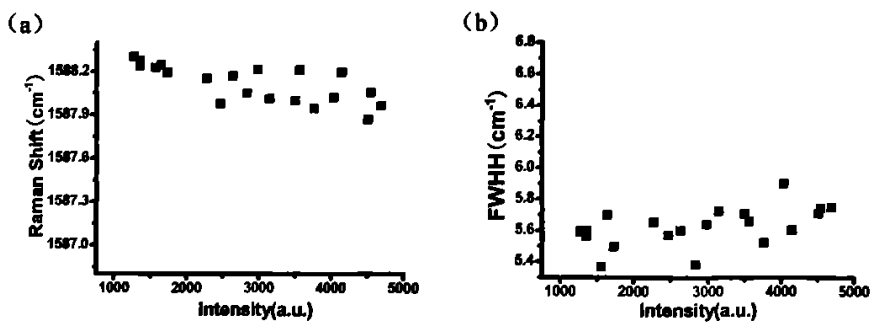


图 4.37 (a) G 峰峰位随强度的关系; (b) G 峰半峰宽随强度的关系

由以上结果可得出推论，只有在增强程度足够高，也就是产生的诱导电场足够强，才能对碳纳米管的拉曼散射产生影响。

我们还在其它很多金纳米粒子增强的单壁碳纳米管光谱中发现类似的变化规律，包括 G 峰和 RBM 峰的峰位以及半峰宽的变化，在此不一一列举。研究这种在单根碳纳米管水平的光谱变化，有助于加深对单壁碳纳米管本身的拉曼散射特点的理解，因此有必要讨论导致这种变化的原因。

对于金纳米粒子和单根单壁碳纳米管的体系（示意图见图 4.38），在入射激光的作用下，可以产生两种效应：电场和热。具体分析如下：（1）入射激光直接对碳纳米管的作用，包括电场作用和热作用；（2）金纳米粒子吸收入射光子后产生的热对碳管的作用；（3）金纳米粒子的诱导电场对碳管的电场作用；（4）经金纳米粒子增强的电场对碳纳米管的热作用。下面分别分析这几种可能性。

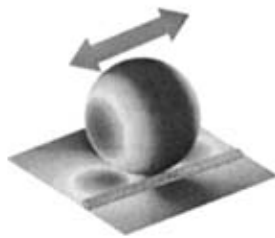


图 4.38 单个金纳米粒子增强单根单壁碳纳米管拉曼散射的示意图

图中箭头为入射激光电场方向

若是入射激光直接对碳纳米管作用导致的变化，则与金纳米粒子没有任何关

系,即在碳纳米管任何位置都能观察到类似的变化,但是实验表明,在没有金纳米粒子增强的位置,甚至有金纳米粒子增强但增强程度较低的位置,都观察不到光谱特征的变化,因此这一可能性可以排除。金纳米粒子吸收光子,产生表面等离子体共振,其中必然有一部分能量以热的形式释放出来,即金纳米粒子本身的温度有一定程度的升高;关于表面等离子体导致金纳米粒子的温度升高,已有部分文献报导^[109];因此,在入射激光的照射下,金纳米粒子可以看作一个热源,碳纳米管处于热源附近会被加热而升温,也有可能导光谱特征发生变化。已有文献报导,碳纳米管的拉曼散射峰位随着温度升高而降低^[110],G 峰和 RBM 峰的温度系数分别为 $\sim 3.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ 和 $\sim 1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-2}/\text{K}$ 。若金纳米粒子作为热源导致对碳管的加热效应,则理论上金纳米粒子温度的升高与入射激光偏振方向没有关系,因为金的导热性非常好,对于直径为几十纳米的金纳米粒子,整个粒子的温度应为一一致;而实验中观测到的光谱特征变化依赖于入射激光的偏振方向,因此,金纳米粒子作为热源对碳管的加热效应也不是导致碳管光谱特征变化的根源。

电场导致分子振动光谱变化的效应称为 Stark 效应,起源于外加电场对电子的影响。已有很多这方面的文献报导,比如 Harris 研究组^[111]报导了电极表面的双电层中的电场会使吸附在电极上的分子中的-CN 振动峰位变化十多个波数,随着电场强度升高峰位升高;Lambert^[112]也报导了真空中吸附于金或铂电极上的 CO 分子的振动峰位随电场增加而下降的现象,变化的因子为 $\sim 10^{-6} \text{ cm}^{-1}/(\text{V}/\text{cm})$ 。由 Stark 效应导致的振动频率变化要求很高的电场,从文献值可知,使峰位变化一个波数需要变化 $10^6 \text{ V}/\text{cm}$ 甚至 $10^7 \text{ V}/\text{cm}$ 的电场。在本实验体系中,按照激光功率可以估算激光的电场强度:

$$I = \varepsilon_0 c E^2 / 2$$

$$E = 27.4 \cdot I^{1/2}$$

在实验中采用的最高激光功率密度约为 $8 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$,可得激光的电场强度约为 $2.5 \times 10^4 \text{ V}/\text{cm}$,即使经过金纳米粒子增强,由前面的讨论可知,增强的程度也只有十倍的量级,增强之后的电场仍远低于 Stark 效应要求的电场,因此,诱导电场本身导致碳纳米管的光谱特征发生变化也是不可能的。

排除这些因素之后,最后一种可能性是金纳米粒子诱导电场对碳纳米管的热

效应。激光的电场经金纳米粒子增强后,频率仍保持不变,也可认为是金纳米粒子散射出频率和入射激光一致的光,从光的粒子性来理解,光子仍会被碳纳米管吸收,激发碳管的电子跃迁到激发态,在电子跃迁回基态的过程中以热能的形式释放部分能量,导致碳管温度升高;并且这种作用也依赖于入射激光的偏振方向和碳纳米管的夹角。如前所述,升温会使碳纳米管的振动峰位红移。因此,在以上所有考虑的因素中,这是可能性最大的解释。按照这种解释,碳管的 G 峰峰位每降低一个波数,反映碳纳米管的局域温度升高约 25 度。

已经有理论计算公式反映碳管拉曼散射的 anti-stokes 和 stokes 峰强度比、入射激光频率、碳管的 E_{ii} 值、以及碳管温度之间的关系,如下式:

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \frac{\left[(E_{laser} - E_{ii} - i\Gamma)(E_{laser} - E_{ph} - E_{ii} - i\Gamma) \right]^2}{\left[(E_{laser} - E_{ii} - i\Gamma)(E_{laser} + E_{ph} - E_{ii} - i\Gamma) \right]^2} \exp\left(-\frac{E_{ph}}{k_B T}\right)$$

其中, I_{as} , I_s 分别表示 anti-stokes 和 stokes 峰的强度, E_{laser} , E_{ii} , E_{ph} 分别表示入射激光的能量、与入射激光共振的碳管的相应电子能级差以及声子的能量, Γ 为与碳管结构和环境相关的因子, T 为碳管温度, k_B 为玻尔兹曼因子。由该公式可知,对于特定的碳管和入射激光, I_{as}/I_s 值随温度变化。我们比较了不同偏振角下 RBM 峰的 anti-stokes 和 stokes 峰的强度,见图 4.39。可见 I_{as}/I_s 与入射偏振角并没有明显的依赖性,在不同偏振角下 I_{as}/I_s 值保持约为 0.85。这一结果和前面温度效应导致碳管拉曼特征变化的推论相矛盾。目前仍无法对此现象做出合理的解释,只能根据已有的实验现象进行推测,有可能本实验中导致的温度变化虽然导致碳管拉曼峰位移动,但是仍不足以导致 I_{as}/I_s 值发生明显的变化;也有可能在此情况下,碳纳米管和金纳米粒子已有部分接触,与金纳米粒子之间存在电荷作用,从而导致峰位发生移动。

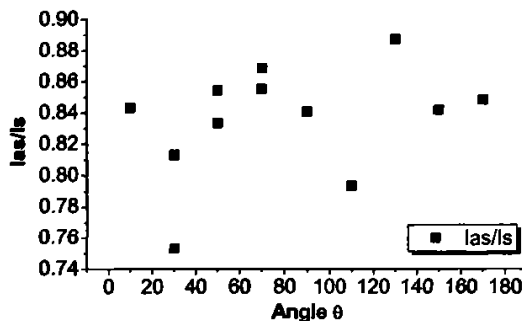


图 4.39 碳管 RBM 峰 I_{as}/I_s 与偏振角的关系

4.2 中间频率模 (IFM) 的出现

碳纳米管具有拉曼活性的振动模除了环呼吸振动模 (RBM)、横切模 (G 峰) 和缺陷引起的振动模 (D 峰) 等特征振动以外, 还有峰位处于 $600\text{ cm}^{-1} \sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 之间的振动模, 称为中间频率模 (intermediate frequency mode, IFM)。这些模的拉曼活性很弱, 只有在碳管的拉曼散射强度很高的情况下才能被观察到, 比如处于强共振条件, 或者 SERS 增强。

1997 年 Rao 等^[113]报导的单壁碳纳米管共振拉曼散射中观察到 IFM 模; 随后出现了一些专门研究 IFM 模的报导^[114, 115]。文献把 IFM 模分为两类, 一类的峰位随着入射激光波长而变化, 称为 dispersive modes, 如 $\sim 815\text{ cm}^{-1}$, $\sim 773\text{ cm}^{-1}$, $\sim 725\text{ cm}^{-1}$, $\sim 670\text{ cm}^{-1}$, $\sim 900\text{ cm}^{-1}$, $\sim 930\text{ cm}^{-1}$, $\sim 960\text{ cm}^{-1}$, 以及 $\sim 990\text{ cm}^{-1}$, 如图 4.40 所示; 另一类的峰位与激光波长无关, 称为 non-dispersive modes, 如 $600 \sim 700\text{ cm}^{-1}$, $\sim 860\text{ cm}^{-1}$ 以及 $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 。对于 $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 峰的起源, 也有文献认为是缺陷所导致^[115], 即来源于 C-O-C 的振动。

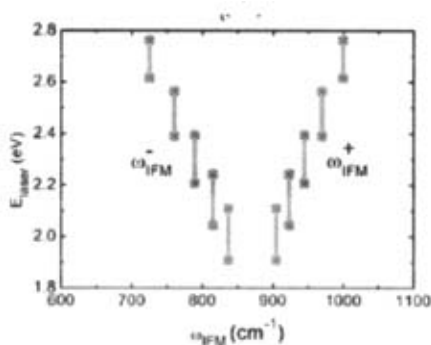


图 4.40 碳纳米管的部分 IFM 模的峰位随激光波长变化

对于单根单壁碳纳米管, 只有处于极强的共振条件下, 才有可能观察到 IFM 模, 而目前仍没有单根碳管共振拉曼中观察到 IFM 模的报导。我们在金纳米粒子增强的单根单壁碳纳米管拉曼光谱中观察到了 IFM 模的出现, 如图 4.41 所示。

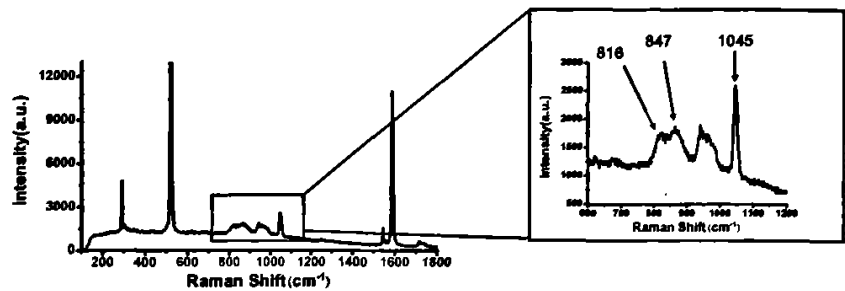


图 4.41 金纳米粒子增强的单根单壁碳纳米管的拉曼光谱，右图为 IFM 峰位的放大

可见，该单壁碳纳米管经金纳米粒子增强的拉曼光谱中出现了 816 cm^{-1} ， 847 cm^{-1} ， 1045 cm^{-1} 等 IFM 峰。经过金纳米粒子的增强之后，一共在三根单壁碳纳米管上观察到了 IFM 峰，总结于下表中，其中两根为单根的碳纳米管管，另外一根为管束。

表 4.2 IFM 模峰位

RBM (cm^{-1})	292				
IFM (cm^{-1})	676		836	878	1049
RBM (cm^{-1})	198				
IFM (cm^{-1})			817	896	1096
RBM (cm^{-1})	211,176,156				
IFM (cm^{-1})	691	714		880	1068

表中也给出了相应碳纳米管的 RBM 峰位。按照前述文献的归属，其中既有随激光能量变化的模（dispersive mode），也有不随激光能量变化的模（non-dispersive mode）。

实验部分:

一、实验方法

1. 单壁碳纳米管的生长

1.1 前处理

将基片（二氧化硅、硅片，或石英片）先后在丙酮、乙醇、超纯水中超声 3~5 分钟，然后用 piranha 溶液在 90℃ 下处理~10 分钟，超纯水冲洗，高纯氮气吹干；用滴管取少量催化剂溶液（0.01 mol/L 的 CoCl_2 或 FeCl_3 乙醇溶液）滴在切边的干净干燥的 PDMS 上，自然晾干，之后马上将 PDMS 压在已处理好的基片的一端，在基片的一端压上很窄的催化剂痕迹。

1.2 碳管的生长

将压有催化剂的基片放入马弗炉中 600℃ 焙烧 30 分钟，冷却后放于 CVD 炉体中，有催化剂的一端正对气流方向；关闭炉体，打开冷却水，设置生长温度为 880℃，升温时间 15 分钟；Ar 的流量为 30 sccm，氢气流量为 30 sccm；乙醇为碳源，载气 Ar 流量为 20 sccm。升温至生长温度后，打开碳源，生长时间根据需求设定，一般为 30 分钟；生长一定时间后，关闭碳源，关闭加热电源，打开炉体冷却至室温。

典型的生长结果如图 E1 所示：

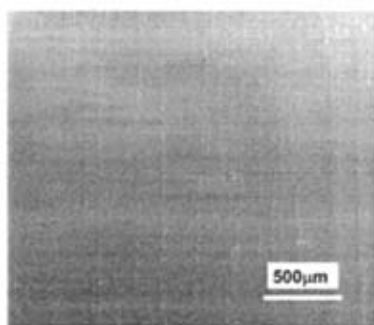


图 E1 CVD 生长的超长单壁碳纳米管阵列

另外值得一提的是，在预先分散有金纳米粒子的基底上生长碳纳米管的

时候, 金纳米粒子本身有一定的催化作用, 有可能生长出类似于多壁碳纳米管或者碳纤维之类的材料, 如图 E2 所示; 因此, 制备样品时必须先生长碳纳米管, 后分散金纳米粒子。

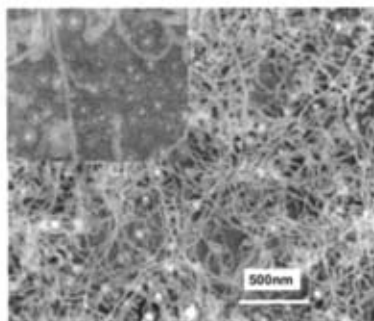


图 E2 金纳米粒子催化生长的多壁碳纳米管或者碳纤维

2. 分散金纳米粒子

先采用 Frens 法合成粒径约为 12 nm 的金纳米粒子, 再以其为晶种, 用羟胺还原法制备粒径约 80 nm 的金纳米粒子。将生长有单壁碳纳米管阵列的基片置于金溶胶中, 浸泡的时间根据所需要的金纳米粒子分布密度决定。取出后用超纯水冲洗, 高纯氮气吹干, 即可进行下一步实验。

3. SEM 表征

生长超长单壁碳纳米管的基底通常为硅、二氧化硅或者石英。对于二氧化硅或者石英基底, 常用的电压范围为 0.5kV~2kV; 由于基底本身不导电, 在高加速电压下电荷积累严重, 无法成像, 所以必须采用低加速电压, 以缓解电荷积累; 同时, 由于碳纳米管的导电性远高于基底, 在电子束照射下碳管以及碳管周围的电荷积累量与基底上其它位置存在差别, 导致出现碳纳米管的横向放大效应, 这就是在二氧化硅或者石英基底上采用低加速电压可以在很低的放大倍数下观察到超长的碳纳米管 (图 E1) 的原因, 但是在高加速电压下无法得到清晰的碳纳米管电镜照片。

如果是硅基底, 由于硅的导电性很好, 和碳管本身导电性的差别较小, 不会出现碳管的横向放大现象, 无法在低放大倍数下观察到碳纳米管 (条件合适的情况下也可以观察到信噪比极弱的碳管信号), 必须采用高加速电压,

如 10 kV 或者 15 kV 来观察。

对于分散有金纳米粒子的二氧化硅基片，由于金纳米粒子的存在，样品的导电性增加，有些类似于硅基底的样品，使得可以用高加速电压得到清晰的碳纳米管成像，但是在低加速电压下碳纳米管的信噪比变差。

另外在进行 SEM 表征的时候必须注意，转换加速电压的时候由于样品表面电荷积累量发生突变，对碳纳米管可能会产生影响，尤其是与基底结合较差的碳纳米管，有可能由于电荷积累量的突变而使碳管的位置发生移动。图 E3 为一个典型的结果。(a) 为用 15 kV 加速电压的 SEM 表征结果，(b) 图为先将加速电压改为 2 kV，然后再改为 15 kV 的 SEM 表征结果，插图局部放大的结果。可见碳纳米管的位置发生了极大的移动，同时碳管的结构也很可能发生了变化。这种现象一般出现在分散有金纳米粒子的样品上，可能金纳米粒子附近的电荷积累量和其它位置的电荷积累量存在较大差别，在变换加速电压的时候，由于电荷积累变化不均匀而产生力的作用，使碳纳米管偏离最初的位置。

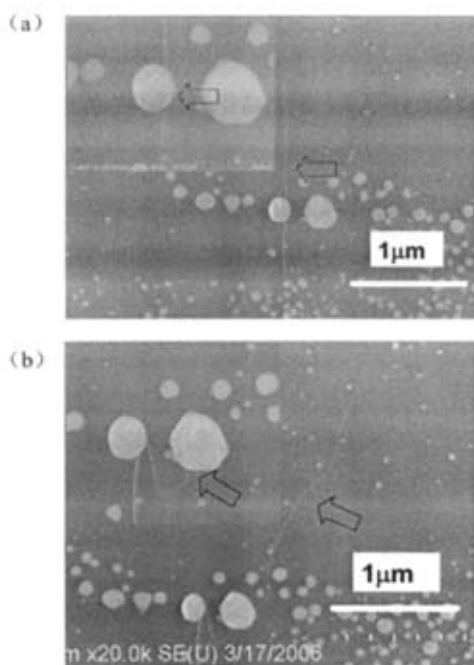


图 E3 (a) 15kV 加速电压的 SEM 表征结果；

(b) 将加速电压改为 2kV，然后再回 15kV 的 SEM 表征结果

4. AFM 表征、操纵和拉曼表征

在生长单壁碳纳米管阵列的基片上预先制备微米级大小的标记，如图 E4 所示，沟槽和“十”字采用光刻的方法制备。“十”字沿着沟槽分布，与沟槽之间的距离为 20 微米，每两个“十”字之间间隔为 130 微米。

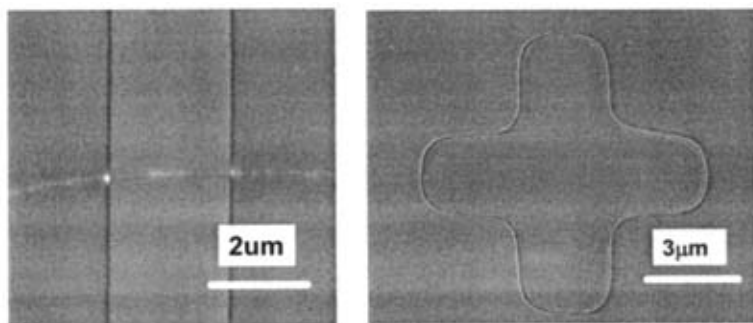


图 E4 分布有沟槽和“十”字的基底；左图中亮线为单壁碳纳米管

先用 SEM 以低加速电压大范围成像，确定碳管的位置，再用拉曼光谱表征，寻找有拉曼信号的单壁碳纳米管。分散金纳米粒子之后，用 AFM 在有拉曼信号的碳管附近成像，并保证在沟槽附近，在粒子密度合适的区域操纵粒子至碳纳米管旁边，控制粒子和碳管之间的距离，并记录操纵的位点离沟槽的距离。再用拉曼光谱仪在操纵点附近进行 mapping，位置通过与沟槽和“十”字的相对位置来确定；反复寻找拉曼信号最强的点，定位在该点进行偏振拉曼测试。拉曼表征之后再进行 AFM 操纵，之后再进行拉曼表征，如此反复。经 AFM 操纵之后，金纳米粒子表面通常会被针尖污染，导致在拉曼光谱中出现杂质峰，为了避免杂质信号的影响，将操纵后的样品在 300℃ 加热半小时，除去金纳米粒子表面吸附的有机杂质。

在 AFM 表征和拉曼表征的过程中，应避免进行 SEM 表征，否则将在拉曼光谱中产生较高的背景，甚至掩盖碳纳米管的拉曼信号，如下图所示：

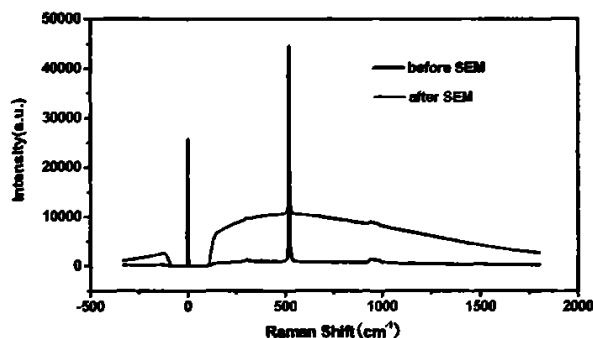


图 E5 二氧化硅基底上同一个位置在电子束照射之前和之后的拉曼光谱

原因可能是在电子束照射下，金纳米粒子表面可能存在一定程度的碳沉积，同时基底上也会由于长时间的电子束照射而产生碳沉积，使得拉曼光谱的基线抬高，而金纳米粒子的增强作用使得基线抬高更为明显。

AFM 操纵的技术细节参考卿泉博士论文^[91]。

二、试剂与仪器

所用试剂以及拉曼表征、SEM 表征的仪器与第二章相同，AFM 表征采用美国 Veeco 公司 DI Nanoscope III 型和 IIIa 型，AFM 操纵主要在 III 型上进行。

本章小结：

本章讨论了金纳米粒子对单壁碳纳米管拉曼散射的增强。通过 AFM 操纵技术可以控制单个金纳米粒子和单根单壁碳纳米管之间的距离，从而可调控单壁碳纳米管感受到的诱导电场强度。通过精细的 AFM 操纵，可保证金纳米粒子和碳纳米管之间不接触，因此可以在排除化学增强的前提下只研究电磁增强，而在常规 SERS 研究中，采用有机小分子为探针分子，电磁增强和化学增强同时起作用，难以分开考虑。研究了粒径约 80nm 的金纳米粒子与单根单壁碳纳米管在不同距离下的拉曼增强，发现随着距离的减小，拉曼增强按指数增加。在每个间距下，研究了入射激光偏振方向对拉曼增强的影响。由于只有平行于碳纳米管轴向的入射激光电场对碳纳米管的拉曼散射起作用，在计算碳纳米管感受到的电场增强的

时候,对常规 SERS 理论中电场增强计算模型作了一定的修正,即只考虑诱导电场在平行于管轴方向的分量。修正之后的模型计算得到的电场增强理论值与实验值不管是增强程度还是对偏振角的依赖性,都非常吻合。

多个金纳米粒子耦合的情况和单个金纳米粒子类似,拉曼散射强度及其对偏振角的依赖关系可以由诱导电场的分布随偏振角的变化来解释。

单壁碳纳米管的拉曼光谱被金纳米粒子增强之后,可以探测到处于弱共振或者非共振条件下的碳纳米管。在增强程度足够高的情况下,拉曼光谱的峰位随入射激光偏振方向而改变,即随碳管感受到的电场强度而改变,这可由诱导电场对碳纳米管的热效应来解释。同时,增强之后单根单壁碳纳米管的拉曼光谱中出现新的特征峰,如中间频率模 (IFM)。

第五章 对-叔丁基苯甲硫醇分子的 SERS 光谱特征

如第一章所述,表面增强拉曼散射的研究主要集中在两个方面,一是对 SERS 机理的研究,目前人们公认的增强机理是以表面等离子体共振为主的电磁增强机理和以电荷转移为主的化学增强机理^[7, 116];二是把 SERS 作为一种高灵敏的表面分析手段研究吸附分子的结构、取向以及吸附量,等等^[42, 117]。SERS 增强机理的研究需要借助于适当探针分子的光谱行为来反映增强的特点和增强的程度,并且推测探针分子的结构、取向及其与基底的相互作用等信息。因此,一个理想的探针分子必须具有较大的拉曼散射截面,又可以在基底上通过稳定吸附而呈均匀单层分布,以便获得高信噪比、高稳定性的光谱。

最近有些研究组报导了探针分子的 SERS 光谱随时间发生涨落或渐变的有趣现象,但对于导致这种现象的根本原因目前还没有形成定论。Nie 研究组^[118]和 Kneipp 研究组^[119]分别研究了染料分子 R6G 和 Crystal Violet(CV)的单分子 SERS 光谱,观察到光谱随时间发生变化的现象,他们认为这是由于处在“热点”位置的单个分子或少数几个分子的取向和位置发生了变化。

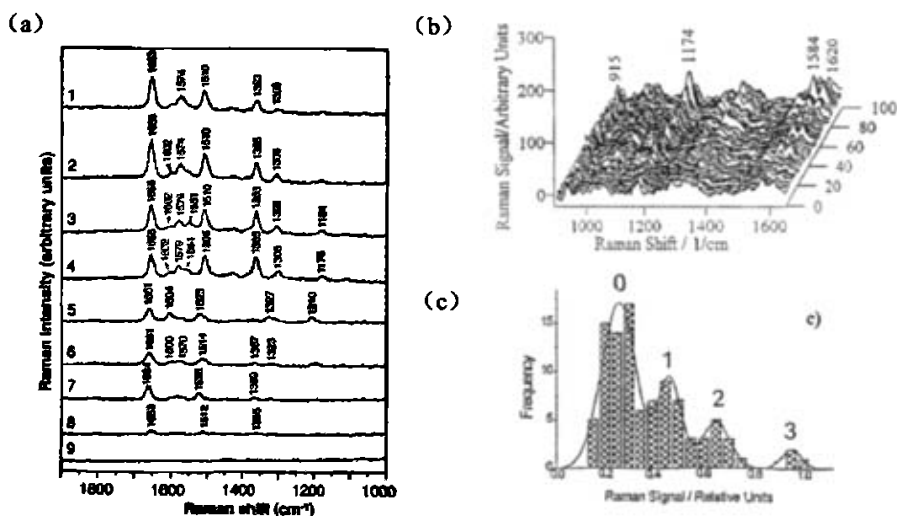


图 5.1 (a) Nie 研究组观察到的 R6G 分子光谱涨落; (b) Kneipp 研究组观察到的 CV 分子 SERS 光谱涨落; (c) CV 分子 SERS 光谱出现的频率与相对光谱强度的关系

Nie 研究组把极稀的 R6G 溶液和银溶胶混合,然后把粒子分散在玻璃基底上进行拉曼测试和形貌表征;按照 R6G 溶液的浓度估算,每个银纳米粒子上吸附的分子数约为 1 个;图 5.1 (a) 为他们观察到的吸附于银纳米粒子上的 R6G 分子 SERS 光谱涨落现象,类比为单分子荧光光谱的变化,他们把这一现象归因于单分子行为。Kneipp 研究组把极稀的 CV 溶液和银溶胶混合,然后在极微量的混合液上进行拉曼测试,同样按照 CV 溶液的浓度,可以估算在探测的体积中 CV 分子的个数;图 5.1 (b) 为他们观察到的 CV 分子光谱随时间变化,(c) 为统计之后得到的光谱强度出现的次数与相对光谱强度的关系,他们观察到三个峰位,认为这暗示了在探测的体积中分别出现 1、2、3 个分子。

Futamata 研究组^[120]通过比较室温和低温下(77K)吸附于银纳米颗粒上的 R6G 的单分子拉曼光谱成像,如图 5.2 所示,图中亮点表示收集到较强的拉曼光谱信号;(a) 图为室温下的光谱成像(每秒 30 帧),(b) 图为 77K 下的光谱成像(每秒 30 帧),可见,在室温下拉曼光谱时有时无,而在 77K 下则一直能观察到较强的拉曼光谱,由此他们指出热效应是导致分子光谱行为发生变化的原因,室温下的热涨落足以导致分子的取向或位置发生变化,而在低温下分子的取向或位置的变化受到抑制。

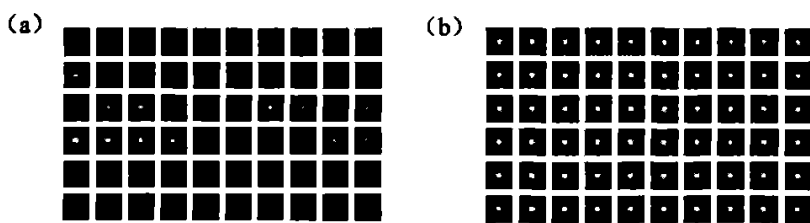


图 5.2 吸附于银纳米粒子上的 R6G 分子的光谱成像(每秒 30 帧)

实验温度为:(a) 室温(298K); (b) 77K

Rothberg 研究组^[121]比较了吸附于银纳米粒子表面的单个巯基吡啶分子光谱特征随激光功率和样品温度的变化,其结果如图 5.3 所示,(a) 图为光谱强度随时间的关系,(b) 图为光谱的积分强度随时间的变化关系,入射激光功率分别为 $10\mu\text{W}$ 和 $1.5\mu\text{W}$,可见,入射激光功率越高,光谱涨落越严重;他们认为光谱强度随时间变化的根源是激光所产生的热效应,激光功率越高,热效应越大。

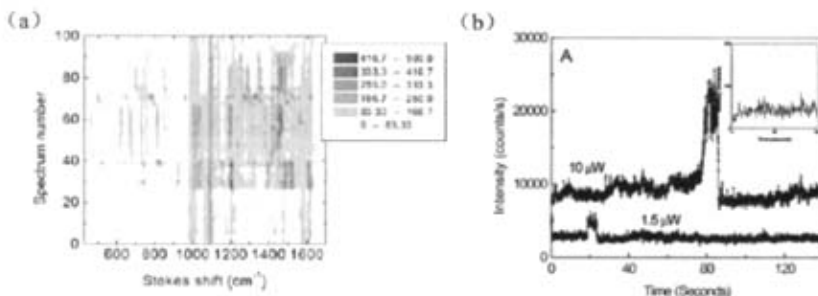


图 5.3 (a) 单个巯基吡啶分子的光谱强度随时间的变化;

(b) 不同入射激光功率下光谱的积分强度随时间的关系

Haran 研究组^[122]早期的工作表明在他们的实验条件下热效应造成的样品升温并不明显, 他们观察到的 R6G 单分子光谱变化的原因应该与分子和基底之间的电荷转移有关。图 5.4 为他们观察到的 45 个 R6G 分子的光谱积分强度分别随时间的变化, 激光功率为 $18\text{mW}/\text{cm}^2$ 。他们假设银纳米粒子吸收的激光能量完全转换为热量, 在他们所采用的最大激光功率 ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) 下, 通过下式计算银纳米粒子的温升: $\Delta T = \rho c Q / 4\pi \kappa R$, 其中 ρ 和 c 分别为银的密度和热容, κ 为介质的导热率, Q 为入射激光的热量, R 为银纳米粒子的半径。他们得到的温升小于 0.1K , 因此, 他们认为分子光谱涨落的根本原因并不是热效应, 而是分子与银纳米粒子之间的电荷转移的改变; 吸附分子在入射激光的作用下, 在银纳米粒子表面的位置发生移动, 而银纳米粒子表面不同位置处的功函数存在细微的差别, 这一差别导致费米能级和分子 HOMO、LUMO 之间的能量差改变, 从而改变了化学增强。

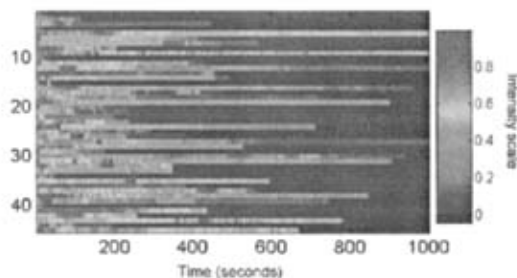


图 5.4 45 个 R6G 分子的 SERS 光谱积分强度分别随时间的变化

本论文第二章中讨论了金纳米粒子二维密堆积结构的制备和 SERS 特性, 在制备金纳米粒子的二维密堆积阵列结构时, 考虑到包裹剂必须具有较高的拉曼散射活性, 我们选用了 4-叔丁基苯甲硫醇 (4-tert-Butylbenzylmercaptan, 4-tBBM) 分子。在测试该分子的表面增强拉曼光谱的过程中, 我们发现该分子的 SERS 光谱随激光照射时间增加而发生渐变。这种光谱变化不同于单分子 SERS 光谱中的无规涨落, 而是某些峰的强度和峰位随着时间逐渐变化。研究导致这一现象的原因, 将有助于理解 SERS 研究中吸附分子在增强基底上的变化, 进而理解 SERS 的增强机理。通过研究不同测试条件下光谱变化的速率, 我们认为激光诱导表面等离子体共振而产生的热效应导致分子取向变化是分子 SERS 光谱发生变化的主要原因。

第一节 分子取向变化及其依据

SERS 光谱可以灵敏地反映吸附分子的取向和构型的变化。根据电磁增强的表面选择定则^[40, 41], 对于对称性为 C_{2v} 的分子, 当苯环平行于基底表面时, 面外振动模式得到更大程度的增强, 而当苯环垂直于表面时, 面内振动得到更大程度的增强; 具体来讲, 可将简正振动分为三类, 和极化率张量 α_{zz} 相关的振动增强程度最高, 和极化率张量 α_{xz} 和 α_{yz} 相关的振动次之, 而和极化率张量 α_{xx} 、 α_{yy} 和 α_{xy} 相关的振动增强最弱, 其中下标 z 表示与基底垂直, 而 xy 表示与基底平行; 这主要考虑增强基底表面诱导电场的方向, 一般认为基底表面的诱导电场方向为近似垂直于基底表面, 因此, 分子垂直于基底表面的振动被优先增强, 而平行于基底表面的振动被增强的程度相对较弱; 当苯环平行于基底表面时, 面外振动垂直于基底, 而苯环垂直于基底表面时, 面内振动垂直于基底。

Moskovits 等人还推测^[123], 对于对称性为 C_{2v} 的分子, 当分子“躺”在基底表面时, 振动模增强的程度为: $A_1 > B_1 \approx A_2 > B_2$, 而当分子“站立”在基底表面时, 增强程度为: $A_1 > B_1 \approx B_2 > A_2$; 另外, Creighton 等人^[41]也基于电磁增强的表面选择定则提出, 对于对称性为 C_{2v} 的分子, 当分子“躺”在基底表面, A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2 振动模的相对增强程度分别为: 1-16、4、4、1; 而当分子“站立”在基底表面, 相对增强分别为: 1-16、1、4、4。

Carron 等人^[124]根据表面选择定则并结合一些推算, 按照公式:

$$R = \frac{I_s}{I_n} = \left[\frac{\sin(\theta) \cos(\phi) + \epsilon \sin(\theta) \sin(\phi) + 1.155 \cos(\theta)}{\sin(\theta) \sin(\phi) + \epsilon \sin(\theta) \cos(\phi) + \cos(\theta)} \right]^2$$

可估算出吸附于金属表面的分子的倾斜角和立体角 (即苯环与 C_{2v} 轴和法线的夹角), 示意图如图 5.5 所示。

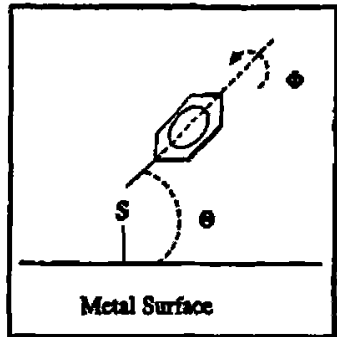


图 5.5 分子的倾斜角和立体角的示意图

Natan 研究组^[125]以银纳米颗粒的聚集体为 SERS 增强基底, 研究细胞色素 c 在金纳米粒子上的吸附取向, 根据电磁增强的表面选择定则, 他们比较了一系列细胞色素 c 浓度下的 SERS 光谱, 得出分子取向随浓度的变化关系, 并且分子取向不受离子强度的影响。图 5.6 (a) 为他们的样品制备示意图, (b) 为两种不同振动模式的强度比随细胞色素 c 浓度的变化。

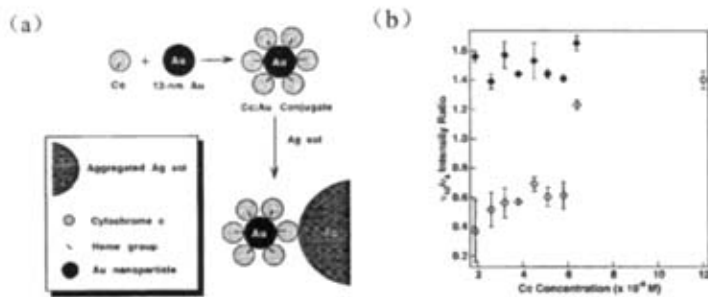


图 5.6 (a) 金纳米粒子/细胞色素 c/银纳米粒子体系的制备示意图

(b) 两种不同振动模式的强度比随细胞色素 c 浓度的变化

对-叔丁基苯甲硫醇 (4-*tert*-Butylbenzylmercaptan, 4-tBBM) 分子的常规拉曼光谱和表面增强拉曼光谱在第二章中已详细讨论过, 为了讨论分子取向变化, 此处再一次引用对-叔丁基苯甲硫醇分子的常规拉曼光谱和表面增强拉曼光谱的归属表, 见表 5.1。图 5.7 为相应的拉曼光谱图。

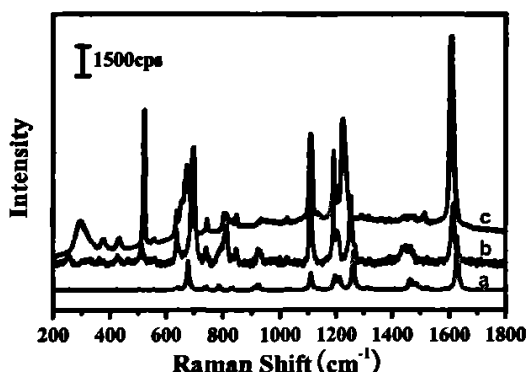


图 5.7 对-叔丁基苯甲硫醇的理论模拟光谱 (a)、常规拉曼光谱 (b) 以及表面增强拉曼光谱 (c) 图中 520 cm^{-1} 处为硅基底的散射峰。

表 5.1 对-叔丁基苯甲硫醇分子拉曼光谱振动峰位归属表

Neat (cm^{-1})	SERS(cm^{-1})	Assign.	mode	Neat (cm^{-1})	SERS(cm^{-1})	Assign.	mode
2573(s)		ν_{SH}		924(w)		7b	b1(oop)
1613(vs)	1608(vs)	8a	a1(ip)	846(m)	849(m)	10a	a2(oop)
	1596(vs)	8a	a1(ip)	812(s)	808(m)	1	a1(ip)
	1500(m)	19a	a1(ip)	746(m)	746(m)	11	a2(oop)
1464(m)		19b	b2(ip)		712(s)	12	a1(ip)
1455(m)	1448(m)	CH_2 def.		698(s)	674(s)	ν_{CS}	
1320(w)	1318(w)	14	b2(ip)		654(w,sh)	6b	b2(ip)
1269(w,sh)	1295(w)	3	b2(ip)	639(m)	639(m)	CC_3	
1255(vs)	1227(vs)	CH_2 wag		561(w)	555(w)	16b	b1(oop)
1204(m)		13	a1(ip)	427(w)	431(m)	6a	a1(ip)
1190(vs)	1190(vs)	9a	a1(ip)	362(w)	375(m)	CC_3	
1108(vs)	1108(vs)	18b	b2(ip)		294(m)	$\nu_{\text{As-S}}$	
	1024(w)	18a	a1(ip)	254(m)		15	b2(ip)
931(w)	936(vw)	CC_3					

注: Assign.列中苯环的振动模式采用 wilson 记法; ip 表示面内振动 (in-plane), oop 表示面外振动 (out-of-plane), ν 表示伸缩振动, def.表示变形振动 (deformation), wag 表示摇摆振动 (wagging)。

在入射激光功率一定时，在样品的同一个测试点连续采集光谱时发现，随着测量次数的增加光谱峰按照一定的趋势发生变化，图 5.8 (a) 给出了在同一点每隔 1 分钟连续收集到的 4-tBBM 分子的表面增强拉曼光谱。可以看出， 1608cm^{-1} 峰逐渐变弱，而 1596cm^{-1} 峰逐渐变强， 1190cm^{-1} 峰和 1108cm^{-1} 峰逐渐变强，同时在 712cm^{-1} 以及 1500cm^{-1} 处出现新峰并且强度逐渐增加， 674cm^{-1} 峰逐渐变弱，而 1227cm^{-1} 峰强度保持不变（见图 5.8 (b)）。我们以强度保持不变的 1227cm^{-1} 峰作为参考，得到 1190cm^{-1} 和 1108cm^{-1} 峰相对于 1227cm^{-1} 峰强度随时间的变化曲线，见图 5.8 (c)。同时，光谱的整体强度保持不变。

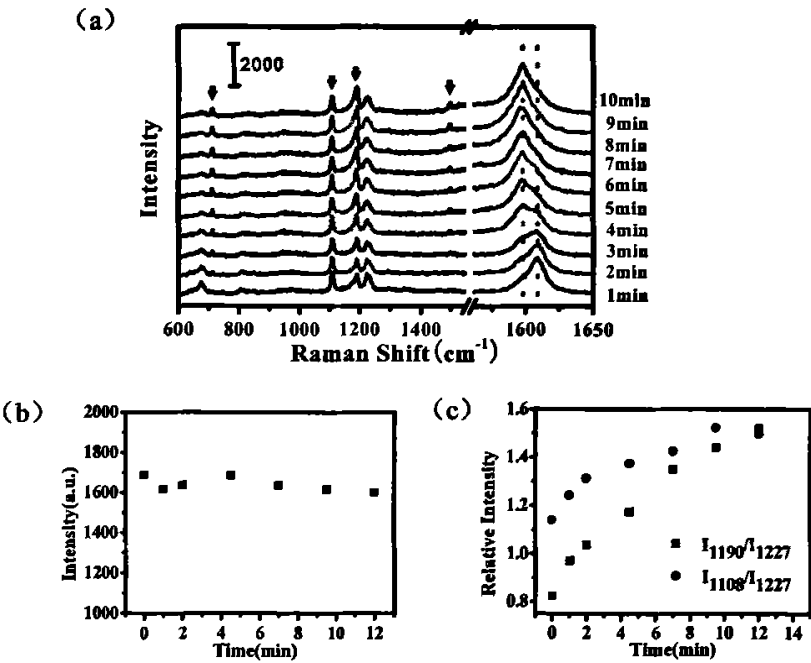


图 5.8 对-叔丁基苯甲硫醇分子的表面增强拉曼光谱随时间变化系列
激光功率为 $\sim 8\text{mW}/\mu\text{m}^2$ 。

- (a) 光谱随时间变化系列; (b) 1227cm^{-1} 峰强度不发生明显变化;
(c) 1190cm^{-1} 峰和 1108cm^{-1} 峰分别与 1227cm^{-1} 峰的相对强度随时间的变化

在同一点上连续进行测量，意味着该区域一直暴露在入射激光照射之下，而光谱的变化则反映了样品分子在激光诱导之下可能发生了某种变化。根据电磁增强的表面选择定则，对于对称性为 C_{2v} 的分子，当苯环平行于基底表面时，面外

振动模式得到更大程度的增强,而当苯环垂直于表面时,面内振动得到更大程度的增强^[126]。 1500cm^{-1} , 1190cm^{-1} , 1108cm^{-1} , 712cm^{-1} 等面内振动模式峰的变强表明分子中苯环与基底法线之间的夹角逐渐变小;而 674cm^{-1} 的 C-S 峰强度降低则表明 C-S 键与基底法线之间的夹角在逐渐变大。同属于 8a 振动模的 1608cm^{-1} 峰和 1596cm^{-1} 峰强度的转变则暗示了分子在两种不同状态之间的转换,不同时刻的强度比则反映了处于两种状态的分子数目比。

第二节 分子取向变化的诱导因素

在拉曼测试过程中,吸附于金纳米粒子表面的 4-tBBM 分子的取向发生变化,表现在 SERS 光谱随着激光照射时间发生渐变;因此,从现象上看,是激光的照射使分子光谱发生变化;但是,要研究导致这种变化的根源,必须考虑激光照射的过程中所产生的任何效应。

在激光照射基底的过程中,可能发生如下几种变化:(1)激光照射产生热效应,包括吸附分子吸收光子产生热效应和金纳米粒子吸收光子产生热效应;(2)硫醇分子由于发生光化学反应而脱附;(3)金纳米粒子的形貌受激光照射后发生变化;(4)在测试的过程中空气中的氧气对吸附分子产生影响。

如果金纳米粒子的形貌发生变化,一般是金纳米粒子的热效应导致粒子的表面层原子位移;由于化学合成的金纳米粒子不是严格的球形粒子,而存在一些边角,在加热作用下,棱角处的原子由于活性较高,更容易移动,从而使粒子的形貌变得更为圆滑,一方面导致最初吸附于表面原子上的分子位置移动,另一方面则会导致金纳米粒子之间的耦合状态发生变化,从而影响 SERS 光谱的整体强度,若粒子表面变得更为圆滑,则产生的诱导电场变弱, SERS 光谱的整体强度应该降低;如果分子由于光化学反应发生脱附,则粒子表面吸附的分子数减少,同样则使分子 SERS 光谱的整体强度降低;但是由第一节图 5.8 (a) 可见,分子 SERS 光谱的整体强度并没有发生明显变化,因此,金纳米粒子形貌发生变化和吸附分子脱附都不是分子 SERS 光谱发生渐变的主要原因。

Futamata 研究组^[120]分别比较了银纳米粒子在波长为 488nm 、功率为 $0.3\mu\text{W}/\mu\text{m}^2$ 和 $90\mu\text{W}/\mu\text{m}^2$ 的激光照射 60 分钟和 10 分钟前后银纳米粒子的形貌,

也没有发现明显变化, 如图 5.9 所示。

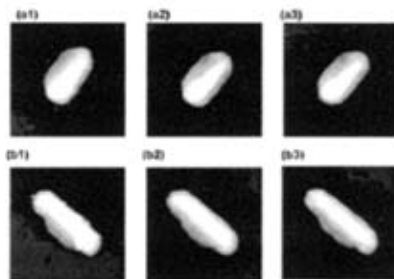


图 5.9 银纳米粒子分别在波长为 488nm、功率为 $0.3\mu\text{W}/\mu\text{m}^2$ 和 $90\mu\text{W}/\mu\text{m}^2$ 的激光照射前后银纳米粒子的 AFM 图

至于空气中氧气的影响, 据文献报导^[127], 氧气参与 SERS 过程的机理是氧气影响了基底和吸附分子之间电荷转移的中间态, 从而导致分子光谱的涨落, 但是这种涨落的特点是光谱峰位和强度无规律的突变, 如图 5.10 所示, 这种涨落和文献报导的单分子 SERS 光谱涨落现象类似; 我们报导的现象是光谱随时间有规律的渐变, 与单分子 SERS 的光谱涨落现象有明显的区别, 所以我们认为在我们的实验结果中氧气的影响也可以忽略。

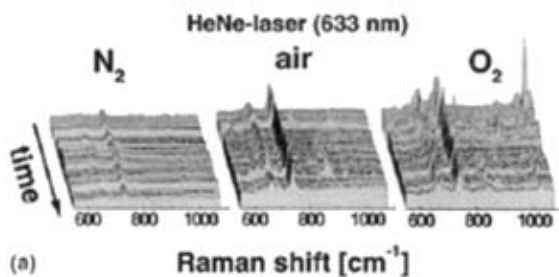


图 5.10 氧气对 SERS 光谱涨落的影响

因此, 我们认为导致光谱发生变化的主要原因应是激光的热效应。在激光照射过程中, 热效应有两个来源: 一是激光直接对吸附分子的热效应, 分子吸收光子, 激发电子跃迁, 电子跃迁回基态的过程中, 以热的形式释放部分能量; 二是金纳米粒子吸收光子, 产生表面等离子体共振, 同样以热的形式释放部分能量,

被吸附分子吸收。

对于我们实验中所用的 4-tBBM 分子, 在可见光区没有吸收, 见图 5.11 (a) 中 4-tBBM 分子的紫外-可见光谱, 因此分子本身吸收光子产生的热效应可以忽略。另一方面, 如果 4-tBBM 分子本身产生较为明显的热效应而使光谱发生变化, 那么在体相 4-tBBM 分子中同样条件下产生的热效应会更明显, 因而分子光谱也会发生变化。图 5.11 (b) 为体相 4-tBBM 分子的拉曼光谱随时间的变化, 激光功率为 $\sim 2\text{mW}/\mu\text{m}^2$, 可见, 分子光谱并没有发生变化。因此, 激光对组装在金纳米粒子表面的 4-tBBM 分子直接加热使分子 SERS 光谱发生渐变的可能性不大。

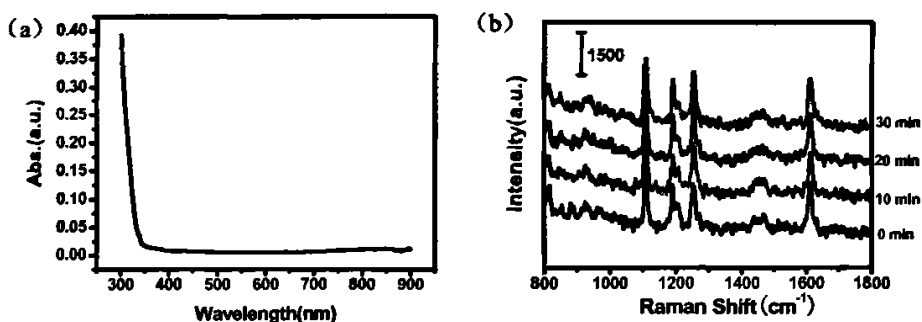


图 5.11 (a) 4-tBBM 的紫外-可见吸收光谱;

(b) 体相 4-tBBM 分子的拉曼光谱与激光照射时间的关系

从以上推理可知, 使 4-tBBM 分子的 SERS 光谱发生渐变的主要原因是金纳米粒子阵列在激光照射下产生表面等离子体共振而导致的热效应。Wang^[109]等人报导了激光照射导致金纳米粒子温度升高的现象, 认为主要原因使表面等离子体共振产生的热量。他们用适当波长的激光照射一滴金纳米粒子水溶胶, 5 秒之内就可使金溶胶的温度升高 30°C , 如图 5.12 所示; 他们还预测如果在绝热环境中, 金溶胶的温度甚至可升高 100°C 。图 5.12 中 (A) 为四滴不同溶液的光学像, 从左到右分别为: 去离子水、球形金纳米粒子溶胶、长径比分别为 3.9 和 5.5 的金纳米棒溶胶; (B) 为长径比分别为 1.2、3.9、5.5 的金纳米粒子溶胶的吸收光谱, 箭头所指为激光波长; (C—F) 分别为 (A) 中四个样品经过波长为 785nm 、功率为 146mW 的激光照射 5s 之后的热成像, 对应的液滴中心最高温度分别为:

28.5℃，28.6℃，54.7℃，31.8℃。可见，与入射激光波长最匹配的长径比为 3.9 的金纳米棒溶胶温升最高，升高到了 54.7℃，而匹配较差的溶胶温升较低，这也证明了热效应的程度取决于金纳米粒子的表面等离子体的共振程度。

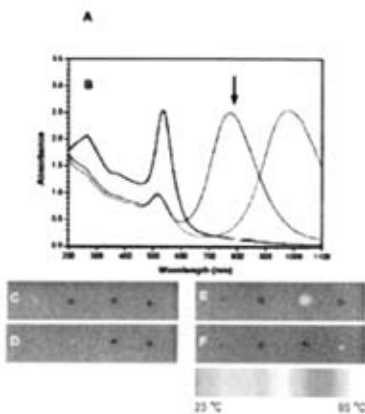


图 5.12 不同形貌金纳米粒子溶胶在激光照射下温度升高

在我们所研究的体系中，如果用波长为 785nm 的入射激光，在功率为 $2\text{mW}/\mu\text{m}^2$ 的条件下 2 小时内也不能观测到光谱的变化，如图 5.13 (a) 所示。从样品的消光光谱（图 5.13 (b)）可以看出，785nm 比 633nm 远离金纳米粒子的共振吸收峰位，一方面增强的程度弱，拉曼光谱的整体强度远低于用相同功率 633nm 波长激光激发的强度，另一方面由表面等离子体共振产生的热效应很小，热量的积累速度小于热量散失的速度，热量不足以使分子取向发生变化，因此 SERS 光谱不发生变化。

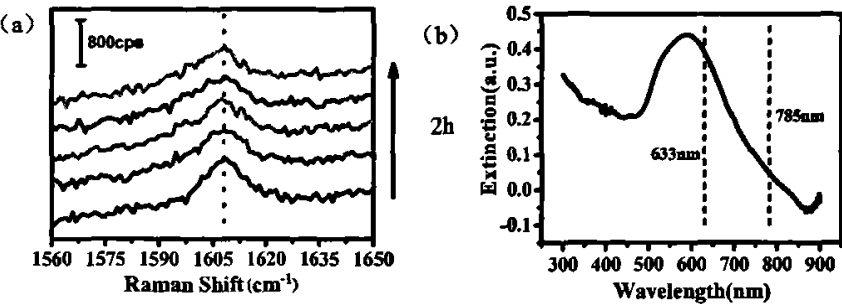


图 5.13 (a) 785nm 激光激发下对-叔丁基苯甲硫醇分子的表面增强拉曼光谱，激光功率约为 $2\text{mW}/\mu\text{m}^2$ (b) 金纳米粒子二维密堆积阵列的消光光谱图（石英基底）

进一步的研究发现光谱的变化速率与入射激光的功率密度有关。如前所述, 1608cm^{-1} 峰和 1596cm^{-1} 峰都属于 8a 振动模, 它们之间强度的转变则暗示了分子在两种不同状态之间的转换, 不同时刻的强度比则反映了处于两种状态的分子数目比, 于是我们用 1596cm^{-1} 峰和 1608cm^{-1} 峰的相对强度随时间的变化曲线表征光谱变化的快慢, 结果如图 5.14 所示。从图 5.14 可见, 激光功率越高, 两个峰强度变化到接近相等的时间就越短, 功率为 $8\text{mW}/\mu\text{m}^2$ 为 3 分钟, $3\text{mW}/\mu\text{m}^2$ 为 10 分钟, $1.3\text{mW}/\mu\text{m}^2$ 为 26 分钟, 而 $0.4\text{mW}/\mu\text{m}^2$ 为 36 分钟。

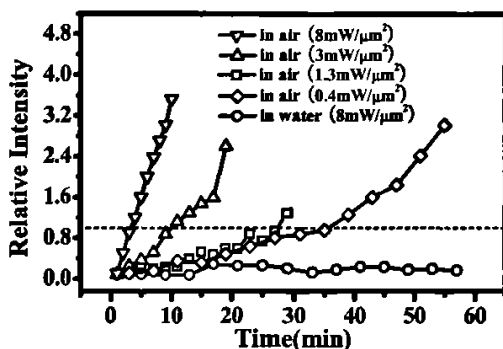


图 5.14 1596cm^{-1} 峰和 1608cm^{-1} 峰的相对强度在不同的激光功率下随时间的变化

激光功率密度的增加意味着单位时间内作用在金纳米粒子上的光子数增加, 从而表面等离子体共振产生的热量增加, 即分子吸收的热量增加, 从现象上表现为光谱的变化速率加快。另一方面, 很显然, 热量的累积速度与周围介质的导热能力直接相关。如我们把相同的样品放入水中测量, 采用实验所允许的最大激光功率 ($8\text{mW}/\mu\text{m}^2$) 时, 光谱变化的速率远小于在空气中的变化速率, 结果见图 5.14 中圆点所示曲线。室温 (25°C) 下空气和水的导热率分别为 $0.0255\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $0.598\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 水的导热能力远高于空气, 因此在水中热量散失比在空气中快的多, 因而热量的积累达不到使分子发生变化的程度, SERS 光谱不发生变化。

我们也比较了在金纳米粒子不同堆积状态的基底上光谱的变化速率, 一种是金纳米粒子二维密堆积结构, 另一种是金纳米粒子随机组装的结构, 金纳米粒子单个分散, 同时包含部分少数粒子的聚集体, 扫描电镜的结果分别见图 5.15 (a) 和 (b), 金纳米粒子直径约为 30nm , 硫醇分子都为 4-tBBM。

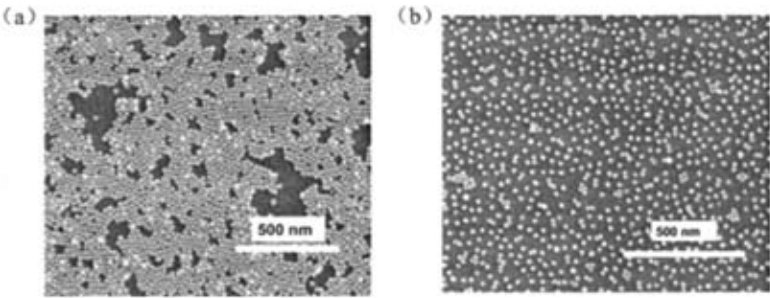


图 5.15 金纳米粒子二维密堆积结构 SEM 图 (a) 和随机组装结构 SEM 图 (b)

在这两种基底上，采用相同入射激光功率和曝光时间，测得分子光谱变化的速率（同样以 1596cm^{-1} 峰和 1608cm^{-1} 峰强度达到相等的时间为标准）分别如下：

表 5.2 金纳米粒子二维密堆积结构上 4-tBBM 分子 SERS 光谱变化的时间

测试条件	时间 (min)
10% 50× 长焦	56
25% 50× 长焦	22
50% 50× 长焦	13
100% 50× 长焦	4

表 5.3 金纳米粒子随机组装结构上 4-tBBM 分子 SERS 拉曼光谱变化的时间

测试条件	时间 (min)
25% 50× 长焦	6
50% 50× 长焦	3
100% 50× 长焦	<1

可见，在金纳米粒子随机组装结构上 4-tBBM 分子的 SERS 光谱变化的速率约是金纳米粒子二维密堆积结构上 SERS 光谱变化速率的三倍左右；同时，在金纳米粒子二维密堆积结构上 SERS 光谱的整体强度约是随机组装结构上的六倍。强度的差别从电磁耦合的角度很容易理解，金纳米粒子二维密堆积结构中电磁耦合远强于金纳米粒子随机组装的结构；而光谱变化速率的差别一方面可从散热的速率来解释，在金纳米粒子二维密堆积上，热量可通过紧密接触的邻近粒子散失，而随机组装的结构上热量只能通过空气散失，散热速率比金纳米粒子二维密堆积结构要慢，因此光谱变化更快；另一方面，金纳米粒子二维密堆积结构中近邻粒

子通过 4-tBBM 分子之间的作用而结合在一起，这部分分子由于相互作用较强，较难发生取向的变化，因此表现为光谱变化相对较慢。

为了进一步验证是热效应使分子光谱发生变化，我们将样品直接加热，并在室温下测量加热之后的样品，采用的激光功率为 $0.4\text{mW}/\mu\text{m}^2$ 。相应的拉曼光谱见图 5.16。依据前面的实验结果可知，此功率下，在每条光谱的曝光时间内 (10s) 激光的热效应不会使分子光谱发生变化。由图可见，将样品在 110°C 下加热 5 分钟，光谱不发生明显变化，而在 110°C 加热 25 分钟之后，拉曼光谱发生了变化，并且也按照与 633nm 激光照射下类似的趋势， 1190cm^{-1} 、 1108cm^{-1} 以及 1500cm^{-1} 峰变强， 1596cm^{-1} 峰强度略为升高。

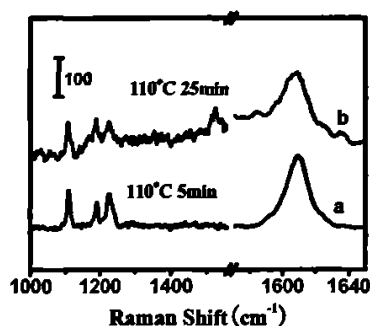


图 5.16 样品直接加热之后测得的第一条拉曼光谱

(a) 110°C , 5min; (b) 110°C , 25min. 激光功率为 $0.4\text{mW}/\mu\text{m}^2$

我们还比较了 110°C 加热前后样品的 SEM 结果，以排除加热导致金纳米粒子形貌发生变化的可能性；如图 5.17 所示，并没有发现形貌上的明显变化。如前所述，如果是基底形貌的变化导致粒子之间耦合状态改变的话，影响最大的应该是光谱的整体强度，而不是峰的相对强度。

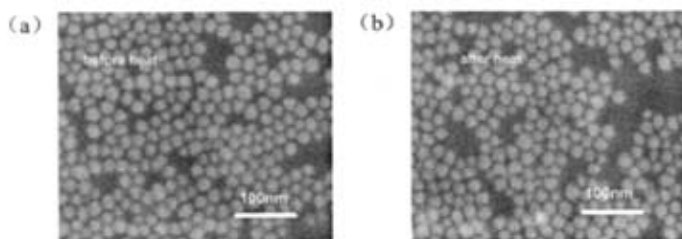


图 5.17 金纳米粒子二维密堆积结构在 110°C 加热前后的 SEM 图比较

(a) 加热之前；(b) 加热 30 分钟之后

第三节 分子取向变化的根源

从前述结果可知, 组装在金纳米粒子二维密堆积阵列结构上的对-叔丁基苯甲硫醇分子的 SERS 光谱发生渐变的主要原因是激光诱导金纳米粒子表面等离子体共振所产生的热效应, 分子吸收部分热量, 导致热运动加剧而使其取向发生变化。

由于对-叔丁基苯甲硫醇分子的末端为叔丁基, 体积较大, 在分子自组装形成单分子膜的过程中, 受空间位阻效应的影响, 分子的取向和排列不易达到最佳状态; 在激光照射下, 分子吸收热量, 振动加剧, 足以克服位阻的能垒, 从而发生进一步的重排而趋于稳定; 另一方面, 从光谱峰的相对强度可以推测, 苯环平面与基底法线之间的夹角逐渐变小。分子取向变化的示意图如图 5.18 所示。

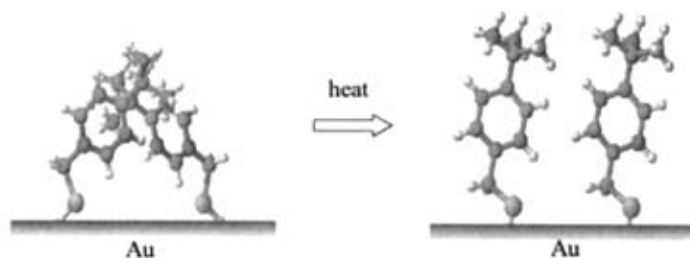


图 5.18 组装在金纳米粒子表面的对-叔丁基苯甲硫醇分子受激光照射后
分子取向发生变化的示意图

因此, 4-tBBM 分子的 SERS 光谱发生渐变, 末端的叔丁基起着决定性作用。我们选用末端为甲基的分子(对-巯基甲苯)作为比较。把对-巯基甲苯分子组装在金纳米粒子随机组装结构上, 再测拉曼光谱, 观察光谱随时间的变化, 结果如图 5.19 所示, 可见, 在测试的 30 分钟内, 对-巯基甲苯的 SERS 光谱中, 不管是整体强度还是峰的相对强度, 都没有发生明显的变化。由于对-巯基甲苯分子的末端为甲基, 体积与叔丁基相比很小, 在组装的过程中的空间位阻也很小, 容易得到较为稳定的组装膜, 因此分子取向不再发生重排。

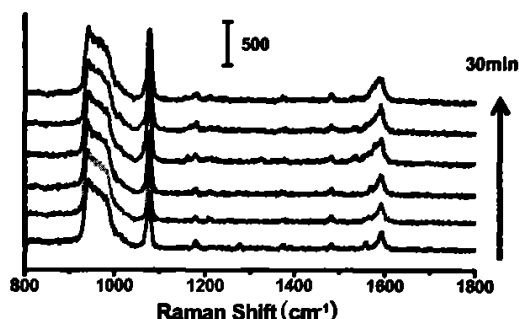


图 5.19 组装的金纳米粒子上的对-巯基甲苯分子的 SERS 光谱的时间系列

由以上实验结果可知, 对-叔丁基苯甲硫醇分子在金纳米粒子表面自组装的过程中, 由于末端叔丁基的空间位阻效应, 分子处于不稳定的排列状态, 在激光照射之后, 金纳米粒子的表面等离子体共振产生热量, 被分子吸收, 使分子热运动加剧, 从而克服位阻势垒, 重排为更为稳定的结构, 在现象上表现为对-叔丁基苯甲硫醇分子的 SERS 光谱随激光照射时间而发生渐变。

从第一节的内容可知, 对-叔丁基苯甲硫醇分子在组装的初期, 苯环倾向于以倾斜的方式排列, 而在激光照射之后, 苯环与基底的夹角变大, 即变得更为直立。由于苯环是一个较大的电子共轭体系, 当苯环平躺于金基底上时, 苯环中的电子和金纳米粒子之间可能会存在电荷相互作用而吸引, 导致苯环的振动峰位发生移动。从对-叔丁基苯甲硫醇分子的 SERS 光谱和常规拉曼光谱的比较可见, 常规拉曼光谱中, 属于苯环振动的 1613cm^{-1} 和 812cm^{-1} 峰, 以及 698cm^{-1} 的 C-S 振动峰, 在 SERS 光谱中分别红移到 1608cm^{-1} , 808cm^{-1} 和 674cm^{-1} 。苯环振动频率红移, 说明分子中苯环的振动能量减小, 很可能以倾斜的方式甚至“平躺”在基底上, 而且存在从苯环向基底的电荷转移或者偏移, 苯环中电子云密度减小。

为了验证分子 SERS 光谱的变化是否与分子和基底之间的电荷转移有关, 我们尝试把分子组装在粗糙的金电极上, 然后施加一定的电化学电位上, 观察在不同的电化学电位下分子光谱的变化。

金丝电极先用 0.05 微米的氧化铝打磨, 然后在 1mol/L 硫酸中, 施加 $-0.2\text{V} \sim 1.4\text{V}$ 的电位, 以 100mV/s 的扫描速率清洁金丝表面; 金丝电极的粗糙化过程为: 在 0.2mol/L 的 KCl 中, 从 -0.3V 到 $\sim 1.2\text{V}$ 以 1V/s 的扫描速率扫描, 在 1.2V 下停

留 1s, 再以 500mV/s 的速率从 1.2V 扫描至-0.3V, 停留 30s, 如此循环 50 次。图 5.20 (a) (b) 分别为裸金电极在 2mol/L 硫酸和 0.2mol/L 的 KCl 中的循环伏安曲线, 可观察到明显的金的氧化还原峰, 表明已获得清洁的金丝表面, 同时电极表面的粗糙度也可通过氧化还原峰的面积估算出来。

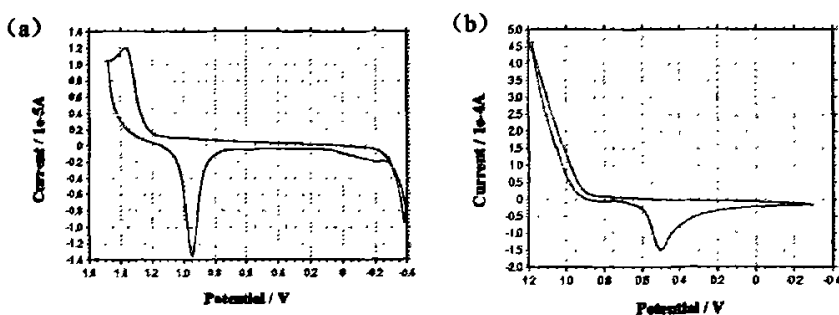


图 5.20 裸金电极分别在 2mol/L 硫酸 (a) 和 0.2mol/L 的 KCl (b) 中的循环伏安曲线

在金丝电极表面组装对-叔丁基苯甲硫醇分子膜之后, 在 0.2mol/L 的 KCl 中从 -0.3V~1.2V 范围内进行循环伏安扫描, 结果见图 5.21 (a), 可见, 随着扫描次数的增加, 峰面积逐渐增加, 表明金电极上的 t-4BBM 分子在逐渐脱落, 金电极上导电面积增加, 因此电流增加, 峰面积增加。要在固定电位下测试拉曼光谱, 首先必须保证在该电位下 4-tBBM 分子不受电位的影响, 即不发生脱附, 也不发生反应。图 5.21 (b) 为 (a) 的放大图, 可见, 在 0.9V~-0.3V 范围内, 4-tBBM 分子能保持稳定, 而电位超过 0.9V 时金电极开始发生电化学反应, 导致 4-tBBM 分子的脱落。

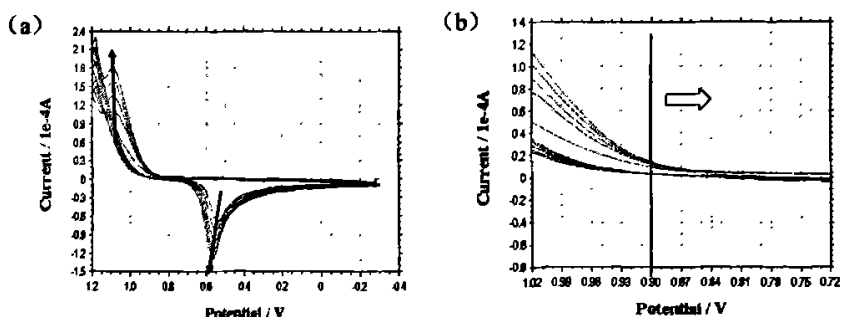


图 5.21 组装有 4-tBBM 分子膜的金电极的循环伏安曲线; (b) 为 (a) 的局部放大

因此，我们在-0.3V~0.9V 范围内，固定施加在金电极上的电位，现场测试 4-tBBM 分子的 SERS 光谱，观察光谱的变化。测试时采用 50×长焦镜头，激光光斑直径约 5 μm ，激光功率~2mW，曝光时间 10s。光谱变化的速率仍以 1596 cm^{-1} 峰和 1608 cm^{-1} 峰强度达到相等的时间表示，所得结果如下：

表 5.4 施加不同的电位下金电极上 4-tBBM 分子 SERS 光谱变化的速率

不加电压	10min
-0.2V	15min内未变化
0V	4min
0.2V	3min
0.4V	2min
0.6V	1min
0.8V	30s以内

可见，施加的电位越正，分子光谱变化越快，电位越负，光谱变化越慢。按照前述存在苯环向金的电荷偏移的推论，当金电极上电位为正时，电荷偏移的程度应越高，即苯环和金表面的作用力越大，而电位为负时，金表面的电荷与苯环中的电子存在一定的排斥作用，分子应更容易改变取向；因此，按照此推论，施加不同电位下 4-tBBM 分子 SERS 光谱的变化速率和前述结果相矛盾。目前仍无法对此作出合理的解释，但是电位对光谱变化速率的影响是确定无疑的，只是无法满意地解释电位如何影响分子的取向。

目前只是对光谱变化是否受电极电位的影响作出初探，虽然无法解释实验中观察到的电位越高，光谱变化越快的现象，但是该实验结果暗示了分子和金基底之间的相互作用（电荷转移）确实影响到分子取向的变化，从而影响了 SERS 光谱变化的速率。

实验部分：

以对-叔丁基苯甲硫醇为包裹剂制备金纳米粒子二维密堆积结构的方法见第二章。拉曼测试和 SEM 表征的仪器同前面章节中的实验部分。拉曼测试的曝光时间除特殊注明外均为 10s，入射激光强度通过衰减器调节。

本章小结:

本章首先讨论了组装在金纳米粒子表面的对-叔丁基苯甲硫醇分子 SERS 光谱随激光照射时间的增加按照一定规律变化的现象;通过对振动峰的归属,结合电磁增强的表面选择定则,推测了在激光照射的过程中分子取向的变化,苯环与法线的夹角逐渐变小;通过比较不同实验条件下光谱变化的速率,如周围的介质、激光功率、激光波长等,发现表面等离子体共振诱导产生的热效应是分子 SERS 光谱变化的根源。

对-叔丁基苯甲硫醇分子组装在金纳米粒子表面的过程中,由于末端叔丁基的空间位阻效应,分子不易处于最佳的排列和取向,分子中苯环平面与法线的夹角较大,分子以倾斜的方式吸附在金纳米粒子上。在拉曼测试的过程中,入射激光诱导金纳米粒子二维密堆积阵列的表面等离子体共振,金纳米粒子吸收能量,部分能量以热的形式释放,被表面的对-叔丁基苯甲硫醇分子吸收,从而分子获得足以克服位阻势垒的能量,取向趋于更为有序,苯环平面与基底法线的夹角变小,成为一种较为稳定的排列结构。

第六章 总结与展望

本论文研究了金纳米粒子可控结构的制备及其 SERS 特性, 定量或者半定量研究电磁增强对总增强的贡献。基于本实验室金纳米粒子二维组装阵列的 SERS 特性研究的前期工作, 首先关注了金纳米粒子在近距离耦合情况下的增强因子, 介绍了金纳米粒子二维密堆积结构的制备方法: 利用金纳米粒子自组装的方法和硫醇包裹之后溶剂诱导重排, 可制备金纳米粒子二维密堆积结构; 并讨论了二维密堆积结构的制备原理和影响因素; 通过选择设计合适的具有较大散射界面的硫醇分子, 研究了金纳米粒子二维密堆积结构的 SERS 特性, 探讨了 SERS 增强因子和粒子平均粒径的关系, 发现粒径约 65nm 的金纳米粒子形成的二维密堆积结构增强因子最高 ($\sim 2 \times 10^7$); 同时还介绍了金纳米粒子一维密堆积结构的制备方法, 并研究了金纳米粒子之间电磁耦合对入射激光的依赖关系, 发现入射激光偏振方向平行于粒子一维排列方向时增强程度最高, 而垂直时增强最弱。

由于大量金纳米粒子组成的一维或二维密堆积结构中存在一定的缺陷, 最终实验测得的增强因子是所有粒子的统计平均值, 无法区分粒子的个体效应, 为了从根本上研究金纳米粒子的 SERS 增强, 我们利用 AFM 操纵制备了金纳米粒子的可控排列结构, 并研究了其 SERS 增强因子和结构参数的关系。首先讨论了单个金纳米粒子在激光照射下诱导电场的理论分布, 在粒子表面, 在平行于激光偏振方向的两个极点上的诱导电场最强, 而垂直于入射激光偏振方向的平面与粒子相交的圆周上最弱; 对于两个耦合的粒子, 当入射激光偏振平行于粒子中心连线时, 粒子中心连线的中点处诱导电场最强, 远高于单个粒子的诱导电场强度, 而当入射激光偏振方向垂直于粒子中心连线时, 粒子之间的耦合程度很弱, 总的增强相当于单个粒子增强的加和。

接着讨论了利用 AFM 对金纳米粒子进行操纵的实验策略、操纵的过程中应注意的事项以及粒子间距的估算方法, 并利用 AFM 操纵制备了金纳米粒子的可控排列结构, 分别研究了两个、三个和四个金纳米粒子近距离耦合情况下的增强因子以及对入射激光偏振方向的依赖关系; 把实验测得的增强因子以及偏振依赖关系与理论计算值相比较, 发现在考虑化学增强的前提下二者非常吻合: 当入射

激光偏振方向平行于粒子连线时增强程度最高,而且粒子数越多,增强程度越高,对于粒径约为 60nm 的金纳米粒子,两个、三个和四个粒子的增强因子分别为: $\sim 2.0 \times 10^6$ 、 $\sim 1.0 \times 10^7$ 和 2.2×10^7 ; 当入射激光偏振垂直于粒子连线方向时,增强程度最弱,相当于单个粒子的增强效果,同时还观察到粒子之间微弱的电磁耦合作用,对于粒径约为 60nm 的金纳米粒子,单个粒子的增强因子为 $\sim 2.5 \times 10^5$,两个、三个和四个粒子的增强因子分别为: $\sim 2.0 \times 10^5$ 、 $\sim 5.5 \times 10^5$ 和 9.0×10^5 ,都处于 10^5 数量级,而且随着粒子数增加稍有增加,反映了垂直偏振时仍存在一定程度的耦合作用;而当三个金纳米粒子以三角形排列时,电磁耦合的情况更为复杂,需分别考虑入射电场分量产生的增强,把入射电场分解为平行和垂直粒子中心连线方向的分量,考虑单个粒子的增强因子,可估算出每两个粒子的耦合分别对总的增强的贡献。

本论文还研究了金纳米粒子对单壁碳纳米管拉曼散射信号的增强。通过 AFM 操纵技术可以控制单个金纳米粒子和单根单壁碳纳米管之间的距离,从而可调控单壁碳纳米管感受到的诱导电场强度。通过精细的 AFM 操纵,可保证金纳米粒子和碳纳米管之间不接触,因此可以在排除化学增强的前提下只研究电磁增强,而在常规 SERS 研究中,采用有机小分子为探针分子,电磁增强和化学增强同时起作用,难以分开考虑。研究了粒径约 80nm 的金纳米粒子与单根单壁碳纳米管在不同距离下的拉曼增强,发现随着距离的减小,拉曼增强按指数增加。在每个间距下,研究了入射激光偏振方向对拉曼增强的影响。由于只有平行于碳纳米管轴向的入射激光电场对碳纳米管的拉曼散射起作用,在计算碳纳米管感受到的电场增强时,对常规 SERS 理论中电场增强的计算模型作了一定的修正,即只考虑诱导电场在平行于管轴方向的分量。修正之后的模型计算得到的电场增强理论值与实验值不管是增强程度还是对偏振角的依赖性,都非常吻合。

多个金纳米粒子耦合对碳纳米管拉曼散射增强的情况和单个金纳米粒子类似,拉曼散射强度对偏振角的依赖关系可以由诱导电场的分布随偏振角的变化来解释。另一方面,单壁碳纳米管的拉曼光谱被金纳米粒子增强之后,可以探测到处于弱共振或者非共振条件下的碳纳米管。在增强程度足够高的情况下,拉曼光谱的峰位随入射激光偏振方向而改变,即随碳管感受到的电场强度而改变,这可由诱导电场对碳纳米管的热效应来解释。同时,经过金纳米粒子的电场增强之后,

若增强程度足够高,在单根单壁碳纳米管的拉曼光谱中可以观察到拉曼活性较弱的振动峰,如中间频率模(IFM),而这些振动模在共振拉曼光谱中可能观察不到。

最后研究了特殊探针分子的 SERS 光谱特征。讨论了组装在金纳米粒子表面的对-叔丁基苯甲硫醇分子 SERS 光谱随激光照射时间的增加按照一定规律变化的现象;通过对振动峰的归属,结合电磁增强的表面选择定则,推测了在激光照射的过程中分子取向的变化;通过比较不同实验条件下光谱变化的速率,如周围的介质、激光功率、激光波长等,发现表面等离子体共振诱导产生的热效应是分子 SERS 光谱变化的根源。对-叔丁基苯甲硫醇分子组装在金纳米粒子表面的过程中,由于末端叔丁基的空间位阻效应,分子不易处于最佳的排列和取向,分子中苯环平面与法线的夹角较大,分子以倾斜的方式吸附在金纳米粒子上。在拉曼测试的过程中,入射激光诱导金纳米粒子二维密堆积阵列的表面等离子体共振,金纳米粒子吸收的部分能量以热的形式释放,被组装在粒子表面的对-叔丁基苯甲硫醇分子吸收,从而分子获得足以克服位阻势垒的能量,取向趋于更为有序,苯环平面与基底法线的夹角变小,成为一种较为稳定的排列结构。

总体来讲,本论文按照 SERS 活性基底可控性逐步提高的思路,结合金纳米粒子组装技术和 AFM 操纵技术,研究的对象从金纳米粒子一维和二维密堆积阵列结构到少数金纳米粒子的可控排列结构,甚至单个金纳米粒子,研究了粒子排列方式、间距以及入射激光偏振方向对 SERS 电磁增强的影响。

在 SERS 机理的研究过程中,增强基底必然从大面积的金属纳米结构点阵向单个金属纳米颗粒水平的结构发展,使得增强基底的结构参数更为明确,实验结果更具有说服力,对增强机理的理论模型也提出更高的要求。本论文中提出的利用 AFM 操纵制备金属纳米粒子可控排列结构的方法,是研究单个粒子或者少数粒子耦合增强的有效途径。论文中只讨论了球形粒子,实际上,对于非球形粒子,如纳米棒、三角形粒子、方形粒子,等等,由于其独特的形貌,从而具有独特的光吸收和光散射性质,对 SERS 增强也必有独特的表现,利用 AFM 操纵技术制备这种粒子的可控排列结构,研究单个或者多个相同形貌或者不同形貌粒子耦合效应,对于理解金属纳米结构表面等离子体共振性质及其影响因素,以及对于 SERS 的电磁增强机理的研究,都必将具有极其重要的意义。

参考文献

1. Raman, C. V.; Krishnan, K. S., *A new type of Secondary Radiation. Nature* **1928**, 121, 501.
2. Raman, C. V., *A New Radiation. Ind. J. Phys.* **1928**, 2, 387.
3. Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A. J., *Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. Chem. Phys. Lett.* **1974**, 26, (2), 163.
4. Jeanmaire, D. L.; Dwyne, R. P. V., *Surface Raman spectroscopy. 1. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic-amines adsorbed on anodized silver electrode J. Electroanal. Chem.* **1977**, 84, 1.
5. Albrecht, M. G.; Creighton, J. A., *Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5215.
6. Moskovits, M., *Surface-enhanced spectroscopy. Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57, (3), 783.
7. Campion, A.; Kambhampati, P., *Surface-enhanced Raman scattering. Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, (4), 241.
8. Otto, A.; Fumata, M., *Electronic mechanisms of SERS. Top. Appl. Phys.* **2006**, 103, 147.
9. Schatz, G. C.; Young, M. A.; Van Duyne, R. P., *Electromagnetic mechanism of SERS. Top. Appl. Phys.* **2006**, 103, 19.
10. Pettinger, B.; Picardi, G.; Schuster, R.; Ertl, G., *Surface-enhanced and STM-tip-enhanced Raman spectroscopy at metal surfaces. Single Mol.* **2002**, 3, (5-6), 285.
11. Xu, H.; Aizpurua, J.; Kall, M.; Apell, P., *Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering. Phys. Rev. E* **2000**, 62, (3), 4318.
12. Zhu, Z. H.; Zhu, T.; Liu, Z. F., *Raman scattering enhancement contributed from individual gold nanoparticles and interparticle coupling. Nanotechnology* **2004**, 15, (3), 357.
13. Nie, S. M.; Emery, S. R., *Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. Science* **1997**, 275, (5303), 1102.
14. Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L. T.; Itzkan, I., et al., *Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, (9), 1667.
15. Nordlander, P.; Oubre, C.; Prodan, E.; Li, K.; Stockman, M. I., *Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers. Nano Lett.* **2004**, 4, (5), 899.
16. Mrozek, M. F.; Weaver, M. J., *Detection and identification of aqueous saccharides by using surface-enhanced Raman spectroscopy. Anal. Chem.* **2002**, 74, (16), 4069.
17. Driskell, J. D.; Kwarta, K. M.; Lipert, R. J.; Porter, M. D.; Neill, J. D., et al., *Low-level detection of viral pathogens by a surface-enhanced Raman scattering based immunoassay. Anal. Chem.* **2005**, 77, (19), 6147.
18. Kneipp, J., *Nanosensors based on SERS for applications in living cells. Top. Appl. Phys.* **2006**, 103, 335.
19. Vo-Dinh, T., *Surface-enhanced Raman spectroscopy using metallic nanostructures. Trac-Trend. Anal. Chem.* **1998**, 17, (8-9), 557.

20. Li, X.; Gewirth, A. A., *Potential-dependent reorientation of thiocyanate on Au electrodes. J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, (38), 11674.
21. Chen, H.; Shen, X. Y.; Gu, W.; Gu, R. A.; Liu, J. X., et al., *Adsorption studies of gamma-aminopropyltrimethoxysilane on iron surfaces by surface-enhanced Raman spectroscopy. Spectrosc. Spect. Anal.* **2004**, 24, (5), 543.
22. Tian, Z. Q.; Li, W. H.; Mao, B. W.; Zou, S. Z.; Gao, J. S., *Potential-averaged surface-enhanced Raman spectroscopy. Appl. Spectrosc.* **1996**, 50, (12), 1569.
23. Tian, Z. Q.; Ren, B.; Wu, D. Y., *Surface-enhanced Raman scattering: From noble to transition metals and from rough surfaces to ordered nanostructures. J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, (37), 9463.
24. Lin, X. F.; Ren, B.; Tian, Z. Q., *Electrochemical and surface-enhanced Raman spectroscopic studies on the adsorption and electrooxidation of C-1 molecules on a roughened Rh electrode. J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, (3), 981.
25. Mrozek, M. F.; Wasileski, S. A.; Weaver, M. J., *Periodic trends in electrode-chemisorbate bonding: Benzonitrile on platinum-group and other noble metals as probed by surface-enhanced Raman spectroscopy combined with density functional theory. J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, (51), 12817.
26. Weaver, M. J., *Surface-enhanced Raman spectroscopy as a versatile in situ probe of chemisorption in catalytic electrochemical and gaseous environments. J. Raman Spectrosc.* **2002**, 33, (5), 309.
27. Zou, S. Z.; Weaver, M. J., *Surface-enhanced Raman scattering on uniform transition metal films: Toward a versatile adsorbate vibrational strategy for solid-nonvacuum interfaces? Anal. Chem.* **1998**, 70, (11), 2387.
28. Kahl, M.; Voges, E.; Kostrewa, S.; Viets, C.; Hill, W., *Periodically structured metallic substrates for SERS. Sensor Actuat. B-Chem.* **1998**, 51, (1-3), 285.
29. Jensen, T. R.; Malinsky, M. D.; Haynes, C. L.; Van Duyne, R. P., *Nanosphere lithography: Tunable localized surface plasmon resonance spectra of silver nanoparticles. J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, (45), 10549.
30. Haynes, C. L.; Van Duyne, R. P., *Nanosphere lithography: A versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics. J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, (24), 5599.
31. Haynes, C. L.; McFarland, A. D.; Smith, M. T.; Hulteen, J. C.; Van Duyne, R. P., *Angle-resolved nanosphere lithography: Manipulation of nanoparticle size, shape, and interparticle spacing. J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, (8), 1898.
32. Hicks, E. M.; Zhang, X. Y.; Zou, S. L.; Lyandres, O.; Spears, K. G., et al., *Plasmonic properties of film over nanowell surfaces fabricated by nanosphere lithography. J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, (47), 22351.
33. Fan, H. J.; Fuhrmann, B.; Scholz, R.; Syrowatka, F.; Dadgar, A., et al., *Well-ordered ZnO nanowire arrays on GaN substrate fabricated via nanosphere lithography. J. Cryst. Growth.* **2006**, 287, (1), 34.
34. Hulteen, J. C.; Treichel, D. A.; Smith, M. T.; Duval, M. L.; Jensen, T. R., et al., *Nanosphere lithography: Size-tunable silver nanoparticle and surface cluster arrays. J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, (19), 3854.
35. Gunnarsson, L.; Bjerneld, E. J.; Xu, H.; Petronis, S.; Kasemo, B., et al., *Interparticle*

- coupling effects in nanofabricated substrates for surface-enhanced Raman scattering. Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, (6), 802.
36. Felidj, N.; Aubard, J.; Levi, G.; Krenn, J. R.; Hohenau, A., et al., *Optimized surface-enhanced Raman scattering on gold nanoparticle arrays. Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, (18), 3095.
 37. Joo, S. W.; Han, S. W.; Kim, K., *Adsorption characteristics of p-xylene-alpha,alpha'-dithiol on gold and silver surfaces: Surface-enhanced Raman scattering and ellipsometry study. J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, (49), 10831.
 38. Han, H. S.; Han, S. W.; Joo, S. W.; Kim, K., *Adsorption of 1,4-phenylene diisocyanide on silver investigated by infrared and Raman spectroscopy. Langmuir* **1999**, 15, (20), 6868.
 39. Joo, S. W.; Han, S. W.; Kim, K., *Adsorption of 1,4-benzenedithiol on gold and silver surfaces: Surface-enhanced Raman scattering study. J. Colloid. Interf. Sci.* **2001**, 240, (2), 391.
 40. Moskovits, M.; Suh, J. S., *Surface geometry change in 2-naphthoic acid adsorbed on silver. J. Phys. Chem.* **1988**, 92, (22), 6327.
 41. Creighton, J. A., *Surface raman electromagnetic enhancement factors for molecules at the surface of small isolated metal spheres: The determination of adsorbate orientation from sers relative intensities. Sur. Sci.* **1983**, 124, (1), 209.
 42. Lee, C. R.; Bae, S. J.; Gong, M. S.; Kim, K.; Joo, S. W., *Surface-enhanced Raman scattering of 4,4'-dicyanobiphenyl on gold and silver nanoparticle surfaces. J. Raman Spectrosc.* **2002**, 33, (6), 429.
 43. Freeman, R. G.; Grabar, K. C.; Allison, K. J.; Bright, R. M.; Davis, J. A., et al., *Self-Assembled Metal Colloid Monolayers - an Approach to Sers Substrates. Science* **1995**, 267, (5204), 1629.
 44. Grabar, K. C.; Smith, P. C.; Musick, M. D.; Davis, J. A.; Walter, D. G., et al., *Kinetic control of interparticle spacing in Au colloid-based surfaces: Rational nanometer-scale architecture. J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, (5), 1148.
 45. Fu, X. Y.; Mu, T.; Wang, J.; Zhu, T.; Liu, Z. F., *pH-dependent assembling of gold nanoparticles on p-aminothiophenol modified gold substrate. Acta Phys-Chim Sin* **1998**, 14, (11), 968.
 46. Wang, J.; Zhu, T.; Fu, X. Y.; Liu, Z. F., *Study of chemical enhancement in SERS from Au nanoparticles assembly. Acta Phys-Chim Sin* **1998**, 14, (6), 485.
 47. Liu, S. T.; Zhu, T.; Hu, R. S.; Liu, Z. F., *Evaporation-induced self-assembly of gold nanoparticles into a highly organized two-dimensional array. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, (24), 6059.
 48. Kim, B.; Tripp, S. L.; Wei, A., *Self-Organization of Large Gold Nanoparticle Arrays. J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, (32), 7955.
 49. Wei, A.; Kim, B.; Sadtler, B.; Tripp, S. L., *Tunable surface-enhanced Raman scattering from large gold nanoparticle arrays. Chemphyschem* **2001**, 2, (12), 743.
 50. Mulvaney, S. P.; He, L.; Natan, M. J.; Keating, C. D., *Three-layer substrates for surface-enhanced Raman scattering: preparation and preliminary evaluation. J. Raman Spectrosc.* **2003**, 34, (2), 163.
 51. Li, X.; Xu, W.; Zhang, J.; Jia, H.; Yang, B., et al., *Self-Assembled Metal Colloid Films: Two Approaches for Preparing New SERS Active Substrates. Langmuir* **2004**, 20, (4),

52. Li, X. L.; Xu, W. Q.; Jia, H. Y.; Wang, X.; Zhao, B., et al., *Novel method for preparing controllable and stable silver particle films for surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. Appl. Spectrosc.* **2004**, *58*, (1), 26.
53. Nath, S.; Ghosh, S. K.; Kundu, S.; Praharaj, S.; Panigrahi, S., et al., *A convenient approach to synthesize silver nanoshell covered functionalized polystyrene beads: A substrate for surface enhanced Raman scattering. Mater. Lett.* **2005**, *59*, (29-30), 3986.
54. Mandal, M.; Jana, N. R.; Kundu, S.; Ghosh, S. K.; Panigrahi, M., et al., *Synthesis of Au-core-Ag-shell type bimetallic nanoparticles for single molecule detection in solution by SERS method. J. Nanopart. Res.* **2004**, *6*, (1), 53.
55. Oldenburg, S. J.; Westcott, S. L.; Averitt, R. D.; Halas, N. J., *Surface enhanced Raman scattering in the near infrared using metal nanoshell substrates. J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, (10), 4729.
56. Jackson, J. B.; Westcott, S. L.; Hirsch, L. R.; West, J. L.; Halas, N. J., *Controlling the surface enhanced Raman effect via the nanoshell geometry. Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, (2), 257.
57. Link, S.; El-Sayed, M. A., *Spectroscopic determination of the melting energy of a gold nanorod. J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, (5), 2362.
58. Jain, P. K.; Eustis, S.; El-Sayed, M. A., *Plasmon coupling in nanorod assemblies: Optical absorption, discrete dipole approximation simulation, and exciton-coupling model. J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, (37), 18243.
59. Nikoobakht, B.; Wang, J. P.; El-Sayed, M. A., *Surface-enhanced Raman scattering of molecules adsorbed on gold nanorods: off-surface plasmon resonance condition. Chem. Phys. Lett.* **2002**, *366*, (1-2), 17.
60. Quagliano, L. G., *Observation of molecules adsorbed on III-V semiconductor quantum dots by surface-enhanced Raman scattering. J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, (23), 7393.
61. Kneipp, J.; Kneipp, H.; Rice, W. L.; Kneipp, K., *Optical Probes for Biological Applications Based on Surface-Enhanced Raman Scattering from Indocyanine Green on Gold Nanoparticles. Anal. Chem.* **2005**, *77*, (8), 2381.
62. Anderson, M. S.; Pike, W. T., *A Raman-atomic force microscope for apertureless-near-field spectroscopy and optical trapping. Rev. Sci. Instrum.* **2002**, *73*, (3), 1198.
63. Hayazawa, N.; Inouye, Y.; Sekkat, Z.; Kawata, S., *Metallized tip amplification of near-field Raman scattering. Opt. Commun.* **2000**, *183*, (1-4), 333.
64. Micic, M.; Klymyshyn, N.; Suh, Y. D.; Lu, H. P., *Finite Element Method Simulation of the Field Distribution for AFM Tip-Enhanced Surface-Enhanced Raman Scanning Microscopy. J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, (7), 1574.
65. Suh, Y. D.; Schenter, G. K.; Zhu, L. Y.; Lu, H. P., *Probing nanoscale surface enhanced Raman-scattering fluctuation dynamics using correlated AFM and confocal ultramicroscopy. Ultramicroscopy* **2003**, *97*, (1-4), 89.
66. Pettinger, B., *Tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS). Top. Appl. Phys.* **2006**, *103*, 217.
67. Pettinger, B.; Ren, B.; Picardi, G.; Schuster, R.; Ertl, G., *Nanoscale probing of adsorbed species by tip-enhanced Raman spectroscopy. Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, (9), 096101.

68. Pettinger, B.; Ren, B.; Picardi, G.; Schuster, R.; Ertl, G., *Tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) of malachite green isothiocyanate at Au(111): bleaching behavior under the influence of high electromagnetic fields. J. Raman Spectrosc.* **2005**, *36*, (6-7), 541.
69. Ren, B.; Picardi, G.; Pettinger, B., *Preparation of gold tips suitable for tip-enhanced Raman spectroscopy and light emission by electrochemical etching. Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, (4), 837.
70. Ren, B.; Picardi, G.; Pettinger, B.; Schuster, R.; Ertl, G., *Tip-enhanced Raman spectroscopy of benzenethiol adsorbed on Au and Pt single-crystal surfaces. Angew. Chem.* **2005**, *44*, (1), 139.
71. Wang, J. J.; Saito, Y.; Batchelder, D. N.; Kirkham, J.; Robinson, C., et al., *Controllable method for the preparation of metalized probes for efficient scanning near-field optical Raman microscopy. Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, (26), 263111.
72. Wang, J. J.; Smith, D. A.; Batchelder, D. N.; Saito, Y.; Kirkham, J., et al., *Apertureless near-field Raman spectroscopy. J. Microsc.-Oxford* **2003**, *210*, 330.
73. Webster, S.; Batchelder, D. N.; Smith, D. A., *Submicron resolution measurement of stress in silicon by near-field Raman spectroscopy. Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, (12), 1478.
74. Webster, S.; Smith, D. A.; Batchelder, D. N., *Raman microscopy using a scanning near-field optical probe. Vib. Spectrosc.* **1998**, *18*, (1), 51.
75. Deckert, V.; Zeisel, D.; Zenobi, R.; Vo-Dinh, T., *Near-field surface enhanced Raman imaging of dye-labeled DNA with 100-nm resolution. Anal. Chem.* **1998**, *70*, (13), 2646.
76. Vannier, C.; Yeo, B. S.; Melanson, J.; Zenobi, R., *Multifunctional microscope for far-field and tip-enhanced Raman spectroscopy. Rev. Sci. Instrum.* **2006**, *77*, (2), 023104.
77. Zeisel, D.; Deckert, V.; Zenobi, R.; Vo-Dinh, T., *Near-field surface-enhanced Raman spectroscopy of dye molecules adsorbed on silver island films. Chem. Phys. Lett.* **1998**, *283*, (5-6), 381.
78. Hartschuh, A.; Anderson, N.; Novotny, L., *Near-field Raman spectroscopy using a sharp metal tip. J. Microsc.-Oxford* **2003**, *210*, 234.
79. Hartschuh, A.; Sanchez, E. J.; Xie, X. S.; Novotny, L., *High-resolution near-field Raman microscopy of single-walled carbon nanotubes. Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, (9), 095503.
80. Imura, K.; Okamoto, H.; Hossain, M. K.; Kitajima, M., *Visualization of localized intense optical fields in single gold-nanoparticle assemblies and ultrasensitive Raman active sites. Nano. Lett.* **2006**, *6*, (10), 2173.
81. Frens, G., *Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse glod solution. Nature: Phys. Sci.* **1973**, *241*, 20.
82. 牛佳莉. 北京大学博士论文. 北京大学, 北京, 2007.
83. Ulman, A., *Formation and structure of self-assembled monolayers. Chem. Rev.* **1996**, *96*, (4), 1533.
84. Xu, H. X.; Bjerneld, E. J.; Kall, M.; Borjesson, L., *Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced Raman scattering. Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, (21), 4357.
85. Pemberton, J. E.; Bryant, M. A.; Sobocinski, R. L.; Joa, S. L., *A Simple Method for Determination of Orientation of Adsorbed Organics of Low Symmetry Using Surface-Enhanced Raman Scattering. J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3716.
86. Szafranski, C. A.; Tanner, W.; Laibinis, P. E.; Garrell, R. L., *Surface-enhanced Raman*

- spectroscopy of aromatic thiols and disulfides on gold electrodes. Langmuir* **1998**, *14*, (13), 3570.
87. Xu, S.; Cruchon-Dupeyrat, S. J. N.; Garno, J. C.; Liu, G. Y.; Jennings, G. K., et al., *In situ studies of thiol self-assembly on gold from solution using atomic force microscopy. J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, (12), 5002.
 88. Wei, Q. H.; Su, K. H.; Durant, S.; Zhang, X., *Plasmon resonance of finite one-dimensional Au nanoparticle chains. Nano. Lett.* **2004**, *4*, (6), 1067.
 89. Prikulis, J.; Svedberg, F.; Kall, M.; Enger, J.; Ramser, K., et al., *Optical spectroscopy of single trapped metal nanoparticles in solution. Nano. Lett.* **2004**, *4*, (1), 115.
 90. Svedberg, F.; Li, Z. P.; Xu, H. X.; Kall, M., *Creating hot nanoparticle pairs for surface-enhanced Raman spectroscopy through optical manipulation. Nano. Lett.* **2006**, *6*, (12), 2639.
 91. 卿泉. 《北京大学博士毕业论文》. 北京大学, 2006.
 92. Morpurgo, A. F.; Kong, J.; Marcus, C. M.; Dai, H., *Gate-controlled superconducting proximity effect in carbon nanotubes. Science* **1999**, *286*, (5438), 263.
 93. Li, F.; Cheng, H. M.; Bai, S.; Su, G.; Dresselhaus, M. S., *Tensile strength of single-walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes. Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, (20), 3161.
 94. Lefebvre, J.; Homma, Y.; Finnie, P., *Bright band gap photoluminescence from unprocessed single-walled carbon nanotubes. Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, (21), 217401.
 95. Sfeir, M. Y.; Beetz, T.; Wang, F.; Huang, L. M.; Huang, X. M. H., et al., *Optical spectroscopy of individual single-walled carbon nanotubes of defined chiral structure. Science* **2006**, *312*, (5773), 554.
 96. Baughman, R. H.; Zakhidov, A. A.; de Heer, W. A., *Carbon nanotubes - the route toward applications. Science* **2002**, *297*, (5582), 787.
 97. Jorio, A.; Saito, R.; Hafner, J. H.; Lieber, C. M.; Hunter, M., et al., *Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering. Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, (6), 1118.
 98. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A., *Raman spectroscopy of carbon nanotubes. Phys. Rep.* **2005**, *409*, (2), 47.
 99. Kneipp, K.; Kneipp, H.; Dresselhaus, M. S.; Lefrant, S., *Surface-enhanced Raman scattering on single-wall carbon nanotubes. Philos. T. Roy. Soc. A* **2004**, *362*, (1824), 2361.
 100. Duesberg, G. S.; Blau, W. J.; Byrne, H. J.; Muster, J.; Burghard, M., et al., *Experimental observation of individual single-wall nanotube species by Raman microscopy. Chem. Phys. Lett.* **1999**, *310*, (1-2), 8.
 101. Kneipp, K.; Kneipp, H.; Corio, P.; Brown, S. D. M.; Shafer, K., et al., *Surface-enhanced and normal Stokes and anti-Stokes Raman spectroscopy of single-walled carbon nanotubes. Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, (15), 3470.
 102. Kneipp, K.; Jorio, A.; Kneipp, H.; Brown, S. D. M.; Shafer, K., et al., *Polarization effects in surface-enhanced resonant Raman scattering of single-wall carbon nanotubes on colloidal silver clusters. Phys. Rev. B* **2001**, *6308*, (8), 081401.
 103. Duesberg, G. S.; Loa, I.; Burghard, M.; Syassen, K.; Roth, S., *Polarized Raman spectroscopy on isolated single-wall carbon nanotubes. Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, (25),

104. Lefrant, S.; Baltog, I.; Baibarac, M.; Schreiber, J.; Chauvet, O., *Modification of surface-enhanced Raman scattering spectra of single-walled carbon nanotubes as a function of nanotube film thickness*. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, (23).
105. Lefrant, S.; Baltog, I.; Baibarac, M., *Surface-enhanced Raman scattering studies on chemically transformed carbon nanotube thin films*. *J Raman Spectrosc* **2005**, *36*, (6-7), 676.
106. Anderson, N.; Hartschuh, A.; Cronin, S.; Novotny, L., *Nanoscale vibrational analysis of single-walled carbon nanotubes*. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, (8), 2533.
107. Jorio, A.; Fantini, C.; Dantas, M. S. S.; Pimenta, M. A.; Souza, A. G., et al., *Linewidth of the Raman features of individual single-wall carbon nanotubes*. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, (11), 115411.
108. Videen, G., *Light scattering from a sphere on or near a surface*. *J. Opt. Soc. Am. A* **1991**, *8*, (3), 483.
109. Chou, C. H.; Chen, C. D.; Wang, C. R. C., *Highly efficient, wavelength-tunable, gold nanoparticle based optothermal nanoconvertors*. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, (22), 11135.
110. Li, H. D.; Yue, K. T.; Lian, Z. L.; Zhan, Y.; Zhou, L. X., et al., *Temperature dependence of the Raman spectra of single-wall carbon nanotubes*. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, (15), 2053.
111. Oklejas, V.; Sjostrom, C.; Harris, J. M., *SERS detection of the vibrational stark effect from nitrile-terminated SAMs to probe electric fields in the diffuse double-layer*. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, (11), 2408.
112. Lambert, D. K., *Vibrational Stark-Effect of Co on Ni(100), and CO in the aqueous double layer: Experiment, Theory and Models*. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, (6), 3847.
113. Rao, A. M.; Richter, E.; Bandow, S.; Chase, B.; Eklund, P. C., et al., *Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes*. *Science* **1997**, *275*, (5297), 187.
114. Fantini, C.; Jorio, A.; Souza, M.; Ladeira, L. O.; Souza, A. G., et al., *One-dimensional character of combination modes in the resonance Raman scattering of carbon nanotubes*. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, (8), 087401.
115. Fantini, C.; Jorio, A.; Souza, M.; Saito, R.; Samsonidze, G. G., et al., *Steplike dispersion of the intermediate-frequency Raman modes in semiconducting and metallic carbon nanotubes*. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, (8), 085446.
116. Moskovits, M., *Surface-enhanced spectroscopy*. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57*, 783.
117. Birke, R. L.; Shi, C. T.; Zhang, W.; Lombardi, J. R., *A time-resolved SERS study of the adsorption and electrochemical reduction of 4-pyridinecarboxaldehyde and 4-(hydroxymethyl)pyridine*. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, (41), 7983.
118. Nie, S.; Emory, S. R., *Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering*. *Science* **1997**, *275*, 1102.
119. Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L. T.; Itzkan, I., *Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)*. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1667.
120. Maruyama, Y.; Ishikawa, M.; Futamata, M., *Thermal Activation of Blinking in SERS Signal*. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, (2), 673.

121. Wang, Z.; Rothberg, L. J., *Origins of Blinking in Single-Molecule Raman Spectroscopy*. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, (8), 3387.
122. Weiss, A.; Haran, G., *Time-Dependent Single-Molecule Raman Scattering as a Probe of Surface Dynamics*. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, (49), 12348.
123. Moskovits, M., *J. Phys. Chem.* **1981**, 75, 3126.
124. Carron, K. T.; Hurly, L. G., *Axial and Azimuthal Angle Determination with Surface-enhanced Raman Spectroscopy: Thiophenol on Copper, Silver and Gold Metal Surface*. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, (24), 9979.
125. Keating, C. D.; Kovalski, K. M.; Natan, M. J., *Protein : colloid conjugates for surface enhanced Raman scattering: Stability and control of protein orientation*. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, (47), 9404.
126. Osawa, M.; Matsuda, N.; Yoshii, K.; Uchida, I., *Charge Transfer Resonance Raman Process in Surface-Enhanced Raman Scattering from p-Aminothiophenol Adsorbed on Silver: Herzberg-Teller Contribution*. *J. Phys. Chem. B* **1994**, 98, 12702.
127. Etchegoin, P.; Liem, H.; Maher, R. C.; Cohen, L. F.; Brown, R. J. C., et al., *A novel amplification mechanism for surface enhanced Raman scattering*. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 366, 115.

作者简介

童廉明，男，1981 年出生于江西省萍乡市。1998 年 9 月进入北京大学化学与分子工程学院学习，2002 年获得学士学位，并保送为物理化学专业硕博连读研究生，师从朱涛副教授和刘忠范教授。于 2001 年进入纳米化学实验室，本科期间从事针尖化学方面的工作，研究生期间主要从事金纳米粒子可控排列结构的表面增强拉曼散射特性研究。

作者博士期间的论文发表

1. **Lianming Tong**, Zhipeng Li, Tao Zhu, Hongxing Xu and Zhongfan Liu, "Single Gold-Nanoparticle-Enhanced Raman Scattering of Individual Single-walled Carbon Nanotubes via Atomic Force Microscope Manipulation", *Angewandte Chemie International Edition*, in revision.
2. **Lianming Tong**, Tao Zhu and Zhongfan Liu, "Laser Irradiation Induced Spectrum Fluctuation of 4-tertbutylbenzyl Mercaptan", *Science In China Series B*, in press.
3. **Lianming Tong**, Zhipeng Li, Hongxing Xu, Tao Zhu and Zhongfan Liu, "Atomic Force Microscope(AFM) Manipulation of Gold nanoparticles for Controlling Raman Enhancement", in preparation.
4. Linyou Cao, **Lianming Tong**, Peng Diao, Tao Zhu and Zhongfan Liu, "Kinetically Controlled Pt Deposition onto Self-Assembled Au Colloids: Preparation of Au (Core)-Pt (Shell) Nanoparticle Assemblies", *Chem. Mater.*; 2004; 16(17); 3239-3245.
5. Linyou Cao, Peng Diao, **Lianming Tong**, Tao Zhu, Zhongfan Liu, "Surface-Enhanced Raman Scattering of p-Aminothiophenol on a Au(core)/Cu(shell) Nanoparticle Assembly", *ChemPhysChem*; 2005; 6(5); 913-918.
6. Hailin Peng, Zhuo Chen, **Lianming Tong**, Xuechun Yu, Chunbo Ran and Zhongfan Liu, "Thermochemical Hole Burning on a Triethylammonium Bis-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane Charge-Transfer Complex Using Single-Walled Carbon Nanotube Scanning Tunneling Microscopy Tips", *J. Phys. Chem. B.*; 2005; 109(8); 3526-3530.
7. Zhuo Chen, Zhongyun Wu, **Lianming Tong**, Huapu Pan and Zhongfan Liu, "Simultaneous Dielectrophoretic Separation and Assembly of Single-Walled Carbon Nanotubes on Multigap Nanoelectrodes and Their Thermal Sensing Properties", *Anal. Chem.*; 2006; 78(23); 8069-8075.
8. Xing Ling, Xin Zhu, Jin Zhang, Tao Zhu, **Lianming Tong**, Zhongfan Liu, "Reproducible Patterning of Single Au Nanoparticles on Silicon Substrates by Scanning Probe Oxidation and Self-Assembly", *J. Phys. Chem. B.*; 2005; 109(7); 2657-2655.
9. Jianwei Zhao, Yan Zhang, Chuanguo Shi, Hongyuan Chen, **Lianming Tong**, Tao Zhu, Zhongfan Liu, "Electrochemical deposition of Prussian blue on hydrogen terminated silicon(111)", *Thin Solid Films*; 2006; 515(4); 1847-1850.

作者博士期间参加的学术活动

1. **Lianming Tong**, Tao Zhu, Zhongfan Liu, "Distance-Dependence Of Electromagnetic Coupling Contribution To Raman Enhancement On 2-Dimensional Gold Nanoparticles Array", *AsiaNano(2004)*; Beijing, China, poster.
2. **Lianming Tong**, Tao Zhu and Zhongfan Liu, "Laser Irradiation Induced Spectrum Fluctuation of 4-tertbutylbenzyl Mercaptan", *13th National Conference of Light Scattering (2005)*, Shanghai, China, oral.

3. **Lianming Tong**, Tao Zhu and Zhongfan Liu, "Surface-enhanced Raman Scattering(SERS) activity of gold nanoparticles linear array", *13th National Conference of Light Scattering (2005)*, Shanghai, China, poster.

致 谢

即将离开学习和生活了九年之久的校园，各种感慨不禁涌上心头，有喜悦，有失落，有激动，有不舍。眼前将是一片新的天地，心里却有那么多的人和事难以忘却。

首先感谢我的导师朱涛副教授和刘忠范教授。感谢刘老师给我进入纳米化学实验室的机会，使我可以进入这个和谐温馨的大家庭生活和工作，并取得今天的成绩。您渊博的知识，敏锐的思维，对科学研究的执著，对前沿课题的把握，使我敬佩不已，您是我以后学习和工作的榜样。

对朱老师的感谢无以言表。您严谨求实的态度，一丝不苟的作风，踏踏实实的精神，使我终身受益。和您相处五年，知道您看似严肃，实际上平易近人、幽默风趣；您经常以诙谐易懂的比喻来解释科学问题，也经常和我们聊起各种野史典故。在工作上，当我状态低迷、停滞不前的时候给予及时的鼓励和点拨。您对我的教诲我终身难忘。

衷心感谢实验室的张锦老师，吴忠云老师和王银川老师。三位老师在我的学习和工作上给予了极大的帮助和支持；张老师和吴老师对工作提出的建设性意见，使我获益匪浅；王老师在很多琐碎但不可或缺的事情上给予的无私帮助和照顾，使我的工作能够顺利完成。

感谢中科院物理所的徐红星老师和李志鹏同学在理论计算上提供的帮助，跟你们的合作和讨论使我的工作能够锦上添花。特别感谢徐老师在文章修改上花费的精力和给予的指导，以及在联系博士后工作方面的帮忙。

感谢实验室共事的伙伴们。牛佳莉、高宏军、段小洁、张莹莹、杨静，与你们同窗多年，忘不了大家在学习和生活上的互相支持和帮助；感谢张明博士，卿泉、罗刚、何茂帅、陈卓、凌星等已毕业的师兄，还有高波、焦丽颖、周维、姚亚刚、谢黎明等在工作上的讨论和帮助。感谢实验室秘书时征，以及已离开实验室的王霞、肖红娟，感谢你们在各方面的帮助和照顾。感谢张明博士、林峰博士、章国明、黄晓鸣以及庄昕在论文修改和校对上的帮助。在此还要感谢已离开实验室的杨延莲博士，你在我开始进入实验室的时候耐心细致地指导我的实验，忘不了你在身体不好的时候仍然坚持手把手教我实验操作。

最后我要感谢我的家人，我的爸爸、妈妈、弟弟和叔叔，你们的默默关心和支持一直是我努力向前的动力，我只有以我的成绩和事业来回报你们！

童廉明

2007 年 4 月