

# 钴钼铂的表面增强喇曼散射效应研究

张建生<sup>1,2</sup> 陈良益<sup>2</sup>

(1 西安工业学院, 西安 710032)

(2 中国科学院西安光学精密机械研究所, 西安 710068)

**摘 要** 利用天线共振子模型对钴钼铂的表面增强喇曼散射特性进行了计算和分析, 计算结果表明钴钼铂的增强分别为 1、 $\leq 4$ 、2~4, 实验测量的最大增强分别为  $\leq 5$ 、105 和 140, 在考虑化学增强的情况下, 理论同实验是一致的; 在经氧化还原过程处理的钴钼铂片上做了核酸碱基胞嘧啶的 SERS 谱, 结果反映三种衬底上的 SERS 谱强弱不同, 以铂最大, 钴最小, 而且, 三种衬底对于胞嘧啶各振动模式的增强基本一致。

**关键词** 表面增强喇曼散射; 增强因子; 钴钼铂; 胞嘧啶

**中图分类号** O437.3 **文献标识码** A

## 0 引言

表面增强喇曼散射 (Surface Enhanced Raman Scattering, 简称 SERS) 可用来标识很多有机和无机分子, 这是由其显著的特性所决定的. 为了研究其增强机制, 已进行了大量的研究工作, 利用不同的特殊表面形貌, 诸如小球、椭球岛、光刻、半柱上的薄膜、化学沉积薄膜、氧化还原过程 (Oxidation Reduction Cycles, 简称 ORC) 或直接化学药品腐蚀粗糙的表面等都进行了研究, 而且在胶体上也做了大量的工作<sup>[1~4]</sup>. SERS 的发现同时又激发了很多问题的活性, 如静电和电磁理论在小粒子中的应用、近金属表面的多极辐射问题、粒子光学和表面等离子体的产生问题等, 而且使表面-光子反应的研究领域更推进一步, 也推动了从表面处产生的二次谐波的实验进程. 作为 SERS 的一种结果, 金属光栅及其附近分子的光学特性的大量理论和实验研究均取得了巨大的进展, SERS 的发展使得很多现象统一于一个研究领域, 如由光栅引起的增强光发射、从非弹性电子隧道收发的金属粒子的光发射、在岛膜上的吸附和表面等离子体的激发等<sup>[5~8]</sup>.

SERS 有其显著的特点, 这些特点首先反映在具有 SERS 活性的金属表面, 可称之为 SERS 活性系统. 报道的 SERS 活性衬底已经很多, 如银、铜、金、锂、钠、钾、铂、铝、铈、镍、铁、钨、汞、镉等, 此外在一些非金属表面上也观察到了 SERS 效应. 对吸附分子的研究更是极其广泛, 在化学、生物学、环境、勘探等领域都有应用<sup>[8,9]</sup>. 鉴于对 SERS 的广泛研究及应用, 对一些衬底 SERS 效应的计算及研究具有重要的理论和现实意义.

## 1 天线共振子模型对钴钼铂的计算结果

对表面粗糙度的要求以及所观察到的对于非单层分子的增强现象, 导致了关于 SERS 电磁模型的提出. 总体来看, 关于 SERS 的理论模型可分为物理类和化学类, 此外还有将物理和化学结合起来的理论. 物理类模型常见的有电磁模型理论、镜像场理论、表面等离子体理论、天线共振子模型等, 化学类模型常见的有增原子模型、电荷转移模型、活位模型等. 在解释 SERS 的理论模型中, 除了上述的物理和化学模型外, 还有很多其他理论<sup>[10~12]</sup>, 如调制反射模型、非弹性 Mie 散射模型、表面极化率调制模型、参量激发模型、超辐射模型、微体模型、表面选择定则和禁戒跃迁带的出现等模型.

本文利用物理类的天线共振子模型对金属钴钼铂 SERS 特性进行了分析和计算, 图 1、2、3 给出了该三种金属的计算结果. 在给出的计算结果曲线中, 符号  $\epsilon_a$ 、 $\epsilon_b$ 、 $E$ 、 $D$ 、 $\omega_i$  分别表示金属介电常数的实部、虚部、增强因子、粒子尺寸、入射光子能量.

### 1.1 钴的计算结果

对于金属钴, 计算结果表明, 它没有 SERS 活性, 也就是说, 在计算的范围内, 没有明显的增强效果. 计算范围 0.64 ~ 6.60 eV, 即从红外到紫外的较宽谱区. 从钴束缚电子介电常数的实部和虚部 (图 1(a)、1(b)) 不难看出, 在计算谱区内, 钴束缚电子介电常数的实部  $\epsilon_a$  较小, 而其虚部  $\epsilon_b$  较大, 这是钴没有增强的原因.

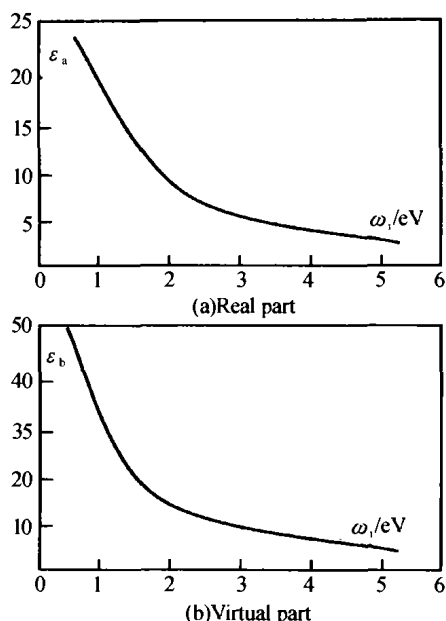


图1 钴束缚电子介电常数  
Fig.1 Dielectric constant of restrained electron of cobalt

1.2 铂的计算结果

图2(a)、2(b)给出了铂介电常数的实部和虚部. 在共振条件下, 计算得到的不同入射光能量(或波长)下, 铂的增强因子如图2(c)、相应的粒子共振尺寸如图2(d)所示.

由图2(c)可看出, 在近红外和近紫外区, 铂增强出现两个极大值. 近红外区, 最大增强接近于4; 在近紫外区, 最大增强接近于5; 在可见光区, 增强不大于4. 从铂束缚电子介电常数的分布图线

中容易看出, 在红外和可见光区, 都出现束缚电子的激发跃迁, 也正是由于这些激发的出现, 使得增强出现两个极大值. 共振尺寸曲线显示出, 在远红外区, 铂共振尺寸随波长的增加而迅速增大, 而在近红外区有一个不太明显的下降, 在可见光区, 共振尺寸的变化呈缓慢的单调下降趋势.

在入射光的波长一定时, 不同尺寸的粒子增强能力是不一样的, 那些能够满足共振条件的离子增强最大, 其他不能满足共振条件的增强效果随偏离的程度而逐渐减弱. 在入射光为  $\omega_i = 1.46 \text{ eV}$  情况下计算得到的增强随粒子大小变化的曲线在图2(e)中给出, 该图显示出约在 60 nm 处有最大的增强因子, 即  $\omega_i = 1.46 \text{ eV}$  对应的共振尺寸约为 60 nm, 而在其两侧增强递减, 并基本对称.

激发曲线反映了在喇曼散射过程中, 中间电子态形成的信息以及表面形貌如何通过局域场对分子的喇曼散射产生影响. 取粒子大小为 60 nm, 得到铂金的激发曲线(图2(f)), 可以看出, 当  $\omega_i = 1.50 \text{ eV}$  左右时, 增强为最大, 该处出现的“分枝”现象正是和共振尺寸的远红外区随波长下降的一段相对应. 而且, 在最大值两侧, 增强因子的下降并不对称, 红外区下降迅速, 紫外区下降较为平缓. 这部分是由于即使在高枕条件下, 红外比紫外区的增强因子小的缘故, 部分是由于红外区共振尺寸随波长增加迅速, 而紫外区较慢.

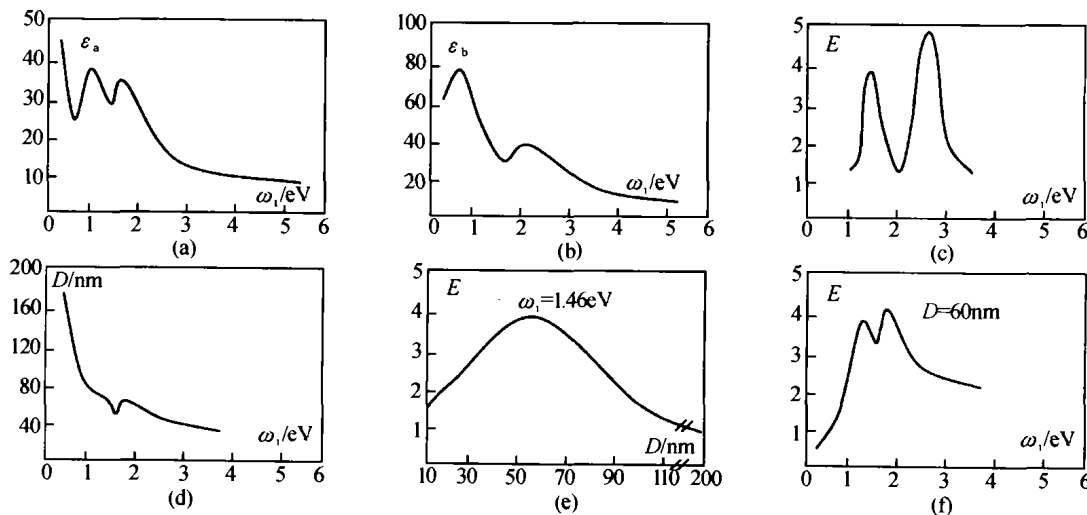


图2 铂的计算结果  
Fig.2 Results from calculation on platinum

1.3 钯的计算结果

钯束缚电子介电常数的实部(图3(a))虚部(图3(b))都具有单调减函数的性质, 在数值上亦相差不大, 看不出有明显的跃迁出现. 对钯的计算结果表明, 共振条件下从红外到紫外这样一个区域(0.64 ~ 6.60 eV)内, 靠近红外端, 增强因子有增加的趋势; 在近红外区 (~ 1.64 eV), 有一增强极值;

在可见光波段内, 基本呈下降的趋势; 在紫外区, 其增强的变化较为复杂(图3(c)).

从计算得到的不同入射光能量下的共振尺寸来看, 呈现一单调函数的性质, 而整体轮廓的变化较为缓慢(图3(d)). 在可见光区域, 共振尺寸在 60 nm 左右, 在红外区, 共振尺寸逐渐增大.

在  $\omega_i = 2.75 \text{ eV}$  (451.8 nm) 下粒子大小与增强

因子的关系如图3(e)所示,显然增强因子约在 60 nm 处达最大值,在 60 nm 两侧,增强因子基本对称. 这就是说在  $\omega_i = 2.75 \text{ eV}$  时,钯的共振尺寸为 60 nm.

钯的激发曲线如图 3(f). 比较发现,这一曲线与共振条件下钯的  $E \sim \omega_i$  曲线相似,这种相似性起因于共振尺寸的缓慢变化. 计算时的共振曲线是在

假定粒子尺寸为 100 nm 时得到的,所以源之于红外时共振尺寸较大的特点,激发曲线在红外亦有上升趋势. 从计算结果看,用天线共振子模型理论所得到的钯增强因子在红外达到一个数量级,在可见光区只有两倍增强.

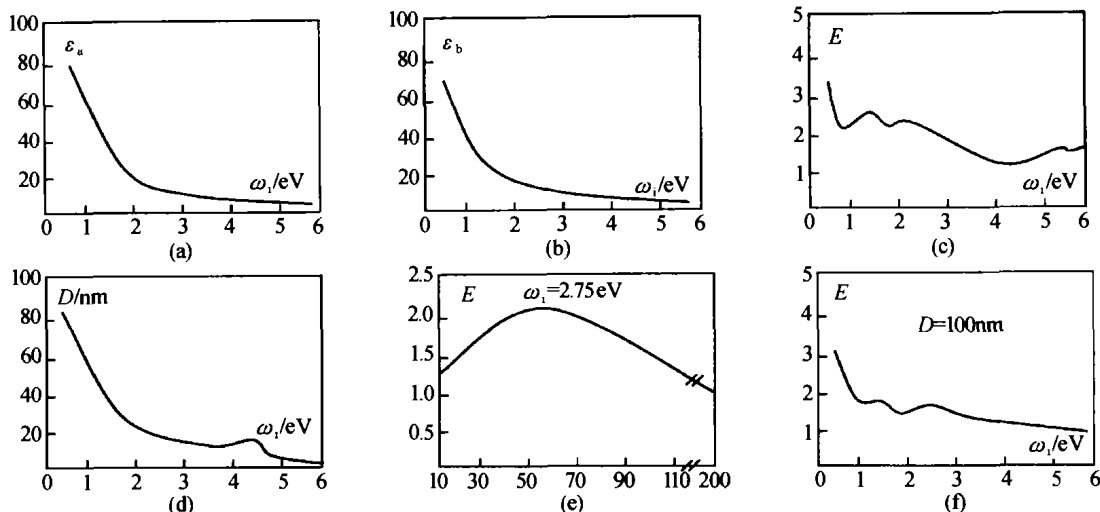


图3 钯的计算结果  
Fig. 3 Results from calculation on palladium

## 2 钴钯铂 SERS 效应的实验结果

用机械抛光或 ORC 对钴、钯、铂片进行处理,得到钴、钯、铂衬底,在红光 632.8 nm 的激发下,对于酞菁钴 (CoTcPc) 的特征模  $1342 \text{ cm}^{-1}$  (C - C stretch) 进行研究. 实验结果表明,改变抛光膏的粒度或改变 ORC 过程的参数对于增强因子的影响很大,实验得到钴的最大增强不大于 5、钯铂的最大增强分别为 105 和 140(图 4).

## 3 核 酸 碱 基 胞 嘧 啶 在 钴 钯 铂 上 的 SERS 效 应

在核苷酸里发现的两类含氮碱基的母体化合物是杂环化合物嘧啶和嘌呤,它们具有很明显的芳香族特性,嘌呤本身可以认为是嘧啶的一种衍生物,它是由一个嘧啶嘧啶环和一个咪唑环稠和在一起组成的. 三种嘧啶的衍生物为尿嘧啶、胸嘧啶和胞嘧啶,两种嘌呤的衍生物为腺嘌呤和鸟嘌呤,它们构成核苷酸中存在的主要含氮碱基. 选择嘧啶的一种衍生物胞嘧啶并对其进行研究无疑具有十分重要的意义. 胞嘧啶(4-氨基-2-氧嘧啶)是一个含氮的六元杂环化合物,其结构如图 5.

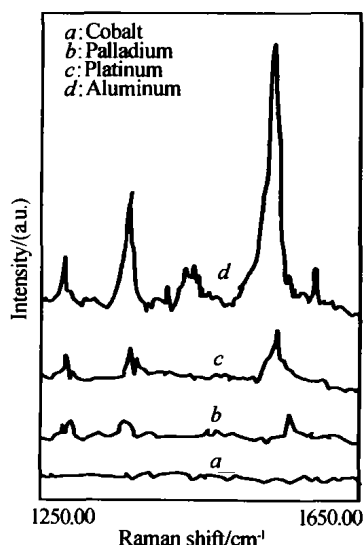


图4 不同衬底上 CoTcPc 的 SERS 谱(632.8 nm, 40 mW)  
Fig. 4 SERS spectrum, excited by Ar<sup>+</sup> laser of 632.8 nm with power 40 mW, of CoTcPc on piece

实验时采用的光路配置如文献[12].

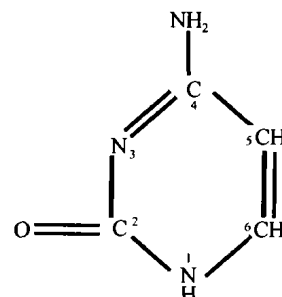


图5 胞嘧啶结构图  
Fig. 5 Frame of cytosine

图 6 是在经过 ORC 处理的钴钯铂三种衬底上,对相同的胞嘧啶样品在相同实验条件下测得的 SERS 谱. 该图显示在 514.5 nm 激光的激发下,胞嘧啶样品在钴钯铂三种衬底上的 SERS 谱强弱不同,

以铂最大, 钴最小, 而且, 三种衬底对于胞嘧啶各振动模式的增强基本一致。

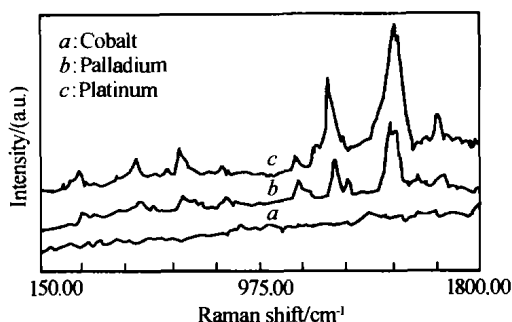


图6 不同衬底上胞嘧啶的 SERS 谱(514.5 nm, 40 mW)

Fig. 6 SERS spectrum, excited by Ar<sup>+</sup> laser of 514.5 nm with power 40 mW, of cytosine on piece of a, b and c

#### 4 钴钯铂 SERS 效应的理论与实验结果的比较分析

利用天线共振子模型的计算表明, 可见光区钴没有增强、铂的增强不大于 4、钯的增强 2~4, 通过定量实验测量, 结果表明钴的最大增强不大于 5、钯铂的最大增强分别为 105 和 140。

根据对 SERS 理论的分析, 金属的增强 ( $E$ ) 应该可以看成是由物理增强 ( $E_p$ ) 和化学增强 ( $E_c$ ) 两部分组成, 总的增强可以看作是物理和化学增强之积, 即

$$E = E_p \cdot E_c$$

容易估计出钴钯铂的化学增强分别约为 5、26、35~70。显然, 利用天线共振子模型计算的结果使得估计的钴钯铂的化学增强因子超过了物理增强。

#### 5 结论

天线共振子模型预言钴钯铂的增强分别为 1、≤4、2~4, 实验测量的增强分别为 ≤5、105 和 140, 在考虑化学增强的情况下, 理论同实验是一致的; 在经 ORC 处理的钴钯铂片上做了核酸碱基胞嘧啶的 SERS 谱, 结果反映三种衬底上的 SERS 谱强弱不同, 以铂最大, 钴最小, 而且, 三种衬底对于胞嘧啶各振动模式的增强基本一致。

#### 参考文献

1 曹晓卫, 杨海峰, 王浙苏, 等. 生物活性分子的拉曼光谱电化学研究. 电化学, 2001, 7(1): 52~54  
Cao X W, Yang H F, Wang Z S, et al. *Electro-chemistry*, 2001, 7(1): 52~54

2 王吉有, 徐晓轩, 张春平, 等. TiBa 玻璃微球拉曼光谱的结构共振. 红外与毫米波学报, 2001, 10(01): 34~37  
Wang J Y, Xu X X, Zhang C P, et al. *J Infra & Milli Wave*, 2001, 10(01): 34~37

3 何谋春, 张志坚. 显微激光拉曼光谱在矿床学中的应用. 岩矿测试, 2001, 6(01): 55~59  
He C C, Zhang Z J. *Terrane Mine Test*, 2001, 6(01): 55~59

4 李如璧. 激光拉曼光谱技术在宝石鉴定中的应用. 常州技术师范学院学报, 2001, 13(02): 13~15  
Li R B. *J Changzhou Tech Normal Inst*, 2001, 13(02): 13~15

5 Cao X W, Meng X Y, Wang G H, et al. In-situ raman spectroscopic study on electrode. *Chinese Journal of Light Scattering*, 1999, 11(4): 316~321

6 Itoh T, Abe K, Mohamedi M, et al. In situ SERS spectroscopy of Ag-modified pyrolytic graphite in organic electrolytes. *J Solid State Electroch*, 2001, 5(5): 328~333

7 Meyer N, Nestler K, Engisch L, et al. Surface enhanced raman spectroscopy on carbon filaments. *Mikrochim Acta*, 2000, 133(1-4): 337~339

8 Murphy T, Schmidt H, Kronfeldt H D. Use of sol-gel techniques in the development of surface enhanced Raman scattering (SERS) substrates suitable for in situ detection of chemicals in sea-water. *Appl Phys B*, 1999, 69(2): 147~150

9 Demming F, Jersch J, Dichmann K, et al. Calculation of the field enhancement on laser-illuminated scanning probe tips by the boundary element method. *Appl Phys B*, 1996, 66(5): 768~774

10 张建生, 孙传东, 卢笛, 等. 锌的表面增强喇曼散射效应. 光子学报, 1999, 28(6): 551~554  
Zhang J S, Sun C D, Lu D, et al. *Acta Photonica Sinica*, 1999, 28(6): 551~554

11 张建生, 孙传东, 卢笛, 等. 核酸碱基的表面增强喇曼散射效应研究. 光子学报, 1999, 28(9): 806~810  
Zhang J S, Sun C D, Lu D, et al. *Acta Photonica Sinica*, 1999, 28(9): 806~810

12 张建生, 孙传东, 卢笛, 等. 银片上茜素的表面增强共振喇曼散射效应及模式识别. 光子学报, 1999, 28(9): 811~813  
Zhang J S, Sun C D, Lu D, et al. *Acta Photonica Sinica*, 1999, 28(9): 811~813

## Sers Effect on Cpp

Zhang Jiansheng<sup>1,2</sup>, Chen Liangyi<sup>2</sup>

1 *Xi'an Institute of Technology, Xi'an 710032*

2 *Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, CAS, Xi'an 710068*

Received date:2004-01-09

**Abstract** The SERS quality of cobalt and palladium and platinum (CPP) is calculated and analyzed using Antenna Resonance Model. The result from calculation of enhancing factor is 1 and about 4 and 2 ~ 4 for CPP respectively. The experimental result is about 5 and 105 and 140 accordingly. Results from the theory and tests are consistent. When the chemical effect is brought in consideration. SERS spectrums of cytosine are obtained from pieces of CPP treated by ORC. Strength of the spectrum is not coincident and the largest is for platinum smallest for cobalt. Moreover, Enhancing abilities of vibrating models of cytosine on three pads are basically homology.

**Keywords** SERS; Enhancing factor; Cobalt\Palladium\Platinum; Cytosine



**Zhang Jiansheng** was born in 1966. He graduated from Normal University of Shaanxi (NUX) in 1988 and received his master's degree from Physics Department of NUX in 1991 and got his Ph. D. from Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Academia Sinica in 2001. He is currently a professor in Xi'an Institute of technology. His research interests include SERS and optical engineering.