

基于聚苯乙烯微球的拉曼增强效应及其应用于金单晶表面单层分子的检测

林秀梅 王翔 刘郑 任斌*

(厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 利用在样品表面上组装聚苯乙烯微球, 可以使得表面拉曼信号得到增强. 系统考察了增强效应与微球粒子尺寸的依赖关系, 发现当微球直径为 3.00 μm 时, 拉曼信号的增强效应最强, 可以达到约 5 倍的增强. 进一步利用聚苯乙烯微球的增强效应, 获得了单层吸附在 Au(111)表面上具有共振增强效应的异氰基孔雀石绿分子的拉曼信号, 得到约 20 倍的信号净增强, 相当于约 3 个数量级的拉曼增强效应, 表明利用这种方法可以显著提高单晶表面吸附分子的检测灵敏度. 这种增强效应主要是由于激光在透明微球的作用下, 在微球底部产生纳米光束流, 从而形成高度局域化的电磁场, 使拉曼散射过程得到极大的增强. 初步探讨了两种类型样品表面获得不同的增强效应的原因.

关键词: 聚苯乙烯微球; 纳米光束流; 金单晶表面; 孔雀石绿分子; 表面增强拉曼光谱
中图分类号: O647

Enhanced Raman Scattering by Polystyrene Microspheres and Application for Detecting Molecules Adsorbed on Au Single Crystal Surface

LIN Xiu-Mei WANG Xiang LIU Zheng REN Bin *

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: By assembling polystyrene microspheres on a sample surface, the surface Raman signal could be enhanced. The dependence of the enhancement effect on the size of microparticles was systematically investigated and it was found that microparticles with a diameter of 3.00 μm showed the highest enhancement of ca 5 folds. By utilizing the enhancement effect of the microspheres, the surface Raman intensity of malachite green isothiocyanate (MGITC) adsorbed on Au(111) surface could be enhanced by 20 folds, indicating that this method could effectively improve the detection sensitivity of surface Raman spectroscopy for the adsorbed species on single crystal surface. The later signal increment corresponds to the Raman enhancement effect of nearly 3 orders of magnitude. The enhancement effect is mainly owing to the formation of nanojets when a laser is focused on the microspheres of appropriate diameter. The formation of nanojets will lead to the highly localized electromagnetic field, which will then significantly enhance the Raman process in the nanojets. The main reason for obtaining different enhancements on two types of samples was analyzed.

Key Words: Polystyrene microsphere; Nanojet; Au single crystal surface; Malachite green isothiocyanate; Enhanced Raman spectroscopy

拉曼光谱作为一种振动光谱技术, 可以覆盖分子振动的所有频率区间, 在研究各种固/液、固/气和固/固界面体系中有其独特的优势, 更可以用来从分子水平上深入表征各种表面(界面)的结构和过程^[1].

Received: August 6, 2008; Revised: September 12, 2008; Published on Web: September 30, 2008.

English edition available online at www.sciencedirect.com

*Corresponding author. Email: bren@xmu.edu.cn; Tel: +86592-2186532.

国家自然科学基金(20673086, 20825313)、教育部新世纪优秀人才计划(NCET-05-0564)和国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB935603)资助

但是, 受其检测灵敏度的限制, 直到发现表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)现象以后, 拉曼光谱技术才被广泛地应用于包括表面、材料和生命等领域的研究中, 尤其在最近几年得到迅速的发展, 并且可以提供单分子检测的灵敏度^[2-7]. 但是, 至今 SERS 研究仍极大地依赖于粗糙化的金属表面或借助具有合适粒径的金属纳米颗粒. 正是由于这些 SERS 基底微观环境的复杂性, 使得对表面拉曼光谱信号的解释变得复杂甚至不可能^[7,8]. 如果能在表面结构完全确定的单晶上获得表面物种的拉曼信号, 则可以有效地利用表面选律^[9]分析表面上的吸附分子, 为了解分子在单晶电极表面的吸附和反应等表面过程提供准确的信息, 不论对于理论模拟还是实际应用都具有重要的意义. 但是, 目前对于单晶电极表面是否存在 SERS 效应还存在争议, 而且即使存在, 其增强效应也应该很弱, 导致检测灵敏度很低, 这也使得拉曼光谱难以发展成为一个通用的表面分析技术. 所以, 如何提高单晶表面拉曼光谱的检测灵敏度, 使表面拉曼光谱可以脱离粗糙的表面, 从而可以研究光滑的表面甚至单晶电极表面, 是拉曼光谱技术欲发展成为表面科学中重要的分析工具必须要解决的关键问题, 也是拉曼光谱领域的一个巨大挑战, 而且三十多年来, 人们也在进行着不懈的努力. Otto 小组^[10]和 Futamata 小组^[11]曾经分别成功地采用 Otto 光学构造的 ATR 电解池, 利用表面等离子激元增强方法获得光滑单晶电极的表面 Raman 信号(其表面增强因子为 1-2 个数量级). 而利用新发展起来的针尖增强拉曼光谱技术(TERS), 我们也已经检测到 Au(111)表面上共振和非共振增强效应的表面分子的拉曼信号, 并获得了高达 10^6 的增强^[12-14]. 但是, 由于 TERS 仪器和操作的复杂性, 以及在获得高质量的 TERS 针尖方面存在的难题, 在一定程度上制约了 TERS 的广泛应用^[15].

自 2004 年以来, 陆续有利用聚苯乙烯或者二氧化硅微球来产生光学增强效应的报道. Chen 等^[16,17]利用理论模拟了光通过微球后形成的纳米光束流的性质和影响因素, 发现在优化的条件下, 纳米光束流的腰束宽度可以小至 120 nm, 并声称具有突破光学衍射极限的尺寸. Yang 等^[18]则从实验上证实了在二氧化硅微球底部产生的纳米光束流可使其下硅片的拉曼信号得到增强, 并且通过有限时域差分法(FDTD)模拟表明, 在实验条件下纳米光束流的腰束宽度可以小至 120 nm. 最近, Shen 等^[19]利用纳米光

束流开展了近场拉曼成像实验, 获得了约为 80 nm 的空间分辨率. Arnold 等^[20]则利用纳米光束流在光刻胶上进行纳米图案直写, 也获得了突破光学衍射极限的 100 nm 空间分辨率. 本工作拟利用聚苯乙烯(PS)微球在激光作用下所形成的纳米光束流的光学增强效应, 研究表面上单层物种的表面拉曼信号. 通过系统地改变微球的粒径, 寻找在所采用波长下能产生最强增强效应的粒径, 并在优化的粒径下获得了组装在 Au(111)表面单层的异氰基孔雀石绿(MGITC)分子的表面拉曼光谱.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

所采用的硅片购自无锡华润华晶微电子有限公司硅材料工厂. 聚苯乙烯微球由颜晓梅教授(厦门大学)提供, 直径分别为 0.60、2.15、3.00、4.00、5.02 和 6.24 μm . 异氰基孔雀石绿分子购自美国英杰(Invitrogen)生命技术有限公司, 配成 $1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙醇溶液. 异丙醇、丙酮、乙醇、硫酸、双氧水和氟化铵等均为分析纯试剂, 购自中国医药集团上海化学试剂公司. 氮气(99.999%)购自厦门 Linde 气体公司. 超纯水(18.0 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)由美国生产的 Millipore 超纯水仪提供. 拉曼测试用法国 Jobin Yvon 的 LabRam I 型共聚焦拉曼光谱仪, 所用的激光波长为 632.8 nm, 采谱用 50 倍的长焦物镜($\text{NA}=0.55$), 光斑直径为 2.0 μm .

1.2 实验过程

1.2.1 聚苯乙烯(PS)微球在硅片上的自组装

把硅片沿着晶面切割成 1.0 cm \times 1.0 cm 大小, 依次在异丙醇、丙酮和超纯水中各超声 5 min, 然后在硫酸与双氧水(体积比 3:1)的混合溶液中沸腾 30 min, 取出后用超纯水超声三次(每次 5 min), 再把硅片浸泡在 40% 氟化铵水溶液中 5 min 以去除氧化层, 取出后用超纯水彻底清洗, 氮气吹干后, 用微量进样器取 10 μL 5% 的 PS 微球乙醇溶液, 滴加在处理过的硅片表面, 于 15 $^{\circ}\text{C}$ 静置 2 h 至干, 即获得覆盖了亚单层 PS 微球的干净的 Si 表面.

1.2.2 孔雀石绿分子在单晶 Au(111)上的自组装

Au 单晶用 Clavilier 等^[21]的方法制备得到, 选取其中的一个 Au(111)的自然面作为研究面. 每次实验前对 Au 单晶电极进行电化学抛光, 然后在氢火焰下退火, 并在高纯 N_2 的保护下冷却到室温. 处理后的 Au 单晶在 $1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MGITC 的乙醇溶液中浸泡 10 min, 然后用乙醇冲洗干净待用.

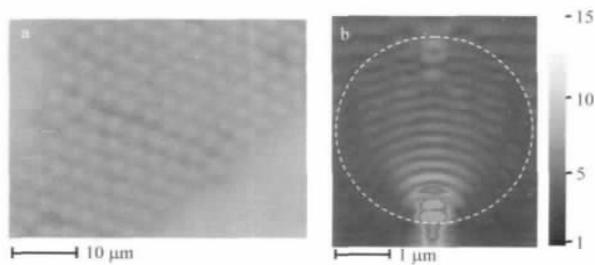


图1 直径为 $3.00\ \mu\text{m}$ 的聚苯乙烯(PS)微球在硅片上自组装的光学显微镜图(a)及 FDTD 模拟的场强分布(b)

Fig.1 White light microscopic image of a silicon substrate covered with PS microspheres with a diameter of $3.00\ \mu\text{m}$ (a), and the field strength distribution of microspheres using FDTD modeling (b)

PS: polystyrene; FDTD: finite difference time domain

1.2.3 PS 微球在 Au(111)上的组装

用微量进样器取 $10\ \mu\text{L}$ 5% 的 PS 微球乙醇溶液,滴加在组装了 MGITC 分子的单晶表面, $15\ ^\circ\text{C}$ 下静置 2 h 至干,即获得覆盖了亚单层 PS 微球的表面。

2 结果与讨论

2.1 聚苯乙烯微球粒径对拉曼增强的影响

影响微球增强效应的因素包括入射光波长,周围介电环境和微球本身的折射率,以及微球本身的直径等^[16,17]。由于本实验室拉曼光谱仪的激发光波长为 $632.8\ \text{nm}$,而能产生纳米光束流的通常是透明的二氧化硅或是聚苯乙烯微球^[18-20],因此本实验采用 $632.8\ \text{nm}$ 波长的激光作为激发光,在空气环境中,主要考察 PS 微球直径对增强效应的影响。如图 1a 为组装在硅片上直径为 $3.00\ \mu\text{m}$ PS 微球的显微光学图像,PS 微球在硅片上形成了亚单层有序组装。实验结果表明,如果以激光直接聚焦在硅片上时(如图 2a 所示)所测到硅片的 $520\ \text{cm}^{-1}$ 谱峰的拉曼信号强度来归一化,则当激光聚焦于组装在硅片表面上的不同粒径(0.60 、 2.15 、 3.00 、 4.00 、 5.02 和 $6.24\ \mu\text{m}$)的聚苯乙烯微球上时(如图 2b 所示),所得到硅片的 520

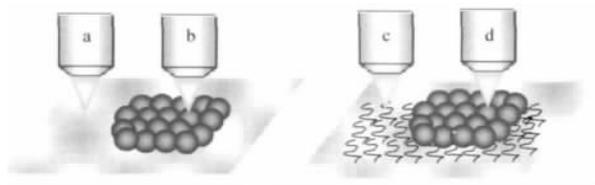


图2 激光在样品上聚焦的示意图

Fig.2 Schematic diagrams of the laser beam focusing on different samples

(a) bare silicon, (b) PS microspheres self-assembled on silicon, (c) malachite green isothiocyanate (MGITC) modified Au(111) surface, (d) PS microspheres self-assembled over MGITC modified Au(111) surface

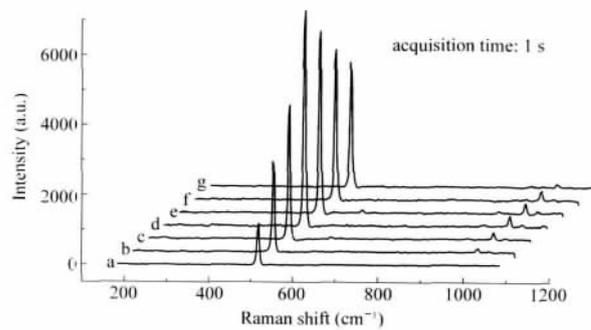


图3 纯硅片信号(a)及不同直径聚苯乙烯微球(b-g)对硅片信号的增强效应

Fig.3 Raman spectra of a bare silicon (a) and silicon substrates covered with PS microspheres with different diameters (b-g)

$d_{ps}/\mu\text{m}$: (b) 0.60, (c) 2.15, (d) 3.00, (e) 4.00, (f) 5.02, (g) 6.24

cm^{-1} 拉曼信号强度分别为 2.03 、 3.25 、 5.22 、 4.41 、 3.64 和 2.57 (如图 3 所示)。即当 PS 微球的直径为 $3.00\ \mu\text{m}$ 时,对基底信号的增强效应最强。利用 FDTD 方法对直径为 $3.00\ \mu\text{m}$ 的 PS 微球进行理论模拟,基底为 Si。结果表明激光经过微球的近场聚焦后电场强度的增强最大可达 15 倍,但是在硅片表面的最强增强为 6,具体结果见图 1b,其中灰度表示电场强度在 X-Y 空间上的分布,颜色越亮表示强度越强。如果考虑拉曼光谱信号和电场强度的 4 次方关系,可以得到最强约为 1296 的增强效应。如果考虑聚焦腰束内的平均增强效应,则增强效应要更低。由于 Si 单晶上的实验包含体相硅信号的贡献,难以很好关联增强的信号和理论计算的结果。为了更好地对比实验和理论的结果,我们尝试利用该增强效应获取单晶电极上单层表面物种的信号。

2.2 聚苯乙烯微球对吸附在 Au(111)表面上的分子的拉曼增强效应

2.2.1 Au(111)表面组装分子的选择

由于单晶 SERS 检测灵敏度很低,非共振拉曼分子吸附在单晶表面上时,在常规实验条件下检测不到它们的信号。本实验中为了对比的方便,选择了在 $632.8\ \text{nm}$ 激发光下具有共振增强拉曼效应的孔雀石绿分子,一方面该分子在单晶电极表面可以形成一个单层的吸附物种,并能给出较弱的表面共振增强拉曼信号;另一方面,在 PS 微球的作用下,该吸附分子可以给出增强的表面拉曼信号。通过比较两种条件下获得的信号强度,可以较准确地估算 PS 微球的拉曼增强效应。

2.2.2 PS 微球对吸附在 Au(111)表面上的 MGITC 的拉曼增强效应

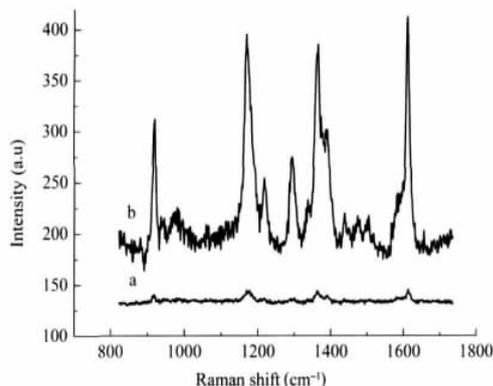


图4 MGITC分子吸附在Au(111)表面上不存在(a)和存在(b)聚苯乙烯微球时的拉曼光谱

Fig.4 Comparison of surface Raman spectra of MGITC adsorbed on Au(111) surface without (a) or with (b) PS microspheres
 $d_{PS}=3.00\ \mu\text{m}$; acquisition time: 1 s

为了研究PS微球对吸附在Au(111)表面上的MGITC的增强效应,分别检测吸附了MGITC的Au(111)表面在没有PS微球(图2c和图4a)和有PS微球(图2d和图4b)时的拉曼信号。比较两个谱图可以发现,在PS微球的作用下,吸附在Au(111)表面上的MGITC的拉曼信号增加了约20倍。根据实际实验条件采用有限时域差分法(FDTD)进行模拟,表明纳米光束流的腰束半径可以小至250 nm(图1b),则在纳米光束流内的增强至少可达 $G=(g-1)(R/r)^2=(20-1)(1500/250)^2=684$,其中 G 代表增强因子; g 是表面拉曼信号强度的净增强值(存在微球和不存在微球的差值), $g-1$ 为扣除未增强部分的信号贡献; R 是激光光斑半径(取 $1.5\ \mu\text{m}$); r 是纳米光束流的腰束半径(取250 nm)。可以看出,理论计算和实验得到的增强值比较接近,而且两个结果都表明在该体系中存在增强效应。

根据文献[18]以及我们的FDTD模拟结果可以看出,PS微球对硅单晶及Au单晶上表面分子产生的增强效应的主要原因是,入射激光在微球的作用下,会在微球底部靠近基底表面处产生纳米光束流,而且纳米光束流的腰束宽度会被限制在小于半波长的范围内,从而产生强的局域化电磁场,极大地增强了拉曼散射。而纳米光束流对硅片和单晶表面分子增强效应的不同,主要是由于当激光会聚在硅片上时,激光在Si片内具有一定的穿透深度,所得到的拉曼信号不仅仅是表面的信号还包含体相Si的贡献,使得在最终得到的增强的信号在总信号中的贡献较小。而当它会聚在单晶面上时,得到的则仅仅是表面单层物种的信号,可以反映出最大的增强效应。

3 结论

直径为 $3.00\ \mu\text{m}$ PS微球在波长为632.8 nm的激发光的作用下,可以使其下方的硅片基底信号得到约为5倍的增强,从而可使组装在Au(111)单晶面上的孔雀石绿分子的拉曼信号产生约20倍的增强,对应于约3个数量级的拉曼增强效应。这种增强效应主要是由于激光在透明微球的作用下,在微球底部产生纳米光束流,从而形成高度局域化的电磁场,使拉曼散射过程得到极大的增强,有效地提高了在单晶表面分子拉曼检测的灵敏度。通过进一步系统的研究和优化,有望在原位条件下利用该技术开展单晶表面上单层吸附分子的电化学研究,从而可以利用确定的拉曼光谱表面选择律来分析表面上分子的吸附行为和反应过程,为和粗糙电极上获得的SERS信号,以及和红外光谱得到的数据进行比较,从而突破制约SERS研究中存在的表面结构类型的限制。

References

- Ren, B.; Wang, X. *Chin. J. Light Scattering*, **2006**, *18*(4): 288 [任斌,王喜.光散射学报, **2006**, *18*(4): 288]
- Corset, J.; Aubard, J. *J. Raman Spectrosc.*, **1998**, *29*(8): 649
- Tian, Z. Q. *J. Raman Spectrosc.*, **2005**, *36*(6-7): 466
- Surface-enhanced Raman spectroscopy, special issue. *Faraday Discuss.*, **2006**, *132*: 1-340
- Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L. T.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S. *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, *78*(9): 1667
- Nie, S. M.; Emory, S. R. *Science*, **1997**, *275*: 1102
- Tian, Z. Q.; Ren, B.; Wu, D. Y. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*(37): 9463
- Tian, Z. Q.; Ren, B. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2004**, *55*: 197
- Moskovits, M. *J. Chem. Phys.*, **1982**, *77*(9): 4408
- Bruckbauer, A.; Otto, A. *J. Raman Spectrosc.*, **1998**, *29*(8): 665
- Futamata, M. *Surf. Sci.*, **1997**, *386*(123): 89
- Pettinger, B.; Ren, B.; Picardi, G.; Schuster, R.; Ertl, G. *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, *92*(9): 096101
- Ren, B.; Picardi, G.; Pettinger, B.; Schuster, R.; Ertl, G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*(1): 139
- Wang, X.; Liu, Z.; Zhuang, M. D.; Zhang, H. M.; Wang, X.; Xie, Z. X.; Wu, D. Y.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *91*: 101105
- Ren, B.; Tian, Z. Q. *Modern Instrum.*, **2004**, *10*(5): 1 [任斌,田中群.现代仪器, **2004**, *10*(5): 1]
- Chen, Z. G.; Taflove, A.; Backman, V. *Opt. Express*, **2004**, *12*(7): 1214
- Li, X.; Chen, Z. G.; Taflove, A.; Backman, V. *Opt. Express*, **2004**, *13*(2): 526
- Yi, K. J.; Wang, H.; Lu, Y. F.; Yang, Z. Y. *J. Appl. Phys.*, **2007**, *101*: 063528
- Johnson, K.; Yu, T.; You, Y. M.; Liu, J. P.; Alex, S.; Li, L. J.; Shen, Z. X. *Opt. Express*, **2008**, *16*(11): 7976
- McLeod, E.; Arnold, C. B. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, *3*: 413
- Clavilier, J.; Faure, R.; Guinet, G.; Durand, R. *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, *107*(1): 205