

文章编号: 1004-5929(2003)02-0063-03

## 不同形状的金纳米粒子的表面增强拉曼光谱<sup>\*\*\*</sup>

胡建强, 张 勇, 任 斌, 韩国彬, 杨志林, 田中群<sup>\*</sup>(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005, [zqtian@xmu.edu.cn](mailto:zqtian@xmu.edu.cn))

**摘 要:** 使用 514.5 nm 激光激发, 第一次得到了不同形状金纳米粒子的表面增强拉曼光谱(SERS)。一般情况下, 较短波长 (< 600 nm) 激发所获得的增强要小于使用较长波长 (> 600 nm) 的激发。然而, 对特殊形状的自组装金纳米粒子, 由于避雷针效应, 即使使用绿光激发也可获得很高增强的 SERS。

**关键词:** 表面增强拉曼光谱; 金纳米离子; 特殊形状; 避雷针效应

**中图法分类号:** O657.37 **文献标识码:** A

## Surface-enhanced Raman Spectroscopic Study of Gold Nanoparticles with Different Shapes

HU Jian-qiang, ZHANG Yong, REN Bin, HAN Guo-bin, YANG Zhi-lin, TIAN Zhong-qun  
(Chemistry Department, State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surfaces,  
Xiamen Univ., Xiamen 361005, China)

**Abstract:** In this communication, we obtained for the first time the SERS spectra of gold at the laser excitation of 514.5 nm by fabricating the ordered array of gold nanoparticles with special shapes, e. g., sphere, tadpole, and pearl-chain. Self-assemble method of these gold nanoparticles is briefly introduced. In general, the enhancement of gold by the laser excitation of short wavelength (< 600 nm) is much less than that of longer wavelength (> 600 nm) because that the coupling between conduction electrons and interband electronic transitions by using 514.5 nm depresses the quality of the surface plasmon resonance of gold metals considerably. Our observation reveals that the SERS of self-assembly gold nanoparticles with special shape can be rather high even using the green light excitation, which is mainly due to the lightning-rod effect.

**Key words:** SERS; Gold nanoparticle; Special shape; Lightning rod effect.

表面增强拉曼光谱(SERS)研究于近几年出现突破性进展,为 SERS 研究注入新活力,并激起了其它领域的科学家们对这一领域的广泛兴趣。突破性进展主要体现在三个方面:首先,SER 可以作为单分子检测的重要工具<sup>[1-3]</sup>;其次是在许多纯过渡金属体系得到了高质量的 SERS 信号<sup>[4,5]</sup>;再者是能够制备高度有序和高 SERS 活性的自组装单层膜<sup>[6,7]</sup>。从上述三大进展可知,现在人们最为关心的核心问题是如何通过金属纳米粒子或表面纳米结构的制备,进一步提高 SERS 活性。

众所周知,要获得高质量的 SERS 谱,其金属基底表面必须具有一定的粗糙度。然而,各种制备方法获得的金属粗糙表面一般是不均匀的,这使得在表面不同激光点上得到表面增强信号不一样。过去十年来,为了克服这一缺点并进一步提高 SERS 活性,人们尝试使用各种方法来制备有序的金属

\* 收稿日期:2002-12-04

\*\* 通讯联系人

国家自然科学基金创新群体研究资助项目(20021002),国家自然科学基金九五重点项目(29833060)

纳米粒子阵列。然而,只有金纳米粒子的自组装技术比较理想。因为它能在较大面积上得到相对比较均匀的表面,从而使制备均匀、有序的 SERS 基底成为可能。最近,我们在制备形状可控的金纳米粒子方面进行了一些尝试,得到一些有趣的结果,简要报告如下。

形状可控的金纳米粒子的制造:首先,在表面活性剂存在的情况下,用柠檬酸钠还原氯金酸,反应在沸腾的情况下加热一小时左右。有趣的是,通过控制还原剂(柠檬酸钠)的浓度,可以得到不同形状的金纳米粒子。然后将溶胶纳米粒子分别离心分离,除去上层溶液(表面活性剂),并将下层沉淀用少量超纯水分散即得不同形状的金纳米粒子。

不同形状的金纳米粒子的自组装于表面<sup>[4]</sup>:首先,将 1cm X 1cm 的硅片用王水浸泡 12 小时后,用超纯水冲洗干净。然后,用一定体积比为 1 : 4 的  $H_2O_2/H_2SO_4$  浸泡,并水浴加热 10min,同时不断地振荡溶液。最后用超纯水冲洗,吹干。然后,用一定体积比为 1 : 10 的  $CH_3OH$  和  $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2CH_2NH_2$  浸泡处理好的硅片,12 小时后取出凉干即可。最后,把形成膜的硅片在金纳米粒子的胶体溶液中浸泡 6 - 7 小时,使纳米粒子进行自组装后取出并用氮气吹干。

将自组装好的不同形状的金纳米粒子的硅片浸没在 20mM NaSCN 的溶液里,然后测量其 SERS 信号。实验采用 Renishaw 公司的 UV1000 显微拉曼系统和 50 倍的长工作距离(8mm)的物镜,所用狭缝的宽度和针孔的大小分别为 200 和 800 $\mu$ m,激发光波长为 514.5nm。实验所用试剂均为分析纯,溶液所用水都是电阻为 18.0M $\Omega$  以上的超纯水。

图 1a、b、c 分别是用上述方法、通过控制还原剂(柠檬酸钠)浓度制得的球形、蝌蚪形、珍珠链形的金纳米粒子。球形纳米粒子的直径大约为 25nm;蝌蚪形纳米粒子的头部宽度约为 25nm,尾部宽度约为 10nm,而其总长度约为 60nm 左右,其高度小于其宽度,即象蝌蚪一样呈扁平状;珍珠链形纳米粒子的直径约 25nm,长约为 100 - 200nm,每一个球(珠)大约有几十个 2 - 3nm 的纳米点组成。

众所周知,金具有自由电子性质和其 *d* 带和 *s* 带的能量差较小的特点。若用波长较短、能量较高的绿光和蓝光作为激发线,将会发生带间跃迁,而极大地影响表面等离子激元共振的有效产生。故在过去的文献工作中,人们都用红光或近红外光作为激发线研究金的 SERS 效应。由于许多大分子仅在波长较短甚至紫外区域才能产生共振增强,所以无法研究它们吸附在金表面的表面增强共振拉曼光谱。由于纳米粒子的小尺寸效应而具有独特的电子特性,我们试图通过自组装上述具有特殊形状的金纳米粒子,以制备高度有序和高 SERS 活性的基底,尝试用绿光作为激发线获得 SERS 信号。图 2 是以自组装的球形、蝌蚪形和珍珠链形纳米粒子为基底,以  $SCN^-$  作为探针分子,绿光(514.5nm)作为激发光波长得到的 SERS 谱图。从图 2 可见,我们用绿光激发,也能得到以金为基底的 SERS 谱图。应当指出,实验中所使用的无机离

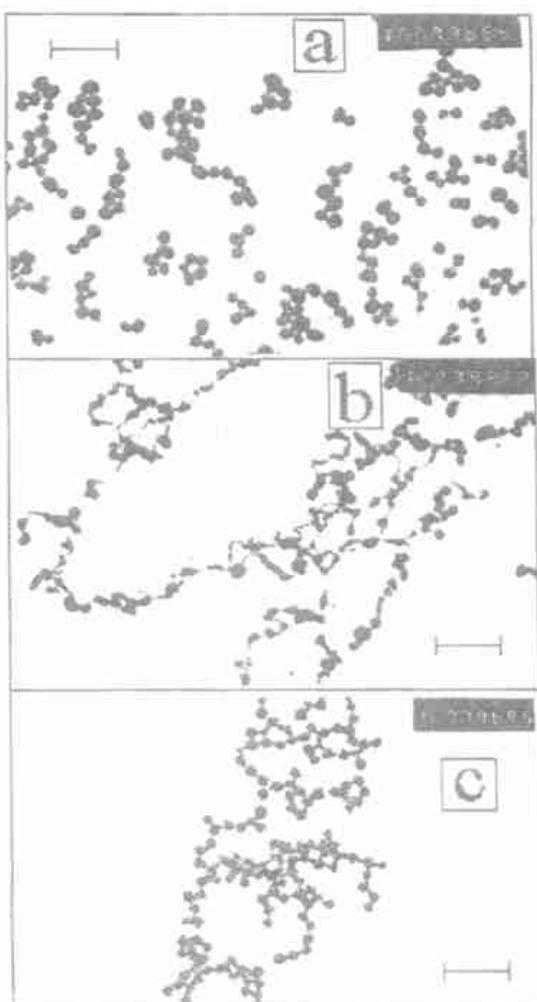


Fig. 1 The TEM images of Au nanoparticles with controlled shape : (a) nanospheres, (b) nanotadpoles, (c) nanopearl-chain.

子( $\text{SCN}^-$ )相比吡啶等分子具有较小的拉曼散射截面,故所得到的 SERS 结果更有普适性。

由图 2 可见,SERS 强度与金纳米粒子的形状有关,蝌蚪形和珍珠链形明显强于球形纳米粒子。对于金而言,因其在 600nm 以下的波长区间不具备较小的介电常数虚部的条件,即存在着带间跃迁,故其 SERS 增强因子相对于 600nm 以上的金体系要小得多,其 SERS 行为不具有明显的表面等离子体共振特性。这也是人们认为波长短于 600nm 的激发光无法应用于金体系的 SERS 研究的主要原因。但是,由理论分析得知,如果能得到具有较高纵横比(如 3:1)的金属纳米椭球粒子阵列,SERS 增强因子也能较大,即此时避雷针效应在电磁增强机理的贡献方面起着主导作用<sup>[8]</sup>。因此,制备具有较高纵横比的椭球粒子或纳米棒阵列是得到较佳 SERS 信号的关键,这在我们的有序镍纳米线阵列实验中得到初步证实<sup>[9]</sup>。具有避雷针效应的纳米粒子的 SERS 有较强的增强。因此,SERS 强度随着金纳米粒子的形状从球形到蝌蚪形再到珍珠链形发生较大变化,后二者具有较明显的避雷针效应。另外还应指出,有序的金属纳米阵列是研究 SERS 的较理想基底。反之,SERS 光谱也可以用来表征纳米粒子的电子性质。研究表明 SERS 效应和纳米粒子、纳米线(棒)密切相关<sup>[9]</sup>,对于金纳米粒子的形状与 SERS 强度关联的系统研究正在开展。总之,上述初步实验结果表明,有序的金纳米阵列是较理想的 SERS 基底,由此可以通过绿光激发线获得其 SERS 谱。有关系统研究正在进行之中。

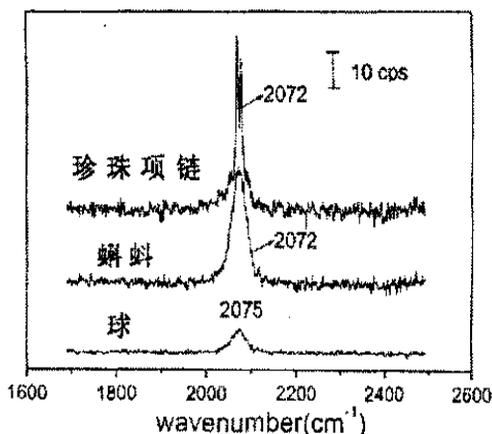


Fig. 2 SERS of  $\text{SCN}^-$  from self-assemble Au nanoparticles with different shapes. The laser excitation line :514.5 nm.

#### 参考文献:

- [1] S. M. Nie, S. R. Emery. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering[J]. Science, 1997, 275:1102.
- [2] B. Knipp, K. Kneip, J. Matysik, et al. Regioselective deuteration and resonance Raman spectroscopic characterization of biliverdin and phycocyanobilin[J]. Chem Eur, 1997, 3:363.
- [3] K. Kneipp, G. R. Harrison, S. R. Emory, et al. Single-molecule Raman spectroscopy-Fact or fiction? [J]. Chimia, 1999, 53:35.
- [4] Z. Q. Tian, J. S. Gao, X. Q. Li, et al. Can surface Raman spectroscopy be a general technique for surface science and electrochemistry? [J]. Journal of Raman spectroscopy, 1998, 29:703.
- [5] Z. Q. Tian, B. Ren, D. Y. Wu. Surface-enhanced Raman scattering: From noble to transition metals and from rough surfaces to ordered nanostructures[J]. Journal of physical chemistry B, 2002, 106:9463.
- [6] S. R. Nicewarner-Pena, R. G. Freeman, B. D. Reiss, et al. Submicrometer metallic barcodes[J]. Science, 2001, 294:5540.
- [7] S. T. He, J. N. Yao, P. Jiang, et al. Formation of silver nanoparticles and self-assembled two-dimensional ordered superlattice[J]. Langmuir, 2001, 17:1571.
- [8] J. Gersten, A. Nitzan. Electromagnetic theory of enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on rough surfaces[J]. J Chem. Phys., 1980, 73:3023.
- [9] J. L. Yao, J. Tang, D. Y. Wu, et al. Surface enhanced Raman scattering from transition metal nano-wire array and the theoretical consideration[J]. Surface Science, 2002, 514:108.