

学校编号: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学 号: 20520100153668

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

金属纳米粒子局域表面等离激元的光学性质表征及其应用研究

Localized Surface Plasmon Resonance of Metallic Nanoparticles--Optical Property Characterization for Rational Applications

刘 必 聚

指导教师姓名: 任 斌 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2014年 7 月

论文答辩日期: 2014年 7 月

学位授予日期: 2014年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2014年 7 月

**Localized Surface Plasmon Resonance of Metallic
Nanoparticles--Optical Property Characterization for
Rational Applications**

A Dissertation Presented

By

Bi-Ju Liu

Supervisor: Prof. Bin Ren

Submitted to the Graduate School of Xiamen University for the

Degree of

Doctor of Philosophy

Department of Chemistry, Xiamen University

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

2014年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 表面等离激元光学	1
§1.1.1 表面等离激元	1
§1.1.2 金属纳米粒子的局域表面等离激元共振理论	3
1.2 基于局域表面等离激元共振效应的应用	8
1.3 表面增强拉曼光谱	8
§1.3.1 拉曼光谱	8
§1.3.2 表面增强拉曼光谱.....	11
1.4 金属纳米粒子的表面等离激元共振光谱表征	14
§1.4.1 紫外可见光谱技术	14
§1.4.2 暗场光谱	16
§1.4.3 共振光散射	18
§1.4.4 光热成像	21
1.5 局域温度测试的方法	24
§1.5.1 红外热成像显微技术	25
§1.5.2 扫描热显微成像	26
§1.5.3 荧光显微热成像	28
1.6 表面等离激元共振表征及应用中存在的问题	34
§1.6.1 表面等离激元表征技术中存在的问题	34
§1.6.2 表面增强拉曼光谱中存在的问题	34
§1.6.3 金属纳米粒子局域热效应表征中存在的问题	34
1.7 本论文的目的和主要研究内容	35
参考文献	39
第二章 实验	51
2.1 主要实验试剂	51
§2.1.1 国产分析纯试剂	51
§2.1.2 进口高纯度试剂	51
§2.1.3 高纯气体	51
§2.1.4 生物试剂	51
§2.1.5 实验用水	52
2.2 各种仪器设备	52
§2.2.1 透射电镜	52
§2.2.2 扫描电镜	55
§2.2.3 共聚焦显微技术	56
§2.2.4 共聚焦拉曼光谱系统	57

§2.2.5 纳米粒子合成装置和仪器	63
2.3 纳米粒子合成及SERS基底制备	63
§2.3.1 纳米粒子的合成	63
§2.3.2 SERS活性基底的制备	65
参考文献	67
第三章 纳米粒子消光谱的吸收散射分离	69
引言	69
3.1 纳米粒子消光谱吸收散射分离系统的研制	74
§3.1.1 吸收散射分离基本原理	74
§3.1.2 吸收散射分离系统研制	78
§3.1.3 双通道吸收散射分离仪器的研制	82
§3.1.4 散射信号分量值的测定	85
3.2 纳米粒子吸收散射分离表征	86
§3.2.1 不同大小的金纳米粒子的吸收散射分离	86
§3.2.2 纳米粒子浓度的对分离光谱的影响	88
§3.2.3 各种纳米粒子吸收散射分离	90
§3.2.4 吸收散射分离在金纳米棒热效应研究中的应用	92
§3.2.5 二聚体体系的吸收散射分离	94
本章小结	102
参考文献	104
第四章 暗场显微光谱系统研制	109
引言	109
4.1 暗场光谱系统研制	109
§4.1.1 倒置式暗场光谱采集系统研制	109
§4.1.2 正置-倒置联用暗场系统的研制	115
§4.1.3 暗场光谱数据处理	119
§4.1.4 暗场样品制备	122
§4.1.5 暗场定位片	123
4.2 激发光偏振方向的调制	125
§4.2.1 光的偏振	125
§4.2.2 双折射晶体	126
§4.2.3 玻片	127
§4.2.3 激发光偏振方向的调制	129
本章小结	132
参考文献	134
第五章 远场散射光谱与SERS信号的关联性研究	137
引言	137
5.1 单粒子SERS实验	138
§5.1.1 单粒子SERS样品制备	138
§5.1.2 SERS信号强度矫正	139
§5.1.3 单粒子SERS实验	139

§5.1.4 单粒子SERS数据分析	140
5.2 二聚体SERS实验	145
§5.2.1 二聚体样品的制备	145
§5.2.2 二聚体粒子的快速筛选	146
§5.2.3 二聚体偏振特性的研究	148
§5.2.4 多波长二聚体SERS实验	150
本章小结	153
参考文献	155
第六章 基于SERS的局域温度检测方法及其体系研究	159
引言	159
6.1 基于SERS的局域温度检测方法的建立	160
§6.1.1 基于硅或碳纳米管的温度传感	160
§6.1.2 基于苯乙炔的温度传感	165
§6.1.3 基于异腈苯的温度传感	167
6.2 基于SERS的局域温度传感的体系研究	177
§6.2.1 SERS基底温度传感	177
§6.2.1 活细胞体系温度传感	179
本章小结	186
参考文献	187
总结与展望	191
在学期间发表论文	193
致 谢	197

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Surface plasmonics	1
§1.1.1 Surface Plasmon.....	1
§1.1.2 Theory of Localized Surface Plasmon Resonance(LSPR)	3
1.2 Applications of LSPR	8
1.3 Surface-enhanced Raman Spectroscopy(SERS)	8
§1.3.1 Raman Spectroscopy.....	8
§1.3.2 Surface-enhanced Raman Spectroscopy	11
1.4 Characterization of LSPR	14
§1.4.1 UV-Vis Spectroscopy	14
§1.4.2 Dark-Field Spectroscopy	16
§1.4.3 Resonance Light Scattering	18
§1.4.4 Photothermal Imaging.....	21
1.5 Local temperature sensing	24
§1.5.1 Infrared Thermographic Microscopy.....	25
§1.5.2 Scanning Thermal Microscopy	26
§1.5.3 Fluorescence Microthermography	28
1.6 Problems about characterization and applications of LSPR	34
§1.6.1 Problems about Characterization of LSPR	34
§1.6.2 Problems about Surface-enhanced Raman Scattering	34
§1.6.3 Problems about Characterization of the Local Heat of Nanoparticles.....	34
1.7 Objective and Main Contents of This Thesis	35
References	39
Chapter 2 Experiments	51
2.1 Reagents	51
§2.1.1 Analytical Reagent.....	51
§2.1.2 High-purity Reagents	51
§2.1.3 High-purity Gases	51
§2.1.4 Bio-reagents	51
§2.1.5 Experimental Water	52
2.2 Instruments	52
§2.2.1 Transmission Electron Microscopy(TEM)	52
§2.2.2 Scanning Electron Microscopy(SEM)	55
§2.2.3 Confocal Technique	56
§2.2.4 Confocal Microscopy Raman Spectroscope	57
§2.2.5 Synthesis Instrument and Devices of NPs	63
2.3 Synthesis of Nanoparticles and Preparation of SERS Substrate	63
§2.3.1 Synthesis of Nanoparticles.....	63
§2.3.2 Preparation of SERS Substrate	65
References	67

Chapter 3 Separation of Absorption and Scattering of Nanoparticles	69
Introduction	69
3.1 Development of System for Separating Absorption and Scattering	
Contribution of Nanoparticles	74
§3.1.1 Principle of Separating Absorption and Scattering	74
§3.1.2 Development of Setup for Separating Absorption and Scattering.....	78
§3.1.3 Development of Dual-channel Separation Device.....	82
§3.1.4 Calibration of Scattering Intensity	85
3.2 Characterization of Absorption and Scattering of Nanoparticles	86
§3.2.1 Separation of Absorption and Scattering Contribution of Gold Nanoparticles with Different Diameters	86
§3.2.2 The Affect of Nanoparticles Concentration on the Separated Spectra	88
§3.2.3 Spectra Separation of Different Nanoparticles	90
§3.2.4 Application of Spectra Separation of Gold Nanorods in Thermal Effect Research.....	92
§3.2.5 Spectra Separation of Dimers	94
Summary	102
References	104
Chapter 4 Development of Microscopic Dark Field Spectroscopy	109
Introduction	109
4.1 Development of Microscopic Dark Field Spectroscopy	109
§4.1.1 Development of Inverted Dark Field Microscopic Spectra	109
§4.1.2 Development of Upright-inverted Dark Field Microscopic Spectra.....	115
§4.1.3 Data Analysis of Dark Field Spectra	119
§4.1.4 Preparation of Dark Field Sample.....	122
§4.1.5 Colocalization Slide of Dark Field	123
4.2 Modulation of the Polarization Direction of the Excitation Light	125
§4.2.1 Polarization of the Light	125
§4.2.2 Birefringent Crystal	126
§4.2.3 Optical Slides	127
§4.2.3 Modulating the Polarization Direction of the Excitation Light	129
Summary	132
References	134
Chapter 5 Study of the Correlation between Far-field Scattering and SERS	137
Introduction	137
5.1 SERS on Single Nanoparticle	138
§5.1.1 Sample Preparation for Single nanoparticle SERS	138
§5.1.2 Calibration of SERS Intensity under Different Lasers	139
§5.1.3 Single Nanoparticle SERS	139
§5.1.4 Data Analysis of Single Nanoparticle SERS	140
5.2 SERS on Nanoparticle Dimer	145
§5.2.1 Preparation of Nanoparticle Dimers	145
§5.2.2 Fast Location of Dimers.....	146
§5.2.3 Polarization Properties of Dimers	148
§5.2.4 SERS Study of Nanoparticle Dimer under Different Laser Wavelengths	150
Summary	153

References	155
Chapter 6 SERS-based Local Temperature Sensing Method and System Study	159
Introduction	159
6.1 Development of SERS-based Local Temperature Sensing Method	160
§6.1.1 Silicon/SWCNTs-based Temperature Sensing Method.....	160
§6.1.2 Phenylacetylene-based Temperature Sensing Method.....	165
§6.1.3 Isocyanobenzene-based Temperature Sensing Method.....	167
6.2 System Study of SERS-based Local Temperature Sensing	177
§6.2.1 Temperature Sensing of SERS Substrate.....	177
§6.2.1 Temperature Sensing of Live Cells.....	179
Summary	186
References	187
Summary of the Thesis and Future Work	191
Publications during Ph.D Study	193
Acknowledgements	197

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库