

学校编码：10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号：B200325029

UDC\_\_\_\_\_

廈門大學

博士学位论文

基于纳米结构表面增强拉曼散射的  
近场光谱学与掩埋分子体系研究

Surface-enhanced Raman Scattering from  
Nanostructures Studied by Near-field Spectroscopy  
and Buried Molecule Systems

江洋

指导教师姓名：田中群 教授

专业名称：物理化学

论文提交日期：2008年 月

论文答辩日期：2008年 月

学位授予日期：2008年 月

答辩委员会主席：

评阅人：

2008年 月

**Surface-enhanced Raman Scattering from  
Nanostructures Studied by Near-field Spectroscopy and  
Buried Molecule Systems**



A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

by

Yang Jiang

Supervised by

Prof. Zhong-Qun Tian

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):

江洋

2008年9月19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。

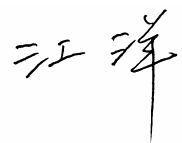
本学位论文属于：

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）：



2008年9月19日

# 目 录

中文摘要	I
英文摘要	III
<b>第一章 绪 论</b>	<b>1</b>
<b>1.1 光散射、拉曼散射与表面增强拉曼散射</b>	<b>1</b>
1.1.1 拉曼光谱的发展历史	2
1.1.1.1 拉曼光谱学的发展历史	2
1.1.1.2 拉曼光谱仪的发展历史	3
1.1.2 拉曼光谱机理	4
1.1.2.1 常规拉曼光谱机理	4
1.1.2.2 拉曼光谱与红外光谱的比较	6
1.1.2.3 拉曼光谱与荧光光谱的比较	6
1.1.2.4 拉曼光谱的应用	7
1.1.2.5 共振拉曼光谱	7
1.1.2.6 表面增强拉曼光谱	8
1.1.2.6.1 物理增强机理	8
1.1.2.6.2 化学增强机理	10
1.1.2.6.3 SERS 增强因子	11
<b>1.2 表面增强荧光</b>	<b>12</b>
1.2.1 SEF 与 SERS 的比较	12
1.2.2 表面增强荧光光谱的形成机理	13
<b>1.3 近场拉曼光谱和成像</b>	<b>15</b>
1.3.1 显微镜的分辨率	15
1.3.2 光学分辨率衍射极限	16
1.3.3 近场光学显微镜的发展历史	17
1.3.4 近场光学显微理论	18

1.3.4.1 偶极辐射 .....	18
1.3.4.2 Bethe-Bouwkamp 模型.....	19
1.3.4.3 偶极-偶极相互作用 .....	21
1.3.4.4 衍射理论 .....	22
1.3.5 近场光学显微镜的工作模式 .....	23
1.3.6 近场光学显微镜反馈机制.....	23
1.3.7 近场光学显微镜探针 .....	24
1.3.7.1 光纤探针 .....	24
1.3.7.2 硅悬臂梁探针 .....	26
1.3.8 近场光学显微镜的应用领域.....	28
1.3.9 近场拉曼光谱和成像研究进展 .....	29
1.3.9.1 有孔探针近场拉曼光谱仪器的工作模式 .....	29
1.3.9.2 有孔探针 SNOM 近场拉曼光谱技术的演进 .....	29
1.3.9.3 提高针尖光强 .....	30
1.3.9.4 有孔与无孔探针近场拉曼技术的比较 .....	31
1.3.9.5 基于 PSTM 的近场拉曼光谱和 SERS .....	32
1.3.9.6 常规近场拉曼光谱.....	33
1.3.9.6.1 近场共振拉曼光谱.....	33
1.3.9.6.2 拉曼光谱中的电场梯度效应.....	33
1.3.9.6.3 液-液界面的近场拉曼光谱.....	35
1.3.9.6.4 基于硅悬臂梁探针的近场拉曼光谱.....	36
1.3.9.7 近场 SERS 光谱 .....	37
1.3.9.8 有孔 SNOM 近场常规拉曼成像.....	37
1.3.9.8.1 纳米尺度化学分辨成像.....	37
1.3.9.8.2 硅表面残余应力的研究.....	39
1.3.9.9 有孔 SNOM 近场 SERS 成像 .....	39
1.3.9.9.1 真空低温下的近场 SERS 成像 .....	40
1.3.9.9.2 对 SERS 热点分布的研究 .....	40
1.3.9.9.3 对 SERS 机理的研究 .....	42

1.3.9.10 近场拉曼光谱和成像技术小结 .....	43
<b>1.4 分子吸附在表面金属层之下的 BM-SERS 体系</b> .....	<b>46</b>
<b>本论文工作的目的和设想</b> .....	<b>51</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>53</b>
<b>第二章 实验部分</b> .....	<b>68</b>
<b>2.1 实验药品</b> .....	<b>68</b>
<b>2.2 实验仪器</b> .....	<b>69</b>
2.2.1 电化学恒电位仪 .....	69
2.2.2 FE-SEM 场发射扫描电子显微镜 .....	69
2.2.3 XPS X 射线光电子能谱仪 .....	69
2.2.4 UV-Vis 紫外-可见吸收光谱仪 .....	69
2.2.5 红外光谱仪 .....	69
2.2.6 拉曼光谱仪 .....	70
2.2.6.1 激光器 .....	70
2.2.6.1.1 激光器的发展历史 .....	70
2.2.6.1.2 受激辐射原理 .....	70
2.2.6.1.3 激光器的结构 .....	70
2.2.6.1.4 常见的激光器及其波长 .....	71
2.2.6.2 分光系统 .....	72
2.2.6.3 检测系统 .....	73
2.2.6.3.1 光电倍增管 (PMT) .....	73
2.2.6.3.2 电荷耦合器件 (CCD) .....	73
2.2.6.3.3 雪崩二极管 (APD) .....	74
2.2.6.4 LabRam I 共焦拉曼光谱仪 .....	74
2.2.6.4.1 共焦显微技术 .....	74
2.2.6.4.2 光路系统 .....	76
2.2.7 近场光学显微镜 .....	79

2.2.7.1 共焦显微镜系统 .....	81
2.2.7.2 共焦拉曼系统 .....	81
2.2.7.3 原子力显微镜系统 .....	83
2.2.7.4 近场光学显微镜系统 .....	85
<b>2.3 电化学电解池 .....</b>	<b>88</b>
2.3.1 ORC 电解池 .....	88
2.3.2 电化学拉曼电解池（柱状电极） .....	89
2.3.3 电化学拉曼电解池（片状电极） .....	90
<b>参考文献 .....</b>	<b>90</b>
<b>第三章 银纳米基底上[Ru(Bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>的近场 SERS 光谱和成像 .....</b>	<b>92</b>
3.1 前言 .....	92
3.2 银纳米结构 SERS 基底的制备 .....	95
3.3 探针分子的选择 .....	98
3.4 基底的选择 .....	99
3.5 实验体系 .....	101
3.6 [Ru(Bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> 的 UV-Vis 吸收谱和远场 SERS 光谱 .....	102
3.7 [Ru(Bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> 的近场 SERS 和 SEF 光谱 .....	105
3.8 [Ru(Bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> 的近场 SERS 和 SEF 成像 .....	107
3.9 [Ru(Bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> 近场和远场 SERS 光谱的差异 .....	111
3.9.1 近场 SERS 谱峰位置的波动 .....	111
3.9.2 谱峰相对强度的差异 .....	115
3.9.3 SERS 谱峰位置的差异 .....	116
3.9.4 近场 SERS 谱图中的 IR 活性振动 .....	117
<b>本章小结 .....</b>	<b>118</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>120</b>



<b>第四章 银纳米基底上 PATP 和 R6G 的近场 SERS 和 SEF 成像</b> .....	125
<b>4.1 PATP 的近场 SERS 成像</b> .....	125
4.1.1 不同粒径银纳米粒子的 SERS 活性差异.....	125
4.1.2 PATP 的近场 SERS 光谱.....	128
4.1.3 PATP 的近场 SERS 成像.....	129
<b>4.2 R6G 的 SEF 成像</b> .....	131
4.2.1 近场荧光光谱.....	131
4.2.2 R6G 的远场 SERS 强度.....	132
4.2.3 R6G 的近场 SERS 光漂白效应.....	132
4.2.4 R6G 的近场 SEF 成像.....	133
<b>4.3 纳米粒子的 AFM 成像</b> .....	134
4.3.1 针尖的影响.....	135
4.3.2 不同信号源得到的 AFM 图像.....	136
4.3.3 AFM 扫描速度的影响.....	137
<b>本章小结</b> .....	138
<b>参考文献</b> .....	139
<b>第五章 BM-SERS 体系的电化学原位 SERS 研究</b> .....	142
<b>5.1 前言</b> .....	142
<b>5.2 BM-SERS 样品的制备</b> .....	143
5.2.1 ITO/AuNP/Al/AlO <sub>x</sub> /molecules/Au 样品的制备.....	143
5.2.2 ITO/Al/AlO <sub>x</sub> /Au/Molecules/AuNP 样品的制备.....	146
5.2.3 探针分子的选择.....	147
<b>5.3 铅欠电位沉积实验</b> .....	148
<b>5.4 随外层金膜厚度变化的 BM-SERS</b> .....	153
<b>5.5 BDT 取代反应</b> .....	154
<b>5.6 pH 变化的判据</b> .....	156
<b>5.7 XPS 表面元素判定</b> .....	158

5.8 变温原位 BM-SERS .....	159
5.9 电位阶跃实验 .....	163
5.10 电化学原位 BM-SERS .....	166
5.11 纳米粒子在顶层的电化学原位 BM-SERS .....	168
5.12 纳米粒子在顶层样品的 BDT 取代反应 .....	169
5.13 FDTD 和 Mie 理论模拟 .....	171
本章小结 .....	176
参考文献 .....	178
总结与展望 .....	181
在学期间发表论文 .....	185
致谢 .....	187

# Contents

<b>Chinese Abstract</b> .....	I
<b>English Abstract</b> .....	III
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Light Scattering, Raman Scattering and Surface-enhanced Raman Scattering</b> ..	1
1.1.1 Brief History of Raman Spectroscopy .....	2
1.1.1.1 Brief History of Raman Spectroscopic Technology .....	2
1.1.1.2 Brief History of Raman Instruments .....	3
1.1.2 Raman Spectroscopy Theory .....	4
1.1.2.1 Regular Raman Spectroscopy Theory .....	4
1.1.2.2 Comparison of Raman and IR .....	6
1.1.2.3 Comparison of Raman and Fluorescence .....	6
1.1.2.4 Applications of Raman Spectroscopy .....	7
1.1.2.5 Resonance Raman Spectroscopy .....	7
1.1.2.6 Surface-enhanced Raman Spectroscopy .....	8
1.1.2.6.1 Physical Mechanism .....	8
1.1.2.6.2 Chemical Mechanism .....	10
1.1.2.6.3 Enhancement Factor of SERS .....	11
<b>1.2 Surface-enhanced Fluorescence</b> .....	12
1.2.1 Comparison of SEF and SERS .....	12
1.2.2 Formation Theory of SEF .....	13
<b>1.3 Near-field Raman Spectroscopy and Imaging</b> .....	15
1.3.1 Resolution of Microscope .....	15
1.3.2 Diffraction Limit of Optical Resolution .....	16
1.3.3 Brief History of Scanning Near-field Optical Microscopy .....	17
1.3.4 Theory of Scanning Near-field Optical Microscopy .....	18
1.3.4.1 Radiating Dipole Theory .....	18
1.3.4.2 Bethe-Bouwkamp Theory .....	19
1.3.4.3 Dipole-dipole Interaction .....	21

1.3.4.4 Diffraction Theory .....	22
1.3.5 Working Modes of SNOM .....	23
1.3.6 Feedback Mechanisms of SNOM .....	23
1.3.7 Probes of SNOM .....	24
1.3.7.1 Optical Fiber Tip .....	24
1.3.7.2 Silicon Cantilever Tip .....	26
1.3.8 Applications of SNOM .....	28
1.3.9 The Development of Near-field Raman Spectroscopy and Imaging .....	29
1.3.9.1 Working Modes of Near-field Raman Instruments .....	29
1.3.9.2 Development of Near-field Raman Based on Aperture SNOM .....	29
1.3.9.3 Improving the Light Intensity Beneath Tip .....	30
1.3.9.4 Comparison of Aperture and Apertureless Near-field Raman Spectroscopy .....	31
1.3.9.5 Near-field Raman and SERS Based on PSTM .....	32
1.3.9.6 Regular Near-field Raman Spectroscopy .....	33
1.3.9.6.1 Near-field Resonance Raman Spectroscopy .....	33
1.3.9.6.2 Electric Field Gradient Effects in Near-field Raman Spectroscopy .....	33
1.3.9.6.3 Near-field Raman Spectroscopy in Liquid-Liquid Interface ...	35
1.3.9.6.4 Near-field Raman Spectroscopy Based on Cantilever Tip .....	36
1.3.9.7 Near-field SERS Spectroscopy .....	37
1.3.9.8 Aperture SNOM Near-field Raman Imaging .....	37
1.3.9.8.1 Chemical Resoluted Imaging at Nano-scale .....	37
1.3.9.8.2 Residual Stress Studies on Silicon Surface .....	39
1.3.9.9 Aperture SNOM Near-field SERS Imaging .....	39
1.3.9.9.1 Near-field Imaging in Vacuum and Low Temperature .....	40
1.3.9.9.2 Studies on SERS Hot Spots Distribution .....	40
1.3.9.9.3 Studies on SERS Mechanisms .....	42
1.3.9.10 Summary of Near-field Spectroscopy and Imaging .....	43
<b>1.4 BM-SERS System: The Molecules Adsorbed Beneath the Outermost Gold Layer</b> .....	46
<b>Purpose and Assumption of This Thesis</b> .....	51
<b>References</b> .....	53

<b>Chapter 2 Experimental Section</b> .....	68
<b>2.1 Experimental Reagents</b> .....	68
<b>2.2 Experimental Instruments</b> .....	69
2.2.1 Electrochemical Potentiostat.....	69
2.2.2 FE-SEM.....	69
2.2.3 XPS .....	69
2.2.4 UV-Vis.....	69
2.2.5 IR.....	69
2.2.6 Raman spectrometer .....	70
2.2.6.1 Laser.....	70
2.2.6.1.1 Brief History of Laser .....	70
2.2.6.1.2 Stimulated Radiation Theory .....	70
2.2.6.1.3 Structure of Laser .....	70
2.2.6.1.4 Regular Laser and Wavelength.....	71
2.2.6.2 Optical Splitting System.....	72
2.2.6.3 Measurement System .....	73
2.2.6.3.1 Photomultiplier (PMT) .....	73
2.2.6.3.2 Charge Coupled Device (CCD) .....	73
2.2.6.3.3 Avalanche Photodiode (APD) .....	74
2.2.6.4 LabRam I Confocal Raman Spectrometer.....	74
2.2.6.4.1 Confocal Microscopy.....	74
2.2.6.4.2 Beampath System .....	76
2.2.7 Scanning Near-field Optical Microscope .....	79
2.2.7.1 Confocal Microscope System .....	81
2.2.7.2 Confocal Raman System.....	81
2.2.7.3 AFM System .....	83
2.2.7.4 SNOM System.....	85
<b>2.3 Electrochemical Electrolytic Cell</b> .....	88
2.3.1 ORC Electrolytic Cell .....	88
2.3.2 Electrochemical Raman Electrolytic Cell (Columnar Electrode) .....	89
2.3.3 Electrochemical Raman Electrolytic Cell (Sheet Electrode) .....	90
<b>References</b> .....	90

## Chapter 3 Near-field SERS Spectroscopy and Imaging Study of

<b>[Ru(Bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> on Silver Nanoparticles-coated Substrates</b> .....	92
<b>3.1 Introduction</b> .....	92
<b>3.2 The Preparation of Silver Nano-structure SERS Substrate</b> .....	95
<b>3.3 Selection of Probe Molecule</b> .....	98
<b>3.4 Selection of Substrate</b> .....	99
<b>3.5 Experimental System</b> .....	101
<b>3.6 UV-Vis Absorption Spectrum and Far-field Spectrum of [Ru(Bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup></b> .....	102
<b>3.7 Near-field SERS and SEF Spectra of [Ru(Bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup></b> .....	105
<b>3.8 Near-field SERS and SEF Imaging of [Ru(Bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup></b> .....	107
<b>3.9 The Differences Between Near-field and Far-field SERS Spectra of [Ru(Bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup></b> .....	111
3.9.1 Fluctuation of Peak Position in Near-field SERS Spectra .....	111
3.9.2 Difference in Peak Relative Intensity .....	115
3.9.3 SERS Peak Position Difference .....	116
3.9.4 IR Active Vibrations in Near-field SERS Spectrum .....	117
<b>Summary</b> .....	118
<b>References</b> .....	120

## Chapter 4 Near-field SERS and SEF Spectroscopy and Imaging of PATP

<b>and R6G on Silver Nanoparticles-coated Substrates</b> .....	125
<b>4.1 Near-field SERS Imaging of PATP</b> .....	125
4.1.1 Difference of SERS Activities of Silver Nanoparticles in Different Size .....	125
4.1.2 Near-field SERS Spectroscopy of PATP .....	128
4.1.3 Near-field SERS Imaging of PATP .....	129
<b>4.2 Near-field SEF Imaging of R6G</b> .....	131
4.2.1 Near-field Fluorescence Spectroscopy .....	131
4.2.2 Far-field SERS Intensity of R6G .....	132
4.2.3 Near-field SERS Light Bleaching Effect of R6G .....	132
4.2.4 Near-field SEF Imaging of R6G .....	133
<b>4.3 AFM Imaging of Nanoparticles</b> .....	134
4.3.1 Influences of Tip .....	135

4.3.2 AFM Images Derived From Defferent Signal Sources .....	136
4.3.3 Influence of AFM Scanning Speed .....	137
<b>Summary</b> .....	138
<b>References</b> .....	139
<b>Chapter 5 Electrochemical In-situ SERS Study of BM-SERS System</b> .....	142
<b>5.1 Introduction</b> .....	142
<b>5.2 Preparation of BM-SERS Samples</b> .....	143
5.2.1 Preparation of ITO/AuNP/Al/AlOx/molecules/Au Samples .....	143
5.2.2 Preparation of ITO/Al/AlOx/Au/Molecules/AuNP Samples .....	146
5.2.3 Selection of Probe Molecules .....	147
<b>5.3 Pb UPD Experiment</b> .....	148
<b>5.4 BM-SERS with Different Thickness of Outermost Gold Layer</b> .....	153
<b>5.5 BDT Replacement Reaction</b> .....	154
<b>5.6 Determine by pH Changing</b> .....	156
<b>5.7 Surface Element Determine by XPS</b> .....	158
<b>5.8 Temperature In-situ BM-SERS</b> .....	159
<b>5.9 Potential step Experiment</b> .....	163
<b>5.10 Electrochemical In-situ BM-SERS</b> .....	166
<b>5.11 Electrochemical In-situ BM-SERS for Nanoparticle-on-top Samples</b> .....	168
<b>5.12 BDT Replacement Reaction for Nanoparticle-on-top Samples</b> .....	169
<b>5.13 FDTD and Mie Theory Simulations</b> .....	171
<b>Summary</b> .....	176
<b>References</b> .....	178
<b>Conclusion and Outlook</b> .....	181
<b>Publications</b> .....	185
<b>Acknowledgment</b> .....	187

## 摘要

表面增强拉曼散射 (SERS) 效应可以极大地增强吸附在特定金属纳米结构表面的分子 (离子) 的拉曼散射强度, 因而较为广泛地应用于电化学等界面科学和分析科学研究领域。为了全面发展表面增强拉曼光谱学和进一步拓宽其应用体系, 需要从更深的层次全面认识 SERS 机理。

SERS 效应作为纳米尺度下所具有的特殊光学效应而与纳米科学有密切的联系, 作为激光、分子和纳米结构三者相互联系的综合体而包含着深刻的物理和化学规律。然而, 传统的 SERS 研究往往只关注于 SERS 光谱所表现出的宏观图像和平均信息, 而忽略了从 SERS 信号所发生的纳米尺度之下对固体表面纳米结构与分子之间的相互作用进行研究, 进而在微观尺度之下更客观而具体地对 SERS 现象的本质进行分析。因此, SERS 现象和机理的研究需要发展在纳米体系下的检测方法和样品制备方法, 并应在研究过程中引入更多新型的纳米结构体系。基于这个想法, 本论文工作主要在以下几个方面开展研究, 并取得如下成果:

- 1) 将硅悬臂梁型近场光学显微镜 (SNOM) 与 SERS 光谱技术相结合, 发展和改进了近场 SERS 光谱及成像技术。由于 SNOM 与 SERS 的结合在技术上将面临很多实际困难, 例如近场激发信号极其微弱、纳米级微弱光谱的收集对实验精度和环境稳定性的苛刻要求等, 因此我们对实验体系和仪器工作状态分别进行了优化。
- 2) 获得了银纳米粒子 SERS 基底上  $[\text{Ru}(\text{Bpy})_3]^{2+}$  分子在纳米尺度下的近场 SERS 光谱和图像, 从中可以发现一些近场 SERS 效应特有的现象: 通过观察不同位置得到的近场 SERS 光谱可以发现, 在纳米尺度下, 由于分子所处局域环境不同而体现出不同的光谱特征; 此基底具有极高 SERS 活性的位点 (热点) 远多于表面增强荧光 (SEF) 热点, 且两者的分布并不完全一致。这可能是由多种因素的共同影响产生的结果, 这些因素包括: SERS 与 SEF 不同的增强效率、来自针尖和基底的淬灭作用, 以及产生 SERS 和 SEF 效应的分子数量不同。
- 3) 通过比较  $[\text{Ru}(\text{Bpy})_3]^{2+}$  分子在近场与远场 SERS 谱图可以发现几种差异: 近场 SERS 谱的峰位置随时间可发生变化。这可能主要是由于位于纳米结构间隙处局域化且无规则的不同的分子吸附态引起的; 在 532 nm 激光激发下, 远场 SERS 谱体现出的是典型的共振拉曼光谱, 而近场 SERS 光谱体现出的则是典型的非共振拉曼光谱。这可能是由于近场的电场梯度效应和针尖小孔处激光各向异性的极化引起的; 近场



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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库