

学校编码: 10384
学 号: 19820071152308

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

金属纳米粒子近场耦合效应及离散偶极
近似理论应用研究

Studies on Near-field Coupling Effects of Metal Nanoparticles and
Applications of Discrete Dipole Approximation

阮 芳 雄

指导教师姓名: 杨志林 副教授

专业名称: 光 学

论文提交日期: 2010 年 6 月

论文答辩时间: 2010 年 月

学位授予日期: 2010 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2010 年 月

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):

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

中文摘要	I
英文摘要	II
第一章 绪论	1
1.1 纳米体系的覆盖范围	1
1.2 纳米科技的发展	2
1.3 金属纳米粒子光学性质的研究背景和现状	3
1.4 研究金属纳米粒子线性光学性质和近场增强效应的目的和意义	5
1.5 本论文的工作	7
1.6 论文的结构	7
参考文献	9
第二章 应用解析方法研究类球形粒子的散射问题	16
2.1 引言	16
2.2 Mie 理论	16
2.2.1 传统的 Mie 理论	16
2.2.2 广义的 Mie 理论	19
2.2.3 Mie 理论研究钯球形纳米粒子的近场耦合效应	22
2.2.4 银球形纳米粒子二聚体耦合效应	28
2.2.5 消光/吸收谱与 SERS 增强谱之间的联系	30
2.2.6 不同金属纳米粒子二聚体 SERS 增强谱之间的比较	31
2.3 Gans 理论	32
2.3.1 Gans 理论基本原理	32
2.3.2 应用 Gans 理论研究棒状粒子光学性质	33
参考文献	35
第三章 任意形状粒子散射问题的数值方法-离散偶极近似	39
3.1 引言	39

3.2 离散偶极近似 (DDA) 方法的基本原理.....	39
3.3 DDA 应用软件 DDSCAT 的改进用法.....	44
3.3.1 DDSCAT 的使用条件及注意点.....	44
3.3.2 任意形状纳米粒子光谱的计算.....	48
3.3.3 电场分布图的绘制.....	58
3.4 应用 DDA 方法研究非球形纳米粒子的光学性质.....	60
3.4.1 金纳米棒的线性光学性质.....	60
3.4.2 金纳米立方粒子二聚体的近场耦合效应.....	62
参考文献.....	69
第四章 总结与展望	72
4.1 总结.....	72
4.2 工作展望.....	73
硕士期间发表的论文.....	74
附 录.....	75
致 谢.....	83

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Scopes of nano-materials	1
1.2 Developments of nanotechnology	2
1.3 Background and status of studies on optical properties of metal nanoparticles	3
1.4 Purpose of studies on linear optical properties and near-field enhancement effect of metal nanoparticles	5
1.5 Main content of this thesis	7
1.6 Structure of this thesis	7
References	9
Chapter 2 Studies on scattering problems of spherical nanoparticles by analytical approach	16
2.1 Introduction	16
2.2 Mie Theory	16
2.2.1 Conventional Mie Theory	16
2.2.2 Generalized Mie Theory.....	19
2.2.3 Studies on near-field coupling effect of palladium nanosphere by Mie theory	22
2.2.4 Coupling effects of silver nanosphere dimers	28
2.2.5 Relationship between scattering spectra and SERS enhancement spectra.....	30
2.2.6 Comparing SERS enhancements of various metal particles	31
2.3 Gans theory	32
2.3.1 The principle of Gans theory.....	32
2.3.2 Studies on the optical properties of nanorods by Gans theory	33
References	35

Chapter 3 A numerical method for scattering problems of arbitrary particles -DDA.....	39
3.1 Introduction	39
3.2 Discrete Dipole Approximation (DDA)	39
3.3 Improvements of software DDSCAT applied DDA	44
3.3.1 Application conditions and notices of DDSCAT	44
3.3.2 Calculations for spectra of nanoparticles with arbitrary geometries	48
3.3.3 Simulations of electric field distributions.....	58
3.4 Studies on optical properties of non-spherical particles by DDA	60
3.4.1 Optical properties of gold nanorods.....	60
3.4.2 Near-field coupling effect of gold nanocube dimers.....	62
References	69
Chapter 4 Summary and prospect	72
4.1 Summary	72
4.2 Prospect.....	73
List of publications.....	74
Appendixes.....	75
Acknowledgements.....	83

摘要

金属纳米粒子间的近场耦合效应对其远场光学和近场分布都有着巨大影响，它是形成表面增强拉曼散射（SERS）的增强“热点”的关键因素。本论文的中心工作是从理论上定量研究球形及非球形金属纳米粒子二聚体的线性光学性质和它们在SERS应用中的电磁场增强机理。

本文首先利用广义米氏散射理论（Generalized Mie）系统研究了球形钯、银等纳米粒子二聚体的线性光学性质及其SERS增强效应。计算表明，粒子间的近场耦合效应对粒子对的吸收、散射和消光光谱影响显著，表面等离子体激元共振峰的位置随粒子间隔的变小而显著红移。在耦合效应和尺寸效应的共同作用下，钯纳米粒子二聚体的表面平均SERS增强因子可达 $10^5 \sim 10^6$ 。通过对比发现消光谱的极值峰位与SERS的最大增强峰位之间均存在一定的偏离，这显示了表面等离子体激元共振对远场和近场的不同影响，我们对此进行了讨论。相关结果对揭示远场与近场的关联性及其探索过渡金属体系中表面增强拉曼散射的电磁场增强机理有较重要的科学意义。

本论文的另一重要工作是利用离散偶极近似（DDA）方法中的DDSCAT应用软件实现了对任意形状纳米粒子远场散射光谱的计算以及对纳米结构与光相互作用的近场分布图的绘制。通过改进源程序，实现了对随机排布的任意形状的金属纳米粒子远场散射谱的平均结果进行准确模拟，使理论计算对于优化实验参数具有了更大的参考价值。实现了对远场光谱中表面等离子体激元共振峰（SPR）所对应的粒子表面的近场分布图的绘制，这对于系统而直观地研究纳米结构体系在SERS中的电磁场增强具有较为重要的价值。

利用改进后DDA计算结果详细讨论了金纳米立方体二聚体中SPR耦合效应对粒子体系远场及近场光学性质的影响。随粒子间距的减小，耦合体系的纵向SPR吸收峰出现红移的现象，体系耦合处的最强电场由各项角位置逐渐移向中心部位形成“热点”。体系受尺寸效应影响，SPR吸收峰波长随粒子尺寸的增大而增大。

关键词：金属纳米粒子 光学性质 近场耦合效应 离散偶极近似

Abstract

The near-field coupling effect of metal nanoparticles has great influence on the far field spectra and the near field distributions, particularly on the enhanced ‘hot spot’ for the surface-enhanced Raman scattering (SERS). The main focus of this thesis is to theoretically study the quantitative dependence of the linear optical properties and electromagnetic (EM) enhancement mechanism.

The linear optical properties and the SERS effect of spherical palladium and silver nanoparticle dimers are analyzed theoretically using generalized Mie theory, firstly. The calculation results demonstrate that the near-field coupling effect greatly influences the absorption, scattering, and extinction spectra of nanoparticle dimers. The surface plasmon resonance wavelength red-shifts dramatically as the separation between nanoparticles decreases. Because of the near-field coupling between nanoparticles and the size effect, the averaged SERS enhancement factor over the entire nanoparticle surface of Pd dimer is in the range of 10^5 – 10^6 . The deviation between the position of the peak in the extinction spectrum and the wavelength for maximum surface-averaged enhancement for the Pd and Ag nanoparticle dimers indicates that localized surface plasmon resonance has different influences on the far and near fields. These theoretical results may help to reveal the relationship between the far and near fields, as well as understand the mechanism of electromagnetic enhancement in the surface-enhanced scattering of noble and transition metals.

Secondly, the available software DDSCAT which applies the discrete dipole approximation (DDA) method has been introduced and improved, in order to study absorption, scattering and electric-fields of metal nanostructures with arbitrary geometries. The modified DDSCAT can be used to calculate the averaged scattering spectra of arbitrary nanoparticles which are randomly distributed. And the near-field distributions corresponding to plasmon bands of the scattering spectra can also be simulated to further study the EM enhancement mechanism. Because of these unique

advantages, the calculation results of DDA method are more instructive for the experimental works than other numerical methods.

The calculation results of gold nanocube dimers by the improved DDSCAT reflect the great impacts of surface plasmon resonance (SPR) coupling effect on the far field and the near field. As the separation between nanoparticles decreases, the longitude plasmon band of the dimer with a fixed particle size red-shifts dramatically, and the maximum electric field at the gap cross-section gradually moves from the corners to the center region and forms 'hot spot'. The optical properties of nanoparticles (e.g., the intensity and position of plasmon resonance peaks) are also critically dependent on the size effect. At a fixed separation distance, the SPR band of gold nanocube dimers red-shifts gradually with increasing particle size.

Key Words: Metal nanoparticles; Optical properties; Near-field coupling effect; Discrete dipole approximation (DDA)

第一章 绪论

1.1 纳米体系的覆盖范围

化学的研究对象是原子、分子、离子，其大小一般小于 1nm。凝聚态物理所研究的对象是由原子、分子、离子组成的聚集体，尺寸一般大于 100nm。在这两个领域之间，存在一个重要的尺寸区域，其范围为 1—100nm。在该尺寸范围内的物质，其行为常常既不能用量子化学来解释，也不能遵循经典物理定律。在这些物质中，其电子能级既不像在原子、分子、离子中那样完全分立，也不像块体中那样形成连续的能带。它们中虽然也存在着强有力的化学键，但其价电子可以根据体系的尺寸在较大范围内运动。这些作用以及随尺寸改变发生结构变化的影响致使物质的物理性质、化学性质，如磁性、光学性质、熔点、比热容、表面活性等，随着尺寸的改变而发生变化。通常将三维空间中至少有一维处于纳米尺寸范围（1—100nm）的研究对象或由纳米尺寸范围的基本结构单元构成的研究对象称为纳米体系。它们具有小尺寸、表面与界面、量子尺寸和宏观量子隧道四大效应。按空间维数，这些基本结构单元可以分为三类：（1）零维单元，空间三维尺度均在纳米尺寸，如纳米粒子、原子团簇等；（2）一维单元，空间有两维处于纳米尺寸，如纳米线、纳米棒、纳米管、纳米电缆等；（3）二维单元，空间中有一维处于在纳米尺寸，如超薄膜、多层膜、超晶格等。因为这些单元往往具有量子性质，所以对零维、一维和二维的基本单元又有量子点、量子线、量子阱之称。纳米体系的性质与基本单元的组成、尺寸、结构及其相互作用密切相关。在涉及纳米科技范畴时，通常又将纳米体系的研究对象分为：

团簇（cluster）是指由几个、几十个原子、分子组成的尺寸范围在 1—10nm 的聚集体；

纳米粒子（nanoparticle）是指尺寸范围在 1—100nm 的固态粒子，可以是具有各种形状的非晶粒子、多晶粒子或单晶粒子；

纳晶（nanocrystal）是指纳米尺寸范围内的固态单晶粒子；

纳米结构材料（nanostructured material）、纳米尺寸材料（nanoscale material）或纳米相材料（nanophase material）都是指至少有一维处于纳米尺寸范围内的固态材料。

1.2 纳米科技的发展

19 世纪 60 年代随着胶体化学 (Colloid Chemistry) 的建立, 科学家们就开始了对于直径为 1~100 nm 的粒子系统即所谓胶体 (Colloid) 的研究, 但是当时的化学家们只是从化学的角度作为宏观体系的中介环节进行研究。美国诺贝尔奖获得者费曼在 1959 年初次提出从原子或分子的尺度上加工制造材料和器件的超前设想。此后 K. Kimoto 等人利用透射电子显微镜 (TEM) 观察结晶行为, 从而提出了“超微粒子结构”的新概念。1962 年久保 (Kubo) 及其合作者针对金属超微粒子的研究提出了著名的久保理论, 也就是超微颗粒的量子限制理论或称量子限域效应, 从而推动了实验物理学家向纳米尺度的微粒进行探索。20 世纪 70 年代末到 80 年代初, 科学家对一些纳米颗粒的结构、形态和特性进行了比较系统的研究。描述金属颗粒费米面附近电子能级状态的久保理论日臻完善, 在用量子尺寸效应解释超微颗粒的某些特性时获得成功。20 世纪 80 年代以后纳米材料和科技得到迅猛发展, 首先是科学家们相继研制出扫描隧道显微镜 (STM)、原子力显微镜 (AFM)、扫描近场光学显微镜 (SNOM)、红外光谱仪等一系列纳米表征技术, 这为纳米科学技术的发展与应用提供了可靠的技术保障。1991 年在美国巴尔的摩召开国际第一届纳米科学技术学术会议, 会议正式提出了纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学、纳米机械学等概念, 并决定出版纳米结构材料、纳米生物学和纳米技术的正式学术刊物从此纳米材料和科技正式登上科学技术的舞台, 形成了全球性的“纳米热”。1994 年在美国波士顿召开的 MRS 秋季会议上正式提出了纳米材料工程。它是纳米材料研究的新领域, 是在纳米材料研究的基础上通过纳米合成、纳米添加发展新型的纳米材料, 并通过纳米添加对传统材料进行改性, 扩大纳米材料的应用范围, 打开了基础研究和应用研究并行发展的新局面。进入 21 世纪, 纳米科技是科技产业革命的重要内容之一, 将其引入传统产业将使轻工业等制造加工业发生重大变革。它是高度交叉的综合性学科, 涵盖物理、化学、生物学、材料学和电子学等领域。它包含纳米科学和纳米技术两方面内容, 前者侧重于研究纳米体系的性质、结构, 探索性质和结构相互联系的内在规律等理论问题; 后者侧重于纳米体系的制备、研究方法和技术, 以及应用研究。纳米科技将推动各领域的技术创新, 将在人类社会的发展中发挥重大的作用[1-4]。

1.3 金属纳米粒子光学性质的研究背景和现状

金属纳米粒子特殊的光学性质在很早以前就引起了人们的注意。制造于4~5世纪的莱克格斯 (Lycurgus) 杯, 由于表面涂有胶体金 (即纳米金粒), 在发射光下呈红色而在折射光下呈绿色。后来具有不同颜色反应的金、银、铜等纳米粒子的溶胶被广泛应用于制作教堂玻璃等制品。虽然金属纳米粒子的光学性质获得一定的应用, 但是人们对其物理机制却是一无所知。法拉第最早认识到胶体金的颜色反应主要源自于纳米尺寸金粒子特殊的光学性质[5]。1908年Mie对此现象做出了最早的理论解释, 他通过严格的数学解析方法求解Maxwell方程组从而给出了各向同性球形微小粒子对光的吸收和散射系数[6]。球形粒子与光相互作用时, 只要知道粒子尺寸、介电函数及周围介质的介电常数就可以用Mie理论进行求解。该理论被广泛运用于计算球形粒子的电磁波散射问题, 是研究金属纳米粒子线性光学性质的最基本工具之一[7, 8]。由于Mie理论是唯一能对麦氏方程组进行严格数学解析求解的方法, 因而它也是检验其它各类新发展的数值计算方法合理性和准确性的重要标准。1912年, Gans对Mie理论进行了拓展, 用于解决椭球状粒子对光的吸收、散射及消光问题[9]。解析方法在解决类球形粒子的散射问题时具有不可替代的作用。然而随着纳米科技的发展, 纳米材料合成技术的不断提高, 纳米粒子的形状已经不再限制于球状或椭球状。通过物理或化学方法, 人们在合成尺寸及形状可控的纳米粒子方面不断取得突破, 规则边界条件的限制, 已经很难再通过解析的方式求解麦克斯韦方程组。同时, 随着透射电子显微镜 (TEM)、紫外可见吸收光谱 (UV-VIS)、表面增强拉曼光谱 (SERS) 等技术的发展, 金属纳米粒子的光学性质与材料、尺寸、形状、介电环境等因素的关系可得到准确、实时的表征。因此, 为了从理论上更深入地理解金属纳米粒子的光学性质以加速具有特定性质的纳米粒子的合成及实际应用, 在纳米科学的基础研究中各种数值计算方法相继被提出。目前, 用于描述金属纳米粒子光学性质的数值方法主要有: T矩阵法 (T-matrix methods) [10-12]、有限元法 (Finite element methods, FEM) [13-15]、边界元法 (Boundary Element Method, BEM) [16, 17]、离散偶极近似法 (Discrete dipole approximation, DDA) [18-22] 和时域有限差分法 (Finite differential-time domain, FDTD) [23-28] 等。其中 DDA方法具有消耗计算资源较小, 程序处理较简单, 应用灵活的特点, 并且可以

对任意形状和尺寸粒子的消光性质（吸收、散射）以及电磁场分布进行计算。因而近年来DDA方法受到了越来越广泛的关注，已经逐渐发展成为表征任意形状金属纳米粒子光学性质最重要的手段。随计算机技术的发展、纳米粒子合成技术的进步和先进光学测量技术的开发，使得数值处理方法得到改进、纳米粒子结构逐步实现有序化、实验数据大量积累。这些都从客观上为系统研究粒子的特殊形状、尺寸与其光学性质的普遍联系奠定了坚实的基础。

纳米粒子的合成、表征及其特殊的光电性质的研究和应用已成为当今纳米科学中的一个重要分支。从 20 世纪 90 年代以来，金属纳米粒子光学性质的研究进展更加迅速。各种形状和结构的金属纳米粒子（棒状，长椭球（米粒状），三角板，四面体，矩形条，立方体，核壳结构，笼状结构等）相继被合成，这些特殊形状的金属纳米体系受到广泛关注[29-41]。实验上合成的并分离可控长径比的金属纳米棒，可以采用 TEM 及 UV-Vis 实验表征手段和 Gans 理论计算方法对其线性光学性质进行系统研究。其中，金纳米棒粒子具有对称结构并且其吸收和散射光谱极值峰均在近红外区，Wei 和 El-Sayed 等人把它们用于光学成像和癌症的治疗[42, 43]。Halas 研究小组在电介质材料上均匀包裹一层金属制成核壳结构的纳米粒子，通过控制材料和结构参数调节粒子光谱，然后用于癌症的早期治疗[44, 45]。Schatz 及其合作者借助离散偶极近似方法对金属纳米壳的光学性质做了详细的理论分析[46]，Xu 则应用 Mie 理论对极薄电介质层包裹在金属内核上的纳米壳的光学性质进行了理论研究并得到了重要的结果[47]。田中群教授研究组利用过渡金属合成核壳结构粒子并把光谱调制紫外区，进而又从实验上和理论上（FDTD 方法）研究了不同结构参数对其光学性质的影响[48, 49]。

金属纳米结构所具有的特殊光电性质不但在医学方面有着重要应用，而且在生物传感器、化学传感器、增强拉曼光谱技术以及光热医疗、光通信器件等方面也有着广泛的应用 [50-54]。尤其是，增强拉曼光谱技术在表面等离子体光子学、纳米光学、生命科学、表面科学、纳米科学等领域具有重要意义，其发展前景受到物理学、化学、生物学和材料科学等学科众多科研人员的普遍关注，已成为当今极具学科交叉特色的科研热点之一。增强拉曼光谱学主要包括表面增强拉曼散射光谱（Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS）[55-57]，针尖增强拉曼散射光谱（Tip Enhanced Raman Spectroscopy, TERS）[58-60]，孔洞增强增

曼散射光谱 (Hole-Enhanced Raman Spectroscopy, HERS) [61, 62] 和壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱 (Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy, SHINERS) [63] 等。得益于 Nie, Kneipp, Xu 等人在单分子 SERS (Single Molecular SERS, SM-SERS) 方面的开创性工作 [64-66], SERS 已经发展成为具有单分子检测水平的新一代超高灵敏光谱技术。与此同时, 田中群教授研究组成功地将 SERS 研究拓展到一系列纯过渡金属体系, 极大地克服了 SERS 只能应用于 d 族金属体系的限制 [67, 68]。针尖增强拉曼散射 (Tip Enhanced Raman Scattering, TERS) 技术则可克服 SERS 信号只能源自处于粗糙表面或纳米粒子上的探针分子的缺点, 借助针尖与基底间的近场耦合效应, 可在单晶表面获取探针分子的高质量光谱信号。由于 TERS 可充分利用扫描探针显微镜空间分辨率高的优点, 因而它不但具备 SERS 高灵敏度的特点, 而且具有比 SERS 更佳的光谱空间分辨率 [69, 70]。在借鉴并发展了 TERS 的思想后, 田中群教授研究组最近提出了一种类似多针尖 TERS 的新的谱学增强技术即壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱 SHINERS [63]。SHINERS 借助核壳结构的纳米粒子简单而有效地获得单晶面上吸附分子的增强拉曼光谱信号, 未来有望发展成为与 SERS 和 TERS 互为补充的新一代高灵敏增强谱学技术。孔洞增强拉曼散射由于其增强热点位的稳定性和表面等离子激元共振的可调制性而受到了普遍的关注。该技术对深入理解增强拉曼散射及光通过有周期性孔洞的金属膜时的异常光透射 (Extraordinary optical transmission, EOT) 的物理机制非常有益 [71]。

1.4 研究金属纳米粒子线性光学性质和近场增强效应的目的和意义

纳米粒子的特殊性质与其微观结构有着密切的关系, 了解纳米材料的微观结构对认识纳米材料的特性及其应用十分重要。因此, 对纳米材料的结构和性能表征是纳米材料最重要的研究课题之一。在众多的表征手段中, 谱学方法独树一帜, 通过各种谱学技术, 不仅可以探知其微观结构的信息, 还可以了解纳米材料的许多性质, 特别是光学方面的性质。其中, 紫外-可见光 (Ultraviolet-Visible, UV-Vis) 谱是纳米材料谱学分析的基本手段。这种方法是指光子与基本粒子作用后, 粒子选择性吸收某些频率的能量后所给出的光谱。该光谱直接体现了金属纳米粒子的线性光学性质 (吸收、散射和消光)。它主要来自两种电子激发模式,

即单电子带间跃迁和电子集体振荡[72]。几十纳米或以上的贵金属纳米粒子能带结构与其体块能带结构相似，在光激发下 d 能带的单电子跃迁到费米能级之上的 sp 带，其光谱吸收波长基本在近紫外范围。吸收光谱的主要贡献则来自于电子集体运动的激发。对于像碱金属、镁、铝及贵金属这样金属材质的纳米粒子，导带电子的行为基本与自由电子相似，它们在外界光电场的激发下发生的集体振荡叫做等离子体振荡 (Plasma Oscillations)。贵金属纳米粒子的等离子体振荡便是由处于 s 基态的电子受激发而形成的。从量子力学角度，这种等离子体振荡可以看作是一种准玻色子，也就是表面等离子体激元 (Surface Plasmon)。表面等离子激元共振模可以在实验所测贵金属的光谱中体现出来。并且金属纳米粒子表面等离子激元共振模在光谱中的位置与金属粒子的材质、尺寸、形貌和介电环境有密切的联系[72]。

可控尺寸及形状的金属纳米粒子的制备、表征技术及其特殊的光学性质引起了科研工作者的广泛关注，90 年代中后期以来许多研究组用不同方法相继制备了不同尺寸及形状 (包括球状、棒状、三角状、棱柱体、立方体等) 的各类金属纳米粒子[73-78]。而 UV-Vis 光谱则成为其主要表征手段，UV-Vis 光谱可以用来监测纳米微粒的形成过程，并且通过其与理论计算结合，能够获得关于粒子颗粒度、结构等方面的许多重要信息。而在一定程度上则可以通过理论计算对光谱进行预测，对实验所测得的光谱模式进行识别，进而指导实验上合成特定结构和组分的金属纳米粒子。

独特的近场分布是金属纳米粒子的另一个重要性质。我们知道，SERS 增强的主要贡献来自于探针分子所吸附的金属纳米结构的电磁场增强。对于分子而言，作用的电磁场增强包括两部分，即局域场增强和拉曼偶极辐射增强。用式子表示为

$$M \approx M_{Loc}(\omega_L)M_{Rad}(\omega_R) \approx \frac{|E_{Loc}(\omega_L)|^2 |E_{Loc}(\omega_R)|^2}{|E_{Inc}|^2 |E_{Inc}|^2}。$$

并且由于拉曼频移通常较小可近似认为 $\omega_L \approx \omega_R$ ，于是 SERS 增强因子可近似表示

为 $M \approx \frac{|E_{Loc}(\omega_L)|^4}{|E_{Inc}|^4}$ ，可见 SERS 增强因子主要取决于局域电场的强度[79]。金属纳

米粒子的表面及附近容易形成较强的电磁场，可以比入射场高出几个数量级。并

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.

厦门大学博硕士论文摘要库