

钯纳米粒子体系中的近场耦合与 SERS 效应

阮芳雄^①, 张顺平^②, 李志鹏^②, 杨志林^{①②*}, 吴德印^③, 任斌^③, 徐红星^②

① 厦门大学物理系, 厦门 361005;

② 中国科学院物理研究所, 北京 100190;

③ 厦门大学化学系, 厦门 361005

* 联系人, E-mail: zlyang@xmu.edu.cn

2010-02-11 收稿, 2010-04-21 接受

国家自然科学基金(20703032)、国家重点基础研究发展计划(2009CB930703)和福建省自然科学基金(E0710028)资助项目

摘要 利用广义米氏散射理论(Generalized Mie)从理论上系统研究了球形钯纳米粒子二聚体的线性光学性质及其表面增强拉曼散射效应。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, 其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, 钯纳米粒子二聚体中“热点”位的最大 SERS 增强因子可达到 $10^7\sim 10^8$, 表面平均 SERS 增强因子可达 $10^5\sim 10^6$ 。通过对远场和近场的对比研究, 发现消光谱与粒子间的近场增强谱的谱型大致相同, 但消光谱的极值峰位与 SERS 的最大增强峰位之间存在一定的偏离, 这显示了表面等离子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探索过渡金属体系中表面增强散射的电磁场增强机理有较重要的科学意义。

关键词

表面增强拉曼散射
近场耦合
米氏散射
过渡金属
钯

金属纳米结构所具有的特殊光电性质使其在生物传感器、化学传感器、表面增强光谱技术以及光热医疗、光通信器件等方面有着广泛的应用前景^[1~5]。在表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)方面, 田中群教授研究组成功地从实验上将 SERS 研究拓展至铈、钯、镍、铂、钌等一系列具有重要应用价值的纯过渡金属体系^[6~14], SERS 平均增强因子可达 4 个数量级。从理论上探索过渡金属体系的 SERS 增强机理, 对过渡金属纳米粒子及其聚集体的光学性质进行系统研究, 具有十分重要的科学意义和应用价值^[15~17]。

SERS 特别是单分子 SERS 研究表明, 单个金属纳米粒子即使在局域表面等离子激元共振(localized surface plasmon resonance, LSPR)条件下, 其 SERS 的电磁场增强能力也仅有 3~4 个数量级, 高活性的 SERS 基底离不开金属纳米粒子间的近场耦合效应。徐红星研究员及其合作者通过理论与实验证实, 由

金属纳米粒子间的相互耦合效应而生成的 SERS“热点”(hot spot)是获取单分子拉曼光谱信号的关键原因^[18,19]。当金属纳米粒子相互靠近形成间隔数纳米的粒子对时, 在合适的激发光频率和偏振状态下, 粒子对的结合部位由于近场耦合效应而得到增强极为显著的局域电磁场, 即增强“热点”。“热点”位的 SERS 增强系数甚至可以达到 10^{12} 以上^[20,21]。因此, 为充分考虑近场耦合效应对金属纳米粒子的光学性质, 特别是 SERS 活性所起的关键性影响, 本文选择纳米粒子二聚体而非单个纳米粒子为研究对象进行理论研究。

金属纳米粒子的电磁场散射问题的理论计算方法分为数值算法和解析算法。数值算法主要有 T 矩阵法(T -matrix methods)^[22,23]、有限元法(finite element methods, FEM)^[24]、离散偶极近似法(discrete dipole approximation, DDA)^[25,26]和时域有限差分法(finite difference-time domain, FDTD)^[27~31]等, 而解析算法主要是指米氏(Mie's)散射理论。数值方法原则上可

英文版见: Ruan F X, Zhang S P, Li Z P, et al. Near-field coupling and SERS effects of palladium nanoparticle dimers. Chinese Sci Bull, 2010, 55, doi: 10.1007/s11434-010-4048-9

对各种形状的纳米粒子进行有效地近似计算,但对球形纳米粒子体系而言, Mie 理论由于能对麦克斯韦方程组进行严格的解析求解而具有特殊的优势. 它不但具有计算精确且快速的优势,而且计算结果的物理意义十分明确,是检验其他数值算法可靠性和准确性的重要标准之一. 传统的 Mie 理论 (conventional Mie)最早由丹麦物理学家 Lorenz 提出, 1908 年 Mie 发展为解释金溶胶颗粒光学性质的解析方法^[32], 之后被广泛应用于计算各种尺寸的球形颗粒的电磁场散射问题^[33,34]. 近年来 Mie 理论得到扩展和推广, 研究目标已经从原来的单个球形粒子扩展到多球体系, 实现了强耦合球形粒子体系中远场光谱的计算和近场分布图的绘制^[35-38]. 本文运用广义 Mie 理论对钯球形纳米粒子二聚体的光学性质进行了理论模拟, 详细讨论了粒子的间隔、大小、激发光频率及偏振状态等因素对消光谱及近场增强特性的影响, 探讨了体系中 SERS“热点”位的增强因子及可与实验值直接对比的表面平均 SERS 增强效应.

1 计算方法与计算模型

根据文献[35], 在传统 Mie 理论^[32]的基础上, 当平面波被球形粒子聚合体散射时, 可以把入射场作横电波 M_{mn}^j 和横磁波 N_{mn}^j 的无穷级数展开, 且矢量球谐函数(VSH) M_{mn}^j 和 N_{mn}^j 满足^[39]: $N_{mn}^j = \frac{1}{k} \nabla \times M_{mn}^j$, $M_{mn}^j = \frac{1}{k} \nabla \times N_{mn}^j$. 矢量球谐函数 M_{mn}^j 和 N_{mn}^j 可以简化记为 $|nmjp\rangle$, $p=1$ 对应 M_{mn}^j , $p=2$ 对应 N_{mn}^j , 则入射电磁场可以展开为

$$|i, E\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n (CM_{mn} |nm11\rangle + CN_{mn} |nm12\rangle), \quad (1)$$

$$|i, H\rangle = \frac{k}{i\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n (CM_{mn} |nm12\rangle + CN_{mn} |nm11\rangle). \quad (2)$$

对于平面波, 展开系数为

$$CM_{mn} = \frac{2\pi i^n}{n(n+1)} \left\{ -(iE_x - E_y) \sqrt{(n+m+1)(n-m)} Y_{n,m+1}^*(\hat{\mathbf{k}}) - (iE_x + E_y) \sqrt{(n-m+1)(n+m)} Y_{n,m-1}^*(\hat{\mathbf{k}}) + 2imE_z Y_{n,m}^*(\hat{\mathbf{k}}) \right\}, \quad (3)$$

$$CN_{mn} = \frac{2\pi i^n}{n(n+1)} \left\{ n \sqrt{\frac{(n+m+1)(n+m+2)}{(2n+1)(2n+3)}} (iE_x - E_y) Y_{n+1,m+1}^*(\hat{\mathbf{k}}) \right.$$

$$\left. -n \sqrt{\frac{(n-m+1)(n-m+2)}{(2n+1)(2n+3)}} (iE_x + E_y) Y_{n+1,m-1}^*(\hat{\mathbf{k}}) - (n+1) \sqrt{\frac{(n-m-1)(n-m)}{(2n-1)(2n+1)}} (-iE_x + E_y) Y_{n-1,m+1}^*(\hat{\mathbf{k}}) - (n+1) \sqrt{\frac{(n+m-1)(n+m)}{(2n-1)(2n+1)}} (iE_x + E_y) Y_{n-1,m-1}^*(\hat{\mathbf{k}}) + \left[\begin{array}{l} 2in \sqrt{\frac{(n+m+1)(n-m+1)}{(2n+1)(2n+3)}} Y_{n+1,m}^*(\hat{\mathbf{k}}) \\ -2i(n+1) \sqrt{\frac{(n+m)(n-m)}{(2n-1)(2n+1)}} Y_{n-1,m}^*(\hat{\mathbf{k}}) \end{array} \right] E_z \right\}, \quad (4)$$

式中 E_x, E_y, E_z 分别为入射电场 E 的三个正交分量, $\hat{\mathbf{k}}$ 为入射光方向单位矢量, $Y_{n,m}(\hat{\mathbf{k}})$ 为球谐函数.

根据多级散射理论^[35], 球形二聚体系统中粒子 1 和粒子 2 的各阶散射总场分别表示为

$$E_1^s = \sum_{n=1}^{\infty} (S_1 + S_2 M_{21} S_1) (M_{12} S_2 M_{21} S_1)^{n-1} = \frac{S_1 + S_2 M_{21} S_1}{1 - M_{12} S_2 M_{21} S_1}, \quad (5)$$

$$E_2^s = \sum_{n=1}^{\infty} (S_2 + S_1 M_{12} S_2) (M_{21} S_1 M_{12} S_2)^{n-1} = \frac{S_2 + S_1 M_{12} S_2}{1 - M_{21} S_1 M_{12} S_2}, \quad (6)$$

式中 S_1 和 S_2 是球粒子 1 和球粒子 2 对应的一阶散射场, M_{12} 和 M_{21} 表示球粒子 1 到球粒子 2 相互的坐标变换参量, n 为多级散射的阶数. 所以, 球形粒子二聚体的总散射场为

$$E^s = E_1^s + E_2^s = \frac{S_1 + S_2 M_{21} S_1}{1 - M_{12} S_2 M_{21} S_1} + \frac{S_2 + S_1 M_{12} S_2}{1 - M_{21} S_1 M_{12} S_2}. \quad (7)$$

通过球贝塞尔函数 j_n 和球汉克尔函数 $h_n^{(1)}$ 的转换式 $h_n^{(1)} = j_n + iy_n$, 构成电磁场矢量展开式的基矢函数 $|nm11\rangle$ 和 $|nm12\rangle$ 可以转化为第一类球汉克尔函数形式: $|nm31\rangle$ 和 $|nm32\rangle$. 为了有效计算双球粒子体系的散射场, 定义下列矩阵:

$$C_m = [CM_{m1} \quad CM_{m2} \quad \cdots \quad CM_{mn} \quad CN_{m1} \quad CN_{m2} \quad \cdots \quad CN_{mn}],$$

$$W_m^{E,h} = [[|1m31\rangle \quad |2m31\rangle \cdots |Nm31\rangle \quad |1m32\rangle \quad |2m32\rangle \cdots |Nm32\rangle]^T,$$

$$W_m^{H,h} = [|1m32\rangle |2m32\rangle \dots |Nm32\rangle |1m31\rangle |2m31\rangle \dots |Nm31\rangle]^T,$$

$$S_1 = [{}^1b_1 \quad {}^1b_2 \quad \dots \quad {}^1b_N \quad {}^1a_1 \quad \dots \quad {}^1a_N]^D,$$

$$S_2 = [{}^2b_1 \quad {}^2b_2 \quad \dots \quad {}^2b_N \quad {}^2a_1 \quad \dots \quad {}^2a_N]^D,$$

$$M_{12}^m = \begin{bmatrix} A_{m1}^{m1} & A_{m2}^{m1} & \dots & A_{mN}^{m1} & B_{m1}^{m1} & B_{m2}^{m1} & \dots & B_{mN}^{m1} \\ A_{m1}^{m2} & A_{m2}^{m2} & \dots & \dots & B_{m1}^{m2} & B_{m2}^{m2} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{m1}^{mN} & \dots & \dots & A_{mN}^{mN} & B_{m1}^{mN} & \dots & \dots & B_{mN}^{mN} \\ B_{m1}^{m1} & B_{m2}^{m1} & \dots & B_{mN}^{m1} & A_{m1}^{m1} & A_{m2}^{m1} & \dots & A_{mN}^{m1} \\ B_{m1}^{m2} & B_{m2}^{m2} & \dots & \dots & A_{m1}^{m2} & A_{m2}^{m2} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ B_{m1}^{mN} & \dots & \dots & B_{mN}^{mN} & A_{m1}^{mN} & \dots & \dots & A_{mN}^{mN} \end{bmatrix},$$

D 表示对角矩阵, N 为电多极矩数目. 在笛卡尔坐标系下, 经过数学推导可以得到散射电磁场矢量矩阵式为

$$E^s = \sum_{m=-N}^N C_m \frac{\sqrt{S_1 + S_2} M_{21}^m \sqrt{S_1}}{1 - \sqrt{S_1} M_{12}^m S_2 M_{21}^m \sqrt{S_1}} \sqrt{S_1} ({}^1W_m^{E,h}) + e^{ikd} \sum C_m \frac{\sqrt{S_2 + S_1} M_{12}^m \sqrt{S_2}}{1 - \sqrt{S_2} M_{21}^m S_1 M_{12}^m \sqrt{S_2}} \sqrt{S_2} ({}^2W_m^{E,h}), \quad (8)$$

$$H^s = \frac{k}{i\omega\mu} \sum_{m=-N}^N C_m \frac{\sqrt{S_1 + S_2} M_{21}^m \sqrt{S_1}}{1 - \sqrt{S_1} M_{12}^m S_2 M_{21}^m \sqrt{S_1}} \sqrt{S_1} ({}^1W_m^{H,h}) + e^{ikd} \sum C_m \frac{\sqrt{S_2 + S_1} M_{12}^m \sqrt{S_2}}{1 - \sqrt{S_2} M_{21}^m S_1 M_{12}^m \sqrt{S_2}} \sqrt{S_2} ({}^2W_m^{H,h}), \quad (9)$$

其中 d 为从球粒子 1 中心到球粒子 2 中心的位移矢量.

按照远场散射截面的定义^[32], 取包含粒子体系的任意封闭曲面为球面, 可以得到消光散射截面为

$$Q_{ext} = -\frac{1}{k^2} \text{Re} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \frac{1}{n(n+1)} \times (\langle s | nm31 \rangle \langle nm11 | i \rangle + \langle s | nm32 \rangle \langle nm12 | i \rangle) \right), \quad (10)$$

$$Q_s = \frac{1}{k^2} \text{Re} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \frac{1}{n(n+1)} \times (\langle s | nm31 \rangle \langle nm31 | s \rangle + \langle s | nm32 \rangle \langle nm32 | s \rangle) \right), \quad (11)$$

式中 $\langle s | nm31 \rangle$, $\langle s | nm32 \rangle$ 和 $\langle nm11 | i \rangle$, $\langle nm12 | i \rangle$ 分别为散射系数和入射系数.

本文对于钯纳米粒子二聚体的计算均是在广义 Mie 理论的基础上进行的. 金属钯的介电常数引自文献[40], 粒子所处的介电环境为空气(折射率为 1). 计算模型如图 1 所示, 两个完全相同的钯球形纳米粒子沿 z 轴排列且关于“中截面”对称, 粒子直径为 D , 粒子间间距为 d ; 入射光振幅为 1 V/m, 波矢 k 沿 y 轴正方向入射, 电场矢量 E 沿 z 轴方向振动.

2 结果与讨论

2.1 耦合效应

光与球形金属纳米粒子对相互作用时, 如果入射光的电场振动方向垂直于两粒子的连心线(垂直偏振激发模式), 此时粒子间表面等离子激元的耦合效应很小, 纳米粒子表面的局域电磁场增强能力也很弱, SERS 增强大致相当于两个孤立粒子各自引起的拉曼散射信号的简单叠加. 因此, SERS 增强因子与单粒子的 SERS 不会有大的变化, 增强能力在同一数量级. 当入射光的电场振动方向平行于粒子对的连心线时(平行偏振激发模式), 纳米粒子间的表面等离子激元耦合效应显著增强, 适当频率的入射光可通过激发局域表面等离子激元共振效应而在粒子结合部形成“热点”位. 对 SERS 增强能力相对较弱的过渡金属而言, 利用耦合效应创造高增强能力的 SERS“热点”是提高过渡金属表面吸附分子 SERS 信号的关键.

我们首先研究了粒径 $D = 100 \text{ nm}$ 的球形钯纳米粒子间的近场耦合效应对消光光谱的定量影响(平行偏振模式), 结果如图 2(a)所示. 从计算结果中可以看出, 单粒子消光谱极大值峰位在 335 nm, 处于紫

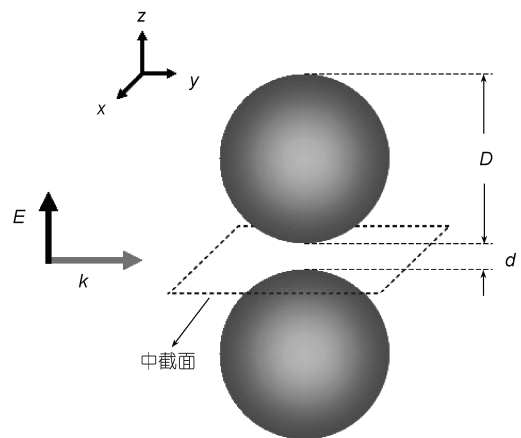


图 1 光与钯球形纳米粒子二聚体相互作用的计算模型图

外光范围;对粒子二聚体,随着粒子间距 d 不断缩小,粒子间的近场耦合效应变得越来越明显,消光极值位置逐渐发生红移并进入可见光区.当粒子间距分别为 $d = 30, 10, 4, 2, 1$ nm 时,与 LSPR 对应的消光谱的极大值峰位分别位于 401, 454, 497, 530, 566 nm.进一步的计算结果显示,粒子间距 d 远大于粒子直径 D 时,粒子间的耦合效应可以忽略,其光谱与单粒子完全相同.计算同时表明,随着粒子间距的不断缩小,等离子激元共振峰的强度亦逐渐增加,这表明粒子间的近场耦合强度不断提高.当粒子间距缩小为 2~1 nm 时,共振峰趋近于最大值.

耦合效应除对远场消光谱产生显著影响外,局域表面等离子激元共振同时会导致粒子表面局域电磁场相对入射光发生显著增强,这正是 SERS 中最主要的电磁场增强机理.我们定量研究了 Pd 纳米粒子二聚体中的 SERS 增强因子.为便于与实验值比较(设分子满单层均匀吸附),我们对粒子表面不同部位吸附的探针分子各自的 SERS 增强值分别计算,并最终求得表面平均的 SERS 增强因子,计算结果见图 2(b).计算中忽略探针分子拉曼频移的影响,并考虑到 SERS 强度近似正比于场强的四次方,我们计算了不同间距下粒子表面(取距粒子表面 0.01 nm 的包络面)电场增强的四次方的平均值,从而得到 SERS 的表面平均增强因子 $(E^4 / E_0^4)_{ave}$.结果表明,对 100 nm 的钯单粒子,最大 SERS 增强因子的激发波长为 442 nm,其最大增强因子不到 2 个数量级.对钯二聚体,随粒子间距 d 的不断缩小,最大 SERS 增强因子的激发波长逐渐增加.当粒子间距 d 分别为 30, 10, 4, 2, 1 nm 时,

最大 SERS 增强的激发光波长分别位于 537, 565, 584, 601, 651 nm 处.随着耦合效应的增强, SERS 的最大表面平均场增强因子不断增大.尤为显著的是,当 $d < 10$ nm 时,表面平均 SERS 增强因子从 10^3 开始呈现指数增长的特点.当 $d = 4$ nm 时达到 10^4 ,当粒子 $d = 1$ nm 时达到 5×10^5 .以上计算表明,间隔 $d = 1$ nm 的钯粒子二聚体的 SERS 增强因子比单粒子的 SERS 增强因子提高了 3 个数量级,这与实验中单粒子 SERS 活性极低是一致的.

通过比较图 2(a)和(b)可以发现,尽管消光谱极大值峰位与激发粒子最大表面平均 SERS 增强因子的激发光都随粒子间距的缩小而逐渐红移,但在相同粒子间隔下二者的极值位置并不完全相同,而是存在约 80~130 nm 的位移.这显示了等离子激元共振对远场(消光谱)及近场(SERS)的不同影响. SPR 对近场和远场影响不同可能有两个原因.一是远场消光谱反应的是各阶极矩的辐射性质,其强度正比于各阶极矩的极化强度,而通常高阶极矩对远场的贡献比较小;对近场,体系的偶极矩与更高阶极矩都对近场场强产生重大影响,且粒子间的 SPR 耦合作用使用使得高阶模的作用对近场影响增大,甚至在近场中占据主导地位.另一原因是近场增强实际上主要源自粒子散射的作用,而远场谱则包含了吸收与散射两部分.吸收谱中除了表面等离子激元共振吸收之外,带间吸收谱带也出现,这反应到谱上就是通常的吸收谱相比于散射谱有一定的蓝移.注意到这种差别对 SERS 实验研究具有重要的意义,即远场 UV-Vis 谱显示的 LSPR 峰位并非总是激发最佳 SERS

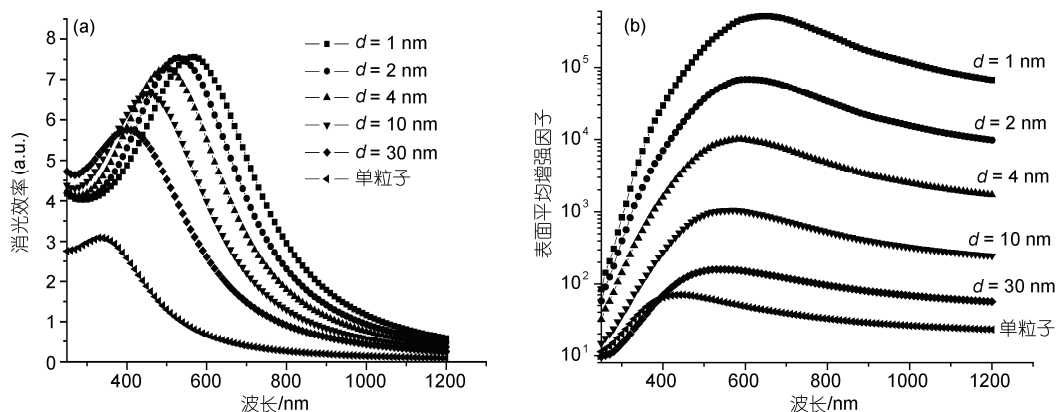


图 2 粒径 100 nm 的球形钯纳米粒子对在平行偏振模式下的光学性质随着粒子间隔变化图
(a) 消光谱; (b) 表面平均 SERS 增强因子随波长变化图

活性的激发波长,具有最大 SERS 增强的激发光波长通常比消光谱峰的极值峰位要红移一些.

为了更清楚地显示 LSPR 对远场和近场的不同影响,我们将粒径 $D = 100$ nm、间距为 $d = 1$ nm 的钯球形纳米粒子二聚体的消光谱及 SERS 增强因子随波长变化关系图进行归一化处理示于图 3. 图中的两条曲线分别为消光谱(虚线)和 SERS 表面平均增强谱 $(E^4/E_0^4)_{\text{ave}}$ (实线), 离散的计算点则对应热点处的 SERS 增强因子 (E_{max}^4/E_0^4) 随激发波长的变化关系. 可以看到, 消光谱极大值和表面平均场增强极大值的位置各自位于 566 nm 及 651 nm 处, 而粒子空间最大 SERS 增强和表面平均 SERS 增强曲线几乎重叠在一起(二者最大值相差约 2 个数量级, 此处做了归一化处理). 表面平均场增强谱峰相对于消光极值峰红移了近 85 nm, 这说明如果以消光极值峰位(等离子激元共振频率)激发表面均匀吸附有探针分子的钯纳米粒子, 可能无法得到最强的 SERS 信号. 同时, 从谱线中我们还可以看到, 粒子结合部位场强最大值谱线峰位与表面平均场增强极大值峰完全重合. 这说明钯纳米粒子二聚体的 SERS 活性主要取决于粒子结合部位“热点”处的增强能力, 即粒子间的近场耦合形成的“热点”是 SERS 信号的最主要来源.

为了对 Pd 二聚体的不同部分的 SERS 增强能力给出定量和直观的结果, 我们利用 Mie 理论计算了粒径为 100 nm、间隔为 1 nm 的钯球形纳米粒子对在 651 nm 激发光下的近场分布图. 计算中入射光的电矢量的偏振方向沿着两粒子的中心连线方向, 主要

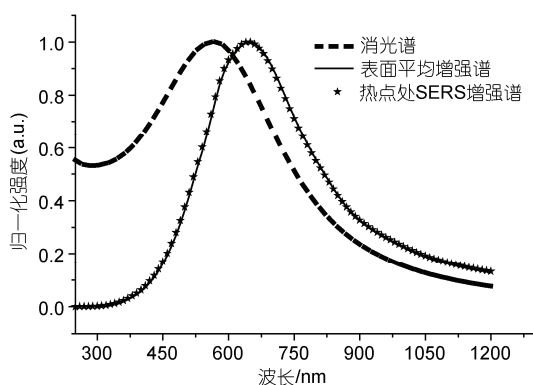


图 3 粒径 100 nm、间距 1 nm 的球形钯纳米粒子二聚体平行偏振模式下的消光谱、表面平均 SERS 增强谱及“热点”处 SERS 增强因子随波长变化谱线

结果见图 4. 从图 4(a)的粒子表面电场分布可以看到, 局域场增强主要处于两粒子互相靠近的耦合部位(即所谓的“热点”), 其他地方的增强能力则快速减弱. 表面场增强的计算结果表明, 紧密靠拢的金属钯球粒子由于 LSPR 的耦合效应而在粒子结合部位形成具有较强电磁场的“热点”位, 相对于入射场该“热点”位光强增强系数(电场增强的平方)约为 4 个数量级, 换算为 SERS 增强因子则近似为 8 个数量级(忽略拉曼频移的影响). 相对于单粒子表面, 这些“热点”处具有大得多的电磁场增强能力, 这正是单个金属纳米粒子 SERS 活性总远低于粒子聚集体原因.

图 4(b)给出了 Pd 粒子对耦合处横截面(中截面)的光强 (E^2) 分布图, 可用来更精确地观察钯纳米粒子对“热点”处的光电场分布. 从图中可以看出, 在粒子耦合部位横截面的中心数纳米范围内(“热点”中心)的光电场增强能力最强, 达到入射光强的 9105 倍, 即该处吸附分子的 SERS 电磁场增强因子将可达到约 8×10^7 , 接近 8 个数量级. 随着偏离中心“热点”位, SERS 增强能力呈现指数衰减. 从以上计算结果表明, 粒子结合部位易形成“热点”, Pd 纳米粒子二聚体“热点”处的探针分子的 SERS 增强因子可接近 8 个数量级.

2.2 尺寸效应

前述讨论均建立在尺寸为 100 nm 的钯粒子对的基础上. 事实上, 纳米粒子的光学性质同样受到粒子尺寸的影响, 这是由于金属粒子的尺寸效应会使经过粒子的电磁波产生相位延迟从而导致等离子激元共振峰的强度和位置均发生变化^[41,42]. 以下我们对钯纳米粒子对的粒子尺寸对近场耦合效应产生影响进行分析. 在平行偏振模式下, 保持纳米粒子二聚体的间距 $d = 1$ nm 不变, Mie 理论计算的消光谱图和表面平均电磁场增强随波长的变化结果见图 5. 从图 5(a)的消光谱中可以得到, 粒径为 $D = 40, 60, 80, 100, 120$ nm 粒子对的极值位置分别为 257, 381, 475, 566, 657 nm, 表明随粒径的不断增大, 等离子共振吸收峰会不断红移, 并且峰值不断递增. 图 5(b)为表面平均场增强因子与入射光波长的关系图, 图中粒径为 $D = 40, 60, 80, 100, 120$ nm 的极值位置分别为 379, 452, 530, 647, 732 nm. 计算结果表明, 当粒子间距固定不变时, 随粒径的不断增大, 粒子对表面场平均增强极大值峰位不断红移; 由图 5(b)还可以得出, 当粒子

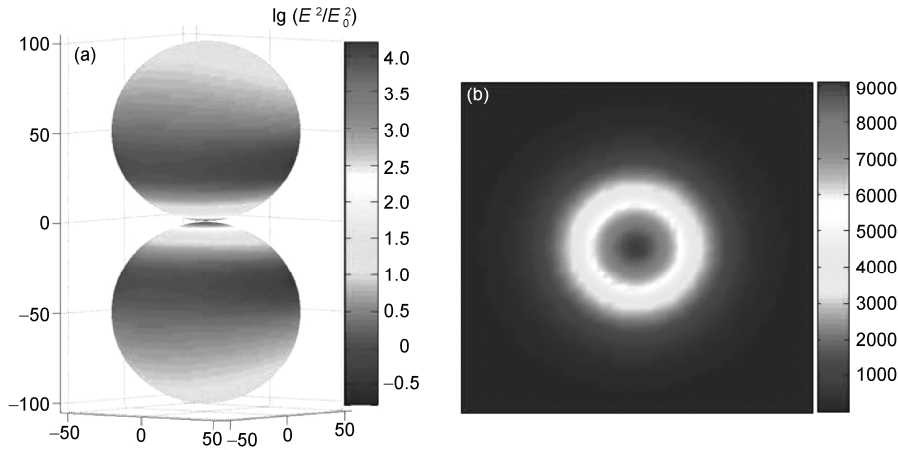


图4 粒径 100 nm、间距 1 nm 的球形钯纳米粒子对在 651 nm 入射光激发下的近场分布图
(a) 距粒子表面 0.01 nm 包围面的场增强分布图; (b) 在粒子中截面的电场(E^2)分布图

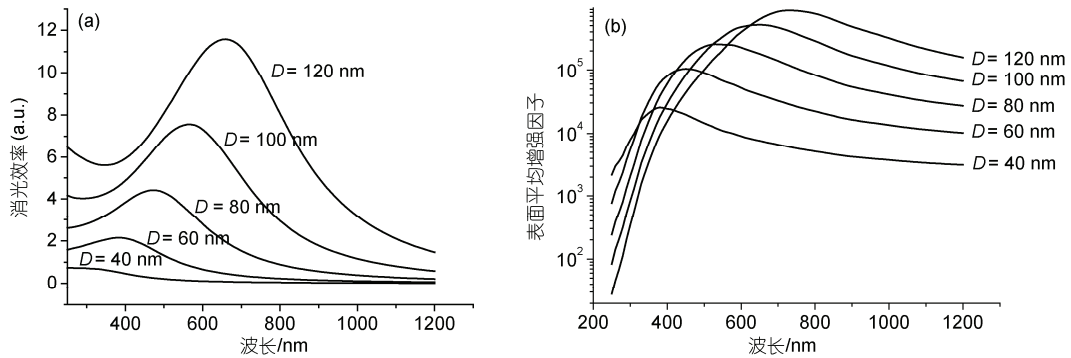


图5 间距固定为 $d = 1$ nm 的 Pd 纳米粒子对的平行偏振模式下, 消光谱与表面平均 SERS 增强谱随粒径大小变化图
(a) 消光谱; (b) 表面平均 SERS 增强谱

间距固定不变时, 电场增强极大值随粒径增大而增大, 从 $D = 40$ nm 的约 2.5×10^4 增大到 $D = 100$ nm 的 5×10^5 , 并且当粒径 $D \geq 100$ nm 时, 钯球形纳米粒子对表面场增强极值基本保持在五个数量级范围.

3 结论

利用广义 Mie 理论对钯纳米粒子对的近场耦合效应及 SERS 增强能力进行了定量计算. 对于固定粒径的球形钯纳米粒子对, 详细给出了 LSPR 共振峰随粒子间距缩小而不断红移及强度不断增大的变化规律. 对于钯球形纳米粒子对, 我们发现在适当的粒子

直径和间距下, SERS 的表面平均增强因子在平行偏振模式下可以达到 5 个数量级, 耦合“热点”处的最大 SERS 增强因子可接近 8 个数量级. 对 Pd 纳米粒子体系, 消光谱与最大 SERS 激发光波长之间存在一定的波长差, 这反映了 SPR 对远场及近场的不同影响, 具有最大 SERS 增强的激发光波长相对消光谱峰的极值峰位通常有所红移. 粒子的尺寸大小对粒子对的耦合效应也会产生影响, 通常尺寸较大的粒子具有更佳的 SERS 增强效应. 有关结果对过渡金属 SERS 增强机理的理解及实验优化具有一定的科学意义和应用价值.

致谢 衷心感谢厦门大学田中群院士在建模、结果讨论及写作过程中提供的建议及指导.

参考文献

- 1 Sonnichsen C, Alivisatos A P. Gold nanorods as novel nonbleaching plasmon-based orientation sensors for polarized single-particle microscopy. *Nano Lett*, 2005, 5: 301—304
- 2 Tian Z Q, Ren B, Li J F, et al. Expanding generality of surface-enhanced Raman spectroscopy with borrowing SERS activity strategy. *Chem Commun*, 2007, 34: 3514—3534
- 3 Huang X, El-Sayed I H, Qian W, et al. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 2115—2120
- 4 Ferry V E, Sweatlock L A, Pacifici D, et al. Plasmonic nanostructure design for efficient light coupling into solar cells. *Nano Lett*, 2008, 8: 4391—4397
- 5 Sukharev M, Seideman T. Phase and polarization control as a route to plasmonic nanodevices. *Nano Lett*, 2006, 6: 715—719
- 6 Tian Z Q, Ren B, Mao B W. Extending surface Raman spectroscopy to transition metal surfaces for practical applications 1. Vibrational properties of thiocyanate and carbon monoxide adsorbed on electrochemically activated platinum surfaces. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 1338—1346
- 7 Ren B, Lin X F, Yang Z L, et al. Surface-enhanced Raman scattering in the ultraviolet spectral region: UV-SERS on rhodium and ruthenium electrodes. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 9598—9599
- 8 Wu D Y, Li J F, Ren B, et al. Electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy of nanostructures. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 1025—1041
- 9 Li J F, Yang Z L, Ren B, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy using gold-core platinum-shell nanoparticle film electrodes: Toward a versatile vibrational strategy for electrochemical interfaces. *Langmuir*, 2006, 22: 10372—10379
- 10 Fan F R, Liu D Y, Wu Y F, et al. Epitaxial growth of heterogeneous metal nanocrystals: From gold nano-octahedra to palladium and silver nanocubes. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 6949—6951
- 11 Tian Z Q, Ren B. Adsorption and reaction at electrochemical interfaces as probed by surface-enhanced Raman spectroscopy. *Ann Rev Phys Chem*, 2004, 55: 197—299
- 12 Liu Z, Yang Z L, Cui L, et al. Electrochemically roughened palladium electrodes for surface-enhanced Raman spectroscopy: Methodology, mechanism and application. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 1770—1775
- 13 Cui L, Wang A, Wu D Y, et al. Shaping and shelling Pt and Pd nanoparticles for ultraviolet laser excited surface-enhanced Raman scattering. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 17618—17624
- 14 Ren B, Liu G K, Lian X B, et al. Raman spectroscopy on transition metals. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 388: 29—45
- 15 杨志林, 吴德印, 姚建林, 等. 镍电极的表面增强拉曼散射机理初探. *科学通报*, 2002, 47: 989—992
- 16 Xiong Y, McLellan J M, Chen J, et al. Kinetically controlled synthesis of triangular and hexagonal nanoplates of palladium and their SPR/SERS properties. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 17118—17127
- 17 Yang Z L, Li Y, Li Z P, et al. Surface enhanced Raman scattering of pyridine adsorbed on Au@Pd core/shell nanoparticles. *J Chem Phys*, 2009, 130: 234705
- 18 Xu H X, Bjerneld E J, Kall M, et al. Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced Raman scattering. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 4357—4360
- 19 Xu H X, Aizpurua J, Kall M, et al. Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering. *Phys Rev E*, 2000, 62: 4318—4324
- 20 Moskovits M, Tay L L, Yang J, et al. SERS and the single molecule. *Topics Appl Phys*, 2002, 82: 215—227
- 21 Kneipp K, Kneipp H, Bohr H G. Single-molecule SERS spectroscopy. *Topics Appl Phys*, 2006, 103: 261—278
- 22 Peterson B, Strom S. *T* matrix for electromagnetic scattering from an arbitrary number of scatterers and representations of $E(3)$. *Phys Rev D*, 1973, 8: 3361—3677
- 23 Mackowski D W, Mishchenko M I. Calculation of the *T* matrix and the scattering matrix for ensembles of spheres. *J Opt Soc Am A*, 1996, 13: 2266—2278
- 24 Brown R J C, Wang J, Milton M J T. Electromagnetic modeling of Raman enhancement from nanoscale structures as means to predict the efficacy of SERS substrates. *J Nanomater*, 2007, 1: 12086
- 25 Purcell E M, Pennypacker C R. Scattering and absorption of light by nanospherical dielectric grains. *Astrophys J*, 1973, 186: 705—714
- 26 Flatau P J, Fuller K A, Mackowski D W. Scattering by two spheres in contact: comparisons between discrete-dipole approximation and modal analysis. *Appl Opt*, 1993, 32: 3302—3305
- 27 Yang Z L, Aizpurua J, Xu H X. Electromagnetic field enhancement in TERS configurations. *J Raman Spectrosc*, 2009, 40: 1343—1348
- 28 Taflove A. *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method*. Boston, MA: Artech House, 1995

- 29 Novotny L, Bian R X, Xie X S. Theory of nanometric optical tweezers. *Phys Rev Lett*, 1997, 79: 645—648
- 30 Videen G, Sun W, Fu Q. Light scattering from irregular tetrahedral aggregates. *Opt Commum*, 1998, 156: 5—9
- 31 Ozbay E. Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions. *Science*, 2006, 331: 189—193
- 32 Mie G. Beitrage zur optik truber medien speziell kolloidaler matallosungen. *Ann Phys*, 1908, 25: 377—455
- 33 Xu H X, Kall M. Surface-plasmon-enhanced optical forces in silver nanoaggregates. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 246802
- 34 Comberg U, Wriedt T. Comparison of scattering calculations for aggregated particles based on different models. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer*, 1999, 63: 149—162
- 35 Xu H X. A new method by extending Mie theory to calculate local field in outside/inside of aggregates of arbitrary spheres. *Phys Lett A*, 2003, 312: 411—419
- 36 Xu H X. Calculation of the near field of aggregates of arbitrary spheres. *J Opt Soc Am A*, 2004, 21: 804—809
- 37 Li Z P, Xu H X. Electromagnetic energy flow near metal nanoparticles-II: Algorithms for the calculation of the light scattering of multi-spheres and photon energy transport via linear chains of Ag nanoparticles. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer*, 2007, 103: 394—401
- 38 Fuller K A. Optical resonances and two-sphere systems. *Appl Opt*, 1991, 30: 4716—4731
- 39 Stratton J A. *Electromagnetic Theory*. New York: McGraw-Hill, 1941
- 40 Johnson P B, Christy R W. Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd. *Phys Rev B*, 1974, 9: 5056—5070
- 41 Mock J J, Barbic M, Smith D R, et al. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *J Chem Phys*, 2002, 116: 6755—6759
- 42 Grady N K, Halas N J, Nordlander P. Influence of dielectric function properties on the optical response of plasmon resonant metallic nanoparticles. *Chem Phys Lett*, 2004, 399: 167—171