

天线共振子理论对吡啶分子在铁钴镍 衬底上 SERS 增强因子的计算

李佳伟^{1,2}, 白 莹¹, 莫育俊^{1*}, Wachter P^{3△}

1. 河南大学光学与光电子技术研究所, 河南 开封 475001
2. 陕西师范大学物理学与信息技术学院, 陕西 西安 710062
3. Laboratorium Für Festkörperphysik, ETH Zürich, 8093 Zürich, Switzerland

摘要 天线共振子模型是在研究表面增强拉曼散射增强机理过程中提出的理论。作为一项非常具有代表意义的工作, 文章利用天线共振子模型计算了吡啶分子 1010 cm^{-1} 特征振动模在过渡金属 Fe, Co, Ni 衬底上的表面增强拉曼散射增强因子; 给出了共振时三种金属增强因子与激发光能量的依赖关系; 研究了它们的表面粗糙度对增强因子的影响, 计算了能量为 0.89 eV 的入射光在不同表面粗糙度的三种金属衬底上的增强因子。计算结果表明, 它们在可见光范围增强因子不大, 这与已报道的实验结果一致; 但在红外波长却有大的增强因子, 可以达到 $10^4 \sim 10^7$, 有待实验检验。

主题词 表面增强拉曼散射; 增强因子; 天线共振子; 过渡金属

中图分类号: O433 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)03-0463-04

引言

表面增强拉曼散射 (surface-enhanced Raman scattering, 简称 SERS) 的发展, 经过物理、化学、生物、材料等各方面工作者多年的共同努力, 目前利用 SERS 技术已对大量系统进行了深入而广泛的研究, 有的甚至已经达到单分子检测水平^[1-9], 与光谱学领域中仅有的另一种单分子检测手段——荧光光谱并列成为具有极高灵敏度的检测手段, 但 SERS 技术具有更高的分辨率, 可以给出更丰富的信息, 并且在许多方面都有自己独特的优势^[1,4]。其不足之处是受到 SERS 选择衬底的限制。

自 20 世纪 70 年代中期表面增强拉曼散射的实验现象首次被报道以来, 经过大量的理论和实验研究, 已经提出了多种理论模型来试图解释这种现象, 但这种实验现象至今仍未得到令人满意的解释。目前一般认为, SERS 主要来源于物理增强与化学增强的共同作用, 只不过对于不同的体系, 二者的贡献份额不同。然而, 化学增强机理在最佳状态下也仅有约两个数量级的增强, 故物理增强应该是影响 SERS 信号强弱的关键因素。Mo 和 Wachter 曾提出天线共振子模型, 对吡啶分子吸附在粗糙银、铜表面的 SERS 现象, 特别是表面粗糙度对增强因子的影响和实验结果进行了合理解释^[10]。

该模型解释了在可见光激发下, 银表面粗糙度 100 nm 、铜表面粗糙度 50 nm 有最大增强的实验事实; 同时还可得出在近紫外光激发下, 银表面上得不到 SERS 效应。

过渡金属 SERS 效应的研究对扩展 SERS 技术的应用以及对 SERS 机理的认识有重要的意义, 虽然在早期 Yamada 等人就有过渡金属可以作为 SERS 增强衬底的实验报道^[11,12], 之后关于这方面的研究又趋于沉闷, 没有人继续报道和重复这方面的工作。只是到前些年才又出现了有关这方面的实验报道。田中群等研究小组采用多种特殊的表面预处理方法和高灵敏度的共焦拉曼显微系统, 在 Ni, Co, Fe 等一系列过渡金属表面上得到了一些吸附质的高质量 SERS 信号^[13-15]。他们从实验结果估算出的增强因子在可见光范围约为 $2 \sim 4$ 个数量级^[16]。

过渡金属 SERS 增强理论方面的研究也一直很少, 虽然早期 Cline 等人曾从理论上预言了过渡金属具有弱的 SERS 效应^[17], 但是该理论由于无法得到实验证实因而未得到学术界的重视。只是到近些年这方面的理论研究才稍显活跃, 杨志林等用二维阵列椭球理论模型对 Ni 等过渡金属的增强进行了理论计算^[18]。只有同时进一步加强对过渡金属 SERS 效应的理论研究, 才能促进过渡金属 SERS 效应的理解和应用。

本文基于天线共振子模型理论对过渡金属 Fe, Co, Ni

收稿日期: 2005-01-12, 修订日期: 2005-04-20

基金项目: 国家自然科学基金(10274019)资助项目 * 通讯联系人 △河南大学名誉教授

作者简介: 李佳伟, 1980 年生, 中国科学院金属研究所硕士, 现工作于陕西师范大学物理学与信息技术学院

衬底上的表面增强拉曼散射的增强因子做了理论计算和讨论，并以吡啶分子 1010 cm^{-1} 特征振动模为代表，给出了具体计算数据。根据本文提出的模型和计算方法也很容易对其他衬底和分子的 SERS 效应和相关现象进行预计。以期对过渡金属 SERS 效应的机制有更进一步的认识，为其在多学科中更广泛和深入的应用提供支持和借鉴。

1 天线共振子模型理论

粗糙金属表面的突出物或各种微粒可以被看作位于电磁场中的天线振子，如图 1 所示。它们既可以吸收电磁波，也可以发射电磁波。当电磁波波长和粒子尺寸之间满足一定条件时，电磁波在粒子中将发生共振，此时辐射场最大；同时，吸附在粒子表面上分子的拉曼散射光（也是一种电磁辐射）强度也会受到天线振子的增强，从而产生 SERS 效应。

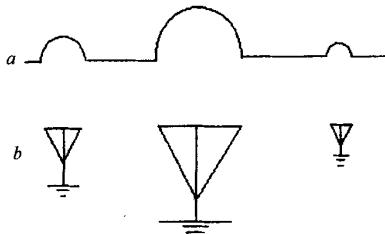


Fig. 1 Physical image of antenna resonance

a, real rough metal surface; b, abstracted antenna resonance model

由天线共振子理论知，发生共振的条件是^[10]

$$d_0 = \frac{1}{4} \lambda_{\text{mat}} \quad (1)$$

式中， d_0 为发生共振时的粒子尺寸， λ_{mat} 为入射光在粒子（介质）中的波长。因为在这种情况下，金属纳米微粒中自由电子没有回复力，所以这种情况下它对介电常数的贡献并不重要。可得

$$\lambda_{\text{mat}} = \lambda_i / \sqrt{\epsilon_1^b} \quad (2)$$

式中， λ_i 为入射光在真空中的波长， ϵ_1^b 为束缚电子贡献的介电常数的实部。将(2)式代入(1)式得

$$d_0 = \frac{1}{4} \lambda_i / \sqrt{\epsilon_1^b} \quad (3)$$

众所周知，一个电磁振荡系统的品质因数 Q 的值为介电常数的实部与虚部之商，对于这种情况，即为

$$Q = \epsilon_1^b(\omega) / \epsilon_2^b(\omega)$$

式中， ϵ_2^b 为束缚电子贡献的介电常数的虚部。

当系统满足共振条件（即 $d=d_0$ ）时，电磁场振幅将会被增强 Q 倍。考虑到入射光场与散射光场都会受到天线振子的增强，因此共振时总的散射信号的增强因子（倍数）为

$$E_F \approx Q_i^2 \cdot Q_s^2$$

其中，

$$Q_i = \frac{\epsilon_1^b(\omega_i)}{\epsilon_2^b(\omega_i)}, Q_s = \frac{\epsilon_1^b(\omega_s)}{\epsilon_2^b(\omega_s)}$$

下脚标 i 和 s 分别对应于入射光场和散射光场的物理量。因此可得

$$E_F \approx \left[\frac{\epsilon_1^b(\omega_i)}{\epsilon_2^b(\omega_i)} \right]^2 \cdot \left[\frac{\epsilon_1^b(\omega_s)}{\epsilon_2^b(\omega_s)} \right]^2 \quad (4)$$

非共振 ($d \neq d_0$) 时，设粒子尺寸与增强因子之间的函数关系为洛伦兹线型，则(4)式可以表示为

$$E_F \approx \left[\frac{Q_i^2}{\left(\frac{d_0 - d}{d_0} \right)^2 Q_i^2 + 1} \right] \cdot \left[\frac{Q_s^2}{\left(\frac{d_0' - d}{d_0'} \right)^2 Q_s^2 + 1} \right] \quad (5)$$

式中， $d_0 = \frac{1}{4} \lambda_i / \sqrt{\epsilon_1^b(\omega_i)}$ ， $d_0' = \frac{1}{4} \lambda_s / \sqrt{\epsilon_1^b(\omega_s)}$ ， $Q_i = \frac{\epsilon_1^b(\omega_i)}{\epsilon_2^b(\omega_i)}$ ， $Q_s = \frac{\epsilon_1^b(\omega_s)}{\epsilon_2^b(\omega_s)}$ 。

从(5)式中可看出，当 $d_0 \approx d_0' \approx d$ 时发生共振，此时(5)式回到(4)式。

如果我们知道某种衬底的 $\epsilon_1^b(\omega)$ ， $\epsilon_2^b(\omega)$ 及其表面粗糙度，就可以根据(5)式计算这种衬底在不同 ω （即不同激发波长）下的增强因子。(5)式也可以预期在特定条件下何种表面粗糙度时具有最大的增强。由于这种增强的根源是电磁场的增强，所以(5)式还可以推广到其它电磁现象的增强中去。

关于金属中束缚电子对介电常数的贡献，可以从 Drude 自由电子模型理论^[18] 和相关的公式得到

$$\epsilon_1^b = \epsilon_1 - \epsilon_1^f = \epsilon_1 + 4\pi^2 \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} - 1 \quad (6)$$

$$\epsilon_2^b = \epsilon_2 - \epsilon_2^f = \epsilon_2 - 4\pi^2 \frac{\omega_p^2 \tau}{(1 + \omega^2 \tau^2) \omega} \quad (7)$$

其中， ϵ_1 ， ϵ_2 分别是金属的总介电常数的实部和虚部， ϵ_1^f ， ϵ_2^f 是金属中自由电子对介电常数贡献的实部和虚部， ω_p 为体相等离子体共振频率， τ 为体相驰豫时间。

2 相关参数的计算

2.1 金属总介电常数的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2

可以从实验测出的金属折射率 n 和消光系数 k 计算得出，

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (8)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (9)$$

本文计算中所用 n ， k 值引自文献[19]。（文献给出的 n ， k 值是一些离散的数据点）

2.2 金属体相等离子体共振频率 ω_p

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{4\pi^2 m \epsilon_0}}$$

其中， N 为自由电子体密度，可由计算得出。 e 为电子电量， m 为电子质量。

同时， ω_p 也可由实验测出。当 ω 小于 ω_p 时，金属反射性强，且反射比在相当的频宽内基本保持恒定；当 ω 接近 ω_p 时，金属反射性锐减；当 ω 大于 ω_p 且远离 ω_p 时，金属反射性又增强少许^[18]。

2.3 驰豫时间 τ

τ 的测量值与实验条件（如温度、样品）密切相关^[20]。表 1 是室温下对 Fe, Co, Ni 三种金属的驰豫时间 τ 的测量值^[20]。

Table 1 Relaxation time of the three metals

	Fe	Co	Ni
$\tau/10^{-15}$ s	9.12	12.3	11.3

3 增强因子的计算结果

我们选择了具有代表性的吡啶分子 1010 cm^{-1} 特征模(即: $\hbar(\omega_r - \omega_s) = 0.125\text{ eV}$)进行了具体计算。图2是满足共振条件时,增强因子 E_F 同入射光能量间的关系。另外,我们还在具有很大增强因子的近红外区选定了 0.89 eV 入射光能量时,仔细计算了该模的 E_F 同表面粗糙度之间的关系,见图3。

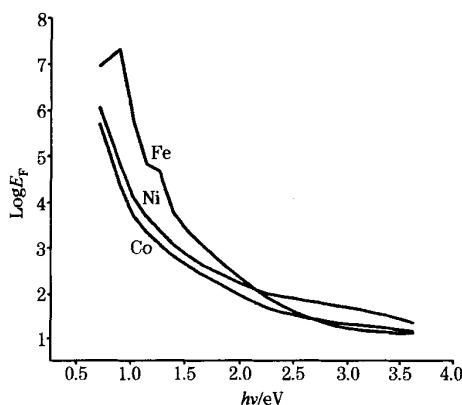


Fig. 2 Dependence of enhancement factor on different exciting energies of the three metals at resonance

我们之所以没有选定 FT-Raman 所用的 $1.06\text{ }\mu\text{m}$ (1.17 eV) 波长来进行类似图3的计算,是因为文献[19]中并没有给出该激发能量下的 n, k 值,当对 1.17 eV 时的 n, k 值进

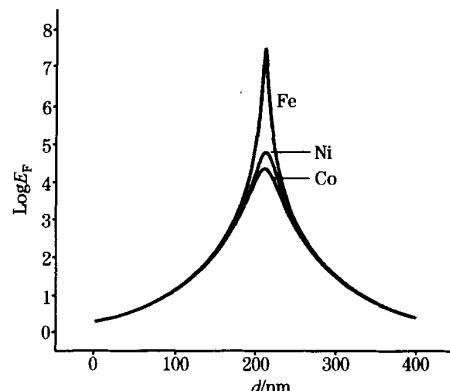


Fig. 3 Dependence of enhancement factor on surface roughness of the three metals with 0.89 eV excitation

行线性内插法计算时,对结果造成了很大的误差;再加之计算出的增强因子在 0.89 eV 时最大,所以采用了 0.89 eV 进行计算。

4 讨 论

图2表明:不同能量的入射光激发下,三种金属衬底在可见光部分的增强因子不大,约为 10^2 ,与已有文献的报道值一致^[16];但在红外光波区计算结果却可达到 $10^4\text{--}10^7$ 的增强。从我们的计算可以看出三种金属衬底的 SERS 效应比较近似,其中尤以铁衬底在红外和可见光长波区域增强效果最好。

能量为 0.89 eV 的光入射到不同粗糙度的 Fe, Co, Ni 金属衬底上时,均在粗糙度约为 210 nm (对应于此时的共振尺寸)时增强因子达到最大。这一结果提醒人们在这种情况下,为了获得最佳的 SERS 增强效果,应该制作表面粗糙度均匀分布在这一定范围内的粗糙衬底。

参 考 文 献

- [1] Nie S M, Emory S R. *Science*, 1997, 275: 1102.
- [2] Kneipp K, Kneipp H, Itzkan I, et al. *Chem. Rev.*, 1999, 99: 2957.
- [3] Mo Y J, Mattei G, Paganon M. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 66: 2591.
- [4] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78: 1667.
- [5] Emery S R, Nie S M. *Anal. Chem.*, 1997, 69: 2631.
- [6] Emery S R, Nie S M. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102: 493.
- [7] Xiao T, Ye Q, Sun L. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 632.
- [8] Kneipp K, Kneipp H, Kartha V B, et al. *Phys. Rev. E*, 1998, 57: R6281.
- [9] DU Yin-xiao, YIN Guo-sheng, YIN Yan-feng, GAO Ying, MO Yu-jun(杜银霄, 尹国盛, 尹延锋, 高 影, 莫育俊). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2003, 23(4): 718.
- [10] Mo Y, Mörprke I, Wachter P. *Solid State Commun.*, 1984, 50: 829.
- [11] Yamada H, Yamamoto Y. *Chem. Phys. Lett.*, 1981, 77: 520.
- [12] Yamada H, Yamamoto Y, Tani N. *Chem. Phys. Lett.*, 1982, 86: 397.
- [13] Tian Z Q, Ren B, Mao W. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 1338.
- [14] CAO Pei-gen, XU Hao-yuan, CAO Wen-dong, et al(曹佩根, 徐浩元, 曹文东, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2000, 20(6): 800.

- [15] Yao J L, Pan G P, Xue K H, et al. Pure Appl. Chem., 2000, 72: 221.
- [16] YANG Zhi-lin, WU De-yin, YAO Jian-lin, et al(杨志林, 吴德印, 姚建林, 等). Chinese Science Bulletin(科学通报), 2002, 47: 989.
- [17] Cline M P, Barber P W, Chang R K. J. Opt. Soc. Am. B, 1986, 3: 15.
- [18] MO Dang(莫 党). Solid Optics(固体光学). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 1996. 42.
- [19] Johnson P B, Christy R W. Phys. Rev. B, 1974, 9: 5056.
- [20] Abelès F. Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys. Holland: North-Holland Pub. Comp.-Amsterdam, 1966: 61.

Calculation of the SERS Enhancement Factors of Pyridine Molecules Adsorbed on the Substrates of Fe, Co and Ni Using Antenna Resonance Model

LI Jia-wei^{1,2}, BAI Ying¹, MO Yu-jun^{1*}, Wachter P³△

1. Institute of Optics and Photoelectronic Technology, Henan University, Henan Kaifeng 475001, China
2. School of Physics and Information Technology of Shanxi Normal University, Xi'an 710062, China
3. Laboratorium Für Festkörprperphysik, ETH Zürich, 8093 Zürich, Switzerland

Abstract The theory of antenna resonance model is a theory advanced in the investigation of the mechanism of surface enhanced Raman scattering. In the present paper, as a representational example the authors have calculated the enhancement factors of the vibrational mode $1\ 010\ \text{cm}^{-1}$ of pyridine molecules adsorbed on the metal substrates of Fe, Co and Ni through this model. The dependence of the enhancement factor of Raman scattering on different incident energy at resonance was studied and that on surface roughness of the three metals with the excitation of 0.89 eV was brought forward. As a result, the enhancement factors in visible region are small, but they are rather large (10^4 - 10^7) in infrared region.

Keywords Surface enhanced Raman scattering; Enhancement factor; Antenna resonator; Transition metal

(Received Jan. 12, 2005; accepted Apr. 20, 2005)

* Corresponding author

△: Honorary professor of Henan University

如何学习天线设计

天线设计理论晦涩高深，让许多工程师望而却步，然而实际工程或实际工作中在设计天线时却很少用到这些高深晦涩的理论。实际上，我们只需要懂得最基本的天线和射频基础知识，借助于 HFSS、CST 软件或者测试仪器就可以设计出工作性能良好的各类天线。

易迪拓培训(www.edatop.com)专注于微波射频和天线设计人才的培养，推出了一系列天线设计培训视频课程。我们的视频培训课程，化繁为简，直观易学，可以帮助您快速学习掌握天线设计的真谛，让天线设计不再难…



HFSS 天线设计培训课程套装

套装包含 6 门视频课程和 1 本图书，课程从基础讲起，内容由浅入深，理论介绍和实际操作讲解相结合，全面系统的讲解了 HFSS 天线设计的全过程。是国内最全面、最专业的 HFSS 天线设计课程，可以帮助你快速学习掌握如何使用 HFSS 软件进行天线设计，让天线设计不再难…

课程网址: <http://www.edatop.com/peixun/hfss/122.html>

CST 天线设计视频培训课程套装

套装包含 5 门视频培训课程，由经验丰富的专家授课，旨在帮助您从零开始，全面系统地学习掌握 CST 微波工作室的功能应用和使用 CST 微波工作室进行天线设计实际过程和具体操作。视频课程，边操作边讲解，直观易学；购买套装同时赠送 3 个月在线答疑，帮您解答学习中遇到的问题，让您学习无忧。

详情浏览: <http://www.edatop.com/peixun/cst/127.html>



13.56MHz NFC/RFID 线圈天线设计培训课程套装

套装包含 4 门视频培训课程，培训将 13.56MHz 线圈天线设计原理和仿真设计实践相结合，全面系统地讲解了 13.56MHz 线圈天线的工作原理、设计方法、设计考量以及使用 HFSS 和 CST 仿真分析线圈天线的具体操作，同时还介绍了 13.56MHz 线圈天线匹配电路的设计和调试。通过该套课程的学习，可以帮助您快速学习掌握 13.56MHz 线圈天线及其匹配电路的原理、设计和调试…

详情浏览: <http://www.edatop.com/peixun/antenna/116.html>



关于易迪拓培训:

易迪拓培训(www.edatop.com)由数名来自于研发第一线的资深工程师发起成立,一直致力于专注于微波、射频、天线设计研发人才的培养;后于 2006 年整合合并微波 EDA 网(www.mweda.com),现已发展成为国内最大的微波射频和天线设计人才培养基地,成功推出多套微波射频以及天线设计经典培训课程和 **ADS**、**HFSS** 等专业软件使用培训课程,广受客户好评;并先后与人民邮电出版社、电子工业出版社合作出版了多本专业图书,帮助数万名工程师提升了专业技术能力。客户遍布中兴通讯、研通高频、埃威航电、国人通信等多家国内知名公司,以及台湾工业技术研究院、永业科技、全一电子等多家台湾地区企业。

我们的课程优势:

- ※ 成立于 2004 年, 10 多年丰富的行业经验
- ※ 一直专注于微波射频和天线设计工程师的培养, 更了解该行业对人才的要求
- ※ 视频课程、既能达到了现场培训的效果, 又能免除您舟车劳顿的辛苦, 学习工作两不误
- ※ 经验丰富的一线资深工程师主讲, 结合实际工程案例, 直观、实用、易学

联系我们:

- ※ 易迪拓培训官网: <http://www.edatop.com>
- ※ 微波 EDA 网: <http://www.mweda.com>
- ※ 官方淘宝店: <http://shop36920890.taobao.com>