

针尖增强拉曼光谱技术的应用

指导教师: 任斌 教授

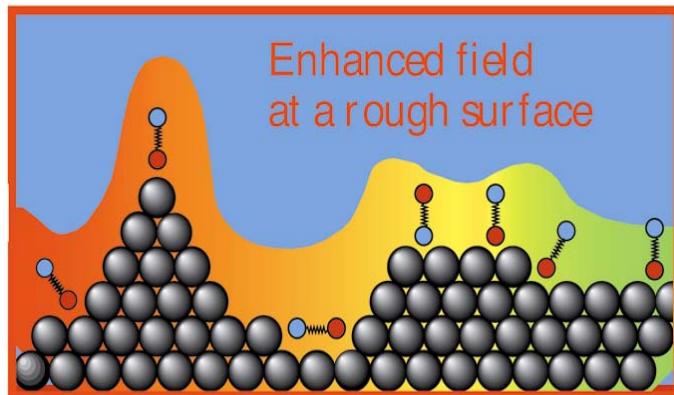
助研: 刘郑 博士生

王翔 硕士生



厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室

表面增强拉曼光谱(SERS)



- 纳米级粗糙的表面
- 激发局域化的等离子体共振
- 分子所处的表面局域电场得到增强
- 极大提高了拉曼信号强度

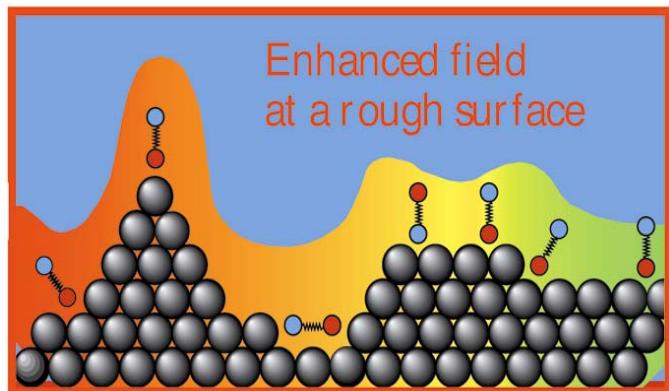
表面增强因子:

- 一般粗糙表面 $10^2 \sim 10^6$
- 单分子检测 $> 10^{12} (10^{14})$

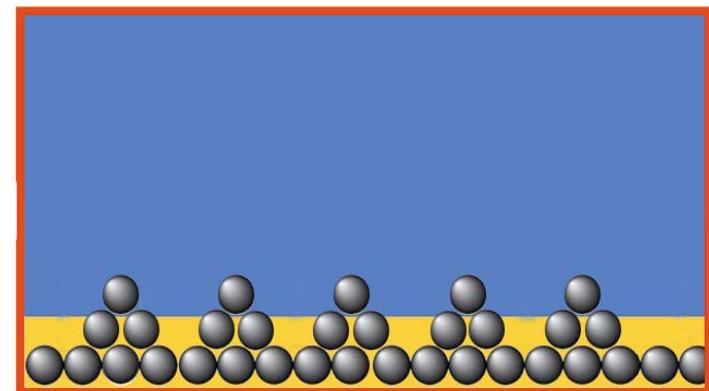
- 只有 Ag, Cu, Au 等少数金属基底才具有很强的SERS
- SERS基底表面粗糙无序
- 理论模拟困难

提高SERS的普适性: 表面适用性的拓展

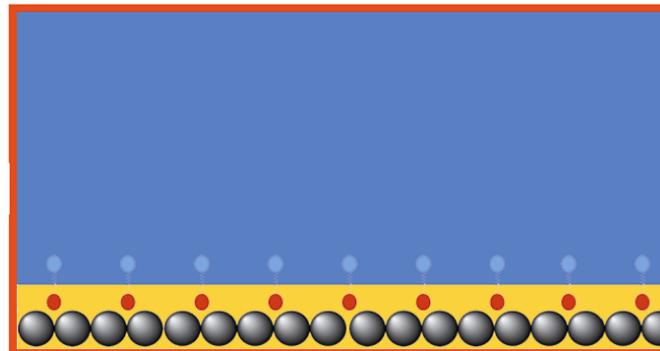
粗糙无序表面



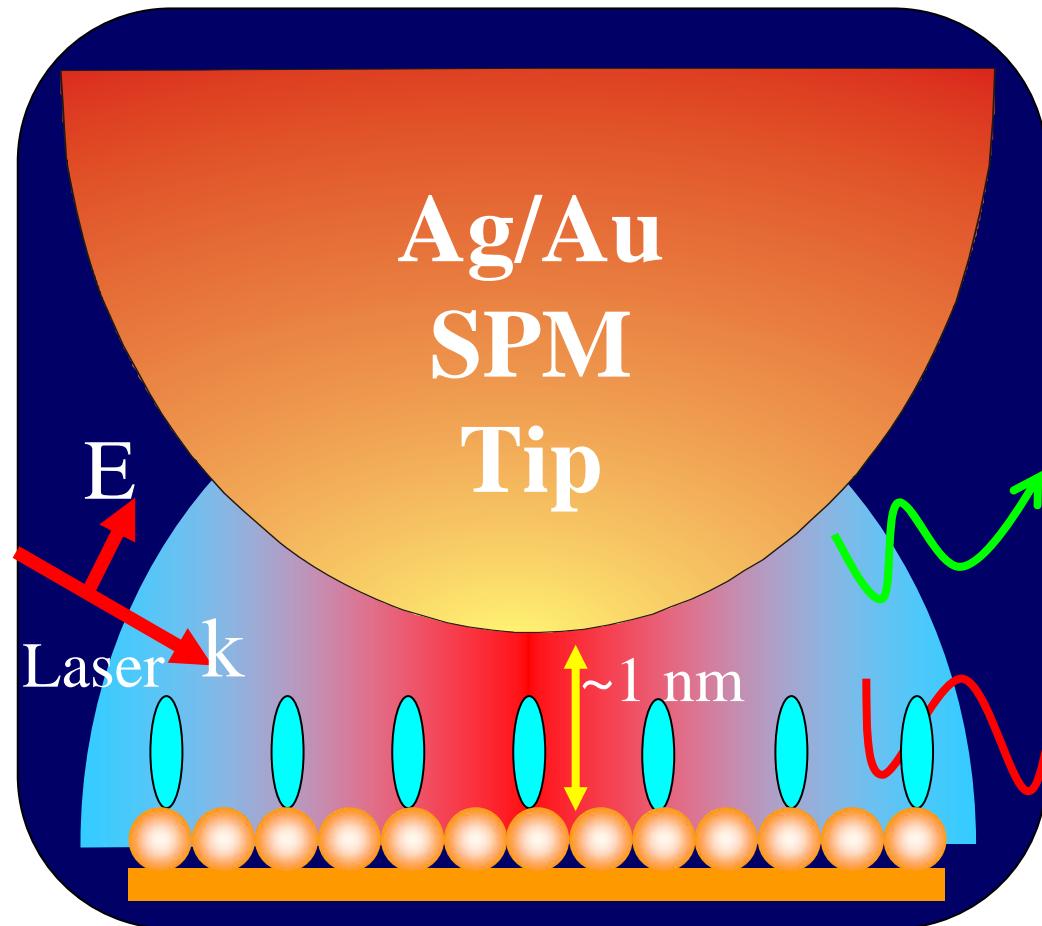
粗糙有序表面



单晶表面



针尖增强拉曼光谱 (TERS)



要点:

◆ 针尖

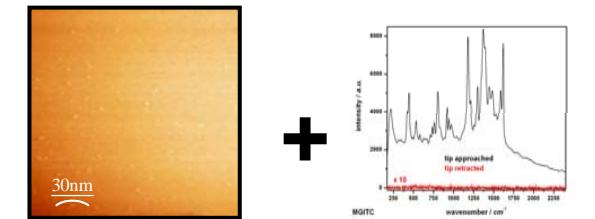
◆ 激光入射角度
和偏振方向

◆ $h(v)$ - 样品的
间距

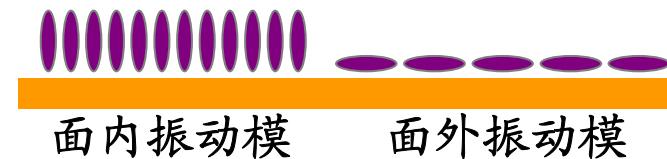
基底不受限制；确定的增强源 **TERS > SPM+Raman**

TERS的特点

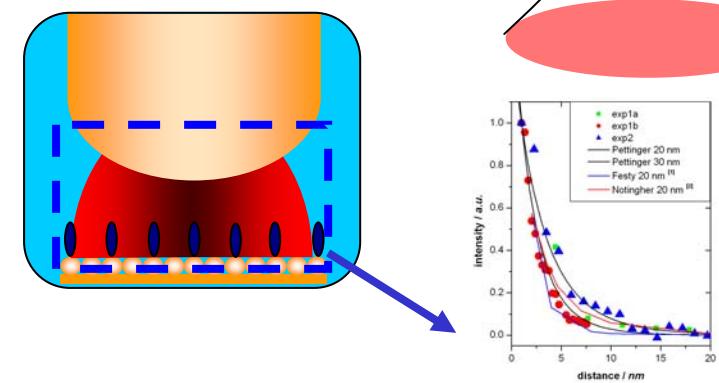
- 同时获得表面形貌和拉曼光谱(化学)信息



- 高灵敏度,可以研究光滑甚至单晶电极表面
- 可以判断吸附分子的取向



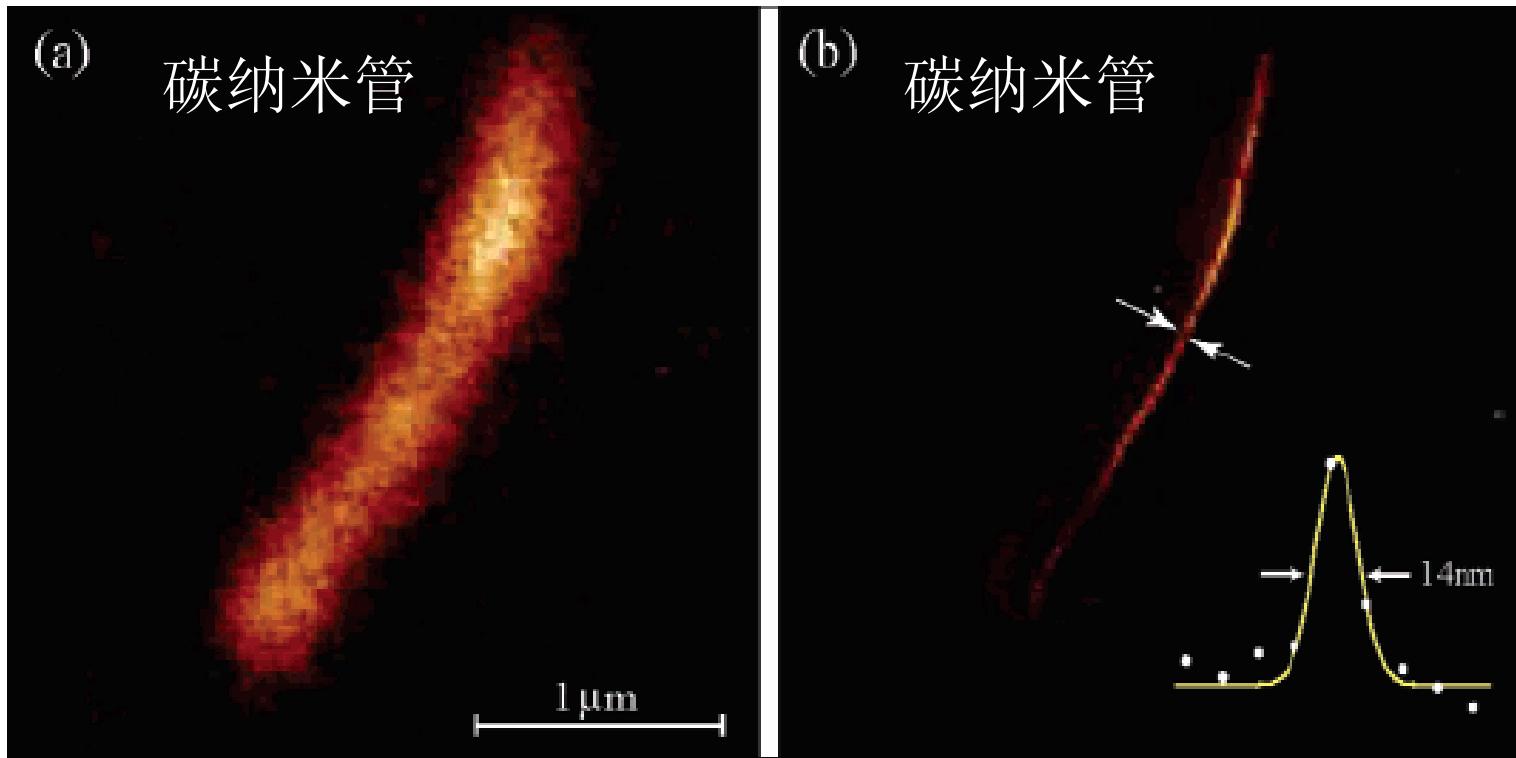
- 高空间分辨率,可以研究纳米级不均匀性的体系



- 化学和物理作用分离,探讨SERS机理
- 可以直接验证电磁场增强机理

国际上TERS研究实例

TERS的高空间分辨率研究

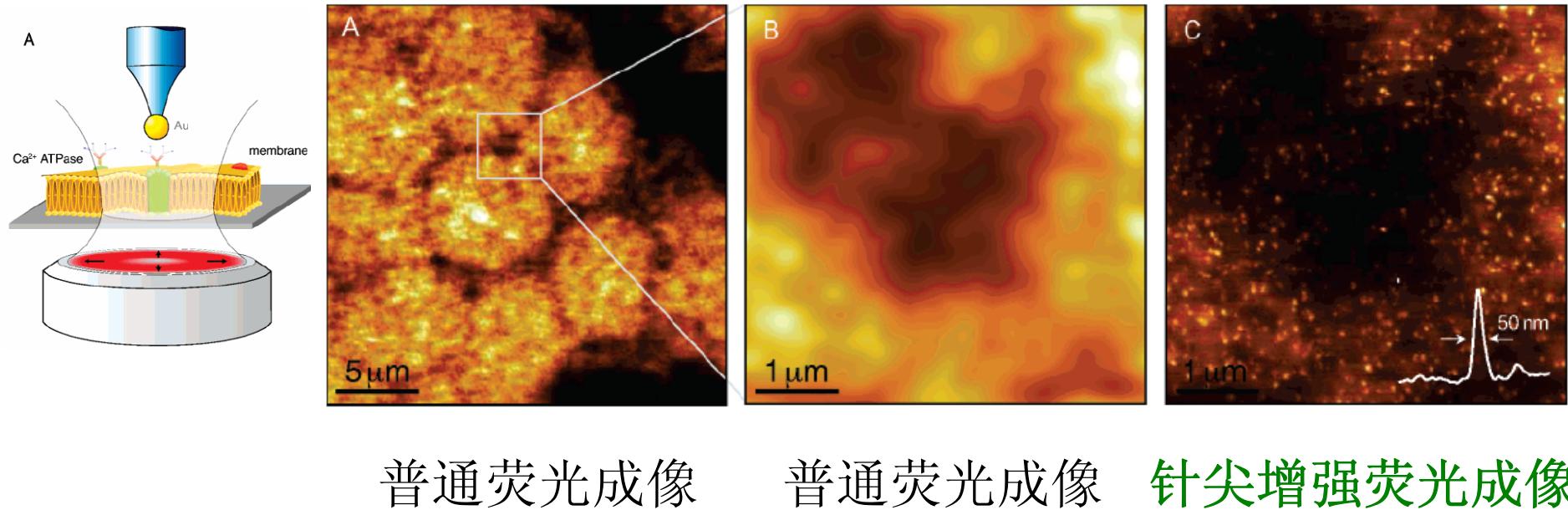


共焦显微拉曼像
分辨率: **275 nm**

TERS成像
分辨率: **14 nm**

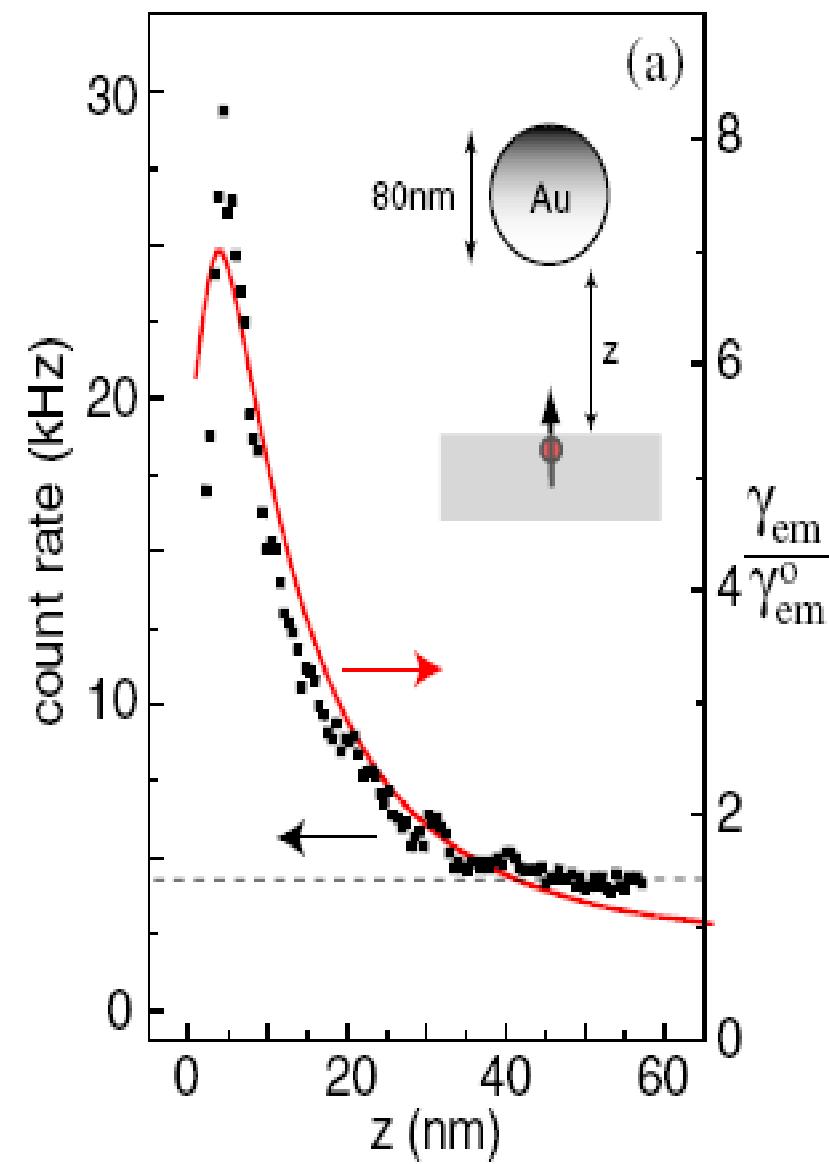
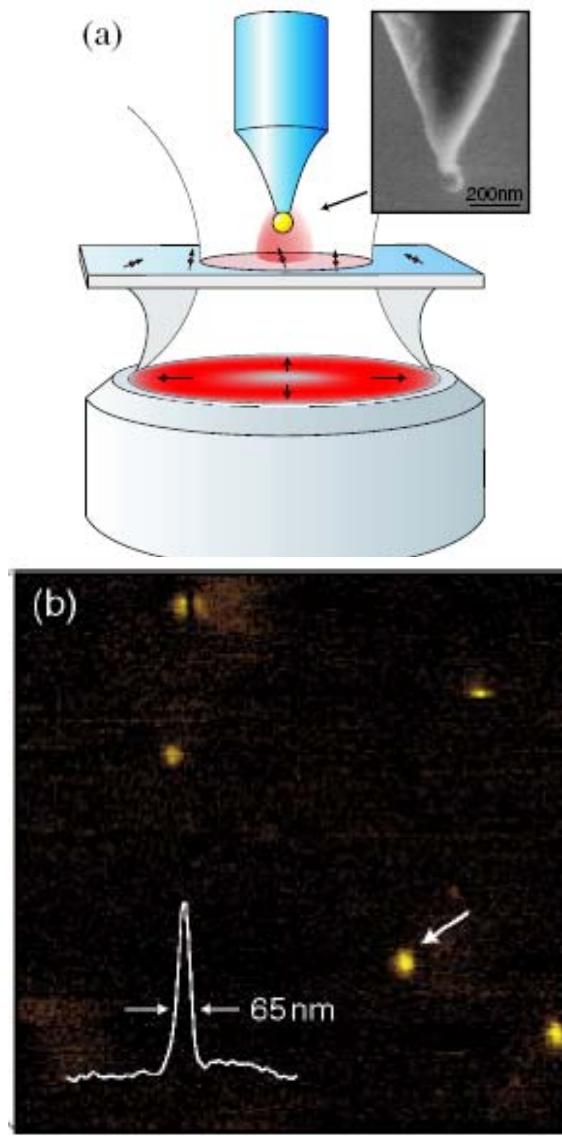
Novotny L et al. J. Am. Chem. Soc. 127, 2533 (2005)

细胞膜离子通道的高空间分辨率成像



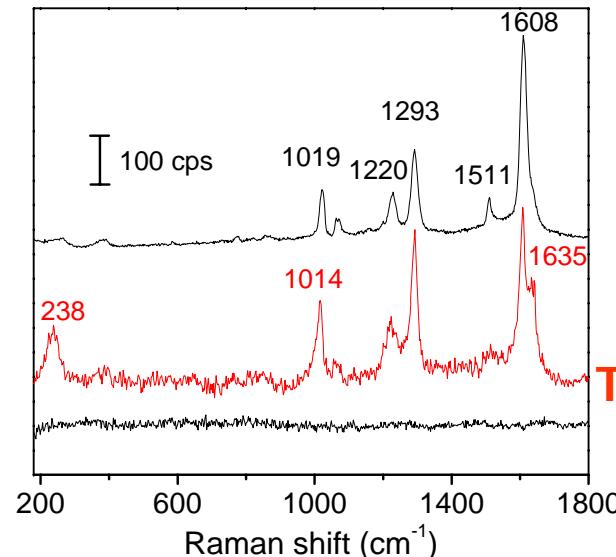
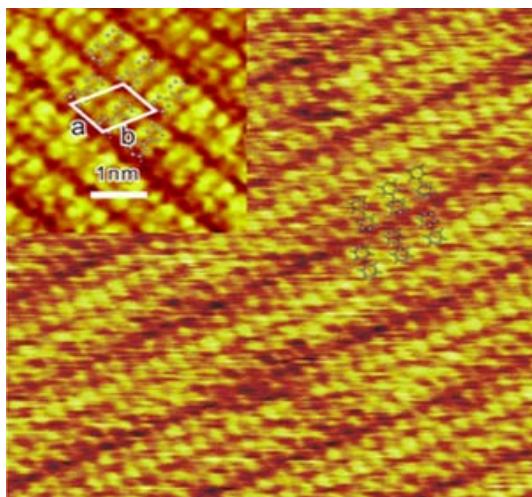
Novotny L et al. Nano Lett., 8, 642 (2008)

针尖增强荧光与淬灭过程的研究



Novotny L et al. *Phys. Rev. Lett.* 96, 113002 (2006)

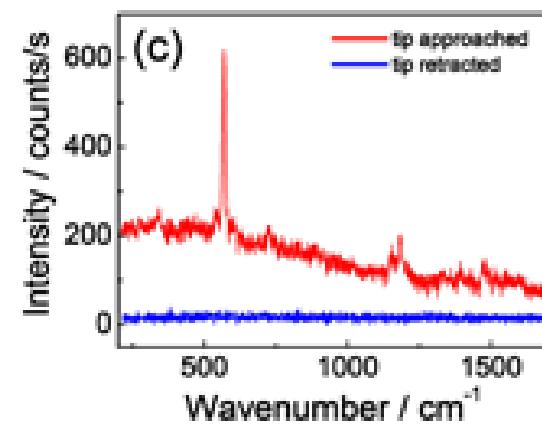
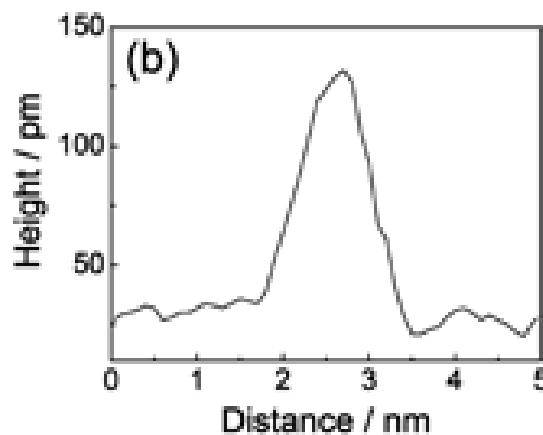
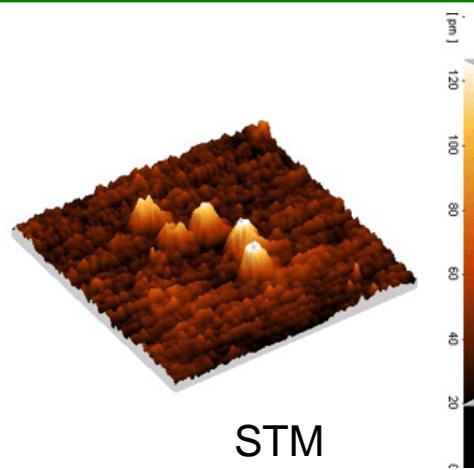
单晶上吸附物种的检测



SERS

Tip tunneling
Without tip

单晶上分子自组装膜的TERS Ren et al. Appl. Phys. Lett. 91, 101105 (2007)



单分子的TERS

Pettinger B. et al., Phys. Rev. Lett. 100, 236101 (2008)

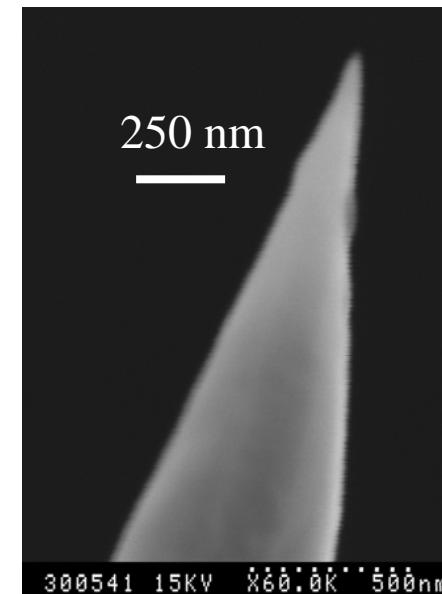
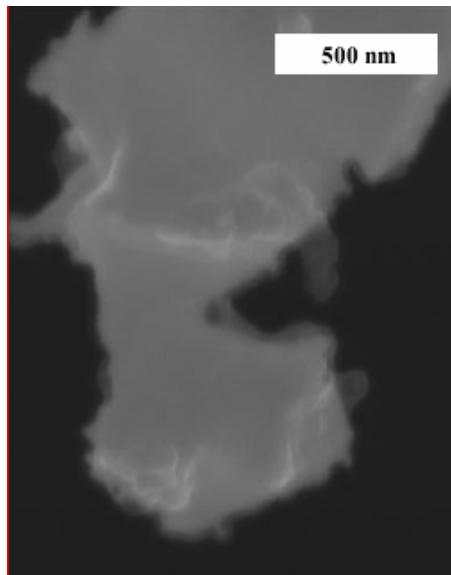
任斌教授在TERS领域的研究成果

TERS针尖的制备

良好的TERS针尖是TERS技术的关键:

合适的SPR共振频率—最强的增强

良好的形状和尺寸----增强源明确，背景干扰减小

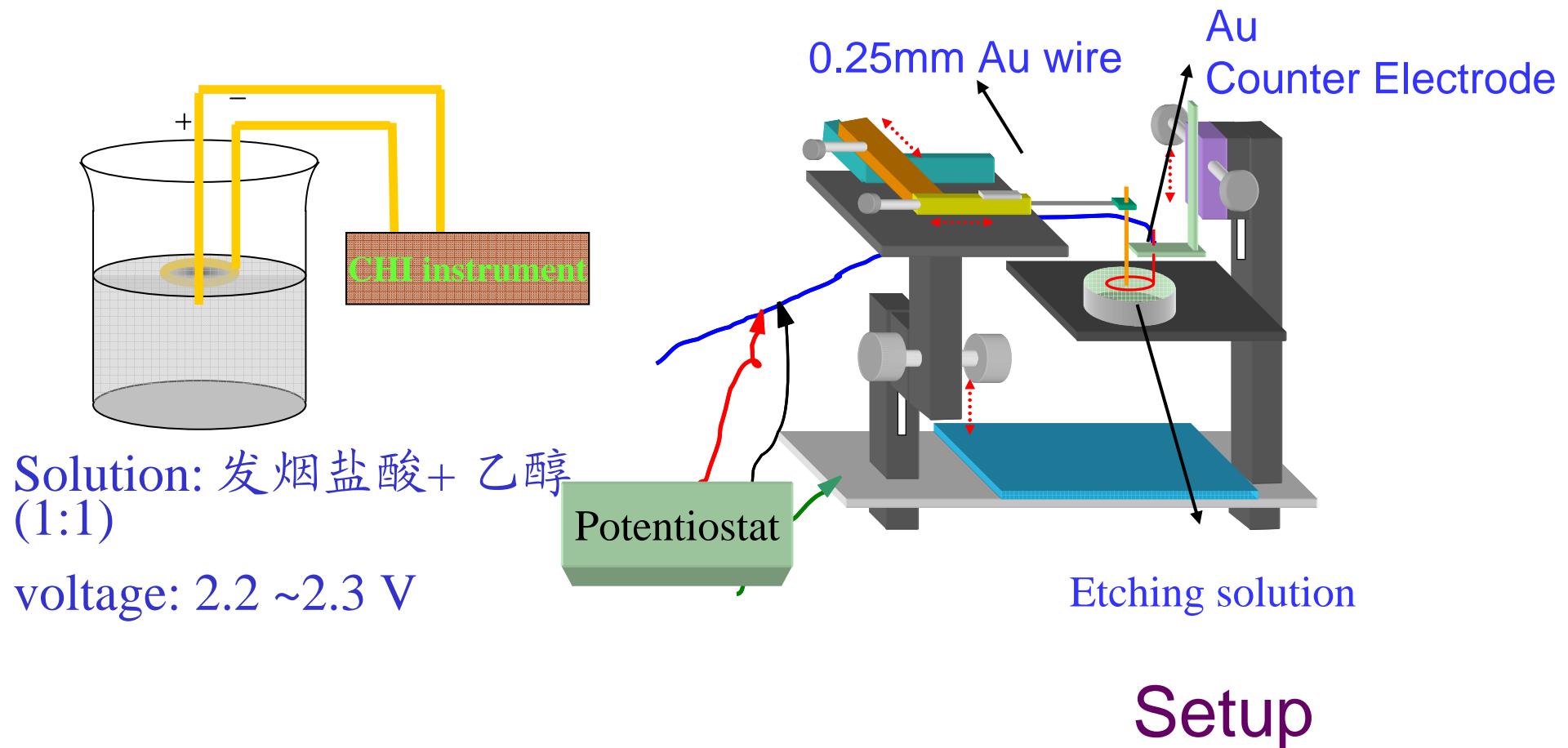


重现性不高；
针尖易污染、易氧化

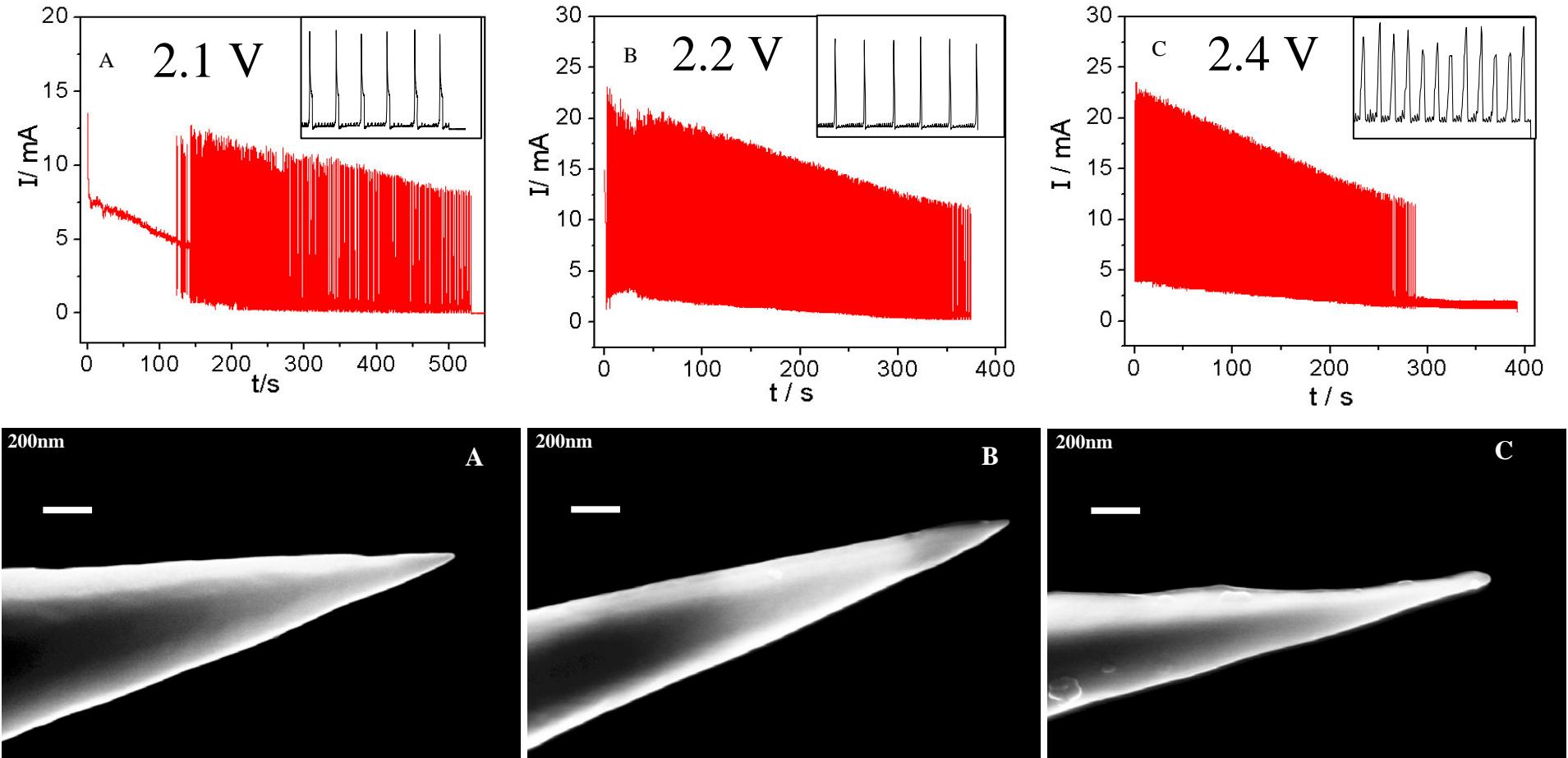
制备形状和大小可控、
表面光亮的高TERS活性的针尖

Rev. Sci. Instrum., 2004, 75: 837.

高活性TERS针尖的制备

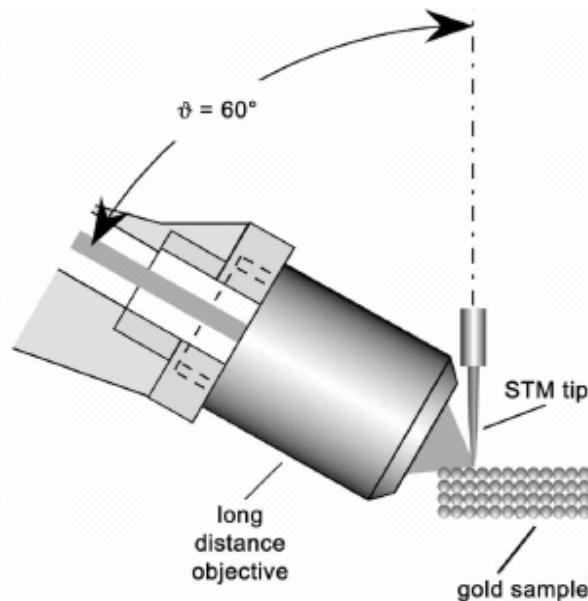


高活性TERS针尖的制备

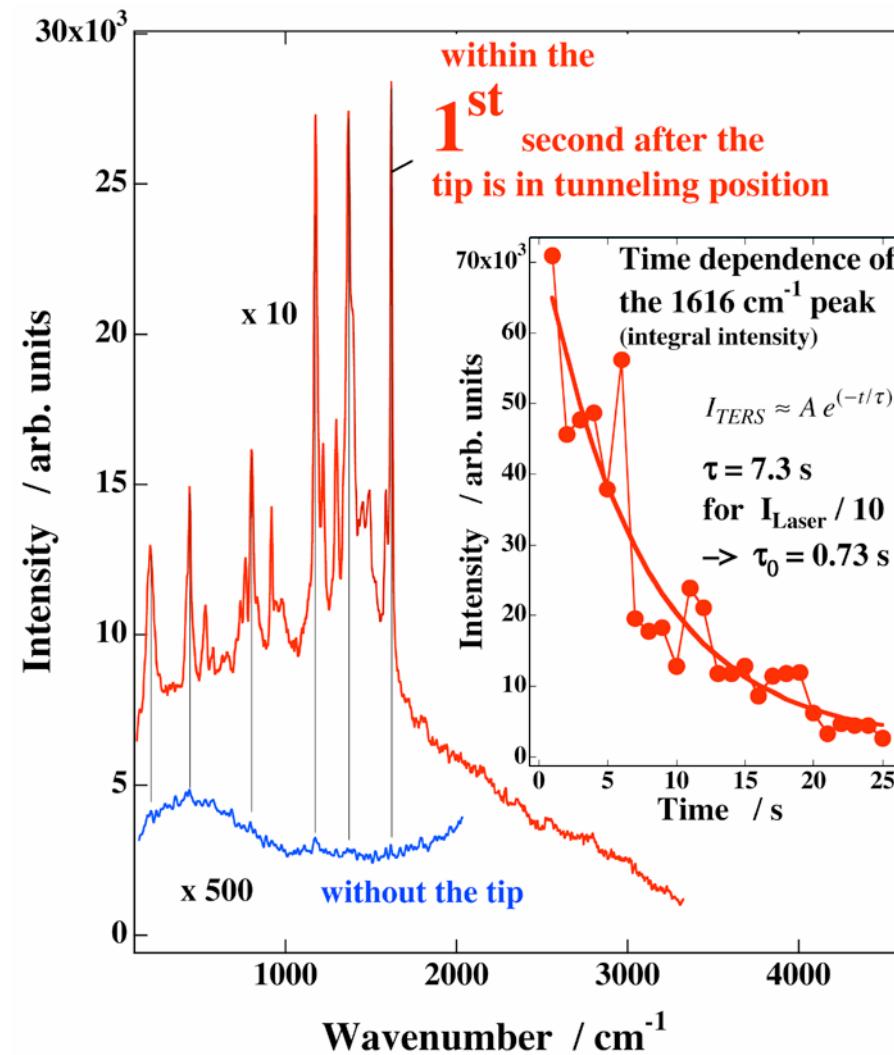


Appl. Phys. Lett. 91, 101105 (2007)

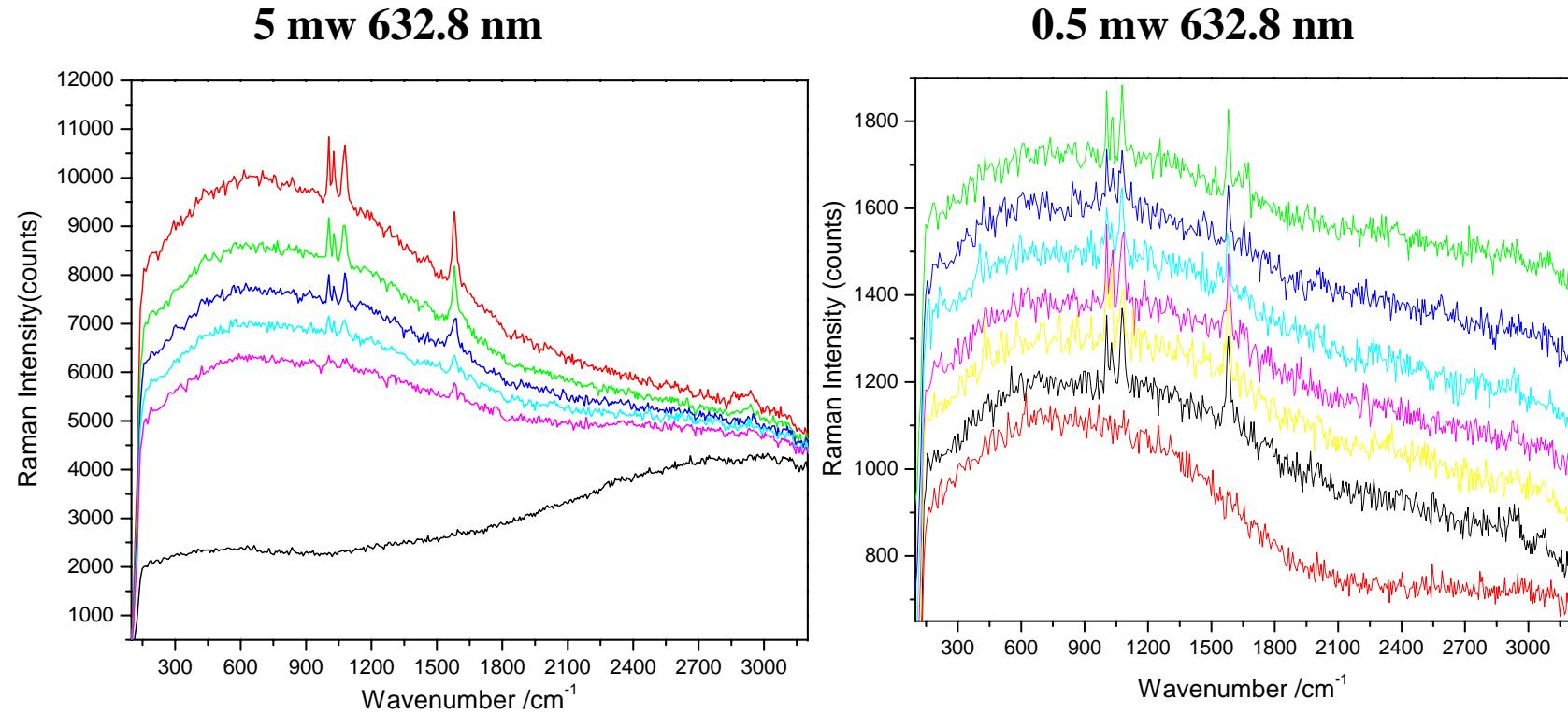
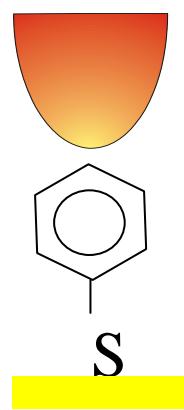
Au(111)上孔雀石绿的TERS研究



SEF (增强因子)
 $= g^4 = 1 \sim 6 \times 10^6$

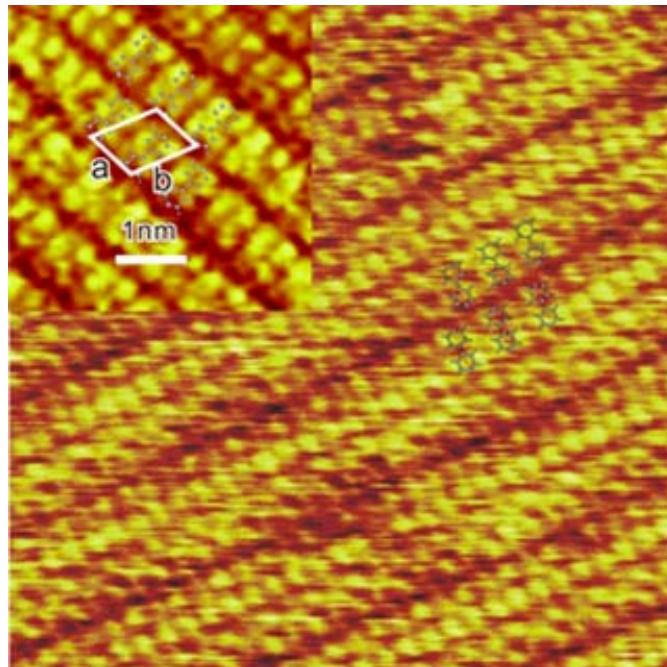


Pt单晶上非共振分子的TERS检测

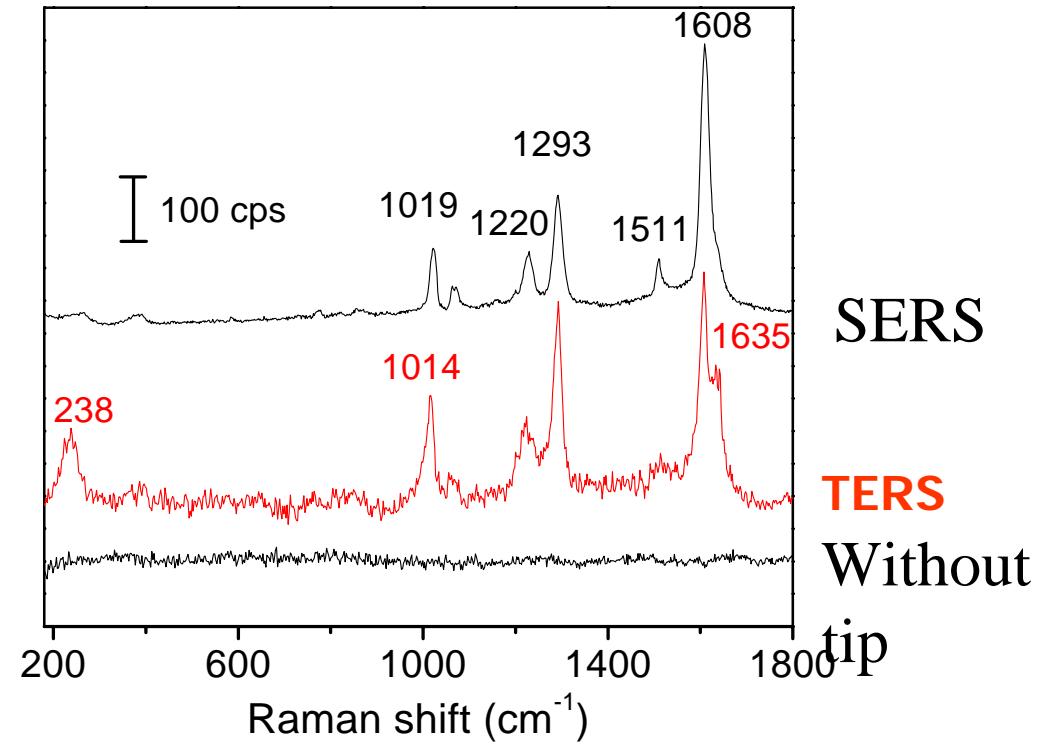


Angew. Chem. Int. Ed., 44 (2005) 139.

44联吡啶自组装膜的TERS检测

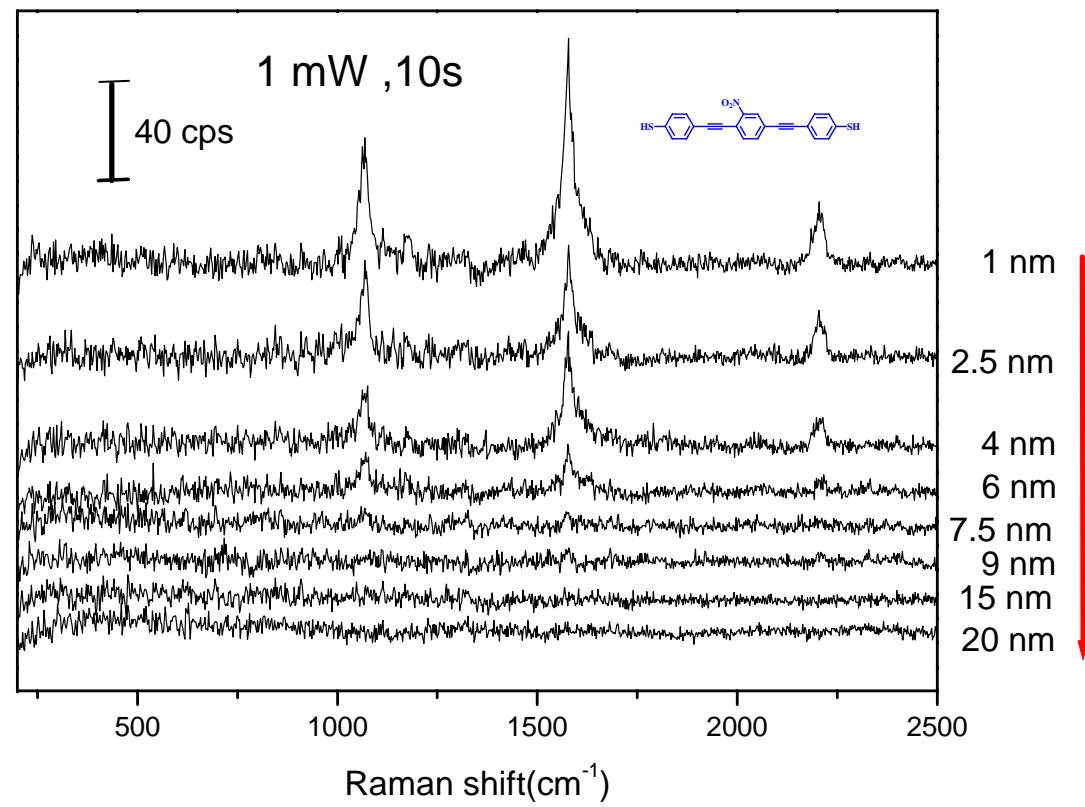
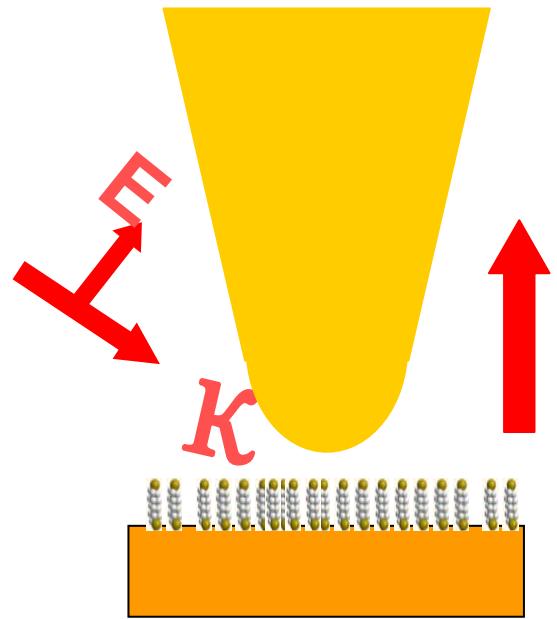


4⁴联吡啶在Au(111)
上的STM成像

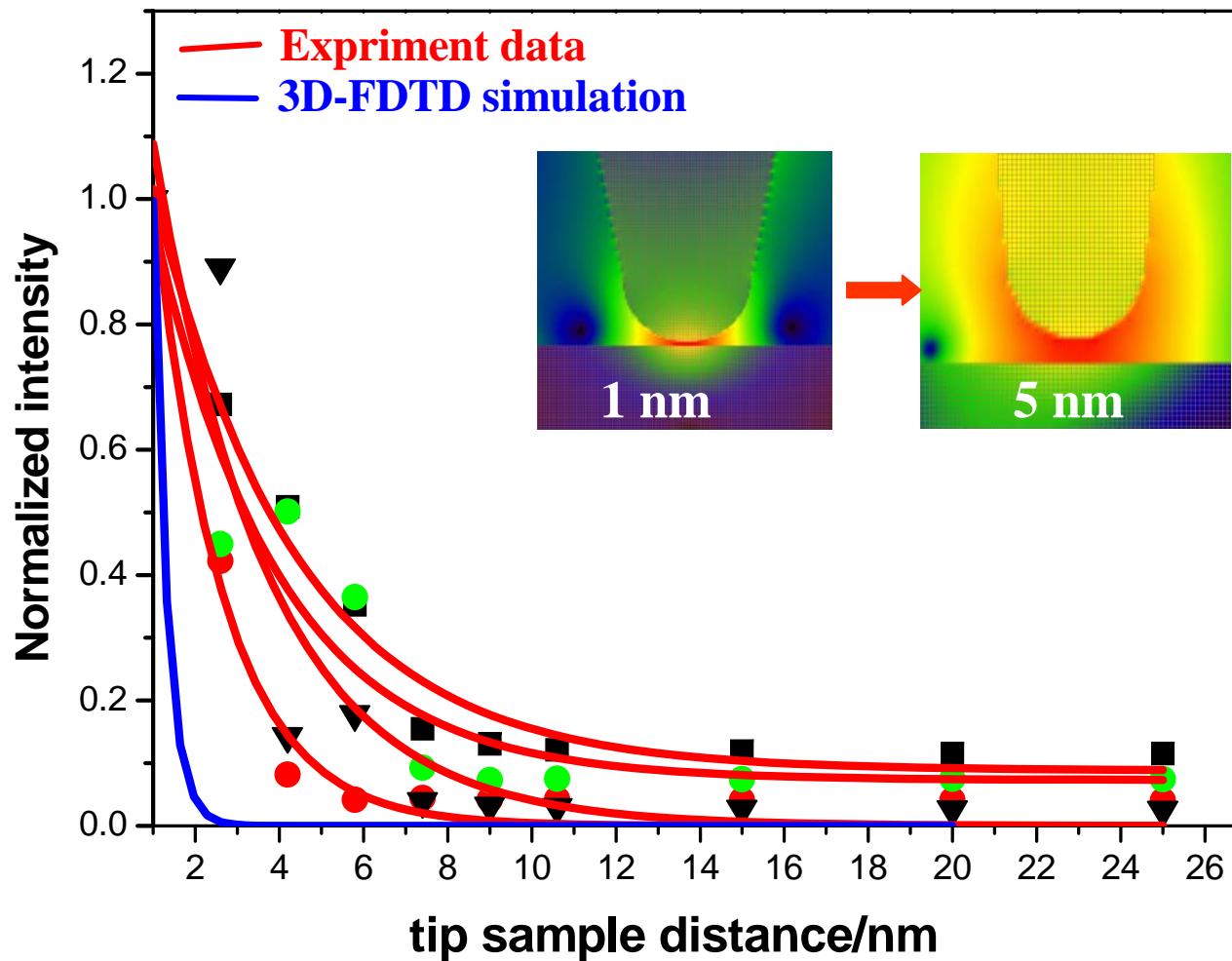


Appl. Phys. Lett. 91, 101105 (2007)

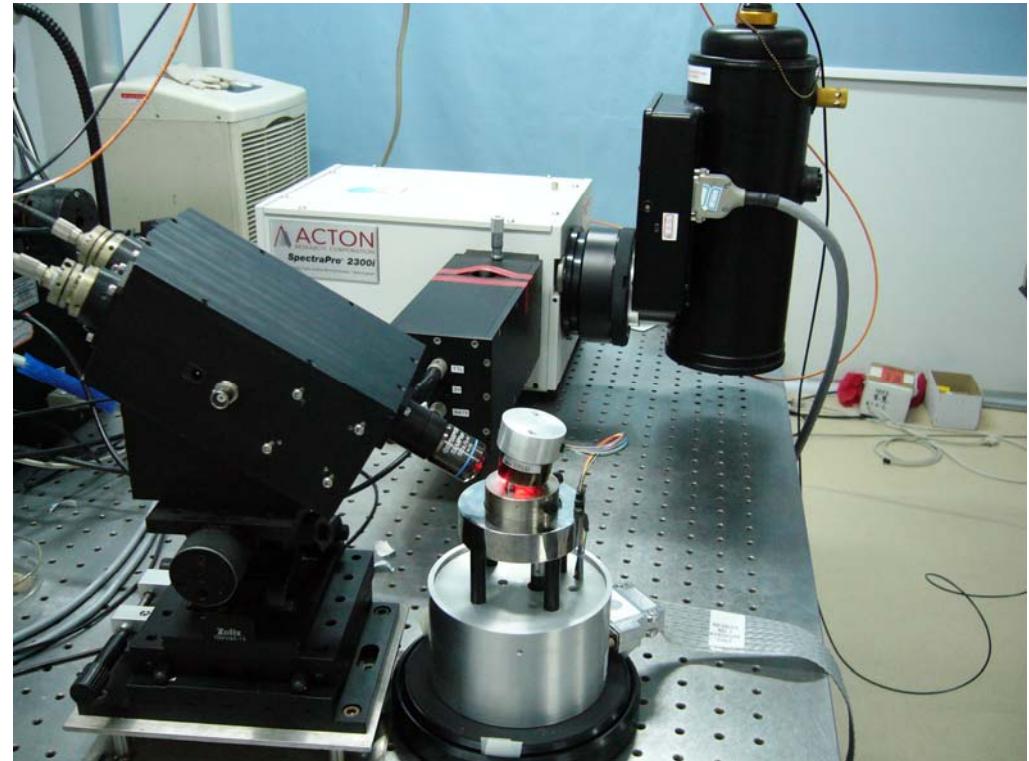
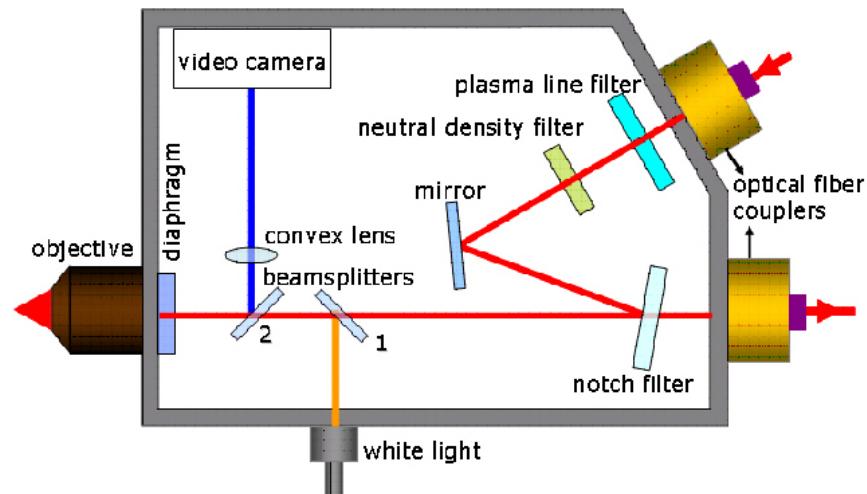
电磁场增强与距离的关系



电磁场增强与距离的关系



国内第一台TERS仪器的研制



总结

- 1.成功利用电化学方法腐蚀TERS针尖，得到了具有高活性TERS信号的Au针尖。
- 2.利用TERS技术可以在Au、Pt单晶上得到高质量的拉曼信号，展现出TERS技术的高灵敏性。
- 3.利用TERS技术，可以同时得到分子自组装膜的形貌图与其TERS光谱，这将更有利于判断分子的吸附状态。
- 4.可控的改变针尖与样品距离，可以研究电磁场随距离的变化。

暑期主要任务

1. 制备合适的量子点，
利用TERS研究量子点的荧光、拉曼；
2. TERS仪器与光谱仪同步测试。

简要实验流程：

制备不同的量子点 → SERS初步研究 →

尝试利用TERS增强量子点信号，
研究增强荧光与拉曼过程关联。