

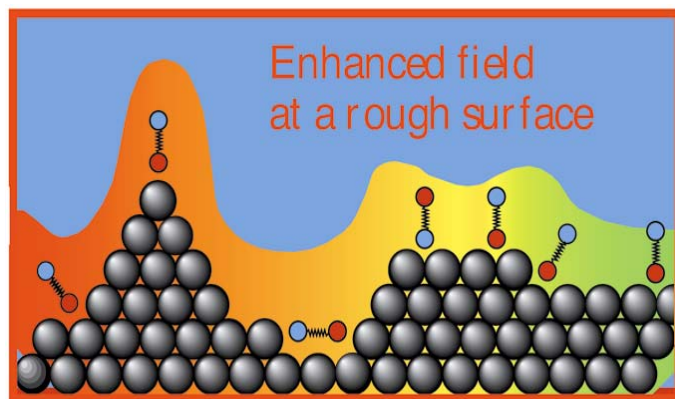
针尖增强拉曼光谱技术的应用

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

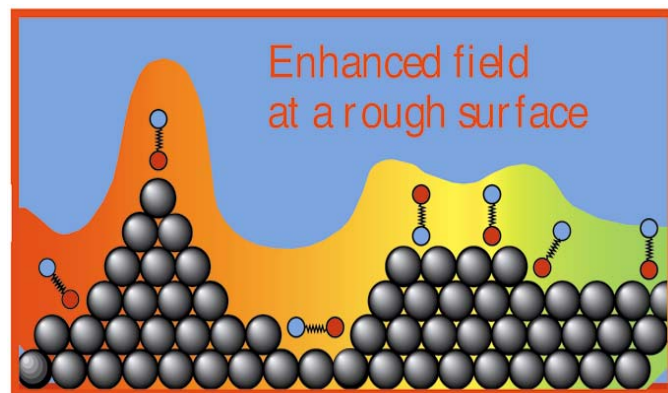
表面增强因子:

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

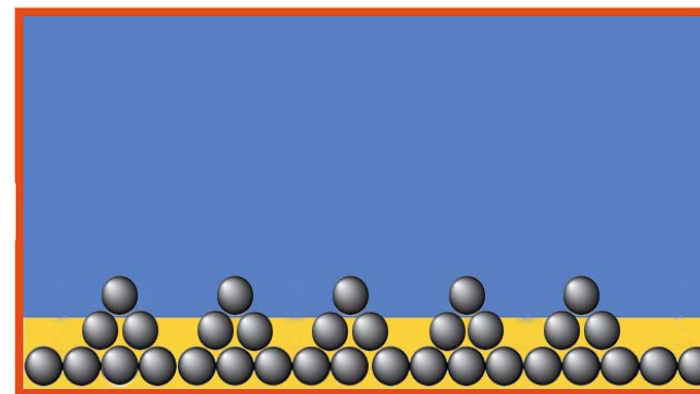
- 只有Ag, Cu, Au等少数金属基底才具有很强的SERS
- SERS基底表面粗糙无序
- 理论模拟困难

提高SERS的普适性:表面适用性的拓展

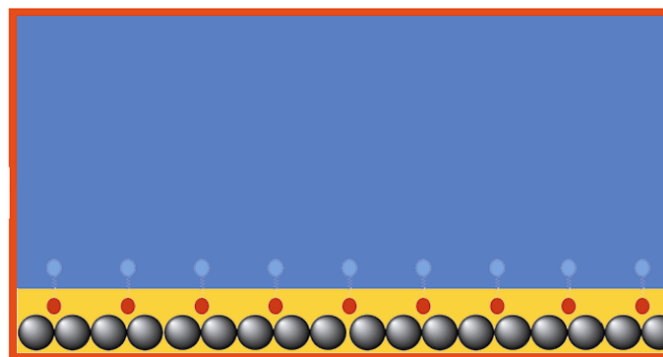
粗糙无序表面



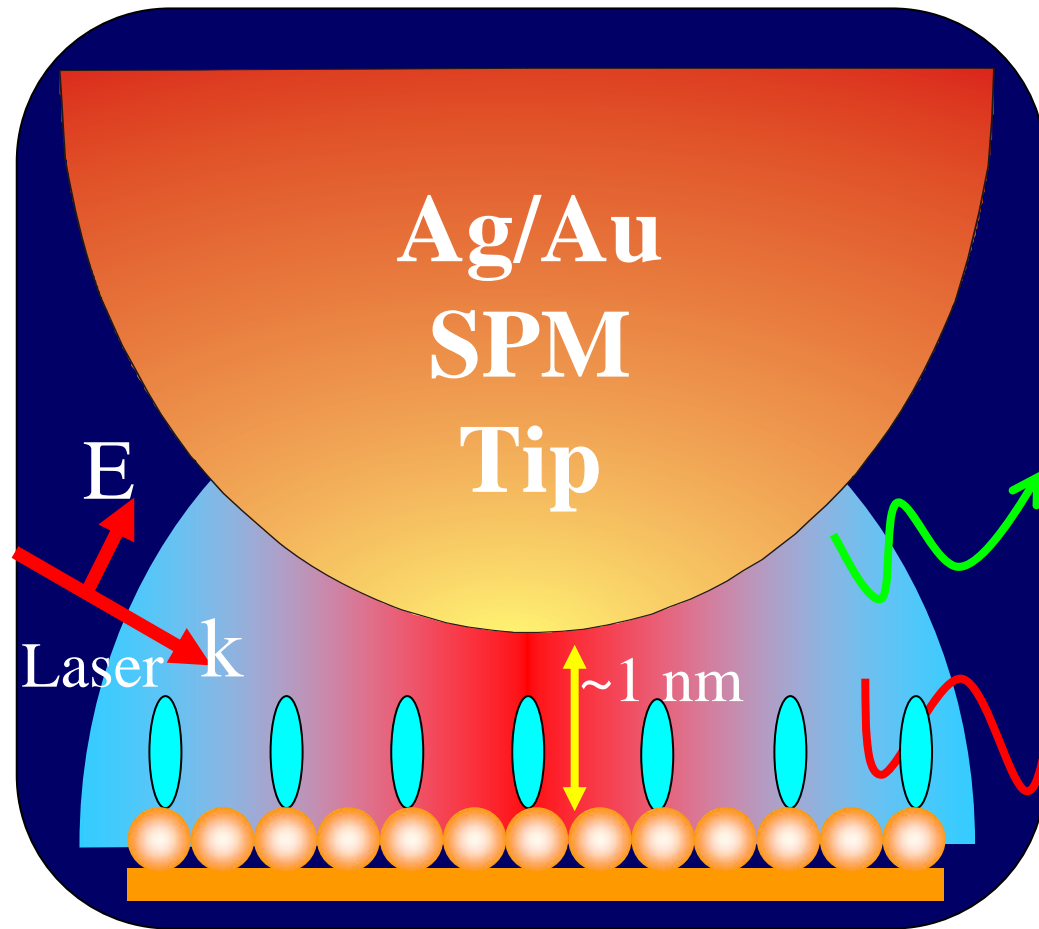
粗糙有序表面



单晶表面



针尖增强拉曼光谱 (TERS)



要点:

❖ 针尖

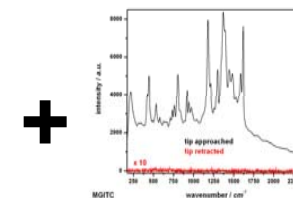
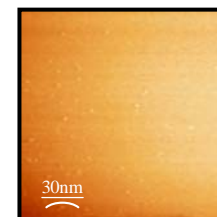
❖ 激光入射角度
和偏振方向

❖ 针尖 - 样品的
间距

基底不受限制; 确定的增强源 **TERS > SPM + Raman**

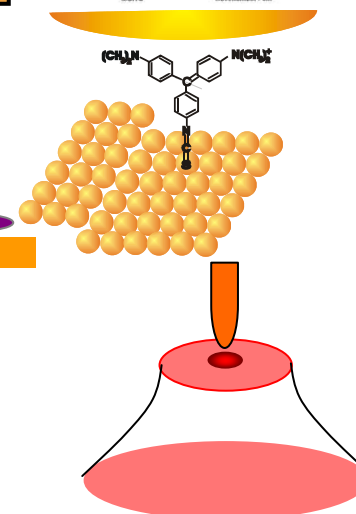
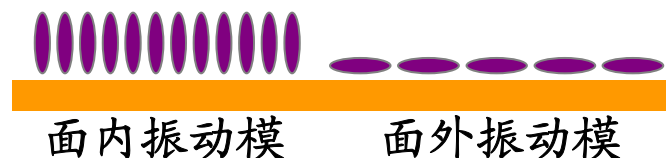
TERS的特点

- 同时获得表面形貌和拉曼光谱(化学)信息



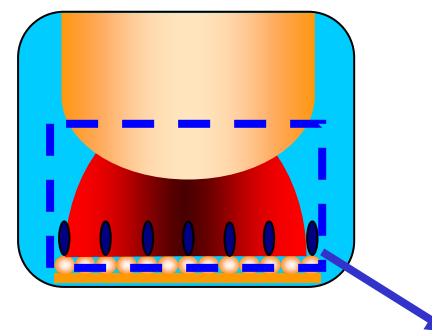
- 高灵敏度,可以研究光滑甚至单晶电极表面

- 可以判断吸附分子的取向

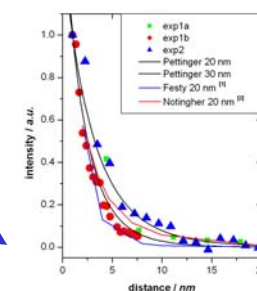


- 高空间分辨率,可以研究纳米级不均匀性的体系

- 化学和物理作用分离,探讨SERS机理

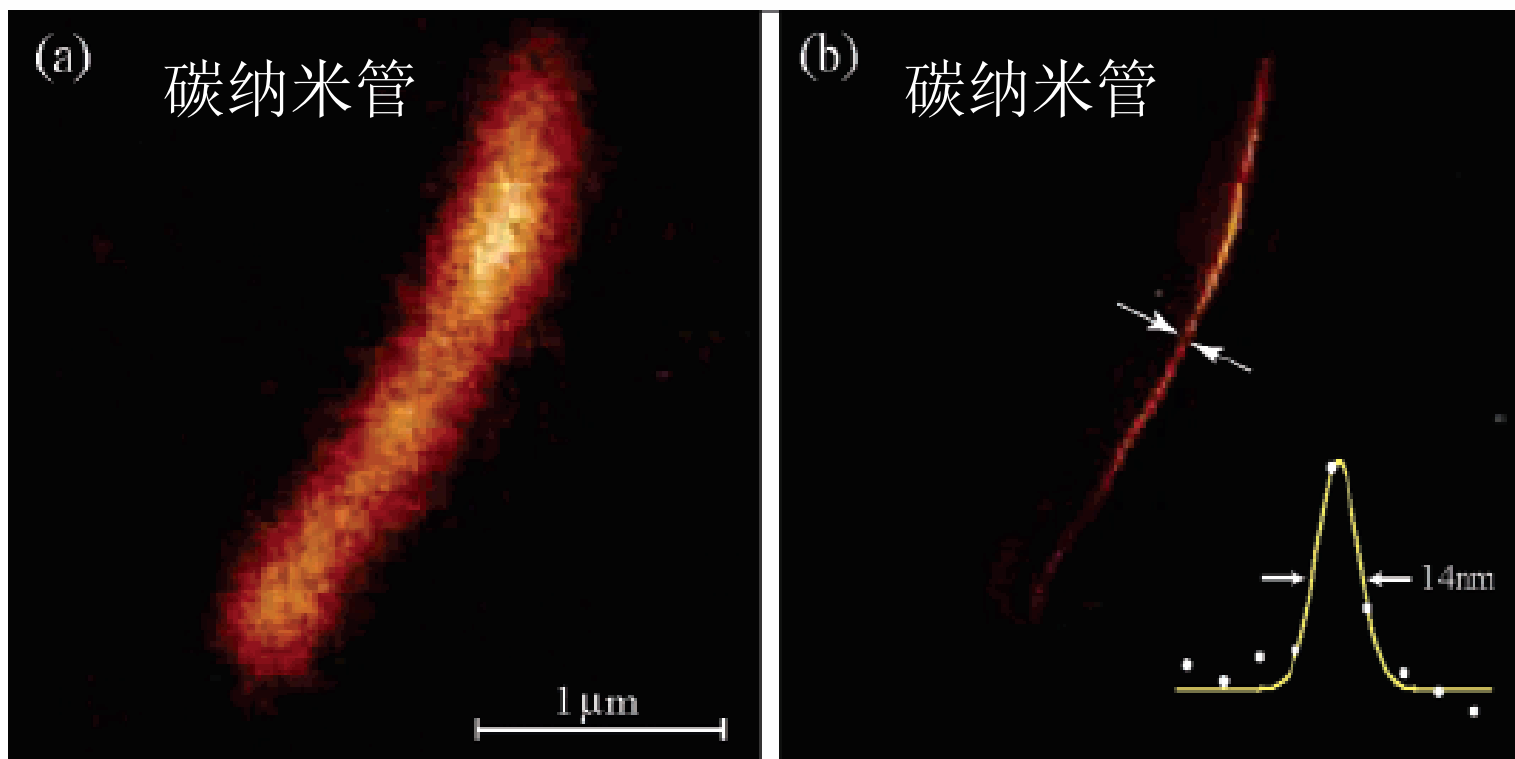


- 可以直接验证电磁场增强机理



国际上TERS研究实例

TERS的高空间分辨率研究

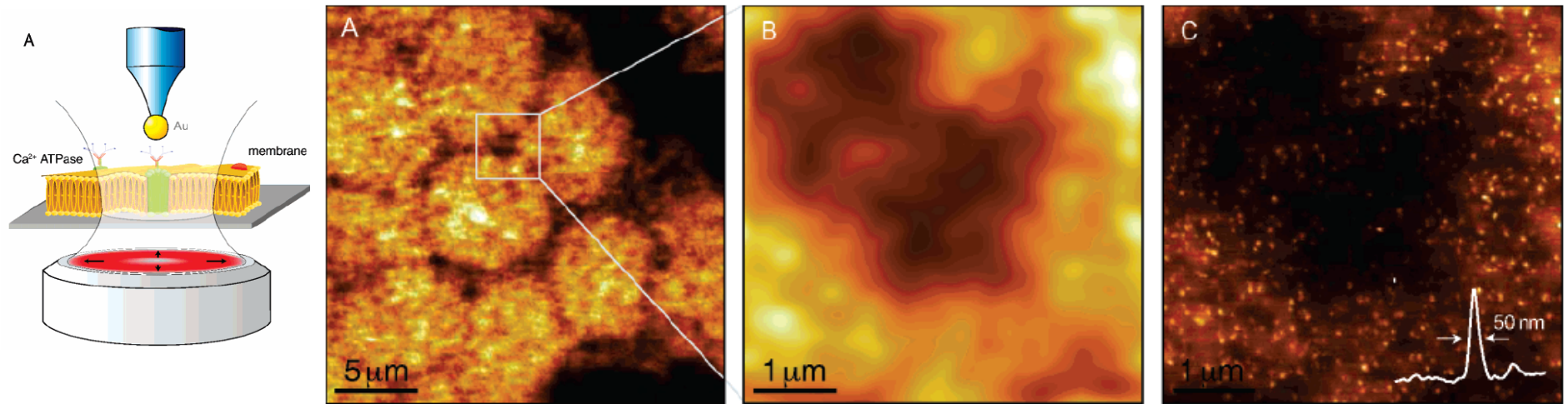


共焦显微拉曼像
分辨率: 275 nm

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



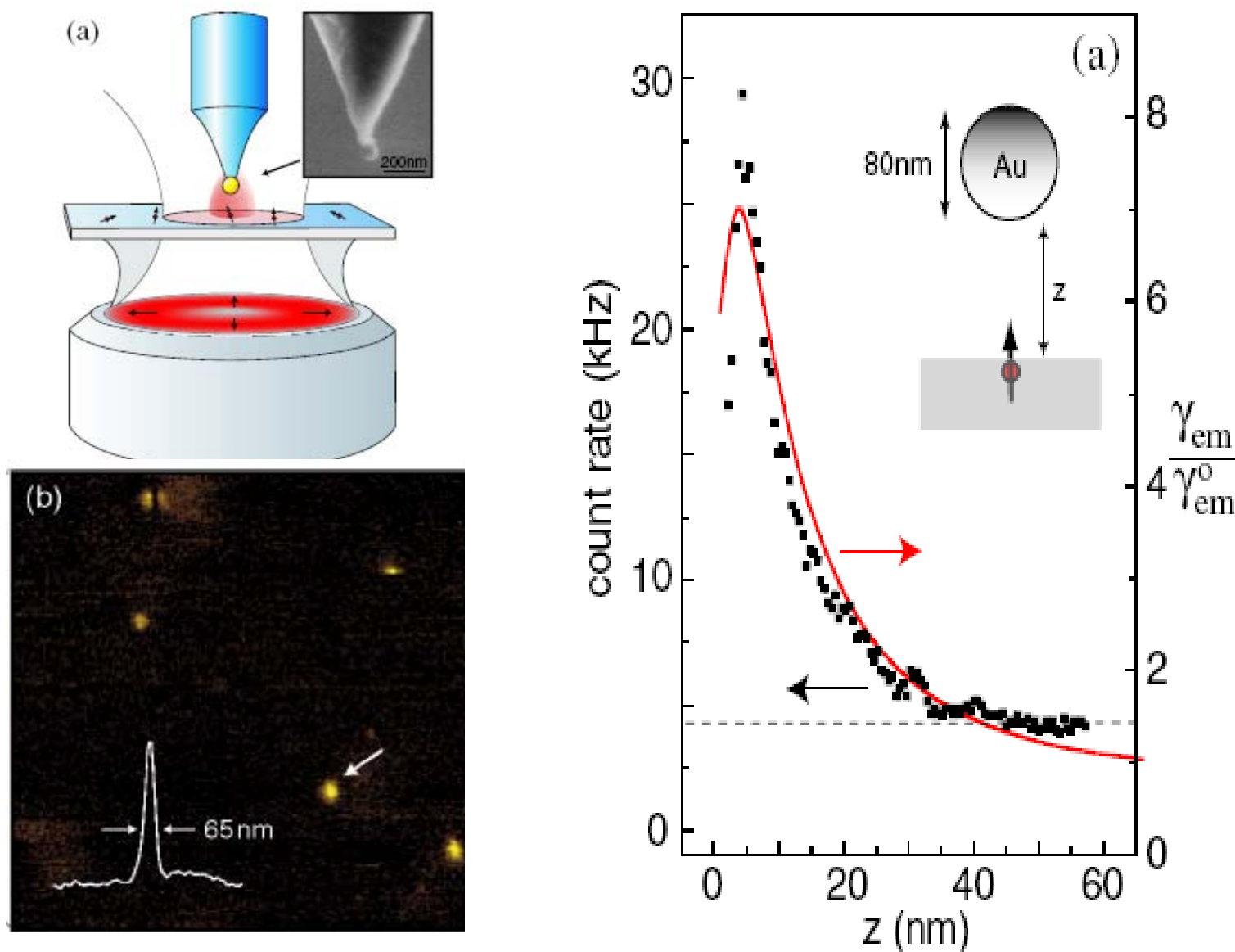
普通荧光成像

普通荧光成像

针尖增强荧光成像

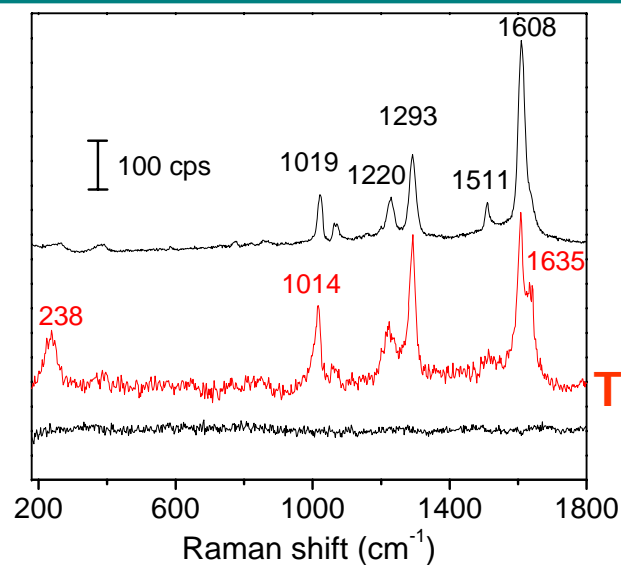
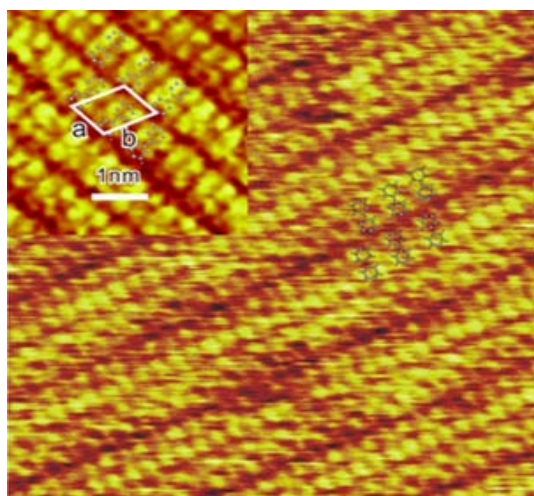
Novotny L et al. Nano Lett., 8, 642 (2008)

针尖增强荧光与淬灭过程的研究



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

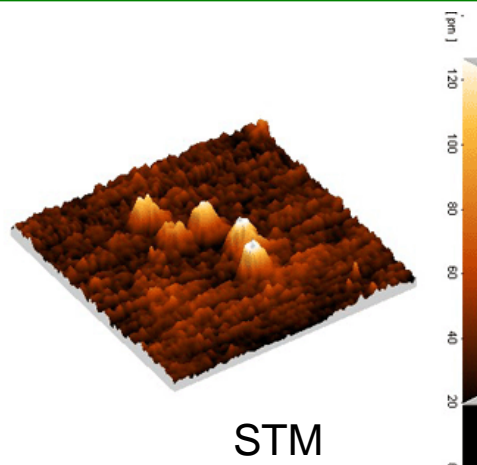
单晶上吸附物种的检测



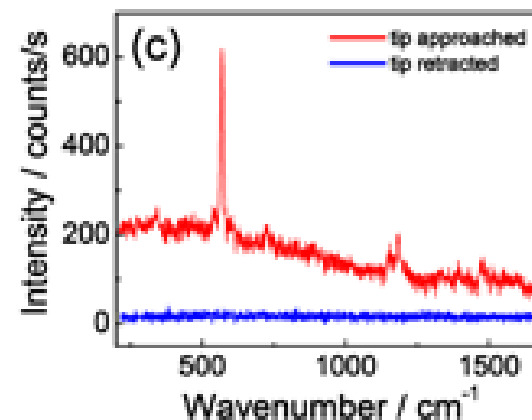
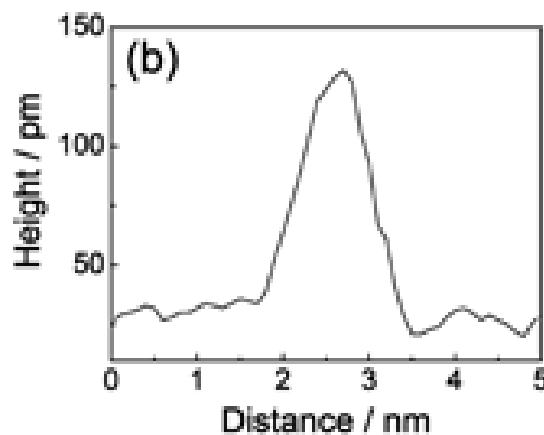
SERS

Tip tunneling
Without tip

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



STM



单分子的TERS

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

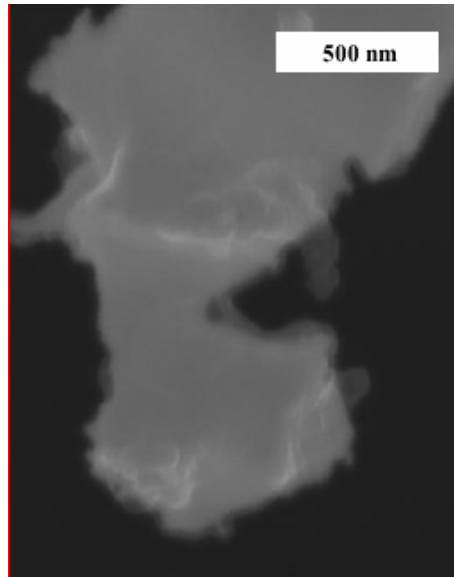
任斌教授在TERS领域的研究成果

TERS针尖的制备

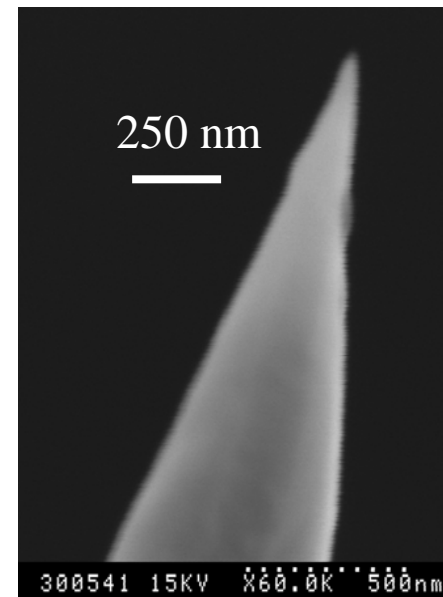
良好的TERS针尖是TERS技术的关键:

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



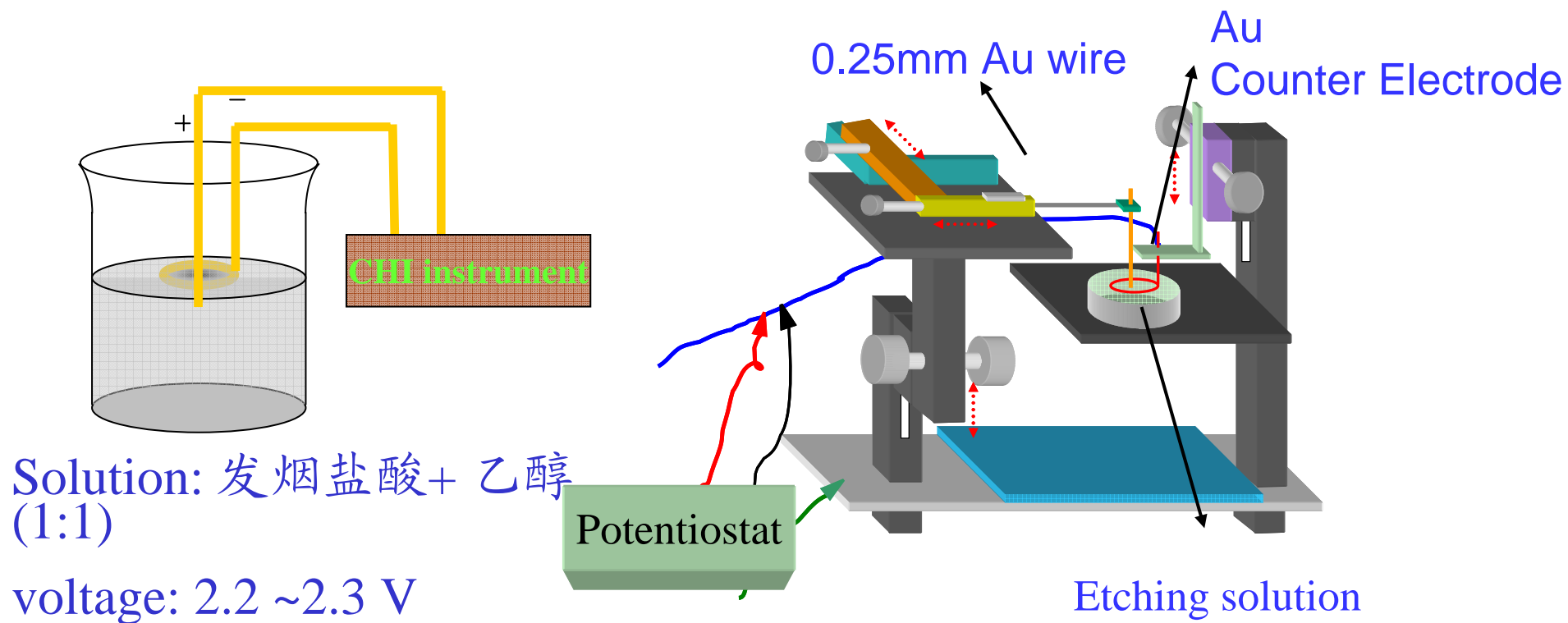
重现性不高;
针尖易污染、易氧化



制备形状和大小可控、
表面光亮的高TERS活性的针尖

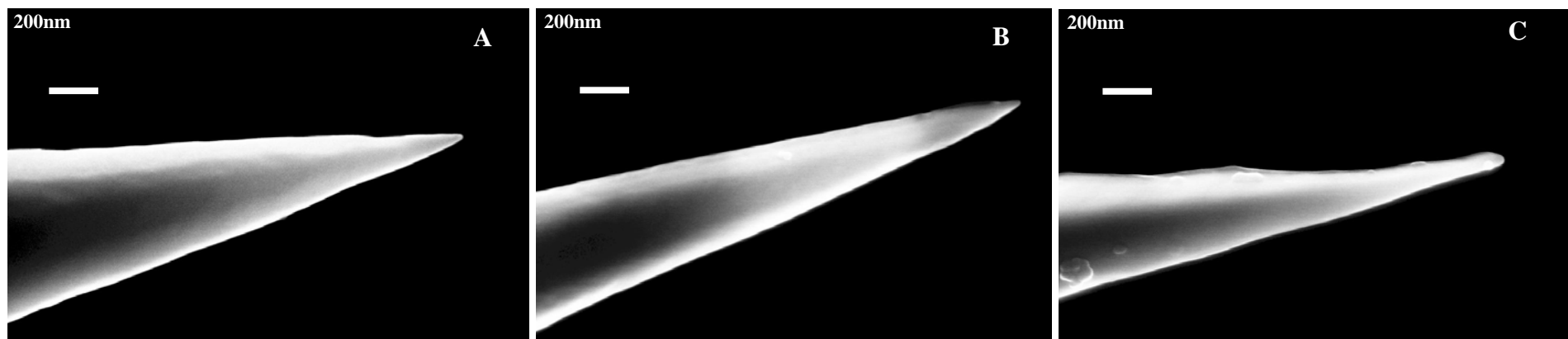
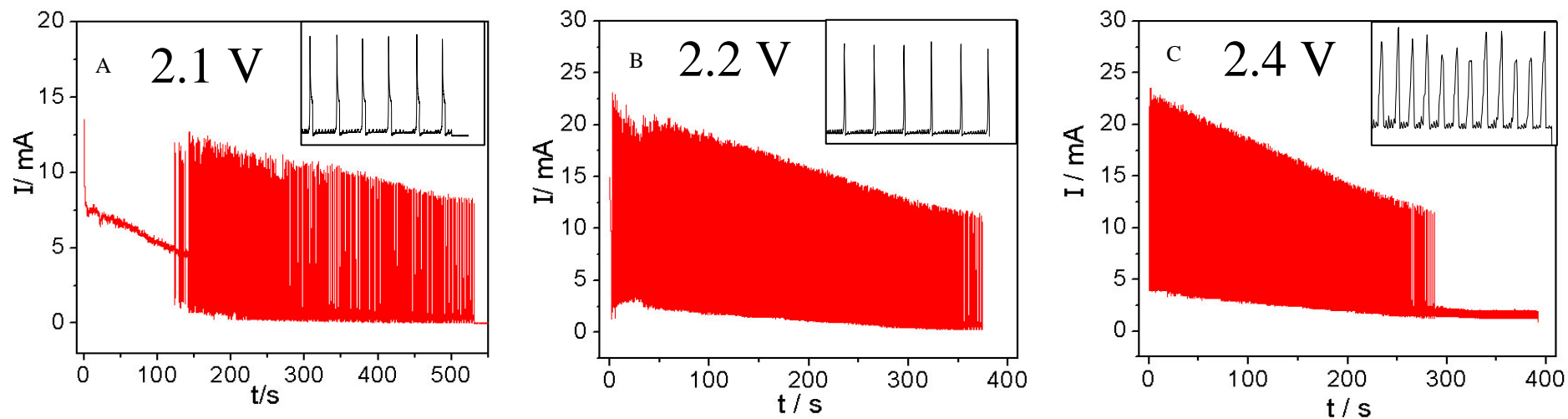
Rev. Sci. Instrum., 2004, 75: 837.

高活性TERS针尖的制备



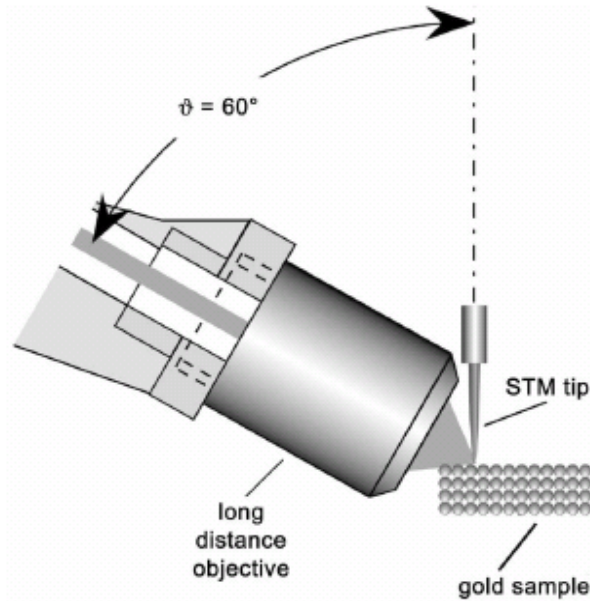
Setup

高活性TERS针尖的制备

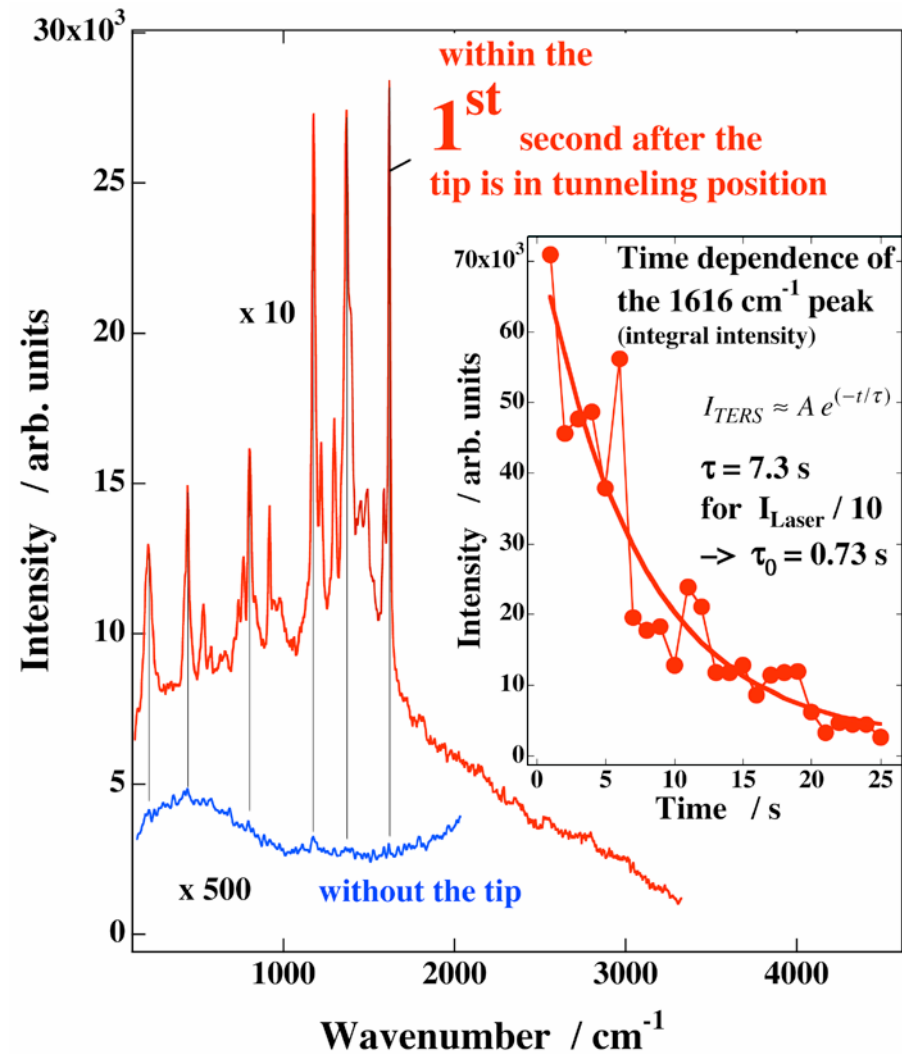


Appl. Phys. Lett. 91,101105 (2007)

Au (111) 上孔雀石绿的 TERS 研究

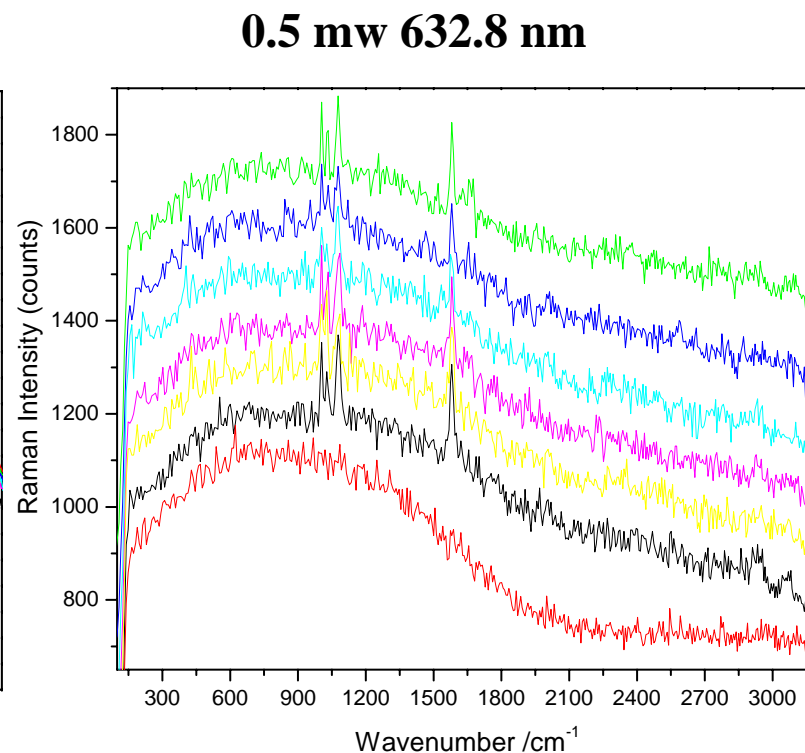
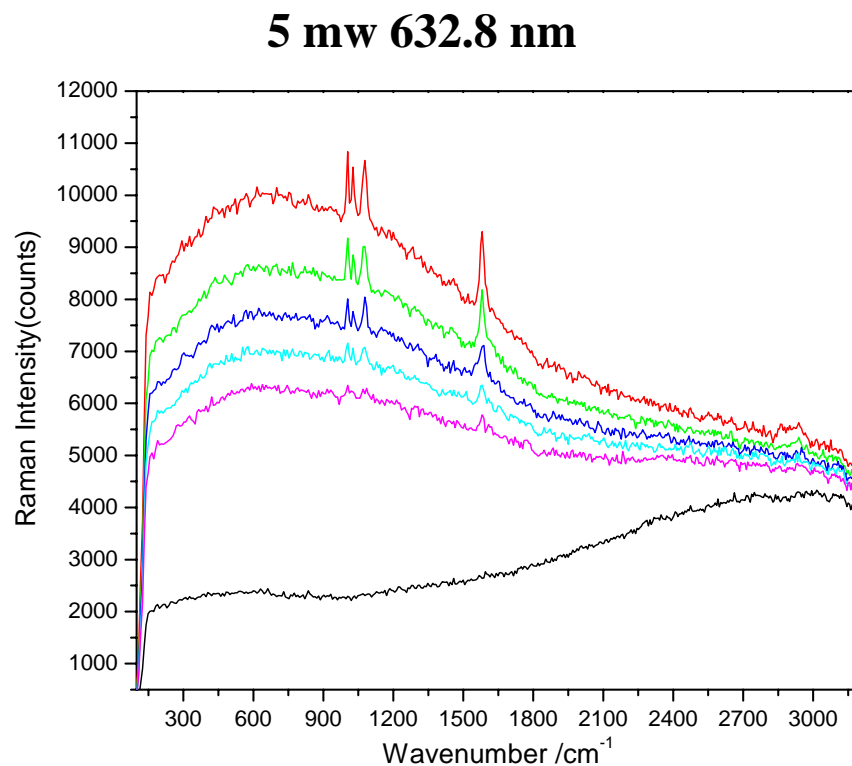
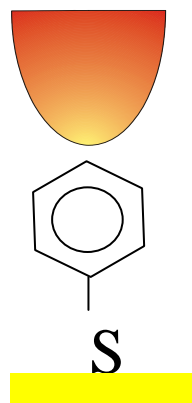


SEF (增强因子)
 $=g^4=1\sim 6\times 10^6$



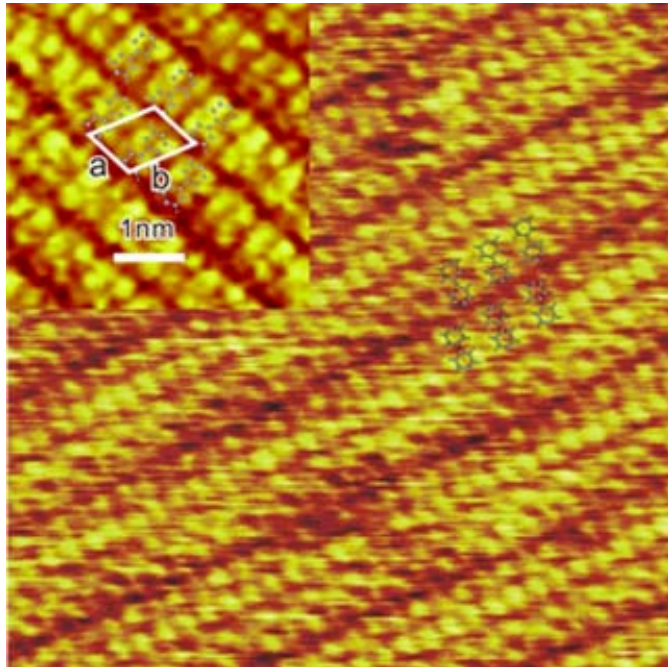
Phys. Rev. Lett. (2004) 92, 096101-1-4.

Pt单晶上非共振分子的TERS检测

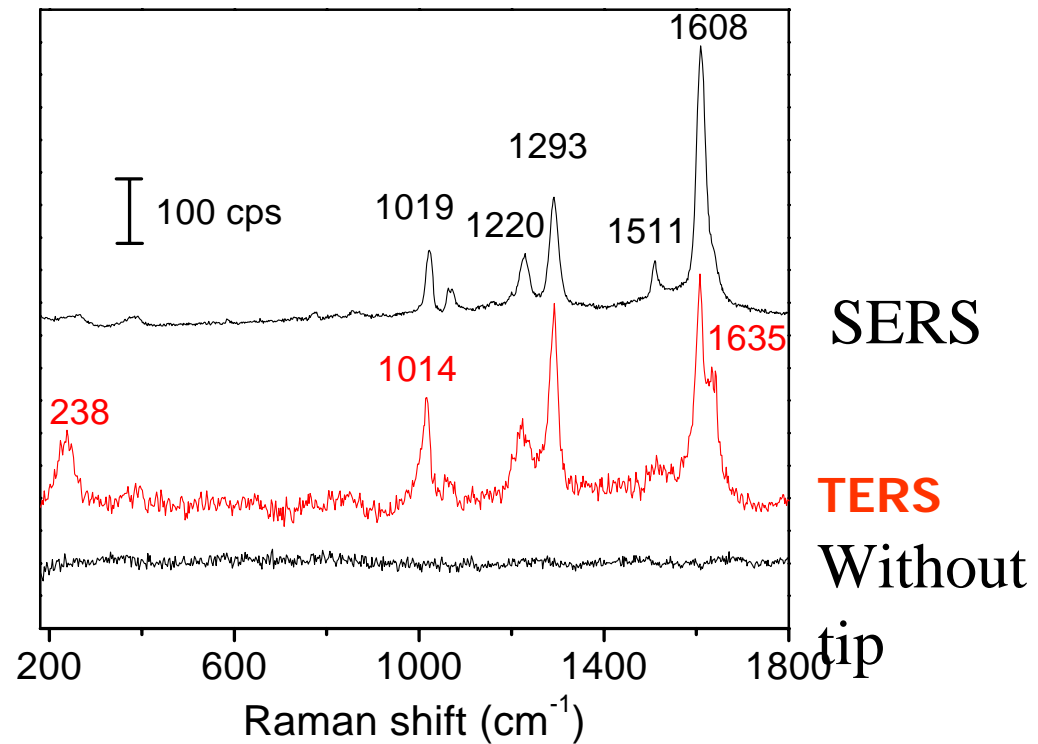


Angew. Chem. Int. Ed., 44 (2005) 139.

44联吡啶自组装膜的TERS检测

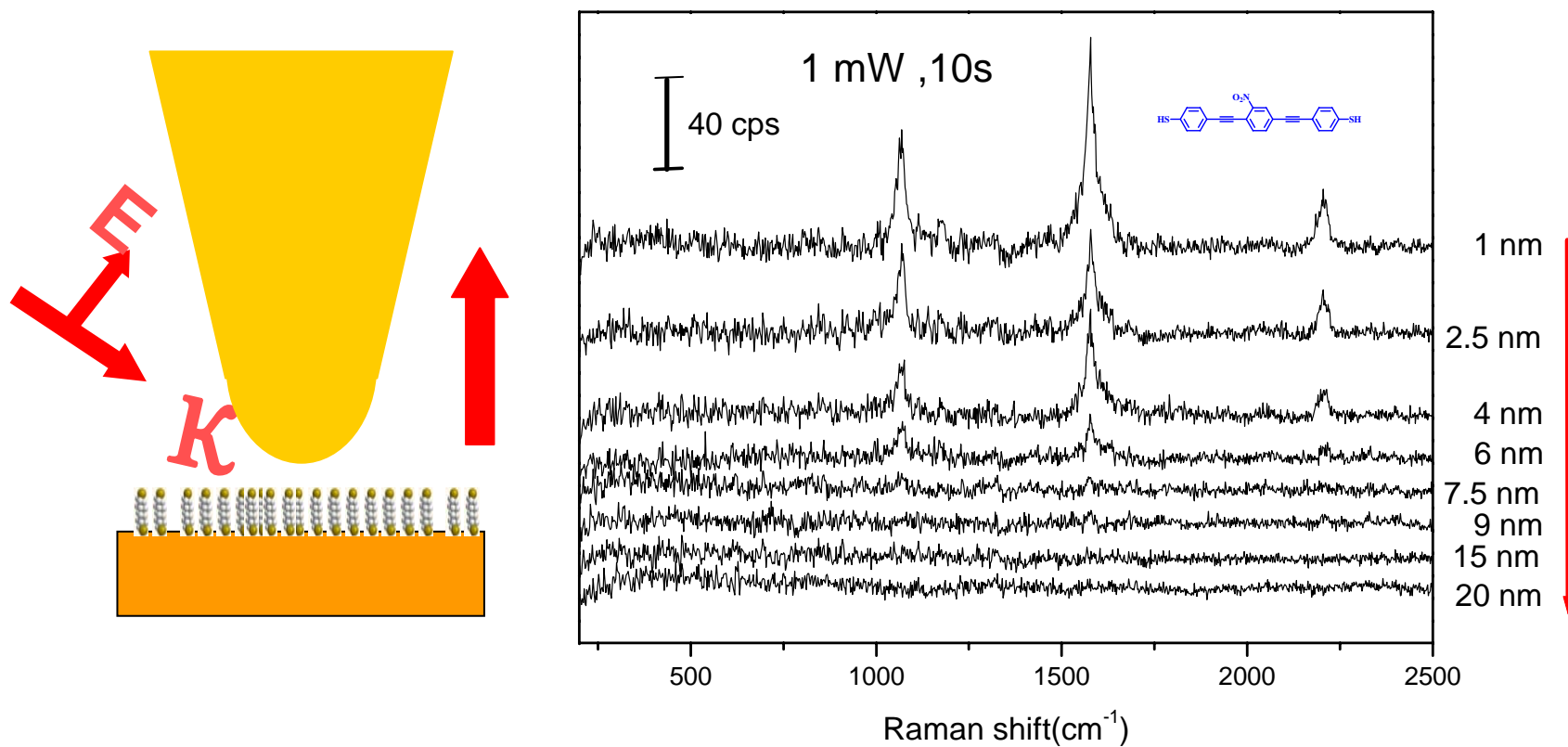


4,4'-联吡啶在Au(111)
上的STM成像

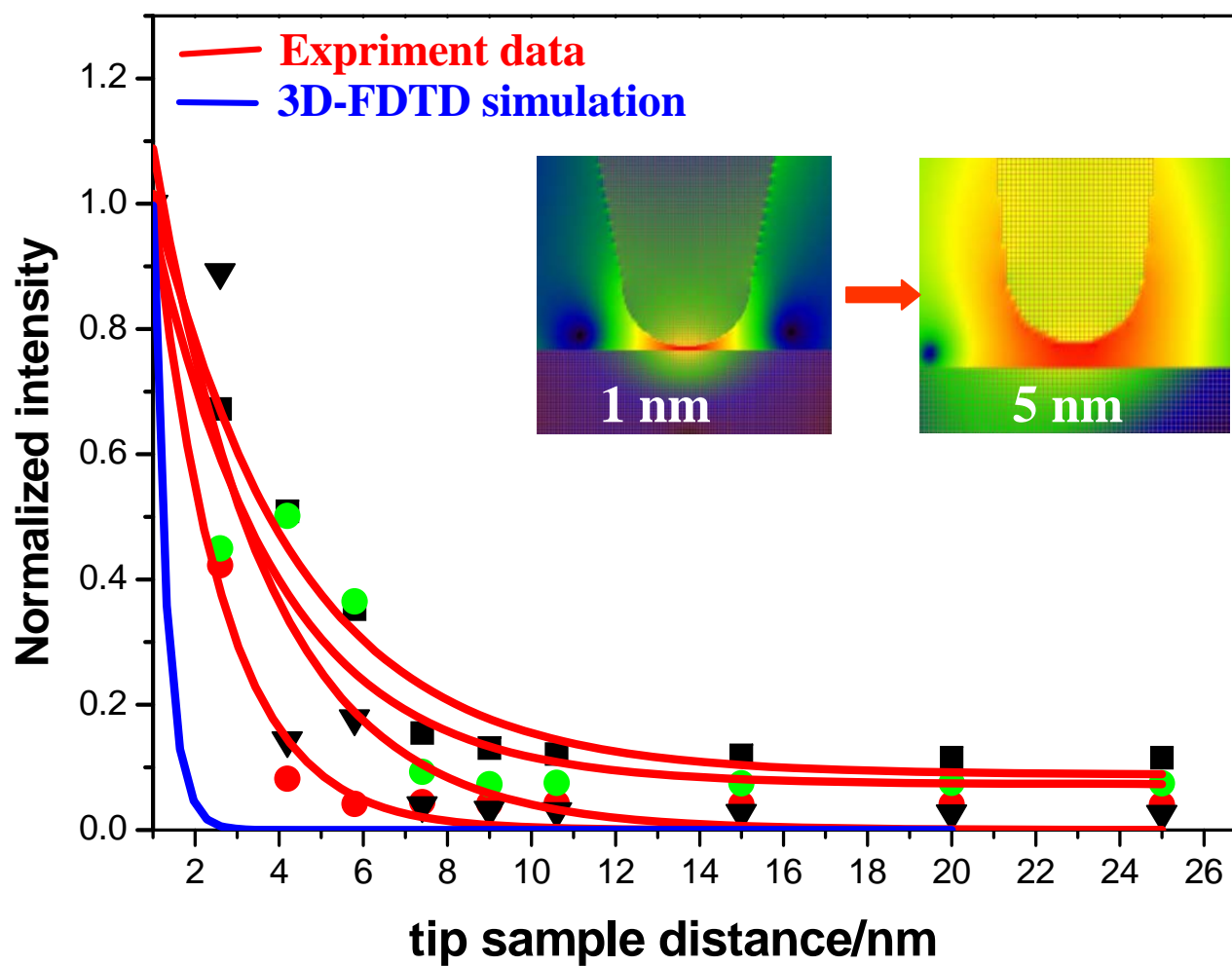


Appl. Phys. Lett. 91,101105 (2007)

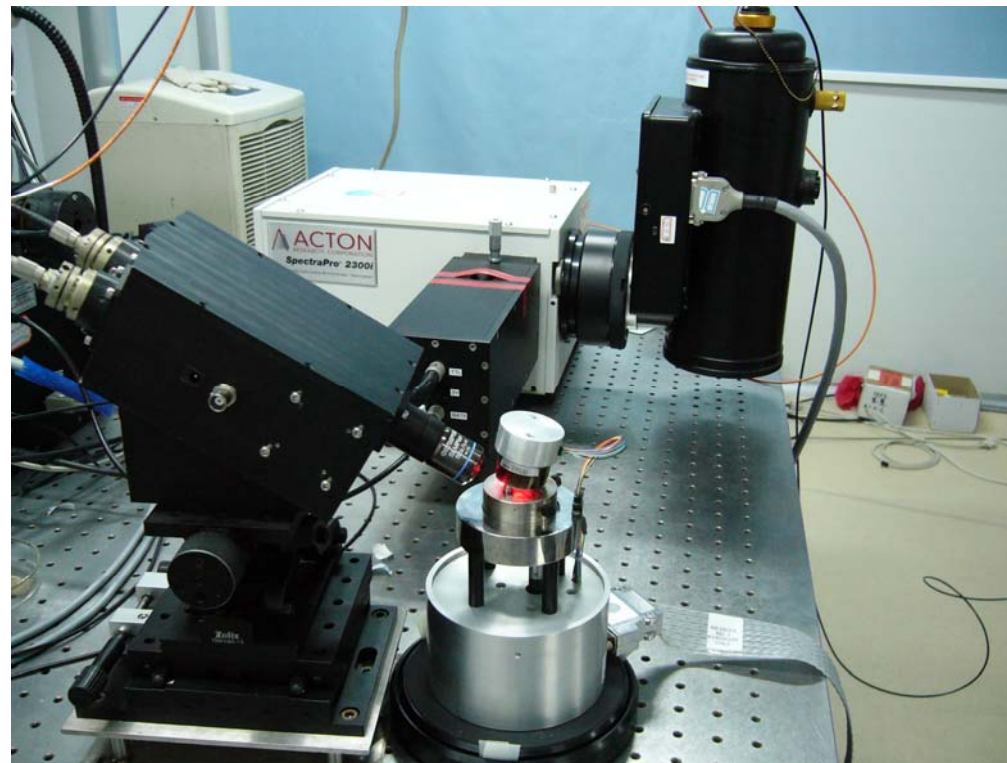
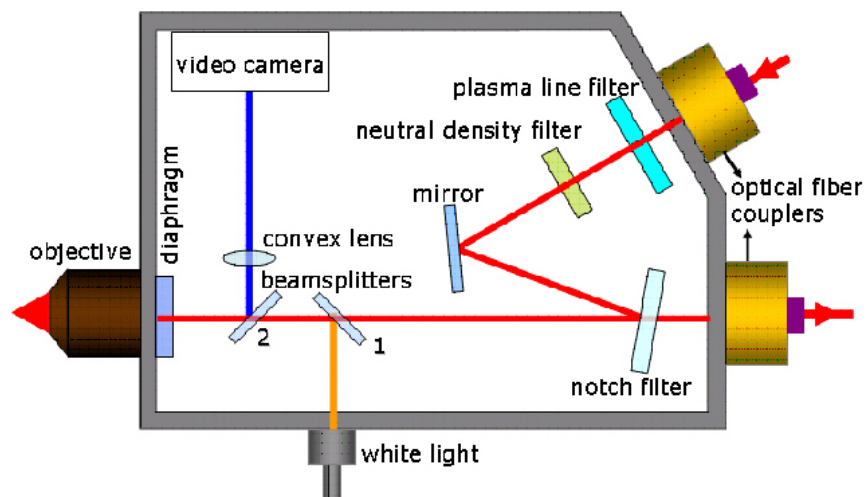
电磁场增强与距离的关系



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。