

三维时域有限差分法计算金纳米粒子尺寸与 SERS 活性的关联

李丽美¹, 方萍萍², 杨志林^{*}, 黄文达¹, 吴德印², 任 斌², 田中群²

1. 厦门大学物理与机电工程学院, 福建 厦门 361005

2. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005

摘 要 通过合成一系列不同粒径 (16~160 nm) 的金纳米粒子, 观察到 120~135 nm 的金纳米粒子在 632.8 nm 波长激发下具有最高的 SERS 活性, 这与前人报道的电磁场理论及实验的结果不同。利用三维时域有限差分法对金纳米粒子的 SERS 活性与其尺寸以及入射光波长的关系进行模拟计算。在 632.8 nm 激发线下, 金纳米粒子二聚体体系在粒径为 110 nm 左右具有最佳增强效应, 其光电场耦合最强的热点处的增强因子高达 10^9 。考虑到体系的平均 SERS 增强因子通常会比最大值低约 2 个数量级, 计算得到的 10^7 的增强因子与实验测量值相符。同时对目前实验上尚难以合成的大尺寸的金纳米粒子进行模拟, 结果表明受多极矩和大尺寸效应的影响在粒径 220 nm 时又出现 SERS 增强另一峰值。在 325 nm 的紫外激发线下, 计算得到的增强因子仅为 10^2 。

关键词 表面增强拉曼散射; 金纳米粒子; 三维时域有限差分法

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)05-1222-05

引 言

表面增强拉曼散射 (surface-enhanced Raman scattering, SERS) 现象自 20 世纪 70 年代中被发现后, 因其极高的灵敏度以及在原位条件下获得表面物种极其丰富的振动信息而迅速发展成为表面科学的重要工具之一^[1-8]。SERS 迄今已在化学、物理学、生物学和纳米科学等领域得到了较广泛的应用^[1-13]。然而, 由于在 SERS 基底制备方面还存在增强效应低和重现性不好等缺点, 阻碍了 SERS 更广泛的应用^[14]。亟需结合可分析和预计 SERS 活性的计算手段, 发展出一种简便而又能制备出稳定、均匀、高度有序的 SERS 基底的方法。

金由于其高稳定性和高 SERS 活性, 是一种理想的 SERS 基底的材料。随着纳米科学的迅速发展, 人们已能可控合成金纳米粒子, 这使得系统研究金纳米粒子尺寸和 SERS 活性之间的关联成为可能^[15-17]。King 等报道了直径为 23 nm 到 100 nm 的单个金纳米颗粒的 SERS 活性, 发现在 647 nm 激发光下, 结晶紫吸附在 60 nm 左右的金纳米粒子上时具有最大的 SERS 活性^[18]。We 等研究了尺寸较大的金纳米粒子, 发现粒子的大小、聚集状态、激发

光的波长均影响 SERS 活性^[19]。然而, 至今对于 100 nm 以上的金纳米粒子的研究还非常有限, 主要因为尺寸大的金纳米粒子在形状和尺寸的均一性方面都难以控制。系统地研究最强 SERS 的金纳米粒子的尺寸, 不论对于实际应用还是理论研究都具有重要意义。

本文利用种子生长法制备的尺寸可控的 Au 纳米粒子, 从实验上寻找获得最强 SERS 效应的尺寸; 重点通过三维时域有限差分 (three dimensional finite difference time domain, 3D-FDTD) 的方法, 从理论上对孤立的以及耦合的金纳米粒子进行电磁场增强的定量模拟, 探讨纳米粒子的尺寸和增强效应之间的关联以及入射光波长的影响。

1 实 验

采用改进的种子介导的两步生长法合成较大的球形金纳米粒子^[20]。先用柠檬酸钠还原 AuCl_4^- 溶液, 获得 45 nm 的金纳米粒子; 再以 45 nm 的金纳米粒子作为种子, 加入 25 mmol 的 HONH_3Cl 搅拌均匀后加入需要量的 2.5 mmol HAuCl_4 溶液, 持续搅拌几分钟, 即可得到单分散的尺寸可控的金纳米粒子。通过添加不同量的 HAuCl_4 溶液, 可分别得到平均直

收稿日期: 2008-03-22 修订日期: 2008-06-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20703032, 20433040), 国家重点基础研究发展计划项目 (2009CB930703) 和福建省自然科学基金计划项目 (E0710028) 资助

作者简介: 李丽美, 女, 1973 年生, 厦门大学物理与机电工程学院工程师 email: zenllh@xmu.edu.cn

* 通讯联系人 email: zhyang@xmu.edu.cn

径为 (50 ± 3) , (80 ± 5) , (120 ± 8) , (135 ± 10) 和 (160 ± 15) nm 的球形金纳米粒子^[21]。通过一步法即可合成得到尺寸为 (16 ± 2) nm 金纳米粒子。

单分散的球形金纳米粒子溶胶经过离心清洗, 取下层金纳米粒子铺展在玻碳 (glass carbon, GC) 电极表面, 多次滴加可以得到均匀的多层金纳米粒子膜 (5 层左右), 干燥 20 min 后即可用于实验。

图 1 给出在玻碳基底上组装了不同尺寸的金纳米粒子的 SEM 图。图 2(a) 是吸附在这些粒子上的吡啶的 SERS 光谱图, 采用的激发光波长为 632.8 nm。吡啶环呼吸模 ν_1 (1007 cm^{-1}) 的 SERS 强度随粒子尺寸的增加而改变的关系如图 2(b) 所示。实验表明, 当金纳米粒子的尺寸为 16, 50, 80, 120, 135 和 160 nm 时, 对应的 SERS 强度分别为 5 600, 8 500, 18 000, 28 000, 32 000 和 20 000 $\text{counts} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mW}^{-1}$ 。即在本实验中, 直径为 120~135 nm 的金纳米粒子在该激发光波长下具有最强的 SERS 活性, 其平均增强因子高达 10^7 ^[22]。

需要指出, 实验得到的结果和其他人的实验和理论工作得到的结论有所不同, 主要是因为采用的条件的不同。Kung 等采用的是 647 nm 激发波长, 研究的是粒径在 100 nm 以内的粒子, 他们发现 60 nm 左右的金纳米粒子具有最优的 SERS 活性, 他们没有作定量和理论分析^[18]。而 Schatz 研究组的理论工作表明在 632.8 nm 波长下, 基于解析理论计算金球形纳米粒子在 150~160 nm 时有最强的 SERS 效应, 但他们计算的是单个粒子的增强, 没有考虑实验中具有的粒子间耦合效应^[23]。由于这些差异的存在, 很有必要通过理论分

析来进一步理解我们的实验结果。

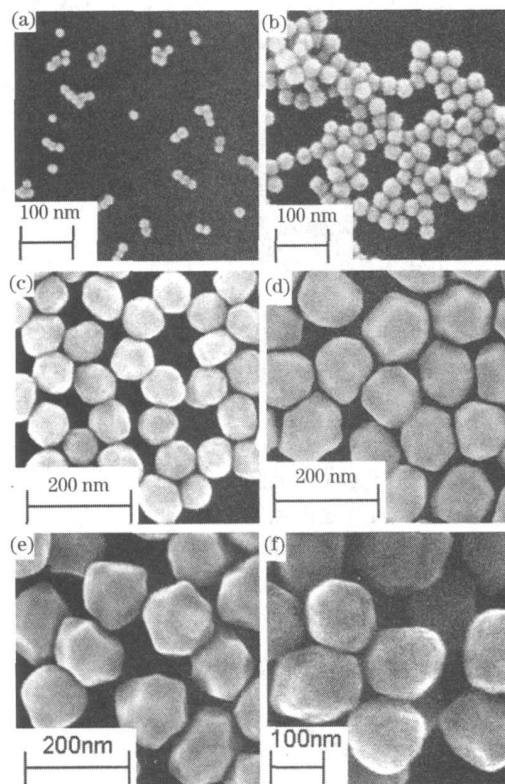


Fig 1 Typical SEM images of the nanoparticles with various sizes on GC electrodes (a) 16 nm, (b) 50 nm, (c) 80 nm, (d) 115 nm, (e) 130 nm, and (f) 160 nm

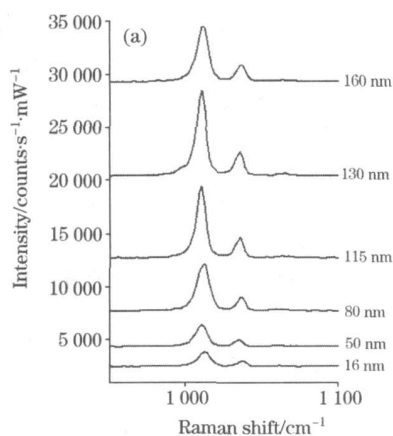
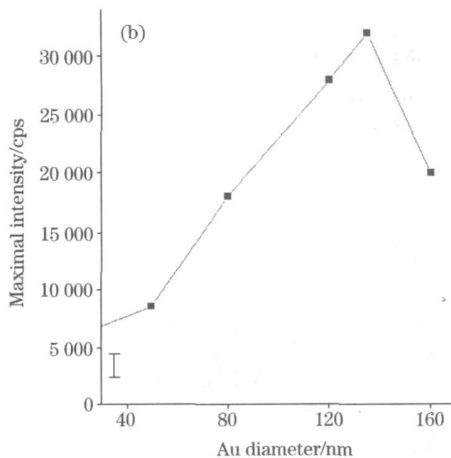


Fig 2 (a) Surface-enhanced Raman spectra of pyridine (Py) adsorbed on Au nanoparticles with different sizes as indicated in Fig. 1. (b) The SERS intensity of Py as a function of the particle diameter. Laser excitation line 632.8 nm



2 3D-FDTD理论模拟

三维时域有限差分法^[24-28]是目前模拟电磁波与复杂体系相互作用过程的主流数值处理方法之一, 它已经在电磁波的传播与散射、近场技术、谱学技术、传感器等诸多领域的

发展中扮演着越来越重要的作用; 并已经被成功地用于 SERS 增强效应的计算和模拟。

为了定量考虑实验中尺寸效应和粒子之间耦合效应对 SERS 活性的影响, 我们用 3D-FDTD 的方法, 计算了在 632.8 nm 激光作用下不同尺寸的金纳米粒子的电磁场增强情况。在该激发线下, FDTD 计算中所需要金的静态相对介电常数、

无穷大频率下的相对介电常数、电导率及弛豫时间分别取为: $16\ 000$, $9.012 \times 10^7 \text{ s} \cdot \text{m}^{-1}$ 及 9.3 fs 。模拟金纳米粒子的 Yee 元胞大小取为 $1 \text{ nm} \times 1 \text{ nm} \times 1 \text{ nm}$ 。为确保计算收敛, 计算的总步数设为 $30\ 000$, 每步长为 $1.733\ 23 \text{ as}$ 。

首先计算了在 632.8 nm 激发线下, 尺寸介于 $16 \sim 260 \text{ nm}$ 的 13 个尺寸的单个球状金纳米粒子与电磁波相互作用后纳米粒子表面的电磁场分布。在激发光作用下, 金纳米粒子表面局域场相对入射光电场的最大增强值与尺寸的关系如图 3 所示。由图 3 可知, 对单个球状金纳米粒子, 当其粒径为 120 nm 时有着最佳的 SERS 增强效应。然而对金的单粒子体系, 采用 632.8 nm 激发光作用下, 即使对 120 nm 的粒子, 其最大的 SERS 增强因子也仅约 10^3 。由于通常 SERS 基底的活性与粒子之间的相互作用密切相关, 粒子之间近场耦合效应在 SERS 增强中起着关键作用, 并考虑到我们实验体系中的金纳米粒子也是紧密地铺展在表面上, 我们进一步模拟计算了 SERS 中极为重要的邻近粒子的电磁场耦合增强效应。

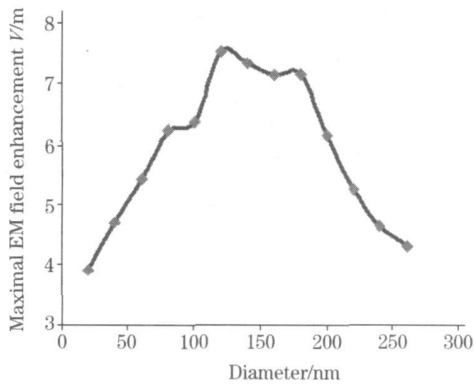


Fig. 3 3D-FDTD simulation of the maximum electric field enhancement for a single Au nanoparticle with different sizes under 632.8 nm laser excitation

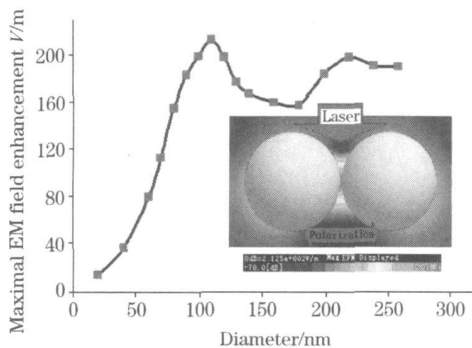


Fig. 4 3D-FDTD simulation of the electric field enhancement for Au nanoparticle dimers with different sizes under 632.8 nm laser excitation. Inset: Calculation model and enhanced electric field distribution for a 110 nm Au nanosphere dimers

为了模拟粒子间的近场耦合效应, 我们把 SERS 活性基底模拟成间隔为 2 nm 的金纳米粒子二聚体。计算时同样采

用了波长为 632.8 nm 的入射光, 且入射光的电矢量的偏振方向沿着两粒子的中心连线方向, 计算模型及主要结果见图 4。

图 4 是不同尺寸的金纳米粒子二聚体体系中热点处的电场最大增强值与粒子尺寸的关系图。计算结果表明, 随着粒子尺寸的增大, 最大局域电场的场强增加值呈现先增大后减小, 然后再增大, 又再减小的趋势。在所有计算的体系中不同粒径的电场最大值均位于两个粒子相互接近的耦合位置。当金纳米粒子的直径为 110 nm 时, 由于近场耦合效应, 热点处的局域电场增强达到最大值, 相对入射光电场增大超过 200 倍 (见图 4 插图)。由此可知^[29], 在该入射光激发下, 粒径为 110 nm 左右的 Au 纳米粒子由于表面等离子体共振呈现最佳的增强效应, 且最强处增强因子可达 10^9 以上。如果计算整个实际体系的平均 SERS 增强因子, 通常比最大增强因子要小约 2 个数量级。因此, 如果考虑到 SERS 的平均增强效应, 3D-FDTD 的计算结果与前述的实验结果符合得很好^[22]。若进一步增大粒径, 辐射衰减和动态去极化效应逐渐变得显著, 从而降低了电场增强效应, 导致耦合纳米粒子 SERS 活性降低。随着尺寸的进一步增大, 在 220 nm 时又出现一峰值。这主要是因为在大粒径的条件下, 除了要受到偶极散射效应的作用外, 还将受到四极矩和更高多极矩的影响^[30], 所以这个峰相比第一个峰的强度也变弱, 而且略有展宽。目前, 粒径大于 160 nm 的球形金纳米粒子的合成难度很大, 不过我们的理论计算表明合成更大的金纳米粒子并不能进一步提高 SERS 活性。

在所有的 SERS 实验中, 激发线基本上都集中在可见光或近红外区。币族金属纳米结构在可见和红外光区具有强的增强效应, 但在紫外区却观测不到增强效应。采用 3D-FDTD 模拟了在 325 nm 的激发线下球形金纳米粒子的电场增强情况。为了和实际体系可比, 在该体系的模拟中, 我们同样采用耦合的双粒子体系。粒子模型以及入射光的方向、偏振等均与图 4 插图相同, 但金作为色散型材料其介电函数随着频率而快速变化, 因而 FDTD 计算中所需要的静态相对介电常数、无穷大频率下的相对介电常数、电导率及弛豫时间分别相应调整为 $29\ 900$, $9.012 \times 10^7 \text{ s} \cdot \text{m}^{-1}$ 及 9.3 fs 得到的电场增强因子随尺寸变化的关系如图 5 所示。

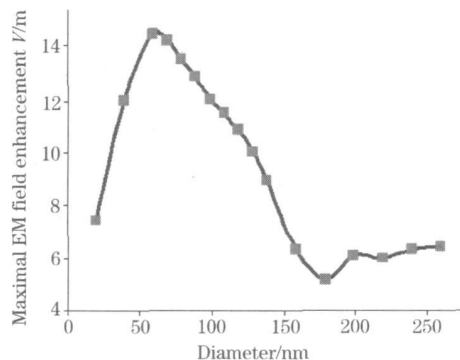


Fig. 5 3D-FDTD simulation of the maximum electric field enhancement for Au nanoparticle dimers with different sizes under 325 nm laser excitation

从图 5 中可以看出, 当金纳米粒子的粒径为 60 nm 时, 具有最大 SERS 增强, 最大 SERS 增强因子约为 10^4 。然而, 如果考虑到平均效应, 增强因子仅有 2 个数量级左右的增强 (参考崔丽的博士论文 (厦门大学))。如此低的 SERS 增强因子使得在实验上很难在金纳米粒子基底上得到探针分子相关的 SERS 峰。这说明金纳米粒子在紫外光激发下无明显 SERS 增强效应, 这主要是由于紫外光激发引起的金的带间跃迁吸收导致不能有效地激发表面等离子激元共振^[31]。另一方面, 由于目前拉曼谱仪在紫外光区的检测性能远低于可见光区 (如光通量, CCD 量子收集效率, 透镜收集效率等), 造成检测 UV 拉曼信号强度降低, 故实验上在 UV 光区难以获得金纳米粒子的 UV-SERS 信号。

从 16~160 nm 的球状金纳米粒子, 并制得均匀致密的金 SERS 基底; 当用吡啶为探针分子时, 在波长 632.8 nm 的激发光作用下, 发现直径为 120~135 nm 的金纳米粒子具有最强的 SERS 活性。为了探讨尺寸效应和粒子间耦合效应, 我们采用三维时域有限差分法对不同尺寸的金纳米粒子进行电磁场增强的理论计算, 结果与实验相吻合。我们也对目前实验上难以合成的大尺寸的球形金纳米粒子进行了模拟, 发现由于粒径增大引起高阶多极矩的散射效应使得粒子在 220 nm 时展现出另一个相对较弱 SERS 活性峰, 这对今后合成金纳米粒子实验具有一定的指导意义。文章还对 Au 纳米粒子在紫外区的 SERS 增强特性进行了初步的理论分析。

3 结 论

本文采用两步合成法, 高效简便合成出尺寸可控的直径

参 考 文 献

- [1] Tian Z Q. *J Raman Spectrosc.*, 2005, 36: 466
- [2] Moskovits M. *Rev. of Modern Phys.*, 1985, 57(3): 783.
- [3] Otto A, Mrozek J, Grahm H, et al. *J Phys: Condens Matter*, 1992, 4: 1143.
- [4] Bougeard D, Hamaguichi H, Ziegler L D. *J Raman Spectrosc.*, 2003, 34: 97.
- [5] Tian Z Q, Ren B. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2004, 55: 197.
- [6] Tian Z Q, Ren B, Li J F, et al. *Chem. Comm.*, 2007, (34): 3514.
- [7] Haynes C L, McFarland A D, Van Duyne R P. *Anal. Chem.*, 2005, 77: 338A.
- [8] Pettinger B, Picardi G, Schuster R, et al. *Sing. Molecules*, 2002, 3(5-6): 285.
- [9] Hering K, Cialla D, Ackemann K, et al. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2008, 390: 113.
- [10] Kneipp K, Kneipp H. *Surface-enhanced Raman Scattering-Physics and Applications*. *Top. in Appl. Phys.*, 2006, 103: 183 (丛书).
- [11] Dieringer J A, McFarland A D, Shah N C, et al. *Faraday Discuss.*, 2006, 132: 9.
- [12] Alvarez-Puebla R A, Dos Santos D S, Aroca R F. *Analyst*, 2007, 132: 1210.
- [13] Haes A J, Chang L, Klein W L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 2264.
- [14] Natan M J. *Faraday Discuss.*, 2006, 132: 321.
- [15] Wang J A, Zhu T, Zhang X, et al. *Acta Phys.-Chin. Sin.*, 1999, 15(5): 476.
- [16] Njoki P N, Lin H S, Mott D, et al. *J Phys Chem. C*, 2007, 111: 14664.
- [17] Freeman R G, Bright R M, Hommer M B, et al. *J Raman Spectrosc.*, 1999, 30: 733.
- [18] Knig II J T, Wang G D, Emory S R, et al. *J Am. Chem. Soc.*, 1999, 121: 9208.
- [19] Wei A, Kim B, Sadler B, et al. *Chem. Phys. Chem.*, 2001, 2: 743.
- [20] Brown K R, Natan M J. *Langmuir*, 1998, 14: 726.
- [21] Frens G. *Nature Phys. Sci.*, 1973, 241: 20.
- [22] Fang P P, Li J F, Yang Z L, et al. *J Raman Spectrosc.*, 2008, 39: 1679.
- [23] Zeman E J, Schatz G C. *J Phys. Chem.*, 1987, 91: 634.
- [24] Yee K S. *IEEE Trans. Antennas Propag.*, 1966, AP14(3): 302.
- [25] Kunz K S, Luebbers R J. *The Finite-Difference Time-Domain Method for Electrodynamics*. Boca Raton: CRC Press LLC, 1993.
- [26] Knig II J T, Sanchez E J, Xie X S. *J Chem. Phys.*, 2002, 116: 10895.
- [27] Sullivan D M. *Electromagnetic Simulation Using the FDTD method*. New York: IEEE Press, 2000.
- [28] GE De-biao, YAN Yu-bo (葛德彪, 闫玉波). *Finite-Difference-Domain Method for Electromagnetic Waves (2nd ed.)* (电磁波时域有限差分法) (第 2 版). Xi'an: Xi'an University Press (西安: 西安电子科技大学出版社), 2005.
- [29] Kreibitz U, Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters*. Berlin: Springer, 1995.
- [30] Link S, El-Sayed M A. *J Phys. Chem. B*, 1999, 103: 4212.
- [31] Tian Z Q, Yang Z L, Ren B, et al. *Topics in Appl. Phys.*, 2006, 103: 125.

Size Dependent SERS Activity of Gold Nanoparticles Studied by 3D-FDTD Simulation

LILIMEI¹, FANG Pingping², YANG Zhilin^{*}, HUANG Wenda¹, WU Deyin², REN Bin², TIAN Zhongqun²

1. The School of Physics and Mechanical and Electrical Engineering Xiamen University, Xiamen 361005 China

2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces and College of Chemistry and Chemical Engineering Xiamen University, Xiamen 361005 China

Abstract By synthesizing Au nanoparticles with the controllable size from about 16 to 160 nm and measuring their SERS activity, the authors found that Au nanoparticles with a size in the range of 120-135 nm showed the highest SERS activity with the 632.8 nm excitation, which is different from previous experimental results and theoretical predictions. The three dimensional finite difference time domain (3D-FDTD) method was employed to simulate the size dependent SERS activity. At the 632.8 nm excitation, the particles with a size of 110 nm shows the highest enhancement under coupling condition and presents an enhancement as high as 10^9 at the hot site. If the enhancement is averaged over the whole surface, the enhancement can still be as high as 10^7 , in good agreement with our experimental data. For Au nanoparticles with a larger size such as 220 nm, the multipolar effect leads to the appearance of the second maximum enhancement with the increase in particles size. The averaged enhancement for the excitation line of 632.8 nm is only 10^3 .

Keywords Surface enhanced Raman scattering (SERS); Au nanoparticles; 3D-finite difference time domain (3D-FDTD)

(Received Mar. 22, 2008; accepted Jun. 26, 2008)

* Corresponding author