[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201704073

www.whxb.pku.edu.cn

表面等离子激元增强金属光致发光助力表面增强拉曼光谱获取 表界面分子的本征化学信息

张 锦

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

Plasmonic Photoluminescence for Recovering Native Chemical Information from Surface-Enhanced Raman Scattering

ZHANG Jin

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

表面增强拉曼光谱(SERS)因其具有单分子的检测灵敏度和特异的分子指纹信息,在表面科学和分析检测领域得到广泛关注¹。拉曼光谱研究中除了利用谱峰频率外,还利用不同谱峰间的相对强度,以获得吸附分子的吸附构象、分子与金属界面电荷转移、材料局域化学性质等多种重要物理化学信息。然而在 SERS 中,贵金属纳米结构的局域表面等离子激元共振(LSPR)不仅增强了样品的拉曼信号的绝对强度,也改变了 SERS 谱图中不同谱峰的相对强度,即不同频率的拉曼信号受到的增强作用不同,从而导致用 SERS 峰的相对强度所获得的样品的物理化学信息变得不可靠。虽然 SERS 领域已经意识到该效应存在,但一直缺少有效方法对其进行矫正,导致常有文献过度甚至错误解读 SERS 谱峰的强度信息,从而得到错误的结论。

最近厦门大学任斌教授课题组针对这一问题,利用他们建立的单粒子光谱研究方法^{2,3},以单根金纳米棒为模型开展了深入系统的研究。首先通过暗场散射光谱技术获得具有不同共振波长的金纳米棒的 LSPR 光谱,再通过激光激发获得金纳米棒的光致发光谱(PL),最后将分子吸附在金纳米棒上,检测对应金纳米棒的 SERS 谱图,定量地将同一纳米棒的 LSPR、PL 和吸附分子的 SERS 信息关联起来,提出了一套校正 SERS 谱图中拉曼谱峰相对强度的普适性方法,获得了吸附分子真实的物理化学信息,相关成果发表在 *Nature Communications* 杂志上⁴。

他们首先发现金纳米棒的光致发光受到纳米棒的 LSPR 强烈调制,并证明纳米棒的 PL 与金单晶的本体发光之间有如下关系: $PL = PL_{\text{bulk}} \times LSPR$ 。定量比较了金纳米棒在吸附分子前的 PL 以

及吸附分子后的 SERS 谱图,发现 SERS 的主要背景(Bg)来自金属纳米结构的光致发光: $Bg = PL = PL_{bulk} \times LSPR$ 。并发现 SERS 的背景与分子的 SERS 信号($SERS_{mol}$)有着相同的调制机制,即 $SERS_{mol} = \sigma_{Raman} \times LSPR$ 。基于此,提出了只要利用实验上获得的金属本体的发光谱(PL_{bulk})和吸附分子的 SERS 光谱($SERS = SERS_{mol} + Bg$),就可以还原出表面吸附分子的本征化学信息($\sigma_{Raman} = SERS_{mol}/Bg \times PL_{bulk}$)。

随后,他们在针尖增强拉曼光谱和银纳米团聚体两个增强光谱体系中验证了该方法的可靠性。针尖增强拉曼光谱(TERS)因其高空间分辨能力在表面和材料科学中具有重要应用⁵。不同的 TERS 针尖具有不同的 LSPR,因此欲利用 TERS 来研究分子在界面的吸附构型以及材料的电子性质,亟需有效方法来矫正 LSPR 对 TERS 相对强度的影响。他们发现当采用具有不同 LSPR 的针尖进行实验时,在同一吸附了芳香类分子的 Au(111)表面上所获得的 TERS 光谱的相对强度不同。通过上述方法矫正后,可以获得近乎相同的 TERS 光谱。在银纳米团聚体这一经典的 SERS 体系中,他们发现不同的团聚体会产生不同的 LSPR,从而导致吸附分子的 SERS 谱峰相对强度也不同。通过上述方法矫正后,同样可以得到相对峰强度几

乎一致的 SERS 光谱。该研究成果拨开了表面等离激元增强光谱的面纱,从实验光谱中甄别出表面吸附分子的真实化学信息,从而更真实的理解分子与表面的相互作用,进一步推动 SERS 以及 TERS 在表界面过程和材料体系的可靠应用。该研究成果的理论部分的工作与西班牙 Donastia International Physical Center (DIPC) 的 Rubén Estaban 博士以及 Javier Azipurua 教授共同合作完成。

References

- (1) Schlücker, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4756. doi: 10.1002/anie.201205748
- (2) Lin, K. Q.; Yi, J.; Hu, S.; Sun, J. J.; Zheng, J. T.; Wang, X.; Ren, B. *ACS Photonics*, **2016**, *3*, 1248. doi:10.1021/acsp Photonics.6b00238.
- (3) Lin, K. Q.; Yi, J.; Hu, S.; Liu, B. J.; Liu, J. Y.; Wang, X.; Ren, B. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (37), 20806. doi: 10.1021/acs.jpcc.6b02098.
- (4) Lin, K. Q.; Yi, J.; Zhong, J. H.; Hu, S.; Liu, B. J.; Liu, J. Y.; Zong, C.; Lei, Z. C.; Wang, X.; Aizpurua, J.; Esteban, R.; Ren, B. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14897. doi: 10.1038/ncomms14891
- (5) Zhong, J. H.; Jin, X.; Meng, L.; Wang, X.; Su, H. S.; Yang, Z. L.; Williams, C. T.; Ren, B. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 132. doi: 10.1038/nnano.2016.241