

# 表面增强超拉曼散射效应

潘多海 郇宜贤

(陕西师范大学物理系, 西安 710062)

张鹏翔

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

本文介绍了近几年发展起来的表面增强超拉曼散射 (SEHRS) 效应的研究概况, 其中包括 SEHRS 的机制问题、基本特点、应用及有关实验事实。

自从 1960 年激光发现后, 拉曼散射光谱作为研究物质结构一个强有力的工具, 有了飞跃的发展, 而且随着激光功率的提高, 尤其是脉冲激光器的出现, 又开拓了非线性拉曼散射的新领域, 超拉曼散射效应就是其中的现象之一。超拉曼散射效应是我国物理学家李荫远首先在 1964 年从理论上提出的<sup>[1]</sup>, 即当频率为  $\nu_0$  的光束入射介质时, 由于光与物质的相互作用, 使介质吸收二个  $h\nu_0$  的光子, 同时又发射一个  $h(2\nu_0 \pm \nu_r)$  光子, 其中  $\nu_r$  是分子振动频率。1965 年 Terhune<sup>[2]</sup> 等人利用高功率 Q 开关脉冲激光器第一次在水、熔融石英、四氯化碳中观察到超拉曼散射光谱。超拉曼散射效应之所以引起人们的兴趣, 是因为它的特殊选择定则: 所有红外活性振动模式都是超拉曼活性, 而那些红外与拉曼都是非活性振动模式(“沉默”模式), 对超拉曼则可能允许跃迁。因此超拉曼散射可以提供线性拉曼和红外等光谱手段所无法获得的光谱信息。然而, 超拉曼散射截面很小, 约为线性拉曼散射截面的  $10^{-6}$  倍<sup>[3]</sup>, 实验探测十分困难。早期的实验通常需要高强度的激光, 但激光强度的进一步的提高, 又会引起其他非线性效应的竞争(受激拉曼散射, 受激布里渊散射, 电介质击穿等), 因此自从 Terhune 发现超拉曼散射效应以来, 对它的研究仅限于一些固体、气体样品<sup>[4,5]</sup>。到了 80 年代, 人们受表面增强拉曼散射效应的启发<sup>[6]</sup>, 于 1982 年首次观察到表面增强超拉曼散射 (SEHRS) 效应<sup>[7]</sup>, 由于它的散

射截面被增大、激光强度要求相应降低、实验易探测等特点, 使超拉曼散射真正进入应用光谱分析阶段。尤其是近几年, SEHRS 的研究工作比较活跃, 并逐步用于分子结构、表面或界面行为等方面的研究。本文着重介绍近年来对 SEHRS 机制的研究, 基本特点及其有关应用。

## 一、表面增强超拉曼散射的发展概况

在过去的十年中, 表面增强拉曼散射 (SERS) 是表面科学和光谱学中最引人注目的课题之一。当分子吸附在被适当处理的具有一定粗糙度的某些金属表面后, 拉曼散射截面被增大  $10^2-10^6$  倍。大量的实验和理论研究表明<sup>[8]</sup>: 此效应主要是由于电磁增强和化学增强两大因素所致。鉴于 SERS 效应, 在具有 SERS 效应的金属表面观察其他表面感应的光学过程就成为可能。1982 年, 美国耶鲁大学 Murphy<sup>[7]</sup> 成功地观察到 SEHRS 效应, 在实验中, 将  $\text{SO}_2$  气体吸附于银粉(一种具有微观粗糙结构的表面), 然后用调 QNd:YAG 激光  $1.064 \mu\text{m}$ (脉宽为 15ns, 能量为 3.6mJ) 作为激发光, 检测到吸附分子  $\text{SO}_2$  被增强的超拉曼信号  $925\text{cm}^{-1}$  和  $615\text{cm}^{-1}$ , 并借助于 SERS 光谱进行了证实, 但实验发现超拉曼信号强度不稳定, 而且随时间下降。尽管 Murphy 的实验结果不是令人满意的, 但就其实验本身却有重要的意义, 如同 SERS 效应, SEHRS 的发现将给超

拉曼散射的研究带来新的生机。

在 Murphy 的实验中,由于激光照射金属衬底引起了表面形貌的不可逆变化,从而影响了 SEHRS 信号的强度。Baranov 等利用银胶体系<sup>[11]</sup>,观察到一系列有机染料的面增强共振超拉曼散射,并对其特点及分子结构进行了研究。实验表明,在银胶体系中,SEHRS 信号强度大而且稳定,因而便于研究,图 1 是 Rh6G 吸附于银胶体系的 SERS 和 SEHRS 光谱。由于溶液相的超拉曼光谱在实验上很难探测,因此无论是 Murphy 还是 Baranov 的工作,都未给出超拉曼散射的表面增强因子。1988 年 Golab 和 Van Duyne<sup>[12]</sup>研究了吡啶吸附在银电极表面的超拉曼散射,结合实验和理论分析,得到 SEHRS 的增强因子为  $10^{13}$  倍。近两年 Nie 和他的合作者对 SEHRS 的特点及变化规律进行了广泛地研究<sup>[13-15]</sup>,并在 SEHRS 的应用方面做了有益的探索。初步研究表明,SEHRS 具有潜在的应用价值。Nie 还在其他金属 (Au, Cu) 表面上也观察到 SEHRS 效应,从而扩展了它的研究范围。目前,国内对 SEHRS 效应的研究尚未开展。

SEHRS 的实验方法与线性拉曼类似,根

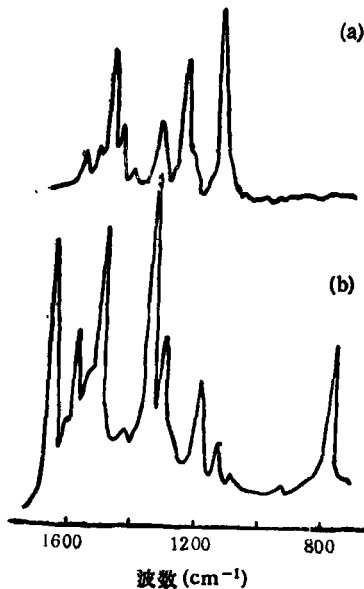


图 1 (a) Rh6G 吸附于银胶后的 SEHRS;  
(b) Rh6G 吸附于银胶后的 SERS

据其实验体系的不同,采用  $90^\circ$  和  $45^\circ$  散射系统。所不同的是 SEHRS 通常用近红外脉冲激光器作为激发光源。

## 二、表面增强超拉曼散射效应的机制研究

SEHRS 发现后,其增强机制问题首先引起了人们的兴趣。Golab<sup>[12]</sup>等人对此进行了详细的理论和实验研究,他们采用量子化学 PPP 方法,以吡啶吸附于银电极表面作为研究体系,分析了吸附分子的超拉曼、线性拉曼及有关光谱信息,得到超拉曼散射的增强因子表达式:

$$G = \frac{I_{hr}^{st}}{I_{hr}^{bulk}} = \left( \frac{I_r^{st}}{I_r^{bulk}} \right) \left( \frac{I_{hr}^{st}}{I_r^{st}} \right) \left( \frac{I_{hr}^{bulk}}{I_r^{bulk}} \right),$$

其中  $I_{hr}$ 、 $I_r$  分别表示超拉曼和拉曼信号的强度。PPP 方法的最大特点在于能够确定拉曼张量  $\alpha_{ij}$  和超拉曼张量  $\beta_{ijk}$ ,从而确定分子在自由状态下的超拉曼散射强度,再借助于实验,算出 SEHRS 的增强因子为  $10^{13}$  倍。Golab 认为引起 SEHRS 的因素来自于电磁效应、化学效应和吸附分子的取向,它们对 SEHRS 的贡献分别是  $10^7$ 、 $10^2$  和 10 倍。

最近 Johnson<sup>[16]</sup>报道了吡啶吸附于银胶后的 SEHRS,从实验上得到吡啶吸附分子的几个振动模式的增强因子为  $10^3-10^6$  倍,这与 Golab 的结果相差较大,其原因可能是由于他们的研究体系不同。

类似于 SERS 效应,许多实验已表明:局域场的增强对 SEHRS 起重要作用,即

$$G_{SEHRS} = R^2(\nu_0)R(2\nu_0 - \nu_r)^{[14]},$$

$\nu_0$  是近红外入射频率,  $R(\nu)$  是放大因子。而 Nie 认为,入射光处的局域场增强是 SEHRS 的主要贡献者,超拉曼散射频率处的增强和分子共振对 SEHRS 并不重要。因为 Nie 的实验表明:(1)在近红外区,观察到表面增强傅里叶变换拉曼散射效应,其增强因子甚至大于可见光激发时的增强因子;(2)在金、铜胶体中同样获得 SEHRS,但对于金、铜金属表面,仅当红色激光( $\lambda > 600\text{nm}$ )激发时,电磁增强才有效,

因此在超拉曼散射光频处 ( $\lambda < 600\text{nm}$ ) 的电磁增强应是最小的。

总之,对于 SEHRS 的机制问题,还没有统一的认识,加之实验的复杂性,会造成实验结果的一些分歧。而且超拉曼散射是一种非线性光学过程,其增强机制与 SERS 有所不同,例如,普遍认为化学效应对 SERS 的增强为  $10^2$  倍,而对 SEHRS 则可达到  $10^3$  倍,所以用于 SERS 效应的现行理论并不完全适合于 SEHRS。

### 三、表面增强超拉曼散射的特点和有关应用

#### 1. 对吸附分子对称性的变化更加灵敏

图 2 是 Baranov<sup>[9]</sup> 所观察到的结晶紫吸附于银胶体系的超拉曼光谱。结晶紫分子有相当高的对称性 ( $D_{3h}$ ),但从图中看到 SEHRS 与 SERS 光谱有很大的相似性,这一事实说明,结晶紫吸附于银胶后失去了原来的对称性,即吸附分子中苯环与它们的公共平面可能发生偏移,这一现象是 SERS 所无法提供的。Nie<sup>[11]</sup> 在研究 4-乙烯基吡啶分子于银电极的 SEHRS 时,发现当电势  $V = -0.8\text{V}$  时,吸附分子能有效地保持它的中心对称性,然而在  $V = -0.20\text{V}$  时,由于吸附强度的增强导致了对称性降低,所

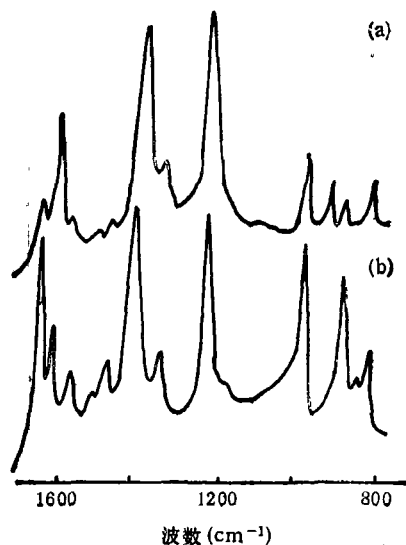


图 2 (a) 结晶紫吸附于银胶的 SEHRS;  
(b) 结晶紫吸附于银胶的 SERS

以 SEHRS 对分子对称性的变化更为灵敏。Golab 的实验还表明,SEHRS 对吸附分子的表面取向也比 SERS 灵敏。进而,它能提供金属-分子相互作用的新信息。

#### 2. SEHRS 能提供分子振动的新信息

超拉曼散射具有特殊的选择定则,它能提供更多的分子振动信息。Yu<sup>[12]</sup> 报道了几种非中心对称分子吸附于银胶的 SEHRS 光谱,借助傅里叶变换红外吸收光谱, SERS 及近红外激发的傅里叶变换拉曼光谱技术,作者发现一些强的超拉曼谱线未能在拉曼和红外吸收光谱实验中探测或分辨出来,对于反演中心的分子,其拉曼和超拉曼选择定则互不相容,实验也表明, SERS 和 SEHRS 有明显的不同<sup>[11]</sup>。而且利用没有超瑞利散射的影响,可用于低波数振动模式的研究。由于 SEHRS 能提供拉曼和红外所不能得到的重要的分子振动信息,这对 SEHRS 的应用无疑是重要的。

#### 3. 激光脉宽效应

目前, SEHRS 的实验所使用的是超短脉冲激光,但高强度的激光会引起光脱附,光化学反应等,这是我们所不希望的。最近 Nie 报道了一个有意义的实验结果<sup>[13]</sup>,利用光纤压缩器将 Nd:YAG 激光输出基频脉宽由 100ps 压缩到 5ps,用被压缩的激光获得的 SEHRS 信号强度增大一个数量级,这样仅用 0.1W (平均功率)激光激发就可以得高信噪比的 SEHRS 光谱,如图 3 所示。Nie 的实验说明,利用其他激发波长(不一定局限于 Nd:YAG 1.064 $\mu\text{m}$ )来研究 SEHRS 效应将成为可能。因为在近红外区被泵浦的微微秒可调谐染料激光器很容易达到 0.1W 的平均功率,从而扩大了 SEHRS 的研究范围,更重要的是它对充分了解 SEHRS 的机制提供有价值的实验数据。

SEHRS 还具有 SERS 的一些基本特点:

- (1)许多分子都能产生 SEHRS,但目前为止,只有 Ag, Cu, Au 等金属表面可以出现 SEHRS 效应;
- (2)实验方法有电化学池、胶体等体系;
- (3)分子的不同振动模式增强因子不同;
- (4)银胶的凝聚具有增大 SEHRS 信号强度的作用。

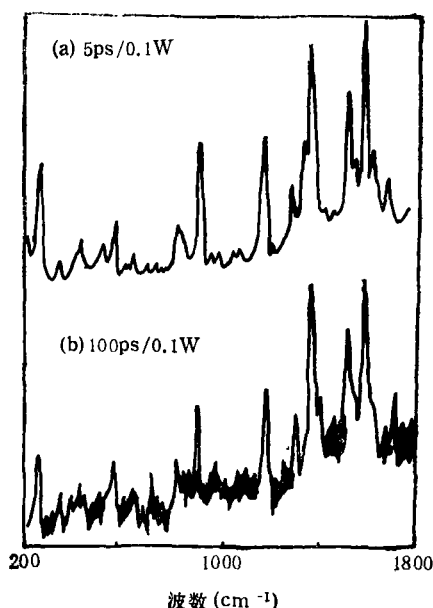


图3 碱性品红吸附于银胶体系的 SEHRS

Nie 等人首先将 SEHRS 应用于分子结构方面的研究: 利用 SEHRS 效应, 得到一系列碳菁染料分子的振动信息, 而且发现吸附分子的超拉曼光谱来自于中心  $\pi$  共轭键的振动模式, 而拉曼光谱则主要决定于末端发色团的振动。Nie 的实验还表明<sup>[14]</sup>, SEHRS 效应可以在非水溶液电解质中用于研究高分子(聚乙烯、聚苯胺等)。此外, 用 SEHRS 来对表面吸附态的研究比 SERS 更优越。虽然 SEHRS 的应用研究还刚刚开始, 但由于 SEHRS 所具有的对分

子对称性的高灵敏度、选择定则的特殊性、激光脉宽效应以及分子特性等特点, 相信它有广阔的应用前景。

近年来, 尽管 SEHRS 的研究有了很大的发展, 但与 SERS 相比尚未成熟, 仍有许多问题待解决。围绕 SEHRS 的机制问题, 无论在实验上和理论上都是目前需要进行的工作。除此之外, 如何利用 SEHRS 的特点, 将它发展成为有价值的光谱技术无疑是表面科学、生物化学等方面非常重要的使命。

感谢 S. Nie 博士提供有关资料。

- [1] 李荫远, 物理学报, 20(1964), 164.
- [2] R. W. Terhune et al., *Phys. Rev. Lett.*, 14(1965), 651.
- [3] 郑顺旋, 激光拉曼光谱学, 上海科学技术出版社, (1986), 209.
- [4] M. J. Frech and D. A. Long, *J. Raman. Spectrosc.*, 3(1975), 391.
- [5] W. J. Schmid et al., *Chem. Phys. Lett.*, 45(1977), 502.
- [6] M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.*, 57(1985), 783.
- [7] D. V. Murphy et al., *Chem. Phys. Lett.*, 85(1982), 43.
- [8] 张鹏翔等, 光谱学与光谱分析, 7-3(1987), 1.
- [9] A. V. Baranov et al., *JETP Lett.*, 36(1982), 339.
- [10] A. V. Baranov et al., *Opt. Spectrosc.*, 61(1986), 490.
- [11] A. V. Baranov et al., *Opt. Spectrosc.*, 61(1986), 315.
- [12] J. T. Golab et al., *J. Chem. Phys.*, 88(1988), 7942.
- [13] S. Nie et al., *Chem. Phys. Lett.*, 167(1990), 35.
- [14] L. A. Lipscomb and S. Nie, *Chem. Phys. Lett.*, 170(1990), 457.
- [15] N. T. Yu and S. Nie, *J. Raman Spectrosc.*, 21(1990), 790.
- [16] C. K. Johnson et al., *J. Phys. Chem.*, 93(1989), 7281.

## 物 理 学 与 高 技 术

邵立勤 马俊如

(国家科学技术委员会基础研究高技术司, 北京 100862)

当代高技术的发展揭开了世界科技史上新的一页。本文以六大高技术群(能源技术、材料技术、信息技术、生物技术、空间技术和海洋技术)为线索, 综述物理学对高技术发展的巨大影响。事实证明, 物理学建立的新的概念和方法以及为物理学研究所发展起来的各种特殊条件和测量手段不仅大大深化了人们对自然界的认识, 而且为技术和工程科学的发展开辟了新的道路。物理学的研究成果源源不断地在高技术发展中得到应用, 而高技术的发展又对物理学提出层出不穷的研究课题。因而, 大力加强物理重大前沿课题研究有着十分重大的意义。