

基于 SERS 光纤探针近场喇曼光谱检测研究

陈振宜,郑潇,陈娜*,刘书朋,包晓杰,商娅娜

(上海大学 特种光纤与光接入网省部共建重点实验室,上海 200444)

摘要:为了提高传统喇曼光谱显微技术的光学分辨率,实现待测样品纳米尺度的组分分析,近场光学技术被广泛用于喇曼光谱检测中。基于表面增强喇曼散射(SERS)光纤探针的近场喇曼光谱检测技术,将扫描探针显微技术和喇曼光谱分析技术相结合,通过控制 SERS 光纤探针的多模光纤端面上样品的扫描,以获得被测样品的近场喇曼成像。利用罗丹明(R6G)试剂对 SERS 光纤探针的近场喇曼检测性能进行表征,其最低检测浓度达 10^{-7} mol/L,并实验测得了 R6G 浓度为 10^{-5} mol/L 的近场喇曼光谱成像,由此表明 SERS 光纤探针具有近场喇曼光谱成像能力。

关键词:光纤探针;喇曼光谱;表面增强喇曼散射;近场喇曼;光谱成像

中图分类号:TN256 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-5561(2019)08-0055-04

DOI:10.13921/j.cnki.issn1002-5561.2019.08.014

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Study of near-field Raman spectroscopy detection based on SERS fiber probe

CHEN Zhenyi, ZHENG Xiao, CHEN Na*, LIU Shupeng, BAO Xiaojie, SHANG Yana

(Key Laboratory of Specialty Fiber Optics and Optical Access Networks, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: In order to improve the optical resolution of traditional Raman spectroscopic microscopy and achieve nano-scale component analysis of the sample to be measured, near-field optical technology is widely used in Raman spectroscopy detection. Based on the near-field Raman spectroscopy detection technology of surface-enhanced Raman scattering (SERS) fiber probe, scanning probe microscopy and Raman spectroscopy analysis technology are combined to obtain near-field Raman imaging of measured samples by controlling the scanning of multimode fiber end samples by SERS fiber probe. The near-field Raman detection performance of SERS optical fiber probe is characterized by Rhodamine (R6G) reagent. The lowest detection concentration is 10^{-7} mol/L. The near-field Raman spectroscopic imaging with R6G concentration of 10^{-5} mol/L is measured experimentally, which indicated that SERS optical fiber probe had near-field Raman spectroscopic imaging ability.

Key words: fiber probe; Raman spectroscopy; SERS; near field Raman; spectroscopic imaging

0 引言

喇曼光谱作为研究分子振动和转动的一种光谱分析方法,其含有丰富的分子内部结构信息,为识别和表征物质提供了基本依据^[1]。常规的喇曼光谱检测

技术受光学衍射极限^[2]限制,其最佳光谱分辨率仅达到二分之一入射波长。而基于 Synge^[3]近场成像概念的扫描探针显微技术,突破了传统光学显微镜的衍射极限,能够获得待测物质原子级别的表面形貌成像,已被广泛应用于光学、表面力学、半导体和生命科学等领域^[4-6]。将扫描探针显微技术和喇曼光谱技术结合,对待测物质进行纳米尺度的超分辨率近场喇曼成像,有利于对物质进行更详细的内部组成成分分析^[7-9]。

目前,近场喇曼光谱研究主要分为两种:无孔径近场喇曼(TERS)光谱和孔径探针近场喇曼光谱。TERS 光谱技术仍然面临两方面挑战,即测试环境背景干扰和样品无损检测^[10,11]。然而,在孔径探针近场喇曼光谱检测的研究过程中,就如何提高孔径探针的光

收稿日期:2019-04-25。

基金项目:国家自然科学基金项目资助(61475095,61675125,61575120,61875118)资助;上海大学特种光纤与光接入网重点实验室开放项目(SKLSFO2017-02、SKLSFO2018-5)资助。

作者简介:陈振宜(1959-),男,博士,研究员,博士生导师,现工作于上海大学通信与信息工程学院光纤研究所,主要从事特种光纤预制棒的设计、制备及拉丝,掺杂光纤的制备与特性研究、特种光纤器件与传感研究。

* 通信作者:陈娜(Email: na.chen@shu.edu.cn)。



陈振宜,郑潇,陈娜,等:基于SERS光纤探针近场喇曼光谱检测研究

通量以及增强待测物质的近场喇曼信号,已成为亟待解决的问题。为了提高待测物质的近场喇曼信号,共振喇曼散射技术和表面增强喇曼散射技术被应用于近场喇曼光谱研究中。而在孔径探针制备发展过程中,出现了很多新型的孔径探针结构,如C形、蝴蝶结形和纳米孔对^[12-15]。这些新型结构的探针在提高光耦合效率、局域光强度和空间分辨率等方面起了很大的作用,但是,其制备方法复杂、工艺难度高。

本文利用表面增强喇曼散射(SERS)光纤探针和多模光纤构建近场喇曼光谱检测装置,结合表面增强喇曼散射技术,通过喇曼光谱仪,对该装置在近场喇曼光谱检测中的性能进行研究。

1 方法与实验

1.1 SERS 光纤探针制备和多模光纤端面基底修饰

1.1.1 SERS 光纤探针制备

首先,本文利用拉针仪(型号:P-2000)进行锥形光纤拉制,其制备过程如下:截取长度为30 cm的多模光纤,去除其中间部分长度约2 cm的涂覆层,并用酒精擦拭干净。然后,将光纤夹持在拉针仪激光加热区两端的夹具上,调节两侧夹具使光纤处于一定的绷紧状态。最后,设置拉针仪的拉制参数,完成锥形光纤的制备。由于拉制出的锥形光纤尖端仍存在一段细丝,需经HF酸腐蚀处理。所制得的锥形光纤探针显微图像如图1所示。

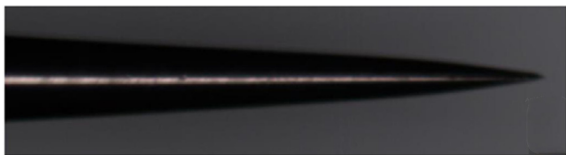


图1 锥形光纤探针显微图像

1.1.2 多模光纤端面基底修饰

多模光纤端面喇曼增强基底修饰处理过程如下:首先,截取长度约30 cm多模光纤,去除其一端长度约2 cm的涂覆层,并用酒精擦拭干净。然后,用光纤切割刀切平端面,得到端面平整的多模光纤探针。

本文采用化学自组装法^[16]在锥形光纤的表面和多模光纤的端面修饰上金纳米颗粒,以制备出具有SERS效应的光纤探针。其中,金溶胶溶液是根据微波加热法^[17]获得,溶液中的金纳米颗粒直径约为50 nm。实验中使用纤芯直径/包层直径分别为50/125 μm的多模光纤。

1.2 近场喇曼光谱检测系统工作原理

图2是近场喇曼光谱检测系统的装置图,主要由3个部分组成:①SERS光纤探针、多模光纤和位移装置组成的近场检测平台。②音叉和控制电路实现探针的位移反馈控制。SERS光纤探针固定于音叉侧壁,通过音叉连接的控制电路使光纤探针尖端与多模光纤端面上样品表面保持恒定间距,而通过控制XY位移平台,可实现SERS光纤探针对于样品的扫描检测。③物镜和共焦显微喇曼光谱仪实现喇曼光谱分析。

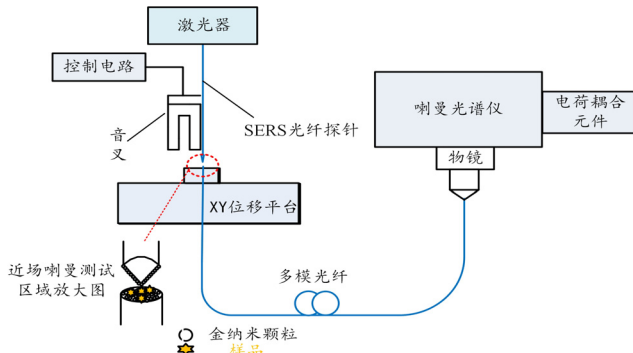


图2 近场喇曼光谱检测系统装置图

该近场喇曼光谱检测系统工作原理如下:对于近场检测装置,首先激发光从SERS光纤探针一端注入并传输至其尖端部分,然后由多模光纤收集到的被测样品近场喇曼信号,经物镜进入喇曼光谱仪并进行喇曼光谱分析处理,通过逐点记录待测样品扫描区域的喇曼信号,最终可获得被测样品的近场喇曼光谱成像。

针对待测样品近场喇曼信号微弱问题,通过SERS光纤探针尖端和多模光纤端面金纳米颗粒各自表面等离子体共振的共同作用,探针尖端处待测样品的电场被极大增强,待测样品近场喇曼信号强度将会显著提高。

1.3 罗丹明(R6G)试剂近场喇曼光谱检测实验

实验所使用的喇曼光谱仪为HORIBA公司生产的LabRAM HR Evolution(共焦显微喇曼光谱仪),激发光波长为633 nm,其最大输出功率为12.72 mW。实验测试中设定激发光功率为最大输出功率的5%,积分时间为5 s,积分次数为1次。R6G近场喇曼光谱检测实验步骤如下:

首先,当多模光纤端面没有待测样品时,近场激发情况下测量多模光纤喇曼光谱前向背底。激发光通过SERS光纤探针注入,由喇曼光谱仪测得的喇曼光

谱为多模光纤的前向背底散射光。远场激发情况下测量多模光纤的喇曼光谱反向背底, 激发光通过物镜注入多模光纤, 由喇曼光谱仪测得的喇曼光谱为多模光纤的反向背底散射光。然后, 对多模光纤端面上 R6G 样品进行近场喇曼光谱测试。具体实验步骤如下: 将多模光纤修饰有金纳米颗粒的一端浸泡在 R6G 溶液中, 静置 3 min 取出并干燥后进行近场喇曼光谱检测。R6G 溶液浓度为 $10^{-4} \sim 10^{-7}$ mol/L, 检测顺序依次从高至低。同时, 对 R6G 溶液进行远场喇曼光谱检测, 并与近场喇曼光谱检测结果进行比对。最后, 选取多模光纤纤芯区域面积约为 $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ 的扫描范围, 像素点设置为 20×20 , 测得该扫描区域 R6G 的近场喇曼光谱。其每个像素点处的 R6G 近场喇曼光谱强度以 1365 cm^{-1} 特征峰面积表征, 最终获得扫描区域的 R6G 近场喇曼光谱成像。

2 结果与讨论

首先, 本文利用图 2 所示的近场喇曼光谱检测系统, 测得多模光纤背底喇曼光谱如图 3 所示。在相同激发光功率条件下, 多模光纤的背向散射光强度约为前向散射光强度的 2.4 倍。由此表明, 在近场激发情况下, 多模光纤的背底喇曼光谱强度将极大地降低。

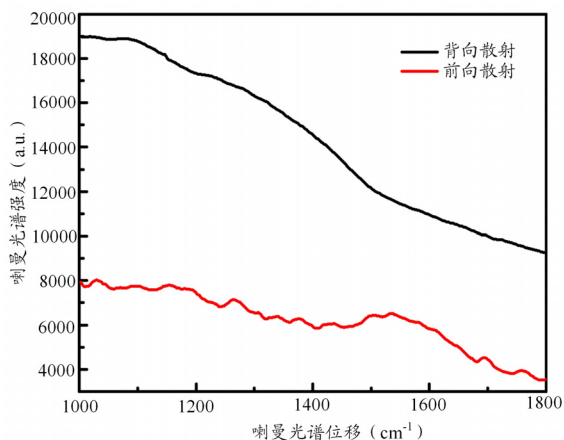
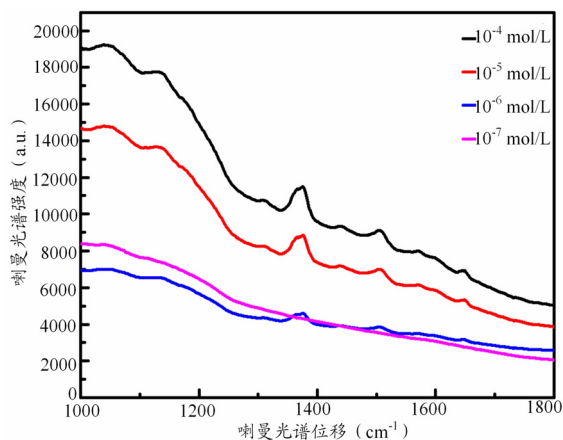
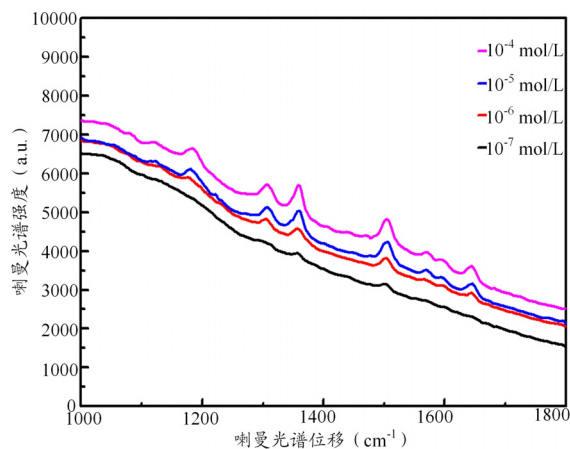


图 3 多模光纤背底喇曼光谱

然后, 分别测得了多模光纤端面上 R6G 样品的远场和近场喇曼光谱, 实验测量结果如图 4 所示。随着 R6G 浓度的降低, 其喇曼特征峰强度将逐渐降低。远场激发情况下能检测到 R6G 样品特征峰的最低检测浓度为 10^{-6} mol/L, 而其近场激发情况下的最低检测浓度达 10^{-7} mol/L。当 R6G 样品浓度为 10^{-7} mol/L 时, 远场激发未能检测到其喇曼特征峰, 其测试结果仅为多模光纤的背底喇曼光谱。而近场激发则可检测到 R6G



(a) R6G 远场喇曼光谱



(b) R6G 近场喇曼光谱

图 4 R6G 喇曼光谱

样品在 1365 cm^{-1} 和 1509 cm^{-1} 两处的喇曼特征峰。由此表明, 近场激发情况下的检测灵敏度远高于远场激发, 其原因是: 在近场喇曼光谱检测中, 激发光沿着 SERS 光纤探针传输到尖端时, 产生表面等离子体共振效应, 使得探针尖端处的电场强度被提高, 处于探针尖端下的 R6G 样品的喇曼光谱强度被极大地增强。

最后, 测得了多模光纤端面上浓度为 10^{-5} mol/L R6G 样品的近场喇曼光谱成像, 如图 5 所示。相邻像素点间近场喇曼光谱强度的差异, 与 R6G 分子的浓度分布和多模光纤端面金纳米颗粒的热点^[18]分布有关。由此表明, SERS 光纤探针可用于近场喇曼光谱成像检测。

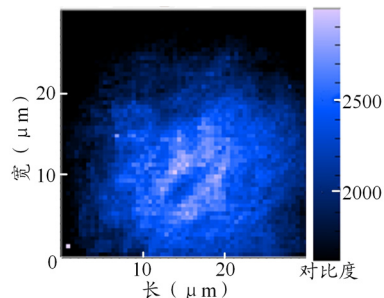


图 5 R6G 近场喇曼光谱成像

3 结束语

本文利用 SERS 光纤探针和多模光纤搭建了近场喇曼光谱检测系统,由 SERS 光纤探针尖端和多模光纤 SERS 端面形成的近场激发双重喇曼增强结构,与远场激发相比较,极大地降低了光纤的背底喇曼散射,提高了喇曼光谱的检测灵敏度,并实现了近场喇曼光谱的成像检测。同时,利用 R6G 溶液对近场喇曼光谱检测系统的灵敏度及其成像性能进行了表征,可测得的 R6G 样品特征峰的最低浓度达 10^{-7} mol/L。本文的研究结果对于 SERS 光纤探针用于近场喇曼光谱检测研究具有重要意义。

参考文献:

- [1] ALULA M T, MENGESHA Z T, MWENESONGOLE E. Advances in Raman spectroscopy for analysis of pharmaceuticals: A review [J]. Vibrational Spectroscopy, 2018, 98: 50–63.
- [2] ENGEL M, STEINER M, AVOURIS P. Black phosphorus photodetector for multispectral, high-resolution imaging [J]. Nano Letters, 2014, 14(11): 6414–6417.
- [3] SYNGE E H. A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region[J]. Philosophical Magazine, 1928, 6(35): 356–362.
- [4] MILLER D J, ENGEL A. The height of biomolecules measured with the atomic force microscope depends on electrostatic interactions. [J]. Biophysical Journal, 1997, 73(3):1633–1644.
- [5] WANG H, WILKSCH J J, LITHGOW T, et al. Nanomechanics measurements of live bacteria reveal a mechanism for bacterial cell protection: the polysaccharide capsule in Klebsiella is a responsive polymer hydrogel that adapts to osmotic stress[J]. Soft Matter, 2013, 9(31): 7560–7567.
- [6] WANG H, WANG X, LI H, et al. Molecular expansion of an individual coiled DNA on a graphite surface[J]. Langmuir, 2011, 27(6): 2405–2410.
- [7] GUCCIARDI P G, TRUSSO S, VASI C, et al. Nano-Raman imaging of

Cu - TCNQ clusters in TCNQ thin films by scanning near-field optical microscopy[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2002, 4(12): 2747–2753.

- [8] CHARLES A E. Surface and Thin Film Analysis [J]. Analytical Chemistry, 2011, 47(9): 855A–855A.
- [9] SERIO D E, MOHAPATRA A, ZENOB I, et al. Investigation of the liquid-liquid interface with high spatial resolution using near-field Raman spectroscopy[J]. Chemical Physics Letters, 2006, 417(4): 452–456.
- [10] KUSCH P, AZPIAZU N M, NICLAS S M, et al. Combined Tip-Enhanced Raman Spectroscopy and Scattering-Type Scanning Near-Field Optical Microscopy [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(28): 16274–16280.
- [11] DOMKE K F, PETTINGER B. Studying surface chemistry beyond the diffraction limit: 10 years of TERS.[J]. Chemphyschem A European Journal of Chemical Physics & Physical Chemistry, 2010, 11(7): 1365–1373.
- [12] ZHANG W, FANG Z, ZHU X. Near-field Raman spectroscopy with aperture tips[J]. Chemical reviews, 2016, 117(7): 5095–5109.
- [13] SERIO M D, ZENOBI R, DECKERT V. Looking at the nanoscale: Scanning near-field optical microscopy [J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2003, 22(2): 70–77.
- [14] MINH P N, ONO T, ESASHI M. High throughput aperture near-field scanning optical microscopy[J]. Review of Scientific Instruments, 2000, 71(8): 3111–3117.
- [15] NABER A, MOLENDI D, FISCHER U C, et al. Enhanced Light Confinement in a Near-Field Optical Probe with a Triangular Aperture[J]. Physical Review Letters, 2002, 89(21): 210801–210813.
- [16] CHEN Z, DAI Z, NA C, et al. Gold Nanoparticles-Modified Tapered Fiber Nanoprobe for Remote SERS Detection [J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2014, 26(8): 777–780.
- [17] 杨立平,涂伟霞.微波法合成纳米金胶体颗粒的调控研究[J].物理化学学报,2006,22(4):513–516.
- [18] OU F S, HU M, NAUMOV I, et al. Hot-spot engineering in polygonal nanofinger assemblies for surface enhanced Raman spectroscopy [J]. Nano Letters, 2011, 11(6): 2538–2542.

参考文献(会议)著录规则

参考文献中的责任者采用姓在前名在后的著录形式。欧美著者的名可以用缩写字母。如原文中作者为“P. S. 昂温”则在本刊要求中应写成“昂温 P S”, Albert Einstein Seny 应写成 EINSTEIN A S.参考文献的责任者不超过 3 个时,全部照录。超过 3 个时,只著录前 3 个责任者,其后加“等”或与之相应的词。

示例 1:马克思,恩格斯

示例 2: YELLAND R L, JONES S C, EASTON K S, et al

会议中析出的文献著录格式如下:

作者. 文章题目[C]//会议名称,会议日期(包括月、日、年),会议地点(包括城市、国家). 出版地(指城市): 出版者,出版年.

[1] ABHINAVA S, SHARFUDDIN S, PING PAN, et al. Open transport switch: a software defined networking architecture for transport networks [C]// Hot topics in software defined networking 2013 (HotSDN2013), August 16–18, 2013, Hong Kong, China. New York: ACM, 2013: 115–120.