arXiv:2301.02489v1 [physics.optics] 6 Jan 2023

化学贡献在表面增强拉曼散射中是否起次要作用?

Luis A. Guerra Hern´andez,† Andr´es A. Reynoso,† 和 Alejandro Fainstein*, †

†巴里洛切原子中心与巴尔塞罗研究所，国家原子能委员会（*CNEA*）—库约国立大学（*UNCUYO*），*8400* 巴里洛切，阿根廷。

‡纳米科学与纳米技术研究所（*INN-Bariloche*），国家科学技术研究委员会（*CONICET*），阿根廷。

¶塞维利亚大学应用物理系 *II*，*E-41012* 塞维利亚，西班牙

电子邮箱：afains@cab.cnea.gov.ar

摘要

人们普遍认为，在表面增强拉曼散射（SERS）中，电磁贡献（等离激元介导的激光局域电磁场和散射局域电磁场增强）起主导作用，而所谓的化学贡献（与分子相关）即使存在，也只起辅助作用。我们对多种基于纳米球光刻的金属基底开展了全面的共振研究，并使用共价连接的4-巯基苯甲酸单分子层作为探针（这类标准分子在溶液中不具共振性）。研究得出的结论是，这一公认观点需要修正。我们对纳米球上金属膜（MFON）基底进行了详细的共振SERS研究，既 通过扫描激光波长，也通过改变纳米球直径（范围为500至900 nm）来调节等离激元响应。我们分别通过光反射率和表面增强拉曼散射效率的测量来表征远场和局域场特性，并以数值模拟加以佐证。我们证明，表面增强拉曼散射效率确实取决于由系统等离激元响应决定的电磁机制

，但我们观察到，它也受到与共价键合探针分子的金属到配体电子跃迁相关的化学共振贡献的显著影响。当等离激元模式与配体到金属化学共振相交时，两种机制协同作用，产生最佳增强。然而，值得注意的是，最大表面增强拉曼散射信号由金属到配体跃迁调谐；改变纳米球尺寸时，它通常并不遵循等离激元模式的波长依赖性。对于其他基于纳米球光刻的基底，也观察到相同的总体趋势，包括球段空腔和六方有序三角形纳米颗粒；所用等离激元金属既有Ag，也有Au，此外还包括一种商用基底（Klarite）。有趣的是，这项广泛的比较研究还表明，在拉曼效率和均一性方面，纳米球上金属膜基底显著优于其他基底。我们得出结论，只有深入理解电磁机制和化学机制，才能充分发挥这些基底在分析应用中的潜力。

研究动机

金属纳米结构的等离激元性质备受关注，因为它们具有局域表面等离激元共振（LSPR），电磁场局限于纳米结构表面，而共振能量取决于纳米结构的材料、尺寸和形状。来自远场的光子与 LSPR 相互作用，会使电磁场受到局域约束，增强其强度，并为等离激元增强光谱学开辟道路，其中包括表面增强拉曼光谱（SERS）。[1–4]等离激元共振对激光场、拉曼散射场或二者的增强，被称为 SERS 的电磁贡献。[1–3, 5–7] 拉曼散射还可以通过电子共振得到增强，这些电子共振可能是受测分子本身所固有的（如果该分子在所选激光激发下存在电子共振跃迁），

也可能与分子和支撑基底之间特定的化学相互作用有关（这种情况对于在所选激光能量下本身不具共振性的分子尤为重要）。人们设想了多种涉及后一类电子共振的不同机制，其中大多涉及结合分子的金属到配体（ML）跃迁，通常统称为 SERS 的化学贡献。[8–17] 或许部分是由于这类机制复杂且因体系而异，同时也因为人们认为它比电磁等离激元增强弱得多、重要性较低（尽管有些研究将其置于 $10^5 - 10^7$ 增强范围内），[18,19] 所谓的化学贡献始终处于幕后，至多被视为 SERS 的次要辅助因素。大量实验和理论研究似乎都支持这一观点；通过设计合适的等离激元基底，人们取得了重大进展，成功应用范围从超灵敏分析方法到单分子光谱学，[20,21] 还包括对单分子单电子输运的光学监测。[22]

不过，公平地说，已发表的实验研究中，真正深入探讨表面增强拉曼散射中共振增强问题的寥寥无几。据报道，发表的研究中，涉及这一问题的不到百分之一。[23] 原因很容易理解。要开展此类共振研究，要么需要能够在相关波长范围内灵活调节激发波长，[24–27] 要么纳米结构必须能够在可用的激光光源波长范围内实现等离激元共振的可重复调谐。[23, 29–32, 46] 激光波长扫描很少进行，因为这需要配备大量激光器或宽范围可调谐光源，还需要使用三重光谱仪来有效抑制杂散光。相比之下，等离激元扫描要求所选技术具备灵活、可控的可调谐性，通常还意味着大量的制备、结构与光学表征以及实验工作。无论如何，不同研究团队都采用过上述两种策略之一，而且大多是在电磁增强机制的框架下解读

结果，广泛证实了该机制与所观察到的放大效应有关。尽管总体上达成了这一共识，值得注意的是，新出现的现象学并非普适，也并不简单。基于大量共振能量各异的纳米球光刻纳米颗粒基底开展的细致实验表明，等离激元共振与固定激光波长之间确实存在相关性，不过这种相关性似乎带有噪声。[23] 另一些实验采用完全相同类型的基底，但扫描激光波长，结果显示，拉曼共振相对于等离激元消光极大值似乎明显蓝移。[26] 对此的解释是，入射激光与（红移后的）出射斯托克斯拉曼散射场产生了卷积共振效应。另有研究则观察到了相反的结果，即拉曼共振相对于等离激元消光极大值红移。[24] 这一相反结果被解释为一种据称具有普适性的现象，与局域场的耗散诱导红移有关；局域场被建模为金属电荷作受迫振子振荡所产生。[25] 一项针对镜面上单个纳米粒子的研究对SERS共振增强进行了详尽考察，结果显示，总体强度随粒子尺寸增大而增强，而非在等离激元共振与激发激光匹配时增强。[32] 尽管这一领域的情况相当复杂、证据相互矛盾，但细看之下可以发现，总体共识是：从本质上说，这个问题已经得到理解，电磁增强是其中的主要角色，[7] 只有少数观点认为，这种解释并不完整。[15]

为了阐明这一已得到广泛研究、但在我们看来仍相当晦涩的课题，我们介绍了据我们所知首个全面的共振SERS研究：实验同时采用多种激发波长，并通过调控SERS基底结构来调节表面等离激元共振。实验所用基底由纳米球光刻法制备[33,34]，这种基底已得到广泛研究，且以可重复性和均一性著称。我们

首先描述金属膜覆于纳米球基底（MFON基底）的共振波长及等离激元性质[35,36]，其中M=为金和银；我们通过光反射率、SERS测量和数值模拟对其进行研究。这些MFON基底中局域等离激元的共振波长可通过改变纳米球直径进行调节，波长覆盖近红外-可见光谱范围（∼400-1100 nm）。在SERS研究中，我们使用了4-巯基苯甲酸（4-MBA）的自组装单分子层；它或许是使用最广泛的拉曼探针之一，能在金属表面形成有序且致密排列的单分子层。[37,38] 这种拉曼分子在溶液中于紫外区域呈现电子跃迁。也就是说，在等离激元所处的光谱范围内，它并不处于共振状态。然而，先前研究表明，这种及类似的硫醇结合分子在与金或银共价结合时，会产生共振的配体到金属电子跃迁（L-M ∼700 nm）。[39–42] 值得注意的是，我们发现最大表面增强拉曼散射效率并不随等离激元色散变化；恰恰相反，当某一等离激元模式与配体到金属电子共振相匹配时，增强效率达到最大值。我们将这项研究扩展至其他有序等离激元基底，包括金分段球形空腔[27, 43–45] 以及三角形纳米颗粒[46]（二者均由纳米球光刻法制备），还包括一种由方形金字塔凹坑构成的商用金基底（Klarite），[47] 所得结果一致。我们的结论是，SERS是一种综合效应，同时涉及等离激元共振和金属到配体共振，二者紧密相关，不能简单地分开看待。尽管这并不否定电磁增强的重要性这一公认观点，但鉴于准确确定真正的SERS增强因子对于分析测定至关重要，[48] 显而易见，在实际应用中必须考虑这一更为复杂的统一视角。[15,17,49,50]

样品与实验装置

周期性六边形阵列的制备

将分散在 1% 水溶液中的聚苯乙烯球（Duke Scientific）置于覆盖有 100 nm 金膜（$Platypus$）的玻璃基底与干净的玻璃载玻片之间，两者间距约为 $300\ \mu$m。将金膜浸入 1 mM 胱胺乙醇溶液中过夜，以增强聚苯乙烯球的吸附。在培养箱中干燥期间，基底表面形成扫掠弯月面，将球体拉向基底并排列成密排六边形单层。为制备 MFON 基底，在模板自组装后进行金或银的物理气相沉积（Vega 和 Camji S.A.I.C）。在自制蒸发器中，将金膜和银膜蒸镀到直径为 500–900 nm 的聚苯乙烯球上，该蒸发器可达到 $\sim 1\times10^{-7}$ torr 的残余压力。通过手动调节 10–15 A 的电流来控制材料的熔融温度。以厚度为 50 nm 的金膜光滑金属基底为起始材料，经丙酮、异丙醇和 Milli-Q水超声处理去除乳胶球后，即可获得有序纳米颗粒的三角晶格。分段空心球腔基底采用相同流程制备：先将聚苯乙烯纳米球沉积形成密排六边形单层，再通过电化学沉积从金盐溶液（TG-25 RTU，Technic Inc.）中沉积金，沉积速率为 2.5mC/min，随后依次使用溶剂超声处理以去除聚苯乙烯球。[40,51] 所研究的方形金字塔凹坑基底购自 Klarite 公司。

基底表征与共振表面增强拉曼散射实验

通过反射率测量识别所有不同受测基底阵列的等离激元模式。测量采用全自动 Wollam WVASE32 变角光谱椭偏仪和聚焦探头，在样品上形成直径为 $100\ \mu$m、数值孔径为 ~ 0.02 的圆形光斑。扫描电子显微镜图像由 FEI 场发射枪 Nova NANO-SEM 230 拍摄，

其工作电压为 10 kV，倾斜角为 $45°$。此外，还使用配备 MESP 探针的 AFM Veeco Dimension 3100 原子力显微镜，对所有基底的表面粗糙度进行了表征。使用 LabRam HR Evolution 拉曼显微镜，通过 He-Ne 633 nm 激光线（接近 ~ 675 nm 处的 M-L 共振）采集 $5 \times 5 \mu$m^2 方形区域内的 400 条光谱，并采用 NA$=0.9$ 的 x100 显微镜物镜，监测信号均一性。SERS 测量采用三重级联拉曼光谱仪（Horiba Jobin-Yvon T64000），以减法模式运行，并配备液氮冷却电荷耦合器件（CCD）。激发光源为氩氪激光器的 514、568、647 和 676 nm 谱线，以及波长在 680 至 780 nm 之间连续可调的钛蓝宝石激光器。样品上的测量位置由人工控制，拉曼信号以背向散射配置收集，使用焦距为 $+10$ cm 的收集透镜。由于金属吸附分子的拉曼峰较宽，无需高光谱分辨率，因此光谱仪的入射狭缝保持在 200 μm。典型采集时间为 5 至 10 s，具体取决于波长和样品。通常，在不同位置对每种波长和基底采集 10 条光谱，以其平均值表示表面增强拉曼散射强度，并以统计离散度表示图中所示的误差棒。

结果与讨论

纳米球覆金膜（AuFON）基底中的等离激元模式与表面增强拉曼散射

图1(a)展示了 AuFON 基底示意图及实验配置：光以小角度入射，散射光沿基底法线方向收集。该图的 (b) 面板显示了典型 AuFON 的高分辨率扫描电子显微镜图像；该基底采用直径为 500 nm 的聚苯乙烯球制备，拍摄时的倾斜角为 $45°$。可以清楚地辨认出支撑用纳米球掩模紧密堆积且高度有序的结构

。图1(c)展示了固定在 AuFON 上的 4-MBA 的典型光谱；后续章节中用于监测表面增强拉曼散射强度的芳香环呼吸振动，在 1076 cm^{-1} 处以灰色背景突出显示。

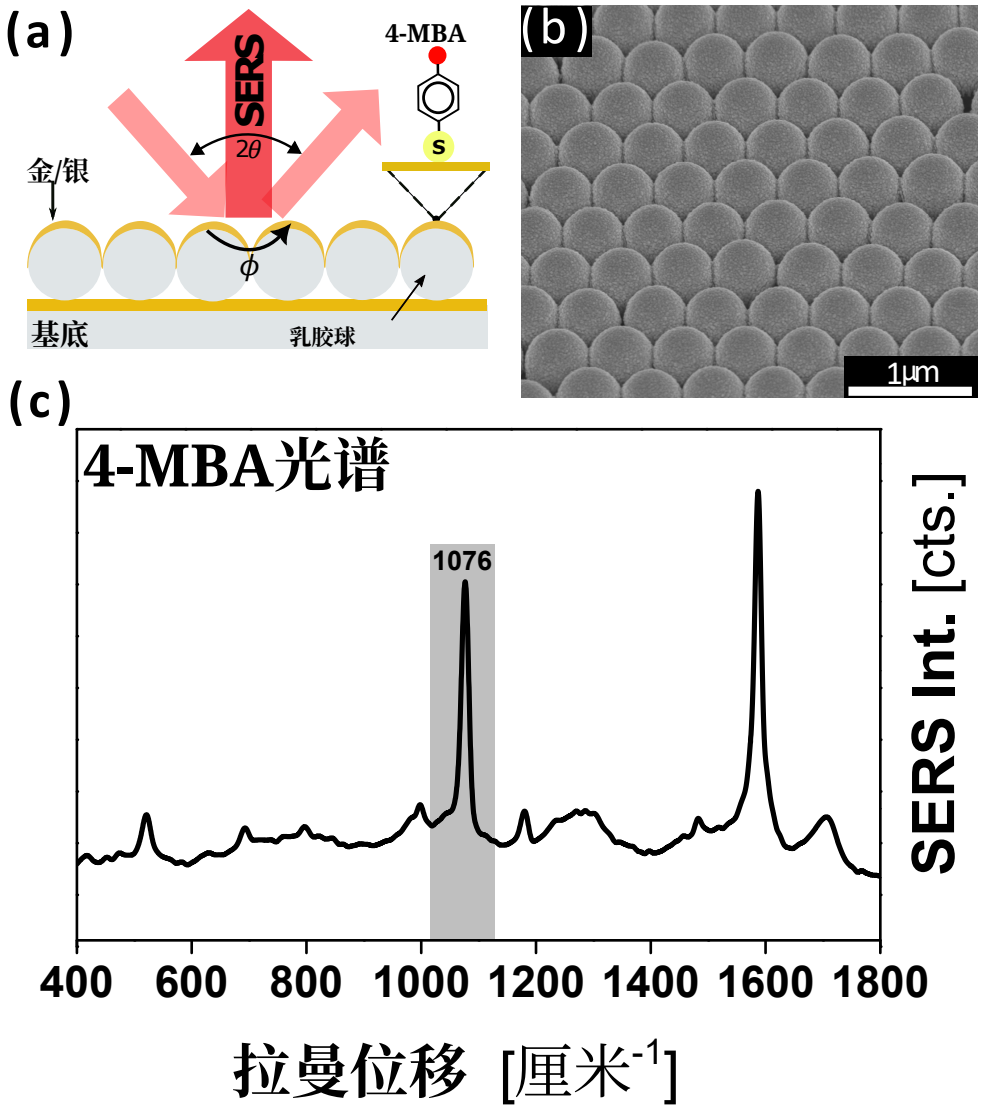

图1：（a）在纳米球上的金属薄膜（MFON）基底上进行的4-MBA表面增强拉曼散射实验示意图。（b）典型纳米结构金纳米球薄膜基底的高分辨率扫描电子显微镜图像，其中聚苯乙烯球直径为500 nm，倾斜=45°。（c）金纳米球薄膜基底上吸附的4-MBA的典型光谱。突出显示了用于监测表面增强拉曼散射效率的1076 cm^{-1} 拉曼模式。

图2（左图）展示了所研究 AuFON 基底中等离激元共振的远场响应，所用金聚苯乙烯纳米球直径范围为 500–900 nm。反射率实验采用 TE偏振，光以

25°角入射，波长范围为 400–1000 nm。为便于观察，各曲线按 0.3 的步长沿纵向错开。我们注意到，当直径为 $\lambda < 550$ nm 时，由于金的特征性带间跃迁，反射率会降低。在 600–900 nm 的波长范围内，可以识别出三种共振吸收，分别以蓝色三角形、圆形和方形标出。这些吸收与金纳米孔阵列结构的局域表面等离激元有关；随着能量增加（波长减小），我们将它们标记为 M1、M2 和 M3。我们观察到，这些模式随极角（θ）和方位角（ϕ）的变化并不显著。重要的是，正如预期的那样，减小聚苯乙烯球的直径会使这些模式的共振波长显著蓝移。

不同 AuFON 基底的共振SERS研究结果如图2（右）所示。通过测量 1076 cm^{-1} 拉曼峰的峰值，监测不同样品的表面增强拉曼散射强度。每个数据点是对不同位置进行十次测量所得的平均值，误差棒表示其离散程度。拉曼强度以每毫瓦秒的计数表示，所有光谱均在完全相同的实验条件下采集。图2（右）中的红色竖线表示配体到金属跃迁（L-M）的波长，而蓝色符号则用于标示从图2（左）的反射率曲线中得到的等离激元共振。根据这些结果，可以重点指出两个方面。首先，无论 AuFON 的周期如何，在所有研究案例中，检测到的最强拉曼信号都出现在非常接近 M-L跃迁的位置；当 M1 等离激元模式接近这一跃迁时，共振峰值仅略微红移。其次，当等离激元模式接近 M-L跃迁时，检测到的信号最大值会增大；M1 模式尤其值得关注，它产生了最强的表面增强拉曼散射（图2（右）底部的光谱）。

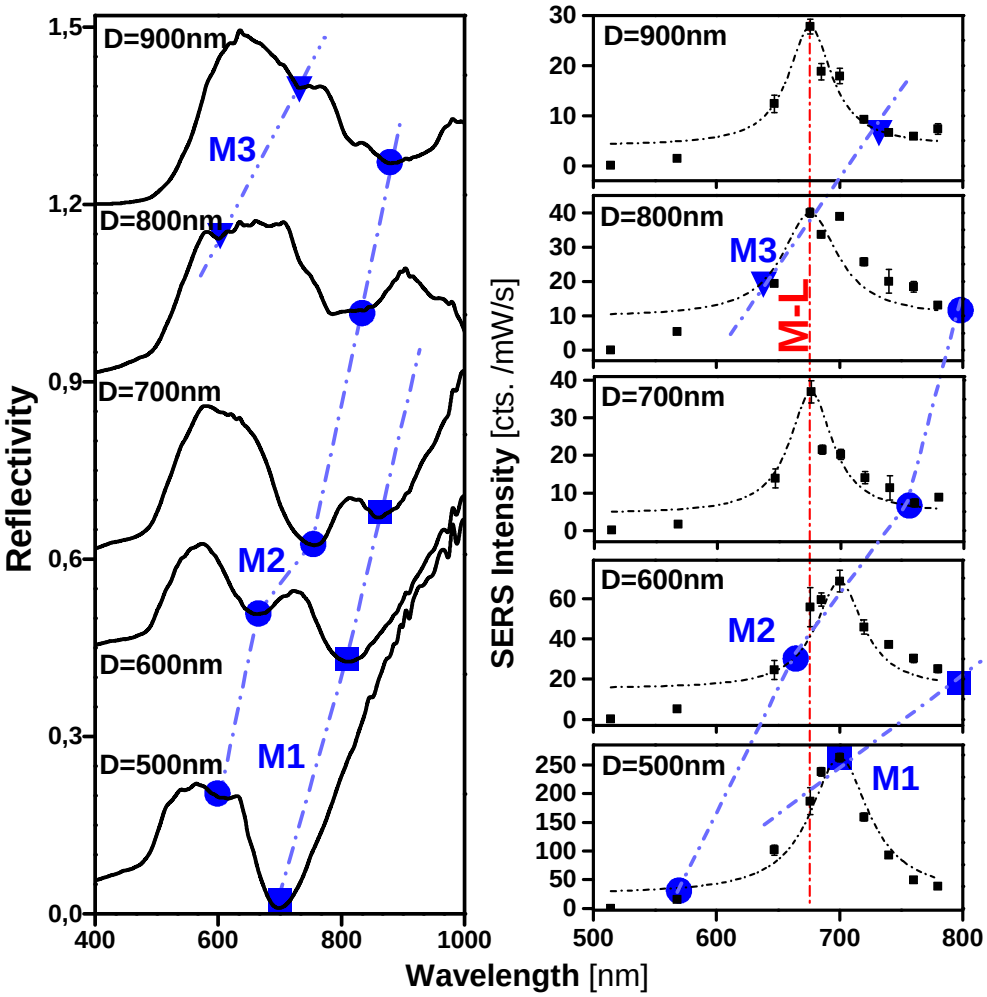

图 2：左：不同聚苯乙烯球直径的 AuFON基底的反射率。为便于观察，各曲线按 0.3 的步长垂直偏移。等离激元模式（M1、M2 和 M2）的色散以蓝色符号和视觉引导线标示。实验采用 TE偏振，入射角为 25°。右：对于左图所示相同基底，拉曼强度随激光波长的变化。光谱同样在平行 TE偏振下采集。所示高斯曲线用于视觉引导。符号及连接线标识了通过左图所示反射率测量确定的等离激元共振。竖线表示金属-配体跃迁（M-L）。

纳米球覆银膜（AgFON）基底中的等离激元模式和表面增强拉曼散射基底

图2所示结果表明，等离激元（即电磁增强）对表面增强拉曼散射效率有重要作用，但也暗示这可能并非

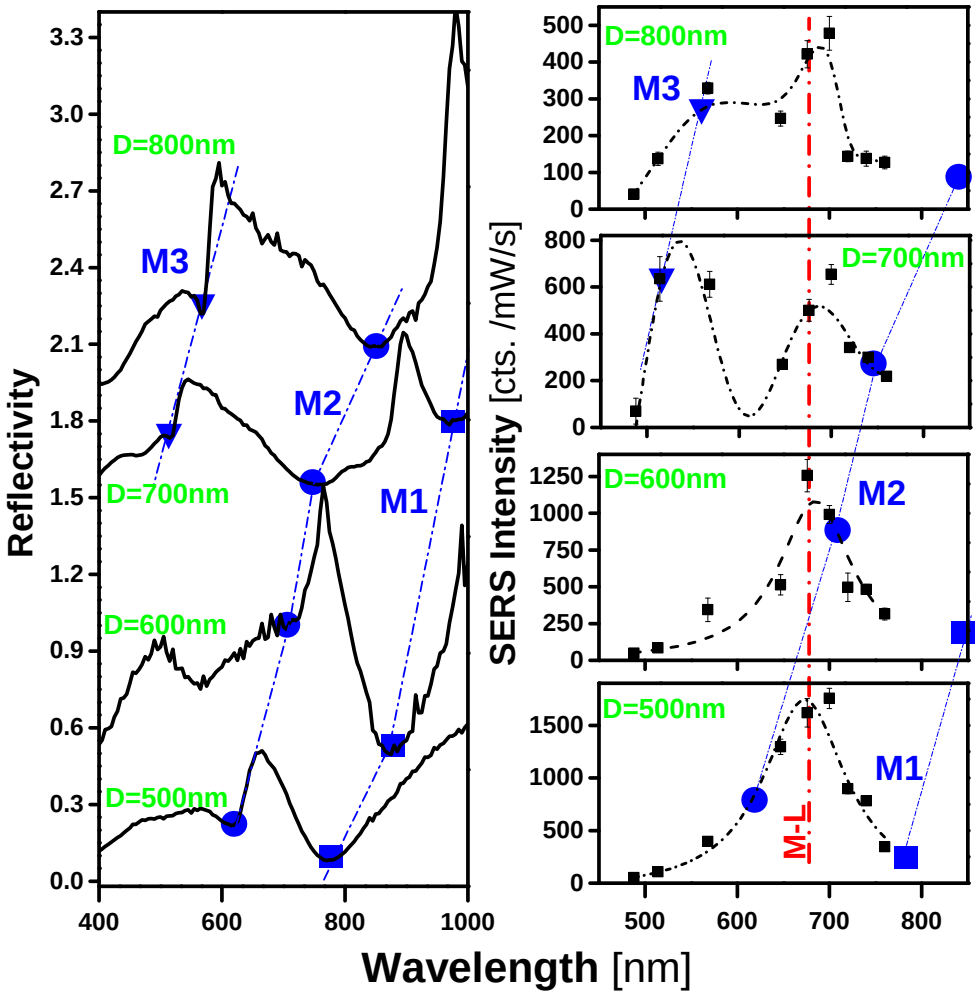

图 3：左：聚苯乙烯球直径各不相同的 AgFON基底的反射率。为便于观察，各曲线以 0.3 为步长垂直错开。等离激元模式（M1、M2 和 M2）的色散以蓝色符号和引导线标出。实验采用 TE偏振，入射角为 25°。右：左图所示相同基底的拉曼强度随激光波长的变化。光谱同样采用平行 TE偏振采集。图中黑色点划线为引导线。符号及连接线标示了通过左图所示反射率测量确定的等离激元共振。竖线表示金属-配体跃迁（M-L）。

可与金属-配体共振贡献（即所谓的化学增强）区分开来。为提供有关这一现象的更多数据，我们在图3中展示了类似的研究，但这次采用银而非金的 MFON 基底。同样，图3左图展示了反射率测量结果，右图则显示了采用尺寸范围为

500 至 800 nm 的聚苯乙烯纳米颗粒制备的 AgFON基底所对应的 SERS强度曲线。与金的情况类似，可以识别出三个等离激元共振，它们会随着纳米颗粒尺寸减小而蓝移（图中标记为 M1、M2 和 M3）。SERS共振曲线有几个方面值得一提。首先，同样地，对于所有基底，拉曼共振峰值都出现在与 M-L跃迁相同的波长处，与基底等离激元模式的具体排列无关。当等离激元模式接近 M-L跃迁时，散射效率的绝对值会增大，但共振峰并不随等离激元色散变化，而是固定在 M-L跃迁的光谱位置。同样，与金的情况一样，M1等离激元模式的邻近似乎对获得最高散射效率尤为重要（图3右图中的底部光谱）。其次，对于纳米球基底上的银膜，可以识别出第二个峰值；此处该峰值随 M3等离激元模式变化（图3右图中的顶部两条光谱）。与 AuFON基底相比，这一差异可归因于金中存在而银中不存在的带间跃迁[54] ；预计这些跃迁会因波长短于 ~ 600nm 时的吸收而淬灭拉曼共振。请注意，与 M1模式产生的强度相比，M3共振的部分强度差异可归因于ω^4 增强；这种增强在 700 至 550 nm 之间变化 2.5 倍。[55] 第三，与结构相似的基底相比，银通常能提供显著强于金的增强（比较图2和图3，至少高出 5 倍）。

总的来说，图3中 AgFON基底的结果证实了从图2中金基底的研究结果得出的主要结论，即：电磁等离激元介导增强显然是其中的一个因素，但对于所研究的 MFON基底以及一种应用相当普遍的共价连接的探针分子而言，化学贡献在这一现象中并非次要因素。接下来我们将看到，这些结论具有相当的普遍性，适用于范围广得多的等离激元基底。

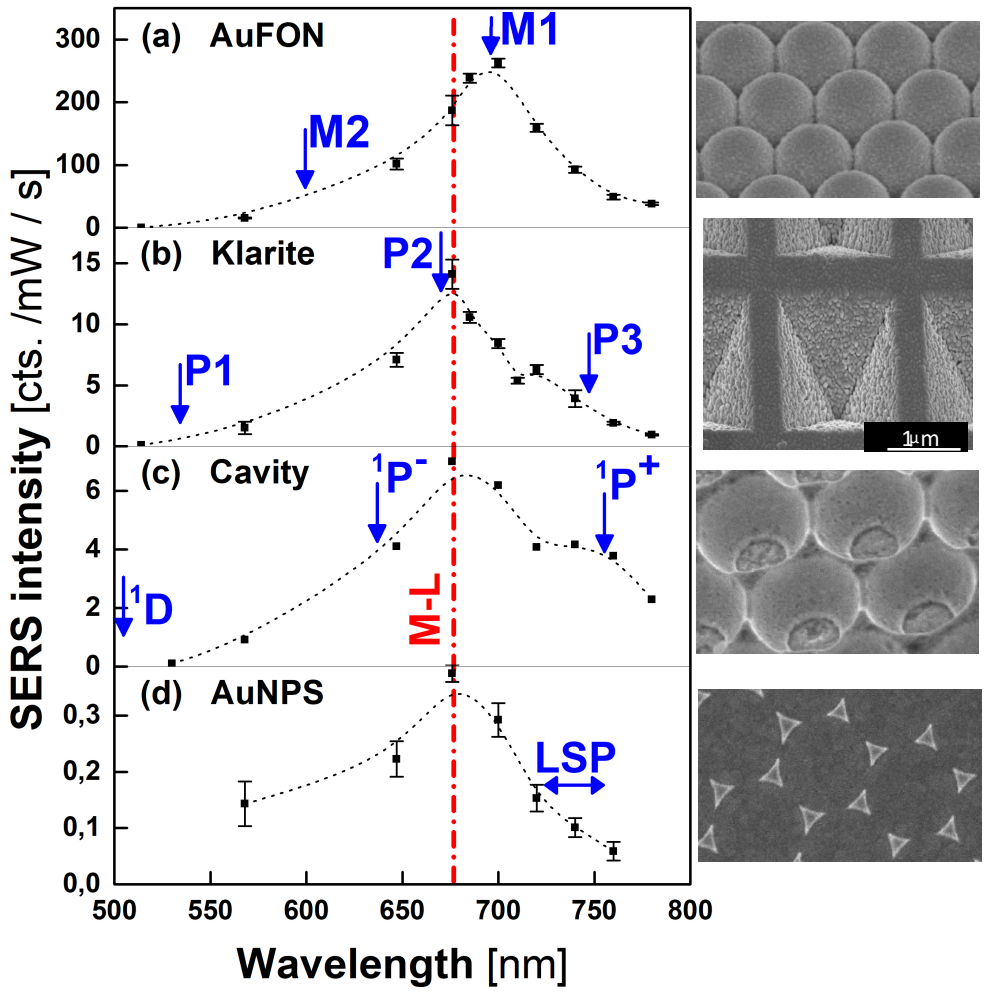

图4：面板 a–d 分别展示了在与图2和图3中的实验相同条件下，使用相同分子探针对金纳米球薄膜基底、覆金方锥形凹坑（商业基底 Klarite）、金分段球形空腔和金三角纳米颗粒进行表面增强拉曼散射共振扫描的比较研究。每个面板右侧均展示了所研究基底的扫描电子显微镜图像。金纳米球薄膜基底 (a)、空腔 (c) 和金纳米颗粒 (d) 均采用纳米球光刻法，以直径为 500 nm 的聚苯乙烯球制备。各面板中的标签标明了通过反射率测量确定的等离激元模式；这些测量与图2和图3中针对 MFON 基底所示的测量相对应。

不同有序等离激元基底的比较研究

图4展示了对多种有序金等离激元基底进行的比较性共振SERS研究，包括金纳米球薄膜基底（a）、商用 Klarite 的方锥形凹坑

基底 (b),[47] 分段球形空腔 (c),[27,43–45] 以及三角形纳米颗粒 (d)。[46]图4中的每个面板右侧均展示了该结构的扫描电子显微镜图像。基底 (a)、(c) 和 (d) 均采用纳米球光刻法，以直径为 500 nm 的聚苯乙烯球制备。由于已知粗糙度可能会对表面增强拉曼散射效率产生重要影响，[51,56,57] 因此我们使用原子力显微镜扫描测定了所有基底的粗糙度（不包括三角形金纳米颗粒，因为它们并非延展结构，无法直接比较），发现各基底的数值较为相近。晶粒尺寸分布范围为 0 至 120 nm，呈峰值分布，最大值约在 40–60 nm；空腔基底与 MFON 基底的粗糙程度相近，而商用 Klarite 基底的晶粒出现频率略低。我们还监测了延展基底在拉曼效率方面的均一性，发现在 $5 \times 5 \mu\mathrm{m}^2$ 平方区域内，金纳米球薄膜基底、Klarite 和空腔结构的离散度分别约为 17%、21% 和 31%。据此，假设这些基底在结构上具有可比性，我们得出两个重要结论。首先，再次可以看到，在这四种情况下，M-L跃迁似乎决定了表面增强拉曼散射效率达到最大值时的光谱位置。其次，金纳米球薄膜基底的拉曼效率显著更高（至少相差 20 倍），且均一性更好。作为比较，我们指出，在平坦（无结构）的金基底上对相同的 4-MBA 自组装单分子层进行实验，即使采集时间延长 20 倍，也未能观察到拉曼信号。为了解 MFON 基底表现出更强电磁表面增强拉曼散射增强的物理机制，并确定 M1-M3等离激元模式的起源及其对表面增强拉曼散射效率的不同影响，我们接下来简要介绍基于有限元方法的建模。

纳米球覆金属膜基底的理论建模

我们通过有限元法求解三维全场麦克斯韦方程，评估平面波激发下 AuFON 基底纳米结构表面的电磁响应。Au 的标准介电函数采用文献 54 中给出的数据。

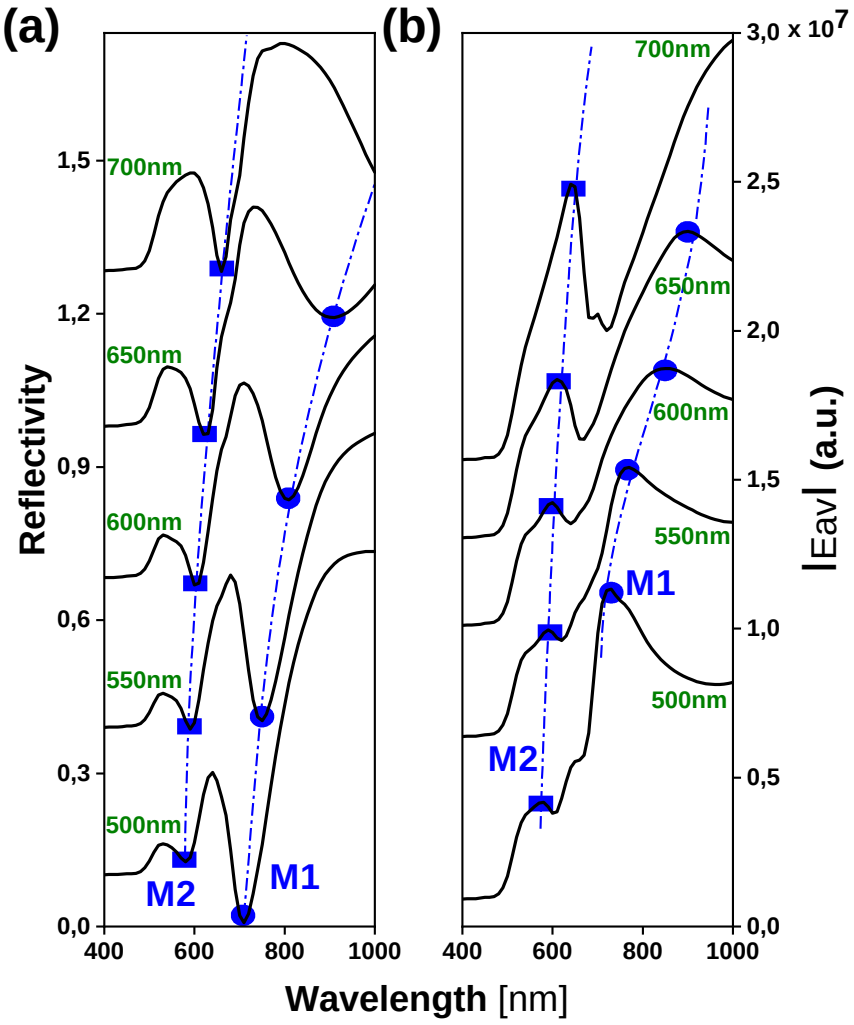

图 5：计算所得不同球体尺寸的 AuFON基底在平面波入射下的远场反射率 (a) 和近场振幅 (b) 的波长依赖性。这些基底模型由平坦均匀金膜上的实心金半球构成。实心连线符号标示等离激元模式。

通过确保定义六角排列的三对配对面之间的三角网格完全一致，引入周期性边界条件。计算得到的散射矩阵包含根据工作平面波波长和入射方向，使用常规埃瓦尔德判据确定的所有允许衍射模式。为初步检验该模式的定性行为，我们对均匀金表面上的实心金半球六角排列进行计算。结果如图 5 所示，其中展示了远场反射率 (a) 和表面平均近场 (b),

波长的函数，并随球体尺寸增大而变化（从下至上）。近场的强度决定了影响表面增强拉曼散射效率的电磁增强，因此，图中这两个面板可与图 2 中相应的面板进行比较。若干特征吻合良好，具体而言：i）在相关波长范围内观察到两个主要等离激元模式；ii）随着纳米球尺寸增大，这些模式向更长波长移动；iii）较低能量的模式（标记为 M1）产生最大的平均近场，因此预计会带来更强的拉曼信号，这与实验观察一致。

尽管采用这种简化的基底描述时，理论与实验在定性上相当吻合，但我们发现，等离激元能量及其尺寸依赖关系的定量结果对结构细节非常敏感。图 6 展示了对 AuFON 基底进行更真实描述后的计算，其中纳入了聚苯乙烯球（作为折射率为 $n = 1.59$ 的介电材料），并允许薄膜覆盖层呈椭球形，以考虑顶部沉积了更多金属的情况（示意图见图 6(a)）。在这些模拟中，我们采用直径为 500 nm 的球体，球体顶部的金厚度设为 180 nm，入射光角度为 θ=25° 和 ϕ=0°。我们对球体之间的间隙进行了模拟，分别考虑和不考虑金字塔形金排列，结果没有显著差异。在这种情况下，计算结果与实验结果高度吻合，如图 6(b) 所示；无论是模式的光谱位置，还是与 M1 和 M2 等离激元模式相关的平均表面近场的相对强度，均如此。图 6(b) 右侧面板展示了后一种模式对金膜表面距离的强烈敏感性。图 6(c) 中的彩色图进一步阐明了等离激元 M1 和 M2 的响应差异。M1 模式在非常靠近表面处，尤其是在相邻球体之间，伴有极强的电磁场；已知这一位置对纳米粒子二聚体至关重要。这一结果也解释了为何 MFOM 基底相较于方形金字塔坑和分段球具有更高的效率

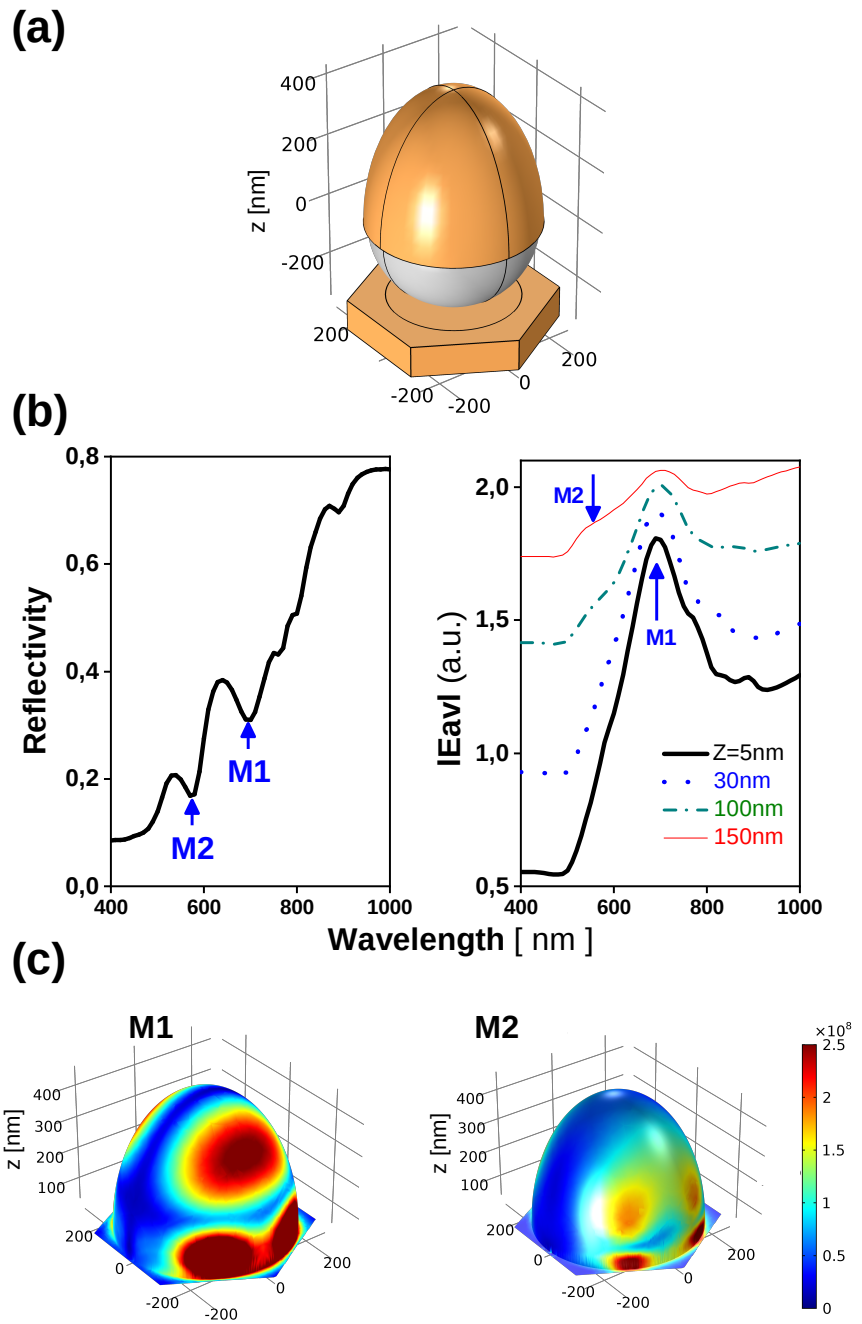

图 6: （a）计算中采用的沉积金膜椭球形、内部聚苯乙烯球体和金属金基底示意图。（b）对于球体直径为 500 nm、膜厚为 180 nm 的 AuFON 基底，计算得到的远场反射率（左图）随波长的变化，以及相应的表面近场平均幅值。右图展示了距表面不同距离处的曲线。M1 和 M2 表示等离激元共振。（c）入射偏振沿 x 时，等离激元模式 M1 和 M2 的电磁场幅值空间分布彩色图。

如图4所示的空腔：后者将场的重要部分集中在空腔的空隙中，[27, 43–45] 而分子则固定在表面上。

结论

我们报告了一项全面的比较研究，研究对象是采用纳米球光刻制备的有序表面增强拉曼散射等离激元基底。据我们所知，这也是首项完整的共振研究，其中激光波长和等离激元共振均经过独立调谐，从而全面实验描述了其中起作用的共振过程。研究采用了拉曼增强研究中常用的一种标准（本质上非共振）探针，即由4-巯基苯甲酸（4-MBA）构成的自组装共价键合单分子层；已知这种单分子层会在金属表面形成有序且致密的排列。对于所提出的问题“化学贡献在表面增强拉曼散射中是否起次要作用？”，结论显然是否定的。

我们得出结论，第一个共振也是毫无疑问最重要的共振，是金属基底的表面等离激元共振（电磁机制）。事实上，金属表面若未经过纳米结构化，就不会产生可观测到的拉曼信号。然而，系统中的另一种共振对增强也起着关键作用，即分子与金属费米能级之间的电荷转移（通常称为化学机制）。实验已清楚表明，要充分解释 SERS 增强，必须考虑分子-金属复合体系。[17]

我们的实验表明，要全面探究其中涉及的表面增强拉曼散射机制，谐振实验不可或缺，但更重要的是，即使进行这类实验也可能仍然不够。显然，仅使用单一激光并调节等离激元能量以实现谐振的实验可能会产生误导。反过来，对于固定的等离激元基底调节激光，也可能只能提供不完整且存在歧义的图景。可以预料，探测系统时能够改变的大多数实验参数都会

通过电磁机制和化学机制两者产生影响，因此难以区分各自的效应。[11]

总体而言，新近形成的认识表明，需要对表面增强拉曼散射中的拉曼共振进行统一描述，例如参考文献16中此前提出的描述。与这些已讨论的统一模型相一致，我们的实验表明，在所研究的基底中，等离激元跃迁会向电荷转移跃迁提供强度；实验也表明，等离激元共振的带宽足够宽，能够在较大的波长范围内提供增强，这意味着它们并非观测到的光谱特征的主要成因。与这些统一理论相符，我们的实验指出，电磁共振与所谓的化学共振相互耦合，因此无法将共振分母约去以分别考察两者的贡献。

通过对有序等离激元基底进行比较研究，我们得出结论：要充分利用电磁增强来检测表面沉积分子，凸形基底（如 MFON）似乎比凹形基底（如本研究中的球段空腔和方形金字塔凹坑）效率高得多。更重要的是，我们认为，出于基础研究方面的原因以及其与分析应用的相关性，充分考虑并理解所谓的化学机制极为重要。正如先前提醒的那样，由于共振效应具有乘法效应，意料之外的化学增强可能导致定量上错误的分析结论。[11]

资助。作者感谢阿根廷国家科学技术促进局（阿根廷）通过资助项目 PICT-2018-03255 和 PICT-2020-SERIEA-03123 提供的经费支持。A.A.R. 感谢 PAIDI 2020项目 P20-00548 和欧洲区域发展基金资金提供的支持。

声明。 作者声明，与本文相关的利益冲突。

数据可用性。 本文所呈现结果的基础数据可根据合理请求向通讯作者索取。

参考文献

(1) M. Moskovits, 《现代物理评论》中的表面增强光谱，**57**，783（1985年）。（2）G. C. Schatz、M. A. Young 和 R. P. Van Duyne，SERS 的电磁机制。收录于《表面增强拉曼散射：物理与应用》，编者 K. Kneipp、H. Kneipp 和 M. Moskovits, 《应用物理专题》**103**，施普林格（2006年）。（3）E. C. Le Ru 和 P. G Etchegoin, 《表面增强拉曼光谱学原理及相关等离激元效应》，爱思唯尔（2008年）。（4）L. Novotny 和 L., N. van Hulst，光天线, 《自然·光子学》**5**，83（2011年）。（5）E. Hao 和 G. C. Schatz，银纳米颗粒和二聚体周围的电磁场, 《化学物理学杂志》**120**，357（2004年）。（6）H. X. Xu 和 M. J. K¨all，孤立银纳米聚集体的偏振依赖表面增强拉曼光谱, 《化学物理化学》**4**，1001（2003年）。（7）M. Moskovits，表面增强拉曼光谱：简要回顾, 《拉曼光谱学杂志》**36**，485（2005年）。（8）B. N. J. Persson，论表面增强拉曼散射理论, 《化学物理快报》**82**，561（1981年）。（9）F. J. Adrian，表面增强拉曼散射中的电荷转移效应, 《化学物理学杂志》**77**，5302（1982年）。

(10) J. R. Lombardi、R. L. Birke、T. H. Lu 和 J. Xu，表面增强拉曼光谱的电荷转移理论：赫兹伯格-特勒贡献，《化学物理学杂志》**84**，4180（1986年）。

(11) A. Campion 和 P. Kambhampati，表面增强拉曼散射，《化学学会评论》**27**，241（1998年）。

(12) A. Otto，单分子表面增强拉曼散射中观测到的是什么，为什么？《拉曼光谱学杂志》**33**，593（2002年）。

(13) A. Otto，表面增强拉曼散射的“化学”（电子）贡献，《拉曼光谱学杂志》**36**，497（2005年）。

(14) B. N. J. Persson、Ke Zhao 和 Zhenyu Zhang，表面增强拉曼散射的化学贡献，Phys. Rev. Lett. **96**，207401（2006年）。

(15) J. R. Lombardi 和 R. L. Birke，表面增强拉曼光谱的统一方法，J. Chem. Phys. **136**，144714（2012年）。

(16) P. S. Londero、M. Leona 和 J. R. Lombardi，表面增强拉曼散射中关联共振的确凿证据：铜酞菁的激发谱，《应用物理快报》**102**，111101（2013年）。

(17) J. R. Lombardi，《半导体纳米粒子上表面增强拉曼散射的理论；迈向表面增强拉曼散射传感器的优化》，《法拉第讨论》**205**，105（2017年）。

(18) L. L. Zhao、L. Jensen 和 G. C. Schatz，《两个 Ag20纳米簇连接处吡嗪的表面增强拉曼散射》，《纳米快报》**6**，1229（2006年）。

(19) D. P. Fromm、A. Kinkhabwala、P. J. Schuck 和 W. E. Moerner，利用金蝴蝶结纳米天线探索表面增强拉曼散射中的化学增强，《化学物理杂志》**124**，61101（2006年）。

(20) K. Kneipp、Y. Wang、H. Kneipp、L. T. Perelman、I. Itzkan、R. R. Dasari 和 M. S. Feld，利用表面增强拉曼散射（SERS）进行单分子检测，《物理评论快报》**78**，1667（1997年）。

(21) E. C. Le Ru、M. Meyer 和 P. G. Etchegoin，利用双分析物技术证明表面增强拉曼散射（表面增强拉曼散射）的单分子灵敏度，《物理化学杂志 B》**110**，1944（2006年）。

(22) E. Cort´es、P. G. Etchegoin、E. C. Le Ru、A. Fainstein、M. E. Vela、R. C. Salvarezza，通过表面增强拉曼光谱监测单分子的电化学，《美国化学会志》**132**，18034（2010年）。

(23) C. L. Haynes 和 R.P. Van Duyne，等离激元采样表面增强拉曼激发光谱，J. Phys. Chem. B **107**，7426（2003年）。

(24) D. Kurouski、N. Large、N. Chiang、A-I. Henry、T. Seideman、G. C. Schatz、R. P. Van Duyne，利用波长扫描表面增强拉曼激发光谱揭示二维表面增强拉曼光谱基底的近场与远场关系，《物理化学杂志 C》**121**，14737（2017年）。

(25) J. Zuloaga 和 P. Nordlander，《局域等离激元系统中近场与远场峰值强度之间的能量位移》，《纳米快报》**11**，1280（2011年）。

(26) A. D. McFarland、M. A. Young、J. A. Dieringer 和 R. P. Van Duyne，《波长扫描表面增强拉曼激发光谱》，J. Phys. Chem. B **109**，11279（2005年）。

(27) N. G. Tognalli、A. Fainstein、E. J. Calvo、M. Abdelsalam 和 P. N. Bartlett，《金球段空隙 (SSV) 阵列的入射波长分辨共振表面增强拉曼散射》，《物理化学杂志 C》**116**，3414（2012年）。

(28) T. R. Jensen、G. C. Schatz 和 R. P. Van Duyne，《纳米球光刻：通过紫外-可见光消光光谱和电动力学建模研究银纳米粒子周期阵列的表面等离激元共振光谱》，J. Phys. Chem. B **103**，2394（1999）。

(29) J. C. Hulteen, D. A. Treichel, M. T. Smith, M. L. Duval, T. R. Jensen 和 R. P. Van Duyne，《纳米球光刻：尺寸可调银纳米粒子与表面簇阵列》，J. Phys. Chem. B **103**, 3854 (1999)。

(30) W. A. Weimer 和 M. J. Dyer，《可调谐表面等离激元共振银薄膜》，《应用物理快报》**79**, 3164 (2001)

(31) J. B. Jackson 和 N. J. Halas，《可调谐等离激元纳米颗粒基底上的表面增强拉曼散射》，Proc. Nat. Acad. Sc.**101** 17930 (2004)。

(32) F. Benz, R. Chikkaraddy, A. Salmon, H. Ohadi, B.de Nijs, J. Mertens, C. Carnegie, R.W. Bowman 和 J. J. Baumberg，《镜面上单个纳米粒子的表面增强拉曼散射：尺寸固然重要，形状也同样重要》，J. Phys. Chem. Lett.**7**, 2264 (2016)。

(33) J. C. Hulteen 和 R. P. Van Duyne，纳米球光刻：一种用于制备周期性粒子阵列表面的通用材料制备工艺，《真空科学与技术杂志 A》**13**，1553（1995）。

(34) C. L. Haynes 和 R. P. Van Duyne，纳米球光刻：一种用于研究尺寸依赖的纳米粒子光学性质的多功能纳米加工工具，《物理化学杂志 B》**105**，5599（2001）。

(35) L. A. Dick、A. D. McFarland、C. L. Haynes 和 R. P. Van Duyne，《纳米球上金属薄膜（MFON）电极用于表面增强拉曼光谱（SERS）：提高表面纳米结构稳定性并抑制不可逆损失》，J. Phys. Chem. B **106**，853（2002年）。

(36) L. Baia、M. Baia、J. Popp 和 S. Astilean, 《沉积在聚苯乙烯纳米球规则阵列上的金薄膜：从可见光到近红外的高效表面增强拉曼散射基底》，J. Phys. Chem. B 110, 23982（2006年）。

(37) A. Michota 和 J. Bukowska，4-巯基苯甲酸在银和金基底上的表面增强拉曼散射（SERS），J. Raman. Spectroscopy 1，21（2002）。

(38) E. Cort´es、A. A. Rubert、G. Benitez、P. Carro、M. E. Vela 和 R. C. Salvarezza, 纳米结构金基底上硫醇盐自组装单分子层（自组装单分子层）的稳定性增强, Langmuir 25，5661（2009）。

(39) J. E. Demuth 和 P. N. Sanda，观察到吡啶在 Ag(111) 上化学吸附形成的电荷转移态, Phys.Rev.Lett. 47，57（1981）。

(40) N. G. Tognalli、E. Cort´es、A. D. Hern´andez-Nieves、P. Carro、G. Usaj、C. A. Balseiro、M. E. Vela、R. C. Salvarezza 和 A. Fainstein，从单层到多层银层修饰金纳米腔基底：一种可调探针，用于研究化学表面增强拉曼散射机制，ACS Nano 5, 5433（2011年）。

(41) S. M. Morton 和 L. Jensen, 《理解表面增强拉曼散射中的分子-表面化学耦合》, J. Am. Chem. Soc. 131, 11, 4090 (2009)。

(42) N. Valley、N. Greeneltch、R.P. Van Duyne 和 G. C. Schatz, 《探究表面增强拉曼散射（SERS）增强机制中化学贡献的起源和大小：理论与实验》，J. Phys. Chem. Lett.4, 16, 2599 (2013)。

(43) T. A. Kelf, Y. Sugawara, R. M. Cole, J. J. Baumberg, M. E. Abdelsalam, S. Cintra, S. Mahajan, A. E. Russell, 和 P. N. Bartlett, 《金属纳米空腔中的局域等离激元和离域等离激元》，Phys. Rev. B74, 245415 (2006年)。

(44) S. Mahajan, J. J. Baumberg, A. E. Russell, 和 P. N. Bartlett, 《结构化金表面的可重现表面增强共振拉曼散射》, 《物理化学化学物理》9, 6016 (2007)。

(45) S. Mahajan, R. M. Cole, B. F. Soares, S. H. Pelfrey, A. E. Russell, J. J. Baumberg 和 P. N. Bartlett, 《球段空隙表面上表面增强拉曼散射强度与特定等离激元模式的关系》, 《物理化学杂志 C》113，9284（2009）。

(46) T. R. Jensen, G. C. Schatz 和 R. P. Van Duyne, 《纳米球光刻：通过紫外-可见光消光光谱和电动力学建模研究银纳米颗粒周期阵列的表面等离激元共振光谱》, J. Phys. Chem. B 103，13，2394（1999）。

(47) N. M. B. Perney, F. J. Garc´ıa de Abajo, J. J. Baumberg, A. Tang, M. C. Netti, M. D. B. Charlton 和 M. E. Zoorob, 《调节局域等离激元腔以优化表面增强拉曼散射》, Phys. Rev. B 76，035426（2007）。

(48) E. C. Le Ru、E. Blackie、M. Meyer 和 P. G. Etchegoin, 《表面增强拉曼散射的增强因子：一项全面研究》, 《物理化学杂志 C》111，13794（2007年）。

(49) P. Johansson、H. Xu 和 M. K¨all, 《金属纳米粒子附近的表面增强拉曼散射与荧光》, Phys. Rev. B 72，035427（2005年）。

(50) H. Xu、X-H. Wang、M. P. Persson、H. Q. Xu、M. K¨all 和 P. Johansson, 《金属表面附近荧光与拉曼散射过程的统一处理》, 物理评论快报 93，243002（2004年）。

(51) L. A. Guerra Hern´andez, M. A. Daza Millone, E. Cort´es, M. Federico Castez, B. Augui´e, M. E. Vela, R. C. Salvarezza 和 A. Fainstein, 《多尺度图案化金基底中的光捕获与近场增强协同效应》, ACS 光子学 2, 1355 (2015)

(52) W. Hill 和 B. Wehling，银和金基底上对巯基苯胺的电势与 pH 依赖的表面增强拉曼散射，《物理化学杂志》**97**, 9451 (1993)。

(53) M. Osawa、N. Matsuda、K. Yoshii 和 I. Uchida，《吸附在银表面的对氨基苯硫酚的表面增强拉曼散射中的电荷转移共振拉曼过程：赫兹伯格-泰勒贡献》，《物理化学杂志》**98**，12702（1994）。

(54) P. B. Johnson 和 R. W. Christy，《贵金属的光学常数》，Phys. Rev. B**6**，4370（1972）。

(55) E. C. Le Ru 和 P. G. Etchegoin，《表面增强拉曼光谱中 —E—4 增强因子的严格论证》，《化学物理快报》**423**，63（2006年）。

(56) J. Rodr´ıguez-Fern´andez、A. M. Funston、J. P´erez-Juste、R. A. ´Alvarez-Puebla、Luis. M. Liz-Marz´an 和 P. Mulvaney，《表面粗糙度对单个亚微米金球等离激元响应的影响》，《物理化学化学物理》**11**，5909（2009）。

(57) A. Tr¨ugler、J-C. Tinguely、G. Jakopic、U. Hohenester、J. R. Krenn 和 A. Hohenau，《粗糙等离激元纳米粒子的近场与表面增强拉曼散射增强》，Phys. Rev. B**89**, 165409 (2014)。