

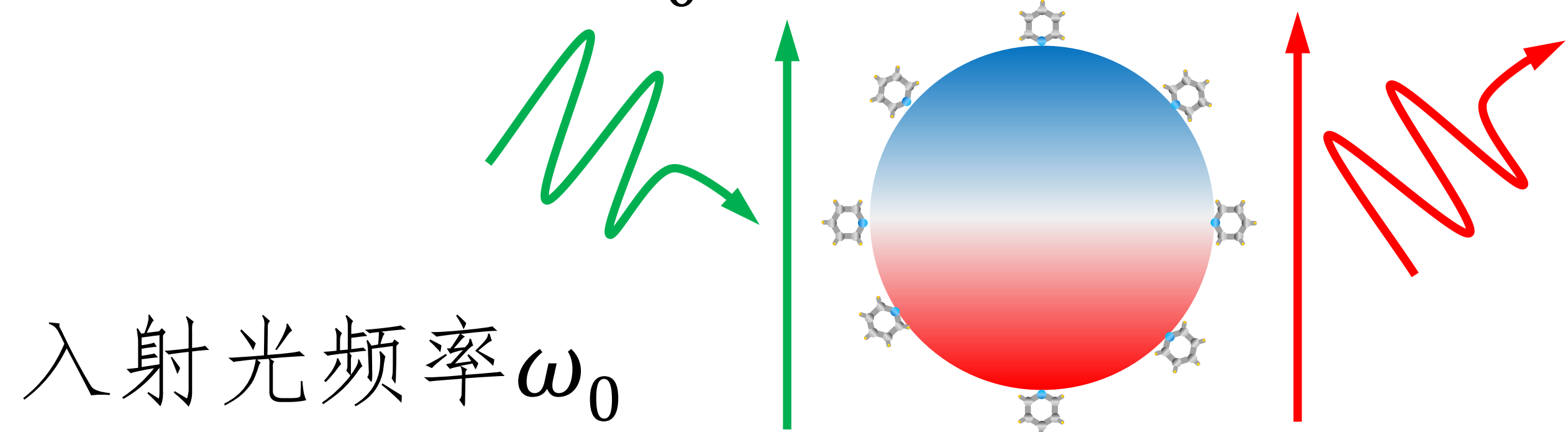
引言: 表面增强拉曼散射 (SERS) 是一种具有单分子灵敏度的指纹光谱技术。SERS的主要增强机理是来自巨大的局域电场增强, 其中最常见的是利用金属纳米结构的表面等离子激元共振来实现强局域场增强。因此, 准确的计算局域电场强度对于我们估算SERS增强因子非常重要!

第一步:

$$G_1 \approx \left[\frac{E_{loc}(\omega_0)}{E_0(\omega_0)} \right]^2$$

第二步:

$$G_2 \approx \left[\frac{E_{loc}(\omega_R)}{E_0(\omega_R)} \right]^2$$



$$\frac{I_{SERS}}{I_{Raman}} = G_1 G_2 \approx \left[\frac{E_{loc}(\omega_0)}{E_0(\omega_0)} \right]^4$$

图 1. 金属纳米球上的表面增强拉曼散射

计算方法: 我们利用 COMSOL Multiphysics[®] 进行仿真计算, 选择波动光学模块, “电磁波, 频域” 物理场接口, 求解麦克斯韦方程组。定义背景场, 求解散射场。

$$\nabla \times \mu_r^{-1} (\nabla \times \mathbf{E}) - k_0^2 \left(\epsilon_r - \frac{j\sigma}{\omega\epsilon_0} \right) \mathbf{E} = 0$$

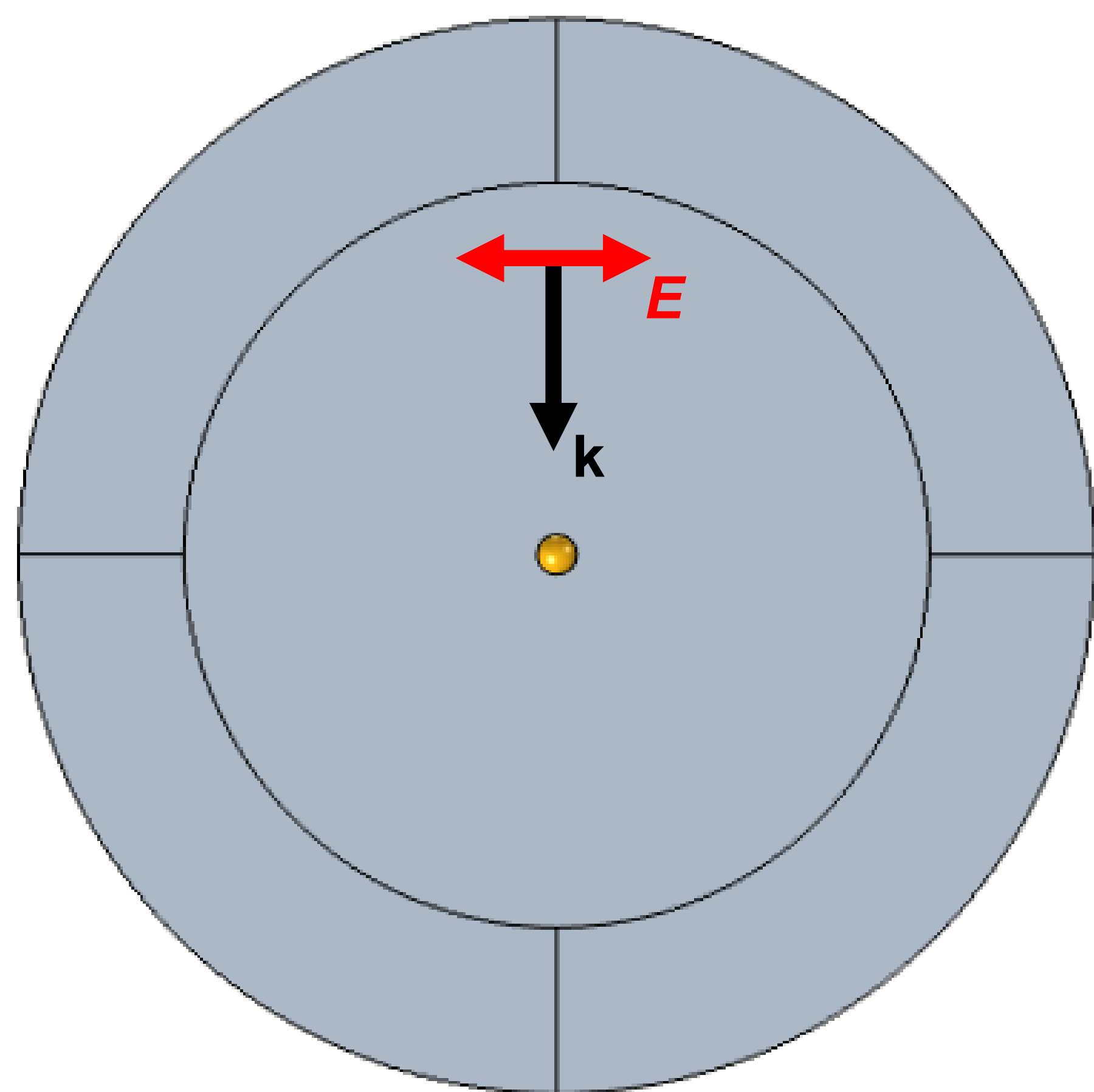


图 2. 模型示意图

结果: 由于金属颗粒表面处电场分布不连续, 若直接计算金属球表面的 $|E|^4$ 的平均增强, 得到结果是不正确的。

我们修正了求解表面电场的方法, 得到可靠的结果。

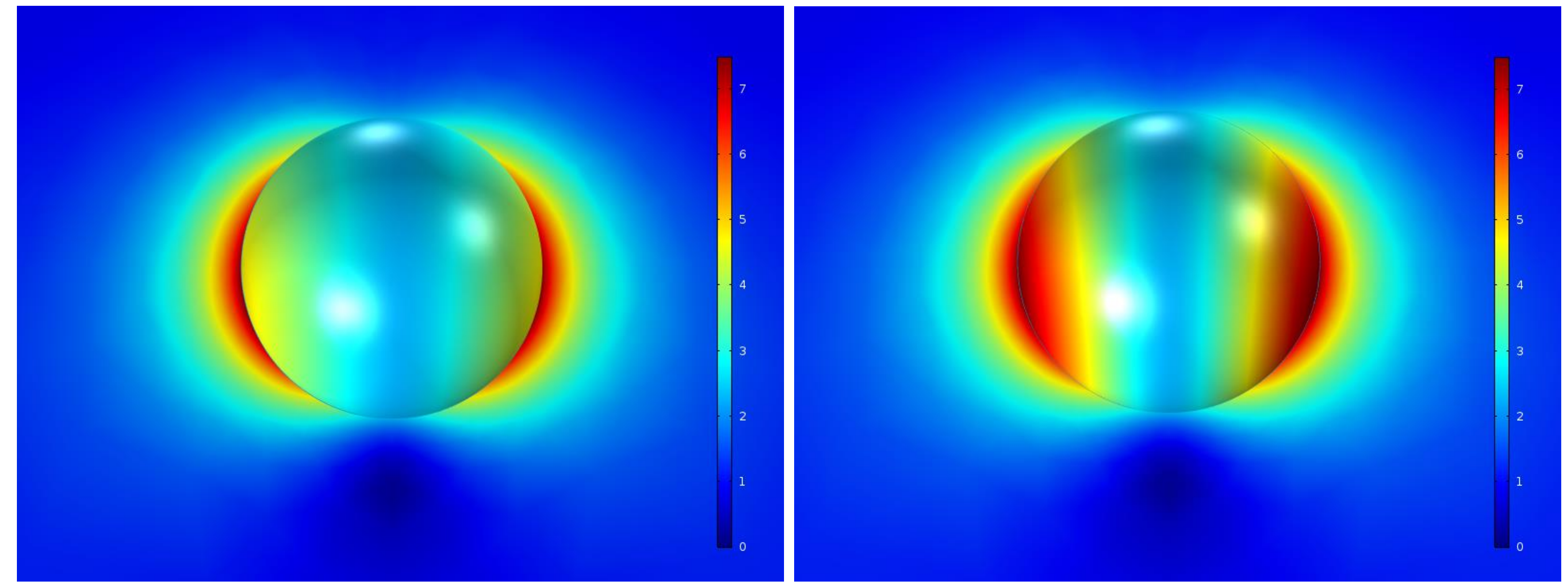


图 3. 表面电场分布

图 4. 外法向表面电场分布

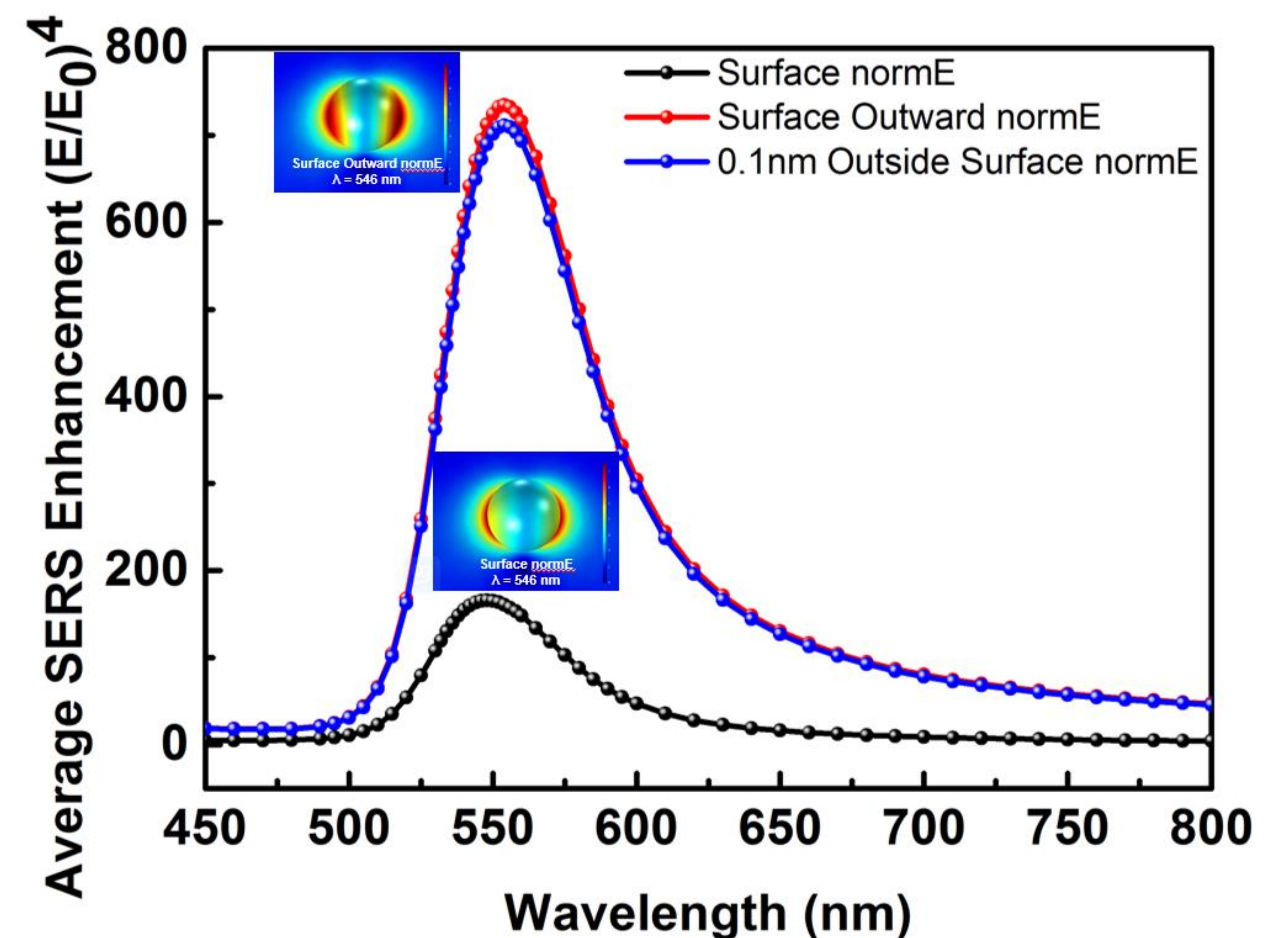


图 5. 直接求解与修正后求解的对比

结论: 利用修正的求解方法, 我们可以准确的计算金属纳米结构表面的平均电场增强, 进而可以可靠地估算该结构中表面增强拉曼散射的增强因子。

致谢: 感谢厦门大学“界面电化学”创新研究群体提供高性能计算集群的支持!

参考文献:

1. S. Y. Ding, et. al. Nanostructure-based plasmon-enhanced Raman spectroscopy for surface analysis of materials. Nature Reviews Materials 1 (6), 16021 (2016).