

doi: 10.3969/j.issn.1007-2861.2012.01.002

2 × 2 熔锥光纤表面增强拉曼散射实验

陈振宜, 陈娜, 胡玲, 王廷云, 庞拂飞, 刘琳

(上海大学特种光纤与光接入网省部共建重点实验室, 上海 200072)

摘要: 基于光纤消逝波原理, 结合表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)技术, 实验研究一种银溶胶涂覆的2 × 2熔锥光纤的SERS特性. 熔锥光纤由一对单模光纤经过熔融控制而成, 固化在其表面的银溶胶为表面活性基底, 起拉曼增强作用. 随着锥区长度的增加, 纤芯逐渐减小, 其对光的束缚能力变弱, 从而透射出较强的可作为拉曼激发光源的消逝波. 实验中, 以R6G为待测溶液, 在耦合锥区探测到低浓度目标分子R6G的拉曼光谱, 其最低检测浓度达到了 10^{-8} mol/L.

关键词: 表面增强拉曼散射; 2 × 2熔锥光纤; 消逝波; 表面活性基底; R6G

中图分类号: TN 253

文献标志码: A

文章编号: 1007-2861(2012)01-0007-05

Experiment of 2 × 2 Fused Fiber Surface-Enhanced Raman Scattering

CHEN Zhen-yi, CHEN Na, HU Ling, WANG Ting-yun, PANG Fu-fei, LIU Lin

(Key Laboratory of Specialty Fiber Optics and Optical Access Networks, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Based on the optical fiber evanescent-wave excitation and surface-enhanced Raman scattering (SERS), we have carried out experimental studies on SERS characteristics of the 2 × 2 fused fiber coupler coated with Ag colloid particles. By stretching a pair of fused single-mode fibers with coating Ag colloid on its surface, the formed component can work as the surface-active substrate to perform Raman enhancement. With increase of the taper length, fiber core diameters decrease and less energy are bounded in the fiber. This enables stronger evanescent-wave to leak outward and become a Raman exciting source. In the experiments, the Raman spectra of R6G solutions has been detected at the coupling zone. The minimum detected concentration is 10^{-8} mol/L.

Key words: surface-enhanced Raman scattering (SERS); 2 × 2 fused fiber; evanescent-wave; surface active-substrate; R6G

拉曼光谱因其能够提供丰富的分子振动信息, 已逐渐成为一种物质分析中的有效检测工具^[1]. 近年来, 拉曼光谱在水质污染检测、奶制品的质量检验及有毒有害液体检测等方面已发挥出越来越重要的

作用, 并广泛应用于医学、食品安全及环境监测等多个领域. 利用贵金属颗粒作为活性基底^[2-4]的表面增强拉曼散射(SERS)技术, 能够通过局域电磁场增强等效应, 显著提高目标分子的拉曼散射强度, 从而实

收稿日期: 2011-12-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61027015, 61107076); 上海市科委重点实验室资助项目(10DZ2210900); 上海市重点学科建设资助项目(S30108); 上海大学研究生创新基金资助项目(SHUCX112146)

通信作者: 陈振宜(1959 ~), 男, 研究员, 博士生导师, 博士, 研究方向为特种光纤及其器件与传感等. E-mail: zychen@mail.shu.edu.cn

现对低浓度样品的检测.为满足长距离在线检测等需求,科研人员又进一步着眼于光纤与 SERS 技术的结合^[5-12],以实现高灵敏度的探测,并研究出了一系列基于锥形光纤^[5-9]、D 形光纤^[10]和光子晶体光纤^[11-12]的 SERS 传感器.

本研究提出了一种基于 2×2 熔锥光纤的 SERS 结构,并自行设计搭建一套熔锥耦合式光纤 SERS 传感实验测量系统(见图 1).该系统利用熔融拉伸光纤锥区透射出的消逝波作为激发源,结合具有表面增强拉曼散射的金属溶胶颗粒活性基底,以增强自发拉曼散射强度,从而实现对低浓度待测分子的检测.

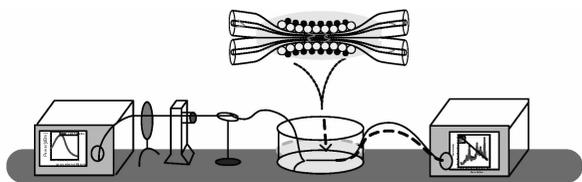


图 1 熔锥光纤 SERS 传感实验测量系统示意图

Fig. 1 Experimental test system diagram of fused fiber SERS sensor

1 表面活性基底的制备与表征

1.1 银溶胶的制备

本研究采用改进的 Meisel 方法制备银溶胶活性基底.具体过程如下:将 90 mg 硝酸银溶于 500 mL 去离子水中,加热至沸腾后,加入 1% 柠檬酸三钠 10 mL;继续加热 60 min 后,自然冷却至室温,可获得黄绿色的不透明液体;放置一段时间后,由于重力作用,银颗粒会向容器底部沉积,从而形成高浓度的银溶胶.

对于银溶胶溶液中的银纳米粒子,可以通过加入适量凝聚剂来诱导其形成聚集体,以达到活化溶胶和进一步增强拉曼散射强度的目的.本研究选用 NaCl 来促使银纳米粒子的聚集,由于银溶胶溶液中的银纳米粒子表面带有负电荷,彼此之间会相互排斥,因此,它们将独立地游离在银溶胶溶液之中.如果在银溶胶溶液中加入一定量的 NaCl,则一方面由于钠离子带有正电荷,另一方面,随着钠离子浓度的不断升高,银粒子所带的负电荷量会不断减少,因此,粒子间的排斥力会逐渐降低,从而引起银纳米粒子的聚集.

1.2 银溶胶的表征

粒径大小会直接影响纳米颗粒的熔点、光学性能、表面活性等特性,本研究对制备的银溶胶进行了表征.图 2 是加入凝聚剂前后银溶胶的吸收光谱对比.由图可见,经过离心、超声后的银溶胶的吸收峰位于 420 nm 处.加入 NaCl 后,其吸收峰向长波长方向偏移,同时半高宽展宽,这表明银颗粒粒径分布较分散.

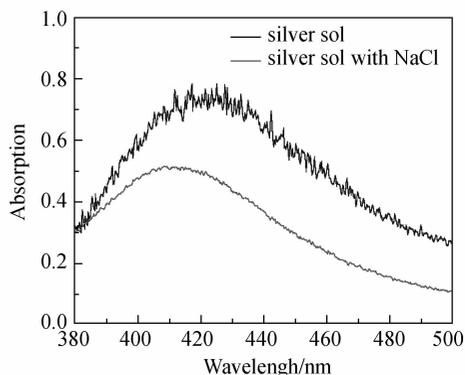


图 2 加入 NaCl 前后银溶胶的吸收峰

Fig. 2 Absorption spectra of silver sols before and after the addition of NaCl

图 3 是利用原子力显微镜测得的提纯后银溶胶的表面形貌.由图可见,所制备的银溶胶颗粒大体呈球状,粒径约为 40 ~ 60 nm,且部分颗粒有团聚现象,团聚后粒径在 100 nm 以上.但银溶胶的吸收峰和表面形貌图只能粗略地表征银颗粒的平均大小和粒径分布,为了表征其拉曼增强效果,本研究进一步测试了银颗粒与 R6G 混合溶液的拉曼光谱.

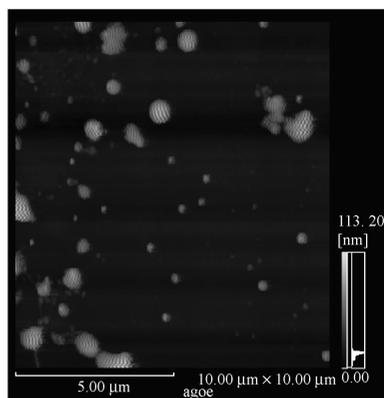


图 3 提纯后的银溶胶表面形貌图

Fig. 3 Atomic force microscope (AFM) image of silver sol after purified

1.3 不同浓度的 R6G/银溶胶混合溶液的 SERS 测试

将上述配制好的银溶胶溶液分别取 1 mL 放入 3 个样品试管中,再各滴入 1 mL 浓度分别为 10^{-9} , 10^{-11} , 10^{-13} mol/L 的 R6G 溶液. 使其充分混合后,放置 24 h,以使其相互吸附、充分团聚. 由此制得 3 种不同浓度的 R6G/银溶胶混合溶液的 SERS 测试样品. 图 4 是实验测得的不同浓度的 R6G/银溶胶混合溶液的归一化拉曼光谱.

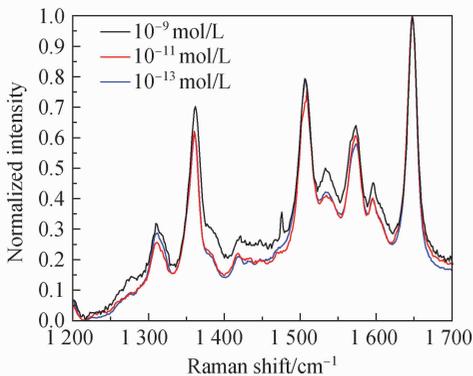


图 4 不同浓度下 R6G/银溶胶混合溶液的归一化拉曼光谱
Fig. 4 Normalized Raman spectra of different concentration R6G solutions with silver sols

图 4 中呈现出多个 R6G 的拉曼特征峰,其拉曼位移分别为 1 309, 1 361, 1 507, 1 536, 1 572, 1 646 cm^{-1} ,但这些特征拉曼峰的强度大小不一,这与相对应分子振动键的伸缩强弱有关. 除此之外,3 种不同浓度的 R6G/银溶胶混合溶液的拉曼光谱叠加有一定强度的荧光背底,该荧光背底是由游离在混合溶液中的 R6G 分子所产生的. 同时,随着 R6G 浓度的降低,游离在溶液中的 R6G 自由分子相对减少,其荧光背底强度也随之减弱,拉曼信号突显.

1.4 银纳米粒子聚集对 SERS 测量的影响

在上述溶液中加入 1 mL 浓度为 10^{-2} mol/L 的 NaCl 溶液后,其拉曼光谱如图 5 所示. 与未加入 NaCl 的 R6G 拉曼光谱相比,加入 NaCl 后的 R6G 拉曼光谱的荧光背底强度减弱,拉曼特征峰强度增强了 5~6 倍. 上述现象源于 Cl^- 使银颗粒凝聚产生多个“热点分子”,从而增强了拉曼散射强度. 与此同时,由于可吸附 R6G 分子的银颗粒增多,使得游离的 R6G 分子相对变少,从而使荧光背底强度进一步减弱,提高了拉曼信号的信噪比. 因此,在修饰光纤活性表面之前,可将银溶胶和 NaCl 混合使用.

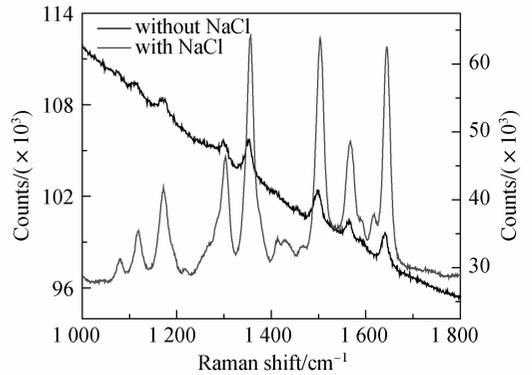


图 5 加入 NaCl 前后 R6G/银溶胶混合溶液拉曼光谱
Fig. 5 Raman spectra of R6G solutions with silver sols before and after the addition of NaCl

2 2×2 熔锥光纤 SERS 实验

2.1 实验装置

实验中,采用波长为 532 nm 的激光通过 2×2 熔锥型光纤耦合器的渐逝波激发 R6G 溶液样品的拉曼光谱,测试系统如图 6 所示. 实际测量参数设置如下:曝光时间 1 s,入口狭缝宽度 10 μm ,累加次数 70 次,1 200 线光栅,设定波数范围为 600 ~ 1 800 cm^{-1} (所对应的波长范围为 549.5 ~ 588.3 nm). 此外,如图 7 所示,所有待测样品均置于暗室中,以避免外界杂散光对测量的影响.



图 6 拉曼实验系统照片

Fig. 6 Photograph of Raman experimental system

2.2 熔锥型光纤耦合锥区直接激发 R6G 溶液的 SERS 光谱

实验中使用的熔锥光纤的参数如下:熔融拉伸长度 13.26 mm,拉伸振荡周期数 8 个,耦合分光比 30:70,附加插入损耗 0.1 dB. 测试结果如图 8 所示. 由图可见,测得的拉曼谱峰仍然位于 1 309, 1 360, 1 509, 1 572, 1 596, 1 647 cm^{-1} 等波数处,与 R6G/银溶胶混合溶液中的测试结果相吻合. 由此可见,光纤本身的拉曼不会改变 R6G 的拉曼峰位. 但是,从 2×2

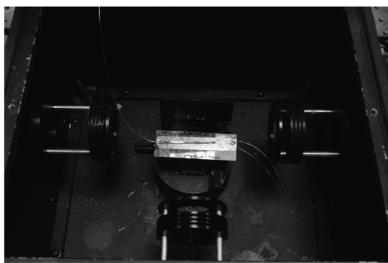


图7 由2×2熔锥光纤耦合器锥区激发拉曼实验照片
Fig.7 Photograph of Raman experiments excited with 2×2 fused fiber coupling zone

熔锥光纤耦合锥区激发出的R6G拉曼光谱信噪比较差,拉曼谱峰很不明显,这是由于此时熔锥光纤耦合锥区尚未涂覆固化上银纳米颗粒SERS活性基底,因此,从石英槽中R6G溶液分子所产生的拉曼散射光的强度较弱,信噪比较差.另外,随着R6G溶液浓度的降低,其拉曼峰强度也随之减弱,从而更加不明显.

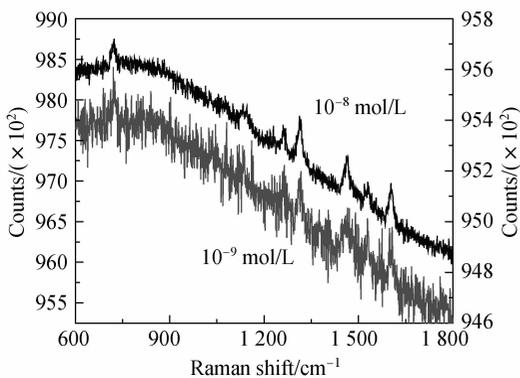


图8 由2×2熔锥光纤耦合器锥区激发的R6G拉曼光谱
Fig.8 R6G Raman spectra excited by 2×2 fused fiber coupling zone

2.3 具有表面活性的2×2熔锥光纤耦合器锥区激发R6G溶液的拉曼光谱

为获得修饰光纤的功能化基团,先将2×2熔锥光纤浸入Piranhan溶液(体积比为3:1的96%浓硫酸和30%过氧化氢的混合溶液)15 min进行羟基化,随后用去离子水清洗,再浸入硅烷化混合溶液10 min,取出后用甲醇清洗表面;然后,在温度为110℃的恒温箱中加热10 min;最后,浸入银溶胶溶液中静置21~24 h.

之后,本研究利用耦合锥区已固化上银纳米颗粒SERS活性基底的熔锥型光纤耦合器进行拉曼光谱测量,与此同时,也可验证涂覆固化上银纳米颗粒

活性基底的光纤耦合器是否具有拉曼增强效果.为此,在已固化上SERS活性基底的光纤耦合锥区滴加浓度为 10^{-8} mol/L的R6G溶液.在相同实验条件下,测得的耦合锥区所激发的R6G溶液分子SERS光谱如图9所示,其拉曼谱峰位于1 309,1 360,1 509,1 570,1 596,1 647 cm^{-1} 等波数处.

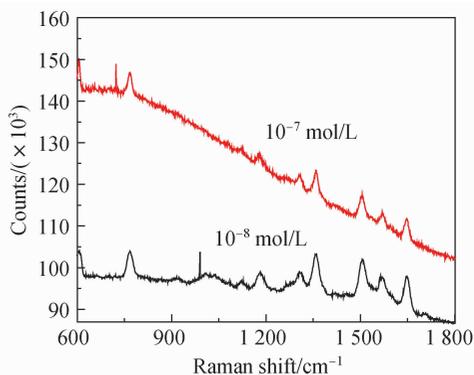


图9 涂覆SERS的2×2熔锥光纤耦合器锥区激发的R6G拉曼光谱

Fig.9 R6G Raman spectra excited by 2×2 fused fiber coupling zone with SERS coating

由图8可知,固化上SERS活性基底的光纤耦合锥区激发出的SERS光谱的荧光背景较强,这表明游离在溶液中的R6G分子数量较多,同时也表明固化在光纤耦合锥区表面的银纳米颗粒相对较少.比较图8和图9的拉曼光谱可知,图9所示的拉曼光谱比图8所示的拉曼光谱具有更好的信噪比,从而验证了涂覆固化上银纳米颗粒活性基底的光纤熔锥耦合锥区具有显著的拉曼增强效应.

2.4 不同耦合周期条件下光纤锥区测得的SERS光谱

由于拉曼散射强度取决于渐逝波的强度,而熔锥光纤耦合锥区透射出的渐逝波强度随熔融拉伸长度的变化而变化,为此,本研究在工作波长为1 310 nm的条件下,将不同熔融拉锥耦合周期的光纤耦合器作为传感头,用于对R6G溶液的SERS测试,测试结果如图10所示.由图可见,光纤熔融拉锥耦合周期越多,耦合越长,透射出的渐逝波也越强,从而由耦合锥区激发出的拉曼散射光也越强.

3 结束语

本研究提出一种基于光纤渐逝波原理,利用2×2熔锥光纤SERS对待测液体进行拉曼检测的方法.利用熔融拉锥光纤锥区对外界介质敏感的特

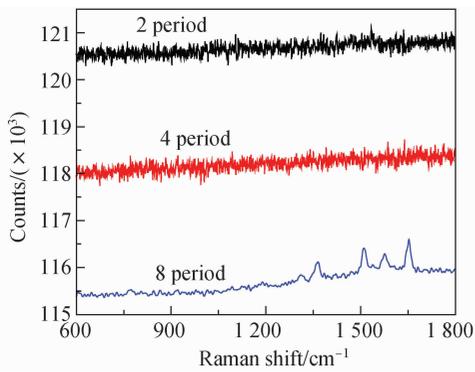


图 10 由不同耦合周期 2×2 熔锥光纤耦合锥区测得的 SERS 光谱

Fig. 10 SERS spectra exited by 2×2 fused fiber coupling zone with different couple period

性,滴加折射率较大的待测溶液,以增强渐逝波,激发待测溶液分子的拉曼散射,从而实现液体相分子组分的分析与检测.实验结果表明,对 R6G 溶液的最低检测浓度可达 10^{-8} mol/L.

参考文献:

- [1] ZHOU Z H, WANG G Y, XU Z Z. Single-molecule detection in a liquid by surface-enhanced resonance Raman scattering [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 034104.
- [2] FLEISCHMANN M, HENDRA P J, MCQUILLAN A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. *Chem Phys Lett*, 1974, 26:163-166.
- [3] JEANMAIRE D L, VAN DUYNE R P. Surface Raman spectroelectrochemistry: part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode [J]. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1977, 84:1-20.
- [4] LEE P C, MEISEL D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols [J]. *J Phys Chem*, 1982, 86:3391-3395.
- [5] STOKES D L, VO-DINH T. Development of an intergrated single-fiber SERS sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000, 69:28-36.
- [6] GOLDEN J P, GEORGE G P, ANDERSON P. An evanescent wave biosensor: part 2. Fluorescence signal acquisition from tapered fiber optic probes [J]. *IEEE Trans Biomed*, 1994, 41:585-591.
- [7] LUCOTI A, ZERBI G. Fiber-optic SERS sensor with optimized geometry [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 121(2):356-364.
- [8] VIETS C, HILL W. Comparison of fibre-optic SERS sensors with differently prepared tips [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1998, 51:92-99.
- [9] POLWART E, KEIR R L, DAVIDSON C M, et al. Novel SERS-active optical fibers prepared by the immobilization of silver colloidal particles [J]. *Appl Spectrosc*, 2000, 54:522-527.
- [10] ZHANG Y, GU C. Surface-enhanced Raman scattering sensor based on D-shaped fiber [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87:123105.
- [11] YAN H, GU C. Hollow core photonic crystal fiber surface-enhanced Raman probe [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89:204101.
- [12] ZHANG Y, SHI C, GU C. Liquid core photonic crystal fiber sensor based on surface enhanced Raman scattering [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90:193504.