局域表面等离激元增强红外吸收

李楠楠, 章瀚, 王建方*

香港中文大学物理系, 香港 999077

*联系人, E-mail: jfwang@phy.cuhk.edu.hk

收稿日期: 2019-03-16; 接受日期: 2019-05-14; 网络出版日期: 2019-08-02

香港研究资助局优配研究基金(编号: 14306817)资助项目

摘要 红外吸收光谱是探测和鉴定分子的有效工具, 然而其应用受到分子低红外吸收截面的限制. 金属或高掺杂半导体纳米材料的局域表面等离激元能够产生极大的局域电磁场增强. 当分子红外振动与局域表面等离激元发生耦合共振时, 分子的振动信号会被极大增强, 可实现对目标分子的微量甚至痕量检测. 由于其在化学、生物和医药等方面的巨大应用前景, 近年来局域表面等离激元增强红外吸收引起了人们的广泛关注. 本文首先介绍了表面等离激元增强红外吸收效应的产生机理和理论模型, 在此基础上重点讨论了几类不同结构和组分的可实现表面等离激元增强红外吸收的纳米材料的制备方法和增强效果, 最后总结了该效应在光谱成像、生物分子检测、环境污染物监测和气体检测等诸多方面的重要应用.

关键词 金属纳米颗粒, 局域表面等离激元, 表面增强红外吸收, 等离激元-振动耦合

PACS: 33.20.Ea, 33.20.-j, 61.46.Df, 61.46.+w, 68.47.De

1 引言

分子的官能团都有其固定的振动模式, 根据频率的高低对应于不同的振动能级. 分子振动能级包含了关于分子的组分、结构和构型等诸多信息. 当分子在不同的振动能级之间跃迁时会产生吸收或发射光谱. 在所有分子光谱中, 拉曼散射光谱和红外吸收光谱是两种有力的工具, 因为它们能够快速准确地检测分子成分和鉴定分子种类. 然而由于低分子截面的限制(拉曼散射截面约为每分子 10^{-30} cm^2 , 红外吸收截面约为每分子 10^{-20} cm^2), 很难通过这两种光谱对微量分子进行检测. 为了克服这一困难, 局域表面等离激元常被用

来增强拉曼和红外信号. 局域表面等离激元起源于金属或高掺杂半导体纳米颗粒表面的自由电子在入射光的激发下, 电子的集体运动与电磁场相互作用产生的共振振荡. 局域表面等离激元能够将光场局域在纳米尺度内, 实现极大的局域电磁场增强^[1,2]. 等离激元共振波长可以从紫外区到中红外区在很宽范围内实现精确调控, 可选择性地散射和吸收不同频率的光^[3,4].

表面等离激元增强拉曼散射效应(以下简称表面增强拉曼散射, Surface-Enhanced Raman Scattering)首先发现于1973年^[5]. 目前在表面增强拉曼散射方面已经有大量的基础研究和实际应用. 在基础研究中, 1997年已经有报道通过表面增强拉曼散射检测到了单

引用格式: 李楠楠, 章瀚, 王建方. 局域表面等离激元增强红外吸收. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2019, 49: 124204

Li N N, Zhang H, Wang J F. Surface-enhanced infrared absorption (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2019, 49: 124204, doi: 10.1360/SSPMA-2019-0080

分子信号^[6], 截至目前已有大概20种分子被报道实现了单分子检测^[7]. 在社会生产中, 表面增强拉曼散射也已经被广泛应用到各个领域, 包括食品和饮料成分的检测^[8]、医药分子探测^[9]、环境污染物监测^[10]、炸药和化学危险品的探测^[11]以及考古和文物鉴定^[12]. 大量的基础研究催生了商业化研发, 现在市场上已经有便携式可实现表面增强拉曼散射的仪器和纳米材料售卖.

与拉曼散射相比, 红外吸收光谱有以下几个优势. 首先, 红外吸收和拉曼散射拥有不同的选择定则, 伴随着分子极化率变化的振动模式具有拉曼活性, 伴随着分子偶极矩变化的振动模式具有红外活性. 对于一些极性分子, 比如水分子, 其红外吸收信号很强而拉曼散射信号很微弱. 其次, 相比于拉曼散射, 红外吸收信号不需要激光的激发, 因此对入射光的要求低, 能够实现样品的无损鉴定. 而且不同于拉曼散射, 分子的红外吸收信号不容易受到荧光信号的干扰. 再次, 用于鉴定分子种类的分子光谱指纹区即落在中红外区. 因此作为一种重要的分子检测手段, 红外吸收光谱被广泛应用到食品、医药、生物和环境等各个领域^[13].

在金属或高掺杂半导体纳米材料表面局域电场有很大的增强, 当分子振动和表面等离子激元发生耦合共振时, 分子振动信号会被极大增强, 即为表面等离子激元增强红外吸收效应(以下简称表面增强红外吸收, Surface-Enhanced Infrared Absorption, SEIRA). 利用表面增强红外吸收, 分子振动信号可以被增强 10^3 – 10^6 倍, 对目标分子的检测浓度能够低到阿摩尔级甚至介摩尔级^[14,15]. 结合了红外光谱的选择性和等离子激元共振增强的灵敏度, 表面增强红外吸收在诸多应用领域都展现出了极大潜力, 比如超光谱红外化学成像^[16]、生物分子检测^[17,18]、环境污染物监测^[19]和芯片气体检测^[20]等. 与表面增强拉曼散射相比, 关于表面增强红外吸收的基础研究和实际应用还很少. 主要原因在于后者起步晚, 而且以前不容易制备具有红外响应的纳米材料^[15,21]. 最近红外响应的纳米材料的制备方法越来越多, 表面增强红外吸收方面的研究正在蓬勃发展. 本文将在介绍表面等离子激元增强红外吸收效应的产生机理和理论模型的基础上, 重点讨论几类不同的红外响应纳米材料的制备方法和增强效果. 需要说明的是, 本文将侧重介绍局域表面等离子激元增强红外吸收效应, 金属薄膜、石墨烯等可实现传导表面等离子激元增强红外吸收的二维材料不在本文讨论范围内.

2 表面增强红外吸收的机理

1980年, 表面增强红外吸收效应发现于金属银薄膜和吸附于其表面的单层对硝基苯甲酸分子组成的体系中^[22]. 除了红外吸收光谱, 表面增强红外效应还可以在透射光、衰减全反射光、外反射光和漫反射光等光谱中观察到^[23]. 增强效果与金属表面的形貌和粗糙程度都有关系, 也与分子吸附在金属表面的取向有关. 物理吸附和化学吸附的分子的红外信号都可以被增强, 后者的增强效果通常更好. 归纳上述特点, 红外吸收截面 σ 可以写为

$$\sigma \propto |\partial \boldsymbol{\mu} / \partial Q \cdot \mathbf{E}|^2 = |\partial \boldsymbol{\mu} / \partial Q|^2 |\mathbf{E}|^2 \cos^2 \theta, \quad (1)$$

其中, $\partial \boldsymbol{\mu} / \partial Q$ 是偶极矩 $\boldsymbol{\mu}$ 对简正坐标 Q 的微分, $\mathbf{E}$ 是激发分子偶极矩变化的表面电场, θ 是两个矢量 $\partial \boldsymbol{\mu} / \partial Q$ 与 $\mathbf{E}$ 之间的夹角. 值得注意的是, 电场强度 $|\mathbf{E}|^2$ 并不是入射光的场强, 而是入射光子与金属表面等离子激元共振耦合之后分子所感受的局域场强, 因为金属的表面等离子激元与分子的偶极振动耦合后会改变局域场增强. 与拉曼散射增强类似, 关于表面增强红外吸收至少有两种不同机理: 电磁效应机理(Electromagnetic Mechanism)和化学效应机理(Chemical Mechanism)^[24]. 电磁效应机理认定表面局域电场 $|\mathbf{E}|^2$ 增大导致红外吸收增强. 化学效应机理认定分子和金属表面的化学作用使分子偶极矩 $|\partial \boldsymbol{\mu} / \partial Q|^2$ 增大, 导致红外吸收增强.

2.1 电磁效应机理

金属或高掺杂半导体纳米颗粒的尺寸远小于红外光波长, 可以认为其处于均匀的入射电场中. 在入射光的激发下, 金属或高掺杂半导体中自由移动的电荷集体谐振形成局域表面等离子激元, 并与入射电磁场耦合振荡, 使得表面局域电场增强. 吸附在纳米材料表面的分子振动受局部电场增大的影响, 振幅增加, 偶极矩增大. 当表面等离子激元振荡频率与分子的振动频率接近时, 两者产生共振耦合, 从而使分子的红外振动信号得到显著增强. 这种由局域电磁场增强引起的增强效应被称作电磁效应机理.

在电磁效应机理中, 电场增强是近场效应, 只局限在材料表面数十纳米范围内. 除了局域表面等离子激元共振效应, 电场增强也可能产生于“避雷针”效应(“Lightning Rod” Effect)^[15]. “避雷针”效应起源于金属

对电磁场的屏蔽效应, 根本原因是金属的介电函数实部较大而且为负值. 金属作为良导体, 其整个表面是一个等势面, 电场在其表面穿透深度接近于零, 电场被从金属纳米颗粒的内部挤压出来, 只能分布在纳米材料表面, 在表面曲率最大处达到最大值, 从表面开始向外指数衰减. 对于棒状结构, 当入射光频率匹配其电偶极等离子振荡频率时, 棒两端的电场增强最大, 如图1所示. 吸附在棒两端的分子的振动信号就会被极大增强. 棒越细, 其两端的曲率越大, 电场增强也就越大^[25].

2.2 化学效应机理

化学吸附在金属表面的分子通常会比物理吸附的有更大的红外增强, 表明化学作用在增强效应上也扮演着重要角色. 化学效应机理涉及分子能级和金属的费米能级之间的电荷转移. 在入射光的激发下, 金属表面的原子与吸附分子之间产生化学反应, 电子将会从金属的费米能级转移到吸附分子的激发态电子轨道, 或者反向从分子的最高占据轨道转移到分子的费米能级. 当入射光子的能量等于费米能级和分子能级之间的能量差时, 电荷转移过程加剧, 导致分子振动的有效偶极距增大, 引起红外信号增强^[26]. 化学效应机理还涉及分子的电子结构、分子构型、分子与金属的成键作用等因素.

电磁效应机理和化学效应机理并不是相互独立的, 两者关联密切、相辅相成. 表面增强红外吸收的机理目前仍不完善, 这两种机理仍无法解释在极性绝缘非金属纳米颗粒上观察到的表面增强红外效应^[23]. 在

图1 (网络版彩图)银纳米棒表面电场增强轮廓示意图
Figure 1 (Color online) Schematic of the electric field enhancement contour of a silver nanorod.

这方面仍需要更多的理论解释和实验探索.

3 表面增强红外吸收的理论模型

在典型的表面增强红外吸收中, 光谱都有非对称的线形, 不同于分子本身的振动信号的对称性. 同时, 增强后的分子振动信号在红外光谱上以反吸收峰 (Anti-Absorption Peak) 的形式出现 (见下文), 这与分子本身在光谱上的振动信号的方向相反. 为了解释这一现象, 深入理解表面等离子激元和分子振动的相互作用和耦合过程, 需要借助于理论模型. Fano共振最早被直接用来拟合红外增强光谱的实验数据^[27]. 根据这样的拟合, 等离子激元振荡和分子振动各自的性质可以得到直观地理解, 但是两者相互作用的机制还是模糊不清. 在此基础上, 更加复杂细致的模型被提出来, 包括 Fano形式模型 (Fano-Formalism)^[28,29]、耦合谐振子模型 (Coupled Harmonic Oscillators)^[30] 和含时耦合模式理论 (Temporal Coupled Mode Theory)^[31]. 这些理论模型对详细揭示表面增强红外吸收现象背后的机理大有帮助.

3.1 Fano形式模型

在量子领域中, Fano^[32]于1961年发现电子与氦间的非弹性散射会在自离子化的能量附近形成非对称的散射线形, 该效应被称为Fano共振. 与洛伦兹线形不同, Fano共振产生非对称线形的散射共振. Fano证明散射的总截面 I 为

$$I \propto \frac{(q\gamma + \omega - \omega_0)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2}, \quad (2)$$

其中, ω_0 是共振频率, γ 是共振峰宽, q 是Fano变量, 代表共振散射与背景散射之间的振幅比例. 从宏观的角度看, 非对称线形产生于两个散射的相长和相消干涉. 一个是宽带连续态的散射 (与背景相关), 另一个则是窄带离散态的激发 (与共振相关). 由于波干涉的普遍性, Fano共振可以在很多物理及工程领域找到相关例子.

同样地, Fano共振的概念也可以被用到表面增强红外吸收的领域中. 等离子激元振荡对应于宽带连续态的背景散射, 分子振动对应于窄带离散态的激发 (如图2(a)所示). 因此, 这种非对称的线性可以看作是窄带的分子振动偶极矩和宽带的等离子激元振荡电场的相

长和相消干涉产生的结果^[28,29]. 根据干涉作用的相位情况, 对于不同的振动模式可以观察到不同形状的线形. 干涉作用的相位是由连续态的等离激元振荡和离散态的分子振动的相对频率共同确定的. 反映在式(2)中, 干涉作用的相位情况与 ω 和 ω_0 的相对位置有关. 当等离激元振荡和分子振动的峰位频率完全匹配时, 产生反相的相互作用, 在光谱上以反吸收峰(即透射峰)的形式出现. 当两者的频率有偏差时, 振动信号减弱并且变成不对称的线形. 特别地, 若等离激元振荡频率高于分子振动频率, 随着频率增加振动信号呈现先升后降的不对称的线形; 反之振动信号则呈现先降后升的不对称的线形.

图 2 (网络版彩图)表面增强红外吸收的理论模型示意图. (a) Fano形式模型^[13]; (b) 耦合谐振子模型^[31]; (c) 含时耦合模式理论^[31]

Figure 2 (Color online) Schematics of the theoretical models of SEIRA. (a) Fano-formalism [13]; (b) coupled harmonic oscillators [31]; (c) temporal coupled mode theory [31].

3.2 耦合谐振子模型

在经典力学中, 两个做简谐振动的物体连接在一起即形成耦合谐振子系统. 耦合谐振子模型可以用来描述多种耦合系统和物理现象, 比如电磁诱导透明(Electromagnetically Induced Transparency)^[33]. 表面增强红外吸收过程也可以利用该模型进行直观地解释^[30]. 如图2(b)所示, 等离激元在入射红外光驱动下做简谐振荡, 是明模式(Bright Mode). 相反, 分子振动由于吸收截面很小, 与远场入射光的直接相互作用很小, 是暗模式(Dark Mode). 当两种模式以 μ 耦合之后, 明模式可以有效激发分子振动. 因此振动信号在光谱上不是直接以吸收峰的形式出现, 而是在等离激元的背景散射上施加振幅调制. 同样在此模型中, 根据共振相位不同, 增强后的光谱会是非对称的Fano线形或反吸收峰.

3.3 含时耦合模式理论

含时耦合模式理论是对上述耦合谐振子模型的延伸. 该模型进一步阐释了等离激元纳米材料的内部吸收和外部散射对分子振动增强和红外光谱线形的影响^[34]. 如图2(c)所示, 该系统由单个腔体与向内和向外的行波(分别是 s_+ 和 s_-)耦合组成. 用耦合模式方程可以写成

$$\frac{dA}{dt} = j\omega_A A - (\gamma_{A0} + \gamma_{Ae})A + \kappa s_+, \quad (3)$$

$$s_- = -s_+ + \kappa A, \quad (4)$$

其中, A 是腔体的振幅, ω_A 是振动频率, γ_A 是衰减速率, 由材料内部吸收 γ_{A0} (非辐射部分)和外部散射 γ_{Ae} (辐射到远场部分)组成, κA 是驱动力. 上述两个方程描述了腔体振幅的动态变化和行波的传播过程. 与由谐振子驱动相比, 由 κA 描述的驱动项是受约束的并且和衰减速率相关. 这是时间反演对称和能量守恒条件下的结果, 也是该理论的一个重要特征. 较弱的分子振动与等离激元的耦合可以看作是在腔体共振的外部衰减上多加了一项, 从而改变了外部与内部衰减速率的比值. 在表面增强红外吸收中, 这种耦合会导致不同种类的线形, 即使等离激元和分子振动的频率不变. 当等离激元振荡频率与分子振动频率完全匹配时, 根据外部与内部衰减速率的比值不同, 在光谱上也会出现从谷(电磁诱导透明)到峰(电磁诱导吸收, Electromagnetically Induced Absorption)的变化^[31]. 同时振动信号几

乎没有增强的、介于两者之间的线形也会出现.

这些理论模型描述了局域等离激元与分子振动偶极矩的耦合共振过程, 阐述了等离激元纳米材料的近场增强、峰位调控以及外部与内部衰减速率对分子振动增强和红外光谱线形的影响. 改变纳米材料的形貌和颗粒间距会影响外部散射, 选择不同的材料或改变材料的结晶情况会影响内部吸收. 因此这些理论模型为制备和后处理纳米材料, 优化其性能指明了方向.

4 可实现表面增强红外吸收的纳米材料

为了实现表面增强红外吸收, 金属或高掺杂半导体纳米材料的等离激元共振波长需要在红外区. 制备这样的纳米材料有很多种方法, 包括电子束印刷(Electron Beam Lithography)^[35]、激光直写(Direct Laser Writing)^[36]、孔模胶体印刷(Hole Mask Colloidal Lithography)^[37]、激光干涉印刷(Laser Interference Lithography)^[38]、电沉积法(Electrodeposition Methods)^[14]、光刻法(Photolithography)^[39]以及这些方法的结合. 这些需借助电子束、激光、光束或电极的方法都可以归类为物理方法. 此外, 近年来湿化学合成法(Wet-Chemistry Synthesis Methods)逐渐兴起^[25]. 这种方法只需要化学反应物, 不需借助其他物理手段, 提供了另一种廉价简便的途径.

纳米材料对分子振动信号的增强程度通常用增强因子来表征. 增强因子(EF)被定义为表面增强的振动信号和标准的未增强的分子振动信号的比值, 用公式表示为

$$EF = \frac{I_{\text{SEIRA}}/N_{\text{SEIRA}}}{I_0/N_0}, \quad (5)$$

其中, N_{SEIRA} 和 N_0 分别是振动信号被增强的分子和参比分子的数量, I_{SEIRA} 和 I_0 分别是增强后的分子和参比分子的振动信号的强度. 在此定义下, 由于各种纳米材料的材质、尺寸、形状和排列方式不同, 增强因子的数值也都各不相同, 一般在 10^3 – 10^5 之间^[14,25].

4.1 物理方法制备的纳米材料

4.1.1 一维棒状纳米材料

在红外响应的纳米材料中, 被研究和报道最多的

是简单的一维棒状纳米结构^[14,28,36,40–42]. 通常其长度在微米量级且横截面在纳米量级, 可以称之为纳米线. 由于等离激元的共振波长与材料的长径比直接相关, 这样高长径比的纳米线容易把共振波长调到红外区. 纳米线的响应波长相对容易计算, 可以把沿着长轴方向的等离激元看作是宏观的驻波的类比. 需要注意的是, 此时电磁辐射对纳米材料的穿透深度不为零, 这会导致一个比远场红外辐射更小的有效波长. 对于纳米线的等离激元偶极振荡, 其有效共振波长 λ_{eff} 为^[40]

$$\lambda_{\text{eff}} = \frac{2L}{m}na_1 + a_2, \quad (6)$$

其中, L 是纳米线的长度, m 是振动模式数, n 是周围环境的折射率, 系数 a_1 取决于材料本身属性和横截面尺寸, 常数 a_2 与入射波的相位有关. 根据该方程, 当其他条件不变时, 共振波长与纳米线的长度和环境折射率呈线性正相关. 这种线性相关性为设计纳米线的几何尺寸、调控其共振波长提供了便利. 当然这只是一粗略的估计. 如果需要精确地计算纳米材料的共振波长, 把周围环境的影响也考虑在内时, 就需要借助程序来模拟计算. 常见的数值计算方法包括时域有限差分(Finite-Different Time-Domain, FDTD)、有限元法(Finite Element Methods)和边界元法(Boundary Element Methods).

红外响应的单根金纳米线即可实现红外增强效应(图3(a))^[14]. 不同长度的金纳米线通过电沉积法制备, 正十八硫醇分子(Octadecanethiol, ODT)通过金-硫键选择性地吸附到金纳米线的表面. 当入射红外光的偏振方向平行于纳米线的长轴方向时, 等离激元纵向偶极模式被激发. 探测分子的振动信号被显著增强, 从而在很少分子的情况下就能检测到其信号. 增强的振动信号在透射光谱上以峰的形式出现, 与分子本身的振动信号的方向相反(原因已经在上面解释过). 之后表面粗糙的多孔金纳米线也被制备出来^[43], 其对分子信号的增强效果好于表面光滑的金纳米线.

单根纳米线的电场增强是有限的. 为了增大局域电场增强, 可以改变纳米线的排列方式. 金和锡锡氧化物(Indium Tin Oxide, ITO)纳米线二聚体由两根纳米线头对头排列形成(图3(b))^[35]. 表面电磁场局限在纳米线二聚体的纳米尺度的空隙内, 在空隙内形成热点(Hot Spot), 相比于单个纳米线会产生更大的电场增强. 当纳米线二聚体的等离激元峰位与探测分子聚甲

图 3 (网络版彩图)可实现表面增强红外吸收的一维棒状纳米材料. (a) 入射光偏振方向平行(黑色)和垂直(红色)于纳米线的修饰了ODT的金纳米线的红外透射光谱,插图是金纳米线的扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)图^[14]; (b) ITO纳米线二聚体阵列的SEM图^[35]; (c) 表面修饰了PMMA的不同长度的ITO纳米线二聚体阵列的红外透射光谱^[35]; (d) 金纳米线四聚体的SEM图^[21]; (e) 表面修饰了ODT的不同数目的、等角度分布的金纳米线多聚体的红外吸收光谱^[21]; (f) 金纳米十字架阵列的SEM图^[45]; (g) 表面修饰了PMMA的金纳米十字架的红外反射光谱^[45]

Figure 3 (Color online) One-dimensional rod-like nanomaterials for SEIRA. (a) Infrared transmittance spectra of ODT-decorated Au nanowires for parallel (in black) and perpendicular polarization (in red). The inset is the SEM image of a gold nanowire ^[14]; (b) SEM image of an ITO nanowire dimer array ^[35]; (c) Infrared transmission spectra of PMMA-decorated ITO nanowire dimer arrays with different nanowire lengths ^[35]; (d) SEM image of a gold nanowire tetramer ^[21]; (e) Infrared absorbance spectra of ODT-decorated Au nanowire multimers with different nanowire numbers in equiangular arrangement ^[21]; (f) SEM image of a gold nanocross array ^[45]; (g) Infrared reflectance spectrum of the PMMA-decorated Au nanocross array ^[45].

基丙烯酸甲酯(Polymethylmethacrylate, PMMA)的红外振动峰匹配时,分子振动信号的增强最大(图3(c)). ITO是一种透明导电氧化物.与金相比,ITO的散射截面更小,载流子密度更低,因此受周围纳米线的干扰也更小.尽管单个ITO纳米线的电场增强比金小,但其纳米线阵列的密度可以高于金,为实现表面增强红外吸收提供了另一种廉价材料.

把更多的纳米线以头对头的方式排列起来,形成纳米线四聚体甚至多聚体,可以进一步增大热点处的电场增强(图3(d)和(e))^[21].由于纳米线端点的近场相互作用,多聚体中心热点处的电场增强最大.以二氧化硅为探测分子,在金纳米线四聚体中心热点处的振动信号远强于在纳米线外部端点处,即使分子量少了4倍.当聚在一起的金纳米线的数量增加时,热点处的电场增强也会相应增加.根据FDTD的计算,在纳米线多聚体的中心处的电场增强高达 10^4 .同样结构的还有

自校正的铝纳米线的四聚体,其表面的氧化铝薄膜的振动信号可以作为参照用来计算在纳米线表面的探测分子的数量^[44].

单根纳米线只有一个等离激元吸收峰.把两根纳米线交叉排列,形成不对称的纳米十字架结构,就会有两个吸收峰(图3(f))^[45].金纳米十字架结构在中红外区有两个尖锐的等离激元吸收峰,可以同时探测PMMA分子的碳-氢键和碳-氧双键(图3(g)).纳米十字架结构由两根不同长度的纳米线交叉在一起形成,且交点不在线的中心.由于对称性的破坏,该结构的等离激元在两个不同波长处有响应,只是热点位置不同.低频率光激发时热点在离交点远的纳米线一端,高频率光激发时在离交点近的纳米线一端.此外也可以通过改变纳米线的长度或两者的交叉位置来分别调节两个等离激元共振波长,从而同时实现对两个不同频率的分子振动信号的检测.

4.1.2 复杂形貌的纳米材料

得益于纳米结构的修饰方法的快速发展, 已有很多不同形状的纳米结构的红外增强性能被探索. 相比于简单的一维棒状结构, 这些复杂形貌的纳米材料能够实现很多其他功能. 开口环金纳米材料可以看作是由纳米线弯曲成环状形成, 可以实现对分子红外振动的增强(图4(a)和(b))^[37]. 当开口环纳米材料的周长是半波长的整数倍时, 其等离激元共振可以得到有效激发. 因此可以通过改变开口环的长度(即空隙大小)和半径来实现其共振波长从可见光区到中红外区的调控. 当开口环的空隙小到纳米尺度时形成热点, 可以把电场局域在空隙处, 实现局域电场增强. 由两片曲率中心重合但

长度不同的弧形组成的不对称的开口环金纳米材料也可以实现红外增强^[46]. 这种不对称的结构会产生一个对称(明)模式和一个非对称(暗)模式, 两者的干涉会产生Fano形式的共振峰和更大的局域电场增强.

盘状金纳米结构也可以实现很好的红外增强效果(图4(c)和(d))^[47]. 盘状金纳米结构和底部的起反射作用的金膜由一层二氧化硅介质层隔开. 盘状金纳米结构由分开的两个一端为半圆形的纳米线组成, 类似于在纳米线二聚体两端各加一个半圆形. 纳米线的尖端曲率很大, 半圆形可以提供电荷储存, 因此热点处的电场被极大增强. 中间介质层厚度的改变也可以对电场增强产生影响. 当介质层的厚度约等于波长的1/4时, 底部金膜反射的电磁波和盘状纳米结构的等离激元形

图 4 (网络版彩图) 可实现表面增强红外吸收的复杂形貌的纳米材料. (a) 开口环金纳米材料的SEM图^[37]; (b) 表面修饰了ODT的开口环金纳米材料的红外反射光谱, 不同曲线是在样品的不同位置测的, d-ODT代表全氘代的十八烷基硫醇^[37]; (c) 盘状金纳米结构的SEM图^[47]; (d) 盘状金纳米结构在金膜基底上(红色箭头)和在二氧化硅基底上(黑色箭头)的红外增强效果^[47]; (e) log周期梯形金纳米结构的SEM图^[48]; (f) 实验测量(实线)和模拟计算(虚线)的log周期梯形金纳米结构的红外消光光谱^[48]; (g) 树枝状金纳米结构的SEM图^[49]; (h) 实验测量(实线)和模拟计算(虚线)的树枝状金纳米结构的红外吸收光谱^[49]

Figure 4 (Color online) Nanomaterials with complex morphologies for SEIRA. (a) SEM image of Au split-ring nanomaterials ^[37]; (b) infrared reflectance spectra of the ODT-decorated Au split-ring nanomaterials; the different spectra are measured at the different positions of the sample. d-ODT refers to deuterated octadecanethiol ^[37]; (c) SEM image of a fan-shaped Au nanostructure ^[47]; (d) SEIRA enhancement for the fan-shaped Au nanostructures on a gold film substrate (with red arrows) and on a SiO₂ substrate (with black arrows) ^[47]; (e) SEM image of a log-periodic trapezoidal Au nanostructure ^[48]; (f) experimental (solid line) and simulated (dashed line) infrared extinction spectra of the log-periodic trapezoidal Au nanostructures ^[48]; (g) SEM image of Au dendritic nanostructures ^[49]; (h) experimental (solid line) and simulated (dashed line) infrared absorbance spectra of the Au dendritic nanostructures ^[49].

成相长干涉, 增强效果最好. 增强因子最高可达 10^5 . 在这种情况下, 用标准红外光谱可以探测到20–200个摩尔级的ODT分子.

为了实现对多个频率入射光的响应, log周期梯形金纳米结构被设计出来(图4(e)和(f))^[48]. 该结构的远场消光光谱在中红外区有4个等离激元共振峰. 每个共振峰都对应于1对水平方向的偶极子, 并诱导产生了竖直方向的偶极子. 对于所有不同频率的共振, 该结构电磁场局域的热点都在同一位置, 即尖端的空隙处. 因此, 可以利用这种结构在比较宽的波长范围内实现对少量分子的不同频率振动的增强, 且不用改变分子的位置. 实验中, 在3 μm 的波长窗口内, 利用该结构可以观察到烷硫醇分子的5个不同频率的振动信号的不同程度地增强, 增强因子均能达到 10^5 .

树枝状金纳米结构系列同样可以在红外区产生多个等离激元共振峰(图4(g)和(h))^[49]. 该结构系列的第一代有3个分支, 有1个共振峰, 对应于基本模式的激发. 后面每一代以分形的方式再向外产生分支, 都产生一个更低频率的共振峰, 对应于高阶模式的激发. 以第四代树枝状结构为例, 它在近中红外区有4个吸收峰, 通过改变分支的尺寸可以调控共振波长; 增加分支的数量会导致高阶吸收峰的蓝移, 同时减小入射光的偏振方向的影响. 树枝状结构的电场增强发生在每个分支的外端, 热点的位置很多, 降低了对分子位置的要求.

4.2 湿化学法合成的纳米晶体

上述纳米结构的制备有赖于物理方法, 需要借助电子束、激光、电极或离子束等手段. 近年来逐渐兴起的一种湿化学合成法为制备红外增强的纳米材料提供了另一种途径. 与传统的物理方法例如电子束印刷相比, 湿化学法合成具备成本低、周期短、简单方便、可大批量生产等诸多优势. 化学合成的胶体金属或高掺杂半导体纳米颗粒是晶体, 具备更均一的形貌和尺寸, 以及更好的等离激元特性. 另外由于制备过程中不需要基底, 纳米晶体可以方便地沉积到任何基底上, 也可以转移到溶液或细胞液中, 在生物和医药方面有巨大的应用潜力.

湿化学法合成的二氧化硅为核、金为壳($\text{SiO}_2@ \text{Au}$)的金纳米壳层颗粒首先被用来实现红外增强 (图5(a)和(b))^[15]. 单个金纳米壳层颗粒的等离激元共振峰

在近红外区. 当金纳米壳层颗粒以六方密堆积的形式形成阵列时, 颗粒之间的间隙很小, 纳米壳层的等离激元多极模式杂化并且形成红移的峰. 近红外区的窄峰和中红外区的宽峰分别产生于纳米壳层颗粒的四极模式和偶极模式. 在入射电磁场的作用下, 金纳米壳层阵列中大量偶极子同相位振动产生的集体辐射, 导致了其等离激元在中红外区的展宽. 由于“避雷针效应”, 即电场被压缩在纳米壳层之间的很小的空隙中, 使得该结构在中红外区可以提供很大的电场增强, 为实现红外增强提供了条件.

用湿化学法也可以合成高掺杂半导体纳米晶体颗粒, 例如氟和锡共掺杂的氧化铟($\text{F, Sn: In}_2\text{O}_3$)纳米立方体(图5(c)和(d))^[50]. 与常见的铟锡氧化物相比, 氟和锡共掺杂的氧化铟由于氟离子的引入更容易形成立方体, 减小了电子散射和热损耗. 纳米立方体阵列的等离激元吸收峰在中红外区, 改变纳米立方体的尺寸和掺杂载流子的浓度都会影响吸收峰的位置. 纳米立方体有比较尖锐的棱角, 且容易紧密堆积起来形成阵列, 因此在颗粒棱角处和间隙里都可以产生大的电场增强. 颗粒表面配体单层油酸分子的振动信号也得到了增强, 可以通过红外光谱检测出来.

上述方法需要纳米颗粒紧密堆积排列才能把等离激元共振峰调控到红外区, 其共振峰通常很宽, 且峰位很难实现大范围的调控. 长度均一、高长径比的银纳米线的合成解决了这一问题(图5(e)和(f))^[25]. 银纳米线等离激元纵向偶极模式出现在红外区, 可以实现单颗粒的红外响应. 纳米线样品的均一性使得其等离激元共振峰较窄. 银纳米线的长度和直径分别可调, 实现了其等离激元从近红外区到中红外区的很宽范围的调控. 银纳米线的直径越小, 两端的曲率越大, 电场增强也越大. 当其等离激元共振峰和表面的探测分子十六烷基三甲基溴化铵(Cetyltrimethylammonium Bromide, CTAB)的振动耦合时, 分子的振动信号被极大增强, 在红外光谱上出现很强的反吸收峰.

5 表面增强红外吸收的应用

结合了红外光谱的选择性和金属(或高掺杂半导体)纳米材料的灵敏度, 表面增强红外吸收在诸多领域的应用都有巨大潜力. 超光谱成像结合了传统的成像和光谱分析, 能够同时获取物体的空间位置和光谱信

图 5 (网络版彩图)可实现表面增强红外吸收的湿化学法合成的纳米晶体. (a) 金纳米壳层($\text{SiO}_2\text{@Au}$)颗粒的SEM图^[15]; (b) 金纳米壳层的孤立颗粒(虚线)和密堆积排列(实线)的红外消光光谱, 插图是金纳米壳层颗粒的核壳结构的示意图^[15]; (c) 氟和锡共掺杂的氧化铟($\text{F,Sn:In}_2\text{O}_3$)纳米立方体的SEM图^[50]; (d) 表面修饰了油酸分子的氟和锡共掺杂氧化铟纳米立方体的红外消光光谱, 插图是耦合区域的放大^[50]; (e) 银纳米线的SEM图^[25]; (f) 表面修饰了CTAB分子的银纳米线的红外透射光谱, 插图是耦合区域的放大^[25]

Figure 5 (Color online) Nanocrystals synthesized by wet-chemistry methods for SEIRA. (a) SEM image of an array of $\text{SiO}_2\text{@Au}$ nanoshells ^[15]; (b) infrared extinction spectra of the array (solid line) and that of an isolated nanoshell (dashed line). The inset is the schematic of the core@shell nanostructure ^[15]; (c) SEM image of F- and Sn-codoped In_2O_3 nanocubes ^[50]; (d) infrared extinction spectra of oleate-decorated F- and Sn-codoped In_2O_3 nanocubes. The inset is the zoom-in on the coupling region ^[50]; (e) SEM image of Ag nanowires ^[25]; (f) infrared transmittance spectra of CTAB-capped Ag nanowires. The inset is the zoom-in on the coupling region ^[25].

息, 特别适合对分子种类做无标签的、空间位置分辨的表征. 然而利用该方法成像需要大量探测分子. 把超光谱成像与表面增强红外吸收结合起来, 就可以实现对少量探测分子的振动成像, 此即为超光谱红外化学成像^[51]. 超光谱红外化学成像还可以对纳米材料表面不同分子的振动进行分别成像, 得知不同分子所在的位置^[16]. 如图6(a)所示, C_{60} 和并五苯分子被修饰在金纳米棒阵列表面的不同位置. 通过折射率变化成像的方法只可以对分子定位, 但是无法区分是 C_{60} 还是并五苯分子. 而 C_{60} 和并五苯分子的振动信号的峰位不同, 前者在 1430 cm^{-1} , 后者在 1300 cm^{-1} . 当激发光波长为 1430 nm (1300 nm)时, 只有 C_{60} 分子(并五苯分子)的振动信号被增强, 即只有图6(b)中被 C_{60} 分子(并五苯分子)覆盖的红色(蓝色)区域是可见的, 另一种分子的信号无法被检测到. 而当激发光波长远离此范围时, 两种分子的信号都无法被检测到. 实验结果证明超光谱红外化学成像可以准确检测到某一种分子的位置.

在生物和医药中经常需要对蛋白质等分子的构型和成键情况进行检测, 以确保分子能够正常发挥作用. 表面增强红外吸收可以无损害、无标签、快速灵敏地检测目标分子, 因此经常被用来做蛋白质分子的种类鉴定和结构分析^[17,18]. 为了全面了解生物系统, 有时需要实时监测其不同环境下的动态过程. 利用表面增强红外光谱可以实现对类脂分子形成双层膜的动态过程的实时监测^[52]. 类脂膜是细胞膜的重要组成部分, 存在于几乎所有细胞中. 如图6(c)所示, 红外增强基底由金纳米条表面包覆一层二氧化硅介质层构成, 介质层可以保证类脂分子在其表面形成均匀的双分子层. 实验是在细胞的液体环境中原位检测的. 类脂囊泡被注射进入细胞中并吸附在介质层表面, 直到达到饱和状态囊泡破掉, 类脂分子形成双分子膜. 通过观察类脂分子的亚甲基在 2855 和 2927 cm^{-1} 的两个吸收峰可以实时监测类脂膜的形成过程. 在类脂囊泡注入细胞以后, 分子红外光谱和振动信号随时间的变化如

图 6 (网络版彩图)表面增强红外吸收的应用. (a) 超光谱红外化学成像材料的示意图^[16]. (b) C_{60} (并五苯)分子的化学成像用红色(蓝色)在 1430 cm^{-1} (1300 cm^{-1})处描绘出来, C_{60} (并五苯)分子覆盖的区域用白色虚线描绘出来^[16]. (c) 流体腔和实验装置的示意图^[52]. (d) 类脂囊泡吸附在表面和破裂过程中, 类脂分子指纹区的反射光谱随时间的演化过程. 对应的吸收光谱在图的底部, 插图是亚甲基基团的对称(蓝色)和不对称(红色)伸缩振动模式的示意图^[52]. (e) 上栏: 汞离子和DNA适配体反应的示意图, 一个汞离子连接了两个核碱基之后导致DNA分子的构型发生变化. 下栏: Kasumigaura湖和周围环境的照片^[19]. (f) 光谱随汞离子浓度的变化, 被红色峰和红色箭头表示出来的是和DNA分子相关的信号^[19]. (g) 上栏: 芯片器件的顶部截面的示意图. 下栏: 计算的增强因子随二氧化碳分子浓度的变化^[20]. (h) 红外透射光谱峰位(2700 nm)处的电场分布图^[20]

Figure 6 (Color online) Applications of SEIRA. (a) Schematic of nanoantennas for hyperspectral infrared chemical imaging [16]. (b) Chemical imaging of C_{60} (pentacene). The vibrational signal strength at 1430 cm^{-1} (1300 cm^{-1}) is plotted in red (blue) color. The C_{60} (pentacene)-covered areas are outlined with dashed white lines [16]. (c) Schematics of the fluidic chamber and the experimental configuration during the measurements [52]. (d) Reflectance within the lipid fingerprint region as a function of time during the lipid vesicle adsorption and rupture on a nanoantenna array. The corresponding absorbance spectra are displayed at the bottom of the figure. The inset shows the schematic of the symmetric (blue) and asymmetric (red) CH_2 stretching modes [52]. (e) Top column: schematic of mercury trapping by a DNA aptamer. A Hg^{2+} ion bridges two thymine bases (small hexagons) and forms N-Hg-N bonds leading to the conformational change of the DNA. Bottom column: a photo of Lake Kasumigaura and sub-aqueous environment [19]. (f) Spectral evolution shown as a function of the Hg^{2+} concentration. The DNA-related signal is indicated by the peaks at the red vertical line and the small red arrows [19]. (g) Top column: schematic of the top cross section of the designed device. Bottom column: calculated enhancement factor as a function of the CO_2 concentration [20]. (h) Electric field distribution at the peak wavelength of the transmittance spectrum (2700 nm) [20].

图6(d)所示. 在红外光谱上分子振动信号随时间变化而增强, 清楚地反映了类脂双分子膜的形成过程. 在之后的实验中, 类似的红外增强材料被用来实现实时监测细胞内单层蛋白质在外界刺激下的 β -折叠二级结构转变的过程^[53].

自然环境中微量污染物的监测也会用到表面增强红外吸收. 把金纳米颗粒和能与汞离子成键的DNA适配体结合起来, 能够检测到水中微量汞离子的存在^[19]. DNA分子有15个核碱基, 能够选择性与汞离子配位,

其一端通过金-硫键吸附在金纳米颗粒的表面. 如图6(e)所示, 水中的汞离子会被带负电的DNA分子吸引, 与两个核碱基配位, 同时直链的DNA分子也变成弯曲的结构. 与汞离子配位的核碱基的偶极矩发生变化, 其红外信号也随之改变, 在 1400 cm^{-1} 处产生一个吸收峰. 从添加了不同浓度汞离子的水的红外光谱可以看出(图6(f)), 1400 cm^{-1} 处的吸收峰的强度与汞离子的浓度呈正相关, 而吸收峰的形状和位置不发生变化. 利用该方法可以检测到溶液中浓度低至 37 ppt

(37×10^{-12}) 的汞离子. 在另一篇报道中, 用表面多孔的金纳米颗粒和谷胱甘肽分子可以实现对浓度低至 1 nmol/L 的汞离子的检测^[54].

表面增强红外吸收也被应用到芯片气体检测方面. ITO 纳米颗粒和金属-有机框架(Metal-Organic Framework, MOF)组成的复合材料芯片可以实现对低浓度气体的检测, 为气体检测提供了一种新途径^[55]. 用氮化硅薄膜覆盖的金纳米阵列和 MOF 薄膜做成芯片, 可以有效检测低浓度二氧化碳气体^[20]. 如图 6(g) 所示, 芯片由被一层氮化硅薄膜覆盖的金纳米片阵列组成, 底端是在硅基底上的悬空的氮化硅膜. 顶端 MOF 层的厚度会影响气体分子的检测, MOF 层越厚吸附的气体越多. 不过 MOF 层也不能太厚, 否则红外吸收的光程太长, 红外光对金纳米片的等离激元的激发会减弱. 增强因子会随着二氧化碳的浓度变化而变化, 在浓度为 10% 的地方达到最大值. 电场增强如图 6(h) 所示. 此芯片检测二氧化碳气体的增强因子高达 1800 倍, 浓度检测极限可以低至 52 ppm (52×10^{-6}).

6 总结与展望

从表面增强红外吸收现象被发现以来, 就有不同的理论模型来解释分子和局域表面等离激元的耦合过程. 得益于近年来快速发展的制备方法, 诞生了越来越多的红外响应纳米材料, 并被应用到各个领域. 近年来表面增强红外吸收在基础研究和实际应用方面都有很大进展. 因此, 有必要对表面增强红外吸收方面的理论

研究和实验论证做一个总结, 并为该领域以后的发展提供建议. 本文首先介绍了表面增强红外吸收发现的背景, 介绍了两种不同的增强机理; 在此基础上介绍了 3 种不同的用来描述分子振动和局域表面等离激元振荡的耦合共振过程的理论模型, 解释了增强的分子振动信号在红外光谱上以反吸收峰的形式出现的原因. 为了实现表面增强红外吸收, 各种金属或高掺杂半导体纳米材料被制备出来. 制备方法可以粗略地分为两大类, 一类是包括电子束印刷、激光直写、孔膜胶体印刷和光刻法等在内的物理方法, 另一类是湿化学合成法. 两类方法各有优缺点, 适用于不同情况. 最后, 本文对表面增强红外吸收在超光谱红外化学成像、生物分子检测、环境污染物监测和芯片气体检测等诸多方面的应用进行了逐一的叙述.

随着纳米结构制备方法的不断完善, 以及更多新方法的诞生, 相信能够实现表面增强红外吸收的新纳米材料会越来越多. 比如会有更多高掺杂半导体材料被开发制备. 表面增强红外吸收的应用也会进一步拓展, 比如用于日常食物、饮品的质量检测, 化学危险品和爆炸物的检测, 空气污染物的监测等. 表面增强红外吸收的终极目标是实现单分子检测. 现在已经可以实现单个纳米结构对探测分子的检测, 在热点处的增强因子已经达到 10^5 . 在此基础上, 通过优化材料的性质和结构, 未来通过表面增强红外吸收实现单分子检测并非遥不可及. 现阶段在表面增强红外吸收方面仍有很多未知领域值得探索, 在这方面的投入也无疑将会带来丰厚的回报.

参考文献

- Giannini V, Fernandez-Dominguez A I, Heck S C, et al. Plasmonic nanoantennas: Fundamentals and their use in controlling the radiative properties of nanoemitters. *Chem Rev*, 2011, 111: 3888–3912
- Halas N J, Lal S, Chang W S, et al. Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures. *Chem Rev*, 2011, 111: 3913–3961
- Chen H, Shao L, Li Q, et al. Gold nanorods and their plasmonic properties. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 2679–2724
- Jiang R, Li B, Fang C, et al. Metal/semiconductor hybrid nanostructures for plasmon-enhanced applications. *Adv Mater*, 2014, 26: 5274–5309
- Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem Phys Lett*, 1974, 26: 163–166
- Nie S, Emory S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science*, 1997, 275: 1102–1106
- Chen J, Ding W, Luo Z, et al. Probing single molecules and molecular aggregates: Raman spectroscopic advances. *J Raman Spectrosc*, 2016, 47: 623–635
- Zheng J, He L. Surface-enhanced Raman spectroscopy for the chemical analysis of food. *Compreh Rev Food Sci Food Saf*, 2014, 13: 317–328
- Lane L A, Qian X, Nie S. SERS nanoparticles in medicine: From label-free detection to spectroscopic tagging. *Chem Rev*, 2015, 115: 10489–10529

- 10 Wei H R, Hossein Abtahi S M, Vikesland P J. Plasmonic colorimetric and SERS sensors for environmental analysis. *Environ Sci-Nano*, 2015, 2: 120–135
- 11 Hakonen A, Andersson P O, Schmidt M S, et al. Explosive and chemical threat detection by surface-enhanced Raman scattering: A review. *Anal Chim Acta*, 2015, 893: 1–13
- 12 Pozzi F, Leona M. Surface-enhanced Raman spectroscopy in art and archaeology. *J Raman Spectrosc*, 2016, 47: 67–77
- 13 Neubrech F, Huck C, Weber K, et al. Surface-enhanced infrared spectroscopy using resonant nanoantennas. *Chem Rev*, 2017, 117: 5110–5145
- 14 Neubrech F, Pucci A, Cornelius T W, et al. Resonant plasmonic and vibrational coupling in a tailored nanoantenna for infrared detection. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 157403
- 15 Le F, Brandl D W, Urzhumov Y A, et al. Metallic nanoparticle arrays: A common substrate for both surface-enhanced Raman scattering and surface-enhanced infrared absorption. *ACS Nano*, 2008, 2: 707–718
- 16 Kühner L, Hentschel M, Zschieschang U, et al. Nanoantenna-enhanced infrared spectroscopic chemical imaging. *ACS Sens*, 2017, 2: 655–662
- 17 Wu C, Khanikaev A B, Adato R, et al. Fano-resonant asymmetric metamaterials for ultrasensitive spectroscopy and identification of molecular monolayers. *Nat Mater*, 2012, 11: 69–75
- 18 Ataka K, Stripp S T, Heberle J. Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS) to probe monolayers of membrane proteins. *Biochim Biophys Acta (BBA)-Biomembranes*, 2013, 1828: 2283–2293
- 19 Hoang C V, Oyama M, Saito O, et al. Monitoring the presence of ionic mercury in environmental water by plasmon-enhanced infrared spectroscopy. *Sci Rep*, 2013, 3: 1175
- 20 Chong X, Zhang Y, Li E, et al. Surface-enhanced infrared absorption: Pushing the frontier for on-chip gas sensing. *ACS Sens*, 2018, 3: 230–238
- 21 Brown L V, Zhao K, King N, et al. Surface-enhanced infrared absorption using individual cross antennas tailored to chemical moieties. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 3688–3695
- 22 Hartstein A, Kirtley J R, Tsang J C. Enhancement of the infrared absorption from molecular monolayers with thin metal overlayers. *Phys Rev Lett*, 1980, 45: 201–204
- 23 Osawa M. Surface-enhanced infrared absorption. In: Kawata S, ed. *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons*. Topics in Applied Physics, vol 81. Berlin, Heidelberg: Springer, 2001. 163–187
- 24 Osawa M, Ikeda M. Surface-enhanced infrared absorption of *p*-nitrobenzoic acid deposited on silver island films: Contributions of electromagnetic and chemical mechanisms. *J Phys Chem*, 1991, 95: 9914–9919
- 25 Li N N, Yin H, Zhuo X L, et al. Infrared-responsive colloidal silver nanorods for surface-enhanced infrared absorption. *Adv Opt Mater*, 2018, 6: 1800436
- 26 Ye S J, Fang L, Lu Y. Contribution of charge-transfer effect to surface-enhanced IR for Ag@PPy nanoparticles. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 2480–2484
- 27 Krauth O, Fahsold G, Pucci A. Asymmetric line shapes and surface enhanced infrared absorption of CO adsorbed on thin iron films on MgO (001). *J Chem Phys*, 1999, 110: 3113–3117
- 28 Giannini V, Francescato Y, Amrania H, et al. Fano resonances in nanoscale plasmonic systems: A parameter-free modeling approach. *Nano Lett*, 2011, 11: 2835–2840
- 29 Osley E J, Biris C G, Thompson P G, et al. Fano resonance resulting from a tunable interaction between molecular vibrational modes and a double continuum of a plasmonic metamolecule. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 087402, arXiv: 1209.2694
- 30 Adato R, Aksu S, Altug H. Engineering mid-infrared nanoantennas for surface enhanced infrared absorption spectroscopy. *Mater Today*, 2015, 18: 436–446
- 31 Adato R, Artar A, Erramilli S, et al. Engineered absorption enhancement and induced transparency in coupled molecular and plasmonic resonator systems. *Nano Lett*, 2013, 13: 2584–2591
- 32 Fano U. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Phys Rev*, 1961, 124: 1866–1878
- 33 Luk'yanchuk B, Zheludev N I, Maier S A, et al. The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials. *Nat Mater*, 2010, 9: 707–715
- 34 Verslegers L, Yu Z, Ruan Z, et al. From electromagnetically induced transparency to superscattering with a single structure: A coupled-mode theory for doubly resonant structures. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 083902
- 35 Abb M, Wang Y, Papasimakis N, et al. Surface-enhanced infrared spectroscopy using metal oxide plasmonic antenna arrays. *Nano Lett*, 2014, 14:

346–352

- 36 Bagheri S, Weber K, Gissibl T, et al. Fabrication of square-centimeter plasmonic nanoantenna arrays by femtosecond direct laser writing lithography: Effects of collective excitations on SEIRA enhancement. *ACS Photon*, 2015, 2: 779–786
- 37 Cataldo S, Zhao J, Neubrech F, et al. Hole-mask colloidal nanolithography for large-area low-cost metamaterials and antenna-assisted surface-enhanced infrared absorption substrates. *ACS Nano*, 2012, 6: 979–985
- 38 Bagheri S, Giessen H, Neubrech F. Large-area antenna-assisted SEIRA substrates by laser interference lithography. *Adv Opt Mater*, 2014, 2: 1050–1056
- 39 Wang T, Nguyen V H, Buchenauer A, et al. Surface enhanced infrared spectroscopy with gold strip gratings. *Opt Express*, 2013, 21: 9005–9010
- 40 Novotny L. Effective wavelength scaling for optical antennas. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 266802
- 41 Dregely D, Neubrech F, Duan H, et al. Vibrational near-field mapping of planar and buried three-dimensional plasmonic nanostructures. *Nat Commun*, 2013, 4: 2237
- 42 D’Andrea C, Bochterle J, Toma A, et al. Optical nanoantennas for multiband surface-enhanced infrared and Raman spectroscopy. *ACS Nano*, 2013, 7: 3522–3531
- 43 Schubert I, Huck C, Kröber P, et al. Porous gold nanowires: Plasmonic response and surface-enhanced infrared absorption. *Adv Opt Mater*, 2016, 4: 1838–1845
- 44 Cerjan B, Yang X, Nordlander P, et al. Asymmetric aluminum antennas for self-calibrating surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. *ACS Photon*, 2016, 3: 354–360
- 45 Chen K, Adato R, Altug H. Dual-band perfect absorber for multispectral plasmon-enhanced infrared spectroscopy. *ACS Nano*, 2012, 6: 7998–8006
- 46 Lahiri B, Holland G, Aksyuk V, et al. Nanoscale imaging of plasmonic hot spots and dark modes with the photothermal-induced resonance technique. *Nano Lett*, 2013, 13: 3218–3224
- 47 Brown L V, Yang X, Zhao K, et al. Fan-shaped gold nanoantennas above reflective substrates for surface-enhanced infrared absorption (SEIRA). *Nano Lett*, 2015, 15: 1272–1280
- 48 Aouani H, Šípová H, Rahmani M, et al. Ultrasensitive broadband probing of molecular vibrational modes with multifrequency optical antennas. *ACS Nano*, 2013, 7: 669–675
- 49 Wallace G Q, Foy H C, Rosendahl S M, et al. Dendritic plasmonics for mid-infrared spectroscopy. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 9497–9507
- 50 Agrawal A, Singh A, Yazdi S, et al. Resonant coupling between molecular vibrations and localized surface plasmon resonance of faceted metal oxide nanocrystals. *Nano Lett*, 2017, 17: 2611–2620
- 51 Chen C K, Chang M H, Wu H T, et al. Enhanced vibrational spectroscopy, intracellular refractive indexing for label-free biosensing and bioimaging by multiband plasmonic-antenna array. *Biosens Bioelectron*, 2014, 60: 343–350
- 52 Limaj O, Etezadi D, Wittenberg N J, et al. Infrared plasmonic biosensor for real-time and label-free monitoring of lipid membranes. *Nano Lett*, 2016, 16: 1502–1508
- 53 Etezadi D, Warner IV J B, Lashuel H A, et al. Real-time *in situ* secondary structure analysis of protein monolayer with mid-infrared plasmonic nanoantennas. *ACS Sens*, 2018, 3: 1109–1117
- 54 Dao T D, Nghiem H L T, Chen K, et al. Ensemble of gold-patchy nanoparticles with multiple hot-spots for plasmon-enhanced vibrational spectroscopy. *Proc SPIE*, 2016, 9929: 992904
- 55 Kim K J, Chong X, Kreider P B, et al. Plasmonics-enhanced metal-organic framework nanoporous films for highly sensitive near-infrared absorption. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 2763–2767

Surface-enhanced infrared absorption

LI NanNan, ZHANG Han & WANG JianFang^{*}

Department of Physics, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China

Infrared spectroscopy is a powerful tool for the detection and identification of molecules. However, its application is limited by the low infrared absorption cross-sections of molecules. Localized surface plasmon resonances in metal and highly-doped semiconductor nanomaterials can produce large localized electromagnetic field enhancements. When molecular vibrations are in resonance with localized surface plasmon resonances, molecular vibrations are able to be largely amplified. The detection of minute amounts of target molecules can be realized in this way. Surface-enhanced infrared absorption (SEIRA) spectroscopy has recently attracted extensive attention owing to its enormous potential in molecular detection in chemistry, biology and medicine. In this review article, the enhancement mechanism and theoretical models of SEIRA are first introduced. The preparation methods and enhancement effects of various infrared-responsive nanomaterials are then discussed. The applications of SEIRA in diverse areas, such as hyperspectral infrared chemical imaging, detection of biomolecules, monitoring of pollutants in the environment, and on-chip gas sensing, are finally summarized.

metal nanomaterials, localized surface plasmon resonance, surface-enhanced infrared absorption, plasmon-vibration coupling

PACS: 33.20.Ea, 33.20.-j, 61.46.Df, 61.46.+w, 68.47.De

doi: [10.1360/SSPMA-2019-0080](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0080)