文章编号:1004-5929(2014)02-0117-07

D-核糖 NIR-SERS 光谱及其在金纳米棒表面吸附行为分析

农 凯,刘仁明*,司民真

(云南省高校分子光谱重点实验室;楚雄师范学院光谱应用技术研究所,楚雄 675000)

摘 要:本文采用种子生长法、利用双表面修饰剂制备了金纳米棒,其长径比为3.5:1。该金纳米棒的消光光 诸显示:利用该方法制备的金纳米棒有两个表面等离子共振(SPR)峰,分别位于540 nm 和780 nm 处。其中 780 nm 处的表面等离子共振峰靠近红外光谱区,可以与文中采用的激发光源(785 nm 激光)较好的匹配,从 而有助于实现共振拉曼散射增强效应。本文以 D-核糖(D-Ribose)为探测分子,基于金纳米棒进行了近红外 表面拉曼散射(NIR-SERS)活性检测,从而获得了光谱重复性良好的 NIR-SERS 光谱图。同时,采用密度泛函 理论(DFT),以 B3LYP/ 6-31G 和 6-31G/LanL2DZ 为基组函数,分别对 D-核糖分子以及 D-核糖分子与金原 子形成的团簇进行结构优化和普通拉曼光谱(NR)计算,发现理论值和实验值符合较好。此外,文中对 D-核 糖的 NIR-SERS 谱带进行了分析和归属,发现当 D-核糖分子吸附到金纳米粒棒上时,主要是以羟基上的氧原 子(O9)吸附在金原子上而形成金属键。

NIR-SERS and Adsorption Behavior Studies of D-Ribose on the Surface of the Au Nanorods

NONG kai, LIU Ren-ming*, SI Min-zhen

(Key Laboratory of Molecular Spectroscopy of Yunnan Higher Education, Chuxiong Normal University, Chuxiong 675000, China; Application Institute of Spectroscopy Technology, Chuxiong Normal University, Chuxiong 675000, China)

Abstract: This article describes Au nanorods fabricated by suing seed mediated growth method in an aqueous system, with ascorbic acid acting as reluctant and capping agents of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and benzyldimethyldodecylammonium chloride (BDAC). The extinction spectra of the Au nanorods show that theses nanorods have two surface plasmon resonance (SPR) bands at 540 and 780 nm, respectively. These two SPR bands are ascribed to the transverse dipolar plasmon mode and the longitudinal dipolar plasmon mode, respectively. Importantly, the longitudinal dipolar mode (780 nm) is in the near infrared spectral region, which matches batter with the excitation source (785 nm) employed in this paper, indicating that resonance Raman scattering enhancement can be obtained easily when employed these Au nanorods act as SERS substrate. The geometry optimization and calculated wavenumbers of D-Ribose and D-Ribose-Au are performed with density functional theory (DFT), B3LYP functional, and the 6-31G/LanL2DZ basis set. The calculated wavenumbers match well with the experimental data. In addition, the adsorption behavior of the

基金项目:国家自然科学基金(11064001, 10864001);云南省科技厅项目(2008ZC159M)

作者简介:农凯(1991-),男,本科。E-mail:675784218@qq.com

收稿日期:2013-07-30;修改稿日期:2013-10-12

通讯作者:刘仁明,副教授。研究方向为表面等离激元增强拉曼散射。E-mail: liurenmingok@126.com

D-Ribose molecule on the surface of Au nanorod was also analyzed and found that the D-Ribose molecule adsorbed on the surface of Au through the group of -OH.

Key words: near infrared surface enhanced Raman scattering; Au nanorod; surface Plasmon resonance (SPR); D-Ribose; density functional theory

1 引言

拉曼光谱技术作为一种具有高灵敏度、无损 且不受水干扰的检测手段,一直以来广泛地应用 于物理、化学、材料、生物医药等众多研究领域。 尤其随着激光、计算机技术和统计分析方法的不 断完善与发展,拉曼光谱技术在生物大分子研究 领域具有更加宽阔的应用前景^[1-3]。但有两个主要 的因素制约了其在该领域的广泛应用。一是生物 大分子的拉曼散射截面一般都很小,拉曼散射信 号很弱(大约 10⁶~10⁸个光子中仅有一个光子发 生拉曼散射^[4]),要获得有效拉曼信号往往需要加 长扫描时间,提高激光功率,这很容易导致生物样 品的"光致损伤"^[5];再者,生物样品一般都具有较 强的荧光发射,在强的荧光背景下,不易获得高信 噪比的拉曼散射信号^[4]。

为克服以上拉曼光谱的弱点,近红外表面增强拉曼光谱(NIR-SERS)技术逐步发展起来。 NIR-SERS 是在普通 SERS 的基础上采用近红外激发光源,同时匹配等离子体共振带处于近红外区的拉曼散射增强基底。在极大地增强拉曼信号的同时尽可能降低样品的荧光背景。有报道称^[6]: 在生物大分子拉曼光谱研究中,激发光波长小于 514.5 nm 时会导致蛋白质分子"光致损伤"和强的 荧光发射,而当激发光波长大于 660 nm 时则不会 导致蛋白质分子"光致损伤"。因而,近红外表面 增强拉曼光谱(NIR-SERS)光谱技术,以其独特优 势已经成为研究生物大分子结构的有力手段^[7-9]。

在纳米材料的研究热潮中,贵金属(尤其是金和 银)纳米材料受到众多研究领域的广泛关注^[10-16]。 近年来,人们发现当金属纳米粒子相互靠近形成二 聚体,三聚体,一维链及二维阵列时,纳米粒子的表 面等离子体共振会出现耦合效应,这种耦合效应在 粒子的局域产生强烈电磁场,这种增强效应能够有 效地提高分子的拉曼散射信号^[17-18]。本文采用金种 生长法制得金纳米棒溶胶作为 NIR-SERS 活性基 底,研究了 D-核糖的 NIR-SERS 光谱,发现在 785nm 的激发光下,基于该基底可以得到 D-核糖重复性较 好的 NIR-SERS 光谱。同时,采用量子化学计算软 件 Gaussian 09 初步分析了 D-核糖分子在金纳米粒 子表面的吸附行为。

2 实验部分

2.1 实验仪器及试剂

仪器:拉曼光谱仪(R-3000[™],美国海洋光学 公司),紫外-可见分光光度计(TU-1900),激光波 长 785 nm,透射电子显微镜(H-606,日本日立公 司)。

化学试剂:D-核糖、氯金酸(HAuCl₄,99.0%)、硼氢化钠(NaBH₄,99.0%)、十六烷基三甲 基溴化铵(CTAB,99%)、十二烷基二甲基苄基氯 化铵(BDAC,99%)、抗坏血酸(Vc)、硝酸银(99. 8%)、去离子水(18.25 MΩ·cm)。

2.2 试验方法

2.2.1 金纳米棒溶胶的制备和表征。

采用晶种生长法制备金纳米棒。具体就是: 取 5 mL 0.2 M CTAB 溶液滴加 5 mL 0.5 mM HAuCl₄溶液,待其在溶液中均匀分散后,快速加 入新鲜配制的 0℃的 0.01 M NaBH₄溶液 0.6 mL, 制成金种子溶液,溶液由浅黄色变为棕黄色,继续 搅拌 2 min 于 25℃静置 2h 后备用。

在室温下,取 5 mL 0.2 M CTAB 滴入试管 中,再加入 5 mL 0.08 M 的 BDAC 搅拌使其混合 均匀,配制成等体积的双表面活性剂溶液,然后加 入 0.5 mL 0.01 M 的 HAuCl₄,混合后加入 0.08 mL 0.01 M 的 AgNO₃,配成混合液,反复颠倒试 管,混合搅拌,最终呈黄色,再加入 0.065 mL 0.1 M Vc,此后搅拌到溶液呈现无色透明为止。最后 再加入 12 μL 制备好的金种子溶液,放入水浴锅中 27℃反应过夜。待其稳定后利用紫外-可见分光光 度计测出该胶态金纳米粒子的吸收光谱,同时利 用透射电子显微镜(TEM)对金纳米粒子的形貌进 行表征。

2.2.2 实验步骤与方法

用激光波长为 785 nm、功率 100 mw、积分时 间设定为 16 s、激光光斑有效半径为 45 μm 的拉 曼光谱仪进行测定。

步骤:用经过抛光处理的铝片作为基底,对 D-核糖(纯品)进行普通拉曼测试。室温条件下 D-核 糖是以固体形式存在的,因此在测试前把 D-核糖 固体碾磨为粉末,然后使用拉曼光谱仪对 D-核糖 (纯品)进行测试。

由于制备好的金纳米棒溶胶比较分散,且 CTAB和 BDAC 形成的双表面活性剂对金纳米棒 起到了润滑和保护的作用。所以,要想使 D-核糖 分子与金纳米棒更好的结合,必须对金纳米棒溶 胶进行清洗,以除去表面修饰剂。首先,将制备好 的 3 mL 金纳米棒溶胶进行离心处理(6000 r/min, 20 min),金纳米棒便会沉积在试管底部,呈黑色分 布,小心把上层的双表面活性剂吸掉,然后加入去 离子水 3 mL,将试管再放入超声波洗涤机中超声 分散 5 min,再次离心、去上层溶液,反复清洗 3 次,最后提取出浓度较高的金纳米棒,溶在 0.5 mL 去离子水中,超声震荡使之充分分散。取 0.5 mL 浓度分别为 10⁻⁴、10⁻⁵、10⁻⁶ M D-核糖溶液与 0.5 mL 高浓度金纳米棒溶液充分混合后放置 2 h,然 后分别滴在洁净的铝膜表面自然干燥,形成直径 约 1 cm 的圆形样品斑,则 D-核糖分子与金纳米棒 结合后均匀分布在洁净的铝膜表面。

3 理论计算

本文基于 Gaussian View 5.1 和 Gaussian 09 软件,采用密度泛函理论(DFT),以 B3LYP/6-31G 为基组函数,对 D-核糖分子进行了结构优化 和理论计算,其结构优化结果如图 1(A)所示。同 时采用 DTF/B3LYP/LanL2DZ 对 D-核糖分子和 Au 原子形成的团簇进行结构优化和计算,其结构 优化结果如图 1 (B) 所示。



Fig. 1 The optimized 3D structure of D-Ribose (A) and D-Ribose-Au complex (B) by using DFT calculation

4 结果与讨论

图 2(a-c)为采用晶种生长法所制备金纳米棒 的 TEM 形貌图。从图中可以看出该金纳米棒是 一种长为 43.2 ±7 nm, 直径为 11.9±2.27 nm, 长 径比为 3.5:1 的均匀棒状粒子。从该金纳米棒的 UV-vis 消光光谱中可以看到,其有两个表面等离 子体共振(SPR)峰,分别位于 540 nm 和 780 nm 附近,如图 2(d)所示。尤其是 780 nm 附近的 SPR 峰与 785 nm 激发光波长接近,可以引起有效的表 面等离子体共振,从而可以获得共振拉曼散射增 强效果。另外,相邻的金纳米棒之间可以形成"热 点"[19-20],处于这些"热点"处的电磁场可以得到巨 大增强,当分子吸附到这些"热点"上的时候,其拉 曼信号能够得到极大的增强。图 3(a)(b)分别为 采用电解法制备的纳米银胶的 TEM 形貌图和 UV-vis 吸收光谱。图中可以看到,电解法制备的 纳米银胶粒子呈圆球状粒子,大小比较均匀,其

UV-vis 光谱的共振吸收峰位于 420 nm, 且吸收范 围较窄。该吸收峰与 785 nm 的激发光频率相差 较远,不易引起共振拉曼散射增强效应。图4则可 以更好说明这一点,图4(a)为 D-核糖溶液(1 M) 的 NIR-SERS 光谱;图 4(b) 为浓度为 10⁻⁴ M 的 D-核糖溶液基于银胶的 SERS 光谱;图 4(c)则为 浓度为 10⁻⁴ M 的 D-核糖溶液基于金纳米棒的 NIR-SERS 光谱,其增强效果显著。因此通过实验 可以看出,金纳米棒的近红外增强效果要比纳米 银胶的增强效果好。原因是金纳米棒的 UV-vis 消光光谱有两个等离子体共振峰,分别位于 540 nm 和 780 nm 附近,尤其是 780 nm 处的等离子共 振峰可以和实验中采用的近红外激发光源(785 nm)较好匹配,从而实现有效的表面等离子体共 振,而获得近红外共振拉曼散射增强效果。纳米 银胶的 UV-vis 光谱只有一个共振峰,位于 420 nm,且吸收范围较窄,与785 nm 的激发光相差甚 远,不易引起共振拉曼散射增强效应。



学

报

Fig. 2 TEM images of Au nanorods prepared using seed mediated growth method (a~c) and the extinction spectrum of these nanorods (d)



Fig. 3 TEM image of Ag colloid prepared using the electrolytic method (a) and the UV-vis spectrum of this colloid (b)



Fig. 4 Normal Raman spectrum of D-ribose solution with the concentration of 1.0 M adsorbed on the surface of Al substrate (a). NIR-SERS spectra of D-ribose solution with the concentration of 10⁻⁴ M based on Ag colloid (b) and Au nanorods (c)

基于该金纳米棒研究了不同浓度的 D-核糖溶 液的 NIR-SERS 光谱。图 5(A)为 D-核糖纯品(粉 末)的普通拉曼光谱。图 5(B)中(a)~(d)是浓度 分别为 $1.0,10^{-6},10^{-5},10^{-4}$ M 的 D-核糖水溶液 的 NIR-SERS 光谱。实验结果表明:位于 305,460,724,826,997,1218,1441和 1601 cm⁻¹ 的 NIR-SERS 谱峰有很好的增强效果和较好的光谱 重现性。其中 997 cm⁻¹处拉曼峰增强效果最为明 显。

另外,文中采用以下计算公式^[21]对金纳米棒的 SERS 增强行因子(EF)进了估算:

$$EF = \frac{I_{surf}}{I_{vol}} \frac{N_{wl}}{N_{surf}}$$
(1)



Fig. 5 (A) Normal Raman spectrum of D-ribose powder. (B) NIR-SERS spectra of D-ribose solution with different concentrations of 1.0 (a), 10⁻⁶(b), 10⁻⁵(c), and 10⁻⁴ M (d) adsorbed on the surfaces of Au nanorods. The laser power was 100 mw and the integration time was 16 s

估算中拉曼光谱仪激光波长 785 nm、扫描功 率 100 mw、积分时间 16 s, I_{surf}和 I_{vol}分别表示 D-核 糖稀释溶液(10⁻⁵ M)和 D-核糖溶液(1 M)分别基 于金纳米棒和铝片时 NIR-SERS 光谱中 997 cm⁻¹ 处拉曼峰强度。N_{surf}和 N_{vol}分别代表以上两种情 况下被激光所激发的 D-核糖分子数。假定 D-核糖 分子和金纳米棒在铝片表面均匀分布,形成直径 约为 1 cm 的圆形样品斑。则 N_{vol} = N_A× π ×(45 ×10⁻⁶)²×30×10⁻⁶×1.0/ π (5×10⁻³)² = 1.46× 10¹⁵。D-核糖浓度为 1×10⁻⁵ M 的溶液滴在铝膜 表面形成直径约为1 cm 的圆斑,则:N_{surf} = N_A× π ×(45×10⁻⁶)²×30×10⁻⁶×10⁻⁵/ π (5×10⁻³)² = 1.46×10¹⁰。从图 5B 中读出 997 cm⁻¹处拉曼峰强 度并代入公式(1)中,即可计算出 EF=5.6×10⁵, 得出金纳米棒对 D-核糖分子有较好的增强效果。

为对拉曼谱峰进行归属,文中采用 DFT 理论 对 D-核糖分子的拉曼频率进行了计算。图 6(a)为 D-核糖分子的理论拉曼光谱,图 6(b)为 D-核糖分 子和一个金原子形成的团簇的理论拉曼光谱,图 6 (c)则为 D-核糖粉末的拉曼光谱,图 6(d)为 D-核 糖溶液(10⁻⁴ M)基于金纳米棒的 NIR-SERS 光 谱。从图 6(d)可以看出,金纳米棒对 D-核糖分子 有较好的增强效果。D-核糖普通拉曼光谱图中, 在 400~1600 cm⁻¹的光谱范围有显著的特征峰出 现,而在基于金纳米棒的 D-核糖溶液的 NIR-SERS 光谱中,位于 536、727、828、997、1025、1217、 1312 和 1442 cm⁻¹ 等处的拉曼峰有显著的增强。 其中 997 cm⁻¹附近的拉曼峰增强效果最为显著。 经过 Gaussian 计算及振动归属分析,该谱峰归属 为 C4-O7-C5(图 7) 摇摆扭曲变形振动和 C1-O9-H10(图7)摇摆振动(表一)。根据拉曼谱峰归属

分析,D-核糖分子可能通过 O7 或者 O9-H13 羟基 吸附到金纳米粒子表面上,从而达到增强的效果。 为了更好的说明这一观点,本文采用 DFT 理论, 分别以 B3LYP/ 6-31G 和 LanL2DZ 为函数基组, 对 D-核糖和 D-核糖与 Au 原子形成的团簇(既 Au 吸附在 O7 和 Au 吸附在 O9-H13 羟基上)进行几 何结构优化并计算出了拉曼散射频率,其结果如 图 8 所示。图 8 (a)为 D-核糖分子的理论拉曼光 谱,图 8 (b)、(c)分别为 D-核糖分子通过 O7 和 O9-H13 羟基与 Au 原子形成团簇的理论拉曼光





谱。从图 8(c)中可以看出,当 D-核糖分子通过

O9-H13 羟基与 Au 原子形成团簇时其振动频率的 峰位置和相对强度都与实验结果(图 6)更加吻合。 因此,当 D-核糖分子吸附到金纳米棒表面时主要 通过其 O9-H13 羟基与 Au 纳米粒子表面结合,进 而形成金属键。



Fig. 7 (A) 3D chemical structure for the complex of D-ribose-Au formed between O7 and Au atom. (B) 3D chemical structure for the complex of D-ribose-Au formed between O9 and Au atom



Fig. 8 The calculated Raman frequencies of D-ribose molecule (a), and the calculated Raman frequencies of the complexes of D-ribose-Au formed with different sites of O7 (b) and O9 (c) in the D-ribose molecule, as shown in figure 7 5 结论

本文采用晶种生长法,在双表面修饰剂溶液 中生长了金纳米棒,其长径比约为3.5:1,该金纳 米棒的两个表面等离子体共振吸收峰分别位于 540 nm 和 780 nm,其中 780 nm 处的表面等离共 振峰靠近近红外光谱区,可较好的匹配激发波长 为785nm的近红外激发光。基于该金纳米棒对 D-核糖分子进行了 NIR-SERS 检测,得到较好的 增强拉曼散射光谱。同时,采用 DFT 理论,以 B3LYP/ 6-31G 和 LanL2DZ 为函数基组,分别对 D-核糖和 D-核糖与 Au 原子形成的团簇进行了几 何结构优化计算和振动频率的计算。与实验数据 相比较,发现位于在 727、997、1217、1442 cm⁻¹等 处的拉曼谱峰与实验拉曼光谱吻合,且光谱重复 性较好。此外,对 D-核糖分子的拉曼振动频率进 行了归属,对 D-核糖分子在 Au 表面的吸附方式 进行了初步分析。

 Table 1
 The tentative assignations of the calculated Raman frequency, normal Raman (NR) and NIR-SERS spectroscopy bands of D-ribose

| Calculated Raman bands/cm ⁻¹ | NR/cm^{-1} | $NIR-SERS/cm^{-1}$ | Band assignment |
|---|--------------|--------------------|---|
| 212 | 200 | = | O-H wagging vibration |
| 329 | 311 | 307 | C-C rocking twisting deformation |
| 471 | 447 | 455 | O-H wagging vibration |
| 534 | 532 | 536 | O-H wagging vibration |
| - | 623 | 657 | C-C rocking twisting deformation |
| 714 | 724 | 727 | C-C=O bending vibration |
| 824 | 826 | 828 | C-C rocking twisting deformation and O-H wagging vibration |
| 997 | 997 | 999 | C-O-C rocking twisting deformation and C-OH wagging vibration |
| 1020 | 1051 | 1025 | C-O stretching vibration |
| 1240 | 1236 | 1217 | C-H wagging vibration |
| 1334 | 1319 | 1312 | O-H, C-H wagging vibration |
| 1483 | 1450 | 1442 | O-H, C-H wagging vibration |

参考文献:

- Liu R M, Si M Z, Kang Y P, et al. A simple meth-[1] od for preparation of Ag nanofilm used as active, stable, and biocompatible SERS substrate by using electrostatic self-assembly [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 343: 52-57.
- 张崇起,李勤,林书煌. 脂类和极性氨基酸的近红外 [2] 表面增强拉曼散射研究[J]. 光散射学报, 1955, 7 (2): 198-199 (ZHANG Chongqi, LI Qin, LIN Shuhuang. The NIR-FT-SERS of aromatic and uncharged polar amino acid adsorbed by silver colloid [J]. J Light Scattering, 1955, 7(2) : 198-199)
- 崔丽,任斌,田中群. DNA 碱基与高氯酸根共吸附 [3] 行为的表面增强拉曼光谱研究[J]. 物理化学学报, 2010,26(2): 397-402 (CUI Li, REN Bin, TIAN Zhongqun. Surface-Enhanced Raman Spec-trosc0pic Study on the Co-adsorption of DNA Bases with Perchlorate [J]. Acta Physico-Chimica Sinca, 2010, 26 (2): 397-402.
- [4] Feng S Y, Chen R, Lin J Q, et al. Nasopharyngeal cancer detection based on blood plasma surface-enhanced Raman spectroscopy and multivariate analysis [J]. Biosens. Bioelectron. 2010 25: 2414-2419.
- [5] Kahraman M, Yazlcl M M, sahin F, et al. Convective assembly of bacteria for surface-enhanced Raman scattering [J]. Langmuir. 2008, 24, 894.
- [6] Puppels G J, Olminkhof J H F, Segers-Nolten G M J, et al. Laser irradiation and Raman spectroscopy of single living cells and chromosomes: sample degradation occurs with 514.5 nm but not with 660 nm laser light [J]. Exp Cell Res, 1991, 195(2): 361-367.
- [7] Liu R M, Zhang D Q, Cai C B, et al. NIR-SERS studies of DNA and DNA bases attached on polyvinyl alcohol (PVA) protected silver grass-like nanostructures [J]. Vib Spectrosc, 2013, 67:71-79.
- [8] Liu R M, Feng M J, Zhang D Q, et al. A facile route of microwave to fabricate PVA-coating Ag nanofilm used as NIR-SERS active substrate [J]. Appl Surf Sci, 2013, 270: 49-502.
- [9] Liu R M, Xiong Y, Tang W Y, et al. Near-infrared surface-enhanced Raman spectroscopy (NIR-SERS) studies on oxyheamoglobin (OxyHb) of liver cancer based on PVA-Ag nanofilm [J]. J Raman Spectrosc, 2013, 44, 362-369.
- [10] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G, et al. Synthesis of Tetrahexahedral Platinum Nanocrystals with High-Index Facets and High Electro-Oxidation Activity

[J]. Science, 2007, 316, 732-735.

- [11] Sanvicens N, Marco M, Multifunctional P. Nanoparticles-properties and prospects for their use in human medicine [J]. Trends Biotechnol, 2008, 26, 425-433.
- [12] Zijlstra P, Chon J W, Gu M. White light scattering spectroscopy and electron microscopy of laser induced melting in single gold nanorods [J]. Nature, 2009, 11, 5915-5921.
- [13] Wang F, Li C H, Sun L D, et al. Heteroepitaxial High-Index-Faceted Growth Palladium of Nanoshells and Their Catalytic Performance [J]. J Am Chem Soc, 2011, 133, 1106-1111.
- [14] Jin R C, Cao Y W, Mirkin C A, et al. Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms[J]. Science, 2001, 294, 1901-1903.
- [15] Millstone J E, Hurst S J, Métraux G S, et al. Colloidal gold and silver triangular nanoprisms [J]. Small, 2009, 5, 646-664.
- [16] Romo-Herrera J M, Alvarez-Puebla R A, Liz-Marzfin L M. Controlled assembly of plasmonic colloidal nanoparticle clusters [J]. Nanoscale, 2011, 3, 1304-1315.
- [17] Fang Y, Seong N H, Dlott D D. Measurement of the Distribution of Site Enhancements in Surface-Enhanced Raman Scattering [J]. Science, 2008, 321, 388-392.
- [18] Hsieh H Y, Xiao J L, Lee C H, et al. Au-Coated Polystyrene Nanoparticles with High-Aspect-Ratio Nanocorrugations via Surface-Carboxylation-Shielded Anisotropic Etching for Significant SERS Signal Enhancement[J]. J Phys Chem C, 2011, 115, 16258-16267.
- [19] 饶世贤, 刘仁明, 张德清等. 基于 NIR-SERS 基底 的柠檬酸钠、氯化血红素 NIR-SERS 光谱研究[J]. 光散射学报,2011,23(2):114-119 (RAO Shixian, LIU Renming, ZHANG Deqing, et al. NIR-SERS Studies of Sodium Citrate and Chloride Hematin Based on NIR-SERS Substrate [J]. J Light Scattering, 2011, 23(2):114-119.
- [20] Lu Y, Liu G L, Lee L P. High-density silver nanoparticle film with temperature-controllable interparticle spacing for a tunable surface enhanced Raman scattering substrate[J]. Nano Lett, 2005, 5(1): 5-9.
- [21] Chaney S B, Shanmukh S, Dluhy R A, et al. Aligned silver nanorod arrays produce high surfaceenhanced Raman spectroscopy substrates [J]. Appl Phys Lett, 2005, 87: 031908-031908-3.

123