

# 表面增强拉曼散射的研究进展

许丰瑞<sup>1</sup>, 刘春霞<sup>2</sup>, 马凤国<sup>1\*</sup>

(1 青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东青岛 266042;

2 青岛科技大学自动化与电子工程学院, 山东青岛 266042)

**摘要:** 表面增强拉曼散射 (SERS) 的研究是当下最热门的研究领域之一, 在分子检测领域有着重大的应用潜力。该文围绕表面增强拉曼散射及其增强机理作简要介绍, 同时对影响增强效果“热点”进行重点简述。表面增强拉曼散射不论是其检测技术亦或是支撑理论都在不断进步, 且实际应用在向人类生活和社会需要等方面不断贴合。由于其高灵敏度、高分辨率等独特的优势, 目前在医学检测、食品安全及环境检测中的运用越来越广泛, 都显示出良好的研究和应用前景。最后, 作者对未来发展前景提出了展望。

**关键词:** 表面增强拉曼散射 增强机理 热点 增强因子 实际应用

中图分类号: O 657. 37

DOI:10.16584/j.cnki.issn1671-5381.2018.02.023

## Research Progress of Surface-enhanced Raman Scattering

XU Feng-rui<sup>1</sup>, LIU Chun-xia<sup>2</sup>, MA Feng-guo<sup>1</sup>

(1 Key Laboratory of Rubber-plastics, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong, China; 2 School of Automation and Electronic Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong, China)

**Abstract:** The study of Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) is one of the hottest research fields at present and has great potential in the field of molecular detection. In this paper, the surface-enhanced Raman scattering and its enhancement mechanism were briefly introduced, and the focus on the effect of enhancement “hotspot” was briefly described. Surface-enhanced Raman scattering, whether it is the detection technology or the support theory is progressing, and the practical application in the human life and social needs of the continuous fitting. Due to its high sensitivity, high resolution and other unique advantages, the application in medical testing, food safety and environmental detection is more and more widespread. Finally, the author put forward the prospect of future development.

**Key words:** surface-enhanced raman scattering, enhanced mechanism, hot spots, enhancement factor, practical application

拉曼光谱 (Raman spectra), 一种在激光照射下的分子与光子发生碰撞, 通过检测系统接收低能量散射光子而得到散射光谱。最初由印度科学家拉曼 (Raman) 在 1928 年研究苯的光散射过程中发现, 并在之后发展成为一门独特的光谱学技术。通过对散射光谱的分析比较得到的分子振动、转动方面信息, 并应用于分子结构研究。

在现代科研中拉曼光谱可测试物质组成、张力和应力、晶体对称性和取向、晶体质量、物质官能团信息等。随着激光波长调谐技术、时间分辨技术和仪器的进一步发展, 为高荧光、易光解和瞬态物质的研究提供新的途径, 并在痕量物质的灵敏度检测和结构表征中受到重用。同时, 拉曼与红外的联用, 在研究分子振动的光谱中相互补充、

不可或缺。

但在目前实际应用中,由于待测分子较小的散射截面,使得拉曼散射过程中得到的非弹性散射光子数目少,拉曼信号弱,从而需要增强激光拉曼光谱的信号强度。表面增强拉曼散射(SERS)是一种强大的震动光谱,可以超越传统拉曼技术对灵敏度的限制,利用金属粒子周围局域电场的放大实现对低浓度分析物检测,通过鉴定分子独特的“指纹”反映其特征结构。这种光谱信号增强技术不仅拥有拉曼光谱自身分辨率、检测快速、试样制备简单、扫面范围广等优点,同时克服了拉曼光谱灵敏度低的缺陷,在吸附界面状态、表面配合物、界面取向及构型构象、光化学反应中产物研究等科研领域有科研应用价值。值得一提的是,在生命科学领域,由于水分子自身拉曼散射弱,从而有利于水溶液的测定,对具有生色基团的生物大分子化合物的研究有显著的优越性,同时在药物残留、痕量分析、环境检测等实际领域也有广泛应用。

本文围绕着表面增强拉曼散射机理,表面增强拉曼散射的研究进展和“热点”在此过程中的作用,以及实际应用展开综述。

## 1 表面增强拉曼散射及其增强机理

表面增强拉曼散射的具体研究是通过将探针分子吸附到特殊制备的基底(金、银等单金属,现已拓宽至铂、铑、铁、钴、镍、钯和铂铱等合金)、溶胶或掺和物表面,所得到的探针拉曼信号大为增强。从1974年,Fleischmann等<sup>[1]</sup>在电化学体系中得到了高质量的拉曼光谱信号直到现如今,科研工作者一直在对表面增强拉曼散射的机理进行研究探索,目前学术界有两种机理对拉曼增强原理进行揭示:化学增强机理(Chemical enhancement,增强因子 $\approx 10^2$ )和物理电磁增强机理(Electromagnetic enhancement,增强因子 $> 10^6$ )<sup>[2-3]</sup>。其中对增强因子定义为 $EF = \frac{I_{SERS}/N_{SERS}}{I_{NRS}/N_{NRS}}$ , $I_{SERS}$ 和 $I_{NRS}$ 分别是经过增强和未经过增强的拉曼特征峰强度, $N_{SERS}$ 是增强基底所吸附的被激光照射到的有效探针分子数, $N_{NRS}$ 是未经增强过程被激光照射到的有效探针分子数。然而,这两种增强机理对拉曼增强的贡献大小一直饱受争议,尚未完全得到解决。学界普遍认同物理

电磁增强机理,因此,了解物理电磁场增强机理尤为重要。以下从电磁增强机理的角度分两部分进行理解:

(1)当受到入射频率为 $\omega_0$ 的光波(光波的电磁场)照射时,具有一定粗糙度的纳米级基底(通常为金属基底)表面等离子体与光波耦合形成沿金属表面传播的近场电磁波。当光波频率和电子振荡频率相同时便引发共振,此时电磁场的能量转变为表面等离子体的集体振动能,电磁场被束缚在金属表面并发生增强。在此环节中,等离子体纳米粒子作为光学接收器,将远场(光能)转变为近场(电磁能),并可以通过“热点”(基底内缝隙间距)调节局域电磁场强度大小 $E_{loc}$ 。

(2)最终的信号峰增强效果来自于纳米粒子的拉曼极化衍生物,相对比于单纯未经极化过程的分子,拉曼增强效果提升1~3个数量级。此时,在拉曼散射频率 $\omega_R$ 下,纳米粒子又将近场的电磁能转变为光能,在这一环节中拉曼散射强度与局域电场强度的平方( $E^2$ )成正比,故拉曼信号在此共振条件下的增强电场中才得以大为提升。

化学增强机理的理解:在光电场作用下,基底与其吸附的探针分子间由于通过某种的化学键相互连接。化学连接作用致使探针分子的电子云形变更容易,即体系的极化率发生变化,从而拉曼信号增强<sup>[4]</sup>。

## 2 表面增强拉曼散射研究的发展趋势及“热点”在此过程中的作用

电磁场增强机理认为,纳米粒子周围的电磁场并不是均匀分布的,而是更多地集中在空间狭窄的区域,例如不规则的纳米颗粒尖端,颗粒间隙以及吸附的探针颗粒与底物间隙等,这些狭小的空间缝隙被称作“热点”。当这一距离减小时,金属表面等离子体共振产生的电磁场强度则呈指数式增加,拉曼散射强度大幅度提升,这一现象称为“热点”效应。

最初对表面增强拉曼散射的探索源于对纳米球或纳米棒等具有纳米结构单颗粒的研究(single-particle SERS),其结果都展现出较为普通的拉曼增强效果。T. Xiao等<sup>[5]</sup>用1微米的银纳米颗粒测试球形单颗粒的表面拉曼增强效果,发

现增强因子 (Enhancement factor) 不到  $10^4$ , 然而当被激光照射的单颗粒转变为粒子群簇后, 拉曼增强效果却至少高出了两个数量级。之后, 通过实验<sup>[6-8]</sup>以及理论<sup>[9]</sup>的方式证明银粒子单颗粒的增强因子最大只能达到  $10^4$ , 并且通过尝试将颗粒表面粗糙化后增强因子最大也只能达到  $10^5$ <sup>[7]</sup>。为了实现  $EF > 10^4$ , 通常纳米颗粒之间

存在小的缝隙间距 ( $< 2\text{nm}$ ) 亦或是颗粒表面具有尖锐的形貌特征被认为是增强因子增大的前提。Jeffrey M 等<sup>[10]</sup>用有限元方法计算增强因子以及分析偶极子的极化效果, 研究结果证实间距在  $1\text{nm}$  亦或是更小的距离内会形成等离子体共振, 足够小的“热点”缝隙和尖锐形貌特征是获得高增强因子的前提 (图 1)。

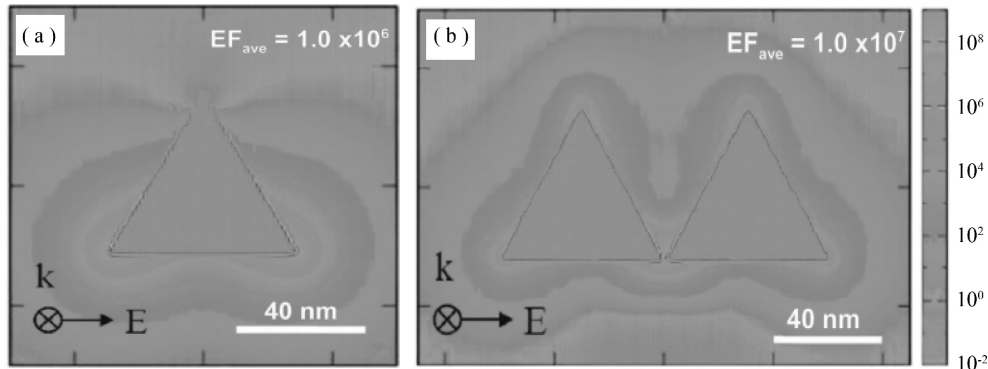


图 1 三角形棱柱单体和间距为 2nm 的三角形棱柱二聚体的电场增强因子关系图

Fig. 1 Electromagnetic enhancement factor contours for a (a) triangular prism monomer and (b) dimer of triangular prisms with a 2nm gap

Hooshmand N 等<sup>[11]</sup>用离散偶极近似法模拟并求解出偶极子在入射电磁波下的极化度, 发现当粒子间距在  $2\text{nm}$  时其极化取向主要出现在面与面之间, 并且当间距大于  $2\text{nm}$  时极化减弱, 则会使拉曼增强效果减弱 (图 2)。单颗粒聚集体是由微小颗粒聚集而成, 其中“热点”出现在微小颗粒的间距缝隙之间, 通常聚集体表面需要考虑

所在应用体系的相容性而附加涂层。在 Kristin 等<sup>[12]</sup>的试验中, 使用局域流体分流技术将单体与多聚体分离, 并外涂覆  $\text{SiO}_2$  层, 使用探针分子 2-(4-吡啶基)-2-氰基-1-(四乙炔基苯基) 乙烯, 散射截面积  $2.47 \times 10^{-28} \text{cm}^2$ 。研究发现, 增强因子的最大值由热点决定, 与颗粒的聚集状态和激发光波长无关。

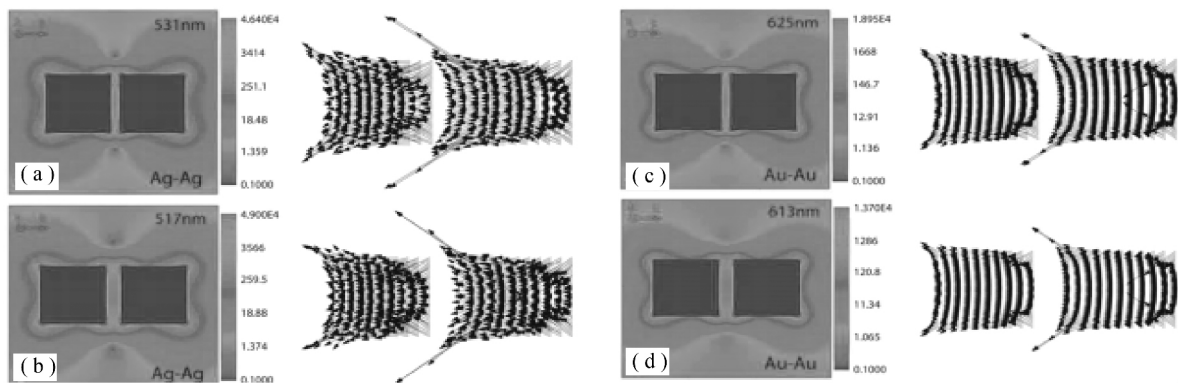


图 2 二聚体“热点”形成中, 电场的矢量分部与间隙距离关系

Fig. 2 Dependence of hot spot formation (left) and polarization vector distribution (right) on the polarization direction of the incident exciting light for the top plane of the homo dimer system

后来渐渐发现在不规则形貌尖端的电磁场增强效果明显, 所表现的光学特性也和基底形貌紧密联系。Indrasekara 等<sup>[13]</sup>制作的金薄膜搭载

金纳米星的基底检测 4-巯基苯甲酸浓度最低达到  $10^{-14} \text{mol/L}$ , 且能够稳定达到的 SERS 增强因子为  $10^9$ , 同时可以半定量的检测混合物中的被分析

物浓度。同时,一些对基底形貌合理的设计,例如花状金纳米颗粒<sup>[14]</sup>以及纳米多孔金<sup>[15]</sup>、纳米级的立方体颗粒<sup>[16-18]</sup>、纳米笼<sup>[19-20]</sup>、正八面体<sup>[21]</sup>等展现出了不俗的增强效果。

之后基底的制作更加侧重于“热点”的可控。具有等离子体耦合电场增强效果的纳米颗粒对比单一纳米结构的颗粒,在耦合效应作用下,拉曼增强效果大幅度提高,甚至能够对单分子进行测试。通常,形成“热点”的粒子数目非常少,但其对拉曼增强效果的贡献却非常巨大。Ying Fang等<sup>[22]</sup>研究发现在拉曼增强效应中,具有最强增强效果的“热点”数目占据“热点”总数目不到万分之一,竟然为整体EF的贡献值达到24%。厦门大学田中群院士课题组<sup>[23]</sup>利用蒸发银溶胶的方法制作一个“三维热点阵”。立体阵几何构型的空间优势使被捕获到的粒子周围存在大量的热点,因此信号强度增强明显,灵敏度高,实现单颗粒检测。热点矩阵中的颗粒间距通过银颗粒的分子间作用力和静电斥力互相平衡实现,并且在小范围内具有可调节性,且有可预测性的和时序性,这对拉曼增强基底实现其高效灵敏度至关重要。Natta等<sup>[24]</sup>先用模板化的方法合成高度有序的金银合金纳米线,之后再用温和酸液进行可控脱合金化处理来形成足够的“热

点”,稳定性提高的同时并没有降低信号灵敏度,其研究结果在基底的均匀性和可重复性上也获得了满意的结果。Ningbo Yi等<sup>[25]</sup>制作出了类似三明治构型的三层复合材料(Ag@rGO@Au)。下层是金层,中层为1nm厚度的石墨烯片层,上层为银层(图3)。原理上利用石墨烯片层只有约1nm的单原子厚度,恰好隔绝上下层金属,并在此之间形成热点,从而实现中层石墨烯拉曼信号增强。具体实验过程中拉曼光谱选择514.5nm激发波长,通过将单石墨烯片层与金+石墨片层的复合体(rGO@Au)的G峰与D峰信号进行比较发现,复合后峰强度是单独石墨烯信号强度的7倍,而在其上层加入银层后(Ag@rGO@Au)信号强度则是单独石墨烯信号强度的70倍。并且当下层金和上层银的厚度在3nm时信号强度达到最大值,同时这种复合材料可以直接用作鉴定肿瘤细胞而不额外使用生物探针。这一研究带给科研工作者启发,由于石墨烯的表面光滑,具有优秀光传导性,以及通过剥离手段可控厚度等诸多特性,使得其作为一种新颖的材料用作SERS增强基底。利用石墨烯这一新兴平台的发展优势,将拉曼增强与石墨烯相互结合,在今后的分子检测、肿瘤细胞标记、生物传感器等现实领域必将拥有广阔的应用前景。

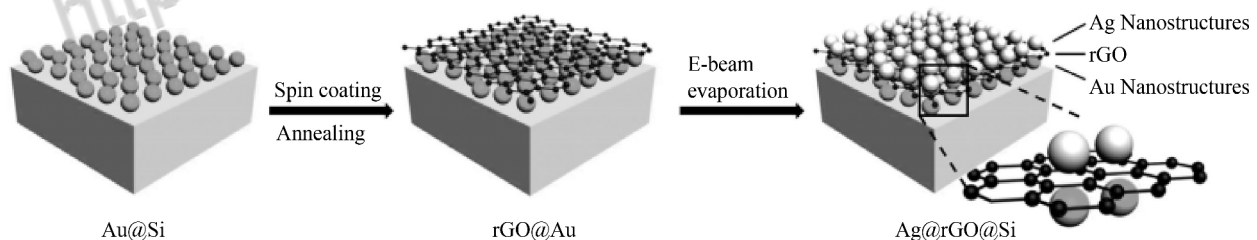


图3 用作SERS基底的金属复合石墨烯材料的制备流程示意图

Fig. 3 Schematic of the fabrication process for the hybrid system as a G-SERS substrate

此外,真正意义上实现高灵敏度测试,一个关键点不容忽视——探针分子必须落在“热点”区域内,探针位于增强磁场的环境中,拉曼信号才会被电磁场极大地增强。故对探针分子的散射截面又提出了要求(4-对巯基苯胺散射截面积为 $1\text{nm}^2$ ,2-萘硫酚散射截面为 $0.22\text{nm}^2$ ,罗丹明6G散射截面积为 $2.22\text{nm}^2$ )。同时为了尽可能得到探针分子的拉曼信号,“热点”的可控又成为对拉曼增强基底研究的必要课题。

### 3 表面增强拉曼散射的实际研究应用

#### 3.1 在医学及生物科学领域的应用

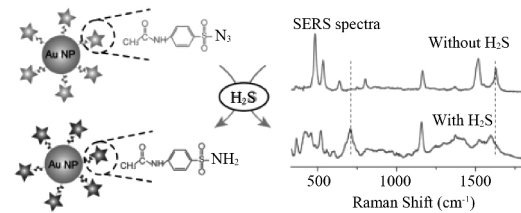
SERS具有高灵敏性,已经被广泛应用于医学及生物科学领域。硫化氢是一种在活体组织细胞产生的内源性气体信号分子,很多病理学过程与此紧密相连,所以,实现对硫化氢气体信号分子的检测则有重要医学价值。Da-Wei Li等<sup>[26]</sup>利用表面增

强拉曼散射对体内气体信号分子进行检测。将4-乙酰氨基苯磺酰叠氮化物与金纳米颗粒结合(AuNPs/4-AA)制备成生物纳米传感器,当气体信号分子 $H_2S$ 与叠氮化合物反应后,叠氮化合物的拉曼信号将会发生变化,从而实现对 $H_2S$ 分子的检测。与传统比色法、电化学分析以及气相色谱等检测手段对比,这种新颖的SERS生物纳米传感器不仅不会损毁试样,同时还能进行原位检测以及无创性分析(图4)。

Fredrik Svedberg等<sup>[27]</sup>研究金属纳米颗粒在激光照射(光镊作用)下,会相互聚集,形成聚集体并会形成热点,从而局域电磁场增强。Barbara Fazio等<sup>[28]</sup>利用这一研究结果,将溴化十六烷基三甲基铵包覆的金纳米棒加入含有苯基丙氨酸(Phe)、牛血清白蛋白(BSA)、溶菌酶(Lys)的缓冲溶液溶液中,经激光束照射金纳米棒聚集,实现拉曼增强,检测极限达到 $\mu g/mL$ 。通过光场作用实现拉曼增强其核心优点是克服了在基底制备过程中所用物理或化学手段带来的负面效应,手段新颖,过程易操纵,且其未来在活体内应用有巨大前景(图5)。Yuan Zhao等<sup>[29]</sup>利用电流自由交换沉积方式制备出 $Ag@$

Au核壳结构的纳米颗粒,通过在其中置入信号分子制备出生物传感器,首次用SERS实现真菌毒素信号双重检测,制备出的生物传感器在玉米粉中检测的极限浓度为赭曲霉毒素 $0.006 ng/mL$ 和黄曲霉毒素 $0.03 ng/mL$ 。

(a) Sensing mechanism of Au NPs/4-AA nanosensor for  $H_2S$



(b) SERS monitoring of the endogenous  $H_2S$  in living cells

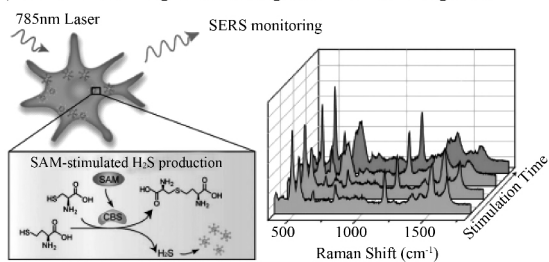


图4 纳米传感检测内源性硫化氢分子的过程及成像机理

Fig. 4 SERS nanosensors for monitoring endogenous  $H_2S$  in living cells

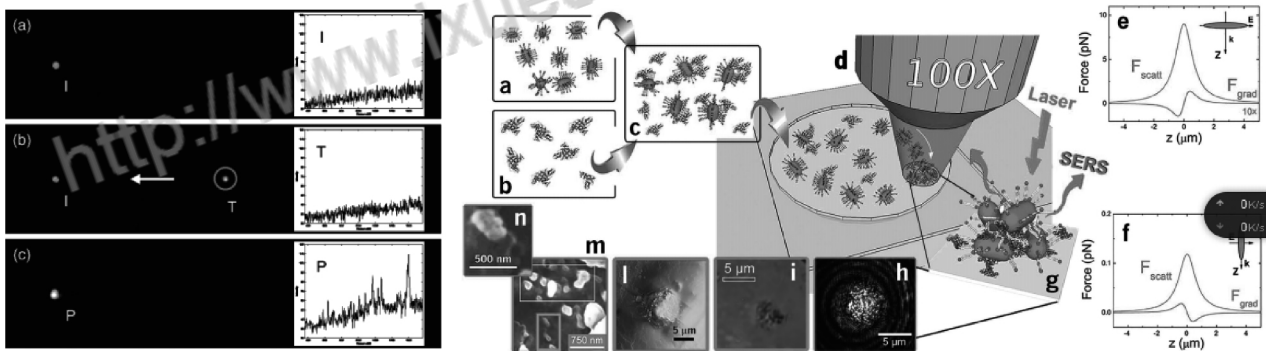


图5 左图为光镊 sers 增强作用原理;右图为使用光镊作用进行细胞检测

Fig. 5 The left figure is the principle of radiation pressure, the right figure is the use of radiation pressure on the cell detection

### 3.2 在食品安全领域应用

在苹果和番茄种植中,西维因、亚胺硫磷和谷硫磷是三种常见的农药并被广泛使用。Bin Liu等<sup>[30]</sup>制作纳米金活性基底检测这三种农药,在苹果和番茄的检测极限都达到了ppm水平,置信区间达到了99.86%,均满足了国际安全中心和农业食品组织机构规定的限度。Boris N. Khlebtsov等<sup>[31]</sup>在玻璃与硅片上用金种生长法制

作内部颗粒尺寸可控的纳米金膜用作拉曼增强基底,并用时域有限差分法模拟基底内部的电磁场分布,用1-氨基苯磺酸做探针得到的最佳增强因子 $3 \times 10^8$ 。该增强基底的制备过程可重复性高,且实际检测果皮表面农药福美双杀菌剂残留浓度达 $5 ng/cm^2$ ,相比与现如今农产品行业所用的快检技术灵敏度提高了100倍。Panxue Wang等<sup>[32]</sup>用4-巯基苯基硼酸功能化的银纳米颗粒在脱脂牛奶中快速鉴定沙门氏菌,并以拉曼

增强信号为基础的成像技术,可以在酪蛋白和脱脂牛奶中的细菌检测极限可以达到  $10^2$  CFU/mL,

在食品检测行业这一手段用作食物病原体的快速灵敏检测和鉴定具有非常好的应用前景。

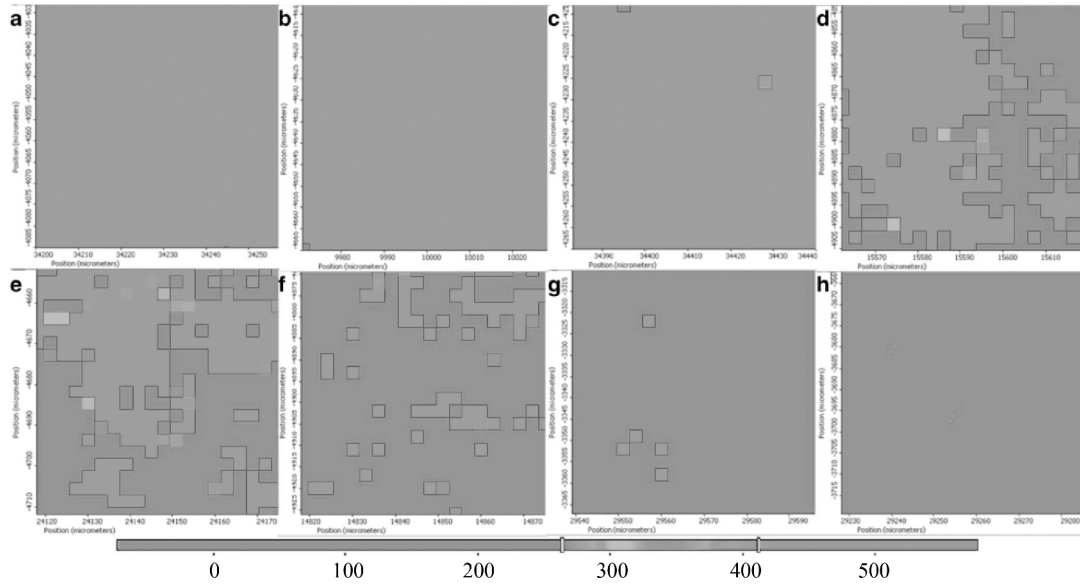


图6 在酪蛋白中检测被4-MPBA 功能化金包裹的不同浓度的沙门氏菌

Fig. 6 Mapping results of SE1045 at different concentrations in 1% casein using 4-MPBA-coated Ag dendrites as substrates

### 3.3 环境检测领域应用

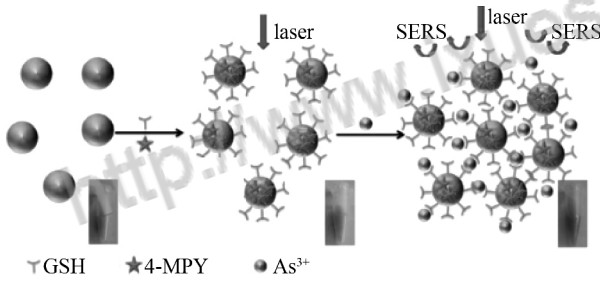


图7 将GSH/4-MPY修饰AgNPs用作分析As<sup>3+</sup>的SERS原理图

Fig. 7 AgNPs modified with GSH/4-MPY were used as SERS for the analysis of As<sup>3+</sup>

Mohamed Shaban 等<sup>[33]</sup>制作了CNTs/PAA 传感器。利用 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 功能化的多孔阳极氧化铝薄膜(PAA)作基底并在此基底上生长螺旋结构的碳纳米管(CNT) 应用中可以检测环境中的重金属离子 Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>。Enzhong Tan 等<sup>[34]</sup>用 2-巯基异烟酸处理的的金纳米颗粒作增强基底检测 Hg<sup>2+</sup> 和 Pb<sup>2+</sup> 离子。由于 2-巯基异烟酸有三种基团,巯基、含氮原子的吡啶环以及羧基。巯基与金颗粒间化学键结合从而赋予其功能化作用,同时利用其余基团与重金属离子结合产生化学键不仅在拉曼光谱上产生峰位并且被增强放大,检测 Hg<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 的极

限浓度分别为  $3.4 \times 10^{-8}$  mol/L 和  $1.0 \times 10^{-7}$  mol/L。Jinglian Li 等<sup>[35]</sup>利用谷胱甘肽(GSH)修饰银纳米颗粒,并用 4-巯基吡啶(4-MPY)作探针分子。由于谷胱甘肽与 As<sup>3+</sup> 之间的 As-O 键连接作用致使银纳米颗粒相互聚集,从而产生拉曼光谱。检测极限达到  $0.76 \times 10^{-9}$  mol/L,灵敏度高,不仅在环境和食品检验领域有重要应用,还可以更深地应用于细胞内检测。

### 4 表面增强拉曼光谱的展望

表面增强拉曼光谱的重点落脚在高效率、高灵敏度,具有优良稳定性的基底制备,亦或是能通过物理或化学途径将待测样品组装成类似局域电磁场增强效果的聚集体。随着科学的不断进步,拉曼增强的应用并没有仅停留在实验阶段,由于其独特的光学效果,相对于其他光学测试的优越性正在不断绽放。进一步加深对拉曼增强原理的理解与探究,有利于科研工作者们能够为表面增强拉曼光谱的高灵敏度实现提供更富有成效的方法和实践中切实可行的手段,并同时推进相关仪器发展,最终必将拉曼光谱技术推为更有力的科研工具。

## 参考文献

- [1] Fleischmann M ,Hendra P J ,Mcquillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. *Chemical Physics Letters* ,1974 ,26 (2) :163 - 166.
- [2] Sajanalal P R ,Subramaniam C ,Sasanpour P ,et al. Electric field enhancement and concomitant Raman spectral effects at the edges of a nanometre-thin gold mesotriangle [J]. *Journal of Materials Chemistry* 2010 20(11) :2108 - 2113.
- [3] Yu R L ,Kim M S ,Chan H K. Surface-Enhanced Raman Scattering and DFT Study of 4,4'-Biphenyldithiol on Silver Surface [J]. *Bulletin-Korean Chemical Society* 2013 34(2) :470 - 474.
- [4] Campion A ,Kambhampati P. ChemInform Abstract: Surface-Enhanced Raman Scattering [J]. *Cheminform* ,1998 29(39) :no-no.
- [5] Xiao T ,Ye Q ,Li S. Hunting for the Active Sites of Surface-Enhanced Raman Scattering: A New Strategy Based on Single Silver Particles [J]. *Journal of Physical Chemistry B* , 2016 , 101 (101) :632 - 638.
- [6] Tay L L ,Hulse J ,Kennedy D ,et al. Surface-Enhanced Raman and Resonant Rayleigh Scatterings From Adsorbate Saturated Nanoparticles [J]. *Journal of Physical Chemistry C* 2010 ,114(16) :7356 - 7363.
- [7] Lin H X ,Li J M ,Liu B J ,et al. Uniform gold spherical particles for single-particle surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics* ,2013 ,15 (12) :4130 - 4135.
- [8] Moskovits M. Moskovits ,M. Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective [J]. *Journal of Raman Spectroscopy* 2005 36(6 - 7) :485 - 496.
- [9] Schatz G C ,Young M A ,Duyne R P V. Electromagnetic Mechanism of SERS [M]//Surface-Enhanced Raman Scattering. 2006:19 - 45.
- [10] McMahon J M ,Li S ,Ausman L K ,et al. Modeling the Effect of Small Gaps in Surface-Enhanced Raman Spectroscopy [J]. *Journal of Physical Chemistry C* ,2011 ,116 (2) :1627 - 1637.
- [11] Hooshmand N ,Bordley J A ,Elsayed M A. Are Hot Spots between Two Plasmonic Nanocubes of Silver or Gold Formed between Adjacent Corners or Adjacent Facets? A DDA Examination [J]. *J. phys. chem. lett* 2014 5(13) :2229 - 2234.
- [12] Wustholz K L ,Henry A I ,McMahon J M ,et al. Structure-activity relationships in gold nanoparticle dimers and trimers for surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Journal of the American Chemical Society* ,2010 ,132 (31) :10903 - 10910.
- [13] Indrasekara A S ,Meyers S ,Shubeita S ,et al. Gold nanostar substrates for SERS-based chemical sensing in the femtomolar regime [J]. *Nanoscale* 2014 6(15) :8891 - 8899.
- [14] Patel A S ,Juneja S ,Kanaujia P K ,et al. Gold nanoflowers as efficient hot-spots for surface enhanced Raman scattering [J]. 2016.
- [15] Chew W S ,Pedireddy S ,Lee Y H ,et al. Nanoporous Gold Nanoframes with Minimalistic Architectures: Lower Porosity Generates Stronger Surface-Enhanced Raman Scattering Capabilities [J]. *Chemistry of Materials* 2015 27(22).
- [16] Mulvihill M J ,Ling X Y ,Henzie J ,et al. Anisotropic etching of silver nanoparticles for plasmonic structures capable of single-particle SERS [J]. *Journal of the American Chemical Society* 2010 ,132(1) :268 - 274.
- [17] Mclellan J M ,Siekkinen A ,Chen J ,et al. Comparison of the surface-enhanced Raman scattering on sharp and truncated silver nanocubes [J]. *Chemical Physics Letters* ,2006 ,427 (1 - 3) :122 - 126.
- [18] Mclellan J M ,Li Z Y ,Siekkinen A R ,et al. The SERS activity of a supported Ag nanocube strongly depends on its orientation relative to laser polarization [J]. *Nano Letters* ,2007 ,7 (4) :1013.
- [19] Fang J ,Liu S ,Li Z. Polyhedral silver mesocages

- for single particle surface-enhanced Raman scattering-based biosensor [J]. *Biomaterials* ,2011 , 32(21) :4877 – 4884.
- [20] Fang J ,Lebedkin S ,Yang S ,et al. A new route for the synthesis of polyhedral gold mesocages and shape effect in single-particle surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Chemical Communications* 2011 47(18) :5157.
- [21] Li C ,Shuford K L ,Chen M ,et al. A Facile Poly-ol Route to Uniform Gold Octahedra with Tailorable Size and Their Optical Properties [J]. *ACS Nano* 2008 2(9) :1760 – 1769.
- [22] Fang Y ,Seong N H ,Dlott D D. Measurement of the Distribution of Site Enhancements in Surface-Enhanced Raman Scattering [J]. *Science* 2008 , 321(5887) :388 – 392.
- [23] Liu H ,Yang Z ,Meng L ,et al. Three-dimensional and time-ordered surface-enhanced Raman scattering hotspot matrix [J]. *Journal of the American Chemical Society* 2014 ,136(14) :5332.
- [24] Wiriyakun N ,Pankhluab K ,Boonrungsiman S , et al. Site-Selective Controlled Dealloying Process of Gold-Silver Nanowire Array: a Simple Approach towards Long-Term Stability and Sensitivity Improvement of SERS Substrate [J]. *Scientific Reports* 2016 6:39115.
- [25] Yi N ,Zhang C ,Song Q ,et al. A hybrid system with highly enhanced graphene SERS for rapid and tag-free tumor cells detection [J]. *Scientific Reports* 2016 6:25134.
- [26] Li Da-Wei ,Qu Lu-Lu ,Hu Kai ,et al. Monitoring of Endogenous Hydrogen Sulfide in Living Cells Using Surface Enhanced Raman Scattering [J]. *Angewandte Chemie International Edition* , 2015 54(43) :12758 – 12761.
- [27] Svedberg F ,Li Z ,Xu H ,et al. Creating hot nanoparticle pairs for surface-enhanced Raman spectroscopy through optical manipulation [J]. *Nano Letters* 2006 6(12) :2639.
- [28] Fazio B ,D'Andrea C ,Foti A ,et al. SERS detection of Biomolecules at Physiological pH via aggregation of Gold Nanorods mediated by Optical Forces and Plasmonic Heating [J]. *Scientific Reports* 2016 6:26952.
- [29] Zhao Y ,Yang Y ,Luo Y ,et al. Double Detection of Mycotoxins Based on SERS Labels Embedded Ag@ Au Core-Shell Nanoparticles [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* , 2015 , 7(39) :21780.
- [30] Liu B ,Zhou P ,Liu X ,et al. Detection of Pesticides in Fruits by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Coupled with Gold Nanostructures [J]. *Food and Bioprocess Technology* ,2013 ,6(3) :710 – 718.
- [31] Khlebtsov B N ,Khanadeev V A ,Panfilova E V , et al. Gold nanoisland films as reproducible SERS substrates for highly sensitive detection of fungicides [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2015 7(12) :6518.
- [32] Wang P ,Pang S ,Pearson B ,et al. Rapid concentration detection and differentiation of bacteria in skimmed milk using surface enhanced Raman scattering mapping on 4-mercaptophenylboronic acid functionalized silver dendrites [J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry* ,2017 ,409(8) : 2229 – 2238.
- [33] Shaban M ,Galaly A R. Highly Sensitive and Selective In-Situ SERS Detection of  $Pb^{2+}$  , $Hg^{2+}$  , and  $Cd^{2+}$  Using Nanoporous Membrane Functionalized with CNTs OPEN [J]. *Scientific Reports* 2016 6:1 – 9.
- [34] Tan E ,Yin P ,Lang X ,et al. A novel surface-enhanced Raman scattering nanosensor for detecting multiple heavy metal ions based on 2-mercaptoisonicotinic acid functionalized gold nanoparticles [J]. *Spectrochimica acta. Part A ,Molecular and biomolecular spectroscopy* ,2012 ,97(97) :1007.
- [35] Li J ,Chen L ,Lou T ,et al. Highly sensitive SERS detection of  $As^{3+}$  ions in aqueous media using glutathione functionalized silver nanoparticles [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* , 2011 3(10) :3936.





论文写作，论文降重，  
论文格式排版，论文发表，  
专业硕博团队，十年论文服务经验



SCI期刊发表，论文润色，  
英文翻译，提供全流程发表支持  
全程美籍资深编辑顾问贴心服务

<http://free.paperyy.com>

3<http://www.ixueshu.com>

[http://www.paperyy.com/reduce\\_repetition](http://www.paperyy.com/reduce_repetition)

PPT<http://ppt.ixueshu.com>

---