表面增强拉曼散射光谱的应用进展

骆智训,方炎*

北京市纳米光电子学重点实验室,首都师范大学物理系,北京 100037

摘要表面增强拉曼光谱是一种非常有效的探测界面特性和分子间相互作用、表征表面分子吸附行为和 分子结构的工具。已成为灵敏度最高的研究界面效应的技术之一,最大范围地应用于研究吸附分子在表面 的取向及吸附行为、吸附界面表面状态、生物大分子的界面取向及构型、构象和结构分析;SERS技术也逐 渐成为表面科学和电化学领域有力的研究手段,并已在痕量分析乃至单分子检测、化学及工业、环境科学、 生物医学体系、纳米材料以及传感器等方面的研究中得到了广泛应用,甚至出现了拉曼技术与其他技术的 联用。文章综述了近几年来表面增强拉曼散射作为一种光谱技术在这些应用领域的研究进展以及潜在应用 价值;并简单介绍了作者所在实验室的相关工作,特别是富勒烯和碳纳米管材料等领域的一些探讨与研究。

主题词 表面增强拉曼光谱;应用;富勒烯 中图分类号:0581 文献标识码:A 文章编号:10000593(2006)02-0358-07

引 言

拉曼光谱(RS) 技术是以拉曼效应为基础建立起来的以 光子作探针、具有实时检测特点的分子结构表征技术,而表 面增强拉曼散射(SERS)更由于其高探测灵敏度、高分辨率、 水干扰小、可猝灭荧光、稳定性好及适合研究界面等特点, 被广泛应用于表面研究、吸附物界面表面状态研究、生物大 分子的界面取向及构型、构象研究和结构分析等。实质上无 论是表面或界面吸附、催化过程的研究、LB 膜结构分析、含 量低达 ng 至 pg 的痕量分析,还是蛋白质、核酸或其他生物 色素的测定,SERS 都起着越来越大的作用^[14]。

自从 1974 年 Fleischmann 等第一次在吡啶吸附的粗糙 银电极上观察到表面增强拉曼散射(SERS)现象以来,SERS 研究得到了飞速发展。众所周知,关于 SERS 增强机理的解 释尚未达成完全的共识,然而,SERS 的应用已深入人心,于 是人们一边继续对其机理进行探讨,一边不断拓宽 SERS 的 应用研究范围,并期待着 SERS 成为使用性更广、研究能力 更强的技术。基于纳米技术、激光技术和计算机技术等实验 手段的良好发展,我们有理由对 SERS 技术及其应用前景看 好。

1 SERS 实验手段

1.1 仪器设备

实验仪器的发展是推动科学研究的基础。拉曼研究在激 发波长方面已经进入到全方位,从紫外、可见到近红外,与 之配套的技术及仪器也已趋完善,显微技术、傅里叶变换、 CCD、光电倍增及计算机数据处理已经使得这些研究日益完 善。

显微激光拉曼光谱仪由于其众所周知的原因,是目前应 用最广泛的研究 SERS 的仪器,光激发拉曼光谱的研究和应 用已相当普遍。近红外傅里叶变换拉曼(FT-Raman)把 SERS 研究推向新的高度。FT-Raman 采用 1 064 µm 近红外区激 光激发以抑制电子吸收,这样既阻止了样品的光分解又抑制 了荧光的产生。随着实验技术与紫外激光拉曼仪器的发展, 紫外拉曼的应用正在不断发展。紫外拉曼本身具有巨大的优 势与潜在的应用前景,但目前利用紫外拉曼针对一些贵重稀 缺样品以及低溶解度样品的检测却开展很少。共振拉曼 (RRS)是 SERS 理论和实验的基础部分。表面增强共振拉曼 一直报道很少,其实共振拉曼效应是对实际观察到的 SERS 的最大贡献之一。红外拉曼也是较多应用于矿冶痕量分析、 探测研究的工具。新一代共焦显微拉曼仪的出现,可以抑制 溶剂的干扰,为非水体系 SERS 研究注入新的活力。

1.2 SERS 活性体系的制备

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

收稿日期: 2005-04-06, 修订日期: 2005-08-18

基金项目: 国家自然科学基金(20275024)和北京市自然科学基金(2982010)资助项目

作者简介:骆智训,1979 年生,首都师范大学物理系硕士研究生 * 通讯联系人

随着 SERS 效应研究的不断深入,不断有关于发现新的 表面活性体系的报道。寻求一种稳定性高、增强效果好、重 现性强的增强体系,实现纳米粒子组装体系中粒子的粒径及 其分布的可控性和均一性是构筑 SERS 活性基底的关键。 1.2.1 金属电极

SERS 活性基底已经扩展到表面粗糙的金电极、银电极、 铜电极,甚至铁、铑、镍、铂等很多种金属甚至合金电极,这 些电极的修饰和 SERS 活性仍在不断探讨应用报道中。

1.2.2 金属溶胶

自从 1979 年 Creighton 等在银胶上观察到吡啶分子吸附 的表面增强拉曼散射以来, 各类金属溶胶用作 SERS 基底的 报道占有很大比例, 并朝着一种制备方便、稳定性好、信号 强的方向努力。目前利用激光刻蚀技术, 然后分别用水或其 他溶剂作修饰, 可以很成功地制备化学纯度很高的胶体 SERS 活性体系。而在合成的时候采用" 微粒引晶技术" 可以 获得颗粒较大、高度分散的金属胶体。复合金属胶体, 如金 包银胶或银包金胶, 往往能比单一金属溶胶的 SERS 活性 好。

1.2.3 金属沉积岛膜与自制薄膜以及其他基底

薄膜技术是现代科学领域一个很热门的课题,金属沉积 岛膜也是一种很好的 SERS 基底,国外报道很多,其他基底 也不断有报道。Woods 等^{15]} 甚至报道用"浮选法"收集制备 SERS 活性体系; Ji等¹¹⁹ 报道了水吸附在超疏散金刚石粉末 上的 FT IR 研究; Liu等¹¹⁷研究了 Ag T iO₂ 复合纳米晶体体 系的 SERS 活性。

1.2.4 新基底——AAO模板

AAO 模板具有纳米级别的粗糙表面或纳米孔(见图 1), 它不仅可用来合成纳米管状、线状结构材料或毛刷状结构材 料,而且也是一种很好的 SERS 衬底。在这种模板上覆盖金 属纳米颗粒可制备很规则均一稳定的具有粗糙表面的 SERS 活性体系,由于作为载体的多孔 Al₂O₃ 膜具有透明、耐高 温、耐腐蚀、化学纯净等特点,这意味着更多的 SERS 潜在 应用价值。



Fig 1 SEM image of AAO template

2 SERS 应用研究

首先, SERS 活性体系的不断优化, 促使 SERS 实验领域不断扩展, 从探针分子到应用材料, 从染料分子到荧光材

料;从 C₀、碳纳米管到富勒烯及其衍生物到各类薄膜材料; 从氨基酸、DNA、RNA 到蛋白质;从有机到无机,从液体到 气体,从单分子吸附到多分子竞争吸附,从水体系到非水体 系等等,作为一种光谱技术,SERS 已成为灵敏度最高的研 究界面效应的技术之一^[1828]。

2.1 单分子检测

SERS 技术可以实现超低浓度溶液和超薄薄膜中的分子 检测,最近在表面科学,分析化学,纳米技术等领域引起广 泛的关注。已有报道显示利用 SERS 光谱技术进行单分子检 测能达到 10¹⁴~10¹⁵的增强效果。Kneipp 研究组^[29,30] 研究了 结晶紫单分子 SERS; Nie 等^[31] 研究表明,单个分子吸附在 胶体上的表面增强拉曼散光谱表现出受胶体极化轴的影响。 在 2002 年国际拉曼光谱会议上,Otto^[32] 报告了"单层效应" 和单分子 SERS(SM-SERS),Bjerneld 等^[33] 也指出了对 SM-SERS 的期望和存在的问题。目前这方面的研究已经取得很 大进展。Tanaka等^[34] 根据密度函数理论(DFT)研究单个分 子在金属基底上的吸附取向与它的 SERS 效应的关系。Otto 等^[35] 进一步研究了 SERS 和 SM-SERS 中氯离子的活化作 用。Fredericks 工作组也在这方面做过一些理想的工作^[36]。 2 2 化学及工业

表面增强拉曼光谱是研究电极化学界面结构、吸附、反应的一种重要谱学工具,作为一种灵敏度很高的表征手段, SERS 因为能直接研究物质在胶体上的吸附行为而得到广泛的应用。拉曼光谱作为分子振动和转动光谱,可以提供分子 结构方面的丰富信息。

Hope 等^[37] 用铜基底与丁基乙氧基 碳酰基硫脲的相互 作用进行了研究,证明了丁基乙氧基 碳酰基硫脲作为浮选 分离剂最近被引入 Cytec 工业用来对铜的硫化矿进行浮选分 离的有效性。Francioso 等^[38] 用 SERS 等方法对泥煤、风化褐 煤、褐煤腐殖质进行了光谱研究,认证并区分了从泥煤、风 化褐煤、褐煤腐殖质中萃取的 HA;在多相不对称催化中, 一个著名的体系就是在辛可尼丁(Cinchonidine),它在催化 剂上的吸附构型对其不对称催化的性质有着直接的影响,通 过 SERS 探讨辛可尼丁在银胶上的吸附行为,可以得到有关 其催化机理方面的信息^[8]。

金属表面具有较高的自由能,容易吸附 O₂ 分子并与之 反应生成金属氧化物,而水分子即可通过较为疏松的金属氧 化物层侵蚀金属本体,形成微电池而造成全面腐蚀。如果在 活性金属表面覆盖一层惰性膜,杜绝 O₂ 分子在金属表面的 富集,即可达到缓蚀效果。鉴于 SERS 对靠近金属基底单分 子层的高灵敏性以及可清楚观察覆盖膜下金属氧化物的生成 这些优点,SERS 在金属防腐的研究领域内无疑也是一理想 的工具。

2.3 生物、医学体系

2.3.1 生物方面

生物大分子中,蛋白质、核酸、磷脂等是重要的生命基 础物质,研究它们的结构、构象等化学问题以阐明生命的奥 秘是当今极为重要的研究课题。应用激光拉曼光谱除能获得 有关组分的信息外,更主要的是它能反应与正常生理条件 (如水溶液,温度,酸碱度等)相似的情况下的生物大分子的 结构变化信息,同时还能比较在各相中的结构差异,这是用 其他仪器难以得到的成果。

SERS 作为一种增强拉曼光谱技术,在研究生物分子的 结构和构象方面发挥着重要作用,大量的研究人员利用 SERS 解决了生物化学、生物物理和分子生物学中的许多问 题,包括提供分子的特殊基团(如氨基酸中的氨基、羧基、芳 环等)与界面的相互作用、生物分子与金属的键合方式、 DNA(RNA)在银胶上的吸附状态,特别是在生物标记、探测 及生物传感等方面不断有很多新的报道。Etchegoin等^[39]报 道了 SERS 方法在超灵敏跟踪探测方面的新界限。通过非共 振 SERS 方法,展现了溶液浓度下降到 atto mol(10⁻¹⁸)时的 化学描记方案。通过选择恰当的 SERS 增强条件,可以用作 对重要生物分子科监视和检测的例行分析方法。

标记鉴定: 生物分子如蛋白、抗体、DNA、细胞的标记 方法种类很多,如染料分子标记、同位素、酶标记等方法发 展较为成熟。随着纳米粒子合成技术的提高、生物分子标记 技术的发展,纳米粒子用于生物分子标记已成为近几年的研 究热点。Porter等提出用多种探针分子修饰免役金做拉曼标 记,使得纳米粒子标记与表面增强拉曼光谱相结合实现多组 免疫应答之间的识别检测。Mirkin 等用染料分子修饰的单链 DNA, RNA 将其固定在金纳米粒子表面形成拉曼探针,提 出了一种用表面增强拉曼光谱进行免疫检测的标记方法。比 如,通过 SERS 光谱对免疫球蛋白质 IgG 分子与基底银(甚 至金溶胶)相互作用的研究,表明抗体分子可直接连至基底 银表面^[8]。Gearheart等^[40]报道了低核苷酸吸附在金纳米粒 子上,固定弯度 DNA 的 SERS 谱研究。

痕量探测: 生物大分子与矿物表面的相互作用的研究对 探测生物市场是至关重要的,以前对实际样品如岩石或渣 滓,合理的方法建立在矿石模型上,需要大量的核酸。而 SERS 对于检测皮摩尔数量的核酸材料却几乎完美。Amri 等^[41]用 SERS 对矿物样品中腺嘌呤(Adenine)和 RNA 进行 皮摩尔探测; 沈鹤柏等^[42] 对寡聚脱核苷酸在银电极表面上 的吸附状态进行了研究。Zhang 等^[43] 报道了规则 d+DNA 单 层在金电极上的情况。

生物传感: SERS 技术为探讨发展生物传感器需要的电 导率和电容的基本数据,配套循环伏安法研究 + BLM 膜的 中介电子转移,开辟了金属基底的 + BLM 膜在生物传感器 发展方面应用的新途径。用金属胶体做基底对表面等离子体 共振(SPR)生物传感进行的探讨较多。甚至有人制备了一种 新型的 Al₂O₃ 溶胶聚合体葡萄糖生物传感器,这种生物传感 器稳定性好。

2.3.2 医学研究

在医学研究上, SERS 具有更独特的优点,如非破坏性 和指纹式的分辨能力;对水溶液样品的分析、样品的选择性 激发和信号收集等方面都显示出良好的应用前景。

在抗癌药物和药物-DNA 相互作用方面, SERS 光谱显 示出明显的优势, 自 Sequaris 等采用 SERS 技术首次报道了 DNA 与铂配合物的相互作用以来, 很多小组都加入了这个 研究行列, 在较理想的情况下, 可以得到抗癌药物完整的振 动模式。在维生素的研究方面, 在不同金银表面上维生素的 SERS 及实际意义甚至完整振动模式研究都有报道;郑军伟 等^[44] 也以高铁血红素为色素蛋白活性中心的模型化合物, 考察了非共振条件下蛋白质活性中心的 SERS。

科学家目前采用在细胞内部加入金颗粒的 SERS 谱研究 活性细胞,但活性细胞会将附着有金原子的纳米颗粒视作异 物,并很快将这些纳米颗粒清除干净。病毒可以有效避开活 性细胞的攻击,所以科学家们希望病毒能够扮演特洛伊木马 的角色将金原子送入活性细胞。美国印第安纳大学的生物化 学家们正在尝试利用病毒作为"纳米相机",通过将表面涂有 金原子的病毒侵入细胞,并通过病毒外壳的反应发射激光, 希望用病毒对生活细胞的内部情况进行一种独到的探测。

2.4 纳米材料

纳米材料是纳米科学技术的一个重要的发展方向。纳米 材料是指由极细晶粒组成,特征维度尺寸在纳米量级(1~ 100 nm)的固态材料。SERS技术可以在分子水平上研究材料 分子的结构信息,如银纳米粒子、银胶体粒子的联卟啉 等^[22]。SERS 是一种异常的表面光学现象,它可将表面分子 的拉曼信号放大约百万倍,甚至对于有些纳米粒子体系可放 大至百万亿倍。随着纳米壳技的进一步发展,人们通过自组 装或其他人工构筑的方法,可制备出种种表面结构确定的纳 米晶体,并可通过控制粒子的形状、大小和间距来模拟各类 实际体系的'粗糙表面',这不但对于定量研究 SERS 机理和 提出正确的拉曼光谱的表面选择定律大有益处,而且将十分 有利于深入研究纳米体系的独特物理性质和化学性质。

聚合物/金属复合材料在金属的粘合、聚合物表面处理 金属材料、减振防噪音材料、吸收屏蔽性材料、选择透光薄 膜、太阳电池、导电高分子材料和超大规模集成电路等领域 中均有重要应用。因此,对这类复合材料的界面表征和分子 水平上的设计具有极其重大的意义。SERS 可以避开本体覆 盖层的干扰,经过适当处理的金属表面仅对吸附物的第一层 分子的拉曼散射有 10⁶ 倍的增强效应,而对第二、三层以及 更远一些的分子的信号以数量级的比例下降。因此 SERS 可 以直接对聚合物/金属界面的结构进行高灵敏度和专一性的 检测,找出聚合物分子在金属表面的取向以及几何形态,扩 展聚合物在金属防腐中的应用,弄清金属粘接以及聚合物在 表面的光化学反应等。

2.5 联用技术与传感器

表面增强拉曼技术由于其较高的检测灵敏度很早就被人 们与分离技术联用。它可以作为色谱及流动注射分析的检测 手段,在进行成分分离同时还可以进行各组成分的指纹鉴 定,对于天 然有机物、违禁药物等分析有重要 意义。Lin 等^[45]报道了毛细管电泳和 SERS 结合的技术, CE-SERS 不 仅可以探测物质的结构,还可以分离氨基酸、含氯酚的环境 污染物等。

SERS 的高灵敏度高分辨率使得它在传感方面有强大优势和潜力。除了前面讲到的生物传感外, SERS 在光纤传感方面的应用也报道很多。Stokes 等^[46] 报道了完整单光纤 SERS 传感器; Viets 等^[47, 48] 发明并用氢氟酸蚀刻制备了圆锥式尖端光纤 SERS 传感器。田中群等^[8] 也用纳米组装方法 在空心光纤内壁进行修饰, 构成内壁具有 SERS 活性层的液 芯光纤。Okamoto等^[49] 用金胶单层沉积在玻璃基底上制备 了这种局部等离子光学传感器。Marenco等^[50] 报道了粗糙金 表面硫代乙酸自制单膜及其作为 SERS 化学传感器的潜力。

2.6 艺术、考古及相关领域

拉曼光谱的最显著特点在于其对样品的无损害以及峰位 对激发光的不依赖性。正是这些特点,使得它作为一种光谱 技术,在艺术品鉴别和考古学及相关领域有着很好的应用价 值^[51, 52]。而 SERS 光谱技术不仅兼顾普通拉曼的这些性质, 还由于其高灵敏度高分辨率等特点,因此有更大的潜在应用 价值。2004 年国际拉曼光谱会议上,F Rull,D de Waal,DC Smith,R Withnall 以及RA Goodall等的报告都分别体现了 这些方面的潜在价值^[36]。

3 我们的工作

3.1 SERS 机制研究

近年来我们采用优化的 SERS 活性体系制备方法,在紫 外可见拉曼、近红外 FT 拉曼、光吸收等领域对不同类型的 SERS 活性体系也做了一些探讨和研究,特别是在富勒烯及 其衍生物薄膜材料的 SERS 检测研究方面做了些理想的工 作。

我们研究了温度对银胶体系中的 PH BA 水溶液 SERS 的影响^[11]。与室温下 PH BA 水溶液在银胶中的 SERS 谱图 相比较,发现银胶中的 PH BA 水溶液被加热到 70° 左右的过 程中,整个谱图变化很小。持续加热直至沸腾的过程中,整 个图谱发生了显著的变化,一些在室温下的谱图中强度较小 的峰明显增强,但所有谱图中均没有观察到峰的频移,表明 无化学变化的发生(见图 2)。





我们对纳米颗粒上的不同吸附方式也进行了详细探 讨^[5]。通过在沉积银纳米颗粒的干燥滤纸上进行对羟基苯甲 酸(PHBA)的表面增强拉曼散射(SERS)研究,得到了高质量 的 SERS 谱图,表明滤纸 银胶是一种高效的 SERS 活性基 底。与 PHBA 在银胶水溶液中的 SERS 谱相比,PHBA 在覆 银滤纸上的 SERS 谱发生了很大变化(见图 3)。通过分析, 验证了这种变化源于 PHBA 在银纳米颗粒上的不同吸附方 式。



Fig 3 Raman spectra of solid PHBA(a); PHBA solution(b); SERS of PHBA on silver-coated filter paper(c)

除了对 SERS 光谱的直接研究外,我们对其相关的伴随 效应,诸如光吸收也进行研究,(如图 4 中的 *A* 带),由于在 此过程中银胶中没有加入其他分子,因此该吸收带主要来自 银胶颗粒凝聚效应,可看作是凝聚特征峰。此时,如果加入 其他分子,比如加入吡啶分子,则在 435 nm 峰的长波方向 出现另一个新的吸收带(如图 5 中 *B* 带),通过比较表明 *B* 带 随加入吡啶的量的增加而红移,而 *A* 带则仍稳定在 435nm 附近^[53,54]。



Fig 4 UV-visible optical absorption spectra of Ag sol(10 min(a)/20 min(b)/30 min(c))



Fig 5 UV-visible optical absorption spectra of Ag sol (5 min (a)/+ 0 01 mol· L^{-1} pyridine(b)/+ 2 0 mM chlorions(c))

3.2 富勒烯 SERS 研究

SERS 对于阐述吸附富勒烯分子与表面的相互作用、及 吸附特征,实现振动模式、界面特性和分子光谱精细结构的 现场研究,进而进一步揭示富勒烯薄膜的特性有非常重要的

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.ne

意义。SERS 光谱刚好能够反映 C_{60} 的吸附特性,包括 C_{60} 与基底表面间的成键情况、电荷转移、吸附位置、表面重构及 分子的吸附取向等。我们从理论上^[55]用群论的方法推导出 了富勒烯不同位置与基底的吸附所造成的振动模式的分裂个 数;另一方面,我们用吡啶分子作为媒质,研究了 C_{60}/C_{70} 在 Au 胶体系的 SERS^[56], C_{60} 和 C_{70} 分子吸附在金纳米粒子上, 得到高质量的表面增强拉曼散射谱,增强因子可达到 8× 10⁴ 和 6× 10⁵,这是一般情况很难得到的结果(见图 6 所示)。并 且,我们借助滤纸和滤膜,在非水体系进行了进一步的探 讨,这种体系排除了溶剂的干扰,并且更有利于 C_{60}/C_{70} 吸附 到金纳米粒子上, C_{60}/C_{70} 分子简并度的降低,从而导致更多 的拉曼模式的分裂和附加模式的出现,与群理论计算非常好 的一致(见图 7)^[57]。



Fig 6 (Left is for C_{60} and right for C_{70}) (a) Raman of C_{60}/C_{70} + pyridine solution; (b) SERS of C_{60}/C_{70} + pyridine + Au colloid of treble volume(Peaks with "x" remarks are attributed to pyridine); (c) Raman spectrum of solid C_{60}/C_{70} for recognition reference



Fig 7 FF Raman spectra of (a) C_{60} solid; (b) mixture of C_{60} solution and colloidal gold; (c) C_{60} and colloidal dold on filter paper (Pyridine as solvent); (d) pyridine on filter paper deposited with colloidal gold 3.3 纳米管 SERS 研究

我们由 CH₄ 催化裂 解生成单 壁碳纳米管,最近又采用 单壁碳纳米管的乙醇溶液与金胶混合并制作成固体薄膜的方 法,在近红外区获得了高质量的单壁碳纳米管 SERS 光谱 (见图 8)。





参考文献

- [1] Corni S, Tomasi J, et al. Chemical Physics Letters, 2001, 342: 135.
- [2] López Tocón I, Centeno S P. J. Molecular Structure, 2001, 565-566: 369.
- [3] Lee Seung Joon, Kim Kwan. Chemical Physics Letters, 2003, 378: 122.
- [4] HU Bing, XU Wei qing, et al(胡 冰,徐蔚青,等). Science Acta of Jilin University(吉林大学自然科学学报), 2001, (2): 1.
- [5] Wu Di, Fang Y. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 265: 234.
- [6] Ayars E J, Hallen H D. Applied Physics Letters, 2000, 76(26): 3911.
- [7] Gadenne Patrice, Quelin Xavier. Physica B, 2000, 279: 52.
- [8] TIAN Zhong-qun(田中群). Proceeding of the 12th Conference on Light Scattering(第十二届全国光散射学术会议论文摘要集). 2003.
- [9] LI Yuan, SUN Jian, et al(黎 源,孙 健,等). Sensitization Science and Photochemistry(感光科学与光化学), 2002, 20(1): 27.
- [10] Sarkar Uttam K. Chemical Physics Letters, 2003, 374: 341.
- [11] Xu Lili, Fang Yan. Spectroscopy, 2003, 18(11): 26.
- [12] SI Zhen-min, WU Rong-guo, ZHANG Peng-xiang(司真民,武荣国,张鹏翔). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(3): 343.
- [13] Otto A, Bruckbauer A. Journal of Molecular Structure, 2003, 661-662: 501.
- [14] ZHU Zhi-liang, GAO Jun-ying, et al(朱志良, 郜俊影, 等). Spectrum Laboratory(光谱实验室), 2003, 20(2): 159.
- $\label{eq:constraint} [\ 15] \quad W \mbox{ oods } R, \ \mbox{Hope } G \ \mbox{ A}, \ \mbox{et al. Minerals } E \mbox{ ngineering}, \ \ 2000, \ \ 13(4): \ \ 345.$
- [16] JiShengfu, et al. Applied Surface Science, 1998, 133(4): 231.
- [17] Liu Yun, Liu Chun-yan, et al. Spectrochimica Acta Part A, 2001, 57: 35.
- [18] Pattabi Manjunatha, Rao Mohan K, et al. Thin Solid Films, 1999, 338: 40.
- [19] Iliescu T, Cinta S, et al. Talanta, 2000, 53: 121.
- [20] Bolboaca M, Iliescu T, et al. Chemical Physics, 2004, 298: 87.
- [21] Muniz-Miranda M, Neto N, et al. J. Mol. Structure, 2003, 651-653: 85.
- [22] Cao Peigen, Gu Renao, et al. Surface Science, 2003, 531: 217.
- [23] He Jinbo, et al. Vibrational Spectroscopy, 2003, 31: 265.
- [24] Lefrant S, Buisson J P, et al. Synthetic M et als, 2003, 139: 783.
- [25] Hope G A, Woods R, et al. Col. Sur. A: Physicochem. Engi. Aspects, 2001, 178: 157.
- [26] Pergoles e Barbara, et al. Journal of Molecular Structure, 2003, 651-653: 349.
- [27] Brolo A G, Jiang Z, et al. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003, 547: 163.
- [28] Zhang Shulin. Proceedings of th International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS), 2000.
- [29] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, et al. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 2444.
- [30] Kneipp K, Kneipp H, Itzkan I, et al. J. Phys. Condens. Mat., 2002, 14: R597.
- [31] Nie Shuming, Emory Steven. Science, 1997, 275: 1102.
- [32] Otto Andreas. Proceedings of th International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS), 2002. 63.
- [33] Bjerneld E J, et al. Proceedings of the International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS , 2002) 269.
- [34] Tanaka Takeyuki, et al. Journal of Molecular Structure, 2003, 661-662: 437.
- [35] Otto A, Bruckbauer1 A, Chen Y X. Journal of Molecular Structure, 2993, 661-662: 501.
- [36] Fredericks Peter M, Frost Ray L, Rintoul Liewellyt. Proceedings of), 2004.
 th International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS)
- [37] Hope G A, et al. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2003, 232: 129.
- $[\ 38] \quad Francioso\ O,\ Sanchez \ Cortes\ S,\ et\ al.\ J.\ Molecular\ Structure,\ 2001,\ 565-566:\ 481.$
- [39] Etchegoin P, Maher R C, et al. Chemical Physics Letters, 2003, 375: 84.
- [40] Gearheart L A, Ploeh H J, et al. J. Phys. Chem. B, 2001, 105: 12609.
- [41] Amri Chahrazade El, Baron Marie-He'lene, Spectrochimica Acta Part A, 2003, 59.
- [42] SHEN Hebai, ZHOU Wen-jun, et al(沈鹤柏, 周文骏, 等). Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报), 2002, 18(6): 490.
- [43] Zhang Rong-ying, et al. J. Phys. Chem. B, 2002, 106: 11233.
- [44] ZHENG Jurrwei, LI Xiaowei, XU Haoyuan, et al(郑军伟,李晓伟,徐浩元,等). Spectroscopy and Apectral Analysis(光谱学光谱分析), 2003, 23(2): 294.
- [45] Lin H, Natan M J, et al. J. Anal. Chem., 2000, 72: 5348.
- [46] Stokes David L, Vo-Dinh Tuan. Sensors and Actuators B, 2000, 69: 28.
- [47] Viets C, Hill W. Journal of Molecular Structure, 2001, 563-564: 163.
- [48] Viets C. Hill W. Journal of Molecular Structure, 2001, 565-566: 515. 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- [49] Okamoto Takayuki, Yamaguchi Ichirou, et al. Optics Letters, 2000, 25(6): 15.
- [50] Marenco Claudia, et al. J. Raman Spectrosc., 2001; 32: 183.
- [51] GUO Ping, YUAN Ya-li, XIONG Ping(郭 萍, 袁亚莉, 熊 平). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24 (10): 1210.
- [52] LI Werr xiu, XU Ke xin, WANG Yan, et al(李文秀, 徐可欣, 汪 ,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(10): 1202.
- [53] Fang Y. Journal of Chemical Physics, 1998, 108(10): 8.
- [54] Fang Y, et al. Chem. Phys. Lett., 2000, 330: 262.
- [55] Fang Y, et al. Chemical Physics Letters, 2003, 381: 255.
- [56] Cheng Y, Fang Y. J. Phys. Chem. B, 2003, 107(37): 10100.
- [57] Luo Zhixun, Fang Yan. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 283: 459.

Progress in Application of Surface Enhanced Raman Scattering Spectrum Technique

LUO Zhixun, FANG Yan*

Beijing Key Lab for Nanophotonics and Nanostructure, Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100037, China

Abstract Surface enhanced Raman scattering spectrum is a very effective tool for detecting the interface character and interaction of molecules and expounding molecular configuration and adsorption behavior on the surface. It is becoming one of the best techniques to study interface effect, widely used in studying orientation and behavior of adsorption molecules on the surface and the feature of interface, as well as analysis of interphase tropism, configuration and conformation of biologic molecules. SERS technique is becoming a strong hand in surface science and electrochemistry, and widely used in trace analysis and even single molecule detecting (SM-SERS), medical chemistry, environmental sciences, biologic and medical systems, nano-materials and sensors. There is even conjunction application of SERS with other techniques. The present paper emphasized to summarize the headway of application research of SERS in the late years, along with the introduction of some work in our lab, especially, as a new field, on Fullerenes thin film and carbon nano-tube materials.

Keywords SERS; Application; Fullerenes

(Received Apr. 6, 2005; accepted Aug. 18, 2005)

* Corresponding author