



JIZHONG BENBINGMIZUO LEI FENZI LAMAN GUANGPU DE LILUN YANJIU
**几种苯并咪唑类分子拉曼光谱
的理论研究**

陈玉锋 汪洋◎著



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

几种苯并咪唑类分子拉曼光谱的 理论研究

陈玉锋 汪洋 著



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书首先介绍了拉曼光谱的基本原理、表面增强拉曼光谱的增强机理及应用,以银溶胶组装的纳米银膜和盐酸羟胺还原法制备的银溶胶为表面增强拉曼散射(SERS)活性的基底,测定了2-巯基苯并咪唑(2-MBI)、5-氨基-2-巯基苯并咪唑(5-A-2-MBI)和三环唑的SERS光谱,结合振动光谱实验与密度泛函理论(DFT)计算对其进行振动模的指认和归属,探讨了所研究的分子在SERS基底上可能的吸附方式。

图书在版编目(CIP)数据

几种苯并咪唑类分子拉曼光谱的理论研究 / 陈玉锋,
汪洋著. -- 西安: 西安交通大学出版社, 2017.6
ISBN 978-7-5605-9840-6

I. ①几… II. ①陈… ②汪… III. ①苯并咪唑-拉
曼光谱-研究 IV. ①O626.23

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第162613号

书 名 几种苯并咪唑类分子拉曼光谱的理论研究
著 者 陈玉锋 汪 洋
责任编辑 武巧莉 贺彦峰

出版发行 西安交通大学出版社
(西安市兴庆南路10号 邮政编码710049)

网 址 <http://www.xjtupress.com>
电 话 (029) 82668357 82667874 (发行中心)
(029) 82668315

传 真 (029) 82668280
印 刷 三河市同力彩印有限公司

开 本 787mm × 1092mm 1/16 印张 7.75 字数 139千字
版次印次 2018年8月第1版 2018年8月第1次印刷
书 号 ISBN 978-7-5605-9840-6
定 价 35.00元

读者购书、书店添货、如发现印装质量问题, 请与本社发行中心联系、调换。

版权所有 侵权必究

内 容 简 介

本书首先介绍了拉曼光谱的基本原理、表面增强拉曼光谱的增强机理及应用,以银溶胶组装的纳米银膜和盐酸羟胺还原法制备的银溶胶为表面增强拉曼散射(SERS)活性的基底,测定了2-巯基苯并咪唑(2-MBI)、5-氨基-2-巯基苯并咪唑(5-A-2-MBI)和三环唑的SERS光谱,结合振动光谱实验与密度泛函理论(DFT)计算对其进行了振动模式的指认和归属,探讨了所研究的分子在SERS基底上可能的吸附方式。采用DFT理论和B3LYP方法,对2-MBI、5-A-2-MBI及其与银配合物、多菌灵、杀草强、维生素C的结构进行了优化,计算了拉曼光谱;结合实验结果,对拉曼光谱的振动模式进行了指认。

前 言

1923年,德国物理学家 Smekal 预言,当光照射物质时,除了产生与入射光频率相同的瑞利散射外,还会产生频率发生改变的非弹性散射。1928年印度科学家拉曼(Raman)实验中发现了这一现象,并于1930年获得诺贝尔物理学奖,这种与入射光频率不同的光散射现象称为拉曼散射。Raman 光谱是由分子振动及转动能级的跃迁而产生的特征光谱,Raman 光谱是用途广泛的无损检测和分子识别技术,能够提供化学和生物分子结构的指纹信息,但是常规 Raman 散射截面只有红外过程的 10^{-6} ,这种内在低灵敏度的缺陷制约了 Raman 在痕量检测和表面科学领域的应用。1974年 Fleischmann 发现吸附在粗糙的银电极表面上吡啶分子能产生很强的拉曼散射。1977年 Van Duyne 和 Creighton 证明吸附在粗糙的银电极表面上吡啶分子的拉曼信号是溶液中的 106 倍。这种由于分子等物种吸附或非常靠近具有纳米结构的表面,Raman 信号强度比起体相分子显著增强的现象称为表面增强拉曼散射(Surface-enhanced Raman Scattering, SERS)效应。SERS 技术发展迅速,在界面科学、分析科学、生命科学等领域被广泛应用,这种方法可以为研究固-液、固-气和固-固界面的结构提供分子水平上的信息。

本书首先介绍了拉曼光谱的基本原理、表面增强拉曼光谱的增强机理及应用,以银溶胶组装的纳米银膜和盐酸羟胺还原法制备的银溶胶为表面增强拉曼散射(SERS)活性的基底,测定了 2-巯基苯并咪唑(2-MBI)、5-氨基-2-巯基苯并咪唑(5-A-2-MBI)和三环唑的 SERS 光谱,结合振动光谱实验与密度泛函理论(DFT)计算对其进行了振动模式的指认和归属,探讨了所研究的分子在 SERS 基底上可能的吸附方式。采用 DFT 理论,B3LYP 方法,对 2-MBI、5-A-2-MBI 及其与银配合物、多菌灵、杀草强、维生素 C 的结构进行了优化,计算了拉曼光谱;结合实验结果,对拉曼光谱的振动模式进行了指认。

本书由牡丹江师范学院化学化工学院陈玉锋、汪洋编著,其中汪洋编写了第 8、9 章的内容,其他章节由陈玉锋完成。本书在编写过程中吉林大学的赵冰老师给予了许多有益的指导和建议,在此表示衷心感谢;书

中引用了大量参考文献、论文,在此向被引文献论文的作者表示感谢;同时还要感谢牡丹江师范学院的领导和化学化工学院的同事。本书由牡丹江师范学院博士科研启动基金(MNUB201612)、省级重点创新预研项目(SY2014003)、青年一般项目(QY201215)资助出版。

目 录

第1章 绪论	1
1.1 Raman光谱的基本原理	1
1.2 表面增强拉曼光谱	2
1.3 SERS的增强机理	3
1.3.1 电磁场增强机理 (EM)	4
1.3.2 化学增强机理 (CM)	5
1.4 表面增强拉曼光谱技术的应用	7
1.4.1 SERS在食品卫生安全检测中的应用	7
1.4.2 SERS在环境污染物检测上的应用	10
1.4.3 SERS在农药残留检测上的应用	14
1.4.4 SERS在蛋白质检测上的应用	15
参考文献	17
第2章 表面增强拉曼光谱法测定2-巯基苯并咪唑	26
2.1 引言	26
2.2 实验部分	27
2.2.1 试剂	27
2.2.2 银溶胶的制备	27
2.2.3 Ag纳米膜的制备	27
2.2.4 仪器	28
2.3 结果与讨论	28
2.3.1 Ag溶胶及Ag纳米膜基底的表征	28
2.3.2 2-MBI吸附在Ag溶胶及Ag纳米膜上的紫外光谱	29
2.3.3 2-MBI固体的拉曼光谱和SERS	30
2.3.4 2-MBI组装时间的研究	31
2.3.5 不同浓度2-MBI的SERS光谱	32
2.3.6 2-MBI浓度相关曲线	32
2.4 结论	33

参考文献	34
第3章 2-巯基苯并咪唑表面增强拉曼光谱的密度泛函理论研究	37
3.1 引言	37
3.2 实验方法	38
3.3 计算方法	38
3.4 结果与讨论	38
3.4.1 2-MBI及银配合物的几何构型	38
3.4.2 2-MBI及银配合物的实验和理论拉曼光谱	42
3.4.3 2-MBI的紫外可见吸收光谱	45
3.4.4 2-MBI分子的分子静电势	45
3.4.5 2-MBI及银配合物的前线轨道	46
3.5 结论	47
参考文献	48
第4章 表面增强拉曼光谱法测定5-氨基-2-巯基苯并咪唑	51
4.1 引言	51
4.2 实验部分	52
4.2.1 试剂	52
4.2.2 银溶胶的制备	52
4.2.3 仪器及测定	52
4.3 结果与讨论	53
4.3.1 SERS基底的表征	53
4.3.2 银溶胶和5-A-2MBI混合后的紫外光谱	54
4.3.3 5-A-2MBI的拉曼光谱和SERS	55
4.3.4 聚沉剂NaCl加入量对拉曼信号的影响	56
4.3.5 不同扫描时间对拉曼强度的影响	57
4.3.6 不同浓度的5-A-2-MBI的SERS光谱	57
4.3.7 5-A-2MBI浓度相关曲线	58
4.4 结论	59
参考文献	59
第5章 5-氨基-2-巯基苯并咪唑表面增强拉曼光谱的密度泛函理论研究	62
5.1 引言	62

目 录

5.2 实验方法	62
5.3 计算方法	63
5.4 结果与讨论	63
5.4.1 5-A-2-MBI及银配合物的分子结构	63
5.4.2 5-A-2-MBI及银配合物的拉曼光谱及指认	66
5.4.3 5-A-2-MBI分子的分子静电势	70
5.4.4 5-A-2-MBI及银配合物的吸收光谱和前线轨道	71
5.5 结论	73
参考文献.....	73
 第6章 多菌灵拉曼光谱的理论研究	75
6.1 引言	75
6.2 理论计算和实验	75
6.2.1 多菌灵的分子结构	76
6.2.2 多菌灵分子振动频率和归属	77
6.2.3 多菌灵分子的表面静电势	80
6.2.4 多菌灵分子的前线轨道	81
参考文献.....	81
 第7章 表面增强拉曼光谱法 (SERS) 测定三环唑	83
7.1 引言	83
7.2 实验部分	83
7.2.1 试剂	83
7.2.2 银溶胶的制备	84
7.2.3 仪器及测定	84
7.3 结果与讨论	84
7.3.1 Ag溶胶和三环唑水溶液的紫外光谱	84
7.3.2 Ag溶胶的拉曼光谱	85
7.3.3 三环唑固体和SERS拉曼光谱及峰归属	85
7.3.4 积分时间对拉曼强度的影响	87
7.3.5 SERS方法测定三环唑的线性范围	88
7.3.6 SERS方法测定三环唑的检测限	89
7.4 结论	90
参考文献.....	90

第8章 杀草强分子的拉曼光谱的密度泛函理论研究	92
8.1 引言	92
8.2 理论计算和实验	92
8.3 结果与讨论	93
8.3.1 杀草强分子结构	93
8.3.2 杀草强分子振动频率和归属	94
8.3.3 杀草强分子的表面静电势	96
8.3.4 杀草强分子及AT-Ag ₂ 复合物的吸收光谱和激发态	97
8.4 结论	99
参考文献	100
第9章 维生素C的拉曼光谱和紫外光谱理论研究	102
9.1 引言	102
9.2 理论计算和实验	103
9.3 结果与讨论	103
9.3.1 维生素C分子结构	103
9.3.2 维生素C分子振动频率和归属	106
9.3.3 维生素C分子的表面静电势	107
9.3.4 维生素C分子分子的吸收光谱和激发态	109
9.4 结论	111
参考文献	111
附录1 符号说明	113
附录2 能量单位	114

第 1 章 绪论

1.1 Raman 光谱的基本原理

当以一定频率 (ν_0) 的光照射到分子上时, 入射光和电子发生相互作用, 分子被极化, 产生一种以入射频率 ν_0 向所有方向散射的光, 这种散射是分子对光子的一种弹性散射, 没有能量交换, 该散射称为瑞利 (Rayleigh) 散射。Rayleigh 散射是光子与物质分子间发生的弹性碰撞, 但是碰撞过程中并没有能量交换, 仅入射光的方向发生了改变, 散射光强度和入射光波长的四次方成反比。1923 年, 光的非弹性散射现象被德国科学家 Smekal^[1] 从理论上预言存在, 同年印度物理学家 Raman 发现苯的散射光谱是不连续的, 但这种效应 Raman 当时称之为“一种新的辐射”。Raman 在 1928 年发现了与入射光频率不同的散射光, 这种散射光被称为拉曼 (Raman) 散射。Raman 与 Krishnan^[2-5] 于 1928 年在液体中观察到了这种现象。

Raman 散射是光子与物质分子间产生的一种非弹性碰撞, 光子不但方向发生了改变, 能量也会相应地减少或增加。Raman 散射光非常弱, 其强度仅是入射光的 10^{-6} – 10^{-8} ^[6]。发生 Raman 散射时, 光子从分子得到 $h\Delta\nu = h(\nu_0 - \nu_1)$ 或光子失去 $h\Delta\nu = h(\nu_0 - \nu_1)$ 的能量。下面用量子理论定性地解释 Raman 散射效应 (见图 1.1)。

(1) 处于振动能级基态的分子 ($\nu=0$) 被入射光 $h\nu_0$ 激发到一个不稳定的虚态 $E_1 + h\nu_0$ (Virtual state), 因这种能态不稳定而跃回到 E_2 能级, 分子从光子获得了 E_1 与 E_2 的能量差, 从而使散射光频率小于入射光频率。

$$\Delta E = h(\nu_0 - \nu_1)$$

此即斯托克斯 (Stokes) 线。

(2) 当入射光子 $h\nu_0$ 把处于 E_2 ($\nu=1$) 能级的分子激发到 $E_2 + h\nu_0$ 能级, 这种能级不稳定, 分子很快跃迁回到 E_1 能级, 这时分子损失 E_1 与 E_2 的能量差, 而光子获得了这部分能量, 因此散射光频率大于入射光频率, 其频率向高频位移, 此即反斯托克斯 (Anti-stokes) 线。Raman 位移为负值的线叫斯托克斯线, Raman 位移为正值的线叫反斯托克斯线。Stokes 线或 Anti-stokes 线的频率与入射光频率之差 $\Delta\nu$, 称为 Raman 位移。按 Boltzmann 统计,

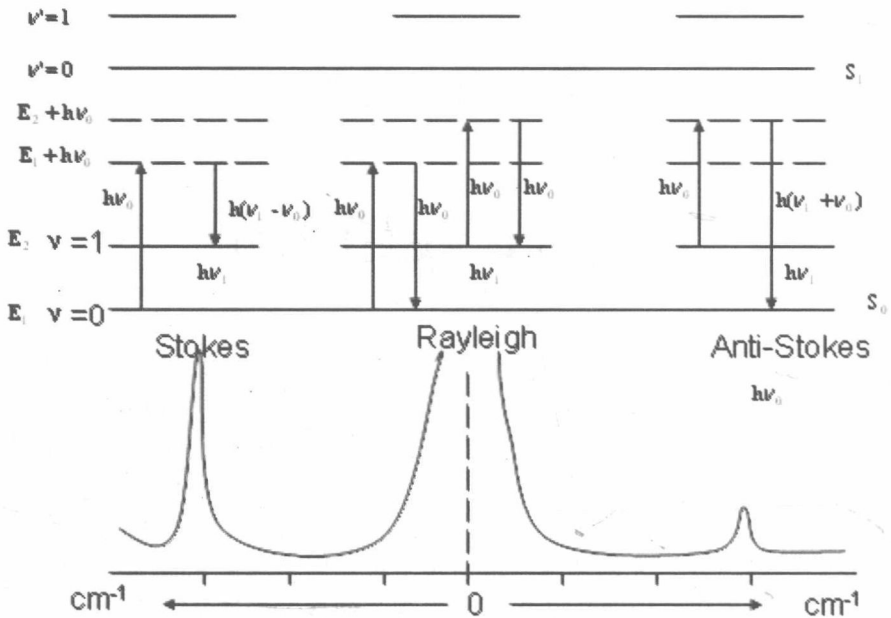


图1.1 瑞利散射和拉曼散射示意图

常温时处于振动激发态的几率不足 1%，因此 Stokes 线的强度要比 Anti-stokes 线强得多。

$$\frac{I_{as}}{I_s} = \frac{(\nu_0 + \Delta\nu)^4}{(\nu_0 - \Delta\nu)^4} \exp(-h\nu/kT)$$

k 为玻尔兹曼常熟， $\Delta\nu$ 为 Raman 位移， T 为体系的绝对温度，

Raman 位移与入射光的频率无关，它只与物质分子的振动转动能级有关，不同物质分子的振动和转动能级不同，因而有不同的 Raman 位移；对同一种物质分子，如果改变入射光的频率，Raman 线的频率也将改变，但是 Raman 位移 $\Delta\nu$ 始终保持不变。

1.2 表面增强拉曼光谱

当吸附到具有纳米尺寸的金属（如金、银、铜等）或半导体等特殊结构的粗糙表面上的分子，由于基底表面电磁场及化学吸附的作用，分子的

拉曼信号强度被异常放大的一种奇特的光谱现象,被称为表面增强拉曼散射(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)。Fleischmann^[7]于1974年首次从粗糙的银电极表面单分子层吡啶吸附物的Raman光谱中发现这种现象。Jeanmarie和Van Duyne^[8-9]等通过实验和理论计算也发现了这种现象,并进行了理论解释。聂书明和Won-Hua等^[10-13]的研究小组研究表明表面增强拉曼光谱可以实现单分子检测,增强因子甚至可以达到 10^{14} – 10^{15} ,从而使采用SERS方法可以对痕量浓度的分子实行检测。SERS技术发展迅速,在界面科学、分析科学、生命科学等领域被广泛应用,这种方法为研究固-液、固-气和固-固界面的结构提供分子水平上的信息^[14-16]。

入射激光波长处于散射分子的电子吸收峰范围内时,才能使分子的某些振动模的拉曼散射截面增强(如图1-2所示)。所以SERS的产生需要选择合适的SERS活性基底^[17-18]。最初的SERS基底仅局限于贵金属Cu、Ag、Au等,目前以过渡金属(Pt、Pd、Ru、Rh、Fe、Co、Ni)以及半导体SERS活性材料(CdTe、TiO₂、ZnO、ZnS、CuO、Cu₂O、CdS、Ag₂O、AgX(X=Cl/Br/I)、Pb₃O₄)等作为SERS活性基底材料研究表面增强拉曼散射文献中已有报道^[19-20]。

在SERS研究的基础上,又发现和发展了表面增强红外散射(SEIRS)、表面增强共振拉曼散射(SERRS)、针尖增强拉曼散射(TERS)、表面增强荧光(SEF)、表面增强二次谐波(SE 2SHG)和表面增强合频(SE-SFG)等其它表面增强光学效应。

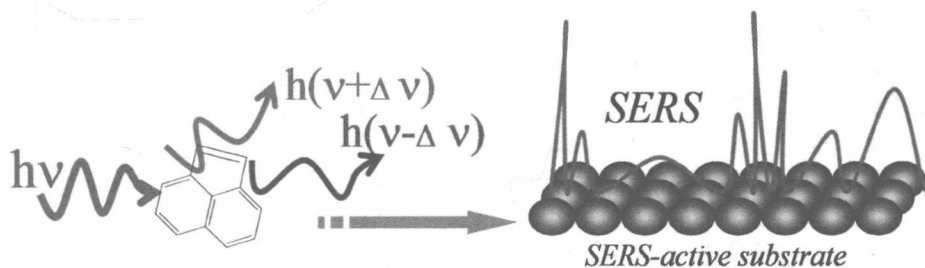


图1-2 表面增强拉曼光谱示意图

1.3 SERS 的增强机理

SERS虽然已经被广泛应用,但其增强机理至今尚未完全清楚^[21]。按照经典的电磁理论,瑞利散射光和Raman散射光的产生是由于当单色入射光照

射样品时,分子产生震荡的感生电偶极矩,而这个震荡的感生偶极矩作为一个辐射源,发射出瑞利散射光和Raman散射光。Raman光谱的产生是由于分子诱导偶极矩的变化引起的,非极性基团或结构全对称的分子,分子本身没有偶极矩,在平衡位置周围振动的分子中的原子,在入射光子外电场的作用下,分子的电子壳层受到电场力作用发生形变,分子的正负电荷中心发生了相对移动,从而产生诱导偶极矩,即产生了极化现象。诱导偶极矩 $\vec{P} = \alpha \vec{E}$, $\vec{E}$ 为入射光子的电场, α 为极化率。 α 如果与分子内部的振动无关,则为Rayleigh散射; α 随分子的内部振动而变化,则为Raman 散射。电磁场增强 (Electromagnetic enhancement, EM) 机理和化学增强 (Chemical enhancement, CM) 机理^[22-28], 是目前被多数人所接受认可的两种用来解释SERS效应的增强机理,一般认为电磁场增强 (Electromagnetic enhancement, EM) 机理对SERS增强的贡献更大。

1.3.1 电磁场增强机理 (EM)

镜像场模型^[29]、避雷针效应^[30]、天线共振子模型^[31]、表面等离子体共振模型等^[32-37]是目前常用来解释电磁场增强机理的模型,其中最具代表性的电磁场增强模型是表面等离子体共振 (LSPR)。导体表面存在自由活动的电子,形象地被看作是电子气,集体被激发的电子气叫做表面等离子体。如果表面等离子体振荡的频率和入射光的频率接近,就会产生共振现象,这时拉曼散射强度要比常规散射高出约106倍。Raman散射强度与分子所处光电场强度的平方 (E_2) 成正比,局域电场强度较小的增加将会引起Raman散射强度很大的增强。

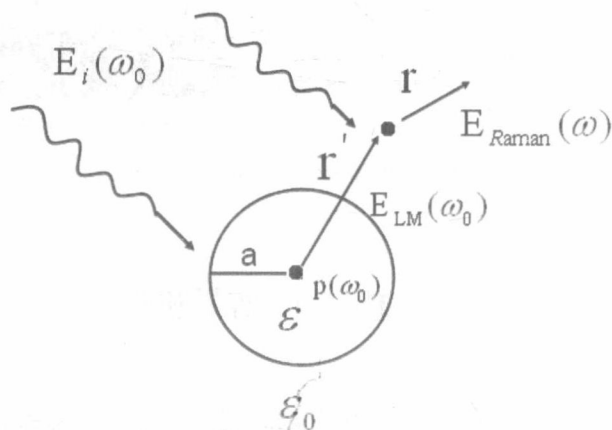


图1-3 纳米颗粒表面表面增强拉曼光谱增强机理示意图

将金属小球置于介电常数为 ϵ_0 均匀电场介质中, 假设金属小球的半径远小于入射光的波长, 就可以按照经典的电磁理论进行处理^[38-40] (如图 1-3 所示)。当把被视作电偶极子的分子置于距金属球形颗粒为 H 的地方 ($\mathbf{r}' = \mathbf{a} + \mathbf{H}$), 增强因子和距离的关系可用下式表示^[41-44]:

$$G \propto \left(\frac{a}{a+H} \right)^{12}$$

当分子距金属球形颗粒的表面 ($\mathbf{r}' = \mathbf{a}$) 处, 入射场和散射场的极化垂直于散射面, 其它方向上分量和为 0 时, 则有:

$$G = 5|1 + 2g_0 + 2g + 4gg_0|^2$$

若 $\text{Re}\left(\frac{\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_0}\right) = -2$, 即满足激发出局域表面等离子的条件, 此条件下

gg_0 起主要作用, G 可以简化为 $G = 80|gg_0|^2$ 。

根据这一模型, 当入射光和散射光的频率满足表面等离子体共振的条件时, 就可以得到强的 SERS 信号。吸附的如果是整个单分子层而不是一个分子, 每个分子发出的拉曼光取平均值^[44]:

$$G = |1 + 2g_0 + 2g + 4gg_0|^2 \quad G \propto \left(\frac{a}{a+H} \right)^{10}$$

胡冰^[45-46]等按照经典的电磁理论, 进行了理论计算。由边界电势条件可以得到电位移矢量的法向分量在球的边界处是连续的, 在 $\mathbf{r} = \mathbf{a}$ 处的电场强度及增强因子分别为:

$$E_e = \frac{3\epsilon_1}{\epsilon_1 + 2\epsilon_0} E_0 \quad G = \left| \frac{E_e}{E_0} \right|^2 = \frac{9(\text{Re}\epsilon_1^2 + \text{Im}\epsilon_1^2)}{(\text{Re}\epsilon_1 + 2\epsilon_0)^2 + \text{Im}\epsilon_1^2}$$

当 $\text{Re}(\epsilon_1 + 2\epsilon_0) = 0$ 、 $\text{Im}\epsilon_1$ 很小时, G 值将变得很大, 这就是表面等离子体共振效应。

对于吸附在金属球形颗粒上的分子, 从电磁场理论的角度, 满足下列条件时能得到较强的 SERS 效应: (1) 颗粒的尺寸必须小于入射电磁波的波长 (2) 激发频率或散射频率满足表面等离子体的共振条件 (3) 分子不能距表面太远。电磁场增强的长程效应在 5nm 以内比较明显, 大于 5nm 时电磁场增强的效应将迅速减弱^[47]。

1.3.2 化学增强机理 (CM)

电磁场增强机理能够解释大多数的表面 SERS 现象, 但仍存在一些用电磁场增强机理无法解释的实验现象, 表明导致 Raman 信号增强的还存在其它

因素^[27, 48-49]。如:

(1) 对吸附于特定表面上的所有分子, 电磁场增强机理对所有分子的增强贡献应该是一致的。 N_2 和CO分子的Raman散射截面非常接近, 增强因子应该相差不多, 但在相同实验条件下, Raman 散射的强度的实验结果却相差200倍, 电磁场增强机理对这一现象无法解释^[50]。

(2) SERS现象依赖于待测分子在基底上的吸附模式。低浓度的吡啶分子与基底之间主要发生物理吸附, 观察不到吡啶的Raman信号; 而只有当吡啶增大到一定浓度时, 吡啶和增强基底通过N原子上的孤对电子化学吸附时, 才能观察到吡啶分子的SERS增强^[51-52]。

(3) 并不是所有吸附在基底上的分子都产生SERS增强, 只有那些吸附在基底表面热点上的分子, 才能观察到明显的SERS增强^[53-55]。

分子吸附到基底表面, SERS基底和吸附分子之间会通过相互作用形成新的化学键, 导致分子极化率、拉曼散射截面发生变化, 从而使Raman信号增强。在光诱导的作用下, 金属和吸附物之间通过发生电荷转移形成新的表面金属配合物, 在可见光区产生共振被认为是化学增强的原因。电荷转移 (Charge transfer, CT) 模型^[48, 56-58]理论认为: 吸附分子和作为SERS基底的金属表面的原子或原子簇之间发生化学作用, 在某一波长激发光的照射下, 吸附分子最高占据分子轨道 (Highest occupied molecular orbital, HOMO) 的电子跃迁到金属的费米能级上, 或金属费米能级上的电子被激发到吸附分子的最低未占据分子轨道 (Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 上。以金属到吸附分子的CT为例, 其过程为^[59]:

(1) 当入射光照射金属时, 金属会产生电子空穴对, 处于费米能级 (EF) 附近的电子被激发到比费米能级更高的轨道上, 在费米能级以下的轨道上会产生电子空穴, 即在金属一侧产生了电子-空穴对。

(2) 受激电子转移到吸附分子的最低未占据分子轨道(LUMO)上, 吸附分子与金属基底发生耦合, 电子跃迁到吸附分子的LUMO轨道。

(3) 跃迁到吸附分子LUMO轨道能级上的的电子反跃迁回到金属时, 吸附分子就将处于振动激发态。

(4) 返回到金属的电子与金属内部的电子空穴复合, 发射出Raman散射光子。

在电荷转移 (CT) 过程中, 电子空穴对的产生和电子跃迁到分子的LUMO轨道上起决定性作用。通过改变激发光波长, 可以实现有效的电荷转移, 称为激发光调谐效应。其次, 吸附分子和基底之间化学作用的强弱决定了电子转移到吸附分子LUMO轨道的几率以及电子在吸附分子上弛豫时间的长短。这就要求SERS基底表面具有一定的粗糙度, 有利于分子与基底之

间形成有效的表面化合物,另外合适的粗糙度也决定了返回的电子能否和电子空穴之间的顺利复合。

由此可见,电荷转移(CT)模型强调分子与金属基底间的吸附通过形成化学键产生的化学吸附。电荷转移仅在第一层吸附分子和金属表面之间产生,当吸附分子与金属表面间距逐步增大时,SERS效应会很快减弱,也即增强表现为第一层效应(短程性)^[60-61],另外在某些体系中,分子和金属之间通过其它的修饰层形成了电荷传递的通道,吸附的第二层分子也可能由与电荷转移引起SERS增强。

1.4 表面增强拉曼光谱技术的应用

1.4.1 SERS在食品卫生安全检测中的应用

如果没有必要的防护措施,食物在后期储存、运输过程中,由于储存条件的不当、运输过程中没有采取有效的隔离、防护措施,食物发霉变质或受到污染会产生对人体有害甚至致癌的物质;为了提高食物的风味、口感、增加食品的稳定性,在生产过程中往往会加入一些防腐剂、食品添加剂,添加剂的量如果没有严格控制的话,也会对健康带来潜在的风险。食品中化学危害残留超标是主要的食品安全问题之一,所以对食品中可能会对人体健康有害物质的检测就非常有必要。SERS技术在进行样品分析时,其处理简单、操作步骤简便、检测速度快、灵敏度高、可实现痕量检测、测量仪器可便携的特点,初步展示了其和其它分析检测方法相比独特的优势。

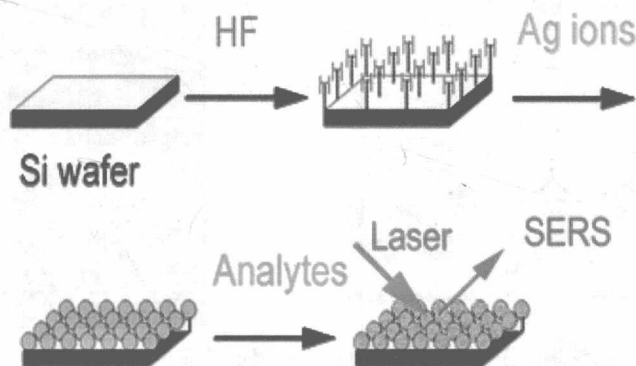


图1-4 Si片上刻蚀的Ag纳米阵列实验流程图

Lin和Shao等^[62-64]分别采用Si片上刻蚀的Ag纳米阵列、Au纳米阵列、