

# 高性能微纳结构SERS 基底构筑与应用研究

黄剑◎著



中國石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

# 高性能微纳结构 SERS 基底构筑与应用研究

黄剑 著

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书根据教育部教学指导委员会制定的关于分析化学及相关专业仪器分析课程的基本内容和要求,参考国内外近年出版的分析化学、仪器化学或分子光谱学专著编写而成。全书分为分子振动光谱学基础、分子振动光谱学应用研究两大部分,重点介绍各类分子光谱分析方法的基本理论、基础知识和基本操作。为便于读者阅读,书后附有本书所涉及的主要符号。本书亮点是增加了有关最新研究领域分子光谱学特别是SERS领域的分析方法、经典的应用。

本书适用于应用化学、分析化学、仪器分析、药物化学、材料化学等专业学生参考学习;使学生树立正确的分子光谱分析概念,具有初步分析问题、解决问题的能力,熟悉和掌握各种分子光谱分析检测仪器的基本构造和操作技能,为日后的各门专业课奠定良好的基础。

### 图书在版编目(CIP)数据

高性能微纳结构 SERS 基底构筑与应用研究 / 黄剑著.  
—北京:中国石化出版社,2019.11  
ISBN 978-7-5114-5582-6

I. ①高… II. ①黄… III. ①纳米技术-应用-金属  
表面处理-研究 IV. ①TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 246065 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者  
以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

### 中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)57512500

发行部电话:(010)57512575

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京艾普海德印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

\*

710×1000 毫米 16 开本 13 印张 209 千字

2019 年 11 月第 1 版 2019 年 11 月第 1 次印刷

定价:69.00 元

# 前言



表面增强拉曼散射(Surface-enhanced Raman Scattering, SERS)技术因具有灵敏度高、特异性强、水干扰小、检测条件温和以及可提供指纹图谱信息等优势,在生物医学、疾病诊断、环境监测、食品药品监管等众多领域受到了广泛的关注。三维(Three Dimension, 3D)微纳米结构因其高密度的分层支架、较高的比表面积、丰富的吸附位点和良好的吸附能力而逐渐成为 SERS 基底构建不可忽略的一类重要材料。针对各种不同的应用需求,设计并构建性能优良且成本低廉的 SERS 基底一直是 SERS 领域研究热点,也是推动 SERS 技术广泛应用于实际分析和定量检测的关键所在。

本书在阐述拉曼光谱及表面增强拉曼散射基础上,分别介绍了高性能微纳结构 SERS 基底的分类、构筑及运用。集中阐述了高性能 3D SERS 基底、针尖型 SERS 基底的制备与应用,重点介绍了其相关应用。

全书共分为 9 章。第 1 章介绍了拉曼光谱及表面增强拉曼散射的基础知识与增强机理。第 2~4 章分别介绍了高性能 SERS 基底的分类、制备及多样性运用。第 5~8 章,介绍了针尖状硅(Si)纳米线和几类典型 3D 微纳米结构的生长原理、结构演变机制以及拉曼增强特性。其中,第 6 章介绍了湿化学法合成 3D 结构 Ag 枝晶微纳米 SERS 基底;第 7 章介绍了 AgNPs 修饰的 3D 异质 ZnO/Si 纳米狼牙棒阵列结构 SERS

基底；第8章介绍了一种表面清洁、可循环利用的3D微纳米结构SERS基底的构筑及其应用。第9章则介绍了基于LSPR/SPPs耦合增强机制的聚苯胺-贵金属复合SERS基底的构筑与应用。

本书的撰写以及书中大部分的研究内容(第5~8章)都得到了西安交通大学赵永席教授、徐可为教授、马大衍高工等的指导与支持，在此向三位恩师表示由衷的感谢。

本书获西安石油大学优秀学术著作出版基金资助出版，同时获国家自然科学基金项目(11847140)、陕西省自然科学基金项目(2019JQ-490)和陕西省教育厅专项科研项目(18JK0609)资助出版，在此，作者表示衷心的感谢。并感谢西安石油大学博士助推计划、研究生创新与实践能力的培养项目(YCS18111007、YCS18112028、YCS18112026)、陕西省大学生创新创业训练计划项目(201819060)的支持与资助。

研究生雷哲参与了本书第7章的实验设计与改进、数据处理及部分撰写工作；研究生张倩参与了本书第8章的实验优化、数据采集/整理及部分撰写工作；研究生刘敬宇参与了第6章的对比方案设计、数据分析及部分撰写工作。学生周赛、陈瑞、段美、李天资、雷雨田等参与了第5章、第9章的后续实验方案设计与实验改进，完成了第5章及第9章的部分撰写工作。全书由黄剑统稿。

由于作者水平有限，加之时间仓促，书中的疏漏和不妥之处在所难免，敬请读者指正。

# 目 录



<b>1 拉曼散射及表面增强拉曼散射(SERS)</b> .....	( 1 )
1.1 拉曼散射介绍 .....	( 2 )
1.2 表面增强拉曼散射介绍 .....	( 4 )
1.2.1 表面增强拉曼散射的起源与发展 .....	( 4 )
1.2.2 表面增强拉曼散射增强机理 .....	( 5 )
1.2.3 表面增强拉曼散射的特点 .....	( 8 )
<b>2 高性能微纳结构 SERS 基底分类</b> .....	( 11 )
2.1 贵金属溶胶 SERS 基底 .....	( 12 )
2.2 贵金属电极 SERS 基底 .....	( 12 )
2.3 金属薄膜 SERS 基底 .....	( 13 )
2.4 复合 SERS 基底 .....	( 13 )
2.4.1 双金属复合 SERS 基底 .....	( 13 )
2.4.2 氧化物复合 SERS 基底 .....	( 14 )
2.4.3 柔性材料复合 SERS 基底 .....	( 14 )
2.5 多功能 SERS 基底 .....	( 15 )
2.5.1 可循环再用的 SERS 基底 .....	( 15 )
2.5.2 磁性 SERS 基底 .....	( 16 )
2.5.3 新型高活性 SERS 基底 .....	( 17 )

3	高性能微纳结构 SERS 基底的构建	( 19 )
3.1	贵金属纳米颗粒的多层组装	( 21 )
3.2	固相阵列的分层组装(模板法)	( 22 )
3.3	纳米光刻法	( 25 )
3.4	纳米压印技术	( 26 )
3.5	疏水界面的液滴蒸发	( 26 )
4	高性能微纳结构 SERS 基底的应用	( 29 )
4.1	环境监测与公共安全	( 30 )
4.2	疾病诊断	( 32 )
4.3	文物鉴定与修复	( 33 )
4.4	反应监测	( 34 )
4.5	食品安全检测	( 35 )
4.5.1	食品添加剂的检测	( 36 )
4.5.2	农药/兽药残留的检测	( 37 )
4.5.3	水产品防腐剂的检测	( 37 )
4.6	水体污染物的检测	( 37 )
4.7	生物研究	( 38 )
4.7.1	病菌检测	( 38 )
4.7.2	真菌毒素检测	( 39 )
4.7.3	生物大分子	( 40 )
4.7.4	生物传感	( 40 )
4.8	医学研究	( 41 )
4.8.1	医学成像	( 41 )
4.8.2	医疗诊断	( 42 )
4.8.3	药学研究	( 43 )
4.8.4	DNA 检测	( 44 )

4.9	催化方面 .....	( 44 )
4.10	高性能微纳结构 SERS 基底存在的问题与挑战 .....	( 45 )
4.10.1	高灵敏度、高重现性微纳结构 SERS 基底构建 .....	( 45 )
4.10.2	表面清洁的 SERS 基底是高质量 SERS 检测的前提 .....	( 45 )
4.10.3	多功能、可循环利用复合 SERS 基底研发新方向 .....	( 46 )
4.10.4	定量分析是 SERS 超灵敏分析领域的重大挑战 .....	( 46 )
4.10.5	便携式拉曼光谱仪的应用 .....	( 46 )
5	针尖型高性能 SERS 基底的制备与应用 .....	( 47 )
5.1	引言 .....	( 48 )
5.2	实验设备 .....	( 49 )
5.2.1	CVD 水平管式炉 .....	( 49 )
5.2.2	PECVD 沉积系统 .....	( 49 )
5.3	样品制备(针尖状 Si 纳米线的制备) .....	( 50 )
5.3.1	衬底清洗 .....	( 50 )
5.3.2	催化剂负载 .....	( 50 )
5.3.3	针尖状 Si 纳米线的生长 .....	( 50 )
5.4	分析表征方法 .....	( 50 )
5.4.1	扫描电子显微镜 .....	( 50 )
5.4.2	透射电子显微镜 .....	( 51 )
5.4.3	X 射线衍射 .....	( 51 )
5.4.4	X 射线光电子能谱 .....	( 52 )
5.4.5	拉曼光谱与紫外可见吸收光谱 .....	( 52 )
5.5	SERS 检测与分析 .....	( 52 )
5.5.1	SERS 分析检测原理 .....	( 52 )
5.5.2	SERS 分析检测设备 .....	( 53 )
5.5.3	SERS 分析检测流程 .....	( 53 )

5.6	主要实验过程 .....	( 54 )
5.7	实验结论与分析 .....	( 54 )
5.7.1	Si 纳米针的设计与构建 .....	( 54 )
5.7.2	针尖状 Si 纳米线的界面演变机制分析 .....	( 57 )
5.7.3	伽伐尼置换构建 AgNPs/针尖状 Si 纳米线 SERS 基底 .....	( 61 )
5.7.4	AgNPs/针尖状 Si 纳米线 SERS 基底增强性能分析 .....	( 65 )
5.8	小结 .....	( 66 )
<b>6</b>	<b>三维分级结构高性能 SERS 基底的设计与应用 .....</b>	<b>( 69 )</b>
6.1	引言 .....	( 70 )
6.2	AgNPs 修饰的仙人掌状 Ag 枝晶/Si 纳米针 SERS 基底的制备 .....	( 71 )
6.2.1	衬底预处理 .....	( 71 )
6.2.2	构建 Ag 枝晶微纳米结构 .....	( 71 )
6.2.3	Ag 枝晶表面 Si 纳米针的嫁接生长 .....	( 71 )
6.2.4	Si 纳米针表面 AgNPs 的修饰 .....	( 72 )
6.3	主要实验过程 .....	( 72 )
6.4	实验结论与分析 .....	( 72 )
6.4.1	仙人掌状 SERS 基底的设计与构建 .....	( 72 )
6.4.2	枝晶表面 Si 纳米针的嫁接与表征 .....	( 74 )
6.4.3	AgNPs 修饰的仙人掌状 Ag 枝晶/Si 纳米针 .....	( 77 )
6.4.4	仙人掌状复合 SERS 基底增强特性分析 .....	( 80 )
6.4.5	复合 SERS 基底对 MG 的高灵敏检测 .....	( 84 )
6.4.6	复合 SERS 基底的实际应用——湖水中 MG 的定量分析 .....	( 89 )
6.4.7	Si 针尖的嫁接机理分析 .....	( 90 )
6.5	小结 .....	( 91 )
<b>7</b>	<b>仿生有序阵列 SERS 基底的构建及超灵敏分析 .....</b>	<b>( 93 )</b>
7.1	引言 .....	( 94 )

7.2	AgNPs 修饰的 ZnO/Si 纳米狼牙棒阵列 SERS 基底的制备	( 95 )
7.2.1	制备 ZnO 纳米棒阵列	( 95 )
7.2.2	ZnO/Si 纳米狼牙棒阵列结构的构建	( 95 )
7.2.3	Si 针尖表面 AgNPs 的原位沉积	( 96 )
7.3	主要实验过程	( 96 )
7.4	实验结论与分析	( 97 )
7.4.1	狼牙棒 SERS 基底的设计原理	( 97 )
7.4.2	ZnO/Si 纳米狼牙棒阵列的生长与调控	( 98 )
7.4.3	AgNPs 的修饰与表征	( 100 )
7.4.4	复合 SERS 基底增强特性分析	( 104 )
7.4.5	复合 SERS 基底对三聚氰胺的高灵敏检测	( 108 )
7.4.6	牛奶中三聚氰胺的实际分析检测	( 110 )
7.4.7	径向生长机制与 Si 纳米针的嫁接	( 111 )
7.5	小结	( 112 )
8	多功能 SERS 基底的绿色合成及可再生性研究	( 115 )
8.1	引言	( 116 )
8.2	蒲公英状 Ag/WO <sub>3-x</sub> (0<x<0.28) 可循环 SERS 基底绿色合成	( 118 )
8.2.1	水热反应法制备蒲公英状 WO <sub>2.72</sub> 刺球结构	( 118 )
8.2.2	原位氧化还原沉积 AgNPs	( 118 )
8.3	多功能 SERS 基底的绿色合成过程	( 118 )
8.4	多功能 SERS 基底性能研究及应用分析	( 119 )
8.4.1	蒲公英状 Ag/WO <sub>3-x</sub> (0<x<0.28) 可循环 SERS 基底的设计	( 119 )
8.4.2	三类 WO <sub>2.72</sub> 微纳米结构的制备及其生长机制	( 120 )
8.4.3	氧化物支架的金属化——AgNPs 的原位负载与优化	( 125 )
8.4.4	蒲公英状 SERS 基底的增强特性及重现性评估	( 131 )
8.4.5	蒲公英状 SERS 基底循环特性分析	( 134 )

8.4.6	农药残留的超灵敏检测 .....	(139)
8.4.7	蒲公英状 SERS 基底的稳定性分析 .....	(142)
8.4.8	果皮表面农残的实际检测 .....	(146)
8.5	小结 .....	(148)
9	<b>基于 LSPR/SPPs 耦合增强机制的聚苯胺-贵金属复合 SERS 基底的 构筑与应用研究 .....</b>	<b>(151)</b>
9.1	引言 .....	(152)
9.1.1	拉曼光谱概述 .....	(154)
9.1.2	拉曼光谱仪的结构 .....	(154)
9.1.3	拉曼光谱的优点及缺点 .....	(155)
9.1.4	表面增强拉曼光谱概述 .....	(156)
9.1.5	高热点 SERS 基底总体研究进展 .....	(159)
9.1.6	导电高分子 PANI 概述 .....	(160)
9.1.7	PANI/贵金属复合材料的研究现状 .....	(161)
9.2	实验所需试剂及仪器 .....	(162)
9.3	实验材料制备 .....	(162)
9.4	材料的测试表征 .....	(162)
9.4.1	扫描电子显微镜分析 .....	(162)
9.4.2	X 射线衍射分析(XRD) .....	(162)
9.4.3	傅里叶变换红外光谱分析(FT-IR) .....	(163)
9.4.4	表面增强拉曼散射(SERS)光谱测试 .....	(163)
9.5	Ag/PANI 纳米复合材料的制备 .....	(163)
9.5.1	苯胺预处理 .....	(164)
9.5.2	PANI 的合成 .....	(164)
9.5.3	Ag/PANI 纳米复合材料的制备 .....	(164)
9.6	实验结论与分析 .....	(165)
9.6.1	Ag/PANI 纳米复合材料的结构 .....	(165)

9.6.2	Ag/PANI 纳米复合材料的 XRD 检测 .....	(165)
9.6.3	Ag/PANI 纳米复合材料的 FT-IR 检测 .....	(166)
9.6.4	Ag/PANI 纳米复合材料的 SERS 检测 .....	(168)
9.7	Ag/PANI 纳米复合 SERS 基底的应用研究 .....	(172)
9.7.1	PANI 及 Ag/PANI 纳米复合材料 .....	(172)
9.7.2	Ag/PANI 纳米复合 SERS 基底对苏丹红 III 的拉曼检测 .....	(172)
9.8	小结 .....	(173)
附录	本书主要符号表 .....	(175)
参考文献	.....	(177)

# 1

## 拉曼散射及表面增强拉曼散射 (SERS)

## 1.1 拉曼散射介绍

光散射是指光束通过不均匀介质时部分光线偏离原方向而向四周散开的现象，这种现象在日常生活中普遍存在，如蓝色的天空、洁白的云彩、绚丽的彩虹等等。当散射光频率与入射光相比未发生变化时，表明该散射过程只有光的传播方向发生了改变，而没有进行能量交换，我们称之为弹性散射，主要包含瑞利散射、米氏散射等。然而，拉曼散射是一种分子与光子相互作用而引起的非弹性散射，除了光的传播方向发生变化外，光子与分子之间也发生了一定的能量交换。

早在 1923 年，A. G. Smekal 等人<sup>[1]</sup>曾在理论上预言：在光的散射过程中，假使分子的状态发生改变，则入射光与分子会发生能量交换，并最终导致散射光的频率发生变化。五年之后，印度物理学家 C. V. Raman 证实了这一预测，他在利用水银灯照射研究苯、甲苯、水以及其他多种流体基质时，发现散射光中除了有与入射光频率相同的谱线外，还存在部分入射光频率发生变化且强度极其微弱的谱线<sup>[2,3]</sup>。同年，苏联物理学家 L. I. Mandelstam 和 G. S. Lardsberg 在石英晶体中也各自独立地发现了同样的现象，他们称之为“联合散射光谱”。

同红外吸收光谱一样，拉曼散射光谱亦携带有散射物质丰富的分子结构信息，它们均属于分子内化学键振动光谱，并可快速反映出分子的化学键、特征官能团等指纹特性，这对于深入研究分子的转动或振动结构具有独特的优势。如图 1-1 所示，拉曼散射遵循以下原则：分子以固有频率  $\nu_i$  振动，极化率也以  $\nu_i$  为频率做周期性变化。在频率为  $\nu_0$  的入射光作用下， $\nu_0$  与  $\nu_i$  相互耦合产生了  $\nu_0$ 、 $\nu_0 + \nu_i$  和  $\nu_0 - \nu_i$  三种频率，而频率为  $\nu_0$  的光即瑞利散射光。在散射光谱中，激发线的两侧对称地伴有频率为  $\nu_0 \pm \nu_i$  的谱线，其中低频一端的谱线称为斯托克斯线或红伴线，高频一端的谱线称为反斯托克斯线或紫伴线。频率差  $\nu_i$  与入射光频率  $\nu_0$  无关，通常由散射物质的性质决定，每种散射物质都有自己特定的频率差，其中有些与介质的红外吸收频率相一致。研究表明，绝大多数的斯托克斯散射要比反斯托克斯散射更强，因此，研究人员主要采用斯托克斯散射来体现拉曼散射。由于散射光子的频率均印随入射光子的频率而发生变化，

所以在拉曼散射光谱中得到的谱峰振动频率为拉曼频移，它们对应于分子振动能级的改变。

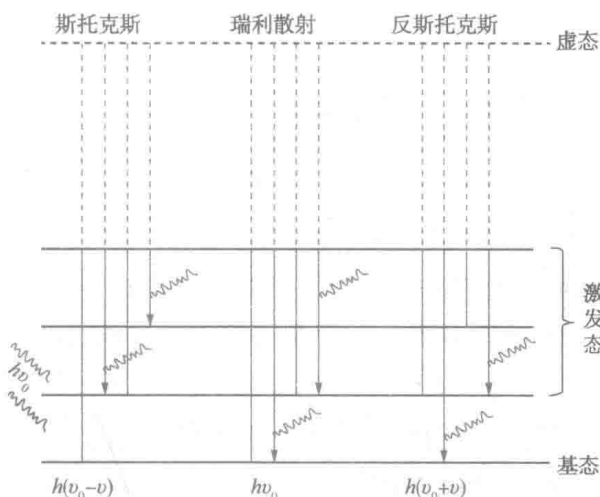


图 1-1 拉曼散射量子跃迁示意图

20 世纪 30 年代，E. Placzek 等人系统地阐述了拉曼散射效应的基本原理，并展望了拉曼技术的应用和发展前景。此后，基于拉曼散射效应而构建的拉曼光谱分析法曾一度成为分子结构解析的重要工具。与其他类型的分子振动光谱相比较，拉曼散射光谱具有很多独特的优点：①制样简单，样品需求量小；②检测过程中不会破坏样品，可实施各类无损检测；③水对拉曼散射的干扰极小，特别适合于各种生物试样和含水样品的直接检测，同时亦可根据检测需求快速变换激发光源波长；④测试周期短，分析速度快，结果准确可靠。

当然，拉曼散射光谱也存在一些不可忽略的问题，例如：①测试结果易受荧光干扰，即荧光信号很容易将拉曼散射信号湮没；②检测灵敏度低；③在痕量分析和单分子检测等领域的应用研究相对比较匮乏。因此，广大的科研人员一直致力于降低荧光干扰，提高拉曼检测的灵敏度等方面的研究，大量新技术的出现也极大地推动了拉曼散射的高速发展和实际应用，如共振拉曼光谱 (Resonance Raman Spectroscopy, RRS)<sup>[4-6]</sup>、傅里叶变换拉曼光谱 (Fourier Transform Raman Spectrometry, FT-RS)<sup>[7-9]</sup>、针尖增强拉曼散射光谱 (Tip-enhanced Raman Scattering, TERS)<sup>[10-14]</sup>、相干反斯托克斯拉曼散射 (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering, CARS)<sup>[15-17]</sup> 以及表面增强拉曼散射光谱 (Surface-enhanced Raman Spectroscopy, SERS) 等等<sup>[18-26]</sup>。

## 1.2 表面增强拉曼散射介绍

### 1.2.1 表面增强拉曼散射的起源与发展

表面增强拉曼散射(Surface-enhanced Raman Scattering, SERS)是指一些待测物分子吸附于粗糙的贵金属(如 Au<sup>[27,28]</sup>、Ag<sup>[29,30]</sup>、Cu<sup>[31,32]</sup>、Ni<sup>[33,34]</sup>等)或贵金属纳米颗粒胶体表面时,其拉曼散射信号得到显著增强的现象<sup>[35]</sup>。英国科学家 Fleischmann 等人于 1974 年采用电化学氧化还原法对光滑的银电极进行多次粗糙化处理后,首次获得了银电极表面单层吡啶分子的高质量拉曼光谱图<sup>[36]</sup>。他们一致认为这一奇特的光学增强现象归因于电极的粗糙化而引发的表面积增加(有效表面积的增加使得更多的待测物分子能快速地吸附在电极表面,进而提供增强的拉曼信号)<sup>[37]</sup>。

1977 年, Creighton<sup>[38]</sup>和 Van Duyne<sup>[39]</sup>两个研究团队也各自独立地发现,吸附在粗糙银电极表面的单个吡啶分子要比溶液中单个吡啶分子的拉曼散射信号强约百万倍。随后,他们指出这是一种与粗糙表面相关的表面增强效应。这一研究成果的公布轰动了学术界并引起了科研人员的广泛关注。人们将这种因分子吸附或接近粗糙贵金属表面而产生的拉曼信号显著增强的现象,命名为 SERS 效应。然而,通过进一步的理论计算发现,粗糙化处理后的银电极其有效表面积仅增加了约 10 倍,而吸附在该电极表面吡啶分子的拉曼信号却提高了  $10^5 \sim 10^6$  倍。显然,将这种增强作用简单地归结为粗糙电极表面有效表面积的提高和吸附分子数量的增加是不科学的。Van Duyne 认为这种增强是由于电磁增强引起的,而 Creighton 则将其归因于电荷转移机制。

基于 SERS 效应的分析检测技术,由于具有灵敏度高、选择性强,且能提供分子水平的指纹信息等优点而被广泛研究。在先前的应用研究中,该技术常被应用于各类痕量待测物的超灵敏分析检测,其检测灵敏度甚至可低至单分子水平。例如, Nie 等人报道了银纳米颗粒(Ag nanoparticles, AgNPs)表面单分子的 SERS 光谱,使得 SERS 检测能力达到单分子级别<sup>[41]</sup>。Hou 等人则采用 TERS 技术首次实现了单分子的拉曼成像(见图 1-2),该研究成果突破了传统光学成像中衍射极限的瓶颈,并成功将空间成像的分辨率提高到纳米尺度以下<sup>[40]</sup>。

经过 40 多年的高速发展，SERS 技术极大地促进了拉曼检测、表面分析、光学成像、催化传感以及医疗诊断等领域的发展与延伸，并且展示出良好的应用前景<sup>[42,43]</sup>。

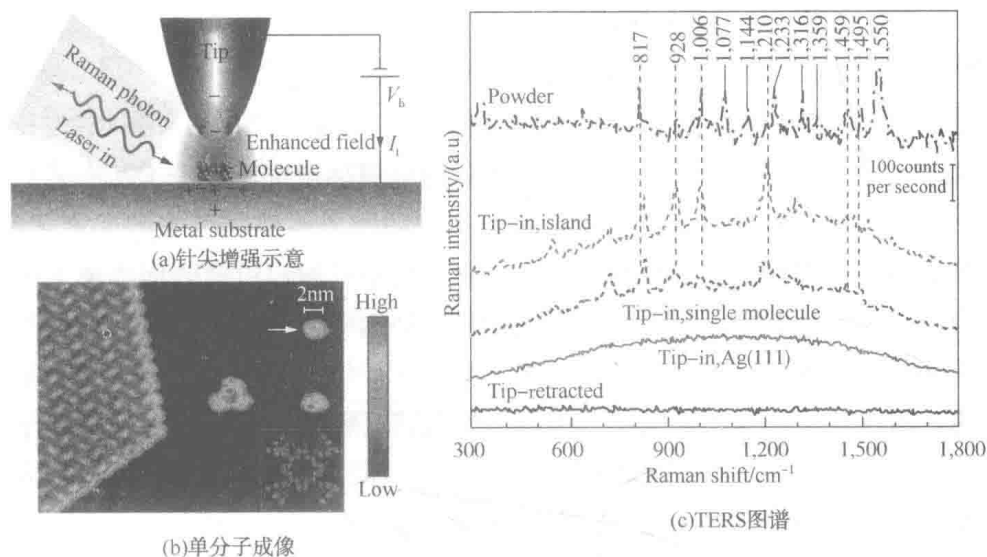


图 1-2 单分子成像与 TERS 技术<sup>[40]</sup>

## 1.2.2 表面增强拉曼散射增强机理

自 SERS 效应被发现以来，SERS 基底的增强机理长期困扰着广大科研人员并阻碍着 SERS 技术的发展与应用。迄今为止，关于 SERS 机理的探讨一直是 SERS 研究领域最重要的热点课题之一。根据经典电磁理论分析，拉曼散射是由待测分子结构中原子间的振动引发的，拉曼散射的强度  $I$  正比于分子感应偶极矩  $P$  的平方，即  $I \propto P^2$ 。然而  $P = \alpha \cdot E$ ，其中  $\alpha$  为分子极化率， $E$  为电场强度。根据上式可知，SERS 基底的增强效应主要来源于两部分，即待测分子的极化率改变和分子附近的局域电场强度。

当所涉及的理论 and 模型主要集中分析待测分子或基底表面的局域电场  $E$  的增强时，由此所推导得出的增强机理大多为电磁场增强机理，也称之为物理增强。同理，当所涉及的理论及模型主要围绕分子极化率  $\alpha$  的改变时，与之相对应地增强机理则为电荷转移增强机理，或称之为化学增强。然而，研究人员发现上述两类普遍被人们所接受的增强机理均只能解释部分实验现象，并不适用于所有的实验结果。最近的研究表明，这两类增强机制在很多体系中均同时存