

存在热点效应(hot spot), 即当入射激光的电场方向与两个粒子的连线平行时, 粒子之间的电磁耦合程度随粒子间距的减小而急剧增加, 当粒子互相靠近直至几乎接触时, 检测分子处于其间狭缝的位点上电场最强, SERS 效应也显著增强。为了得到这种热点, 可以采用多种方法合成 Au 纳米粒子的二聚体、多聚体, 如用 DNA、有机桥联分子、固相方法、不对称修饰等得到 Au 纳米粒子的二聚、多聚体。上一章中, 介绍了我们可以成功的合成出 Au@SiO₂@Au 三层结构, 这种结构中两层 Au 之间的间距可以通过改变 SiO₂ 层厚度来调控, 期望除了在粒子与粒子之间, 在壳层之间也能产生热点效应, 以达到更好的拉曼增强效果。我们选用两种有机分子——4-巯基吡啶和 2-萘硫酚, 将它们通过 Au-S 键的作用吸附到上述合成的分子上, 进行了初步的拉曼检测, 并同吸附到普通 Au 粒子及其它中间过程产物上的拉曼信号进行比较。

4.2 实验方法

4.2.1 仪器试剂

1. 仪器

富里叶变换拉曼光谱仪(型号 910): 美国 Nicolet

恒温混匀仪(MS-100-C): 杭州奥盛仪器有限公司

2. 试剂

对巯基吡啶 4-Mercaptopyridine C₅H₅NS(>96%): ACROS organics

2-萘硫酚 2-Thionaphthol(>98%): Alfa Aesar

4.2.2 拉曼样品制备及测试条件

进行拉曼测试时, 为了使拉曼探针分子更好的与我们合成的 Au 多层结构结合, 并且分布均匀, 我们选择了可以利用 Au-S 键在金表面自发形成自组装单分子膜的含有巯基的两种有机化合物: 对巯基吡啶(4-MP)和 2-萘硫酚。拉曼测试样品的制备方法为: 配制 10⁻⁵mol/L 的巯基吡啶水溶液和 10⁻⁵mol/L 的 2-萘硫酚的乙醇溶液, 分别将其与合成的不同 Au 壳覆盖度、Au 核大小、SiO₂ 壳厚度的 Au@SiO₂@Au 多层核壳结构纳米粒子的溶胶混合, 振荡过夜(12 小时左右)。其它作为参比的为不同阶段产物的溶液与拉曼探针分子等体积混合, 包括: Au 纳米颗粒、Au@SiO₂、SiO₂@Au、Au@SiO₂ 吸附小金颗粒的溶液, 以及探针分子

溶液巯基吡啶水溶液和 2-萘硫酚的乙醇溶液。

实验测试所用拉曼光谱仪为美国 Nicolet 910 富里叶变换拉曼光谱仪。该系统采用共焦显微技术,使用 edge filter 过滤激光线,800 cm 焦距分光,电荷耦合器件(Charge coupled device, CCD)阵列为探测器。采用激发波长为 632.81nm 的 He-Ne 激光器为激发光源,功率 25mW,单色器为全息光栅(1800grooves/mmol/L),光谱分辨率 1cm⁻¹,拉曼信号在背向收集,循环次数为 5,扫描范围为 400cm⁻¹~1800cm⁻¹。测试时将液体样品装入比色池中,放入液体测试台中,直接测试液体的拉曼光谱。

4.3 实验结果及讨论

直接利用 10⁻⁵mol/L 的巯基吡啶水溶液进行拉曼光谱检测,未观察到其特征拉曼峰,即使将浓度提高到 10⁻²mol/L 也只得到如图 4-5 中 a 所示的结果,仅在 800 cm⁻¹ 多和 1600 cm⁻¹ 多有非常弱的出峰,难于用于拉曼检测。而将 10⁻⁵mol/L 的巯基吡啶水溶液同我们合成的 Au@SiO₂@Au 三层结构的溶液混合,让其吸附于核壳纳米粒子上,其拉曼光谱如图中 b 所示,拉曼信号有明显的增强,出峰明显,因此,初步认为我们所合成的 Au@SiO₂@Au 三层结构可以作为一种表面增强拉曼的活性衬底,提高了一些物质的拉曼光谱检测限。

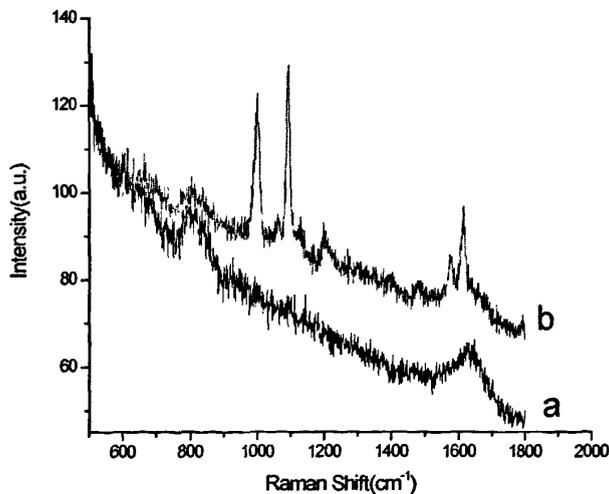


图 4-5 4-MP 溶液及其吸附到三层结构上的拉曼光谱比较

为了更好的比较,图 4-6 为将 4-巯基吡啶吸附到 Au@SiO₂@Au 三层核壳结

构形成过程中的各阶段产物上以后的拉曼光谱比较, 包括 Frens 法合成的 Au 纳米粒子(图中 a), Au@SiO₂ 核壳结构(b), Au@SiO₂ 核壳纳米粒子表面吸附一层小的 AuNPs(c), 没有金核的 SiO₂@Au 核壳结构(d), 而 e 为最终合成的 Au@SiO₂@Au 三层壳核纳米粒子。从图中的对比可以明显的看出, 吸附于三层结构上的 4-MP 的拉曼信号明显强于其他结构。a 显示金纳米粒子对其拉曼信号有较明显的增强效果, 这同文献广泛报道的 AuNPs 可以作为 SERS 衬底是一致的; 而 b 将 AuNPs 包裹上了一层 SiO₂ 壳层, 稳定性提高的同时, 却由于 SiO₂ 层的阻挡, 拉曼信号明显下降; 而 c 在 b 的基础上吸附一层极小的 THPC 还原的 AuNPs, 拉曼信号也较弱, 说明必须将吸附的 Au 长大直至形成壳层, 才能达到比较好的增强效果; d 几乎没有观察到拉曼增强, 说明和三层结构同样大小的 SiO₂@Au 核壳结构由于没有内部的 Au 核存在, 对于我们这个检测体系, 也不是好的 SERS 增强基底。由以上比较结果可以看出, 必须是 Au@SiO₂@Au 的三层壳核纳米粒子结构才能起到较好的 SERS 作用, 相信是由内外两层 Au 共同发生作用的结果。

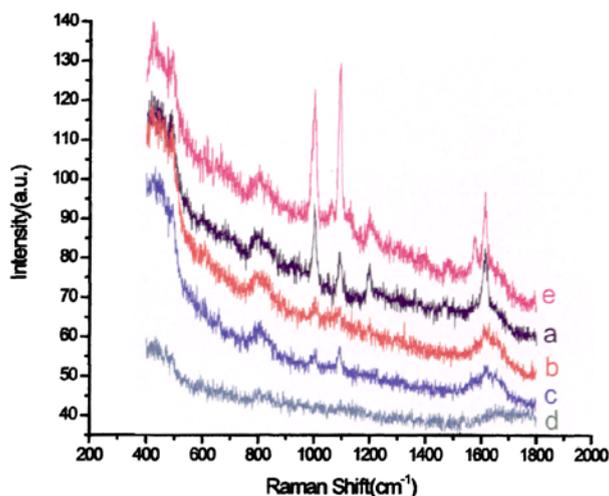


图 4-6 4-MP 吸附到三层结构形成过程中各阶段产物上的拉曼光谱比较

从第三章我们知道通过调节 Au@SiO₂ 和 K-Au 溶液的用量, 可以改变外层 Au 的覆盖度直至长成完整的 Au 壳, 因此我们研究了不同 Au 外壳覆盖度的产物的 SERS 效果。图 4-7 中 a 为 Au@SiO₂ 核壳结构硅烷化修饰后吸附了小 Au 的产物, 而 b, c, d 为加入还原剂使 Au 长大, 且三者通过调节反应物比例, Au 的

覆盖度逐渐增大，到 d 已长成完整的有一定厚度的 Au 壳，从图 4-3 中对比可以看出，随着外层 Au 的覆盖度的增加，巯基吡啶的拉曼信号也逐渐增强，长成金壳时信号最强，最适合作为 SERS 衬底。

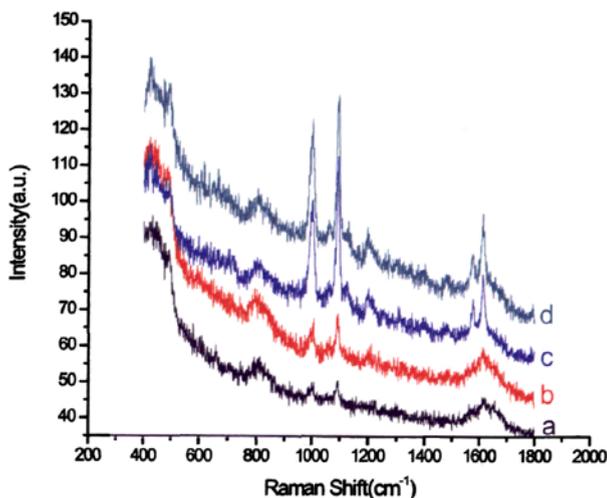


图 4-7 不同 Au 壳覆盖度产物吸附 4-MP 的拉曼光谱比较

图 4-8 是将 4-巯基吡啶吸附到不同 SiO₂ 层合成方法形成的 Au@SiO₂@Au 三层结构上的拉曼光谱的比较。图中 a 为通过 Stöber 方法在 Au 外包裹 SiO₂ 然后得到的三层结构，即 a 中产物的 SiO₂ 层较厚(>50nm)；b 为通过两步法在 Au 外包裹 SiO₂ 然后得到的三层结构，其 SiO₂ 层较 a 薄很多(20~30nm)。从图中可以看出 b 的信号明显强于 a，巯基吡啶的各特征峰较 a 出峰明显得多，说明两层 Au 之间的 SiO₂ 层变薄利于 SERS 增强信号。a、b 中所用内层 Au 核都为 Frens 法合成的 15nm 的 Au 纳米粒子，最外层的 Au 都被还原长成完整的 Au 壳。图中 c 同样为通过两步法生长的 SiO₂ 层，同 b 所不同的是采用的 Au 内核为晶种法合成的 50nm 的金纳米粒子，根据文献 50nm 的 AuNPs 的 SERS 增强应强于 15nm 的 AuNPs，但从图中结果可以看出吸附于其上的 4-MP 的拉曼信号，明显弱于 b，仅比厚 SiO₂ 层的 a 稍强，这可能是由于晶种法合成的 AuNPs 浓度低于 Frens 法合成的 AuNPs，造成形成的三层结构的浓度也明显低于 a、b，因此 SERS 增强有一定减弱。

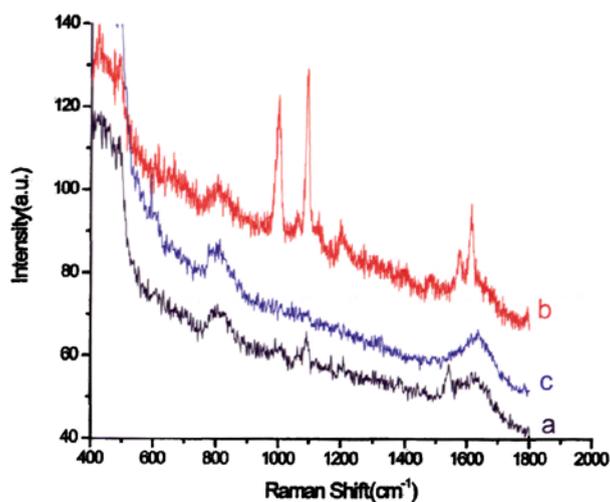


图 4-8 吸附于不同 SiO₂ 层厚度及 Au 核大小的三层结构的 4-MP 的拉曼光谱比较

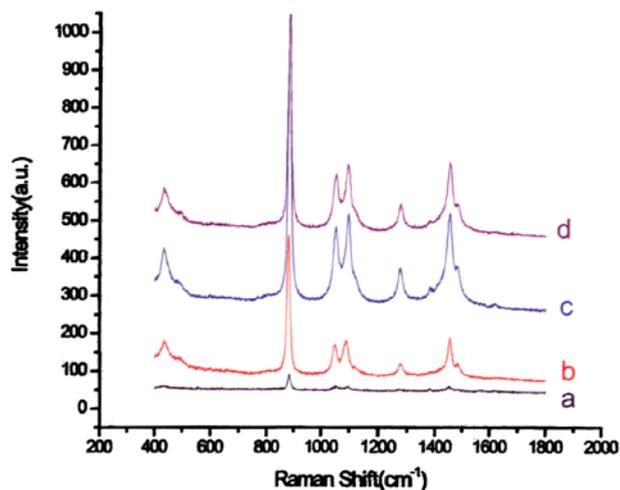


图 4-9 2-萘硫酚吸附于不同结构上的拉曼光谱比较

为了证明我们制备的多层结构产物不是仅对巯基吡啶有 SERS 效应，我们也
将 2-萘硫酚吸附于其上进行了拉曼检测，结果如图 4-9 所示。由于 2-萘硫酚难溶
于水，所以所有拉曼测试都在乙醇溶液中进行。其中 a 为单纯的 2-萘硫酚的乙醇
溶液，可以看到其有一定的拉曼信号峰；b 是将 2-萘硫酚吸附到金颗粒上的拉曼

信号,可以看出相比a有明显的增强;c、d是将拉曼探针分子吸附到Au@SiO₂@Au三层核壳结构上,其中c为Frens法合成的15nm的金核形成的三层结构,而d为晶种法合成的50nm的金纳米粒子为核的三层结构,两者的拉曼峰都比直接将探针分子吸附到AuNPs上明显增强,而且c强于d,这也与上述利用4-巯基吡啶作为拉曼探针分子的结果相一致。由此可以证明对于2-萘硫酚,三层结构也是很好的SERS衬底,且增强效果明显强于AuNPs溶胶作为衬底。

4.4 结论

本章将上一章合成的Au@SiO₂@Au三层核壳结构作为表面增强拉曼散射的活性衬底,测试了其对4-巯基吡啶和2-萘硫酚两种拉曼分子的SERS效果。测试结果表明,它对这两种分子的拉曼信号都有很好的增强效果,同单纯的拉曼分子溶液相比,检测限可以有一定提高,并且相同条件下,信号强度明显强于Au纳米粒子作为活性衬底,也强于Au@SiO₂和SiO₂@Au等过程产物,证明这种增强效果是由两层Au共同引起的。此外,还证明了随着外层Au的覆盖度增加以及SiO₂厚度的减小,SERS效果加强。预计这种结构,可以对多种物质产生SERS效应,并且可以通过调节各层的厚度,进一步优化,产生更好的SERS效果,有较广的应用前景。

总 结

本论文合成了金纳米颗粒, 将其包裹形成 $\text{Au}@SiO_2$, 并首次合成了 $\text{Au}@SiO_2@Au$ 核壳纳米粒子, 并利用这种结构进行SERS检测, 得到如下结果:

1. 通过 Frens 法以及巯基丁二酸为还原剂和保护剂的晶种法合成不同粒径的金纳米粒子(15nm~100nm), 粒径尺寸可以调控, 得到的纳米粒子的单分散性可以满足, 随粒径增加单分散性变差。UV-Vis 吸收光谱显示金的表面等离子共振吸收峰随粒径的增加, 发生红移。以上方法合成的金溶胶可以在几周内稳定存在。

2. 通过 Stöber 方法和两步法两种方法, 在之前分别利用 Frens 法和晶种法制得的 15nm 和 50nm 的金纳米粒子的基础上, 生长 SiO_2 壳层, 得到了 $\text{Au}@SiO_2$ 核壳复合粒子的结构。通过 Stöber 方法得到的 SiO_2 壳层厚度在 50nm 到几百纳米之间可调; 而两步法可以得到单 Au 核率更高的、壳层厚度在 20nm~30nm 的 $\text{Au}@SiO_2$ 核壳粒子。

3. 将以上合成的 $\text{Au}@SiO_2$ 结构的 SiO_2 外壳进行硅烷化修饰, 然后吸附小金纳米粒子, 再加入用碳酸钾处理过的氯金酸溶液和还原剂, 使吸附在表面的小 Au 长大, 直至形成 Au 壳层, 可以得到 $\text{Au}@SiO_2@Au$ 三层核壳结构。我们通过实验证明了硅烷化及其中加热回流步骤的必要性, 比较选择了较合适的硅烷化试剂 APTES; 优选了合成小 AuNPs 采取 THPC 还原法, 还原剂采用甲醛; 并且可以通过调节 $\text{Au}@SiO_2$ 和 K-Au 溶液的用量, 来改变外层 Au 的覆盖度及壳层厚度。预计通过循环利用以上方法, 可以形成多层结构, 并且这种方法每一层的 Au 和 SiO_2 的厚度可以通过较简单的方法来分别控制, 以适应不同的应用需要。

4. 对以上合成的结构进行初步的 SERS 测试: 证明 $\text{Au}@SiO_2@Au$ 三层核壳结构可以作为较好的 SERS 活性衬底, 对 4-巯基吡啶和 2-萘硫酚两种拉曼分子的拉曼信号都有很好的增强效果, 同单纯的拉曼分子溶液相比, 检测限有较大提高, 并且相同条件下, 信号强度明显强于 Au 纳米粒子作为活性衬底, 也强于 $\text{Au}@SiO_2$ 和 $SiO_2@Au$ 等过程产物, 证明这种增强效果是由两层 Au 共同引起的。此外, 还证明了随着外层 Au 的覆盖度增加以及 SiO_2 厚度的减小, SERS 效果加强。

预计这种 $\text{Au}@SiO_2@Au$ 的三层结构, 可以对多种物质产生 SERS 效应, 并

且可以通过分别调控各层的厚度,进一步优化 SERS 增强效果;如果将 SiO_2 层溶解,在两层 Au 之间加入拉曼探针分子,有可能产生热点效应,引起更强的拉曼增强。此外,这种结构在生物体检测、药物释放等方面,有一定的潜在应用。这种合成方法和思路也可以扩展到其它形状的 Au 纳米颗粒及 Ag 等其它贵金属颗粒中。

参考文献

- [1] 朱自莹; 顾仁敖; 陆天虹, *拉曼光谱在化学中的应用*, 东北大学出版社, 1998.
- [2] Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A., *J. Chem. Phys. Lett.*, **1974**, 26, 163.
- [3] Jeanmaire, D. J.; Van Duyne, R. P., *J. Electroanal. Chem.*, **1977**, 84, 1.
- [4] Albrecht, M. G.; Creighton, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 5215.
- [5] Kelly, K. L., *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 668.
- [6] Kerker, M.; Siiman, O.; Bumm, L. A.; Wang, D. S., *Appl. Opt.*, **1980**, 19, 3253.
- [7] Wang, D. S.; Kerker, M., *Phys. Rev. B*, **1981**, 24, 1777.
- [8] Zeman, E. J.; Schatz, G. C., *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 634.
- [9] Inoue, M.; Ohtaka, K., *J. Phys. Soc. Japan*, **1983**, 52 3853.
- [10] Xu, H. X.; Aizpurua, J.; Kall, M.; Apell, P., *Phys. Rev. E* **2000**, 62, 4318.
- [11] Campion, A.; Kambhampati, P., *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 241.
- [12] Kambhampati, P.; Child, C. M.; Foster, M. C.; Campion, A., *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 5013.
- [13] Sass, J. K.; Neff, H.; Moskovits, M.; Holloway, S., *J. Phys. Chem.*, **1981**, 85, 621.
- [14] Ayars, E. J.; Hallen, H. D.; Jahncke, C. L., *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 85, 4180.
- [15] Nie, S.; Emory, S. R., *Science*, **1997**, 275, 1102.
- [16] Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L.T.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S., *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 78, 1667.
- [17] Kneipp, K.; Kneipp, H.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S., *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2957.
- [18] Krug, J. T.; Wang, G. D.; Emory, S. R.; Nie, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9208.
- [19] Emory, S. R.; Haskins, W. E.; Nie, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8009.
- [20] Emory, S. R.; Nie, S., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 493.
- [21] Goulet, P. J. G.; Pieczonka, N. P. W.; Aroca, R. F., *J. Raman. Spectrosc.*, **2005**, 36, 574.

- [22] Maruyama, Y.; Futamata, M., *J. Raman. Spectrosc.*, **2005**, 36, 581.
- [23] Quagliano, L. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7393.
- [24] Fleischmann, M.; Tian, Z. Q.; Li, L. J., *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, 217, 397.
- [25] Leung, L. W. H.; Weaver, M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 5113.
- [26] Zou, S.; Weaver, M. J., *Anal. Chem.*, 1998, 70, 2387.
- [27] Zou, S.; Weaver, M. J.; Li, X. Q.; Ren, B.; Tian, Z. Q., *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, 103, 4218.
- [28] Weaver, M. J., *Top. Catal.*, **1999**, 8, 65.
- [29] Tian, Z. Q.; Ren, B.; Mao, B. W., *J. Phys. Chem. B.*, **1997**, 101, 1338.
- [30] Ren, B.; Li, X. Q.; She, C. X.; Wu, D. Y.; Tian, Z. Q., *Electrochim. Acta.*, **2000**, 46, 193.
- [31] Tian, Z. Q.; Ren, B.; Wu, D. Y., *J. Phys. Chem. B.*, **2002**, 106, 9463.
- [32] Yao, J. L.; Tang, J.; Wu, D. Y., et al., *Surf. Sci.*, **2002**, 514, 108.
- [33] Aravind, P. K.; Metiu, H., *Surf. Sci.*, **1983**, 124, 506.
- [34] Stöckle, R. M.; Suh, Y. D.; Deckert, V.; Zenobi, R., *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 318, 131.
- [35] Anderson, M. S., *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 76, 3130.
- [36] Pettinger, B.; Picardi, G.; Schuster, R.; Ertl, G., *Electrochem.*, **2000**, 68, 942.
- [37] Driskell, J. D.; Kwarta, K. M.; Lipert, R. J.; Porter, M. D.; Neill, J. D., et al., *Anal. Chem.*, **2005**, 77, 6147.
- [38] Qian, X. M.; Peng, X. H.; Ansari, D. O., et al., *Nat. Biotechnol.*, **2008**, 26, 83.
- [39] Daniel, M. C.; Astruc, D., *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 293.
- [40] Hussain, I.; Graham, S.; Brust, M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16398.
- [41] Templeton, A. C.; Chen, S.; Murray, R. W. et al., *Langmuir*, **1999**, 15, 66.
- [42] Creighton, J. A.; Eadon, D. G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1991**, 87, 3881.
- [43] Dirix, Y.; Bastiaansen, C.; Smith, P., et al., *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 223.
- [44] Hu, M.; Chen, J. Y.; Xia, Y. N., et al., *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 1084.
- [45] Van der Zande, B. M. I.; Böhmer, M. R.; Fokkink, L. G. J. et al., *J. Phys. Chem. B.*, **1997**, 101, 852.

- [46] Link, S.; Mohamed, M. B.; El-Sayed, M. A., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 3073.
- [47] Link, S.; El-Sayed, M. A., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 8410.
- [48] Mohamed, M. B.; Volkov, V.; El-Sayed, M. A., et al., *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 317, 517.
- [49] Leontidis, E.; Kleitou, K.; Lianos, P., et al., *Langmuir*, **2002**, 18, 3659.
- [50] Martin, S. D.; Sarathy, K. V.; Jansen, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12816.
- [51] Hayat, M. A., *Colloidal Gold*, Academic Press, **1989**, 1, 39.
- [52] 吴维明等, *国外医学: 生物医学工程分册*, **2003**, 26, 193.
- [53] 彭剑淳等, *军事医学科学院院刊*, **2000**, 24, 211.
- [54] Foss, C. A.; Hornyak, J. G.; Martin, C. R., et al., *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 2963.
- [55] Hornyak, G. L.; Patrissi, C. J.; Martin, C. R., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 1548.
- [56] Huang, S.; Minami, K.; Sakaue, H., et al., *J. Appl. Phys.*, **2002**, 92, 7486.
- [57] Liz-Marzan, L. M., et al., *Mater. Today*, **2004**, 7, 26.
- [58] Skrabalak, S. E.; Chen, J. Y.; Sun, Y. G., et al., *Accounts Chem. Res.*, **2008**, 41, 1587.
- [59] Thomas, K. G.; Kamat, P. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2655.
- [60] Xu, P.; Yanagi, H., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 2626.
- [61] Hwang, Y. N.; Jeong, D. H.; Shin, H. J., et al., *J. Phys. Chem. B.*, **2002**, 106, 7581.
- [62] Ipe, B. I.; Mahima, S.; Thomas, K. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 7174.
- [63] Boal, A.; Ilhan, F.; Derouchev, J. E., et al., *Nature*, **2000**, 404, 746.
- [64] Jin, J.; Iyoda, T.; Cao, C., et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2135.
- [65] Patil, V.; Mayya, K. S.; Pradhan, S. D., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 9281.
- [66] Shenton, W.; Davies, S. A.; Mann, S., *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 449.
- [67] Quinn, B. M.; Liljeroth, P.; Ruiz, V., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 6644.
- [68] Li, D.; Li, J., *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 372, 668.
- [69] Kanehara, M.; Oumi, Y.; Sano, T., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8708.
- [70] Jakob, M.; Levanon, H.; Kamat, P. V., *Nano Lett.*, **2003**, 3, 353.
- [71] Bieri, N. R.; Chung, J.; Haferl, S. E., et al., *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 82, 3529.
- [72] Ueda, A.; Oshima, T.; Haruta, M., *Appl. Catal. B: Environ.*, **1997**, 12, 81.

- [73] Andreeva, D.; Tabakova, T.; Idakiev, V., et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, **1998**, 169, 9.
- [74] Maye, M. M.; Lou, Y.; Zhong, C. J., *Langmuir*, **2000**, 16, 7520.
- [75] Luo, J.; Maye, M. M.; Lou, Y., et al., *Catal. Today*, **2002**, 77, 127.
- [76] Zhang, Y.; Asahina, S.; Yoshihara, S., et al., *Electrochim. Acta*, **2003**, 48, 741.
- [77] Storhoff, J. J.; Mucic, R. C.; Mirkin, C. A., *J. Clust. Sci.*, **1997**, 8, 179.
- [78] Thanh, N. T. K.; Rosenzweig, Z., *Anal. Chem.*, **2002**, 74, 1624.
- [79] 蔡强; 吴维明; 陈裕泉, *传感技术学报*, **2003**, 6, 124.
- [80] 张英; 袁若; 柴雅琴等, *西南师范大学学报: 自然科学版*, **2006**, 31, 86.
- [81] 张宏; 桂学琴; 金葆康, *分析科学学报*, **2002**, 18, 194.
- [82] Hache, F.; Ricard, D.; Flytzanis, C., et al., *Appl. Phys. A: Mater. Sci. & Process.*, **1988**, 47, 347.
- [83] Sasai, J.; Hirao, K., *J. Appl. Phys.*, **2001**, 89, 4548.
- [84] Toshima, N.; Yonezawa, T., *N.J.Chem.*, **1998**, 11, 1179.
- [85] Liz-Marzan, L. M.; Giersig, M.; Mulvaney, P., *Langmuir*, **1996**, 12, 4329.
- [86] Hodak, J. H.; Henglein, A.; Hartland, G. V., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 5053.
- [87] Tauster, S.J.; Fung, S.J.; Garten, R.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 170.
- [88] Poirier, G.E.; Hance, B.K.; White, J.M., *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 6500.
- [89] Sault, A.G.; Peden, C.H.F.; Boespflug, E.P., *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 1652.
- [90] Pol, V.G.; Gedanken, A.; Calderon, M.J., *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 1111.
- [91] Jang, Z.J.; Liu, C.Y., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 12411.
- [92] Jin, P.; Chen, Q.W.; Hao, L.Q., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 6311.
- [93] Graf, C.; Blaaderen, A., *Langmuir*, **2002**, 18, 524.
- [94] Antipov, A. A.; Sukhorukov, G. B.; Fedutik, Y. A., et al., *Langmuir*, **2002**, 18, 6687.
- [95] 逯乐慧, *博士学位论文*, 中国科学院长春应用化学研究所, **1999**.
- [96] Kim, S. W.; Kim, M.; Lee, W. Y., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7642.
- [97] Mandal, S.; Mandale, A. B.; Sastry, M., *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 2868.
- [98] Saner, M.; Streich, D.; Meier, W., *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1649.
- [99] Ibarz, G.; Dahne, L.; Donath, E., et al., *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1324.

- [100] Kidchob, T.; Kimura, S.; Imunishi, Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, 63, 453.
- [101] Chu, L. Y.; Park, S. H.; Yamaguchi, T., et al., *J. Membrane Sci.*, **2001**, 192, 27.
- [102] Deng, Y. H.; Yang, W. L.; Wang, C. C., et al., *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1729.
- [103] Larson, D. R.; Zipfel, W. R.; Williams, R. M., et al., *Science*, **2003**, 300, 1434.
- [104] Han, M. Y.; Gao, X. H.; Nie, S. M., et al., *Nature Biotech.*, **2001**, 19, 631.
- [105] Goldman, E. R.; Balighian, E. D.; Mattoussi, H., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6378.
- [106] Patolsky, F.; Gill, R.; Weizmann, Y., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 13918.
- [107] Santra, S.; Zhang, P.; Wang, K. M., et al., *Anal. Chem.*, **2001**, 73, 4988.
- [108] Tapeç, R.; Zhao, J.; Tan, W. H., et al., *J. Nanotech. Nanosci.*, **2002**, 2, 405.
- [109] 李朝辉; 王柯敏; 谭蔚泓等, *科学通报*, **2005**, 50, 1318.
- [110] 杨华; 赵建农; 张小明, *国外医学:临床放射学分册*, **2007**, 30, 221.
- [111] Mathias, H.; Ekkehard, K. S.; James, B., et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2002**, 99, 16267.
- [112] Hirsch, L. R.; Stafford, R. J.; Bankson, J. A., et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2003**, 100, 13549.
- [113] 于乃森; 李玲; 郝霄鹏等, *材料科学与工程学报*, **2004**, 22, 432.
- [114] Clark, H. A.; Kopelman, R.; Tjalkens, R., et al., *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 4837.
- [115] Clark, H. A.; Hoyer, M.; Parus, S., et al., *Mikrochim. Acta.*, **1999**, 131, 121.
- [116] Clark, H. A.; Hoyer, M.; Philbert, M. A., et al., *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 4831.
- [117] Xu, H.; Aylott, J. W.; Kopelman, R., et al., *Anal. Chem.*, **2001**, 73, 4124.
- [118] Park, E. J.; Brasuel, M.; Behrend, C., et al., *Anal. Chem.*, **2003**, 75, 3784.
- [119] Brasuel, M.; Kopelman, R.; Miller, T. J., et al., *Anal. Chem.*, **2001**, 73, 2221.
- [120] Ji, J.; Rosenzweig, N.; Jones, I., et al., *Anal. Chem.*, **2001**, 73, 3521.
- [121] Tanton, T. A.; Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L., et al., *Science*, **2000**, 289, 1757.
- [122] Elghanian, R.; Storhoff, J. J.; Mucic, R. C., et al., *Science*, **1997**, 277, 1078.
- [123] Storhoff, J. J.; Lucas, A. D.; Garimella, V., et al., *Nature Biotech.*, **2004**, 22, 883.

- [124] Mitchell, G. P.; Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 8122.
- [125] Pathak, S.; Choi, S. K.; Arnheim, N., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 4103.
- [126] Mahtab, R.; Rogers, J. P.; Murphy, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 9099.
- [127] Zhao, X.; Tapecc-Dytioco, R.; Tan, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 11474.
- [128] Taylor, J. R.; Fang, M. M.; Nie, S., *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 1979.
- [129] Schultz, S.; Smith, D. R.; Mock, J. J., et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2000**, 97, 996.
- [130] Härmä, H.; Soukka, T.; Lövgren, T., *Clinic. Chem.*, **2001**, 47, 561.
- [131] Soukka, T.; Paukkunen, J.; Härmä, H., et al., *Clinic. Chem.*, **2001**, 47, 1269.
- [132] Sun, B. Q.; Xie, W. Z.; Yi, G. S., et al., *J. Immunol. Methods*, **2001**, 24, 85.
- [133] Grecco, H. E.; Lidke, K. A.; Heintzmann, R., et al., *Microsc. Res. Tech.*, **2004**, 65, 169.
- [134] Brus, L., *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 2555.
- [135] Levy, M.; Cater, S. F.; Ellington, A. D., *Chem. Bio. Chem.*, **2005**, 6, 1.
- [136] Zhao, X.; Hilliard, L. R.; Mechery, S. J., et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2004**, 101, 15027.
- [137] 爱玲; 张悦; 李爱霞, *中国卫生检验杂志*, **2004**, 14, 21.
- [138] Perez, J. M.; Simeone, F. J.; Saeki, Y., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 10192.
- [139] Stein, A.; Schroden, R. C., *Curr. Opin. Solid St. M.*, **2001**, 5, 553.
- [140] Joannopoulos, J. D., *Nature*, **2001**, 414, 257.
- [141] Manoharan, V. N.; Imhof, A.; Thorne, J. D., et al., *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 447.
- [142] Bardosova, M.; Tredgold, R. H., *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2835.
- [143] Xu, X. L.; Friedman, G.; Humfeld, K. D., et al., *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 1249.
- [144] Menzies, D. B.; Cervini, R.; Cheng, Y. B., et al., *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **2004**, 32, 363.
- [145] Jung, H. S.; Lee, J. K.; Nastasi, M., *Langmuir*, **2005**, 21, 10332.
- [146] Zhang, X. T.; Sutanto, I.; Taguchia, T., et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2003**, 80, 315.

- [147] Han, K.; Zhao, Z. H.; Xiang, Z., et al., *Mater. Lett.*, **2007**, 61, 363.
- [148] Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J., *Discuss. Faraday Soc.*, **1951**, 11, 55.
- [149] Frens, G., *Nat. Phys. Sci.*, **1973**, 241, 20.
- [150] 侯士敏; 陶成钢; 刘虹雯等, *物理学报*, **2001**, 50, 223.
- [151] Mafune, F.; Kohno, J.; Takeda, Y., et al., *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 5114.
- [152] Faraday, M., *Philos. Trans. Roy. Soc., Ser. A*, **1857**, 147, 145.
- [153] 任先平, *免疫学杂志*, **1989**, 5, 62.
- [154] 李成, *中国畜禽传染病*, **1987**, 5, 59.
- [155] Ackerson, C. J.; Jadzinsky, P. D.; Kornberg, R. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 6550.
- [156] Brust, M.; Walker, A.; Bethell, D., et al., *Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 801.
- [157] Brown, K. R.; Natan, M. J., *Langmuir*, **1998**, 14, 726.
- [158] 朱梓华; 朱涛; 刘忠范, *物理化学学报*, **1999**, 15, 966.
- [159] Chiang, C. L.; *J. Colloid Interf. Sci.*, **2000**, 230, 60.
- [160] Esumi, K.; Kameo, A.; Suzuki, A., et al., *Colloid. Surf. A*, **2001**, 176, 233.
- [161] Foss, C. A.; Hornyak, J. G.; Martin, C. R. et al., *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 7497.
- [162] Martin, C. R., *Science*, **1994**, 266, 1961.
- [163] Martin, C. R., *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1739.
- [164] Menon, V. P.; Martin, C. R., *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 1920.
- [165] Wirtz, M.; Parker, M.; Kobayashi, Y., et al., *Chem. Rec.*, **2002**, 2, 259.
- [166] Gomez, S.; Philippot, K.; Colliere, V., et al., *Chem. Commun.*, **2000**, 19, 1945.
- [167] Xu, X. C.; Yang, W. S.; Liu, J., et al., *Adv. Mater.*, **2000**, 3, 195.
- [168] 蒋治良; 冯忠伟, *广西师范大学学报(自然科学版)*, **2002**, 18, 60.
- [169] 覃爱苗; 蒋治良; 邹节明等, *应用化学*, **2002**, 19, 1150.
- [170] Esumi, K.; Hosoya, T.; Suzuki, A., et al., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2000**, 229, 303.
- [171] Tsutsui, G.; Huang, S. J.; Sakaue, H., et al., *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **2001**, 40, 346.
- [172] Li, Y. D.; Wang, X.; Zhuang, J., et al., *Nature*, **2005**, 437, 121.
- [173] 沈明理; 姚建林; 顾仁敖, *光谱学与光谱分析*, **2005**, 25, 1998.

- [174] Holt, K. B.; Sabin, G.; Compton, R. G., et al., *Electroanal.*, **2002**, 14, 797.
- [175] Mallick, K.; Wang, Z. L.; Pal, T., *J. Photochem. Photobio. A-Chem.*, **2001**, 140, 75.
- [176] Inasawa, S.; Sugiyama, M.; Koda, S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2003**, 42, 6705.
- [177] Okitsu, K.; Yue, A.; Tanabe, S., et al., *Langmuir*, **2001**, 17, 7717.
- [178] Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C.J., *Langmuir*, **2001**, 17, 6782.
- [179] 牛佳莉, 博士学位论文, 北京大学, 2007.
- [180] Niu, J.L.; Zhu, T.; Liu, Z.F., *Nanotechnology*, **2007**, 18, 325607.
- [181] Li, Z. Y.; Yuan, J.; Chen, Y., *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87, 24310.
- [182] Ljubica, N.; Ljiljana, R., *Thin Solid Films*, **1997**, 295, 101.
- [183] 滕枫; 唐爱伟; 高银浩等, *光谱学与光谱分析*, **2005**, 5, 651.
- [184] Westcott, S. L.; Oldenburg, S. J.; Lee, T. R., et al., *Langmuir*, **1998**, 14, 5369.
- [185] Fleming, M. S.; Mandal, T. K.; Walt, D. R., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 2210.
- [186] Caruso, F.; Lichtenfeld, H.; Donath, E., et al., *Macromolecules*, **1999**, 32, 2317.
- [187] Caruso, F., *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 413.
- [188] Caruso, F.; Schüler, C.; Kurth, D. G., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 3394.
- [189] Caruso, F.; Trau, D.; Möhwald, H, et al., *Langmuir*, **1995**, 15, 8276.
- [190] 王世敏; 许祖勋; 傅晶, *纳米材料制备技术*, 化学工业出版社, **2002**, 130.
- [191] 高濂; 李蔚; *纳米陶瓷*, 化学工业出版社, **2002**, 32.
- [192] Vollath, D.; Szabo, D. V., *J. Nanopart. Res.*, **1999**, 1, 235.
- [193] Battaglin, G.; Catalano, M.; Cattaruzza, E., et al., *Nucl. Instrum. Methods B*, **2001**, 178, 176.
- [194] Zuhr, R. A.; Magruder, R. H.; Anderson, T. S., *Surf. Coat. Techn.*, **1998**, 103-104, 401.
- [195] 孟广耀, *化学气相沉积与无机新材料*, 科学出版社, **1984**, 31~33.
- [196] 钱苗根, *材料科学及其新技术*, 机械工业出版社, **1986**, 101~244.
- [197] Sadtler, B.; Wei, A., *Chem. Commun.*, **2002**, 1604.
- [198] Halas, N. J., *Optics & Photonics News*, **2002**, 26.
- [199] Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E., *J. Colloid Interf. Sci.*, **1968**, 26, 62.

- [200] Roca, M.; Haes, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 14273.
- [201] Oldenburg, S.J.; Averitt, R. D.; Westcott, S. L.; Halas, N.J., *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 288, 243.
- [202] Oldenburg, S.J.; Westcott, S. L.; Averitt, R. D.; Halas, N.J., *J. Chem. Phys.*, **1999**, 111, 4729.
- [203] Creighton, J. A.; Albrecht, M. G.; Hester, R. E.; Matthew, J. A. D., *Chem. Phys. Lett.*, **1978**, 56, 253.
- [204] Tusche, D. D.; Pemberton, J. E.; Cook, J. E. *Langmuir*, **1986**, 2, 380.
- [205] Byahut, S.; Furtak, T. E., *Langmuir*, **1991**, 7, 508.
- [206] Bryant, M. A.; Pemberton, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3629.
- [207] Brolo, A. G.; Irish, D. E.; Szymanski, G; Lipkowski, J., *Langmuir*, **1998**, 14, 517.
- [208] Tian, Z. Q.; Ren, B.; Mao, B. W. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 1338.
- [209] Lee, K. C.; Chen, S. S., *Optics Comm.*, **1988**, 67, 119.
- [210] Xue, G.; Dai, Q. P.; Jiang, S. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 2393.
- [211] Huang, Q. J.; Yao, J. L.; Mao, B. W.; Gu, R. A.; Tian, Z. Q., *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 271, 101.
- [212] Creighton, J. A.; Blatchford, C. G.; Albrecht, M. G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1979**, 75, 790.
- [213] Chen, M. C.; Tsai, S. D.; Chen, M. R.; Ou, S. Y.; Li, W. H.; Lee, K. C., *Phys. Rev. Chem.*, **1995**, 51, 4507.
- [214] Tarabara, V. V.; Nabiev, I. R.; Feofanov, A. V., *Langmuir*, **1998**, 14, 1092.
- [215] Freeman, R. G.; Hommer, M. B.; Grabar, K. C.; Jackson, M. A.; Natan, M. J., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 718.
- [216] Freeman, R. G.; Grabar, K. C.; Allison, K. J.; Natan, M. J., et al., *Science*, **1995**, 267, 1629.
- [217] Chumanov, G.; Sokolov, K.; Gregory, B. W., et al., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 9466.
- [218] Cardwell, W. B.; Chen, K. M.; Herr, B. R.; Mirkin, C. A.; Hulteen, J. C.;

-
- VanDuyne, R. P., *Langmuir*, **1994**, *10*, 4109.
- [219] Maya, L.; Vallet, C. E.; Lee, Y. H., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1997**, *15*, 138.
- [220] Liao, P. F.; Bergman, J. G., Chemla, D. S.; Wokaun, A.; Melngailis, J.; Hawryluk, A. M.; Economou, N. P., *Chem. Phys. Lett.*, **1981**, *82*, 355.
- [221] Tsukruk, V. V.; Ko, H.; Singamaneni, S., *Small*, **2008**, *10*, 1576.
- [222] Ni, F.; Cotton, T. M., *Anal. Chem.*, **1986**, *58*, 3159.
- [223] Willets, K. A.; Van Duyne, R. P., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2007**, *58*, 267.
- [224] Mahajan, S.; Abdelsalam, M.; Sugawara, Y.; Cintra, S.; Russell, A. E.; Baumberg, J. J.; Bartlett, P. N., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, *9*, 104.

致 谢

本论文是在我的导师徐东升教授的悉心指导下完成的。论文期间，徐老师不仅为我提供了良好的科研条件，对科研工作给予了强有力的支持、鼓励和包容，而且在生活上给予了热情的关怀和帮助，并就未来的人生规划向我提出了许多宝贵意见和建议，使我能够顺利完成硕士学位，这一切我将永远铭记！徐老师对科学敏锐的洞察力、严谨的治学态度、忘我的工作精神和谦虚和蔼的为人态度，都给我留下了深刻的印象。将来无论从事何种工作，这段科研生活都使我获益良多。

衷心感谢本实验室李经建副教授在日常实验、助教工作及生活中给予的指导与帮助。特别要感谢张小平老师、徐军老师、李雪梅老师、王银川老师、谢芹老师等在电镜的测试中给予的技术指导和热心帮助，感谢孙聆东老师、周欢萍同学在拉曼测试方面的大力支持和帮助，可以说没有他们的帮助，我的论文将无法完成。在此表示由衷的感谢！

论文的完成和整个研究生生活离不开实验室的师兄师姐。感谢慕成、陈清伟师兄，许荔芬、田小雪、焦淑红师姐，在我刚刚进入实验室时，教给我许多基本的实验技能，帮助我从空白开始起步，尽快适应了实验室的生活。特别感谢余宇翔师兄和肖明同学对我研究课题的帮助，还感谢他们以及魏焱师弟，在我日常生活中的关心和帮助，他们在我对未来最迷茫的时候，倾听我的烦恼，鼓励和帮助我走出困境，这段友谊我将终身铭记。感谢李建明师弟在高分辨电镜测试方面的热心帮助，吴雪军、曹瑞国同学对实验提出的许多有益建议，朱斌、江媛媛、杨伟光同学在论文修改方面的大力帮助，以及赵成龙、朱枫和一些已经毕业的同学们，在日常工作和生活中给予的关怀和帮助，他们的存在使实验室每天充满了欢声笑语，与他们相处，使我在北大度过了一段美好的时光。在此表达我最真诚的谢意！

感谢许多朋友给我的鼓励与支持，无论开心还是烦恼，都能陪我分享。

最后，对于我的父母和家人，对他们的感情，不是简单的感谢可以表达。不仅长期为我的学业提供经济支持，养育和培养我一步步成长，走到今天，而且一直以来，他们是我最大的精神支柱。感谢他们对我的选择的理解和支持，他们的快乐是我最大的幸福！

赵文竹 2009年5月于北京大学