文章编号: 1000-7032(2014)02-0263-05

水溶液银纳米晶聚集对表面增强拉曼散射的影响

张友林[1], 孔祥贵[1*], 薛 彬[1,2], 夏 露[1,2], 涂浪平[1],
刘晓敏[1], 常钰磊[1], 李晓坤[1], 于 沂[1], 孙雅娟[1], 吴 飞[1,2],
王 丹[1,2], 李翠霞[1,2], 赵慧颖[3*]

(1. 发光学及应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 吉林大学第一医院, 吉林 长春 130021)

摘要: 由于贵金属纳米粒子独特的光学性质,基于衬底的贵金属纳米粒子薄膜表面增强拉曼散射技术在分子生物学和医学免疫分析等研究领域中显现出非常好的应用优势和潜力。本项研究工作应用柠檬酸纳作聚集剂诱导水溶液中对巯基苯甲酸修饰的 Ag 纳米粒子聚集,并应用以此形成的"热点"增强 SERS 光谱,获得了对巯基苯甲酸修饰的 Ag 纳米粒子聚集非常有效的 4-MBA 分子的 SERS 信号,为未来建立生物待测物的分析检测奠定前期基础。结果证明,水溶液中的 Ag 纳米粒子的聚集形成的"热点"具有非常好的 SERS 光谱增强效应。

关 键 词: 银纳米粒子聚集; 水溶液; 热点; SERS 光谱
中图分类号: O657 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/fgxb20143502.0263

Effect of Aggregation of Ag Nanoparticles Suspended in Aqueous Solution on Surface Enhanced Raman Scattering

ZHANG You-lin[1], KONG Xiang-gui[1*], XUE Bin[1,2], XIA Lu[1,2], TU Lang-ping[1],
LIU Xiao-min[1], CHANG Yu-lei[1], LI Xiao-kun[1], YU Yi[1], SUN Ya-juan[1],
WU Fei[1,2], WANG Dan[1,2], LI Chui-xia[1,2], ZHAO Hui-ying[3*]

(1. *State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun* 130033, *China*;
2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*;
3. *Gerontology Department of First Bethune Hospital, Jilin University, Changchun* 130021, *China*)
* *Corresponding Author, E-mail: xgkong*14@*ciomp.ac.cn*; *zhaohuiying*163@163.*com*

Abstract: Technology of surface enhanced Raman scattering (SERS) on substrate based on film of noble metal nanoparticles has many advantages of application and potentiality in molecular biology, immunoassay of medicine and organic molecules, *etc*. In this work, in order to research SERS, sodium citrate was employed as aggregation reagent to induce the aggregation of Ag nanoparticles modified by 4-mercaptobenzoic acid. And the "hot spots" resulted from the aggregation were used to enhance the SERS spectra. Strong SERS spectra of 4-mercaptobenzoic acid molecules were observed. In conclusion, "hot spots" of aggregation of Ag nanoparticles modified by 4-mercaptobenzoic acid in aqueous solution has highly effect of SERS.

Key words: aggregation of silver nanoparticles; aqueous solution; hot spot; SERS spectra

收稿日期: 2013-10-23; **修订日期:** 2013-12-20
基金项目: 国家自然科学基金(61071048,11374297,51372096) 资助项目

1 引 言

多年来，由于贵金属纳米粒子具有独特的尺寸相关光学性质，贵金属纳米粒子的制备及其在多领域中的应用研究，尤其是在表面增强拉曼散射(SERS)方面一直是纳米技术领域中的研究热点[1-4]。获取强SERS信号的普遍方法是在某些衬底表面构造一定尺度和不同形貌的金或银纳米粒子的薄膜纳米结构[5-6]。研究发现，结合于贵金属纳米粒子缝隙间的分子将产生更强的SERS信号，这些间隙被称之为“热点(Hot spots)”[7-9]。目前，大多数有关贵金属纳米粒子热点的SERS的研究都是在固相衬底表面上进行的，仅有几篇有关水溶液中贵金属纳米粒子聚集增强R6G染料分子SERS光谱的报道[10-11]。通过纳米粒子自组装或粒子的聚集方法可以在衬底上构造具有一定粗糙度的贵金属纳米粒子薄膜[12-14]，然而，由于难于重复构造SERS纳米基底热点和控制分析分子的取向[15]，其应用受到了极大的限制。因此，研究和发展基于热点表面增强拉曼散射的新技术和新方法，研究热点的产生及其增强SERS的相关问题，具有重要的科学研究价值和实际应用意义。与基于衬底表面贵金属纳米粒子的热点增强SERS效应相比，显然，利用水溶液中悬浮的粒子自组装或聚集形成的热点增强SERS光谱方法对溶液中的待检测分子进行分析，对于分子生物学及医学分析检验更具有实用性，更具有应用前景。

本文利用柠檬酸钠还原方法制备了水溶性粒径约为25 nm的Ag纳米粒子，并利用柠檬酸纳(SC)为聚集剂，获得并研究了不同SC聚集剂浓度下的Ag纳米粒子聚集形成的热点SERS光谱。这项工作为建立在水溶液中分析待检测物和生物医学免疫检验分析新方法提供了基础。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

实验中所用的硝酸银和柠檬酸钠等试剂均购自北京化学试剂公司，对巯基苯甲酸(90%)购自Sigma公司。

利用扫描发射电镜(SEM，Hitachi，S-4800)对采用硝酸银还原法制备的Ag纳米粒子的形貌进行表征。所有水溶液吸收光谱均利用海洋光学Maya 2000-Pro背照式2D FFT-CCD光谱仪进行采集分析。所有水溶液的拉曼光谱均利用海洋光学QE65000拉曼光谱仪进行分析测量，激发光波长为785 nm。

2.2 银纳米粒子的合成

首先将硝酸银和柠檬酸钠同时加入到50 mL的水溶液中，其浓度分别为1 mmol/L和7 mmol/L。然后，在上述溶液中加入硼氢化钠，其浓度为2×10^{-7} mol/L，剧烈搅拌10 min。接下来，将水溶液迅速加热到沸腾，反应1 h，自然降温，最终得到实验所需要的Ag纳米粒子。

2.3 对巯基苯甲酸修饰银纳米粒子

为应用对巯基苯甲酸(4-MBA)对Ag纳米粒子进行共价配位修饰，取合成的Ag纳米粒子4 mL，以8 500 r/min的转速离心15 min，去除上清液，将沉淀物重新分散到4 mL超纯水中。把4-MBA的乙醇溶液加入到Ag纳米粒子溶液中，获得水溶液的浓度为5 μmol/L。在进行剧烈搅拌过夜反应后，离心去掉溶液中多余的4-MBA，重新分散到4 mL水溶液中。

3 结果与讨论

图1给出了Ag纳米粒子的扫描电子显微镜(SEM)图像。由图1可见，所制备的Ag纳米粒子粒径均匀，具有较好的分散性。这个结果确保了本项研究对Ag纳米粒子的需要。

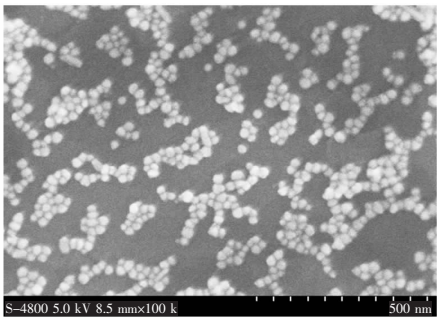


图1 Ag纳米粒子的扫描电镜图像

Fig. 1 SEM image of Ag nanoparticles

图2所示为按照2.3节方法制备的4-MBA-Ag纳米粒子的SEM图像。与图1比较后发现，用4-MBA修饰后的Ag纳米粒子的尺度、形貌和分散性均未发生明显的变化，说明所制备的水溶性Ag纳米粒子的尺度和形貌是稳定的。

Ag纳米粒子的尺度、形貌及光学性质可用其

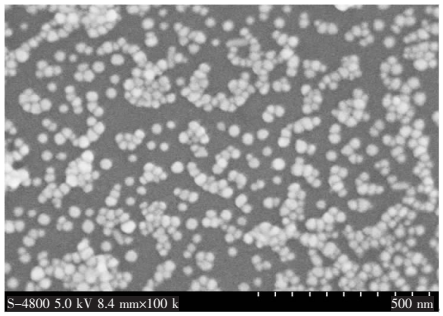


图 2　4-MBA 修饰的银纳米粒子的扫描电镜图像

Fig. 2　SEM image of Ag nanoparticles modified with 4-MBA

吸收光谱进行表征。Ag 纳米粒子的吸收峰与其表面电子集体振荡相关，被称之为表面等离子体共振。入射光激发 Ag 纳米粒子将导致自由电子振动并离开平衡位置而产生电耦极。当入射光的波矢与表征等离子的波矢相匹配时，将发生等离子共振，对光产生吸收[10]。Ag 纳米粒子的吸收光谱可提供纳米粒子的尺度及其量的信息。为研究 Ag 纳米粒子及其聚集形成热点的 SERS 增强效应，研究和分析其表面等离子体的光学吸收性质是很重要的。我们选用 4-MBA 修饰 Ag 纳米粒子，并对 MBA 修饰前后的 Ag 纳米粒子水溶液的吸收光谱进行了表征分析，如图 3 所示。

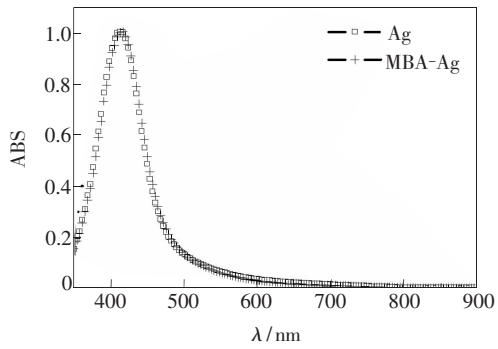


图 3　Ag 纳米粒子和 MBA-Ag 纳米粒子的吸收光谱

Fig. 3　Absorption spectra of Ag and MBA-Ag nanoparticles

在图 3 中，4-MBA-Ag 纳米粒子在 415 nm 处有吸收极大值，而 Ag 纳米粒子在 412 nm 处有吸收极大值，除此之外，两者的线型几乎完全重合且均只有一个吸收峰。可见应用 4-MBA 分子对 Ag 纳米粒子进行共价配位修饰，基本不改变 Ag 纳米粒子的光学性质，而仅有一个吸收峰这一事实表明并没有明显的聚集发生。

利用 SC 作为聚集剂，将浓度分别为 3.5×10^{-5}，7×10^{-5}，3.5×10^{-4}，3.5×10^{-3}，7×10^{-3}，3.5×10^{-2} mol/L 的 SC 依次加入到 4-MBA-Ag 水溶液中，以此诱导 4-MBA-Ag 纳米粒子在水溶液中聚集而形成热点。图 4 为加入不同浓度 SC 诱导的 4-MBA-Ag 纳米粒子聚集的水溶液的吸收光谱。位于 412 nm 处的吸收峰为 25 nm 的 Ag 纳米粒子的特征吸收峰。随着 SC 浓度的增加，在 550～900 nm 范围内逐渐出现了新的宽吸收峰，吸收峰的强度随着 SC 浓度的增加而增大并发生了较大的红移。这些结果表明：随着 SC 浓度的增加，4-MBA-Ag 纳米粒子开始形成愈来愈明显的聚集。SC 浓度愈高，则聚集尺度愈大，形成的聚集量也愈多。然而，当 SC 浓度大到 3.5×10^{-2} mol/L 时，宽吸收峰强度有所下降，而红移更明显。这也许是由于粒子聚集后，相对小的聚集解离，大聚集继续聚集所引起的。这个推断还有待下一步工作的验证。

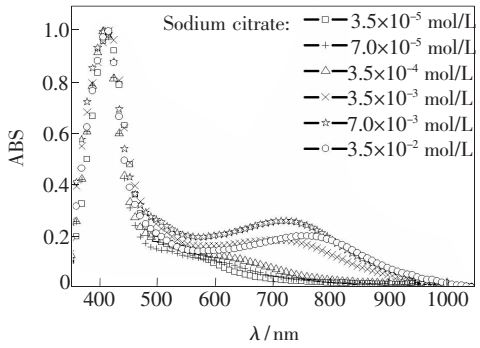


图 4　不同 SC 浓度诱导 4-MBA-Ag 纳米粒子聚集的水溶液的吸收光谱

Fig. 4　Absorption spectra of 4-MBA-Ag aggregation induced by sodium citrate with different concentration

在不同浓度 SC 聚集剂的作用下，4-MBA-Ag 纳米粒子发生聚集，所形成的热点对 4-MBA 分子产生较强的 SERS 效应。图 5 给出了不同浓度 SC 诱导 4-MBA-Ag 纳米粒子聚集的 SERS 光谱。

由图 4 可见，在 SC 浓度为 7.0×10^{-5} mol/L 时，其吸收光谱仍仅为一个位于 412 nm 处的吸收峰，在 550～900 nm 范围内几乎没有明显的新宽带出现，表明 4-MBA-Ag 纳米粒子聚集并不明显。因此，在图 5 相应的 SERS 光谱（最下面的光谱）中并没有检测到 SERS 信号。然而，随着 SC 浓度的增加，在 550～900 nm 范围内有逐渐增强的宽吸收带出现，并随 SC 浓度的增加而红移。这说明随着 4-MBA-Ag 纳米粒子的聚集而形成了热点。因此，在图 5 中可看到相应 SC 浓度下的 4-

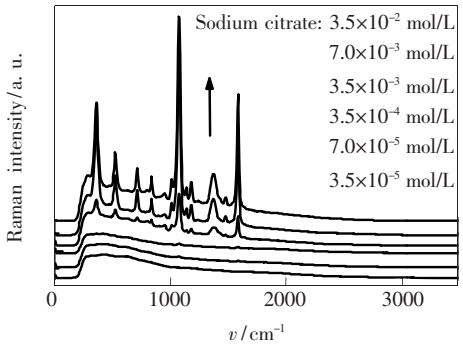


图5 不同浓度SC诱导溶液中4-MBA-Ag聚集的SERS光谱

Fig. 5 SERS spectra of 4-MBA-Ag nanoparticle aggregation induced by sodium citrate with different concentration

MBA-Ag纳米粒子聚集水溶液中的4-MBA分子增强的SERS光谱。图4中的4-MBA-Ag纳米粒子在水溶液中的聚集吸收光谱与图5中的SERS光谱强弱有很好的对应性。

4 结 论

制备了水溶性和分散性较好的Ag纳米粒子，并应用共价配位结合方法，将4-MBA和Ag纳米粒子进行了共价结合。4-MBA-Ag纳米粒子聚集形成的热点对4-MBA分子具有非常好的SERS增强效应，悬浮在水溶液中的4-MBA-Ag纳米粒子的聚集程度与SERS信号增强的效果具有很好的对应关系。与在衬底上制备的粗糙贵金属纳米粒子薄膜具有很好的SERS光谱增强相比较，水溶液中的Ag纳米粒子聚集形成的热点同样具有非常好的SERS光谱增强效应。本文有关水溶液中4-MBA-Ag纳米粒聚集形成的热点增强SERS光谱技术和方法将在分子生物学、有机分子学及医学免疫分析技术中具有很好的应用前景。

参 考 文 献:

[1] Nie S M, Emory S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering [J]. *Science*, 1997, 275(1102): 1102-1106.

[2] Stiles P L, DieringerJ A, Shah N C, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 2008, 1: 601-626.

[3] Li J F, Huang Y F, Ding Y, *et al.* Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Nature*, 2010, 464(18): 392-395.

[4] Wang X K, Chen L, Fu X L, *et al.* Highly sensitive surface-enhanced Raman scattering sensing of heparin based on anti-aggregation of functionalized silver nanoparticles [J]. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2013, 5(21): 11059-11065.

[5] Wang H, Levin C S, Halas N J. Nanosphere Ar-rays with controlled sub-10-nm gaps as surface-en-hanced Raman spec-troscopy substrates [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(43): 14992-14993.

[6] Braun G, Lee S J, Dante M, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy for DNA detection by nanoparticle assembly on-to smooth metal films [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129: 6378-6379.

[7] Ren W, Fang Y X, Wang E K. A binary func-tional substrate for enrichment and ultrasensitive SERS spectroscopic detec-tion of folic acid using graphene oxide/Ag nanoparticle hybrids [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(8): 425-6433.

[8] Kodiyath R, Papadopoulos T A, Wang J, *et al.* Silver-decorated cylindrical nanopores: Combining the third dimension with chemical enhancement for efficient trace chemical detection with SERS [J]. *J. Phys. Chem.* C, 2012, 116(26): 13917-13927.

[9] Maruyama Y, Futamata M. Anion induced SERS activation and quenching for R6G adsorbed on Ag na-noparticles [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2007, 448(1-3): 93-98.

[10] Munro C H, Smith W E, Garner M, *et al.* Characterization of the surface of a citrate reduced colloid optimized for use as a substrate for surface-enhanced resonance Raman scattting [J]. *Langmuir*, 1995, 11(10): 3712-3720.

[11] Zhang Y W, Wang F L, Yin H D, *et al.* Nonuniform distribution of capping ligands promoting aggregation of silver nanop-articles for use as a substrate for SER [J]. *Adv. Nanoparticles*, 2013, 2: 104-111.

[12] Futamata M, Maruyama Y, Ishikawa M. Local electric field and scattering cross section of Ag nanoparticles under surface plasmon resonance by finite difference time domain method [J]. *J. Phys. Chem.* B, 2003, 107: 7607-7617.

[13] Drachev V P, Perminov S V, Rautian S G, *et al.* Nonlinear optical effects and selective photomodification of colloidal

silver aggregates [J]. *Top. Appl. Phys.*, 2002, 82: 113-147.

[14] Correa A A, Yang J, Finlayson C E, *et al.* Surface-enhanced Raman scattering using microstructured optical fiber substrates [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17: 2024-2030.

[15] Han X X, Huang G G, Zhao B, *et al.* Label-free highly sensitive detection of proteins in aque-ous solutions using surface-enhanced Raman scatting [J]. *Anal. Chem.*, 2009, 81(9): 3329-3333.

[16] Guzman M G, Dille J, Godet S. Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity [J]. *World Academy of Science, Engineering, and Technology*, 2008, 43: 357-364.



张友林(1977 -)，男，山东泰安人，副研究员，2008 年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位，主要从事发光纳米材料在生物医学中的应用的研究。

E-mail: zhangyl0109@sina.com



孔祥贵(1955 -)，男，山东曲阜人，研究员，1998 年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位，主要从事发光纳米材料在生物医学中的应用的研究。

E-mail: xgkong14@ciomp.ac.cn



赵慧颖(1961 -)，女，吉林长春人，教授，2000 年于日本九州大学获得博士学位，主要从事动脉粥样硬化、冠心病发病机制及纳米指纹生物标识方法的研究。

E-mail: zhaohuiying163@163.com

973 项目“Ⅱ族氧化物半导体光电子器件的基础研究”2013 年度总结会议纪要

2013 年 12 月 3 日，国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目“Ⅱ族氧化物半导体光电子器件的基础研究”(项目编号：2011CB302000)年度总结会在福建省厦门市召开。出席会议的有科技部管理人员、该项目责任专家、项目专家组成员、课题负责人和学术骨干 30 余人。

总结会上，项目首席科学家申德振研究员首先介绍了该 973 项目的主要研究内容和任务，以及 2013 年度的主要研究内容与指标。科技部基础研究管理中心辛圣炜同志对项目总结提出了明确要求。随后，各课题负责人和科研骨干围绕各课题研究任务汇报了过去一年的研究进展。专家们针对汇报内容进行了讨论，形成意见如下：

过去一年中各课题围绕项目计划任务开展了深入系统的研究，完成了年度计划。在氧化锌单晶衬底研制、同质外延、界面工程、p 型掺杂、激光和探测器等方面都取得了阶段性的重要成果，特别是在以氧铍锌薄膜的生长和掺杂、锂氮共掺杂等手段实现稳定性良好的 p 型氧化锌薄膜等方面取得了显著进展，并在此基础上实现了微瓦功率输出的氧化锌基发光器件；利用氧化锌微米结构实现了电泵浦激光，并利用石墨烯等离子激元显著增强了受激发射性能；利用界面工程获得了结晶良好的氧镁锌薄膜，并初步实现了氧化锌基紫外探测器和雪崩探测器等创新性结果，展现出良好的发展势头，切实推进了该项目预定研究目标的实现。

建议项目及各课题围绕项目的科学问题，突出重点，开拓创新，争取在氧化锌基光电器件的若干核心技术，如 p 型掺杂、电泵浦激光、高性能紫外探测器等方面取得更大的突破，推动氧化锌基光电器件走向应用。