

米状银纳米颗粒对局域电场增强的理论模拟

王明利¹, 朱艳英¹, 魏 勇^{1,2}, 张 乐¹

(1. 燕山大学 理学院, 河北 秦皇岛 066004; 2. 燕山大学 里仁学院, 河北 秦皇岛 066004)

摘 要: 为了提高表面增强拉曼散射技术中基底的增强效果, 采用时域有限差分算法从理论上对不同入射光偏振方向下米状银纳米颗粒的电场增强进行了模拟分析, 分别研究了单个银纳米颗粒和不同组合的二聚体以及三聚体的形状、间距对局域电场强度的影响, 并且详细讨论了导致电场增强的原因。结果表明, 当米状银纳米颗粒长度约为 300 nm 时, 应控制其短轴约为 36 nm, 间距约为 2 nm, 且入射光偏振方向平行于长轴, 此时在颗粒的尖端处均会产生最大电场增强, 其中二聚体尖端对尖端情形下增强效果尤为明显。该结论为拉曼基底实验中纳米颗粒的制备提供了一定的理论基础。

关键词: 表面增强拉曼散射; 纳米颗粒; 时域有限差分; 表面等离子激元

中图分类号: O433 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201746.0216001

Theoretical simulation of enhancement of local electric field by rice-shaped silver nanoparticles

Wang Mingli¹, Zhu Yanying¹, Wei Yong^{1,2}, Zhang Le¹

(1. College of Science, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China;

2. College of Liren, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: Raman scattering and surface-enhanced Raman scattering (SERS) have attracted the attention of researchers due to the great potential applications in various research fields, including biomolecular sensing, analytical chemistry, surface science and material science. In order to improve the enhancement effect of the SERS substrate, the electric field enhancement of rice-shaped silver monomer, dimer, and trimer nanoparticles was simulated by the finite difference time domain method under different polarization directions. The influence of the shape and spacing of the nanoparticles on local electric field intensity were also studied and analyzed. On the above basis, the causes of electric field enhancement were discussed in detail. The result shows that the electric field distributions of rice-shaped silver nanoparticles are different by changing the shape and spacing of the nanoparticles, as well as the polarization direction. The tip of the rice-shaped silver nanoparticle with long axis 300 nm, minor axis 36 nm and spacing 2 nm can produce maximum electric field enhancement when the incident polarization direction is parallel to the long axis. Moreover, due to the strong coupling between the nanoparticles, there is an obvious

收稿日期: 2016-06-10; 修订日期: 2016-07-20

基金项目: 国家自然科学基金(50875232); 燕山大学青年教师自主研究计划课题(15LGBO22)

作者简介: 王明利(1979-), 男, 副教授, 博士, 主要从事激光精密测试技术方面的研究。Email: weiyongweiwei@163.com

通讯作者: 朱艳英(1961-), 女, 教授, 博士, 主要从事激光微操纵和精密测试技术方面的研究。Email: yywlxzyy@163.com

enhancement effect in the case of top to top configuration, and the obtained SERS enhancement factor (EF) is up to 2.4×10^{11} . The conclusion provides theoretical basis for the preparation of silver nanoparticles in the SERS experiments.

Key words: surface enhanced Raman scattering; nano -particles; finite difference time domain; surface plasmon

0 引言

表面增强拉曼散射 (surface-enhanced Raman scattering, SERS) 技术是将拉曼光谱应用在表面检测科学中所引起的一种奇特的局域电场增强现象^[1]。近年来, SERS 技术的应用范围十分广泛, 主要涉及食品含量检测、大气环境保护、生物医学和临床诊断等交叉领域^[2-3]。利用 SERS 光谱进行检测的过程中, 其关键技术在于寻找最佳的增强表面材料以及相应的尺寸和形貌, 如贵金属(银、金、铜和铂等), 过渡金属(铜、镍、钛和钴等), 甚至是单晶体半导体材料(NiO 和 TiO₂)都被报道称在吡啶和有机分子表面显示出良好的 SERS 效应^[4]。国内外的理论研究表明^[5], 贵金属表面的类自由电子与入射光束的耦合作用所激发的表面等离子体共振效应是引起其 SERS 增强的重要因素之一, 目前, 对拉曼效应引起的局域电场增强的理论模拟方法主要有: 离散偶极近似算法 (Discrete Dipole Approximation, DDA)、边界元算法 (Boundary Element Method, BEM)、有限元法 (Finite Element Method, FEM) 和时域有限差分算法 (Finite Difference Time Domain Method, FDTD)^[6-8]。Yurkin 等人对球状金纳米颗粒的表面场增强特性进行了仿真研究, 结果表明球状粒子之间的间隙处确实存在着明显的电场增强^[9]。刘欣慰等人利用自组装技术制备了金银合金三角纳米盒状纳米结构, 利用 FDTD 法在理论上分析了金银合金三角纳米盒的场增强效应, 结果显示其场增强效应强于实心的金纳米球和空心的金银合金壳^[10]。Guo 等人利用 FDTD 法研究了不同半径和距离的球状银纳米颗粒的电场增强效果, 并与 SERS 实验上检测的银颗粒增强效果基本相符^[11]。随着纳米粒子制备技术的应用与发展, Liang 等人在实验室中制备出了形状较规则的米状银纳米颗粒^[12], 并且后期对其拉曼增强性能进行了测试, 得出了较好的增强结果。但是对米状颗粒电场增强的电磁理论研究相对较少, 因此对它进行系统的研究是十分有必要的。

文中首先对 FDTD 算法的基本原理进行了推导, 然后在理论上对不同偏振化方向下米状银纳米颗粒的电场增强进行了模拟分析, 研究了不同组合的二聚体和三聚体纳米颗粒的形状和距离对局域电场的影响, 详细分析了导致电场增强的原因, 该结论对于 SERS 实验中银纳米颗粒的制备和选择有一定的指导作用。

1 FDTD 的原理方法

图 1 为对研究区域元胞化后划分出来的立方体格子, 即 Yee 元胞^[7], 四个电场 E 分量紧密围绕着一个磁场 H 分量。同时, 电磁场中的电场和磁场节点在空间与时间上都采用交替抽样的离散方式, 时间相隔半个步长。只需已知某个场的分量即可得到其周围电磁场分布情况, 从而获得电磁波散射特性。

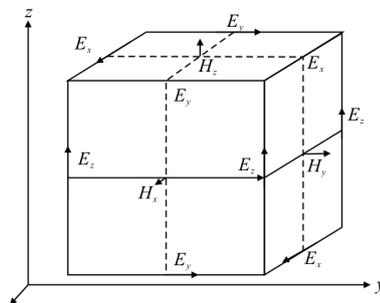


图 1 Yee 元胞示意图

Fig.1 Schematic diagram of Yee cellular

Maxwell 方程组的微分形式为:

$$\begin{cases} \nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} - J_m \\ \nabla \times H = \frac{\partial D}{\partial t} + J \\ \nabla \cdot D = 0 \\ \nabla \cdot B = 0 \end{cases} \quad (1)$$

$$D = \epsilon E, B = \mu H, J = \sigma E, J_m = \sigma_m H \quad (2)$$

式中: 矢量 D 、 E 、 B 、 H 、 J_m 和 J 分别为电位移矢量、电场强度、磁感应强度、磁场强度、磁流密度和自由电荷密度; 另外, 系数 σ 、 σ_m 、 ϵ 、 μ 分别为介质的电导率、磁导率、介电系数和磁导系数, 可得:

$$\begin{cases} \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} = \varepsilon \frac{\partial H_x}{\partial t} + \sigma E_x \\ \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} = \varepsilon \frac{\partial E_y}{\partial t} + \sigma E_y \\ \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} = \varepsilon \frac{\partial E_z}{\partial t} + \sigma E_z \\ \frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} = -\mu \frac{\partial H_x}{\partial t} - \sigma_m H_x \\ \frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} = -\mu \frac{\partial H_y}{\partial t} - \sigma_m H_y \\ \frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} = -\mu \frac{\partial H_z}{\partial t} - \sigma_m H_z \end{cases} \quad (3)$$

式中设定函数 $f(x,y,z,t)$ 表示 E 或 H 在坐标系中任一时刻的相应分量, 并且用 n 作为时间 t 的间隔步长, 可得:

$$f(x,y,z,t) = f(i\Delta x, j\Delta y, \kappa\Delta z, n\Delta t) = f^n(i,j,k) \quad (4)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial f(x,y,z,t)}{\partial x} \Big|_{x=i\Delta x} \approx \frac{f^n(i+\frac{1}{2},j,k) - f^n(i-\frac{1}{2},j,k)}{\Delta x} \\ \frac{\partial f(x,y,z,t)}{\partial y} \Big|_{y=j\Delta y} \approx \frac{f^n(i,j+\frac{1}{2},k) - f^n(i,j-\frac{1}{2},k)}{\Delta y} \\ \frac{\partial f(x,y,z,t)}{\partial z} \Big|_{z=\kappa\Delta z} \approx \frac{f^n(i,j,k+\frac{1}{2}) - f^n(i,j,k-\frac{1}{2})}{\Delta z} \\ \frac{\partial f(x,y,z,t)}{\partial t} \Big|_{t=n\Delta t} \approx \frac{f^{n+\frac{1}{2}}(i,j,k) - f^{n-\frac{1}{2}}(i,j,k)}{\Delta t} \end{cases} \quad (5)$$

$$f^{n+\frac{1}{2}}(i+\frac{1}{2},j,k) = \frac{f^{n+1}(i+\frac{1}{2},j,k) + f^{n+1}(i-\frac{1}{2},j,k)}{2} \quad (6)$$

整理后可得:

$$E_x^{n+1}(i+\frac{1}{2},j,k) = CA(m) \cdot E_x^n(i+\frac{1}{2},j,k) + CB(m)$$

$$\begin{cases} \frac{H_x^{n+\frac{1}{2}}(i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k) - H_z^{n+\frac{1}{2}}(i+\frac{1}{2},j-\frac{1}{2},k)}{\Delta y} \\ \frac{H_y^{n+\frac{1}{2}}(i+\frac{1}{2},j,k+\frac{1}{2}) - H_y^{n+\frac{1}{2}}(i+\frac{1}{2},j,k-\frac{1}{2})}{\Delta z} \end{cases} \quad (7)$$

其中,

$$\begin{cases} CA(m) = \frac{\frac{\varepsilon(m) - \sigma(m)}{\Delta t} - \frac{\sigma(m)}{2}}{\frac{\varepsilon(m)}{\Delta t} + \frac{\sigma(m)}{2}} = \frac{1 - \frac{\sigma(m)\Delta t}{2\varepsilon(m)}}{1 + \frac{\sigma(m)\Delta t}{2\varepsilon(m)}} \\ CB(m) = \frac{1}{\frac{\varepsilon(m)}{\Delta t} + \frac{\sigma(m)}{2}} = \frac{\Delta t}{\varepsilon(m) + \frac{\sigma(m)\Delta t}{2}} \end{cases} \quad (8)$$

上式中的标号 $m = (i+\frac{1}{2},j,k)$ 。

同理可以计算公式(3)中的其他物理量。即通过条件的任一位置的电场 E , 其他各个位置和时刻的电磁场强度就可以推出。这里吸收边界条件可以通过 PML 边界条件得到^[8], 则电场分量可以解得:

$$\begin{aligned} D_x \Big|_{i+\frac{1}{2},j,k}^{n+1} &= C_1 \cdot D_x + C_2 \\ \left(\frac{H_z \Big|_{i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k}^{n+\frac{1}{2}} - H_z \Big|_{i+\frac{1}{2},j-\frac{1}{2},k}^{n+\frac{1}{2}}}{\Delta y} - \frac{H_y \Big|_{i+\frac{1}{2},j,k+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} - H_y \Big|_{i+\frac{1}{2},j,k-\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}}}{\Delta z} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} E_x \Big|_{i+\frac{1}{2},j,k}^{n+1} &= C_3 \cdot E_x \Big|_{i+\frac{1}{2},j,k}^n + \\ &C_4 \cdot \left(C_5 \cdot D_x \Big|_{i+\frac{1}{2},j,k}^{n+1} - C_6 \cdot D_x \Big|_{i+\frac{1}{2},j,k}^n \right) \end{aligned} \quad (10)$$

式中: 系数 $C_1 - C_6$ 通过以下式子具体表示为:

$$\begin{cases} C_1 = \frac{2\varepsilon\kappa_y - \sigma_y \Delta t}{2\varepsilon\kappa_y + \sigma_y \Delta t} \\ C_2 = \frac{2\varepsilon\Delta t}{2\varepsilon\kappa_y + \sigma_y \Delta t} \\ C_3 = \frac{2\varepsilon\kappa_z - \sigma_z \Delta t}{2\varepsilon\kappa_z + \sigma_z \Delta t} \\ C_4 = \frac{1}{(2\varepsilon\kappa_z + \sigma_z \Delta t)\varepsilon} \\ C_5 = 2\varepsilon\kappa_x + \sigma_x \Delta t \\ C_6 = 2\varepsilon\kappa_x - \sigma_x \Delta t \end{cases} \quad (11)$$

由于文中讨论的米状银纳米颗粒归属于色散型材料, 所以其介电系数应随频率的变化而发生相应的改变, 并且金属的材料特性须通过修正的 Drude 材料来对待, 可以表示为:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} + \frac{\sigma}{i\omega\varepsilon_0} = \varepsilon_r + i\varepsilon_i \quad (12)$$

$$\varepsilon_r = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (13)$$

$$\varepsilon_i = - \left[\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} \right] \quad (14)$$

式中: ε_s 、 ε_∞ 和 τ 分别为静态和无穷大频率下的相对介电系数以及弛豫时间。

2 不同米状银纳米颗粒结构局域电场增强的理论模拟

根据 Liang 等使用多元醇还原合成的米状银纳米

颗粒^[2],通过电镜扫描后得到其长轴约为 300 nm,而中间宽度波动较大,约为 30~70 nm。为了分析不同颗粒产生的 SERS 效应,入射光的传播方向用 K 表示,偏振方向用 E 表示,入射光束波长为 632.8nm,Ag 的各项参数可参考 Gai 对于金属纳米颗粒修正的 Drude 模型宽波段理论研究的内容^[8],入射电场设为 1 V/m。

2.1 单个米状银纳米颗粒的增强分析

首先将长轴设定为 300 nm,通过改变短轴 x (30~70 nm)得到相应的电场强度,单个颗粒的构造如图 2 所示。由于颗粒附近产生的电场强弱与受到的入射光偏振方向(E 的方向)有关,因此分两种情况模拟:入射光偏振方向与颗粒的长轴方向平行、入射光偏振方向与颗粒的短轴方向平行。图 3 表示短轴 x 取不同值时,与之对应的最大电场强度值 E 的变化。从图中可以看出,光束的偏振方向对纳米颗粒周围电场强度的影响较大,尤其表现在颗粒的尖端位置。其中,图 3(a)为当偏振方向平行颗粒长轴时,得到 x 为 36 nm 时其产生的局域电场强度最大,为 119.632 V/m;图 3(b)为当偏振方向平行颗粒短轴

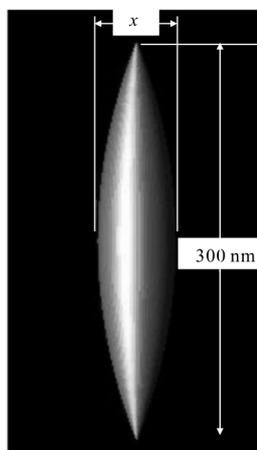
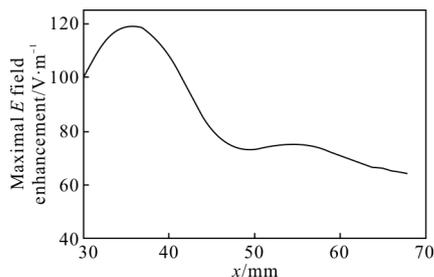


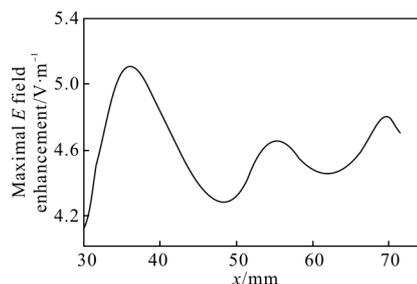
图 2 米状银纳米颗粒的结构图

Fig.2 Structure diagram of rice-shaped silver nanoparticle



(a) 偏振方向平行长轴

(a) Polarization direction parallel to long axis



(b) 偏振方向平行短轴

(b) Polarization direction parallel to minor axis

图 3 电场强度值随米状银颗粒短轴 x 的变化

Fig.3 Change of the E field enhancement with minor axis x of rice-shaped silver nanoparticle

时,短轴宽度 x 取 36 nm 时也导致局域电场强度最大,为 5.166 V/m。

图 4 为短轴 x 取 36 nm 时米状银纳米颗粒周围电场的具体分布状况。左图为偏振方向平行于颗粒长轴时的情况,其局域最强电场位置出现在颗粒的

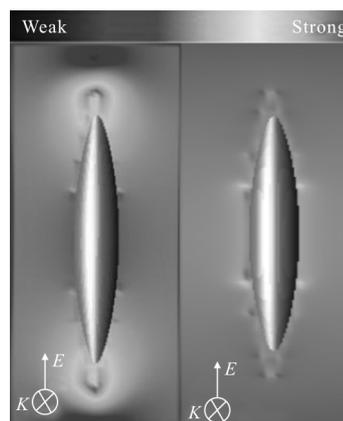


图 4 偏振方向分别沿长轴和短轴,且短轴 x 为 36 nm 时的电场分布

Fig.4 E field distribution when polarization direction parallel to long axis and minor axis, with minor axis 36 nm

尖端处;右图为偏振方向平行于短轴时,颗粒表面的电场强度基本相似,分布较均匀。在两种情况下,当局域电场出现最大值时,其颗粒的短轴均取 36 nm。另外,偏振方向平行于颗粒长轴时,颗粒的尖端处出现 SERS“热点”,而偏振方向平行于颗粒短轴时是无“热点”出现的。通过 SERS 增强计算,结果表明前者的增强效果大约是后者的 3×10^5 倍。

2.2 米状银纳米颗粒二聚体的电场增强分析

首先设定二聚体系统为彼此平行的双银纳米颗粒,由于入射光的 E 矢量沿短轴方向时产生的电

场增强效应较弱, 所以这里只讨论 E 沿长轴的情况。如图 5 所示, 随着米状银纳米二聚体之间距离逐渐增加, 其产生的局域电场强度先变大, 后逐渐减小, 当距离为 2 nm 时, 电场的峰值可以达到 223.535 V/m。图 6 为当间距为 2 nm 时, 二聚体最强局域电场的分布情况, 可以看到, 电场的增强主要分布在二聚体之间和两个尖端处。

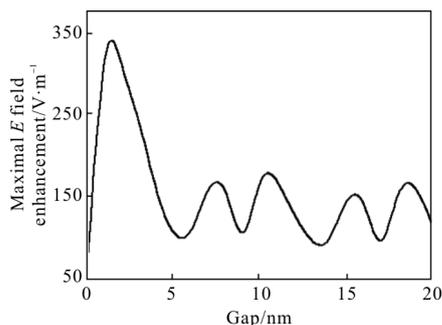


图 5 二聚体平行结构时最大电场强度值随间距的变化
Fig.5 Change of the maximal E field enhancement with gap when dimer is placed to parallel structure

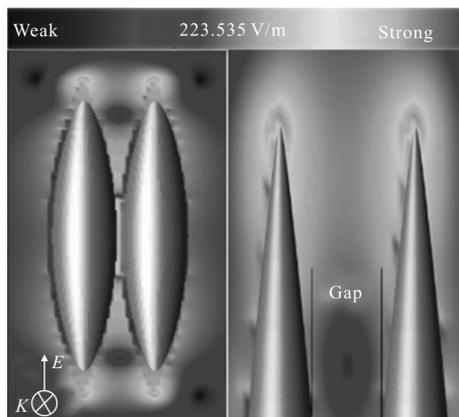


图 6 米状颗粒间距为 2 nm 时局域电场的分布情况
Fig.6 Local E field distribution of rice-shaped silver nanoparticle with gap 2 nm

接下来设定二聚体系统为相邻的尖端对尖端的两个银纳米颗粒。通过改变颗粒尖端之间的距离, 可以计算出相应的局域电场强度的最大值。图 7 即为最大电场值与银纳米颗粒二聚体尖端间距之间的关系曲线, 可以发现, 随着尖端间距的增大, 其局域电场强度由 150.172 V/m 先增大后减小, 当间距为 2 nm 左右时, 电场的峰值最大值可以达到 383.632 V/m, 计算其 SERS 增强因子约为 2.4×10^{11} , 并且到 7 nm 以后变化幅度降低。图 8 为尖端距离间距是 2 nm 时, 二聚体最强局域电场的分布

情况。可明显看出, 电场的增强主要分布在中间的两个尖端之间和左右另外的尖端处。

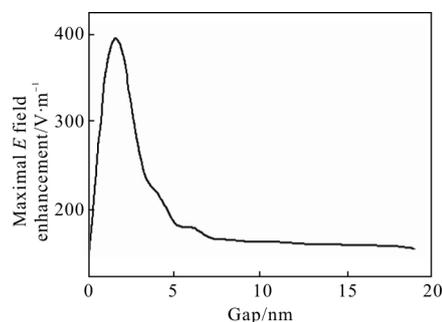


图 7 二聚体尖端对尖端结构最大电场强度随间距的变化
Fig.7 Change of the maximal E field enhancement with gap when dimer is at top to top structure

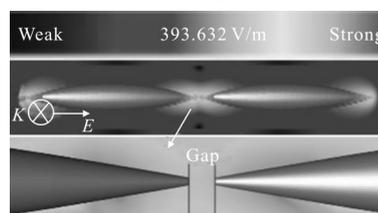


图 8 米状颗粒间距为 2 nm 时局域电场的分布情况
Fig.8 Local E field distribution of rice-shaped silver nanoparticle with gap 2 nm

2.3 米状银纳米颗粒三聚体的电场增强分析

图 9 为三聚体相互耦合的情形。可以看出, 当间隙达到 2 nm 左右时引起的电场强度值最大, 然后场强随间隙的增大其峰值会出现一定规律的波动。图 10 为间隙 2 nm 的具体电场分布图, 最大的位置位于颗粒中心处, 达到 334.556 V/m, 计算得到其 SERS 增强因子约为 10^{11} , 其他尖端处的增强因子也达到 10^9 , 即出现多个间隙都可以满足 SERS“热点”条件。

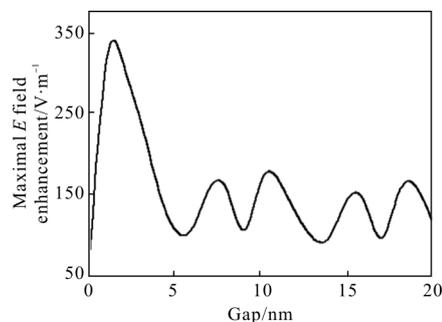


图 9 三聚体尖端对尖端结构最大电场强度随间距的变化
Fig.9 Change of the maximal E field enhancement with gap when tripolymer is at top to top

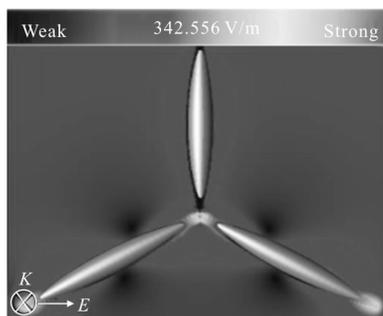


图 10 米状银颗粒三聚体间距为 2 nm 时局域电场的分布情况

Fig.10 Local E field distribution of rice-shaped silver nanoparticle tripolymer with gap 2 nm

通过以上的几种情况可以发现, 单个米状银纳米粒子的增强效果最弱, 多个颗粒组合在一起时较强, 其中二聚体之间的尖端对尖端情况增强最大。分析原因是由于银纳米颗粒聚合体具有特定的结构, 银纳米粒子表面的类自由电子与入射光子相互耦合形成表面等离子共振^[11], 这种现象主要分布在纳米线尖端的间隙处, 所产生的局域电场极大的增强了 SERS 强度。其次, 当入射光作用在银纳米粒子聚合体表面时, 会使得入射光在粒子之间发生多次的反射, 从而间接增加了入射光的利用率和局域电场的强度, 同时也提高了金属表面等离子体共振的几率; 另外, 银纳米粒子的尖端区域通常会聚集较多的表面电子^[12], 通过聚集粒子相互之间的耦合效应也极大地增加了局域电场强度, 即出现了符合表面增强拉曼散射需要的“热点”。因此, 当样品位于银纳米线的间隙处时, 由于上述原因所导致的强局域电场可以有效增大分子的拉曼散射截面和散射强度^[15]。所以, 基于电场的近场耦合效应对 SERS 基底的影响, 改变基底的材料、结构或者组合方式是产生高增强能力的 SERS 热点和提高检测分子 Raman 信号的关键所在。在制备米状银纳米粒子的具体实验操作中, 应通过控制反应物浓度、时间或者其他方法, 当粒子长轴为 300 nm 左右时, 尽量控制其短轴为 36 nm 左右, 相互间隔距离为 2 nm, 此时得到的银纳米粒子的几何结构和间距可以获得较好的增强效果。

3 结 论

文中利用 FDTD 算法对不同组合的米状银纳米颗粒的形状和距离对局域电场的影响进行了系统的

理论研究。结果表明, 当入射光偏振方向平行于长轴时, 单个米状纳米颗粒长轴为 300 nm, 短轴为 36 nm 时其局域电场增强效果最好。分析了二聚体和三聚体米状纳米颗粒两种组合模式, 得出两种情况下其尖端附近都会出现较强的 SERS“热点”, 通过改变颗粒之间的间隙, 发现随着距离的增加, 局域电场强度先增大后减小, 并且当间距为 2 nm 时, 其增强电场均达到最大值, 其中二聚体尖端对尖端情形下增强效果尤为明显, 其电场峰值的最大值可以达到 383.632 V/m, 计算其 SERS 增强因子约为 2.4×10^{11} 。该理论对于其他形貌的纳米颗粒分析同样适用, 通过与其他微操技术结合可以用来作为一种分析 SERS 基底增强的有效方法。

参考文献:

- [1] Wang Yingwei, Wang Fei, Fu Liping, et al. Self-assembled Au nanoparticles arrays by porous anodic alumina oxide and optical properties[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(11): 3047-3052. (in Chinese)
- [2] Xue Bin, Kong Xianggui, Wang Dan, et al. SERS effect of aggregation of silver nanoprisms induced by 785 nm laser [J]. *Chinese Optics*, 2014, 7(1): 118-123. (in Chinese)
薛彬, 孔祥贵, 王丹, 等. 785 nm 激光诱导银纳米三角片聚集表面增强拉曼散射效应 [J]. *中国光学*, 2014, 7(1): 118-123.
- [3] Zhou Minghui, Liao Chunyan, Ren Zhaoyu, et al. Bioimaging technologies based on surface-enhanced Raman spectroscopy and their applications[J]. *Chinese Optics*, 2013, 6(5): 633-642. (in Chinese)
周明辉, 廖春艳, 任兆玉, 等. 表面增强拉曼光谱生物成像技术及其应用[J]. *中国光学*, 2013, 6(5): 633-642.
- [4] Lai Chunhong, Fan Tuo. Surface enhanced Raman scattering research of gold-nanoparticle coated carbon nanotubes [J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2015, 36 (2): 229-232. (in Chinese)
赖春红, 范拓. 纳米金修饰碳纳米管阵列结构的表面增强拉曼散射[J]. *半导体光电*, 2015, 36(2): 229-232.
- [5] Liu Yande, Jin Tantan, Wang Haiyang. Rapid quantitative determination of components in ternary blended edible oil based on Raman spectroscopy [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2015, 23(9): 2490-2496. (in Chinese)
刘燕德, 靳县县, 王海阳. 基于拉曼光谱的三组分食用调和油快速定量检测[J]. *光学精密工程*, 2015, 23(9): 2490-2496.

- [6] Lin W C, Liao L S, Chen Y H, et al. Size dependence of nanoparticle -SERS enhancement from silver film over nanosphere (AgFON)substrate [J]. *Plasmonics*, 2011, 6(2): 201-206.
- [7] Di Zhigang, Jia Chunrong, Yao Jianquan, et al. Optimization on HCPCF SERS sensor based on silver nanoparticles [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44(4): 1317-1322. (in Chinese)
邸志刚, 贾春荣, 姚建铨, 等. 基于银纳米颗粒的 HCPCF SERS 传感系统优化设计 [J]. *红外与激光工程*, 2015, 44(4): 1317-1322.
- [8] Ma B B, Li P, Yang L B, et al. Based on time and spatial-resolved SERS mapping strategies for detection of pesticides [J]. *Talanta*, 2015, 141: 1-7.
- [9] Yurkin M A, De Kanter D, Hoekstra A G. Accuracy of the discrete dipole approximation simulation of optical properties of gold nanoparticles [J]. *Journal of Nanophotonics*, 2010, 4(1): 041585-041600.
- [10] Zhang K B, Zeng T X, Tan X L, et al. A facile surface-enhanced Raman Scattering (SERS) detection of rhodamine 6G and crystal violet using Au nanoparticles substrates [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 347: 569-573.
- [11] Guo H Y, Jiang D, Li H B, et al. Highly efficient construction of silver nanosphere dimers on poly (dimethylsiloxane) sheets for surface -enhanced Raman scattering [J]. *J Phys Chem C*, 2015, 117(1): 564-570.
- [12] Liang H Y, Yang H X, Wang W Z, et al. High -yield -uniform synthesis and microstructure -determination of rice -shaped silver nanocrystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6068-6069.