

# 铝酞菁的表面增强拉曼散射研究

吴琪, 孙经娴, 姚龙芳, 张震, 邹慧慧, 顾泽龙, 王晶\*

上海理工大学光子芯片研究所, 上海

收稿日期: 2024年3月15日; 录用日期: 2024年5月6日; 发布日期: 2024年5月14日

## 摘要

表面拉曼增强(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS)是一种通过在金属表面产生的局部电磁场增强拉曼散射信号的技术。这种增强效应可用于提高分子的检测灵敏度, 对于表面吸附的分子进行检测和分析具有重要意义。在光学工程中, 铝酞菁常被用于SERS的研究, 主要因为它具有适当的分子结构和光学性质, 能够与金属表面相互作用, 从而增强拉曼信号。常用的金属基底包括银、金、铜等。这些金属表面对铝酞菁的吸附和相互作用能够引起局部电磁场的增强效应。在本研究中, 我们用二种不同形状的金纳米结构金纳米球、金纳米立方体(AuNs、AuCube)以研究其在SERS信号中的表现。结果表明, 越复杂的结构会导致SERS增强越强, 本文用二种不同形状的金纳米结构(AuNs、AuCube)以研究其在SERS信号中的表现。经过有限时域差分模拟(FDTD)对这些纳米结构进行模拟, 模拟结果与实验结果一致。SERS技术结合铝酞菁可以显著提高分子的检测灵敏度。这对于追踪和检测低浓度的生物分子、药物、化学物质等具有重要价值, 尤其在医学诊断和环境监测领域。

## 关键词

金纳米球, 金纳米立方体, 表面增强拉曼散射, 有限时域差分模拟

# Study on Surface Enhanced Raman Scattering of Aluminum Phthalocyanine

Qi Wu, Jingxian Sun, Longfang Yao, Zhen Zhang, Huihui Zou, Zelong Gu, Jing Wang\*

Institute of Photonic Chip, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Mar. 15<sup>th</sup>, 2024; accepted: May. 6<sup>th</sup>, 2024; published: May. 14<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) is a technique that enhances Raman scattering signals

\*通讯作者。

文章引用: 吴琪, 孙经娴, 姚龙芳, 张震, 邹慧慧, 顾泽龙, 王晶. 铝酞菁的表面增强拉曼散射研究[J]. 建模与仿真, 2024, 13(3): 2111-2119. DOI: 10.12677/mos.2024.133194

through local electromagnetic fields generated on metal surfaces. This enhancement effect can be used to improve the detection sensitivity of molecules, which is of great significance for the detection and analysis of surface-adsorbed molecules. In optical engineering, aluminum phthalocyanine is often used in the study of SERS, mainly because it has the appropriate molecular structure and optical properties, and is able to interact with metal surfaces to enhance the Raman signal. Commonly used metal substrates include silver, gold, copper, etc. The adsorption and interaction of these metal surfaces on aluminum phthalocyanine can cause the enhancement effect of local electromagnetic fields. In this study, we used two different shapes of gold nanostructured gold nanospheres and gold nanocubes (AuNs, AuCube) to study their performance in SERS signals. The results showed that the more complex the structure, the stronger the SERS enhancement, and we used two different shapes of gold nanostructures (AuNs and AuCube) to study their performance in SERS signals. These nanostructures were simulated by finite time-domain differential simulation (FDTD), and the simulation results were consistent with the experimental results. SERS technology combined with aluminum phthalocyanine can significantly improve the detection sensitivity of molecules. This is of great value for tracking and detecting low concentrations of biomolecules, drugs, chemicals, etc., especially in the fields of medical diagnostics and environmental monitoring.

## Keywords

Gold Nanospheres, Gold Nanocubes, Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroscopy, Finite Difference Time Domain Simulation

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

表面增强拉曼光谱(SERS)被发现至今四十多年, SERS 是一门快速无损检测的光谱技术, 具有高灵敏度、高准确度、指纹光谱以及不受水分子干扰等特点, 可以实现单分子的检测。1928年, 印度科学家 C.V.拉曼通过实验发现, 当光穿过透明介质时, 被分子散射的光发生频率变化, 这一现象称为拉曼散射。1974年, Fleischman 发现粗糙 Ag 电极表面的吡啶分子显示出很强信号[1]; 1977~1979年 Van Duyn 课题组和 Creighton 课题组分别独立地从实验和理论上进行归纳总结, 发现这是一种基于粗糙表面的有规律现象, 并称之为表面增强拉曼散射效应[2]。同时, Moskovits 等人通过实验证明, 粗糙 Ag 电极表面得到的增强拉曼信号归功于表面等离子激元[3]。直至今日, SERS 仍被广泛研究使用, 由于其信号增强在生物学检测方面实用性很强, 2022年, 肖建喜等人就发明了一种高稳定性的胶原蛋白靶向 SERS 多钛探针, 并应用在肝纤维诊断中[4]。2023年, 李永强等人发明了一种多重 SERS 信号增强的检测系统用于检测溶液或血液中金黄色葡萄球菌, 并记载详细制备过程[5]。

近二十年来, 铝酞菁是一种具有独特光物理和光化学性质的有机化合物。它在多个领域具有重要的研究意义, 包括光敏材料、生物学应用和光电子器件等方面。尤其作为光敏材料光动力治疗肿瘤有很大的发展, 1995年, 傅乃武等人就研究了碘化铝酞菁在光动力治疗和热疗中有重要作用, 对红光吸收强, 可作为一种新型光敏材料, 能有效抑制肿瘤的增加[6]。2003年, 夸尔斯等人使用了带负载的铝酞菁对肿瘤细胞进行光动力治疗[7], 2010年, 桑托斯等人研究了碘化氯铝酞菁(AIPcS n)与人低密度脂蛋白(LDL)的相互作用, 通过超速离心分离馏分的剧烈颜色变化观察到。在分离的 LDL 中, 与 AIPcS n 孵育会导致载脂蛋白白色氨酸残基的荧光猝灭, AIPcS n 分布在人血浆脂蛋白中, 并且在分离的 LDL 中, 它可以与脂

质相或载脂蛋白相互作用。AIPcS<sub>n</sub> 诱导的 LDL 光氧化似乎涉及单线态氧作为降解过程中的主要反应物质[8]。2020 年, 伊雷娜等人研究了硫化羧基铝酞菁与金银纳米颗粒的混合物能够有效的根除白色念珠菌, 并在实验过程中找到了合适比例[9]。

但有效的靶向病变仍面临巨大挑战。随着纳米技术的迅速发展, 将纳米颗粒作为药物传递的载体已经实现。金纳米颗粒具有生物相容性, 在生物医学应用中具有优越的光学特性。(1) 具有不同几何形状的金纳米颗粒, 如球体、棒、三角形、六边形、棱镜、海胆、立方体、电线和恒星[10], 已被探索为分散形式的特殊生物医学应用[11] [12]。(2) 在这一背景下, 表面增强拉曼散射/光谱学(SERS)作为一种对化学和生物分析传感和成像敏感的敏感技术, 已经引起了广泛的关注。(3) 大量的工作已经执行证明不同分子 SERS 效应, 不同形状的纳米颗粒, 不同的剂量, (4) 所以不容易建立需要优化的主要参数有效和可重复的 SERS。开发可靠的定量比较是对新纳米材料的有意义的设计策略所需要的优先事项。而铝酞菁与对生物无毒的金纳米材料结合的表面拉曼增强研究就具有深刻意义。

本研究利用不同浓度的两种金纳米材料作为基底, 对浓度为  $10^{-6}$  mol/L 的铝酞菁做表面拉曼增强测试, 选择金纳米材料于铝酞菁的比例为 0.01 mol: 1  $\mu$ mol, 因为这个浓度下的表面拉曼增强较强。通过对比两种基底对铝酞菁的增强效果, 发现金纳米立方体这种结构增强效果更强, 为验证这一结果, 本文通过 FDTD 模拟发现, 增强的原因确实来自于立方体的八个角更易形成热点, 使得周围电场更强。本文的实验在前人的基础上更进一步验证了表面拉曼增强的机理, 另一方面, 铝酞菁这种可用于治疗癌症的光敏剂与对生物无毒的金纳米材料的结合下, 显示出的拉曼信号得到了很大的信号增强, 对生物研究具有深远意义。

## 2. 实验

### 2.1. 化学试剂

铝酞菁买自百灵威公司, 分子式为  $C_{32}H_{16}AlCl_8O_{12}S_4$ , 分子量为 95.21 g/mol, 在拉曼测试中, 配置的浓度为  $10^{-2}$  mol/L。金纳米球: Nanoseedz 公司生产, 纳米籽提供平均直径为 13 及 19 纳米的柠檬酸盐包覆的金纳米球。这些金纳米球样品通过柠檬酸钠盐在水中还原金的三价盐而得到。金纳米球水溶液中有额外的柠檬酸钠盐(0.5 nm)帮助稳定金纳米球, 并且带负电的柠檬酸盐更利于与铝酞菁分子结合。金纳米球直径为 13 nm, 光学密度为 2, 浓度为  $4.482 \times 10^{-9}$  mol/L。金纳米立方体: Nanoseedz 公司生产, 产品中金纳米立方体的纯度为 60%~70%, 边长为 50 nm, 光学密度为 1, 浓度为  $3.486 \times 10^{-9}$  mol/L。实验室用是 Thermo Fisher 系统纯化后的  $18.25 M\Omega \cdot cm$  的超纯水。

### 2.2. 仪器

本文中, 测拉曼使用的是 ANDOR 公司生产的 SR-500i-D2 型探测器, 用于接收光子打在样品后发射的信号; 使用的显微镜是 LEICA 生产的 DM2700M 共聚焦显微镜; 激光光源为 532 nm。

白光光源是 LAICA 生产的 12/100 瓦白光; CCD 是 LAICA 生产的 DFC295 型。

## 3. 实验结果及分析

### 3.1. 扫描电镜

本研究采用透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)来研究样品的微观结构特征。我们使用了一台美国电子公司(FEI) Tecnai G2 F20 型透射电子显微镜进行实验。该透射电子显微镜配备了一个工作在 200 千伏加速电压下的场发射电子枪, 能够提供高能电子束来进行样品分析。

本文中优化了透射电子显微镜的操作参数, 以实现高分辨率成像。使用凝聚透镜系统对电子束进行

聚焦，获得小的探针尺寸，确保在纳米级别上获得空间分辨率。透射电镜的放大倍数设置为 100,000 倍用于初始观察，并进一步放大到 500,000 倍进行详细分析。

透射电子显微镜下观察到的样品呈现出良好定义的晶体结构，偶尔出现缺陷和晶界。高分辨率成像揭示了晶格纹线，提供了关于晶体结构和取向的有价值信息。透射电子显微镜的观察结果揭示了纳米尺度特征，本文对这些特征进行了进一步的表征和分析，如图 1 所示的是金纳米球和金纳米锥的微观结构，在不同视场下聚集程度不相同，未做均匀化处理的样品中也是能找到单个或几个纳米结构的聚集和分散，可以看出大部分结构还是较好的[13]。

总之，透射电子显微镜分析提供了样品微观结构特征的重要信息。图 1 中(a<sub>1</sub>)、(a<sub>2</sub>)、(a<sub>3</sub>)是不同视野之下的金纳米球，(b<sub>1</sub>)、(b<sub>2</sub>)、(b<sub>3</sub>)是金纳米立方体，可以很清晰的看到它们的聚集分散情况。

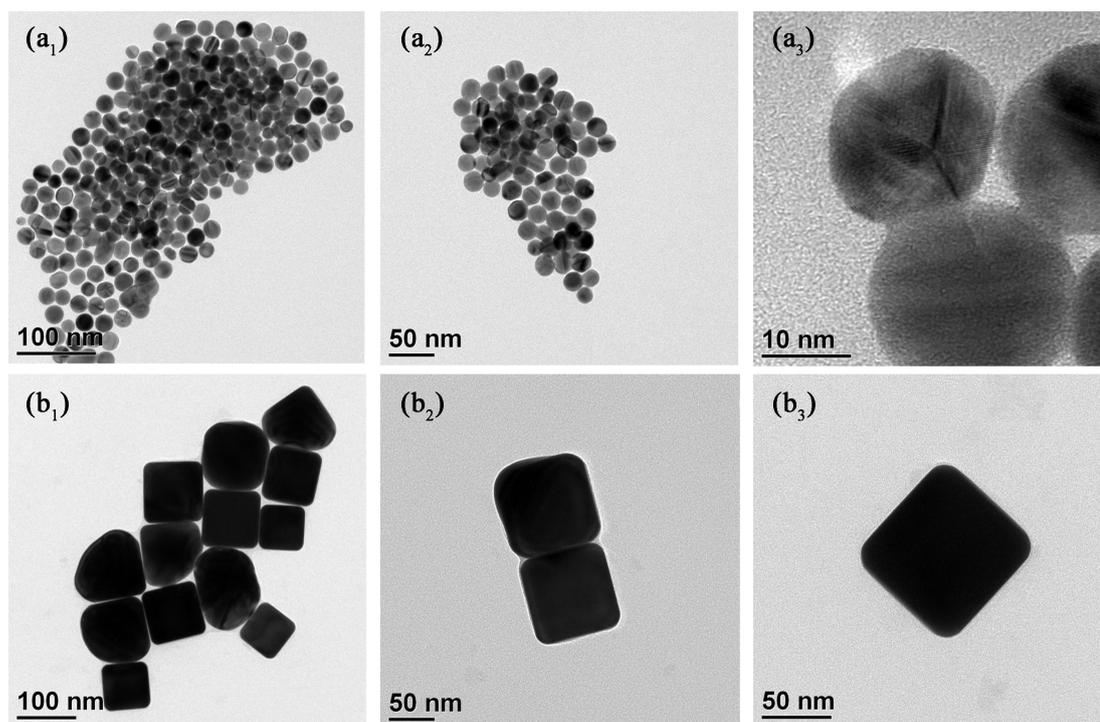


Figure 1. TEM images of golden balls and golden cubes

图 1. 金球和金立方体 TEM 图像

### 3.2. 紫外吸收光谱表征

紫外-可见吸收光谱(UV-Vis Absorption Spectroscopy)被用于研究样品的吸收特性。本文使用了一台日本岛津公司生产的 UV-2600i 型紫外-可见吸收光谱仪进行实验。该仪器配备了一种可调谐光源和单色器，能够提供不同波长范围的光源并选择特定波长进行测量。本实验选择了波长范围为 300~1100 nm 进行吸收光谱测量。

样品制备过程包括选择不同溶液浓度、稀释比例和溶剂，确保样品在透明度和浓度方面满足测量要求。在实验中，使用了纯净水溶剂作为空白基线参考，并在样品测量之前进行基线校正。

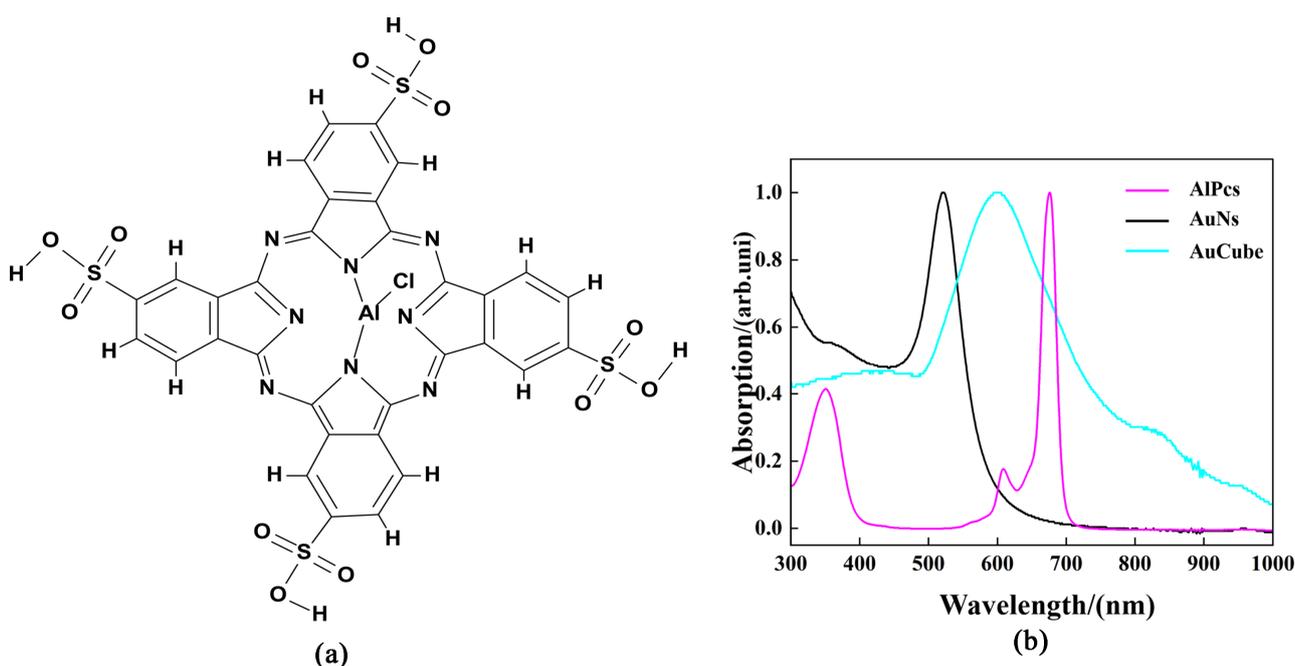
吸收光谱测量的实验条件包括使用固定的光程、扫描速度和温度。本次试验选择了 1 厘米的光程，并以较慢的扫描速度进行测量，以确保精确的数据记录。实验室温度在 25 摄氏度下进行。

在进行光谱测量时，本文将不同的稀释浓度铝酞菁、金纳米球、金纳米立方体样品溶液装入玻璃样

品池中,并放置在光谱仪样品室中。通过选择 532 nm 波长和单色器设置,进行了光谱扫描,并记录了吸收光谱数据。为了获得准确的结果,进行了多次重复测量,并取平均值作为最终的光谱数据,最后对已生成的 Origin 图像做归一化处理如图 2(b)所示。

光谱结果显示了在给定波长范围内样品的吸收特性[14]。我们观察到吸收峰的位置、强度和形状,并与相关标准和已有文献进行比较和分析[15] [16]。通过吸收峰的位置和强度,我们能够获得有关样品的化学组成、结构特征以及电子跃迁等信息。从图中可以看出金纳米材料的半高宽都比较宽,可以很好地激发局域表面等离子激元[17]。

综合光谱结果和分析,可以得出结论:样品在特定波长范围内显示了明显的吸收特性,并且这些特性与研究目的的关联密切。紫外-可见吸收光谱提供了研究中重要的信息,为进一步的拉曼研究奠定了基础。



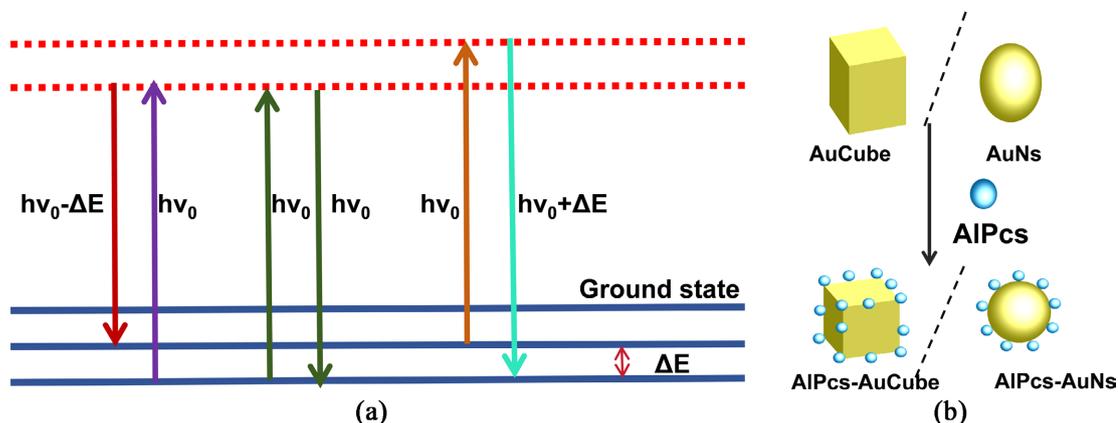
**Figure 2.** (a) shows the molecular formula of aluminum phthalocyanine; (b) is the absorption spectrum of gold spheres, gold cubes, and aluminum phthalocyanine

**图 2.** (a) 为铝酞菁的分子式; (b) 为金球、金立方体、铝酞菁的吸收光谱

### 3.3. 表面拉曼增强与 FDTD 模拟

拉曼光谱的是一种无损、快速、可重复的测试方式,由于水的散射很微弱,可直接用水做溶液,并且能测到 50~4000 的波数区间。如图 3 能级图所示,拉曼散射是一种非弹性碰撞,不仅方向改变,还有能量转换,因为拉曼散射会产生跃迁能级差,所以会产生不同的曲线那么检测到的这个散射曲线就是拉曼光谱。拉曼光谱表面增强拉曼散射(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS)是一种能够提高拉曼信号灵敏度的技术,被广泛应用于分析和检测低浓度分子。本研究利用 SERS 增强技术来提高特定分子的检测灵敏度和信号强度。

SERS 效应的基本原理主要认为有物理增强(表面等离子体模型)和化学增强(电荷转移模型)两种构成。物理增强认为粗糙的金属表面受到光照射时,因为拉曼散射强度与分子所在位置处的电场平方成正比,所以可以极大地增强吸附在表面的检测分子产生拉曼散射的几率,金属表面的等离子能被激发到高的能



**Figure 3.** (a) shows the scattering energy level diagram; (b) is a schematic diagram of AlPcs-AuCube and AlPcs-AuNs coupling compounds

**图 3.** (a) 为散射能级图; (b) 为 AlPcs-AuCube 和 AlPcs-AuNs 偶联物示意图

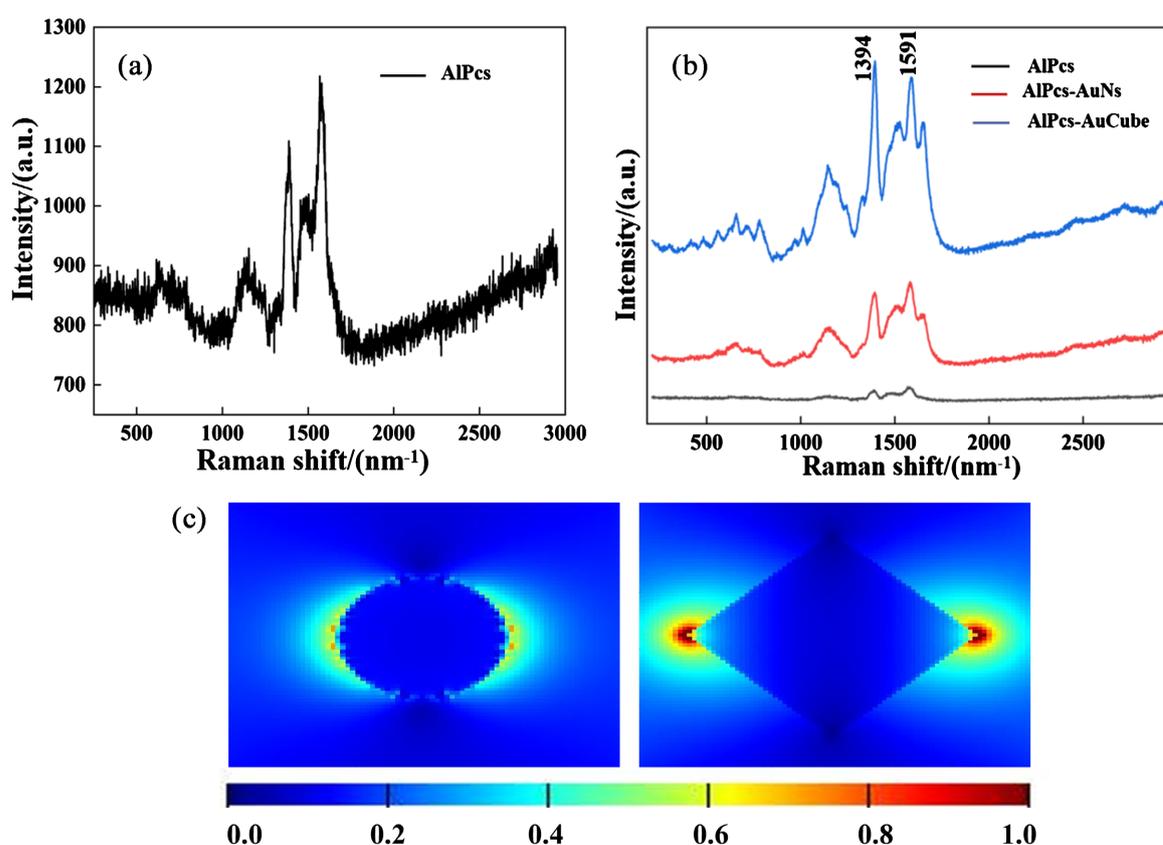
级, 而与光波的电场耦合, 并发生共振, 使金属基底表面的电场增强, 从而引起物质拉曼散射信号增强 [18] [19]。化学增强机制认为, 基底和吸附物质之间存在电荷转移, 主要是由于吸附在粗糙表面的分子的极化率改变而引起的拉曼信号的增强。该模型认为 SERS 的增强机制是一种金属和吸附分子之间的电荷共振跃迁。当分子吸附到金属基底表面时, 形成了新的电荷转移激发态(电荷转移激发态是由金属到分子进行电荷转移或者恰巧相反), 伴随着新的激发态也形成了新的吸收峰。电子在金属和吸附物之间发生了共振跃迁, 从而改变了分子的有效极化率, 便产生了 SERS 效应[20]。在目前对于 SERS 机理的研究还是众多研究中的热点。为验证不同形状的金纳米材料增强不同, 本文制备了一系列 SERS 基底, 通过控制反应条件和表面修饰分子的选择, 实现了高度可控的纳米结构表面。在实验中, 使用了 532 nm 的激光光源作为激发源, 以聚焦方式聚焦在 SERS 基底表面。扫描速度设置为较慢的速度(积分时间 1 秒)以获得高质量的光谱数据。本文记录了多次重复的光谱扫描, 并通过光谱稳定的时间段取平均值来获得最终的 SERS 增强拉曼光谱数据, 如图 3 所示。SERS 增强效果显著地增加了铝酞菁的拉曼信号强度。在 SERS 基底上测得的拉曼光谱图显示出明显的信号增强峰, 与未加金纳米材料的对照组铝酞菁相比, 信噪比得到了显著的提高, 这是因为 SERS 基底上的金纳米粒子产生电场, 在 FDTD 的模拟之下可以看得, 故而电场增强会使得检测分子产生的拉曼散射机率提高, 这也是 SERS 增强的原理。不同纳米结构对 SERS 效果的影响也得到了研究和比较, 如图所示, 金纳米球能对铝酞菁的信号做出提高, 而金纳米立方体对铝酞菁的 SERS 增强很大程度上强于金纳米球, 这是因为由于不同形貌的金材料周围的电磁场强度不一样。

为验证金立方体的 SERS 增强效果强于金球, 本研究使用了 FDTD (Finite-Difference Time-Domain) 方法进行电磁场仿真, 以模拟和分析特定结构或设备的电磁行为。FDTD 是一种广泛应用的数值求解方法, 通过离散化空间和时间域, 将电磁场的 Maxwell 方程组转化为差分形式, 并利用时间步进方法进行数值求解[21] [22]。

FDTD 方法基于 Maxwell 方程组, 包括电场的 Faraday 定律、磁场的 Ampère 定律和电磁感应定律。这些方程描述了电场和磁场在空间和时间上的演化规律。通过对空间进行网格化, 将空间离散化为小的体积单元, 并对时间进行离散化, 将时间分割为离散的时间步长, 可以在每个时间步长内计算电场和磁场的数值解[23] [24]。

在 FDTD 模拟中, 首先定义了模拟区域的几何形状和边界条件。由于金纳米球和金纳米立方体的尺寸差距很大, 为避免不同大小对模拟的影响, 我们将两种金纳米材料放在建模直径 100 nm 左右的区域,

然后将模拟区域设置成  $0.2 \mu\text{m} * 0.2 \mu\text{m} * 1.6 \mu\text{m}$  大小的立方体结构，模拟区域通常由正交的网格单元组成，每个单元包含一个电场和一个磁场分量。第二步将建模的金纳米材料放在模拟区域正中间，另外模拟一个长方体型的锗底座紧挨着金纳米材料。第三步设置以这个竖直向下的  $532 \text{ nm}$  的模拟光源在金纳米材料上方，距离中心  $0.6 \mu\text{m}$ ，最后在中心平面加模拟器运行这个模拟，在模拟过程中，需要选择适当的时间步长和空间分辨率，以平衡模拟的准确性和计算资源的消耗。较小的时间步长和更高的空间分辨率可以提供更准确的结果，但也会增加计算复杂度和计算时间[25] [26]。当然，在做的过程中因精度不够会慢慢调试 mesh，得到最后的结果如图 4 所示。基于 0~1 的 bar，可以看出金纳米球和金纳米立方体周围的电磁场分布结构，金纳米立方体的角部在激光照射下展现出很强的电磁场效应，而金纳米球外形为圆形状，展现较弱的尖端效应。故而在 SERS 增强中，金纳米立方体要强于金纳米球，且仿真结果与拉曼测得结果一致。



**Figure 4.** (a) shows the Raman spectra of aluminum phthalocyanine, (b) shows the Raman spectra of two gold materials combined with aluminum phthalocyanine, and (c) shows the simulation results of gold spheres and gold cubes

**图 4.** (a) 铝酞菁的拉曼, (b) 两种金材料和铝酞菁结合的拉曼, (c) 金球和金立方体的仿真结果

#### 4. 结论

综合实验结果和分析，可以得出结论：SERS 增强技术能够显著提高拉曼光谱的信号强度和灵敏度，为低浓度分子的检测和分析提供了强有力的工具。并且本实验进一步验证了 SERS 原理推论的正确性，对于金纳米球基底与金纳米立方体基底的比较，证明基底产生的电场强度越强，拉曼信号的增强越强。SERS 是一种极大提高分子信号的工具，SERS 在生物医学、环境监测等领域具有广阔的应用前景。未来的研究方向可以包括进一步优化 SERS 基底的制备方法和纳米结构的设计，以提高 SERS 效果和应用的

多样性。铝酞菁作为一种重要的有机分子，在光电领域具有广阔的应用前景。以下是一些该物质的光电性质和应用前景：(1) 光敏性质：铝酞菁具有良好的光敏性质，能够吸收可见光及近红外光，并在吸收光子的激发下，形成高度活跃的单态态铝酞菁它能够在光动力治疗(PDT)中用作光敏剂，通过与光子相互作用来杀死癌细胞[27] [28]。(2) 荧光性质：铝酞菁还具有较强的荧光性质，并且具有可调控的荧光发射波长，可以用于生物成像等方面[29]。(3) 光电子器件：铝酞菁可以用作光电子器件的关键材料，例如有机光电二极管(OLED)、有机太阳能电池(OPV)、有机场效应晶体管(OFET)等。它的特殊结构和光电性能使得铝酞菁在这些器件中表现出优异的性能，如高效率的光电转换、低能量损失等，有助于发展高性能和低成本的光电子器件。(4) 应用前景：由于铝酞菁具有良好的光电性质，它在很多领域都有潜在的应用前景，如：抗癌治疗：作为光敏剂用于光动力治疗、光热治疗；光催化领域：用于水处理、有机合成等；生物荧光成像：用于细胞成像和组织成像。总之，铝酞菁和金纳米颗粒结合的研究意义在于扩展铝酞菁的光学性能和应用领域，提高传感器灵敏度和选择性，增强治疗效果，以及探索新的催化反应机制。这为光学、生物医学和催化等领域的研究和应用提供了有价值的方法和方向。

## 参考文献

- [1] Fleischmann, M., Hendra, P.J. and Mcquillan, A.J. (1974) Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode. *Chemical Physics Letters*, **26**, 163-166. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85388-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1)
- [2] Nie, S. and Emory, S. (1997) Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Science*, **275**, 1102-1106. <https://doi.org/10.1126/science.275.5303.1102>
- [3] Moskovits, M. (1978) Surface Roughness and the Enhanced Intensity of Raman Scattering by Molecules Adsorbed on Metals. *The Journal of Chemical Physics*, **69**, 4159-4159. <https://doi.org/10.1063/1.437095>
- [4] 肖建喜, 粘琳格. 一种高稳定性的胶原蛋白靶向 SERS 多肽探针及其在肝纤维化诊断中的应用[P]. 中国, CN202210909635.8. 2023-11-24.
- [5] 李永强, 王春妮, 徐国鹏, 等. 一种多重 SERS 信号增强的纳米“三明治”细菌检测系统及其制备方法[P]. 中国, CN202310149926.6. 2023-11-24.
- [6] 傅乃武, 刘朝阳, 燕利学. 磺化铝酞菁光动力治疗合并高温对小鼠肝癌治疗的协同作用[J]. 中国激光医学杂志, 1996, 4(1): 27-31.
- [7] Qualls, M.M., Kim, J.M. and Thompson, D.H. (2003) Tumor Imaging and Phototherapy of Folate-Positive Tumor Cells Using Folate-DPPiC Liposomes Loaded with AlPcS(4)(-) as Molecular Beacon. *Journal of Liposome Research*, **13**, 89-90.
- [8] Santos, A.E., Laranjinha, J.A.N. and Almeida, L.M. (2010) Sulfonated Chloroaluminum Phthalocyanine Incorporates into Human Plasma Lipoproteins: Photooxidation of Low-Density Lipoproteins. *Photochemistry & Photobiology*, **67**, 378-385. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1998.tb05214.x>
- [9] Irena, M., Ewelina, W. and Wlodzimierz, T. (2020) Sulfonated Hydroxylaluminum Phthalocyanine-Biogenic Au/Ag Alloy Nanoparticles Mixtures for Effective Photo-Eradication of *Candida albicans*. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, **32**, Article ID: 102016. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2020.102016>
- [10] Zhou, W., Feng, Z., Xiong, Y., et al. (2022) Visualization of Ferroelectric Domains in Thin Films of Molecular Materials Using Confocal Micro-Raman Spectroscopy. *Chemical Research in Chinese Universities*, **38**, 1394-1399. <https://doi.org/10.1007/s40242-022-2102-1>
- [11] Xie, C., Mace, J., Dinno, M.A., et al. (2005) Identification of Single Bacterial Cells in Aqueous Solution Using Confocal Laser Tweezers Raman Spectroscopy. *Analytical Chemistry*, **77**, 4390-4397. <https://doi.org/10.1021/ac0504971>
- [12] Zhang, S., Erckens, R.J., Jongsma, F.H.M., et al. (2021) Design and Performance of a Dark-Field Probe with Confocal Raman Spectroscopy for Ophthalmic Applications. *Journal of Raman Spectroscopy*, **52**, 1371-1375. <https://doi.org/10.1002/jrs.6125>
- [13] Wang, Z.L. (2000) Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies. *Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 1153-1175. <https://doi.org/10.1021/jp993593c>
- [14] 耿伟. 单层密排贵金属纳米颗粒孔阵列结构的制备及研究[P]. 中国, CN113203724A. 2021-08-03.
- [15] 王诗淼, 王晶, 刘军, 等. 不同长径比金纳米双锥对光敏剂荧光和光动力疗法效果的增强[J]. 中国激光, 2017, 44(6): 280-286.

- [16] Gomes, E.R., Almeida, R.D., Carvalho, A., *et al.* (2010) Nitric Oxide Modulates Tumor Cell Death Induced by Photodynamic Therapy through a CGMP-Dependent Mechanism. *Photochemistry & Photobiology*, **76**, 423-430. [https://doi.org/10.1562/0031-8655\(2002\)0760423NOMTCD2.0.CO2](https://doi.org/10.1562/0031-8655(2002)0760423NOMTCD2.0.CO2)
- [17] 陈楠, 王蕊, 王蕾. 等离子体技术在金属材料表面改性中的应用[J]. 科技与创新, 2023, 155(16): 149-151.
- [18] Zhao, L. and Zhao, T. (2021) Research on Raman Imaging Technology Based on Surface Enhanced Raman Scattering. *IOP Conference Series Earth and Environmental Science*, **769**, 42-47. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/769/4/042047>
- [19] Wang, H.L., You, E.M., Panneerselvam, R., *et al.* (2021) Advances of Surface-Enhanced Raman and IR Spectroscopies: From Nano/Microstructures to Macro-Optical Design. *Light: Science & Applications*, **161**, 19-28. <https://doi.org/10.1038/s41377-021-00599-2>
- [20] Lin, X.M., Cui, Y., Xu, Y.H., *et al.* (2009) Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Substrate-Related Issues. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **394**, 1729-1745. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-2761-5>
- [21] Xie, J., Liang, D. and Zhang, Z. (2021) Energy-Preserving Local Mesh-Refined Splitting FDTD Schemes for Two Dimensional Maxwell's Equations. *Journal of Computational Physics*, **425**, Article ID: 109896. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2020.109896>
- [22] Amanatiadis, S., Zygiridis, T., Ohtani, T., *et al.* (2021) A Consistent Scheme for the Precise FDTD Modeling of the Graphene Interband Contribution. *IEEE Transactions on Magnetics*, **57**, Article ID: 1600104. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2021.3068870>
- [23] Esselle, K.P. and Foughipour, M. (1999) Analysis of Inclined Microstrip Patch Antenna Using Enhanced FDTD Equations. *Electronics Letters*, **35**, 853-854. <https://doi.org/10.1049/el:19990578>
- [24] Luk, M.M.H. and Grace, E.J. (2022) One-Dimensional Finite-Difference Time-Domain and Iterative Schemes for Computing the Behaviour of Electromagnetic Fields in Dielectric Structures. *International Journal of Numerical Modelling: Electronic Networks, Devices and Fields*, **34**, E2866.1-E2866.4.
- [25] Ren, J., Zhou, X. and Wang, Y. (2023) *In Situ* Passivation and Thiol-Mediated Anchoring of Perovskite Quantum Dots in Mesoporous Covalent-Organic Frameworks. *Chemical Engineering Journal*, **454**, Article ID: 140285. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140285>
- [26] Kantartzis, N. (2023) Robust FDTD Modeling of Graphene-Based Conductive Materials with Transient Features for Advanced Antenna Applications. *Nanomaterials*, **13**, Article No. 384. <https://doi.org/10.3390/nano13030384>
- [27] Wang, J., Zhuo, X.L., Mao, R.H., *et al.* (2019) AlPcS-Loaded Gold Nanobipyramids with High Two-Photon Efficiency for Photodynamic Therapy *in Vivo*. *Nanoscale*, **11**, 3386-3395. <https://doi.org/10.1039/C9NR00004F>
- [28] Wang, J. and Chen, J.Y. (2012) Synergistic Effect to Kill Cancer Cells by Gold Nanorod-Aluminum Phthalocyanine Conjugates. *IEEE International Conference on Nanotechnology*, Birmingham, 20-23 August 2012, 1-3.
- [29] Zhu, N., Zhu, Y., Wang, J., *et al.* (2019) A Novel Fluorescence Immunoassay Based on AgNCs and ALP for Ultrasensitive Detection of Sulfamethazine (SMZ) in Environmental and Biological Samples. *Talanta*, **199**, 72-79. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.103>