

Nanopartikelcluster: SERS im Rampenlicht**

Rongchao Jin*

Elektromagnetische Felder · Nanopartikel ·
Raman-Spektroskopie · Oberflächenplasmonen-
resonanz · SERS

Die SERS-Spektroskopie (SERS = oberflächenverstärkte Raman-Streuung; surface-enhanced Raman scattering) kann Moleküle anhand ihres einzigartigen „Fingerabdrucks“ (einem Satz von Schwingungsmoden, der für jedes Molekül charakteristisch ist) identifizieren und ist die wohl am häufigsten eingesetzte spektroskopisch-analytische Technik. Wie der Name andeutet, ist SERS eine spezielle Unterart der Raman-Spektroskopie. Die konventionelle (oder spontane) Raman-Streuung ist inhärent schwach, weil die inelastische Photonenstreuung an Molekülen einen sehr niedrigen Querschnitt hat. So liegt der Raman-Streuquerschnitt von Molekülen in der Größenordnung 10^{-30} cm^2 (im Resonanzfall allerdings um Größenordnungen höher), was in keiner Weise vergleichbar ist mit typischen Absorptions- oder Fluoreszenzquerschnitten (10^{-14} – 10^{-15} cm^2). Wegen des extrem niedrigen Raman-Streuquerschnitts galt die Raman-Spektroskopie lange als wenig praktikabel, allerdings führte die Erfindung des Laser in den 60er Jahren zu einer Neubelebung des Gebiets.

Die in der 70er Jahren gemachte Entdeckung, dass eine Elektrodenoberfläche aus Silber die Raman-Signale von Adsorbaten um einen Faktor 10^5 – 10^6 verstärken kann, löste ein enormes Interesse an diesem System aus, da es erstmals erlaubte, elektrochemische Prozesse an einer Elektrodenoberfläche auf molekularer Ebene zu verfolgen.^[1] In der Folge dieser bahnbrechenden Studie von Hendra und Mitarbeitern im Jahr 1974 waren es die Arbeitsgruppen von Van Duyne und Creighton, die als erste erkannten, dass die enorme Verstärkung des Raman-Signals nicht durch eine vergrößerte Oberfläche (nur ca. Faktor 10) zustandekommen konnte, wie es Hendra und Mitarbeiter in ihrer ursprünglichen Studie an einer elektrochemisch aufgerauten Au-Elektrodenoberfläche in Betracht gezogen hatten. Ein anderer Mechanismus musste stattdessen die enorme Verstärkung bewirken. In einer systematischen Studie fanden Van Duyne und Mitarbeiter für die beobachteten Raman-Signale eine Abhängigkeit vierter Ordnung und postulierten, dass außer der Resonanzverstärkung auch eine elektromagnetische

Verstärkung auftritt.^[1a] Schatz et al. entwickelten anschließend ein theoretisches Modell, das die enorme Intensitätserhöhung erklären konnte.^[2a] Seit diesen anfänglichen Studien hat die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie die Molekülspektroskopie revolutioniert, und das Gebiet erlebte in den 80er Jahren einen beträchtlichen Aufschwung. Der SERS-Effekt war ursprünglich an elektrochemisch aufgerauten Metalloberflächen (in Form von Elektroden) entdeckt worden, und spätere Arbeiten fanden dann, dass auch kolloidale Metall-Nanopartikel (insbesondere Silber und Gold) als gute Raman-Verstärker fungieren. Allerdings waren die Silber- und Gold-Nanopartikel, die man in den 80er Jahren herstellen konnte, recht heterogen bezüglich ihrer Größe und Form, sodass eine tiefgehende Studie des Verstärkungsmechanismus nicht möglich war. Die Schwierigkeiten, die man auf der experimentellen Seite hatte, waren indes kein Hindernis für die Einführung einer detaillierten SERS-Theorie.^[2] Zwei Mechanismen sind derzeit allgemein akzeptiert: elektromagnetische (EM) Verstärkung und „chemische“ Verstärkung.

Wir wollen den EM-Mechanismus hier kurz skizzieren. Bei einem spontanen Raman-Prozess ist die Intensität der Raman-Streuung proportional zu dem im Molekül induzierten Dipolmoment (μ_{ind}), der wiederum proportional zur Polarisierbarkeit des Moleküls (α) und der elektrischen Feldstärke (E) ist [Gl. (1)]:

$$I_{\text{Raman}} \propto |\mu_{\text{ind}}|^2 = |\alpha E|^2 \quad (1)$$

Ein Laserstrahl ist stark gebündelt und eng fokussiert und erzeugt damit ein elektrisches Feld mit sehr hoher Amplitude, das die inhärente Schwäche der Raman-Streuung kompensiert [Gl. (2); I ist die Intensität des Laserstrahls]:

$$E_0 = 27.4 I_{\text{Laser}}^{1/2} \quad (E \text{ in } \text{V m}^{-1}) \quad (2)$$

Mit der Einführung von Laserquellen in den 60er Jahren wurde auch die Raman-Spektroskopie wieder interessant, und die Technik wurde zunehmend praxistauglich.

Der EM-Verstärkungsmechanismus beruht auf dem intensiven EM-Feld an der Nanopartikeloberfläche, das durch die Wechselwirkung des Partikels mit Licht erzeugt wird. Der Prozess lässt sich wie folgt veranschaulichen: Beim Auftreffen des Laserstrahls auf dem Metall-Nanopartikel werden Oberflächenplasmonen (z.B. ein dipolares Plasmon) erzeugt; wenn die Laserfrequenz (oder Wellenlänge) mit der Plas-

[*] Prof. Dr. R. Jin
Carnegie Mellon University, Department of Chemistry
Pittsburgh, PA 15213 (USA)
Fax: (+1) 412-268-1061
E-Mail: rongchao@andrew.cmu.edu
Homepage: <http://www.chem.cmu.edu/groups/jin/>

[**] SERS = Oberflächenverstärkte Raman-Streuung.

monenschwingung des Nanopartikels resoniert, wird eine große Menge Energie durch das Nanopartikel „aufgesaugt“ und somit quasi angereichert (Abbildung 1 A).

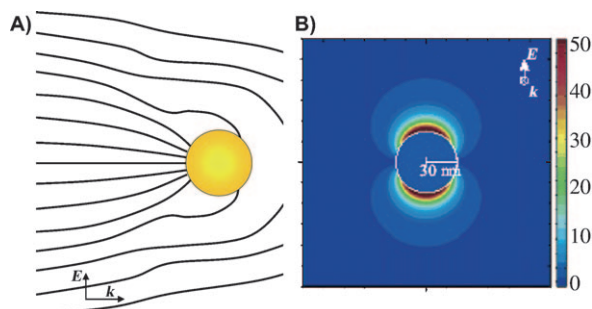


Abbildung 1. A) Elektromagnetische Energie wird durch ein Ag-Nanopartikel „angereichert“, wenn dessen Oberflächenplasmon resonant angeregt wird. Der Extinktionsquerschnitt des Partikels ist viel größer als sein geometrischer Querschnitt. B) Nahfeld-Verteilung, berechnet im Rahmen der Mie-Theorie (Wiedergabe mit Genehmigung von G. C. Schatz).

Das Nanopartikel emittiert einen Teil der EM-Energie durch Mie-Streuung und erzeugt dadurch ein intensives Oberflächenfeld von sehr hoher Energiedichte auf oder nahe der Partikeloberfläche. Im Rahmen der Elektrostatik^[2b] kann die Intensität des Streufeldes durch Gleichung (3) beschrieben werden.

$$E_{\text{surf}}^2 = 4 E_0^2 g^2 \quad (3)$$

Der Faktor g hängt mit der komplexen dielektrischen Funktion des Metalls zusammen [Gl. (4); $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$; ε_m ist die dielektrische Konstante des Mediums ($\varepsilon = n^2$; z. B. $n = 1.0$ in Vakuum oder Luft, $n = 1.33$ in Wasser)]:

$$g = \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (4)$$

Wir nehmen hierbei an, dass die Polarisation des Lasers parallel zur Richtung der Plasmaoszillation ist (maximale Verstärkung). Das elektrische Feld der Nanopartikeloberfläche [Gl. (3)] wechselwirkt mit Adsorbaten (Raman-Reportern) und induziert im Molekül einen Dipol, der mit der Raman-verschobenen Frequenz strahlt. Zusätzlich dazu tritt eine verstärkte Emission vom induzierten Dipol auf; diese Verstärkung ist in erster Näherung durch einen Ausdruck ähnlich Gleichung (3) bestimmt. Die SERS-Intensität ist somit das Produkt aus dem Quadrat des einfallenden Feldes und des ausgehenden Feldes. Wenn die Raman-Verschiebung klein ist, befinden sich die Wellenlängen der einfallenden und ausgehenden Felder sehr nahe beieinander, und eine Näherung führt dann zur bekannten Abhängigkeit vierter Ordnung vom E -Feld [Gl. (5)]:

$$I_{\text{SERS}} \propto 16 E_0^4 g^4 \quad (5)$$

Der Verstärkungsfaktor (EF; enhancement factor) ist also durch g^4 bestimmt. Wenn der Realteil der dielektrischen

Funktion des Metalls (ε_1 , wellenlängenabhängig) nahe bei ε_m liegt, resultiert ein intensives Oberflächenfeld (d. h. ein großer EF) (Abbildung 1 B). Diese Verstärkung gilt für jede beliebige Art von Adsorbatmolekül, und typische EF-Werte liegen in der Größenordnung 10^5 – 10^6 (z. B. für $g = 10$).^[2d]

Im Unterschied zum EM-Mechanismus sollte die chemische Verstärkung nur mit bestimmten Adsorbaten auftreten, nämlich solchen, die an der Oberfläche chemisch adsorbiert sind und einen Ladungstransfer zwischen Adsorbat und der Metalloberfläche bewirken können. Falls die chemische Verstärkung existiert, treten EM- und chemischer Mechanismus gleichzeitig auf; eine separate Untersuchung der beiden Mechanismen ist dann schwierig.

Vor allem durch das Aufkommen der Nanotechnologie hat es seit den 90er Jahren beträchtliche Fortschritte auf dem Gebiet der SERS-Spektroskopie gegeben. Ein Hauptgrund war, dass nun Methoden für die Herstellung von qualitativ hochwertigen Metallnanopartikeln mit ausgezeichneter Kontrolle über Größe und Form zur Verfügung standen, sodass im Prinzip der Weg für detaillierte, „Nanopartikel-basierte“ SERS-Studien geebnet war. Allerdings erwiesen sich diese (diskreten) Nanopartikel als nur wenig effizienter als frühere, polydisperse Nanopartikel, und die beobachteten Verstärkungsfaktoren waren nur etwa 10- bis 20-mal besser, aber keineswegs um Größenordnungen. Um stärkere SERS-Signale zu erhalten, etwa solche wie bei Fluoreszenzmessungen, muss oftmals der Trick angewandt werden, dem System eine kleine Menge eines Salzes (z. B. NaCl) zuzufügen, das die Bildung von Nanopartikelaggregaten und -clustern auslöst. Mit dieser Methode wurden in SERS-Einzel-molekülstudien Verstärkungsfaktoren von 10^{14} – 10^{15} erhalten (es sollte erwähnt werden, dass der anomale EF von ca. 10^{15} durch eine Kombination von Oberflächenfeld- und Resonanzverstärkung zustande kommt).^[3] Leider zerstört der Zusatz des Salzes die wohldefinierten Nanopartikel; es resultieren irreguläre Partikelformen und weitgehend undefinierte Aggregate, deren Herstellung obendrein schlecht reproduzierbar ist. Diese Einschränkungen verhinderten abermals eine tiefgehende Untersuchung der SERS-Mechanismen, ebenso wie auch die Identifizierung der genauen Strukturen der SERS-aktiven Stellen („Hot-Spots“). Daher bestand eine zentrale Aufgabe in der SERS-Forschung lange Zeit in der Herstellung von reproduzierbaren und robusten SERS-Substraten.

In der Summe haben die Arbeiten aus den 90er Jahren einigen Aufschluss darüber gegeben, welche Arten von Nanostrukturen SERS-aktiv sein könnten. Nanopartikelcluster (d. h. eine Gruppierung von wenigen Nanopartikeln) erwiesen sich als besonders aktiv und boten sich für die Verstärkung von Raman-Signalen an.^[4a] Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie wurden eingesetzt, um solche Cluster zu analysieren. Wie aber bereits erwähnt, bilden sich solche Cluster mehr oder weniger per Zufall, sodass vertiefende, systematische Studien nicht ausgeführt werden konnten. Ihr genauer Verstärkungsmechanismus blieb unbekannt, obwohl die Herstellung zahlreicher Arten von SERS-aktiven Substraten durch Nanopartikelaggregation oder nanolithographische Techniken Gegenstand umfangreicher Forschungen war.^[4]

Die kleinsten Aggregate sind Nanopartikel-Dimere (gepaarte Nanopartikel), dann folgen Trimere, Tetramere und lineare Ketten.^[5] Es ist gut bekannt, dass Nanopartikelcluster oftmals spontan bei Verdampfung des Lösungsmittels entstehen, wenn ein Kolloid-Tropfen auf einem Substrat (z.B. einem TEM-Gitter) getrocknet wird.^[6] Allerdings ist der Aggregationsprozess hierbei unkontrolliert, und die Ausbeute an Dimeren (oder Trimeren usw.) ist sehr niedrig. Deshalb war die kontrollierbare Synthese von Nanopartikelclustern lange ein wichtiges Forschungsziel. In den letzten Jahren waren einige wichtige Fortschritte bei der Aggregation von Nanopartikeln zu diskreten Clustern zu verzeichnen, vor allem durch die Verwendung von thiolierter DNA oder thiolierten niedermolekularen Verbindungen. Das Hauptaugenmerk dieser Studien galt der Verbesserung der Ausbeute und Reinheit der Cluster. Ein eindrucksvoller Bericht von Chen und Mitarbeitern dokumentiert die Bildung von dimeren und trimeren Au-Nanopartikeln mit 95 % bzw. 81 % Reinheit.^[7a] Alivisatos et al. nutzten eine enzymatische Ligationsmethode zur Herstellung von Nanopartikel-Dimeren und -Trimeren, bei der die Nanopartikel durch einsträngige DNA-Moleküle verknüpft werden.^[7b] Allerdings scheint der Abstand zwischen den Partikeln zu groß, um damit eine starke Raman-Verstärkung erreichen zu können. Mirkin und Mitarbeiter erzeugten Metallnanodrähte mit integrierter Nanolücke und fanden, dass die SERS-aktiven Hot-Spots in der Lücke lokalisiert sind.^[7c]

Hier stellen wir eine jüngste Arbeit von Li et al. vor,^[8] in der ein eleganter Ansatz für die kontrollierte Synthese von Nanokugel-Dimeren mit hohen Ausbeuten sowie die außergewöhnlichen SERS-Eigenschaften solcher Strukturen beschrieben werden. Diese Entwicklung ist in der Tat bemerkenswert und sollte den Weg für vertiefende Untersuchungen der Hot-Spot-Strukturen und Verstärkungsmechanismen ebnen.

In ihrer Studie gingen die Autoren von einzelnen Ag-Nanowürfeln aus, die sie durch Ätzen mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in Ethanol in Gegenwart von Poly(vinylpyrrolidon) (PVP) in wohldefinierte Dimere von Ag-Nanokugel überführten (Abbildung 2). Interessant dabei ist, dass die beiden Prozesse

der Formwandlung von Nanowürfeln zu Nanokugeln und der Dimerisierung der gebildeten Nanokugeln einhergehend miteinander stattfinden. Sowohl Ethanol als auch PVP erwiesen sich als wichtige Komponenten. Die Verwendung von Ethanol anstelle von Wasser verhindert die Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$, während PVP die Nanowürfel vor einer „Überätzung“ durch Fe^{3+} schützt. Die Kanten und Ecken der Nanowürfel sind reaktiver und werden weggeätzt, wodurch nahezu sphärische Partikel entstehen, die dann durch ihre verringerte Stabilität in der Gegenwart ionischer Spezies (Fe^{2+} und nichtumgesetztes Fe^{3+}) zur Dimerisierung neigen. Der Prozess funktioniert mit Ag-Nanowürfeln verschiedener Größe, und es wurden drei Chargen von Dimeren (Ag-Nanokugeln mit Durchmessern von 40, 63 und 80 nm) mit einer Dimerisierungsausbeute von über 60 % erhalten. Anschließende SERS-Studien zeigten für die 80 nm großen Dimere einen Verstärkungsfaktor von ungefähr 10^8 .^[8] Der EF wird durch den Vergleich des auf die Konzentration normalisierten SERS-Signals der Raman-Reporter mit ihrer (ebenfalls konzentrationsnormalisierten) Raman-Intensität in der Volumenphase bestimmt [Gl. (6)]:

$$\text{EF} = \frac{I_{\text{SERS}}/N_{\text{SERS}}}{I_{\text{bulk}}/N_{\text{bulk}}} \quad (6)$$

Bezüglich des SERS-Mechanismus der Nanopartikel-Dimere wurde gefunden, dass das elektromagnetische Feld in der Lücke zwischen den Nanokugeln am größten ist. Moleküle, die sich in dieser Region aufhalten, registrieren ein sehr kräftiges elektrisches Feld und ergeben drastisch verstärkte Raman-Signale, die typischerweise mehrere Größenordnungen größer sind als bei einzelnen, ungepaarten Nanopartikeln. Offensichtlich reicht eine solche Nanolücke die elektromagnetische Energie sehr viel effizienter an als „monomere“ Nanopartikel. Der Verstärkungsfaktor hängt recht empfindlich von der Größe der Lücke ab. Es kommt also darauf an, möglichst eng gepaarte Nanopartikel-Dimere herzustellen (z.B. mit einer Subnanometerlücke),^[8] die sich aber nicht gegenseitig berühren, sodass in der Lücke noch Platz für das Reportermolekül bleibt.

Ein anderer wichtiger Faktor ist die Wellenlänge des Anregungslasers, die möglichst genau auf die Oberflächenplasmonenresonanz der Nanopartikelcluster abgestimmt sein muss. Theoretische Studien von Schatz und Mitarbeitern^[9] ergaben, dass die Nanopartikel-Dimere eine starke Anisotropie ihrer Plasmonenresonanz aufweisen. Zum Beispiel zeigt ein Dimer aus zwei 30 nm großen Ag-Nanokugeln eine transversale Mode bei ungefähr 400 nm und eine longitudinale Mode bei 500 nm (Abbildung 3 A), und das longitudinale Plasmon hängt sehr empfindlich von der Größe der Lücke ab (Abbildung 3 A). Ähnliche Eigenschaften wurden auch bei Trimeren beobachtet (Abbildung 3 B). Durch Abstimmen der Anregungswellenlänge des Lasers auf die Plasmonenbande des Clusters wird eine maximale plasmonische Verstärkung erzielt. Die Eigenschaften der im Bereich um die Nanolücke induzierten Polarisation sind recht interessant. Schatz et al. fanden, dass sich die Polarität der Polarisation entlang der Längsrichtung des Dimers zweimal umkehrt (Abbildung 3 C); das bedeutet, dass im Bereich der Lücke ein

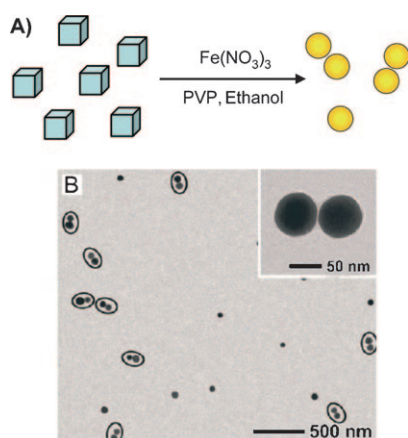


Abbildung 2. Bildung von Ag-Nanokugel-Dimeren durch Ätzen und einhergehende Dimerisierung von Ag-Nanowürfeln. B) TEM-Aufnahme von Ag-Nanokugel-Dimeren, hergestellt aus 47 nm großen Ag-Nanowürfeln (Wiedergabe aus Lit. [8]).

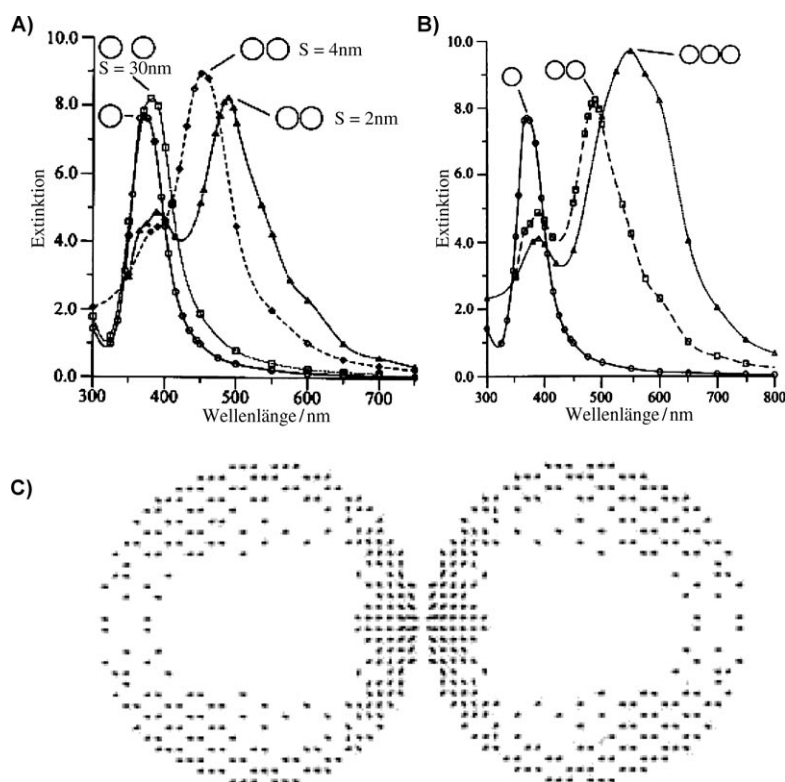


Abbildung 3. A) Berechnete Extinktionsspektren von Ag-Nanokugel-Dimeren (Radius 30 nm) mit Abständen zwischen den Kugeloberflächen von $s = 30$, 4 und 2 nm. Das Spektrum des Monomers ist zum Vergleich gezeigt. B) Berechnetes Spektrum des Ag-Nanopartikel-Trimers im Vergleich zum Monomer und Dimer. C) Polarisationsmuster des Ag-Nanopartikel-Dimers mit $s = 2$ nm. Wiedergabe nach Lit. [9] mit Genehmigung.

Quadrupolmuster beobachtet wird.^[9] Ähnlich der Anisotropie der Oberflächenplasmonen zeigen dimere Ag-Nanopartikel auch eine starke SERS-Anisotropie: Eine sehr viel stärkere Raman-Verstärkung wird erhalten, wenn die Polarisation des Lasers parallel zur Längsrichtung des Dimers liegt.^[8] Erwähnenswert ist, dass eine ähnliche Anisotropie auch bei nichtlinearen optischen Prozessen (z.B. Obertonbildung) bei dimeren Ag-Nanopartikeln und Ag-Nanostäben beobachtet wurde.^[6] Somit zeigen sowohl nichtlineare als auch lineare optische Prozesse beide einen plasmonischen Verstärkungsmechanismus. Weil der Verstärkungsfaktor proportional zur vierten Potenz des elektrischen Feldes ist (E^4), kann ein moderater Anstieg des Nahfeldes zu einer drastischen SERS-Verstärkung führen.

Trotz der großen Fortschritte, die in der SERS-Forschung erzielt wurden, sind die genauen SERS-Mechanismen noch immer Gegenstand der Debatte. In einer kürzlichen Studie wurde der Resonanz-Raman-Querschnitt von Rhodamin 6G durch Femtosekunden-stimulierte Raman-Spektroskopie in Gegenwart einer starken Fluoreszenz bestimmt,^[10a] was darauf hindeutete, dass die EM-Verstärkung nur 10^7 – 10^8 an der gesamten Verstärkung von 10^{14} – 10^{15} bei Einzelmolekül-SERS ausmacht.^[10] Von weiteren experimentellen und theoretischen Studien wird erwartet, dass sie mehr Einzelheiten bezüglich des enormen EF von 10^{14} – 10^{15} ans Licht bringen.^[11] Eine interessante Frage wäre auch, welche Art von Verstärkung auftritt, wenn das Nanopartikel zu klein ist, um das

Oberflächenplasmon zu tragen. Jüngste Fortschritte in der Nanochemie haben zu wohldefinierten Gold- und Silberclustern geführt, deren elektronische Eigenschaften denen von Molekülen ähneln.^[12] Diese atomar präzisen Gold- und Silber-Nanopartikel könnten als gute Modellsysteme für weitere Studien des chemischen Verstärkungsmechanismus^[13] sowie der Abhängigkeit der elektromagnetischen Verstärkung von der Partikelgröße dienen.

Zusammenfassend ist zu erwarten, dass eingehendere SERS-Studien die zugrunde liegenden Mechanismen in weiten Teilen aufklären werden. Und auch in Zukunft wird die Suche nach SERS-aktiven Nanostrukturen mit enormen Verstärkungsfaktoren ein zentrales Forschungsziel auf diesem Gebiet sein, ebenso wie die theoretische Modellierung von Hot-Spot-Strukturen. Schließlich gilt es Aufschluss darüber zu erhalten, welche Arten von Nanopartikelcluster die höchsten Verstärkungen bewirken und wie solche Nanostrukturen hergestellt werden können: Dies werden die nächsten großen Schritte sein.

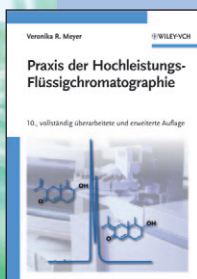
Eingegangen am 16. November 2009

Online veröffentlicht am 19. März 2010

- [1] a) D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne, *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 84, 1; b) M. G. Albrecht, J. A. Creighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5215; c) M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 26, 163.
- [2] a) F. W. King, R. P. Van Duyne, G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 4472; b) M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57, 783; c) H. Metiu, P. Das, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1984**, 35, 507; d) M. Kerker, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 271; e) G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, in *Handbook of Vibrational Spectroscopy* (Hrsg.: J. M. Chalmers, P. R. Griffiths), Wiley, New York, **2002**, S. 759–774.
- [3] a) S. Nie, S. R. Emory, *Science* **1997**, 275, 1102; b) K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1667.
- [4] a) A. M. Michaels, M. Nirmal, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9932; b) Y. C. Cao, R. Jin, C. A. Mirkin, *Science* **2002**, 297, 1536; c) L. He, M. J. Natan, C. D. Keating, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 5348; d) K. Faulds, W. E. Smith, D. Graham, R. J. Lacey, *Analyst* **2002**, 127, 282; e) J. Alegret, T. Rindzevicius, T. Pakizeh, Y. Alavverdyan, L. Gunnarsson, M. Kll, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 14313; f) P. K. Jain, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 4954; g) P. N. Sisco, C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 3973.
- [5] a) J. P. Novak, D. L. Feldheim, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3979; b) J. P. Novak, L. C. Brousseau III, F. W. Vance, R. C. Johnson, B. I. Lemon, J. T. Hupp, D. L. Feldheim, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12029; c) C. E. Talley, J. B. Jackson, C. Oubre, N. K. Grady, C. W. Hollars, S. M. Lane, T. R. Huser, P. Nordlander, N. J. Halas, *Nano Lett.* **2005**, 5, 1569; d) C.-P. Chak, S. Xuan, P. M. Mendes, J. C. Yu, C. H. K. Cheng, K. C.-F. Leung, *ACS Nano* **2009**, 3, 2129; e) T. Dadoosh, J. Sperling, G. W. Bryant, R. Breslow, T. Shegai, M. Dyshel, G. Haran, I. Bar-Joseph, *ACS Nano* **2009**, 3, 1988; f) H. Wei, F. Hao, Y. Huang, W. Wang, P. Nordlander, H. Xu, *Nano Lett.* **2008**, 8, 2497; g) M. Ringler, T. A.

- Klar, A. Schwemer, A. S. Sussha, J. Stehr, G. Raschke, S. Funk, M. Borowski, A. Nichtl, K. Kürzinger, R. T. Phillips, J. Feldmann, *Nano Lett.* **2007**, 7, 2753; h) M. H. Chowdhury, J. Pond, S. K. Gray, J. R. Lakowicz, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 11236; i) H. Wang, B. M. Reinhard, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 11215.
- [6] R. Jin, J. E. Jureller, H. Y. Kim, N. F. Scherer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12482.
- [7] a) G. Chen, Y. Wang, L. H. Tan, M. Yang, L. S. Tan, Y. Chen, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4218; b) S. A. Claridge, A. J. Mastroianni, Y. B. Au, H. W. Liang, C. M. Micheel, J. M. J. Fréchet, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9598; c) L. D. Qin, S. L. Zou, C. Xue, A. Atkinson, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, 103, 13300.
- [8] W. Li, P. H. C. Camargo, L. Au, Q. Zhang, M. Rycenga, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 168–172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 164–168.
- [9] T. Jensen, L. Kelly, G. C. Schatz, *J. Cluster Sci.* **1999**, 10, 295.
- [10] a) S. Shim, C. M. Stuart, R. A. Mathies, *ChemPhysChem* **2008**, 9, 697; b) E. C. LeRu, E. Blackie, M. Meyer, P. G. Etchegoin, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 13794.
- [11] a) J. A. Dieringer, K. L. Wustholz, D. J. Masiello, J. P. Camden, S. L. Kleinman, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 849; b) J. Zuloaga, E. Prodan, P. Nordlander, *Nano Lett.* **2009**, 9, 887; c) A. Otto, *J. Raman Spectrosc.* **2002**, 33, 593.
- [12] a) M. Zhu, C. M. Aikens, F. J. Hollander, G. C. Schatz, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5883; b) Z. Wu, J. Suhan, R. Jin, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 622; c) H. Qian, Y. Zhu, R. Jin, *ACS Nano* **2009**, 3, 3795; d) H. Qian, R. Jin, *Nano Lett.* **2009**, 9, 4083.
- [13] S. M. Morton, L. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4090.

Analysieren Sie richtig!



VERONIKA R. MEYER Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie

10., vollst. überarb. u. erw. Aufl.

ISBN: 978-3527-32046-2

Februar 2009 396 S. mit 211 Abb. Broschur € 59,90

Der Klassiker unter den HPLC Büchern jetzt in 10. Auflage. Mit vielen aktuellen Themen und Ergänzungen ein Muss für alle Anwender.

Anwender der HPLC benötigen ein breites theoretisches und praktisches Wissen. In diesem Standardwerk wird beides vermittelt. Es erklärt Theorie, apparative Grundlagen, die verschiedenen HPLC-Prinzipien. In der neuen Auflage wurden viele neue Techniken der letzten Jahre, z.B. Laser Induced Fluorescence, Hydrophilic Interaction Chromatography und Comprehensive 2D-Chromatography, aufgenommen.

Rezensionen zur neunten Auflage:

Hier findet man auf einen Blick das Praxiswissen, was man sich sonst mühsam zusammensuchen muss.“
www.chemieonline.de



VERONIKA R. MEYER Fallstricke und Fehlerquellen der HPLC in Bildern

3., überarb. u. erw. Aufl.

ISBN: 978-3527-31268-9

2006 194 S. mit 94 Abb. Broschur € 49,90

Wer mit der HPLC arbeitet, hat mit einer Vielzahl von Fallstricken und Fehlerquellen zu tun. Mit 13 neuen Beispielen schildert Veronika Meyer in dieser dritten Auflage fast 100 dieser Probleme.

Alle Beispiele werden mit einem knappen, aussagekräftigem Text und einer informativen Abbildung dargestellt. Jeder Anwender findet so schnell heraus, wie er Fehlerquellen beseitigen und Fallstricken aus dem Weg gehen kann.

„Eine praxisnahe Hilfe für zuverlässige und richtige Analyseergebnisse!“ *sicher ist sicher*

Engl. Ausgabe:

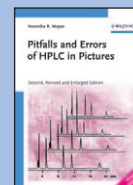
VERONIKA R. MEYER

Pitfalls and Errors of HPLC in Pictures

2., überarb. u. erw. Aufl.

ISBN: 978-3527-31372-3

2006 199 S. mit 87 Abb. Broschur € 47,90



Wiley-VCH, Kundenservice, Postfach 10 11 61, D-69451 Weinheim, Germany
Tel.: +49 (0) 6201 606-400, Fax: +49 (0) 6201 606-184
E-Mail: service@wiley-vch.de, www.wiley-vch.de

WILEY-VCH