

- GÜVEN, N., 1988. Smectite. In: S.W. Bailey [ed.]: Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas). Min. Soc. Amer., Rev. in Min., 19: 497-559.
- KÖSTER, H.M., 1977. Die Berechnung kristallchemischer Strukturformeln von 2 : 1 Schichtsilikaten. Clay Min., 12: 45.
- LAGALY, G., 1986. Smectitic clays as ionic macromolecules. In: A.D. Wilson, & H.J. Prosser, [eds.]: Developments in ionic polymers, Elsevier, 2: 77-140.
- MERINO, E., HARVEY, C. & MURRAY, H., 1989. Aqueous-chemical control of the tetrahedral-aluminium content of quartz, halloysite and other low-temperature silicates. Clays Clay Min., 37: 135-142.
- OLIS, A.C., MALLA, P.B. & DOUGLAS, L.A., 1990. The rapid estimation of the layer charges of 2:1 expanding clays from a single alkylammonium ion expansion. Clay Min., 25: 39-50.
- RUEHLICKE, G. & KOHLER, E.E., 1981. A simplified procedure for determining layer charge by the n-alkylammonium method. Clay Min., 16: 305-307.
- SCHULTZ, L.G., 1969. Lithium- and potassium adsorption, dehydroxylation temperature and structural water content of aluminous smectites. Clays Clay Min., 17: 115-149.
- TRIBUTH, H. & LAGALY, G., 1986. Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen. GIT Fachz. Lab., 30: 524-529.
- WHITE, A.F., 1983. Surface chemistry and dissolution kinetics of glassy rocks at 25 C. Geochim. Cosmochim. Acta, 47: 805-815.
- WIEDENBEIN, F.W., 1988. Quartärgeologie und Biogeographie der Kykladeninsel Milos. Diss. Univ. Erlangen-Nürnberg.

## In situ Analyse des Adsorptionsverhaltens organischer Verbindungen an Kaolin mit der Kolloid-FT-SERS-Spektroskopie

A. Tarazona, E. Koglin und H.-D. Narres  
 Institut für Angewandte Physikalische Chemie (IPC), Forschungszentrum (KFA)  
 Jülich  
 D-52425 Jülich

C. Lehner  
 Bruker Analytische Messtechnik GmbH  
 Wikingstraße 13, D-76189 Karlsruhe

### Zusammenfassung

Eine neue schwingungsspektroskopische Methode zur *in situ* Lokalisierung und Identifizierung adsorbierter Moleküle an Kaolin im Sub-Nanogrammbereich wurde auf der Basis des oberflächenverstärkten Ramaneffektes (SERS) entwickelt. Die SERS-Aktivierung erfolgte mit Ag-Sollösungen, die als Markierungsreagentien für die Schichtsilikate dienen ("Ag-labelling"). Praktische Anwendungen aus den Bereichen der Biochemie, umweltrelevanter Schadstoffe und Tenside zeigen die Leistungsfähigkeit dieser Kolloid-SERS-Meßtechnik in der Tonmineralforschung. Die Kombination der Fourier-Transformations (FT)-Ramanspektroskopie (Laseranregungslinie im Nahinfrarot-Bereich (NIR) bei 1064 nm) mit dem SERS-Effekt gibt einen Einblick in die Anwendungsmöglichkeiten der Kolloid-FT-SERS-Spektroskopie zur Bestimmung der Moleküle in unmittelbarer Umgebung der Ag-Marker im Tonmineral. Gegenüber den normalen dispersiven SERS-Techniken zeichnet sich die NIR-FT-SERS-Spektroskopie durch eine starke Fluoreszenzunterdrückung, hohe SERS-Verstärkung, schnelle Datenaufnahme über einen weiten Spektralbereich und leichte experimentelle Handhabung aus.

### Einleitung

Die Raman-Spektroskopie ist - wie auch die IR-Spektroskopie - eine Methode zur Untersuchung der Schwingungsspektren von Molekülen, Kristallen und adsorbierten Substanzen. Beide Spektren, gemeinsam ausgewertet, geben Aufschluß über Symmetrie, Struktur, Eigenschaft der chemischen Bindung und zwischenmolekulare Wechselwirkungen. Der große Nachteil der normalen Raman-Spektroskopie liegt in sehr kleinen Streuwirkungsquerschnitt.

Befindet sich ein Molekül jedoch in der Nähe einer Metallmikrostruktur (~1-100 nm Durchmesser), so kann die Ramanstreuung bis zu  $10^6$ -fach verstärkt werden. Diese Surface-enhanced Raman Scattering (SERS) Untersuchungsmethode (Garrel, 1989; Otto, 1992) eignet sich daher als eine neue leistungsfähige analytische Methode, um Schwingungsspektren von organischen, insbesondere auch von biologischen und anorganischen Molekülen in sehr verdünnten wäßrigen Lösungen (bis zu  $10^{-12}$  mol/l)

zu erhalten. Neben dieser Anwendung in der Analytik erweist sich die oberflächenverstärkte Ramanstreuung als eine wichtige optische Technik in der Grenzflächenforschung zur in situ Bestimmung der Adsorptionsgeometrie, Konformation und Kinetik in der ersten molekularen Adsorptionsschicht.

Die in den letzten Jahren neu entwickelte FT-Ramanspektroskopie in Verbindung mit dem SERS-Effekt erweitert den Einsatz dieser Oberflächenschwingungs-Spektroskopie in weiten Bereichen der Physik, Chemie, Biochemie und der industriellen Anwendung (Angel, 1992).

Ein weiterer Schwerpunkt, speziell der Metall-Kolloid-SERS-Spektroskopie (z.B. Ag-Sol-Dotierung), liegt im Bereich der Biologie (Nabiev, 1991) und Bodenchemie (Koglin, 1994) zur in situ Bestimmung adsorbierter Moleküle am Ort der Metallkolloidteilchen. Damit ist diese schwingungsspektroskopische Lasertechnik eine molekularspezifische Ergänzungsmethode zu der seit langem bekannten Metallmikropartikel-Markierung in der Elektronenmikroskopie zur direkten Sichtbarmachung der Ladungsverteilung an Ecken, Kanten und Flächen von Tonmineralgrenzflächen (Thießen, 1947) sowie in der Biologie (Horisberger, 1983).

Ziel dieser Arbeit ist es, an einem ausgewählten Kaolin-Substrat Informationen über den Adsorptionsort und die Molekülorientierung im System: Ag-Kolloid / organische Substanz / Kaolin zu erhalten.

#### Experimenteller Teil

##### Adsorbens und Adsorptive

Als Adsorbens wurde Kaolin von Fluka Chemie AG verwendet. Die Teilchengröße der Kaolinpartikel lag zwischen 0,1-2  $\mu\text{m}$ , die BET-Oberfläche betrug 13,7  $\text{qm/g}$  und die CEC ergab einen Wert von 7,1  $\text{meq/100g}$ .

Der verwendete Acridinorange-Farbstoff (AO) wurde von der Firma Aldrich bezogen. Die 7-Methyl-Guaninbase konnte von Fluka erhalten werden und die hochreinen Kationenside Cetylpyridiniumchlorid (CPC) und Hexadecyltrimethylammoniumchlorid (CTAB) wurden in unserem Labor hergestellt.

##### Ag-Hydrosolherstellung

Die verwendete Ag-Hydrosollösung wurde entsprechend der Vorschrift von Lee und Meisel (Lee, 1982) hergestellt. 45 mg  $\text{AgNO}_3$  wurden in 250 ml tridestilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und im Wasserbad bis zum Sieden des Bades erhitzt. Anschließend wurde eine Lösung aus 50 mg Na-Citrat in 5ml tridestilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  langsam zugetropft. Das entstandene Ag-Kolloid wurde anschließend eine Stunde unter Rückfluß auf Siedetemperatur gehalten. Die erhaltene hellgraue Hydrosollösung hatte eine charakteristische Oberflächenplasmonen-Absorptionsbande bei 410 nm und der mittlere Teilchendurchmesser ergab sich zu 200 nm. Die Oberflächenladung dieser kolloidalen Silberpartikel ist positiv.

##### Adsorption der Adsorptive am Kaolin

Die Adsorption der o.g. Adsorptive erfolgte nach der Batch-Methode. Zunächst wurde 1g Kaolin in 250 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gebracht und nach 24 Stunden mit 100 ml des Adsorptivs im Konzentrationsbereich von  $10^{-6}$  bis  $10^{-4}$  mol/l versetzt. Nach rund 8 Stunden im Kreisschüttler wurde die Schichtsilikatsuspension abzentrifugiert und getrocknet.

##### Ag-Hydrosolaktivierung

Für die Kolloid FT-SERS-Messungen wurden 6 mg des beladenen Kaolins mit 1  $\mu\text{l}$  der Lee-Meisel-Kolloidlösung dotiert (die kolloidalen Silberpartikel werden vom Kaolin der Hydrosollösung entzogen) und nach einer Einwirkzeit von ungefähr 15 Minuten direkt im neodymdotierten YAG-Laser des FT-Ramanspektrometers einjustiert und vermessen. Das NIR-FT-Ramanspektrometer IFS 66 / FRA 106 von Bruker

Der Nd-YAG-Laser ( $\lambda_L = 1064 \text{ nm}$ ) wird im Ramanmodul gefiltert, fokussiert und trifft dann auf die Probe. Von dort wird die Streustrahlung in  $180^\circ$ - Geometrie in die Interferometer-Einheit des IFS 66 geleitet und mit einem PC wird das Interferogramm über die Fourier-Transformation zum Ramanspektrum berechnet.

#### Anwendungsbeispiele

##### Organische Farbstoffe

Mit Acridinorange als Kationfarbstoff soll beispielhaft für synthetische organische Farbstoffe, weil sie in hohen Mengen produziert und verwendet werden und daher wichtige umweltrelevante Chemikalien darstellen, die Leistungsfähigkeit der NIR-FT-Ramanspektroskopie demonstriert werden. Der Nachteil der normalen Raman-Spektroskopie für die schwingungsspektroskopische Untersuchung der Farbstoffmoleküle liegt in der starken Untergrundfluoreszenz. Durch die Lasereinstrahlung im nahen Infrarotbereich wird die Fluoreszenz unterdrückt und intensive Schwingungsspektren können erhalten werden.

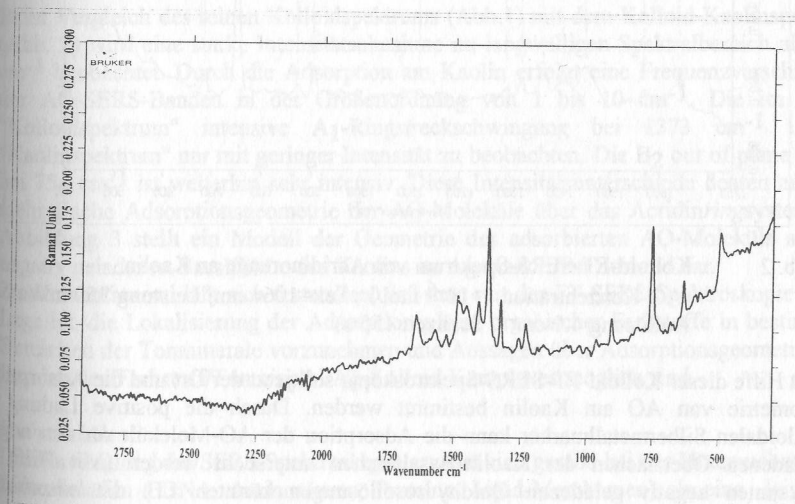


Abb. 1

Kolloid-FT-SERS-Spektrum von Acridinorange am Ag-Hydrosol (AO-Konzentration  $1 \cdot 10^{-6}$  mol/l;  $\lambda_{\text{ex}} = 1064 \text{ nm}$ , Leistung 200mW Auflösung  $4 \text{ cm}^{-1}$  Scanzeit 120 s)

Der Einfluß des SERS-Effektes bewirkt neben der enormen Ramansignalverstärkung eine zusätzliche Fluoreszenzquenchung der stark fluoreszierenden Farbstoffe und die schwingungsspektroskopische Nachweisgrenze in der NIR-FT-SERS-Spektroskopie liegt an der fest/flüssig Grenzfläche z.Zt. im Mikromolbereich.

Abbildung 1 zeigt als Beispiel das Kolloid-FT-SERS-Spektrum von Acridinorange am Lee-Meisel-Ag-Hydrosol. Aus der Zuordnung der AO-Schwingungsbanden, den SERS-Oberflächenauswahlregeln und der kurzreichweitigen SERS-Signalverstärkung kann eine zur Kolloidoberflächennormale geneigte Adsorptionsgeometrie bestimmt werden. Die geneigte Oberflächenadsorption an den positiv geladenen Kolloidteilchen erfolgt in Verbindung mit den Gegenionen in der ersten molekularen Adsorptionsschicht über eine der beiden Dimethylaminogruppen des AO-Moleküls.

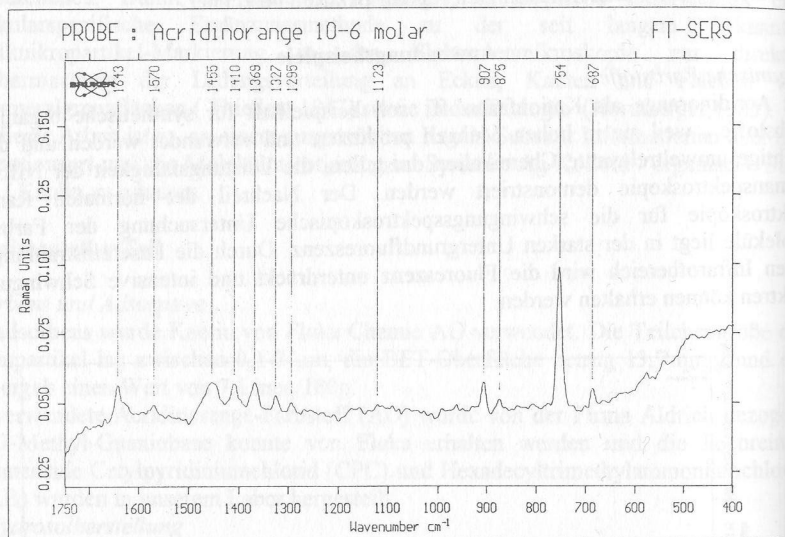


Abb. 2 Kolloid-FT-SERS-Spektrum von Acridinorange an Kaolin (AO-Konzentration  $1 \cdot 10^{-6}$  mol/l ;  $\lambda_{\text{ex}}=1064$  nm, Leistung 350 mW Auflösung  $4.0 \text{ cm}^{-1}$ , Scanzeit 155 s)

Mit Hilfe dieser Kolloid-FT-SERS-Spektroskopie soll jetzt der Ort und die Adsorptionsgeometrie von AO am Kaolin bestimmt werden. Durch die positive Ladung der kolloidalen Silbermetallmarker kann die Adsorption der AO-Moleküle an den negativ geladenen Oberflächen der Kaolin-Basalfächen untersucht werden (Mit Hilfe der bekannten negativ geladenen Goldhydrosollösungen könnten z.B. die adsorbierten Moleküle an den Kanten und Ecken im Kaolin identifiziert werden).

In Abb. 2 ist das Ergebnis der Kolloid-FT-SERS-Untersuchung von AO am Kaolin nach der Ag-Kolloidakkumulation an den Basisflächen dargestellt. Die positiv geladenen AO-Moleküle und die ebenfalls positiv geladenen Kolloidteilchen adsorbieren in Form einer

heterogenen Verteilung an den negativ geladenen Basalfächen des Kaolins. Die erste wichtige Aussage, die man aus dem Kolloid-SERS-Spektrum machen kann ist, daß man in der Lage ist, die Adsorption von AO an der Basalebene direkt in situ zu beweisen.

Bei der Bestimmung der Adsorptionsgeometrie auf den Basalfächen muß berücksichtigt werden, daß durch den Ag-Marker auf der Oberfläche die Bindungsverhältnisse verändert werden können. Eine Aussage über die Adsorptionsgeometrie ist daher nur im System.: AO/Kaolin/Ag-Kolloid möglich.

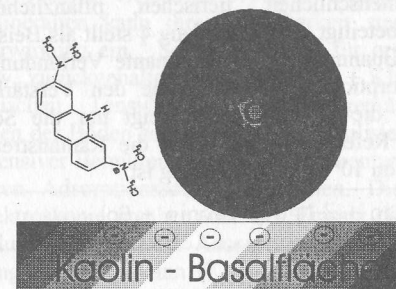


Abb. 3 Modell der Acridinorange-Adsorption an den Silber-Hydrosol markierten Kaolinbasalfächen. (Elektroneutralität ist in der schematischen Darstellung nicht berücksichtigt)

Beim Vergleich des reinen Kolloidspektrums (Abb.1) mit dem Kolloid-Kaolinspektrum (Abb. 2) wird eine starke Intensitätsabnahme im langwelligen Spektralbereich ab  $1295 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Durch die Adsorption am Kaolin erfolgt eine Frequenzverschiebung der AO-SERS-Banden in der Größenordnung von 1 bis  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Die im reinen "Kolloidspektrum" intensive  $A_1$ -Ringstrettschwingung bei  $1373 \text{ cm}^{-1}$  ist im "Kaolinspektrum" nur mit geringer Intensität zu beobachten. Die  $B_2$  out of plane Bande bei  $754 \text{ cm}^{-1}$  ist weiterhin sehr intensiv. Diese Intensitätsunterschiede deuten auf eine mehr flache Adsorptionsgeometrie der AO-Moleküle über das Acridinringsystem hin. Abbildung 3 stellt ein Modell der Geometrie des adsorbierten AO-Moleküls auf der negativ geladenen Basalfäche des Kaolins im Ag-markierten Zustand dar.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß man mit der FT-SERS-Spektroskopie in der Lage ist, die Lokalisierung der Adsorptionsplätze organischer Farbstoffe in bestimmten Bereichen der Tonminerale vorzunehmen und Aussagen über Adsorptionsgeometrien im Bereich des Farbstoff/Tonmineral/Ag-Kolloid Komplexes möglich sind.

#### Biomoleküle

Die Anwendung der SERS-Spektroskopie erweist sich gerade bei der Untersuchung von Biomolekülen ( DNA, Aminosäuren, Proteine, Lipid-Membranen) als eine leistungsfähige optische in situ Methode zum Studium des Konformationsverhaltens dieser Biomoleküle im adsorbierten Zustand (Koglin, 1986). Durch Nutzung des SERS-Effektes konnten neben diesen Strukturuntersuchungen intensive Schwingungsspektren dieser Biopolymere in stark verdünnten wäßrigen Lösungen (  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  mol/l) erhalten

werden. Die Lage der SERS-Schwingungsbanden ist im Vergleich zu den normalen Ramanspektren nur geringfügig verschoben und eine direkte Schwingungszuordnung der SERS-Banden ist daher leicht möglich. Damit wird auch eine Identifizierung der SERS-Schwingungsbanden von adsorbierten biologischen Molekülen an Tonmineralien erleichtert.

Als Beispiel für das Adsorptionsverhalten biologischer Moleküle am Kaolin wurde eine Verbindung aus der Gruppe der Purine ausgewählt. Die Purine sind in der Natur weit verbreitet und an menschlichen, tierischen, pflanzlichen und mikrobiellen Stoffwechselfvorgängen beteiligt. Die Abbildung 4 stellt als Beispiel die Adsorption der neutralen methylierten Guaninbase (nichtresonante Verbindung) am Kaolin dar. Die Untersuchung der Adsorptionsverhältnisse ohne den Verstärkungsmechanismus der SERS-Aktivierung über die Kolloidteilchen zeigt nur die Schwingungsbanden des Kaolins (s. Abb. 4: Referenzspektrum), da die Ramanstreuung bei der geringen Substanzkonzentration von  $10^{-5}$  mol/l zu gering ist.

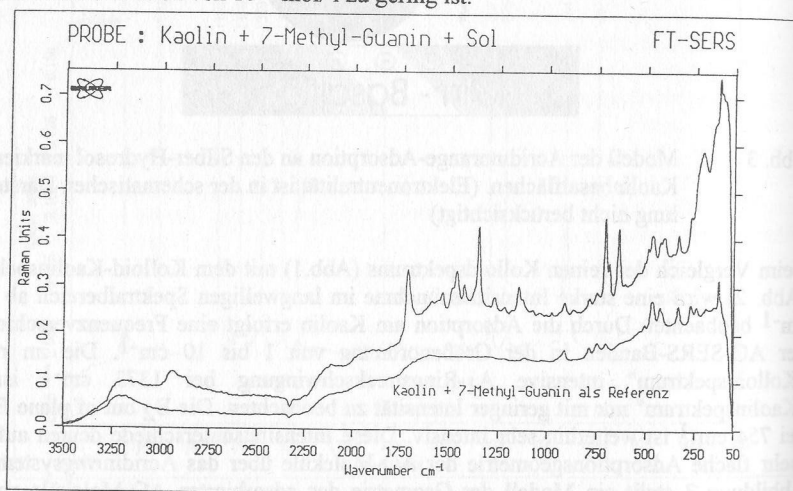


Abb.4 Kolloid-FT-SERS-Spektrum von 7-Methylguanin an Kaolin (7-Methylguanin-Konzentration  $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l,  $\lambda_{\text{ex}}=1064$  nm, Laserleistung 550 mW, Auflösung  $4 \text{ cm}^{-1}$ , Scanzeit 155 s)

Die starke Signalzunahme der adsorbierten 7-Methylguanin-Verbindung nach der Ag-Kolloidmarkierung an den negativen Basalebene zeigt deutlich die Adsorption dieser Verbindung in diesem Bereich des Kaolins. Die Wechselwirkung zwischen der Purinverbindung und der Kolloid-Metalloberfläche auf der Basalebene wirkt sich besonders auf die ring-breathing-moden der Pyrimidin- bzw. Purinbasen im Spektralbereich von  $600-800 \text{ cm}^{-1}$  aus. Diese charakteristische Bandenfrequenzen im adsorbierten Zustand von 7-Methylguanin an den Basalflächen werden bei  $647 \text{ cm}^{-1}$  und  $701 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

mutagene, carcinogene und zytotoxische Effekte verändern besonders stark die Purinverbindungen und diese Einflüsse können durch Bandenverschiebungen im Spektralbereich der ring-breathing-moden direkt beobachtet werden. Damit ist eine eindeutige Substanzidentifizierung dieser veränderten Verbindungen an den Basalflächen leicht möglich.

#### Tenside

In Böden verursachen Tenside vielseitige Wechselwirkungen und insbesondere die Adsorption an Tonmineralien kann ihre Abbaubarkeit stark verändern. Außerdem resultiert als Sekundärwirkung ein "Schleppereffekt" für organische Schadstoffe, die dann angereichert bzw. zurückgehalten werden können (Klumpp, 1991, 1992; Eigen, 1994). Von kationischen Tensiden ist ein ausgeprägter Einfluß auf das Ionenaustauschverhalten der Böden sowie auf die Remobilisierung von Schwermetallen zu erwarten. Trotz intensiver Bemühungen sind die Elementarprozesse der Vorgänge in der ersten molekularen Adsorptionsschicht umstritten. Die ersten Ergebnisse der Kolloid-FT-SERS-Spektroskopie ergaben, daß der Einsatz dieser Technik zur in situ-Bestimmung des Bindungsortes und der Adsorptionsgeometrie in den Schichtsilikaten eine breite Anwendung darstellen kann (Koglin, 1994). Als Beispiel hierfür sei die Adsorption von CPC bzw. CTAB am Kaolin vorgestellt. Die Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens dieser Kationtenside an Metallmikrostrukturen, Metalloxiden, Elektrodenoberflächen, Schichtsilikaten und nano-TLC-Platten haben gezeigt, daß die Adsorption in der ersten Monoschicht stark von der Oberflächenladung, der Gegenionenkonzentration, der Tensidkopfgruppe und der Alkylkettenlänge abhängt.

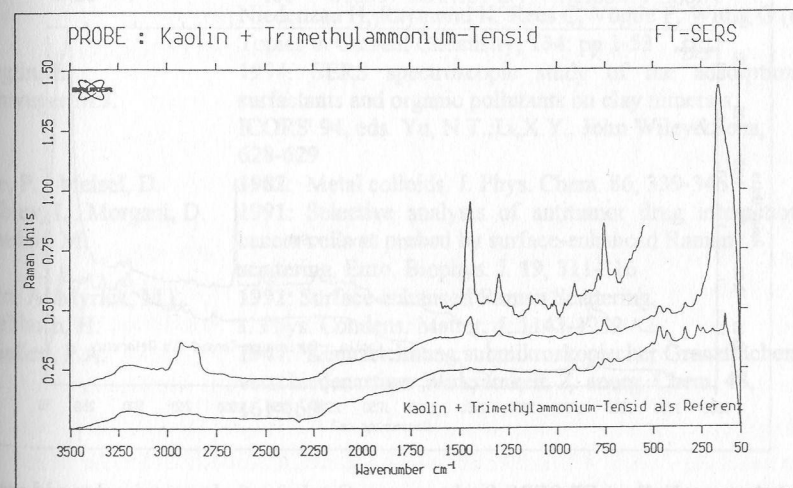


Abb. 5 Kolloid-FT-SERS-Spektrum von Cetylpyridiniumchlorid am Kaolin (CPC-Konzentration  $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l,  $\lambda_{\text{ex}}=1064$  nm, Leistung 380 mW, Auflösung  $4 \text{ cm}^{-1}$ , Scanzeit 155 s)

In Abb.5 sind die Spektren des mit CPC beladenen Kaolins mit und ohne Ag-Hydrosolmarkierung dargestellt. Durch die geringe Anzahl von CPC-Adsorptionsplätzen ist ohne die SERS-Verstärkung nur das Untergrundspektrum des Kaolins zu beobachten. Nach der Dotierung mit den Ag-Teilchen werden charakteristische Oberflächenschwingungsbanden der adsorbierten CPC-Moleküle beobachtet. Die intensive Schwingungsbande bei  $1028\text{ cm}^{-1}$  ist der Pyridinium Kopfgruppe zugeordnet (sym. und trigonale Ringatmungsschwingung  $A_1(v_1, 12)$ ). Die Signale der Alkylkette werden nur sehr schwach verstärkt (z.B. die charakteristische  $-(\text{CH}_2)_n$ -Scherschwingung bei  $1444\text{ cm}^{-1}$ ).

Aus der kurzen Reichweite des SERS-Effektes (maximale Verstärkung nur in den ersten 1 nm von der Oberfläche) muß geschlossen werden, daß die Adsorption von CPC auf der Kaolinbasalfläche in der Nähe der Ag-Kolloidteilchen nur über die Kopfgruppe erfolgt. Die Alkylkette ragt von der Oberfläche in die Lösung.

Eine andere Adsorptionsgeometrie wird beim CTAB-Molekül beobachtet. In Abb. 6 ist deutlich die intensive Scherschwingung der Alkylkette bei  $1453\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Intensität dieser Bande ist höher als die der Trimethylammonium-Kopfgruppen-Bande bei  $764\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{N}-\text{C}4-\text{R}_{\text{Td}}$ -Schwingung). Im Gegensatz zum CPC sind die CTAB-Moleküle daher mit der Kopfgruppe und der Alkylkette auf der Basalebene in Verbindung mit den Kolloidteilchen adsorbiert. Weiterhin ergibt sich aus den SERS-Auswahlregeln, daß die all-trans Alkylkette parallel und mit der breiten Seite zur Oberfläche orientiert ist.

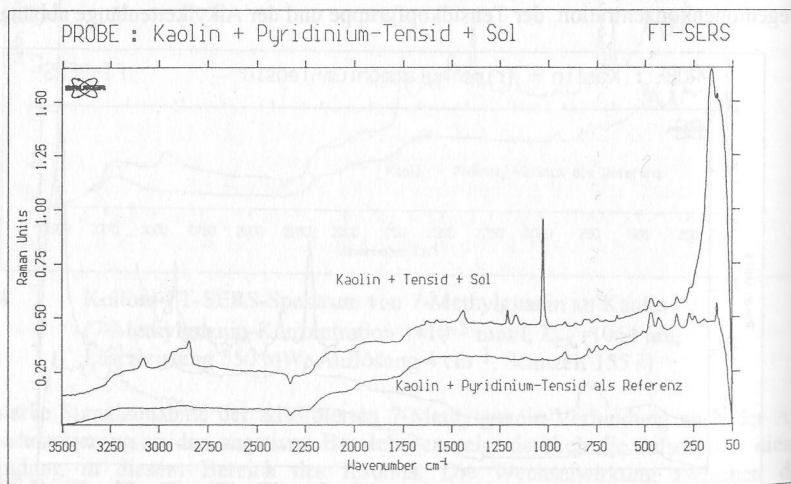


Abb.6 Kolloid-FT-SERS-Spektrum von Cetyltrimethylammoniumbromid am Kaolin  
(CTAB-Konzentration  $10^{-5}\text{ mol/l}$ ;  $\lambda_{\text{ex}}=1064\text{ nm}$ , Leistung  $550\text{ mW}$   
Auflösung  $4.0\text{ cm}^{-1}$ , Scanzeit  $155\text{ s}$ )

## LITERATUR

- Agel, S. ; Myrik, M. 1992: Near-Infrared Surface-enhanced Raman Scattering: New Development and Applications. In: Handbook of Near-Infrared Analysis, Series 13, eds. Bruns, D.; Ciurczak, E.; Decker, A. ;N.Y. , 225-246
- Eigen, H. 1994: Wechselwirkung von Anilinen, Tensiden und ihren Mischungen mit homoionischen Montmorilloniten. Diss. Universität Düsseldorf D61
- Garrel, R.L. 1989: Surface-enhanced Raman Scattering. Anal. Chem. 61, 401-409
- Horisberger, M. 1983: Colloidal gold as a tool in molecular biology. TIBS, Nov. , 395-397
- Klumpp, E. ; Heitmann, H. 1991: Wechselwirkungen in Tensid/Schadstoff/Bodenmineralsystemen. Tenside Surf. Det. 28, 441-446
- Schwuger, M.J. Klumpp, E., Heitmann, H., 1992: Enhancing effects during the interaction of surfactants and organic pollutants with clay minerals. Progr Colloid Polym Sci, 89, 181-185
- H.Lewandowski, Schwuger, M. J. Koglin, E., Sequaris, J.M. 1986: Surface-enhanced Raman Scattering of Biomolecules. In: Dewar M, Dunitz J, Hafner K, Heilbronner E, Lehn J.-M, Niedenzau H, Raymond K, Rees C, Vögtle F, Wittig G (eds) Topics in Current Chemistry, 134: pp 1-53
- Koglin, E. 1994: SERS spectroscopic study of the adsorption of surfactants and organic pollutants on clay minerals. ICORS' 94, eds. Yu, N.T.;Li,X.Y., John Wiley&Sons, 628-629
- Schwuger M.J. Lee, P. , Meisel, D. 1982: Metal colloids. J. Phys. Chem. 86, 339-346
- Nabiev, I. , Morgani, D. 1991: Selective analysis of antitumor drug interaction of cancer cells as probed by surface-enhanced Raman scattering. Euro. Biophys. J. 19, 311-316
- Manfait, M. Otto, A. Myrick, M.L. 1992: Surface-enhanced Raman Scattering. J. Phys. Condens. Matter, 4, 1143-1212
- Grahorn, H. Thießen, P.A. 1947: Kennzeichnung submikroskopischer Grenzflächen verschiedenartiger Wirksamkeit. Z. anorg. Chem. 48, 161-169