2009年6月

文章编号: 1000-7032(2009)03-0373-06

金属表面荧光增强的物理增强机制

徐良敏,张正龙,蔡晓燕,郑海荣* (陕西师范大学物理学与信息技术学院,陕西西安 710062)

摘要:具有特殊形貌及构型的表面(如金属薄膜)能够使位于其邻近的荧光分子的荧光信号得到增强,这种现象被称之为表面增强荧光(Surface Enhanced Fluorescence, SEF)。有关表面增强荧光效应的研究探讨已有许多报道,并先后提出了多种增强机理以试图理解和解释观测到的实验现象。本文将在总结归纳已有机理研究的基础上,从物理学的角度出发分析理解局域场增强、能量转移以及辐射衰减速率增加等理论模型,并对衬底表面与荧光分子之间的间距变化对增强效果的影响进行探讨。

关 键 词:表面增强荧光;局域场;能量转移;辐射衰减速率 中图分类号:0432.1;0482.31 PACS:52.38.-r PACC:3320;7870 文献标识码:A

1引言

SEF 是指利用特殊表面(一般是金属表面) 的表面等离子体振荡和电磁场剪裁效应,使分布 在表面附近的荧光物种的荧光发射强度比自由态 的荧光发射强度有显著增强的现象。20世纪70 年代, Drexhage 首先发现了这一现象^[1,2]。在随 后的几十年里,主要的关注点集中在了表面增强 喇曼散射效应(Surface enhanced raman scattering. SERS)的研究上^[3~5]。相对而言,对表面增强荧 光效应的研究关注不够。近年来,随着 SERS 研 究以及表面等离子体学的发展,国内外已有越来 越多的与 SEF 相关的基础及应用探索研究报 道^[6~8],与表面增强荧光相关的理论和实验研究 正得到更多的关注。比如,美国 Maryland 大学的 Lakowicz 教授领导的实验室,自1999年开始致力 于表面增强荧光的研究,取得了一系列重要成 果^[8~10]。他们的研究结果表明,增大辐射衰减速 率可以增强荧光信号,并把这种过程定义为辐射 衰减工程^[8~10] (Radiative decay engineering, RDE)。同时还对荧光分子距离金属表面短间距 情况下观测到的荧光猝灭现象提出了新的 理解^[9]。

的增强表面和探究增强机制是表面增强研究的两 大核心。易产生荧光增强效应的表面依然是金、 银等具有良好增强效应的贵金属表面。铜和其他 一些非金属的特殊表面也可产生荧光增强效应, 比如硅的阵列表面等^[11,12]。由于表面增强效应 源于诸多因素的综合作用,相关的增强机理有多 种不同的理论^[7,10,13]。本文将从物理学的角度出 发,分析总结表面增强荧光的增强机制,讨论荧光 分子附近局域场增强、荧光分子与金属表面之间 的能量转移以及荧光分子辐射衰减速率增加等理 论模型,并对衬底表面和荧光分子之间的间距变 化对荧光增强效应的影响进行探讨。

2 表面增强荧光的增强机制

金属表面荧光分子的荧光增强效应是多种因 素综合作用的结果,与之相关的增强机制的理论 模型主要可以分为:金属表面荧光分子附近局域 场的增强、分子与衬底表面之间的能量转移,以及 荧光分子辐射衰减速率的增加。三种理论模型分 别从不同角度诠释表面增强荧光效应的产生根 源,但从根本上又是相互关联的。

2.1 表面等离子体和荧光分子附近局域场的 增强

随着 SEF 工作的深入,人们发现,寻找合适

局域场增强理论的观点是衬底表面形成的等

收稿日期: 2008-08-25;修订日期: 2008-11-24

基金项目:教育部科学技术研究重点项目(108118);陕西省自然科学基础研究计划项目(SJ08-ZT13)资助

作者简介: 徐良敏(1985 –), 女, 湖北襄樊人, 主要从事表面增强荧光的研究。 E-mail: xlm2008@ stu. snnu. edu. cn

^{*:} 通讯联系人; E-mail: hrzheng@snnu.edu.cn, Tel: (029)85303575

离子体能够通过分子附近局域电场的增强使分子 的激发光场得到增强,从而提高分子的激发强度 和效率^[8]。因此,金属表面等离子体的产生和描 述是分析讨论局域场增强模型的基础。需要指出 的是,这里所说的局域场是指分布在荧光分子附 近小范围内的激发光的电场,该范围的尺度一般 小于波长范围^[9]。

表面等离子体激元(Surface plasmons, SP)在 1950年 Ritchie 的工作之后就被人们广泛认 识^[14]。而金属纳米颗粒也因为具备表面等离子 体共振(Surface plasma resonance, SPR)这种独特 的光学性质成为研究热点之一。SP 是指在光辐 射作用下,金属表面的束缚电子形成以均匀正电 荷为背景的运动电子气体。这种运动的电子气体 形成的集体振荡被称作 SPR。可以说它实质上是 金属表面存在的自由振荡的电子与光子相互作用 而产生的沿着金属表面传播的电子倏逝波(也称 隐失波, Evanesent wave)^[15], 是指金属 SP(光诱导 或者荧光分子诱导)的振荡频率与诱导电磁波的 频率相同而产生的 SPR。金属表面 SPR 吸收入 射光的能量从而使反射光在一定角度内被减弱。 当入射光波长固定时,反射光强度依赖于入射角 大小。反射光强度最低时所对应的入射角称为共 振角(SPR角)。若将这一现象与两介质界面处 入射光的全反射过程相类比,则 SPR 角类似于全 反射的临界角,它随金属折射率的变化而变 化^[9]。当入射光以共振角入射到金属表面时发 生衰减全反射,入射光被耦合入表面等离子体内,

光能被等离子体大量吸收,反射光显著减少。金属 SPR 是决定金属纳米颗粒光学性质的重要因素。

在金属增强荧光增强机制的研究中,SP 的形成分为光诱导和激发态荧光分子诱导两种情况。 下面分别讨论这两种诱导的发生过程,并阐述它 们在增强荧光分子附近局域场的区别。

激发光诱导的 SPR 增强局域场如图 1 所示。 正弦曲线表示激发光电场 *E*。在某一时刻的振荡 状态。该电场诱导金属表面的自由电子分布形成 等离子体^[10]。在金属表面附近,等离子体振荡场 的方向与激发光电场 *E*。的方向始终保持一致,从 而增强了金属表面附近的局域电场,为实现金属 表面荧光分子的荧光增强提供了条件。如果是激 发态的荧光分子诱导形成等离子体振荡,该等离 子体振荡场也可以增强荧光分子附近的激发光的 电场。根据经典电磁理论,处于激发态的荧光分



- 图 1 激发光诱导产生等离子体振荡场示意图。*E*。表示激发光电场,*E*_{sp}表示等离子体振荡电场
- Fig. 1 Schematic diagram of surface plasmons stimulated by excitation light at metal surface. E_e is the electric field of the excitation light, $E_{\rm SP}$ represents the electric field of surface plasmon.



- 图 2 激发态荧光分子诱导产生等离子体振荡场示意图。*E*。表示激发光电场,*E*_{sP}表示等离子体振荡电场,*E*_t表示激发 态荧光分子产生的电场。(a)激发态荧光分子相应的电偶极子指向金属表面,(b)激发态荧光分子相应的电偶极 子背离金属表面,(c)激发态荧光分子相应的电偶极子平行金属表面
- Fig. 2 Schematic diagram of the electric field for an excited fluorophore at metal surface. E_e, E_{SP}, and E_f are electric fields of the incident light, surface plasmon, and excited fluorophore, respectively. (a) Dipole of excited fluorophore directed to the metal surface; (b) Dipole of excited fluorophore directed away from the metal surface; (c) Dipole of excited fluorophore parallel to the metal surface.

子可以近似的被看作是电偶极子^[9]。在激发光 照射下,该电偶极子的方向和强度由入射光电场 的方向和大小决定,且随入射光电场方向的变化 而变化。图2(a)、(b)、(c),分别表示三种不同 极化方向的激发态荧光分子在金属表面诱导产生 SPR 的情况。分析各种情况下入射光电场和激发 态荧光分子相应的偶极子产生的电场以及该偶极 子电场诱导的金属 SPR 的分布规律,发现在金属 表面靠近荧光分子的区域(灰色区域)内,等离子 体振荡场 *E*_{sp}的方向总是与激发光电场 *E*_e的方向 一致。即激发态荧光分子诱导产生的等离子体振 荡场同样可以增强金属表面荧光分子附近的局域 电场,实现荧光增强。

因此,无论是激发光诱导还是荧光分子诱导, 形成的等离子体振荡场都可以增强荧光分子附近 的局域场。局域电磁场的增强能够更有效地激活 荧光分子,提高激发效率,从而增强荧光发射强 度^[7]。目前的研究中有很多人认为,激发等离子 体激元的不是入射的激发光,而是激发态的荧光 分子^[9,13,16]。

当然,局域电磁场状态受多种因素影响,如纳 米结构的几何状态、界面结构、介电环境、纳米结 构与发光体间的距离以及结合状态等。以上仅从 物理学角度出发讨论了等离子体振荡场对局域场 的增强过程。

2.2 能量转移与等离子体耦合发射

等离子体激元的寿命一般在 10 fs 左 右^[17,18]。因此从荧光分子到金属表面的能量转 移应是能量转移的主要方式^[9]。根据 Forster-Dexter 机制^[19],当吸附分子的激发态电子能级高 于金属的费米能级时,会形成能量由激发态荧光 分子转移到金属表面,从而使分子退激。于是,金 属表面荧光分子量子产率的增强也被理解为是能 量快速转移到等离子体激元并辐射到远场的结 果^[9]。这些能量与自由空间的荧光分子相比,会 以更高的效率辐射出来,从而使探测荧光增强。

需要指出的是,这里讨论的能量转移源于金 属受体中自由电子和给体偶极子的电磁场之间的 相互作用。即使低量子产率的荧光分子也能够快 速地将它们的能量转移给金属,并最终导致金属 表面等离子体激元发射。这种过程也称为 SP 耦 合发射(Surface plasmon-coupled emission, SPCE)^[9]。 表面增强效应的研究认为,等离子体耦合发射包 括两种过程:激发光诱导的等离子体耦合发射和 激发态荧光分子诱导的等离子体耦合发射。

等离子体耦合发射增强荧光过程类似于染料 激光器的放大原理。该原理是:放大级的染料被 泵浦光源激发,经由振荡级输出的激光诱导,使得 放大级激发态的染料辐射出和诱导激光波长一样 的光,从而达到放大激光输出的目的。与此类似, 在激发光直接诱导金属 SP 耦合发射增强荧光的 过程中,激发光能量一部分用于激发荧光分子,另 一部分则与金属表面作用,诱导形成 SP。在激发 态荧光分子所辐射的荧光的诱导下,SP 发射出与 激发态荧光分子相同的荧光辐射,从而增强了探 测荧光强度。

激发态荧光分子诱导等离子体耦合发射模型 理论认为,等离子体不是被入射激发光直接激发, 而是由激发态的荧光分子激发。当金属表面的荧 光分子吸收激发光能量被激发后,未能通过荧光 辐射完成弛豫的那部分激发态的荧光分子,通过 弛豫将能量转移到金属表面,形成等离子体激元。 这些等离子体激元在进行辐射跃迁的荧光分子所 发射荧光的诱导下,产生与荧光分子辐射波长一 致的辐射^[9,10,13]。由于金属 SP 辐射比荧光素本 身的辐射快,因而上述过程增大了体系的辐射衰 减速率,导致荧光信号被增强^[9]。

上述等离子体耦合发射增强荧光的前提都是 诱导的等离子体激元能够产生辐射。对于粗糙金 属表面,诱导的等离子体能够依次有效地辐射出 荧光分子的耦合发射^[13]。而对于平滑金属表面, 如果在金属-介质界面处不满足波矢匹配条件(即 电场在界面处连续条件),则诱导的等离子体为 无辐射等离子体,此时荧光被猝灭^[9]。只有满足 波矢匹配条件,等离子体激元才能够产生辐射,观 察到等离子体耦合发射增强荧光。

对于激发态荧光分子诱导的等离子体耦合发 射,激发态荧光分子可以靠近或远离金属表面。 若荧光分子远离金属表面,则在界面处诱导的电 荷的空间分布就稀疏。反之,诱导的电荷分布就 致密。电荷分布越密集,等离子体振荡波的平面 波矢 k_m 就越大。无论是激发光诱导还是激发态 荧光分子诱导,界面处诱导光的波矢 k_1 都是固定 的。如果 $k_m \ge k_1$ 则不能满足界面处波矢匹配条 件(如图3所示)。在这种情况下,等离子体振荡 不能从金属表面辐射出来^[9]。一些研究者提出 荧光分子与金属表面的距离 *d* < 10 nm 时只能猝 灭荧光^[20-22]。但是可以很合理的认为,在距离小 于 10 nm 时,荧光分子也可以在金属表面诱导电 子振荡,这种相互作用机制不应该随距离而改 变^[9]。因此,当荧光分子与金属表面的距离 *d* < 10 nm 时荧光也可能被增强。文献[9,23]的研究 认为,如果荧光分子接近沉积在棱镜上的薄膜,则 波矢匹配能够因为辐射到棱镜上而被满足。波矢 匹配理论可以解释已知的现象,但对该理论的实 验检验还需继续进行。



- 图 3 光滑金属表面激发态荧光分子诱导等离子体示意 图。k_m为金属中等离子体振荡场的波矢,k₁为界 面处诱导光的波矢。RP为辐射等离子体,NRP为 无辐射等离子体。
- Fig. 3 Surface plasmons induced by excited fluorescences at smoothed metal surface. k_m represents the plasmon wavevector, k_1 is the wavevector of induced light near the surface. RP and NRP are the radiative and non-radiative plasmons.

2.3 辐射衰减速率的增加

对于具有金属性质的纳米结构材料(如金属 纳米微粒、纳米线等),通过与光子之间强烈的共 振耦合,表面等离子体激元可极大地增强纳米结 构周围的电磁场,使发光中心的辐射跃迁几率大 幅度提高,从而实现荧光增强^[24~27]。即当荧光 分子与金属粒子或表面之间存在合适的间距时, 荧光分子的辐射衰减速率增加(由 Γ 变为 $\Gamma + \Gamma_m$),如图4所示^[8,24]。

根据 Jablonski 图表(如图 4(a)),无金属存 在的情况下,荧光分子的量子产率 Q_0 可表示为:

$$Q_0 = \Gamma / (\Gamma + k_{\rm nr}) \tag{1}$$

荧光寿命 τ₀ 为:

$$\tau_0 = (\Gamma + k_{\rm nr})^{-1}$$
 (2)



- 图4 不同条件下荧光分子的 Jablonski 能级图^[8]。*Γ*为 无金属表面时的辐射衰减速率,*Γ*_m为有金属表面 时增加的辐射衰减速率,*k*_m为无金属表面时的无辐 射衰减速率,*k*_m为有金属表面时增加的无辐射衰 减速率。(a)无金属表面存在,(b)有金属表面 存在
- Fig. 4 Jablonski diagram of fluorophore at different conditions^[8]. Γ and $k_{\rm nr}$ are radiative and non-radiative decay rates of the fluorophore without metal surface. $\Gamma_{\rm m}$ and $k_{\rm m}$ are the increased radiative and non-radiative decay rates when the fluorophore is at the metal surface. (a) without metal surface, (b) with metal surface.

其中, $k_{\rm m}$ 为无辐射衰减速率, Γ 为辐射衰减速率。

不考虑金属表面的猝灭效应(即设 k_m 为零),并假设辐射衰减速率的增加量为 Γ_m (如图 4 (b))。在这种情况下,金属表面荧光分子的量子 产率 Q_m 和寿命 τ_m 分别为:

$$Q_{\rm m} = (\Gamma + \Gamma_{\rm m})/(\Gamma + \Gamma_{\rm m} + k_{\rm nr}) \qquad (3)$$

$$\tau_{\rm m} = (\Gamma + \Gamma_{\rm m} + k_{\rm nr})^{-1} \qquad (4)$$

导致 $\Gamma_{\rm m}$ 值出现的原因是,在合适的间距下金属 纳米结构与荧光分子之间的相互作用。由于 $\Gamma_{\rm m}$ 、 $\Gamma_{\rm k}$ _m均为正数,比较上述各式知, $\tau_{\rm m} < \tau_0, Q_{\rm m} > Q_0$ 。因此, $\Gamma_{\rm m}$ 的出现使得荧光素的辐射衰减速 率增加,荧光寿命减小,荧光量子产率增加^[8,27]。 这一过程对于低量子产率的荧光分子影响更加显 著。如果 Q = 1,则 $\Gamma_{\rm m}$ 的增加不能显著提高荧光 强度,但可以显著降低荧光物种的荧光寿命^[7]。 这种改善和控制辐射衰减速率的方法被称为辐射 衰减工程(RDE)^[8]。值得一提的是,金属表面的 这种效应不同于溶剂中的感光荧光分子,后者量 子产率的增加是由于无辐射衰减速率的减少^[8]。

从已有理论和实验研究可以看到,荧光分子

与金属表面之间的间距在增强效应中具有重要的 作用。局域场的增强、能量转移以及辐射衰减速 率的增加等都与荧光分子和金属表面之间存在合 适的间隔有关。对这个间隔大小的选择,取决于 金属表面的尺寸、大小、形貌以及荧光分子的性 质,目前已有文献报道多种控制间隔的方 法^[28,29]。适当的间隔可以增大局域场、减小猝灭 并达到近场分布和猝灭间的最佳平衡,从而完善 激发^[28]。关于这方面的研究目前仍在继续。

3 结 论

表面增强荧光的增强效果决定于多种因素的

综合作用。已建立了多种理论模型试图解释观测 到的荧光增强现象。金属 SPR 共振引起的局域 场增强、能量转移,以及辐射衰减速率的增加是表 面增强荧光理论的三个主要模型。它们从不同的 角度对表面增强荧光效应的产生过程进行了解释 和理解,但其根本出发点均与 SP 和电磁相互作用 紧密相关。对增强理论模型的完善,有待更多的 实验证明和理论探讨的深入。

致谢:感谢陕西师范大学化学与材料学院房喻教授对于这一工作的前瞻性指导和支持,感谢房喻教授和吕凤婷博士的讨论和帮助。

参考文献:

- [1] Drexhage K H. Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time [J]. J. Lumin., 1970, 1-2:693-701.
- [2] Drexhage K H. Progress in Optics [M]. Edited by Northholland, Amsterdan: E. Wolf, ed. 1974, 161-323.
- [3] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. Chem. Phys. Lett., 1974, 26(2):163-166.
- [4] Jeanmaire D L, Van Duyne R P. Surface Raman spectroelectrochemistry Part I. Heterocyclic, amromatic, and aliphatic amines adsorbed on anodized silver electrode [J]. J. Electroanal. Chem., 1977, 84(1):1-20.
- [5] Albrecht M G, Creighton J A. Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode [J]. J. Am. Chem. Soc., 1977, 99(15):5215-5217.
- [6] Emmanuel Fort, Samuel Grésillon. Surface enhanced fluorescence [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2008, 41 (1): 013001-1-3.
- [7] Lu Fengting, Zheng Hairong, Fang Yu. Studies of surface-enhanced fluorescence [J]. *Progress in Chemistry* (化学进展), 2007, **19**(2-3):256-266 (in Chinese).
- [8] Lakowicz J R. Radiative decay engineering: Biophysical and biomedical applications [J]. Anal. Biochem., 2001, 298 (1):1-24.
- [9] Lakowicz J R. Radiative decay engineering 5: Metal-enhanced fluorescence and plasmon emission [J]. Anal. Biochem., 2004, 337(2):171-194.
- [10] Lakowicz J R. Plasmonics in biology and plasmon-controlled fluorescence [J]. Plasmonics, 2006, 1(1):5-33.
- [11] Wang Guanzhong, Ye Feng, Chang Chao. Surface enhanced Raman spectroscopy of RhB dye molecular adsorbed on the silver particles prepared on porous silicon [J]. Chin. J. Lumin. (发光学报), 1999, 20(3):270-273 (in Chinese).
- [12] Li Yongfang, Wei Ang, Yu Mingbin, *et al.* Fluorescence enhanced effect of porous silicon absorbing dye molecules [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1999, **19**(4):562-566 (in Chinese).
- [13] Zhang Yongxia, Aslan K, Previte M J R. Metal-enhanced fluorescence: Surface plasmons can radiate a fluorophore's structured emission [J]. Appl. Phys. Lett., 2007, 90(5):053107-1-3.
- [14] Ritchie R H. Plasma losses by fast electrons in thin films [J]. Phys. Rev., 1957, 106(5):874-881.
- [15] Maler S A. Plasmonics: Fundamentals and Applications [M]. Berlin: Springer, 2007.
- [16] Aslan K, Leonenko Z, Lakowicz J R, et al. Annealed silver-island films for applications in metal-enhanced fluorescence: interpretation in terms of radiating plasmons [J]. J. Fluoresc., 2005, 15(5):643-654.
- [17] Wei A. Plasmonic Nanomaterials. Enhanced Optical Properties From Metal Nanoparticles and Their Ensembles, Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology, 7 [M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004, 173-200, 284.
- [18] Scharte M, Porath R, Ohms T, et al. Do Mie plasmons have a longer lifetime on resonance than off resonance? [J].

Appl. Phys. B, 2001, 73(4):305-310.

- [19] Dexter D L. A theory of sensitized luminescence in solids [J]. J. Chem. Phys., 1953, 21(5):836-850.
- [20] Ford G W, Weber W H. Electromagnetic interactions of molecules with metal surfaces [J]. Phys. Rept., 1984, 113(4): 195-287.
- [21] Chance R R, Miller A H, Prock A, et al. Fluorescence and energy transfer near interfaces: the complete and quantitative description of the Eu³⁺/mirror systems [J]. J. Chem. Phys., 1975, 63(4):1589-1595.
- [22] Kuhn H. Classical aspects of energy transfer in molecular systems [J]. J. Chem. Phys., 1970, 53(1):101-108.
- [23] Raether H. Surface Plasma Oscillations and Their Applications, in: Hass G, Francombe M H, Hofiman R W (Eds.), Physics of Thin Films [M]. New York: Academic Press, 1977.
- [24] Geddes C D, Lakowicz J R. Editorial: Metal-enhanced fluorescence [J]. J. Fluoresc., 2002, 12(2):121-129.
- [25] Stefan A M, Pieter G K, Harry A A, et al. Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides [J]. Nature Materials, 2003, 2(4):229-232.
- [26] Nabika H, Deki S. Enhancing and quenching functions of silver nanoparticles on the luminescent properties of europium complex in the solution phase [J]. J. Phys. Chem. B, 2003, 107(35):9161-9164.
- [27] Wang Yuehui, ZhouJi, Shi Shikao. Enhancing and quenching effect of silver nanoparticles on the fluorescein fluorescence and quenching release by KCl [J]. J. Inorganic Chem. (无机化学学报), 2006, 22(9):1579-1584 (in Chinese).
- [28] Yamaguchi T, Kaya T, Takei H. Characterization of cap-shaped silver particles for surface-enhanced fluorescence effects [J]. Anal. Biochem. , 2007, 364(2):171-179.
- [29] ZhuangYan, Zhou Qun, Li Xiaowei. Fluorescence surface-enhancement effect of Ag-SiO₂ core-shell nanoparticles [J]. J. Spectroscopy Laboratory (光谱实验室), 2005, 22(4):881-884 (in Chinese).

Physical Mechanisms of Fluorescence Enhancement at Metal Surface

XU Liang-min, ZHANG Zheng-long, CAI Xiao-yan, ZHENG Hai-rong

(School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: Metal surfaces with special morphologies can enhance the fluorescent emission signals of fluorophores at the surface. This phenomenon is named Surface Enhanced Fluorescence (SEF). Up to now, many investigations have been carried on SEF, various kinds of theoretical models have been raised to understand the mechanism of the observed SEF effects. This paper will try to analyze and understand the proposed enhancement mechanisms of the SEF from the point of physics, explore the physical processes and relations of local field enhancement, energy transfer, and plasmon coupled emission models. The influence of the distance between the fluorophore and the metal surface on the enhancement defect will be discussed, too.

Key words:surface enhanced fluorescence;local field;energy transfer;plasmon coupled emissionCLC number:0432.1;0482.31PACS:52.38.-rPACC:3320;7870Document code:A