

纳秒激光在水和金纳米球溶液中的光致击穿研究

付磊, 王思琪, 辛静, 张镇西, 王晶*

西安交通大学生物医学信息工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710049

摘要 利用等离子体成像、散射光检测技术综合研究了聚焦的纳秒激光在去离子水和 24 nm 粒径的金纳米球溶液中的光致击穿现象。随着激光能量的增加, 强击穿过程中产生的明亮等离子体区域增大, 且沿轴向逐渐产生多个明亮等离子体区域, 即多点击穿; 同时, 产生的明亮等离子体区域沿光轴方向的延伸具有不对称性, 低浓度的金纳米球溶液中更加明显。弱击穿通常只发生在激光能量比较低的情况中, 激光能量到达一定阈值时, 只出现强击穿。低浓度的金纳米球溶液能显著降低光致击穿所需的最低能量; 而金纳米球浓度增加, 光致击穿所需能量增加。与去离子水中相比, 金纳米球溶液中的光致击穿更容易获得亚微米尺度的空化气泡, 且产生的空泡尺寸更加稳定。

关键词 激光技术; 光致击穿; 散射光检测; 金纳米球

中图分类号 O436.2

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0207029

Research of Optical Breakdown Induced by Nanosecond Laser in Water and Gold Nanosphere Solutions

Fu Lei, Wang Siqi, Xin Jing, Zhang Zhenxi, Wang Jing

Key Laboratory of Biomedical Information Engineering of the Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China

Abstract Optical breakdown induced by nanosecond laser in deionized water and gold nanosphere solutions with 24 nm diameter is investigated based on bright plasma imaging and light scattering detection technique. More than one laser-induced breakdown regions are generated along the direction of beam propagation as a function of incident laser energy, which is denoted as multi-point breakdown. And the stretching of bright plasma is asymmetry along optical axial direction, especially in low concentration of gold nanosphere solution. Weak breakdown occurs only when laser energy is low, and strong breakdown occurs only when laser pulses energy exceeds the given energy. Low concentration gold nanosphere can decrease the minimum energy which could induce optical breakdown by laser pulses. Increasing concentration of gold nanosphere can lead to the larger energy threshold of optical breakdown. In addition, it's easier to get submicron size bubble in gold nanosphere solutions than in deionized water, and the size of bubble induced in gold nanosphere solutions are more stable.

Key words laser technique; optical breakdown; light scattering detection technique; gold nanosphere

OCIS codes 140.3540; 140.3440; 140.6810; 290.5820

1 引 言

在生物医学领域, 脉冲激光光致击穿被广泛用

于细胞杀伤、癌症治疗、基因转染^[1-3]、光声成像^[4]等方面。近年来, 伴随着纳米技术的兴起, 很多纳米材料如纳米金、纳米银、碳纳米管等由于其特殊的光学

收稿日期: 2017-09-14; 收到修改稿日期: 2017-10-31

基金项目: 国家自然科学基金(61335012, 61727823, 61575156, 61775178, 61705177, 61505159)、中国博士后自然科学基金项目(2015M572570)

作者简介: 付磊(1987—), 男, 博士研究生, 主要从事脉冲激光用于细胞膜微手术方面的研究。

E-mail: yidian.71@stu.xjtu.edu.cn

导师简介: 张镇西(1952—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事生物医学光子学方面的研究。

E-mail: zxzhang@mail.xjtu.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: wangjing@mail.xjtu.edu.cn

性质和生物相容特性,被越来越多地引入到脉冲激光的光致击穿研究中^[5-7],其中有关纳米金的研究最多。聚焦的脉冲激光在液体中的光致击穿通常伴随着等离子体区域的出现、空化气泡(简称空泡)的产生、冲击波以及射流的形成等^[8]。聚焦区域吸收激光能量通过多光子电离、碰撞电离等形成等离子体^[9]。与皮秒、飞秒激光不同,纳秒激光产生的等离子体在激光照射之后的几十纳秒内会发生向外膨胀^[10]。随之等离子体区域内形成冲击波,空泡先后向外膨胀,冲击波的速度比空泡壁膨胀速度快很多^[11]。最近,Brujan 等^[12]发现在空泡坍塌时也能产生冲击波,产生的大小与空泡最大半径相关,同时也形成等离子体区域^[13]。空泡的形成过程通常用空泡成核理论来解释;等离子区域具有非常高的温度,因此会形成一个蒸汽层作为空化核,在内部高压的驱使下向外传播。文献^[9]提出空泡的形成可能是由于等离子体区域的电子空化所致。吕涛等^[14-15]利用 Nd:YAG 脉冲激光研究水中的等离子体现象和空泡的动态变化过程,发现空泡和冲击波能量主要集中在第 1 个震荡周期内;宗思光等^[16]研究了脉冲激光产生的空泡在溃灭过程中的发光现象;于洋等^[17]分析了飞秒激光在空气中产生等离子体的过程,描述了等离子体的形态。与去离子水介质不同,纳米金颗粒的存在,显著增加了等离子体形成空泡的概率。这是因为纳米金颗粒的表面等离子体共振特性^[18]能增强对激光的线性吸收。纳米金吸收激光能量后,温度向周围介质传播,形成热压力波并向外传播,同时周围介质吸收能量在纳米金表面形成蒸汽层,最终导致空泡的形成^[19-20]。Acosta 等^[21]提出了一种新的空泡形成观点,即空泡核是在纳米材料侧面形成。与去离子水中相比,当纳米金颗粒存在时,更容易诱导纳米级空泡的形成。

伴随激光技术的发展,激光细胞微手术被广泛用于如细胞器摘除、细胞膜手术,并可作用于含有细胞壁结构的植物细胞中^[22]。由于激光能量的空间分布可精确控制,且具有非接触、无污染等特点,在保证细胞活性的前提下,能够实现对细胞膜纳米尺度的控制^[23]。脉冲激光的光致击穿所产生的等离子体、冲击波、空化气泡、射流等被大量用于细胞杀伤、注射、穿孔等方面,特别是细胞外源物质的导入,既可实现单细胞的穿孔^[7,24-26],也可实现区域范围大量细胞的外源物质的同时导入^[27-28]。Sankin 等^[24]利用两束脉冲激光产生的空泡在坍塌之后形成的射流实现了单个细胞的外源

性物质的导入。然而,脉冲激光产生的等离子体和空泡膨胀过程都会引起细胞的溶解或者坏死^[2]。为减小对细胞的损伤,人们引入纳米金,使得在等离子体不出现的情况下,也能产生纳米级的空泡,实现外源物质导入的同时减小细胞的损伤^[27,29-31]。将纳米金固定在细胞膜表面,在脉冲激光照射下,纳米金吸收能量,温度升高并引起周围温度的变化,同时也引起细胞膜通透性的改变,使外源性物质进入细胞内^[32]。此外,纳米金具有非常好的生物相容性,因此被广泛用于脉冲激光的光穿孔技术中。尽管已经有大量关于去离子水或者纳米金介导的光致击穿研究,其具体形成过程和作用原理仍不十分明确。鉴于纳米金介导的光致击穿在生物医学方向具有很大的应用价值和前景,有必要更细致地了解在去离子水和纳米金存在时纳秒激光诱导产生光致击穿的异同。

为研究脉冲激光的光致击穿过程,本文建立了纳秒激光光致击穿检测系统。利用电子倍增电荷耦合器件(EMCCD)对明亮等离子体进行成像,同时利用散射光检测技术这种间接的检测方法来探测空泡的动态变化过程。利用以上技术,研究了在去离子水以及 24 nm 直径的不同浓度纳米金球中引起的光致击穿现象,并分析了等离子体和空泡现象随激光能量的变化,以及纳米金浓度对光致击穿的影响。

2 纳秒脉冲激光光致击穿检测系统

2.1 实验系统

本系统使用的纳秒脉冲激光器(Q-smart450, Quantel, 法国)的主要参数为:1064 nm 和 532 nm 波长输出,脉冲半峰全宽为 6 ns,单脉冲最高输出为 450 mJ。如图 1 所示,脉冲激光经 40 倍长工作距离物镜(大恒光电,数值孔径为 0.6)聚焦到 10 mm 光程的玻璃比色皿中,作为光致击穿的抽运源。激光的能量经过分束器(BS)分光,50%的能量进入能量计,用于激光能量的探测。光致击穿过程产生的明亮等离子体,可以用于 EMCCD 成像;对于随后形成的空泡变化过程,则引入一种间接的检测方法,即散射光检测,与其他针对空泡直接成像的方法相比,该方法能检测小于光学衍射极限的纳米级空泡。光致击穿过程中的探测主要分为两个部分。

1) 成像模块。在比色皿侧面成像,相机前端加入一个 10 倍的成像物镜(大恒光电,数值孔径为 0.25)对成像区域进行放大,为防止脉冲激光和探测激光散射对成像的影响,在相机前端增加 532 nm

和 660 nm 的陷波片进行滤波。利用 EMCCD (Xon3, Andor, 英国)对光致击穿产生的等离子体发光区域进行直接成像。

2) 散射光检测模块。利用一台 660 nm 连续激光器 (OBIS660, Coherent, 美国)作为探测源,经过扩束、准直后,与脉冲激光合束,再一起经过 40 倍物镜聚焦。后端用一个 20 倍的物镜 (大恒光电, 数值孔径为 0.4) 准直,用自带放大的硅基光电接收器

(APD, 型号为 HAS-X-S-1G4-S, FEMTO, 德国)探测空泡变化过程引起的散射光变化。在进入 APD 之前,用一个二向色镜 (DM) 和滤光片对两束激光进行分离,防止脉冲激光进入探测器中。同时由于 APD 接收靶面的限制,在 APD 前端加入一个 10 倍的激光聚焦镜 (GCO-150113, 大恒光电)。用示波器 (Infiniium S DSOS804A, 安捷伦, 美国)来采集 APD 的信号。

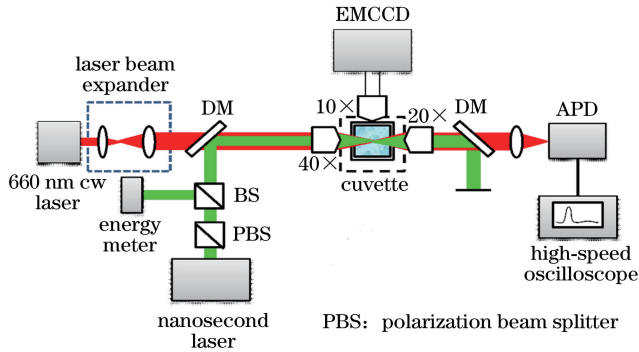


图 1 脉冲激光光致击穿检测系统示意图

Fig. 1 Detection setup for optical breakdown induced by nanosecond laser

由于光致击穿过程是微秒甚至亚微秒级过程,因此需要一个同步设备来实现激光器、EMCCD 和示波器之间的同步。本系统引入一台脉冲延迟/发生器 (DG645, SRS, 美国)来实现各个设备之间的同步。DG645 的延时分辨率为 5 ps, 4 通道单独输出,能够满足实验要求。

2.2 实验材料准备

本实验对去离子水、不同浓度的金纳米球溶液进行了光致击穿的研究。通过超纯水制备仪 (优普)来获取实验所需的电阻为 18.2 MΩ 的去离子水,利用晶种子合成法合成直径为 $D = 24$ nm 的金纳米球溶液,该粒径的金纳米球吸收峰非常靠近 532 nm,故选取波长为 532 nm 的抽运激光源。通过加入不同比例的去离子水,分别获得光密度 (OD, d_{OD}) 为

0.1、0.2、0.5、1.0 的不同浓度的金纳米球溶液。

2.3 实验数据的采集

随着能量的变化,纳秒脉冲激光在水、金纳米溶液中引起的光致击穿现象并不完全相同。激光能量增加时,光致击穿的概率逐渐增加,空化气泡的最大半径逐渐增大,击穿区域逐渐开始出现明亮等离子体。

根据等离子体发光的强弱,将光致击穿分为强击穿和弱击穿。把明亮等离子体即高密度等离子体的出现称为强击穿,无明亮等离子体的出现则称为弱击穿。在弱击穿情况下,由于离子密度低,区域小,发光不明显,很难直接成像。在光致击穿的成像系统中,用 EMCCD 来对明亮等离子体的区域进行成像。图 2(a)为拍摄到的明亮等离子图像,能量为 $E = 275 \mu\text{J}$ 。

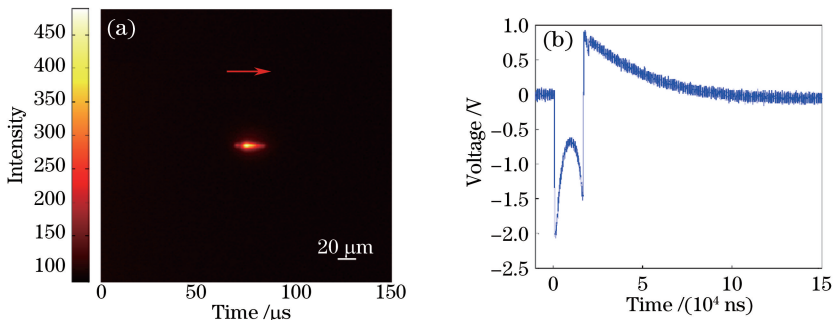


图 2 去离子水中的光致击穿, $E = 275 \mu\text{J}$. (a) 明亮等离子图像, 箭头为激光传播方向; (b) 光致击穿引起的散射光信号变化

Fig. 2 Optical breakdown in deionized water, $E = 275 \mu\text{J}$. (a) Image of bright plasma, in which arrow represents the direction of laser propagation; (b) optical scattering time-resolved response of optical breakdown

根据空泡成核理论,水吸收激光能量首先产生一个空化核,进而向外膨胀形成空泡。在纳米金存在时,其本身作为一个空化核,吸收激光能量后,在表面形成一个过热的蒸汽层,迅速向外扩张,形成空泡。空泡的变化过程会引起此区域里探测激光散射强度变化,最终导致进入光电探测器的光强变化。通过检测空泡引起的探测光光强变化来间接获得空泡的变化过程和寿命信息。本文可以探测到衍射极限以下的纳米级空泡信息,具体的变化过程如图 2(b)所示。

3 实验结果与分析

3.1 明亮等离子体

在强激光影响下,聚焦区域处于共价带的电子吸收光子能量达到导带形成自由电子,即光电离效应。根据 Noack 和 Vogel 的理论,介质初始阶段通过多光子电离来获得种子电子,种子电子在聚焦区域经过强电场加速,通过碰撞电离使得自由电子呈指数增长^[33]。同时,聚焦区域温度升高,热电离速度增加,也会有自由电子形成。自由电子的损耗则主要是电子向外扩散和电子-空穴复合过程。当自由电子形成的速度大于损耗的速度时,就会产生等离子体。随着激光能量的增加,电离区域自由电子密度增大,电子空穴复合速度增加,等离子体的发光强度增强。

通过 EMCCD 来获取在强击穿情况下明亮等离子体的位置和区域。在此认为产生的明亮等离子体是沿光轴方向轴对称的。图 3 是不同能量下在去离子水中获得的明亮等离子体图像。随着激光能量的增大,明亮等离子体出现的概率逐渐增加,同时击穿区域也逐渐增大。击穿区域沿轴向的发展是非对称的,即随着能量增加,击穿区域延光传播反方向(如图 3 中 back 方向)的延伸速度比正方向(图 3 中 front 方向)快。这是由于激光在聚焦区域传播时,水、纳米金吸收激光能量,导致能量沿光传播方向呈指数衰减。随着激光能量的增加,聚焦点后端的能量增加得更明显,容易被击穿。由于后端激光能量损耗,激光传播到聚焦点之后,能量增加并不明显,故出现了能量增加而轴向击穿区域前后增长不对称的情况。

当溶液中加入金纳米粒子后,击穿现象和去离子水中相似,也出现击穿前后不对称的情况,且差异更明显,如图 4 所示。在去离子水中,当入射激光能量超过 $80 \mu\text{J}$ 后,才可以观测到明亮等离子体的出现;

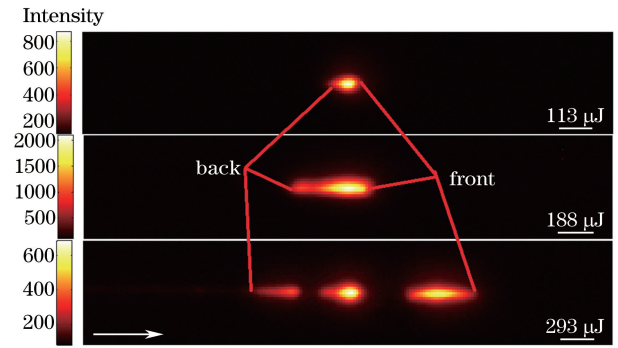


图 3 去离子水中,不同能量下光致击穿产生的明亮等离子体图像(箭头为激光传播方向,标尺比例为 $20 \mu\text{m}$ 。“back”表示等离子体起始位置,“front”表示等离子体结束位置)

Fig. 3 Bright plasma images generated by optical breakdown in deionized water induced by different power laser pulses (arrow represents direction of laser propagation, and scale bar represents the length of $20 \mu\text{m}$. "back" represents the start of bright plasma, and "front" represents the end of bright plasma)

但在 $d_{0D}=0.1, D=24 \text{ nm}$ 的纳米金溶液中,在能量为 $50 \mu\text{J}$ 附近就已经开始产生明亮等离子体。在相同能量下,纳米金溶液中产生的明亮等离子体区域大于去离子水中的明亮等离子体区域,且随着能量的增加,两者差异更明显。事实上,金纳米粒子的加入能够显著增强激光吸收效率,使聚焦区域的温度更高,从而增加热电离的速度。此外, Ibrahimkuty 等^[34]提出水中的杂质对等离子体的产生有非常大的影响,杂质越少,越不容易产生等离子体。而纳米金溶液中存在纳米金以及其他杂质,虽增加了产生明亮等离子体的概率和区域,但降低了产生明亮等离子体的阈值。研究不同浓度的纳米金溶液中的明亮等离子体现象发现,浓度的增加对明亮等离子体的击穿区域影响并不是很明显。

由图 3 可知,随着能量的增加,沿轴向会出现几个不连续的明亮等离子体区域。出现的原因之一是用于聚焦的物镜的数值孔径(NA)比较小。用于激光聚焦的物镜的 NA 值与聚焦角呈正相关。NA 值越小,聚焦角度就越小,而聚焦区域却越大;聚焦区域的能量密度越低,引起光致击穿所需的脉冲能量越高。这种低 NA 值聚焦物镜所导致的宽聚焦区域和低能量密度增加了高能量情况下产生多点击穿的概率;但高 NA 值则意味着其工作距离短,使用的比色皿厚度决定了所用聚焦物镜 NA 值的上限。另一个原因是存在脉冲激光的自聚焦效应。自聚焦效应是光衍射、等离子体色散、材料非线性折射率系数等

共同引起的透镜效应。对于本文所使用的能量范围的纳秒脉冲来说,在激光激发期间,聚焦区域等离子体形成,使自由电子密度增加;在激光聚焦区域形成的高电磁场中有质动力影响下,聚焦区域折射率改变^[9],即脉冲激光产生的等离子体中的自由电子分布和脉冲激光在聚焦区域形成的高电磁场分布产生

了自聚焦效应,其他如材料的非线性效应、相对论效应引起的折射率变化则可忽略。将只在焦点附近产生单个明亮等离子体的击穿称为单点击穿,而将出现多个明亮等离子体区域的击穿称为多点击穿。事实上,在实验中发现单点击穿和多点击穿所产生的空泡的现象不同。

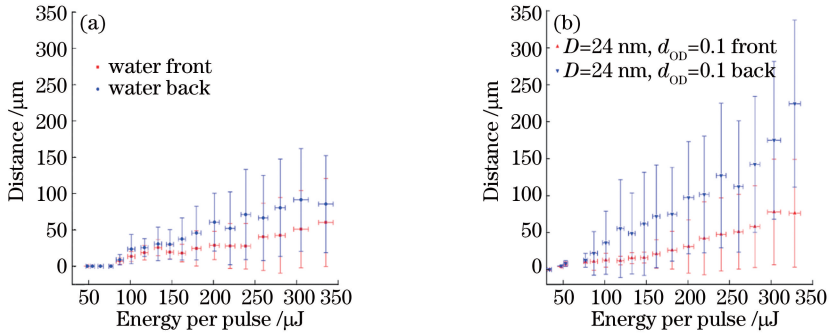


图 4 明亮等离子体出现的初始位置(back)和结束位置(front)随能量的变化。

(a) 去离子水; (b) $D=24\text{ nm}$, $d_{OD}=0.1$ 的金纳米球溶液

Fig. 4 Relationship of start position (back) and end position (front) of bright plasma with laser pulse energy.

(a) Deionized water; (b) gold nanosphere solution, $D=24\text{ nm}$, $d_{OD}=0.1$

3.2 散射光检测

在纳秒激光诱导产生的光致击穿中,激光能量比较强时会出现明亮等离子体现象和巨型空泡,可利用 EMCCD 和高速摄影技术直接成像。但激光能量比较弱时,击穿区域等离子体密度低,发光现象不明显,用 EMCCD 很难检测等离子体区域,且产生的空泡直径小、存在时间短,因此引入一种间接的检测方法,即散射光检测技术,来检测由纳秒脉冲激光光致击穿引起的散射光动态变化。该技术能非常准确地得到光致击穿产生的空泡寿命信息、震荡情况、空泡消亡后的热弛豫过程等,且技术简单、容易实现,与 EMCCD 成像一起,有助于更好地研究光致击穿过程。图 2(b)则是利用此方法得到的散射光强度变化信息。

纳秒脉冲激光在水和金纳米溶液中的击穿是一个概率问题。随着能量的增加,击穿概率逐渐增大。而所使用直径为 24 nm 的纳米金由于其特有的表面等离子体共振特性,对 532 nm 波长的光有非常强的吸收,在聚焦区域存在纳米金的情况下,吸收增强。同时,纳米金可作为空化核存在,更容易产生空化现象。分别研究去离子水以及不同浓度的纳米金溶液的击穿现象。图 5(a)是光致击穿产生空化的概率分布图。从图中可以看出,纳米金能够明显降低产生击穿所需的最低能量。在去离子水中,能量需要达到 $80\text{ }\mu\text{J}$ 才开始出现击穿现象。而在加入直径为 24 nm 的纳米金之后,能量小于 $50\text{ }\mu\text{J}$ 时就已

经开始出现击穿。然而,随着纳米金浓度的增加(OD 从 0.1 增加到 1.0),击穿所需能量以及击穿阈值也会增加,甚至在 OD 等于 1.0 时,击穿概率曲线比在去离子水中更低。这是因为在聚焦区域纳米金会增强对激光能量的吸收,降低击穿所需能量。然而,激光在到达聚焦区域之前,会在溶液中传播一段距离,溶液浓度的增加则增大了在传播过程中对激光的吸收和散射,使得最终到达聚焦区域时的能量比在前端所测的能量小,最终导致了图 5(a)中的现象。

为验证这一点,首先需要得到在不同浓度的纳米金溶液中,激光传播到聚焦位置时实际的能量大小。光在液体中传播线性衰减过程中的光强可表示为 $I(x)=I_0\exp(-kx)$,其中 x 为传播距离, I_0 为入射光强, $I(x)$ 为传播到 x 位置处的光强, k 为衰减系数。而实际测量的消光峰 OD 值是激光在溶液中传播 1 cm 后根据朗伯比尔定律获得,即 $d_{OD}=\lg(I_0/I)$ 。因此利用溶液 OD 值可计算出衰减系数 k ,从而得到光传播到某个位置时光强的大小。使用的聚焦物镜工作距离为 3.3 mm ,脉冲激光传播到焦点时能量 $E=\alpha E_0$,其中 E_0 为测量的激光能量, α 为与纳米金浓度相关的能量转换系数。通过这种能量校正方式,就可以消除激光在传播过程中由于纳米金的吸收和散射引起的能量损失。图 5(b)则是能量校准之后光致击穿概率随能量的变化,图 5(c)是能量转换系数 α 随纳米金 OD 的变化曲线。

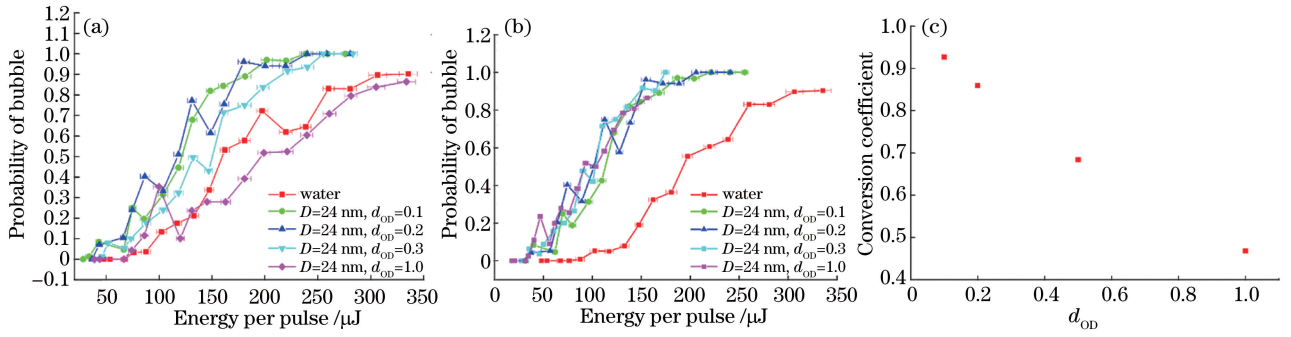


图 5 去离子水、不同浓度纳米金溶液的光致击穿比较。(a)光致击穿概率随能量的变化曲线；
(b)能量修正后的光致击穿概率分布曲线；(c)不同浓度纳米金溶液的能量转换系数

Fig. 5 Comparison of optical breakdown between deionized water and gold nanosphere solution with different concentrations. (a) Relationship between probability of optical breakdown and energy of laser pulses; (b) probability of optical breakdown versus corrected energy of laser pulses; (c) energy correction coefficient of gold nanosphere solutions with different concentrations

图 6(a)为强击穿概率随能量变化的分布。通过比较去离子水中空泡出现概率和明亮等离子体出现概率可以发现,在低能量时主要是弱击穿,即只有空泡产生而无明亮等离子体出现,随着能量增加,强击穿的概率增加,而弱击穿的比例逐渐降低;当达到

一定的能量阈值时,弱击穿消失而只有强击穿出现。如图 6(b)所示,在能量比较低时,弱击穿的存在使得强击穿概率曲线低于光致击穿曲线,而能量增加到 250 μJ 后,弱击穿现象消失,强击穿曲线与光致击穿曲线重合。

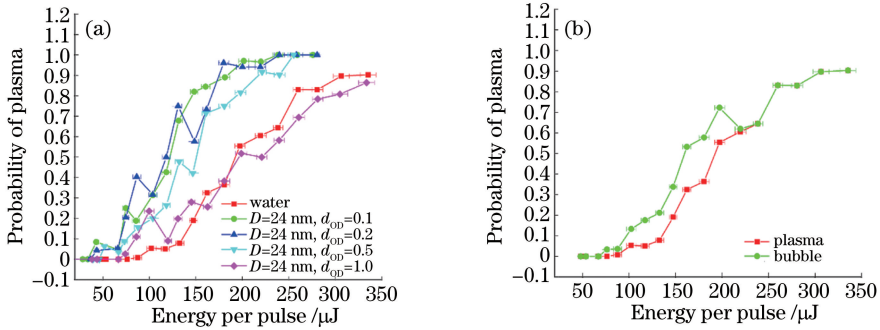


图 6 (a)去离子水和不同浓度的纳米金溶液中强击穿概率随能量变化曲线；
(b)去离子水中强击穿概率和弱击穿概率随能量变化曲线

Fig. 6 (a) Probability of optical breakdown with bright plasma induced in deionized water and gold nanosphere solutions with different concentrations as a function of the energy of laser pulses; (b) probability of optical breakdown with and without bright plasma induced in deionized water as a function of the energy of laser pulses

利用散射光检测技术,可以准确得到空泡变化过程的寿命信息,而光致击穿产生的空泡最大半径与其寿命之间存在一定的关系,利用瑞利模型^[8]通过其空泡寿命来计算所产生空泡的最大半径,其表达式为

$$R_{\max} = \frac{T_{\text{osc}}}{1.83} \sqrt{\frac{(p_{\infty} - p_v)}{\rho_0}}, \quad (1)$$

式中, T_{osc} 为空泡寿命, $P_v = 2300 \text{ Pa}$ 为 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下空泡内蒸汽压, $P_{\infty} = 0.1 \text{ MPa}$ 为静水压强, $\rho_0 = 1 \text{ g/cm}^3$ 为水密度, R_{\max} 为所求的空泡最大半径。利用(1)式,可得去离子水和 24 nm 直径的纳

米金溶液中所产生的空泡半径随激光能量的变化关系,如图 7 所示。可以看到,在纳米金溶液中产生的空泡大小比去离子水中更稳定。相同能量下,OD 等于 0.1 时 24 nm 直径的纳米金溶液中产生的空泡半径最大。

前文提到,由于纳米金对激光的吸收和散射,激光在溶液中传播到达焦点时能量比实测能量要低,浓度越高,衰减越明显。在焦点处的实际能量和测量值之间存在一个与浓度及 OD 相关的比例系数,如图 5(c)所示。将能量用该系数校正之后,得到的击穿概率曲线如图 5(b)所示,其强击穿曲线以及空

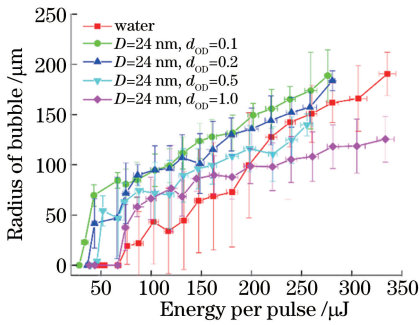


图 7 去离子水、金纳米溶液中光致击穿产生的空泡最大半径随能量的变化

Fig. 7 Max radii of cavitation bubble generated by optical breakdown in deionized water and gold nanosphere solutions as a function of the energy of laser pulses

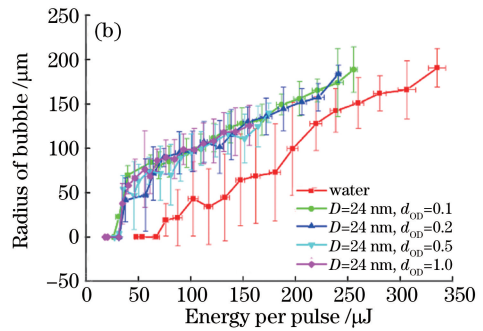
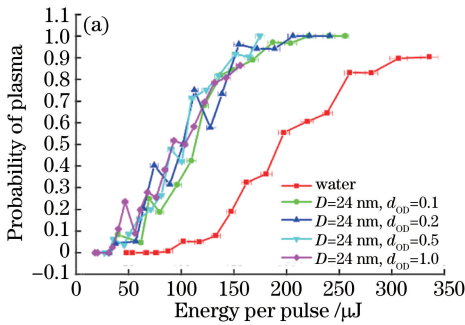


图 8 (a) 有明亮等离子体出现的强击穿概率随修正能量的分布曲线; (b) 空泡最大半径随修正能量的变化
Fig. 8 (a) Probability of optical breakdown with bright plasma as a function of corrected energy of laser pulses; (b) max radii of cavitation bubble as a function of corrected energy

4 结 论

建立了用于研究纳秒脉冲激光光致击穿的检测系统,利用该系统研究去离子水和直径为 24 nm 的不同浓度金纳米球溶液的光致击穿。光致击穿在能量比较低时产生的光致击穿只有空泡而无明亮等离子体现象,随着激光脉冲能量逐渐增强,液体中逐渐出现明亮等离子体现象,而弱击穿概率开始降低,等离子体轴向长度逐渐增加,且沿光轴正反两个方向的延伸呈现不对称性,沿轴向反方向的延伸速度比正方向的延伸速度快。随着能量的增加,开始出现多点击穿现象。而当能量增加到一定程度,弱击穿现象会完全消失。在 OD 等于 0.1 的纳米金溶液中,产生明亮等离子体现象所需的最低能量比在去离子水中更低,且等离子体区域轴向延伸速度比在去离子水中更快。利用散射光检测技术,更容易研究光致击穿中的无明亮等离子体产生的弱击穿现象。浓度较低时,纳米金能显著降低光致击穿所需最低能量,击穿概率比在去离子水中更高,能产生更加稳定的空泡。然而,随着纳米金浓度的增加,激光

泡最大半径随校正能量的曲线如图 8 所示。纳米金粒子的加入能显著降低击穿阈值,增加空泡的最大半径,同时,产生的空泡与去离子水中相比也更加稳定。但是,纳米金浓度的改变,似乎并不会对光致击穿的击穿概率、强击穿概率以及空泡的最大半径产生明显的影响,如图 5(b)和图 8 所示。浓度增大并不会改变单个粒子的吸收效率,因此击穿概率曲线变化不明显;然而浓度的增加意味着单位体积内粒子数的增大,从而增强整个聚焦区域的能量沉积。而空化气泡的最大半径随浓度变化不明显则表明了浓度增加导致能量沉积的部分是被转移到其他如热能、声场能量等方面而非转移到空泡能量中。该现象的具体原因还有待进一步研究分析。

在传播过程中的吸收和散射引起的激光能量耗散增强,到达聚焦区域的能量比实际更小,因此,所测的击穿所需最低能量增加,击穿概率降低,当溶液 OD 等于 1.0 时,其击穿概率曲线甚至比在去离子水中更低。若考虑传播过程中的激光能量耗散的影响,在 24 nm 粒径下,纳米金的浓度变化对光致击穿影响并不是很大。因此,在后续的生物医学应用中,在满足要求的情况下,并不需要更高的浓度,以免引起激光在传播过程中的耗散。此外,使用修正的瑞利模型根据散射光检测方法测的空泡震荡周期来获取光致击穿产生空泡的最大半径。在纳米金溶液中产生的空泡比去离子水中稳定,相同能量下,浓度越低,传播过程中由于吸收和散射的耗散就更小,获得的空泡半径越大。

参 考 文 献

[1] Lukianova-Hleb E Y, Samaniego A P, Wen J, *et al.* Selective gene transfection of individual cells *in vitro* with plasmonic nanobubbles [J]. *Journal of Controlled Release*, 2011, 152(2): 286-293.

- [2] Hellman A N, Rau K R, Yoon H H, *et al.* Biophysical response to pulsed laser microbeam-induced cell lysis and molecular delivery[J]. *Journal of Biophotonics*, 2008, 1(1): 24-35.
- [3] Baumgart J, Humbert L, Boulais É, *et al.* Off-resonance plasmonic enhanced femtosecond laser optoporation and transfection of cancer cells[J]. *Biomaterials*, 2012, 33(7): 2345-2350.
- [4] Köstli K P, Frenz M, Weber H P, *et al.* Optoacoustic tomography: time-gated measurement of pressure distributions and image reconstruction[J]. *Applied Optics*, 2001, 40(22): 3800-3809.
- [5] Werner D, Hashimoto S. Controlling the pulsed-laser-induced size reduction of Au and Ag nanoparticles via changes in the external pressure, laser intensity, and excitation wavelength[J]. *Langmuir*, 2013, 29(4): 1295-1302.
- [6] Chakravarty P, Qian W, El-Sayed M A, *et al.* Delivery of molecules into cells using carbon nanoparticles activated by femtosecond laser pulses[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(8): 607-611.
- [7] Arita Y, Ploschner M, Antkowiak M, *et al.* Single cell transfection by laser-induced breakdown of an optically trapped gold nanoparticle[C]. *SPIE*, 2014, 8972: 897203.
- [8] Muller M, Garen W, Koch S, *et al.* Shock waves and cavitation bubbles in water and isoctane generated by Nd:YAG laser: experimental and theoretical results[C]. *SPIE*, 2004, 5399: 275-282.
- [9] Evans R, Camacho-López S. Pump-probe imaging of nanosecond laser-induced bubbles in distilled water solutions: observations of laser-produced-plasma[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(10): 103106.
- [10] Vogel A, Busch S, Parlitz U. Shock wave emission and cavitation bubble generation by picosecond and nanosecond optical breakdown in water[J]. *Journal of the Acoustical Society of America*, 1996, 100(1): 148-165.
- [11] Tian Y, Xue B, Song J, *et al.* Stabilization of laser-induced plasma in bulk water using large focusing angle[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(6): 061104.
- [12] Brujan E A, Ikeda T, Matsumoto Y. Shock wave emission from a cloud of bubbles[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(21): 5777-5783.
- [13] Flannigan D J, Suslick K S. Plasma formation and temperature measurement during single-bubble cavitation[J]. *Nature*, 2005, 434(7029): 52-55.
- [14] Lü T, Chen F, Zhang W. Experimental study of cavitation bubble and shock wave induced by Q-switched focused laser pulse underwater[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(5): 051401.
- 吕涛, 陈昉, 张伟. 聚焦调Q脉冲激光水下诱导空化泡和冲击波实验研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(5): 051401.
- [15] Lü T, Li Z J. Experimental research of cavitation effect induced by focused Nd:YAG laser pulse underwater based on high-speed photography[J]. *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica*, 2011(11): 1241-1248.
- 吕涛, 李正佳. 基于高速摄影术的聚焦Nd:YAG脉冲激光水下空化效应实验研究[J]. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2011(11): 1241-1248.
- [16] Zong S G, Wang J A, Wang H H. Image measure of characters of cavitation bubble by optical breakdown[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(8): 2197-2202.
- 宗思光, 王江安, 王辉华. 光击穿液体空泡特性的高速图像测量[J]. *光学学报*, 2009, 29(8): 2197-2202.
- [17] Yu Y, Xu K H, Zhang T P, *et al.* Dynamic evolution of air plasma induced by tightly-focused femtosecond laser pulse[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(7): 0708001.
- 于洋, 许宽宏, 张天鹏, 等. 紧聚焦条件下飞秒激光产生空气等离子体的动态演化特性[J]. *中国激光*, 2017, 44(7): 0708001.
- [18] Bohren C F, Huffman D R. Absorption and scattering of light by small particles[M]. Germany: John Wiley & Sons, 2008: 287-324.
- [19] Lombard J, Biben T, Merabia S. Kinetics of nanobubble generation around overheated nanoparticles[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(10): 105701.
- [20] Kotaidis V, Dahmen C, von Plessen G, *et al.* Excitation of nanoscale vapor bubbles at the surface of gold nanoparticles in water[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2006, 124(18): 184702.
- [21] Acosta E, González M G, Sorichetti P A, *et al.* Laser-induced bubble generation on a gold nanoparticle: A nonsymmetrical description[J]. *Physical Review E: Statistical, Nonlinear and Soft Matter Physics*, 2015, 92(6): 062301.
- [22] Zhang Z X, Yao C P, Wang J, *et al.* Development and application of the laser cell microsurgery[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(9): 0900124.
- 张镇西, 姚翠萍, 王晶, 等. 激光细胞微手术的发展和应[J]. *光学学报*, 2011, 31(9): 0900124.
- [23] Liang X X, Wang J, Zhang Z X. Nano-scale photoporation by Tightly focused Lasers: a survey[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2012, 46(10): 107-115.
- 梁晓轩, 王晶, 张镇西. 纳米尺度激光紧聚焦光穿孔

- 技术[J]. 西安交通大学学报, 2012, 46(10): 107-115.
- [24] Sankin G N, Yuan F, Zhong P. Pulsating tandem microbubble for localized and directional single-cell membrane poration [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(7): 078101.
- [25] Stevenson D J, Gunn-Moore F J, Campbell P, *et al.* Single cell optical transfection [J]. *Journal of the Royal Society Interface*, 2010, 7(47): 863-871.
- [26] Fan Q, Hu W, Ohta A T. Efficient single-cell poration by microsecond laser pulses [J]. *Lab on A Chip*, 2015, 15(2): 581-588.
- [27] Lukianova-Hleb E Y, Wagner D S, Brenner M K, *et al.* Cell-specific transmembrane injection of molecular cargo with gold nanoparticle-generated transient plasmonic nanobubbles [J]. *Biomaterials*, 2012, 33(21): 5441-5450.
- [28] Soughayer J S, Krasieva T, Jacobson S C, *et al.* Characterization of cellular optoporation with distance [J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(6): 1342-1347.
- [29] Arita Y, Ploschner M, Antkowiak M, *et al.* Laser-induced breakdown of an optically trapped gold nanoparticle for single cell transfection [J]. *Optics Letters*, 2013, 38(17): 3402-3405.
- [30] Kalies S, Heinemann D, Schomaker M, *et al.* Gold nanoparticle mediated laser transfection for high-throughput antisense applications [C]. *European Conference on Biomedical Optics*, 2013, 8803: 880309.
- [31] Kalies S, Gentemann L, Schomaker M, *et al.* Surface modification of silica particles with gold nanoparticles as an augmentation of gold nanoparticle mediated laser perforation [J]. *Biomedical Optics Express*, 2014, 5(8): 2686-2696.
- [32] Yao C, Rahmanzadeh R, Endl E, *et al.* Elevation of plasma membrane permeability by laser irradiation of selectively bound nanoparticles [J]. *Journal of Biomedical Optics*, 2005, 10(6): 064012.
- [33] Noack J, Vogel A. Laser-induced plasma formation in water at nanosecond to femtosecond time scales: calculation of thresholds, absorption coefficients, and energy density [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1999, 35(8): 1156-1167.
- [34] Ibrahimkuty S, Wagener P, Menzel A, *et al.* Nanoparticle formation in a cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid studied with high time resolution small angle X-ray scattering [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(10): 103104.