纳米光学天线性能研究进展

黄彩进 陈 成 王顺文

(福州大学光催化研究所,福建福州 350002)

摘要在可见/红外频段,纳米光学天线一般是指金属(金、银、铜等)纳米颗粒及其相同结构的不同组合构成,这些 金属纳米结构在特定波长光激发下产生局域表面等离子体共振(LSPR),因此在纳米尺寸上能对可见/红外场约 束、场增强或重定向等功能。对纳米光学天线的调控分为通过改变天线设计的被动控制和通过改变介质的介电常 数主动控制模式。纳米光学天线是近年来纳米光学方向新兴的前沿课题,有望广泛应用于纳米光学、化学、生物医 学等领域。主要介绍纳米光学天线的主要功能、调控模式及其在生物医学中的应用。 关键词 纳米光学;局域表面等离子体共振;纳米光学天线;金属纳米粒子

中图分类号 TN203 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP49.060005

An Introduction to Performance of Optical Nnano-Antennas

Huang Caijin Chen Cheng Wang Shunwen

(Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350002, China)

Abstract In the visible and infrared regimes, optical nano-antennas are usually referred to metal nanoparticles and arrangement of the same, having distinct properties based on the localized surface plasmon resonance (LSPR). Optical antennas are generally characterized by their capabilities to strongly confine light, to enhance an optical response and even to modify emission directivity. On the basis of the principles of the surface plasmon, the charactistics of nano-antennas can be tuned by passive mode through changing design parameters and active mode through an externally control. Optical nano-antennas have promising applications in the fields ranging from nano-optics, chemistry to biomedicine. This paper focuses on its most important functionalties and controlling modes, ended by a brief introduction in the applications in biomedicine.

Key words nano-optics; localized surface plasmon resonance; optical nano-antenna; metal nanoparticles OCIS codes 240.6680; 240.3695

1 引 言

天线在广播、电视、遥感等日常生活和科学研究领域已获得广泛应用。常规天线的工作波长随着其尺寸 的变化而变化。但光频段天线的实现不能通过简单地缩小尺寸来达到,这是由于当天线尺寸达到纳米级或 者远低于光学衍射极限时,其金属纳米构件对可见/近红外部分光线的吸收以及量子尺寸效应的影响不能忽 略。又因为在光频段由于透镜、面镜等宏观光学元件用来重定向波阵面而造成天线没有被进一步研究,因此 必须寻找另一种途径来实现光学天线。1985年,Wessel教授^[1]基于金属小颗粒也能有类似于传统天线接收 入射电磁波的性质,最早提出光学天线的概念。随后,Pohl教授对这种类似性进行系统的讨论^[2],通过比较 近场光学探针与传统天线的相似性,得出传统天线理论可以应用于近场光学。由于光学偶极子天线谐振长 度远远小于入射光半波长,这与传统天线理论相悖,Novotny教授^[3]提出有效波长的概念很好地解决了该问 题。进一步的工作把描述经典天线特征如增益、工作波长、方向图等参数引入纳米光学天线中,把纳米天线

基金项目:国家 973 计划(2007CB613306)资助课题。

作者简介:黄彩进(1974—),男,博士,讲师,主要从事纳米光学、表面等离子体共振的应用和光催化等方面的研究。 E-mail: cjhuang@fzu. deu. cn

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网(http://www.opticsjournal.net)

收稿日期: 2011-12-21; 收到修改稿日期: 2012-01-04; 网络出版日期: 2012-04-01

米天线及其介质等效于一个由 RLC 振荡电路构成的系统,从概念上阐明直接通过改变介质来调控光学天线,进一步丰富了光学纳米天线理论框架。纳米光学天线由于其独特的光学性能广泛地应用于生物医学^[8]、 太阳能利用^[9]、高灵敏度检测器^[10]、非线性光学^[11]及光催化^[12]等领域,成为一个新兴的研究前沿。本文首 先从纳米光学天线的定义出发,描述其结构和原理,阐述其主要功能和调控模式,最后简述其在生物医学上 的主要应用。

2 原理与基本结构

2.1 原 理

至今为止,纳米光学天线没有一个统一明确的定义。虽然有人定义为"自由传播光场与局域能量间相互转换的一种装置"^[13]。但该定义比较广泛而且没有明确提及天线类型与材料。纳米光学天线一般是指金属(金、银、铜等)纳米颗粒(球形、三角形、棒状等形状)及其相同结构的不同组合[如 Yagi-Uda、蝴蝶结样(bow-tie)等]构成。当金属小粒子受到光照后,粒子表面的自由电子随外电场呈集体性振荡,因此在粒子上产生一个极化作用。在特定波长下,这个集体振荡运动达到极大程度增强,这现象亦称为局域表面等离子体共振(LSPR)。LSPR 由以下几个因素决定:电子密度、电子有效质量、电荷分布的形状和大小、周围介质环境^[14~16]。当粒子大小远小于波长时,可以看作一偶极子,根据准静电场近似,此时纳米粒子的吸收效率 Q_{abs}和 Rayleigh 散射效率 Q_{sea}(此处效率为光学截面与几何截面之比)可表示为

$$Q_{\rm abs} = 4b \, \operatorname{Im}\left(\frac{\boldsymbol{\varepsilon}_{\rm m} - \boldsymbol{\varepsilon}_{\rm s}}{\boldsymbol{\varepsilon}_{\rm m} + 2\boldsymbol{\varepsilon}_{\rm s}}\right) \,, \quad Q_{\rm sca} = \frac{8}{3}b^4 \left|\frac{\boldsymbol{\varepsilon}_{\rm m} - \boldsymbol{\varepsilon}_{\rm s}}{\boldsymbol{\varepsilon}_{\rm m} + 2\boldsymbol{\varepsilon}_{\rm s}}\right|^2, \tag{1}$$

式中 $b = 2\pi a \sqrt{\epsilon_s}/\lambda$, a 为纳米颗粒半径, Im 为取虚部, ϵ_m 和 ϵ_s 分别表示金属纳米颗粒及其环境的介电常数, 前者是个依赖于入射光波长(频率)的复数。当满足 Re($\epsilon_m + 2\epsilon_s$)=0 (Re 表示取实部)时, Q_{sca} 达到最大, 即粒子发生 LSPR。LSPR 赋予了金属纳米颗粒独特的光学效应和性能, 这也是纳米光学天线工作原理及其倍受青睐的基础。

2.2 基本结构

纳米光学天线结构种类繁多,图1为几种常见结构,分别是纳米棒^[17]、蝴蝶结样^[18]、纳米粒子对、Yagi-Uda、纳米粒子阵列^[19]、纳米杯^[20]。金属纳米颗粒的不同结构(或组合)决定了其等离子体共振峰的位置不 同,也就是结构决定其工作波长。研究表明,表征纳米光学天线的重要性能(如增益、工作波长、方向图等)极 度依赖表面等离子体共振^[4]。因此,不同结构的纳米天线具有不同的光学性能,这也提供了对基于纳米光学 天线的光学元件的调控方法(见第3节)。



图 1 纳米天线的几种常见结构。(a) 纳米棒;(b)bow-tie;(c)纳米粒子对;(d)Yagi-Uda;(e)纳米粒子阵列;(f)纳米杯 Fig. 1 Various geometries of optical nanoantennas. (a) Nanorod; (b) bow-tie; (c) nanodisk dimer; (d) Yagi-Uda; (e) array of gold nanoparticles; (f) nanocups

3 主要功能

纳米光学天线被引入来解决一些困扰纳米光学的一些问题或局限,如光学衍射极限。首先,也是最重要的是,纳米天线提供了一种把电磁场束缚在小于光波长尺寸维度内的手段,即称为场约束。

49,060005

3.1 场约束

场约束是基于表面等离子体共振的纳米光学天线的 一个独特性质。一个很小金属颗粒受光激后经常被看作 一个偶极子,其发射场包含一个由结构决定具有相当宽 的波矢谱。图 2(a)显示了单纳米颗粒周围近场分布的 情况^[21]。场空间分布的变化通过覆盖在纳米颗粒上的 光敏高分子聚合物发生局部移动而导致拓扑结构的变 化,形貌的凹凸变化可用 AFM 来测量,变化最大的部分 (黑色部分)是紧靠在纳米颗粒周围且沿着光偏振的方向 (白色箭头),这反映出了局域场在粒子周围纳米尺寸的 空间内高度束缚程度。

约束场可用于拓展极小光源研究。首先纳米粒子可 以通过外场的激发而成为光源并拥有其独特的光学性 能。图 2(b)显示了这样一个纳米点光源及其"开"与



图 2 (a)光化学技术成像的纳米银粒子近场光场分布; (b)纳米银粒子处于共振与非共振状态的光强度分布



"关"状态^[22]。这是一个处于共振的边长为 27 nm 三角形银粒子,当受到光激发(白色箭头代表偏振方向)在 三个角落形成三个点状光源,处于"开"态;当改变激发波长,银粒子远离共振时,点光源趋于黯淡或甚至消失 (内嵌图),处于"关"态,这就提供一种通过改变外部激发波长来调控点光源的机制。

另外,纳米天线可作为一个二级纳米光源来提高附近分子光源的辐射速率。纳米光学天线作为自由场 与量子源(分子源)间非常好的传递界面:其一,与纳米天线约束场相耦合的染料分子,其激发场也随之极大 增强;其二,纳米天线也作为散射子进一步散射了染料分子发出的辐射,尤其是那些非自由传播场。在太阳 能电池中,通过捕获入射光,纳米天线作为一个局域强光源来把能量传给邻近的硅层,因此可极大地提高太 阳能电池的效率^[23]。

对于特殊结构的纳米天线,尤其是一对强耦合的粒子,另一个描述光学天线的重要特征是场增强:一个 急剧增强的电磁场出现,这又是个独特的现象,是通常无线电天线所不具有的。

3.2 场增强

当处于表面等离子体共振时,纳米金属粒子的极化作用明显增大,诱发的偶极子也极大地增强,这也因此导致电磁场的剧增。这种性能常常被用在表面增强光谱学中,增强某些光学过程的弱辐射截面如拉曼散射、荧光现象或者提高非线性光学响应。纳米天线的存在经常导致邻近量子源激发速度的增强并伴随着辐射强度的提高,因而被广泛应用于量子源激发局域场增装置。纳米光学天线同时也提高发射源的非辐射性弛豫速率,由于非辐射性的能量从分子的激发态转移到天线上,再经天线辐射出去。因此,对于低量子效率的染料分子,通过光学天线可产生相当高的荧光增强。Tam 等^[24]报道了使用一种二氧化硅-金核壳纳米粒,与其邻近的荧光分子信号增强超过 50 倍。基于纳米天线的此种功能,可使信号极弱的拉曼散射增强 10¹⁴~10¹⁵倍^[25],达到单分子检测水平^[26]。

纳米天线在这里扮演一个接收器与发射器的双重作用:一方面,通过接收、聚集自由场而产生一个约束型、增强型场,此时,天线作为一个优化的接收器。另一方面,天线也可以作为一种分子源的散射元件,散射近场分子源的自由传播场与非自由传播场,此时天线作为一个次级纳米光源(发射器)。需要注意的是,在激发速率增加与辐射强度提高的过程中有一个微妙的平衡,这是因为这两个过程通常在工作于不同的波长(频率)下。因此,天线的工作波长应坐落于荧光分子的吸收峰或者其荧光发射峰或者这二者之间。需要指出的是:不是所有的纳米光学天线都具有同等的电磁场增强能力。当金属纳米粒子处于共振时才能产生极大增强,一些特殊结构甚至能够提高几个数量级,比如间隔相当小、具有强烈耦合的纳米粒子对。图3显示一对直径 36 nm,间隔 2 nm 的银粒子在 520 nm 处受到激发,其粒子间最大光强处理论上可达入射光强的 10000 倍以上^[27]。此时如果在这间隙中存在拉曼或荧光分子等光响应物质,其光学效应的增强相当可观^[28]。 Bergman 等^[29]基于受激辐射扩增型表面等离子体(SPASER)原理制造最小的纳米激光,其核心器件是直径为 44 nm 的纳米金-染料分子掺杂的二氧化硅核壳结构。



图 3 纳米银粒子对在 520 nm 激发下的场强度分布计算图。(a)平面图;(b)三维图

Fig. 3 E-field enhancement of a dimer of Ag nanoparticles. (a) top view; (b) 3D plot

最后,纳米天线可给量子点源提供一条明确的辐射通道,也就是,天线的存在改变了光源的辐射方向性/ 方向图。

3.3 方向性与方向图

按传统天线理论,方向性是一个表征天线能力的重要参数,指最强辐射方向的能量值与全辐射能量在全 空间均匀分布时的能量相比。方向图则指明了天线最强辐射方向在空间的分布情况。纳米天线的存在影 响/改变了附近点光源的辐射方向性。Taminiau等^[30]利用一个纳米天线逼近一个荧光分子从而改变了荧 光辐射分布,其过程如图 4 所示:置于玻璃界面下 6 nm 一荧光分子(偏振沿 x 轴方向),当悬停于玻璃界面 上 4 nm 处一纳米天线离它 100 nm(水平距离)时,呈现出类似于置于界面上偶极子的典型双波瓣辐射形状 [图 4(b)]。当纳米天线靠近时(水平相距 20 nm),辐射方向图发生明显改变,形成一个类锥形体[图 4(c)], 这是由于天线与荧光分子相互作用的结果而导致荧光分子方向性/方向图改变。



图 4 (a) 一荧光分子置于玻璃界面下 6 nm, 一纳米铝棒悬停于玻璃界面上 4 nm; 荧光分子与纳米棒相距 (b) 100 nm 及(c) 20 nm 时 570 nm 波长处辐射三维远场分布及其方向图(垂直于传播方向)

Fig. 4 (a) A dipole emitter embedded 6 nm below the surface and an aluminium antenna placed 4 nm above the surface; radiation pattern ($\lambda_{em} = 570$ nm) of the dipole while (b) d=100 nm and (c) d=20 nm

此外,对于复杂纳米天线,通过控制其构件之间的相互作用来改变邻近的偶极子的散射图,例如类似于 无线波段的 Yagi-Uda 天线(图 5)^[31]。图 5(a)显示了一个 5 构件(纳米铝棒)的类 Yagi-Uda 纳米光学天线,



图 5 (a)纳米 Yagi-Uda 天线,第二根铝棒邻近有一单量子光源;(b)量子源与 Yagi-Uda 天线的角度方向图 Fig. 5 (a) A Yagi-Uda nanoantenna with a single emitter coupled to the second nanorod; (b) angular directivity for only the emitter and the system of the emitter and the antenna 该天线的第二个铝纳米棒(相当于八木-宇田天线的有源振子位置)旁边(4 nm 处)有一个单量子源。从图 5(b)中可看到,在纳米天线存在条件下,分子光源的方向图由典型的双瓣状变成准单向性,其局域场瞬时分 布图如内嵌图所示。由于该量子源与邻近纳米粒子相耦合,不仅同时增强其激发和发射速率,而且单量子源 的辐射被天线重定向,使得整个耦合系统的角辐射具有非常高的单方向性。因此,特殊结构的纳米天线能够 改变与其相耦合的点光源的方向性,甚至可达单波瓣辐射的极高方向性^[32]。可以想象,利用纳米天线的这 一功能可以在纳米尺度上把几乎没有方向性的分子源进行凝聚向某个方向辐射,有望应用于平面传感器、太 阳能利用、高速数据处理等^[33]。

4 纳米光学天线的调控

类似于对传统天线的调控,比如改变收音机或电视的天线方向/长度以达到调控天线的目的。纳米天线 也可以通过调控以达到对不同光频率响应或改变天线的性能(如增益、方向性等)。由于纳米光学天线是基 于 LSPR 原理上的,因此可通过考虑如何改变 LSPR 的条件入手达到纳米天线调控。其控制方式分为被动 形式和主动形式,前者是指通过从天线的设计参数入手改变天线的结构参数或者其纳米构件的组合方式,进 而改变天线的工作频率、增益、方向性等性能,从而达到纳米天线的调控,即结构决定功能。比如 Yagi-Uda 天线,通过改变其组成构件数可改变其辐射方向性等特征[34]。又如由多个自相似的纳米粒子构成一条链状 结构时,可对入射光按不同颜色在不同位置进行分离、聚集[35]。主动控制是指通过改变天线周围介质的介 电常数,同样可达到改变天线性能参数[36.37],这种调控以主动形式非结构上调控着天线。纳米天线的主动 调控:在化学方法上可通过导电高分子薄膜电化学氧化/还原转换^[38]或者通过氧化/还原双态可逆分子开 关[39]来实现,当金属纳米粒子周围物质的氧化/还原态的转变改变了金属周围介质的介电常数从而移动了 LSPR 的峰谱位置,从而可达分子水平上的调控;在物理方法可以通过覆盖光电激活介质(如液晶)以外加电 场来达到调控目的^[40~42]。以上的主动控制只是仅仅针对光谱响应的表征,但没有描述出天线的其他特征: 增益、方向性等。图 6^[37]显示了位于二电极间的一系列纳米金粒子,电极和纳米天线浸没于光学各向异性的 E7 液晶分子中,液晶层约 6 µm 厚,通过一外加电场来改变液晶分子的指向,引起天线近邻介质的介电常数 的变化,从而导致纳米天线的空间辐射分布的变化,即双波瓣形状的方向图产生旋转 [图 6(b)与(c)的内嵌 内指出其相应偶极子的偏振方向]。通过纳米天线,可以实现在纳米尺寸上对入射光进行可控操作(强度,方 向性,甚至颜色)^[20,35,43],以达到宏观光学元件一样的功能。



图 6 (a)液晶盒示意图;(b)与(c)是在外加电场分别为 0,0.57 V /μm 时,单个纳米金粒子(φ=70 nm) 呈双波瓣状辐射方向图(垂直于传播方向)

Fig. 6 (a) Schematic of the LC cell; (b) angular scattered intensity from a single gold nanoparticle as the applied electric field is (b) 0 and (c) 0.57 V / μ m

5 纳米天线应用研究进展

目前,对纳米天线的研究主要围绕第3节提到的3个功能及其应用展开,如纳米成像、纳米光谱学、太阳 能光电转换、光辐射、相干控制等领域。有关这些方面的研究具有大量的文献^[13],由于文章边幅所限,不再 对上述应用领域进行展开。但是,目前由于纳米光学天线在生物医学中的应用迅速发展并处于研究前 沿^[44],下面就这方面简单讨论。

激光与光电子学进展

纳米天线对特定波长的辐射具有强吸收和强散射的 特性,该特性强烈依赖于粒子的大小、形状、介质环境等因 素。这些特性在生物医学领域中的活体检测、癌症治疗等 方面有着广泛的应用前景^[45],如活体成像、细胞跟踪、生物 检测以及光热治疗等。Bhatia 等利用金纳米棒纳米天线进 行多通道近红外拉曼成像和光热肿瘤治疗^[46]。基于 LSPR 增强型表面增强拉曼散射能够达到单分子检测水 平,因此可利用不同的拉曼分子与金纳米棒相耦合,即 SERS 编码的纳米棒,纳米棒 LSPR 的激发增强了拉曼散 射,达到多通道拉曼成像。另外,LSPR 发生在近红外的纳 米金棒粒具有强烈的近红外光(如810 nm)吸收,红外光能 转为热能,形成一个纳米热源,导致纳米颗粒周围局域温 度的升高甚至达到 70 °C(图 7)^[46],从而杀死周围的肿瘤



图 7 (a)—只被注射了金纳米棒的老鼠(箭头处),(b)该 鼠在 810 nm 激光(2 W • cm²)照射 3 min 的热分布成像图 Fig. 7 (a) Athymic mice were injected intratumorally with SERS-coded nanorods (arrow), (b) infrared thermographic maps of mouse surface temperature 3 min under laser irradiation

细胞。由于红外穿透性比较强,所以该方法能够进行体外远程调控并具有高选择性。

在选择性药物释放研究上,Wijaya 等^[47]把不同寡核苷酸 DNA 与不同纳米金棒相连,不同长度的纳米 金棒具有不同的 LSPR,然后选择波长与其中某种纳米金棒长轴共振峰波长相同的超快激光照射这些 DNA 官能化的金棒混合物,以达到选择性融化该种纳米金棒,从而释放出相应的 DNA 片段。

6 结 论

不同于传统天线由电流驱动的远场-电流能量相互转换工作原理,纳米光学天线是基于金属(金、银、铜等)纳米颗粒在光波频率下特殊的光电表面性质-局域等离激元共振现象。基于 LSPR 的纳米天线对光场具 有场约束、场增强以及重定向等作用,这些作用赋予了纳米光学天线在太阳能利用、生物化学检测器、高分辨 率成像、癌症治疗等领域备受关注^[48]。本文介绍了纳米天线的结构、工作原理、主要功用及对其调控方面的 研究工作,这些成果为纳米天线的开发、设计和应用、选择合适的结构和调控方式提供理论基础。纳米光学 天线的发展为人们探索、操作、控制纳米领域光学现象及其蕴含的物理、化学、电子运动等信息提供了一个重 要的研究手段。

参考文献

- 1 J. Wessel. Surface-enhanced optical microscopy[J]. J. Op. Soc. Am. B, 1985, 2(9): 1538~1541
- 2 L. Novotny. The history of near-field optics[J]. Progress in Optics, 2007, 50(184): 137~184
- 3 L. Novotny. Effective wavelength scaling for optical antennas[J]. Phys. Rev. Lett., 2007, 98(26): 266802
- 4 C. Huang, A. Bouhelier, G. Colas des Francs *et al.*. Gain, detuning, and radiation patterns of nanoparticle optical antennas
 [J]. *Phys. Rev. B*, 2008, **78**(15): 155407
- 5 N. Engheta, A. Salandrino, A. Alù. Circuit elements at optical frequencies: nanoinductors, nanocapacitors, and nanoresistors[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**(9): 095504
- 6 A. Alù, N. Engheta. Tuning the scattering response of optical nanoantennas with nanocircuit loads [J]. Nat. Photon., 2008, 2: 307~310
- 7 A. Alù, N. Engheta. Input impedance, nanocircuit loading, and radiation tuning of optical nanoantennas[J]. Phys. Rev. Lett., 2008, 101(4): 043901
- 8 G. von Maltzahn, J. H. Park, A. Agrawal et al.. Computationally guided photothermal tumor therapy using longcirculating gold nanorod antennas[J]. Cancer Res., 2009, 69(9): 3892~3900
- 9 K. R. Catchpole, A. Polman. Plasmonic solar cells[J]. Opt. Express, 2008, 16(26): 21793~21800
- 10 N. Liu, M. L. Tang, M. Hentschel et al.. Nanoantenna-enhanced gas sensing in a single tailored nanofocus[J]. Nat. Mater., 2011, 10(8): 631~636
- 11 T. Schumacher, K. Kratzer, D. Molnar *et al.*. Nanoantenna-enhanced ultrafast nonlinear spectroscopy of a single gold nanoparticle[J]. Nat. Commun., 2011, 2: 333

- 12 M. Murdoch, G. I. N. Waterhouse, M. A. Nadeem *et al.*. The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO(2) nanoparticles[J]. *Nat. Chem.*, 2011, **3**(6): 489~492
- 13 P. Bharadwaj, B. Deutsch, L. Novotny. Optical antennas[J]. Adv. Opt. Photon., 2009, 1(3): 438~483
- 14 Ma Wenying, Yang Huan, Liu Juanyi et al.. Influences of shape on extinction spectrum for metal nanoparticles[J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(9): 2629~2633
- 马文英,杨 欢,刘娟意等.金属纳米结构的形状对其消光特性的影响研究[J].光学学报,2010,30(9):2629~2633
- 15 P. Mulvaney. Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles[J]. Langmuir, 1996, 12(3): 788~800
- 16 M. M. Miller, A. A. Lazarides. Sensitivity of metal nanoparticle surface plasmon resonance to the dielectric environment [J]. J. Phys. Chem. B, 2005, 109(46): 21556~21565
- 17 C. Du, Y. You, X. Zhang et al.. Polarization-dependent confocal imaging of individual Ag nanorods and nanoparticles[J]. Plasmonics, 2009, 4(3): 217~222
- 18 F. Jäckel, A. A. Kinkhabwala, W. E. Moerner. Gold bowtie nanoantennas for surface-enhanced Raman scattering under controlled electrochemical potential[J]. Chem. Phys. Lett., 2007, 446(4): 339~343
- 19 N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi *et al.*. Controlling the optical response of regular arrays of gold particles for surfaceenhanced Raman scattering[J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **65**(7): 075419
- 20 N. A. Mirin, N. J. Halas. Light-bending nanoparticles [J]. Nano Lett., 2009, 9(3): 1255~1259
- 21 C. Hubert, A. Rumyantseva, G. Lerondel *et al.*. Near-field photochemical imaging of noble metal nanostructures [J]. Nano Lett., 2005, 5(4): 615~619
- 22 J. P. Kottmann, O. J. Martin, D. R. Smith *et al.*. Non-regularly shaped plasmon resonant nanoparticle as localized light source for near-field microscopy[J]. J. Microsc., 2001, 202(1): 60~65
- 23 S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke *et al.*. Surface plasmon enhanced silicon solar cells[J]. J. Appl. Phys., 2007, 101 (9): 093105
- 24 F. Tam, G. P. Goodrich, B. R. Johnson *et al.*. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence[J]. *Nano Lett.*, 2007, 7(2): 496~501
- 25 S. Nie. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced raman scattering[J]. Science, 1997, 275 (5303): 1102~1106
- 26 K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp et al.. Single molecule detection using surface-enhanced raman scattering (SERS)[J]. Phys. Rev. Lett., 1997, 78(9): 1667~1670
- 27 E. Hao, G. C. Schatz. Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers[J]. J. Chem. Phys., 2004, 120(1): 357~366
- 28 L. Brus. Noble metal nanocrystals: plasmon electron transfer photochemistry and single-molecule Raman spectroscopy[J]. Acc. Chem. Res., 2008, 41(12): 1742~1749
- 29 D. J. Bergman, M. I. Stockman. Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation: quantum generation of coherent surface plasmon in nanosystems[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **90**(2): 027402
- 30 T. H. Taminiau, F. D. Stefani, F. B. Segerink et al.. Optical antennas direct single-molecule emission [J]. Nat. Photon., 2008, 2: 234~237
- 31 T. H. Taminiau, F. D. Stefani, N. F. van Hulst. Enhanced directional excitation and emission of single emitters by a nano-optical Yagi-Uda antenna[J]. Opt. Express, 2008, 16(14): 10858~10866
- 32 A. G. Curto, G. Volpe, T. H. Taminiau *et al.*. Unidirectional emission of a quantum dot coupled to a nanoantenna[J]. Science, 2010, 329(5994): 930~933
- 33 D. Dregely, R. Taubert, J. Dorfmüller et al.. 3D optical Yagi-Uda nanoantenna array [J]. Nat. Commun., 2011, 2: 267
- 34 J. Li, A. Salandrino, N. Engheta. Optical spectrometer at the nanoscale using optical Yagi-Uda nanoantennas[J]. Phys. Rev. B, 2009, 79(19): 195104
- 35 N. F. V. Hulst, P. Cramer. NEWS & VIEWS Light in chains[J]. Nature, 2007, 448: 141~142
- 36 J. Berthelot, A. Bouhelier, C. Huang et al.. Tuning of an optical dimer nanoantenna by electrically controlling its load impedance[J]. Nano Lett., 2009, 9(11): 3914~3921
- 37 C. Huang, A. Bouhelier, J. Berthelot *et al.*. External control of the scattering properties of a single optical nanoantenna [J]. Appl. Phys. Lett., 2010, 96(14): 143116
- 38 Y. R. Leroux, J. C. Lacroix, K. I. Chane-Ching et al.. Conducting polymer electrochemical switching as an easy means for designing active plasmonic devices [J]. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127(46): 16022~16023
- 39 Y. B. Zheng, Y. W. Yang, L. Jensen et al.. Active molecular plasmonics: controlling plasmon resonances with molecular

switches[J]. Nano Lett., 2009, 9(2): 819~825

- 40 J. Müller, C. Sönnichsen, H. von Poschinger *et al.*. Electrically controlled light scattering with single metal nanoparticles
 [J]. Appl. Phys. Lett., 2002, 81(1): 171~174
- 41 K. C. Chu, C. Y. Chao, Y. F. Chen *et al.*. Electrically controlled surface plasmon resonance frequency of gold nanorods [J]. Appl. Phys. Lett., 2006, 89(10): 103107
- 42 P. R. Evans, G. A. Wurtz, W. R. Hendren *et al.*. Electrically switchable nonreciprocal transmission of plasmonic nanorods with liquid crystal[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(4): 043101
- 43 L. Novotny, N. van Hulst. Antennas for light[J]. Nat. Photon., 2011, 5: 83~90
- 44 E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang *et al.*. The golden age: gold nanoparticles for biomedicine[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, Advance Article
- 45 W. Zhao, J. M. Karp. Nanoantennas heat up[J]. Nat. Mater., 2009, 8(6): 453~454
- 46 G. von Maltzahn, A. Centrone, J. H. Park *et al.*. SERS-coded gold nanorods as a multifunctional platform for densely multiplexed near-infrared imaging and photothermal heating[J]. Adv. Mater., 2009, 21(31): 3175~3180
- 47 A. Wijaya, S. B. Schaffer, I. G. Pallares *et al.*. Selective release of multiple DNA oligonucleotides from gold nanorods [J]. ACS Nano, 2009, 3(1): 80~86
- 48 Li Zhiyuan, Li Jiafang. Recent progress in engineering and application of surface plasmon resonance in metal nanostructures [J]. China Science Bulletin, 2011, 56(32): 2631~2661

李志远,李家方.金属纳米结构表面等离子体共振的调控和利用[J].科学通报,2011,56(32):2631~2661