

# 连续激光诱导金纳米棒荧光增强效应

张文学<sup>1,2</sup>, 张晓荣<sup>1,2</sup>, 秦成兵<sup>1,2\*</sup>, 肖连团<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>山西大学激光光谱研究所量子光学与光量子器件国家重点实验室, 山西 太原 030006;

<sup>2</sup>山西大学极端光学协同创新中心, 山西 太原 030006

**摘要** 为了解决光学检测中金纳米棒荧光发射强度微弱的问题,通过连续激光照射,加强了金纳米棒局域表面等离子体共振效应,实现了对团聚金纳米棒荧光强度近两个量级的提高,同时具有实时调节金纳米颗粒荧光强度的优势。本文研究了荧光增强效应随激光波长、照射功率密度、金纳米棒长径比与比表面积的变化关系。结果表明,比表面积小的金纳米棒荧光增强效果更好;对于同一种金纳米棒,通过优化照射功率密度,选择与金纳米棒横向等离子体峰共振的波长进行照射可以获得更好的增强效果。

**关键词** 表面光学; 光电子学; 金纳米棒; 荧光; 激光照射; 局域表面等离子体共振

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.202410

## Continuous Laser Induced Photoluminescence Enhancement of Au Nanorods

Zhang Wenxue<sup>1,2</sup>, Zhang Xiaorong<sup>1,2</sup>, Qin Chengbing<sup>1,2\*</sup>, Xiao Liantuan<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Institute of Laser Spectroscopy, Shanxi University, Taiyuan, Shanxi 030006, China;

<sup>2</sup>Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan, Shanxi 030006, China

**Abstract** To address the problem of the weak photoluminescence (PL) intensity of Au nanorods in optical detection, the PL intensity of Au rods is increased by more than two orders of magnitude via continuous wave laser irradiation based on the enhancement of localized surface plasma resonance, and the PL intensity is adjusted in real time. The variation in PL enhancement with the wavelength, power density of the irradiation laser, and the aspect ratio and surface-to-volume ratio (SVR) of Au nanorods is investigated. Experimental results indicate that Au nanorods with small SVR exhibit better improvement. For certain Au nanorods, this enhancement can be further improved by optimizing laser power density and wavelength that is resonant with the transverse plasma mode of Au nanorods. These results will guide the enhancement of the PL intensity of Au nanorods.

**Key words** optics at surface; optoelectronics; Au nanorods, photoluminescence, laser irradiation, localized surface plasma resonance

**OCIS codes** 240.6680; 250.5230; 350.3850; 190.4870

## 1 引言

荧光探针因其高成像对比度和对周围环境的低微扰特性,已广泛用于纳米尺度下物质的结构及其动力学信息<sup>[1-2]</sup>的研究。荧光探针还可以用于研究生物大分子的构象变化<sup>[3]</sup>,揭示细胞间的信号传

递<sup>[4]</sup>,阐明细胞生长发育的调控及癌变机理<sup>[5]</sup>,因此,其在生物成像和医学诊断等方面具有重要的研究价值和意义<sup>[6-8]</sup>。

目前广泛使用的荧光探针主要包括有机染料分子以及量子点,他们具有荧光量子产率高、尺寸小、荧光发射峰可调等优点<sup>[9-10]</sup>。然而,在实际使用中,

收稿日期: 2019-05-21; 修回日期: 2019-06-12; 录用日期: 2019-07-02

基金项目: 国家自然科学基金(61875109,61675119,11504216,61605104)、山西“1331工程”重点学科、山西省高等学校科技创新项目(201802019)

\* E-mail: chbqin@sxu.edu.cn

这些荧光探针都表现出荧光闪烁和荧光漂白特性<sup>[11-12]</sup>,这在一定程度上限制了其应用。相比于有机染料分子和量子点,金纳米颗粒荧光发射稳定,不存在荧光漂白与闪烁效应,同时表现出无毒性和高生物相容性等特点<sup>[13-14]</sup>,因此,基于金纳米颗粒的荧光成像已成为近年来重要的生物成像技术<sup>[15]</sup>。

金纳米颗粒较低的荧光量子产率严重影响其光学成像效果<sup>[16-18]</sup>。金纳米颗粒具有显著的局域表面等离子体共振效应,通过增强入射光场的强度可以增强金纳米颗粒的吸收和荧光发射强度,特别是对于金纳米颗粒寡聚体(少量金纳米聚集形成的聚体),颗粒间的等离子耦合效应可以使入射光场增强数千倍<sup>[19]</sup>。通过表面活性剂相互作用或精密移动形成金纳米颗粒寡聚体,已经成为增强金纳米颗粒荧光发射强度的重要手段<sup>[20-21]</sup>。近期,已观测到金纳米球线性三聚体双光子荧光十万倍以上的增强<sup>[22]</sup>。目前该领域的相关研究集中在使用飞秒激光增强金纳米颗粒的双光子荧光,这些研究难以与临床常用的连续激光器兼容<sup>[23-24]</sup>;另一方面,这些手段不能根据需求实时调节金纳米颗粒的荧光强度。因此,亟待发展基于连续激光增强金纳米颗粒荧光强度的实验方法。

研究表明,采用连续激光照射金纳米球,可以实现对其荧光强度两个量级以上的提升,而且可以通过改变实验参数控制荧光增强过程<sup>[25]</sup>。当连续激光聚焦照射金纳米球时,会产生显著的光热效应,进而使金纳米球逐渐融化,并与相邻金纳米球发生融合。通过控制融合速度,可以形成大量粗糙、尖锐的接触面或者裂缝,显著增强这些位置的局域表面等

离子体共振效应,进而增强局域光场,最终提升金纳米球发射的荧光强度。相比于金纳米球,金纳米棒具有更多的可调控维度,且应用领域更广泛,研究连续激光诱导金纳米棒的荧光增强具有重要的意义。

本文使用连续激光聚焦照射团聚金纳米棒实现了金纳米棒的荧光增强;研究了荧光增强效果随激光照射波长、照射功率密度、金纳米棒长径比以及比表面积的变化关系。研究结果可以为操控金纳米棒的荧光增强效应提供有益的技术路线,为开展基于金纳米棒生物成像的相关应用带来新的契机。

## 2 实验部分

实验中使用的金纳米棒(香港纳米籽公司)由经典的种子介导法生长<sup>[26]</sup>,表面包裹十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)表面活性剂,因此具有良好的分散性。实验前,分别使用紫外可见光谱仪(Maya2000 Pro, Ocean Optics, 美国)测量金纳米棒分散液的消光光谱;通过超连续皮秒激光器(SuperK Varia, NKT Photonics, 丹麦)测量金纳米棒分散液的散射光谱;通过扫描电子显微镜(SU8010, Hitachi, 日本)表征金纳米棒的形貌与尺寸。表1给出了实验中使用的5种金纳米棒的型号、标称直径与长度、计算所得的长径比(AR)、比表面积(SVR)、纵/横等离子体共振峰(LSPR/TSPR)、散射峰(SP)和荧光峰(PL)的峰值等参数。进行实验时,将原液超声振荡并稀释后获得光学密度为2的分散液;取100  $\mu\text{L}$ 分散液以低转速(500 r/min)旋涂在清洗干净的玻璃基片上,即可获得金纳米棒的单体与寡聚体。将此样品置于室温真空干燥箱中24 h,待水分充分挥发后进行实验。

表1 5种金纳米棒的形貌和光学参数

Table 1 Morphological and optical parameters of five kinds of Au nanorods

Name of nanorod	NR-40-600	NR-40-650	NR-40-700	NR-10-780	NR-20-780
Diameter /nm	40	40	40	10	20
Length /nm	68	84	96	39	75
AR	1.7	2.1	2.4	3.9	3.8
SVR	0.114	0.112	0.111	0.429	0.215
TSPR /nm	521	528	521	525	516
LSPR /nm	603	664	723	764	800
SP/nm	668	657	654	658	652
PL /nm	669	632	644	625	605

实验装置示意图如补充材料中图S1所示,通过一套自制的扫描共聚焦显微成像系统开展金纳米棒的光致荧光增强实验<sup>[27-28]</sup>。实验中,激光器用于照射金纳米棒使其受热形变并激发产生荧光。使用3台出射激光波长分别为405,488,532 nm的半导体

连续激光器,对应所使用金纳米棒的高激发态、低激发态与横向等离子体共振峰,研究激光波长对金纳米棒光致荧光增强效果的影响。3束激光通过合束镜合束后,由二向色镜导入油镜物镜并聚焦到金纳米棒上,聚焦光斑直径约为300 nm。激光聚焦后,

金纳米棒的荧光由相同的物镜收集,通过二向色镜导入探测光路,经荧光滤色片和空间滤波器去除杂散光后,分别被单光子探测器和光谱仪探测,获得金纳米棒的荧光轨迹和荧光光谱。制备好的金纳米棒样品置于三维纳米位移台上,通过计算机控制样品移动以改变激光聚焦位置,最终实现金纳米棒的荧光成像。

## 3 结果与讨论

### 3.1 金纳米棒形貌与光学表征

实验前,对 5 种金纳米棒进行了基本的形貌与光学表征。图 S2 给出了 5 种金纳米棒的扫描电子显微镜(SEM)图像。由图 S2 可知:金纳米棒的分散较好,大量金纳米棒呈单颗粒分布,存在部分寡聚体(2~10 个金纳米棒聚集在一起);SEM 得到的金纳米棒尺寸与表 1 标称尺寸相近,同一型号金纳米棒之间存在显著差异[图 S1(f)~(j)];金纳米棒寡聚体在团聚数量和团聚方式(肩并肩、头对头或呈一定角度交叉)上存在明显的各向异性。金纳米棒的寡聚体上会产生光致荧光增强效应,如图 1(a)和图 2(a)所示,因此尺寸和聚集方式的各向异性会显著影响增强效果,相同条件下得到的荧光增强存在较宽的分布范围。

图 1(b)~(d)所示分别为 5 种金纳米棒的消光、散射和荧光光谱。由消光光谱可知,5 种金纳米

棒具有两个明显的共振峰,其中高频(短波长)共振峰信号弱、谱线窄,且不随金纳米棒的尺寸发生明显变化;低频(长波长)共振峰信号强、谱线宽,且随着金纳米棒长径比的增加呈现明显的红移现象。研究表明<sup>[29-30]</sup>,高频和低频共振峰可分别归属于金纳米棒的横向和纵向等离子体共振峰,其中纵向等离子体共振峰的移动导致金纳米棒在颜色上呈现明显的差异性。拟合后(如图 S3 和表 S1 所示)横向等离子体共振峰为 516~528 nm,半峰全宽约为 50 nm,纵向等离子体共振峰由 603 nm (NR-40-600,长径比为 1.7)增加至 800 nm (NR-20-780,长径比为 3.8),且半峰全宽随长径比的增加而增加。需要说明的是,尽管 NR-20-780 的标称长径比为 3.8,比 NR-10-780 略小(标称长径比 3.9),但其纵向等离子体共振峰反而最长,这是因为 NR-20-780 金纳米棒在溶液中也存在较弱的团聚现象(图 S2g 的头对头团聚),进而导致有效长径比增大。由图 1(c)可知,5 种金纳米棒的散射峰均位于 650 nm 左右,与其荧光峰[图 1(d)]相近,且荧光峰不依赖于激发波长(图 S4 给出了金纳米棒在 488 nm 和 520 nm 激发时的荧光光谱)。该结果与相关金纳米颗粒荧光光谱的研究结果相符<sup>[31-32]</sup>,表明荧光主要来自金纳米棒热载流子复合产生的自发辐射,金纳米棒的局域表面等离子体共振效应使得自发辐射增强,最终导致荧光辐射增强。

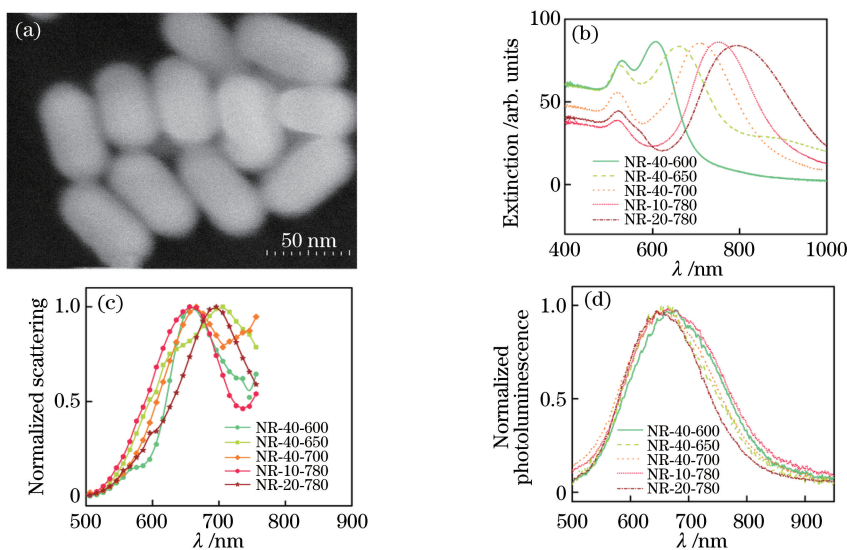


图 1 金纳米棒的形貌与光学表征。(a) NR-40-600 的 SEM 图像;(b)消光光谱;(c)归一化散射光谱;(d)荧光光谱

Fig. 1 Morphological and optical characterizations of Au nanorods. (a) SEM image of NR-40-600; (b) extinction spectra; (c) normalized scattering spectra; (d) photoluminescence spectra

### 3.2 连续激光诱导金纳米棒荧光增强

与金纳米球类似<sup>[25]</sup>,当高功率密度的连续激光

照射在金纳米棒表面时,金纳米棒由于光热效应发生融化,导致相邻金纳米棒相互融合,如图 2(a)所

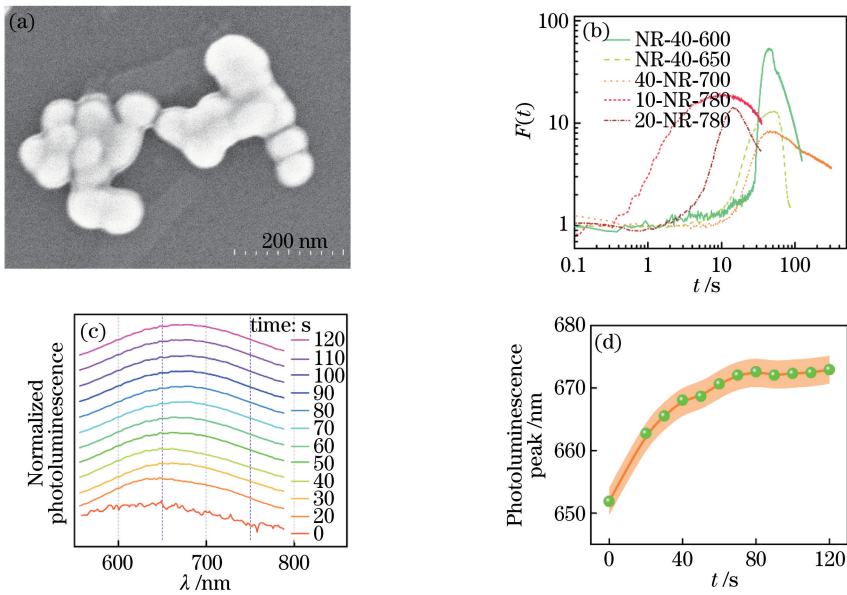


图2 激光照射时金纳米棒的形貌与光学特性的变化。(a)经激光照射后 NR-40-600 的 SEM 图像;(b) 5 种金纳米棒荧光增强因子的典型变化轨迹;(c) NR-40-600 的荧光光谱随波长的变化;(d) NR-40-600 荧光光谱峰值随照射时间的变化

Fig. 2 Morphological and optical characteristic variations of Au nanorods during laser irradiation. (a) SEM image of NR-40-600 after laser irradiation; (b) typical PL enhancement factors of five kinds of Au nanorods; (c) PL spectrum versus wavelength of NR-40-600; (d) PL peak value versus irradiation duration of NR-40-600

示。融合过程一方面会产生粗糙的接触界面以及焊接裂缝等特殊结构,这些粗糙界面和裂缝会极大地增强金纳米棒周围的表面等离子体共振效应,提高局域光场强度,进而增强金纳米棒的荧光辐射强度,如图 2(b)所示;另一方面,光致融合过程改变了金纳米棒的基本形貌结构,从而改变了其荧光发射峰位置。如图 2(c)、(d)所示,随着照射时间的增长,金纳米棒的荧光光谱呈现微弱红移并最终趋于稳定,这主要是因为激光照射过程改变了融合金纳米棒的形状,导致融合金纳米棒荧光红移<sup>[31-32]</sup>;随着激光照射时间的增长,融合金纳米棒的形状逐渐稳定,荧光峰位置也逐渐趋于稳定。对于不同的金纳米棒,由于尺寸及团聚状态的不同,初始荧光强度存在巨大差异,为了便于比较光致荧光增强效果,定义荧光增强因子  $F(t)$  为激光照射  $t$  时间后荧光强度与初始时刻荧光强度的比值。图 2(b)给出了 5 种金纳米棒的典型  $F(t)$  轨迹。可以看到,对于 NR-10-780 和 NR-20-780,在激光照射 ( $520 \text{ nm}$ ,  $0.2 \text{ MW/cm}^2$ ) 1 s 后,荧光强度明显增强,照射 10 s 左右,荧光强度达到最大值;对于其他 3 种金纳米棒,在激光初始照射阶段(10 s 内),荧光强度较稳定,随后急剧增强,然后衰减。实验中可以观测到的最大增强因子为 150,即金纳米棒的荧光强度提升了两个量级以上。

为了分析金纳米棒光致荧光增强效果的影响因素,研究了不同金纳米棒的荧光轨迹(即荧光强度随时间的变化曲线)随照射激光波长和功率密度的变化,统计了大量金纳米棒达到最强荧光时所需的照射时间  $T_m$  以及对应的最大荧光增强因子  $F_m$ ,如图 3 以及图 S5-13 所示。由统计结果可知,对于同一种金纳米棒, $F_m$  和  $T_m$  都具有较宽的分布,说明这种光致荧光增强效果存在明显的各向异性。各向异性来源于金纳米棒尺寸和团聚状态的差异性,为了全面说明每种情况下的光致荧光增强效果,通过高斯函数(图 3 中实曲线)拟合统计分布,并给出平均值(中心值)和标准差(拟合结果如表 S2~S10 所示)。通过统计分布可以发现,对于不同的金纳米棒, $F_m$  和  $T_m$  存在显著差异,说明光致荧光增强效果可能与金纳米棒的结构存在明显关联。

### 3.3 照射波长对荧光增强效果的影响

由金纳米棒的消光光谱[图 1(b)]可知,5 种金纳米棒的横向等离子体共振峰都在  $520 \text{ nm}$  附近,因此选择  $520 \text{ nm}$  作为照射波长之一,用于研究共振对荧光增强效果的影响。由荧光光谱[图 1(d)]可知,5 种金纳米棒荧光发射的高频截止位置在  $490 \text{ nm}$  附近,如图 4(a)所示<sup>[31]</sup>。选择  $488 \text{ nm}$  作为照射波长用于研究能级选择对荧光增强效果的影响,同时选择具有更高能量的  $405 \text{ nm}$  激光作为对

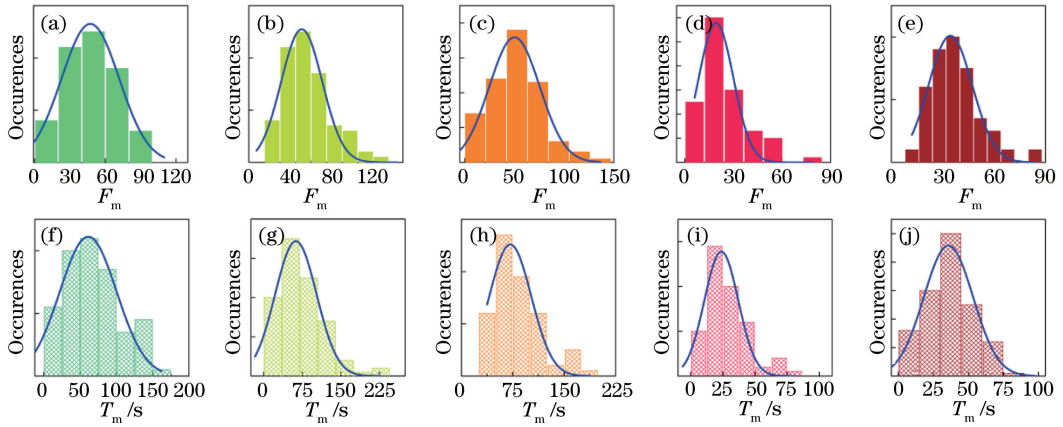


图3 5种金纳米棒达到最大荧光强度时  $F_m$  及  $T_m$  的统计结果。(a)(f) NR-40-600;(b)(g) NR-40-650;(c)(h) NR-40-700;(d)(i) NR-10-780;(e)(j) NR-20-780

Fig. 3 Maximum PL enhancement factor  $F_m$  and the corresponding irradiation duration  $T_m$  of five Au nanorods. (a)(f) NR-40-600; (b)(g) NR-40-650; (c)(h) NR-40-700; (d)(i) NR-10-780; (e)(j) NR-20-780

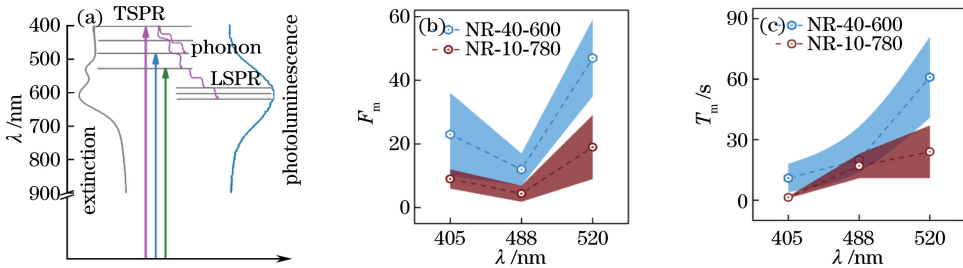


图4 照射波长对金纳米棒荧光增强效果的影响。(a)金纳米棒能级示意图;(b) NR-40-600与NR-10-780两种金纳米棒在不同激发波长下的最大荧光增强因子  $F_m$  ;(c) NR-40-600与NR-10-780两种金纳米棒在不同激发波长下的照射时间  $T_m$  (空心点为拟合所得中心值,彩色带为对应的标准差)

Fig. 4 PL enhancement of Au nanorods under different laser wavelengths. (a) Schematic of Au nanorods energy levels; (b)  $F_m$  of NR-40-600 and NR-10-780 under irradiation at different laser wavelengths; (c)  $T_m$  of NR-40-600 and NR-10-780 under irradiation at different laser wavelengths (hollow dots are central values of Gauss fittings, color bars denote corresponding standard deviations)

比。需要说明的是,当使用 405 nm 和 488 nm 激光照射时,金纳米棒光致荧光增强效果最佳时所需的功率密度约为  $6 \text{ MW/cm}^2$ ,与金纳米球类似<sup>[25]</sup>;而使用 520 nm 激光照射时,相应的功率密度仅为  $0.2 \text{ MW/cm}^2$ 。

图 4(b)、(c) 分别给出了在 3 种激光照射下, NR-40-600 和 NR-10-780 两种金纳米棒的  $F_m$  和  $T_m$ 。可见,当使用 520 nm 激光照射时,光致荧光增强效果总是最好;而使用 488 nm 激光照射时,效果最差。造成这种现象的原因可能是:使用共振激发时,融化过程导致局域光场增强,金纳米棒吸收和荧光发射强度同时增大,光致荧光增强效果更明显。另一方面,由于使用激光的功率密度 ( $0.2 \text{ MW/cm}^2$ ) 较低,且 520 nm 位于荧光发射能级之内,弛豫形成的声子能量较低,对金纳米棒加热效

果有限,因此,需要较长时间的积累(约 65 s)才能达到最佳增强效果;此外,405 nm 位于荧光发射能级之上,因此有更多的能量可以转化为声子,使金纳米棒快速加热融合,快速融合过程更容易形成不规则、粗糙的接触面,局域光场增强效果更好。而在相同的功率密度下,使用 488 nm 激光需要更长的加热时间,融合过程较慢,相邻金纳米棒融合时接触面更规则、光滑,局域光场增强效果不明显。此外,相比于 NR-40-600, NR-10-780 的光致荧光增强效果整体较弱,这主要是因为 NR-10-780 尺寸较小,光照融合之前已经有较强的局域表面等离子体共振效果,因此光照融合对荧光的增强并不显著。

### 3.4 功率密度对荧光增强效果的影响

金纳米棒融合中形成的不规则、粗糙界面的数量受到激光功率密度的显著影响,因此选择合适的

功率密度对获得最佳荧光增强效果至关重要。与金纳米球类似<sup>[25]</sup>,对于 405 nm 和 488 nm 激光,分别研究 0.9, 6, 30 MW/cm<sup>2</sup> 功率密度下金纳米棒的光致荧光增强效果,结果如图 5 所示。结果表明,对于 NR-40-600, 405 nm 和 488 nm 激光都在 6 MW/cm<sup>2</sup> 功率密度下达到最佳增强效果,且 405 nm 激光的增强效果更好。产生这一现象的原因主要是 405 nm 激发后,弛豫过程中产生的声子能量高,对金纳米棒的加热效果更好,达到最佳增强

效果所需时间短(405 nm 激光照射时  $T_m$  为 10 s,而 488 nm 激光照射时则为 20 s),更容易形成不规则、粗糙接触面;当降低 405 nm 和 488 nm 激光的功率密度时,加热效果变弱,加热时间变长,融合过程形成的接触面较平缓、光滑,因此光致荧光增强效果变弱;进一步增大功率密度时,405 nm 激光的增强效果反而下降,甚至低于 488 nm 激光,这主要是因为加热过程过快( $T_m=0.65$  s),融合中最佳的增强效果反而不容易探测。

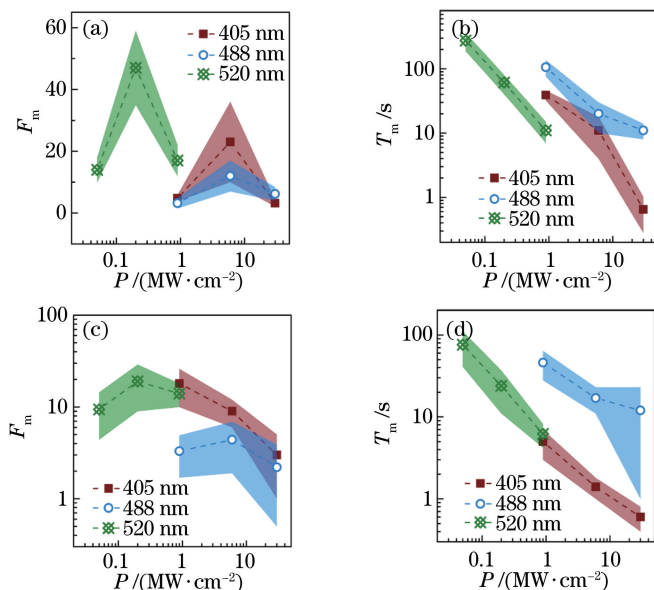


图 5 功率密度对金纳米棒荧光增强效果的影响。(a) NR-40-600 金纳米棒在不同功率密度下的  $F_m$ ; (b) NR-40-600 金纳米棒在不同功率密度下的  $T_m$ ; (c) NR-10-780 金纳米棒在不同功率密度下的  $F_m$ ; (d) NR-10-780 金纳米棒在不同功率密度下的  $T_m$

Fig. 5 Effect of power density on PL enhancement of Au nanorods. (a)  $F_m$  of NR-40-600 under different power densities; (b)  $T_m$  of NR-40-600 under different power densities; (c)  $F_m$  of NR-10-780 under different power densities; (d)  $T_m$  of NR-10-780 under different power densities

对于 520 nm 波长的激光,同样使用 6 MW/cm<sup>2</sup> 功率密度照射,结果发现荧光增强过程通常在 1 s 之内快速完成。由上文讨论可知,所使用的功率密度过高,融合过程过快。因此,选择的功率密度分别为 0.05, 0.2, 0.9 MW/cm<sup>2</sup>。结果表明,使用 520 nm 共振波长激光照射时,光致荧光增强效果整体优于 405 nm 和 488 nm 激光,这主要是因为局域光场同时增强了金纳米棒的吸收和荧光发射,进而导致光致荧光增强效果更明显。与 488 nm 激光类似,由于 520 nm 激光已经位于荧光发射能级之内,因此达到最佳增强效果所需时间更长。

对于 NR-10-780 金纳米棒,不同功率密度下的光致荧光增强效果差异不大。原因可能来自两方面:其一, NR-10-780 尺寸较小,激光照射之前金纳

米棒自身的局域光场增强效果已经很明显,因此通过融合形变不能显著增强局域场强度;其二,金纳米棒的比表面积大,光热效果更明显,融合过程太短,致其荧光增强效果不显著。

如图 S14 所示,光致荧光增强效果随金纳米棒比表面积的增加而迅速下降,达到最佳增强效果所需的时间也明显缩短,造成这种现象的原因来自两方面:一方面,比表面积越大,纳米材料的尺寸越小,表面等离子体共振效应越显著,在光照融合前已经具有非常强的局域光场,因此光照融合对局域光场的增强效果并不明显;另一方面,比表面积越大,在相同功率密度下,金纳米颗粒的光热效应越显著,融合过程所需时间过短,因此难以探测明显的荧光增强效果。

### 3.5 讨论

实验结果表明:激光诱导的荧光增强对大尺寸金纳米棒具有更好的效果;对于同一种金纳米棒,通过优化照射波长和照射功率密度,可以改善光致荧光的增强效果。实验给出了3种照射波长在5个不同功率密度下的结果,这可为优化金纳米棒的光致荧光增强效果提供参考,但仍不能实现对荧光强度的精确操控。实验中使用的金纳米棒在尺寸上具有明显的差异,在团聚方式和团聚数量上也未进行有效控制,每种实验条件下得到的光致荧光增强效果都有很宽的分布,即使增加激光波长和功率密度等实验条件,也难以获得精确的调控参数。为了解决该困难,可以优化金纳米棒的制备方法,减小尺寸差异性<sup>[33-34]</sup>,通过在金纳米棒表面修饰不同极性的表面活性剂,在溶液中控制金纳米棒的团聚方向、间距、数量等参数,获得团聚方式相似的金纳米棒分散液<sup>[35-37]</sup>;同时,结合激光照射与原子力原位显微技术,观测激光照射融合过程中金纳米棒的形貌变化,根据形貌对团聚金纳米棒进一步分类,深入研究形貌变化与荧光强度、荧光光谱之间的关系。

## 4 结 论

研究了405,488,520 nm 3种连续激光照射下,长径比为1.7~3.9的5种金纳米棒在不同照射功率密度下的光致荧光增强效果。结果表明,5种金纳米棒在520 nm共振波长(与金纳米棒横向等离子体波长共振)照射下,光致荧光增强效果最佳,可以将金纳米棒的荧光强度提升2个量级;对于非共振波长,具有更高能量的405 nm激光对金纳米棒的荧光增强效果更佳。尽管金纳米棒的光致荧光增强效果与其长径比之间没有明显关联,但随比表面积的减小而显著增强。对于同一种金纳米棒,需要优化照射功率密度,才能获得各个波长下的最佳荧光增强效果。该结果为控制金纳米棒的荧光强度提供了新的手段,为金纳米棒在荧光成像和医疗诊断上的潜在应用提供了有力支持。

### 参 考 文 献

- [1] Chung H S, Eaton W A. Single-molecule fluorescence probes dynamics of barrier crossing[J]. *Nature*, 2013, 502(7473): 685-688.
- [2] Chiang C L, Xu C, Han Z M, *et al.* Real-space imaging of molecular structure and chemical bonding by single-molecule inelastic tunneling probe [J].

*Science*, 2014, 344(6186): 885-888.

- [3] Yang H, Luo G B, Karnchanaphanurach P, *et al.* Protein conformational dynamics probed by single-molecule electron transfer [J]. *Science*, 2003, 302(5643): 262-266.
- [4] Zhou T, Luo T, Song J, *et al.* Phasor-fluorescence lifetime imaging microscopy analysis to monitor intercellular drug release from a pH-sensitive polymeric nanocarrier [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(3): 2170-2177.
- [5] Urano Y, Asanuma D, Hama Y, *et al.* Selective molecular imaging of viable cancer cells with pH-activatable fluorescence probes[J]. *Nature Medicine*, 2009, 15(1): 104-109.
- [6] Jameson D M, Ross J A. Fluorescence polarization/anisotropy in diagnostics and imaging [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(5): 2685-2708.
- [7] Peng M, Bai Z C, Zhang Y, *et al.* Protein detection chip based on quantum dot fluorescence quenching method [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(6): 062601.  
彭嫚, 白忠臣, 张莹, 等. 基于量子点荧光猝灭法的蛋白质检测芯片 [J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(6): 062601.
- [8] Huang X M, Deng X. Preparation of fluorescent carbon quantum dots and its application as probe for detection of nitrate ions[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(7): 071602.  
黄小梅, 邓祥. 荧光碳量子点制备及其作为荧光探针检测  $\text{NO}_3^-$  的检测 [J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(7): 071602.
- [9] Wegner K D, Hildebrandt N. Quantum dots: bright and versatile *in vitro* and *in vivo* fluorescence imaging biosensors [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(14): 4792-4834.
- [10] Chinen A B, Guan C M, Ferrer J R, *et al.* Nanoparticle probes for the detection of cancer biomarkers, cells, and tissues by fluorescence [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(19): 10530-10574.
- [11] Vogelsang J, Kasper R, Steinhauer C, *et al.* A reducing and oxidizing system minimizes photobleaching and blinking of fluorescent dyes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(29): 5465-5469.
- [12] Galland C, Ghosh Y, Steinbrück A, *et al.* Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots [J]. *Nature*, 2011, 479(7372): 203-207.

- [13] Sperling R A, Gil P R, Zhang F, *et al.* Biological applications of gold nanoparticles [J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(9): 1896-1908.
- [14] He H, Xie C, Ren J C. Nonbleaching fluorescence of gold nanoparticles and its applications in cancer cell imaging [J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(15): 5951-5957.
- [15] Yang Y D, Xu J H, Yang L M, *et al.* Optical properties of gold nanorod and its application in biological imaging and photothermal therapy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, 47(7): 071702.  
杨玉东, 徐菁华, 杨林梅, 等. 金纳米棒的光学性质及其在生物医学成像和光热疗法中的应用 [J]. *激光与光电子学进展*, 2010, 47(7): 071702.
- [16] Wang Q Y, Lu G W, Hou L, *et al.* Fluorescence correlation spectroscopy near individual gold nanoparticle [J]. *Chemical Physics Letters*, 2011, 503(4/5/6): 256-261.
- [17] Yorulmaz M, Khatua S, Zijlstra P, *et al.* Luminescence quantum yield of single gold nanorods [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(8): 4385-4391.
- [18] Gaiduk A, Yorulmaz M, Orrit M. Correlated absorption and photoluminescence of single gold nanoparticles [J]. *ChemPhysChem*, 2011, 12(8): 1536-1541.
- [19] Yuan H F, Khatua S, Zijlstra P, *et al.* Thousand-fold enhancement of single-molecule fluorescence near a single gold nanorod [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(4): 1217-1221.
- [20] Zhai Y R, Meng L Y, Xu L J, *et al.* Strong fluorescence enhancement with silica-coated Au nanoshell dimers [J]. *Plasmonics*, 2017, 12(2): 263-269.
- [21] Han F, Guan Z P, Tan T S, *et al.* Size-dependent two-photon excitation photoluminescence enhancement in coupled noble-metal nanoparticles [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(9): 4746-4751.
- [22] Guan Z P, Gao N Y, Jiang X F, *et al.* Huge enhancement in two-photon photoluminescence of Au nanoparticle clusters revealed by single-particle spectroscopy [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(19): 7272-7277.
- [23] Tsai M F, Chang S H G, Cheng F Y, *et al.* Au nanorod design as light-absorber in the first and second biological near-infrared windows for *in vivo* photothermal therapy [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(6): 5330-5342.
- [24] Harris-Birtill D, Singh M, Zhou Y, *et al.* Gold nanorod reshaping *in vitro* and *in vivo* using a continuous wave laser [J]. *PLoS One*, 2017, 12(10): e0185990.
- [25] Qin C B, Zhang X R, He W J, *et al.* Continuous-wave laser-induced welding and giant photoluminescence enhancement of Au nanospheres [J]. *Optics Express*, 2019, 27(3): 2886-2898.
- [26] Ruan Q F, Shao L, Shu Y W, *et al.* Growth of monodisperse gold nanospheres with diameters from 20 nm to 220 nm and their core/satellite nanostructures [J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2(1): 65-73.
- [27] Qiao Z X, Qin C B, He W J, *et al.* Lifetime modulation of graphene oxide film by laser direct writing for the fabrication of micropatterns [J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67(6): 066802.  
乔志星, 秦成兵, 贺文君, 等. 通过光致还原调制氧化石墨烯寿命并用于微纳图形制备 [J]. *物理学报*, 2018, 67(6): 066802.
- [28] Li B, Zhang G F, Jing M Y, *et al.* Single molecule optical-probes measured power law distribution of polymer dynamics [J]. *Acta Physica Sinica*, 2016, 65(21): 218201.  
李斌, 张国峰, 景明勇, 等. 利用单分子光学探针测量幂律分布的聚合物动力学 [J]. *物理学报*, 2016, 65(21): 218201.
- [29] Lu G W, Hou L, Zhang T Y, *et al.* Plasmonic sensing via photoluminescence of individual gold nanorod [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(48): 25509-25516.
- [30] Zhang T S, Gao N Y, Li S, *et al.* Single-particle spectroscopic study on fluorescence enhancement by plasmon coupled gold nanorod dimers assembled on DNA origami [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(11): 2043-2049.
- [31] Fang Y, Chang W S, Willingham B, *et al.* Plasmon emission quantum yield of single gold nanorods as a function of aspect ratio [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 7177-7184.
- [32] Cai Y Y, Liu J G, Tauzin L J, *et al.* Photoluminescence of gold nanorods: Purcell effect enhanced emission from hot carriers [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 976-985.
- [33] Ye X C, Gao Y Z, Chen J, *et al.* Seeded growth of monodisperse gold nanorods using bromide-free surfactant mixtures [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(5):



- 2163-2171.
- [34] Okuno Y, Nishioka K, Kiya A, *et al.* Uniform and controllable preparation of Au - Ag core - shell nanorods using anisotropic silver shell formation on gold nanorods [J]. *Nanoscale*, 2010, 2 (8): 1489-1493.
- [35] Wang L B, Zhu Y Y, Xu L G, *et al.* Side-by-side and end-to-end gold nanorod assemblies for environmental toxin sensing [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(32): 5472-5475.
- [36] McLintock A, Hunt N, Wark A W. Controlled side-by-side assembly of gold nanorods and dye molecules into polymer-wrapped SERRS-active clusters [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47 (13): 3757-3759.
- [37] Zhang R, Xiao X Z, Lü C, *et al.* Assembling of gold nanorods by femtosecond laser fabrication [J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, 63(1): 014206  
张然, 肖鑫泽, 吕超, 等. 金纳米棒的飞秒激光组装研究 [J]. *物理学报*, 2014, 63(1): 014206.

# 补充资料

## 连续激光诱导金纳米棒荧光增强效应研究

张文学<sup>1,2</sup>, 张晓荣<sup>1,2</sup>, 秦成兵<sup>1,2\*</sup>, 肖连团<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>山西大学激光光谱研究所, 量子光学与光量子器件国家重点实验室, 太原 030006

<sup>2</sup>山西大学极端光学协同创新中心, 太原 030006

1. 图 S1 实验装置示意图
2. 图 S2 金纳米棒的扫描电子显微成像(SEM)
3. 图 S3/表 S1 金纳米棒的吸收光谱及其等离子体共振吸收峰
4. 图 S4 金纳米棒的荧光光谱
5. 图 S5/表 S2 405 nm 激光功率密度对 NR-40-600 荧光增强效果的影响
6. 图 S6/表 S3 488 nm 激光功率密度对 NR-40-600 荧光增强效果的影响
7. 图 S7/表 S4 520 nm 激光功率密度对 NR-40-600 荧光增强效果的影响
8. 图 S8/表 S5 激光波长对 NR-40-650 荧光增强效果的影响
9. 图 S9/表 S6 激光波长对 NR-40-700 荧光增强效果的影响
10. 图 S10/表 S7 405 nm 激光功率密度对 NR-10-780 荧光增强效果的影响
11. 图 S11/表 S8 488 nm 激光功率密度对 NR-10-780 荧光增强效果的影响
12. 图 S12/表 S9 520 nm 激光功率密度对 NR-10-780 荧光增强效果的影响
13. 图 S13/表 S10 激光波长对 NR-20-780 荧光增强效果的影响
14. 金纳米棒长径比与比表面积对荧光增强效果的影响

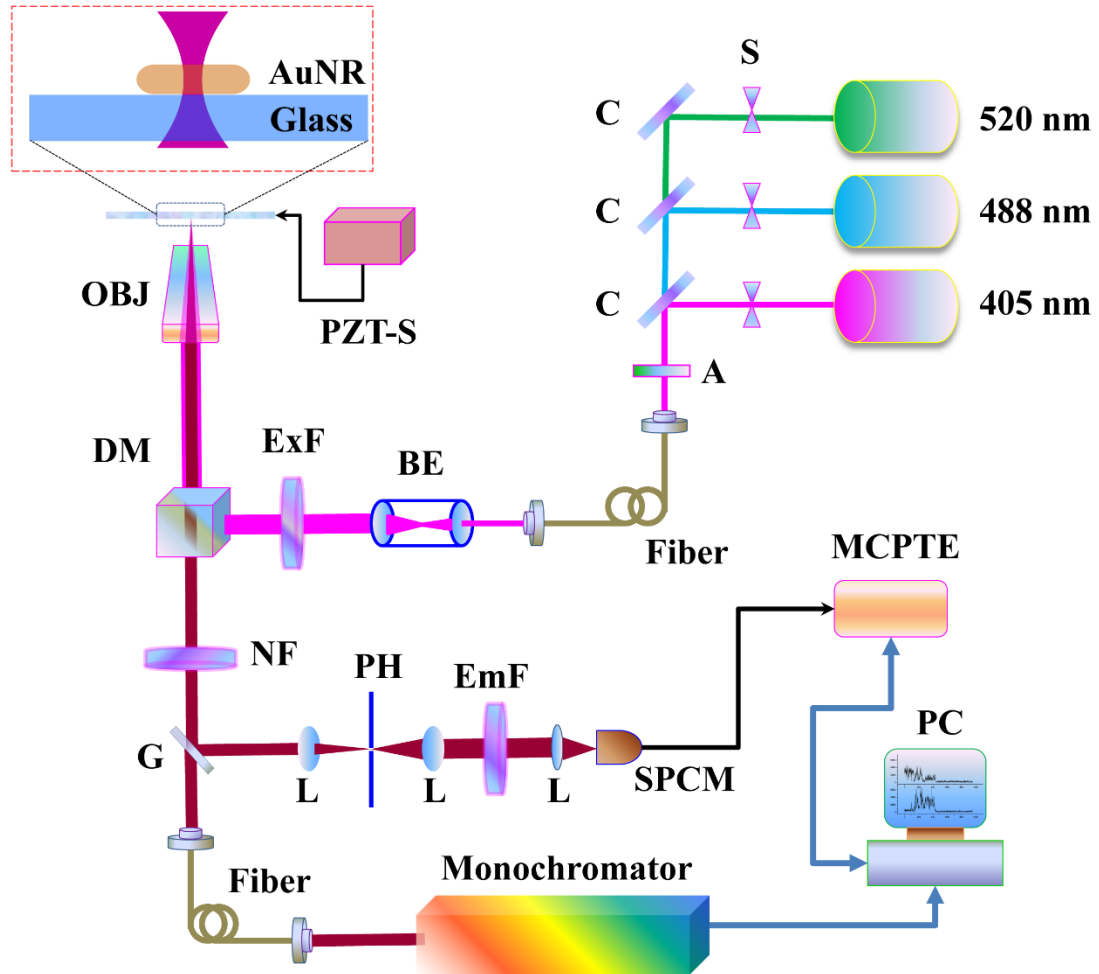


图 S1 实验装置示意图。S: 电控快门; C: 合束镜; A: 光强衰减器; Fiber: 耦合光纤; BE: 光束扩束器; ExF: 激发滤色片; DM: 二向色镜; OBJ: 物镜; Glass: 玻片; AuNR: 金纳米棒; PZT-S: 三维纳米位移台; NF: 陷波片; G: 分束镜; L: 透镜; PH: 针孔; EmF: 荧光滤色片; SPCM: 单光子探测器; MCPTE: 多通道皮秒事件记录仪; Monochromator: 单色仪; PC: 计算机

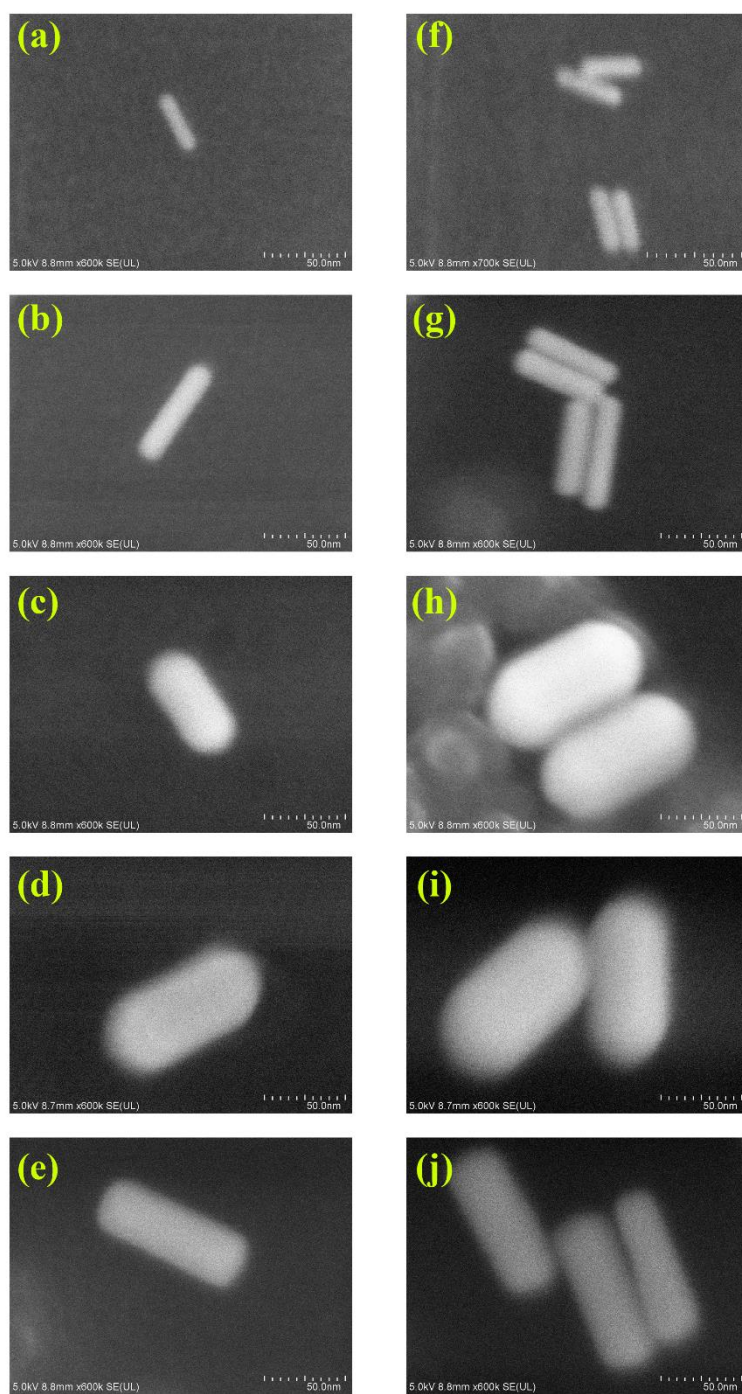


图 S2 金纳米棒的扫描电子显微成像(SEM)。(a)~(e) 单个金纳米棒的 SEM 成像；(f)~(j) 团聚金纳米棒的 SEM 成像。自上至下分别是 NR-10-780、NR-20-780、NR-40-600、NR-40-650 和 NR-40-700

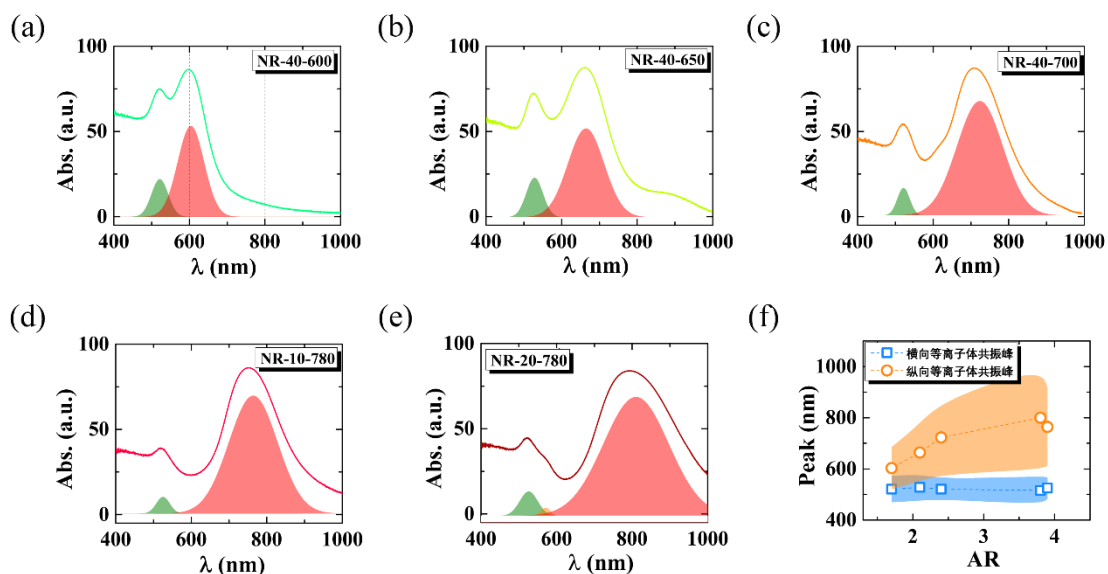


图 S3 金纳米棒的吸收光谱及等离子体共振吸收峰拟合效果。(a)~(e)金纳米棒的吸收光谱，实线为实验测量曲线，绿色峰为横向等离子体共振吸收峰，红色为纵向等离子体共振吸收峰。(f) 等离子体共振吸收峰随金纳米棒长径比(AR)的变化

表 S1: 五种金纳米棒等离子体共振吸收峰

型号	横向等离子体共振峰/nm		纵向等离子体共振峰/nm	
	中心值	半峰全宽	中心值	半峰全宽
NR-40-600	521	51	603	82
NR-40-650	528	52	664	112
NR-40-700	521	38	723	143
NR-10-780	525	42	764	151
NR-20-780	516	56	800	203

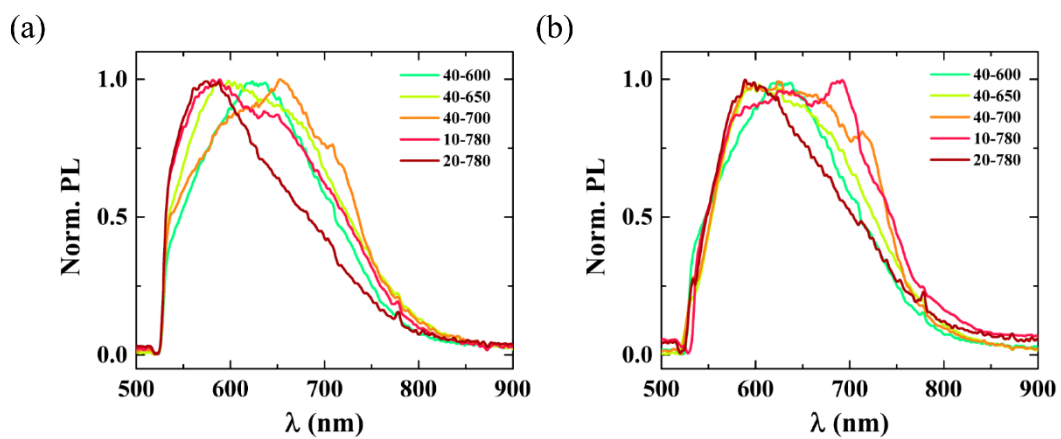


图 S4 金纳米棒的荧光光谱。(a) 488 nm 激发下五种金纳米棒的荧光光谱；(b) 520 nm 激发下五种金纳米棒的荧光光谱。采集光谱时使用了长通滤色片，滤除了 532 nm 以下的荧光

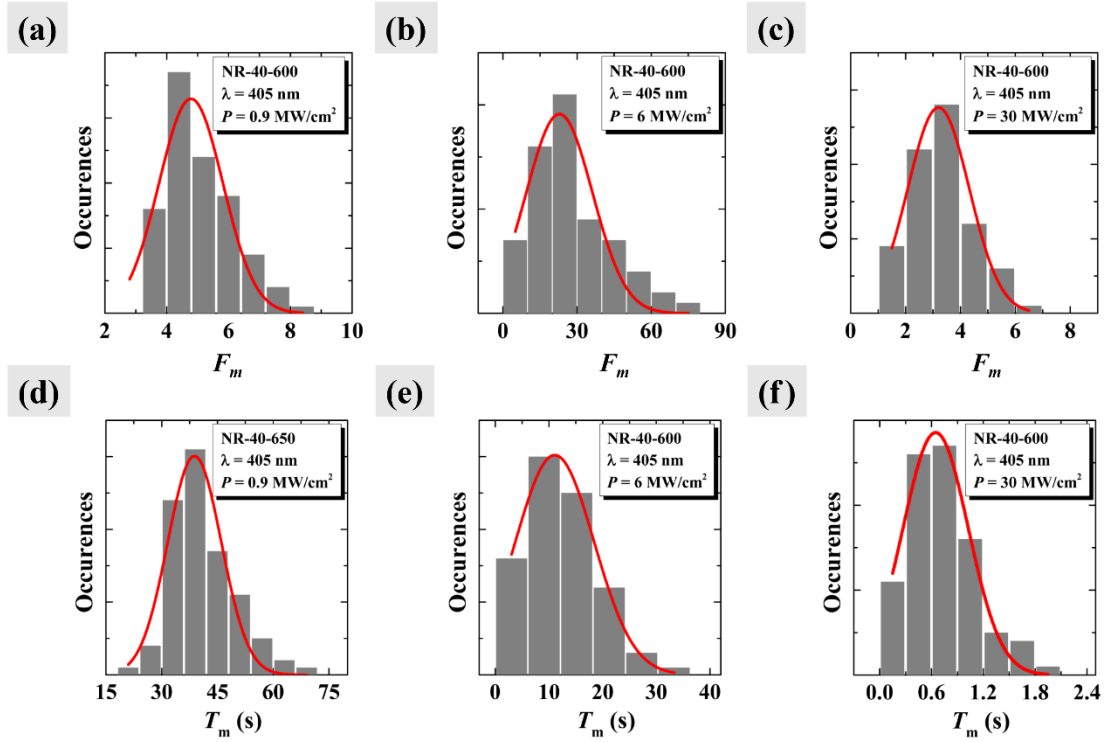


图 S5 405 nm 激光照射时, 功率密度对 NR-40-600 金纳米棒荧光增强效应的影响。(a)~(c) 功率密度为 0.9, 6, 30 MW/cm<sup>2</sup> 时 NR-40-600 金纳米棒荧光增强因子( $F_m$ )的统计结果; (d)~(f) 对应最大增强荧光耗时( $T_m$ )的统计结果。红色实线为高斯拟合结果

表 S2 405 nm 激光功率密度对 NR-40-600 金纳米棒荧光增强效应的影响(括号内为高斯拟合标准差)

$P / (\text{MW} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.9	6	30
$F_m$	4.8(10)	23(13)	3.2(11)
$T_m$ (s)	39(7)	11(7)	0.65(37)

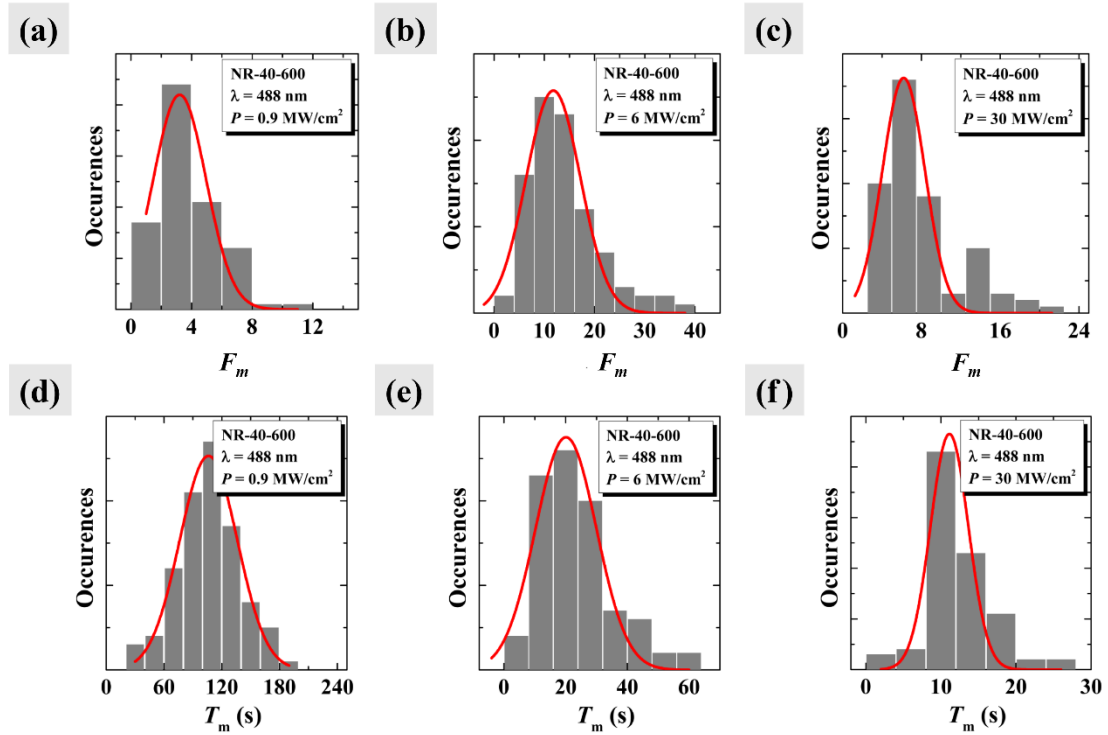


图 S6 488 nm 激光照射时，功率密度对 NR-40-600 金纳米棒荧光增强效应的影响。(a)~(c)功率密度为 0.9, 6, 30 MW/cm<sup>2</sup> 时 NR-40-600 金纳米棒荧光增强因子( $F_m$ )的统计结果；(d)~(f)对应最大增强荧光耗时( $T_m$ )的统计结果。红色实线为高斯拟合结果

表 S3 488 nm 激光功率密度对 NR-40-600 金纳米棒荧光增强效应的影响(括号内为高斯拟合标准差)

$P / (\text{MW} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.9	6	30
$F_m$	3.2(17)	12(5)	6.2(22)
$T_m$ (s)	106(30)	20(10)	11(3)



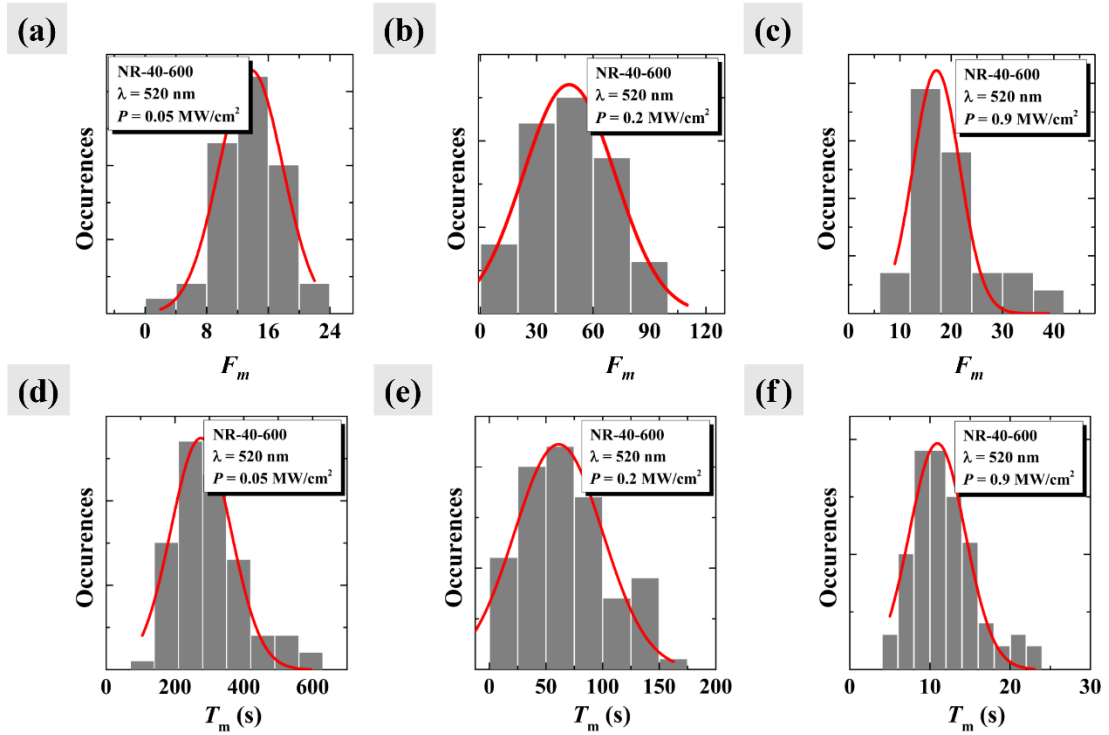


图 S7 520 nm 激光照射时，功率密度对 NR-40-600 金纳米棒荧光增强效应的影响。(a)~(c)功率密度为 0.05, 0.2, 0.9 MW/cm<sup>2</sup> 时 NR-40-600 金纳米棒荧光增强因子( $F_m$ )的统计结果；(d)~(f)对应最大增强荧光耗时( $T_m$ )的统计结果。红色实线为高斯拟合结果

表 S4 520 nm 激光功率密度对 NR-40-600 金纳米棒荧光增强效应的影响(括号内为高斯拟合标准差)

$P / (\text{MW} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.05	0.2	0.9
$F_m$	14(4)	47(12)	17(5)
$T_m$ (s)	275(87)	61(20)	11(4)

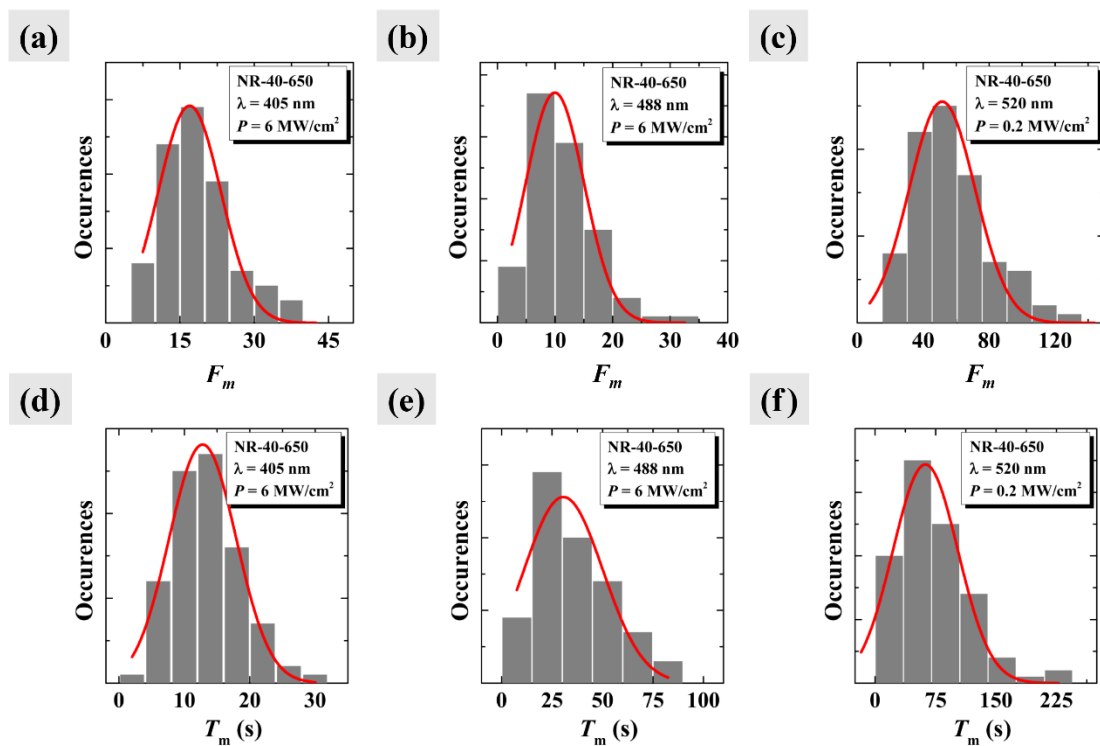


图 S8 照射波长对 NR-40-650 金纳米棒荧光增强效应的影响。(a)~(c)照射波长分别为 405, 488, 520 nm 时 NR-40-650 金纳米棒荧光增强因子( $F_m$ )的统计结果, 其中 405 nm 和 488 nm 所使用功率为 6 MW/cm<sup>2</sup>, 520 nm 所使用功率为 0.2 MW/cm<sup>2</sup>; (d)~(f) 对应最大增强荧光耗时( $T_m$ )的统计结果。红色实线为高斯拟合结果

表 S5 照射波长对 NR-40-650 金纳米棒荧光增强效应的影响(括弧内为高斯拟合标准差)

$\lambda$ /nm	405	488	520
$P$ / (MW·cm <sup>-2</sup> )	6	6	0.2
$F_m$	17(6)	10(5)	51(19)
$T_m$ (s)	13(5)	31(19)	62(20)

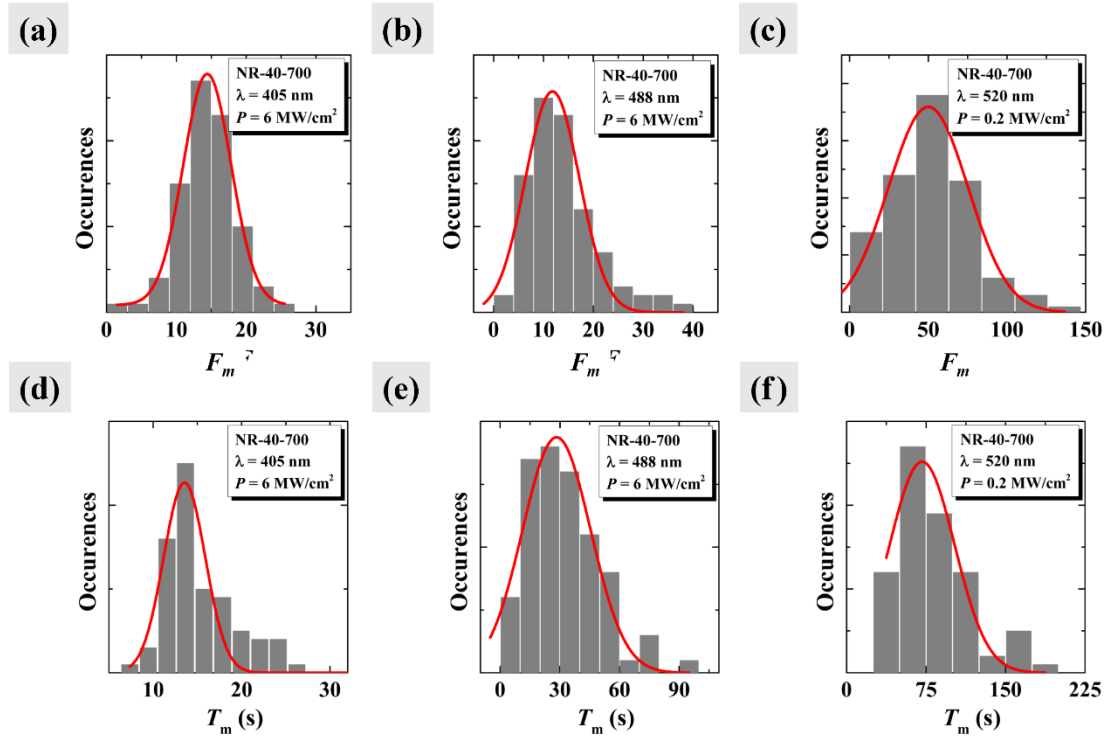


图 S9 照射波长对 NR-40-700 金纳米棒荧光增强效应的影响。(a)~(c) 照射波长分别为 405, 488, 520 nm 时 NR-40-700 金纳米棒荧光增强因子( $F_m$ )的统计结果, 其中 405 nm 和 488 nm 所使用功率为  $6 \text{ MW/cm}^2$ , 520 nm 所使用功率为  $0.2 \text{ MW/cm}^2$ ; (d)~(f) 对应最大增强荧光耗时 ( $T_m$ ) 的统计结果。红色实线为高斯拟合结果

表 S6 照射波长对 NR-40-700 金纳米棒荧光增强效应的影响(括号内为高斯拟合标准差)

$\lambda / \text{nm}$	405	488	520
$P / (\text{MW} \cdot \text{cm}^{-2})$	6	6	0.2
$F_m$	14(3)	12(5)	50(25)
$T_m (\text{s})$	14(4)	28(17)	71(30)

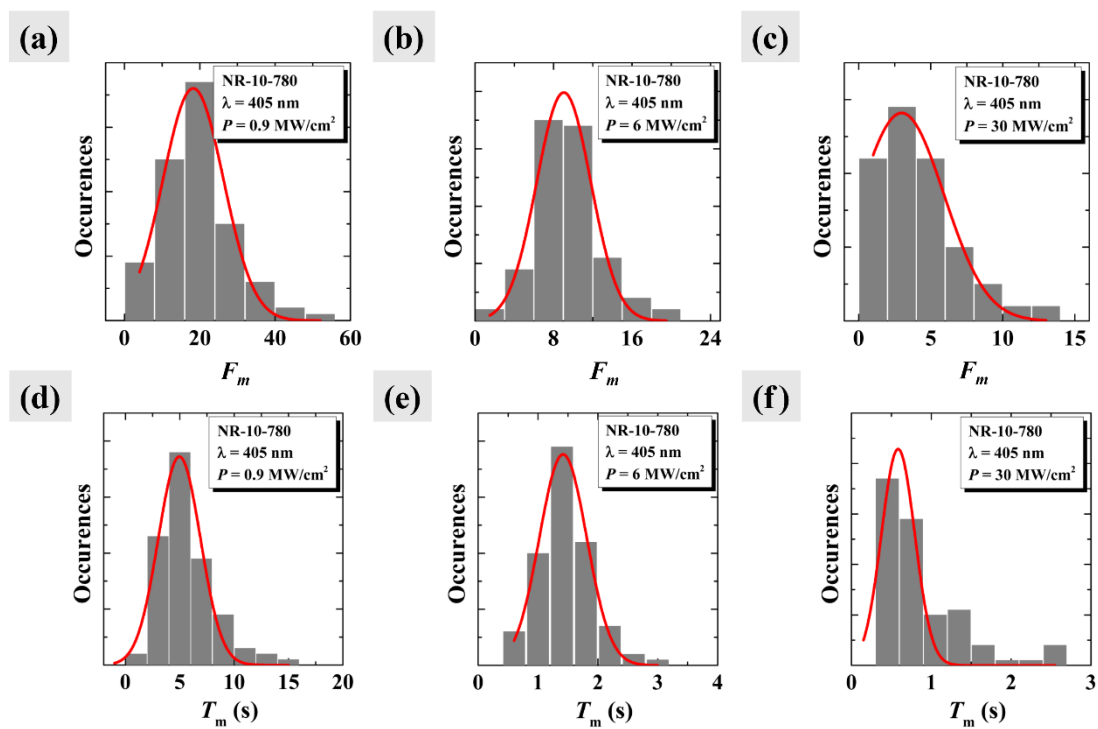


图 S10 405 nm 激光照射时，功率密度对 NR-10-780 金纳米棒荧光增强效应的影响。(a)~(c) 功率密度为 0.9, 6, 30 MW/cm<sup>2</sup> 时 NR-10-780 金纳米棒荧光增强因子( $F_m$ )的统计结果；(d)~(f) 对应最大增强荧光耗时( $T_m$ )的统计结果。红色实线为高斯拟合结果

表 S7 405 nm 激光功率密度对 NR-10-780 金纳米棒荧光增强效应的影响(括号内为高斯拟合标准差)

$P / (\text{MW} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.9	6	30
$F_m$	18(8)	9.0(30)	3.0(20)
$T_m$ (s)	5.0(20)	1.4(4)	0.6(2)

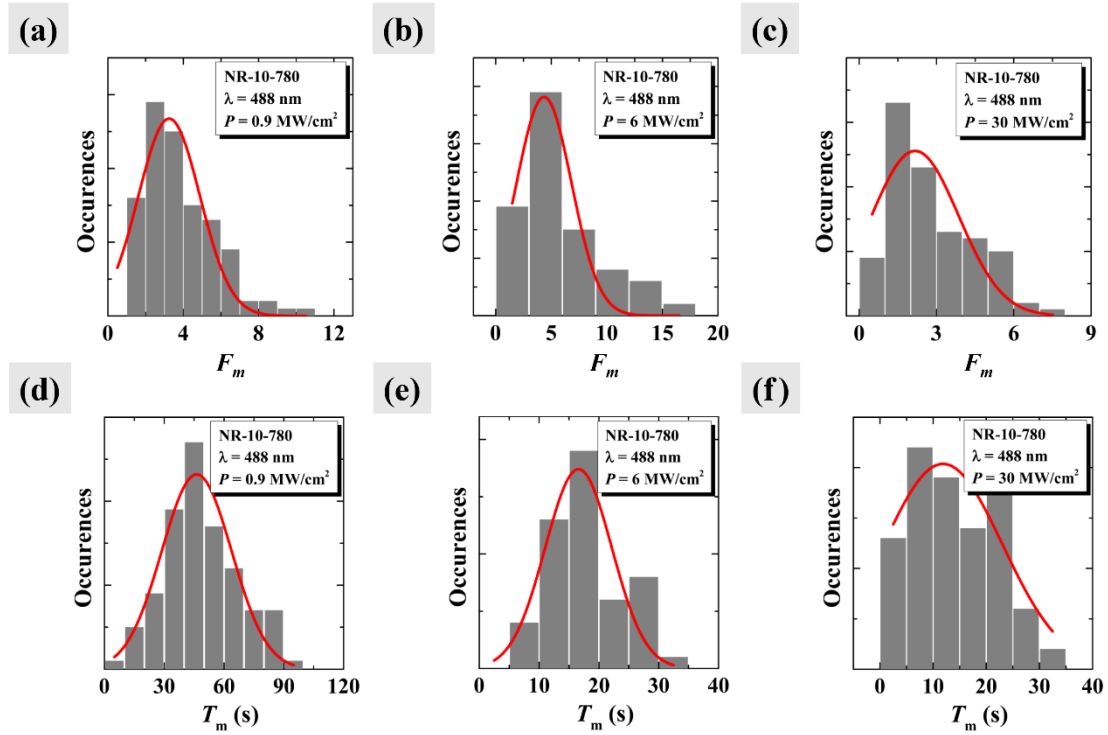


图 S11 488 nm 激光照射时，功率密度对 NR-10-780 金纳米棒荧光增强效应的影响。(a)~(c) 功率密度为 0.9, 6, 30 MW/cm<sup>2</sup> 时 NR-10-780 金纳米棒荧光增强因子( $F_m$ )的统计结果；(d)~(f) 对应最大增强荧光耗时( $T_m$ )的统计结果。红色实线为高斯拟合结果

表 S8 488 nm 激光功率密度对 NR-10-780 金纳米棒荧光增强效应的影响(括号内为高斯拟合标准差)

$P / (\text{MW} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.9	6	30
$F_m$	3.3(16)	4.4(25)	2.2(17)
$T_m$ (s)	46(18)	17(6)	12(11)

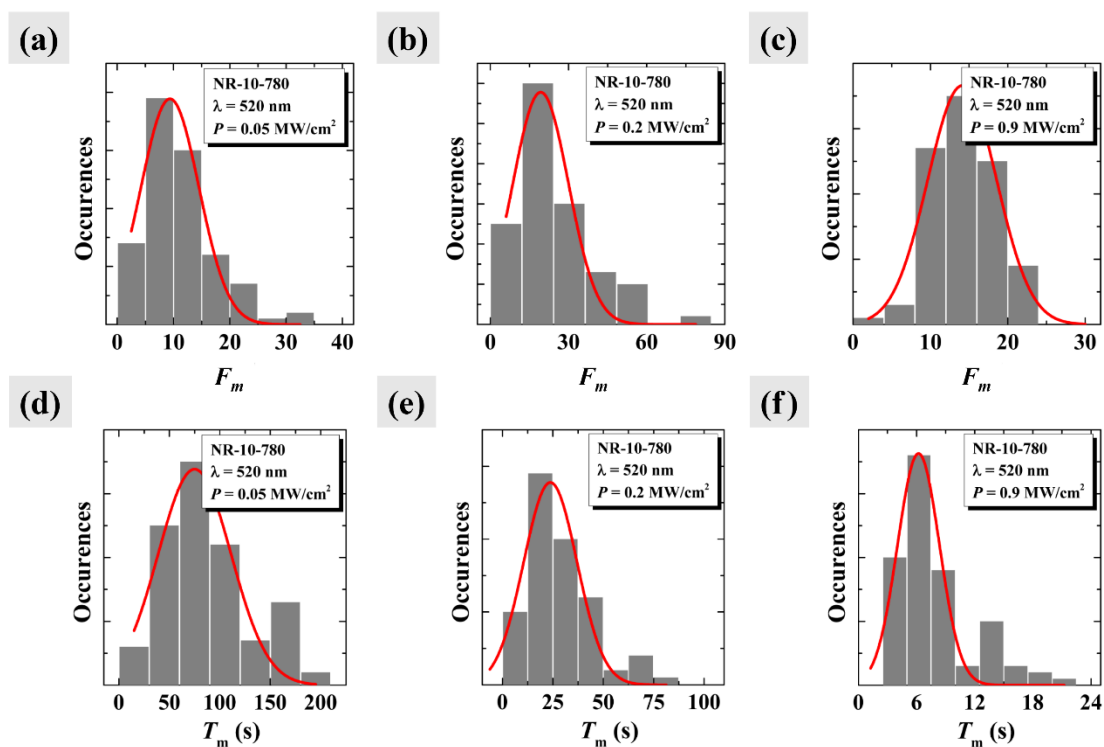


图 S12 520 nm 激光照射时，功率密度对 NR-10-780 金纳米棒荧光增强效应的影响。(a)~(c) 功率密度为 0.05, 0.2, 0.9 MW/cm<sup>2</sup> 时 NR-10-780 金纳米棒荧光增强因子( $F_m$ )的统计结果；(d)~(f) 对应最大增强荧光耗时( $T_m$ )的统计结果。红色实线为高斯拟合结果

表 S9 520 nm 激光功率密度对 NR-10-780 金纳米棒荧光增强效应的影响(括号内为高斯拟合标准差)

$P / (\text{MW} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.05	0.2	0.9
$F_m$	9.4(5)	19(10)	14(4)
$T_m$ (s)	75(35)	24(13)	6.2(20)

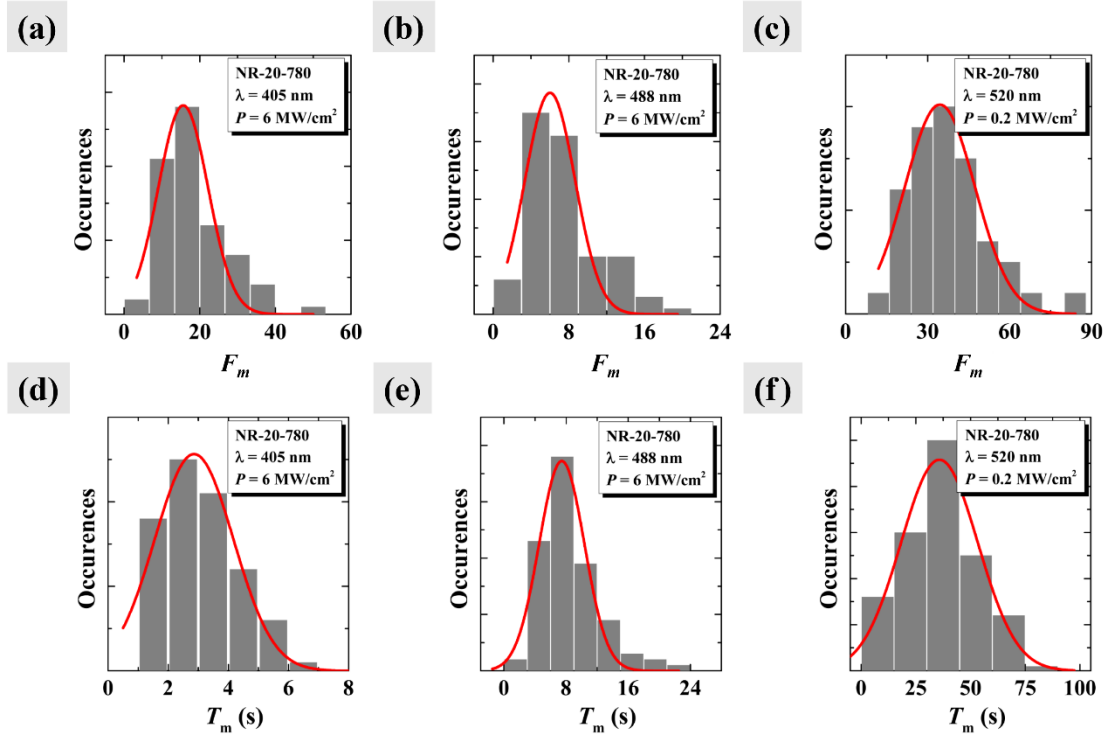


图 S13 照射波长对 NR-20-780 金纳米棒荧光增强效应的影响。(a)~(c) 照射波长分别为 405, 488, 520 nm 时 NR-20-780 金纳米棒荧光增强因子( $F_m$ )的统计结果, 其中 405 nm 和 488 nm 所使用功率为 6 MW/cm<sup>2</sup>, 520 nm 所使用功率为 0.2 MW/cm<sup>2</sup>; (d)~(f) 对应最大增强荧光耗时( $T_m$ )的统计结果。红色实线为高斯拟合结果

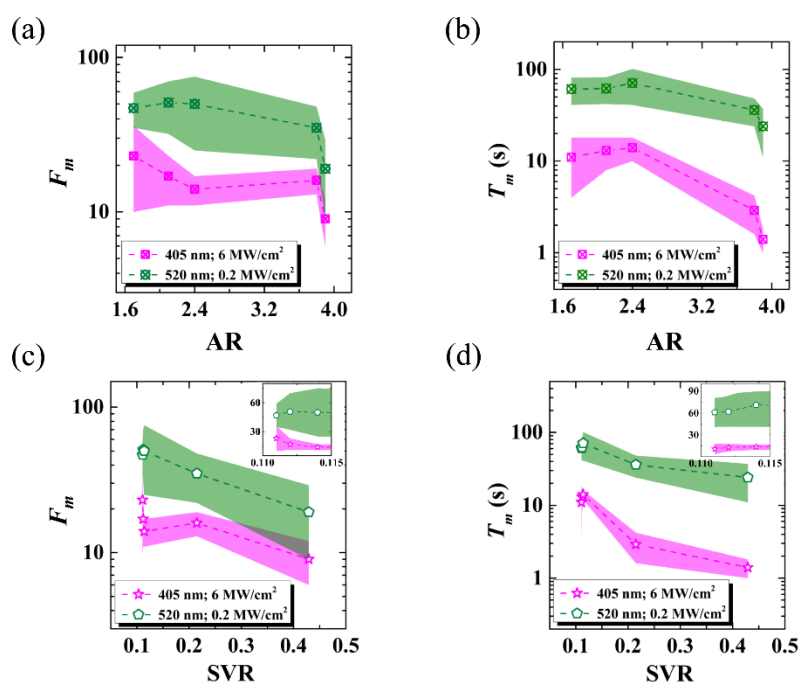
表 S10 照射波长对 NR-20-780 金纳米棒荧光增强效应的影响(括号内为高斯拟合标准差)

$\lambda$ /nm	405	488	520
$P$ / (MW·cm <sup>-2</sup> )	6	6	0.2
$F_m$	16(3)	6.0(27)	35(13)
$T_m$ (s)	2.9(13)	7.4(29)	36(12)

## 15. 金纳米棒长径比与比表面积对荧光增强效果的影响

长径比和比表面积是表征纳米棒的重要参数，往往决定了纳米材料的物理化学性质，比如随着长径比的增加，金纳米棒纵向等离子体共振峰会发生显著红移(如图 1b 所示)。为此，我们也研究了金纳米棒长径比和比表面积对其光致荧光增强效果的影响，如图 S14 所示。结果表明，随着长径比的增加， $F_m$  和  $T_m$  都呈现出减小的趋势；然而这种规律并不显著。尤其是对于 NR-20-80(AR=3.8)和 NR-10-780(AR=3.9)两种金纳米棒，尽管他们的长径比相似，但光致荧光增强效果存在明显差异(图 S14a)。因此，我们认为金纳米棒的光致荧光增强效果与其长径比之间的没有显著关联。

另一方面，光致荧光增强效果随着金纳米棒比表面积的增加而迅速下降，达到最佳增强效果所需的时间也明显缩短，如图 S14c 与 S14d 所示。如前文所述，造成这种现象的原因来自两方面：其一是比表面积越大则纳米材料的尺寸越小，其表面等离子体共振效应越显著，在光照融合前已经具有非常强的局域光场；因此光照融合对局域光场的增强效果并不明显，导致其  $F_m$  值较小。另一方面，比表面积越大，在相同功率密度下，金纳米颗粒的光热效应越显著，导致融合过程所需时间过短( $T_m$  值明显减小)，因此难以探测到明显的荧光增强效果。



图S14 金纳米棒长径比与比表面积对荧光增强效果的影响。(a)~(b)  $F_m$ 和 $T_m$ 随金纳米棒长径比的变化关系；(c)~(d) $F_m$ 和 $T_m$ 随金纳米棒比表面积的变化关系