

超分辨拉曼散射成像的偏振调控理论分析

刘钊杰^{1,2}, 肖康^{1,2}, 李文文^{1,2}, 田立君¹, 王中阳^{2*}

¹上海大学理学院物理系, 上海 201900;

²中国科学院上海高等研究院宏观量子现象与应用研究中心, 上海 200120

摘要 利用表面增强拉曼散射(SERS)技术可增强金属表面某些位置(热点)的电场强度。选定 Ag 纳米颗粒二聚体这一金属纳米结构体系,研究其作为超分辨 SERS 成像基底的可行性。采用时域有限差分(FDTD)法,计算分析 Ag 纳米颗粒二聚体在不同波长和偏振方向的激发光作用下的电场分布特点。结果表明:Ag 二聚体的电场分布具有高度局域化的特点,并且 Ag 二聚体中热点的电场强度可由激发光的偏振方向调控,这使其可以作为实现超分辨 SERS 成像的基底。

关键词 表面光学; Ag 二聚体; 时域有限差分(FDTD)法; 表面增强拉曼散射(SERS); 超分辨成像

中图分类号 O433.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.202412

Theoretical Analysis of Polarization Regulation in Super-Resolution Raman Scattering Imaging

Liu Zhaojie^{1,2}, Xiao Kang^{1,2}, Li Wenwen^{1,2}, Tian Lijun¹, Wang Zhongyang^{2*}

¹College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 201900, China;

²Research Center of Quantum Macro-Phenomenon and Application, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200120, China

Abstract Surface-enhanced Raman scattering (SERS) technique can be applied to enhance the electric field intensity at some locations (hot spots) on the metal surface. In this paper, the feasibility for silver dimer to be a substrate for super-resolution SERS imaging is researched. According to the finite-difference time-domain (FDTD) method, the electric field distribution of silver dimer under excitation light of different wavelengths and polarization directions are calculated and studied. The results show that the electric field distribution of silver dimer is highly localized, and the electric field intensity of hot spots in silver dimer can be controlled by the polarization direction of excitation light, which make it an effective substrate to realize super-resolution Raman imaging.

Key words optics at surfaces; Ag dimer; finite-difference time-domain (FDTD) method; surface-enhanced Raman scattering (SERS); super-resolution imaging

OCIS codes 240.6695; 140.3550; 180.5655; 290.5860

1 引言

由于衍射效应,传统的光学成像系统不能分辨出在衍射极限内的两个点光源,这使得光学分辨率只能达到几百 nm。近年来,随着超分辨光学成像技术的发展,其已可实现 10 nm 的分辨率,这一分辨率远小于普通光学成像的衍射极限范围,使得超

分辨光学成像系统可观测到生物组织中的精细结构^[1-3]。要实现超分辨光学成像,一个关键的技术是保证在衍射极限范围内只有一个分子被点亮。因此每次点亮不同的分子,叠加多帧采样图像就可得到超分辨图像,该成像技术通过控制分子荧光信号的闪烁来实现^[4-5]。相比于荧光信号,拉曼信号能提供丰富的分子结构信息。但分子的普通拉曼散射强度

收稿日期: 2019-04-12; 修回日期: 2019-05-13; 录用日期: 2019-05-27

基金项目: 国家自然科学基金(11674337)、国家科技部项目(2016YFC0100603)

* E-mail: wangzy@sari.ac.cn

十分微弱,要将其运用于实际,需要使用表面增强拉曼散射(SERS)技术^[6-9]。

SERS技术是利用金属的表面等离子激元将光场的能量集中到金属表面的某些位置(热点),根据SERS的电磁机制,附在金属纳米颗粒热点处的分子的拉曼信号得到极大增强,与其所处位置的表面电场强度的四次方成正比^[7]。1997年,Kneipp等^[10]和Nie等^[11]都声称当金属纳米结构的表面电场强度足够大时,可实现单分子水平的SERS成像,与传统的普通拉曼信号相比,SERS信号的增强因子可达到 10^{14} 。随着单分子SERS成像技术逐步成熟,超分辨的SERS技术成为热门研究方向。当金属纳米结构的热点分布在很小的一个区域范围时(几nm),分子的热运动会使其不定期地远离热点或改变分子在热点处的取向,使得分子的SERS信号出现波动^[12-13]。通过SERS信号的波动可实现拉曼光信号的闪烁,从而实现超分辨成像。一旦分子的浓度变高,落在热点处的分子将变得足够多,使得分子的热运动对SERS信号的影响变小,就不再有闪烁的效果^[14]。由于SERS的增强因子依赖于分子所处位置的电场强度,所以只要能够使得表面电场的位置及强度发生改变,SERS信号就会出现波动。因此通过控制热点的分布是实现超分辨SERS成像的另一种方式。

金属纳米结构的形状、激发光的波长、激发光的偏振等都会影响到金属纳米结构的表面热点分布^[15-18]。实际上,随着微纳加工技术和光电技术的发展,调控表面热点的方式变得越来越多样化^[19-24],因此,可根据具体的用途来设计出更加符合实际情况的SERS基底。实验和理论均已证明Ag纳米颗粒二聚体作为SERS基底可应用于超分辨SERS成像^[25-27]。然而,先前的工作仅利用Ag二聚体中心位置电场强度极大和电场分布区域小的特点,实现单分子超分辨SERS成像。本文采用时域有限差分(FDTD)法系统地计算和分析Ag二聚体在激发光不同偏振方向作用下表面电场的分布特点,通过调节激发光偏振方向,调控Ag二聚体热点处的电场强度,实现多分子的超分辨SERS成像。

2 计算方法

根据SERS的电磁理论,拉曼增强因子可由金属纳米结构的表面电场强度近似计算出^[7]。可将拉曼过程分为激光的激发过程和拉曼信号的发射过程,SERS总的增强因子 E_F 为

$$E_F(\omega, \omega_R) = M_{loc}(\omega)M_{loc}(\omega_R) = \frac{|E_{loc}(\omega)|^2 \cdot |E_{loc}(\omega_R)|^2}{|E_o(\omega)|^2 \cdot |E_o(\omega_R)|^2}, \quad (1)$$

式中: $M_{loc}(\omega)$ 为激发过程的增强; $M_{loc}(\omega_R)$ 为发射过程的增强; ω, ω_R 分别为入射光和散射光的频率; $E_o(\omega), E_o(\omega_R), E_{loc}(\omega), E_{loc}(\omega_R)$ 分别为入射光和散射光的单位电场强度及其对应的单位强度的入射光和散射光激发的局域场强度。如果金属的共振峰变化缓慢,则 $\omega - \omega_R$ 相对于共振峰的半峰全宽来说是个很小的值,此时可近似地认为 $E_{loc}(\omega) = E_{loc}(\omega_R)$,从而可将SERS总的增强因子近似地写为 $E_F \approx |E_{loc}(\omega)|^4$ 。

为计算Ag纳米颗粒的散射特性和电场分布,采用由Lumerical Solutions, Inc开发的FDTD solutions软件进行模拟。Ag纳米颗粒的介电常数采用的是Ag(Silver)-CRC的数据。模拟的网格大小为1nm,边界条件采用完全匹配层(PML),利用总场-散射场源模拟得到Ag二聚体的散射曲线,初始偏振方向默认设为与Ag二聚体取向(Ag纳米颗粒中心之间的连线)平行。在计算Ag二聚体的表面电场时,改用平面波光源。

选用超分辨成像的专业软件ImageJ中的插件ThunderSTORM模拟超分辨的重构过程^[28],模拟的点扩展函数对应的是艾里斑的光强分布函数,直径大小为500nm。

3 结果与讨论

3.1 Ag二聚体的光学性质

图1利用总场-散射场光源计算Ag纳米颗粒(直径为40nm)二聚体的散射场特性。图1(a)是在激发光的偏振方向平行于Ag二聚体连线方向(二聚体的取向)上,不同间隙(2~8nm)Ag二聚体的散射场光谱。散射场光谱中最强的共振峰为Ag二聚体的绑定偶极等离子激元共振模式,其他较小的共振峰是由多极共振引起的模式^[29],其对应的示意图为图1(b)。图1(c)为绑定偶极共振模式,由于纳米颗粒中的电荷振荡是同相,左右两边的Ag纳米颗粒的正负电荷会同时聚集在金属纳米颗粒的间隙处。由于协同的聚集效应,绑定偶极共振模式对应中心间隙的电场强度会得到极大的增强,接下来重点计算绑定偶极共振模式对应的Ag二聚体的电场分布特点。当Ag二聚体的金属纳米颗粒间隙增大时,Ag纳米颗粒间的偶极等离子激元的耦合相互作用将会变小,因此,从图1(a)中可知绑定偶极共振

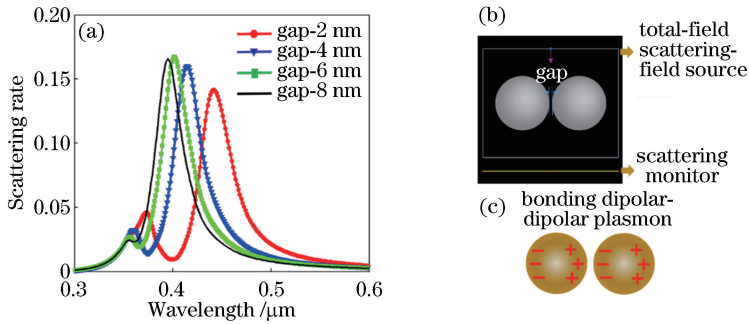


图 1 利用 FDTD 计算不同间隙 Ag 二聚体的散射场特性。(a) Ag 二聚体对应的散射曲线;(b) Ag 纳米颗粒二聚体对应的示意图;(c)绑定偶极等离激元对应的电子分布

Fig. 1 Scattering field characteristics of Ag dimer with different gaps using the computation by FDTD. (a) Scattering spectra of dimer; (b) schematic of silver nanoparticle dimer; (c) electron distribution of bonding dipolar-dipolar plasmon

峰随着间隙的增大会出现红移。从共振峰的位置来看,Ag 二聚体的绑定偶极等离激元共振峰的范围可在 390 nm 到 452 nm 之间变化,这从侧面说明 Ag 二聚体对波长的响应范围很广。

从图 1(a)可知,在偏振方向与 Ag 二聚体取向平行(夹角为 0°)时,散射场光谱有两个峰:370 nm 和 440 nm。在实际情况下,激发光的偏振方向是任意的,因此计算了不同偏振方向的激发光对应的 Ag 二聚体的散射场光谱。如图 2 所示,随着激发光偏振方向与间隔为 2 nm 的 Ag 二聚体的夹角从 0° 变为 90° , Ag 二聚体的绑定偶极等离激元越来越难激发,而波长在 370 nm 的等离激元变得越来越容易激发。

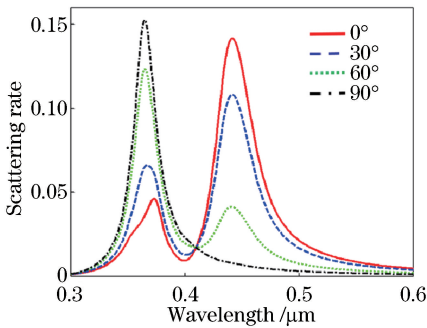


图 2 不同偏振方向($0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$)的激发光作用下 Ag 二聚体的散射场光谱

Fig. 2 Scattering spectra of Ag dimer with different polarization directions ($0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$)

图 3(a)和(b)给出了偏振方向为 0° (平行方向),波长分别为 370 nm 和 440 nm 的激发光下 Ag 二聚体的电场分布,可以看出无论是在 370 nm 还是在 440 nm 激发,Ag 二聚体中心位置的电场强度都比其他位置强很多。与 370 nm 激发光相比,波长为 440 nm 的激发光对应的绑定偶极共振模式可以更加有效地增强中心位置的电场强度并且电场分布

更加局域。图 3(c)和(d)给出了偏振方向为 90° (垂直方向),波长分别为 370 nm 和 440 nm 的激发光对应的电场分布。此时,Ag 二聚体的电场分布于两侧并且电场分布位置非常广泛,激发的电场强度只有偏振方向为 0° 时激发的电场强度的 1/10。

图 4 是在 370 nm 和 440 nm 激发波长下,中心位置 A 和边沿位置 B 的电场强度随着偏振方向的变化。在 Ag 二聚体的中心位置 A,电场强度随偏振方向的变化关系均遵循三角函数分布^[25]。在边沿位置 B,当激发光波长为 440 nm 时,电场强度的变化大体上符合三角函数分布;当激发光波长为 370 nm 时,完全不能用三角函数分布去描述,这是因为波长为 370 nm 激发的等离激元并不是绑定的偶极等离激元。

在实际的 Ag 二聚体制备过程中,得到的 Ag 二聚体的间隙和尺寸是不一样的,为此进一步计算不同形状的 Ag 二聚体的电场分布变化。如图 5 所示,组成 Ag 二聚体的 Ag 纳米球直径分别为 30, 40, 50 nm,激发光波长选择对应 Ag 二聚体绑定偶极等离激元模式的波长。图 5(a)~图 5(d)为 Ag 纳米颗粒之间的间隙为 2 nm 时,Ag 二聚体表面电场的分布。图 5(e)~图 5(h)为 Ag 纳米颗粒之间的间隙为 3 nm 时,Ag 二聚体表面电场的分布。从中可看到当 Ag 二聚体的间隙为 2 nm 或 3 nm 时,Ag 二聚体中心位置的电场强度都很强。一般制备样品时,很难保证样品的均匀性,从计算结果来看,在 Ag 纳米颗粒大小存在差异时,中心电场强度并没有下降,说明 Ag 二聚体的电场强度具有良好的稳定性。图 5(i)显示,Ag 纳米颗粒之间的间隙扩大到 4 nm 时,Ag 二聚体中心位置的电场强度有明显的下降趋势,电场强度值不到 30,因此制备 Ag 二聚体时,应尽量控制 Ag 二聚体间隙小于 4 nm。

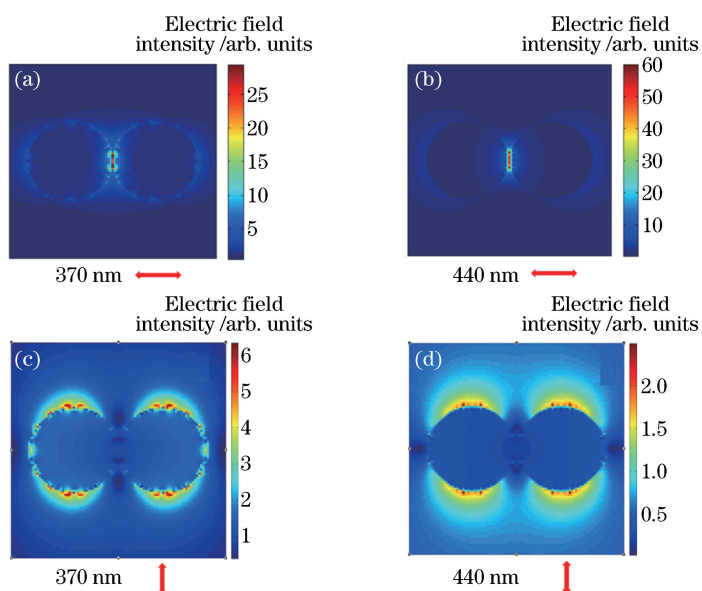


图3 不同激发波长、偏振方向下 Ag 二聚体的电场分布。(a)波长为 370 nm,平行方向;(b)波长为 440 nm,平行方向;(c)波长为 370 nm,垂直方向;(d)波长为 440 nm,垂直方向

Fig. 3 Electric field distribution of Ag dimer with different excitation wavelengths and polarizations. (a) Wavelength of 370 nm and a horizontal direction; (b) wavelength of 440 nm and a horizontal direction; (c) wavelength of 370 nm and a vertical direction; (d) wavelength of 440 nm and a vertical direction

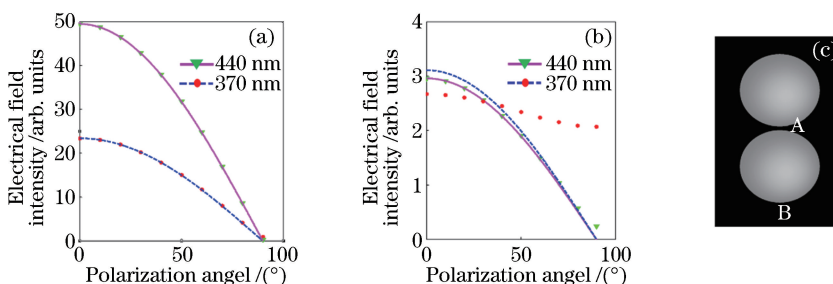


图4 激发光波长为 370 nm 和 440 nm 对应的不同偏振方向 Ag 二聚体的电场强度变化。(a)中心位置 A;(b)边沿位置 B;(c) Ag 二聚体示意图

Fig. 4 Change of electric field intensity of Ag dimer in different polarization directions corresponding to excitation wavelength at 370 nm and 440 nm. (a) Center of dimer A; (b) edge of dimer B; (c) schematic of Ag dimer

进一步分析对应图 5 不同尺寸的 Ag 二聚体中心位置的电场强度随偏振方向的变化关系。如图 6 所示,采用三角函数拟合后发现拟合度非常高,和方差(SSE)均不到 0.1,这充分说明不同尺寸的 Ag 二聚体中心位置的电场强度随偏振方向的变化关系高度遵循三角函数分布。

3.2 Ag 二聚体表面电场的局域化特性

为实现基于 Ag 二聚体热点调控的超分辨拉曼成像,必须考虑分子的 SERS 信号的分布特点。若要实现超高分辨率的 SERS 成像,则电场需要分布在一个很小的区域^[14,26]。在不考虑分子取向、分子分布密度差异的情况下,将分子的 SERS 信号分布等同于增强因子的分布,并与电场强度的四次方成

正比。为评估 SERS 信号的局域化程度,计算分子处在中心位置 $9\text{ nm} \times 9\text{ nm}$ 区域发出的 SERS 信号强度占总区域 $101\text{ nm} \times 101\text{ nm}$ 的 SERS 信号的比值。图 7 是 SERS 信号分布在 $9\text{ nm} \times 9\text{ nm}$ 区域占总区域的比值随波长的变化关系,实线描述的是直径为 40 nm,间隙为 2 nm Ag 二聚体的 SERS 信号的局域化程度,虚线描述的是直径为 40 nm,间隙为 3 nm 的 Ag 二聚体 SERS 信号的局域化程度。对于间隙为 3 nm 的 Ag 二聚体,波长超过 410 nm 之后局域化程度才达到 90%,并在 370 nm 和 390 nm 之间局域化程度有一个下降的趋势,这是因为此波长范围内等离激元没有被有效地激发。对于间隙为 2 nm 的 Ag 二聚体,在波长大于 380 nm 时,

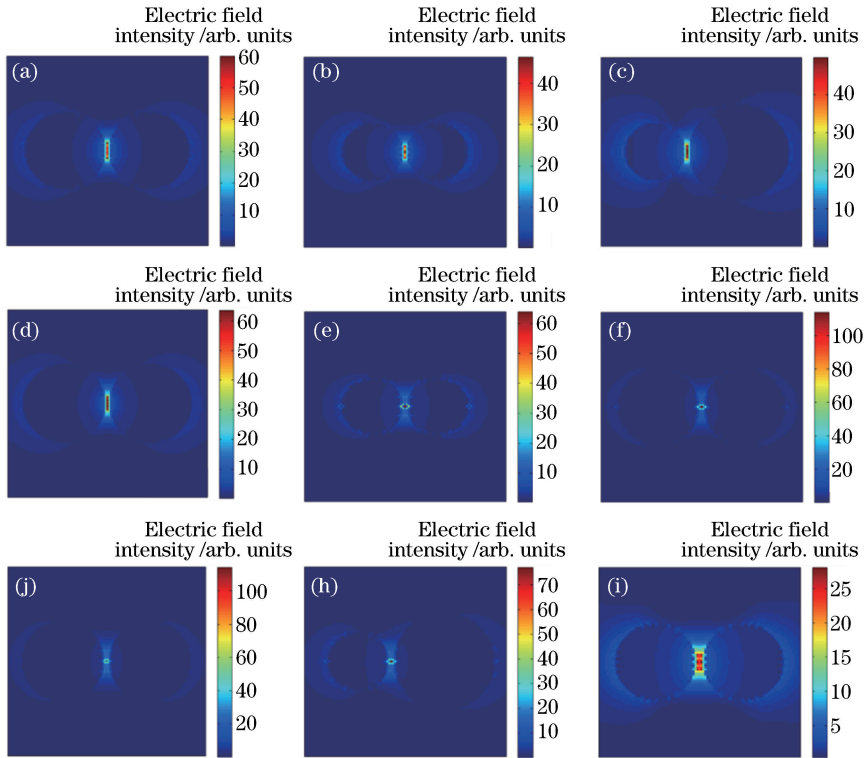


图5 不同尺寸和不同间隙的Ag纳米颗粒二聚体对应的电场分布。间隙为2 nm,左右球直径分别为(a) 40 nm和40 nm,(b) 30 nm和30 nm,(c) 30 nm和50 nm,(d) 50 nm和50 nm;间隙为3 nm,左右球直径分别为(e) 30 nm和30 nm,(f) 40 nm和40 nm,(g) 50 nm和50 nm,(h) 30 nm和50 nm;间隙为4 nm,(i)左右球直径分别为40 nm和40 nm

Fig. 5 Electric field distribution of silver dimers with different diameters and gaps. Gap is 2 nm, left and right particle diameters are (a) 40 nm and 40 nm, (b) 30 nm and 30 nm, (c) 30 nm and 50 nm, (d) 50 nm and 50 nm; gap is 3 nm, left and right particle diameters are (e) 30 nm and 30 nm, (f) 40 nm and 40 nm, (g) 50 nm and 50 nm, (h) 30 nm and 50 nm; gap is 4 nm, (i) left and right particle diameters are 40 nm and 40 nm, respectively

SERS信号的局域化程度可达到90%。值得注意的是,其对应的局域化曲线并没有下降,这是因为Ag纳米颗粒距离较近,等离激元之间的耦合较强,使得电场局域化程度一直都很高。从上述分析得出,在很大的波长范围内,Ag二聚体SERS信号分布的局域化程度都很高,使得大部分信号均来自于中心区域。

图8是选定激发波长为散射峰的位置,计算各种Ag二聚体在偏振方向为 $0^\circ \sim 90^\circ$ 范围内的激发光作用下,SERS信号局域化程度的变化曲线。从图8可知偏振光的角度在 $0^\circ \sim 70^\circ$ 的范围内,局域化程度都大于90%,只有在偏振光的角度接近 90° 时,SERS信号才不集中在Ag二聚体中心位置。然而当激发光的偏振方向为 90° 时,其对应的表面电场强度很小。总的来说,Ag二聚体的SERS信号在大角度的范围内都具有高度的局域化特性,这对于实现超分辨的拉曼成像来说很有意义。

3.3 基于偏振调控的超分辨拉曼成像的实现

根据3.2节的阐述可知,Ag二聚体在很大的波

长和偏振方向范围内的SERS信号都集中在Ag二聚体的中间间隙(热点)位置,并且间隙尺寸小于10 nm。由于Ag二聚体SERS信号分布的局域化会使得单分子定位更加准确,因而提高了成像的分辨率。

假设一个衍射极限内分布着两个Ag二聚体,不能从传统的光学成像上识别出SERS信号。对于单分子SERS成像来说,可通过分子的热运动实现分子的SERS信号在时间尺度上的闪烁,从而实现超分辨成像。当分子浓度较高时,SERS信号在热点处的波动将会变得很小。此时可通过调节激光偏振方向来调节热点处的电场强度,从而实现SERS信号的波动。

由先前的计算分析可知,Ag二聚体中间位置的增强因子对激发光偏振方向 θ 的依赖具有 $\cos^4\theta$ 的分布特点^[25],因此可通过控制偏振方向来调控Ag二聚体中心位置SERS信号的大小。如图9(a)所示,假设在光学衍射极限内,有2个在空间上的排

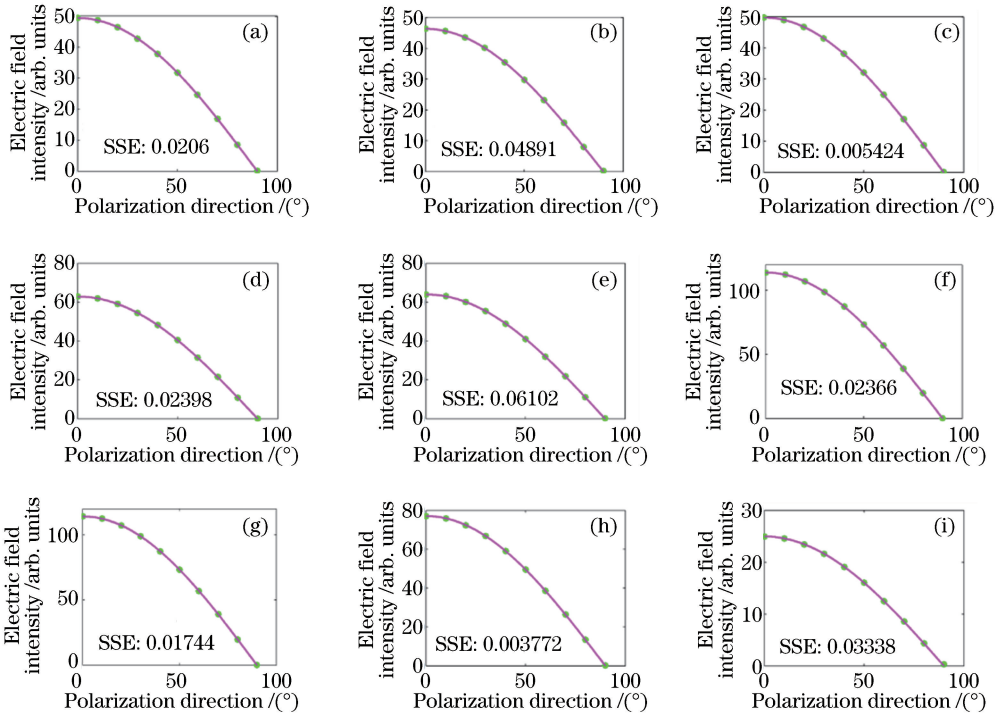


图 6 不同尺寸和间隙(对应图 5)的 Ag 二聚体中心位置的电场强度随偏振方向的拟合曲线。间隙为 2 nm,左右球直径分别为(a) 40 nm 和 40 nm,(b) 30 nm 和 30 nm,(c) 30 nm 和 50 nm,(d) 50 nm 和 50 nm;间隙为 3 nm,左右球直径分别为(e) 30 nm 和 30 nm,(f) 40 nm 和 40 nm,(g) 50 nm 和 50 nm,(h) 30 nm 和 50 nm;间隙为 4 nm,(i)左右球直径分别为 40 nm 和 40 nm

Fig. 6 Electric field intensity of the central position of different types of silver dimer with different gaps and sizes (corresponding to Fig 5) with respect to polarization direction. Gap is 2 nm, left and right particle diameters are (a) 40 nm and 40 nm, (b) 30 nm and 30 nm, (c) 30 nm and 50 nm, (d) 50 nm and 50 nm; gap is 3 nm, left and right particle diameters are (e) 30 nm and 30 nm, (f) 40 nm and 40 nm, (g) 50 nm and 50 nm, (h) 30 nm and 50 nm; gap is 4 nm, (i) left and right particle diameters are 40 nm and 40 nm, respectively

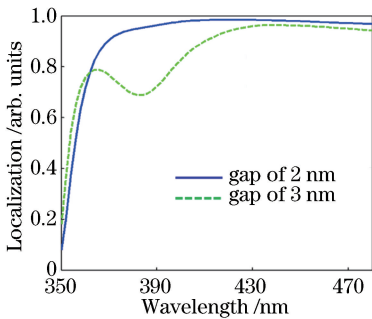


图 7 Ag 二聚体 SERS 信号的局域化程度随波长的变化关系

Fig. 7 SERS signal localization of Ag dimer with respect to wavelength

布方式是相互垂直的 Ag 二聚体,此时相当于有 2 个热点(热点 1 和热点 2)。对于衍射极限内存在 3 个或 4 个 Ag 二聚体的情况,如图 9(b)和图 9(c)所示,假设其排布方式是两两之间夹角为 60°或夹角为 45°,此时相当于有多个热点位置。

图 10 对应的是图 9 排布的各个 Ag 二聚体的中心位置的 SERS 信号随偏振方向的变化规律。图 10(a)是图 9(a)描述 Ag 二聚体的排列方式的 SERS 信号的变化,调节偏振方向等于 $\frac{n\pi}{2}$ ($n=0,1,2,\dots$) 时,可使得激发光的偏振方向与其中一个 Ag 二聚体取向平行,此时不同 Ag 二聚体中心位置的 SERS 信号出现最大的差异,通过不断改变激发光偏振方向实现 SERS 信号的闪烁。同样地,图 10(b)是图 9 (b)描述 Ag 二聚体排列方式的 SERS 信号的变化,控制偏振方向处于 $\frac{n\pi}{3}$ ($n=0,1,2,3,\dots$) 时,也可以实现 Ag 二聚体之间中心位置 SERS 信号出现最大的差异。图 10(c)是图 9(c)描述的 Ag 二聚体排列方式的 SERS 信号的变化。调整激发光偏振方向平行于其中一个 Ag 二聚体的取向有两种方法。一种是利用成像 CCD 采集光子速率来评估,成像 CCD

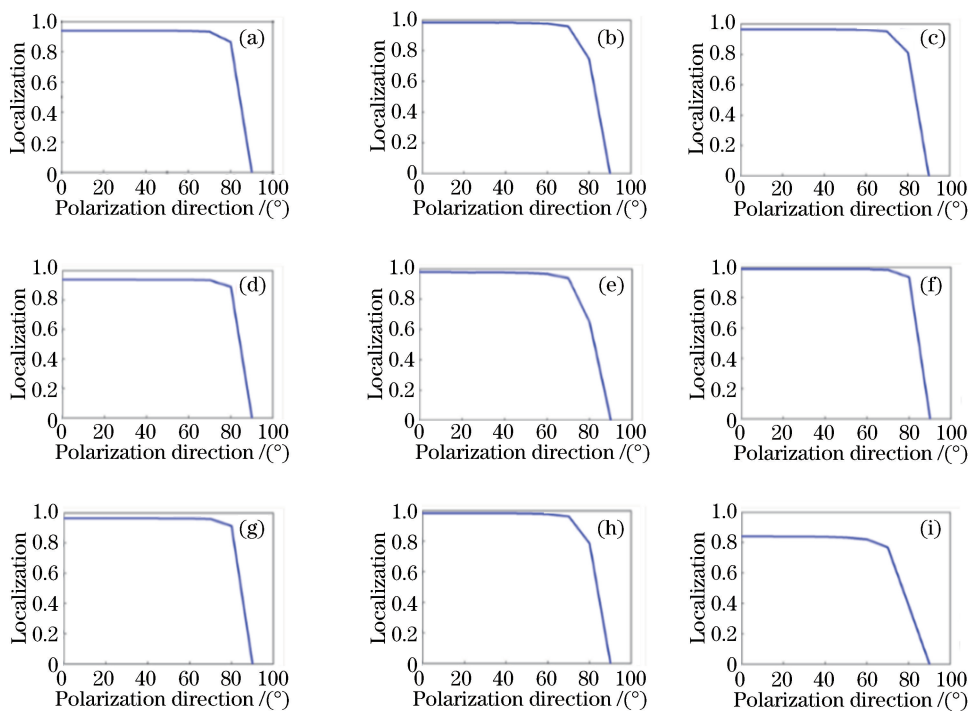


图 8 不同间隙和尺寸的 Ag 二聚体 SERS 信号局域化程度随偏振方向的变化趋势。间隙为 2 nm, 左右球直径分别为 (a) 40 nm 和 40 nm, (b) 30 nm 和 30 nm, (c) 30 nm 和 50 nm, (d) 50 nm 和 50 nm; 间隙为 3 nm, 左右球直径分别为 (e) 30 nm 和 30 nm, (f) 40 nm 和 40 nm, (g) 50 nm 和 50 nm, (h) 30 nm 和 50 nm; 间隙为 4 nm, (i) 左右球直径分别为 40 nm 和 40 nm

Fig. 8 SERS signal localization of Ag dimer with different gaps and sizes with respect to polarization direction. Gap is 2 nm, left and right particle diameters are (a) 40 nm and 40 nm, (b) 30 nm and 30 nm, (c) 30 nm and 50 nm and 50 nm; gap is 3 nm, left and right particle diameters are (e) 30 nm and 30 nm, (f) 40 nm and 40 nm, (g) 50 nm and 50 nm, (h) 30 nm and 50 nm; gap is 4 nm, respectively

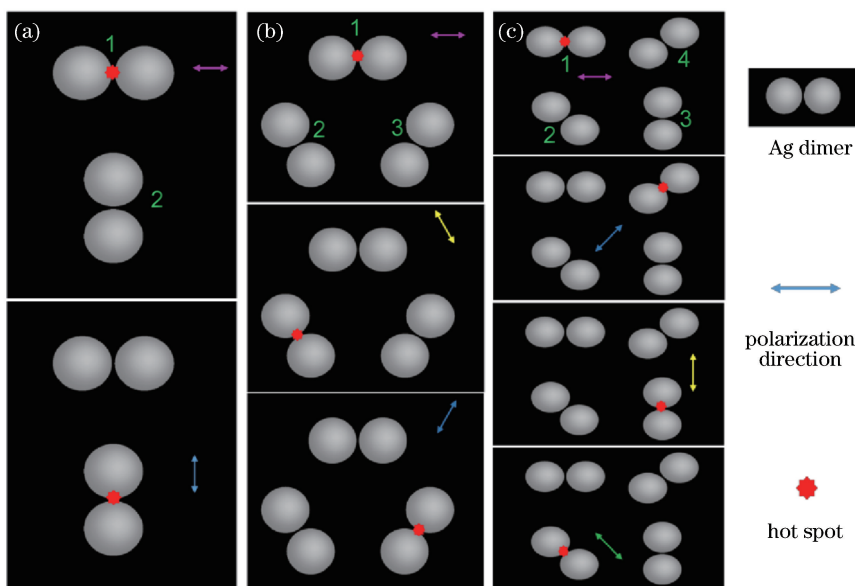


图 9 不同个数 Ag 二聚体热点的偏振调控。(a) 2 个; (b) 3 个; (c) 4 个

Fig. 9 Polarization regulation of different Ag dimer hot spots. (a) Two; (b) three; (c) four

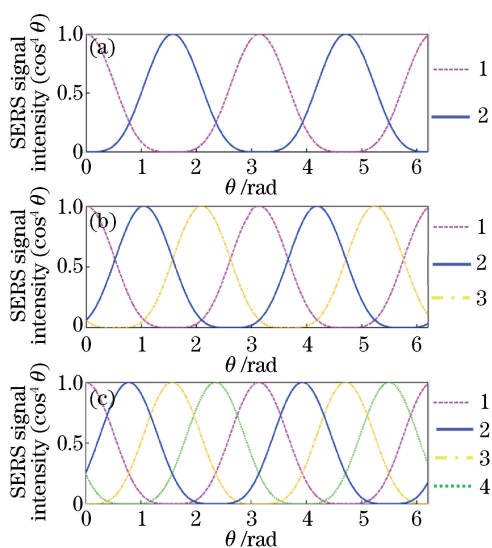


图 10 不同个数 Ag 二聚体热点中的 SERS 信号随偏振方向的变化规律。(a) 2 个; (b) 3 个; (c) 4 个

Fig. 10 Variation rule of SERS signals in hot spots with different number of Ag dimer with polarization direction. (a) Two; (b) three; (c) four

上探测的光子数是所有 Ag 二聚体中 SERS 信号的总数(不同曲线对应的强度的总和)。由图 10 (a)可知,采集光子数最快的位置是在激发光偏振方

向为 $\frac{n\pi}{2}$ ($n=0,1,2,\dots$) 处,但该方法不是一直有效的。对于图 10(b),所有 SERS 信号的总和不随偏振方向变化,此时可通过分析散射曲线的变化来评估偏振方向。一般情况下,制备的 Ag 二聚体间隙和尺寸有差异,此时不同的 Ag 二聚体对应的绑定偶极等离激元的峰位也不一样。由于 Ag 二聚体的散射曲线随激发光偏振方向变化而变化(图 2),因此可根据具体测量得到的散射曲线的变化来调节激光的偏振方向,使其与二聚体取向平行。

图 11 为利用图 9(c)所示的 4 个 Ag 二聚体模拟的超分辨 SERS 成像。模拟的点扩展函数半峰全宽为 500 nm,相邻 Ag 二聚体中心位置之间的距离为 200 nm。在图 11 original 部分,没有用到偏振光激发和偏振调控的手段,此时相当于 4 个 Ag 二聚体的热点都被有效激发,在 CCD 上观察到的只有一个艾里斑,重构之后就是一个点,所以无法分辨出落在 4 个 Ag 二聚体热点处的信号。当利用偏振调控的方法时,相邻的二聚体之间存在着 1:4 强度比的差异,此时,每次重构出来的点对应的都是 SERS 信号最强的位置,经过 4 次偏振方向调节,就可以得到整个 SERS 信号图像(图 11 第 3 行最后一幅图)。

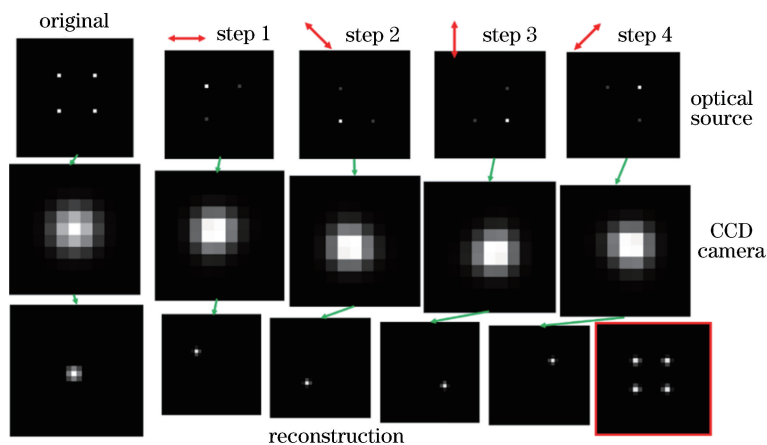


图 11 基于 Ag 二聚体的超分辨表面增强拉曼散射成像的模拟

Fig. 11 Simulation of super-resolution surface-enhanced Raman scattering imaging based on silver dimer

4 结 论

通过模拟探讨调节 Ag 纳米颗粒二聚体热点分布实现超分辨 SERS 成像的方法。计算 Ag 二聚体作为 SERS 基底的表面电场分布随激发光波长和偏振方向的变化关系。经过分析可知,在很大的波长和偏振方向范围内,ERS 信号都保持高度的局域化,绝大部分会分布在 Ag 二聚体间隙处。因此,可通过调控激发光偏振方向来改变热点处的电场强

度,从而引起分子拉曼信号的波动,进而实现超分辨表面增强拉曼散射成像。这一结果为实现多分子的表面增强拉曼散射成像提供了一个可行的思路。

参 考 文 献

- [1] Patterson G, Davidson M, Manley S, *et al.* Superresolution imaging using single-molecule localization [J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2010, 61: 345-367.

- [2] Schermelleh L, Heintzmann R, Leonhardt H. A guide to super-resolution fluorescence microscopy[J]. The Journal of Cell Biology, 2010, 190(2): 165-175.
- [3] Fernández-Suárez M, Ting A Y. Fluorescent probes for super-resolution imaging in living cells[J]. Nature Reviews Molecular Cell Biology, 2008, 9(12): 929-943.
- [4] Rust M J, Bates M, Zhuang X W. Sub-diffraction-limit imaging by stochastic optical reconstruction microscopy (STORM)[J]. Nature Methods, 2006, 3(10): 793-796.
- [5] Betzig E, Patterson G H, Sougrat R, *et al.* Imaging intracellular fluorescent proteins at nanometer resolution[J]. Science, 2006, 313(5793): 1642-1645.
- [6] Sharma B, Frontiera R R, Henry A I, *et al.* SERS: materials, applications, and the future[J]. Materials Today, 2012, 15(1/2): 16-25.
- [7] Ding S Y, You E M, Tian Z Q, *et al.* Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(13): 4042-4076.
- [8] Yang Y, Weng G J, Zhao J, *et al.* Progresses of preparation and applications of paper-based surface-enhanced Raman scattering substrate [J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(3): 0307011.
杨玥, 翁国军, 赵婧, 等. 纸质表面增强拉曼散射基底的制备及其应用进展[J]. 中国激光, 2018, 45(3): 0307011.
- [9] Du H C, Chen Z Y, Chen N, *et al.* Fabrication of a novel concave cone surface-enhanced Raman scattering fiber probe[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(2): 0213001.
杜怀超, 陈振宜, 陈娜, 等. 新型凹锥形表面增强拉曼散射光纤探针的制备[J]. 中国激光, 2017, 44(2): 0213001.
- [10] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, *et al.* Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS) [J]. Physical Review Letters, 1997, 78(9): 1667-1670.
- [11] Nie S, Emory S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering [J]. Science, 1997, 275(5303): 1102-1106.
- [12] Yamamoto Y S, Ishikawa M, Ozaki Y, *et al.* Fundamental studies on enhancement and blinking mechanism of surface-enhanced Raman scattering (SERS) and basic applications of SERS biological sensing[J]. Frontiers of Physics, 2014, 9(1): 31-46.
- [13] Lombardi J R, Birke R L, Haran G. Single molecule SERS spectral blinking and vibronic coupling[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(11): 4540-4545.
- [14] Willets K A. Super-resolution imaging of SERS hot spots[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(11): 3854-3864.
- [15] Chen C, Li Y, Kerman S, *et al.* High spatial resolution nanoslit SERS for single-molecule nucleobase sensing [J]. Nature Communications, 2018, 9: 1733.
- [16] Mock J J, Barbic M, Smith D R, *et al.* Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles[J]. The Journal of Chemical Physics, 2002, 116(15): 6755-6759.
- [17] Thomas R, Swathi R S. Organization of metal nanoparticles for surface-enhanced spectroscopy: a difference in size matters[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(41): 21982-21991.
- [18] Hao E C, Schatz G C. Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers [J]. The Journal of Chemical Physics, 2004, 120(1): 357-366.
- [19] Kleinman S L, Frontiera R R, Henry A I, *et al.* Creating, characterizing, and controlling chemistry with SERS hot spots [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(1): 21-36.
- [20] Li T, Chen J, Zhu S N. Manipulating surface plasmon propagation: from beam modulation to near-field holography [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(5): 050002.
李涛, 陈绩, 祝世宁. 表面等离子激元的传播操控: 从波束调制到近场全息 [J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(5): 050002.
- [21] Yin J, Chen Y G. Coupling surface plasmon polaritons into beams in free space [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(4): 042401.
尹娟, 陈跃刚. 表面等离子体激元耦合到自由空间中光束的研究 [J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(4): 042401.
- [22] Ertsgaard C T, McKoskey R M, Rich I S, *et al.* Dynamic placement of plasmonic hotspots for super-resolution surface-enhanced Raman scattering [J]. ACS Nano, 2014, 8(10): 10941-10946.
- [23] Wang M Y, Chen M, Zhang H K, *et al.* Polarization-based super-resolution imaging of surface-enhanced Raman scattering nanoparticles with

- orientational information [J]. *Nanoscale*, 2018, 10 (42): 19757-19765.
- [24] Lee T, Wi J S, Oh A, *et al.* Highly robust, uniform and ultra-sensitive surface-enhanced Raman scattering substrates for microRNA detection fabricated by using silver nanostructures grown in gold nanobowls [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(8): 3680-3687.
- [25] Le Ru E C, Etchegoin P G, Meyer M. Enhancement factor distribution around a single surface-enhanced Raman scattering hot spot and its relation to single molecule detection [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 125(20): 204701.
- [26] Weber M L, Willets K A. Correlated super-resolution optical and structural studies of surface-enhanced Raman scattering hot spots in silver colloid aggregates[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(14): 1766-1770.
- [27] Camden J P, Dieringer J A, Wang Y M, *et al.* Probing the structure of single-molecule surface-enhanced Raman scattering hot spots [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130 (38): 12616-12617.
- [28] Ovesný M, Krížek P, Borkovec J, *et al.* ThunderSTORM: a comprehensive ImageJ plug-in for PALM and STORM data analysis and super-resolution imaging [J]. *Bioinformatics*, 2014, 30 (16): 2389-2390.
- [29] Nordlander P, Oubre C, Prodan E, *et al.* Plasmon hybridization in nanoparticle dimers [J]. *Nano Letters*, 2004, 4(5): 899-903