

# 激光与光电子学进展

## 空间调制技术测量单纳米颗粒消光截面的进展和应用

应倩雯<sup>1,2,3</sup>, 张宏亮<sup>1,2,3</sup>, 阮智超<sup>1,2,3,4\*</sup>

<sup>1</sup>浙江大学物理学院量子信息交叉中心, 浙江 杭州 310027

<sup>2</sup>现代光学仪器国家重点实验室, 浙江 杭州 310027

<sup>3</sup>浙江省量子技术与器件重点实验室, 浙江 杭州 310027

<sup>4</sup>浙江大学光电工程学院, 浙江 杭州 310027

**摘要** 纳米材料的表征是纳米技术应用和发展的基础,特别是测量单个纳米颗粒的光谱近年来引起了广泛关注,它可以排除平均效应从而对其本身及周围环境进行精确的定量分析。为此多种近场或远场探测纳米颗粒的方法被提出,其中空间调制测量(SMS)技术可以对消光截面谱的绝对大小进行高信噪比的测量。本文着重介绍SMS技术的调制方式、发展历程、应用以及最新研究进展,并对该技术在未来的应用前景进行展望。

**关键词** 仪器,测量与计量;单个纳米颗粒;消光截面;信噪比;空间调制测量技术

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1700001

### Progress and Application of Spatial Modulation Spectroscopy Technique for Detection of Extinction Cross Section of Single Nanoparticle

Ying Qianwen<sup>1,2,3</sup>, Zhang Hongliang<sup>1,2,3</sup>, Ruan Zhichao<sup>1,2,3,4\*</sup>

<sup>1</sup>Interdisciplinary Center of Quantum Information, School of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China;

<sup>2</sup>State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Hangzhou 310027, Zhejiang, China;

<sup>3</sup>Zhejiang Province Key Laboratory of Quantum Technology and Device, Hangzhou 310027, Zhejiang, China;

<sup>4</sup>College of Optical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China

**Abstract** It is crucial to characterize optical properties of nanomaterials for application and development of nanotechnology. Specifically, instead of averaging the observation across a large number of particles, measuring the spectra of a single nanoparticle has recently gained considerable attention, which can accurately and quantitatively analyze itself and its surrounding environment. Among various near-field and far-field approaches, the spatial modulation spectroscopy (SMS) technique can be employed to determine the extinction cross-section spectra using a high signal-to-noise ratio. In this paper, we introduce the modulation scheme, approach development, applications, and the latest research progress of SMS technique, and discuss its prospect for the future application.

**Key words** instruments, measurement and metrology; single nanoparticle; extinction cross section; signal-to-noise ratio; spatial modulation spectroscopy technique

## 1 引言

纳米材料是指在尺寸上某一维或多维是纳米尺度(1~100 nm)的材料<sup>[1]</sup>,由于其尺寸小于可见光波长量

级,会出现常规大尺寸材料不具备的电磁场共振特性<sup>[2-6]</sup>。这种效应将会导致单个纳米结构的光学散射或吸收谱在共振波长处有明显加强。其光谱的峰值波长、光谱形状和振幅等特性取决于纳米颗粒的组成、形

收稿日期: 2021-12-31; 修回日期: 2022-03-14; 录用日期: 2022-05-11

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFA0205700)、国家自然科学基金(12174340,91850108)、现代光学仪器国家重点实验室开放基金、浙江省3D微纳加工和表征研究重点实验室开放研究项目

通信作者: \*zhichao@zju.edu.cn

态和环境<sup>[7]</sup>,因此单个纳米颗粒的光谱表征是用来体现光与物质相互作用特性的一个重要渠道,也是纳米技术和纳米材料的发展基础之一。

由于单个纳米颗粒的光谱与其共振特性密切相关,如何准确测得单个纳米结构的消光光谱引起了广泛关注。为了使测量信号不至于太弱,通常消光截面光谱表征的方法是通过大量颗粒集体测量来获得平均结果,但这样无法准确测得存在个体差异的单个纳米结构的实际结果。为了准确测量单个颗粒,需将待测的散射和吸收强度从背景中区分出来,具体方法大致可以分为近场和远场探测两类。近场探测的方法例如扫描近场光学显微镜法、无光阑扫描近场光学显微镜法等,它们是通过将近场倏逝波转化为传播波,从而测量近场光传输或散射。它们有光谱范围宽、能量分辨率好的优点<sup>[8-9]</sup>,但其弊端是探测尖端会干扰纳米粒子的近场,难以将其区分。远场探测的方法包括暗场显微镜法、光热外差成像法等。其中暗场显微镜法是在空间频谱面的中心做遮挡以滤除直流信号即背景分量,从而使单个颗粒远场散射分量可直接在相机上成像,有测量快速便捷的优势<sup>[10-12]</sup>,但难以恢复全空间散射对应的截面,灵敏度较低,难以定量测量<sup>[13-14]</sup>。光热外差成像是探针光束被吸收后的热效应从粒子到周围环境产生纳米透镜,借此测得颗粒的吸收强度能大大降低本底干扰<sup>[15-17]</sup>,但需要强泵源才能有效地增强信噪比<sup>[18]</sup>。

针对这些不足,最近研究人员提出了空间调制测量(SMS)技术。该方法通过对颗粒和紧聚焦光束的相对空间位置进行周期性调制,配合锁相放大器锁定调制频率,将被调制的微弱消光信号从本底信号和噪声中分离,能大大增加测量的信噪比,实现消光截面谱的绝对大小的精确测量<sup>[19-21]</sup>。该方法得到纳米颗粒的消光截面谱结果可结合电子显微镜或原子力显微镜的观测实现精确和定量地分析其形状、材料和环境。SMS技术还被提出一系列拓展方案,可以适用于各种固液体环境中的探测,被应用于生物化学纳米尺度标记或传感中<sup>[22-23]</sup>。SMS技术还适用于非线性光谱测量,被应用于例如电子相互作用、晶格振动、热能和机械能交换过程的快速时间分辨测量,由此可进一步用于研究单个纳米物体的物理性质<sup>[24-27]</sup>。

本文将先从SMS技术的原理出发,介绍几种典型的测量方案,并将这些方案从调制方法、测量对象和调制与测量的关系几个方面进行比较总结。接下来介绍几种SMS技术与相干或非相干光学系统结合的测量方案及其优势。之后介绍SMS技术的应用,主要基于分析光谱所体现的等离子体共振与颗粒的形态、折射率、环境、能量的耦合和转移的关系,并说明该技术如何应用于对纳米尺度的环境、材料形貌、生物大分子、化学基团的探测和变化监测等。最后结合纳米探测的最新成果对SMS技术的应用前景进行展望。

## 2 SMS技术的基本测量原理

SMS技术是一种可精确地测量单个纳米颗粒消光截面谱绝对大小的方案。该方法的基本过程为:将光束紧聚焦于待测颗粒上,在纳米精度上完成对光束和颗粒的相对空间位置的周期性调制,使得出射信号的调制频率分量包含颗粒消光截面信息,将出射信号利用锁相放大器测量,实现将微弱的调制频率分量从本底信号和噪声中分离。这种测量方法大大增加了测量结果的信噪比,由此获得高准确性的消光截面谱<sup>[19-21]</sup>。

### 2.1 消光截面与静态信号的关系

待测颗粒静止置于探测光束中时,其出射功率称为静态信号。考虑实验中有限宽度的高斯光束束腰面(束腰宽远大于颗粒的消光截面)正入射纳米颗粒,颗粒所在位置的光场可看作平面波。如图1所示, $b$ 、 $S_c$ 及其对应的箭头分别表示远场的背景、散射场的传播方向。探测区域 $D$ 中测得的光功率即该区域总场的能流密度对 $D$ 的立体角 $\Omega$ 积分,则 $P_d = \int_D \frac{1}{2} \text{Re} [\mathbf{E}_{\text{far}}(\phi, \theta) \times \mathbf{H}_{\text{far}}^*(\phi, \theta)] d\Omega$ ,这里 $\mathbf{E}_{\text{far}}(\phi, \theta)$ 和 $\mathbf{H}_{\text{far}}(\phi, \theta)$ 分别是总电场与总磁场的远场。散射问题中总电场和总磁场均可写作背景场( $b$ )与散射场( $s$ )之和,即 $\mathbf{E}_{\text{far}} = \mathbf{E}_{\text{far}, b} + \mathbf{E}_{\text{far}, s}$ ,  $\mathbf{H}_{\text{far}} = \mathbf{H}_{\text{far}, b} + \mathbf{H}_{\text{far}, s}$ 。因此远场 $P_d$ 的表达式可展开成三项相加<sup>[28]</sup>,  $P_d =$

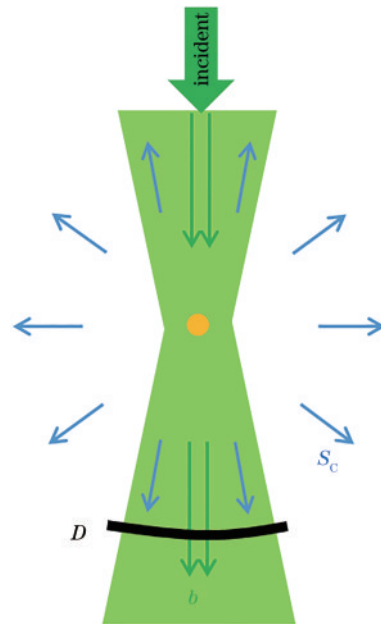


图1 高斯光束从上向下入射单个纳米颗粒时的场传播方向及探测区域示意图

Fig. 1 Schematic of field propagation direction and detection area of a Gaussian beam incident on a single nanoparticle from above down

$$\int_D \left[ \frac{1}{2} \text{Re} (\mathbf{E}_{\text{far}, b} \times \mathbf{H}_{\text{far}, b}^*) \right] + \left[ \frac{1}{2} \text{Re} (\mathbf{E}_{\text{far}, s} \times \mathbf{H}_{\text{far}, s}^*) \right] +$$

$\left[ \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left( \mathbf{E}_{\text{far},b} \times \mathbf{H}_{\text{far},s}^* + \mathbf{E}_{\text{far},s} \times \mathbf{H}_{\text{far},b}^* \right) \right] d\Omega$ : 其中第一项

对应背景场,由于背景场远场仅存在于  $D$  对应的立体角中,则该项积分即为透射光功率  $P_t$ ;第二项对应散射场,由于散射场远场分布在整个球面,对全角度积分为颗粒总散射功率  $P_s$ ,而对  $D$  积分满足  $\int_D \frac{\partial P_s}{\partial \Omega} d\Omega$ ,则必然

小于  $P_s$ ;第三项为背景和散射场相互作用项,由于散射场远场只在  $D$  立体角中与背景场远场同方向并发生相互作用,则该项  $D$  立体角积分结果与全角度积分结果相同,即为颗粒总消光功率  $P_{\text{ext}}^{[2,29]}$ 。因此测得的功率为

$$P_d = P_t + \int_D \frac{\partial P_s}{\partial \Omega} d\Omega - P_{\text{ext}}, \quad (1)$$

若没有颗粒在光束中,  $\mathbf{E}_{\text{far},s} = 0, \mathbf{H}_{\text{far},s} = 0$ , 则测得功率为背景光功率即

$$P_{d0} = P_{t0} \quad (2)$$

考虑入射功率密度为  $I$  的平面波,根据式(1)和式(2)可得与消光截面的关系满足  $P_d = P_{d0} - I \left( \sigma_{\text{ext}} - \int_D \frac{\partial \sigma_s}{\partial \Omega} d\Omega \right)$ , 这里  $\sigma_{\text{ext}}$  和  $\sigma_s$  分别为颗粒的消光和散射截面。对于直径不超过的几十纳米的小尺寸纳米金属颗粒,其散射截面强度远小于吸收或消光截面<sup>[19,30-31]</sup>,从而可忽略  $\int_D \frac{\partial \sigma_s}{\partial \Omega} d\Omega$  项<sup>[28-29,32-33]</sup>。因此,当小颗粒静止处于平面波光束中时,探测光功率所接收到的静态信号与消光截面的关系通常直接写为

$$P_d = P_{d0} - \sigma_{\text{ext}} I_0 \quad (3)$$

然而对于纳米颗粒的实验测量过程,式(3)中  $\sigma_{\text{ext}} I_0$  项相比于  $P_{d0}$  非常小,因而非常容易被  $P_{d0}$  的空间起伏和电子噪声淹没。因此准确测量消光截面需在该原理上改进,用动态调制的 SMS 技术来代替静态测量,本

文第 2.2 节将详细讨论其原理和优势。

## 2.2 消光截面与空间调制信号的关系

SMS 技术可克服静态测量时背景分量起伏和噪声较强而使单个颗粒消光截面测量不准确的弊端,它在式(3)所描述的静态探测的基础上对待测颗粒相对光束的位置做空间周期性调制。调制后得到的出射信号包含调制频率的各阶分量,与被测粒子的消光截面成正比,且通过锁相放大器的提取相应分量并滤波提高信噪比,因此可以完成微弱的颗粒消光截面测量。

具体来说,某一个波长的光强为  $I(x, y)$  的入射光照射在单个待测颗粒上,颗粒受纳米精度的位置控制(常用的如压电平移台),在平衡位置  $(x, y)$  做振幅为  $\delta_x$ 、频率为  $f$  的空间位置调制<sup>[19,33]</sup>,将式(3)中  $I$  改写为关于调制位置的变量,得到出射功率为  $P_d = P_{d0} - \sigma_{\text{ext}}(\lambda) I[x + \delta_x \sin(2\pi ft), y]$ 。此时光电探测器收集的上述出射功率被转化为电信号,并利用锁相放大器提取参考频率  $f$  的一阶和二阶谐振分量[实验结构如图 2(a)],即

$$P_f = -\frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \sigma_{\text{ext}}(\lambda) I[x + \delta_x \sin(2\pi \tilde{f}t), y] \sin(2\pi \tilde{f}t) dt, \quad (4)$$

式中,频率  $\tilde{f}$  一般可取  $f$  或  $2f$ ,其信号的空间分布近似为光强的一阶、二阶导数,且这两个分量大小与待测的消光截面满足式(4)关系,如图 2(b)、2(c)所示。理论上,对确定的光强分布,任意平衡位置和振幅均可根据式(4)关系测得消光截面,而为了尽可能高的信噪比,选择颗粒的振幅为 0.8 倍高斯光束半峰全宽、平衡位置为  $P_f$  左右峰和  $P_{2f}$  中间峰处时,信号最强<sup>[19]</sup>,可精度最高地测得消光截面。对  $P_f$  左右峰和  $P_{2f}$  中间峰结果的比较,前者的信噪比会更强,但由于光束可能不对称而导致左右峰得到的结果一个稍偏大一个稍偏小,后者不容易受到光束不对称畸变影响但信号较弱。将该方法对

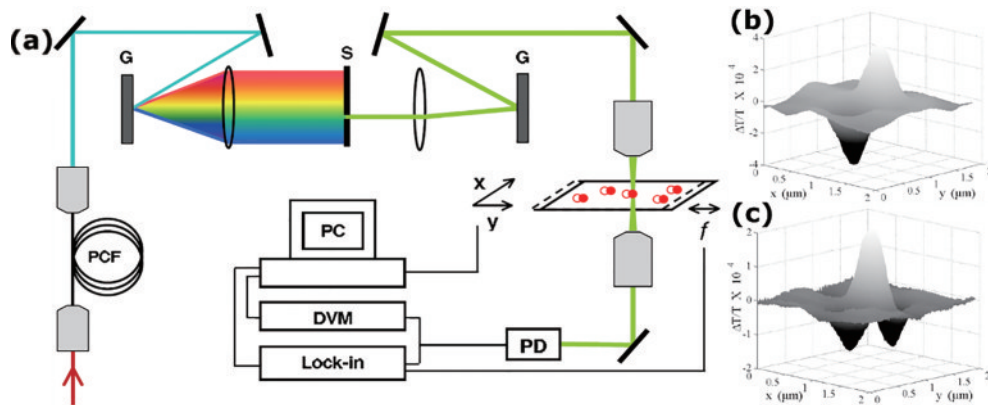


图 2 SMS 技术的典型示例。(a) SMS 技术光路结构示意图<sup>[33]</sup>;由 SMS 技术测得颗粒相对光束的不同  $(x, y)$  时空间调制后获得的 (b)  $f$  和 (c)  $2f$  信号分量<sup>[19]</sup>

Fig. 2 Typical example of SMS technique. (a) Schematic setup for SMS technique<sup>[33]</sup>; signal components of (b)  $f$  and (c)  $2f$  of particles at different  $(x, y)$  relative to beam measured by SMS technique<sup>[19]</sup>

不同的波长重复上述测量即可测得单个颗粒的消光截面谱<sup>[33]</sup>。由于式(4)中 $\sigma_{\text{ext}}$ 范围内的光强近似均一,则被测的 $\sigma_{\text{ext}}$ 须远小于光斑面积,而从高信噪比的需求方面考虑光斑尺寸不能过大,限制了颗粒的尺寸<sup>[19,33]</sup>。

### 3 SMS技术的调制方案及其发展

最传统的 SMS 技术是通过某固定频率调制纳米结构与光束的相对空间位置使得出射信号相应分量的强度被调制,再在信号中提取该调制频率下的信号分量,由此获取待测颗粒的消光截面,并可利用不同探测波长重复实现消光截面谱的测量。在这样

的基础上, SMS 技术发展出了各种不同的空间调制方案,适用于不同的测量场景和对象上,这样的拓展十分广阔,普适性强:待测对象由金属到半导体,由球形到其他结构,由刚性介质到液体介质,由线性材料到非线性材料等。所有这些拓展均利用了 SMS 技术的重要优势,即在探测中将微弱的待测量通过某种调制从远强于它的背景信号和噪声中分离。目前的 SMS 技术可从调制方法、测量对象和调制与测量对象的关系几个方面来分类,主要有表 1 的这些典型方案,本节将依次具体介绍其原理和适用情形。

表 1 SMS 技术主要调制方案分类

Table 1 Major modulation schemes of SMS technique

Scheme	Modulated quantity	Modulation method at frequency $f$	Measured quantity (subscript: frequency of the component)	Target quantity	Measured quantity versus target quantity
1	Particle position relative to spot	Vibrating sample Deflecting beam in rear focal plane	$P_f$	$\sigma_{\text{ext}}$ (rigid sample) $\sigma_{\text{ext}}$ (nonrigid sample)	$P_f \propto \sigma_{\text{ext}}$
2	Beam polarization angle	Rotating a $\lambda/2$ plate Operating a photoelastic modulator	$P_{4f}$ $P_{2f}$	$\sigma_{\text{ext}}$ // (polarization parallel to long axis of particle)	$P_{4f} \propto \sigma_{\text{ext}}$ // $P_{2f} \propto \sigma_{\text{ext}}$ //
3	Pump-probe delay $\tau$	Chopping pump beam	Probe beam $\Delta P_{\text{pro},f}$	$\Delta\sigma_{\text{ext}}(\tau), \Delta n(\tau)$ (time-resolved femtosecond nonlinear)	$\Delta P_{\text{pro},f}(\tau) \propto$ $\Delta\sigma_{\text{ext}}(\tau) \propto \Delta n(\tau)$

#### 3.1 待测颗粒相对光束位置的调制

本小节将描述调制待测颗粒与光束相对位置这一类型,也是 SMS 技术传统的调制类型。其从探测的信号中获取消光截面,均满足式(2),即  $P_{v,f} \propto \sigma_{\text{ext}}$ 。颗粒与光束相对位置的调制又进一步分为周期性振动样品和周期性振动光束两种方案。下面将介绍这两种方案的各自优势和适用对象。

对于传统的利用压电平台空间上振动待测样品

的调制方法,主要适用于样品为刚性待测颗粒牢固附着于刚性基底的情形,如表 1 中的分类 1,这种方案的优势在于光路结构直观简单。进一步,依据被测样品的透反射强度,该情形还包括透射 SMS (T-SMS)<sup>[19]</sup>和反射 SMS (R-SMS) 技术<sup>[34]</sup>。前者接收的探测信号是受待测颗粒消光后的透射一侧的光功率,往往用于透明基底或基底对于待测波段透射率较高的情况,实验光路如图 3(a)所示。后者则为探测器位于入射光同

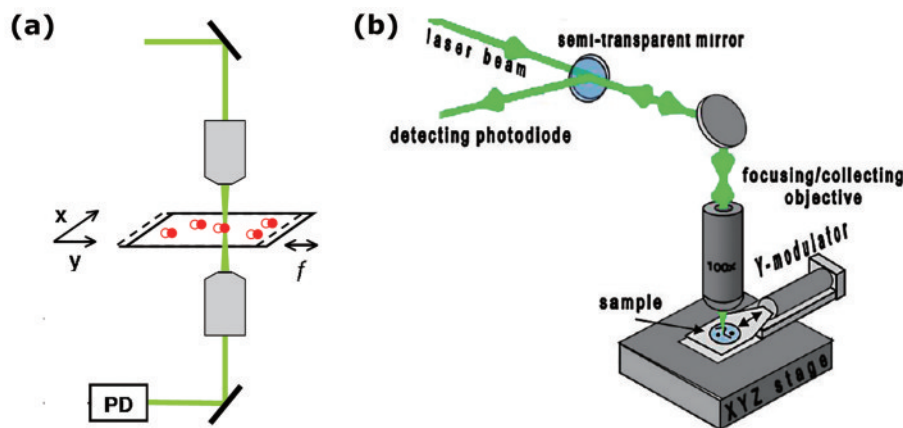


图 3 T-SMS 和 R-SMS 的光路示意图对比。(a) T-SMS 实验光路示意图<sup>[33]</sup>; (b) R-SMS 实验光路示意图<sup>[34]</sup>

Fig. 3 Comparison of schematic setups for T-SMS and R-SMS. (a) T-SMS technique<sup>[33]</sup>; (b) R-SMS technique<sup>[34]</sup>

侧的反射情形,如图 3(b)所示,一般应用于基底的反射光较强或者无透射的样品中,如在硅基底上探测单壁碳纳米管<sup>[34-35]</sup>或在金基底上探测金颗粒<sup>[36]</sup>。两者消光截面测量原理一致,需根据具体被测样品的透反射率来选择。

上述传统的空间调制有两个潜在限制:一是它的调制振动频率受限于压电平移台,往往为几十赫兹量级的低频,由此对  $1/f$  噪声的抑制不够强,这限制了测量灵敏度以及数据收集的速度(锁相放大器低通滤波的时间常数大,数据收集慢)<sup>[37]</sup>;二是受到空间调制的样品必须是刚性的,形貌必须不随振动发生变化,限制了流体介质的测量可行性。由此,一些工作选择把对待测颗粒的空间调制替换为对入射光束的空间调制(表 1 中分类 1),其从测量信号中提取待测消光截

面的理论原理与传统空间调制一致。Fairbairn 等<sup>[38]</sup>通过使用压电激活的弯曲镜来调制聚焦到样品上光束的位置,对于直径为 200 nm 的金颗粒,其测量的信噪比大于 100。Devadas 等<sup>[37]</sup>用扫描振镜系统通过调制样品后焦面光束角度实现样品面光束位移,展示了空间调制光谱技术在溶液中对光捕获的单个纳米粒子的探测(图 4),探测了小到  $9 \pm 1$  nm 的金纳米粒子,其信噪比达到 20。Oudjedi 等<sup>[39]</sup>利用声光偏转器实现了 100 kHz 的调制频率,他们在 25 ms 的时间常数下测量得 10 nm 金球消光截面信噪比大于 20。这些针对光束的调制技术进一步加强对测量噪声的抑制,并由于其不需要振动样品,对非刚性附着于基底的纳米颗粒的情形也可实现单个颗粒光学特性的精确测量。

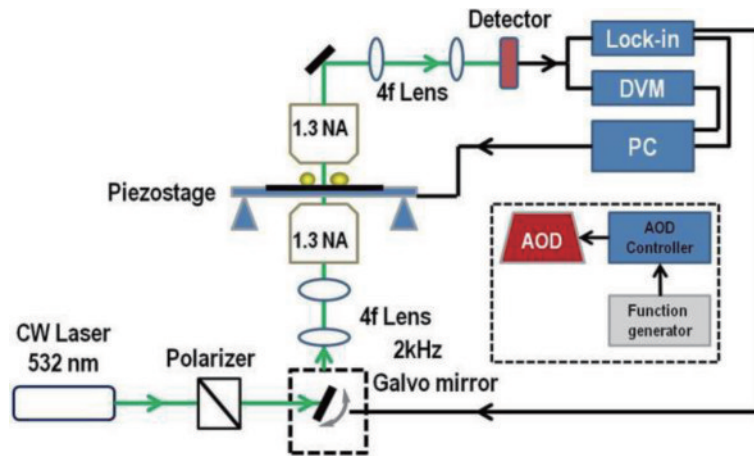


图 4 光束空间调制的光路实验示意图<sup>[37]</sup>。扫描振镜(Galvo mirror)调制样品后焦面光束角度实现样品面光束位移;插图说明该调制也可以通过声光偏转器(AOD)实现

Fig. 4 Schematic of experimental setup for modulating beam position<sup>[37]</sup>. Beam modulation is realized by changing angle at back focal plane by using a Galvo mirror; inset shows that modulation can also be achieved by an acousto-optic deflector (AOD)

### 3.2 光束偏振方向调制

非中心对称的颗粒会对入射光束不同的偏振状态表现出不同的等离子体共振强度<sup>[40]</sup>。因此,可将 SMS 技术拓展为用入射光偏振调制来测量光谱的偏振依赖性<sup>[41-42]</sup>。具体地说,当入射线偏振光极化方向由平行变为垂直于天线长轴时,非中心对称的颗粒的消光强度会发生变化。特别是对纵横比大于 2 的纳米棒,平行长轴方向的局域等离子共振远大于短轴方向偏振的共振,两者波长范围也无明显重叠,调制的响应明显<sup>[43]</sup>。则当探测光束线偏振方向经过周期性调制后入射至纳米棒,出射光信号中调制频率的分量正比于颗粒在不同偏振光下的消光截面变化量。这种调制不需要探测入射光强空间轮廓的优势,适用于表征上述线性极化的纳米结构。

Lilley 等<sup>[44]</sup>提出将线偏振光束入射到以频率  $f$  角频率  $\omega$  满足  $\omega = 2\pi f$  旋转快轴的半波片上,再汇聚到线性极化天线样品上,得到探测光强的方案(图 5)。其探测到的信号包含入射光强本身的起伏、由于半波片缺陷

导致的  $f$  频率的机械扰动、由波片快慢轴透射率不一致引起的  $2f$  频率的强度调制和所需的天线在入射光束旋转极化中引起的  $4f$  频率的强度调制。因此,提取  $4f$  频率分量,满足  $P_{4f} = A |\Delta P/P|$ , 这里  $|\Delta P/P|$  为纳米天线的消光截面在平行和垂直偏振下的结果之差引起的光出射强度变化量,  $\sigma_{\text{ext}, //} - \sigma_{\text{ext}, \perp} = \omega_0 \sqrt{\pi/2} \times |\Delta P/P|$ , 其中  $\omega_0$  是高斯光斑半径,比例系数  $A$  为入射光水平极化背景分量,  $\sigma_{\text{ext}, //}$  和  $\sigma_{\text{ext}, \perp}$  分别为纳米天线对平行和垂直长轴偏振光的消光截面。对于偶极子纳米天线,垂直偏振入射相比于平行偏振几乎不被散射或吸收,则  $\sigma_{\text{ext}, \perp}$  可忽略,即  $P_{4f} \propto \sigma_{\text{ext}, //}$ (表 1 中分类 2)。验证了横截面直径 50 nm、长度 140 nm 到 170 nm 的不同纳米天线,结果测得的表面等离子体共振与理论相符合。

Carey 等<sup>[42]</sup>提出了另一种偏振调制方案,通过光弹性调制器来完成入射光束的线性偏振角度调制,其偏振调制频率可达约  $10^5$  Hz,该频率远大于前面论述的机械调制方式从而在消除低频  $1/f$  噪声上有显著优

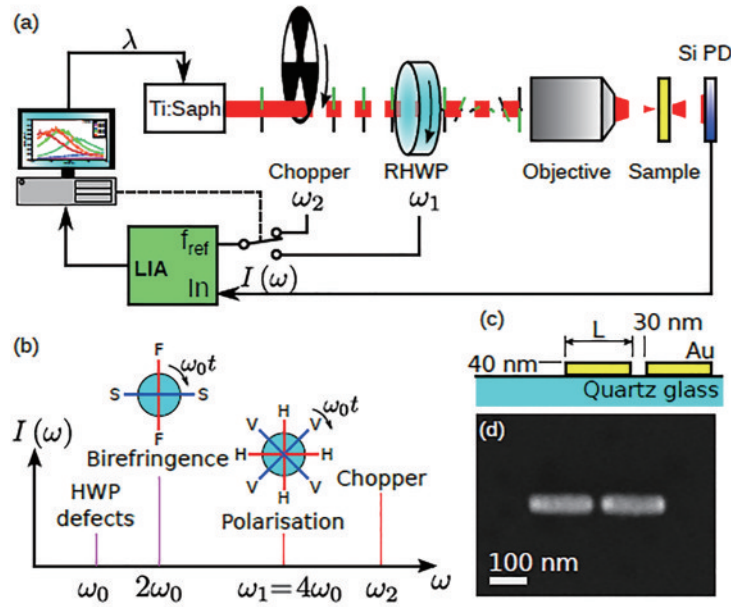


图 5 偏振调制方法的实验示意图<sup>[44]</sup>。(a)激光以 $\omega_0$ 角频率的偏振旋转调制和以 $\omega_2$ 斩波调制的实验装置;(b)输出的光信号频谱以及待测 $4f$ 频率(角频率 $4\omega_0$ )信号与干扰信号的分离情况;(c)被测纳米天线的几何示意图;(d)被测纳米天线的扫描电子显微(TEM)照片

Fig. 5 Experimental schematic of modulating polarization<sup>[44]</sup>. (a) Experimental setup of rotating linear polarization of laser at  $\omega_0$  and temporal modulation through a chopper at  $\omega_2$ ; (b) spectrum of output signal where interested  $4f$  frequency (angular frequency  $4\omega_0$ ) component is separated from interfering ones; (c) geometric diagram of a nanoantenna to be measured; (d) scanning electron micrograph (TEM) image of a nanoantenna

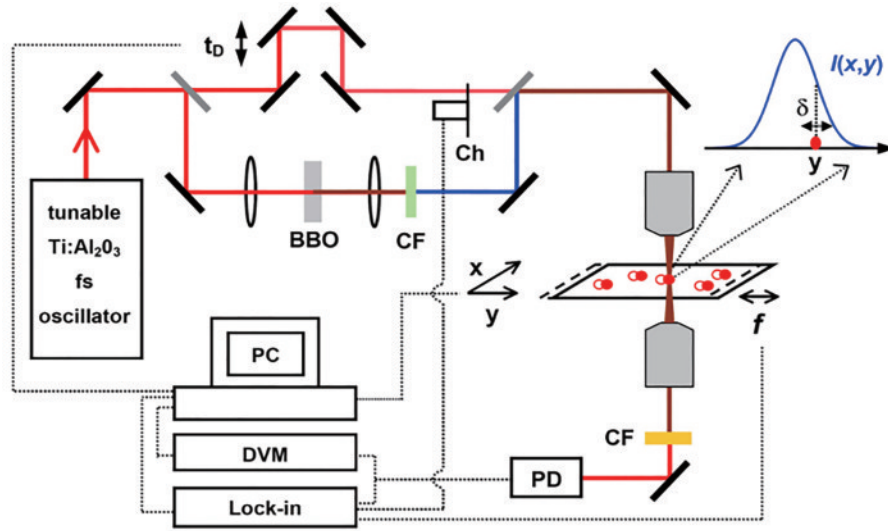
势。与上述调制器件原理不同,光弹性调制器的半波延迟模式可使入射线偏振光以 $f$ 频率在相对调制器光轴 $\pm 45^\circ$ 线偏振之间转换(中间态为圆偏振)。这种调制的一周期相当于上一种方案半波片旋转半周期,因此该调制器引起光束极化旋转所得的强度调制为 $2f$ 频率,同样满足出射信号对应频率的分量正比于平行和垂直偏振下颗粒消光截面之差引起的光出射强度变化量 $P_{2f} = A|\Delta P/P|$ ,其中比例系数 $A$ 为单独检偏可测得的仪器因素,垂直偏振消光可忽略,满足 $P_{2f} \propto \sigma_{\text{ext},//}$ (表1中分类2)。文献[42]使用这种技术检测了单个金纳米棒和CdSe纳米棒。对于消光截面为 $6000 \text{ nm}^2$ 的粒子的信噪比约为200:1。

### 3.3 用于超快非线性时间分辨的泵浦-探针时间延迟调制

SMS技术可以拓展为调制泵浦-探针脉冲光的时间延迟,来实现材料超快非线性响应的的时间分辨测量。该方案基于纳米材料的非线性介电特性,用光脉冲入射光学非线性材料(特别是贵金属或半导体材料)来实现对纳米材料光学响应的主动修饰和控制,并用另一束同样重复频率的探针脉冲完成材料非线性响应的快速探测。这种非线性响应速度往往很快,一般仅为飞秒或皮秒量级<sup>[45-46]</sup>。

飞秒泵浦-探针光谱技术是SMS技术的一种拓展<sup>[25,47-49]</sup>,由泵浦脉冲照射引起颗粒消光截面的非线性

响应周期调制,并由分束获得的同样重复频率、不同波长(例如经过BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>简称BBO倍频晶体,用于和泵浦光区分)、强度衰减至很弱(不产生非线性效应)的探针脉冲完成非线性响应强度测量。颗粒的非线性过程反映在材料介电常数的实部 $\epsilon_i$ 和虚部 $\epsilon_r$ 在泵浦光脉冲入射瞬时的变化上,从而表现为消光截面的非线性变化<sup>[50]</sup>,即 $\Delta\sigma_{\text{ext}} = (\partial\sigma_{\text{ext}}/\partial\epsilon_i)\Delta\epsilon_i + (\partial\sigma_{\text{ext}}/\partial\epsilon_r)\Delta\epsilon_r$ 。该非线性过程随泵浦脉冲的固定重复频率(一般在兆赫兹量级)而同频率周期性出现。用于测量该非线性变化的探针光出射强度满足 $\Delta P_{\text{pro}}/P_0 \approx -\Delta\sigma_{\text{ext}}/S_{\text{pr}}$ ,其中 $S_{\text{pr}}$ 是以高斯光中心光强为均匀光强的功率等效光斑面积, $P_0$ 和 $\Delta P_{\text{pro}}$ 分别表示探针光入射功率和探针光出射功率在有泵浦光时的功率差。脉冲光同时以较低的 $f$ 频率被斩波调制(一般在几十到上千赫兹量级),因此上式 $\Delta P_{\text{pro}}$ 包含同样频率,可利用锁相放大器精确测得 $\Delta P_{\text{pro},f}$ 的 $f$ 频率分量 $\Delta P_{\text{pro},f}$ ,得到 $\Delta\sigma_{\text{ext}}$ 。进一步,上述非线性响应在时间维度上的分辨可以通过改变泵浦与脉冲光程差(图6)来精确控制泵浦-探针光脉冲之间入射样品的时间延迟 $\tau$ ,从而测得材料超快非线性强度的时间分辨<sup>[49]</sup>,满足 $\Delta\sigma_{\text{ext}}(\tau)/S_{\text{pr}} \approx -\Delta P_{\text{pro},f}(\tau)/P_0$ (表1中分类3)。这里的泵浦-脉冲光光程差对应的的时间延迟,可实现飞秒级高精度调整。测得颗粒对探针光消光截面的变化与时间延迟的关系,就能得到材料在强泵浦光下的非线性响应快速时间分辨。

图 6 泵浦-探针光谱技术测量样品非线性的超快时间分辨光路图<sup>[48]</sup>Fig. 6 Schematic of ultrafast time-resolved pump-probe spectroscopy for sample nonlinearity measurement<sup>[48]</sup>

飞秒泵浦-探针光谱技术的应用非常广泛。以金属纳米材料为例,该调制方案入射金属的强光脉冲能使金属材料产生三阶非线性,从而主动修饰其等离子体共振或介电特性<sup>[51-52]</sup>。SMS泵浦-探针技术的超快时间分辨被应用于对这种非线性响应的皮秒量级快速测量,了解三阶非线性的具体发生过程<sup>[45-46]</sup>,包括电子和离子晶格之间的能量交换(电子-电子、电子-晶格和电子-表面散射)<sup>[46,52-55]</sup>、声振动<sup>[52,56-57]</sup>以及纳米尺度金属环境能量交换<sup>[58]</sup>。上述过程的时间通常分别在皮秒、几十皮秒以及几百皮秒至几纳秒量级<sup>[46,58-59]</sup>。泵浦-探针技术还被应用于不同特性纳米材料的热动力学研究中。Vella等<sup>[60]</sup>分析了硅纳米尖端被激光脉冲照射后的光热效应对其电子发射和离子蒸发的贡献。Bergamini等<sup>[61]</sup>对VO<sub>2</sub>这种可以发生绝缘体向金属转变的材料测量了其皮秒动力学对实现光开关的作用。

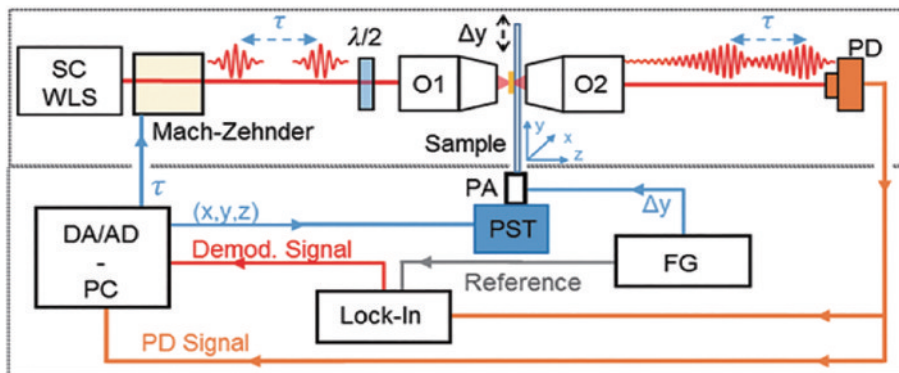
#### 4 与相干或非相干光学系统结合的 SMS 技术

对于 SMS 技术的拓展,除了以不同的调制方式应

对不同的测量对象和环境,还包括与成熟的相干或非相干成像光学方法结合用来实现更准确的光谱测量或用来分离散射、吸收截面等。下面介绍几种典型的例子,它们将 SMS 技术与相干傅里叶变换光谱法<sup>[62]</sup>、共路干涉仪<sup>[63]</sup>或非相干成像<sup>[36]</sup>结合。

##### 4.1 与相干傅里叶变换光谱相结合

相干傅里叶变换光谱空间调制(FT-SMS)技术是将相干傅里叶变换光谱和空间调制光谱相结合的相干时域光谱方法。Kollmann等<sup>[62]</sup>报道了该方法实现单个颗粒消光截面谱的快速测量,Li等<sup>[64]</sup>将其应用于测量纳米颗粒红外热辐射的受激发射截面。FT-SMS实验系统如图7所示,对超连续白光光源利用色散平衡的马赫-曾德尔干涉仪产生一对共轴的线性偏振超宽带激光脉冲,具有可调的时间延迟,在单个金纳米棒上激发局域等离子体共振。光束本身受到待测颗粒空间位置振动的周期性调制<sup>[62]</sup>。各时间延迟下,同一相干光束中两个存在时间延迟的脉冲做自相关,其 $f$ 振动频率一阶分量记为 $\Delta P_{1f}(\tau)$ 。再对其做傅里叶变换,得到该光束被颗粒消光后的功率谱密度 $S_{1f}(\omega)=$

图 7 FT-SMS 的光路示意图<sup>[62]</sup>Fig. 7 Schematic of FT-SMS setup<sup>[62]</sup>

$|\text{FFT}(\Delta P_{\nu}(\tau))|$ 。同理,移除被测颗粒,背景场的功率谱密度也能同样测得。将  $S_{\nu}(\omega)$  与背景谱的结果相除做归一化处理,以将纳米粒子的等离子体共振谱从背景谱中分离出来,从而一次性得到消光截面谱。

这种相干 FT-SMS 的组合提供了一个快速的消光截面的测量方案。文献[62]利用该方法实验测定了 41 nm 长的纳米棒,得到其等离子体共振中心为 1.6 eV,消光截面为 3500 nm<sup>2</sup>,这与数值模拟的结果吻合得很好。该方法的时间延迟调节还可用于绘制瞬态电场的时间演化<sup>[65-67]</sup>。

#### 4.2 与共路干涉仪相结合

共路干涉仪是两干涉光束沿着相同的路径传播的干涉仪,其共路的特性能归一化环境振动。最近, Husnik 等<sup>[63,68]</sup>提出 SMS 技术与共路干涉仪的结合,并证明可以分离消光截面中的散射和吸收截面(图 8)。在这个装置中,沃拉斯顿棱镜将圆偏振分为两个相互垂直的线偏振,出射夹角 0.25°,再由物镜的空间傅里叶变换将空间分离的两束光聚焦在样品上。只有一个焦点与纳米天线相互作用,另一个被移位了 40 μm,作为干涉光束。两个焦点的位置均由压电控制扫描振镜

做  $x$  方向调制。两个光束随后通过第二个沃拉斯顿棱镜转换成一个椭圆偏振光(没有颗粒时为圆偏振光)。第三个沃拉斯顿棱镜将椭圆偏振分为与入射成 45°角正交的两束线偏振光,并被两个锁相放大器分别探测。当两光束中无颗粒时,两探测器读数之和记为  $P_{\Sigma}$ ,为背景信号。当样品在一个光束的焦点处时,两探测器读数之和、差分别记为  $dP_{\Sigma}$  和  $dP_{\Delta}$ ,可分别得消光截面(散射和吸收截面之和)和散射截面。分别为  $\sigma_{\text{ext}} = \frac{1}{\pi} \lambda^2 \text{Re}(X)$  和  $\sigma_{\text{sc}} = \frac{2}{3\pi} \lambda^2 [\text{Re}^2(X) + \text{Im}^2(X)]$ ,其中  $X$  为散射光在正透射方向的振幅,满足  $\text{Re}(X) = \frac{\pi^2 \omega_0^2}{\lambda^2} \frac{\sqrt{2}}{\xi} \frac{dP_{\Sigma}}{P_{\Sigma}}$ ,  $\text{Im}(X) = \frac{\pi^2 \omega_0^2}{\lambda^2} \frac{\sqrt{2}}{\xi} \frac{dP_{\Delta}}{P_{\Sigma}}$ ,  $\lambda$ 、 $\omega_0$  和  $\xi$  分别为波长、束腰半径和光路校准因子<sup>[63]</sup>。

为检验这种与共路干涉仪结合的方法,文献[63]以一组从直偶极子天线到开口谐振环过渡的颗粒为例,将传统 SMS 技术只能测量消光截面改进为可同时测量其散射、吸收和消光截面光谱,得到了被测的不同形态颗粒的 3 个截面谱的变化,并与理论结果对比,验证了方法的准确可行。

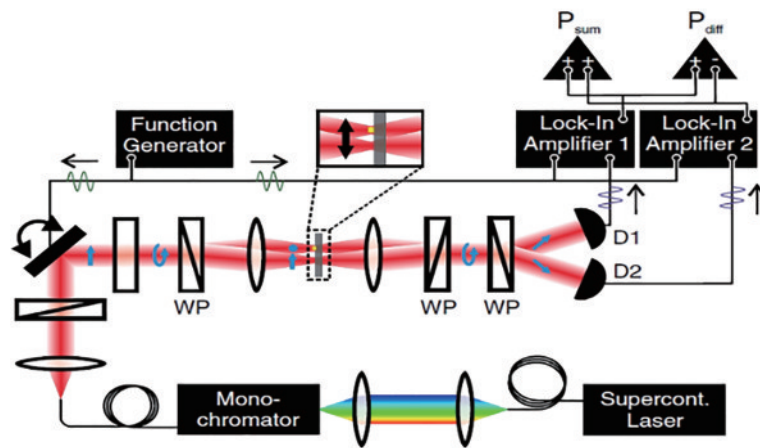


图 8 利用共路干涉仪分离消光截面谱中散射和吸收强度的实验结构图<sup>[63]</sup>

Fig. 8 Experimental setup for separation of scattering and absorption cross section spectra using a common-path interferometer<sup>[63]</sup>

#### 4.3 与非相干成像分析离焦距离相结合

非相干成像可基于点扩展函数分析离焦距离<sup>[69-71]</sup>。阮智超等<sup>[36]</sup>提出 SMS 技术与非相干成像结合的方案,针对 SMS 技术中探测光束在紧聚焦、大发散角下束腰和样品可能出现的随机扰动离焦导致测量变得不稳定这一问题,使样品位置和测量结果在实验中时刻保持高稳定性。具体方法如图 9(a)所示,通过实时分析外设的光阑成像边缘的模糊参数  $B$  来探测出样品位置的微小离焦  $z_s$ ,并提供补偿,满足  $B = \frac{1}{\sigma_g} \sqrt{1 + [R(z_s - z_{\text{max}})]^2}$ ,其中  $z_{\text{max}}$  为光阑在样品面附近清晰成像的轴向位置,  $\sigma_g$  和  $R$  是与非相干成像

系统相关的常数。为了最大化该技术实现的稳定性效果,调整外置光阑的位置至  $z_{\text{max}} = \pm \sqrt{2}/2R$ ,此时模糊参数对离焦的监测最敏感。与传统的 SMS 技术不同,该方法包含探针光束[图 9(a)中从 Laser 出射的光束]和非相干监测光束[图 9(a)从 LED 出射的光束],其中探针光束同时经历了压电平移台的空间调制和斩波器的时间调制,其斩波和振动的差频分量正比于消光截面,且完全不包含监测光分量,使得消光截面的测量完全脱离监测光的干扰。

文献[36]通过实验证明了非相干成像的加入使长时间的测量能免受环境因素波动带来的聚焦不稳定,以 150 nm 直径的金纳米立方体为例,消光截面测量的不确定度比以前的报告小一个数量级<sup>[19]</sup>[图 9(b)、



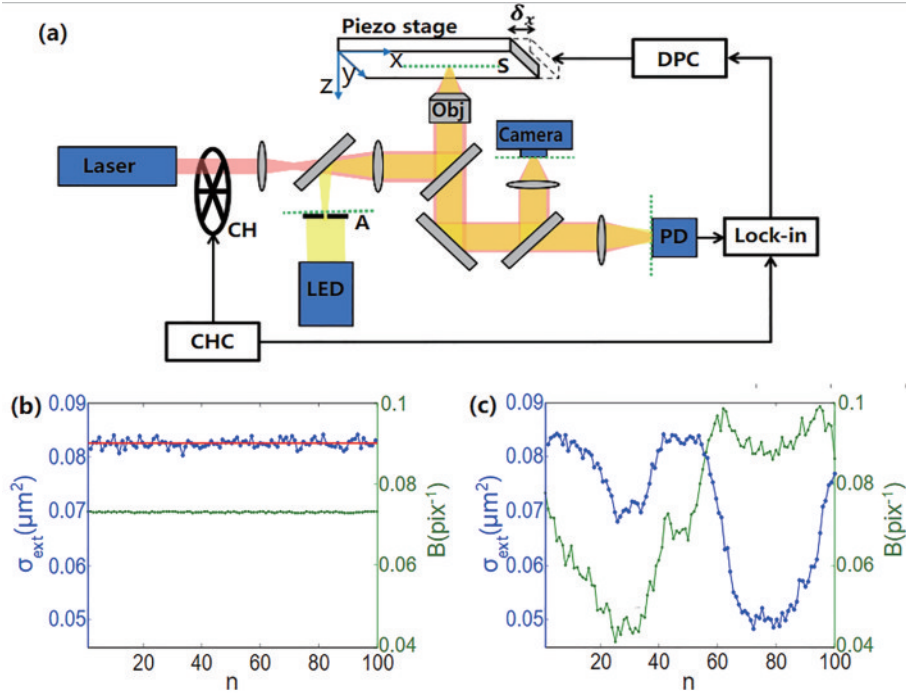


图9 SMS技术与非相干成像结合的方案<sup>[36]</sup>。(a)SMS技术与非相干成像结合的方案实验光路示意图;(b)和(c)分别为监测光反馈离焦和无反馈离焦的消光截面稳定性效果对比

Fig. 9 SMS technique combined with incoherent imaging system<sup>[36]</sup>. (a) Schematic of SMS technology combined with incoherent imaging; (b), (c) comparison of stability effects of extinction cross section with and without defocus feedback

9(c)]。对于纳米传感这一SMS技术目前被广泛应用的方

## 5 SMS技术的应用

本节介绍SMS技术的应用,待测对象以单个金属纳米颗粒为例,利用SMS技术测量材料的表面等离子体共振特性,实现对其物理和化学性质的表征<sup>[2,33,72-73]</sup>。本节先介绍等离子体共振的洛伦兹线型与材料的关系,再依次介绍颗粒的消光截面谱线型与颗粒的尺寸、环境、材料化学性质关系的一系列探测工作。这些工作均证明了利用SMS技术精确测量单个金属纳米颗粒的消光截面的方案在纳米尺度表征上具有重要的意义。

### 5.1 等离子体共振变化规律

金属纳米颗粒会对一定波段的电磁波响应而产生局域表面等离激元共振(LSPR)<sup>[2]</sup>,其共振峰值波长、强度和光谱形状取决于纳米颗粒的组成、形态和环境<sup>[72-73]</sup>。SMS技术可以测量单个纳米粒子的光谱,实现对单一颗粒的大小、形状以及周围环境的表征,同时避免了平均效应弱化这种准确表征的特性<sup>[2]</sup>。因此其被广泛应用于纳米尺度材料形态的探测和分辨。

对于尺寸远小于波长量级的纳米金属颗粒,可假设颗粒所在的电磁场均匀分布,其等离子体共振可以看作是纯偶极电子响应,因此对于常见的金属纳米球、

椭球等的消光截面谱在频率域中为准洛伦兹线型,它可由共振频率 $\Omega_R$ 、共振区域 $\Xi$ 和共振线宽 $\Gamma$ 这些独立变量<sup>[8,74]</sup>描述,写为

$$\sigma_{\text{ext}}(\omega) = \Xi \frac{\Gamma / (2\pi)}{(\omega - \Omega_R)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (5)$$

式中, $\Gamma$ 在物理上称为总阻尼率,是在光照射下材料的原子跃迁到激发态寿命的倒数,包含辐射和非辐射阻尼,写为

$$\Gamma = \Gamma_r + \Gamma_{\text{nr}} = \Gamma_r + \Gamma_{\text{ib}} + \gamma_0 + 2g_s \frac{V_F}{D_{\text{eq}}}, \quad (6)$$

式中: $\Gamma_r$ 为辐射阻尼,通过与光耦合反映表面等离子体弛豫<sup>[75]</sup>; $\Gamma_{\text{nr}}$ 为非辐射阻尼,是表面等离子体衰变为单电子激发而引起,包含非辐射展宽的带间贡献 $\Gamma_{\text{ib}}$ 和传导电子的光学散射率(阻尼) $\gamma$ 之和<sup>[50,76-77]</sup>。而 $\gamma$ 又包含了同种材料体块光散射率 $\gamma_0$ 和由于电子量子限制的颗粒大小相关的分量 $\gamma_s = 2g_s \frac{V_F}{D_{\text{eq}}}$ 之和,其中

$D_{\text{eq}}$ 为球、椭球沿偏振方向的等效直径, $V_F$ 与 $g_s$ 分别是金属费米速度和比例系数。值得注意的是式(6)最后一项与颗粒等效直径 $D_{\text{eq}}$ 成反比<sup>[75-76,78]</sup>。另外,共振中心频率 $\Omega_R$ 由约束条件 $L_i \epsilon_1(\Omega_R) + (1 - L_i) \epsilon_m = 0$ 获得,说明其取决于纳米颗粒的介电常数实部( $\epsilon_1$ )、形态( $L_i$ ,一般的椭球体颗粒 $i$ 轴的尺寸因子)和环境介电常数 $\epsilon_m$ <sup>[74]</sup>。最后,共振面积 $\Xi$ 满足 $\Xi = \pi V \epsilon_m^{3/2} \Omega_R^4 / (2cL_i^2 \omega_p^2)$ <sup>[74]</sup>,与粒子的体积 $V$ 成正比,且和

环境的折射率、金属等离子体共振频率( $\omega_p$ )、颗粒形态、共振中心频率相关<sup>[78]</sup>。由这些等离子体共振变化规律的理论,消光截面谱中表面等离子体共振可以很好地表征颗粒的尺寸形状和环境的影响,并可以适应于多种样品及环境种类。

## 5.2 纳米结构形态影响的研究

对于金属颗粒的尺寸,为简化问题使用对称的球形颗粒,同时在待测颗粒周围封装一种折射率稳定的材料,以控制颗粒周围环境均匀并免受氧化或受界面阻尼影响<sup>[79,80]</sup>。例如图 10(a)由二氧化硅包裹控制了局部环境的金纳米球(Ag@SiO<sub>2</sub>),单个粒子的实验消

光光谱在频率域符合准洛伦兹线型,其可以由式(5)拟合<sup>[79]</sup>。文献[79]首先检查确认纳米粒子的椭球率轻微,其对沿长轴和短轴偏振光的消光光谱区别微弱[图 10(b)的圆点和正方形标注的光谱,其中点线、实线、虚线分别为实验、仿真、理论结果],纵横比达 0.97,可入射非偏振光并以等效直径  $D_{eq}$  的理想球体来代替分析。由图 10(c)的测量结果显示,在  $D_{eq}$  小于 25 nm 的小尺寸范围内,光谱拟合的阻尼率  $\Gamma$  随  $1/D_{eq}$  线性变化,满足式(6),其中线性拟合如图 10(c)虚线所示,拟合系数  $g_s = 0.7$ 、 $\Gamma_r + \Gamma_{ib} + \gamma_0 = 0.125$  eV。

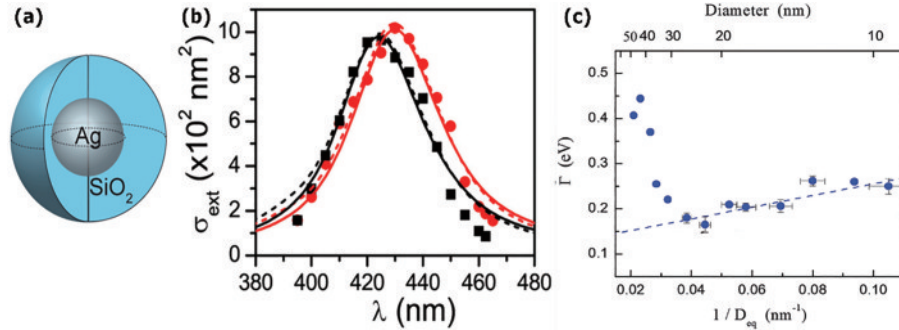


图 10 纳米结构形态尺寸与光谱关系<sup>[79]</sup>。(a)被测的环境受控的 Ag@SiO<sub>2</sub> 颗粒的示意图;(b)由 SMS 技术测量的该颗粒的消光截面谱;(c)小尺寸单个 Ag@SiO<sub>2</sub> 颗粒消光截面谱  $\Gamma$  随  $D_{eq}$  的倒数的线性变化

Fig. 10 Relationship between size of nanostructure and its spectrum<sup>[79]</sup>. (a) Diagram of environment-controlled Ag@SiO<sub>2</sub> particle; (b) extinction cross section spectrum of particle measured by SMS technique; (c) linear dependence of extinction cross section spectrum  $\Gamma$  of small size single Ag@SiO<sub>2</sub> particle on inverse of  $D_{eq}$

进一步,对非对称明显的颗粒如纳米棒<sup>[81]</sup>或纳米双锥体<sup>[43]</sup>,在不同线偏振方向下会得到不同的  $\gamma_0$ ,从而测量其纵横比  $\eta$ ,可由  $\Delta\lambda_{SPR} = -\frac{54}{15}(1-\eta)\epsilon_m / \left(\frac{\partial\epsilon_1}{\partial\lambda}\right)_{\lambda_{SPR}}$  描述共振波长的偏振变化<sup>[33,82]</sup>。如图 11(a)测量了等效直径为 17.6 nm 的椭球其沿长、短轴方向线偏振的共振波长分别为 550 nm 和 530 nm,尺寸纵横比为 0.92<sup>[82]</sup>。当纵横比小于 0.5 时,图 11(b)为长度  $L =$

50 nm 的纳米棒,长轴的纵向共振(共振波长约 640 nm)与短轴的共振(共振波长约 525 nm)几乎不重合,强度之比超过  $10^2$ 。共振强度与入射偏振角的关系满足  $\sigma_{ext}(\alpha; \lambda) = \sigma_{ext, //}(\lambda) \cos^2(\alpha - \alpha_L) + \sigma_{ext, \perp}(\lambda) \sin^2(\alpha - \alpha_L)$ ,其中  $\alpha$  和  $\alpha_L$  分别为光线偏振角和颗粒长轴方向角<sup>[81]</sup>,因此长轴方向共振也可以通过周期性的偏振调制的方式(表 1 中分类 2)获得。

纳米尺度的形态的检测同理可实现化学反应监

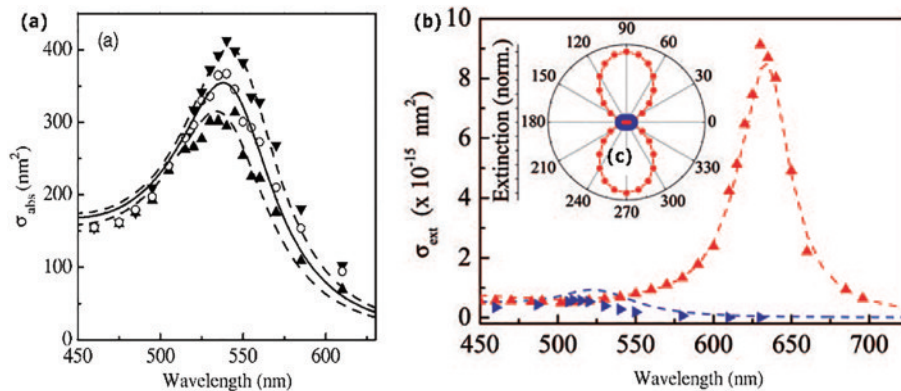


图 11 非对称颗粒不同方向偏振光光谱对比。(a)单个椭圆金纳米颗粒的吸收(约等于消光)截面谱<sup>[82]</sup>;

(b)单个金纳米棒的消光截面谱<sup>[81]</sup>

Fig. 11 Comparison of polarized light spectra in different directions for asymmetric particles. (a) Absorption cross section spectra (approximately equal to extinction) of a single elliptical gold nanoparticle<sup>[82]</sup>; (b) extinction cross section spectra of a single gold nanorod<sup>[81]</sup>

测,其中氧化过程是常规且值得关注的。SMS技术的监测可以用来深入探究材料氧化的机制及其相应环境的影响,包括形态转变、多层壳结构等<sup>[83-85]</sup>。例如银纳米球在氧化过程中形成尺寸逐渐增大的围绕银核的氧化壳<sup>[83]</sup>,监测颗粒消光截面谱呈现共振线宽增加和频率红移,分别说明了该氧化过程对应光学响应的两步时间演化,前者是光照下表面等离子体共振的阻尼加宽,后者是氧化壳生长。而银纳米球在空气中被污染形成的Ag<sub>2</sub>S壳会呈现出与氧化壳对应峰值不同的共振<sup>[86]</sup>。基于氧化、污染的光谱变化特性,可进一步借助SMS技术监测来主动调控材料。例如探测颗粒的光敏性,用于在受控的光照射下主动控制纳米颗粒的形状和大小<sup>[87-88]</sup>。又如探测光致变色,通过颗粒的氧化或还原,在不同波段光的作用下其颜色发生可逆变化<sup>[89-91]</sup>。再如探测纳米银在二氧化硅基底上、高湿度下几周后能生出新的更小的纳米银颗粒<sup>[92]</sup>。

### 5.3 纳米结构局域环境探测

要实现利用纳米结构共振来表征纳米尺度的环境,需要定量研究介质环境对纳米颗粒消光光谱的影响。目前有很多工作将SMS技术的实验结果与数值理论相验证,一般通过改变颗粒所处的周围液态、气态环境物质来探究,并更进一步将其量化以衡量纳米结构局域环境与其等离子体共振峰的关系。

以金纳米棒为例作为研究对象,得到单个纳米棒的光学特性与局域环境的关系<sup>[33,93]</sup>。如图12所示,圆、方、菱形、三角分别对应空气、水、硅、20 nm厚的水层这几种环境介质情况,图中左边的4条曲线为裸纳米棒,右边的4条曲线为纳米棒有额外的硅层包覆以控制相对稳定的纳米尺度环境作为对照。可以验证裸纳米棒受环境介质影响明显,而硅包覆的颗粒则结果保持基本不变。这反映了实际情况下颗粒常见的表面残留溶剂、表面活性剂分子或湿度变化情况对测量的影响<sup>[30]</sup>。以此,SMS技术也可作为一种局域环境的纳米探针<sup>[40,93-95]</sup>。

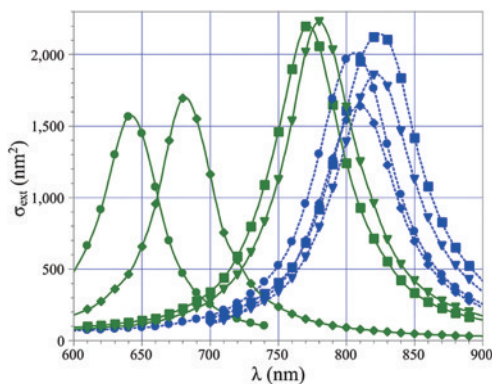


图12 不同环境下裸纳米棒和被硅封装的纳米棒的光谱比较<sup>[93]</sup>  
Fig. 12 Spectra comparison of bare nanorods and silicon-coated nanorods in different environments<sup>[93]</sup>

为了定量描述局域环境与等离子体共振的关系,定义共振峰波长与介质折射率的梯度  $m = \frac{d\lambda_{\text{LSPR}}}{dn}$  (nm·RIU<sup>-1</sup>) 为灵敏度<sup>[96-97]</sup>。Raschke等<sup>[98]</sup>将生物素修饰在金纳米颗粒表面,当生物素与链霉亲和素发生识别后,由于表面微环境改变导致金纳米颗粒表面的折射率变化,从而通过监测单个金纳米颗粒的等离子体共振信号变化实现了监测该生物分子识别的过程。Medeghini等<sup>[99]</sup>提出利用纳米颗粒的共振谱与其环境高压的响应关系,实现主动调节和精确控制金属纳米粒子的等离子体响应。Rye等<sup>[100]</sup>利用该定义对处理后光学响应稳定的单个纳米双锥体研究了其在空气、水和甘油混合物中的LSPR峰的位移,得到变化的液体下双锥体共振波长与介质折射率敏感度  $m$  为 224 (nm·RIU<sup>-1</sup>)。

这种利用环境折射率影响颗粒共振频率的方案,可以开辟等离子体生物传感领域。常见的探针颗粒为纳米棒、纳米双锥体和核壳结构等,测量时根据不同的工作选取不同尺寸和波段<sup>[43,96-97,100-103]</sup>。这个方面的应用十分广泛,如分析颗粒周围的流体环境或颗粒吸附的生物分子<sup>[96-100]</sup>。这种对单个纳米颗粒的环境状态或吸附情况进行的精准传感,不仅可避免大量颗粒的平均效应,而且仅需极微量的待分析物即可实行检验,节省了材料。

### 5.4 纳米结构能量耦合与转移

单个纳米结构间的能量耦合是另一个用于光学传感的有利工具。等离子体共振来源于传导电子的集体振荡,这具有偶极性。而对于两个间距仅纳米级别的金属颗粒,其相互作用使每个颗粒不能被认为是类偶极子,它们不仅受到入射光电场的极化,还由于表面电荷分布的相互静电作用出现振荡偶极子诱导另一个粒子上电场的现象,即会出现每个极化粒子所产生的近场明显不均匀的结果<sup>[104-105]</sup>。

对于几乎相互接触的粒子对形成的二聚体,能量耦合现象会导致一个复杂的光学响应,这有很大的探究意义和利用价值<sup>[106-107]</sup>。Marhaba等<sup>[105]</sup>利用SMS技术观察到偶极共振峰随着两粒子表面最小间距  $d$  的增加改变了粒子对之间的耦合从而红移。发现从  $d=3$  nm 开始该粒子对消光光谱在短波长一侧出现一个额外的四极共振峰,它随  $d$  的减小而红移并增强(图13,虚线箭头为红移趋势)。另外当入射光场偏振方向垂直粒子对连线时,激发得到的光谱几乎与粒子间距无关,共振强度也很弱。Pellarin等<sup>[104]</sup>使用SMS技术得出该现象是由于整体的偶极子辐射模式与间隙处的强局域模式之间发生了破坏性干涉,从而形成Fano共振。在进一步克服了材料控制合成的困难的情况下,粒子对被拓展到两种不同金属粒子形成的异质二聚体<sup>[108-109]</sup>。如Au与Ag@SiO<sub>2</sub>二聚体对沿二聚体轴方向偏振光的消光截面谱与两个粒子的间距有关,

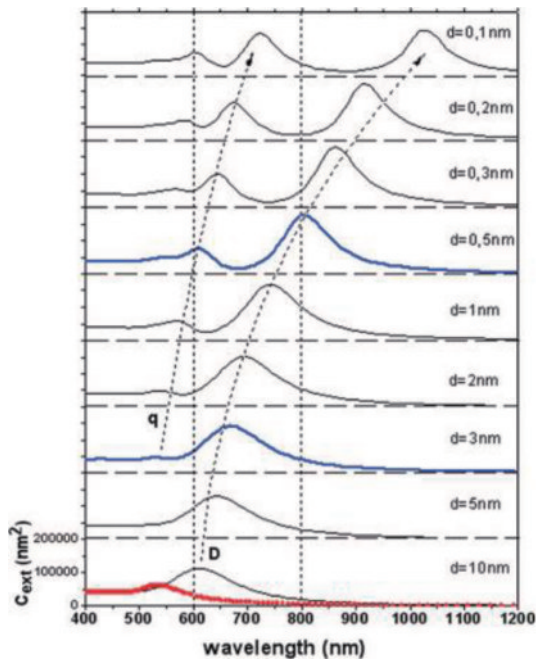


图 13 一对金球( $R=50$  nm)的消光光谱  $c_{\text{ext}}$  (光偏振方向沿二聚体轴)与  $d$  的关系(周围介质折射率为 1.15)<sup>[105]</sup>

Fig. 13 Relationship between extinction cross section spectrum  $c_{\text{ext}}$  and  $d$  of a pair of gold spheres ( $R=50$  nm, light polarization along dimer axis, and refractive index of surrounding medium is 1.15)<sup>[105]</sup>

当被连接的球间距超过 50 nm 时,相互作用基本消失,结果接近孤立的银和金球的共振谱直接叠加<sup>[109]</sup>。

这种特性的一个强大的应用领域是针对目标分子等监测生化反应。目前有大量测量该性质的实验方法,只是其中很多尚未使用 SMS 技术。例如 Jain、Bachelier 等<sup>[106, 110, 111]</sup>利用一对金属纳米粒子的等离子体共振耦合与其间距的关系来监测连接该粒子的链霉素亲和素与生物素的识别,例如由 DNA 连接的金和银球体,其两个共振峰结果表明,在距离较近时可实现对 DNA 分子长度的探测监测、DNA 链的酶切或凋亡过程<sup>[109, 112-113]</sup>,这些被认为是一种用等离子体共振耦合实现的“纳米标尺”。类似的“标尺”还被用于化学反应过程监测,例如实现对铜离子的选择性传感<sup>[114]</sup>等。

## 6 总结和展望

SMS 技术能提供高精度的单个颗粒的光谱测量,以此结合电子显微镜或原子力显微镜可使研究对象的形态被准确地测定,即对单纳米物体做精确的特征或辨识。对此尚值得进一步发展的是待测颗粒多参数拟合的问题。目前一般仅借助电子显微镜对其尺寸形态做测定,但往往还存在其他多种不确定参量,例如环境折射率的不确定导致只有将金属纳米粒子封装在受控环境中才能获得其消光光谱确定的重复性,长时间后颗粒形态变化和氧化情况无法通过电子显微镜来精准确定等。因此,SMS 技术的一个发展方向是如何

更集成更快速地通过将不同光学方法与 SMS 技术相结合,以实现对待测颗粒多个自由度的同时表征和定量测量。

另一方面,SMS 技术是一种精确度高的线性纳米探针,可用来探测材料的非线性过程。最基础的是监测材料与另一光束的三阶非线性过程,进而通过两者的时间延迟来测量非线性过程的超快时间分辨。这些方法也被用于研究纳米物体的振动响应以及能量再分配过程,从而获得粒子与环境耦合的信息。然而对于其线性光响应,还需要精确了解颗粒与环境的多种变量,例如与衬底的接触状态、氧化层的存在和尺寸等。这些变量的准确测定有助于进一步优化非线性能量传递的建模。

此外,SMS 技术表征纳米粒子的这一用途在未来还可以尝试更广泛地应用于各种生物化学领域。特别是金属纳米颗粒,它们在 SMS 技术成熟之前就已在光分析化学中利用其他探测手段得到广泛应用,如光电器件、传感、成像、生化反应的监测、粒子或生物大分子的鉴别、光热癌症治疗等。而借助 SMS 技术来代替传统的大量纳米颗粒测量的方式,其优势是可以仅使用很小的待测物计量,即获得很高的测量精确度,还能区分个体差异以免受平均效应影响。在解决了纳米探针颗粒与被测结构结合制备不成熟的困难后,将来有机会更广泛地将单个纳米颗粒作为探针,在纳米尺寸上提供生物化学传感。利用这一系列特性和优势,SMS 技术将存在广阔的发展前景和应用空间。

## 参 考 文 献

- [1] Moriarty P. Nanostructured materials[J]. Reports on Progress in Physics, 2001, 64(3): 297-381.
- [2] Kreibig U, Vollmer M. Optical properties of metal clusters[M]. Heidelberg: Springer, 1995.
- [3] Hartland G V. Optical studies of dynamics in noble metal nanostructures[J]. Chemical Reviews, 2011, 111(6): 3858-3887.
- [4] Zijlstra P, Orrit M. Single metal nanoparticles: optical detection, spectroscopy and applications[J]. Reports on Progress in Physics, 2011, 74(10): 106401.
- [5] Husnik M, Klein M W, Feth N, et al. Absolute extinction cross-section of individual magnetic split-ring resonators[J]. Nature Photonics, 2008, 2(10): 614-617.
- [6] Willets K A, van Duyne R P. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing[J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2007, 58: 267-297.
- [7] Lee K S, El-Sayed M A. Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(39): 19220-19225.
- [8] Krenn J R, Dereux A, Weeber J C, et al. Squeezing the optical near-field zone by plasmon coupling of metallic nanoparticles[J]. Physical Review Letters, 1999, 82(12): 2590-2593.

- [9] Rang M, Jones A C, Zhou F, et al. Optical near-field mapping of plasmonic nanoprisms[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3357-3363.
- [10] Berciaud S, Cognet L, Lounis B. Luminescence decay and the absorption cross section of individual single-walled carbon nanotubes[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(7): 077402.
- [11] Schultz S, Smith D R, Mock J J, et al. Single-target molecule detection with nonbleaching multicolor optical immunolabels[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2000, 97(3): 996-1001.
- [12] Hu M, Novo C, Funston A, et al. Dark-field microscopy studies of single metal nanoparticles: understanding the factors that influence the linewidth of the localized surface plasmon resonance[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(17): 1949-1960.
- [13] Anderson L J E, Mayer K M, Fraleigh R D, et al. Quantitative measurements of individual gold nanoparticle scattering cross sections[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(25): 11127-11132.
- [14] Dorfmüller J, Vogelgesang R, Khunsin W, et al. Plasmonic nanowire antennas: experiment, simulation, and theory[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(9): 3596-3603.
- [15] Boyer D, Tamarat P, Maali A, et al. Photothermal imaging of nanometer-sized metal particles among scatterers[J]. *Science*, 2002, 297(5584): 1160-1163.
- [16] Berciaud S, Cognet L, Blab G A, et al. Photothermal heterodyne imaging of individual nonfluorescent nanoclusters and nanocrystals[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93(25): 257402.
- [17] Berciaud S, Lasne D, Blab G A, et al. Photothermal heterodyne imaging of individual metallic nanoparticles: theory versus experiment[J]. *Physical Review B*, 2006, 73(4): 045424.
- [18] Gaiduk A, Ruijgrok P V, Yorulmaz M, et al. Detection limits in photothermal microscopy[J]. *Chemical Science*, 2010, 1(3): 343-350.
- [19] Arbouet A, Christofilos D, del Fatti N, et al. Direct measurement of the single-metal-cluster optical absorption [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93(12): 127401.
- [20] Billaud P, Huntzinger J R, Cottancin E, et al. Optical extinction spectroscopy of single silver nanoparticles[J]. *The European Physical Journal D*, 2007, 43(1/2/3): 271-274.
- [21] Billaud P, Marhaba S, Cottancin E, et al. Correlation between the extinction spectrum of a single metal nanoparticle and its electron microscopy image[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(4): 978-982.
- [22] Alivisatos P. The use of nanocrystals in biological detection[J]. *Nature Biotechnology*, 2004, 22(1): 47-52.
- [23] McFarland A D, van Duyne R P. Single silver nanoparticles as real-time optical sensors with zeptomole sensitivity[J]. *Nano Letters*, 2003, 3(8): 1057-1062.
- [24] Stoll T, Maioli P, Crut A, et al. Advances in femto-nano-optics: ultrafast nonlinearity of metal nanoparticles [J]. *The European Physical Journal B*, 2014, 87(11): 260.
- [25] Crut A, Maioli P, del Fatti N, et al. Optical absorption and scattering spectroscopies of single nano-objects[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(11): 3921-3956.
- [26] Andrade L H F, Laraoui A, Vomir M, et al. Damped precession of the magnetization vector of superparamagnetic nanoparticles excited by femtosecond optical pulses[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(12): 127401.
- [27] Crut A, Maioli P, del Fatti N, et al. Acoustic vibrations of metal nano-objects: time-domain investigations[J]. *Physics Reports*, 2015, 549: 1-43.
- [28] Lindfors K, Kalkbrenner T, Stoller P, et al. Detection and spectroscopy of gold nanoparticles using supercontinuum white light confocal microscopy[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93(3): 037401.
- [29] Bohren C F, Huffman D R. *Absorption and scattering of light by small particles*[M]. John Wiley & Sons, 2008.
- [30] Tcherniak A, Ha J W, Dominguez-Medina S, et al. Probing a century old prediction one plasmonic particle at a time[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(4): 1398-1404.
- [31] van Dijk M A, Tchebotareva A L, Orrit M, et al. Absorption and scattering microscopy of single metal nanoparticles[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2006, 8(30): 3486-3495.
- [32] Bréchnignac C, Houdy P, Lahmani M. *Nanomaterials and nanochemistry*[M]. Heidelberg: Springer, 2008.
- [33] Muskens O L, Billaud P, Broyer M, et al. Optical extinction spectrum of a single metal nanoparticle: quantitative characterization of a particle and of its local environment[J]. *Physical Review B*, 2008, 78(20): 205410.
- [34] Christofilos D, Blancon J C, Arvanitidis J, et al. Optical imaging and absolute absorption cross section measurement of individual nano-objects on opaque substrates: single-wall carbon nanotubes on silicon[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(9): 1176-1181.
- [35] Blancon J C, Paillet M, Tran H N, et al. Direct measurement of the absolute absorption spectrum of individual semiconducting single-wall carbon nanotubes [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2542.
- [36] Ying Q W, Zhang J H, Zhang H L, et al. Highly stable measurement for nanoparticle extinction cross section by analyzing aperture-edge blurriness[J]. *Optics Express*, 2021, 29(11): 16323-16333.
- [37] Devadas M S, Li Z M, Major T A, et al. Detection of single gold nanoparticles using spatial modulation spectroscopy implemented with a galvo-scanning mirror system[J]. *Applied Optics*, 2013, 52(32): 7806-7811.
- [38] Fairbairn N, Light R A, Carter R, et al. Spatial modulation microscopy for real-time imaging of plasmonic nanoparticles and cells[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(15): 3015-3017.
- [39] Oudjedi L, Parra-Vasquez A N G, Godin A G, et al. Metrological investigation of the (6, 5) carbon nanotube absorption cross section[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(9): 1460-1464.
- [40] Muskens O, Christofilos D, Fatti N D, et al. Optical response of a single noble metal nanoparticle[J]. *Journal*

- of Optics A: Pure and Applied Optics, 2006, 8(4): S264-S272.
- [41] Steinbach G, Pomozi I, Zsiros O, et al. Imaging anisotropy using differential polarization laser scanning confocal microscopy[J]. *Acta Histochemica*, 2009, 111(4): 317-326.
- [42] Carey C R, LeBel T, Crisostomo D, et al. Imaging and absolute extinction cross-section measurements of nanorods and nanowires through polarization modulation microscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(38): 16029-16036.
- [43] Lombardi A, Loumagne M, Crut A, et al. Surface plasmon resonance properties of single elongated nano-objects: gold nanopyramids and nanorods[J]. *Langmuir*, 2012, 28(24): 9027-9033.
- [44] Lilley G, Unterrainer K. Rotating polarization spectroscopy for single nano-antenna characterization[J]. *Optics Express*, 2013, 21(25): 30903-30910.
- [45] del Fatti N, Vallée F. Ultrafast optical nonlinear properties of metal nanoparticles[J]. *Applied Physics B*, 2001, 73(4): 383-390.
- [46] Voisin C, Christofilos D, Loukakos P A, et al. Ultrafast electron-electron scattering and energy exchanges in noble-metal nanoparticles[J]. *Physical Review B*, 2004, 69(19): 195416.
- [47] Muskens O L, del Fatti N, Vallée F. Femtosecond response of a single metal nanoparticle[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(3): 552-556.
- [48] Baida H, Crut A, Maioli P, et al. Optical detection and femtosecond spectroscopy of a single nanoparticle[J]. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, 2(3): 035011.
- [49] Baida H, Mongin D, Christofilos D, et al. Ultrafast nonlinear optical response of a single gold nanorod near its surface plasmon resonance[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(5): 057402.
- [50] del Fatti N, Voisin C, Achermann M, et al. Nonequilibrium electron dynamics in noble metals[J]. *Physical Review B*, 2000, 61(24): 16956-16966.
- [51] Aeschlimann M, Bauer M, Bayer D, et al. Adaptive subwavelength control of nano-optical fields[J]. *Nature*, 2007, 446(7133): 301-304.
- [52] MacDonald K F, Sámson Z L, Stockman M I, et al. Ultrafast active plasmonics[J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(1): 55-58.
- [53] Voisin C, Christofilos D, Del F N, et al. Size-dependent electron-electron interactions in metal nanoparticles[J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85(10): 2200-2203.
- [54] Arbouet A, Voisin C, Christofilos D, et al. Electron-phonon scattering in metal clusters[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 90(17): 177401.
- [55] del Fatti N, Flytzanis C, Vallée F. Ultrafast induced electron-surface scattering in a confined metallic system [J]. *Applied Physics B*, 1999, 68(3): 433-437.
- [56] Juvé V, Crut A, Maioli P, et al. Probing elasticity at the nanoscale: terahertz acoustic vibration of small metal nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(5): 1853-1858.
- [57] Hodak J H, Henglein A, Hartland G V. Size dependent properties of Au particles: coherent excitation and dephasing of acoustic vibrational modes[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, 111(18): 8613-8621.
- [58] Rouxel R, Diego M, Medeghini F, et al. Ultrafast thermo-optical dynamics of a single metal nano-object[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(28): 15625-15633.
- [59] Baffou G, Quidant R. Thermo-plasmonics: using metallic nanostructures as nano-sources of heat[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7(2): 171-187.
- [60] Vella A, Shinde D, Houard J, et al. Optothermal response of a single silicon nanotip[J]. *Physical Review B*, 2018, 97(7): 075409.
- [61] Bergamini L, Chen B G, Traviss D, et al. Single-nanoantenna driven nanoscale control of the VO<sub>2</sub> insulator to metal transition[J]. *Nanophotonics*, 2021, 10(14): 3745-3758.
- [62] Kollmann H, Esmann M, Witt J, et al. Fourier-transform spatial modulation spectroscopy of single gold nanorods[J]. *Nanophotonics*, 2018, 7(4): 715-726.
- [63] Husnik M, Linden S, Diehl R, et al. Quantitative experimental determination of scattering and absorption cross-section spectra of individual optical metallic nanoantennas[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(23): 233902.
- [64] Li C, Krachmalnicoff V, Bouchon P, et al. Near-field and far-field thermal emission of an individual patch nanoantenna[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121(24): 243901.
- [65] Vasa P, Pomraenke R, Cirmi G, et al. Ultrafast manipulation of strong coupling in metal-molecular aggregate hybrid nanostructures[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(12): 7559-7565.
- [66] Savasta S, Saija R, Ridolfo A, et al. Nanopolaritons: vacuum Rabi splitting with a single quantum dot in the center of a dimer nanoantenna[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(11): 6369-6376.
- [67] Fofang N T, Park T H, Neumann O, et al. Plexcitonic nanoparticles: plasmon-exciton coupling in nanoshell-J-aggregate complexes[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3481-3487.
- [68] Weitemeyer S, Husnik M, Wegener M. Observation of unusual absorption and scattering cross-section line shapes of individual optical double-wire antennas[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(3): 031111.
- [69] Subbarao M, Gurumoorthy N. Depth recovery from blurred edges[C]//*Proceedings CVPR '88: The Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, June 5-9, 1988, Ann Arbor, MI, USA. New York: IEEE Press, 1988: 498-503.
- [70] Subbarao M. On the depth information in the point spread function of a defocused optical system[J]. *Computer Vision Laboratory, Department of Electrical Engineering State University of New York, Stony Brook, NY*, 1990: 11794-2350. <https://www.researchgate.net/profile/M-Subbarao-3/publication/2612507>.

- [71] Hagara M, Kulla P. Edge detection with sub-pixel accuracy based on approximation of edge with erf function [J]. *Radioengineering*, 2011, 20(2): 516-524.
- [72] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, et al. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment[J]. *ChemInform*, 2003, 34(16): 200316243.
- [73] Liz-Marzán L M. Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles[J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2006, 22(1): 32-41.
- [74] Crut A, Maioli P, Vallée F, et al. Linear and ultrafast nonlinear plasmonics of single nano-objects[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter: an Institute of Physics Journal*, 2017, 29(12): 123002.
- [75] Kawabata A, Kubo R. Electronic properties of fine metallic particles. II. plasma resonance absorption[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1966, 21(9): 1765-1772.
- [76] Lermé J, Baida H, Bonnet C, et al. Size dependence of the surface plasmon resonance damping in metal nanospheres[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(19): 2922-2928.
- [77] Knoesel E, Hotzel A, Wolf M. Ultrafast dynamics of hot electrons and holes in copper: Excitation, energy relaxation, and transport effects[J]. *Physical Review B*, 1998, 57(20): 12812-12824.
- [78] Hache F, Ricard D, Flytzanis C. Optical nonlinearities of small metal particles: surface-mediated resonance and quantum size effects[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1986, 3(12): 1647-1655.
- [79] Baida H, Billaud P, Marhaba S, et al. Quantitative determination of the size dependence of surface plasmon resonance damping in single Ag@SiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(10): 3463-3469.
- [80] Juvé V, Cardinal M F, Lombardi A, et al. Size-dependent surface plasmon resonance broadening in nonspherical nanoparticles: single gold nanorods[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(5): 2234-2240.
- [81] Muskens O L, Bachelier G, del Fatti N, et al. Quantitative absorption spectroscopy of a single gold nanorod[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(24): 8917-8921.
- [82] Muskens O L, del Fatti N, Vallée F, et al. Single metal nanoparticle absorption spectroscopy and optical characterization[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(6): 063109.
- [83] Grillet N, Manchon D, Cottancin E, et al. Photo-oxidation of individual silver nanoparticles: a real-time tracking of optical and morphological changes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(5): 2274-2282.
- [84] Ramade J, Cottancin E, Lebeault M A, et al. Environmental plasmonic spectroscopy of silver-iron nanoparticles: chemical ordering under oxidizing and reducing conditions[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(25): 15693-15706.
- [85] 张倩倩, 陈斌, 邢林庄. SiO<sub>2</sub>@Au 核壳结构纳米颗粒光热性质的有限元分析[J]. *中国激光*, 2021, 48(9): 0907001.
- [86] Zhang Q Q, Chen B, Xing L Z. Finite element analysis of photothermal properties of SiO<sub>2</sub>@Au core-shell nanoparticle[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(9): 0907001.
- [87] Wang Y S, Zilli A, Sztranyovszky Z, et al. Quantitative optical microspectroscopy, electron microscopy, and modelling of individual silver nanocubes reveal surface compositional changes at the nanoscale[J]. *Nanoscale Advances*, 2020, 2(6): 2485-2496.
- [88] Jin R, Cao Y W, Mirkin C A, et al. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms[J]. *Science*, 2001, 294(5548): 1901-1903.
- [89] Callegari A, Tonti D, Chergui M. Photochemically grown silver nanoparticles with wavelength-controlled size and shape[J]. *Nano Letters*, 2003, 3(11): 1565-1568.
- [90] Ohko Y, Tatsuma T, Fujii T, et al. Multicolour photochromism of TiO<sub>2</sub> films loaded with silver nanoparticles[J]. *Nature Materials*, 2003, 2(1): 29-31.
- [91] Naoi K, Ohko Y, Tatsuma T. TiO<sub>2</sub> films loaded with silver nanoparticles: control of multicolor photochromic behavior[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(11): 3664-3668.
- [92] Bois L, Chassagneux F, Parola S, et al. Growth of ordered silver nanoparticles in silica film mesostructured with a triblock copolymer PEO-PPO-PEO[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, 182(7): 1700-1707.
- [93] Glover R D, Miller J M, Hutchison J E. Generation of metal nanoparticles from silver and copper objects: nanoparticle dynamics on surfaces and potential sources of nanoparticles in the environment[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(11): 8950-8957.
- [94] Davletshin Y R, Lombardi A, Cardinal M F, et al. A quantitative study of the environmental effects on the optical response of gold nanorods[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(9): 8183-8193.
- [95] Sönnichsen C, Franzl T, Wilk T, et al. Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods[J]. *Physical Review Letters*, 2002, 88(7): 077402.
- [96] Berciaud S, Cognet L, Tamarat P, et al. Observation of intrinsic size effects in the optical response of individual gold nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(3): 515-518.
- [97] Chen H J, Kou X S, Yang Z, et al. Shape- and size-dependent refractive index sensitivity of gold nanoparticles [J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2008, 24(10): 5233-5237.
- [98] Chen H J, Shao L, Woo K C, et al. Shape-dependent refractive index sensitivities of gold nanocrystals with the same plasmon resonance wavelength[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(41): 17691-17697.
- [99] Raschke G, Kowarik S, Franzl T, et al. Biomolecular recognition based on single gold nanoparticle light scattering[J]. *Nano Letters*, 2003, 3(7): 935-938.
- [100] Medeghini F, Hettich M, Rouxel R, et al. High-pressure effect on the optical extinction of a single gold nanoparticle[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(10): 10310-10316.

- bipyramids on a silanized substrate as robust plasmonic sensors for liquid environments[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(34): 16094-16101.
- [101] Liu M Z, Guyot-Sionnest P, Lee T W, et al. Optical properties of rodlike and bipyramidal gold nanoparticles from three-dimensional computations[J]. *Physical Review B*, 2007, 76(23): 235428.
- [102] Peters S M E, Verheijen M A, Prins M W J, et al. Strong reduction of spectral heterogeneity in gold bipyramids for single-particle and single-molecule plasmon sensing[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(2): 024001.
- [103] 热米莱·阿卜来提, 帕尔哈提江·吐尔孙, 郑玉霞, 等. Au 纳米球壳的光热特性分析与优化[J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(7): 0725001.
- Abulaiti R, Tuersun P, Zheng Y X, et al. Analysis and optimization of Au nanoshell photothermal properties[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(7): 0725001.
- [104] Pellarin M, Ramade J, Rye J M, et al. Fano transparency in rounded nanocube dimers induced by gap plasmon coupling[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(12): 11266-11279.
- [105] Marhaba S, Bachelier G, Bonnet C, et al. Surface plasmon resonance of single gold nanodimers near the conductive contact limit[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(11): 4349-4356.
- [106] Jain P K, Huang W Y, El-Sayed M A. On the universal scaling behavior of the distance decay of plasmon coupling in metal nanoparticle pairs: a plasmon ruler equation[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(7): 2080-2088.
- [107] Reinhard B M, Siu M, Agarwal H, et al. Calibration of dynamic molecular rulers based on plasmon coupling between gold nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(11): 2246-2252.
- [108] Lombardi A, Grzelczak M P, Crut A, et al. Optical response of individual Au-Ag@SiO<sub>2</sub> heterodimers[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(3): 2522-2531.
- [109] Sheikholeslami S, Jun Y W, Jain P K, et al. Coupling of optical resonances in a compositionally asymmetric plasmonic nanoparticle dimer[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(7): 2655-2660.
- [110] Sönnichsen C, Reinhard B M, Liphardt J, et al. A molecular ruler based on plasmon coupling of single gold and silver nanoparticles[J]. *Nature Biotechnology*, 2005, 23(6): 741-745.
- [111] Bachelier G, Russier-Antoine I, Benichou E, et al. Fano profiles induced by near-field coupling in heterogeneous dimers of gold and silver nanoparticles[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(19): 197401.
- [112] Reinhard B M, Sheikholeslami S, Mastroianni A, et al. Use of plasmon coupling to reveal the dynamics of DNA bending and cleavage by single EcoRV restriction enzymes[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, 104(8): 2667-2672.
- [113] Jun Y W, Sheikholeslami S, Hostetter D R, et al. Continuous imaging of plasmon rulers in live cells reveals early-stage caspase-3 activation at the single-molecule level[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, 106(42): 17735-17740.
- [114] Shi L, Jing C, Ma D W, et al. Plasmon resonance scattering spectroscopy at the single-nanoparticle level: real-time monitoring of a click reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(23): 6011-6014.