

基于光热效应实现金纳米粒子的聚集及其 SERS 应用

辛坤, 史晓凤*, 张旭, 武忠义, 张子萌, 黄向民, 马君

中国海洋大学青岛市光学光电子重点实验室, 山东 青岛 266100

摘要 为了实现金纳米粒子的高效聚集, 获得高灵敏度的表面增强拉曼散射 (SERS) 基底, 并研究激光对金纳米粒子的光热效应, 搭建了一套集成像、SERS 探测、光捕获为一体的光操控-显微拉曼系统, 通过实验研究了光热效应对溶液中金纳米粒子的作用以及对待测物芘的 SERS 信号增强效应。此外, 利用时域有限差分 (FDTD) 法从理论上计算了金纳米粒子聚集体与单个金纳米粒子的电场增强效果。结果表明: 溶液中的金纳米粒子在热泳力及对流的作用下在石英衬底表面聚集, 聚集速度受外界环境温度的影响; 随着聚集时间延长, 待测物芘的 SERS 信号强度增加, 且其稳定后的 SERS 信号强度比金纳米溶胶基底增强了 15 倍; FDTD 模拟结果表明金纳米粒子聚集体会产生比单个金纳米粒子更高的 SERS 增强因子, 增强因子为 1.30×10^7 。本研究利用光热效应实现了大范围、高效率捕获金纳米粒子的光操控, 该方法可显著提高金纳米粒子的 SERS 效应, 在化学和生物等领域的物质检测分析方面具有较大的应用潜力。

关键词 光谱学; 光捕获; 光热效应; 金纳米粒子聚集体; 表面增强拉曼散射

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.1930001

Aggregation of Gold Nanoparticles Based on Photothermal Effect and Its Application in Surface-Enhanced Raman Scattering

Xin Kun, Shi Xiaofeng*, Zhang Xu, Wu Zhongyi,

Zhang Zimeng, Huang Xiangmin, Ma Jun

Optics and Optoelectronics Laboratory, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100, China

Abstract To achieve efficient aggregation of gold nanoparticles, obtain high-sensitive surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates, and study the photothermal effect of laser on the gold nanoparticles, a set of optical manipulations combined with a micro Raman spectroscopy system was developed, which has the combined functions of micro imaging, SERS detection, and optical manipulation. The influence of the photothermal effect on the gold nanoparticles in a solution and the SERS signal enhancement effect of pyrene were studied. Theoretically, the electric field enhancement effects of aggregated and single gold nanoparticles are calculated using the finite difference time domain (FDTD) method. The results show that the gold nanoparticles in the solution formed aggregates on the surface of the quartz substrate due to the thermophoretic force and convection, and their aggregation speed was affected by the temperature of the environment. The intensity of the SERS signal of the analyte pyrene increased with an increase in the aggregation time, and its stable SERS signal intensity was 15 times stronger than that of the gold colloid solution. FDTD simulation shows that gold nanoparticle aggregates would yield a higher SERS enhancement factor than single gold nanoparticle, the enhancement factor of the aggregates was 1.30×10^7 . This study employed the photothermal effect to achieve optical manipulation of gold nanoparticles (large-scale and high-efficiency capture of gold nanoparticles). This method can significantly improve the SERS effect of gold nanoparticles and has potential in detection and analysis in fields such as chemistry and biology.

Key words spectroscopy; optical manipulation; photothermal effect; gold nanoparticle aggregates; surface-enhanced Raman scattering

OCIS codes 300.6430; 350.4855; 350.5340

收稿日期: 2020-01-06; 修回日期: 2020-04-20; 录用日期: 2020-06-15

基金项目: 国家自然科学基金(40906051, 41476081)、山东省重点研发计划(2016GSF115020, 2019GHY112027)

* E-mail: shixiaofeng@ouc.edu.cn

1 引 言

光可以改变微小物体的运动状态。目前,光与微粒间的相互作用可以分为两大类:光力操控和光热操控^[1]。光力操控基于光镊技术及倏逝波对微粒进行操控,其本质上是利用光梯度力和散射力操控微粒。梯度力指向光强的方向,可以使微粒被捕获在光轴上,而散射力则驱动粒子沿着光轴运动。改变梯度力和散射力的大小,可以实现对微粒的加速、捕获和分离。光热操纵是一种利用光泳现象和温度梯度力来实现大范围操控粒子的方式。液体和气体中悬浮的颗粒对光产生吸收和散射后,颗粒表面的热量分布就会不均匀,从而产生一个驱动粒子运动的力,这种现象叫光泳。1982年,Lewittes等^[2]首次发现可利用光泳力使吸光性颗粒实现悬浮,且光泳可分为正向光泳和逆向光泳。当物体向光面上的能量分布更为集中时,与向光面接触的液体温度也会更高,因此液体分子撞击物体的频率会高于物体背光面上液体分子的撞击频率,导致物体由液体的高温部分(接近光源)向低温部分(远离光源)运动,即正向光泳;若物体背光面上的能量分布更为集中,则物体会发生逆向光泳运动^[3]。同时,液体对光的吸收也会引起液体环境内出现温度梯度,液体中的颗粒会沿着温度梯度的方向运动,一般是从高温区域运动到低温区域。粒子在温度梯度作用下发生的这种迁移叫作热泳、热扩散或者 Ludwig-Soret 效应。该效应是 Ludwig 在 1856 年首次发现的,1879 年 Soret 对该效应进行了研究。目前,该效应已被广泛应用于非金属颗粒捕获和操控的相关研究中^[4]。

表面增强拉曼散射(SERS)是一种高灵敏度、高分辨率的“指纹”光谱技术,该技术已被广泛应用于化学和生物传感的识别和检测上。基底表面形态是 SERS 信号强弱的重要影响因素。研究表明,数个金纳米粒子聚集在一起可以产生大量的粒子连接点,这些连接点也叫作“热点”。在这些“热点”处的金纳米粒子的等离子体耦合会产生很强的局域电磁场,可大幅提高待测分子的 SERS 信号^[5]。与金纳米溶胶基底中单个分散的纳米粒子相比,金纳米粒子聚集可以产生更多的 SERS 增强“热点”,因此更适合作为 SERS 基底^[6-7]。

研究表明,将光操控技术与 SERS 技术相结合可以对目标分子实现高灵敏度的 SERS 探测。但金纳米粒子对光具有低折射率的性质,因此很难利用光镊技术对金纳米粒子实现光捕获。2006 年,

Svedberg 等^[8]首次利用波长远离金属纳米粒子局域表面等离子体共振的近红外激光实现了银纳米粒子(半径 $r \approx 40$ nm)的聚集,形成了纳米聚集体,并检测到了在单个纳米粒子中检测不到的苯硫酚的特征光谱。2012 年,Lin 等^[9]设计了一种特殊的用于捕获银纳米粒子的实验装置,研究了光子晶体腔对银纳米粒子的捕获作用,并检测到了浓度为 1.0×10^{-8} mol/L 苯硫酚。

以上工作皆是基于颗粒对光的散射、吸收和折射产生的散射力和梯度力来实现对金纳米粒子捕获的,但是光力的大小一般只有几飞牛到皮牛,很难实现对金纳米粒子的大范围捕获,捕获效率较低,实验装置复杂且用时长。2002 年,Braun 等^[10]利用光热效应中的热泳损耗以及对流效应实现了对生物分子 DNA 的捕获聚集。2005 年,Braun 小组成员^[11]又利用光热效应捕获了聚苯乙烯球,并形成了聚苯乙烯的二维胶体晶体。2011 年,Xin 等^[12]利用光热效应(即光泳和热泳的共同作用)实现了对介电颗粒的大范围收集和移除。金属纳米粒子对光的吸收、散射、折射等与透明介质粒子不同,激光对两者的光热效应亦不同,这其中仍有大量的研究工作亟待开展^[13-14]。目前,本研究团队还未查阅到利用光热效应对金属纳米粒子进行操控的相关报道。

本研究团队搭建了一套光操控-显微拉曼系统,该系统可以同时实现成像、金纳米粒子聚集、SERS 信号探测的功能,且仅用一束激光就可实现金纳米粒子聚集及 SERS 信号激发,简化了实验装置。本研究团队基于该系统利用光热效应实现了高效、大范围地聚集金纳米粒子,研究了光热效应对金纳米粒子的聚集效果以及外界环境温度对金纳米粒子聚集速度的影响,并以多环芳烃芘为待测物研究了不同聚集时间下达到的增强效果。

2 系统构建

光操控-显微拉曼光路系统的实物如图 1(a)所示。该系统包括信号激发和收集光路、照明光路及成像光路。该系统可同时实现成像、金属纳米粒子操控聚集及 SERS 信号探测。其中,利用光热效应聚集金纳米粒子的操控光及拉曼激发光来自同一台激光器(FC-785-500-MM, $\lambda = 785$ nm, $P_{\max} = 500$ mW)。图 1(b)为该系统的光路图,激光经由入射光纤到达准直透镜,调节光斑的大小使其可完全进入显微物镜的入瞳,尽可能减少激光功率的损耗。激光通过高反镜、带通滤波片、二向色片后到达分束

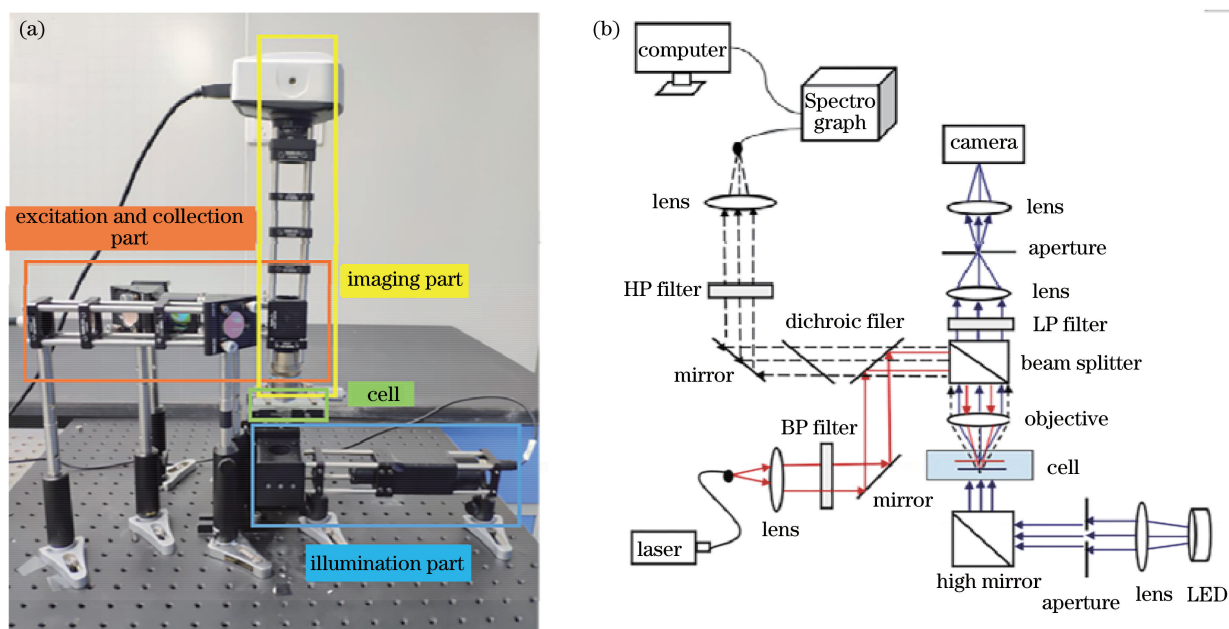


图 1 光操控-显微拉曼光路系统的实物图和光路图。(a)实物图;(b)光路图

Fig. 1 Picture and optical path of optical manipulation micro-SERS spectroscopy system. (a) Picture; (b) optical path

镜(分束镜的透过比与反射比是 3:7),再经分束镜反射后到达显微物镜(数值孔径为 0.70,工作距离为 1.8~2.6 mm)及样品池,在样品池内利用光热效应实现金纳米粒子的聚集以及待测物的 SERS 探测。其中,光热效应对金纳米粒子的作用过程可以通过白光成像光路进行记录。白光成像光路使用透射式照明,采用照度均匀的 LED 阵列白光光源;白光经过准直后到达光阑,光阑的作用是调节样品池的亮度及受照范围。CCD 与物镜之间的光路采用对称平凸透镜加光阑的组合,目的是有效消除像差。通过成像光路拍摄粒子的运动状态,以便对粒子受到的作用力进行定性分析。激光聚焦到样品池后可同时实现金纳米粒子的聚集及 SERS 探测,激发产生的拉曼信号及瑞利散射光按原路返回,经过对称放置的两个二向色镜(消除瑞利散射光)后,通过高反镜、785 nm 高通滤波片及聚焦透镜,最终到达 QE65000 型光谱仪(分辨率为 6 cm^{-1} ,光谱范围为 $0\sim 1800\text{ cm}^{-1}$),实现 SERS 探测。其中,高反镜安装在笼式直角可调反射式安装座内,可保证光束垂直入射到高通滤波片,最大效率地实现滤光及信号收集。

3 实验结果与讨论

3.1 金纳米粒子在溶液中的光热效应

显微物镜聚焦激光使其垂直照射到如图 2(a)所示放置在三维可移动平台上的样品池中,使其中的金纳米粒子实现聚集。实验所用金纳米溶胶的制

备参照 Frens 法^[15],以柠檬酸钠作为还原剂还原氯金酸,金纳米粒子的平均粒径为 $(50\pm 10)\text{ nm}$ ^[16]。样品池示意图如图 2(b)所示,样品池由玻璃材质的盖玻片、垫片、载玻片及作为衬底的石英片组成。为了保证热泳的效果同时又不产生气泡,样品池的容积为 $500\ \mu\text{L}$,其中液面厚度为 1 mm。将溶胶用取样器注入样品池内,在液面的上方用盖玻片封住。

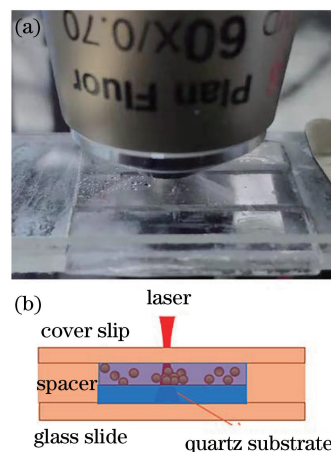


图 2 样品池。(a)实物图;(b)示意图

Fig. 2 Sample cell. (a) Picture; (b) schematic

研究发现,当将激光聚焦到靠近溶液底部时,金纳米粒子由四周向中心汇聚,向中心汇聚的粒子会在石英片表面聚集。由于金纳米粒子的热导率[约为 $318\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]远远超过了水的热导率[约为 $0.6\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$],因此金纳米粒子的向光面和背光面都不会引起局部温度梯度,可以不考虑光泳力对

粒子聚集效应的影响^[17]。相关研究表明,金纳米粒子在石英片表面聚集是对流、热泳共同作用的结果。液面对光的吸收会引起水平和竖直方向上的温度梯度,从而使溶液中的纳米粒子产生了对流和热泳。此外,在视频采集过程中发现有较大粒径的颗粒出现,颗粒粒径为 $2\sim 3\ \mu\text{m}$,此颗粒为金纳米粒子的聚集体。金纳米粒子速度的差异使其碰撞聚集,然后一起向中心汇聚,最终在激光聚焦的中心位置处产生金纳米粒子聚集体。金纳米粒子之间的碰撞、聚集破坏了粒子之间的静电斥力,形成的金纳米粒子聚集体并不会因为激光的消失而分散开来。因此可见,由光热效应产生的金纳米粒子聚集过程是不可逆的。

图3是激光对粒子产生的光热效应示意图。实

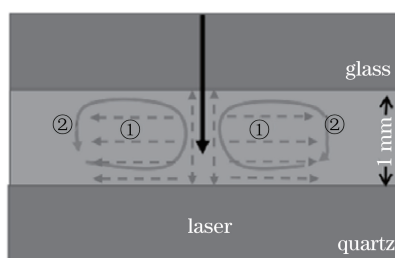


图3 激光对金纳米溶胶产生的光热效应示意图(①、②分别代表由温度梯度差引起的热泳和对流,温度梯度是激光对金纳米溶胶作用后产生的)

Fig. 3 Photothermal effect of laser on gold colloid(① and ② represent the thermophoretic effects and convection caused by the temperature gradient difference of the laser on the gold colloid)

图4是金纳米粒子在激光照射不同时间(0~15 min)后的聚集过程图,每张图片的时间间隔是3 min,视场四周的粒子在逐渐向中心靠拢。粒子的聚集区域是不变的,经计算可得金纳米粒子聚集体的直径约为 $100\ \mu\text{m}$;随着激光辐照时间延长,粒子在聚集区域内逐渐累积,粒子个数增加,聚集范围内的粒子数密度增大,粒子间距变小。

本研究团队在实验过程中发现,金纳米粒子向激光中心聚集的速度会受到样品池所处环境温度的

影响。为了定量分析该影响,设计了如下实验:保持激光到达样品的功率为70 mW,在没有改变外界环境温度之前,用红外测温仪测得样品池底部的温度为 $17\ ^\circ\text{C}$;然后调节室温,使样品池底部温度分别为 $22, 27, 32, 37\ ^\circ\text{C}$,分别测量、计算金纳米粒子的运动速度。图5(a)所示为选取的计算粒子聚集速度的环形区域,选取的范围为 $r_1\sim r_2$,其中 $r_1=75\ \mu\text{m}$, $r_2=85\ \mu\text{m}$ 。每个区域选取5个粒子,计算其运动速度。图5(b)为金纳米粒子在溶液中受光热作用

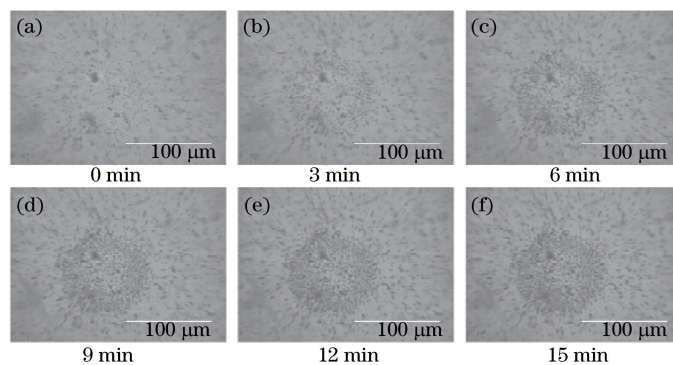


图4 激光照射不同时间后金纳米粒子聚集的效果图

Fig. 4 Aggregation of gold nanoparticles produced by laser irradiation for different time

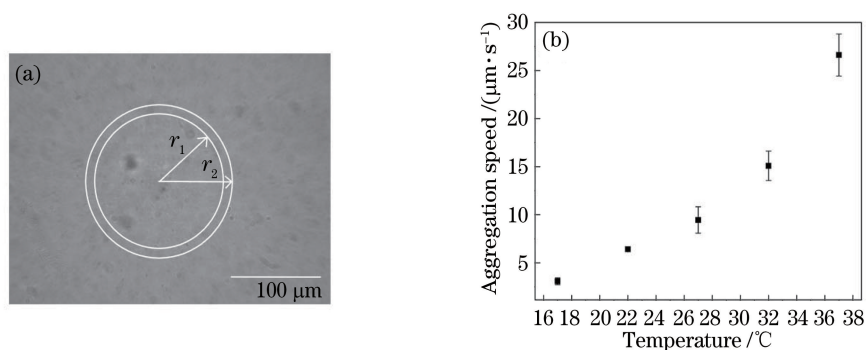


图 5 选取的计算金纳米粒子运动速度的环形区域以及粒子聚集速度与外界环境温度的关系。

(a) 环形区域; (b) 聚集速度与外界环境温度的关系

Fig. 5 Annular area for calculating the movement speed of gold nanoparticles and relation between aggregation speed of particles and ambient temperature. (a) Annular area; (b) relation between aggregation speed and ambient temperature

产生的聚集速度与外界环境温度的关系,可以看出:当外界环境温度为 17 °C 时,粒子的平均聚集速度为 3 μm/s;随着外界环境温度升高,粒子的聚集速度显著增大。这是因为,外界环境温度会影响溶液的整体温度,随着外界环境温度升高,溶液底部焦点位置处的温度梯度以及溶液的整体温度梯度都会减小,从而使得粒子在聚集过程中受到的由中心指向四周的热泳力逐渐减小,粒子受到的由四周指向中心的合力逐渐增大,因此粒子的聚集速度随着外界环境温度的升高而逐渐增大。

除了外界环境温度以外,金纳米粒子的聚集速度还会受到衬底和样品池参数的影响。为了提高光热效应的响应程度,并进一步实现快速、大范围地操控金纳米粒子,本研究团队未来将从衬底的热导率、样品池深度等方面进一步展开研究,旨在短时间内实现金纳米粒子的聚集,并将其应用于待测物的 SERS 探测。

3.2 基于光热效应的 SERS 探测

基于光热效应可以实现金纳米粒子在石英衬底上的有效聚集,产生的金纳米粒子聚集体是一种非常有效的 SERS 基底。本实验选择多环芳烃——芘作为待测物,待测物的浓度为 5×10^{-7} mol/L。在样品池中注入金纳米溶胶与待测物的混合溶液(金纳米溶胶与待测物的体积比为 1:3),选择激光功率为 70 mW,光谱仪积分时间为 1 s,外界环境温度为 22 °C。

由图 6 可以看出,与金纳米溶胶体系相比,金纳米粒子聚集体使得 SERS 信号得到显著增强,芘在 403, 586, 1056, 1135, 1233, 1396, 1609 cm^{-1} 等处特征峰的 SERS 信号强度皆有明显增强,其中

586 cm^{-1} 处特征峰的 SERS 信号强度增强了近 15 倍。这是因为金纳米粒子聚集体间隙处会产生超高电磁场,单位立体角内产生更多的拉曼信号“热点”,间隙内样品的拉曼信号会得到大幅增强。

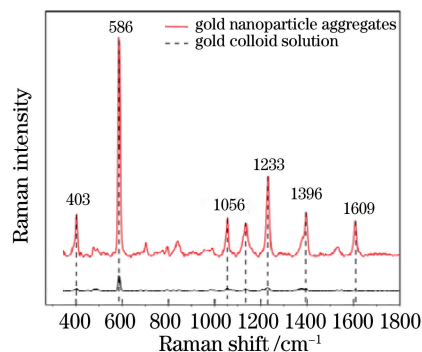


图 6 基于两种基底获得的芘(5×10^{-7} mol/L)的 SERS 信号强度对比

Fig. 6 SERS signal intensity of pyrene (5×10^{-7} mol/L) based on two different substrates

图 7(a)反映了芘的 SERS 信号随金纳米颗粒聚集时间延长(即金纳米粒子聚集体体积增大)的变化规律,可见,芘的 SERS 信号强度随时间延长而逐渐增强,并最终趋于稳定状态。观察图 7(b)可以发现:聚集时间为 9 min 时,粒子的信号强度达到最大值,且在此之前,芘的 SERS 信号强度几乎是呈线性增长的;9 min 以后,信号强度趋于稳定。待测物芘的 SERS 信号不再增长的原因如下:激光光斑的覆盖范围是一定的,在 9 min 之前,粒子在聚集区域内逐渐累积,随着粒子数密度增加,光斑覆盖范围内的有效“热点”区域增加,芘分子的信号强度逐渐增大;在 9 min 后,光斑覆盖范围内金纳米粒子的排布达到了最佳,待测物的 SERS 信号趋于稳定状态。

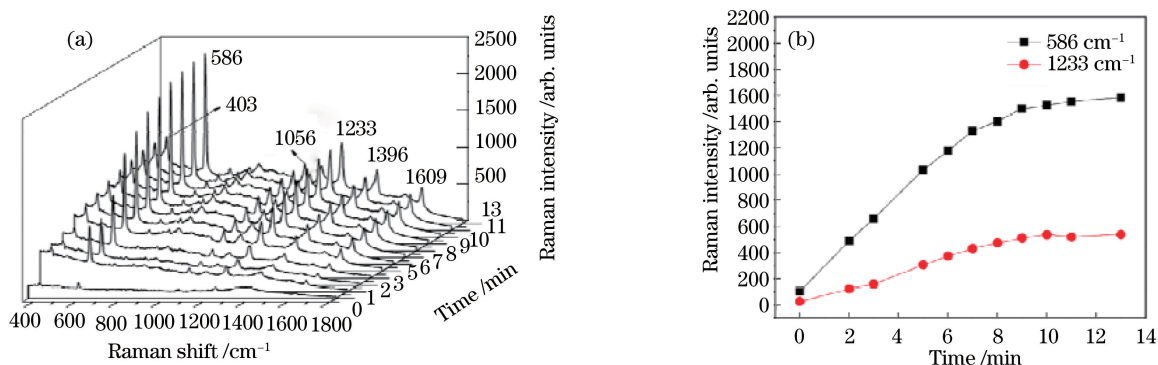


图 7 芘溶液 (5.0×10^{-7} mol/L) 的 SERS 增强效果随时间变化的曲线。(a) 芘溶液随金纳米颗粒聚集时间变化的三维瀑布图；(b) 芘在 586 cm^{-1} 和 1233 cm^{-1} 特征峰处的 SERS 强度随聚集时间的变化

Fig. 7 Variation of SERS enhancement effect of pyrene (5×10^{-7} mol/L) with time. (a) SERS spectra of pyrene at different aggregation time of gold nanoparticles; (b) variation of SERS intensity of pyrene at 586 cm^{-1} and 1233 cm^{-1} with the aggregation time of gold nanoparticles

3.3 金纳米粒子聚集体 SERS 增强分布的有限元模拟

实验研究表明,金纳米粒子聚集体比金纳米溶液中单分散的金纳米粒子产生的 SERS 增强效果更强。为了从理论上验证金纳米粒子聚集体的增强效应,利用时域有限差分(FDTD)法分别对 785 nm 激发光下半径为 25 nm 的单个金纳米粒子以及由其组成的直径为 3 μm 的圆形金纳米粒子聚集体的电

场分布进行了模拟研究,粒子之间的间距为 2 nm。单个金纳米粒子和金纳米粒子聚集体的电场分布如图 8 所示,图 8(b)中的附图为金纳米粒子聚集体电场分布的局部放大图(E 为采用时域有限差分法迭代计算得到的局域电场强度, E_0 为初始电场强度)。由图 8 可知,单个纳米粒子的电场增强因子峰值为 256,直径为 3 μm 的金纳米粒子聚集体的电场增强因子已升至 1.30×10^7 。

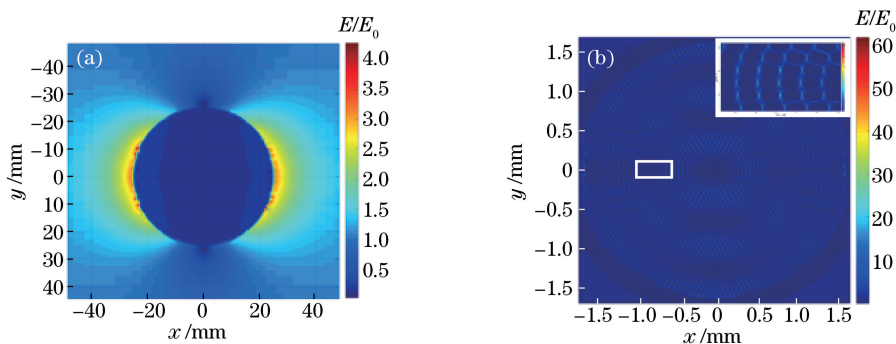


图 8 半径为 25 nm 的单个金纳米粒子以及由其组成的直径为 3 μm 的圆形金纳米粒子聚集体的电场增强分布有限元模拟结果。(a) 单个金纳米粒子;(b) 金纳米粒子聚集体

Fig. 8 Finite element simulated electric field enhancement distributions of a single gold nanoparticle with radius of 25 nm and 3 μm diameter gold nanoparticle aggregate composed of single gold nanoparticles. (a) Single gold nanoparticle; (b) gold nanoparticle aggregate

图 9(a)、(b)分别为利用时域有限差分法模拟得到的半径为 25 nm 的单个金纳米粒子以及由其组成的直径为 3 μm 的圆形金纳米粒子聚集体的共振吸收截面与波长之间的关系。可以看出:单个金纳米粒子只在 522 nm 处有吸收峰,而金纳米粒子聚集体相比于单个金纳米粒子在 690, 763, 816 nm 处出现了新的共振吸收峰,这使得 785 nm 激光与金纳米粒子聚集体相互作用产生了强烈的等离子体

共振,电场增强因子得到了大幅提升^[18]。

综上,金纳米颗粒聚集体的等离激元共振频率相比单个金纳米粒子出现了新的振动模式,会产生比单个金纳米粒子更高的 SERS 增强因子,可以实现待测分子拉曼信号的大幅提升。

4 结 论

本研究团队搭建了一套利用光热效应高效聚集

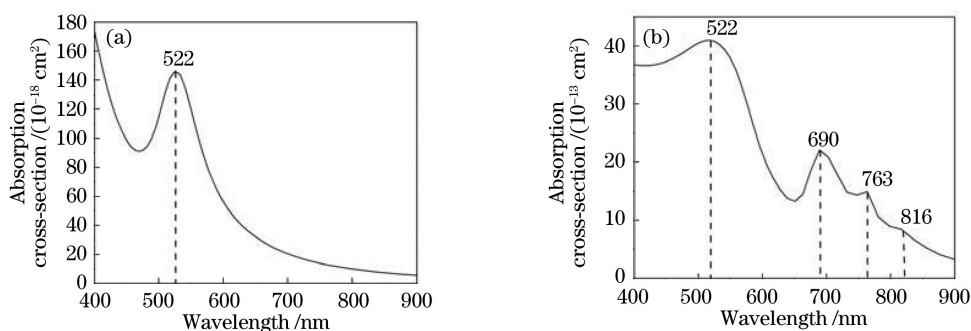


图9 半径为 25 nm 的单个金纳米粒子以及由其组成的直径为 3 μm 的圆形金纳米粒子聚集体的吸收截面与波长的关系。

(a)单个金纳米粒子;(b)金纳米粒子聚集体

Fig. 9 Absorption cross-section versus wavelength for a single gold nanoparticle with radius of 25 nm and 3 μm diameter gold nanoparticle aggregate composed of single gold nanoparticles. (a) Single gold nanoparticle; (b) gold nanoparticle aggregate

金纳米粒子并实现待测分子 SERS 光谱探测的光操控-显微拉曼系统,然后利用该系统的成像功能观察了受光热效应影响的金纳米粒子在样品池中的运动状态,对金纳米粒子在石英衬底表面聚集的原因以及发生聚集的条件进行了分析。分析后认为,纳米溶胶中的金纳米粒子受到热泳、对流的共同作用最终在石英衬底表面聚集。

此外,本文基于所建系统同时获得了粒子运动的图像信息以及待测物的拉曼信号强度,对待测物的 SERS 信号随金纳米粒子聚集产生的变化进行了探究。利用时域有限差分法从理论上对 785 nm 激发光下半径为 25 nm 的单个金纳米粒子以及由其组成的直径为 3 μm 的圆形金纳米粒子聚集体的电场分布进行了模拟研究。研究发现:粒子的聚集速度随外界环境温度的升高而增大;探测物苾的 SERS 信号在 9 min 左右达到最大值;聚集体的直径为 100 μm ,金纳米粒子聚集体可以有效提高苾的 SERS 信号强度,电场模拟结果也印证了金纳米粒子聚集体相比单个金纳米粒子会产生更高的 SERS 增强因子,其增强因子为 1.30×10^7 。

本文研究结果表明,基于光热效应大范围捕获金纳米粒子的方法可以显著提高金纳米颗粒的捕获效率以及 SERS 的增强效果,利用光热效应大范围非接触、无损伤捕获颗粒的研究在生物医学、化学分析、环境污染治理、微纳结构组装等领域具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

[1] Li B J, Xin H B, Zhang Y, et al. Progress of optical trapping and manipulation [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(9): 0900126.

李宝军, 辛洪宝, 张焱, 等. 光捕获和光操控研究进展[J]. *光学学报*, 2011, 31(9): 0900126.

[2] Lewittes M, Arnold S, Oster G. Radiometric levitation of micron sized spheres [J]. *Applied Physics Letters*, 1982, 40(6): 455-457.

[3] Lei H X, Zhang Y, Li X M, et al. Photophoretic assembly and migration of dielectric particles and *Escherichia coli* in liquids using a subwavelength diameter optical fiber [J]. *Lab on a Chip*, 2011, 11(13): 2241-2246.

[4] Duhr S, Arduini S, Braun D. Thermophoresis of DNA determined by microfluidic fluorescence [J]. *The European Physical Journal E*, 2004, 15(3): 277-286.

[5] Schwartzberg A M, Grant C D, Wolcott A, et al. Unique gold nanoparticle aggregates as a highly active surface-enhanced Raman scattering substrate [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(50): 19191-19197.

[6] Fazio B, D'Andrea C, Foti A, et al. SERS detection of biomolecules at physiological pH via aggregation of gold nanorods mediated by optical forces and plasmonic heating [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 26952.

[7] Shi X F, Liu S, Han X H, et al. High-sensitivity surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate based on a gold colloid solution with a pH change for detection of trace-level polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution [J]. *Applied Spectroscopy*, 2015, 69(5): 574-579.

[8] Svedberg F, Li Z P, Xu H X, et al. Creating hot nanoparticle pairs for surface-enhanced Raman spectroscopy through optical manipulation [J]. *Nano Letters*, 2006, 6(12): 2639-2641.

[9] Lin S Y, Zhu W Q, Jin Y H, et al. Surface-enhanced Raman scattering with Ag nanoparticles optically

- trapped by a photonic crystal cavity [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(2): 559-563.
- [10] Braun D, Libchaber A. Trapping of DNA by thermophoretic depletion and convection[J]. *Physical Review Letters*, 2002, 89(18): 188103.
- [11] Duhr S, Braun D. Two-dimensional colloidal crystals formed by thermophoresis and convection [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(13): 131921.
- [12] Xin H B, Lei H X, Zhang Y, et al. Photothermal trapping of dielectric particles by optical fiber-ring [J]. *Optics Express*, 2011, 19(3): 2711-2719.
- [13] Soong C Y, Li W K, Liu C H, et al. Theoretical analysis for photophoresis of a microscale hydrophobic particle in liquids[J]. *Optics Express*, 2010, 18(3): 2168-2182.
- [14] Li B J. Optical trapping and manipulation based on optical fiber probe. [J]. *Optics & Optoelectronic Technology*, 2019, 17(4): 1-4.
- 李宝军. 基于光纤探针的光捕获与光操控[J]. *光学与光电技术*, 2019, 17(4): 1-4.
- [15] Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions [J]. *Nature Physical Science*, 1973, 241(105): 20-22.
- [16] Xin K, Shi X F, Liu Y, et al. Method of optical manipulation of gold nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering in a microcavity [J]. *Optics Express*, 2020, 28(6): 8734-8743.
- [17] Baffou G, Quidant R, García de Abajo F J. Nanoscale control of optical heating in complex plasmonic systems[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(2): 709-716.
- [18] Zhu C H, Meng G W, Zheng P, et al. A hierarchically ordered array of silver-nanorod bundles for surface-enhanced Raman scattering detection of phenolic pollutants[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(24): 4871-4876.