

基于光力捕获金纳米立方体的拉曼光谱增强

荣升¹, 刘洪双¹, 钟莹², 刘海涛^{1*}¹南开大学电子信息与光学工程学院现代光学研究所, 天津市微尺度光学信息技术科学重点实验室, 天津 300350;²天津大学精密仪器与光电子工程学院精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072

摘要 表面增强拉曼散射(SERS)是一种能够在低浓度(体积分数)下精确检测物质成分的光谱学技术。当采用金属纳米结构时,其局域表面等离子共振(LSPR)导致的电磁场增强能够实现 SERS 增强。近年来,各种 LSPR 金属纳米结构被用于 SERS 研究,如纳米天线、纳米孔、纳米槽等。但这些结构一旦被加工完成后将不可改变,进而无法满足拉曼检测对灵活性的需求,而光镊能够解决这一问题。提出一种采用光力捕获金纳米立方体,并利用光热对流进一步促成金纳米立方体聚集的方法,实现了对低浓度(10^{-12} mol/L)下拉曼分子信号的显著增强和探测,并且其增强效果优于金纳米球。与传统的 SERS 相比,所提方法具有实时操作、动态操作和原位操作的优势,在生物细胞探测、物质成分与结构分析、分子传感等重要领域具有潜在的应用价值。

关键词 光谱学; 光镊; 拉曼光谱; 表面等离子共振; 纳米颗粒

中图分类号 O436

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.1730003

Enhancement of Raman Spectra Based on Optical Trapping of Gold Nanocubes

Rong Sheng¹, Liu Hongshuang¹, Zhong Ying², Liu Haitao^{1*}¹Tianjin Key Laboratory of Micro-Scale Optical Information Science and Technology, Institute of Modern Optics, College of Electronic Information and Optical Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China;²State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instruments, School of Precision Instrument and Opto-Electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract Surface-enhanced Raman scattering (SERS) is a spectroscopic technique capable of accurately analyzing the compositions of materials at low concentration (volume fraction). In the case of metallic nanostructures, SERS enhancement is dependent on the electromagnetic field enhancement caused by the localized surface plasmon resonance (LSPR). In recent years, various LSPR metallic nanostructures are widely employed in SERS research, such as nanoantennas, nanoholes, and nanogrooves. However, once manufactured, these structures are immutable, which cannot meet the flexibility required by Raman detection. This problem can be solved by optical tweezers. In this paper, we develop a method of trapping gold nanocubes by optical force and facilitating gold nanocubes aggregation by photothermal convection. On this basis, the Raman signal at a low concentration (10^{-12} mol/L) is significantly enhanced and detected, with the enhancement effect being better than that of gold nanospheres. Compared with traditional SERS, the proposed method has the advantages of real-time operation, dynamic operation and *in-situ* operation, thus showing potential application values in many important fields such as biological cell detection, analysis of substance composition and structure, and molecular sensing.

Key words spectroscopy; optical tweezer; Raman spectroscopy; surface plasmons; nanoparticles

OCIS codes 300.6450; 350.4855; 240.6680; 350.4990

收稿日期: 2021-02-05; 修回日期: 2021-03-19; 录用日期: 2021-03-29

基金项目: 国家自然科学基金(62075104, 61775105)

通信作者: *liuht@nankai.edu.cn

1 引言

拉曼光谱是研究物质成分和分子结构的重要工具,其被称为“拉曼指纹”,可以用于精确的物质分析和分子识别,具有无损伤、无需标记、样品用量少等优点,在物理化学^[1-3]、生物医学^[4-5]等领域具有重要的应用价值。但是,在拉曼信号弱、样品的背景荧光强的情况下,拉曼信号很容易被淹没,这阻碍了拉曼光谱的应用与发展。表面增强拉曼散射(SERS)^[6]是克服这一缺陷的有效方法。当分子靠近或吸附在金属纳米结构表面时,金属纳米结构支持局域表面等离子共振(LSPR),这使得结构附近的电磁场增强^[7]。而拉曼信号强度正比于分子所在位置处的电场的 4 次方^[8],因此,拉曼信号强度可以提高若干个数量级^[9-10]。

最初的 SERS 基底的制作方法是沉积金属薄膜,或利用电化学方法使金属电极表面变得粗糙^[6]。随着纳米加工技术的发展,更多的 LSPR 结构可用于拉曼增强,例如纳米光学天线^[11]、纳米孔、以及其他利用电子束曝光、反应离子刻蚀等方法形成的金属纳米结构^[12-13]。但这些纳米结构存在加工完成后不可改变的缺陷,且只在结构附近的特定位置存在局域场增强,进而研究人员很难去对任意指定区域内的拉曼信号进行动态检测,而利用光镊^[14-17]可以实现对任意指定区域内的拉曼信号的动态检测。光镊对微纳颗粒具有实时、动态的操纵能力^[18],可以捕获并聚集溶液中的金属纳米颗粒,进而产生动态的“SERS 热点”。

此前,已有一些研究工作借助光镊对拉曼光谱进行增强与探测^[19-22]。其中,一项重要工作是提出了双光束表面等离子激元(SPP)光镊^[22]。该项工作中,利用两束同轴径向偏振光和油浸物镜来激发具有陨石坑状光力势阱的 SPP 场,通过光力可实现对金属纳米颗粒的捕获,并且在颗粒与金属基底之间形成的“热点”处实现了拉曼信号的显著增强。然而,与单光束光镊系统相比,生成径向偏振光的双光镊系统更为复杂,故在实际应用中成本较高。因此,在对溶液中低浓度(体积分数,下同, 10^{-12} mol/L)下物质成分的精确分析中,利用单光束线偏振光镊来实现金属纳米颗粒的捕获与拉曼增强是非常有必要的。

激光捕获金属纳米颗粒后,场增强的主要来源是金属纳米颗粒表面和纳米间隙内的 LSPR^[23]。因此,一些研究指出,聚集大量金属纳米颗粒,并在光斑区域内形成多个“SERS 热点”,对于拉曼信号的增强是有利的^[24-27]。例如,在生物分子溶液中,利用光力聚集金属纳米棒进而产生“SERS 活性热点”,

实现了对牛血清白蛋白的高灵敏度 SERS 检测^[24]。将光镊与微流控系统结合,在微流控管道中将分析物与银纳米颗粒水溶液混合,激光在管道底部捕获并聚集银纳米颗粒,实现了分析物的 SERS 增强^[25]。此外,利用光力实现三维微结构上金纳米棒的聚集,无需基底的预加工过程即可形成“SERS 热点”,进而实现了蛋白质拉曼信号的显著增强^[26]。以上工作中,采用的纳米颗粒为金属纳米球或金属纳米棒,与之相比,具有尖锐边缘的金属纳米颗粒可以产生更强的局域场^[28],是一种更理想的选择。

基于上述研究现状,本文提出采用光力捕获多个金属纳米立方体的方法以实现拉曼信号的增强。所提方法有以下优点。1) 无需复杂的激发条件。采用单光束线偏振光和数值孔径 $NA=0.8$ 的干镜,即可实现纳米颗粒的聚集与拉曼信号的显著增强,这是一种低成本、有效的拉曼光谱检测方法。2) 具有空间灵活性。利用光镊能够实时、动态、自由地选择拉曼信号的增强及探测位置,不受基底的限制。3) 与以往工作^[25]中使用的金属纳米球相比,本文使用的金属纳米立方体的尖端位置有更显著的场增强,从而能够获得更高的拉曼信号增强因子,这为低浓度(10^{-12} mol/L)下拉曼信号探测提供了一种有效手段。本文工作在生物细胞探测、物质分析、分子传感等重要领域具有潜在的应用价值。

2 实验原理

2.1 样品制备

2.1.1 样品腔制作

实验中使用的样品腔由石英玻片、金膜和双面胶构成,如图 1(b)所示。首先,将石英玻片置于乙醇溶液中,使用超声振荡器清洗 10 min 后,用干净镊子夹取,并用去离子水冲洗其表面残留的乙醇。接着,用氮气吹干玻片上的水滴。随后,将玻片置于等离子体清洗机中清洗 3 min。实验中使用的两种纳米颗粒分别为边长 D 为 170 nm 的金纳米立方体和直径为 180 nm 的金纳米球,二者的扫描电子显微镜(SEM)图如图 1(c)、(d)所示。

金膜的制备方法如下。首先,取干净的石英玻片,采用电子束蒸镀法在玻璃表面蒸镀 5 nm 的铬。然后,在铬上再蒸镀 60 nm 厚的金薄膜。铬的作用是提高了金膜与玻璃之间的附着力。金膜可以将反射后的入射激光聚焦在下层玻片的上表面,进而光束的散射力能够将金纳米颗粒按压在下层玻片的上表面附近,实现激光对金颗粒的稳定捕获。

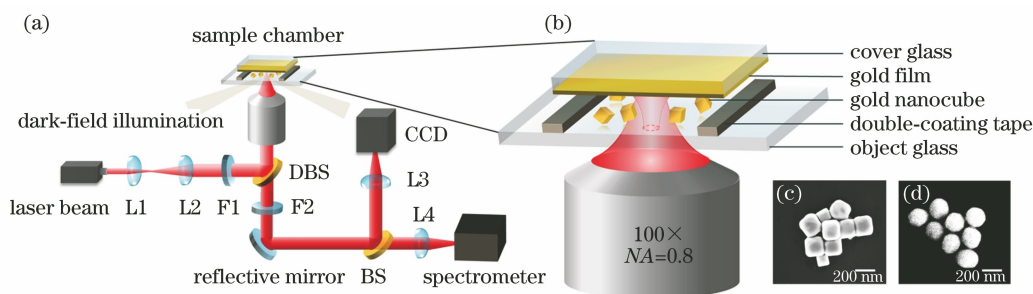


图 1 实验系统及样品示意图。(a)实验系统示意图,L1、L2:扩束透镜,F1:激发片,F2:发射片,DBS:二向色镜,BS:分束器,L3、L4:聚焦透镜;(b)样品腔结构;(c)金纳米立方体的 SEM 图;(d)金纳米球的 SEM 图

Fig. 1 Schematic diagrams of experimental system and sample. (a) Schematic diagram of experimental system, L1, L2: beam expanding lens, F1: excitation filter, F2: emission filter, DBS: dichroic mirror, BS: beam splitter, L3, L4: focusing lens; (b) structure of sample chamber; (c) SEM image of gold nanocubes; (d) SEM image of gold nanospheres

样品腔的制作方法如下。将干净的石英玻片置于无尘纸上,在靠近玻片中心位置处,贴两条相互平行且相距约 24 mm 的双面胶,将金膜水平盖在双面胶上,形成一个尺寸为 24 mm×24 mm,厚约 70 μm 的空腔。开放的两端无需封口,当从一端注入样品溶液时,毛细效应和表面张力的作用会促进溶液的自动吸入,进而填满空腔。在实验中,由于空腔尺寸远大于聚焦光斑尺寸,因此空腔尺寸的选取不会影响实验结果。

2.1.2 溶液制备

实验中,用去离子水将金纳米立方体(或金纳米球)配置成 0.04 mg/mL 的溶液。使用的拉曼分子是 4-巯基苯甲酸(4-MBA),其在水中的溶解度较低。首先,将 4-MBA 粉末溶于乙醇中。然后,使用去离子水对 4-MBA 的乙醇溶液进行稀释,配置为浓度为 2×10^{-12} mol/L 的 4-MBA 水溶液。

将配置好的金纳米立方体(或金纳米球)水溶液置于超声振荡器中 10 min,以避免纳米颗粒团聚,然后与 4-MBA 水溶液 1:1 混合,形成样品溶液。其中,4-MBA 的浓度为 10^{-12} mol/L,是实验上能探测到拉曼信号的较低浓度。金纳米立方体(或金纳米球)浓度为 0.02 mg/mL,是实验所需的合适浓度。若金纳米颗粒的浓度过低,会导致光力捕获足够数量颗粒所需的时间较长;若金纳米颗粒的浓度过高,则颗粒容易沉积并粘附在玻璃基底上,或出现颗粒聚集现象,不利于动态的“SERS 热点”的形成。将样品溶液置于超声振荡器中 10 min,使纳米颗粒和拉曼分子混合均匀,然后注入样品腔中。

2.2 实验系统

在所提方案中,利用单束激光来实现金属纳米

颗粒的捕获与拉曼信号的激发。实验光路如图 1 (a)所示。首先,对入射的波长为 $\lambda = 785$ nm 的线偏振连续激光进行扩束,形成直径约为 8 mm 的光束,经过激发片后形成带宽较窄的激光,然后被二向色镜反射后进入物镜(100×,数值孔径 $NA = 0.8$,干镜)。该物镜数值孔径较大,能够缩小聚焦光斑并提高焦点强度,有利于光力捕获,同时,该物镜的工作距离较大,能实现下暗场成像。对物镜调焦可以使得被样品腔上层金膜反射后的激光聚焦在下层玻片表面,进而可在下层玻片表面处可以实现纳米颗粒的捕获与拉曼信号的增强。在实验系统中,利用暗场照明的方式来进行纳米颗粒的散射光成像,一束发散的白光经透镜聚焦后以大入射角从样品下方斜入射至样品腔。激光、增强后的拉曼信号以及纳米颗粒的散射光被物镜收集,经过二向色镜和发射片后,激光被大幅度衰减,之后经过分束器,进入 CCD 相机的光被用于观察实验现象,进入光谱仪的光被用于拉曼光谱的采集(采集拉曼光谱时,需要关闭用于暗场照明的白光)。

3 分析与讨论

3.1 实验结果

本节叙述了激光捕获并聚集金纳米颗粒的实验现象,并给出了相应时刻的拉曼光谱。将一束波长为 $\lambda = 785$ nm,功率为 $P = 10$ mW 的线偏振激光聚焦在样品腔中,图 2(a)、(b)分别给出了在不同时刻金纳米立方体、金纳米球聚集的暗场成像,每次成像时间间隔为 180 s。图 2(a1)、(b1)显示,在初始时刻(0 s),水溶液中的金纳米颗粒随机分布;图 2(a2)~(a4)、(b2)~(b4)显示,随着时间的推移

移,两种不同纳米颗粒的样品腔中纳米颗粒均能够被激光捕获且捕获数量不断增多。对于同一时刻 t 下的不同纳米颗粒的样品腔,纳米颗粒的聚集状态没有明显差异。关闭激光后,原本聚集在光斑处的金纳米颗粒在布朗运动的作用下逐渐分散,如图 2

(a5)、(b5)所示。光力正比于激光功率,故激光功率较低时,光力捕获颗粒效率较低;激光功率较高时,光力容易把颗粒按压在基板上,不利于动态的“SERS 热点”的形成。因此,选取激光功率为 10 mW 是合适的。

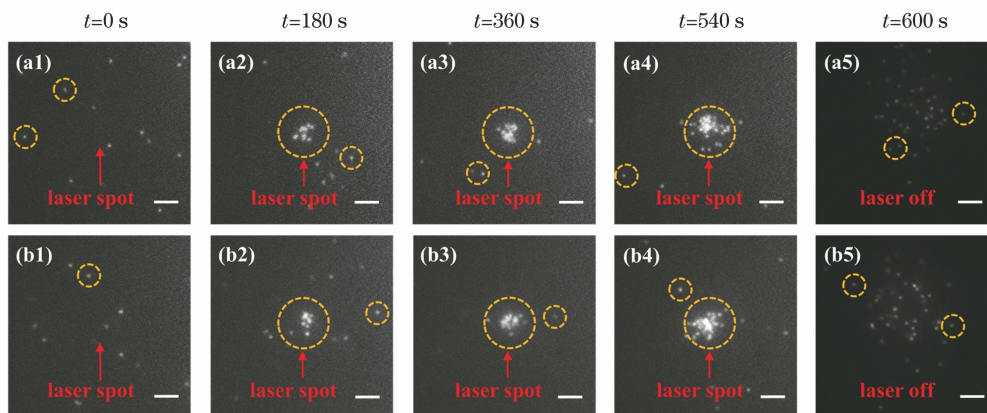


图 2 激光捕获的金纳米颗粒的暗场成像(比例尺为 $5 \mu\text{m}$)。箭头所指处代表聚焦光斑位置,圆圈代表金纳米颗粒。

(a1)~(a5)激光捕获金纳米立方体的暗场成像;(b1)~(b5)激光捕获金纳米球的暗场成像

Fig. 2 Dark field imaging of gold nanoparticles trapped by laser (scale bar is $5 \mu\text{m}$). Arrow represents the position of the focal spot, circles represent gold nanoparticles. (a1)~(a5) Dark field imaging of gold nanocubes trapped by laser; (b1)~(b5) dark field imaging of gold nanospheres trapped by laser

接下来,对打开激光后不同时刻下,水溶液中的 4-MBA 的拉曼信号进行探测,结果如图 3 所示,图中用纵坐标所示的 CCD 光子计数来表征拉曼信号的强度,拉曼光谱的积分时间为 10 s。其中,图 3 (a1)、(a2)分别给出了打开激光后 0,180,360,540 s 时,金纳米立方体水溶液和金纳米球水溶液中 4-MBA 的拉曼光谱,每一时刻与图 2(a1)~(a4)、

图 2(b1)~(b4)对应。可以看出,在初始时刻,没有金纳米颗粒被捕获,此时 4-MBA 的拉曼信号非常微弱。对于同一种金纳米颗粒,随着时间的推移,4-MBA 的拉曼信号强度逐渐提高;对于不同的金纳米颗粒,在 180 s 时,捕获两种金纳米颗粒后产生的 4-MBA 的拉曼信号强度接近,而随着时间的推移,捕获金纳米立方体后产生的 4-MBA 的拉曼信号比

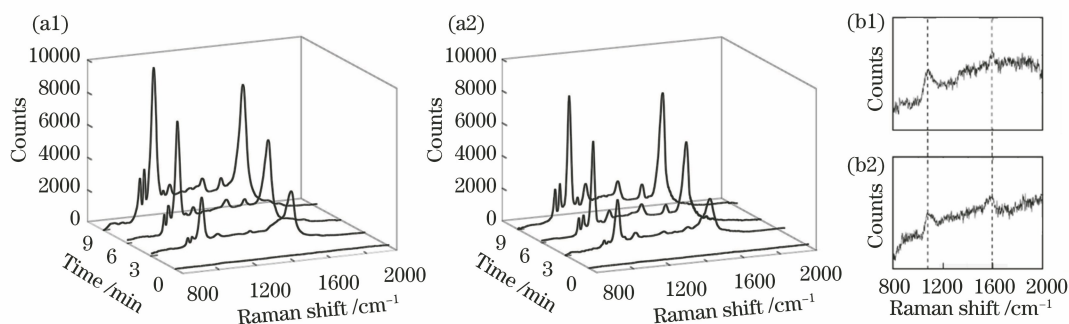


图 3 不同时刻、不同水溶液中的拉曼信号强度。(a1)金纳米立方体水溶液和(a2)金纳米球水溶液中 4-MBA 的拉曼光谱;在初始时刻,(b1)金纳米立方体水溶液中和(b2)金纳米球水溶液中 4-MBA 的拉曼光谱,其中垂直虚线标出了两个拉曼特征峰的位置,其对应的拉曼位移分别为 1078cm^{-1} 与 1594cm^{-1}

Fig. 3 Raman signal intensities in different kinds of aqueous solution at different times. Raman spectra of 4-MBA in (a1) aqueous solution of gold nanocubes and (a2) aqueous solution of gold nanospheres; Raman spectra of 4-MBA in (b1) aqueous solution of gold nanocubes and (b2) aqueous solution of gold nanospheres at initial time, where vertical dashed lines make positions of two Raman characteristic peaks and their corresponding Raman shifts are 1078cm^{-1} and 1594cm^{-1} , respectively

捕获金纳米球更强。图 3(b1)、(b2)分别为在初始时刻下,金纳米立方体水溶液、金纳米球水溶液中 4-MBA 的拉曼光谱,其中垂直虚线标出了两个拉曼特征峰的位置,其对应的拉曼位移分别为 1078cm^{-1} 和 1594cm^{-1} 。

为了更直观地对比捕获两种纳米颗粒后,拉曼增强的差异,分别测量了两种纳米颗粒样品腔中拉曼信号强度随时间的变化,如图 4 所示。对 4-MBA 在拉曼位移为 1078cm^{-1} 处的特征峰进行探测, $t=0$ 时刻打开激光,每隔 15 s 测量一次拉曼光谱,记录选取的拉曼特征峰的强度值。实验结果表明,随着时间推移,越来越多的纳米颗粒聚集在一起,进而两种样品腔中的拉曼信号强度不断增大。在 200 s 之前,两种纳米颗粒产生的拉曼信号增强接近,在 200 s 之后,金纳米立方体样品腔中拉曼特征峰的强度明显比金纳米球样品腔中的高。约 500 s 之后,两个样品腔中的拉曼信号强度均基本稳定,故 500 s 是该拉曼增强系统的最优时间。500 s 之后拉曼信号强度不再明显增加的原因是:当足够多的纳米颗粒聚集在光斑捕获区域内时,系统达到动态平衡,即当有颗粒因布朗运动逸出捕获区域时,很快会有其他纳米颗粒进入捕获区域,使得捕获区域内的颗粒数目变化很小,因此拉曼信号强度变化很小。关于颗粒能够大量聚集的原因,将在 3.2.1 节与 3.2.2 节中进一步分析。以 4-MBA 在 1078cm^{-1} 处的拉曼光谱特征峰为研究对象,定义实验测量的拉曼增强因子 $f_{\text{SERS,exp}}$ 为获得增强的特征峰强度与初始时刻($t=0$)特征峰强度的比值。由图 4 可得, $t=180,360,540\text{ s}$ 时,对于金纳米立方体样品腔, $f_{\text{SERS,exp}}$ 分别为 44.35,99.91,129.74;对于金纳米球样品腔, $f_{\text{SERS,exp}}$ 分别为 41.38,79.89,108.98。以上实验现象充分说明,聚集金纳米立方体比聚集

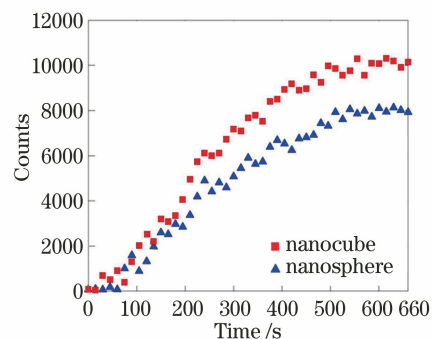


图 4 金纳米立方体和金纳米球溶液中 4-MBA 拉曼信号 (拉曼位移为 1078cm^{-1}) 强度随激光打开后时间的变化
Fig. 4 Raman signal (Raman shift is 1078cm^{-1}) intensities of 4-MBA in solutions of gold nanocubes and gold nanospheres vary with time after laser is turned on

金纳米球能获得更高的拉曼信号增强。利用该方法,实现了对浓度为 10^{-12} mol/L 的 4-MBA 溶液的拉曼信号的增强与探测。

3.2 理论分析

3.2.1 光力计算

本节给出水环境中金纳米立方体所受光力的计算结果,以解释实验中出现的少量纳米颗粒聚集的现象。模拟计算借助有限元算法商用软件 COMSOL Multiphysics 完成。在水环境中,沿 z 轴负方向入射一束波长为 $\lambda=785\text{ nm}$ 、功率为 10 mW 的 y 偏振高斯光束,其被物镜(数值孔径 $NA=0.8$)聚焦,焦点位于玻璃基底表面。定义坐标系原点位于焦点,坐标系如图 5(a1)所示。在物镜后方的 $x-y$ 入射平面上,光场的电磁场分布由几何光学^[29-30]给出。在 COMSOL Multiphysics 软件中,将 $x-y$ 入射平面设置为入射端口(与玻璃基底表面相距 5λ),端口上电场切向分量表达为

$$\mathbf{E}_T = [\mathbf{x} \ \mathbf{y}] \begin{bmatrix} \cos \varphi \cos \theta \cos(\alpha - \varphi) - \sin \varphi \sin(\alpha - \varphi) \\ \sin \varphi \cos \theta \cos(\alpha - \varphi) + \cos \varphi \sin(\alpha - \varphi) \end{bmatrix} \cos^{\frac{3}{2}} \theta \exp(-ik \sqrt{\rho^2 + f^2}) \exp\left(-\frac{\rho^2}{w^2}\right), \quad (1)$$

式中: \mathbf{x} 、 \mathbf{y} 表示沿 x 轴、 y 轴方向的单位矢量; $\rho=(x^2+y^2)^{1/2}$ 表示 $x-y$ 入射平面上任意一点到原点的距离; f 表示焦距,即 $x-y$ 入射平面到焦点的距离; $k=2\pi/\lambda$ 表示波数; $\alpha=90^\circ$ 表示入射光束的电场偏振方向与 x 轴的夹角; $\varphi=\arg(x+iy)$ 表示 $x-y$ 入射平面上任意一点和原点的连线与 x 轴的夹角; $\theta=\arctan(\rho/f)$ 表示 $x-y$ 入射平面上任意一点和焦点的连线与 z 轴的夹角; w 表示 $x-y$ 入射平面上高

斯强度分布的束腰宽度。

计算中,对金纳米立方体的 8 个顶点进行圆角化,圆角半径为 10 nm ,设置其下表面与玻璃基底表面平行,到玻璃基底表面的距离为 5 nm 。入射波长为 $\lambda=785\text{ nm}$ 时,金的折射率^[31]为 $n=0.1765+4.9695i$,水的折射率取为 1.33 ,玻璃基底的折射率取为 1.54 。由于金纳米立方体不满足旋转对称,因此其电磁场分布与入射光束的偏振方向有关。选取

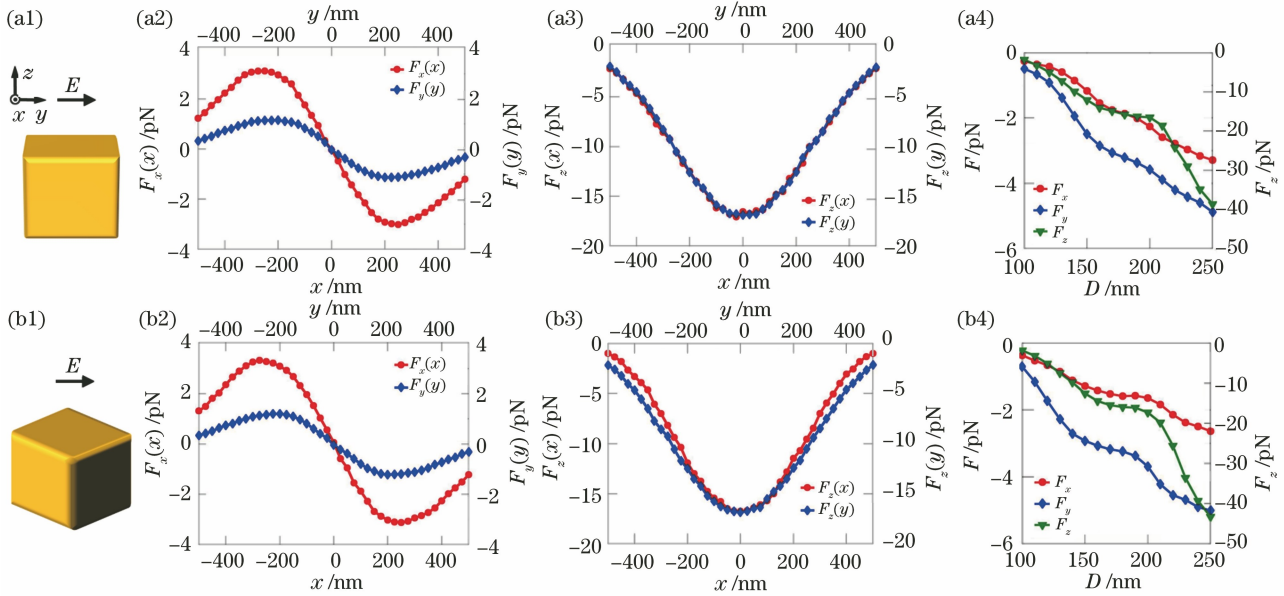


图 5 两种典型状态下颗粒所受光力。当激光电场 \mathbf{E} (沿 y 轴方向) 平行于金纳米立方体的 (a1) 边和 (b1) 对角线方向时, $y=0$ 情况下, (a2)(b2) $F_x(x)$ 与 x 的关系 (圆点线), (a3)(b3) $F_z(x)$ 与 x 的关系 (圆点线); $x=0$ 情况下, (a2)(b2) $F_y(y)$ 与 y 的关系 (菱形线), (a3)(b3) $F_z(y)$ 与 y 的关系 (菱形线); (a4)(b4) 金纳米立方体的中心位于 $x=200\text{ nm}$ 、 $y=0$ 时, F_x 与 D 的关系 (圆点线), 金纳米立方体的中心位于 $x=0$ 、 $y=200\text{ nm}$ 时, F_y 与 D 的关系 (菱形线), 金纳米立方体的中心位于 $x=0$ 、 $y=0$ 时, F_z 与 D 的关系 (三角线)

Fig. 5 Optical forces on particles in two typical states. When electric field \mathbf{E} (along the y -direction) is parallel to (a1) side or (b1) diagonal of gold nanocube, for $y=0$, (a2)(b2) relationship between $F_x(x)$ and x (dot line), (a3)(b3) relationship between $F_z(x)$ and x (dot line); for $x=0$, (a2)(b2) relationship between $F_y(y)$ and y (diamond line), (a3)(b3) relationship between $F_z(y)$ and y (diamond line); (a4)(b4) relationship between F_x and D (dot line) when the center of gold nanocube is located at $x=200\text{ nm}$ and $y=0$, relationship between F_y and D (diamond line) when the center of gold nanocube is located at $x=0$ and $y=200\text{ nm}$, and relationship between F_z and D (triangle line) when the center of gold nanocube is located at $x=0$ and $y=0$

两个典型的状态进行光力计算,即入射光束的偏振方向平行于纳米立方体的边或对角线方向,如图 5 (a1)、(b1)所示。求解得到聚焦光斑照射金纳米立方体的电磁场分布后,可得到金纳米立方体受到的光力 \mathbf{F} 表达^[32-33]为

$$\mathbf{F} = \oint_S \mathbf{n} \cdot \vec{\mathbf{T}} ds, \quad (2)$$

式中: S 表示水环境中包围金纳米颗粒的任一封闭曲面; \mathbf{n} 表示 S 上的外法向单位向量; $\vec{\mathbf{T}}$ 为 Maxwell 应力张量,其表达式为

$$\vec{\mathbf{T}} = \frac{1}{2} \text{Re} [\epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} \mathbf{E}^* + \mu_0 \mathbf{H} \mathbf{H}^* - \frac{1}{2} \mathbf{I} (\epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}^* + \mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}^*)], \quad (3)$$

式中: ϵ_0 和 μ_0 分别为真空中的介电常数和磁导率; ϵ_r 为水的相对介电常数; \mathbf{E} 、 \mathbf{H} 分别为电场强度、磁场强度矢量; \mathbf{I} 为单位张量。

对于线偏振入射光,由于光场不具备旋转对称性,因此需要分别考虑改变金纳米立方体中心的 x 坐标(固定 $y=0$)和 y 坐标(固定 $x=0$)时所受光力的变化。图 5(a2)、(b2)的计算结果表明,当改变金纳米立方体中心的 x 坐标(或 y 坐标)时,其所受横向光力 F_x (或 F_y) 的方向与其相对于平衡位置 $x=0$ (或 $y=0$) 的位移方向相反。因此,该金纳米立方体能够在 x 方向(或 y 方向)上被光力捕获在光斑的中心处($x=y=0$)。图 5(a3)、(b3)的计算结果表明,该金纳米立方体所受纵向光力 F_z 的方向沿 z 轴负方向,于是颗粒沿 z 方向被按压在玻璃基底附近,进而聚焦激光能够纵向捕获金纳米立方体。以上计算结果表明,无论入射光束的偏振方向是沿着金纳米立方体的边还是沿着对角线,几百 nm 范围内的金纳米立方体在 x 、 y 、 z 方向均能被稳定捕获,聚焦激光能够提供的最大横向光力为 3 pN,最大纵向光力为 17 pN,从而解释了实验中聚焦激光能够

稳定捕获纳米颗粒的现象。

金纳米立方体中心位于 $x = 200 \text{ nm}$ 、 $y = 0$ 时, 所受横向光力 F_x 与纳米立方体边长 D 的关系, 中心位于 $x = 0$ 、 $y = 200 \text{ nm}$ 时, 所受横力 F_y 与纳米立方体边长 D 的关系, 中心位于 $x = 0$ 、 $y = 0$ 时, 所受纵向光力 F_z 与金纳米立方体边长 D 的关系分别如图 5(a4)、(b4) 中圆点线、菱形线和三角线所示。从图中可以发现: 当颗粒尺寸增大时, 横向光力与纵向光力均增大, 数值均为负。因此, 边长在 $100 \sim 250 \text{ nm}$ 内的金纳米立方体均能被激光稳定捕获。实验中, 选择边长为 170 nm 的金纳米立方体的原因是: 当颗粒过小时, 光力较小, 不利于颗粒的捕获; 当颗粒过大时, 颗粒在光斑区域内占据的面积较大, 导致“SERS 热点”变少, 不利于拉曼信号的增强。

3.2.2 光热对流计算

本节分析了除光力之外的其他能够造成金纳米颗粒聚集的因素。由图 2 所示实验现象可知, 金纳米颗粒能够比较稳定地聚集在光斑周围半径约 $5 \mu\text{m}$ 的圆形区域内, 该区域的尺寸超出了光力的作用范围(聚焦光斑波长量级的尺寸)。由此推测溶液中的对流也可能促进金纳米颗粒的聚集。通常, 在光力捕获金属纳米颗粒的过程中, 金属的光吸收产热被认为是一种消极的因素, 会降低光镊的稳定性^[34]。然而, 光力的作用范围较小, 仅对处于光斑区域内的颗粒有明显捕获作用。为了实现拉曼信号的稳定增

强, 希望大范围的金属纳米颗粒能够在光斑附近聚集, 这样当一些颗粒由于布朗运动逸出光斑区域后, 很快就会有新的纳米颗粒进入光斑区域。实验中观察到的较大范围的金属纳米颗粒捕获现象可能是光热对流造成的, 即金属颗粒的光吸收产热导致局部温度升高, 导致颗粒附近的流体密度降低进而产生对流^[35]。光热对流能够使更多玻璃表面的金纳米颗粒随着流线聚集在光斑区域附近。

为了证实上述推测, 对金纳米立方体水溶液中光热对流现象进行仿真计算, 其中, 光场设置与 3.2.1 节相同。在玻璃基底表面放置 5 个金纳米立方体, 立方体之间的纳米间隙为 5 nm , 金纳米立方体与玻璃基底的距离为 5 nm 。将金纳米颗粒设置为热源, 产热来自光照导致的金属欧姆损耗, 将系统初始温度设置为室温 ($27 \text{ }^\circ\text{C}$), 颗粒-水界面、玻璃-水界面设置为非滑移壁, 外侧边界设置为开放边界。聚集的金纳米立方体引起的水溶液中光热对流的流速分布如图 6 所示, 其中图 6(a)、(b) 分别为侧视图与俯视图。结果表明, 垂直方向的最大水流速度为 101 nm/s , 水平方向的最大水流速度为 19 nm/s 。水沿着玻璃表面向热源流动, 在热源附近向上流动, 然后沿着远离中心的水平方向流出, 进而形成环流。这种大范围的环流现象可以将距离光斑中心几 μm 范围内的颗粒带到光斑区域中, 从而使得捕获颗粒的范围超出光斑的尺寸。

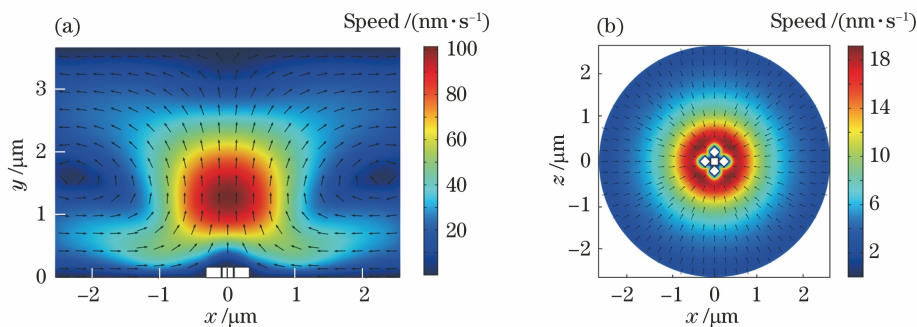


图 6 聚集的金纳米立方体引起腔内光热对流的流速分布, 箭头表示速度方向。(a) 侧视图; (b) 俯视图
Fig. 6 Velocity distributions of photothermal convection in cavity caused by aggregated gold nanocubes, arrows indicate directions of velocity. (a) Side view; (b) top view

结合计算与实验结果, 可以分析得到: 玻璃基底表面水平的对流方向与光力方向一致, 能够促进金纳米颗粒在光斑附近聚集。而竖直向上的对流没有对颗粒产生明显影响, 颗粒受到沿 z 轴负方向的光力 F_z 和重力作用, 能够稳定地在玻璃表面附近作布朗运动。基于上述分析, 选取合适的激光波长和纳米颗粒尺寸可以促进光力和光热对流对纳米颗粒

的捕获过程起到积极的作用, 这为设计高效的纳米颗粒捕获方案提供了新的思路。

3.2.3 拉曼光谱电场增强计算

本节计算了不同数量颗粒聚集时的电磁场分布, 以解释实验中聚集的纳米颗粒使拉曼信号增强的现象。聚集在光斑附近的纳米颗粒既受到指向下方的纵向光力、重力影响, 也受到指向上方的对流产

生的作用力的影响。由于在实验中并未观察到有纳米颗粒被推离聚焦平面的现象,因此推断在 z 方向上对流力不能克服纵向光力与重力将颗粒带离聚焦平面,即纳米颗粒不会形成多层结构,而是在靠近玻璃基底的同一平面附近作布朗运动。仿真计算中,对于多个颗粒的情况,设置多个颗粒的中心位于同一平面,其他计算参数与 3.2.1 节相同,设置颗粒下表面到玻璃基底表面的距离为 5 nm。定义电场增强因子为 $f(x, y, z) = |\mathbf{E}(x, y, z)| / |\mathbf{E}_0(0, 0, 0)|$, 其中 $\mathbf{E}(x, y, z)$ 、 $\mathbf{E}_0(x, y, z)$ 分别为有、无纳米颗粒时(有玻璃基底),聚焦光束激发的电场矢量,二者均依赖于空间坐标 (x, y, z) , $|\mathbf{E}| = (|E_x|^2 + |E_y|^2 + |E_z|^2)^{1/2}$ 为 \mathbf{E} 的模, $\mathbf{E}_0(0, 0, 0)$ 为焦点位置的电场矢量 \mathbf{E}_0 。

计算了相同照明条件下,不同数量的金纳米立方体(边长 170 nm)和金纳米球(直径 180 nm)的电场增强因子 $f(x, y, z)$ 的分布,如图 7 所示,金纳米球和金纳米立方体 f 分布的平面分别位于 $z = 95$ 、155 nm。受到成像分辨率衍射极限的限制,虽然不能精确观察到光斑内的颗粒分布情况,但是可以确定金属纳米颗粒的随机运动会形成很多纳米间隙。在仿真分析中,无法对所有情况进行模拟,故仅选择几种典型或随机的排布方式进行演示。单颗粒情况的计算结果如图 7(a1)~(a3)所示, f 最大值依次为 4.54, 6.02, 9.21。对于两个纳米颗粒的情况,此处展示了纳米间隙的法向沿入射光束电场偏振方向(y 方向)的情况,此时纳米间隙内 f 取较大数值;对于金纳米立方体,选取“棱与面相对”和“棱与棱相对”两种典型的排布方式计算电场增强因子分布;颗粒与颗粒之间以及颗粒与基底之间的间隙均为 5 nm,计算结果如图 7(b1)~(b3)所示, f 最大值依次为 32.78, 70.13, 71.84。图 7(c1)~(c3)为 9 个金纳米球的三种随机排布方式的 f 分布, f 最大值分别为 15.39, 10.63, 12.53, 图 7(d1)~(d3)为 9 个金纳米立方体的三种随机排布方式的 f 分布, f 最大值分别为 20.43, 17.41, 18.79, 金纳米球、金纳米立方体的排布方式相似。可以发现:随着颗粒数量的增加,纳米间隙的个数增加,出现电场增强“热点”的位置增多。对比图 7(c)、(d)与图 7(b),可以发现,颗粒数目增多并未导致 f 的增大,纳米间隙内的 f 反而降低了。然而,在实验中,聚焦激光激发的不是一个点处的拉曼分子,而是整个聚焦光斑区域内的拉曼分子。因此,在仿真情况下,当聚焦光斑中出现多个电场增强“热点”时,需要对其增强的拉

曼信号进行累加,这样才能与实验情况更加贴近。

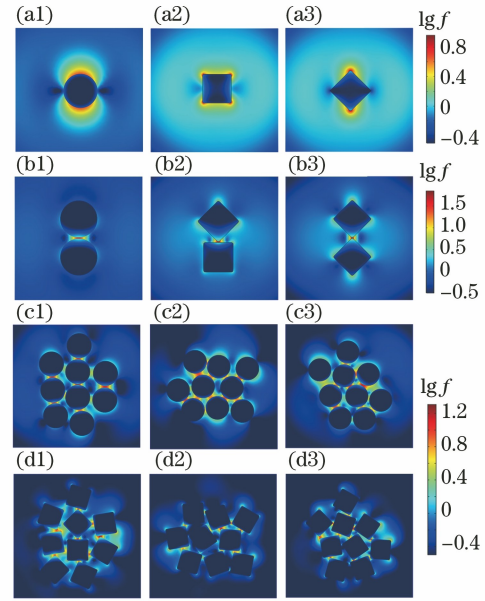


图 7 不同数量纳米颗粒在 x - y 平面上的 f 分布。(a1)~(a3)单颗粒的 f 分布;(b1)~(b3)两个颗粒的 f 分布;(c1)~(c3) 9 个金纳米球的 f 分布;(d1)~(d3) 9 个金纳米立方体的 f 分布

Fig. 7 Distributions of f for different numbers of nanoparticles on x - y plane. (a1)~(a3) Distributions of f for single particle; (b1)~(b3) distributions of f for two particles; (c1)~(c3) distributions of f for 9 gold nanospheres; (d1)~(d3) distributions of f for 9 gold nanocubes

为了与前文实验测量的拉曼增强因子 $f_{\text{SERS,exp}}$ 相对应,定义理论计算的拉曼增强因子为

$$f_{\text{SERS}} = \frac{\iiint_V |\mathbf{E}(x, y, z)|^4 dx dy dz}{\iiint_V |\mathbf{E}_0(x, y, z)|^4 dx dy dz}, \quad (4)$$

式中:位于空间坐标 (x, y, z) 处的拉曼分子的拉曼信号强度^[8, 36]正比于 $|\mathbf{E}(x, y, z)|^4$; V 为包含聚焦光斑和所有颗粒的区域; V' 为区域 V 中金属颗粒之外的区域(这是考虑到金属颗粒内部无拉曼分子)。方程(4)右端的分子、分母分别代表有、无金属颗粒时,聚焦光斑范围内所有分子的拉曼信号强度。这也就意味着 f_{SERS} 和 $f_{\text{SERS,exp}}$ 的定义一致,二者可以直接对比。

分别计算了 1~9 个金纳米立方体和金纳米球的拉曼增强因子 f_{SERS} ,对于每种颗粒数目,选取三种排布方式,结果如图 8(a)所示,其中所有数据点的区域 V 的选取相同,即 $-0.55 \mu\text{m} \leq x \leq 0.55 \mu\text{m}$, $-0.65 \mu\text{m} \leq y \leq 0.65 \mu\text{m}$, $0 \leq z \leq$

0.265 μm 。可以看出,相同颗粒数目、不同的排布方式下,拉曼增强因子是不同的。图 8(a)虚线圈内的数据是在保持上一个颗粒数目对应的颗粒排布不变的情况下,不断增加颗粒数目得到的结果,其展现了仅考虑颗粒数目增大对拉曼增强因子的影响,其中最左侧数据点与图 7(b2)对应,最右侧数据点与图 7(d1)对应,图 7(d1)中心位置处 2 个颗粒的排布方式与图 7(b2)相同。图 8(a)表明,随着聚焦光斑内捕获颗粒数目的增多, f_{SERS} 整体呈现增大趋势。此外,金纳米立方体比金纳米球有更高的 f_{SERS} 。以上结果与图 3、4 所示实验现象一致。

对比实验测量的 $f_{\text{SERS,exp}}$ 与图 8(a)所示理论计算的 f_{SERS} ,可以发现:对于金纳米球, f_{SERS} 与 $f_{\text{SERS,exp}}$ 比较接近,而对于金纳米立方体, f_{SERS} 明显

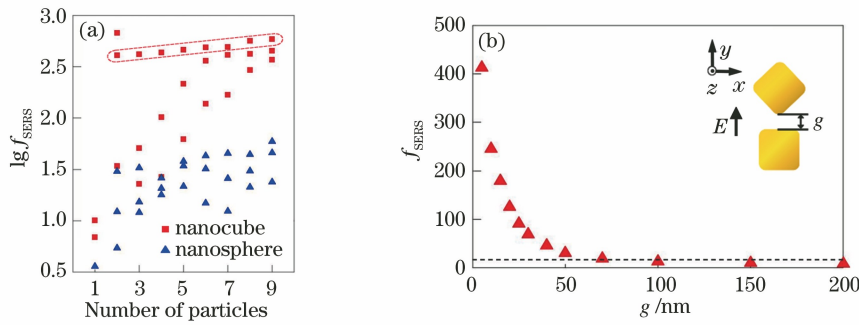


图 8 不同金属结构下的 f_{SERS} 。(a)不同数目金纳米立方体、金纳米球的 f_{SERS} 。虚线框内的数据是保持上一个颗粒数目对应的颗粒排布不变,不断增加颗粒数目的结果;(b)具有图 7(b2)所示的“棱对面”典型结构的两个金纳米立方体在不同 g 下所对应的 f_{SERS} 。插图为仿真结构示意图,其中入射光束电场 \mathbf{E} 沿 y 轴方向。水平虚线表示 2 个单独的金纳米立方体(其中一个对角线平行于 \mathbf{E} 、另一个边平行于 \mathbf{E})的 f_{SERS} 之和

Fig. 8 f_{SERS} for different metal structures. f_{SERS} for different numbers of gold nanocubes and nanospheres. Data in dotted box are the results for the case that number of particles increases gradually while arrangement of particles with the previous number remains unchanged; (b) f_{SERS} corresponding to two gold nanocubes with typical structure of "edge close to surface" as shown in Fig. 7(b2) under different g . Inset shows schematic of simulated structure, where the electric field \mathbf{E} of incident light beam is along the y -direction. Horizontal dashed line represents the sum of f_{SERS} of two single gold nanocubes (one of them is diagonal parallel to \mathbf{E} and the other is edge parallel to \mathbf{E})

此外,图 9 给出了 f_{SERS} 随金纳米颗粒尺寸 M 变化的曲线,以解释实验中纳米颗粒尺寸的选取原则。对两个金纳米颗粒耦合的典型结构进行研究,固定纳米间隙尺寸 $g=20$ nm,入射激光电场 \mathbf{E} 沿 y 方向。可以发现:对于双金纳米立方体结构, M 为 185 nm 处 f_{SERS} 达到极大值;对于双金纳米球结构, M 为 130 nm 处 f_{SERS} 取极大值。和双金纳米立方体相比,双金纳米球的 f_{SERS} 的值更小,并且曲线更平缓(即对 M 不敏感)。因此,实验中选取金纳米立方体的边长为 170 nm,接近 f_{SERS} 取极大值的位置;选取金纳米球的直径为 180 nm,与金纳米立方体尺寸接近,便于直接对比两种颗粒的实验结果。

高于 $f_{\text{SERS,exp}}$ 。造成后者存在的差异的一个主要原因是颗粒之间纳米间隙尺寸的变化,具体分析如下。图 7(b2)、(b3)、(d1)~(d3)表明,聚集的金纳米立方体的电场增强主要位于棱角处形成的纳米间隙中。而实验中,测量的 $f_{\text{SERS,exp}}$ 是时间平均(拉曼光谱积分时间范围内)的拉曼增强因子。在积分时间范围内,颗粒在聚焦光斑内作不规则布朗运动,棱角处形成的纳米间隙并非恒定不变的,当纳米间隙的尺寸增大时,拉曼增强因子会显著降低。为了证实该结论,图 8(b)计算了两个金纳米立方体的 f_{SERS} 随纳米间隙尺寸 g 变化的曲线。可以看出:当 g 增大时, f_{SERS} 迅速降低。当 $g>70$ nm 时, f_{SERS} 接近两个单独的金纳米立方体的 f_{SERS} 之和(水平虚线),这表明此时间隙内的场增强对 f_{SERS} 的贡献不明显。

4 结 论

提出采用光力捕获并聚集金纳米立方体的方案,实现了对低浓度(10^{-12} mol/L)下拉曼分子信号的增强与探测。对比了聚集金纳米立方体和聚集金纳米球的拉曼增强效果,实验结果和理论计算均表明,多个金纳米立方体的局域场增强比多个金纳米球的更加显著。此外,全面分析了金属纳米颗粒聚集的原因,发现关键因素是光力和光热对流。实验结果表明,当金纳米颗粒靠近聚焦光斑时,能被光力捕获并在光斑区域内作布朗运动,随着时间的推移,金纳米颗粒大量聚集在光斑附近半径约为 5 μm 的

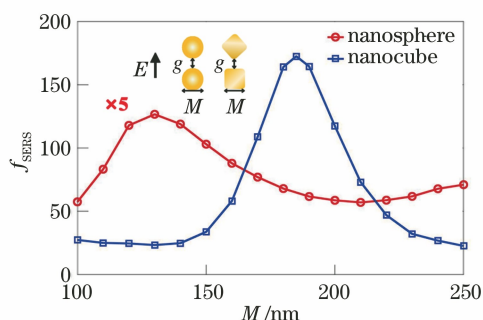


图 9 当 $g = 20 \text{ nm}$ 时,不同 M 的拉曼增强因子 f_{SERS} 。圆圈曲线、矩形曲线分别对应两个金纳米球结构、两个金纳米立方体结构(入射激光电场 E 沿 y 方向)。圆圈线的纵坐标值被放大了 5 倍以显示细节

Fig. 9 Raman enhancement factor f_{SERS} for different M when $g = 20 \text{ nm}$. Circular curve and rectangular curve correspond to structure with two gold nanospheres and structure with two gold nanocubes, respectively (electric field E of incident laser along the y -direction). Ordinate value of circular curve is magnified 5 times to show the details

范围内。计算结果表明,聚焦的激光能够为几百 nm 范围内的金纳米立方体提供的最大横向光力为 3 pN,最大纵向光力为 17 pN。同时,被光力捕获的金纳米立方体由于欧姆损耗产热,引起腔内的对流,产生水平方向 19 nm/s 和竖直方向 101 nm/s 的水流速度,从而促进了聚焦光斑区域以外的纳米颗粒的聚集。

所提方案操作简单,无需复杂的激发条件,将光镊与拉曼系统相结合实现了液体环境中实时、动态、原位、无标记的 SERS 检测,在分子传感、物质检测与成分分析等领域有潜在的应用价值。

参 考 文 献

[1] Chen J, Ding W H, Luo Z X, et al. Probing single molecules and molecular aggregates: Raman spectroscopic advances [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2016, 47(6): 623-635.

[2] Zhang R, Zhang Y, Dong Z C, et al. Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced Raman scattering[J]. *Nature*, 2013, 498(7452): 82-86.

[3] Yang F, Wen P, Zhang Z Q, et al. Fabrication of flexible surface-enhanced Raman spectroscopy chip [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(1): 0113001.

杨峰, 文枰, 张志强, 等. 柔性表面增强拉曼光谱芯片

片制备[J]. *中国激光*, 2021, 48(1): 0113001.

[4] Qian X M, Peng X H, Ansari D O, et al. *In vivo* tumor targeting and spectroscopic detection with surface-enhanced Raman nanoparticle tags [J]. *Nature Biotechnology*, 2008, 26(1): 83-90.

[5] Zhang B H, Guo L, Yao L, et al. Rapid histological imaging using stimulated Raman scattering microscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(2): 0207018.

张博涵, 郭莉, 姚冽, 等. 受激拉曼散射显微技术用于快速无标记病理成像[J]. *中国激光*, 2020, 47(2): 0207018.

[6] Jeanmaire D L, van Duyne R P. Surface Raman spectroelectrochemistry: part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1977, 84(1): 1-20.

[7] Gurav D D, Jia Y, Ye J, et al. Design of plasmonic nanomaterials for diagnostic spectrometry [J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(2): 459-469.

[8] 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.

[9] Kumar G V P. Plasmonic nano-architectures for surface enhanced Raman scattering: a review [J]. *Journal of Nanophotonics*, 2012, 6(1): 064503.

[10] Xu H X, Bjerneld E J, Käll M, et al. Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced Raman scattering [J]. *Physical Review Letters*, 1999, 83(21): 4357-4360.

[11] Roxworthy B J, Ko K D, Kumar A, et al. Application of plasmonic bowtie nanoantenna arrays for optical trapping, stacking, and sorting[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(2): 796-801.

[12] Li W Y, Camargo P H C, Lu X M, et al. Dimers of silver nanospheres: facile synthesis and their use as hot spots for surface-enhanced Raman scattering[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(1): 485-490.

[13] Nam J M, Oh J W, Lee H, et al. Plasmonic nanogap-enhanced Raman scattering with nanoparticles[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(12): 2746-2755.

[14] Ashkin A, Dziedzic J M, Bjorkholm J E, et al. Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles[J]. *Optics Letters*, 1986, 11(5): 288-290.

[15] Ashkin A. History of optical trapping and manipulation of small-neutral particle, atoms, and molecules [J]. *IEEE Journal on Selected Topics in*

- Quantum Electronics, 2000, 6(6): 841-856.
- [16] Han X, Chen X L, Xiong W, et al. Vacuum optical tweezers system and its research progress in precision measurement[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(4): 0401011.
韩翔, 陈鑫麟, 熊威, 等. 真空光镊系统及其在精密测量中的研究进展[J]. 中国激光, 2021, 48(4): 0401011.
- [17] Liang Y S, Yao B L, Lei M. Applications of holographic optical tweezers in biological research[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(2): 0207020.
梁言生, 姚保利, 雷铭. 全息光镊在生物学研究中的应用[J]. 中国激光, 2020, 47(2): 0207020.
- [18] Gao D L, Ding W Q, Nieto-Vesperinas M, et al. Optical manipulation from the microscale to the nanoscale: fundamentals, advances and prospects[J]. Light: Science & Applications, 2017, 6(9): e17039.
- [19] 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: 26952.
- [20] Hong S, Shim O, Kwon H, et al. Autoenhanced Raman spectroscopy via plasmonic trapping for molecular sensing[J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(15): 7633-7638.
- [21] Kang Z W, Chen J J, Ho H P. Surface-enhanced Raman scattering via entrapment of colloidal plasmonic nanocrystals by laser generated microbubbles on random gold nano-islands [J]. Nanoscale, 2016, 8(19): 10266-10272.
- [22] Zhang Y Q, Shen J F, Xie Z W, et al. Dynamic plasmonic nano-traps for single molecule surface-enhanced Raman scattering[J]. Nanoscale, 2017, 9(30): 10694-10700.
- [23] Ralević U, Isić G, Anicijević D V, et al. Nanospectroscopy of thiocyanine dye molecules adsorbed on silver nanoparticle clusters[J]. Applied Surface Science, 2018, 434: 540-548.
- [24] Foti A, D'Andrea C, Villari V, et al. Optical aggregation of gold nanoparticles for SERS detection of proteins and toxins in liquid environment: towards ultrasensitive and selective detection[J]. Materials, 2018, 11(3): 440.
- [25] Tong L M, Righini M, Gonzalez M U, et al. Optical aggregation of metal nanoparticles in a microfluidic channel for surface-enhanced Raman scattering analysis[J]. Lab on a Chip, 2009, 9(2): 193-195.
- [26] Donato M G, Rajamanickam V P, Foti A, et al. Optical force decoration of 3D microstructures with plasmonic particles [J]. Optics Letters, 2018, 43(20): 5170-5173.
- [27] 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.
- [28] McLellan J M, Li Z Y, Siekkinen A R, et al. The SERS activity of a supported Ag nanocube strongly depends on its orientation relative to laser polarization [J]. Nano Letters, 2007, 7(4): 1013-1017.
- [29] Richards B, Wolf E. Electromagnetic diffraction in optical systems, II. Structure of the image field in an aplanatic system [J]. Proceedings of the Royal Society of London Series, 1959, 253(1274): 358-379.
- [30] Liu H, Yan Y, Yi D, et al. Theories for the design of a hybrid refractive-diffractive superresolution lens with high numerical aperture [J]. Journal of the Optical Society of America A, 2003, 20(5): 913-924.
- [31] Palik E D. Introductory remarks[M]//Handbook of optical constants of solids. Amsterdam: Elsevier, 1997, 1: 3-9.
- [32] Novotny L, Hecht B, Keller O, Principle of nano-optics[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [33] Barnett S M. Resolution of the Abraham-minkowski dilemma[J]. Physical Review Letters, 2010, 104(7): 070401.
- [34] Zaman M A, Padhy P, Hesselink L. Near-field optical trapping in a non-conservative force field[J]. Scientific Reports, 2019, 9: 649.
- [35] Donner J S, Baffou G, McCloskey D, et al. Plasmon-assisted optofluidics [J]. ACS Nano, 2011, 5(7): 5457-5462.
- [36] García-Vidal F J, Pendry J B. Collective theory for surface enhanced Raman scattering [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(6): 1163-1166.