

旋转对称金纳米颗粒在生物成像中的优化

夏伊丁·亚库普^{1,2}, 帕尔哈提江·吐尔孙^{1,3*}¹新疆师范大学物理与电子工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830054;²中国科学院新疆天文台, 新疆 乌鲁木齐 830011;³新疆师范大学新型光源与微纳光学实验室, 新疆 乌鲁木齐 830054

摘要 金属纳米颗粒具有局域表面等离子共振效应, 由于其独特的光学特性、易控的表面化学能力和优良的生物相容性, 被广泛应用于生物成像领域。针对旋转对称金纳米颗粒(金纳米旋转椭球、纳米圆柱和纳米棒)在生物成像中的应用, 利用 T 矩阵方法和介电函数尺寸修正模型, 研究了旋转对称金纳米颗粒的共振后向光散射特性, 获得了最优后向光散射特性及对应的最佳尺寸参数。考虑了生物成像中使用的三个典型激发波长(830, 840, 900 nm), 结果表明, 纵横比为 3.7、长度为 146 nm 的金纳米旋转椭球在入射光波长 900 nm 处具有最优的后向光散射特性。此外, 分析了入射光波长和生物组织折射率对优化结果的影响, 结果表明, 优化后的三种旋转对称金纳米颗粒的体积后向散射系数和尺寸参数随入射光波长的增大而增大, 随组织折射率的增大而减小。最后给出了体积后向散射系数大于其最大值的 90% 时对应的尺寸参数范围。研究结果为三种旋转对称金纳米颗粒在生物成像中的应用提供了理论指导。

关键词 散射; 后向光散射; 局域表面等离子共振; 生物成像; T 矩阵方法; 优化

中图分类号 O436.2

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.2329001

Rotation-Symmetrical Gold Nanoparticles Optimized for Biological Imaging

Yakupu Xiayiding^{1,2}, Tuersun Paerhatijiang^{1,3*}¹School of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi, Xinjiang 830054, China;²Xinjiang Astronomical Observatory, Chinese Academy of Sciences, Urumqi, Xinjiang 830011, China;³Laboratory of Novel Light Source and Micro/Nano-Optics, Xinjiang Normal University, Urumqi, Xinjiang 830054, China

Abstract Metal nanoparticles possess the localized surface plasmon resonance (LSPR) effect and are widely utilized in the field of biological imaging due to their unique optical properties, easily controlled surface chemistry, and excellent biocompatibility. For the application of rotation-symmetrical gold nanoparticles (nanospheroid, nanocylinder, and nanorod) in biological imaging, the light backscattering properties of rotation-symmetrical gold nanoparticles were studied by using the T-matrix method and dielectric function size correction model. The optimal light backscattering properties and the corresponding optimal size parameters were obtained. Three typical excitation wavelengths (830, 840 and 900 nm) used in biological imaging were considered. The results show that the gold nanospheroid with an aspect ratio of 3.7 and a length of 146 nm has the optimal light backscattering properties at the incident light wavelength of 900 nm. In addition, the effects of incident light wavelength and tissue refractive index on the optimization results were analyzed. The results show that the volume backscattering coefficients and the size parameters of the optimized gold nanoparticles increase with the increase of incident light wavelength and decrease with the increase of tissue refractive index. Finally, the ranges of size parameters maintaining the volume

收稿日期: 2021-03-29; 修回日期: 2021-05-23; 录用日期: 2021-06-08

基金项目: 国家自然科学基金(11764042)、新疆维吾尔自治区自然科学基金(2021D01A116)

通信作者: *ptuersun@163.com

backscattering coefficients greater than 90% of the maximum value were calculated. This study provides theoretical guidance for the application of three kinds of rotation-symmetrical gold nanoparticles in biological imaging.

Key words scattering; light backscattering; localized surface plasmon resonance; biological imaging; T-matrix method; optimization

OCIS codes 290.1350; 170.3880; 160.4236; 220.4241

1 引言

金属纳米颗粒具有独特的光学性质、易控的表面化学功能和局域表面等离子共振 (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) 等强烈的光吸收和散射特性,在生物医学领域中得到了广泛的关注。其中,金纳米颗粒在生物成像的光稳定性、光信号强度,生物兼容性等方面具有优势,可作为生物探针或者理想的造影剂^[1-3]。

金纳米颗粒尺寸远小于可见光的波长,超过了普通光源的衍射极限,利用传统的显微术无法直接成像,因此在成像方面,需要利用金纳米颗粒自身的 LSPR 特性来实现。金纳米颗粒可以利用暗场显微镜、相差显微镜、微分干涉差 (Differential Interference Contrast, DIC) 显微镜来成像^[4-6]。此外,研究人员发现,金纳米球壳在基于暗场显微镜的乳腺癌细胞成像中能够增强光对比度^[7-8],在光学相干断层成像 (Optical Coherence Tomography, OCT) 中能作为有效的对比度增强剂^[9-10]。

不同材料、形状和尺寸的金纳米颗粒具有不同的光学特性。利用金纳米颗粒可调的光学特性计算出金纳米颗粒最优的尺寸参数及对应的最佳光学特性是生物成像中金纳米颗粒应用的研究热点。金纳米颗粒在生物成像中的应用依赖于金纳米颗粒的光散射特性。其中,金纳米颗粒作为造影剂主要依赖于其后向光散射特性,金纳米颗粒在入射波长处具

有很强的后向散射光,有助于增强生物组织的回波信号,提高成像质量^[11-13]。金纳米颗粒表面的等离子体共振特性使其能够在表面及附近形成一个局域的电磁增强场,因此可以获得许多的加强光学信号,同时金纳米颗粒的散射信号也能够得到加强,从而提高成像质量。近年来,为了找到具有较高光散射特性的金纳米颗粒,研究人员研究了金纳米球壳^[14-16]、金纳米棒^[17-18]、金纳米粒^[19-20]等纳米颗粒在生物成像中的应用。结构复杂的金纳米颗粒有可能获得较高的光散射特性,但制备困难,不易得到。因此,寻找形状简单并具有较高光散射特性的金纳米颗粒至关重要。

为了寻找结构简单并具有较高后向光散射特性的纳米颗粒,本文以金纳米旋转椭球、纳米圆柱及纳米棒等三种旋转对称金纳米颗粒为研究对象,对颗粒的体积后向散射系数进行了优化,获得了最优的尺寸参数及对应的最佳体积后向散射系数。

2 理论方法

本文所研究的金纳米旋转椭球、纳米圆柱和纳米棒的几何模型如图 1 所示,其中 r 为极坐标系下的极径, θ 为极角。这三种旋转对称金纳米颗粒的长度表示为 L ,直径表示为 D ,除了这两个几何参数外,还可以用纵横比 $R=L/D$ 来表示颗粒的尺寸。需要注意的是,本文考虑了长度大于直径 ($L>D$) 的偏长椭球体和圆柱体。

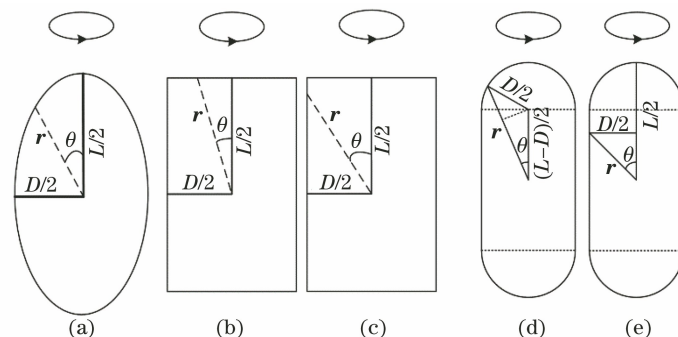


图 1 金纳米颗粒的几何模型。(a) 纳米椭球;(b)(c) 纳米圆柱;(d)(e) 纳米棒

Fig. 1 Geometrical models of gold nanoparticles. (a) Nanospheroid; (b)(c) nanocylinder; (d)(e) nanorod

利用后向散射截面 (C_{back}) 描述单个金纳米旋转椭球、纳米圆柱及纳米棒的光后向散射特性。后向

散射截面 C_{back} 是散射截面 (C_{sca}) 的一部分,均匀、随机取向、旋转对称的金纳米颗粒的后向散射截面可

以用 T 矩阵方法^[21-22]进行计算,表达式为

$$C_{\text{scn}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m'=-n}^n \sum_{n'=-m'}^{m'} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 |T_{mm'n'n'}^{ij}|^2, \quad (1)$$

$$C_{\text{back}} = \frac{C_{\text{scn}} a_1(180^\circ)}{4\pi}, \quad (2)$$

式中: k 为入射光在周围介质中的波数; m 、 n 、 m' 、 n' 分别为入射场和散射场展开式的项数; i 和 j 分别为 T 矩阵的行号和列号; $a_1(180^\circ)$ 为散射角为 180° 时的相函数值。在实际应用中,后向散射截面的大小不能作为衡量颗粒群后向散射能力的参数。在一系列尺寸范围内进行比较时,体积后向散射截面是更有意义的参数,被称为体积后向散射系数(α_{back})。为了比较三种旋转对称金纳米颗粒的后向散射特性,本文计算了三种颗粒的体积后向散射系数 α_{back} , 计算表达式为

$$\alpha_{\text{back}} = \frac{\langle C_{\text{back}} \rangle}{V_p}, \quad (3)$$

式中: V_p 为单个颗粒的体积。

T 矩阵程序可以计算任何旋转对称颗粒的光学

特性。开源代码程序中已有椭球、圆柱体粒子和切比雪夫粒子模型。金纳米旋转椭球的几何模型如图 1(a) 所示,其极坐标表达式为

$$r(\theta) = \frac{L}{2} \left[\sin^2 \theta + \left(\frac{L}{D} \right)^2 \cos^2 \theta \right]^{-1/2}, \quad (4)$$

$$r_v = \frac{1}{2} (DL^2)^{1/3}, \quad (5)$$

式中: $r(\theta)$ 为 $r(\theta)$ 的模值; r_v 为等体积球半径。

金纳米圆柱的几何模型如图 1(b)、(c) 所示,由于圆柱体的特殊性,该颗粒的二维模型的极坐标是一个分段函数。其颗粒的极坐标表达式为

$$\begin{cases} r(\theta) = \frac{L}{2|\cos \theta|}, & |\tan \theta| < \frac{D}{L} \\ r(\theta) = \frac{D}{2|\sin \theta|}, & |\tan \theta| \geq \frac{D}{L} \end{cases}, \quad (6)$$

$$r_v = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2} D^2 L \right)^{1/3}. \quad (7)$$

金纳米棒的模型与金纳米圆柱类似,如图 1(d)、(e) 所示,该颗粒的二维模型的极坐标也是一个分段函数。其颗粒的极坐标表达式为

$$r(\theta) = \begin{cases} \frac{L-D}{2} |\cos \theta| + \left[\left(\frac{D}{2} \right)^2 - \left(\frac{L-D}{2} \right)^2 \sin^2 \theta \right]^{1/2}, & |\tan \theta| \leq \frac{D}{L-D} \\ \frac{D}{2|\sin \theta|}, & |\tan \theta| > \frac{D}{L-D} \end{cases}, \quad (8)$$

$$r_v = \frac{1}{2} \left(\frac{3D^2L - D^3}{2} \right)^{1/3}. \quad (9)$$

在理论计算中,颗粒的折射率是一个重要参数。当光以特定频率照射到粒径比其波长小很多的纳米微粒表面时,纳米微粒内原子的自由电子会在入射电磁场的驱动下发生共振,这特定的共振频率与纳米颗粒的结构和介电函数有关。根据介电函数可得金属纳米颗粒的复折射率^[23]为

$$n(\omega, L_{\text{eff}}) = \sqrt{n_{\text{bulk}}^2(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega v_f/l_\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega(v_f/l_\infty + Av_f/L_{\text{eff}})}}, \quad (10)$$

式中: ω 为入射光的频率; n_{bulk} 为体相金属材料的复折射率,对于金纳米颗粒,不同波长处的 n_{bulk} 数据来自文献[24]; ω_p 为等离子体频率, $\hbar\omega_p = 9.03 \text{ eV}$ ^[25]; A 为无量纲参数,接近 1; L_{eff} 为有效的自由电子平均自由程, $L_{\text{eff}} = R_{\text{eff}}$, 其中 R_{eff} 为颗粒的有效半径; $v_f = 1.40 \times 10^{15} \text{ nm/s}$ ^[26]; $l_\infty = 42 \text{ nm}$ ^[26]。本文在开源 Fortran 程序^[27]上,编写了计算金纳米颗粒体积后向散射系数 α_{back} 的 Fortran 程序。代码需要输入的参数有入射光波长、金纳米颗粒的长度、金纳米颗粒的直径、金纳米颗粒的折射率以及周围介质的折射率,在大多数计算中,周围介质的折射率

为 1.44,即皮下脂肪的折射率^[28]。本文考虑的纳米颗粒长度为 80~180 nm,纵横比为 2~5,长度和纵横比的步长分别为 1 nm 和 0.1。

为了验证 T 矩阵方法在金纳米颗粒光学特性研究中的可靠性,在相同形状和尺寸的纳米颗粒下,对 T 矩阵方法与 Mie 散射理论计算得到的消光光谱(消光截面)进行对比,结果如图 2 所示,参考的形状为半径为 30 nm 的金纳米球颗粒,周围介质的折射率(n_m)为 1.44。从图 2 可以看出,T 矩阵方法计算得到的球形纳米颗粒的消光光谱结果与 Mie 散射理论的计算结果几乎一致。因此证实了 T 矩阵

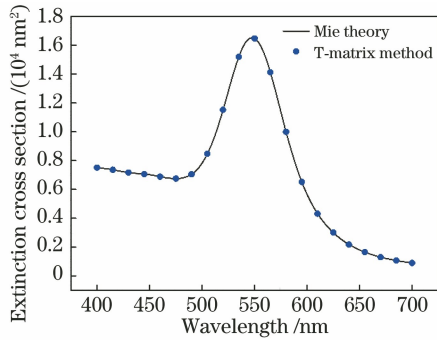


图 2 金纳米球的消光光谱

Fig. 2 Extinction spectrum of gold nanosphere

方法模拟金纳米颗粒光学特性的正确性和可靠性。

3 结果与讨论

金纳米颗粒在生物成像中作为造影剂依赖于其后向光散射特性,金纳米颗粒在入射波长处具有很强的后向散射光。当周围介质折射率为 1.44,纵横比固定为 3,长度为 60,100,140 nm 时,金纳米旋转椭球、纳米圆柱及纳米棒的长度对体积后向散射系

数 α_{back} 的影响如图 3 所示。可以看出,三种旋转对称金纳米颗粒都呈现出共振后向散射特性,这些共振特性是由金纳米颗粒的自由电子在入射光的激发下发生共振而引起的。金纳米旋转椭球的后向散射共振波长从 728 nm 增加到 826 nm,对应的共振强度从 $2.6 \mu\text{m}^{-1}$ 增加到 $9.7 \mu\text{m}^{-1}$,如图 3(a)所示。金纳米圆柱的后向散射共振波长从 804 nm 增加到 948 nm,对应的共振强度先从 $3.5 \mu\text{m}^{-1}$ 增加到 $9.9 \mu\text{m}^{-1}$,后减小到 $9.7 \mu\text{m}^{-1}$,如图 3(b)所示。金纳米棒的共振波长从 751 nm 增加到 870 nm,对应的共振强度从 $3.0 \mu\text{m}^{-1}$ 增加到 $9.3 \mu\text{m}^{-1}$,如图 3(c)所示。颗粒的纳米级尺度限制了电子的运动范围,使其只能在颗粒表面进行振荡,在入射光的照射下,金纳米颗粒表面产生了感应电荷,感应电荷产生的恢复力引起自由电子的集体振荡,从而形成 LSPR 现象。因此,光谱(后向光散射)中出现共振峰。当颗粒长度 L 增大时,电子云的平均距离增大,运动周期增大,振动频率减小,从而导致共振频率减小,共振波长增大,共振波长发生红移。

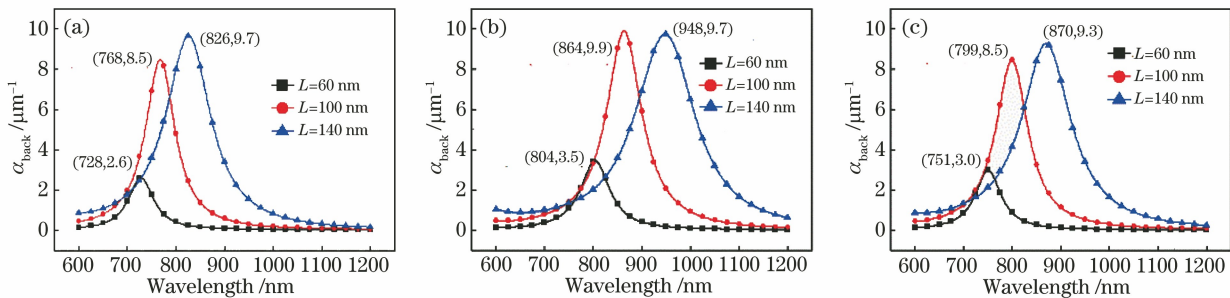


图 3 旋转对称金纳米颗粒的长度对 α_{back} 的影响。(a)纳米椭球;(b)纳米圆柱;(c)纳米棒

Fig. 3 Effect of rotation-symmetrical gold nanoparticle length on α_{back} . (a) Nanospheroid; (b) nanocylinder; (c) nanorod

图 4 给出了周围介质的折射率为 1.44、长度固定为 100 nm 时金纳米旋转椭球、纳米圆柱及纳米棒的纵横比对体积后向散射系数 α_{back} 的影响。金纳米旋转椭球的共振波长从 671 nm 增加到

869 nm,对应的共振强度先增加后减小,分别为 $7.1, 8.5, 7.1 \mu\text{m}^{-1}$,如图 4(a)所示。金纳米圆柱的共振波长从 765 nm 增加到 974 nm,对应的共振强度先增加后减小,分别为 $7.8, 9.9, 7.7 \mu\text{m}^{-1}$,如图

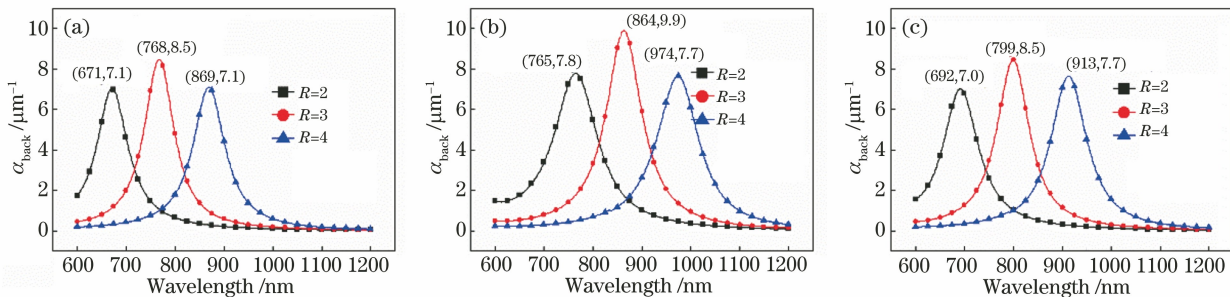


图 4 旋转对称金纳米颗粒的纵横比对 α_{back} 的影响。(a)纳米椭球;(b)纳米圆柱;(c)纳米棒

Fig. 4 Effect of rotation-symmetrical gold nanoparticle aspect ratio on α_{back} . (a) Nanospheroid; (b) nanocylinder; (c) nanorod

4(b)所示。金纳米棒的共振波长从 692 nm 增加到 913 nm,对应的共振强度先增加后减小,分别为 7.0,8.5,7.7 μm^{-1} ,如图 4(c)所示。随着纵横比的增加,颗粒直径 D 减小,电子云的平均距离增大,运动周期增大,振动频率减小,从而导致共振频率减小,共振波长增大,共振波长发生红移。

由以上分析可知,通过改变金纳米颗粒的尺寸参数,可以将共振波长从可见光波段调控到近红外波段。因此在某一特定波长处能找到金纳米颗粒的最优尺寸。为了找到三种旋转对称金纳米颗粒在生

物成像中的最优尺寸参数,计算了入射光波长为 830 nm 时,金纳米旋转椭球、纳米圆柱及纳米棒的 α_{back} 随纵横比和长度的变化,结果如图 5 所示。结果显示,这三种旋转对称金纳米颗粒在长度为 80~180 nm,纵横比为 2~5 时具有最优 α_{back} 。在入射光波长 830 nm 处,纵横比为 3.2、长度为 132 nm 的金纳米旋转椭球比金纳米圆柱和纳米棒具有更好的后向光散射特性。在入射光波长 830 nm 处,金纳米旋转椭球最大的体积后向散射系数比金纳米圆柱大 7.3%,比金纳米棒大 8.5%。

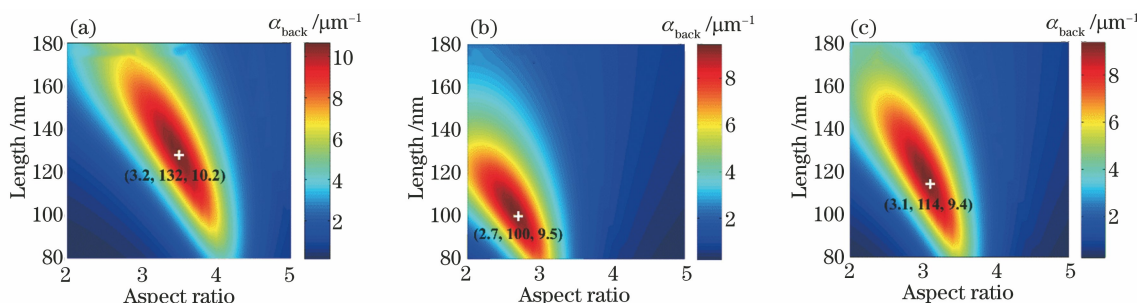


图 5 当入射光波长为 830 nm、周围介质的折射率为 1.44 时,旋转对称金纳米颗粒的 α_{back} 随纵横比和长度的变化。(a)纳米椭球;(b)纳米圆柱;(c)纳米棒

Fig. 5 α_{back} versus aspect ratio and length of rotation-symmetrical gold nanoparticle at incident light wavelength of 830 nm and tissue refractive index of 1.44. (a) Nanospheroid; (b) nanocylinder; (c) nanorod

上述只给出了入射光波长 830 nm 处的优化结果,表 1 给出了金纳米旋转椭球、纳米圆柱及纳米棒在生物成像中的三种典型波长(830,840,900 nm)处的纵横比、长度及后向光散射特性的优化结果,这里周围介质的折射率为 1.44。结果表明,使用较长的人射光波长可以提高纳米颗粒的后向光散射特

性。纵横比为 3.7、长度为 146 nm 的金纳米旋转椭球在入射光波长 900 nm 处具有最优的后向光散射特性。金纳米旋转椭球在入射光波长 900 nm 处的体积后向散射系数比入射光波长 830 nm 处的体积后向散射系数大 13.7%,金纳米颗粒的最优尺寸参数随入射光波长的增大而增大。

表 1 金纳米旋转椭球、纳米圆柱及纳米棒的纵横比、长度、体积后向散射系数的优化结果

Table 1 Optimization results of volume backscattering coefficients, aspect ratios, and lengths of gold nanospheroid, nanocylinder, and nanorod

λ /nm	Shape	R	L /nm	$\alpha_{\text{back}}/\mu\text{m}^{-1}$
830	Nanospheroid	3.2	132	10.2
	Nanocylinder	2.7	100	9.5
	Nanorod	3.1	114	9.4
840	Nanospheroid	3.3	132	10.5
	Nanocylinder	2.7	105	9.7
	Nanorod	3.1	119	9.6
900	Nanospheroid	3.7	146	11.6
	Nanocylinder	3.1	115	10.7
	Nanorod	3.5	128	10.7

为了研究入射光波长对优化结果的影响,本文选择了生物成像中的主要波长范围 800~900 nm。三种旋转对称金纳米颗粒在入射光波长 800~

900 nm 范围内的优化结果如图 6 所示。随着入射光波长的增加,三种旋转对称金纳米颗粒的体积后向散射系数逐渐增加,如图 6(a)所示,金纳米颗粒

最优的纵横比呈阶梯增加,如图 6(b)所示,而金纳米颗粒最优的长度也逐渐增加,如图 6(c)所示。优化后的金纳米旋转椭球在所有入射光波长处具有最大的后向光散射系数,而优化后的金纳米圆柱的后向光散射系数大于优化后的金纳米棒的后向光散射系数。金纳米旋转椭球的最优纵横比和长度大于金

纳米圆柱和金纳米棒,而优化后的金纳米圆柱比优化后的金纳米棒具有更小的尺寸参数。金纳米旋转椭球在入射光波长 800~900 nm 范围内的最大体积后向散射系数从 $9.7 \mu\text{m}^{-1}$ 增加到 $11.6 \mu\text{m}^{-1}$,最优纵横比从 3 增加到 3.7,其最优的长度从 124 nm 增加到 146 nm。

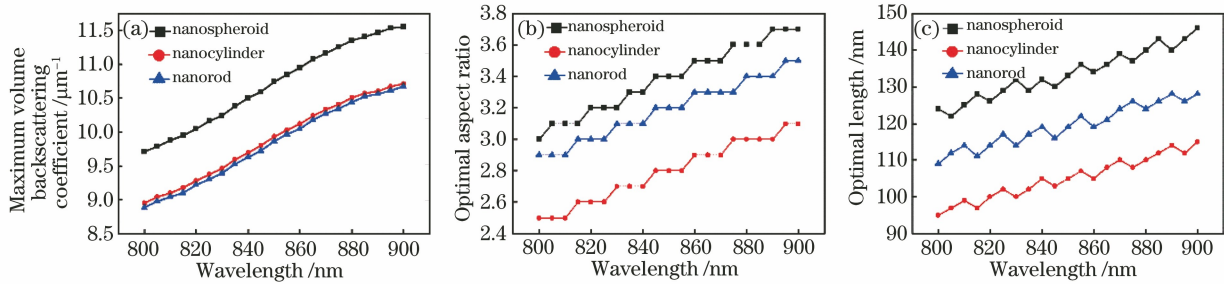


图 6 当周围介质的折射率为 1.44 时金纳米旋转椭球、纳米圆柱及纳米棒的优化结果。

(a)最大体积后向散射系数;(b)最优纵横比;(c)最优长度

Fig. 6 Optimization results of gold nanospheroid, nanocylinder, and nanorod at tissue refractive index of 1.44.

(a) Maximum volume backscattering coefficient; (b) optimal aspect ratio; (c) optimal length

周围介质的折射率是影响金纳米颗粒后向光散射特性的重要参数。本文考虑的周围介质是生物组织,生物组织在近红外波段的折射率为 1.35~1.70。图 7 所示的是生物组织折射率对优化结果的影响。随着生物组织折射率的增加,三种旋转对称金纳米颗粒的后向光散射能力均线性下降,如图 7(a)所示,而金纳米颗粒的最优尺寸参数减小,如图 7(b)、(c)所示。显然,生物组织折射率的变化并不

会使金纳米旋转椭球的后向光散射能力失去优势地位。金纳米圆柱的最优纵横比和长度都小于金纳米旋转椭球和金纳米棒。优化后的金纳米旋转椭球比优化的金纳米棒具有更大的尺寸参数。随着折射率从 1.35 增加到 1.7,金纳米旋转椭球的最大体积后向散射系数从 $10.8 \mu\text{m}^{-1}$ 减小到 $9 \mu\text{m}^{-1}$,最优纵横比从 3.5 减小到 2.6,最优长度从 143 nm 减小到 103 nm。

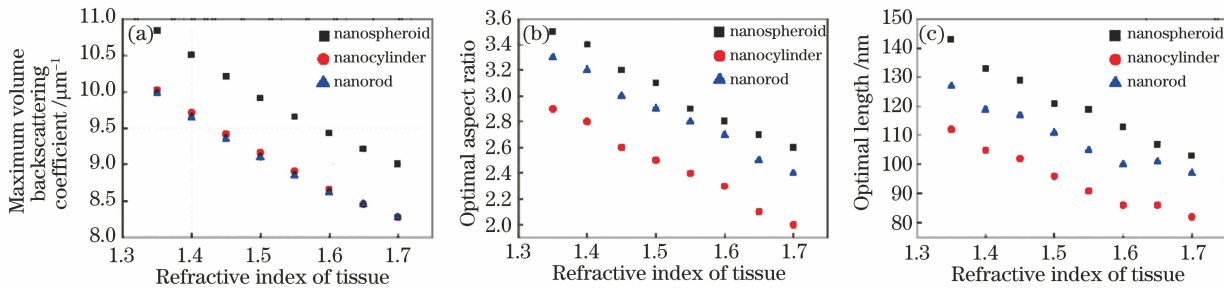


图 7 当入射光波长为 830 nm 时生物组织折射率对优化结果的影响。(a)最大体积后向散射系数;

(b)最优纵横比;(c)最优长度

Fig. 7 Effects of tissue refractive index on optimization results at incident light wavelength of 830 nm.

(a) Maximum volume backscattering coefficient; (b) optimal aspect ratio; (c) optimal length

上述讨论表明,对于特定的入射光波长和生物组织,仅存在一组优化的尺寸参数。然而,在实际的颗粒合成中,很难制备出与优化结果相同大小的金纳米颗粒。因此,有必要获得保证体积后向散射系数大于某个阈值的尺寸参数范围。本文假定体积后向散射系数的阈值为最大值的 90%。当入射光波长 830 nm 处的体积后向散射系数大于其最大值

90%时,金纳米颗粒的尺寸参数如图 8 所示。与金纳米圆柱和纳米棒相比,金纳米旋转椭球的长度范围稍宽,纵横比较大。

为了提供三种旋转对称金纳米颗粒在生物成像中的有效理论依据,表 2 给出了三种典型的入射光波长(830,840,900 nm)处的体积后向散射系数大于其最大值 90%时旋转对称金纳米颗粒的尺寸参数的最

大值、最小值、平均值及标准差。结果表明,在较长的人射光波长处,金纳米颗粒具有较大的纵横比和较宽

的尺寸参数范围,这为颗粒的制备提供了有效的理论指导,避免了盲目尝试带来的材料损耗。

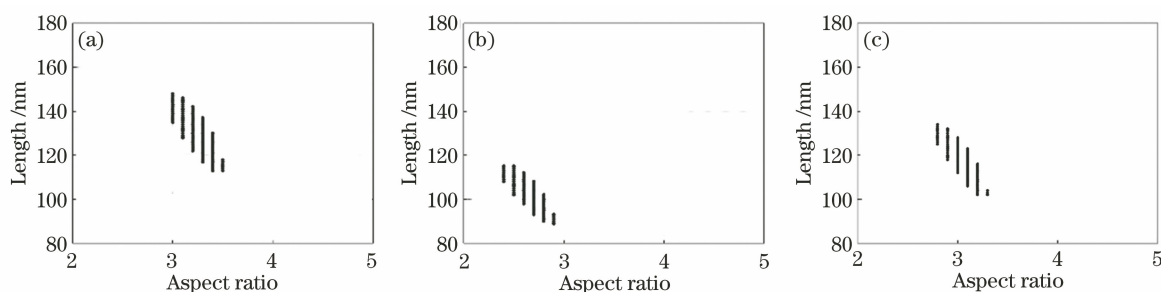


图 8 当周围介质的折射率为 1.44 且入射光波长 830 nm 处的体积后向散射系数大于其最大值 90% 时, 旋转对称金纳米颗粒的尺寸参数。(a) 纳米旋转椭球; (b) 纳米圆柱; (c) 纳米棒

Fig. 8 Size parameters of rotation-symmetrical gold nanoparticles when tissue refractive index is 1.44 and volume backscattering coefficient at 830 nm is greater than 90% of its maximum value. (a) Nanospheroid; (b) nanocylinder; (c) nanorod

表 2 当周围介质的折射率为 1.44 且入射光波长 830 nm 处的体积后向散射系数大于其最大值 90% 时, 旋转对称金纳米颗粒的尺寸参数最小值、最大值、平均值及标准差

Table 2 Minimum, maximum, mean, and standard deviation values of size parameters of rotation-symmetrical gold nanoparticles when tissue refractive index is 1.44 and volume backscattering coefficient at 830 nm is greater than 90% of its maximum value

λ /nm	Shape	R	R_{mean}	L /nm	L_{mean} /nm
830	Nanospheroid	[3.0, 3.5]	3.2 ± 0.1	[113, 148]	130 ± 9
	Nanocylinder	[2.4, 2.9]	2.6 ± 0.1	[89, 115]	103 ± 7
	Nanorod	[2.8, 3.3]	3.0 ± 0.1	[102, 134]	118 ± 9
840	Nanospheroid	[3.0, 3.5]	3.3 ± 0.1	[115, 150]	134 ± 9
	Nanocylinder	[2.5, 2.9]	2.7 ± 0.1	[91, 117]	105 ± 7
	Nanorod	[2.9, 3.3]	3.1 ± 0.1	[103, 135]	119 ± 8
900	Nanospheroid	[3.4, 4.0]	3.7 ± 0.2	[125, 165]	146 ± 10
	Nanocylinder	[2.8, 3.3]	3.1 ± 0.2	[100, 130]	116 ± 8
	Nanorod	[3.2, 3.7]	3.5 ± 0.2	[112, 147]	130 ± 9

4 结 论

研究了金纳米旋转椭球、纳米圆柱及纳米棒在可见-近红外范围内的后向光散射特性。通过最大化体积后向散射系数,获得了纳米颗粒的最佳尺寸参数。考虑了生物成像中使用的三个典型激发波长(830, 840, 900 nm)。结果表明,在入射光波长 830 nm 处,金纳米旋转椭球最大的体积后向散射系数比金纳米圆柱大 7.3%,比金纳米棒大 8.5%。三种典型激发波长处的优化结果表明,使用较长的人射光波长可以提高纳米颗粒的后向光散射特性。纵横比为 3.7、长度为 146 nm 的金纳米旋转椭球在入射光波长 900 nm 处具有最优的后向光散射特性。金纳米旋转椭球在入射光波长 900 nm 处的体积后向散射系数比入射光波长 830 nm 处的体积后向散

射系数大 13.7%,金纳米颗粒的最优尺寸参数随入射光波长的增大而增大。此外,分析了入射光波长和生物组织折射率对优化结果的影响。结果表明,优化后的三种旋转对称金纳米颗粒的体积后向散射系数和尺寸参数随入射光波长的增大而增大,随组织折射率的增大而减小。最后给出了体积后向散射系数大于其最大值的 90% 时对应的尺寸参数范围。研究结果为颗粒的制备提供了有效的理论指导,避免了盲目尝试带来的材料损耗。

参 考 文 献

- [1] Wijesooriya C S, Nyamekye C K A, Smith E A. Optical imaging of the nanoscale structure and dynamics of biological membranes [J]. Analytical Chemistry, 2019, 91(1): 425-440.
- [2] Jiang L W, Sun X Q, Liu H Y, et al. Single

- nanoparticle label-free imaging based on evanescent wave in-plane scattering [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(6): 0624001.
- 江丽雯, 孙旭晴, 刘虹遥, 等. 基于倏逝波界面散射的单个纳米颗粒无标记成像[J]. *光学学报*, 2018, 38(6): 0624001.
- [3] Borran A A, Aghanejad A, Farajollahi A, et al. Gold nanoparticles for radiosensitizing and imaging of cancer cells [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2018, 152: 137-144.
- [4] Sun D L, Hu T Y. A low cost mobile phone dark-field microscope for nanoparticle-based quantitative studies[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 99: 513-518.
- [5] Cai S S, Zheng L F, Zeng B X, et al. Quantitative phase imaging based on transport-of-intensity equation and differential interference contrast microscope and its application in breast cancer diagnosis[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45 (3): 0307015.
- 蔡双双, 郑龙飞, 曾碧新, 等. 基于强度传输方程和微分干涉相差显微镜的定量相位成像及其在乳腺癌诊断中的应用 [J]. *中国激光*, 2018, 45 (3): 0307015.
- [6] Barnes W L. Comparing experiment and theory in plasmonics [J]. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2009, 11(11): 114002.
- [7] Loo C, Hirsch L, Lee M H, et al. Gold nanoshell bioconjugates for molecular imaging in living cells [J]. *Optics Letters*, 2005, 30(9): 1012-1014.
- [8] Yu C X, Nakshatri H, Irudayaraj J. Identity profiling of cell surface markers by multiplex gold nanorod probes [J]. *Nano Letters*, 2007, 7 (8): 2300-2306.
- [9] Agrawal A, Huang S, Lin A W H, et al. Quantitative evaluation of optical coherence tomography signal enhancement with gold nanoshells [J]. *Journal of Biomedical Optics*, 2006, 11 (4): 041121.
- [10] Muñoz-Ortiz T, Hu J, Ortgies D H, et al. Molecular imaging of infarcted heart by biofunctionalized gold nanoshells [J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2021, 10(10): e2002186.
- [11] Loo C, Lin A, Hirsch L, et al. Nanoshell-enabled photonics-based imaging and therapy of cancer [J]. *Technology in Cancer Research & Treatment*, 2004, 3(1): 33-40.
- [12] Huang X, El-Sayed I H, Qian W, et al. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(6): 2115-2120.
- [13] Chen J Y, Saeki F, Wiley B J, et al. Gold nanocages: bioconjugation and their potential use as optical imaging contrast agents [J]. *Nano Letters*, 2005, 5(3): 473-477.
- [14] Yasun E, Gandhi S, Choudhury S, et al. Hollow micro and nanostructures for therapeutic and imaging applications[J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2020, 60: 102094.
- [15] Karooby E, Granpayeh N. Potential applications of nanoshell bow-tie antennas for biological imaging and hyperthermia therapy [J]. *Optical Engineering*, 2019, 58(6): 065102.
- [16] Tuersun P, Han X E. Optimal dimensions of gold nanoshells for light backscattering and absorption based applications [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2014, 146: 468-474.
- [17] Javier D J, Nitin N, Roblyer D M, et al. Metal-based nanorods as molecule-specific contrast agents for reflectance imaging in 3D tissues [J]. *Journal of Nanophotonics*, 2008, 2(1): 023506.
- [18] Yang Y D, Xu J H, Yang L M, et al. Optical properties of gold nanorod and its application in biological imaging and photothermal therapy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, 47 (7): 071702.
- 杨玉东, 徐菁华, 杨林梅, 等. 金纳米棒的光学性质及其在生物医学成像和光热疗法中的应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2010, 47(7): 071702.
- [19] Pang B, Yang X, Xia Y N. Putting gold nanocages to work for optical imaging, controlled release and cancer theranostics [J]. *Nanomedicine*, 2016, 11 (13): 1715-1728.
- [20] Demeritte T, Fan Z, Sinha S S, et al. Gold nanocage assemblies for selective second harmonic generation imaging of cancer cell [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(4): 1017-1022.
- [21] Mishchenko M I, Travis L D, Lacis A A. Scattering, absorption, and emission of light by small particles [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2002: 56-63.
- [22] Mishchenko M I. Light scattering by size-shape distributions of randomly oriented axially symmetric particles of a size comparable to a wavelength [J]. *Applied Optics*, 1993, 32(24): 4652-4666.
- [23] Kreibig U, Vollmer M. Optical properties of metal clusters[M]. Heidelberg: Springer, 1995.
- [24] Johnson P B, Christy R W. Optical constants of the noble metals[J]. *Physical Review B*, 1972, 6(12): 4370-4379.

- [25] Rakic A D, Djuricic A B, Elazar J M, et al. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices[J]. *Applied Optics*, 1998, 37(22): 5271-5283.
- [26] Averitt R D, Westcott S L, Halas N J. Linear optical properties of gold nanoshells [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1999, 16(10): 1824-1832.
- [27] Mishchenko M I, Travis L D. Capabilities and limitations of a current FORTRAN implementation of the T-matrix method for randomly oriented, rotationally symmetric scatterers [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1998, 60(3): 309-324.
- [28] Duck F A. *Physical properties of tissue: a comprehensive reference book* [M]. London: Academic, 1990.