

光学学报

光诱导金属纳腔的相干声学振动及应用

余快*, 陈云高, 汪国平

深圳大学电子与信息工程学院射频异质异构集成全国重点实验室, 广东 深圳 518060

摘要 金属纳米颗粒除了用作光学谐振腔,也是一类声学谐振腔,具有非常优异的声学振动性能。本文对金属声学谐振腔的相干声学振动及应用进行了概述。首先,介绍了金属纳腔相干声学振动的超快光学激发机制,并讨论了瞬态吸收光学显微镜对单个纳腔声学振动的探测;其次,阐述了几种简单金属声学纳腔(包括纳米球、纳米棒、纳米片)的振动模式、振动频率以及它们与纳腔尺寸、形状之间的关系;然后,重点讨论了金属纳腔间的声学振动强耦合现象,从多种纳腔耦合体系的实验出发,并从理论上分析了其中的耦合模式和耦合物理机制;接下来,对高频声学纳腔的应用进行了举例分析,详细讨论了高频声学振动在纳米流体学方面的应用;最后,对高频声学纳腔的未来发展趋势与应用前景进行了展望。

关键词 超快光谱学; 金属纳腔; 相干声学振动; 声子学器件; 强耦合

中图分类号 O433 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/AOS230856

1 引言

光子、电子、声子是凝聚态物理中几种基本的粒子,实现对这些基本粒子的操控也是人类科技创新的基础^[1]。其中,声子是描述固体中晶格振动的简正模能量量子,它的存在决定了材料的热学、电学和力学等方面的性能。相较于光子和电子,人们对声子的研究和认识相对较少。鉴于人们在操控光子和电子方面的成功,实现对不同频率声子的控制也必将会带来巨大的应用价值,例如,对超高频声波(\sim THz)的调控将有利于发展高效新颖的热学器件;对低频声波(\sim MHz)的调控将实现医学声学成像的突破;对中频声波(\sim GHz)的调控是发展微纳机械振动系统的核心^[1]。

微纳机械振动系统(MMS)是指微纳尺度下机械结构的振动。它是一门多学科交叉的前沿基础研究领域,涉及物理学、化学与材料科学等分支学科。由于其具有体积小、质量轻、灵敏度高、响应速度快等优点,在民用领域有着极其重要的应用。其核心是高品质因数的机械振动传感器,涉及不同的材料和器件原型,例如各种半导体声表面波器件、微纳悬臂梁、薄膜振动腔等等^[2-5]。振动驱动的方式也多种多样,包括电磁驱动、压电驱动、光驱动和热驱动等。然而,传统微纳机械振动器件具有加工工艺复杂、振动频率相对较低(kHz \sim MHz)等缺点,限制了其系统的进一步发展。

声学纳腔作为光学纳腔的一种类比,是一种新型的机械振动传感器,也称声学振动传感器。涉及的材料包括金属纳米颗粒、半导体纳米颗粒和层状过渡金属化合物等等。这些声学纳腔振动频率高(GHz \sim THz)、振动模式相对简单;其次,相较于各种微纳机械振动器件,化学合成的声学纳腔具有制备简单、尺寸和形状可控、无需超净间等复杂制备工艺的特点^[6-7];此外,飞秒脉冲激光可以有效激发声学纳腔的声学振动,并通过超快光学泵浦探测手段(PPS),在时域谱上对高频声学振动进行探测和研究。在过去的20年中,人们对声学纳腔进行了深入的研究,在纳腔声学振动的探测、振动模式和频谱分析、振动寿命和损耗机制研究、振动耦合和低频振动的应用等方面都取得了巨大的发展^[8-9]。在此基础上,本文主要介绍了利用超快光谱技术研究金属纳腔的声学振动,主要原因是金属纳腔合成方法成熟、大小和尺寸可控。本文将重点讨论金属纳腔间的声学振动模式以及声学振动强耦合,最后讨论高频金属声学纳腔的应用,并展望该领域发展所面临的挑战和未来前景。

2 金属纳腔的超快动力学及其相干声学振动

金属纳米颗粒由于局域表面等离子体共振效应(LSPR),使其在可见光和近红外光谱范围内表现出非常强烈的吸收和散射现象,这也让金属纳米颗粒在

收稿日期: 2023-04-21; 修回日期: 2023-06-10; 录用日期: 2023-06-27; 网络首发日期: 2023-07-13

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFA1404500)、国家自然科学基金面上项目(12074266, 12074267)、广东省重点研发计划(2020B010190001)、广东省科学基金面上项目(2022A1515011663, 2023A1515010003)

通信作者: *kyu@szu.edu.cn

各种光学传感、光学成像、光电子学和催化等领域具有广泛的应用。金属纳米颗粒也因此被认为是一种非常

优异的光学谐振腔,很多优秀的研究工作都对其线性和非线性光学性能进行了深入的探讨和论述^[8, 10-13]。

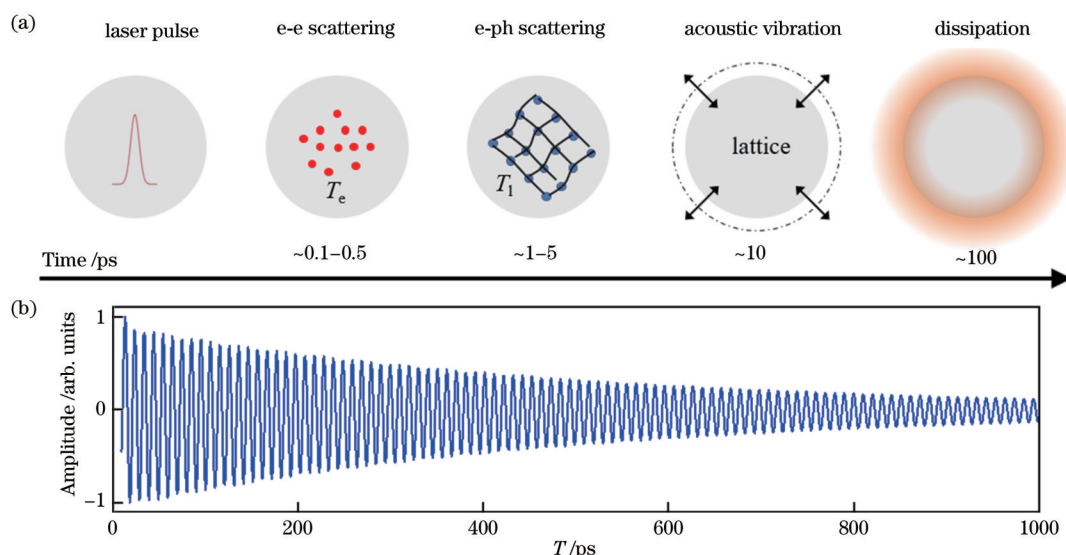


图 1 金属纳米颗粒声学振动示意图。(a)金属纳米颗粒的超快电子动力学过程;(b)金属纳米颗粒在超快光学测量中的时域声学振动曲线

Fig. 1 Schematic of acoustic vibrations in metal nanoparticles. (a) Ultrafast electron dynamics in metal nanoparticles; (b) time domain acoustic vibration curves of metal nanoparticles in ultrafast optical measurement

金属纳米颗粒除了作为光学谐振腔,还具有非常优异的声学振动性能。超快光学可以有效激发和检测金属纳米颗粒的声学振动^[8-9, 14-15]。图 1(a)概括了金属纳米颗粒与飞秒脉冲激光作用后的电子动力学。金属中的能带电子或者表面等离子体将被激发(激发波长决定),处于激发态的电子将在 0.1~0.5 ps 内通过电子-电子的散射转变为热电子,这些处于高温的热电子在 1~5 ps 内通过电子与声子的散射造成纳米颗粒晶格的加热,由于热胀冷缩效应,纳米颗粒会产生晶格振动(也称相干声学振动),同时,金属纳米颗粒也向周围环境中传递能量而冷却,其中能量损耗的通道也决定了声学振动的寿命。图 1(b)展示了金属纳米颗粒在超快光学测量中的时域声学振动曲线。到目前为止,尽管人们对金属纳米颗粒的光学性能、非线性光学性能进行了大量的研究,对其中的电子-电子(e-e)、电子-声子(e-ph)散射机理也有比较好的理解,然而对金属纳米颗粒的声学振动研究相对较少。一个重要的原因是金属纳米颗粒的声学振动寿命短、能量损耗快、品质因数低,要实现与传统机械振荡器相当的性能,还有相当大的差距。因此,理解金属纳腔的声学振动、探索声学振动的潜在应用就具有重要的意义。

2.1 金属纳腔相干声学振动的泵浦探测

研究纳米颗粒声学振动的方法多种多样。其中包括飞秒时间分辨的 X 射线衍射成像(UTXDI)^[16-17]、飞秒时间分辨和纳米空间分辨的超快透射电子显微镜(UTTEM)^[18-19]、非线性光学四波混频光谱(FWMS)^[20-21]、非弹性散射的低频拉曼光谱(IUFRS)^[22-23],以及瞬态吸收光谱(TAS)^[24-25]等技术。

随着电子科学技术的进步以及激光器稳定性的提高,瞬态吸收光学显微镜(TAM)取得了巨大的发展,进一步让研究单个纳米颗粒的声学振动成为可能^[26-27]。2005年,Orrit 课题组^[26]利用瞬态光学显微镜研究了单个金属纳腔的声学振动,准确测量了振动的频率以及寿命。与溶液相研究纳米颗粒的集体振动行为相比,单个颗粒的声学振动测量更能准确地评估颗粒尺寸、形状对声学振动的影响,更好地理解纳米尺度下材料的力学性能,而且单个颗粒的测量让研究颗粒与颗粒、颗粒与环境之间的相互作用成为可能。相较于其他方法,TAM 的独特优势也让它变得越来越普及。

图 2 阐述了典型的 TAM 的工作原理。首先,将两个时间同步的超快光脉冲序列(泵浦和探测光束)通过光学显微镜物镜共聚焦到单个纳米颗粒上,如图 2(a)所示。其次,利用声光调制器(AOM)或者电光调制器(EOM)对泵浦光束的强度(或者频率、相位和偏振)进行高频调制,如图 2(b)所示,其中探测光束最初未被调制。高频调制的主要目的是减小激光强度噪声。激光强度噪声主要以 $1/f$ 噪声形式出现在低频率区间,如图 2(c)所示。随着调制频率超过兆赫兹范围,激光强度噪声逐渐接近量子散粒噪声的底线,这是由于探测器上光子计数的泊松分布始终存在。单颗粒泵浦探测中的另外一个非常重要的因素是锁相放大器,它能从严重的噪声中解调出调制频率下极弱的信号。在泵浦光束与样品相互作用后,由于光与物质相互作用,探测光束的强度可能会经历增益或损失,如图 2(b)所示。最后,通过锁相放大器解调光电二极管的读出数据以提取频率 f 处的调制深度。

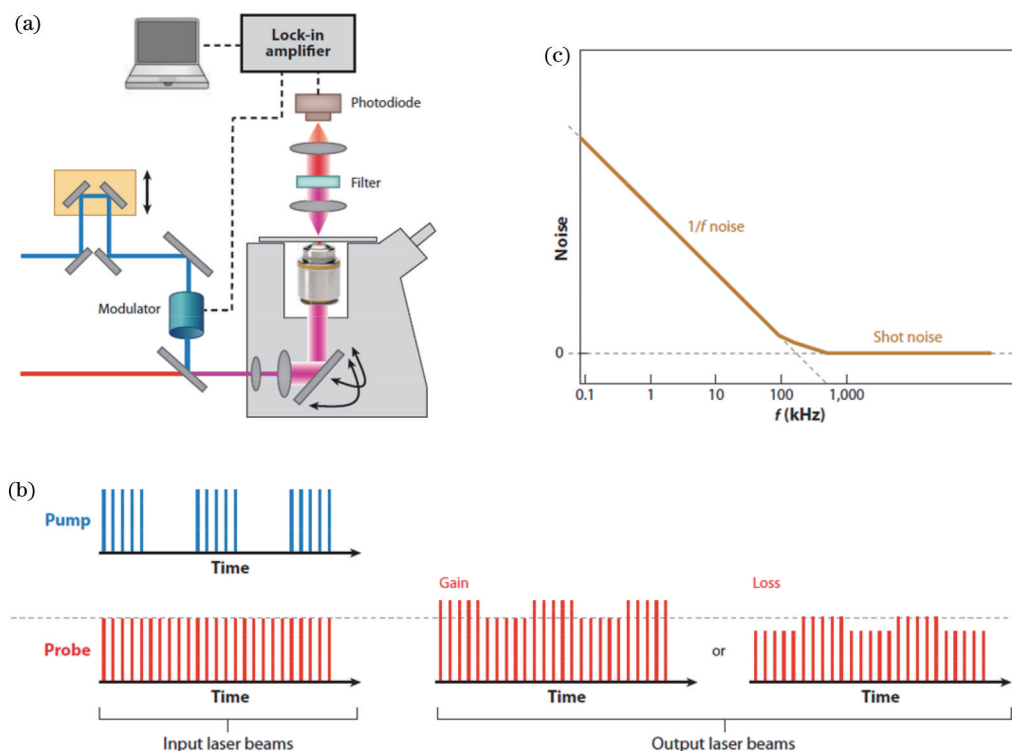


图 2 TAM 的原理^[28]。(a)常用的高频调制实验装置;(b)输入和输出泵浦和探测脉冲序列的时间调制行为,其中探测光束的强度可能会经历增益或损失;(c)典型激光源的噪声谱(对数-对数图)随频率 f 的变化

Fig. 2 Principle of transient absorption microscopy (TAM)^[28]. (a) Generic experimental setup with high-frequency modulation; (b) temporal modulation behavior of input and output pump and probe pulse trains, and intensity of detection beam may experience gain or loss; (c) noise spectrum (log-log plot) of a typical laser source as a function of frequency f

TAM 不仅可以在“高频调制方案”下探测微弱的信号,也能在“低频调制方案”中通过增加泵浦和探测光束的强度(\sim nJ/pulse)或者样品浓度来提高信号强度,例如低重频的激光放大器中利用机械斩波器进行的低频率调制^[29-32]。然而,在单个纳米颗粒测量的过程中,通常的低激光强度是必须的(\sim pJ/pulse),以避免高功率损害样品的完整性;另外,对于单个纳米颗粒的测量,信号强度非常弱。以单个直径为 20 nm 的 Au 颗粒为例,800 nm 光激发、530 nm 光探测的条件下,信号大小正比于探测功率的相对变化 $\Delta P/P$,并取决于纳米颗粒的消光截面: $\Delta P/P = \Delta\sigma/A$,其中 A 为探测光束在接近衍射极限分辨率下的光斑面积。为了提高信号大小,通常需要使用高数值孔径(NA)物镜将光斑聚焦。对于 20 nm 的 Au 颗粒,其消光截面约为 500 nm^2 ,这意味着它们会导致探测光束的线性透射率下降略低于 $\sim 1\%$ 。考虑到非线性光学吸收通常小于线性光学吸收($10^3 \sim 10^4$),瞬态吸收测量中单个金属纳米颗粒信号强度的 $\Delta P/P$ 约为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 。另外在高频调制下,钛宝石激光器系统的噪声基本是量子散粒噪声的底线,其 $\Delta P/P$ 约为 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ 。因此,对于单个纳米颗粒瞬态吸收光学测量,在高频调制方案下可以达到 100 左右的信噪比^[15, 33]。这也激发了人们对于单个纳米颗粒的非线性光学以及声学振动的研究

兴趣。

2.2 金属纳腔声学振动的模式

金属纳腔因为表面等离子体共振效应,具有非常优异的光声转换性能,在超短光脉冲激发下,能有效产生纳腔的声学振动^[34]。瞬态吸收光谱也被广泛用来研究各种金属纳腔的声学振动,包括球形纳米颗粒^[26, 35-40]、纳米棒^[37, 41-48]、纳米线^[49-55]、纳米盘^[56-60]、纳米片^[61-69]、纳米核壳结构^[70-73]、三角形纳米颗粒^[74-76]、双锥体^[30, 77-80]、立方体^[81-83]、纳米孔^[31]、纳米环^[84],以及各种复杂结构的振动腔等^[85-88]。下面将以三种简单的声学纳腔(Au 纳米颗粒、纳米棒和纳米片)为例,重点讨论其声学振动模式,以及振动频率与尺寸的关系。

图 3 是球形 Au 纳米颗粒的声学振动。对于球形的 Au 纳米颗粒,基本上只有基频的呼吸模式可以被探测到。通常纳米颗粒的呼吸模式,包括基频和倍频都是能被激发的,这可以根据连续介质力学理论进行计算。但是,高阶呼吸模式因为其更高的频率,很难通过瞬态吸收实验检测到^[89]。另外,呼吸模式的形变可以利用 COMSOL Multiphysics 的固体力学模块进行模式分析和计算,如图 3(a)所示,呼吸模式表现为颗粒在径向上的膨胀和收缩。正是因为这种形状或者体积的微小周期性变化,从而改变了纳米颗粒的表面等离子共振峰的位置,进而能从泵浦探测中观察到

颗粒在探测波长上微小的吸收变化。高频的振动模式在改变探测波长的吸收上相对于基频振动来说非

常微弱,这也是高频模式难以被观察到的一个基本原因。

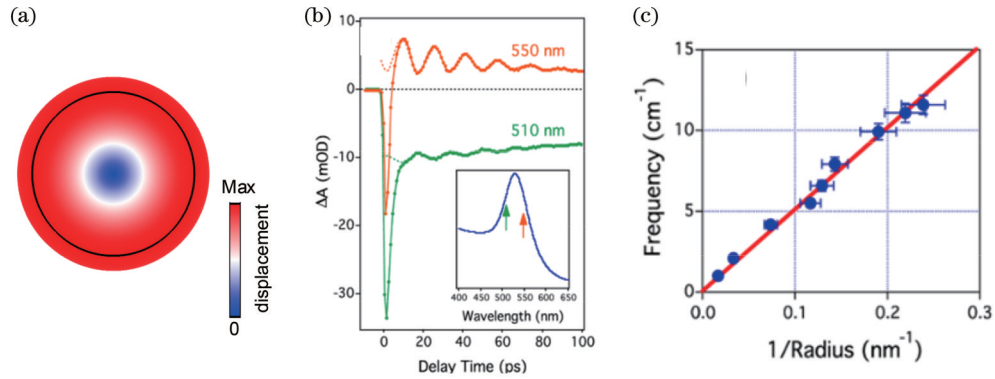


图 3 球形 Au 纳米颗粒的声学振动。(a) 计算得到的 Au 纳米颗粒的基频呼吸模式;(b) 510 nm 和 550 nm 探测波长下测量的直径为 (48 ± 5) nm 的 Au 纳米颗粒溶液的瞬态吸收曲线^[8]。插图显示的是 Au 纳米颗粒溶液的吸收谱,箭头对应于探测波长相对于 Au 纳米颗粒的等离子体共振峰的位置;(c) Au 纳米颗粒的声学振动频率与颗粒半径倒数 $(1/R)$ 的关系^[8]。实线是使用 Au 块体材料的弹性系数计算的球形纳米颗粒呼吸振动模式的频率

Fig. 3 Acoustic vibrations of spherical Au nanoparticles. (a) Calculated fundamental breathing mode of Au nanoparticles; (b) transient absorption traces for ensemble measurement of (48 ± 5) nm diameter Au nanoparticle solution recorded at 510 nm and 550 nm probe laser wavelengths^[8]. Inset shows absorption spectrum of Au nanoparticle solution, and arrows correspond to positions of plasma formant of probe wavelengths relative to Au nanoparticles; (c) acoustic vibration frequency of Au nanoparticles as a function of reciprocal of particle radius $(1/R)$ ^[8]. Solid line shows calculated frequency for breathing vibration mode of spherical nanoparticles using elastic constants of bulk gold

1882 年, Lamb^[90] 利用连续介质力学理论分析了球形颗粒的声学振动模式。对于半径为 R 的纳米颗粒, 其呼吸模式的周期为

$$T_{br}^{(n)} = \frac{2\pi R}{\chi_n c_1}, \quad (1)$$

式中: c_1 为材料的纵向声速; χ_n 是方程 $\chi_n \cot \chi_n = 1 - \left(\frac{\chi_n}{2\delta}\right)^2$ 的特征值, δ 是横向声速 c_t 和纵向声速 c_1 的比值。

对于 Au 纳米颗粒的基频呼吸模式 ($n = 0$), $\chi_0 = 2.95$ 。为了检验纳米尺度下材料的力学性能以及连续介质力学理论所能适用的范围, 人们研究了不同直径 Au 纳米颗粒的声学振动频率。图 3(b) 是在 510 nm 和 550 nm 探测波长下直径为 (48 ± 5) nm 的 Au 纳米颗粒溶液的瞬态吸收曲线^[8]。数据显示了由呼吸模式引起的清晰调制, 另外瞬态吸收曲线上振动的相位明显不同。这是因为局域表面等离子体共振频率取决于金属的电子密度。呼吸模式会导致颗粒体积发生微小的周期性变化, 从而引起 LSPR 位置发生周期性变化。这也导致瞬态吸收在 LSPR 的不同侧面收集的信号有 180° 的相位差。图 3(c) 显示了一系列直径在 8~120 nm 之间的 Au 纳米颗粒的频率 (以 cm^{-1} 为单位) 与颗粒半径倒数 $(1/R)$ 的关系图, 图中实线是基于式 (1) 的计算结果^[8]。实验频率和计算频率十分吻合, 这表明该尺寸范围内 Au 纳米颗粒的弹性系数与块体 Au 相同。同样, 人们也观察到对于纳米尺度的 Ag、Pt 等颗粒, 其弹性系数也与块材相同。进一步的实验和理论表明, 对于直径

在 1~2 nm 的纳米颗粒, 其测量的声学振动频率依然与 Lamb 模型吻合^[91-92]。但是对于一些金属的纳米团簇, 例如 $\text{Au}_{25}\text{L}_{18}^-$, 其声学振动的性能与表面配体有很大的关系, 对于这些金属纳米团簇声学振动的理解还有待深入研究^[8]。

图 4 是 Au 纳米棒的声学振动。在泵浦探测的过程中, 通常只有基频的呼吸模式和伸展模式能被检测到^[25, 37, 41, 43, 48]。图 4(a) 显示了基频呼吸模式和伸展模式下纳米棒的形变。其中呼吸模式 [图 4(a) 左图] 对应于纳米棒直径方向上的扩张和收缩, 纳米棒的长度没有变化; 伸展模式 [图 4(a) 右图] 对应于纳米棒长度上的扩张和收缩, 长度的增加伴随着径向的收缩。根据连续介质力学理论分析, 对于长度为 L 、半径为 R 的无限长圆柱体 ($L \gg R$)^[25], 其振动周期为

$$T_{br}^{(n)} = \frac{2\pi R}{\varphi_n c_1}, \quad (2)$$

$$T_{ext}^{(n)} = \frac{2L}{(2n+1)\sqrt{E/\rho}}, \quad (3)$$

式中: E 是材料的杨氏模量; ρ 是材料的密度; φ_n 是方程 $\varphi_n J_0(\varphi_n) = (1-2\nu)J_1(\varphi_n)/(1-\nu)$ 的特征值, 其中 ν 是泊松比。对于 Au 纳米棒的呼吸模式 ($n = 0$) 其特征值是 $\varphi_0 = 2.28$ 。尽管式 (2) 和式 (3) 适用于无限大的圆柱体, 有限元计算结果表明, 对于长宽比大于 ~3 的纳米棒呼吸模式, 结果都是准确的。计算的呼吸模式频率也与单个纳米颗粒的测量数据非常吻合^[41, 48, 93-94]。注意到材料的纵向声速 c_1 与杨氏模量 E 、泊松比 ν 具有

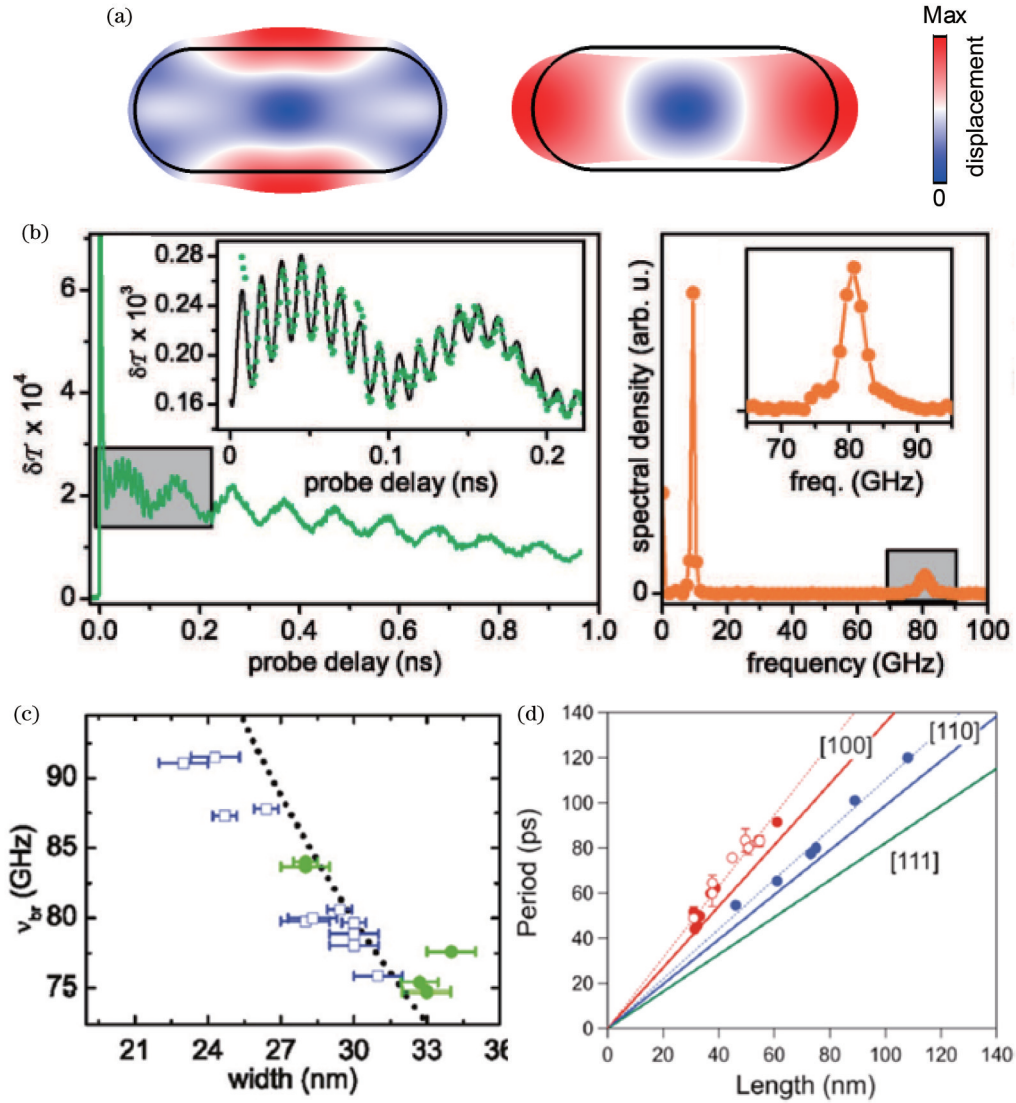


图 4 Au 纳米棒的声学振动。(a) 计算得到的 Au 纳米棒的基频呼吸模式和伸展模式；(b) 单根 Au 纳米棒的瞬态吸收曲线^[41]。插图突出显示了在 200 ps 内的部分振动曲线。右侧是傅里叶变换后声学振动的功率谱密度。低频峰对应于纳米棒伸展模式，高频峰(插图)对应于纳米棒呼吸模式；(c) Au 纳米棒直径依赖的声学振动呼吸模式^[41]；(d) 具有不同生长方向的 Au 纳米棒声学振动伸展模式的平均振动周期与纳米棒平均长度的关系^[8]

Fig. 4 Acoustic vibrations of Au nanorods. (a) Calculated fundamental breathing mode and extensional mode of Au nanorods; (b) transient absorption traces for a single Au nanorod^[41]. Inset highlights partial vibration curves at early 200 ps. Right side is power spectral density of acoustic vibrations after Fourier transform. Low-frequency peak corresponds to extensional mode of nanorods, and high-frequency peak (inset) corresponds to breathing mode of nanorods; (c) acoustic vibration breathing mode dependent on diameter of Au nanorods^[41]; (d) average vibrational period of extensional mode versus average length of Au nanorods with different growth directions^[8]

一定的关系, $c_1 = \sqrt{E(1-\nu)/(\rho(1+\nu)(1-2\nu))}$, 因此, 对于已经确定的样品 (L 和 R 的准确值), 如果瞬态吸收可以测量到单个纳米棒的呼吸和伸展模式, 确定其振动周期, 就可以计算出杨氏模量 E 和泊松比 ν 。这意味着, 在原则上可以完全确定纳米棒的弹性模量。

图 4(b) 是单个 Au 纳米棒的瞬态吸收曲线图^[41]。对应的 Au 纳米棒的尺寸为 $90 \text{ nm} \times 29 \text{ nm}$, LSPR 的共振峰为 $\sim 643 \text{ nm}$, 探测波长为 670 nm 。右侧是傅里叶变换后声学振动的功率谱密度。低频峰 9.8 GHz 对

应于纳米棒伸展模式, 高频峰 80.6 GHz (插图) 对应于呼吸模式。考虑到 Au 纳米棒的生长方向为 $[100]$, $E_{[100]} = 42 \text{ GPa}$, $c_1 = 3240 \text{ m/s}$, 根据式 (2) 和式 (3), 计算后的呼吸模式和伸展模式的频率分别为 81.1 GHz 和 8.2 GHz 。呼吸模式的计算结果与实验相符, 误差小于 1% , 伸展模式的计算结果小于实验测量值, 偏差较大 ($\sim 20\%$)。图 4(c) 和 4(d) 总结了 Au 纳米棒的尺寸与呼吸模式和伸展模式振动频率的关系。其中呼吸模式的测量结果与理论吻合较好, 伸展模式的频率测量值比相应生长方向的 Au 纳米棒的理论值偏大

(15%~25%)^[41],这可能是因为基底与颗粒的耦合,造成 Au 纳米棒轴向伸展模式的频率变大,而这种耦合对径向的呼吸振动没有太大的影响。

图 5 是 Au 纳米片的声学振动。化学合成的 Au 纳米片通常具有边长大(~10 μm)、厚度薄(~10 nm)、晶体质量高等优点。由于较大的边长与厚度比和巨大的平面面积, Au 纳米片可以被视为无限大薄膜。图 5(a)是利用 COMSOL Multiphysics 分析的 Au 纳米片薄膜声学振动模式图,其中呼吸模式仅涉及厚度方向上的振动。有限元计算表明,对于厚度相同且长厚

比大于 10 的不同薄膜,呼吸模式的频率基本相同,与纳米片的边长无关。连续介质力学理论分析表明,对于厚度为 h 的无限大薄膜,其呼吸模式的振动周期为

$$T_{br}^{(n)} = \frac{2h}{n\sqrt{E_{ijk}/\rho}}, \quad (4)$$

式中: $n=1, 2, 3\cdots$,代表纳米片的基频呼吸模式和高阶模式; E_{ijk} 是杨氏模量沿声波运动方向的值; ρ 是材料的密度; h 是纳米片的厚度。对于沿[111]方向生长的 Au 纳米片, $E_{111}=115\text{ GPa}$ ^[62]。

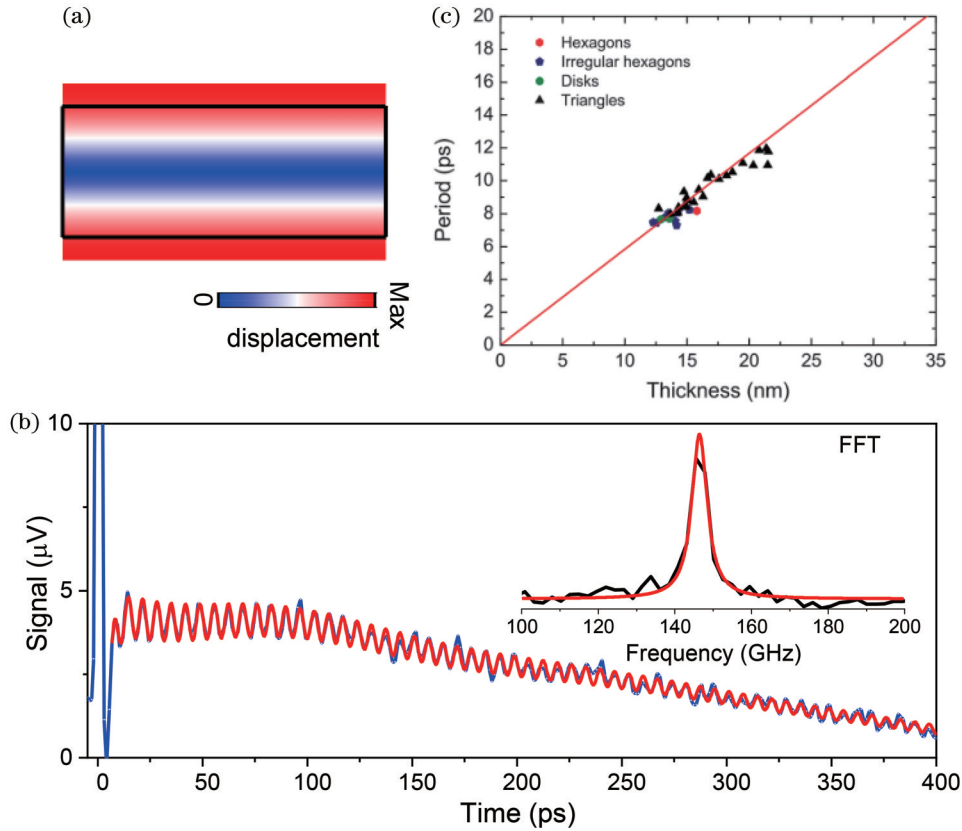


图 5 Au 纳米片的声学振动。(a)计算得到的 Au 纳米片的基频呼吸模式;(b)单个悬空 Au 纳米片的瞬态吸收曲线^[95]。插图是振荡信号的相应快速傅里叶变换频谱;(c)Au 纳米片声学振动周期与纳米片厚度的关系^[61]

Fig. 5 Acoustic vibrations of Au nanoplates. (a) Calculated fundamental breathing mode of Au nanoplates; (b) transient absorption traces of a single suspended Au nanoplate^[95]. Inset is corresponding fast Fourier transform spectrum of oscillation signal; (c) nanoplate thickness-dependent acoustic vibrational period of Au nanoplates^[61]

图 5(b)是悬空 Au 纳米片的声学振动^[95]。Au 纳米片悬空于多孔的氮化硅薄膜上,目的是减少基底对纳米片声学振动的影响。插图是其傅里叶变换后声学振动的功率谱密度,振动峰为(146.60 ± 0.09) GHz,根据式(4)计算得到纳米片厚度为 8.2 nm。图 5(c)给出了一系列不同厚度 Au 纳米片的声学振动周期。实验结果和计算非常吻合,这也表明对厚度 >10 nm 的 Au 纳米片,其弹性系数也与块体 Au 相同。由于化学合成 10 nm 以下的 Au 纳米片相对困难,继续探索超薄纳米片的声学振动也遇到了挑战。

通过对 Au 纳米颗粒、纳米棒和纳米片这三种简单

声学纳腔的研究,讨论了它们的声学振动模式、振动频率与尺寸的关系。实验和理论都表明,声学纳腔的探测对于理解纳米尺度下材料的机械性能具有重要的作用。不仅对于简单声学纳腔,各种复杂声学纳腔结构也能通过 TAM 进行研究。从纳腔的振动模式、振动频率、振动寿命到纳腔与环境的相互作用都有充分的研究,也有大量的综述对这些方面进行了充分的论述^[8-9, 15, 96]。然而,探索声学纳腔的能量损耗机制,尤其是复杂环境下的能量损耗,发展高频、长寿命的声学振动器件依然是一个研究难点;其次,扩展声学纳腔至多种多样的材料体系也是研究的一个热点,这有利于理

解纳米尺度下材料的机械性能;另外,对于纳腔的高阶振动模式的激发、检测还没有一个有效的方法,对高阶模式的理解也需要更深入的研究;目前,对各种声学纳腔的研究都集中在室温环境下,低温环境下的声学纳腔动力学还有待发展。此外,对于纳腔间的耦合相互作用研究相对较少,本文接下来将对此进行论述。

3 金属纳腔声学振动之间的耦合

金属纳腔由于存在局域表面等离子体共振效应,导致纳腔周围电场增强。当两个或者多个金属纳腔相互接近时,它们的表面等离子体共振模式会产生耦合作用,导致共振模式的频率和强度发生变化,这种现象可以用来制备高度灵敏的生物传感器、纳米光学元件、光电转换器件等。表面等离子体共振耦合效应是纳米光学和纳米光子学中一个非常重要的现象^[97]。与金属纳腔光学模式间的耦合相似,金属纳腔的声学振动也能发生耦合效应^[22, 50, 65, 68-69, 74, 82, 98-103]。然而,声学振动耦合的物理机制与光学模式的耦合具有本质的不同,研究声学纳腔间的耦合对于理解及发展声学振动耦合体系具有重要作用。

物理光刻法制备的微纳结构在样品的尺寸、大小和结构上都具有非常好的调控性,是研究微纳结构中声学振动耦合的重要体系^[44, 74, 82, 99, 104]。图 6 显示的是等离子体团簇中表面介导的声学振动的耦合^[99, 103]。纳米团簇的结构为 Au 纳米盘的多聚体。图 6(a)是具有不同间隙尺寸的单个纳米团簇的声学振动的瞬态吸收曲线,中间 Au 纳米盘的直径为 178 nm,外围 Au 纳米盘的直径为 78 nm,外围纳米盘与中心纳米盘之间的间距可分别调为 15、20、30、40、50 nm。图 6(b)是其声学振动的快速傅里叶变换频谱。对于没有中心纳米盘的纳米团簇结构,其声学振动的频率为 (21.5 ± 0.8) GHz。随着中心纳米盘的加入,测量的声学振动的频率随着中心纳米盘与外围纳米盘之间的间距变小而逐渐变高,显示出明显的蓝移。图 6(c)给出了测量的声学振动频率与间隙大小的函数关系,这种频率的移动可以解释为由基底中传导的相干声子介导的颗粒间的声学振动耦合效应。

为了能够定量地描述体系中的耦合效应,可以采用耦合的谐振子模型对其进行分析,并假设纳米团簇中颗粒声学振动的耦合是通过基底中传导的声子。中心纳米盘在飞秒激光激发下产生相干声学振动,纳米盘自身的振动以声波的方式传递到周围的基底中,声波的传播引起基底发生形变,其晶格形变的强度 I 为

$$I(\omega, d) = Ae^{-\alpha\omega^\phi d}, \quad (5)$$

式中: A 是初始振幅; α 是声波在基底中的衰减系数; d 是声波传播距离; ω 是声子频率; 非负材料参数 $\phi = 2$, 表示声音衰减的频率依赖性的二次幂定律^[99]。当这种晶格形变传播到达外环的纳米盘时,它对外环纳米盘

的声学振动的影响可以通过纳米盘-纳米盘之间的耦合常数表示: $k_3 \propto kI(\omega, d) \propto \omega^2 I(\omega, d)$ 。由于初始振动幅度与振动频率成反比 $A \propto \omega^{-1}$, 因此纳米盘-纳米盘之间的耦合常数可以表示为

$$k_3 \propto \omega e^{-\alpha\omega^\phi d}. \quad (6)$$

因此,在耦合情况下,外环纳米盘的频移取决于到中心纳米盘的距离和中心纳米盘的声学振动频率。图 6(c)中的曲线是利用式(6)对曲线的拟合结果,可以充分说明耦合的声学振动频率与间隙距离的关系,同时也说明基底中声波介导对纳米盘的声学耦合具有重要作用。这一点可以从基底的改变对声波耦合效应的影响看出来,当基底从玻璃改变为 Al_2O_3 之后,其较小的杨氏模量导致耦合变弱,声学振动的频率蓝移变小^[99]。

图 6(d)是具有不同中心纳米盘直径的单个纳米团簇的瞬态吸收曲线以及对应的快速傅里叶变换频谱[图 6(e)]。中心纳米盘的直径依次改变为 120、160、178、205、250 nm,外环中的纳米盘直径为 78 nm。中心纳米盘和外环颗粒之间的间隙恒定保持在 20 nm。通过改变中央纳米盘的大小,可以研究纳米团簇中的频率依赖的声学振动耦合效应。图 6(f)给出了声学振动频率与中心纳米盘振动频率的关系,最初,将中心纳米盘的直径从 120 nm 增加到 178 nm,外环的声学振动频率发生蓝移,频率升高。进一步增大中间纳米盘的直径到 250 nm,外环的声学振动频率逐渐降低。这些结果可以通过式(6)的模型来描述[图 6(f)中曲线],其中声波衰减系数 α 是从图 6(c)的间隙依赖性实验获得的,无需任何其他可调参数。这个实验很好地证明了基底中相干声子介导的纳米团簇中声学振动的耦合效应。

尽管光刻法在制备和加工微纳结构上具有巨大的优势,但是结构表面和内部的缺陷极大地降低了声学振动的寿命^[59],也影响了声学振动的耦合强度。相反,化学合成法制备的纳米颗粒具有较高的晶体质量,声学振动的寿命有了极大的提高,然而对结构上的调控相对困难,尤其是在研究颗粒与颗粒之间的耦合方面。图 7(a)研究了两根 Cu 纳米线聚合结构中的声学振动耦合,其声学振动的瞬态吸收曲线显示出明显的拍频信号^[50]。扫描电镜(SEM)图像显示两条直径相同、中间被 MAKROFOL 聚合物相连的纳米线。其声学振动的快速傅里叶变换频谱如图 7(b)所示。相对于单根 Cu 纳米线的声学振动,其基频呼吸模式劈裂为 15 GHz 和 16 GHz 的两个振动峰。耦合谐振子模型可以用来描述结构中的声学振动耦合,后文将继续讨论。因为 Cu 纳米线耦合结构形成的随机性和不确定性,系统性地研究声学振动间的耦合依然困难。

化学合成的 Au 纳米片晶体质量好、面积大、声学振动的品质因数高,是研究声学振动间耦合效应的理想体系^[65, 68-69]。图 8 研究了 Au 纳米片体系中的声学振

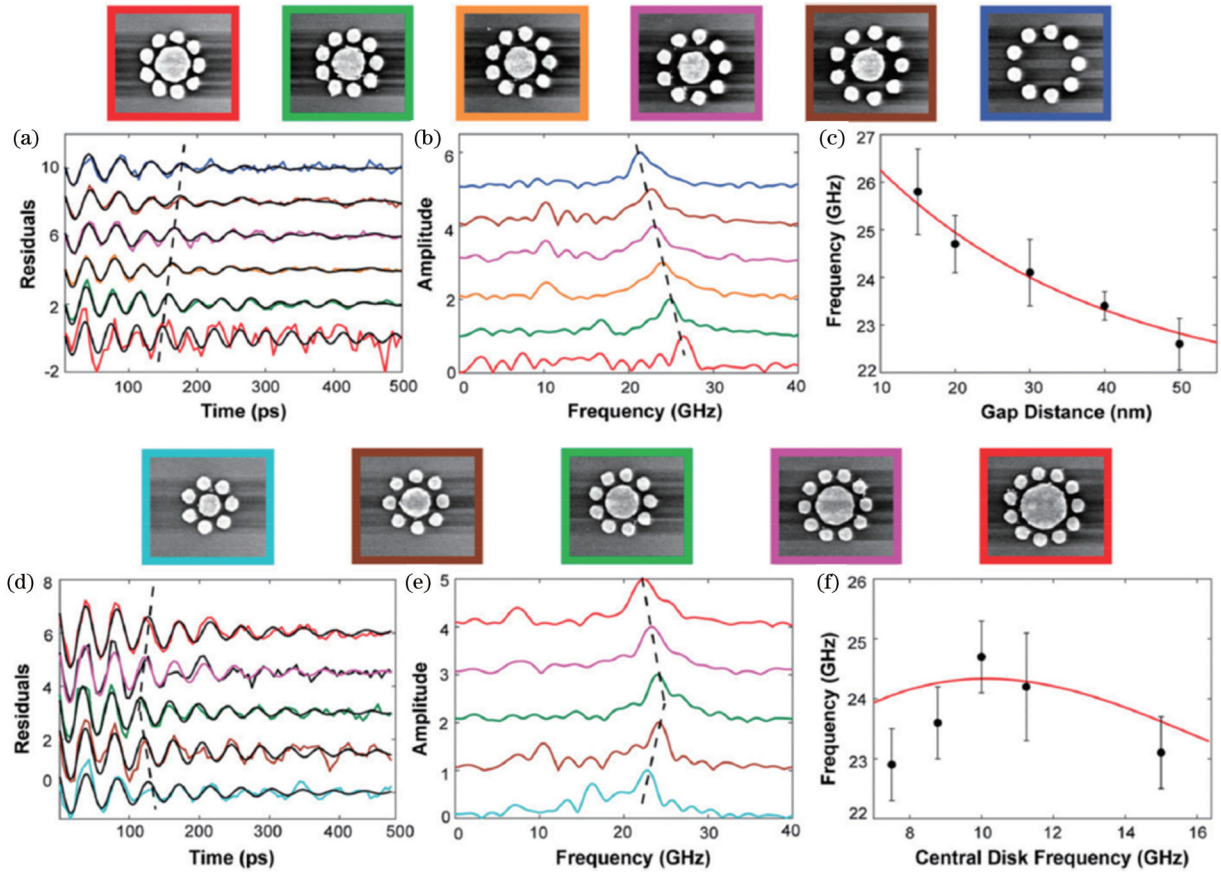


图 6 等离子体团簇中表面介导的声学振动耦合的距离依赖性^[99, 103]。(a)瞬态吸收曲线和(b)具有不同间隙尺寸的单个纳米团簇的声学振动的快速傅里叶变换频谱。纳米团簇的相应 SEM 图像显示在图的顶部;(c)测量的声学振动频率与间隙大小的函数关系;(d)瞬态吸收曲线和(e)具有不同中心纳米盘直径的单个纳米团簇的声学振动的快速傅里叶变换频谱。纳米团簇的相应 SEM 图像显示在图的顶部;(f)测量的声学振动频率与中心纳米盘声学振动频率的关系

Fig. 6 Distance dependence of surface-mediated acoustic vibrational coupling in plasmonic nanoclusters^[99, 103]. (a) Transient absorption traces and (b) fast Fourier transform spectra of acoustic vibrations of individual nanoclusters with different gap sizes. Corresponding SEM images for nanoclusters are shown on top of figures; (c) measured acoustic vibrational frequencies as a function of gap size; (d) transient absorption traces and (e) fast Fourier transform spectra of acoustic vibrations of individual nanoclusters with different central disk diameters. Corresponding SEM images for nanoclusters are shown on top of figures; (f) measured acoustic vibration frequencies as a function of acoustic vibrational frequencies of central disk

动强耦合效应。两个 Au 纳米片可以通过随机或者干法转移的方式形成重叠结构。图 8(a)的 SEM 照片给出了一个典型 Au 纳米片重叠结构图。其中重叠区域和非重叠区域的面积都远远大于激发光的光斑大小,这也保证了 TAM 能单独测量各个部分的声学振动频谱。图 8(b)给出了对应的两个重叠 Au 纳米片的示意图,图中显示了 Au 纳米片中间的一层聚合物夹层。通常化学合成 Au 纳米片过程中需要加入一些聚合物表面活性剂,以调节 Au 纳米片的尺寸和形状。聚合物也因此会吸附到 Au 纳米片表面,对稳定其结构起到重要作用。因此,在形成 Au 纳米片的重叠结构后,中间会存在一个聚合物夹层,它的存在也极大地影响着声学振动耦合的强度。图 8(c)给出了 Au 纳米片重叠结构中的声学振动频谱。通过测量非重叠区域,可以分别得到两个 Au 纳米片的基频呼吸振

动频率 f_1 和 f_2 。测量中间的重叠区域,可以得到声学振动频率 f_+ 和 f_- 。其中频率的移动清晰地表明,在 Au 纳米片重叠区域存在声学振动的耦合。接下来将采用耦合谐振子模型和连续介质力学模型对 Au 纳米片耦合体系进行理论分析,了解声学振动耦合强度以及耦合模式。

在 Au 纳米片的重叠结构中,每个 Au 纳米片 n ($n = 1, 2$) 具有各自的有效质量 m_n 、刚度 k_n 和耗散速率 Γ_n 。系统间的耦合由弹簧常数 k_c 和阻尼速率 Γ_c 组成。相应的耦合谐振子模型如图 8(d)所示,其中耦合的弹簧常数 k_c 决定了系统的耦合强度。为了计算耦合体系的振动频谱,模型中的两个 Au 纳米片都受到一个时间相关的外力 $F(\omega, t) = Fe^{-i\omega t}$ 作用。根据谐振子偏离平衡位置的位移 x_1 和 x_2 ,其振动的动力学可以用以下的微分方程表示:

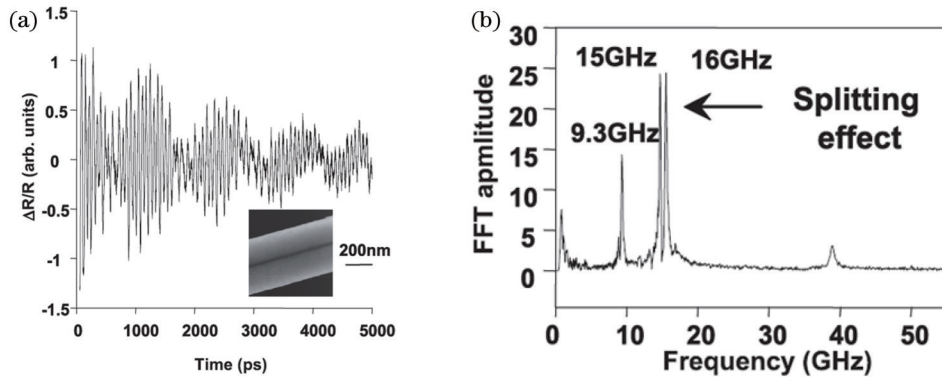


图 7 两根 Cu 纳米线中的声学振动耦合^[50]。(a)Cu 纳米线声学振动耦合的瞬态吸收曲线,具有明显的拍频现象。插图是 SEM 图像,显示两条直径相同、中间被 MAKROFOL 聚合物相连的纳米线;(b)相应的快速傅里叶变换频谱。由于耦合效应,在 15 GHz 和 16 GHz 频率处具有明显的分裂效应

Fig. 7 Acoustic vibrational coupling in two Cu nanowires^[50]. (a) Transient absorption trace of acoustic vibrational coupling of Cu nanowires with a clear beating phenomenon. Inset is SEM image showing two nanowires with same diameter connected by MAKROFOL polymer; (b) corresponding fast Fourier transform spectrum with obvious splitting effect at frequencies of 15 GHz and 16 GHz due to coupling effect

$$\ddot{x}_1 + \gamma_1 \dot{x}_1 + \omega_1^2 x_1 + \nu_{12}(x_1 - x_2) + \gamma_{12}(\dot{x}_1 - \dot{x}_2) = Fe^{-i\omega t}, \quad (7)$$

$$\ddot{x}_2 + \gamma_2 \dot{x}_2 + \omega_2^2 x_2 + \nu_{21}(x_2 - x_1) + \gamma_{21}(\dot{x}_2 - \dot{x}_1) = Fe^{-i\omega t}, \quad (8)$$

式中: $\omega_n = \sqrt{k_n/m_n}$ 是谐振子振动频率; $\gamma_n = \Gamma_n/m_n$ 是振动能量损耗速率; $\nu_{12} = \nu_{21} = k_c/m_n$ 和 $\gamma_{12} = \gamma_{21} = \Gamma_c/m_n$ 分别是模式间耦合系数和阻尼系数。假设谐振子的位移 $x_n(t)$ 具有 $x_n(t) = x_n(\omega)e^{-i\omega t}$ 的形式解, 上述方程的非平凡解的特征频率为

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left[\omega_1^2 + \omega_2^2 + 2\nu_{12} \pm \sqrt{(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2 + 4g^2 \sqrt{(\omega_1^2 + \nu_{12})(\omega_2^2 + \nu_{12})}} \right], \quad (9)$$

式中: 耦合强度 $g = \nu_{12} / \sqrt{(\omega_1^2 + \nu_{12})(\omega_2^2 + \nu_{12})}$; ω_{\pm} 是在振子耦合时两个 Au 纳米片的振动频率。

图 8(d) 是两个谐振子在不同耦合强度下所计算的振动频谱。在没有耦合的情况下或者 $g=0$ 时, 谐振器的振动频谱没有发生任何改变。当在计算中引入耦合强度后, 振动频谱发生了显著的变化。耦合强度越大, 频谱移动的范围越大。另外, 图 8(c) 中的测量频谱可以通过耦合系数 $g=8$ GHz 的模拟定性地再现。因此, 耦合谐振子模型能有效计算振动耦合频谱以及耦合强度。图 8(e) 给出了重叠 Au 纳米片体系中不同聚合物所对应的声学振动耦合强度。测试结果表明, 对于不同的聚合物中间层, 如 PVP-40K、PVP-1.36M、mPEG-3K, 对应的平均耦合强度分别为 (7.2 ± 1.1) 、 (5.2 ± 0.8) 、 (1.7 ± 0.7) GHz。除了可以利用耦合谐振子模型计算体系中的声学振动耦合强度, 还可以通过耦合体系的反交叉特征曲线进行拟合。图 8(f) 给出了耦合模式 f_+ 和 f_- 相对于非耦合纳米

片频率的频移与非耦合模式的频率失谐图。对于聚合物 PVP-40K、PVP-1.36M、mPEG-3K 的 Au 纳米片耦合体系, 拟合得到的耦合强度分别为 $g=(7.9 \pm 0.3)$ GHz、 $g=(5.8 \pm 0.3)$ GHz、 $g=(2.9 \pm 0.4)$ GHz。这个结果与耦合谐振子模型计算相符。对于中间层聚合物影响 Au 纳米片声学振动的耦合强度, 可以定性地解释为聚合物声学阻抗的不同而造成耦合强度的不同。聚合物 PVP-40K 的声学阻抗最大, 在 Au 纳米片的耦合体系中, 能提供最大的耦合强度, 相反, mPEG-3K 的声学阻抗最小, 降低了声学振动的耦合强度。另外, 聚合物分子量的大小也影响着 Au 纳米片的间距 d , 进而改变体系的耦合强度。

为了更好地理解中间层的性质对声学振动耦合效应的影响, 接下来通过连续介质力学模型对 Au 纳米片声学振动进行分析^[102]。对于弹性各向同性的材料, 它们的机械性能仅取决于三个参数: 密度 ρ 和一对弹性常数, 例如 Lamé 常数 μ_1 和 μ_2 、杨氏模量 E 和泊松比 ν , 或者纵向声速 c_1 和横向声速 c_2 。对于这一类材料, 在发生声学振动时其晶格位移场 U 服从 Navier 方程:

$$\rho \frac{\partial^2 U(r, t)}{\partial t^2} = (\mu_1 + 2\mu_2) \nabla(\nabla \cdot U) - \mu_2 \nabla \times (\nabla \times U). \quad (10)$$

对于重叠的 Au 纳米片结构, 假设不同介质之间的所有界面都存在完美的机械接触(即位移和应力的连续性)。式(10)的解的形式为 $U(r, t) = U(r)e^{-i\omega t}$, 并满足系统边界条件。考虑到 Au 纳米片的基频振动为厚度方向上的一维振动, 对于耦合的 Au 纳米片重叠结构[如图 9(a)插图所示], 式(10)可以简化为 $\frac{\partial^2 U(z, t)}{\partial t^2} = c_1^2 \frac{\partial^2 U(z, t)}{\partial z^2}$ 。因此, Au 纳米片结构中位移和应力场具有如下形式: $U(z) = A \cos(\omega z/c_1) +$

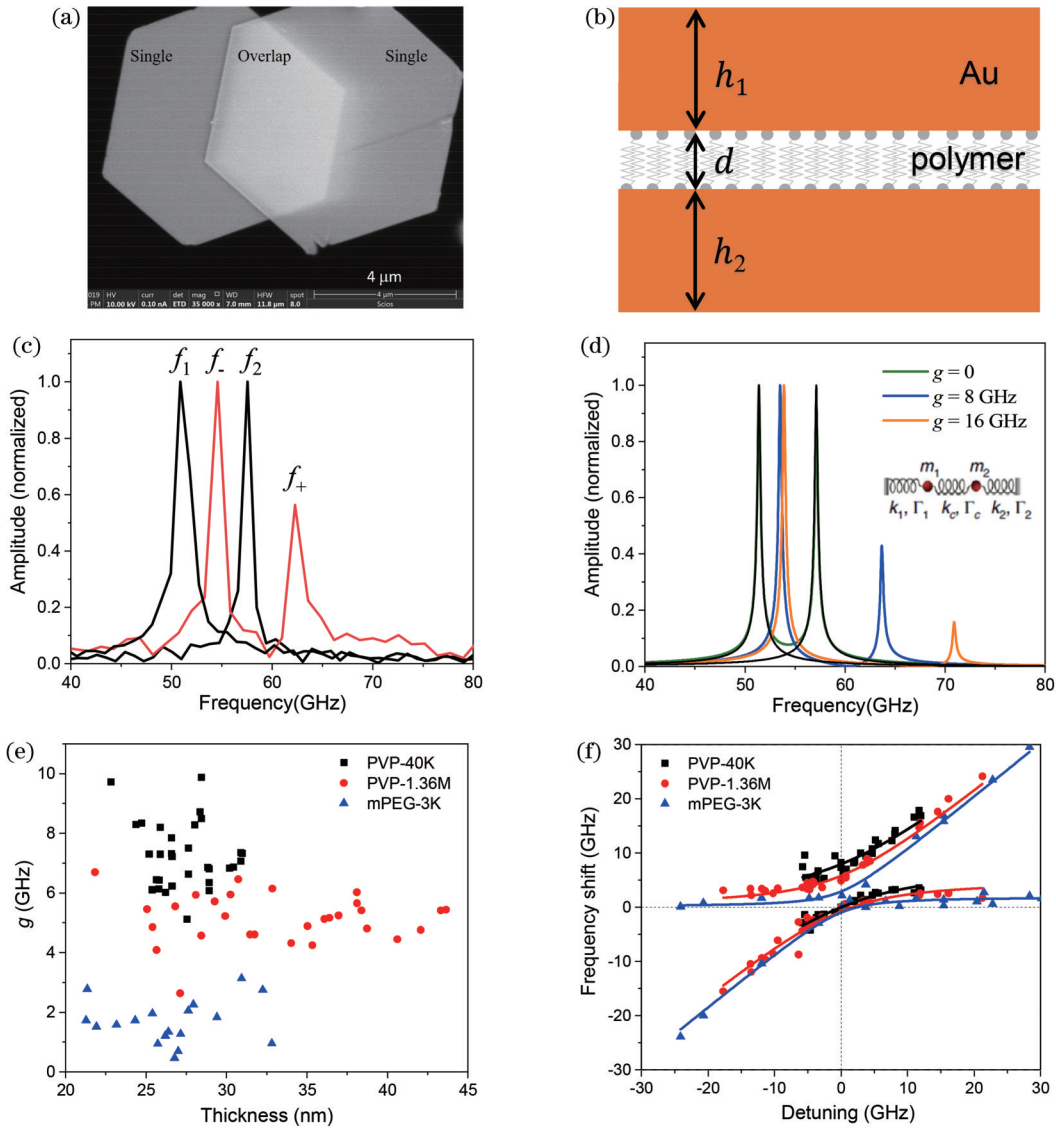


图 8 重叠 Au 纳米片中声学振动的强耦合^[65, 68-69]。(a)重叠 Au 纳米片的 SEM 图像^[68]；(b)由聚合物层 PVP-40K 隔开的两个重叠 Au 纳米片示意图；(c)重叠 Au 纳米片的声学振动频谱，第一个 Au 纳米片的振动频率为 f_1 ，第二个 Au 纳米片的振动频率为 f_2 。Au 纳米片声学振动耦合后产生新的频率 f_+ 和 f_- ；(d)不同耦合强度下所计算的声学纳腔之间的振动耦合频率谱。插图显示了耦合谐振子的理论模型^[65]；(e)重叠 Au 纳米片体系中聚合物依赖的声学振动耦合强度^[69]；(f)耦合模式 f_+ 和 f_- 相对于非耦合纳米片频率的频移与非耦合模式的频率失谐图。实验数据(点)可以利用耦合谐振子模型进行拟合(线)，其中图形显示强耦合的反交叉行为特征

Fig. 8 Strong acoustic vibrational coupling in stacked Au nanoplates^[65, 68-69]. (a) SEM image of stacked Au nanoplates^[68]; (b) diagram of two stacked Au nanoplates separated by a PVP-40K polymer layer; (c) acoustic vibrational spectra of first plate f_1 , second plate f_2 , and overlapping area. Acoustic vibrational coupling between plates creates new frequencies f_+ and f_- ; (d) calculated vibrational coupling spectra between acoustic resonators with different coupling rates^[65]. Inset shows schematic model of coupled resonators; (e) polymer dependent acoustic vibrational coupling strength of stacked Au nanoplates^[69]; (f) frequency shift of coupled modes f_+ and f_- relative to uncoupled nanoplate frequency versus frequency detuning of uncoupled modes. Experimental data (dots) are fitted to coupled oscillator model (lines), showing anticrossing behavior characteristic of strong coupling

$B \sin(\omega z/c_1)$, $s(z) = \rho c_1^2 \partial U(z)/\partial z$, 其中系数 A 、 B 应满足系统边界条件。另外,引入定义为 $\xi = \omega h/c_1$ 的无量纲频率。最后, Au 纳米片耦合体系的本征振动频率满足以下方程:

$$p \cos\left(\frac{c_l}{c_l'} \frac{d}{h} \xi\right) \sin(2\xi) - \sin\left(\frac{c_l}{c_l'} \frac{d}{h} \xi\right) \sin(\xi)^2 + p^2 \sin\left(\frac{c_l}{c_l'} \frac{d}{h} \xi\right) \cos(\xi)^2 = 0, \quad (11)$$

式中: $p = \frac{\rho'c_1'}{\rho c_1}$ 是聚合物和 Au 的声学阻抗比; d 是中间层聚合物厚度; h 是 Au 纳米片的厚度; $\xi/\pi = 2fh/c_1$ 。考虑到 Au 纳米片重叠系统的对称性, 式(11)的振动模式可以拆分为对称模式和反对称模式, 对称模式的频率满足以下方程^[102]:

$$p \cos\left(\frac{c_1}{c_1'} \frac{d}{2h} \xi\right) \cos \xi - \sin\left(\frac{c_1}{c_1'} \frac{d}{2h} \xi\right) \sin \xi = 0; \quad (12)$$

反对称模式的频率满足以下方程:

$$p \sin\left(\frac{c_1}{c_1'} \frac{d}{2h} \xi\right) \cos \xi + \cos\left(\frac{c_1}{c_1'} \frac{d}{2h} \xi\right) \sin \xi = 0。 \quad (13)$$

图 9(a)是根据式(11)计算的 Au-PVP-Au 重叠结构的系统振动频率 $\xi/\pi = 2fh/c_1$ 相对于 d/h 的函数, 其中点划线为对称模式[式(12)], 实线为反对称模式[式(13)]。随着 d/h 变大, 对称模式和反对称模式的振动频率都降低, 当 d/h 接近于 0.5 时, Au 纳米片的基频振动间 ($2fh/c_1 = 1$) 基本没有耦合效应, 当 d/h 继续变大, 聚合物层的振动模式将变得明显。考虑 PVP 的声学

阻抗 ($\rho'c_1' = 1200 \times 2580 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) 以及 PVP 的厚度 $\sim 1 \text{ nm}$, 其耦合频率计算结果与实验测量相符, 如图 8(c)所示。这也说明中间聚合物的声学阻抗以及厚度都对 Au 纳米片重叠结构的声学振动耦合具有重要作用。为了进一步分析 Au 纳米片声学振动耦合模式, 图 9(b)是通过有限元方法计算给出的在 $d/h = 0.1$ 时前三个声学振动的振动模式(这也是实验测量到的模式)^[65, 68-69], 分别为低频的相对振动以及高频的耦合振动 f_- 和 f_+ , 其中 f_- 为反对称模式, f_+ 为对称模式。另外, 有限元方法计算的振动频率也与连续介质力学理论计算结果[图 9(a)]相匹配^[102]。图 9(c)和 9(d)给出的是复杂体系中(三个 Au 纳米片的重叠结构)声学纳腔的耦合频率和模式分析, 其中振动模式也随着耦合结构的增加而变得更加复杂。总的来说, 尽管已经在实验上实现了金属声学纳腔的耦合以及强耦合, 但是对其研究还相对较少。声学纳腔的耦合模式、耦合物理机制、耦合强度等方面的研究还刚刚起步; 发展多种多样的耦合体系也是声学振动耦合的难点, 继续探索

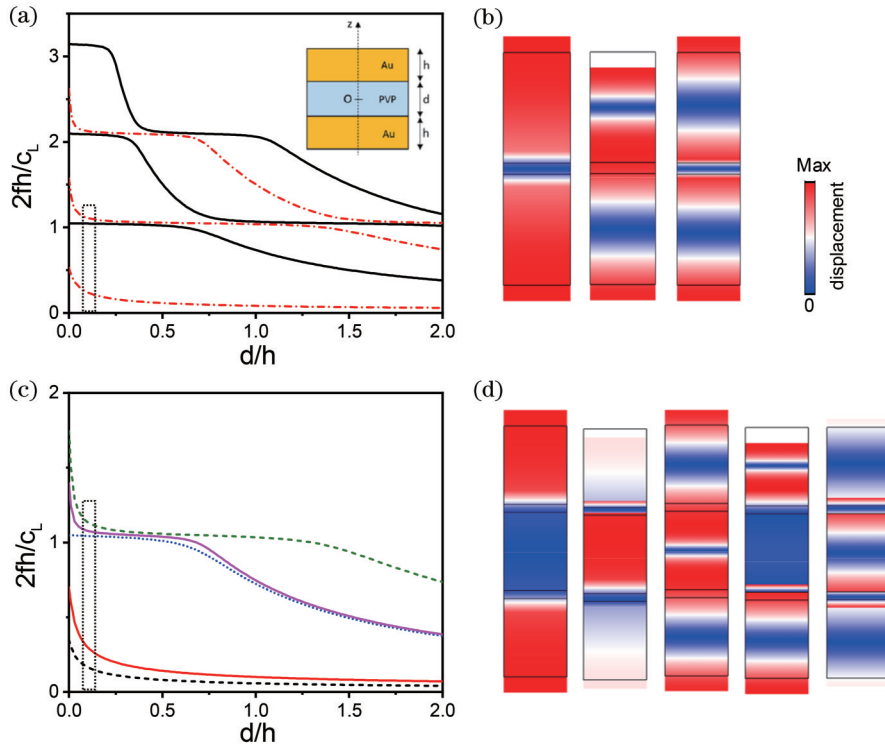


图 9 重叠 Au 纳米片声学振动耦合的理论研究^[102]。(a)基于连续介质力学模型计算重叠 Au 纳米片的振动频率。点划线是对称模式的结果, 实线是反对称模式的结果; (b)前三种振动模式(从左到右)对应于图(a)中 $d/h = 0.1$ 的虚线框标记(从低到高)。这三种模式分别为重叠 Au 纳米片的相对模式 f_- 和 f_+ [如图 8(c)所示]; (c)三个 Au 纳米片重叠结构的前五种振动特征频率的有限元计算; (d)五种振动模式(从左到右)对应于图(c)中 $d/h = 0.1$ 的虚线框标记(从低到高)

Fig. 9 Theoretical studies of acoustic vibrational coupling in stacked Au nanoplates^[102]. (a) Calculated vibrational frequencies in stacked Au nanoplates based on continuum mechanics model. Dot-dash lines are results of symmetric modes and solid lines are results of antisymmetric modes; (b) vibrational profiles (from left to right) that correspond to first three modes at $d/h = 0.1$ marked with dashed box in (a) (from low to high). Modes are relative mode, f_- , and f_+ for stacked Au nanoplates as shown in Fig. 8(c); (c) finite element calculations of first five vibrational eigenfrequencies in three Au-polymer-Au-polymer-Au stacking structures; (d) vibrational profiles (from left to right) that correspond to first five modes at $d/h = 0.1$ marked with dashed box in (c) (from low to high)

和研究声学纳腔耦合对发展纳腔声学调控、纳腔声学频率梳等方面都具有重要意义。

4 金属纳腔声学振动的应用

相比于传统的微纳机械振动器件,高频声学纳腔的应用相对较少,随着研究的深入,高频声学纳腔在一些领域也表现出重要的应用价值。其中最基础的一个应用领域是通过声学振动研究纳米尺度下物质的性质,包括材料科学和生物学等^[105-107]。此外,声学振动还可以应用于声学感应和测量,如声学振动质量传感。声学振动质量传感是一种利用声学振动对质量变化的敏感度来实现物质检测和分析的方法。通过其超高的振动频率,金属声学纳腔在质量传感方面表现出了较高的灵敏度^[67,77]。单个 Au 纳米棒声学振动的质量探测灵敏度可以达到 $\sim 10^{-17}$ g,另外,Au 纳米片声学纳腔的耦合体系也具有较高的质量探测灵敏度^[69]。为了进一步提高声学纳腔的质量传感性能,实现生物纳米颗粒(细菌、病毒或蛋白颗粒等)的检测还需要进一步深入研究。

金属声学纳腔的另外一个重要应用是皮秒超声波成像,其目的是将传统声学技术扩展到千兆赫兹和太赫兹频率范围^[108]。金属纳腔在与飞秒脉冲激光相互作用后,除了产生自身的晶格振动,还会向外界环境中以声波的形式辐射能量(如图 1 所示),这种声波被称为皮秒超声波,或者布里渊振动^[35,44,54,64,109]。1984 年,Maris^[110]首次通过脉冲激光加热金属薄膜时观察到了皮秒超声波的产生,并测量了声波在玻璃中的传播。随后经过 40 年的发展,这种技术现在已经比较成熟地应用于半导体材料工业的无损检测,如表面膜结构存在的应力、晶体缺陷和晶向等^[111-118]。皮秒超声波由于振动频率高、声波波长短,最近也被用于细胞成像,检测细胞的力学性能^[119-123]。作为一种声学无损检测方法,提供了高频声波在细胞结构中的传播速度、声学阻抗和声波衰减系数等信息。利用皮秒超声波进行细胞成像,未来极有可能发展成一种辅助的生物成像模式。一些综述论文对这方面也有详细的论述^[108,124]。

金属声学纳腔也被用于探测高频振动下简单液体的流体学性质^[125]。研究发现,在考虑纳米尺度的液体流动时,通常用于描述简单液体的流体学标准连续介质假设有可能被打破。其中的两个常见假设是:1)简单液体表现出牛顿响应(外加应力和产生应变速率之间的线性关系,流体的黏度提供了线性关系的比例常数);2)简单液体的无滑移条件(在任何固-液界面,液体与固体界面一起移动)。然而,即使是简单的分子液体也会在皮秒时间尺度上表现出非牛顿的黏弹性响应,这是许多纳米量级物体振动的特征,出现这种黏弹性是因为这些时间尺度可以与液体中分子弛豫的时间尺度相媲美。另外,即使是在润湿固体表面,液体也会

表现出纳米级的滑动。最近人们开始利用金属纳腔的声学振动来研究简单液体的黏弹性响应和相关的纳米级滑移,对纳米尺度下液体的流动进行深入的理解^[40,53,55,78,80,95,126]。

瞬态吸收光谱测量能得到声学纳腔的振动频率和阻尼率(声学振动寿命),提供有关声学纳腔与其周围液体之间的机械耦合和能量损耗的定量信息。反过来,通过这些信息阐明简单液体在纳米尺度上的流体性能,包括流体的剪切黏弹性和压缩黏弹性响应,以及固-液界面处的纳米级滑移。图 10 概况了各种金属声学纳腔与流体之间的相互作用,用于研究皮秒时间尺度和纳米空间尺度下简单液体固-液界面处的纳米级滑移和黏弹性性质。图 10(a)是高度球形 Au 纳米颗粒在质量分数为 60% 的甘油与水的混合液中的声学振动图谱,拟合图中的声学振动曲线可以得到纳米颗粒的振动频率、振动寿命,以及振动的品质因数^[40]。图 10(b)给出了 Au 纳米颗粒在不同甘油-水混合液中的声学振动品质因数。对于高度球形 Au 纳米颗粒的纯径向声学振动,纳米颗粒表面没有切向运动,在与液体相互作用时产生的液体流动与无滑移边界条件无关,在这种情况下,只用考虑液体的牛顿流体理论或液体黏弹性理论。另外从图 10(b)可以看出,在高浓度的甘油-水混合液(甘油的质量分数 > 60%),其声学振动的品质因数基本不变,这与牛顿流体理论预计的随着甘油质量分数的增加,品质因数单纯下降不符。在考虑液体黏弹性效应下,球形纳米颗粒振动频率的本征方程^[40]为

$$\frac{E}{1+\nu} \left[\frac{1-\nu}{1-2\nu} \frac{J_0(\tau)}{J_1(\tau)} \tau - 2 \right] = \mu_s \omega \left(\frac{\vartheta}{1-i\alpha} + \frac{4i}{1-iDe_{sh}} \right), \quad (14)$$

式中: E 是 Au 颗粒的杨氏模量; ν 是泊松比; $J_n(\tau)$ 是第一类 n 阶球贝塞尔函数; $\tau = \omega R \sqrt{\frac{\rho_s(1+\nu)(1-2\nu)}{E(1-\nu)}}$

是无量纲频率,其中 R 是颗粒半径, ρ_s 是 Au 颗粒密度; μ_s 和 μ_B 分别是流体的剪切黏度和体积黏度; $\vartheta = R^2 \omega \rho_0 / \mu_s$ 是声学雷诺数,其中 ρ_0 是液体的平衡密度;

$$\alpha = \sqrt{\frac{\vartheta \zeta^2 (1-iDe_{sh})}{\vartheta (1-iDe_{sh}) - i \zeta^2 \left[\frac{4}{3} + \frac{\mu_B}{\mu_s} \frac{(1-iDe_{sh})}{(1-iDe_{comp})} \right]}}; De_{sh} =$$

$\omega \lambda_{sh}$ 和 $De_{comp} = \omega \lambda_{comp}$ 分别是液体剪切和压缩 Deborah 数, λ_{sh} 和 λ_{comp} 分别是液体的剪切和压缩弛豫时间, $\zeta = \omega R \sqrt{\rho_0 \kappa}$ 是无量纲波数, κ 是液体的可压缩性, $\kappa = 1/K$, K 是复数压缩模量。求解式(14)可以得到球形纳米颗粒的复本征频率,其中角共振频率和品质因数分别为 $\omega_f = \sqrt{\omega_{re} + i\omega_{im}}$ 和 $Q_{fluid} = -\omega_f / 2\omega_{im}$ 。

图 10(b)中的实线是根据式(14)的液体黏弹性理论计

算的结果,理论与实验的匹配表明,在纳米尺度的液体流动时,需要考虑液体的黏弹性效应。

下面通过 Au 纳米双锥体的声学振动讨论液体的滑移边界条件。图 10(c)和 10(d)分别是 Au 纳米双锥体在简单液体(甘油-水混合液)中的声学振动品质因数和频率^[78]。对于球形 Au 纳米颗粒的呼吸声学振动,在与液体相互作用时不需要考虑液体的滑移边界

条件。Au 纳米双锥体作为一种声学纳腔,它的声学振动模式为长轴方向上的伸展运动。在与液体相互作用时,颗粒表面的液体具有切向运动,这种情况下,需要考虑液体的滑移边界条件。从图 10(c)和 10(d)中的实验结果同样可以看出,在高浓度的甘油-水混合液中(甘油的质量分数>60%),其声学振动的品质因数基本水平,振动的频率随着甘油质量分数的升高而升高,

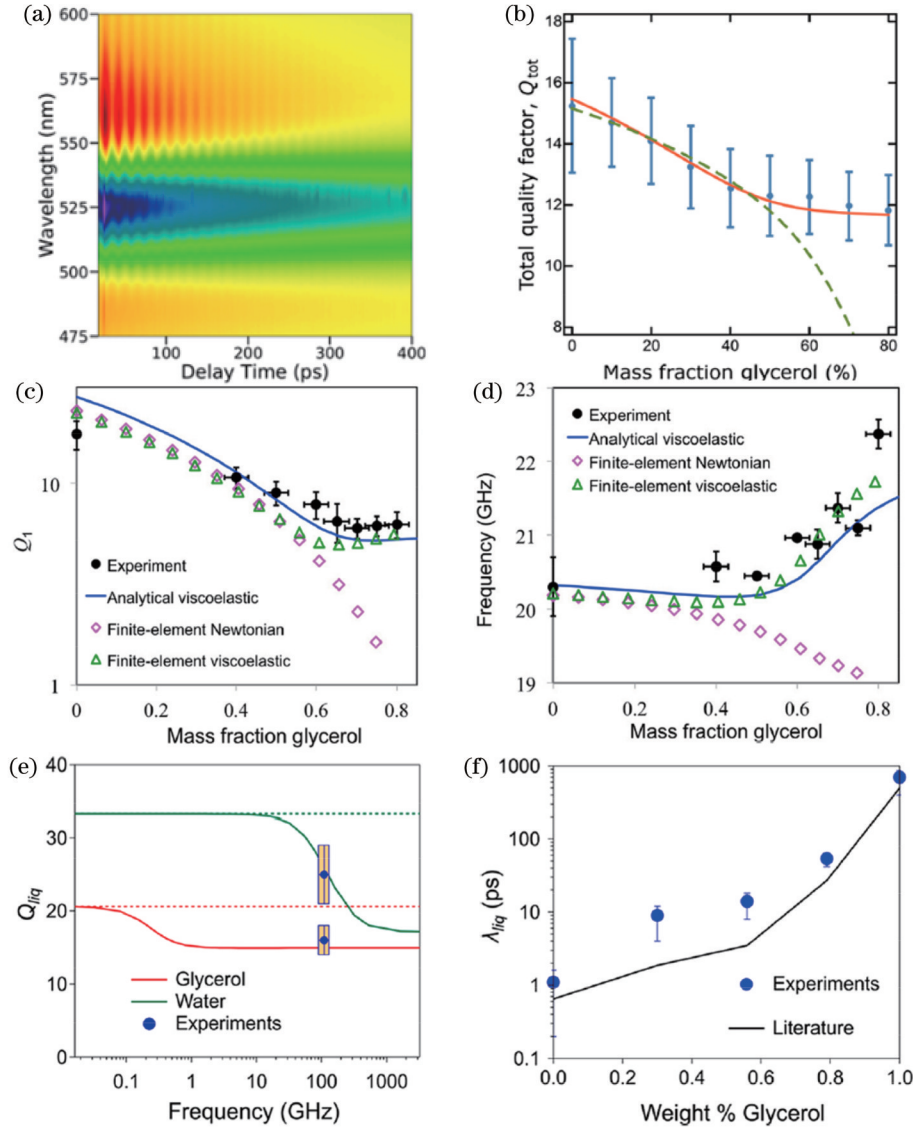


图 10 金属声学纳腔用于研究固-液界面处的纳米量级滑移和液体黏弹性^[40, 78, 80, 95]。(a)高度球形 Au 纳米颗粒在甘油-水混合液中的声学振动^[40]; (b) Au 纳米颗粒的声学振动品质因数。图中点对应实验数据,实线对应液体黏弹性理论,虚线对应牛顿流体理论;双锥体 Au 颗粒在甘油-水混合液中的 (c)品质因数和 (d)声学振动频率^[78]; (e) Au 纳米片在甘油-水混合液中的基频声学振动品质因数 Q_{liq} 与振动频率的关系^[95]。虚线和实线分别对应于无黏性和黏弹性流体模型的计算结果。标记点为实验数据; (f) 实验确定的液体弛豫时间 λ_{liq} (点), 以及文献报道的弛豫时间 (实线)

Fig. 10 Metal acoustic nanocavity used for studies on nanometer slip at solid-liquid interface and liquid viscoelastic properties^[40, 78, 80, 95]. (a) Acoustic vibrations of highly spherical Au nanoparticles in glycerol-water mixtures^[40]; (b) corresponding quality factors for acoustic vibrations of Au nanoparticles. Points correspond to experimental data, solid lines correspond to viscoelastic theory, and dashed lines correspond to Newtonian theory; (c) quality factor and (d) frequency of acoustic vibrations of Au bipyramids in glycerol-water mixtures^[78]; (e) quality factors Q_{liq} of fundamental acoustic vibrations versus vibrational frequency for Au nanoplates in glycerol-water mixtures^[95]; Dashed and solid lines correspond to calculation results of inviscid and viscoelastic fluid models, respectively. Symbols show experimental data; (f) liquid relaxation time λ_{liq} determined from experiments (spots). Solid line shows relaxation time from reference

这都与经典的牛顿流体理论不符。图中实线是将甘油-水混合液视为黏弹性流体模型的计算结果,三角形是将混合液视为黏弹性流体的有限元计算结果,菱形是将混合液体视为牛顿流体的有限元计算结果。流体力学模型和有限元计算结果都清晰地表明,在纳米尺度的液体剪切运动时,需要考虑液体的剪切黏弹性效应。另外,研究人员通过测量 Au 纳米双锥体在不同温度(10~50 °C)下的甘油-水混合液中的声学振动品质因数^[80],在黏弹性模型中加入滑移边界条件,得到了纳米尺度下的滑移长度为(3.7 ± 0.4) nm。考虑到实验的重复性以及测量的误差和不确定性,这方面还需要更多的实验验证。

溶液法测量纳米颗粒的集体声学振动会因为纳米颗粒的不均匀性分布引入较大的实验误差,对单个纳米颗粒声学振动的测量能更准确地研究颗粒与液体的相互作用。一维 Au 纳米线和二维 Au 纳米片都被用来研究高频振动下简单液体的流体学性能^[53, 55, 95, 126]。相比于 Au 纳米线(通常具有不规则的横截面),化学合成的 Au 纳米片结构更均匀,声学振动频率更高,振动寿命和品质因数更大,振动模式更清晰,能更准确地研究振动与液体的相互作用。根据连续介质力学模型,可以得到 Au 纳米片在黏性液体中声学振动频率特征值方程^[95, 126]:

$$2ic_s\rho_s\sqrt{\rho_f(c_f^2\rho_f-i\omega\beta)} + [c_s^2\rho_s^2 + \rho_f(c_f^2\rho_f - i\omega\beta)]\tan\left(\frac{h\omega}{c_s}\right) = 0, \quad (15)$$

式中: h 为 Au 纳米片厚度; c_s 和 c_f 分别为固体和流体的纵向声速; ρ_s 和 ρ_f 分别为固体和流体的密度; $\beta = \kappa + 4\eta/3$,其中 η 是液体剪切黏度, κ 是体积黏度。当液体的剪切黏度和体积黏度分别为 $\kappa = \eta = 0, \beta = 0$ 时,液体表现为无黏性流体,方程(15)简化为

$$2ic_s\rho_s c_f \rho_f + (c_s^2\rho_s^2 + c_f^2\rho_f^2)\tan\left(\frac{h\omega}{c_s}\right) = 0. \quad (16)$$

当液体表现出黏弹性效应时,其中的剪切黏度和体积黏度则表示为

$$\kappa \rightarrow \kappa/(1 - i\lambda\omega) \text{ and } \eta \rightarrow \eta/(1 - i\lambda\omega), \quad (17)$$

式中, λ 为液体分子弛豫时间。当 λ 与纳米颗粒振动时间的尺度 $1/\omega$ 相当时,液体具有较大的 Deborah 数并且黏弹性效应变得显著。相反,如果液体分子弛豫时间 $\lambda = 0$,则流体变成牛顿黏性流体[式(15)]。

图 10(e)是 Au 纳米片在甘油和水中的声学振动品质因数与频率的理论分析结果,标记点是实验测量数据及标准偏差。结果表明,当与简单液体相互作用时,声学振动模式表现出与频率相关的衰减速率。在低频振动下,液体表现为无黏性液体效应,阻尼由液体的声阻抗控制。随着频率的增加,液体黏性效应变得重要,振动寿命开始下降。最后,当振动的周期接近液体弛豫时间时,振动会触发液体中的黏弹性响应,液体

具有类似固体的无黏性响应,与低频范围的结果相比,声阻抗增加。对比实验结果可以看出,黏弹性流体模型[式(17),实线]对甘油和水的实验数据的描述,要比无黏性模型[式(16),虚线]好得多,这清楚地证明了压缩黏弹性效应对于 Au 纳米片在简单液体中的高频振动模式的重要性。

此外高频声学振动与液体的黏弹性相互作用提供了一种新方法来分析液体分子的弛豫时间。图 10(f)中给出了不同质量分数的甘油-水混合液的分子弛豫时间。弛豫时间从水的皮秒量级逐渐变化到甘油的纳秒量级,实线是参考文献值,与实验数据基本符合^[127]。因此,声学振动与液体的阻尼实验可以得到液体弛豫时间。但是,这些测量的一个缺点是相对较大的实验误差,这是由两种效应引起的:首先是实验测量 Q_{liq} 的误差(实验误差);其次是 Q_{liq} 值对黏度和液体弛豫时间相对不敏感。例如,与甘油的结果相比,水的 Q_{liq} 变化约 2 倍,而弛豫时间变化近 3 个数量级。这必然意味着由 Q_{liq} 测量确定的弛豫时间存在很大的不确定性。考虑到声学振动与液体相互作用的频率依赖性,液体在黏弹性区间的响应有利于提高测量弛豫时间的准确性。到目前为止,实验基本确定对于纳米尺度的液体流动时,描述简单液体的流体力学标准连续介质假设不再成立,必须考虑液体的黏弹性效应和界面滑移现象,这些实验所提供的纳米量级流体力学现象对于描述纳米流体学具有广泛且重要的意义。

5 总结与展望

本文主要简述了金属声学纳腔的超快光谱探测,讨论了单颗粒测量的优势和特点;对三种简单的金属声学纳腔(球形纳米颗粒、纳米棒以及纳米片)的声学振动模式、振动频率进行了总结;重点讨论了金属声学纳腔间的耦合和强耦合现象,理论分析了其耦合模式和耦合物理机制;最后对高频声学纳腔的应用进行了举例,详细讨论了高频声学振动在纳米流体学方面的应用。

尽管本文主要讨论了金属声学纳腔,但是发展高频、高品质因数的各类声学纳腔一直是一个重要的目标。对声学纳腔的研究也可以拓展到其他多种多样的材料体系和结构,其中包括过渡金属层状化合物或半导体异质结等^[29, 128-133]。目前对这类声学纳腔的研究相对较少,其中丰富的激子和声子特性将有利于研究纳腔中激子-声子相互作用^[134-137];另外,更高的时间分辨和空间分辨能力将帮助人们深入理解各类声学纳腔中的局域声学模式^[18, 138-140]。

声学纳腔间的强耦合相互作用是另外一个重要的研究方向。追求新型的耦合物理体系,实现强耦合以及超强耦合一直是凝聚态物理的一个目标^[141-142]。目前在金属纳腔、二维层状半导体纳腔中实现的声学强耦合相互作用^[65, 143],将激发人们继续探索新型的声学

强耦合体系,理解其中的耦合物理机制,尤其是低温声子耦合物理。除了简单结构中声学纳腔间的耦合,多体结构中的声学模式耦合也是一个未知的方向^[144]。

继续拓展声学纳腔的应用领域,开发新型的高频声子学器件也是研究重点。声学纳腔在纳米流体学方面的探索还处在起步阶段,虽然人们已对简单液体的黏弹性理论有了基本的认识,但是对于其中的滑移边界条件还需要更多的实验支持和理论指导;另外,推动声学纳腔-流体相互作用至更高的频率区间,以便探测各种流体的黏弹性质^[145],这将对发展医学声子学器件具有重要意义。总之,相比于传统的 MMS,高频声学振动具有其独有的特点和优势,对高频声子学器件的开发也将带来其全新的应用。

参 考 文 献

- [1] Maldovan M. Sound and heat revolutions in phononics[J]. *Nature*, 2013, 503(7475): 209-217.
- [2] Bunch J S, van der Zande A M, Verbridge S S, et al. Electromechanical resonators from graphene sheets[J]. *Science*, 2007, 315(5811): 490-493.
- [3] Lee J, Wang Z H, He K L, et al. High frequency MoS₂ nanomechanical resonators[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(7): 6086-6091.
- [4] Dominguez-Medina S, Fostner S, Defoort M, et al. Neutral mass spectrometry of virus capsids above 100 megadaltons with nanomechanical resonators[J]. *Science*, 2018, 362(6417): 918-922.
- [5] Zhu J K, Xu B, Xiao F, et al. Frequency scaling, elastic transition, and broad-range frequency tuning in WSe₂ nanomechanical resonators[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(13): 5107-5113.
- [6] Scarabelli L, Sun M H, Zhuo X L, et al. Plate-like colloidal metal nanoparticles[J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(7): 3493-3542.
- [7] Luo X N, Wang X Y, Zhang L L, et al. Engineering miniature gold nanorods with tailorable plasmonic wavelength in NIR region via ternary surfactants mediated growth[J]. *Nano Research*, 2023, 16(4): 5087-5097.
- [8] Hartland G V. Optical studies of dynamics in noble metal nanostructures[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(6): 3858-3887.
- [9] Crut A, Maioli P, Del Fatti N, et al. Time-domain investigation of the acoustic vibrations of metal nanoparticles: size and encapsulation effects[J]. *Ultrasonics*, 2015, 56: 98-108.
- [10] 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.
- [11] Obermeier J, Schumacher T, Lippitz M. Nonlinear spectroscopy of plasmonic nanoparticles[J]. *Advances in Physics: X*, 2018, 3(1): 1454341.
- [12] Zijlstra P, Orrit M. Single metal nanoparticles: optical detection, spectroscopy and applications[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2011, 74(10): 106401.
- [13] Joplin A, Chang W S, Link S. Imaging and spectroscopy of single metal nanostructure absorption[J]. *Langmuir*, 2018, 34(13): 3775-3786.
- [14] Major T A, Lo S S, Yu K A, et al. Time-resolved studies of the acoustic vibrational modes of metal and semiconductor nano-objects[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(5): 866-874.
- [15] Beane G, Devkota T, Brown B S, et al. Ultrafast measurements of the dynamics of single nanostructures: a review[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2019, 82(1): 016401.
- [16] Clark J N, Beitra L, Xiong G, et al. Ultrafast three-dimensional imaging of lattice dynamics in individual gold nanocrystals[J]. *Science*, 2013, 341(6141): 56-59.
- [17] Lee M C, Sirica N, Teitelbaum S W, et al. Direct observation of coherent longitudinal and shear acoustic phonons in TaAs using ultrafast X-ray diffraction[J]. *Physical Review Letters*, 2022, 128(15): 155301.
- [18] Tong L, Yuan J, Zhang Z W, et al. Nanoscale subparticle imaging of vibrational dynamics using dark-field ultrafast transmission electron microscopy[J]. *Nature Nanotechnology*, 2023, 18(2): 145-152.
- [19] Kim Y J, Jung H, Han S W, et al. Ultrafast electron microscopy visualizes acoustic vibrations of plasmonic nanorods at the interfaces[J]. *Matter*, 2019, 1(2): 481-495.
- [20] Xiang D, Wu J A, Rottler J, et al. Threshold for terahertz resonance of nanoparticles in water[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(6): 3638-3641.
- [21] Wu J A, Xiang D, Gordon R. Monitoring gold nanoparticle growth *in situ* via the acoustic vibrations probed by four-wave mixing[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(4): 2196-2200.
- [22] Girard A, Gehan H, Crut A, et al. Mechanical coupling in gold nanoparticles supermolecules revealed by plasmon-enhanced ultralow frequency Raman spectroscopy[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(6): 3843-3849.
- [23] Portales H, Goubet N, Saviot L, et al. Probing atomic ordering and multiple twinning in metal nanocrystals through their vibrations[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, 105(39): 14784-14789.
- [24] Del Fatti N, Voisin C, Christofilos D, et al. Acoustic vibration of metal films and nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104(18): 4321-4326.
- [25] Hu M, Wang X A, Hartland G V, et al. Vibrational response of nanorods to ultrafast laser induced heating: theoretical and experimental analysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(48): 14925-14933.
- [26] van Dijk M A, Lippitz M, Orrit M. Detection of acoustic oscillations of single gold nanospheres by time-resolved interferometry[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(26): 267406.
- [27] Muskens O L, Del Fatti N, Vallée F. Femtosecond response of a single metal nanoparticle[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(3): 552-556.
- [28] Min W, Freudiger C W, Lu S J, et al. Coherent nonlinear optical imaging: beyond fluorescence microscopy[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2011, 62: 507-530.
- [29] Trovatiello C, Miranda H P C, Molina-Sánchez A, et al. Strongly coupled coherent phonons in single-layer MoS₂[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(5): 5700-5710.
- [30] Pelton M, Sader J E, Burgin J, et al. Damping of acoustic vibrations in gold nanoparticles[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(8): 492-495.
- [31] Gao R X, He Y L, Zhang D M, et al. Gigahertz optoacoustic vibration in Sub-5 nm tip-supported nano-optomechanical metasurface[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 485.
- [32] Lyu P T, Liu X R, Yin L X, et al. Periodic distributions and ultrafast dynamics of hot electrons in plasmonic resonators[J]. *Nano Letters*, 2023, 23(6): 2269-2276.
- [33] Lo S S, Devadas M S, Major T A, et al. Optical detection of single nano-objects by transient absorption microscopy[J]. *Analyst*, 2013, 138(1): 25-31.
- [34] Ahmed A, Pelton M, Guest J R. Understanding how acoustic vibrations modulate the optical response of plasmonic metal nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(9): 9360-9369.
- [35] Amziane A, Belliard L, Decremps F, et al. Ultrafast acoustic resonance spectroscopy of gold nanostructures: towards a generation of tunable transverse waves[J]. *Physical Review B*,

- 2011, 83(1): 014102.
- [36] Guillet Y, Audoin B, Ferrié M, et al. All-optical ultrafast spectroscopy of a single nanoparticle-substrate contact[J]. *Physical Review B*, 2012, 86(3): 035456.
- [37] Ruijgrok P V, Zijlstra P, Tchebotareva A L, et al. Damping of acoustic vibrations of single gold nanoparticles optically trapped in water[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(2): 1063-1069.
- [38] Deacon W M, Lombardi A, Benz F, et al. Interrogating nanojunctions using ultraconfined acoustoplasmonic coupling[J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119(2): 023901.
- [39] Lin K H, Cheng H Y, Yang C Y, et al. Phonon dynamics of single nanoparticles studied using confocal pump-probe backscattering[J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 113(17): 171906.
- [40] Uthe B, Collis J F, Madadi M, et al. Highly spherical nanoparticles probe gigahertz viscoelastic flows of simple liquids without the No-slip condition[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(18): 4440-4446.
- [41] Zijlstra P, Tchebotareva A L, Chon J W M, et al. Acoustic oscillations and elastic moduli of single gold nanorods[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3493-3497.
- [42] Chen I J, Mante P A, Chang C K, et al. Graphene-to-substrate energy transfer through out-of-plane longitudinal acoustic phonons[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(3): 1317-1323.
- [43] Yu K A, Sader J E, Zijlstra P, et al. Probing silver deposition on single gold nanorods by their acoustic vibrations[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(2): 915-922.
- [44] Berte R, Della Picca F, Poblet M, et al. Acoustic far-field hypersonic surface wave detection with single plasmonic nanoantennas[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121(25): 253902.
- [45] Della Picca F, Gutiérrez M V, Bragas A V, et al. Monitoring the photothermal reshaping of individual plasmonic nanorods with coherent mechanical oscillations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(51): 29598-29606.
- [46] Xu F, Guillet Y, Ravaine S, et al. All-optical in-depth detection of the acoustic wave emitted by a single gold nanorod[J]. *Physical Review B*, 2018, 97(16): 165412.
- [47] Boggiano H D, Berté R, Scarpettini A F, et al. Determination of nanoscale mechanical properties of polymers via plasmonic nanoantennas[J]. *ACS Photonics*, 2020, 7(6): 1403-1409.
- [48] Yu K A, Zijlstra P, Sader J E, et al. Damping of acoustic vibrations of immobilized single gold nanorods in different environments[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(6): 2710-2716.
- [49] Staleva H, Skrabalak S E, Carey C R, et al. Coupling to light, and transport and dissipation of energy in silver nanowires[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(28): 5889-5896.
- [50] Belliard L, Cornelius T W, Perrin B, et al. Vibrational response of free standing single copper nanowire through transient reflectivity microscopy[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(19): 193509.
- [51] Major T A, Crut A, Gao B, et al. Damping of the acoustic vibrations of a suspended gold nanowire in air and water environments[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(12): 4169-4176.
- [52] Jean C, Belliard L, Cornelius T W, et al. Direct observation of gigahertz coherent guided acoustic phonons in free-standing single copper nanowires[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(23): 4100-4104.
- [53] Yu K A, Major T A, Chakraborty D, et al. Compressible viscoelastic liquid effects generated by the breathing modes of isolated metal nanowires[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(6): 3964-3970.
- [54] Jean C, Belliard L, Cornelius T W, et al. Spatiotemporal imaging of the acoustic field emitted by a single copper nanowire [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(10): 6592-6598.
- [55] Devkota T, Chakraborty D, Yu K, et al. On the measurement of relaxation times of acoustic vibrations in metal nanowires[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(26): 17687-17693.
- [56] Chang W S, Wen F F, Chakraborty D, et al. Tuning the acoustic frequency of a gold nanodisk through its adhesion layer [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7022.
- [57] Eizner E, Akulov K, Schwartz T, et al. Temporal dynamics of localized exciton - polaritons in composite organic - plasmonic metasurfaces[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(12): 7675-7683.
- [58] Medeghini F, Crut A, Gandolfi M, et al. Controlling the quality factor of a single acoustic nanoresonator by tuning its morphology [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(8): 5159-5166.
- [59] Yi C Y, Su M N, Dongare P D, et al. Polycrystallinity of lithographically fabricated plasmonic nanostructures dominates their acoustic vibrational damping[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(6): 3494-3501.
- [60] Medeghini F, Rouxel R, Crut A, et al. Signatures of small morphological anisotropies in the plasmonic and vibrational responses of individual nano-objects[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(18): 5372-5380.
- [61] Fedou J, Viarbitskaya S, Marty R, et al. From patterned optical near-fields to high symmetry acoustic vibrations in gold crystalline platelets[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(12): 4205-4213.
- [62] Major T A, Devadas M S, Lo S S, et al. Optical and dynamical properties of chemically synthesized gold nanoplates[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(3): 1447-1452.
- [63] Hoogeboom-Pot K M, Turgut E, Hernandez-Charpak J N, et al. Nondestructive measurement of the evolution of layer-specific mechanical properties in sub-10 nm bilayer films[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(8): 4773-4778.
- [64] Yu K A, Devkota T, Beane G, et al. Brillouin oscillations from single Au nanoplate opto-acoustic transducers[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(8): 8064-8071.
- [65] Wang J Z, Yu K, Yang Y, et al. Strong vibrational coupling in room temperature plasmonic resonators[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1527.
- [66] Delalande R, Bonhomme J, Dandeu E, et al. Substrate influence on the vibrational response of gold nanoresonators: towards tunable acoustic nanosources[J]. *Physical Review B*, 2022, 105(3): 035422.
- [67] Devkota T, Yu K A, Hartland G V. Mass loading effects in the acoustic vibrations of gold nanoplates[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(35): 16208-16213.
- [68] Wang J Z, Yang Y, Wang N, et al. Long lifetime and coupling of acoustic vibrations of gold nanoplates on unsupported thin films[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2019, 123(47): 10339-10346.
- [69] Wang J Z, Li M Y, Jiang Y Q, et al. Polymer dependent acoustic mode coupling and Hooke's law spring constants in stacked gold nanoplates[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2021, 155(14): 144701.
- [70] Fernandes B D, Vilar-Vidal N, Baida H, et al. Acoustic vibrations of core - shell nanospheres: probing the mechanical contact at the metal - dielectric interface[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(16): 9127-9133.
- [71] Bykov A Y, Xie Y Y, Krasavin A V, et al. Broadband transient response and wavelength-tunable photoacoustics in plasmonic hetero-nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2023, 23(7): 2786-2791.
- [72] Lindley S A, An Q, Goddard W A III, et al. Spatiotemporal temperature and pressure in thermoplasmonic gold nanosphere - water systems[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(4): 6276-6288.
- [73] Wang L J, Oppermann M, Puppini M, et al. Interband transition probing of coherent acoustic phonons of gold/metal oxide core - shell nanoparticles[J]. *Applied Physics Letters*, 2023, 122(8): 082201.
- [74] Huang W Y, Qian W, El-Sayed M A. The optically detected

- coherent lattice oscillations in silver and gold monolayer periodic nanopillar arrays: the effect of interparticle coupling[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(40): 18881-18888.
- [75] Bonacina L, Callegari A, Bonati C, et al. Time-resolved photodynamics of triangular-shaped silver nanoplates[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(1): 7-10.
- [76] Taubert R, Hudert F, Bartels A, et al. Coherent acoustic oscillations of nanoscale Au triangles and Pyramids: influence of size and substrate[J]. *New Journal of Physics*, 2007, 9(10): 376.
- [77] Fernandes B D, Spuch-Calvar M, Baida H, et al. Acoustic vibrations of Au nano-bipyramids and their modification under Ag deposition: a perspective for the development of nanobalances [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(9): 7630-7639.
- [78] Pelton M, Chakraborty D, Malachosky E, et al. Viscoelastic flows in simple liquids generated by vibrating nanostructures[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(24): 244502.
- [79] Kirschner M S, Ding W D, Li Y X, et al. Phonon-driven oscillatory plasmonic excitonic nanomaterials[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(1): 442-448.
- [80] Chakraborty D, Uthe B, Malachosky E W, et al. Viscoelasticity enhances nanometer-scale slip in gigahertz-frequency liquid flows[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(13): 3449-3455.
- [81] Ahmed A, Gelfand R, Storm S D, et al. Low-frequency oscillations in optical measurements of metal-nanoparticle vibrations[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(13): 5365-5371.
- [82] Wang L, Nishijima Y, Ueno K, et al. Effect of dipole coupling on near-IR LSPR and coherent phonon vibration of periodic gold pair nanocuboids[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(33): 17838-17846.
- [83] Petrova H, Lin C H, de Liejer S, et al. Time-resolved spectroscopy of silver nanocubes: observation and assignment of coherently excited vibrational modes[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 126(9): 094709.
- [84] Marty R, Arbouet A, Girard C, et al. Damping of the acoustic vibrations of individual gold nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(8): 3301-3306.
- [85] O'Brien K, Lanzillotti-Kimura N D, Rho J, et al. Ultrafast acousto-plasmonic control and sensing in complex nanostructures [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4042.
- [86] Della Picca F, Berte R, Rahmani M, et al. Tailored hypersound generation in single plasmonic nanoantennas[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(2): 1428-1434.
- [87] Imade Y, Ulbricht R, Tomoda M, et al. Gigahertz optomechanical modulation by split-ring-resonator nanophotonic meta-atom arrays[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(11): 6684-6689.
- [88] Lanzillotti-Kimura N D, O'Brien K P, Rho J, et al. Polarization-controlled coherent phonon generation in acoustoplasmonic metasurfaces[J]. *Physical Review B*, 2018, 97(23): 235403.
- [89] Voisin C, Del Fatti N, Christofilos D, et al. Time-resolved investigation of the vibrational dynamics of metal nanoparticles [J]. *Applied Surface Science*, 2000, 164(1/2/3/4): 131-139.
- [90] Lamb H. On the vibrations of an elastic sphere[J]. *Proceedings of the London Mathematical Society*, 1881, (1): 189-212.
- [91] Maioli P, Stoll T, Saucedo H E, et al. Mechanical vibrations of atomically defined metal clusters: from nano- to molecular-size oscillators[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(11): 6842-6849.
- [92] 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.
- [93] Gan Y, Sun Z, Chen Z. Breathing mode vibrations and elastic properties of single-crystal and penta-twinned gold nanorods[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(32): 22590-22598.
- [94] Cai H, Zhang B L, Gan Y. Time-domain analysis for fluid damping of acoustic vibrations of single gold nanorod in water[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(40): 22064-22071.
- [95] Yu K A, Yang Y, Wang J Z, et al. Nanoparticle - fluid interactions at ultrahigh acoustic vibration frequencies studied by femtosecond time-resolved microscopy[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(1): 1833-1840.
- [96] 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.
- [97] Törmä P, Barnes W L. Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters: a review[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2015, 78(1): 013901.
- [98] Saviot L, Murray D B. Vibrations of weakly coupled nanoparticles[J]. *Physical Review B*, 2010, 81(23): 235432.
- [99] Yi C Y, Dongare P D, Su M N, et al. Vibrational coupling in plasmonic molecules[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(44): 11621-11626.
- [100] Girard A, Gehan H, Mermet A, et al. Acoustic mode hybridization in a single dimer of gold nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(6): 3800-3806.
- [101] Girard A, Lermé J, Gehan H, et al. Inelastic light scattering by multiple vibrational modes in individual gold nanodimers[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(23): 14834-14841.
- [102] Lermé J, Margueritat J, Crut A. Vibrations of dimers of mechanically coupled nanostructures: analytical and numerical modeling[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(15): 8339-8348.
- [103] Su M N, Ostovar B, Gross N, et al. Acoustic vibrations and energy dissipation mechanisms for lithographically fabricated plasmonic nanostructures revealed by single-particle transient extinction spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(3): 1621-1636.
- [104] Poblet M, Berté R, Boggiano H D, et al. Acoustic coupling between plasmonic nanoantennas: detection and directionality of surface acoustic waves[J]. *ACS Photonics*, 2021, 8(10): 2846-2852.
- [105] Gil-Santos E, Ruz J J, Malvar O, et al. Optomechanical detection of vibration modes of a single bacterium[J]. *Nature Nanotechnology*, 2020, 15(6): 469-474.
- [106] Wheaton S, Gelfand R M, Gordon R. Probing the Raman-active acoustic vibrations of nanoparticles with extraordinary spectral resolution[J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(1): 68-72.
- [107] Rogers J A, Maznev A A, Banet M J, et al. Optical generation and characterization of acoustic waves in thin films: fundamentals and applications[J]. *Annual Review of Materials Science*, 2000, 30: 117-157.
- [108] Gusev V E, Ruello P. Advances in applications of time-domain Brillouin scattering for nanoscale imaging[J]. *Applied Physics Reviews*, 2018, 5(3): 031101.
- [109] Pezeril T. Laser generation and detection of ultrafast shear acoustic waves in solids and liquids[J]. *Optics & Laser Technology*, 2016, 83: 177-188.
- [110] Thomsen C, Strait J, Vardeny Z, et al. Coherent phonon generation and detection by picosecond light pulses[J]. *Physical Review Letters*, 1984, 53(10): 989-992.
- [111] Devos A, Foret M, Ayrinhaç S, et al. Hypersound damping in vitreous silica measured by picosecond acoustics[J]. *Physical Review B*, 2008, 77(10): 100201.
- [112] Lomonosov A M, Ayouch A, Ruello P, et al. Nanoscale noncontact subsurface investigations of mechanical and optical properties of nanoporous low- k material thin film[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(2): 1410-1415.
- [113] Che S, Guduru P R, Nurmikko A V, et al. A scanning acoustic microscope based on picosecond ultrasonics[J]. *Ultrasonics*, 2015, 56: 153-159.
- [114] Khafizov M, Pakarinen J, He L, et al. Subsurface imaging of

- grain microstructure using picosecond ultrasonics[J]. *Acta Materialia*, 2016, 112: 209-215.
- [115] Edward S, Zhang H, Setija I, et al. Detection of hidden gratings through multilayer nanostructures using light and sound[J]. *Physical Review Applied*, 2020, 14(1): 014015.
- [116] Wang Y Z, Hurley D H, Hua Z L, et al. Imaging grain microstructure in a model ceramic energy material with optically generated coherent acoustic phonons[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 1597.
- [117] Foglia L, Mincigrucci R, Maznev A A, et al. Extreme ultraviolet transient gratings: a tool for nanoscale photoacoustics[J]. *Photoacoustics*, 2023, 29: 100453.
- [118] Wang J Z, Zhu J Q, Jiang Y Q, et al. Observation of elastic heterogeneity and phase evolution in 2D layered perovskites using coherent acoustic phonons[J]. *Nanophotonics*, 2021, 10(16): 4009-4017.
- [119] Audoin B, Rossignol C, Chigarev N, et al. Picosecond acoustics in vegetal cells: non-invasive *in vitro* measurements at a sub-cell scale[J]. *Ultrasonics*, 2010, 50(2): 202-207.
- [120] Dehoux T, Abi Ghanem M, Zouani O F, et al. Probing single-cell mechanics with picosecond ultrasonics[J]. *Ultrasonics*, 2015, 56: 160-171.
- [121] Danworaphong S, Tomoda M, Matsumoto Y, et al. Three-dimensional imaging of biological cells with picosecond ultrasonics[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(16): 163701.
- [122] Pérez-Cota F, Smith R J, Moradi E, et al. High resolution 3D imaging of living cells with sub-optical wavelength phonons[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 39326.
- [123] Viel A, Péronne E, Sénépart O, et al. Picosecond ultrasounds as elasticity probes in neuron-like cells models[J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 115(21): 213701.
- [124] Prevedel R, Diz-Muñoz A, Ruocco G, et al. Brillouin microscopy: an emerging tool for mechanobiology[J]. *Nature Methods*, 2019, 16(10): 969-977.
- [125] Uthe B, Sader J E, Pelton M. Optical measurement of the picosecond fluid mechanics in simple liquids generated by vibrating nanoparticles: a review[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2022, 85(10): 103001.
- [126] Yu K A, Jiang Y Q, Wright C, et al. Energy dissipation for nanometer sized acoustic oscillators[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(8): 3811-3819.
- [127] Galstyan V, Pak O S, Stone H A. A note on the breathing mode of an elastic sphere in Newtonian and complex fluids[J]. *Physics of Fluids*, 2015, 27(3): 032001.
- [128] He B, Zhang C F, Zhu W D, et al. Coherent optical phonon oscillation and possible electronic softening in WTe_2 crystals[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 30487.
- [129] Jeong T Y, Jin B M, Rhim S H, et al. Coherent lattice vibrations in mono- and few-layer WSe_2 [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(5): 5560-5566.
- [130] Miao X C, Zhang G W, Wang F J, et al. Layer-dependent ultrafast carrier and coherent phonon dynamics in black phosphorus[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(5): 3053-3059.
- [131] Soubelet P, Reynoso A A, Fainstein A, et al. The lifetime of interlayer breathing modes of few-layer 2H-MoSe₂ membranes[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(21): 10446-10453.
- [132] Yan W J, Akimov A V, Barra-Burillo M, et al. Coherent phononics of van der waals layers on nanogratings[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(16): 6509-6515.
- [133] Vialla F, Del Fatti N. Time-domain investigations of coherent phonons in van der waals thin films[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(12): 2543.
- [134] Baldini E, Dominguez A, Palmieri T, et al. Exciton control in a room temperature bulk semiconductor with coherent strain pulses[J]. *Science Advances*, 2019, 5(11): eaax2937.
- [135] Estrecho E, Pieczarka M, Wurdack M, et al. Low-energy collective oscillations and bogoliubov sound in an exciton-polariton condensate[J]. *Physical Review Letters*, 2021, 126(7): 075301.
- [136] Kobecki M, Scherbakov A V, Kukhtaruk S M, et al. Giant photoelasticity of polaritons for detection of coherent phonons in a superlattice with quantum sensitivity[J]. *Physical Review Letters*, 2022, 128(15): 157401.
- [137] Dunn A, Poyser C, Dean P, et al. High-speed modulation of a terahertz quantum cascade laser by coherent acoustic phonon pulses[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 835.
- [138] Gadelha A C, Ohlberg D A A, Rabelo C, et al. Localization of lattice dynamics in low-angle twisted bilayer graphene[J]. *Nature*, 2021, 590(7846): 405-409.
- [139] Liu S Y, Hammud A, Hamada I, et al. Nanoscale coherent phonon spectroscopy[J]. *Science Advances*, 2022, 8(42): eabq5682.
- [140] Delalande R, Garcia-Sanchez D, Belliard L. Towards acoustic microscopy at the nanoscale by coupling atomic force microscopy with picosecond ultrasonics[J]. *Physical Review B*, 2023, 107(8): 085409.
- [141] Forn-Diaz P, Lamata L, Rico E, et al. Ultrastrong coupling regimes of light-matter interaction[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2019, 91(2): 025005.
- [142] Kockum A F, Miranowicz A, De Liberato S, et al. Ultrastrong coupling between light and matter[J]. *Nature Reviews Physics*, 2019, 1(1): 19-40.
- [143] Zalalutdinov M K, Robinson J T, Fonseca J J, et al. Acoustic cavities in 2D heterostructures[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 3267.
- [144] Jansen M, Tisdale W A, Wood V. Nanocrystal phononics[J]. *Nature Materials*, 2023, 22(2): 161-169.
- [145] Yu K, Jiang Y Q, Chen Y G, et al. Compressible viscoelasticity of cell membranes determined by gigahertz-frequency acoustic vibrations[J]. *Photoacoustics*, 2023, 31: 100494.

Laser Excitation of Coherent Acoustic Vibrations of Metallic Nanoresonators and Their Applications

Yu Kuai*, Chen Yungao, Wang Guoping

State Key Laboratory of Radio Frequency Heterogeneous Integration, College of Electronics and Information Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong, China

Abstract

Significance Metal nanoparticles exhibit superior optical resonances, known as localized surface plasmon resonances, due to collective oscillations of free electrons during their interaction with incident light. These resonances enhance light absorption and scattering, making these nanoparticles highly efficient in interacting with electromagnetic waves. The tunability of plasmon resonances through nanoparticle size, shape, and composition further enhances their optical responses. As a result, plasmonic nanoparticles are valuable for applications such as sensing, imaging, and energy conversion.

In addition to their optical resonances, metal nanoparticles also serve as acoustic resonators, capable of converting electromagnetic energy to mechanical energy through photoacoustic and optoacoustic effects. Excitation of metal nanoparticles by short laser pulses leads to rapid increases in electron and lattice temperatures, which generates thermal expansions and particle vibrations. The mechanical vibrations in metallic nanoresonators are influenced by factors such as nanoparticle size, shape, and surrounding environment. Accurate measurements of the acoustic vibrations provide insights into the mechanical properties of nanoresonators and the surroundings, with potential applications in nano-optomechanical devices, sensor technology, and photoacoustic imaging.

The vibrational frequencies of metallic nanoresonators typically range from a few to hundreds of GHz. Ultrafast pump-probe spectroscopy has emerged as a powerful tool for investigating these high-frequency mechanical vibrations. Due to the large absorption cross-section of plasmonic nanoparticles, it is feasible to study the acoustic vibrations in metallic nanoresonators at a single-particle level. In such experiments, a pump laser excites mechanical vibrations in single particles, and a delayed probe laser monitors the dynamics of the vibrations with high temporal resolutions. The ability to perform single-particle studies of acoustic vibrations provides new opportunities for understanding the vibrational energy damping mechanisms and mode coupling effects.

A significant issue related to metallic nanoresonators is energy loss, where the acoustic energy dissipates through both intrinsic and extrinsic damping pathways. Extending the vibrational lifetimes of acoustic nanoresonators is beneficial for nanomechanical spectrometry and sensing, vibrational coupling, and quantum state preparations. Many experimental studies primarily focus on the energy dissipation mechanisms in nanoresonators. Mass sensing, high-frequency biomechanics and bioimaging, and nanofluid mechanics are at the forefront applications of acoustic resonators with large vibrational quality factors.

While metal nanoparticles have been extensively studied, exploring other materials platforms, such as 2D semiconductor materials and heterostructures, offers new avenues for studying and harnessing acoustic vibrations at the nanoscale. These materials possess unique mechanical and acoustic properties that can be tailored and engineered to present great opportunities for nanoscale acoustic research and device development.

Progress We review the coherent acoustic vibrations of metallic nanoresonators and discuss their potential applications. First, we discuss the excitation mechanism of coherent acoustic vibrations in metallic nanoresonators, and the corresponding transient absorption microscopy measurements. Second, the acoustic vibrational modes and frequencies of several metallic nanoresonators (including nanospheres, nanorods, and nanoplates), and the correlations with particle sizes and shapes are described (Figs. 3–5). Then we give detailed discussions on vibrational strong coupling between metallic nanoresonators, from experimental measurements of various vibrational coupling systems to theoretical analysis of the coupling mechanisms and mode profiles (Figs. 6–9). Further investigations of strong phonon coupling between acoustic nanoresonators are essential for quantum phonon manipulations in plasmonics. Next, we provide a few examples of the potential applications of high-frequency acoustic nanoresonators, with special emphasis on nanofluidics (Fig. 10). The studies demonstrate that the standard continuum fluid mechanics assumptions are no longer applicable at the nanoscale, and viscoelastic effects and interfacial slip phenomena must be considered. The observed nanoscale fluid phenomena have

broad significance for the description and understanding of nanofluidics. Finally, the discussions on future development and applications of high-frequency acoustic nanoresonators are presented.

Conclusions and Prospects The study of acoustic vibrations in nanoresonators provides significant insights into the fundamental physics of nanoscale systems and opens up broad prospects for various applications, such as high-frequency biomechanics, nanofluid mechanics, and phonon frequency combs. Continuous research in this field has great potential for further discoveries and technological advancements.

Key words ultrafast spectroscopy; metallic nanoresonators; coherent acoustic vibration; phononic device; strong coupling