

doi:10.3788/gzxb20154403.1329001

# 金纳米棒的单光束光操纵及其散射谱的测量

邓海东, 李海, 郭子政

(华南农业大学 理学院, 广州 510642)

**摘 要:** 利用波长为 800 nm 的单光束飞秒激光对水溶液中的金纳米棒颗粒进行了稳定地二维光捕获. 通过测量金纳米棒的散射谱研究了光阱中金纳米棒之间的耦合相互作用. 比较光阱中只有单个金纳米棒被捕获和两个金纳米棒同时被捕获时的散射谱. 结果表明, 当两个金纳米棒同时被光阱捕获时, 金纳米棒之间相互排斥, 存在一定的间隔, 该间隔使得两个金纳米棒之间没有发生表面等离子耦合相互作用. 该实验结果为金纳米棒的光操纵及其在生物分子探测等领域的研究提供技术指导及实验参考.

**关键词:** 散射; 光镊; 光操纵; 金纳米棒; 表面等离子体共振

中图分类号: O439

文献标识码: A

文章编号: 1004-421(2015)03-1329001-5

## Scattering Spectra of Gold Nanorods Trapped by a Single Laser Beam

DENG Hai-dong, LI Hai, GUO Zi-zheng

(College of Science, South China Agricultural University, Guangzhou, 510642, China)

**Abstract:** Two dimensional optical trapping of gold nanorods suspended in aqueous solution was investigated by using a single focused laser beam and the interaction between two gold nanorods was studied by measuring the scattering of gold nanorods trapped in the optical trap with a dark-field microscopy. It was found that the two gold nanorods simultaneously trapped would keep certain distance due to the repulsive interaction, which suppressed the localized surface plasmonic coupling between the two gold nanorods. The experimental results will provide technological and experimental references for the optical trapping of gold nanorods and their application in the probing of biomolecules.

**Key words:** Scattering; Optical tweezer; Optical manipulation; Gold nanorods; Surface plasmonics resonance

**OCIS Codes:** 350.4855; 290.5850; 240.6680

## 0 引言

近年来,随着纳米工艺及化学合成技术的不断发展,各种不同形状的金纳米颗粒被合成出来,如:球形的金纳米颗粒,金纳米棒颗粒,金三角板颗粒等.其中,金纳米棒颗粒的表面等离子共振可调制特性使得金纳米棒得到更为广泛的应用.目前,金纳米棒颗粒已经在表面等离子共振拉曼增强<sup>[1-3]</sup>、多维光存储<sup>[4,5]</sup>、生物医学成像<sup>[6-8]</sup>及生物传感<sup>[9-11]</sup>等各个领域发挥着重要的作用.然而在这些应用当中,如何解决金纳米颗粒的操纵,使其到达需要传感及标识的区域是当今该领域的研究热点.自 1986 年 Ashkin 提出利用单光束操纵微米颗粒以来<sup>[12]</sup>,光镊技术在金纳米颗粒的操纵方面

得到了广泛的应用,人们已经可以利用单光束对不同形状的金纳米颗粒实现三维的光操纵<sup>[13-14]</sup>.在金纳米棒的光操纵过程当中,科学家们发现,当激光捕获的金纳米棒的长轴方向与操纵光的偏振方向保持一致时,光阱(Optical trap)捕获金纳米棒的效率及稳定性最高,并且单个纳米棒在光阱中随激光偏振的旋转而发生相应的旋转<sup>[15]</sup>.

为了对金纳米棒实现稳定的三维光操纵,研究者多采用激光波长远离金纳米棒表面等离子共振波长的连续激光对金纳米棒进行光操纵<sup>[12-14]</sup>,因为在共振激光作用下,金纳米颗粒会受到一个远大于梯度力的光耗散力的作用.本文利用单光束强聚焦激光对单个和两个金纳米棒实现了稳定的二维光操纵,分别测量了

基金项目:广东省自然科学基金(No. S2012040007719)资助

第一作者:邓海东(1976-),男,讲师,博士,主要研究方向为纳米光子学及其在生物分子传感方面的应用. Email: dhdong@scau.edu.cn

收稿日期:2014-09-15;录用日期:2014-11-07

<http://www.photon.ac.cn>

被光阱捕获的单个金纳米棒和两个金纳米棒的散射谱,并利用散射谱研究了光阱中金纳米棒的表面等离子体的耦合相互作用.

## 1 样品的制备和实验装置

实验中采用的金纳米棒样品为长轴表面等离子共振吸收峰位于 620 nm 处的金纳米棒胶体溶液(实验室自己制备,金纳米棒的长轴为 62 nm,短轴为 20 nm,长短轴之比约为 3 : 1). 为了便于观察单个金纳米棒的光操纵,金纳米棒原液先用去离子水稀释 100 倍,然后经超声水浴充分超声后注入到厚度为 25  $\mu\text{m}$  的玻璃样品池中. 实验中的单光束光镊系统如图 1. 中心波长为 800 nm,重复频率为 36 MHz 的飞秒脉冲激光(Mira 900S, Coherent)进入到倒置显微镜(Observer A1, Zeiss)后经二向色镜反射后经 100 倍的物镜聚焦作用在金纳米棒样品上. 利用显微镜的暗场模式,金纳米棒对照明光的散射光不仅可以用来观察金纳米棒被激光捕获的动力学过程,还可以导入与显微镜相连的光谱仪(SR-500i-B1, Andor)进行光谱分析. 此外,金纳米棒的光捕获过程还可以利用显微镜自带的 CCD 通过拍照方式记录.

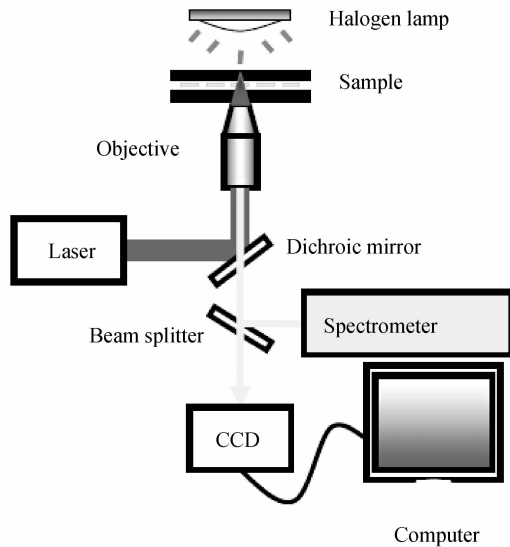


图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental set-up

## 2 实验结果及理论分析

### 2.1 金纳米棒激光作用下的受力分析

相对与介质颗粒(二氧化硅小球,聚苯乙烯小球等),金纳米颗粒对入射光具有一定的吸收(介电常数的虚部),因此金纳米棒颗粒在激光作用下受到三个力的作用:光梯度力、光散射力和光吸收力. 其中光梯度力  $F_{\text{grad}}$  主要与金纳米颗粒介电常数的实部有关,其受力方向指向激光焦点方向;而光散射力和光吸收力的受力方向都是指向光传播方向,因此这两个力统称为

耗散力  $F_d$  (Dissipative force),其受力大小主要由金纳米颗粒的介电常数的虚部决定. 利用偶极子近似法可以得到金纳米棒在聚焦激光作用的受力表达式为<sup>[16]</sup>

$$\langle F_{\text{grad}} \rangle = \frac{1}{4} \text{Re} \{ \alpha \} \nabla |E|^2 \quad (1)$$

$$\langle F_d \rangle = \frac{1}{2} \text{Im} \{ \alpha \} |E|^2 \quad (2)$$

式中,  $E$  为金纳米棒所在位置出电场,  $\alpha$  为金纳米棒的极化率,其表达式为

$$\alpha = 3V \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (3)$$

式中,  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  为金纳米棒的介电常数,  $\epsilon_m$  为周围环境的介电常数,  $V$  为金纳米棒的体积. 将式(3)代入式(1)和(2)得到金纳米棒在激光作用下的受力表达式为

$$F_g = \frac{I_0 |\alpha| \sqrt{\epsilon}}{\epsilon_m c r_0} \quad (4)$$

$$F_{\text{scat}} = \frac{8\pi^3 I_0 |\alpha|^2 \epsilon_m}{3c\lambda^4} \quad (5)$$

$$F_{\text{abs}} = \frac{2\pi\epsilon_m I_0 \text{Im}(\alpha)}{\lambda c} \quad (6)$$

$$F_d = F_{\text{abs}} + F_{\text{scat}} \quad (7)$$

根据式(4)~(7)可以近似地计算出实验中金纳米棒受到的两种力的大小. 实验中采用的激光波长为 800nm,经 100 倍的物镜聚焦后光斑半径为 1  $\mu\text{m}$ ,光功率密度为  $4 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ ,周围环境为去离子水,室温下,去离子水的介电常数  $\epsilon_m$  为 1.768 9,金在 800 nm 处的介电常数  $\epsilon$  为  $-23.7 + 1.45i$ . 将参数代入到式(4)~(7)中算出金纳米棒受到的两种力的大小分别为  $F_g = 6.45 \times 10^{-16} \text{ N}$ ,  $F_d = 3.25 \times 10^{-12} \text{ N}$ . 通过比较这两个力的大小可以看出,在 800 nm 激光作用下,金纳米棒受到一个很大的耗散力的作用,比金纳米棒所受到的光梯度力大 4 个数量级. 因此在实验中利用 800 nm 的激光无法对纳米棒实现三维的光操纵<sup>[16]</sup>. 为此,本实验中,激光焦点被调至在样品池上玻片的位置,当金纳米棒被切向的光梯度力捕获进光势阱后,金纳米棒受到一个强的沿光传播方向的耗散力,可以利用上玻片的阻挡平衡耗散力的作用,使得金纳米棒束缚在上玻片的表面,从而实现对金纳米棒的二维光捕获<sup>[17]</sup>.

### 2.2 单个金纳米棒的光捕获及其散射谱的测量

实验中,将激光的焦点调至样品盒的上玻片位置,用以克服耗散力将金纳米颗粒赶走. 图 2 为单个金纳米棒颗粒被光镊捕获的动力学过程,图中的亮点为溶液中金纳米棒对照明光的散射光(为便于比较,以固定在薄片上不动的亮点作为参考点,图(a)中 2 为被光镊捕获的两个金纳米棒,1 为参考位置),散射光点的运动过程反应了金纳米棒的运动过程(需要指出的是,金纳米棒对照明光的散射光点的尺寸远大于金纳米棒的

实际尺寸).当功率为 15 mW 的激光打开后,金纳米棒在激光未捕获之前成散焦像(图 2(a)和(b)),此时金纳米棒并未处在物镜的焦面上.当金纳米棒在布朗运动的作用下逐渐靠近光力作用区域时,金纳米棒会在光切向梯度力作用的同时(图 2(c)和(d)),在纵向的梯度力和耗散力的作用下从下方远离焦点的位置被捕获至激光焦点附近,由于上玻片的阻挡,金纳米棒会被光耗

散力压在上玻片上,其在 CCD 上的成像也由散焦像演化成清晰的亮点,保持激光作用,金纳米棒能够被稳定的捕获.当激光关闭时,作用在金纳米棒上的光力被撤除,金纳米棒开始做无规则的布朗运动,由图 2(e)-(f)可以看出,金纳米棒颗粒逐渐离开物镜的焦面,金纳米棒散射光在 CCD 上成的像又变为散焦像.

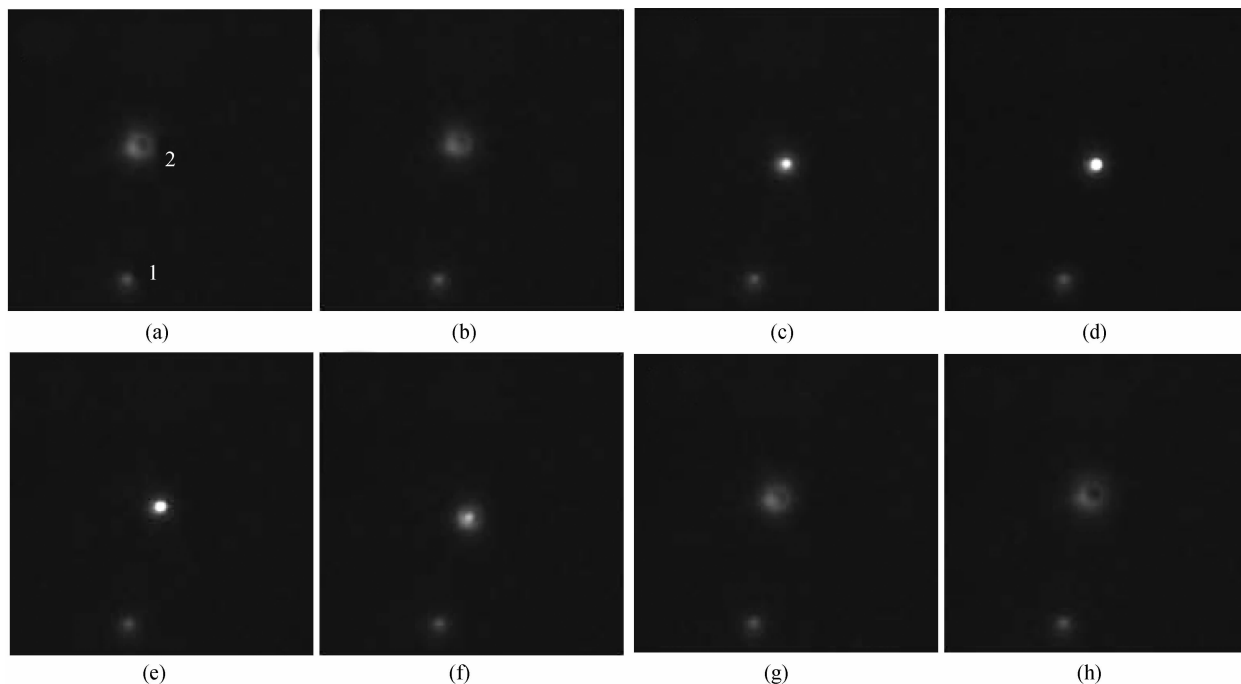


图 2 单个金纳米棒的光捕获及释放过程

Fig. 2 Optical trapping and release of a single gold nanorod

当单个金纳米棒颗粒被光镊稳定地捕获时,测量了单个金纳米棒的散射谱,如图 3. Huang C P 等利用

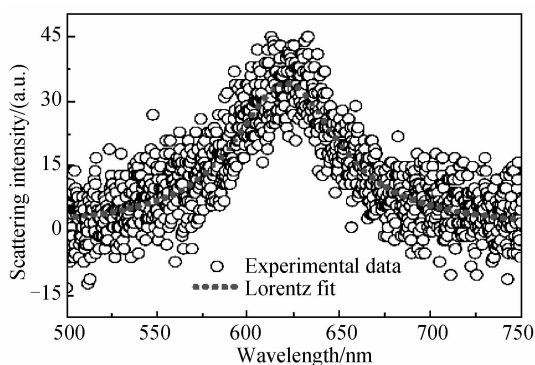


图 3 被光镊捕获的单个金纳米棒的散射谱

LC 电路模型理论得到单个金纳米棒的散射谱为洛伦兹分布,其散射截面  $C_{sca}^{[18]}$

$$C_{sca} = \frac{\omega_p^2 V}{6\pi c^4} \frac{\omega^4}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$$

式中,  $\omega_p$  为金体材料本征等离子共振频率,  $\omega_0$  为金纳米棒长轴表面等离子共振频率,  $\gamma$  为金纳米棒中电子的散射频率,  $V$  为金纳米棒的体积.可以看出,当入射

光频率  $\omega$  等于金纳米棒长轴表面等离子共振频率时,金纳米棒对该频率的光具有最大的散射截面.利用洛伦兹方程对实验曲线进行拟合,得到单个金纳米棒的共振散射峰位于 620 nm 位置,散射谱的半高宽为 65 nm,接近单个棒的散射谱的理论线宽(56 nm,实验中所测量的线宽由于颗粒尺寸偏差,会有一定展宽)<sup>[18]</sup>.

### 2.3 两个金纳米棒的光捕获及其散射谱的测量

图 4 为两个金纳米棒颗粒被光镊捕获的动力学过程.参考单个金纳米棒捕获的过程,对于两个金纳米棒的光捕获,可以同样在玻片上找到一个不动的亮点作为参考点,如图 4(a)中 1 所标识的点,2 为被光镊捕获的两个金纳米棒.为了证明两个金纳米棒同时被光镊捕获,移动样品,比较标识 1 和 2 的相对运动来观察两个金纳米棒被光镊稳定的捕获.通过图 4 可以看出,随着载物台往上移动,被光镊捕获的两个金纳米棒始终处于同一位置,而参考点的位置从图 4(a)的右下方逐移动到了图 4(f)的右上方.通过对比不同位置时两个金纳米棒的散射光可以看出,在移动载物台的过程中,两个金纳米棒没有形成稳定的结构,彼此间有相互

的扰动,如图 4(b)中下方的金纳米棒的散射更强,而上方金纳米棒的散射光更弱,这表明一个金纳米棒更接近焦面,另一个金纳米棒更远离焦面.然而,在图 4(f)中,上方的金纳米棒更亮,而下方的金纳米棒相对

较暗.这一现象表明当两个金纳米棒同时被光镊捕获时,彼此间会有相互作用,虽然两个棒同时被激光捕获,但是彼此之间产生相互扰动.

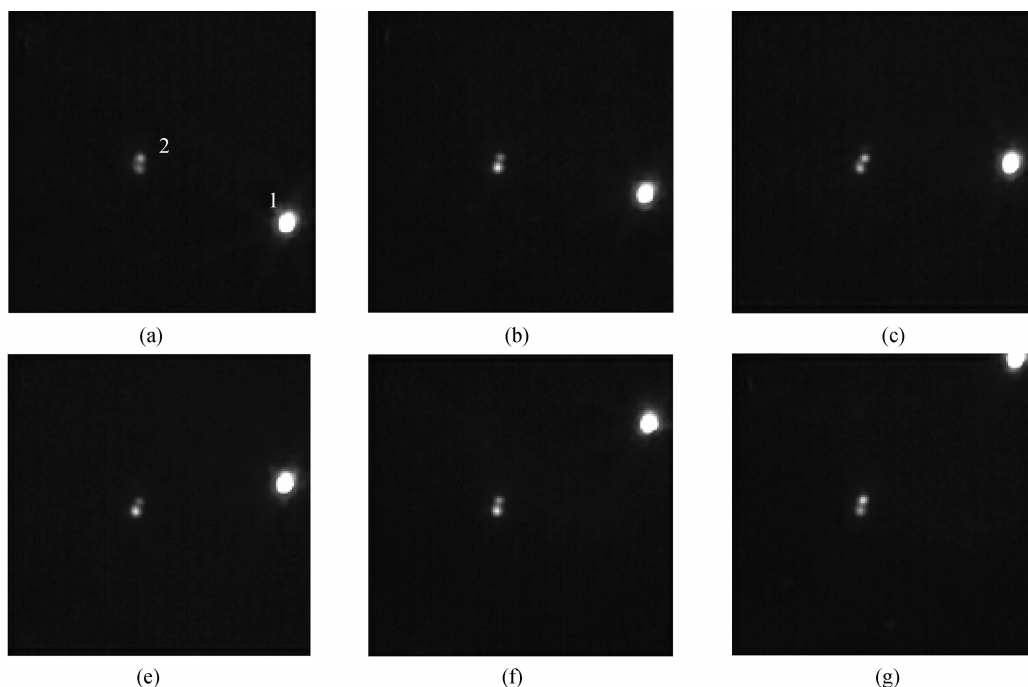


图 4 利用单光束光镊同时捕获两个金纳米棒  
Fig. 4 Optical trapping of two nanorods

为了进一步探索两个棒之间的相互作用,测量了两个金纳米棒被激光捕获下的散射谱,如图 5.为方便比较,在图 5 中加入了单个金纳米棒的散射谱以及两个尺寸相同的金纳米棒的谱的叠加(两个单个金纳米棒的散射谱的和).通过对比两个金纳米棒和单个金纳米棒的散射谱以及叠加谱可以看出:两个棒的散射强度约为两个相同尺寸的金纳米棒的散射谱的线性叠加(峰值强度有少量的差别);更为重要的是:当两个棒同时被光阱捕获是,其散射谱的峰值波长并没有发生明

显的移动.

这一实验结果表明,虽然两个棒被同时捕获在光阱中,但是两个棒并没有发生明显的耦合作用.通过测量两个棒的散射谱可以得到两个金纳米棒的散射谱的半高宽为 72 nm,相对于单个棒散射谱的半高宽有稍微的展宽,这主要是由合成的金纳米棒的不均匀性引起的.仔细观察两个金纳米棒被光捕获的过程可以看出,在两个金纳米棒之间存在一定的间隔,这表明在金纳米棒之间有相互排斥作用,而产生该排斥作用的主要原因是:1)金纳米棒在合成之后,为了防止纳米棒的团聚,在金纳米棒溶液中添加了表面活性剂 CTAB. 2)金纳米棒颗粒被极化后在光势阱中的排布是沿激光偏振方向排布,因此在棒的两端场强最强处表现出电荷的相互排斥.这两种作用都会使金纳米棒在光势阱中彼此存在一定的间隔.

### 3 结论

本文利用暗场显微镜结合单光束激光系统研究了单个及两个金纳米棒的二维光捕获与光操纵,测量了金纳米棒稳定捕获情况下的散射谱.通过比较单个金纳米棒与两个金纳米棒的散射谱可以看出,当两个金纳米棒同时被激光捕获时,所测得的散射谱只是两个金纳米棒的线性叠加,这一实验现象表明,虽然两个金

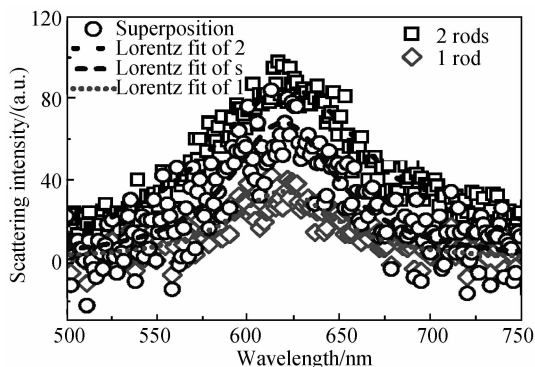


图 5 两个金纳米棒和单个金纳米棒被光镊捕获时的散射谱的比较

Fig. 5 Comparison of scattering spectra between two gold nanorods in the optical trap and a gold nanorod in the optical trap

纳米棒被激光束同时捕获,但是金纳米棒之间表现出明显的相互排斥作用,金纳米棒间会相隔一定的距离,并且该距离已经超出了金纳米棒之间的耦合相互作用距离,金纳米棒之间没有发生表面等离子体耦合相互作用.该实验结果将为金纳米棒的光操纵及其在生物分子探测等领域的研究提供技术指导及实验参考.

#### 参考文献

- [1] NIE S, EMORY S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering [J]. *Science*, 1997, **275**(5303):1102-1106.
- [2] HUANG X, EL-SAYED, QIAN W, *et al.* Cancer cells assemble and align gold nanorods conjugated to antibodies to produce highly enhanced, sharp, and polarized surface Raman spectra; A potential cancer diagnostic marker [J]. *Nano Letters*, 2007, **7**(6):1591-1597.
- [3] QIAN X, 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.
- [4] ZIJLSTRA P, CHON J W M, GU M. Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods [J]. *Nature*, 2009, **459**(7245):410-413.
- [5] CHON J W M, BULLEN C, ZIJLSTRA P, *et al.* Spectral encoding on gold nanorods doped in silica sol-gel matrix and its application to high-density optical data storage [J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, **17**(6):875-880.
- [6] WANG H, HUFF T B, ZWEIFEL D A, *et al.* In vitro and in vivo two-photon luminescence imaging of single gold nanorods [J]. *Proceedings of the National Academy of Science*, 2005, **102**(44):15752-15756.
- [7] DURR N J, LARSON T, SMITH D. K, *et al.* Two-photon luminescence imaging of cancer cells using molecularly targeted gold nanorods [J]. *Nano Letters*, 2007, **7**(4):941-945.
- [8] 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 American Chemical Society*, 2006, **128**(6):2115-2120.
- [9] EL-SAYED I H, HUANG X, EL-SAYED M A. Surface plasmon resonance scattering and absorption of anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles in cancer diagnostics; applications in oral cancer [J]. *Nano Letters*, 2005, **5**(5):829-834.
- [10] YU C, IRUDAYARAJ J. Multiplex biosensor using gold nanorods [J]. *Analytical Chemistry*, 2007, **79**(2):572-579.
- [11] MAYER K M, LEE S, LIAO H, *et al.* A label-free immunoassay based upon localized surface plasmon resonance of gold nanorods [J]. *ACS Nano*, 2008, **2**(4):687-692.
- [12] 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.
- [13] SVOBODA K, BLOCK S M. Optical trapping of metallic Rayleigh Particles [J]. *Optics Letters*, 1994, **19**(13):930-932.
- [14] SVEDBERG F, LI Z, XU H, *et al.* Creating hot nanoparticles pairs for surface-enhanced Raman spectroscopy through optical manipulation [J]. *Nano Letters*, 2006, **6**(12):2639-2641.
- [15] TONG L M, MILJKOVIC V D, KALL M. Alignment, rotation, and spinning of single plasmonic nanoparticles and nanowires using polarization dependent optical forces [J]. *Nano Letters*, 2010, **10**(1):268-273.
- [16] RUIJGROK P V, VERHART N R, ZIJLSTRA P, *et al.* Brownian fluctuations and heating of an optically aligned gold nanorod [J]. *Physical Review Letters*, 2011, **107**(3):037401.
- [17] DENG H D, LIU G Y, YANG X H. Investigation of the two-photon-absorption induced luminescence and the thermal fusion of multiple gold nanorods in the optical trap [J]. *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica*, 2014, **44**(7):691-697.
- [18] HUANG C P, YIN X G, HUANG H, *et al.* Study of plasmon resonance in a gold nanorod with an LC circuit model [J]. *Optics Express*, 2009, **17**(8):6407-6413.