文章编号 2095-1531(2016)02-0213-13

金属纳米颗粒等离激元共振增强非线性介质谐波的发展现状

秦 沛,任 玉,刘丽炜*,胡思怡,冯悦姝,刘颖异,岳 婕
(长春理工大学 理学院,长春 吉林 130022)

摘要:随着纳米加工和制备技术的不断发展,金属纳米粒子的等离激元光学特性已得到了广泛的研究与应用。本文基于金属纳米颗粒等离激元共振特性,分析了金属纳米颗粒等离激元共振对介质谐波的增强机制,综述了该增强机制在近几年所取得的最新研究成果及其在生物成像领域的应用。金属纳米颗粒等离激元共振在增强介质非线性特性领域的发展趋势是从简单的金属纳米颗粒向复杂形状纳米颗粒和金属纳米颗粒组装体的发展,这些新型金属纳米颗粒在非线性光学、生物医学上的疾病诊断和治疗有良好的实际应用前景。

关 键 词:等离激元;等离激元共振;二次谐波产生;三次谐波产生;谐波成像
中图分类号:O437 **文献标识码**:A doi:10.3788/CO.20160902.0213

Development of plasmon-resonance of metal nanoparticles enhanced harmonic generation in nonlinear medium

QIN Pei, REN Yu, LIU Li-wei*, HU Si-yi, FENG Yue-shu, LIU Ying-yi, YUE Jie
(*School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun* 130022, *China*)
* *Corresponding author, E-mail: llw_cust*@163.*com*

Abstract: With the development of nano-processing and preparation techniques, the characteristics of plasmon optics of metal nanoparticles have been widely studied and applied. Based on metal nanoparticles plasmon-resonance characteristics, the article introduces metal nanoparticles plasmon-resonance enhanced harmonic generation in nonlinear media, and reviews the research results of harmonic generation and biological harmonic imaging applications in recent years. The trend of plasmon-resonance of metal nanoparticles enhanced harmonic generation in nonlinear medium is that the metal nanoparticles range from simple metal nanoparticles to metal nanoparticles with complex shape and assembly. The novel metal nanoparticles have a good practical applica-

收稿日期:2015-11-03;**修订日期**:2015-11-30
基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 2014-029);吉林省国际纳米光子学与生物光子学重点实验室支撑项目(No. 20140622009JC);长春市科技局资助项目(No. 14GH005)
Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 2014-029); Jilin International Nanophotonics and Biophotonics Key Laboratory Supported Project (No. 20140622009JC); Changchun Municipal Science and Technology Bureau Project (No. 14GH005)

tion in the field of nonlinear optics, biomedical diseases diagnosis and treatment.

Key words: plasmon; plasmon resonance; second harmonic generation; third harmonic generation; harmonic imaging

1 引 言

金属纳米颗粒在电磁波的激励下能够产生局域化表面等离激元共振(Localized Surface Plasmon Resonance,简称 LSPR)或表面等离激元共振(Surface Plasmon Resonance,简称 SPR),使其表面附近产生局域化电磁场增强[1-3],从而大大地提高周围介质的非线性响应[4-6],被广泛的应用于非线性光学等领域。

关于金属纳米颗粒等离激元共振增强介质非线性特性已得到了深入的发展,如增强二次谐波(Second Harmonic Generation,简称 SHG)、增强三次谐波(Third Harmonic Generation,简称 THG)、增强双光子发光[7-8]、以及表面增强拉曼光谱(Surface-enhanced Raman Spectroscopy,SERS)[9-14]等。因此,激光诱导金属纳米颗粒等离激元共振可增强谐波受到了国内外科研人员的高度重视。

随着激光技术的进步以及人们对激光诱导金属纳米颗粒产生等离激元研究的不断深入,激光等离激元增强谐波成像有了更广泛的发展,目前已在生化标记[15-16,32-33]、成像分析[34]等领域的应用展示了较好的发展前景。本文基于激光诱导金属纳米颗粒等离激元共振的特性,重点阐述了近年来激光诱导金属纳米粒子等离激元共振增强谐波成像的理论研究和重要应用。

2 金属纳米颗粒增强非线性介质谐波的基本机制

非线性材料本身的非线性响应系数一般比较低,通常使用谐振腔提高电磁波能量的空间密度,进而提高腔内非线性光学过程的响应幅度,在纳米亚波长尺度,传统谐振腔无法实现,必须使用其他非线性增强手段。金属本身有极强的非线性特性,由于其极高的损耗系数,大部分光波能量被反射而无法进入金属内部,使得金属非线性效果极差。现在金属表面等离激元的激发可使原本由于高反射、高损耗的入射电磁能耦合并束缚于金属表面纳米尺度的空间内,进而增强非线性光学介质的非线性响应。

本文主要研究的是金属纳米颗粒等离激元共振增强介质的非线性响应,选择非线性光学介质的主要依据在于:(1)应有较大的非线性极化率;(2)具有合适的透明程度及足够的光学均匀性;(3)容易实现相位匹配;(4)非线性光学介质的损伤阈值较高,能承受较大的激光功率或能量;(5)有合适的响应时间,对宽度不同的脉冲激光或连续激光做出足够的响应。

下面以椭球状金属纳米颗粒为例,分析金属纳米颗粒等离激元共振增强非线性效应的理论机制。在外加电场作用下,金属纳米颗粒中的自由电子偏离平衡位置振荡,形成等离激元,此时球内电场 E_{in} 与球外电场 E_{out} 的分布情况可分别表示为[17]:

$$E_{\text{in}} = \frac{3\varepsilon_{\text{d}}}{\varepsilon_{\text{m}} + 2\varepsilon_{\text{d}}} E_0 , \tag{1}$$

$$E_{\text{out}} = E_0 + \frac{3\varepsilon_{\text{d}}}{\varepsilon_{\text{m}} + 2\varepsilon_{\text{d}}} E_a a^3 \frac{1}{r^3}(-2\cos\theta \boldsymbol{e}_r - \sin\theta \boldsymbol{e}_\theta) = E_0 + \frac{3\boldsymbol{n}(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{p}) - \boldsymbol{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\text{d}}} \frac{1}{r^3} , \tag{2}$$

式中,ε_{d} 和 ε_{m} 分别为非线性介质与金属纳米颗粒的介电常数,$\boldsymbol{e}_r$ 和 $\boldsymbol{e}_\theta$ 分别为球坐标系下沿径向 r 与极角 θ 方向上的单位矢量,E_0 为外加静电场。从式(1)和(2)中可以看出,当 $\varepsilon_{\text{m}} = -2\varepsilon_{\text{d}}$,即满足 Fröhlich 条件时,$E_{\text{in}}$ 和 E_{out} 将得到极大增强,理想情况可以认为在外界电场的作用下,金属纳米颗粒内部电场趋于无限大。

但是对于实际良导体,ε_{m} 为有限大小的复数,电场的增强受到 $\text{Im}\{\varepsilon_{\text{m}}\} \neq 0$ 的限制,当 $\text{RE}[\varepsilon_{\text{m}}(\omega)] = -2\varepsilon_{\text{d}}$,对应的模式为金属纳米颗

粒的偶极表面等离激元,E_{in} 与 E_{out} 的强度将得到共振增强,在散射谱和吸收谱中出现散射和吸收峰。根据 Drude 模型,空气中的金属纳米颗粒的介电常数可表示为[18]:

$$\varepsilon_m(\omega_r) = \frac{2+g}{1-g}\varepsilon_d(\omega_r). \quad (3)$$

当系统中金属纳米颗粒的体积浓度 $g \ll 1$,式(3)说明了 SPR 频率对介电系数的强烈依赖:当 ε_m 增加时,共振红移,SPR 频率与金属纳米颗粒及周围介质都有密切的关系,因此,金属纳米颗粒是探测周围相对介电常数变化的理想媒介。

在金属纳米结构中,当 SPR 被激发时,金属表面的局域场强度会发生增强,即 $E_{out}(r,\omega) = L(r,\omega)E_0(\omega)$,其中 $L(r,\omega)$ 为空间中各处的局域场增强因子。倍频信号的强度与金属纳米结构内部产生的倍频辐射电偶极矩强度相关。若二次谐波频率处发生等离激元共振,SHG 信号将得到增强,金属纳米结构内部产生的倍频辐射电偶极矩强度 $P^{(2)}$ 可表示为[19]:

$$P^{(2)} = \int L(r,2\omega)\chi_s^{(2)}[E_{loc}(r,\omega)]^2 ds, \quad (4)$$

式中,$\chi_s^{(2)}$ 为表面二阶非线性的极化率。由于倍频非线性主要源于金属表面的贡献,按金属表面进行积分计算,得到非线性电偶极矩强度。

类似地,对于计算阶非线性过程的增强效应,n 阶非线性电偶极矩为 $p^{(n)} = \int L(r,n\omega)\chi_s^{(n)} \times [E_{loc}(r,\omega)]^n ds$,其中 $L(n\omega)$ 为 n 阶辐射波 $n\omega$ 的增强因子。

金属等离激元共振增强非线性介质的非线性效应可用类似的分析方法进行处理,得到类似的结果。由于椭球状金属纳米颗粒结构的单一性,可变参量少,非线性响应无法达到人们较高的需求。因此,人们通过实验制备出各种具有特殊光学性质的纳米复合材料,利用金属等离激元共振增强周围介质的非线性效应。

3　等离激元共振增强 SHG 和 THG 的研究进展

非线性光学材料本身的非线性响应比较低,但在准静态电场激发下,金属纳米颗粒的等离激元共振特性对非线性介质的谐波具有增强作用。下面我们就不同形状、不同组装结构的金属纳米颗粒的等离激元共振特性对非线性介质的 SHG 以及 THG 的增强效应进行综述。

3.1　金属薄膜结构增强非线性介质的 THG

1965 年,Brown 首次在银镜面表面观测到金属表面的反射倍频效应[20]。人们随后发现金属表面的等离激元可以使该过程得到极大的增强,并且金属表面结构也将对增强效果产生较大的影响。金属光栅等离激元共振产生的倍频信号远强于平滑薄膜,大约为平滑薄膜的 36 倍[21]。2004 年,J. P. Huang 和 K. W. Yu 通过对梯度金属薄膜进行研究,发现梯度金属薄膜可以实现多层次的等离激元共振带,并且产生较强的三阶非线性极化率[22]。

2013 年,P N Melentiev 等人报告了铝(Al)膜和金(Au)膜中单纳米狭缝产生较强的三阶非线性光学效应,同时研究了铝纳米狭缝几何结构对 THG 效率的影响[23],如图 1 和图 2 所示。铝膜和金膜是中心对称结构,主要产生三阶响应。实验中用 1 560 nm 基频光激发 50 nm 厚的铝膜和金膜,从图 1 可以看出,铝膜的 THG 信号大约是金膜的 12 倍。利用时域有限差分法(FDTD)模拟了 50 nm 厚的铝薄膜制成 50 nm × 170 nm 的纳米狭缝,由于等离激元局域场增强的原因,铝纳米狭缝的 THG 信号比铝膜强,对比入射光偏振方向垂直和平行纳米狭缝长轴的 THG 信号,发现当激光偏振方向垂直纳米狭缝长轴时,有更大的局域场增强且导致更强的 THG 信号,如图 2 所示。

3.2　不同形状的金属纳米颗粒增强非线性介质的 THG

2005 年,Markus Lippitz 等人研究了粒径从 100 nm 变化到 40 nm 的单个金胶体三阶非线性特性[24]。实验中使用波长为 1 500 nm 的超短脉冲激光诱导金胶体,由于这种金胶体的等离激元共振波长为 500 nm,此时共振增强得到的 THG 信号产生的几率较大。随后,研究人员将金胶体与单个生物分子相结合,在激光作用下,利用显微镜追踪到了单生物分子的光信号,从图 3 可以看出,100 nm 的金胶体呈饱和状态,混合 40 nm 和

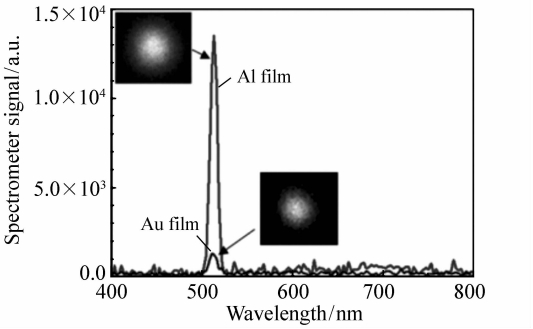


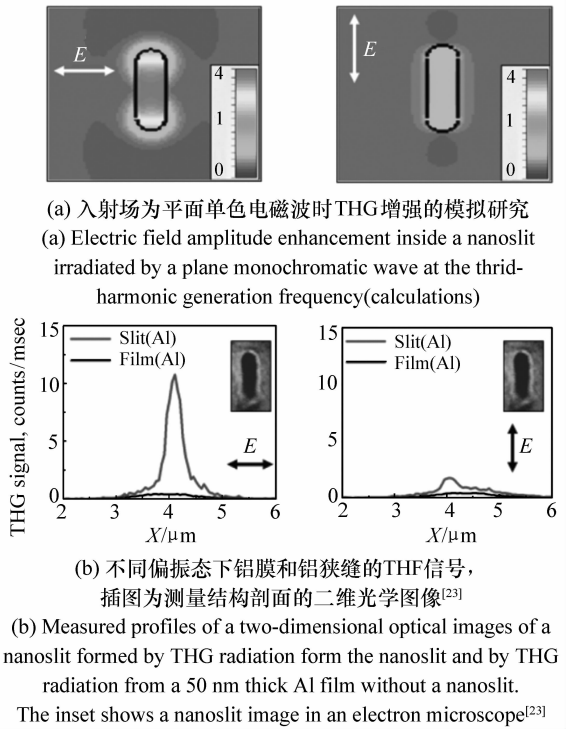
图1 铝膜和金膜 THG 的发射光谱,激发激光波长为1 560 nm。插图是 THG 形成的二维光斑图像,光斑直径为4.3 μm[23]

Fig. 1 THG emission spectra from Al and Au films. Excitation laser wavelength 1 560 nm. The insets show two-dimensional optical images formed by THG radiation, with exciting laser radiation focused into a spot of 4.3 μm in diameter[23]

100 nm 的金胶体则清晰明亮,表明 40 nm 金胶体的 THG 信号更利于观测单生物分子的内部结构。

研究发现纳米颗粒的几何结构也同样对金属纳米颗粒的等离激元共振特性产生较大的影响,与避雷针效应类似,尺寸相同的纳米颗粒的尖端曲率半径越小,产生的等离激元共振强度越大。2008 年,M. Li 等人合成金/银纳米棒和具有锋利尖端的金/银纳米梭,并对其增强三阶非线性效应进行了对比研究[25]。如图 4 所示,图 4(a)、4(b)为入射光偏振方向沿金/银纳米棒和金/银纳米梭纵向方向的局部场模拟分布图,从图中可以看出,金/银纳米梭的近场场强度远大于金/银纳米棒的近场强度;图 4(c)为两种纳米颗粒不同位置下的 LSPR 峰值,可以看到具有锋利尖端的金/银纳米梭的最大场增强大约是金/银纳米棒的 5.1 倍;图 4(d)是由实验结果得到的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 随激发波长的变化关系,可以看出金/银纳米梭产生的三阶极化率 $\chi^{(3)}$ 在激发波长 760 nm 处有最高值,而且总是高于金/银纳米棒的三阶极化率,也就是说,金/银纳米梭的 THG 信号强于金/银纳米棒。

2013 年,朱华等人采用反射式光学系统,研究了二维金三角形纳米颗粒阵列在激光照射下产生明显的三次谐波非线性光学效应[26]。研究结



(a) 入射场为平面单色电磁波时THG增强的模拟研究
(a) Electric field amplitude enhancement inside a nanoslit irradiated by a plane monochromatic wave at the thrid-harmonic generation frequency(calculations)

(b) 不同偏振态下铝膜和铝狭缝的THF信号,插图为测量结构剖面的二维光学图像[23]
(b) Measured profiles of a two-dimensional optical images of a nanoslit formed by THG radiation form the nanoslit and by THG radiation from a 50 nm thick Al film without a nanoslit. The inset shows a nanoslit image in an electron microscope[23]

图2 铝狭缝(50 nm×50 nm×170 nm)在两种电场偏振态下产生的 THG 信号:左图电场偏振方向垂直狭缝的长轴;右图电场偏振方向平行狭缝的长轴

Fig. 2 Third-harmonic generation from a slit of size 50 nm×170 nm made in an aluminum film 50 nm thick with two different polarizations of radiation: left column-polarization is directed across the long axis of the slit; right column-polarization along the long axis

果表明,当激光频率接近金纳米颗粒的 LSPR 频率时,THG 信号得到最大增强,处于共振位置(1 450 nm)的 THG 强度约是偏离共振位置(1 570 nm)的4倍。说明金属纳米结构的 LSPR 能够有效提高 THG 的效率,如图 5 所示。

由于金属纳米结构等离激元共振产生的局域场增强能够提高非线性响应,特别当入射光波长在纳米结构的等离激元共振波长附近位置时,纳米结构中的传导电子剧烈震荡产生非常强的电磁场,能量集中在金属纳米颗粒附近,从而有效提高了 THG 效率。

3.3 不同组装结构的金属组装体系增强介质的非线性响应

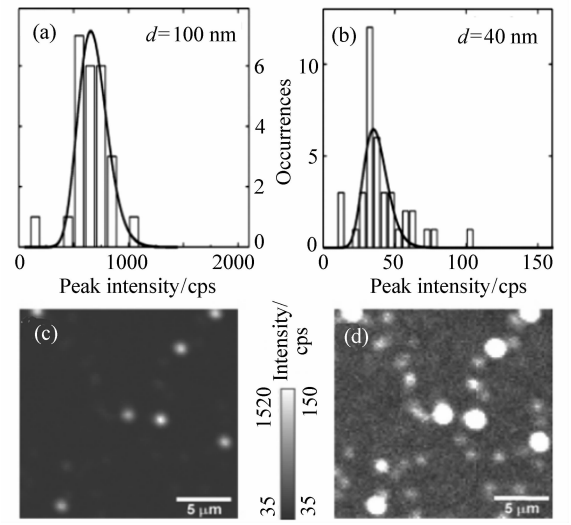


图 3　(a)、(b)分别为只有 100 nm 金胶体、混合 40 nm和 100 nm 的金胶体在脉冲 1 500 nm 激光下的 THG 的峰值强度;(c)(d)分别为只有 100 nm 金胶体、混合 40 nm 和 100 nm 的金胶体在不同激光强度作用下的光栅扫描图像[24]

Fig. 3　Histograms of the peak intensities above background for a pure 100-nm sample and (b) the 40-nm colloids of a mixed sample; (c)(d) Raster-scanned image of a mixture of 40-nm and 100-nm gold colloids. The same scan is shown with two different laser intensity scalings[24]

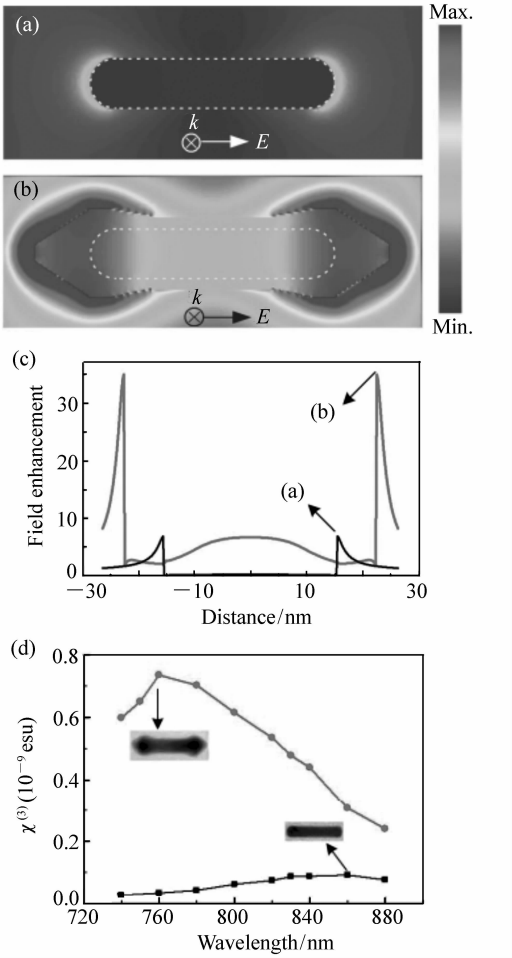


图 4　(a)、(b)为入射光偏振方向沿金/银纳米棒和金/银纳米梭纵向的局部场 FDTD 模拟分布图,网格的尺寸为 0.2 nm,图(c)为入射光偏振方向沿两种纳米颗粒长轴方向的 LSP 峰值和场增强,图(d)为实验得到的三阶非线性极化率$\chi^{(3)}$随激发波长的变化关系[25]

Fig. 4　Resonant enhancement of local fields obtained from FDTD calculations of the averagely sized Au NR (a) and Au/Ag nanoshuttle (b) at a mesh size of 0.2 nm. (c) Electric field enhancement profiles along the longitudinal direction for (a) Au NR and (b) Au/Ag nanoshuttle. The origin is at their centers. They are excited at their respective LSP peak wavelengths and polarization parallel to the long axis; (d) The value of $\chi^{(3)}$ vs the excitation wavelength[25]

为进一步增强金属纳米颗粒的等离激元共振效应,研究人员把目标从单一的纳米纳米颗粒转移到由两个或多个金属纳米颗粒构成的组装结构。2008 年,Kim 等人对电场偏振方向平行于三角尖端的金纳米蝴蝶结构进行激光辐照,研究了金纳米蝴蝶结构等离激元共振引起的局域场增强对非线性效应的影响[27],如图 6 所示。高 60 nm,厚度 50 nm 的两个二维金三角构成的金纳米蝴蝶结构,对称轴都在 x 轴方向上,尖端相距 20 nm。当此结构被偏振方向在 x-z 平面上的入射光激发时,尖端区域电场增强了 10^3 ~ 10^4倍,达到产生高次谐波的阈值条件,进而实现了在不使用放大腔的情况下产生高次谐波的目的。

2010 年,Li 等人采用薄膜拉伸法制备出定向排列的金纳米棒(Au Nanorods,简称 Au NRs)阵列结构,之后用线偏振光激发制备的 Au NRs 阵列,由于邻近 Au NRs 之间局域场的叠加效应,使得周围材料的非线性响应提高了 1 ~ 2 个数量

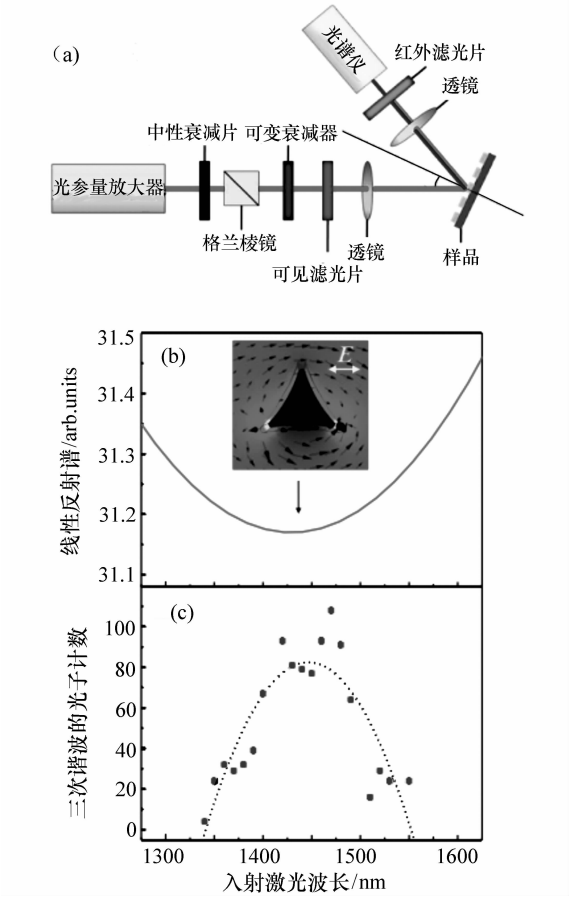


图5 (a)反射式光学系统图;(b)实验测得的Au三角纳米颗粒阵列线性反射光谱(实线),以及模拟计算的Au三角周期阵列的电场能量分布和电流分布;(c)不同激发波长照射下的THG信号,实心方块为实验测量值,虚线为拟合曲线[26]

Fig. 5 (a) The diagram of reflective optical system; (b) the experiment of triangular Au nanoparticles array linear reflectance spectra (solid line), as well as the simulation of Au triangular periodic array of electric field energy distribution and the current distribution; (c) the THG signal of different excitation wavelength irradiation, solid squares for experimental measurement value, dotted line for the fitting curve[26]

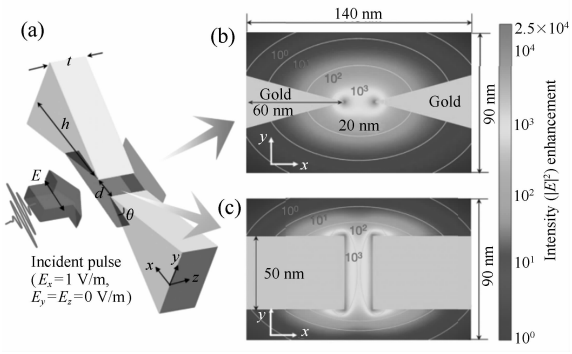


图6 利用FDTD模拟局域场增强(a)局域场增强时金纳米蝴蝶结产生高次谐波的示意图,入射光的偏振方向沿*x*-*z*平面,(b)(c)模拟得到同一纳米结构不同面*x*-*y*和*x*-*z*视图的场增强分布[27]

Fig. 6 Finite-difference time-domain simulation of local field enhancement. (a) The diagram of local field enhancement for simulation of a single Au bow-tie element with high harminic generation. The polarization direction of the incident pulse parallel to the *x*-*z* plane. (b) Intensity field computed in the *x*-*y* plane. (c) Same simulation result viewed in the *x*-*z* plane[27]

级[28]。图7(a)为采用薄膜拉伸法制备出定向排列的Au NRs阵列的示意图,(b)为未经拉伸处理的Au NRs和定向排列的Au NRs阵列在不同偏振光激发下的光学显微成像图,从图中可以看出未经拉伸处理的Au NRs在不同偏振方向下显示相同的颜色,而定向排列的Au NRs阵列则显示不同的颜色,这些颜色的显示与相应的吸收光谱有关。因为LSPR模式沿纵向轴线有固定偏振态,定向排列的Au NRs阵列被激发诱导等离激元共振,使得附近局域化电磁场增强,系统的非线性吸收系数增强(Enhanced Nonlinear Absorption,简称NLA)。从(c)看出无论入射光的偏振方向是垂直还是平行,未经拉伸的Au NRs的吸收峰都是两个,分别是曲线I和II;而定向排列的Au NRs阵列在相应偏振态下仅有一个吸收峰,分别是偏振方向平行于拉伸方向的曲线III和垂直拉伸方向的曲线IV:当入射光的偏振方向平行于薄膜拉伸方向时,Au NRs阵列的NLA效果非常明显,而当入射光的偏振方向垂直于薄膜拉伸方向时,Au NRs阵列的NLA效果相对较弱,图(d)分别为理论计算值与实验测量值,二者基本吻合。

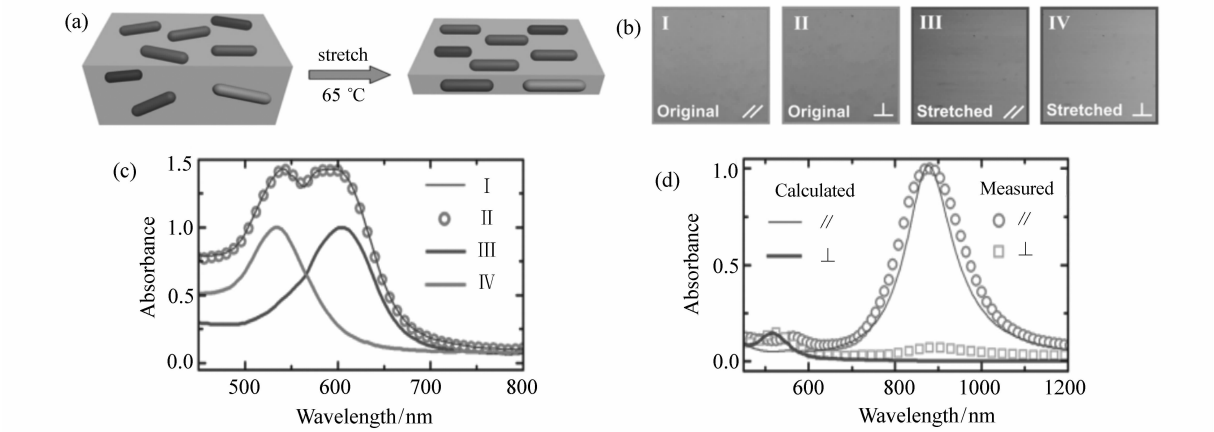


图 7　(a)为采用薄膜拉伸法制备出定向排列的 Au NRs 阵列薄膜的示意图;(b)未定向排列的 Au NRs 薄膜(用 Original表示)和定向排列的 Au NRs 阵列薄膜(用 Stretched 表示)在不同偏振光激发下的光学显微成像图;(c)未定向排列的 Au NRs 薄膜和定向排列的 Au NRs 阵列薄膜被不同偏振方向的入射光激发后的吸收系数;(d)定向排列的 Au NRs 阵列被不同偏振方向的入射光激发后的吸收系数,图中分别为理论计算值(Calculated)与实验测量值(Measured)[28]

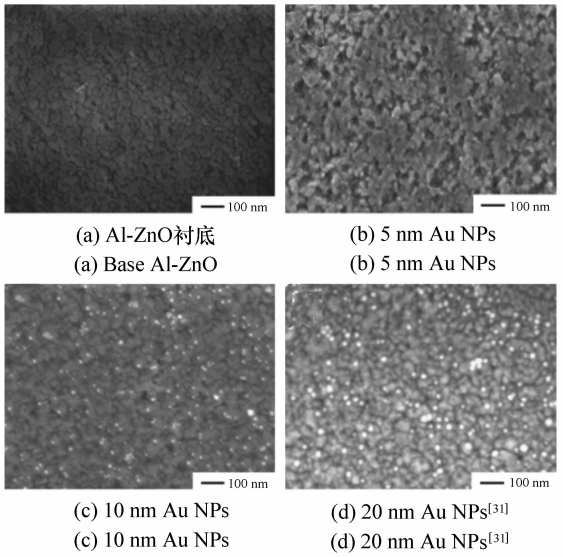
Fig. 7　(a) Schematic diagram of the stretched-film process. (b) Optical microscopy images of the original and stretched film under white light illumination with polarization parallel and perpendicular to the stretch direction. (c) Measured absorbance spectra of the Au NRs/PVA films. Spectra were normalized and vertically shifted for clear display. (d) Measured absorbance spectra of another stretched Au NRs/PVA film under excitation polarized parallel and perpendicular to the stretch direction. Solid lines are the corresponding calculations of a single Au NR[28]

3.4　周围环境对增强非线性介质谐波的影响

除了不同形状、不同组装结构的金属纳米颗粒对增强非线性介质的谐波有影响,周围环境对增强非线性介质的谐波也有一定的影响。2001 年,I. V. Kityk 发现结合光致聚合物的非线性晶体碳化硅被激光激发后,能够有效的增强二阶非线性响应。当改变非线性晶体的尺寸、系统的温度以及入射光的偏振方向时,都会对非线性效应有所影响[29]。

2008 年,K Ozga 等人通过实验发现金纳米颗粒(Au Nanoparticles,简称 Au NPs)可以很好地附着在 ZnO 衬底上,同时提高系统的非线性响应[30]。当改变 Au NPs 的浓度时,在一定范围内系统的二阶极化率系数随着 Au NPs 浓度的增加而呈上升趋势。此外,改变浓度的同时改变 ZnO-Au NPs 的温度,发现二阶极化率系数随温度升高又呈下降趋势。所以该 ZnO-Au NPs 系统可能对于电子-声子系统更为敏感。2012 年,M. A. Aziz 等人在铝-氧化锌(Al-ZnO)基板上对不同粒径 5、10、20 nm 的 Au NPs 进行泵浦-探测研究,结果表明,5 nm 的样品被观察到有较强的 THG 信号[31],图 8 为 Al-ZnO 衬底上不同粒径 Au NPs 的 FE-SEM 图片,Au NPs 使用附着剂(APTMS)在 Al-ZnO 进行化学附着。图 9 为 APTMS/AZO 上不同粒径 Au NPs 的 THG 信号,5 nm Au NPs 的 THG 信号比 10 nm、20 nm Au NPs 的 THG 信号要强。在这项工作中,非线性光学极化率依赖于泵浦 -探测延迟时间,最佳时间是在(100 ± 150) ps,此时声子弛豫过程中声子激发诱导 Au NPs 的 SPR 使得 THG 信号增强,特别是 Al-ZnO 衬底上粒径为 5 nm 的 Au NPs 所产生的 THG 信号最强。

当光与金属 SPR 模式耦合时,将发生强烈的光散射和吸收,自由电子的震荡、聚集和重新分布,近场电磁场的增强以及远场的辐射等,这些物理化学特性与金属纳米颗粒与光波相互作用产生 SPR 密切相关,而 SPR 共振频率周围环境介质的物理化学性质相关。金属纳米结构的 SPR 被激发时,局域场强度会发生增强,该结构的非线性响应也随之增强。



(a) Al-ZnO衬底 (b) 5 nm Au NPs
(a) Base Al-ZnO (b) 5 nm Au NPs
(c) 10 nm Au NPs (d) 20 nm Au NPs[31]
(c) 10 nm Au NPs (d) 20 nm Au NPs[31]

图8 Al-ZnO衬底及Al-ZnO衬底上不同粒径Au NPs的FE-SEM图片

Fig. 8 FE-SEM images of AuNP-attached Al-ZnO substrates. (A) Base Al-ZnO, (B) 5-nm, (C) 10-nm, (D) 20-nm AuNPs were chemically attached using APTMS on the Al-ZnO substrates[31]

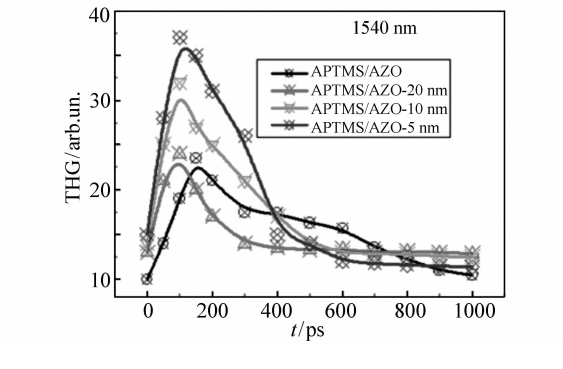


图9 APTMS/AZO衬底及附着不同粒径(20 nm, 10 nm, 5 nm) Au NPs的衬底,通过基频波为1 540 nm脉冲10 ns的激发的THG信号[31]

Fig. 9 Pump-probe dependence of the third harmonic generation for the 10 ns Er:glass laser for the fundamental frequency 1 540 nm. The samples indicated as APT MS/AZO correspond to the base. Al-ZnO; samples APT MS/AZO-(20 nm, 10 nm, 5 nm) correspond to the samples with the attached NP of the corresponding sizes[31]

本节通过研究表明金属狭缝SPR产生的谐波信号远强于金属薄膜;具有尖端结构的金属颗粒,如纳米金、金或银纳米梭、金三角纳米颗粒等,相比于规则的金属颗粒产生的谐波信号更强;以及不同组装结构的金属组装体,如金纳米蝴蝶结构、金纳米棒阵列等,更容易产生谐波信号。除此以外,周围环境对增强非线性介质谐波也有一定影响,如改变非线性晶体尺寸、系统温度、入射光偏振方向,都会有所影响。这些新型金属纳米颗粒在非线性光学、光电子学、信息储存以及生物医学领域有着广泛的应用前景,其中金属纳米颗粒等离激元共振增强非线性介质谐波在生物医学领域取得了重要的研究进展。

4 金属纳米颗粒等离激元共振增强非线性介质谐波在生物医学中的应用

在生物医学领域,活体生物组织的实时成像是人们一直追求的目标。谐波信号可直接应用于谐波成像技术,该技术具有高空间分辨率和高成像深度等优点,在对生物活体不产生干扰的条件下对组织结构、分子结构以及细胞形态等实现三维光学成像,进而研究生物的病变过程。比如,金纳米棒在紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)波段具有独特的可调节SPR光学特性,其良好的稳定性、低生物毒性、亮丽的色彩等特性在光催化、信息存储、生物医学等领域都具有广泛的应用前景。下面就金属纳米颗粒等离激元共振增强非线性介质的谐波在生物医学领域的应用进行分析研究。

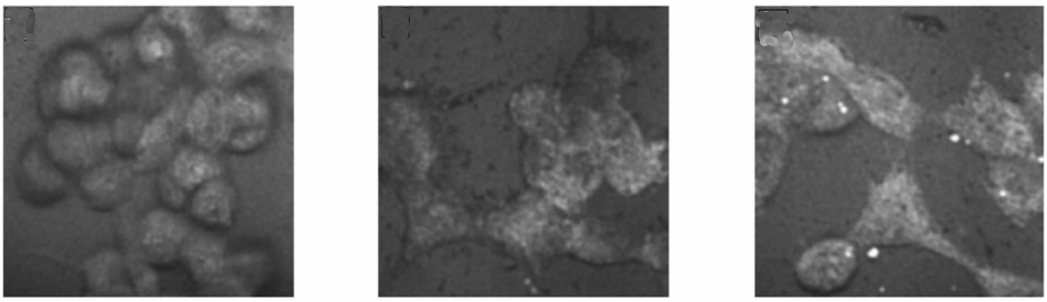
4.1 生化标记

2007年,Shih-Peng Tai等人使用纳米银(Ag Nanoparticles,简称Ag NPs)作为造影剂,将其与控制原癌基因(HER2/neu)的抑制基因(RNAi)结合(采用柠檬酸盐还原方法),透过电子显微镜观察膀胱癌细胞(MBT2)成像形貌和大小,如图10所示[32]。该HER2分子是表皮生长因子的一种跨膜受体蛋白,并在细胞生长和抗凋亡信号传导中起关键作用。活体生物的MBT2细胞加入经过表面处理的Ag NPs后,被激光激发产生较强的THG信号,相应的近红外波长约为1 230 nm,可

达到生物组织光学窗口,有利于我们观察癌细胞的内部结构。

作为控制 HER2/neu 基因的抑制基因 RNAi 进入 MBT2 细胞后转染表达成像,与未结合抑制基因 RNAi 的 MBT2 细胞形成对照组。图 10(a)不经纳米银显影的 MBT2 细胞,细胞数目较多,且不宜观察到清晰的细胞结构;(b)未结合抑制基因 RNAi 的 MBT2 细胞在纳米银造影下的 THG 图像,细胞结构已损坏,存活率较低;(c)结合抑制基因 RNAi 的 MBT2 细胞在纳米银造影下的 THG 图像,可以很清晰的看到细胞膜和细胞质。

事实证明通过透过电子显微镜观测到结合抗体的 Ag NPs 可以作为外源性 THG 造影剂。当波长 1230nm 激光辐照生物组织时,光渗透最强且对生物组织损害最小,410nm 处 Ag NPs 的等离激元共振增强了 THG 信号。随着 AgNPs 粒径的精确控制,等离激元共振操纵的光谱宽度也越来越准确。



(a) 不经纳米银THG显影的MBT2细胞
(a) THG image of wild type MBT2 cells without being treated with silver nanoparticles

(b) 未结合抑制基团RNAi的MBT2细胞在纳米银造影下的THG图像
(b) THG image of Her2-knocked-down MBT2 cells treated with anti-Her2 antibody conjugated silver nanoparticles

(c) 结合抑制基团RNAi的MBT2细胞在纳米银造影下的THG图像[32]
(c) THG image of wild type MBT2 cells treated with anti-Her2 antibody conjugated silver nanoparticles[32]

图 10　通过透过电子显微镜观察到的 MBT2 细胞的形貌,图像尺寸:80 μm × 80 μm

Fig. 10　Demonstration of molecule-specific THG imaging of cancer cells, Image size: 80 μm × 80 μm

2011 年,Pablo M. Jais 等人将非中心对称的硫化镉(CdS)量子点(QDs)与银纳米粒子(Ag NPs)结合,通过实验研究发现 Ag NPs-CdS QDs 的 SHG 信号比 CdS QDs 的 SHG 信号增强了近 10^3 倍[33]。图 11 中用 λ = 780 nm 的平面波照射 CdS QDs 和 Ag NPs,得到 CdS QDs 的吸收光谱(QDs abs)、双光子光致发光光谱(QDs TPPL)及 Ag NPs 的消光光谱(Ag NPs ext)。图 12 为(a)CdS QDs(×5)和(b)Ag NPs-CdS QDs 的 SH 信号、TPPL 光谱。图 13 将 CdS QDs 和 Ag NPs-CdS QDs 的 SHG 信号置于同一个曲线图中进行对比。当 CdS QDs 被激光激发时,CdS QDs 的 SHG 信号会在 400 nm 处呈现一个峰值,远低于 TPPL 光谱强度。将 Ag NPs 与非线性 CdS QDs 相结合后,由于 Ag NPs 等离激元共振增强了 CdS QDs 的非线性响应,Ag NPs-CdS QDs 产生的 SH 峰值与 CdS QDs 产生的 SH 峰值相比较高了近 20 倍,而 TPPL

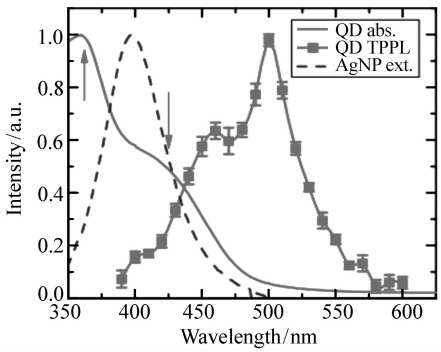


图 11　乙醇溶液中 CdS QDs 的吸收光谱(实线)、TPPL 光谱(方块)以及水溶液中 Ag NPs 的消光光谱(虚线)[33]

Fig. 11　Absorption (line) and two-photon photoluminescence, TPPL (squares), of the CdS QDs in ethanol solution. The dotted line is the extinction of the Ag NP in aqueous solution[33]

光谱则急剧降低。因此,Ag NPs-CdS QDs 的 SHG 成像可以更好地应用到生物领域。

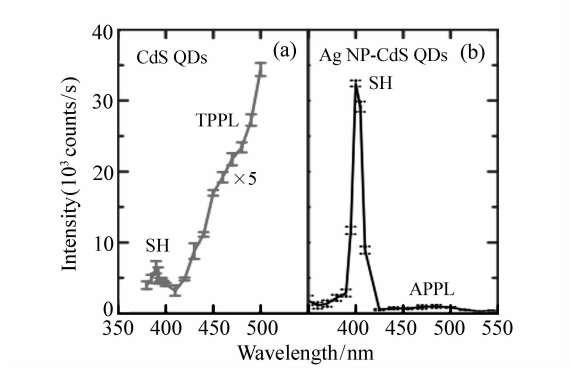


图 12 (a) CdS QDs(×5)的 SH 信号、TPPL 光谱和(b) Ag NPs-CdS QDs 的 SH 信号、TPPL 光谱[33]

Fig. 12 SH and TPPL spectra for (a) the CdS QD sample (multiplied by 5); (b) the mixed Ag NP-CdS QD sample[33]

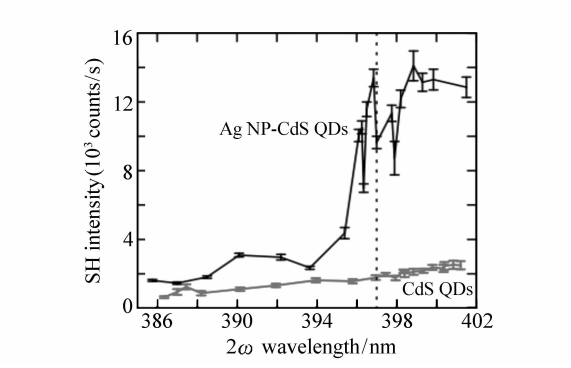


图 13 对比 CdS QDs 和 Ag NPs-CdS QDs 的 SHG 信号强度,灰色符号显示 CdS QDs 样品的 SHG 信号,而黑色的符号显示为混合 Ag NPs-CdS QDs 样品的 SHG 信号。虚线标志着等离子体共振最强的光谱位置[33]

Fig. 13 SHG signal intensity of CdS QDs and Ag NPs-CdS QDs, gray symbols show the SHG for the QD sample, while the black symbols show the SHG for the mixed NP-QD sample. The dotted line marks the spectral position of the maximum of the plasmon resonance[33]

4.2 生物成像

金属纳米颗粒等离激元共振可极大的增强介质的谐波信号,最高可达 3 个数量级,并且通过改变纳米颗粒尺寸、形状、材质等参数可对增强谐波信号的波段进行调制,有针对性地增强不同生物组织和细胞的光学响应,在生物成像方面具有潜在的应用前景。

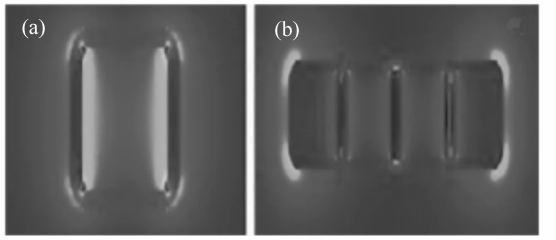


图 14 用 FDTD 模拟单个金纳米笼(a)和纳米笼复合结构(b)的电场分布[34]

Fig. 14 Finite-difference time-domain simulation of electric field enhancement. (a) nanocage, and (b) nanocage assembly, respectively[34]

2014 年,Teres. a. Dem eritte 等人通过研究实现了肿瘤细胞选择性地结合金纳米笼复合结构,得到肿瘤细胞的 SHG 活体成像[34]。图 14 中利用 FDTD(基于有限时域差分法)模拟单个金纳米笼和金纳米笼复合结构的电场分布。金纳米笼复合结构的场增强比单个金纳米笼高两个数量级,从而使得金纳米笼复合结构可以更好地增强非线性光学响应。图 15(a-d)中显示结合金纳米笼复合结构的前列腺癌细胞(LNCaP)和 HaCaT 细胞。图(e)、(f)为结合 A9-RNA(抗肿瘤适体药物)的金纳米笼复合结构进入 LNCaP 细胞和 HaCaT 细胞的 TEM 图。与 HaCaT 细胞的 TEM 图的对比实验说明结合 A9-RNA 的金纳米笼复合结构对 LNCaP 细胞有很强的靶向性。图(g)、(h)为结合 A9-RNA 前后的金纳米笼复合结构进入 LNCaP 细胞的双光子发光图像和明场图像。优化后,发现结合 A9-RNA 的金纳米笼复合结构进入 LNCaP 细胞的 SHG 成像法可以更好的应用生物成像,同时增强了生物组织细胞的非线性光学响应,实验结果表明,自组装纳米结构的双光子散射可使显影有很大幅度的提高。

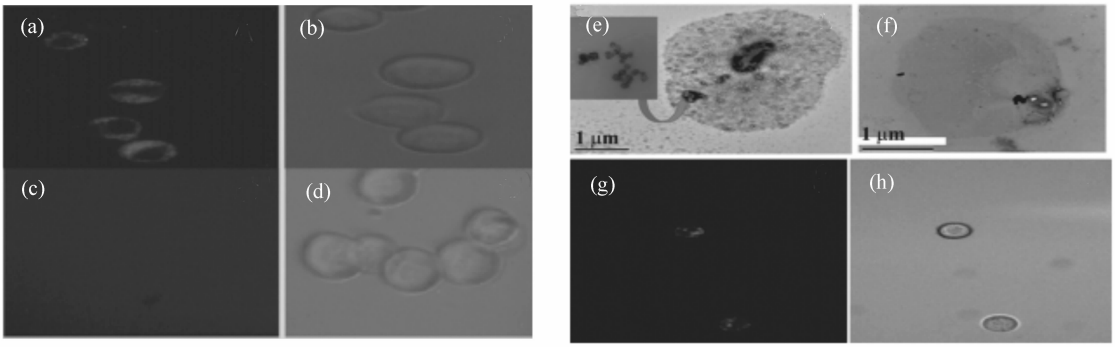


图 15　(a ~ d)中显示结合金纳米笼复合结构的前列腺癌细胞(LNCaP)(a)和正常皮肤细胞(HaCaT)(c)的 SHG 图像,以及未结合金纳米笼复合结构的前列腺癌细胞(LNCaP)(b)和正常皮肤细胞(HaCaT)(d)的明场图像。图(e)、(f)为结合 A9-RNA(抗肿瘤适体药物)的金纳米笼复合结构进入 LNCaP 细胞和 HaCaT 细胞的 TEM 图。图(g)、(h)为结合 A9-RNA 前后的金纳米笼复合结构进入 LNCaP 细胞的双光子发光图像和明场图像[34]

Fig. 15　(a) SHG images of nanocage assembly-attached LNCaP human prostate cancer cells, after cells were separated from unbound nanocage assemblies. The SHG signal from the nanocage assembly-attached LNCaP was detected at 480 nm. (b) Bright-field image of the same LNCaP cells after separation. (c) Normal skin HaCaT cell SHG images after separation from unbound nanocage assemblies. (d) Bright-field image of the same cells after separation. (e) TEM image of LNCaP cells after separation from unbound nanocage assemblies. Inset: zoom-in of area indicated by arrow. The low magnification image clearly shows that nanocage assemblies are attached to the LNCaP cells. Scale bar: 1 mm. (f) TEM image of HaCaT cells after unbound nanocage assembly separation. Scale bar: 1 mm. (g) Two-photon luminescence images of nanocage assembly-attached LNCaP human prostate cancer cells, after cells were separated from unbound nanocage assemblies. (h) Bright-field image of the same LNCaP cells after separation[34]

5　结束语

金属纳米颗粒和纳米结构的等离激元共振有着丰富且独特的物理性质,是纳米科学领域的一个研究热点,具有极大的研究价值。首先金属材料自身的电磁响应是天然的局域化电磁模式,该模式的传输和操纵为金属材料制备纳米光子器件奠定了物理基础。其次,等离激元共振具有较强的局域电磁场增强效应,该效应具有广泛的应用前景,如提高分子的荧光强度、拉曼散射强度以及非线性光学作用等。最后,等离激元共振对外界环境的改变高度敏感,比如,当周围介质的介电环境发生改变时,金属纳米颗粒的共振峰位置、展宽就会发生相应变化,归根结底在于等离激元共振的电磁场局域性和增强性。这种环境敏感性可应用于生化传感器。除此之外,复杂金属结构的等离激元共振还有许多独特的物理性质可供人类开发利用,探索更多未知的前沿领域。

当光与金属等离激元共振耦合时,会发生散射、吸收,自由电子的振荡、聚焦和重新分布,近场电磁场增强效应,远场光辐射等光学性质,这些光学性质在基础科学和高技术领域有广泛的应用。显著的应用包括高灵敏度的信号检测,如荧光检测和拉曼检测;高灵敏度的光学传感,生化检测和 SPR 仪器;生物医学上的生化标记、成像分析对疾病的早期检测和治疗,非线性光学中谐波的产生等。然而,目前仍有许多困难需要克服,深入探索金属纳米颗粒和金属纳米结构的制备机理,制备最优的纳米颗粒。将低毒性、生物相容性好的纳米颗粒应用到生物领域中,实现信号检测、光学传感、疾病的早期检测和治疗。

参考文献:

[1] SAPIENZA L,THYNESTRUP H,STOBBE S,*et al*.. Cavity quantum electrodynamics with Anderson-localized modes[J]. *Science*,2010,327(5971):1352-1355.

[2] 宋超,郝鹏,余慕欣,等.金纳米线与亚波长狭缝结合实现局域场增强研究[J].光子学报,2013,43(1):116001.
SONG CH,HAO P,YU M X,*et al*.. Gold nanowires and sub wavelength slit based on local field enhancement[J]. *Acta Photonica Sinica*,2013,43(1):116001.(in Chinese)

[3] SALVATORE C,CANER G,REGINA R,*et al*.. Enhanced magnetic and electric fields via fano resonances in metasurfaces of circular clusters of plasmonic nanoparticles[J]. *ACS Photonics*,2014,1(3):254-260.

[4] WU W,ZHANG S,LI Y,*et al*.. PVK-Modified Single-walled carbon nanotubes with effective photoinduced electron transfer[J]. *Macromolecules*,2003,36(17):6286-6288.

[5] ZHU P,WANG P,QIU W,*et al*.. Optical limiting properties of phthalocyanine-fullerene derivatives[J]. *Applied Physics Letters*,2001,78(10):1319-1321.

[6] IM S J,HO G S. Local field depression upon irradiation by ultrashort control-pulses of light[J]. *Laser Phys*.,2014,24:045901.

[7] FENG D. 3D confinement of the focal spot of plasmonic Fresnel zone plate lens using gold bowtie nanoantenna[J]. *JOSA A*,2014,31(9):2070-2074.

[8] YANG ZH L,FANG W,YANG Y Q. Two-photon-excited fluorescence enhancement caused by surface plasmon enhanced exciting light[J]. *Chinese J. Luminescence*,2013,34(2):240-244.

[9] 李晓舟,杨天月,丁建华.唾液表面增强拉曼光谱用于肺癌的诊断[J].光谱学与光谱分析,2012,32(2):391-393.
LI X ZH,YANG T Y,DING J H. Saliva surface-enhanced Raman spectroscopy for diagnosis of lung cancer[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*,2012,32(2):391.(in Chinese)

[10] DASARY S S R,SINGH A K,SENAPATI D,*et al*. Gold nanoparticle based label-free SERS probe for ultrasensitive and selective detection of trinitrotoluene[J]. *J. American Chemical Society*,2009,131(38):13806-13812.

[11] 薛彬,孔祥贵,王丹,等.785 nm 激光诱导银纳米三角片聚集表面增强拉曼散射效应[J].中国光学,2014,7(1):118-123.
XUE B,KONG X G,WANG D,*et al*.. SERS effect of aggregation of silver nanoprisms induced by 785 nm laser[J]. *Chinese Optics*,2014,7(1):118-123.(in Chinese)

[12] 颜承恩,周骏,李星,等.金纳米粒子掺杂 DNA-CTMA-DPFP 薄膜的表面增强拉曼散射特性[J].发光学报,2013,34(3):382-387.
YAN CH E,ZHOU J,LI X,*et al*.. Surface enhanced raman scattering characteristics of gold-nanoparticles-doped DNA-CTMA-DPFP Film[J]. *Chinese J. Luminescence*,2013,34(3):382-387.(in Chinese)

[13] 封昭,周骏,陈栋,等.基于金/银纳米三明治结构 SERS 特性的超灵敏前列腺特异性抗原检测[J].发光学报,2015,36(9):1064-1070.
FENG ZH,ZHOU J,CHEN D,*et al*.. Hypersensitization immunoassay of prostate-specific antigen based on SERS of sandwich-type Au/Ag nanostructure[J]. *Chinese J. Luminescence*,2015,36(9):1064-1070.(in Chinese)

[14] 李晓坤,张友林,孔祥贵.Ag 纳米粒子聚集体的 SiO_2 包覆及其 SERS 效应[J].发光学报,2014,35(7):853-857.
LI X K,ZHANG Y L,KONG X G. Aggregation of Ag nanoparticles coated with silica and its SERS effect[J]. *Chinese J. Luminescence*,2014,35(7):853-857.(in Chinese)

[15] 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.

[16] HUANG X,IVAN H EL S,WEI Q,*et al*.. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods[J]. *J. Am. Chem. Soc*,2006,128(6):2115-2120.

[17] MAIER S A. *Plasmonics:Fundamentals and Applications*[M]. New York:Springer Verlag,2007.

[18] YANG L,OSBOME D H,HAGLUND R F,*et al*.. Probing interface properities of nanocomposites by third-order nonlinear

optics[J]. *Appl. Phys. A-Mater.*,1996,62(5):403-415.

[19] TANG S,CHO D J,XU H,*et al*.. Nonlinear responses in optical metamaterials:theory and experiment[J]. *Opt. Express*,2011,19(19):18283-18293.

[20] BROWN F,PARKS R E,SLEEPER A M. Nonlinear optical reflection from a metallic boundary[J]. *Physical Review Letters*,1965,14(25):1029-1031.

[21] SIMON H J,MITCHELL D E,WATSON J G. Optical second-harmonic generation with surface plasmons in silver films[J]. *Physical Review Letters*,1974,33(26):1531.

[22] HUANG J P,YU K W. Optical nonlinearity enhancement of graded metallic films[J]. *Applied Physics Letters*,2004,85(1):94-96.

[23] MELENTIEV P N,KONSTANTINOVA T V,AFANASIEV A E,*et al*.. Single nano-hole as a new effective nonlinear element for third-harmonic generation[J]. *Laser Physics Letters*,2013,10(7):075901.

[24] LIPPITZ M,VAN DIJK M A,ORRIT M. Third-harmonic generation from single gold nanoparticles[J]. *Nano Letters*,2005,5(4):799-802.

[25] LI M,ZHANG Z S,ZHANG X,*et al*. Optical properties of Au/Ag core/shell nanoshuttles[J]. *Optics Express*,2008,16(18):14288-14293.

[26] 朱华,颜振东,詹鹏,等. 局域表面等离激元诱导的三次谐波增强效应[J]. 物理学报,2013,62(17):178104-178104.
ZHU H,YAN Z-H,ZH P,*et al*.. Third harmonic generation enhancement effect induced by local surface plasmon[J]. *Acta Phys. Sin.*,2013,62(17):178104-178104.(in Chinese)

[27] KIM S,JIN J,KIM Y J,*et al*.. High-harmonic generation by resonant plasmon field enhancement[J]. *Nature*,2008,453(7196):757-760.

[28] LI J,LIU S,LIU Y,*et al*.. Anisotropic and enhanced absorptive nonlinearities in a macroscopic film induced by aligned gold nanorods[J]. *Applied Physics Letters*,2010,96(26):263103.

[29] KITYK I V. Non-linear optical phenomena in the large-sized nanocrystallites[J]. *J. Non-crystalline Solids*,2001,292(1):184-201.

[30] OZGA K,KAWAHARAMUR T,ALI UMAR A,*et al*.. Second order optical effects in Au nanoparticle-deposited ZnO nanocrystallite films[J]. *Nanotechnology*,2008,19:185709.

[31] AZIZ M A,OYAMA M,KITYK I V. Pump-probe third harmonic generation kinetics of gold nanoparticle-attached aluminum-doped zinc oxide substrate[J]. *Materials Letters*,2012,74:226-228.

[32] TAI S P,WU Y,SHIEH D B,*et al*.. Molecular imaging of cancer cells using plasmon-resonant-enhanced third-harmonic-generation in silver nanoparticles[J]. *Advanced Materials-Deerfield Beach Then Weinheim-*,2007,19(24):4520-4523.

[33] JAIS P M,VON BILDERLING C,BRAGAS A V. Plasmon-enhanced second harmonic generation in semiconductor quantum dots close to metal nanoparticles[J]. *Papers in Physics*,2011,3:030002.

[34] 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.

作者简介:

秦　沛(1991—),女,山西运城人,硕士研究生,主要从事纳米光子学与生物光子学方面的研究。E-mail:15948303732@163.com

刘丽炜(1980—),女,吉林长春人,博士,博士生导师,2009 年、2013 年于长春理工大学分别获得硕士、博士学位,主要从事纳米材料制备、光学、非线性光学特性、纳米生物成像及传感方面的研究。E-mail:llw_cust@163.com