

专题：等离激元增强光与物质相互作用

表面等离激元“热点”的可控激发及近场增强光谱学*

冯仕靓[#] 王靖宇[#] 陈舒 孟令雁 沈少鑫 杨志林[†]

(厦门大学物理系, 半导体光电材料及其高效转换器件协同创新中心, 厦门 361005)

(2019年3月5日收到; 2019年4月2日收到修改稿)

金属纳米结构中特定表面等离激元模式的光学激发及其相互作用是发展高分辨、高灵敏、高精度界面光谱学的物理基础. 本文综述了我们研究组近期在表面等离激元共振的光学激发、分类识别、近场增强及在界面光谱学中的应用等方面的进展, 主要内容包括: 1) 利用时域有限差分法, 分析了金属粒子-基底体系中 SPR“热点”产生的物理机制及影响因素, 讨论了电模式和磁模式下界面“热点”的可控激发及“热点”转移的影响因素; 2) 利用粒子-金膜体系, 实现了可见光频率的表面等离激元磁共振, 并利用其形成的“热点”进行了表面增强拉曼光谱实验, 获得了比常规电模式更高的拉曼增强; 3) 通过界面 SPR“热点”增强二次谐波的实验和理论研究, 提出并实现了空间分辨率达到 1 nm 的等离激元增强二次谐波纳米尺; 4) 讨论了针尖增强拉曼光谱及针尖增强荧光体系中的空间分辨率、定向发射等关键共性问题的解决方案. 相关研究成果可为界面 SPR“热点”的可控激发及进一步发展表面增强拉曼、针尖增强拉曼、表面等离激元增强二次谐波等各类高灵敏度、高空间分辨率的界面光谱学方法提供新的思路.

关键词: 表面等离激元共振, 表面增强拉曼, 针尖增强拉曼, 表面等离激元增强二次谐波**PACS:** 78.68.+m, 73.20.Mf, 78.30.-j, 42.65.Ky**DOI:** 10.7498/aps.68.20190305

1 引言

表面等离激元共振是指金属-电介质界面或纳米结构中的自由电子在外部光场作用下发生集体振荡而形成的表面束缚电磁波^[1]. 表面等离激元主要包括局域表面等离激元 (localized surface plasmons, LSPs) 和传播表面等离激元 (propagating surface plasmons, PSPs) 两种. SPR 可极大地增强金属表面的局域光电场, 并将光场能量束缚在纳米级甚至亚纳米级空间内^[1]. SPR 极强的近场增强能力及远超光衍射极限的空间分布特点, 使得它在

增强光谱^[2-4]、等离激元传感器^[5,6]、新型光场调控^[7]、超分辨成像^[8,9]、超材料^[10,11]以及纳米能源^[12,13]等领域有着广阔的应用前景.

由表面等离激元共振引起的“热点” (hot spots, 指具有极大局域电磁场增强的位置) 在上述应用领域中发挥着举足轻重的作用. 据《Science》报导的研究显示, 仅占表面积约为 0.8% 的“热点”区域即可提供超过 70% 的表面增强拉曼光谱 (surface enhanced Raman spectroscopy, SERS) 信号^[14]. 1999 年, Xu 等^[15]首次提出并利用纳米粒子二聚体中等离激元耦合效应形成的“热点”实现了单分子 SERS, 开启了 SPR“热点”研究的热潮. 研究者们已经认识到, 在贵金属纳米粒子二聚体或

* 国家自然科学基金 (批准号: 21673192, 91850119, 11474239) 和国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0200601, 2017YFA0204902) 资助的课题.

[#] 共同第一作者.[†] 通信作者. E-mail: zlyang@xmu.edu.cn

者多聚体结构中, 激发粒子间的等离激元耦合效应是获得高电磁场增强“热点”的关键^[16,17], “热点”提供的 SERS 增强可高达 10^{10} — 10^{12} ^[18,19], 这是单分子 SERS 研究不可或缺的平台. 金属纳米粒子聚集体虽可带来高电磁场增强因子, 但这类结构中的“热点”通常仅能出现在粒子与粒子空隙之间, 很难用于单晶面上的 SERS 研究. 为了探究单晶基底上的分子吸附、取向、化学反应过程, 科研人员开始发展粒子-基底或针尖-基底等新的 SPR 体系. 2010 年, Li 等^[20] 首次提出用壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱 (shell-isolated nano-particle-enhanced Raman spectroscopy, SHINERS) 解决 SERS 基底的通用性和普适性问题. 研究人员采用单晶面上满单层或者亚单层的壳层隔绝纳米粒子作为基底, 利用界面粒子和单晶面间形成的大量“热点”, 成功解决了传统表面增强拉曼光谱中单晶面上分子的检测问题. SHINERS 几乎能在任何单晶表面增强拉曼信号^[20]. 针尖增强拉曼光谱 (tip enhanced Raman spectroscopy, TERS) 是实现单晶面上分子检测的另一重要手段^[21–23]. 2013 年, Dong 研究组^[8] 在超高真空和超低温的条件下, 利用 TERS 在国际上首次实现了亚纳米分辨的单分子成像, 将 TERS 空间分辨率提高到 0.5 nm. 近年来, 金属纳米粒子-金属膜和 TERS 体系中的界面 SPR “热点”引起了研究人员的极大关注^[9,24–29], 并被广泛用于表面增强拉曼光谱^[20,30]、荧光光谱^[8,26]、非线性光谱^[31–33] 以及超高分辨成像^[34] 等方面.

前期的理论和实验结果表明, 在单粒子-金属膜体系中, “热点”仅能出现在粒子-金属膜之间^[9]. 然而, 金属基底上极其有限的粒子个数导致其所能提供的“热点”数目十分有限. 为了有效解决这一问题, 研究人员将目标锁定在纳米粒子多聚体-金属膜体系^[24,35]. 与单粒子-金属膜体系不同, 在纳米粒子多聚体-金属膜体系中, “热点”不仅会在粒子-金属膜间形成, 而且也会产生于粒子-粒子间. 对于一些弱吸附分子而言, 在光学力的作用下, 吸附于金属单晶面的分子极可能会转移到粒子与粒子之间^[36,37]. 由粒子-粒子间“热点”所提供的增强拉曼信号, 会对吸附在单晶面上分子的检测造成干扰. 因此, 实现界面 SPR “热点”的可控激发尤为重要.

在微波或者太赫兹波段, 磁共振在超材料、超透镜、负折射和超灵敏传感器等方面已展现了广阔的应用前景^[34,38–40]. 在可见光区, 尽管表面等离激元电共振模式的研究已经相对成熟, 但表面等离激

元磁共振的研究和应用尚比较少见, 原因是该波段磁场与物质间的耦合作用远远弱于电场与物质间的耦合作用^[41]. 近期的研究表明, 通过合理地设计等离激元纳米结构, 利用环形位移电流取代传导电流, 可以在中红外到可见光区诱导并产生人造等离激元磁共振^[42–45]. 磁模式不仅具有很强的电磁场增强和较窄的半峰宽, 它还具有较强的磁场增强^[46]. 由于它极强的场增强能力, 相对于传统的电模式, 等离激元磁模式产生的“热点”会成为更佳的面增强光谱源. 然而, 在光频区, 利用磁模式产生的“热点”进行增强光谱的工作鲜有报道. 当前, 金属纳米粒子聚集体或者是超分子结构被认为是研究磁模式最普遍的结构^[47]. 在这些结构中, 当纳米粒子间的距离大于 5 nm 时, 磁模式相对于电模式的增强优势并不明显^[43]. 因此, 在光频段设计出可激发磁模式和有较小纳米间隙 (< 5 nm) 的结构, 并将其用于增强光谱的研究是十分必要的.

本文以粒子-基底体系为研究对象, 综合阐述了我们研究组近些年在界面 SPR “热点”的可控激发及近场增强光谱学领域的相关研究进展. 首先, 借助时域有限差分 (finite-difference time-domain, FDTD) 和有限元 (finite element method, FEM) 等数值模拟方法, 分析了单个壳层隔绝纳米粒子-金膜体系的远近场光学性质^[48], 并对多粒子-金膜体系中表面等离激元“热点”的来源和贡献进行了分析; 通过选取合适的激发波长, 实现了“热点”位置在粒子-粒子间以及粒子-金膜之间的自由转换^[49,50]; 利用大粒子-金膜体系, 实现了光频波段的表面等离激元磁共振, 并对其产生的“热点”的近场增强能力进行了分析^[51]. 其次, 分别通过增强拉曼光谱^[50,51] 和二次谐波^[52] 实验, 对界面 SPR “热点”的近场增强能力进行了间接或直接的表征. 最后, 通过针尖-基底体系, 研究了电场梯度效应对增强拉曼光谱技术分辨率的影响^[53], 并对针尖增强拉曼和荧光光谱的原位精确测量以及定向发射特性进行分析^[54,55], 以期进一步提高针尖光谱技术的检测灵敏度和信号收集效率.

2 界面 SPR “热点”的可控激发

2.1 等离激元电模式的“热点”激发

精确控制多粒子聚集体-金膜体系中“热点”的位置十分重要. 根据已经报道的研究工作^[15], 调节光的偏振方向被认为是一种有效调制“热点”位置

的途径. 然而, 在纳米粒子聚集体-金属膜体系中, 金属基底的反射和金属膜与粒子间多次散射效应, 将极大地降低“热点”位置对入射光场偏振方向的依赖性. 因此, 我们利用 FDTD 数值模拟方法, 采用单粒子-金膜和多聚体-金膜体系, 从理论上分析了该类体系中界面 SPR “热点” 的来源、分布及对远、近场的具体影响 [48,49].

在单个粒子 (Au@SiO_2)-金膜体系中, 当入射光入射方向垂直于金膜, 电场偏振方向平行于金膜时, 在散射光谱中出现了三个 SPR 峰, 分别位于 535, 633 和 570 nm, 如图 1(a) 上部分所示, 它们分别对应于金球纳米粒子的局域表面等离子元偶极模、粒子与金膜的偶极耦合模和四极耦合模. 作为比较, 粒径为 80 nm 的裸金球粒子-金膜体系

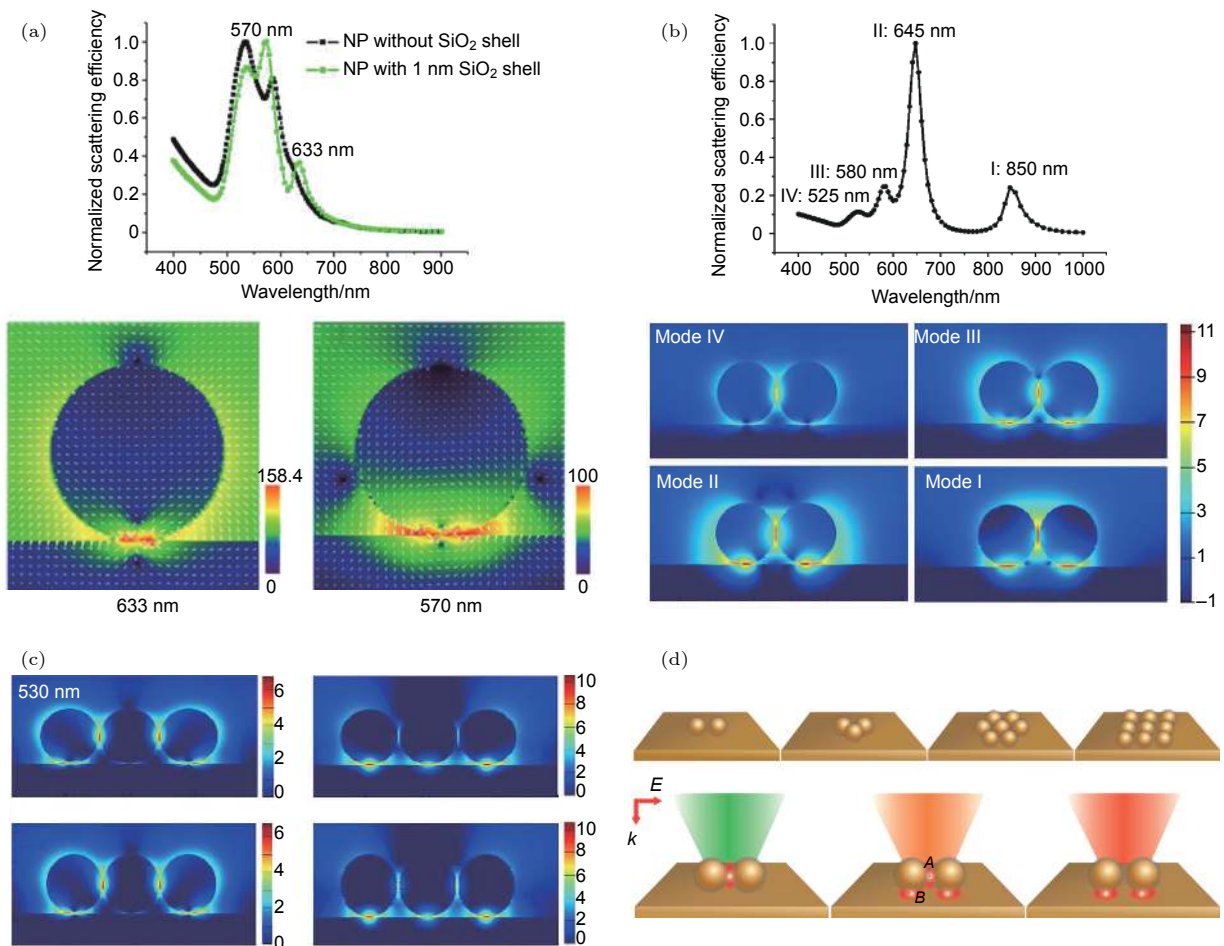


图 1 粒子-金膜体系的远场散射谱及近场分布图 (a) 在金膜上直径为 80 nm 的单个纳米粒子的散射光谱 (上行) 及在 633 nm 和 570 nm 激发波长下的稳态电场和矢量分布截面图 (下行) [48]; (b) Au@SiO_2 壳层隔绝纳米粒子二聚体-金膜体系的计算模拟散射光谱 (上行) 及 Au@SiO_2 壳层隔绝纳米粒子二聚体-金基底体系中, 散射谱中四个 SPR 峰对应的 xz 截面的电场分布图 (下行) [49]; (c) 在 530 nm 和 633 nm 激发光下, 七聚体和九聚体在 xz 平面的 SERS 增强分布 [49]; (d) Au@SiO_2 SHIN 多聚体-金膜系统和“热点”在不同波长下的空间转移, A 点对应的是 SHIN-SHIN 间隙中的最强电磁场增强点, B 点对应的是 SHIN 与金膜表面的最强电磁场增强点 [49].

Fig. 1. Scattering spectra and near-field profiles of nanoparticles -film system. (a) Scattering spectra of a single nanoparticle with $D = 80$ nm on the gold film (top row). Electric fields and vector distributions of steady state correspond to cross-sectional views under 633 nm and 570 nm excitations (bottom row) [48]. (b) Calculated scattering spectra for the Au@SiO_2 SHIN dimer-film coupling system (top row). Images of the near-field distribution of the electric field at the xz -plane under different excitation wavelengths corresponding to four scattering peaks in scattering spectra for the Au@SiO_2 SHIN dimer-film coupling system (bottom row) [49]. (c) Calculated SERS enhancement distributions at the xz -plane under excitation wavelengths of 530 nm and 633 nm in heptamer and nonamer aggregates, respectively [49]. (d) Schematic illustrations of typical Au@SiO_2 SHIN aggregates over a gold film. Spatial transfers of hot spots under different excitation wavelengths. Point A corresponds to the maximum electric field enhancement point in SHIN-SHIN gap (A region), and point B corresponds to the maximum electric field enhancement point on the gold film surface in SHIN-film junction (B region) [49].

的散射光谱如图 1(a) 上部分中的黑色曲线所示. 除了金纳米粒子的 LSPs 偶极模以及金纳米粒子与金基底的偶极耦合模式外, 四极耦合模式并未被激发出来. 这主要是由于裸金粒子与金膜直接接触发生了电荷转移, 导致粒子与基底间的耦合效应极大衰减^[56]. 这表明, 适当的 SiO₂ 壳层厚度可有效地阻止粒子与金基底间的电荷交换. 通过图 1(a) 下部分的电场分布图可以看出, 在粒子与金膜接触的纳米间隙处形成了“热点”. 在不同耦合模式下, 除了电场分布呈现出不同的特点外, 它们的电磁场增强能力也不尽相同, 在偶极耦合模式诱导下, 粒子与基底纳米间隙处的“热点”具有很强的电磁场增强.

图 1(b) 展示了二聚体-金膜体系的远场与近场特性. 当光源的偏振方向平行于基底平面时, 在粒子的电偶极共振、粒子与粒子间或粒子与基底间的电磁耦合效应以及金膜镜像场效应的共同作用下, 体系中出现了多个杂化模式, 分别位于 850, 645, 580 和 525 nm 处, 如图 1(b) 上部分所示. 通过分析可知, 850 nm 处对应二聚体-金基底体系的偶极耦合模式, 645 nm 对应于体系中单粒子-基底偶极耦合模式, 580 nm 对应于体系中单粒子-金基底四极耦合模式, 525 nm 对应于单个粒子的 LSPs 偶极模式. 由图 1(b) 下部分的电场分布图可以看出, 在这些 SPR 模式下, “热点”同时出现在粒子-粒子以及粒子-基底的纳米间隙处. 虽然“热点”同时出现在两间隙处, 但其电磁场增强却存在差异. 对于非杂化模式 IV 而言, 其最大的电磁场增强由粒子-粒子间的“热点”提供, 其他三个共振杂化模式的电磁场增强均由粒子与基底间的“热点”提供. 这表明粒子-粒子以及粒子-基底间的电磁耦合效应存在竞争关系. 因此, 通过选取合适的激发波长, 可以控制“热点”位置仅出现在粒子间、粒子与基底间或者同时出现在两处.

相对于二聚体结构而言, 多聚体结构能够提供更多的“热点”区域被认为是更佳的 SERS 基底^[57,58]. 金属基底上的四聚体、七聚体以及九聚体体系如图 1(c) 所示, 通过选取合适的激发波长, 也可以有效地实现“热点”转移. 综上, 当平面光作用于纳米结构时 (图 1(d)), “热点”易在粒子-粒子间 (*A* 区域) 以及粒子-金膜 (*B* 区域) 两处形成. 在单粒子所提供的 LSPs、粒子-粒子以及粒子-基底间的近场耦合效应、金膜的镜像场效应以及金膜表面 PSPs 的竞争与协同作用下, *A* 和 *B* 区域的电磁场

增强能力会呈现出差异, 通过选择有效的激发波长, “热点”位置可被精确调控.

2.2 等离激元磁模式的“热点”激发

“热点”位置与体系所支持的电磁模式密切相关, 除了由表面等离激元电模式产生的“热点”外, 我们还关注由新型等离激元模式产生的“热点”. 金属纳米结构中, 通过模式杂化, 可诱导出一系列新型的等离激元模式. 其中, 通过传导或位移电流形成的环形模式^[42,43,46,59]称为“等离激元磁共振模式”(plasmon-induced magnetic resonance, PIMR), 这一新型等离激元模式引起了研究人员的广泛关注. 前期与 PIMR 相关的研究结构集中于环形金属纳米粒子、渔网或者纳米线二聚体等复杂结构^[42,60–62]. 一般而言, 此类结构对制备工艺、流程以及设备等有着较高的要求. 更为重要的是, 因制备工艺的限制, 较难在此类结构中产生较小的纳米间隙, 从而难以产生很强的近场增强^[43]. 因此, 我们采用了一种简单体系, 即大金纳米粒子 (直径大于 150 nm)-金膜体系作为研究对象 (如图 2(a) 所示), 通过壳层隔绝的方法在纳米级范围内控制纳米粒子和金膜间的距离, 实现了 PIMR 在接近可见光区的激发, 并对其远近场光学性质进行了分析^[51].

当光照射在金球-金膜体系, 金属球表面会形成偶极、四极或者更高阶的模式 (与球形纳米粒子的尺寸相关)^[48]. 同时, 由于金膜的镜像场效应, 类似的模式 (具有相反的相位) 会在镜像球表面形成^[48,63]. 由于真实金球和镜像球表面偶极模式的反平行分布, 环形位移电流可被激发, 从而在粒子和金膜间形成等离激元磁偶极模式. 借助开口环谐振器中磁模式的概念, 将置于金基底上的金纳米粒子和金膜引起的镜像粒子看作是带有光学阻抗的纳米级导体, 将粒子与基底间的隔绝层和空气层等效为纳米级电容器, 该体系构成一个 LC 谐振器^[43,64,65].

如图 2(b) 所示, 当粒子与基底间的距离从 10 nm 降至 1 nm 时, 位于 610 nm 处的宽包被位于 710 nm 的一个较窄的谷所取代, 散射光谱的特征表明了 Fano 共振的产生^[57,58]. 如图 2(c) 左列所示, 在 710 nm 的激发波长下, 电场高度地局域在粒子与基底的纳米间隙处, 粒子和金基底内部的电矢量发生严重扭曲. 由电矢量分布特征可看出环形电流的形成, 表明该波长处对应着磁共振模式的激发. 785 nm 对应的电场、磁场和电矢量分布表明 (如图 2(c) 右

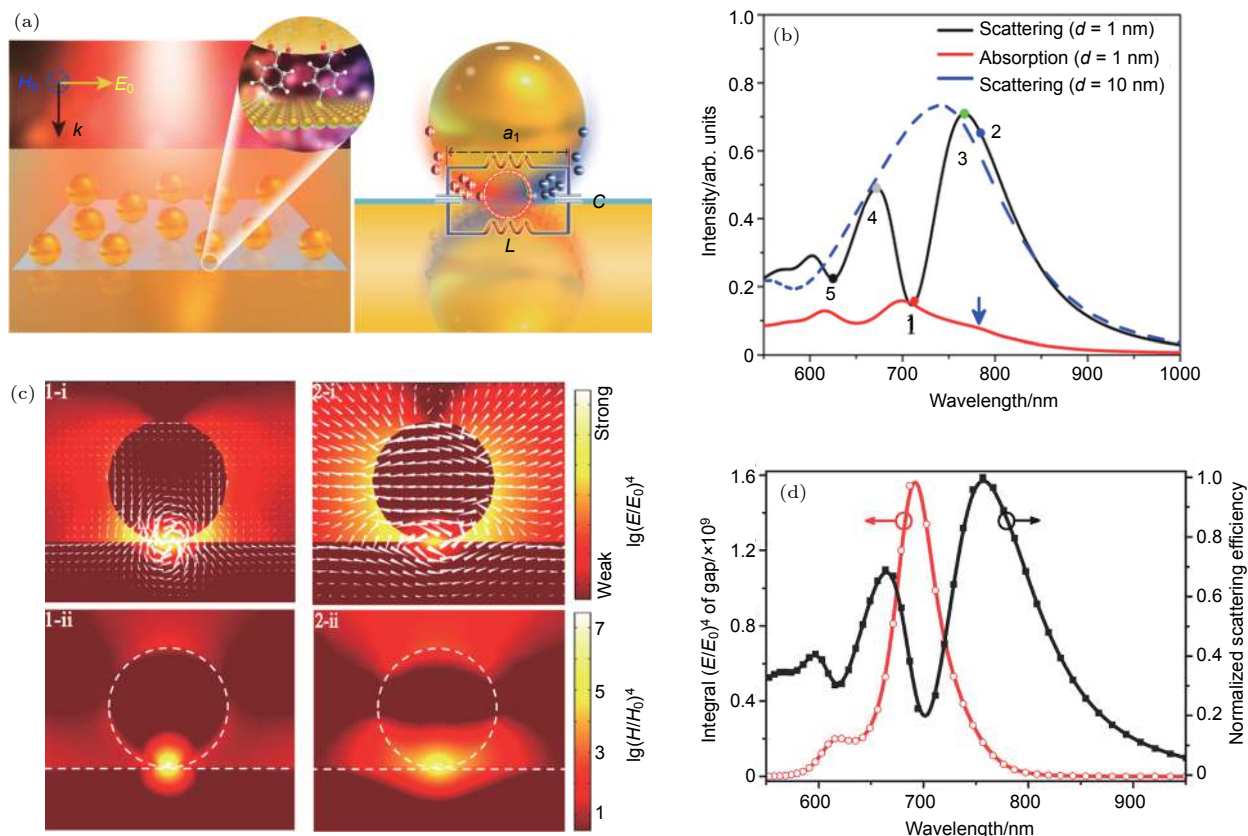


图 2 等离激元磁共振模式的近远场特性^[51] (a) 等离激元磁共振模式的模型及原理示意图; (b) 介质层为 1 nm 和 10 nm 时直径 200 nm 的纳米球在金膜上的散射和吸收光谱; (c) 用位移矢量表示的电场(上行)和磁场(下行)的分布; (d) 直径为 200 nm, 纳米球-金膜系统的间隔为 1 nm 的散射谱(黑色曲线)和平均电磁场增强光谱(红色曲线)

Fig. 2. The near and far field properties of PIMR model^[51]: (a) Schematic illustrations of the studied model and the principle of plasmon-induced magnetic resonance; (b) scattering and absorption spectra for 1 nm and 10 nm dielectric spacer of a nanosphere with 200 nm diameter on the gold film; (c) displacement vector filling electric-field distributions (top row) and magnetic-field (bottom row) distributions; (d) the scattering spectrum (black curve) and the average electric-field enhancement spectrum at the nanogap (red curve) for the nanosphere-film system with 200 nm diameter and 1 nm dielectric spacer.

列), 此处对应着一个电偶极耦合模式. 因此, 该体系中的 Fano 共振是来自于电偶极耦合模式与磁偶极模式的耦合. 其中, 电偶极耦合模式具有宽带的超辐射特性, 磁模式则具有窄带的亚辐射特性. 图 2(d) 展示了电场增强谱以及散射光谱对波长的依赖性. 与散射中的多峰情况以及 Fano 线型不同, 近场光谱呈现出明显的洛伦兹对称光谱线型, 并且在 702 nm 处出现一个非常显著的峰. 由于磁模式的低辐射特性, 磁模式具有更强的场增强和局域能力, 使得它产生的“热点”成为该体系中最佳的近场增强源.

3 SPR“热点”增强光谱学的研究

3.1 等离激元增强拉曼光谱

自 20 世纪 90 年代以来, SERS 技术作为一种

新兴的光谱分析技术, 逐渐应用到化学分析、生物成像、环境检测和食品安全等领域^[66–69]. SERS 是利用 SPR 诱导的电磁场增强来提高金属表面分子拉曼信号的一种现象. SERS 机理主要分为物理增强和化学增强. 其中, 物理增强主要指电磁场增强, 并且电磁场增强是 SERS 增强的主要贡献^[70]. 单分子 SERS 中, 物理增强可达到 10—12 个数量级^[15], 而化学增强基本保持在 1—3 个数量级. SERS 在一定程度上被认为是一种近场行为, 吸附在金属薄膜表面或者处在粒子间隙处的分子, 可以获得高增强的 SERS 信号, 这是因为金属纳米结构的“热点”位置对拉曼信号起主导作用.

利用金纳米粒子二聚体-金基底体系, 选择 532 nm 和 633 nm 的激发光进行拉曼光谱表征, 可以发现近场增强区域分别位于粒子与粒子以及粒子与金膜间隙处^[50]. 将两种不同的探针分子吸附在不同

位置, 可通过拉曼光谱探测热点的位置. 由于苯硫酚 (TP) 和 1,4-对苯硫酚 (BDT) 分子在金表面具有相似的拉曼散射截面和吸附行为, 因此将 TP 和 BDT 作为探针分子. 如图 3(a) 所示, 将 TP 分子吸附在粒子与金膜之间, BDT 分子吸附在金纳米粒子的间隙. 在 532 nm 激发光作用下, 拉曼光谱有来自纳米粒子间隙处 BDT 分子 1064 cm^{-1} 的特征峰, 而没有出现 TP 分子 998 cm^{-1} 的特征峰. 将激发波长变为 633 nm 时, 拉曼光谱在 998 cm^{-1} 处出现强的信号. 如图 3(b) 所示, 将 TP 分子吸附在金纳米粒子的间隙, BDT 分子吸附在粒子与金膜之间. 当用 532 nm 的光激发时, 得到来自 TP 分子位于 998 cm^{-1} 的峰. 改用 633 nm 的光激发时, 观察到 BDT 分子位于 1064 cm^{-1} 的宽峰, 同时 TP 分子位于 998 cm^{-1} 处的峰也微弱地显示出来. 表明了改变激发波长时, 可以选择性地检测到吸附于纳米粒子和金膜上的分子拉曼信号, 近场增强区域将随着金属纳米结构激发波长的变化而变化, 也即实现了利用 SERS 精确定位纳米颗粒-金属薄膜体系中“热点”位置的目标^[50].

较传统的等离激元电模式而言, PIMR 在表面增强光谱 (如表面增强荧光、红外以及拉曼光谱等) 方面存在着特有的优势. 我们通过大金纳米粒子-金膜体系, 将等离激元磁共振模式引入表面增强拉曼光谱^[51].

在不同尺寸的金纳米粒子-金基底体系中, 对其暗场散射谱进行了测量, 如图 4(a) 所示. 为了定量地比较实验和计算的散射光谱, 研究了散射谱中波峰和波谷对尺寸的依赖性. 如图 4(b), 发现随着粒子尺寸的增加, 散射谱中波峰和波谷的红移程度

明显不同, 这是由于磁模式和电偶极耦合模式对粒子尺寸的敏感程度不同. 考虑到拉曼光谱对电磁场增强的高度灵敏性, 我们选取拉曼光谱作为该体系中的另一光谱表征手段. 如图 4(c), 选取 785 nm 作为激发波长, 对吸附在单晶金表面巯基苯甲酸分子 (mercapto benzoic acid, MBA) 的拉曼信号进行了表征. 可以发现, 随着粒子尺寸的变化, 激发波长和斯托克斯线与电偶极耦合模式、磁模式逐渐表现出不同的匹配程度. 随着激发波长逐渐接近磁偶极模式的共振区域, MBA 的拉曼信号呈现出不断增大的趋势. 可以发现, 在图 4(c) 的 (v) 情况下, 获得最大的拉曼信号. 以 1078 cm^{-1} 为例, 250 nm(v) 粒子的增强拉曼信号约为 210 nm(iii) 的 16 倍, 为 180 nm(ii) 的 28 倍, 为 160 nm(i) 的 250 倍. 表明在不同的粒子尺寸下, SERS 所呈现出来的特征来源于激发光与磁模式匹配的程度.

3.2 等离激元增强非线性光谱

局域电磁场“热点”在非线性纳米光源设计、非线性等离激元传感以及超高空间分辨非线性成像等领域发挥着至关重要的作用. 在诸如等离激元增强二次谐波 (second-harmonic generation, SHG)^[71]、三次谐波 (third-harmonic generation, THG)^[25] 以及四波混频 (four wave mixing, FWM)^[72] 等近场增强非线性光谱学研究中, 非线性光谱信号强度与局域电磁场增强通常成二阶或三阶非线性关系. 因而利用极小“热点”区域所提供的极大电磁场增强来提高纳米尺度下非线性转换效率的研究, 成为目前界面增强光谱学领域的热点之一. 另一方面, 由于“热点”区域本身极小的体积, 因而对“热点”增强非

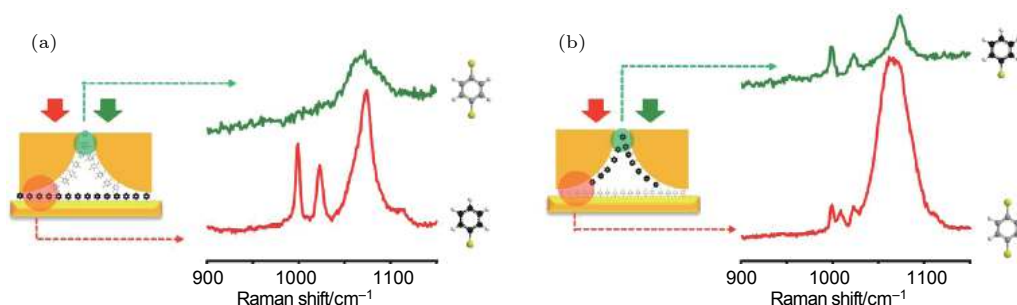


图 3 SERS 检测方案^[50] (a) TP 分子吸附在金纳米颗粒与金膜间隙中, BDT 分子吸附在纳米颗粒间隙中, 绿色与红色谱线分别代表激发光为 532 nm 和 633 nm; (b) TP 和 BDT 吸附在不同的位置, 其他同 (a)

Fig. 3. Scheme for SERS detection^[50]. (a) Scheme for SERS detection with thiophenol (TP) molecules adsorbed in the gap between gold nanoparticles and the gold film and benzenedithiol (BDT) molecules adsorbed in the gap between nanoparticles. The green and red spectra were obtained with 532 and 633 nm excitation, respectively. (b) Similar to (a) with TP and BDT adsorbed at different locations.

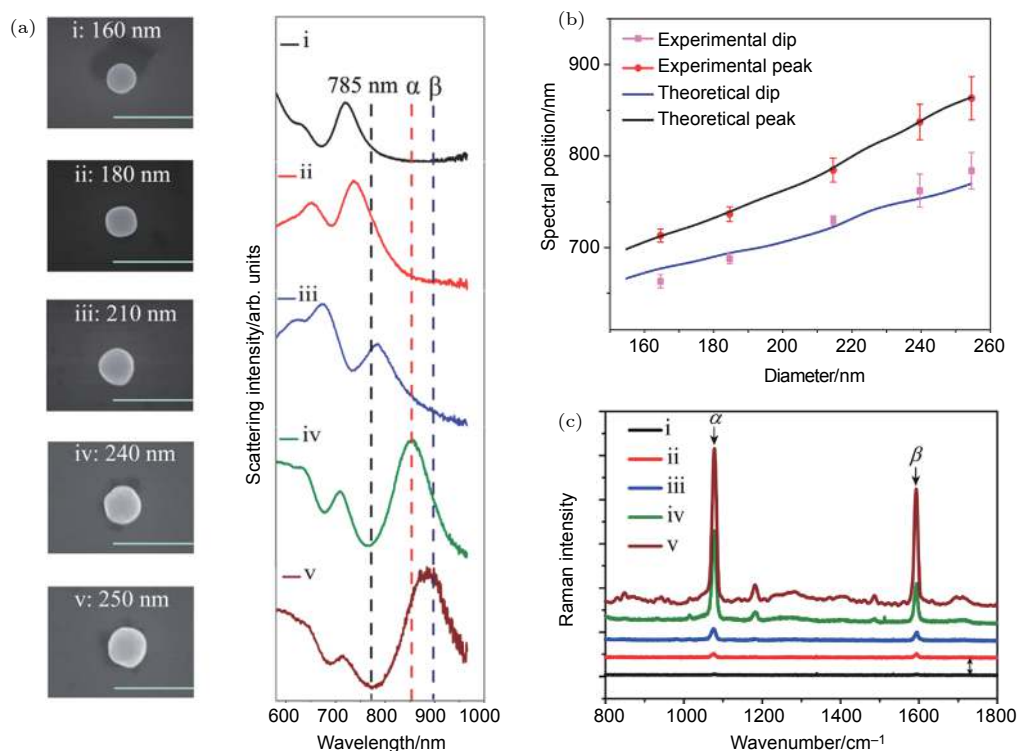


图 4 纳米球-金膜体系的散射谱图及拉曼谱图^[51] (a) 不同尺寸的粒子放置在吸附分子后的金单晶表面的 SEM 成像图, 160 nm (i), 180 nm (ii), 210 nm (iii), 240 nm (iv) and 250 nm (v), 以及分别对应的散射谱图, i 黑色, ii 红色, iii 蓝色, iv 绿色, v 红褐色; (b) 图 (a) 中理论波峰 (黑线) 和波谷 (蓝线) 的位置, 实验波峰 (红点) 和波谷 (粉色点) 的位置; (c) 吸附在单纳米球-金膜系统的 Au(111) 单晶平面上的 MBA 的 Raman 信号

Fig. 4. Scattering spectra and Raman spectra of nanosphere-gold film systems^[51]. (a) SEM images for sphere-film systems with $D = 160$ (i), 180 (ii), 210 (iii), 240 (iv), and 250 nm (v) on the Au (111) single-crystal flat surface. Dark-field scattering spectra of single particle on the Au (111) single-crystal flat surface with i, black; ii, red; iii, blue; iv, green; and v, red-brown. (b) The plot of theoretical peak (black line) and dip (blue line) positions, experimental peak (red dots), and dip positions (pink dots). (c) Raman signals of MBA adsorbed on the Au (111) single-crystal flat surface of the single nanosphere-gold film systems.

线性光学响应现象进行精确定位分析, 一直以来是等离激元增强非线性谱学研究领域的一项重大挑战。

利用基于薄膜-粒子纳米结构的线性等离激元纳米尺 (plasmon nanorulers, PNRs), 可以在一个很宽的间隙范围内 (从亚纳米到 27 nm) 达到对纳米尺度的距离变化的表征, 其可达到埃米级别的空间分辨率^[39,73]。然而, 暗场散射光谱技术 (dark-field scattering spectra, DFSS) 作为 PNRs 常用的表征手段, 其光谱检测灵敏度由于受到结构中多模式耦合带来的光谱非均匀加宽的影响而变得不理想^[73]。因此, 需要寻求一种新的可突破光学衍射极限并实现超高空间分辨检测的光学表征手段。基于特定等离激元纳米结构的非线性光学响应, 诸如等离激元增强二次谐波效应 (plasmon-enhanced SHG, PESHG), 展现出了对近场耦合效应超高的灵敏度, 并且 PESHG 还避免了来自探针分子的干扰, 因而成为一种新的超高分辨光学表征手段。

我们对处于固-气界面的壳层隔绝纳米粒子 (shell-isolated nanoparticles, SHINs)-金膜体系的 PESHG 性能进行研究^[52]。通过改变二氧化硅壳层厚度调节金膜与 SHINs 间的纳米间隙, 并将此间隙的尺寸变化与体系 PESHG 信号强度变化相关联, 在实验上提出了“PESHG 纳米尺”的概念。如图 5(a) 所示, 在实验中合成了具有同一金核尺寸 ($D = 55$ nm) 不同二氧化硅壳层厚度 ($g = 1, 2, 3, 6$ nm) 的 SHINs, 并利用界面组装方法构筑具有亚单层排布的 SHINs-金膜界面, 用于“PESHG 纳米尺”体系表征。如图 5(a) 的右图所示, 当选定激发光波长为 785 nm, 平均激发功率为 80 mW 的激光进行实验测试时, 随着壳层厚度的递增 (增加到 6 nm), PESHG 的信号强度呈现出一个单调指数衰减的趋势, 并且 PESHG 信号强度衰减趋势变化最明显的地方发生在粒子与金膜间隙 (g 值) 很小的区域。进一步利用 FDTD 方法对不同间隙结构

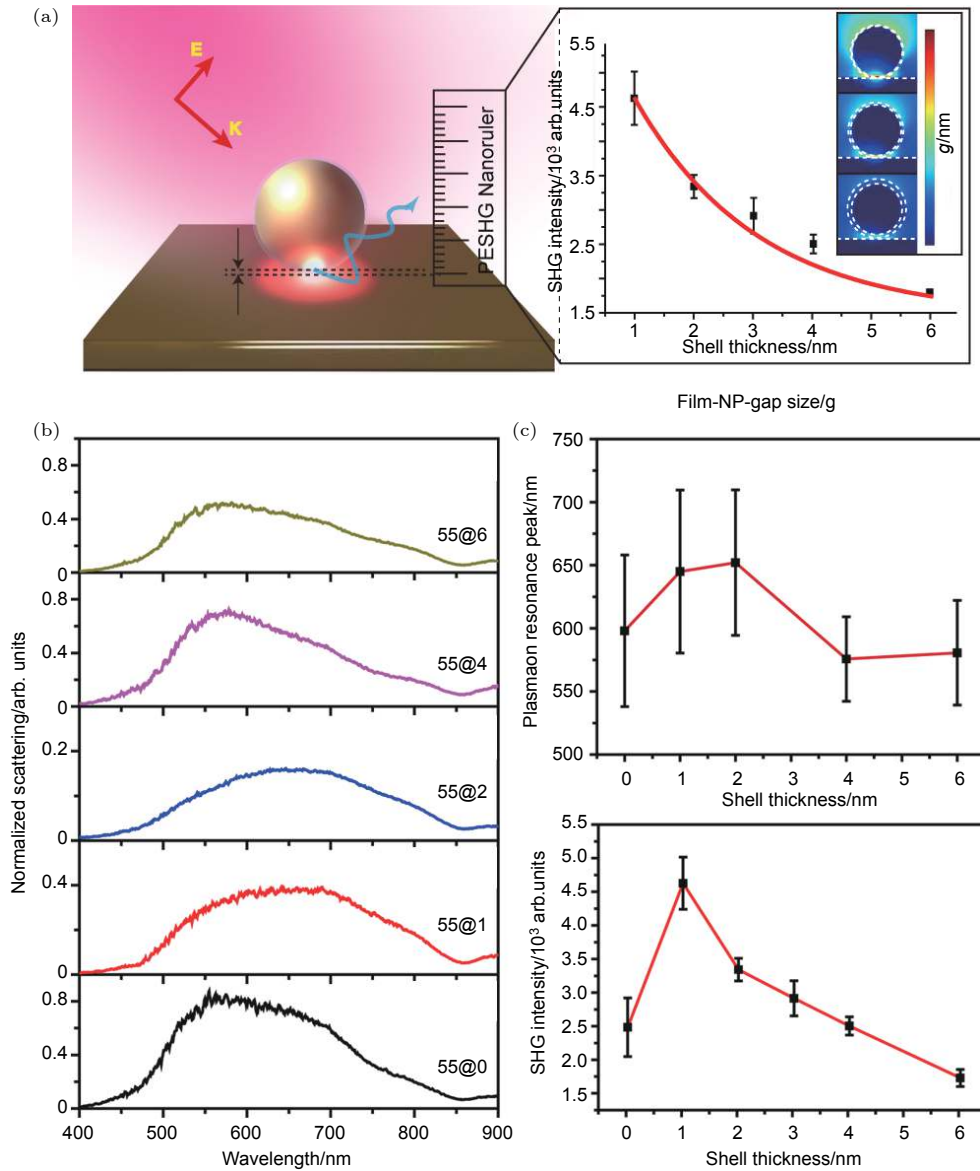


图 5 PESHG 纳米尺与线性 PNR 的比较^[52] (a) PESHG 纳米尺的示意图; (b) 在不同二氧化硅壳层厚度 SHINs($D = 55$ nm) 的暗场散射谱表征: $g = 1$ (黑色曲线), 2 (红色曲线), 3 (蓝色曲线), 4 (青色曲线), 6 (黄色曲线); (c) 线性 PNR 与 g 的变化关系; (d) PESHG 纳米尺与 g 的变化关系

Fig. 5. Comparisons between PESHG nanoruler and linear PNR^[52]: (a) Schematic illustration of PESHG nanoruler; (b) DFSS corresponding to SHINs ($D = 55$ nm) with different thicknesses of the silica shell laid on the smooth Au surface: $g = 0$ (black curve), 1 (red curve), 2 (blue curve), 4 (cyan curve), and 6 nm (yellow curve); (c) linear PNR versus g ; (d) PESHG nanoruler versus g .

在基、倍频段上的界面 SPR“热点”进行定性分析, 将不同间隙结构 ($g = 1, 2, 6$ nm) 在基频 (785 nm) 和倍频 (393 nm) 频段上产生的“热点”变化与 PESHG 增强因子 (PESHG-enhancement factor, PESHG-EF) 相结合, 发现处于间隙结构区域内部的 PESHG-EF 贡献会随着壳层厚度的增加而呈现出逐步减弱的趋势.

作为比照, 我们利用 DFSS 就同样的体系对等离子元共振峰位随着壳层厚度变化而发生位移的现象进行表征. DFSS 利用非共振白光光源, 这不

可避免地会导致等离子元共振峰半峰宽发生非均匀加宽, 从而对线性 PNRs 的纳米间隙检测带来较大的误差和不确定性 (图 5(b) 所示). 如图 5(c) 所示, 散射谱半峰宽的非均匀加宽程度随着 SHIN 壳层厚度的减小而增加, 这将增加通过 DFSS 确定峰位位置的误差值, 进而影响线性 PNRs 的距离变化表征. 作为比较, PESHG 的峰值强度分布随壳层厚度的增大呈现出指数衰减的趋势, 其标准误差在 7% 之内 (见图 5(d) 所示). 以上结果表明, PESHG 纳米尺在特定体系纳米尺度微距测量上展

现出了更好的光谱准确性和信噪比。

由图 5 可以发现, SHINs-金膜界面展现出极佳的二阶非线性光学响应性能, 且相较于其他参比结构能够有效提高 PESHG 光子产生效率. 如果使用不同的入射光波长对体系进行激发, 体系中的“热点”可以从薄膜-粒子的间隙结构区域转移到体系的其他区域, 即出现“热点转移”现象^[50].

4 针尖增强拉曼/荧光光谱及其定向发射特性

4.1 针尖增强拉曼光谱中电场梯度效应

作为一种快速发展的近场光学技术, 由于具有极高的检测灵敏度和空间分辨率, 使得针尖增强拉曼光谱 (TERS) 成为重要的纳米尺度分子分析技术^[74,75]. TERS 技术不仅可以提供样品丰富的光谱和结构信息, 而且能够提供纳米尺度的形貌信息^[76]. TERS 中, 在激光的照射下, 由于金属或镀金属针尖与金属基底之间的近场耦合作用, 使得针尖与衬底之间的纳米间隙可以激发出极大的局域电磁场增强^[77]. 激发的局域电磁场增强打破了光学仪器衍射极限的限制, 获得了亚纳米量级的空间分辨率^[78]. 在实验上, 研究者们不遗余力地去提高 TERS 空间分辨率^[79,80]. 尽管提出多种可能的物理机制理解亚纳米空间分辨的成因, 但是其潜在的物理机制仍处于激烈的讨论中.

有研究表明, 电场梯度效应能够改变拉曼选择定则^[81], 有效地增强分子的梯度拉曼振动模 (红外活性振动模)^[82], 提高 TERS 的空间分辨率. 针尖增强光谱中, 往往同时存在分子的拉曼活性模和红外活性模. 因此, 我们利用有限元法对金针尖-银基底体系的电场增强和电场梯度增强分别进行计算, 以及各自对 TERS 空间分辨率的贡献进行研究, 解决了极高 TERS 空间分辨率的物理机制问题^[53].

计算模型图以及电场和电场梯度分布如图 6(a) 和图 6(b) 所示, 可以发现电场的最大值位于针尖正下方, 而电场梯度的最大值位于针尖周围的一个环形区域. 分子振动谱中拉曼活性模 (偶极拉曼) 来自于电场增强的贡献, 而红外活性模 (梯度拉曼) 来自于电场梯度效应, 因此, 电场增强和电场梯度增强的空间分布图, 分别展示了偶极拉曼和梯度拉曼的活跃区域. 图 6(c) 所示为水平电场强度分布图, 最大水平电场强度位于 $0.7 < r < 1.7$ nm

的环形区域内, 其中 r 为距离平面中心的距离. 在平面的中心位置, 水平电场增强为 0, 这是由于在平面中心位置, 电场线垂直于平面, 没有水平电场分量. 图 6(d) 展示的是水平电场梯度强度分布. 与水平电场空间分布类似, 水平电场梯度强度同样位于 $0.7 < r < 1.7$ nm 的环形区域内. 不同的是, 水平电场梯度强度在平面中心位置并不为零. 图 6(e) 为水平电场强度与水平电场梯度强度比值的空间分布图. 图 6(f)—(h) 给出的是拉曼活性模、红外活性模以及二者比值随侧向位移的变化曲线, 发现水平电场和水平电场梯度都可以使得 TERS 的空间分辨率高达 1 nm. 通过分析二者的比值, 发现在 $-0.4 < r < 0.4$ nm 范围内, 该比值小于 1, 说明此时 TERS 空间分辨率主要来自电场梯度的贡献, 即当分子水平吸附在基底表面时, 电场梯度效应对 TERS 分辨率发挥主导作用. 考虑水平电场增强和水平电场梯度增强的综合作用, 在 TERS 中可以得到小于 1 nm 的空间分辨率. 同时也研究了垂直电场及其梯度对 TERS 分辨率的影响, 发现当分子垂直吸附在基底表面时, TERS 空间分辨率主要受到垂直电场的影响.

4.2 针尖增强拉曼和荧光光谱的原位精确测量

表面增强荧光 (surface-enhanced fluorescence, SEF) 技术是除了 SERS 技术外另一个强大的分子表征手段^[83], 广泛的应用于增强光谱、化学分析、生物传感以及食品安全监测等研究领域^[84,85]. 在 SHINERS 体系中, 粒子与金属间的等离激元耦合效应起到了举足轻重的作用, 如今 SHINERS 体系已拓展至表面增强荧光光谱方面^[86]. SEF 技术能够提供分子的能级信息, 而 SERS 技术能够提供分子的振动能态和转动能态的信息, 如果能够实现两种技术的联用, 则将极大地提高分子检测的准确性. 在实验中分子和纳米粒子间距的不可控等因素导致分子的拉曼信号往往被很强的荧光背景掩盖. 因此, 如何设计和发展高分辨多功能纳米光谱仪器平台来实现拉曼和荧光的原位精确测量, 是急需解决的科学问题. 针尖增强荧光 (tip-enhanced fluorescence, TEF)^[87] 技术与 SEF 技术相比, TEF 能够打破光学衍射极限的约束, 实现极高的空间分辨率和光谱分辨率, 能够轻易地通过改变偏压来控制针尖与基底之间的距离^[88]. 利用针尖与基底近

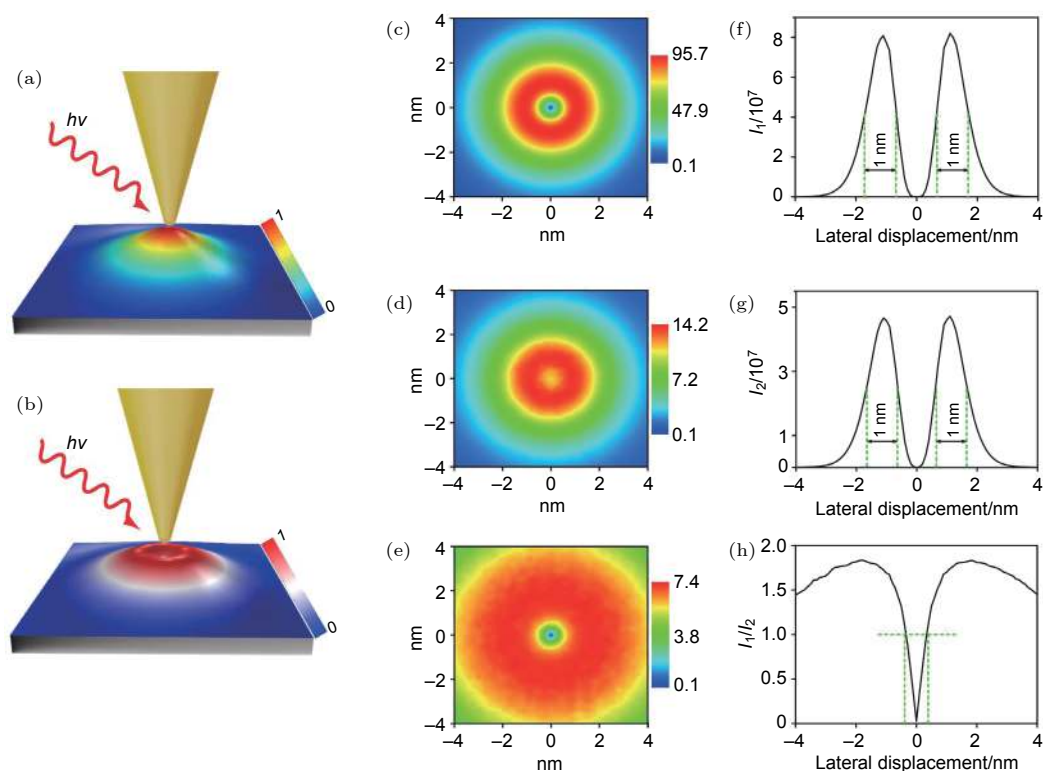


图 6 STM-TERS 体系计算模型图^[53] (a) 和 (b) 分别是电场和电场梯度空间分布; (c) 和 (d) 分别是水平电场和水平电场梯度分布图; (e) 为 (c) 与 (d) 图点对点相除得到的空间分布图; (f)—(h) 分别为拉曼活性模、红外活性模以及二者比值随侧向位移变化曲线

Fig. 6. Calculation model of the STM-TERS configuration^[53]: Schematics of electric field (a) and electric field gradient (b) intensity distribution; (c) the horizontal electric field and (d) horizontal electric field gradient distribution of the plane between the tip and substrate; (e) the ratio of (c) over (d); (f)–(h) dependence of Raman-active modes, infrared (IR)-active modes, and the ratio of electric field to its gradient on the lateral displacement.

场耦合作用, TEF 技术能够胜任单分子检测任务, 并且同时提供纳米尺度样品的形貌和光谱信息. 基于此, 我们利用 FDTD, 在银针尖-银基底体系中, 分别研究了 TERS 和 TEF 与针尖-基底距离的定量关系. 结果表明, 通过选取合适的针尖-基底结构, 可以实现 TERS 和 TEF 的原位精确测量^[55].

图 7(a) 所示为计算模型图, 由 Ag 针尖和 Ag 基底构成, 通过电场强度分布示意图, 发现最大电场增强位于针尖与基底之间的纳米腔内. 为了能够实现 TERS 和 TEF 的原位精确测量, 需要从理论上考虑两个关键因素: 增强因子和 TEF 光谱的半峰宽. 如图 7(b) 所示, 定量研究针尖-基底间距对 TERS 和 TEF 增强因子的影响后, 发现 TERS 增强因子随针尖-基底间距的增大而指数衰减. TEF 增强因子随针尖-基底间距的增大呈现的趋势是先增大后减小, 并且在针尖-基底间距为 1.5 nm 时达到最大值. 可以判断当针尖-基底间距在 1.2—2.0 nm 范围内变化时, 能够实现 TERS 和

TEF 的原位精确测量. 考虑到 TERS 实验中荧光背景的干扰, 必须要求 TEF 光谱有足够窄的半峰宽, 从而尽量减小 TERS 的表面等离激元共振带与 TEF 光谱的重叠. 图 7(c) 是针尖-基底间距为 2 nm 时, TERS 和 TEF 增强因子随波长变化曲线图. 从计算结果可知, TEF 光谱的半峰宽很窄, 能够远离 TERS 的 LSPs 共振带. 计算所得最大的 TERS 增强因子为 3×10^7 , TEF 增强因子为 940. 因此通过图 7(a) 所示的实验装置, 可以在纳米尺度水平上实现拉曼和荧光原位精确测量的目的. 该理论工作对于发展 TERS 和 TEF 技术联用的高分辨多功能光学仪器提供了思路.

4.3 针尖增强荧光/拉曼体系等离激元耦合定向发射

实现单分子检测是大多数界面增强光谱研究的重要目标之一^[89]. 增强检测灵敏度的常规办法是提高分子光谱的增强因子, 然而, 实现单分子拉

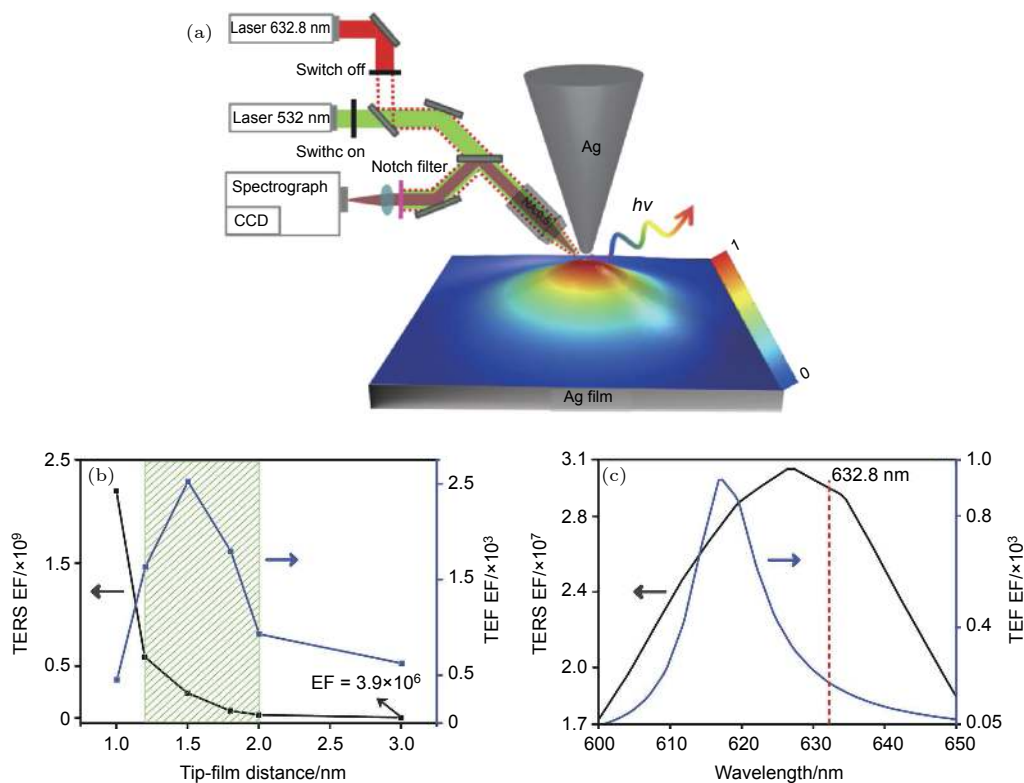


图 7 TERS 和 TEF 原位测量的研究^[55] (a) TERS 和 TEF 原位精确测量实验示意图; (b) TERS 和 TEF 增强因子随针尖-基底间距变化曲线; (c) TERS 和 TEF 增强因子随波长变化曲线, 针尖-基底间距为 2 nm

Fig. 7. Study of in-situ measurements of TERS and TEF^[55]: (a) The schematic of in-situ measurements of TERS and TEF; (b) dependence of TERS and TEF enhancement factor on tip-film distance; (c) dependence of TERS and TEF enhancement factor on wavelength at tip-film distances of $d = 2$ nm.

曼检测往往要求基底能够提供高达 10 个数量级的增强^[15], 这在大多数实验体系中是无法实现的. 因此, 有必要寻找其他可行的办法来进一步提高分子信号的检测灵敏度^[26].

TEF 和 TERS 具有极高的空间分辨率和检测灵敏度, 成为表面科学研究中重要的表征手段. 虽然 TEF 和 TERS 技术已经相对成熟, 但实际信号的收集效率和检测灵敏度仍然存在很大的提升空间. 等离激元耦合定向发射 (plasmon-coupled directional emission, PCDE) 技术^[90] 逐渐发展成为荧光和拉曼检测中的重要手段, 这是因为 PCDE 具有高度定向发射的新颖特性. 信号收集效率的提高可以有效地避免分子信号的损失, 这对于实验上获得高质量的荧光和拉曼光谱来说至关重要. 因此, 在倾斜针尖-基底耦合体系中, 我们利用 FDTD 研究了针尖、分子、入射光以及基底等因素与 TEF 和 TERS 发射强度的定量关系, 发现当针尖于一定角度倾斜时, TEF 和 TERS 都在整个三维空间里体现出高度定向发射的特点^[54]. 图 8(a)

是 LSPs 和 PSPs 对 TES 中 PCDE 协同效应的机理示意图. 选择针尖曲率半径、锥角、倾角以及针尖-基底距离分别为 20 nm, 20°, 15°和 1 nm, 分子偶极子取向垂直于基底的体系为研究对象. 当入射光照射在 TES 体系时, 待测分子和 LSPs 同时被激发, 而处于激发态的分子和 LSPs 同时在银基底表面激发出 PSPs. PSPs 和 LSPs 模式耦合, 得到等离激元杂化模式, 可以极大地增强分子的 TES 信号. TES 信号来源于两方面: 其一, 满足波矢匹配条件的散射光子与 PSPs 耦合, 并最终辐射到空气中, 从图 8(b) 可以看到远场发射强度空间分布呈两瓣状, 分别在 $\theta = 25.6^\circ$ 和 -25.6° 达到最大发射强度; 另一方面, 大多数散射光子由针尖直接散射并由 LSPs 增强, 从图 8(b) 可以发现在 $\theta = -26^\circ$ 时呈现较强发射, 在 $\theta = 23^\circ$ 时呈现较弱发射. 通过这两方面散射光子的竞争与协同作用, 可以得到在 $\theta = -26^\circ$ 具有高度定向发射特点的 TES 体系. 图 8(c)–(e) 分别展示了银基底、银针尖以及针尖-基底体系的远场散射空间分布. 研究结果表明,

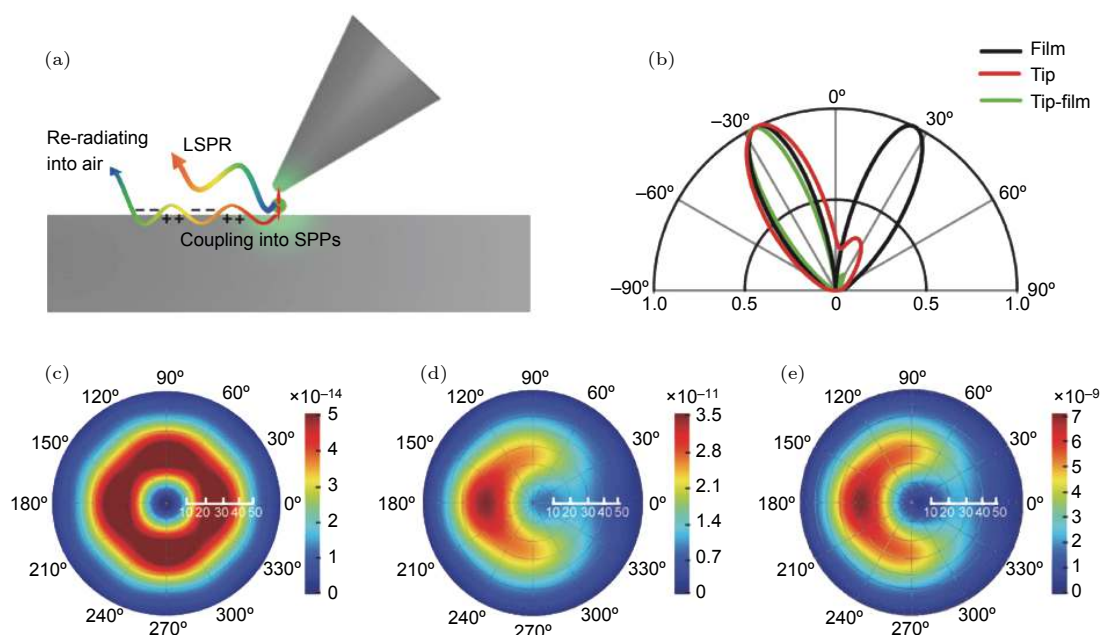


图 8 TES 定向发射物理机理研究^[54] (a) LSPs 和 PSPs 对 TES 中 PCDE 协同效应的机理示意图; (b) 角度分辨的 TES 远场发射分布; (c)—(e) 银基底、银针尖以及针尖-基底体系的远场分布

Fig. 8. Physical mechanism of the surface plasmon-coupled emission of TES^[54]: (a) The schematic of the synergistic effect of the LSPs and PSPs for the surface plasmon-coupled emission of TES; (b) the angle-resolved emission patterns of the TES; (c)–(e) the corresponding far-field scattering spatial distributions for the film, tip and tip-film configurations.

在 LSPs 和 PSPs 的协同作用下, TES 体系呈现高度定向发射的特点. 此外, 通过研究针尖倾斜角度、针尖锥角、曲率半径、针尖-基底间距以及分子取向等因素对 TES 体系定向发射的影响, 发现最优的针尖倾斜角度为 15° , 此时最优的发射角为 -26° . 针尖曲率半径、针尖-基底间距以及分子取向对 TES 定向发射强度有着明显的影响, 但不影响 TES 最大发射角. 然而, 针尖锥角不仅决定了 TES 发射强度, 而且对 TES 最大发射角造成巨大的影响. 利用这一重要特性, 通过设计合适的体系, 可以有效提高分子信号收集效率及检测灵敏度. 该理论结果不仅能够加深对 TEF 和 TERS 定向发射机理的理解, 而且能够为设计和构建高效的 TEF 和 TERS 仪器平台提供理论依据.

5 结论

综述了本研究组近期在界面 SPR“热点”和近场增强光谱学方向的最新进展. 通过研究单个壳层隔绝纳米粒子-金膜体系和多个壳层隔绝纳米粒子-金膜体系, 实现了“热点”位置的可控激发, 我们提出了普适性的“热点”可控原理. 除了研究表面等离激元电模式外, 在大尺寸壳层隔绝纳米粒子(直径

大于 150 nm)-金属膜体系中发现了一种新型的等离激元模式: “等离激元磁共振模式”. 由于等离激元磁共振模式极强的局域场增强能力, 这类等离激元磁模式产生的“热点”成为更佳的面增强光谱源, 并且我们研究组将等离激元磁共振模式引入表面增强拉曼光谱. 此外, 通过对壳层隔绝纳米粒子-金膜界面的等离激元增强的二次谐波效应的系统研究, 在实验上实现了空间分辨率达到 1 nm 的等离激元增强二次谐波纳米尺. 通过对针尖增强拉曼光谱的研究, 探究了电场梯度对 TERS 极高分辨率的影响. 同时, 针尖增强光谱技术中表面等离激元的耦合定向发射特性, 以及实现 TERS 和 TEF 的联合使用, 都将可能极大地提高针尖光谱检测技术的灵敏度、精度及信号收集效率. 我们相信, 利用界面 SPR 的可控激发, 科研人员有望在近期进一步大幅度提高各类基于 SPR 的超灵敏光谱技术的空间分辨、时间分辨及能量分辨水平. 同时, 界面超灵敏传感、材料改性、全光开关等富有挑战性的课题也正在展开, 预计将在新能源、环境监测、信息存储及交换等领域快速迈向实际应用.

感谢厦门大学化学与化工学院田中群教授、任斌教授、李剑锋教授和王翔博士对工作提供的部分实验支持与讨论.

参考文献

- [1] Maier S A 2007 *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (New York: Springer Science & Business Media) pp39 – 87
- [2] Luan J, Morrissey J J, Wang Z, Derami H G, Liu K K, Cao S, Jiang Q, Wang C, Kharasch E D, Naik R R, Singamanen S 2018 *Light-Sci. Appl.* **7** 29
- [3] Butet J, Bernasconi G D, Petit M, Bouhelier A, Yan C, Martin O J F, Cluzel B, Demichel O 2017 *ACS Photon.* **4** 2923
- [4] Lee K L, Hung C Y, Pan M Y, Wu T Y, Yang S Y, Wei P K 2018 *Adv. Mater.* **5** 1801064
- [5] Oh S H, Altug H 2018 *Nat. Commun.* **9** 5263
- [6] Zheng J, Yang W, Wang J, Zhu J, Qian L, Yang Z 2019 *Nanoscale* **11** 4061
- [7] Liberal I, Engheta N 2017 *Nat. Photon.* **11** 149
- [8] Zhang R, Zhang Y, Dong Z C, Jiang S, Zhang C, Chen L G, Zhang L, Liao Y, Aizpurua J, Luo Y, Yang J L, Hou J G 2013 *Nature* **498** 82
- [9] Zhang Y, Meng Q S, Zhang L, Luo Y, Yu Y J, Yang B, Zhang Y, Esteban R, Aizpurua J, Luo Y, Yang J L, Dong Z C, Hou J G 2017 *Nat. Commun.* **8** 15225
- [10] Wang S, Wu P C, Su V C, Lai Y C, Chu C H, Chen J W, Lu S H, Chen J, Xu B, Kuan C H, Li T, Zhu S, Tsai D P 2017 *Nat. Commun.* **8** 187
- [11] Wang P, Krasavin A V, Nasir M E, Dickson W, Zayats A V 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 159
- [12] Zhou L, Swearer D F, Zhang C, Robotjazi H, Zhao H, Henderson L, Dong L, Christopher P, Carter E A, Nordlander P, Halas N J 2018 *Science* **362** 69
- [13] Zhao F, Yang W, Shih T M, Feng S, Zhang Y, Li J, Yan J, Yang Z 2018 *ACS Photon.* **5** 3519
- [14] Fang Y, Seong N H, Dlott D D 2008 *Science* **321** 388
- [15] Xu H, Bjerneld E J, Käll M, Börjesson L 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 4357
- [16] Rahmani M, Luk'yanchuk B, Hong M 2013 *Laser Photon. Rev.* **7** 329
- [17] Jin R, Zeng C, Zhou M, Chen Y 2016 *Chem. Rev.* **116** 10346
- [18] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, Perelman L T, Itzkan I, Dasari R R, Feld M S 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1667
- [19] Xu H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5980
- [20] Li J F, Huang Y F, Ding Y, Yang Z L, Li S B, Zhou X S, Fan F R, Zhang W, Zhou Z Y, Wu D Y, Ren B, Wang Z L, Tian Z Q 2010 *Nature* **464** 392
- [21] Gong Y, Joly A G, Hu D, El-Khoury P Z, Hess W P 2015 *Nano Lett.* **15** 3472
- [22] Saito Y, Motohashi M, Hayazawa N, Iyoki M, Kawata S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 143109
- [23] Sonntag M D, Klingsporn J M, Garibay L K, Roberts J M, Dieringer J A, Seideman T, Scheidt K A, Jensen L, Schatz G C, van Duyne R P 2011 *J. Phys. Chem. C* **116** 478
- [24] Liu H, Ng J, Wang S B, Hang Z H, Chan C T, Zhu S N 2011 *New J. Phys.* **13** 073040
- [25] Hajisalem G, Nezami M S, Gordon R 2014 *Nano Lett.* **14** 6651
- [26] Akselrod G M, Argyropoulos C, Hoang T B, Ciraci C, Fang C, Huang J, Smith D R, Mikkelsen M H 2014 *Nat. Photon.* **8** 835
- [27] Lian H, Gu Y, Ren J, Zhang F, Wang L, Gong Q 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 193002
- [28] Sun J, Hu H, Zheng D, Zhang D, Deng Q, Zhang S, Xu H 2018 *ACS Nano* **12** 10393
- [29] Zhang C, Chen B Q, Li Z Y 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 11858
- [30] Cheng Z Q, Shi H Q, Yu P, Liu Z M 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 197302 (in Chinese) [程自强, 石海泉, 余萍, 刘志敏 2018 物理学报 **67** 197302]
- [31] Ciraci C, Hill R, Mock J J, Urzhumov Y, Fernández-Domínguez A I, Maier S A, Pendry J B, Chilkoti A, Smith D R 2012 *Science* **337** 1072
- [32] Kauranen M, Zayats A V 2012 *Nat. Photon.* **6** 737
- [33] Huang Q, Xiong S Z, Zhao Y, Zhang X D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 157801 (in Chinese) [黄茜, 熊绍珍, 赵颖, 张晓丹 2012 物理学报 **61** 157801]
- [34] Nikitin A Y, Alonso-González P, Vélez S, Mastel S, Centeno A, Pesquera A, Zurutuza A, Casanova F, Hueso L E, Koppens F H L, R H 2016 *Nat. Photon.* **10** 239
- [35] Fang Y, Huang Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 153108
- [36] Li Z, Zhang S, Tong L, Wang P, Dong B, Xu H 2013 *ACS Nano* **8** 701
- [37] Chen H, Liu S, Zi J, Lin Z 2015 *ACS Nano* **9** 1926
- [38] Smith D R, Pendry J B, Wiltshire M C K 2004 *Science* **305** 788
- [39] Liu N, Hentschel M, Weiss T, Alivisatos A P, Giessen H 2011 *Science* **332** 1407
- [40] Ni X, Wong Z J, Mrejen M, Wang Y, Zhang X 2015 *Science* **349** 1310
- [41] Ding T, Sigle D, Zhang L, Mertens J, de Nijs B, Baumberg J 2015 *ACS Nano* **9** 6110
- [42] Fan J A, Wu C, Bao K, Bao J, Bardhan R, Halas N J, Manoharan V N, Nordlander P, Shvets G, Capasso F 2010 *Science* **328** 1135
- [43] Shafiei F, Monticone F, Le K Q, Liu X X, Hartsfield T, Alù A, Li X 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 95
- [44] Zhang S, Fan W, Panoiu N C, Malloy K J, Osgood R M, Brueck S R J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 137404
- [45] Moreau A, Ciraci C, Mock J J, Hill R T, Wang Q, Wiley B J, Chilkoti A, Smith D R 2012 *Nature* **492** 86
- [46] Lorente-Crespo M, Wang L, Ortuño R, García-Meca C, Ekinci Y, Martínez A 2013 *Nano Lett.* **13** 2654
- [47] Nazir A, Panaro S, Proietti Zaccaria R, Liberale C, de Angelis F, Toma A 2014 *Nano Lett.* **14** 3166
- [48] Chen S, Yang Z, Meng L, Li J, Williams C T, Tian Z 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 5246
- [49] Chen S, Meng L Y, Shan H Y, Li J F, Qian L, Williams C T, Yang Z L, Tian Z Q 2016 *ACS Nano* **10** 581
- [50] Wang X, Li M, Meng L, Lin K, Feng J, Huang T, Yang Z, Ren B 2013 *ACS Nano* **8** 528
- [51] Chen S, Zhang Y, Shih T M, Yang W, Hu S, Hu X, Li J, Ren B, Mao B, Yang Z, Tian Z 2018 *Nano Lett.* **18** 2209
- [52] Shen S, Meng L, Zhang Y, Han J, Ma Z, Hu S, He Y, Li J, Ren B, Shih T M, Wang Z, Yang Z, Tian Z 2015 *Nano Lett.* **15** 6716
- [53] Meng L, Yang Z, Chen J, Sun M 2015 *Sci. Rep.* **5** 9240
- [54] Meng L, Yang Z 2018 *Nanophotonics* **7** 1325
- [55] Meng L, Sun M, Chen J, Yang Z 2016 *Sci. Rep.* **6** 19558
- [56] Mertens J, Eiden A L, Sigle D O, Huang F, Lombardo A, Sun Z, Sundaram R S, Colli A, Tserkezis C, Aizpurua J, Milana S, Ferrari A C, Baumberg J J 2013 *Nano Lett.* **13** 5033
- [57] Halas N J, Lal S, Chang W S, Link S, Nordlander P 2011 *Chem. Rev.* **111** 3913
- [58] Ye J, Wen F, Sobhani H, Lassiter J B, van Dorpe P, Nordlander P, Halas N J 2012 *Nano Lett.* **12** 1660
- [59] Monticone F, Alù A 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 9059
- [60] Dolling G, Enkrich C, Wegener M, Soukoulis C M, Linden S 2006 *Opt. Lett.* **31** 1800

- [61] Podolskiy V A, Sarychev A K, Narimanov E E, Shalaev V M 2005 *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **7** S 3 2
- [62] Sheikholeslami S N, García-Etxarri A, Dionne J A 2011 *Nano Lett.* **11** 3927
- [63] Lei D Y, Fernández-Domínguez A I, Sonnefraud Y, Appavoo K, Haglund Jr R F, Pendry J B, Maier S A 2012 *ACS Nano* **6** 1380
- [64] Bao Y, Hu Z, Li Z, Zhu X, Fang Z 2015 *Small* **11** 2177
- [65] Liu N, Mukherjee S, Bao K, Brown L V, Dorfmueller J, Nordlander P, Halas N J 2012 *Nano Lett.* **12** 364
- [66] Davis R M, Kiss B, Trivedi D R, Metzner T J, Liao J C, Gambhir S S 2018 *ACS Nano* **12** 9669
- [67] Shiota M, Naya M, Yamamoto T, Hishiki T, Tani T, Takahashi H, Kubo A, Koike D, Itoh M, Ohmura M 2018 *Nat. Commun.* **9** 1561
- [68] Sánchez-Illana A, Mayr F, Cuesta-García D, Piñero-Ramos J D, Cantarero A, de la Guardia M, Vento M, Lendl B, Quintás G, Kuligowski J 2018 *Anal. Chem.* **90** 9093
- [69] Lin W, Xu X, Quan J, Sun M 2018 *Appl. Spectrosc. Rev.* **53** 771
- [70] Li Z, Gao Y, Zhang L, Fang Y, Wang P 2018 *Nanoscale* **10** 18720
- [71] Moskovits M 1985 *Rev. Mod. Phys.* **57** 783
- [72] Slablab A, Le Xuan L, Zielinski M, de Wilde Y, Jacques V, Chauvat D, Roch J F 2012 *Opt. Express* **20** 220
- [73] Danckwerts M, Novotny L 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 026104
- [74] Hill R T, Mock J J, Hucknall A, Wolter S D, Jokerst N M, Smith D R, Chilkoti A 2012 *ACS Nano* **6** 9237
- [75] Mauser N, Hartschuh A 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 1248
- [76] Zhang Z, Sheng S, Wang R, Sun M 2016 *Anal. Chem.* **88** 9328
- [77] Zhang Z L, Chen L, Sheng S X, Sun M T, Zheng H R, Chen K Q, Xu H X 2014 *Front. Phys.* **9** 17
- [78] Sun M, Zhang Z, Chen L, Sheng S, Xu H 2014 *Adv. Opt. Mater.* **2** 74
- [79] Richards D, Milner R G, Huang F, Festy F 2003 *J. Raman Spectrosc.* **34** 663
- [80] Steidner J, Pettinger B 2007 *Rev. Sci. Instrum.* **78** 103104
- [81] Chen C, Hayazawa N, Kawata S 2014 *Nat. Commun.* **5** 3312
- [82] Ayars E J, Hallen H D, Jahncke C L 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 4180
- [83] Zhang Z, Sun M, Ruan P, Zheng H, Xu H 2013 *Nanoscale* **5** 4151
- [84] Mandal P, Gupta P, Nandi A, Ramakrishna S A 2012 *J. Nanophotonics* **6** 063527
- [85] Bharill S, Chen C, Stevens B, Kaur J, Smilansky Z, Mandecki W, Gryczynski I, Gryczynski Z, Cooperman B S, Goldman Y 2011 *ACS Nano* **5** 399
- [86] Abadeer N S, Brennan M R, Wilson W L, Murphy C J 2014 *ACS Nano* **8** 8392
- [87] Li C Y, Meng M, Huang S C, Li L, Huang S R, Chen S, Meng L Y, Panneerselvam R, Zhang S J, Ren B, Yang Z L, Li J F, Tian Z Q 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 13784
- [88] Gerton J M, Wade L A, Lessard G A, Ma Z, Quake S R 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 180801
- [89] Dong Z C, Guo X L, Trifonov A, Dorozhkin P, Miki K, Kimura K, Yokoyama S, Mashiko S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 086801
- [90] Zhang Y, Zhang Y, Dong Z C 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 223301 (in Chinese) [张尧, 张杨, 董振超 2018 物理学报 **67** 223301]

SPECIAL TOPIC—Plasmon-enhanced light-matter interactions

Surface plasmon resonance “hot spots” and near-field enhanced spectroscopy at interfaces*

Feng Shi-Liang[#] Wang Jing-Yu[#] Chen Shu Meng Ling-Yan
Shen Shao-Xin Yang Zhi-Lin[†]

(Department of Physics, Collaborative Innovation Center for Optoelectronic Semiconductors and Efficient Devices,
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(Received 5 March 2019; revised manuscript received 2 April 2019)

Abstract

Optical excitations and mutual couplings of surface plasmons with specific modes in metal nanostructures are the physical basis for developing the high spatial resolution, high sensitivity, and high precision spectroscopy. Here, we systematically review latest advances in optical excitations, classifications and identifications of surface plasmon resonance modes and their typical applications in several typical interfaces. We discuss several aspects below. First, the intrinsic mechanism of creating “hot spots” in metal particle-film systems is elucidated by the finite-difference time-domain numerical method. Spatial transfers and influence factors of the “hot spots” under plasmon-induced electric-resonance and plasmon-induced magnetic-resonance conditions are discussed. Second, the plasmon-induced magnetic-resonance in the visible-light region is successfully realized in a gold nanoparticle-film system. Meanwhile, experimental results of surface-enhanced Raman spectroscopy show that the “hot spots” in the magnetic-resonance mode can output Raman scattering with a much higher enhancement factor than that in the conventional electric-resonance mode. Third, we design nonlinear nanorulers that can reach approximately 1-nm resolution by utilizing the mechanism of plasmon-enhanced second-harmonic generation (PESHG). Through introducing Au@SiO₂ (core@shell) shell isolated nanoparticles, we strive to maneuver electric-field-related gap modes such that a reliable relationship between PESHG responses and gap sizes, represented by “PESHG nanoruler equation”, can be obtained. Fourth, a critical and general solution is proposed to quantitatively describe the spatial resolution and directional emission in tip-enhanced Raman spectroscopy and tip-enhanced fluorescence. These results may help enhance our understanding of the intrinsic physical mechanism of the surface plasmon resonance, and offer opportunities for potential applications in surface-enhanced Raman spectroscopy, tip-enhanced Raman spectroscopy, second harmonic generation, and other plasmon-enhanced spectroscopy.

Keywords: surface plasmon resonance, surface-enhanced Raman spectroscopy, tip-enhanced Raman spectroscopy, plasmon-enhanced second harmonic generation

PACS: 78.68.+m, 73.20.Mf, 78.30.-j, 42.65.Ky

DOI: 10.7498/aps.68.20190305

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21673192, 91850119, 11474239) and the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2016YFA0200601, 2017YFA0204902).

[#] These authors contributed equally.

[†] Corresponding author. E-mail: zlyang@xmu.edu.cn