arXiv:2305.05287v2 [physics.optics] 5 Jul 2023

单个纳米棒的纳米力学光热近红外光谱显微术

Kostas Kanellopulos、Robert G. West 和 Silvan Schmid*

维也纳工业大学传感器与执行器系统研究所，*Gusshausstrasse 27-29，1040* 维也纳，奥地利。

电子邮箱：silvan.schmid@tuwien.ac.at

摘要

要理解纳米尺度上的光与物质相互作用，必须在单个纳米吸收体层面探测物质的光学性质。为此，我们开发了一种纳米机械光热传感平台，可作为用于单分子和单颗粒分析的全光谱显微工具。作为示范，我们从光谱和偏振的角度解析了单个金纳米棒的吸收截面。借助纳米机械光热光谱显微术的能力，我们揭示并定量表征了近红外范围内的纵向局域表面等离激元共振（LSPR）。同时，我们还分析了可见光范围内横向表面等离激元共振（TSPR）的偏振特性。我们将测量结果与有限元法（FEM）进行比较，阐明电子表面散射和体散射在这些等离激元纳米结构中所起的作用，以及纳米吸收体与纳米谐振器之间的相互作用，最终导致吸收强度调制。最后，我们进行了全面比较，评估纳米机械光热光谱显微术与其他前沿单分子和单颗粒光谱技术的信噪比。这项分析凸显了其非凡的

灵敏度所赋予的巨大潜力。

引言

光学单分子和单颗粒测量技术的出现与发展，在过去30年间对科学研究产生了巨大影响。[1] 在纳米尺度上检测单个物体，使我们能够以独特的视角观察这些微小实体与其局部环境之间发生的相互作用，并揭示它们的异质性，而无需依赖集合平均信息。凭借高信噪比（SNR），基于光学荧光的检测方法迅速发展，如今已广泛应用于众多科学领域，从生物学、凝聚态物理，到新型材料的设计与工程。然而，荧光标记可能发生光漂白或猝灭，也可能改变所研究的系统。因此，科学界一直致力于开发无标记单分子检测方案，[2] 例如iSCAT、[3,4] 基态耗尽显微术[5] 和光热显微术[6,7] 等。这些方法均依赖纳米物体受探测光照射时产生的吸收，而非散射。其依据在于，光学散射截面随目标体积的平方增长（$\sigma_{scatt} \propto V^2$），而光学吸收截面则随目标体积线性增长（$\sigma_{abs} \propto V$）。[8,9] 换言之，目标尺寸越小，对其吸收性质进行探测的效果就越好。更具体地说，这一关键特点也体现了纳米机械吸收光谱学相较于其他纯光学单分子光谱方法的优势，例如表面增强拉曼散射（SERS）[10] 或针尖增强拉曼光谱（TERS）。[11] 前一种方法利用等离激元纳米颗粒或纳米结构表面纳米尺度上的强近场增强（即所谓的热点），提高斯托克斯位移拉曼散射的信噪比。然而，

等离激元纳米结构的制造，以及对颗粒/分子在目标位点上的定位控制，增加了测量流程的整体复杂性。后一种方法则使用纳米探针对固定有目标分子的区域进行扫描，因此需要对针尖制造进行精确控制。相比之下，纳米机械吸收光谱学通过直接测量受照射分子的非辐射能量损失，克服了上述复杂性，且不受特定样品制备方式的限制。换言之，由于分子的吸收性质与所用光激发之间的相互作用，分子本身成为了探测器。分析物与探测器之间的距离缩短，也降低了噪声和不必要的外部干扰。基于这一原理，研究人员已能够通过纳米机械光热传感检测并成像单分子。[7] 这项工作得益于此前的研究：那些研究表明，纳米机械谐振器能够通过光热加热检测并定量测量单个等离激元[12–14] 和聚合物[15] 纳米颗粒的吸收。值得注意的是，这种光热光谱显微术并非基于热光效应，这一点不同于光热对比显微术，[6, 16–19] 后者通过调制第二束探测激光的散射，依据吸收体周围包埋介质折射率（甘油、热致液晶、近临界 Xe 或 CO_2）[6,20] 随温度变化的特性来检测吸收体。在纳米机械光热光谱显微术中，这种热效应体现为纳米机械谐振器的应力降低；纳米吸收体受到照射时，谐振器的共振频率随之失谐。

在此，本研究进一步拓展了单分子纳米力学光热传感的边界，使其迈向完整的近红外光谱与偏振显微技术。以氮化硅纳米光机鼓式谐振器作为灵敏温度计，对单个金纳米棒进行定位，并全面表征其光谱和偏振特性，同时揭示它们与纳米谐振器本身的相互作用。在形状和材料种类繁多的纳米颗粒中，金纳米棒在气相和液相化学检测中占有重要地位，可作为生物分子的传感平台，[21,22] 或作为

光热加热源。[23] 本研究分析了此类纳米物体的等离激元特性，并揭示了相应的等离激元阻尼机制；结果还表明，这些发现与有限元法（FEM）的仿真结果高度吻合。随后，我们以归一化信噪比为指标，将该方法的性能与其他先进的单分子和粒子技术进行了比较，展示了纳米力学光热光谱显微术凭借优异信噪比所具备的能力。

实验方法

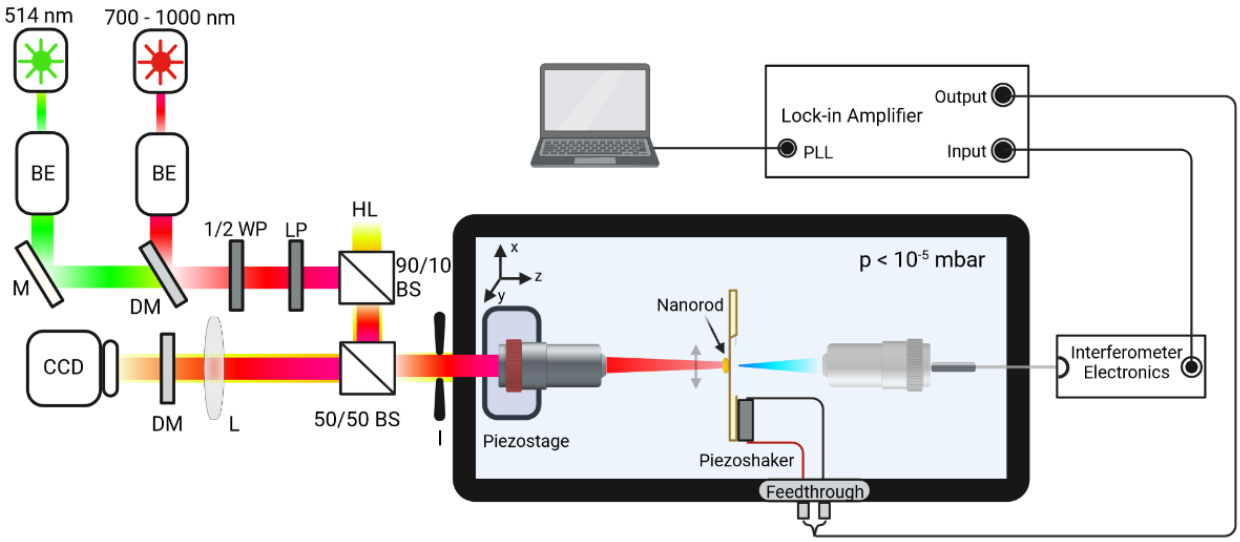


图1：运行装置示意图。鼓式谐振器在真空（$p < 10^{-5}\ mbar$）中由压电激振器驱动。通过法布里-珀罗干涉仪（蓝色激光器）读取位移。干涉信号经过处理后发送至锁相放大器，由其记录频率。扫描激光器（红色和绿色）通过纳米棒的等离激元激发产生光热信号。BE：扩束器。BS：分束器。CCD：电荷耦合器件相机。DM：二向色镜。I：光阑。L：透镜。LP：线偏振片。HL：卤素灯。M：反射镜。WP：波片。

厚度为 50 nm 的纳米光机鼓式谐振器在室温和高真空条件（$p < 10^{-5}$ mbar）下运行，以降低空气阻尼并消除对流造成的热耗散。[7] 谐振器由放置在样品架下方的压电元件驱动。纳米谐振器的位移通过法布里-珀罗干涉仪测量，内-

干涉仪（Attocube IDS3010）[24,25]（见图 1）。机械共振频率采用锁相环（PLL）跟踪方案记录（HF2LI，Zurich Instrument）。

该运行装置配备了波长为 513 nm 的绿光激光器（Toptica TopMode）和一台波长可在 700-1000 nm 范围内调谐的钛宝石激光器（M Square SolsTiS），用作探测光束，以光热方式激发每根纳米棒的纵向（局域表面等离激元共振，LSPR）和横向等离激元共振（横向表面等离激元共振，TSPR）。事实上，每当其中一台激光器扫过鼓膜中央区域并照射到样品时，相应的光吸收都会导致局部升温，从而降低纳米谐振器的应力，最终产生可检测的共振频率偏移。[7,12,15]

扫描激光探针采用长工作距离的 50 倍物镜（近红外范围内，数值孔径为 $= 0.42$，M Plan Apo NIR，Mitutoyo；可见光范围内，数值孔径为 $= 0.55$，M Plan Apo，Mitutoyo）。通过光路中的线偏振片控制激光的偏振角。采用闭环压电纳米定位台（PiMars，Physikinstrumente）实现光栅扫描。分析物取样通过旋涂完成：将含有纳米棒的稀释溶液滴加到谐振器上；此前，溶液已通过孔径为 200 nm 的聚四氟乙烯膜注射器过滤器（Acrodisc，Sigma-Aldrich）过滤，以避免颗粒团聚。如前所示，[7] 基于纳机电系统的光热传感能够测量样品的纯光吸收，从而全面表征其吸收截面

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{P_{abs}}{I_0}, \tag{1}$$

其中，I_0 为高斯激光束的峰值辐照度，P_{abs} 为样品吸收的功率。前者是输入激光功率 P_0 的函数

$$I_0 = \frac{2P_0}{\pi r^2}, \tag{2}$$

其中，r 为光束半径，在每次测量前始终通过刀口法进行表征。[26,27] 在假设完全热化的情况下，后者可根据测得的共振频率

频移计算得出，如下所示:

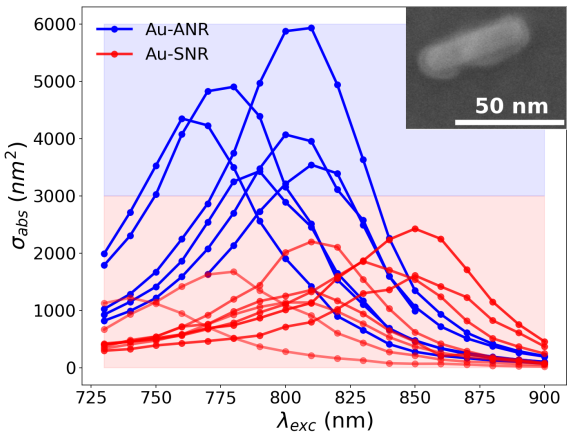
$$P_{abs} = \frac{\Delta f}{f_0 \; R_P}, \tag{3}$$

f_0 为共振频率， Δf 为频移， R_P 为相对功率响应度（W^{-1}）。

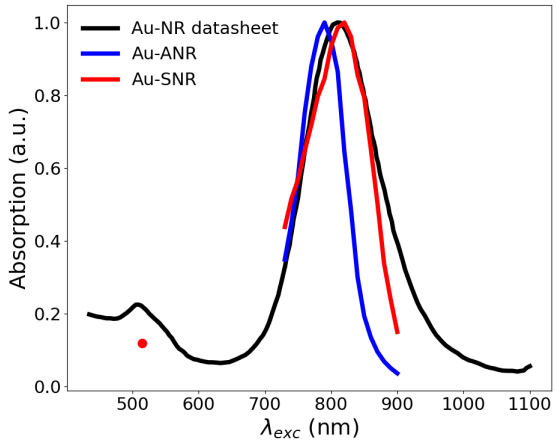
结果与讨论

本文分析的纳米棒长度约为 38–48 nm，径向直径为 9.5–11.5 nm，二氧化硅涂层厚度为 18–22 nm（Sigma-Aldrich 二氧化硅包覆金纳米棒）（图 2a，插图——为减少可能的充电效应，大多数纳米棒在顶部沉积了 10 nm 厚的金层后进行了扫描电子显微镜成像）。其在可见光和近红外范围内的光学性质由表面等离激元共振（SPR）表征，即入射光与导带电子集体运动之间的电磁耦合。[8,28] 金纳米棒主要的研究价值在于其较大的表面等离激元共振振幅和宽广的光谱可调性。[29–38]对于存在涂层的情况，其厚度不同，SPR 特征受环境影响的程度也不同。事实上，等离激元响应对周围介质十分敏感，其作用空间尺度约为纳米棒直径，即发生场增强的区域[33, 39–41] （补充信息图 S1）。在本研究中，约 20 nm 厚的二氧化硅涂层足够薄，因此 SPR 对涂层和周围介质仍保持敏感，但敏感程度有所降低。[40]

图 2a 显示了不同单个二氧化硅包覆金纳米棒（Au-SNR）的实测吸收光谱（红色曲线），以及由少数单元组成的一些聚集体（Au-ANR）的吸收光谱（蓝色曲线）。有限元电磁仿真有助于区分这两种光热响应（有关如何区分聚集体与单个纳米棒的概述，请参阅补充信息）。对于每条光谱，



(a)



(b)

图2：（a）单根纳米棒（Au-SNR，红色曲线）和小型纳米棒聚集体（Au-ANR，蓝色曲线）的实测吸收截面光谱，显示了这些样品所具有的异质性，该异质性主要由粒径分散引起。插图：单根二氧化硅包覆金纳米棒落在鼓式谐振器上的扫描电子显微镜显微图。（b）红色曲线和圆点：单根纳米棒实测吸收截面光谱的重新归一化总和（图2a）；蓝色曲线：纳米棒聚集体吸收截面的重新归一化总和；黑色曲线：数据表给出的系综平均吸收光谱。

探测光束（此处为钛宝石激光器）的偏振方向设置为使 700-900 nm 波长范围内的吸收最大。事实上，本文分析的纳米棒在约 790-830 nm 范围内呈现最大吸收（见图 2b，黑色实线），这是因为当激光偏振方向平行于其长轴时，会发生局域表面等离激元共振激发。利用纳米力学光热技术，可以研究纳米颗粒异质性，揭示系综平均测量无法提供的更多信息。此处，异质性主要源于颗粒的尺寸分散，如供应商所述，[42] 并且同时与局域表面等离激元共振光谱位置 λ_{LSPR} 和吸收截面幅值σ_{abs}（λ_{LSPR}）有关。此外，后者强烈依赖于基底，具体而言，取决于基底的厚度和光学性质（见图 3；更多细节见补充信息）。

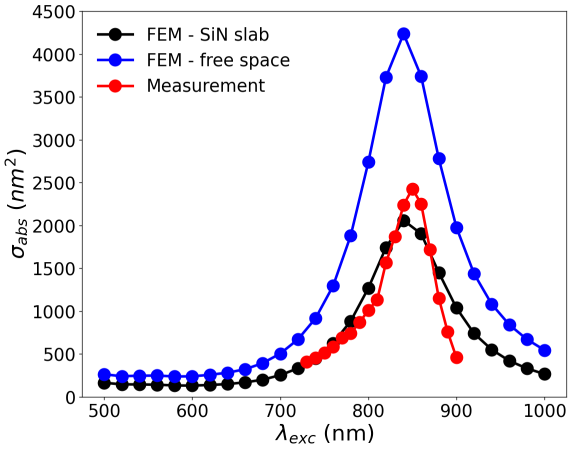
图 2b 中的红色实线表示单个纳米棒（图 2a 中的 Au-SNR）响应的相应重新归一化总和，与数据表所示的参考光谱（黑色实线）非常吻合，重现了典型的系综平均吸收光谱。[29,31] 测得系综 Au-SNR 的波长为 λ_{LSPR} 809 nm，接近标称值 808 nm。[42] 图 2b 还显示了仅考虑纳米棒聚集体（Au-ANR，蓝色实线）响应时的重新归一化光谱。从该光谱中提取的 Au-ANR 波长为 786 nm，相较于 Au-SNR 波长蓝移了 2.8%。正如 Jain 等人所示，[43] 当两个或更多单元以并排取向组装，且偏振方向平行于其长轴时，纳米棒聚集体会发生这种蓝移。作者报告称，蓝移幅度取决于相关纳米棒之间的间距、其长径比、相对取向角以及所考虑的单元数量。对于图 2 中的光谱分布（蓝色曲线），我们认为这些信号源自并排组装的纳米棒聚集体。

还以 513 nm 的波长对单个纳米棒进行了测量，以激发 TSPR（图 2b 中的红点）。正如预期，由于横向局域

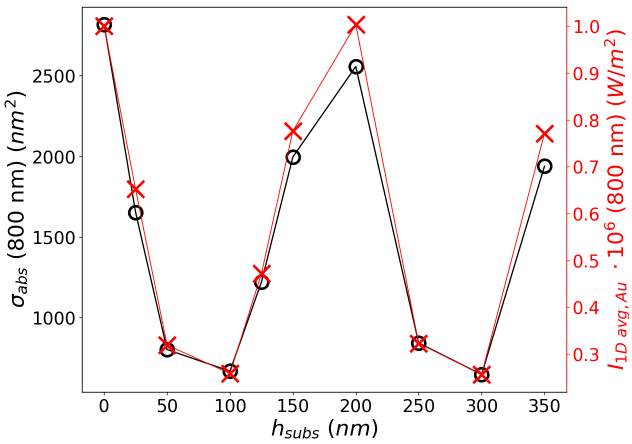
等离激元共振与电子带间跃迁发生重叠，而金中的电子带间跃迁约在 2.4 eV 开始出现，因此该波长下的吸收比 LSPR 小约一个数量级，[44–46] 最终导致等离激元阻尼增强。

图 3a 聚焦于单根纳米棒的纳米机械光热谱（红点）。该样品在 $\lambda \approx 840$ nm 处具有最大吸收，截面为 $\sigma_{abs} \approx 2.5 \cdot 10^{-15}\ m^2$，与文献报道的结果接近。[32–34] 将测量结果与有限元法模拟（图 3a 中的黑点和蓝点）进行比较，发现与数据（黑点）吻合良好。事实上，有限元法方法可用于评估任意形状粒子的吸收和散射截面。[47–53]对于这根纳米棒，测得的线宽约为 132 meV（以半峰全宽，即 FWHM 表示），是仅考虑电子体散射时预期值（72 meV，见补充信息）的两倍。必须考虑金核的内禀尺寸效应，例如电子-表面散射和辐射阻尼（补充信息，式 S3）。由于金纳米棒体积较小，前者对其局域表面等离激元共振线宽的影响大于后者；这与球形金纳米颗粒中观察到的情况相反。[46] 其他纳米棒也呈现出相近的 FWHM 值，进一步证实电子-表面散射是这些等离激元辅助纳米吸收体中的主要阻尼来源（补充信息，图 S3b）。

图 3a 还清楚地展示了氮化硅谐振器的存在最终如何影响所研究纳米棒的吸收截面。存在基底时的有限元法分析（黑点）能够很好地重现测得的吸收光谱，而在自由空间中、没有薄板时进行的有限元法分析则无法做到这一点（蓝点）。更确切地说，在局域表面等离激元共振波长（840 nm）处，吸收截面结果约为自由空间情况下的一半（$\approx 2 \cdot 10^{-15}\ m^2$ 存在薄板时，$\approx 4.2 \cdot 10^{-15}\ m^2$ 在空气中）。相比之下，基底的存在对局域表面等离激元共振波长和半峰全宽的影响较小（这两个量的差异均为 $\leq$ 1%）。一般而言，金属纳米颗粒下方的介电基底会屏蔽作用于等离激元振荡的电磁恢复力。这种屏蔽可以定性地建模为



(a)



(b)

图 3: （a）单根纳米棒的实测吸收截面（红点），与存在氮化硅基底时（黑点）及自由空间中（蓝点）的有限元法模拟吸收光谱对比；纳米棒尺寸为 L $=$ 48 nm、r $=$ 6nm，二氧化硅涂层厚度为 20 nm。（b）同一纳米棒在 800 nm 波长下的有限元法吸收截面（黑色空心点和实线），以及仅存在基底时金核附近的有限元法电磁强度一维平均值（红色叉号和实线），对应不同的氮化硅薄层厚度。

一种电荷数量减少的纳米颗粒图像，其电磁强度由纳米颗粒-基底间距和薄板介电常数决定。[52]20 nm 的间距（二氧化硅涂层厚度）以及低应力氮化硅相对较小的折射率（其光谱分布取自文献 54）是这种微弱效应产生的原因。[40,52] 为更好地理解氮化硅薄板所发挥的作用，我们针对不同厚度 h_{subs}，在单一波长（800 nm）下进行了有限元法模拟。

在图 3b 中，随着基底厚度增加，吸收截面呈现周期性变化。这种调制与纳米棒附近空气-氮化硅界面处强度的变化完全一致。事实上，由吸收引起的电磁损耗 Q_h 与电场强度成正比，$Q_h \propto |\mathbf{E(r)}|^2$（补充信息公式 S1）。这种强度调制源于入射电场与薄板反射光之间发生的干涉，其幅度取决于厚度和折射率。此处计算的强度值是纳米棒邻近区域内空间分布的平均值，而不包含纳米棒、仅存在基底时的情况（补充信息图 S4）。对于本研究所采用的厚度（50 nm）以及所考察的波长（730–900 nm）和氮化硅的折射率而言，薄板内部不存在干涉，这与文献 55 中的情况相同。文献 55 中，$1\ \mu m$ 厚硅悬臂梁在可见光范围内的特定波长下充当光学腔，调制沉积的 100 nm 金纳米颗粒的散射。然而，在本研究中，最相关的干涉发生在自由空间与基底之间的界面处。因此，通过控制基底的折射率和厚度，可以定制单个纳米吸收体的吸收光谱。

对于这些非球形纳米颗粒，吸收强烈依赖于偏振，这一点在图 4 和图 5 中显而易见。图 4 展示了单根纳米棒的吸收截面如何随激光偏振角变化；红点表示在接近其局域表面等离激元共振（$\lambda_{exc} = 808$ nm）处进行的纳米力学光热测量。每个数据点均通过以下方式获取：

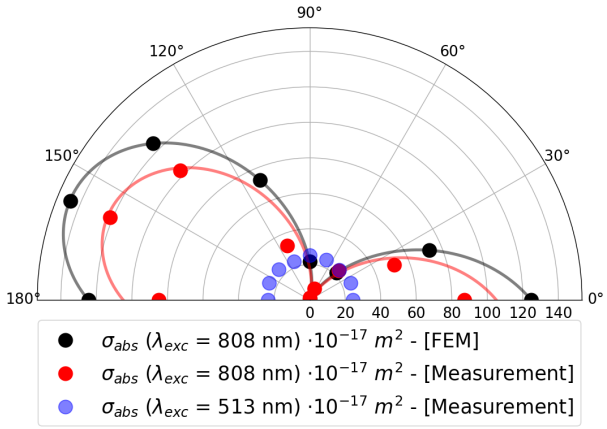


图 4：单根纳米棒在$\lambda_{exc} = 808$ nm处测得的吸收截面随偏振角变化的极坐标图（红点）。偏振方向平行于纳米棒长轴（$\theta_{pol} \approx 157.5°$）时的吸收截面与偏振方向垂直于长轴（$\theta_{pol} \approx 90°$）时的吸收截面之比约为$\sigma_{abs,\parallel}$(808 nm)/$\sigma_{abs,\perp}$(808 nm) ≈ 100。有限元法模拟结果与测量结果吻合良好（黑点）。红色和黑色实线均表示 $cos^2(\theta)$模式。蓝点表示在 $\lambda_{exc} = 513$ nm处进行的纳米机械光热测量。

使用半波片（HWP）和线偏振片，将扫描激光探针的偏振以 22.5° 为步长进行调整，同时保持激光输入功率不变。偏振方向平行于纳米棒长轴（$\theta_{pol} \approx 157.5°$）与垂直于长轴（$\theta_{pol} \approx 90°$）时的吸收截面之比约为：

$$\frac{\sigma_{abs,\parallel}(808\ nm)}{\sigma_{abs,\perp}(808\ nm)} \approx 100. \tag{4}$$

因此，这种高偏振对比度让我们得以了解通过控制入射激光偏振，在该纳米吸收体中可达到的吸收效率。平行情况下的吸收效率为$Q_{abs,\parallel} \approx 3.64$，而垂直情况下为$Q_{abs,\perp} \approx 0.03$（纳米棒的面积为 $A_{nr} \approx 3.29 \cdot 10^{-16}\ m^2$，其计算基于从有限元法模拟中提取的尺寸）。测量结果也与有限元法模拟（黑点）进行了比较，二者吻合良好。值得注意的是，测量结果遵循了预期的典型模式 $\sigma_{abs}(\lambda, \theta_{pol}) = \sigma_{abs,\parallel}(\lambda)cos^2(\theta_{pol})$。

对于理想偶极子。[29,36,56]

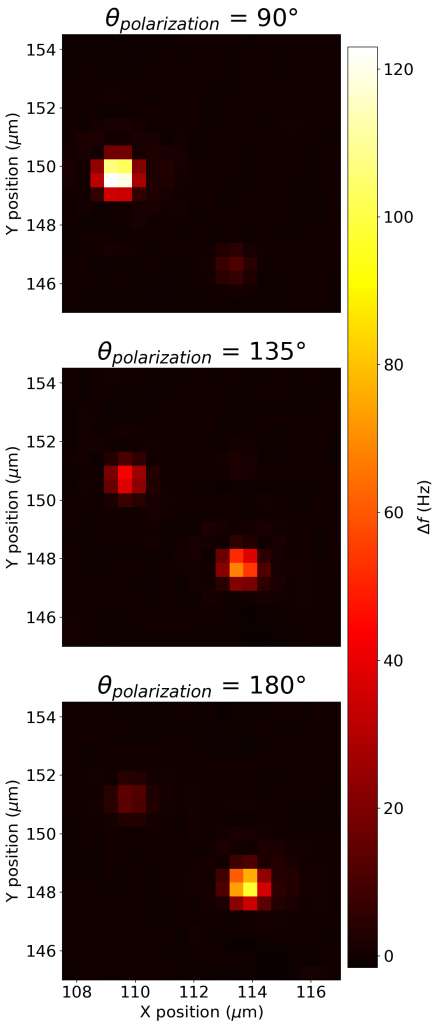


图 5：同一区域在 $\lambda_{exc} = 808$ nm 下、对应三个不同偏振角 θ_{pol}（90°、135°、180°）的二维图。两种响应分别来自两个单个纳米棒。对于相互垂直的偏振（90° 和 180°），吸收体的响应方式相反，这意味着它们彼此几乎垂直；而在中央图（$\theta_{pol} = 135°$）中，它们吸收的光量几乎相同。

作为比较，图 4 还显示了在 λ_{exc} =513 纳米处的纳米力学光热信号（蓝色圆点）。由于 TSPR 开始与金中与偏振无关的电子跃迁发生重叠，因此几乎没有偏振对比度。[44] 因此，等离激元阻尼增加，导致横向等离激元共振的吸收强度小于纵向等离激元共振的吸收强度。

纳米机械光热光谱显微术还可以精确确定不同纳米吸收体在基底上的取向，如图 5 所示。在鼓式谐振器上，对于三个不同偏振角 θ_{pol} （90°、135°、180°）的同一区域，在 $\lambda_{exc} = 808$ nm 处采集了二维图谱。两个响应分别来自两个单个纳米棒，其吸收幅度随激光偏振而变化。重点关注两个相互垂直的偏振方向 90° 和 180°，可以发现两个吸收体的表现恰好相反，这意味着它们彼此几乎垂直；而在中心情形（$\theta_{pol} = 135°$）下，它们吸收的光量几乎相同。因此，纳米机械光热光谱显微术可用于分析更复杂的光学特征，既适用于纳米棒，也适用于更奇特的结构，例如金属纳米粒子中的等离激元辅助光学手性。[37,57,58]

最后，为了进一步凸显与其他无标记单颗粒和分子光谱显微技术相比，纳米机械光热光谱显微术所具备的优势，以下列方式对不同方法的信噪比进行比较：[59]

$$Norm.SNR = \frac{SNR_{exp}}{SNR_0} \frac{P_{heat,0}}{P_{heat,exp}} \sqrt{\frac{\tau_{m,0}}{\tau_{m,exp}}}. \tag{5}$$

为确保完整性，公式 5 除了考虑信噪比本身，也考虑了所研究样品的吸收功率 P_{heat} 以及实验的时间常数τ_m。用于归一化的三个量的参考值（以下标 0标记）对应于图 3&4 中单个纳米棒所得的数值。计算结果绘于图 6，其中采用了从所列参考文献中提取的实验值（所用数值见补充信息）。[3,7,17–19,31,36,56,60,61]

不同颜色对应不同的技术（见图注）。值得注意的是，文献7中的纳米机械光热方法（第一个红色空心圆）具有最高的信噪比，其次是采用近临界氙[18,19] 的光热对比显微术以及本研究。更具体地说，本研究与文献7之间相差两个数量级，原因在于纳米光机械谐振器的预应力不同。在文献7中，利用氧

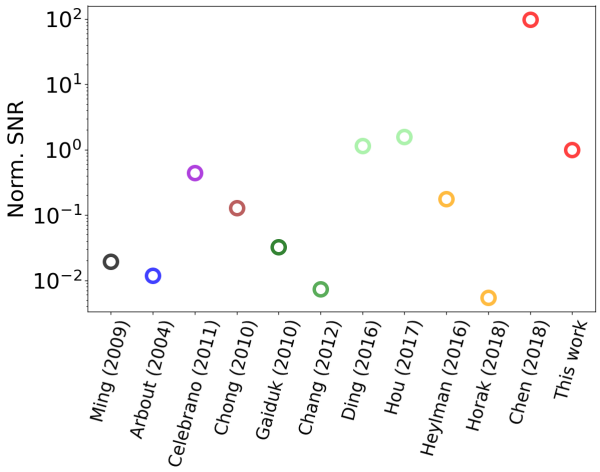


图6：不同单分子吸收传感技术之间的信噪比（SNR）比较。黑色：紫外-可见消光；[56] 蓝色：空间调制光谱术；[60] 紫色：消光显微术结合平衡探测；[3] 棕色：基态耗尽显微术；[5] 深绿色：采用甘油的光热对比显微术（PCM）；[16]绿色：采用热致液晶5CB的PCM；[17] 浅绿色：采用近临界氙的PCM；[18,19] 橙色：光学微谐振器；[36,61] 红色：纳米机械光热显微术。[7]

等离子体处理来降低谐振器的应力，旨在提高其相对功率响应度 R_P，以检测单个Atto 633分子。本文中，由于用于纳米棒检测的谐振器已经具有很高的灵敏度，因此无需进一步降低其应力。尽管如此，本研究仍展示了纳米机械光热光谱显微术相较于各种无标记吸收技术的卓越能力。

结论

总之，利用纳米力学光热光谱学与显微术，测量并定量表征了近红外范围内单个二氧化硅包覆金纳米棒的光学吸收截面，同时阐明了其偏振特性。采用这种以基底作为温度传感器的方法，可以揭示纳米吸收体性质的变化，从而探究这类复杂系统中潜藏的异质性，以及它们之间的相互耦合；这也开辟了一个广阔且独立的研究领域。

此外，研究还表明，这些纳米棒一方面存在显著的等离激元电子-表面散射，与体散射共同导致其局域表面等离激元共振展宽；另一方面则表现出数百量级的强偏振对比度。研究还考察了氮化硅薄板与纳米棒之间的相互作用，发现这种作用会调制整个所考察光谱范围内的吸收强度，同时对等离激元共振能量及其展宽影响较弱。这一结果强调，在所有使用支撑体进行光谱测量的实验中，都应考虑基底的影响。

本研究主要展示了纳米机械光热近红外光谱显微术在定位单个纳米颗粒、获取其等离激元光谱以及分辨其偏振特性方面的能力，进一步加深了我们对纳米尺度光与物质相互作用的理解。对不同无标记单分子技术的比较表明，纳米机械光热传感在实验设置和测量流程较为简单的情况下，具有更高的信噪比。

可获取的补充信息

以下文件可免费获取。

- 补充信息：有限元法模拟详情（计算方法、金的介电函数模型）、局域表面等离激元共振线宽（测量与建模）、有限元法基底分析、包含用于信噪比比较的所有参数的表格（PDF）

致谢

作者感谢 Sophia Ewert 和 Patrick Meyer 在器件制造方面提供的帮助，并感谢 Sophia Ewert 在扫描电子显微术方面给予的协助。作者还感谢 Hendrik Kähler 和 Andreas Kainz 就有限元法开展的富有成果的讨论。此外，作者感谢 Johannes Hiesberger、Paolo Martini 和 Niklas Luhmann 就实验装置进行的有益讨论。最后，K.K. 感谢 BioRender 提供的插图软件。本研究得到欧洲研究理事会通过欧盟地平线2020年研究与创新计划（资助协议编号：716087-PLASMECS）的支持。

参考文献

(1) Moerner, W. E. 观点：单分子研究31年：下一步是什么？《纳米快报》**2020年**，*20*，8427–8429。

(2) Arroyo, J. O.; Kukura, P. 用于单分子检测、成像和光谱学的非荧光方案。*Nature Photonics* **2016年**，*10*，11–17。（3）Celebrano, M.; Kukura, P.; Renn, A.; Sandoghdar, V. 通过光吸收进行单分子成像。*Nature Photonics* **2011年**，*5*，95–98。（4）Priest, L.; Peters, J. S.; Kukura, P. 基于散射的光学显微术：从金属纳米颗粒到单个蛋白质。*Chemical Reviews* **2021**，*121*，11937–11970。

(5) Chong, S.; Min, W.; Xie, X. S. 基态耗尽显微术：室温下单分子光吸收的检测灵敏度。*Journal of PhysicalChemistry Letters* **2010年**，*1*，3316–3322。

(6) Adhikari, S.; Spaeth, P.; Kar, A.; Baaske, M. D.; Khatua, S.; Orrit, M. 光热

显微术：成像单个纳米颗粒和单分子的光吸收。*ACS Nano* **2020年**，*14*，16414–16445。

(7) Chien, M. H.; Brameshuber, M.; Rossboth, B. K.; Schütz, G. J.; Schmid, S. 基于纳米机械光热传感的单分子光吸收成像。《美国国家科学院院刊》**2018**，*115*，11150–11155。

(8) Bohren, C. F.; Huffman, D. R.小颗粒对光的吸收与散射；Wiley，1983；第530页。

(9) Baffou, G.; Quidant, R. 热等离激元学：利用金属纳米结构作为纳米级热源。《激光与光子学评论》**2013年**，*7*，171–187。

(10) Langer, J. 等。表面增强拉曼散射的现状与未来。*ACS Nano***2020年**，*14*，28–117。

(11) Pienpinijtham, P.; Kitahama, Y.; Ozaki, Y. 过去二十年来针尖增强拉曼散射的发展及其近年面临的挑战。纳米尺度 **2022年**, *14*, 5265–5288.

(12) Schmid, S.; Wu, K.; Larsen, P. E.; Rindzevicius, T.; Boisen, A. 利用纳米力学弦式谐振器对单个等离激元纳米结构进行低功率光热探测。《纳米快报》 **2014年**, *14*, 2318–2321.

(13) Ramos, D.; Malvar, O.; Davis, Z. J.; Tamayo, J.; Calleja, M. 单个金纳米颗粒的纳米力学等离激元光谱学。《纳米快报》 **2018**, *18*, 7165–7170.

(14) Chien, M.-H.; Shawrav, M. M.; Hingerl, K.; Taus, P.; Schinnerl, M.; Wanzenboeck, H. D.; Schmid, S. 通过纳米力学扫描吸收显微术分析直写等离激元金结构中的碳含量。《应用物理学杂志》2021年，129，063105。

(15) Larsen, T.; Schmid, S.; Villanueva, L. G.; Boisen, A. 使用微机械谐振器对单个纳米颗粒样品进行光热分析。*ACS Nano* **2013年**, *7*, 6188–6193。

(16) Gaiduk, A.; Yorulmaz, M.; Ruijgrok, P.; Orrit, M. 通过光热对比实现单分子吸收的室温检测。*Science* **2010年**, *330*, 353–356.

(17) Chang, W. S.; Link, S. 利用热致性液晶提高单粒子光热成像的灵敏度。*Journal of Physical Chemistry Letters* **2012年**, *3*, 1393–1399.

(18) Ding, T. X.; Hou, L.; Meer, H. V. D.; Alivisatos, A. P.; Orrit, M. 近临界氙中光热显微术灵敏度提升数百倍。*Journalof Physical Chemistry Letters* **2016年**, *7*, 2524–2529。

(19) Hou, L.; Adhikari, S.; Tian, Y.; Scheblykin, I. G.; Orrit, M. 单个共轭聚合物聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-亚苯基乙烯撑] (MEH-PPV)分子的吸收与量子产率。《纳米快报》**2017年**, *17*, 1575–1581。

(20) Wang, Y.; Adhikari, S.; van der Meer, H.; Liu, J.; Orrit, M. 近临界 CO 2 中光热信号的千倍增强。*The Journal of Physical ChemistryC* **2023年**, *127*, 3619–3625。

(21) Cao, J.; Sun, T.; Grattan, K. T. 基于金纳米棒的局域表面等离激元共振生物传感器：综述。*Sensors and Actuators, B: Chemical* **2014年**, *195*, 332–351。

(22) Nooteboom, S. W.; Wang, Y.; Dey, S.; Zijlstra, P. 使用 DNA-PAINT显微术进行实时界面纳米测温。*Small* **2022年**, *18*。

(23) Shukla, N.; Singh, B.; Kim, H. J.; Park, M. H.; Kim, K. 利用金纳米棒平台进行联合化疗与光热治疗以治疗癌症。*Particle and Particle Systems Characterization* **2020年**, *37*.

(24) Thurner, K.; Braun, P. F.; Karrai, K. 用于长距离位移传感的法布里-珀罗干涉法。《科学仪器评论》**2013年**, *84*.

(25) Thurner, K.; Quacquarelli, F. P.; Braun, P.-F.; Savio, C. D.; Karrai, K. 光纤距离传感干涉法。《应用光学》**2015年**, *54*, 3051。

(26) Khosrofian, J. M.; Garetz, B. A. 通过直接反演刀口数据测量高斯激光束直径。《应用光学》**1983**, *22*, 3406–3410。

(27) Marshall, W. J. 测量激光束直径的两种方法。《激光应用杂志》**2010年**, *22*, 132–136。

(28) Maier, S. A. 《等离激元学：基础与应用》；施普林格，2007年；第223页。

(29) Muskens, O. L.; Bachelier, G.; Fatti, N. D.; Vallée, F.; Brioude, A.; Jiang, X.; Pileni, M. P. 单根金纳米棒的定量吸收光谱学。《物理化学杂志 C》**2008**, *112*, 8917–8921。

(30) Myroshnychenko, V.; Rodríguez-Fernández, J.; Pastoriza-Santos, I.; Funston, A. M.; Novo, C.; Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M.; de Abajo, F. J. G. 金纳米颗粒光学响应的建模。《化学会评论》**2008年**, *37*,1792–1805.

(31) Chang, W. S.; Ha, J. W.; Slaughter, L. S.; Link, S. 等离激元纳米棒吸收体作为方向传感器。美国国家科学院院刊**2010年**, *107*,2781–2786.

(32) Chen, Y. S.; Frey, W.; Kim, S.; Kruizinga, P.; Homan, K.; Emelianov, S. 二氧化硅包覆金纳米棒作为光声信号纳米放大器。《纳米快报》**2011年**, *11*, 348–354.

(33) Davletshin, Y. R.; Lombardi, A.; Cardinal, M. F.; Juvé, V.; Crut, A.; Maioli, P.; Liz- Marzán, L. M.; Vallée, F.; Fatti, N. D.; Kumaradas, J. C. 金纳米棒光学响应的环境效应定量研究。*ACS Nano* **2012年**, *6*, 8183–8193。

(34) Crut, A.; Maioli, P.; Fatti, N. D.; Vallée, F. 单个纳米物体的光吸收和散射光谱学。《化学会评论》 **2014年**，*43*，3921–3956。

(35) Zilli, A.; Langbein, W.; Borri, P. 通过透射与散射显微光谱的关联测量，定量测定单个纳米物体的光学截面。*ACS Photonics* **2019年**，*6*，2149–2160。

(36) Heylman, K. D.; Thakkar, N.; Horak, E. H.; Quillin, S.C.; Cherqui, C.; Knapper, K.A.; Masiello, D. J.; Goldsmith, R. H. 光学微腔作为单颗粒吸收光谱仪。*Nature Photonics* **2016年**，*10*，788–795。

(37) Rangacharya, V. P.; Wu, K.; Larsen, P. E.; Thamdrup, L. H. E.; Ilchenko, O.; Hwu, E. T.; Rindzevicius, T.; Boisen, A. 利用微弦谐振器定量测定单个等离激元纳米颗粒及纳米颗粒二聚体的光吸收。*ACSSensors* **2020年**，*5*，2067–2075。

(38) Brioude, A.; Jiang, X. C.; Pileni, M. P. 金纳米棒的光学性质：由实验支持的离散偶极子近似模拟。*Journal of Physical Chemistry B* **2005年**，*109*，13138–13142。

(39) Liz-Marzán, L. M.; Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I. 金纳米棒的等离激元特性：生物传感方面的考量。《用于医学与生物学的纳米材料》。Dordrecht，2008年；第103–111页。

(40) Lioi, D. B.; Izor, S. N.; Varshney, V.; DeJarnette, H. M.; Derosa, P. A.; Kennedy, W. J. 包覆金纳米棒介电环境的有效介质近似。*Optical Materials Express* **2022年**，*12*，3577。

(41) Tian, L.; Chen, E.; Gandra, N.; Abbas, A.; Singamaneni, S. 金纳米棒作为等离激元纳米传感器：距离依赖的折射率灵敏度。*Langmuir* **2012年**, *28*, 17435–17442。

(42) 金纳米棒——直径 10 nm，二氧化硅包覆，吸收/808 nm，分散于 H2O 中。Sigma-Aldrich，PRD.0.ZQ5.10000047270。

(43) Jain, P. K.; Eustis, S.; El-Sayed, M. A. 纳米棒组装体中的等离激元耦合：光学吸收、离散偶极近似仿真与激子耦合模型。*Journal of Physical Chemistry B* **2006年**，*110*，18243–18253。

(44) Johnson, P.; Christy, R. 贵金属的光学常数。Phys. Rev. B 6(12)，4370–4379（1972）。《物理评论*B*》 **1972年**，*1318*，4370–4379。

(45) Kolwas, K.; Derkachova, A. 金和银中的带间跃迁对传播型与局域表面等离激元动力学的影响。*Nanomaterials* **2020年**，*10*，1–27。

(46) Sönnichsen, C.; Franzl, T.; Wilk, T.; von Plessen, G.; Feldmann, J.; Wilson, O.; Mul- vaney, P. 金纳米棒中等离激元阻尼的大幅降低。*Physical ReviewLetters* **2002**，*88*，774021–774024。

(47) Parsons, J.; Burrows, C. P.; Sambles, J. R.; Barnes, W. L. 用于模拟电磁辐射被金属纳米结构散射的技术比较。《现代光学杂志》**2010年**, *57*, 356–365.

(48) Loke, V. L.; Huda, G. M.; Donev, E. U.; Schmidt, V.; Hastings, J. T.; Mengüç, M. P.; Wriedt, T. 离散偶极子近似与其他建模方法在金纳米球等离激元响应中的比较。应用物理 *B*：激光与光学**2014年**，*115*，237–246。

(49) Nima, Z. A.; Davletshin, Y. R.; Watanabe, F.; Alghazali, K. M.; Kumaradas, J. C.; Biris, A. S. 双金属金核银壳纳米棒在表面增强拉曼光谱中的性能。*RSC Advances* **2017年**, *7*, 53164–53171.

(50) Grand, J.; Ru, E. C. L. 纳米颗粒电磁散射精确有限元计算的实践实现。*Plasmonics* **2020年**, *15*, 109–121.

(51) Núñez-Leyva, J. M.; Kolosovas-Machuca, E. S.; Sánchez, J.; Guevara, E.; Cuadrado, A.; Alda, J.; González, F. J. 金纳米棒形貌的计算与实验分析：光谱吸收与局域场增强。《纳米材料》**2021年**, *11*。

(52) Knight, M. W.; Wu, Y.; Lassiter, J. B.; Nordlander, P.; Halas, N. J. 基底至关重要：相邻介电体对单个等离激元纳米颗粒的影响。《纳米快报》**2009年**, *9*, 2188–2192。

(53) https://www.comsol.com/model/scatterer-on-substrate-14699。

(54) Philipp, H. R. 氮化硅的光学性质。*Journal of The ElectrochemicalSociety* **1973年**, *120*,295。

(55) Kosaka, P. M.; Pini, V.; Ruz, J. J.; Silva, R. A. D.; González, M. U.; Ramos, D.; Calleja, M.; Tamayo, J. 使用混合机械与光等离激元纳米传感器检测血清中的癌症生物标志物。《自然·纳米技术》**2014年**，*9*，1047–1053。

(56) Ming, T.; Zhao, L.; Yang, Z.; Chen, H.; Sun, L.; Wang, J.; Yan, C. 单根金纳米棒上等离激元增强荧光的强偏振依赖性。《纳米快报》**2009年**，*9*，3896–3903。

(57) Spaeth, P.; Adhikari, S.; Le, L.; Jollans, T.; Pud, S.; Albrecht, W.; Bauer, T.; Caldarola, M.; Kuipers, L.; Orrit, M. 使用光热成像测量单个金属纳米颗粒的圆二色性。《纳米快报》**2019年**，*19*，8934–8940。

(58) Spaeth, P.; Adhikari, S.; Heyvaert, W.; Zhuo, X.; García, I.; Liz-Marzán, L. M.; Bals,S.; Orrit, M.; Albrecht, W. 与电子断层成像相关的单个手性金

纳米颗粒的光热圆二色性测量。*ACS Photonics* **2022年**，*9*，3995–4004。

(59) Goldsmith R.，《光学微腔作为单分子光谱仪》。https://home.uni-leipzig.de/~physik/sites/photothermal-webinar/ randall-goldsmith/.

(60) Arbouet,A.; Christofilos,D.; Fatti, N. D.; Vallée, F.; Huntzinger, J. R.; Arnaud, L.; Billaud, P.; Broyer, M. 单金属团簇光吸收的直接测量。*Physical Review Letters* **2004年**，*93*。

(61) Horak, E. H.; Rea, M. T.; Heylman, K. D.; Gelbwaser-Klimovsky, D.; Saikin, S. K.; Thompson, B. J.; Kohler, D. D.; Knapper, K. A.; Wei, W.; Pan, F.; Gopalan, P.; Wright, J. C.; Aspuru-Guzik, A.; Goldsmith, R. H. 通过单颗粒微谐振器光谱学探索聚合物中的电子结构与有序性。《纳米快报》**2018**,*18*, 1600–1607.

arXiv:2305.05287v2 [physics.optics] 5 Jul 2023

补充信息：单个纳米棒的纳米机械光热近红外光谱显微术

Kostas Kanellopulos、Robert G. West 和 Silvan Schmid*

传感器与执行器系统研究所，维也纳工业大学，*Gusshausstrasse 27-29，1040 Vienna，Austria*。

电子邮箱：silvan.schmid@tuwien.ac.at

纳米棒有限元法仿真

采用商用有限元法软件 COMSOL Multiphysics（COMSOL Inc.，美国马萨诸塞州伯灵顿），版本 5.5，建立了位于氮化硅基底上的二氧化硅包覆金纳米棒的有限元模型。纳米棒的形状根据扫描电子显微镜测量结果提取，每个单独的纳米棒均模拟为长度为 L_{nr}、半径为 r_{nr}的圆柱体，其两端由半径相同的半球形端帽封闭（见图 S1）。[1] 因此，对于纳米棒的金核，在测量结果与仿真结果之间进行比较时，唯一需要改变的参数是长度 L_{nr} 和半径 r_{nr}。值得一提的是，对于长椭球体，长径比在确定纵向 SPR 的波长λ_{SPR}和振幅 σ_{abs}（λ_{SPR}）方面起着核心作用。[2]

有限元法仿真使用全场公式和散射场公式分两个连续步骤，解析所定义物理域上的电磁场空间分布，**E(r)**。[5,6] 第一步，在不存在纳米棒的情况下，使用全场公式计算入射电磁

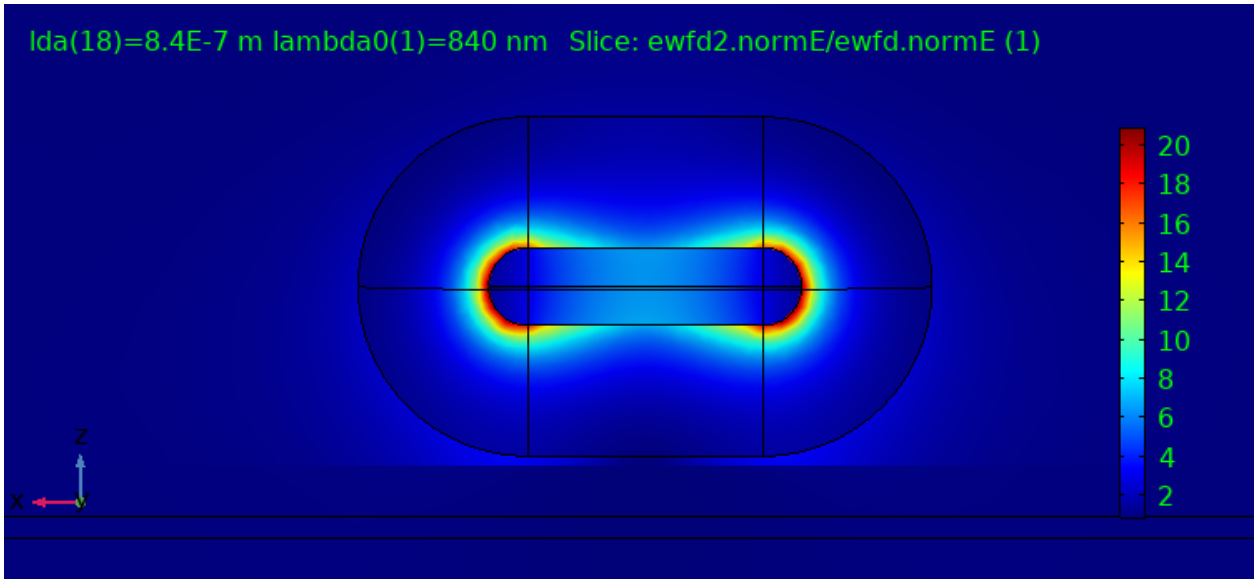


图 S1：假设激光束的波长为 $\lambda = 840$ nm，且偏振方向平行于纳米棒长轴时模拟得到的场增强。场增强发生在纳米棒半球形端帽周围的区域，其范围与粒子直径相当。[3,4]

平面波与基底之间的相互作用。将入射电场设置为平行于纳米棒的长轴。随后将该仿真的结果作为第二步的输入背景电场，在第二步中利用散射场公式计算纳米棒内部的总电场及其相应的吸收截面。采用完美匹配层（PML）以避免仿真域边界处的人工反射，并使其充当各向异性吸收层。对PML和网格设置参数进行优化后，在自由空间中，球形金纳米颗粒的结果与米氏理论对吸收截面和散射截面的预测均表现出非常好的一致性。在图S1中绘制了纳米棒及其周围区域的电场增强，显示对于一阶局域表面等离激元共振，电场会强烈集中在纳米棒的尖端，从而形成所谓的热点。计算出电磁场后，通过对由电阻损耗导致的吸收功率密度 Q_h在纳米棒体积 V_{NP} （包括金核本身及其二氧化硅涂层）内进行积分，得到纳米棒的吸收截面，

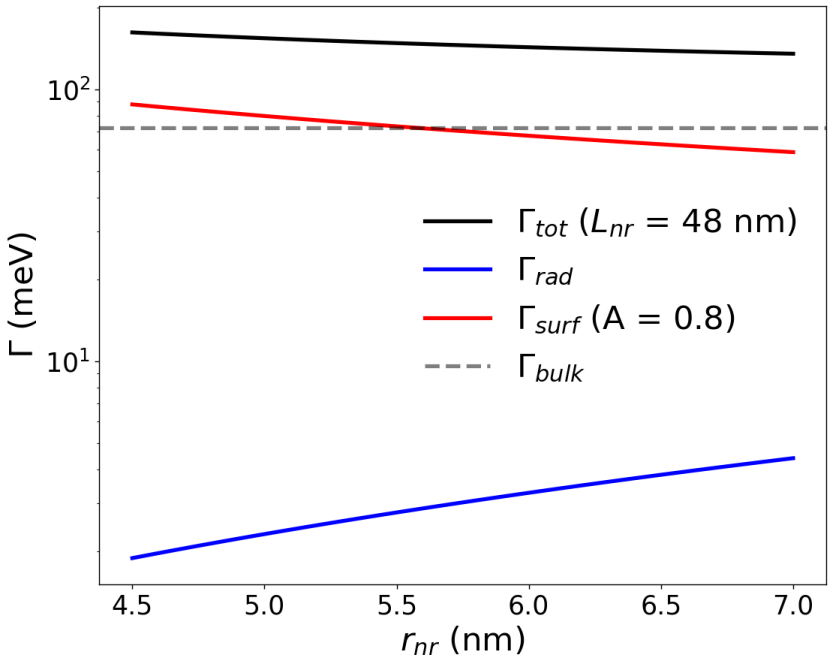


图 S2：导致纳米棒局域表面等离激元共振展宽的阻尼机制解析模型。 Γ_{bulk} 表示平均体相类电子散射速率（灰色虚线）； Γ_{surf} 表示电子-表面散射速率（红色实线）； Γ_{rad} 表示辐射阻尼（蓝色实线）。黑色实线表示总体阻尼 Γ_{tot}，即三种贡献之和。电子-体相散射和表面散射是等离激元阻尼的主要来源，而辐射阻尼小了近两个数量级。

并将其除以入射平面波光强 I_0:[7]

$$\sigma_{abs}(\omega) = \frac{1}{I_0} \iiint_{V_{NP}} \frac{1}{2}\omega\epsilon_0 Im(\epsilon_{NR}(\omega, \mathbf{r}))|\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 \, d\mathbf{r} \tag{S1}$$

ϵ_0 是真空介电常数， $Im(\cdot)$是作用于介电函数的虚部算符。金核的介电响应以金的块体值 ϵ_{bulk} （取自文献 8）为基础，并通过校正将固有尺寸效应考虑在内。这里，在金属核的整体复介电函数中同时引入了电子-表面散射和辐射阻尼 ϵ_{NR}:

$$\epsilon_{NR}(\omega, L_{eff}) = \epsilon_{bulk} + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_0} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega(\gamma_0 + \frac{Av_F}{L_{eff}} + \frac{\eta V}{\pi})}. \tag{S2}$$

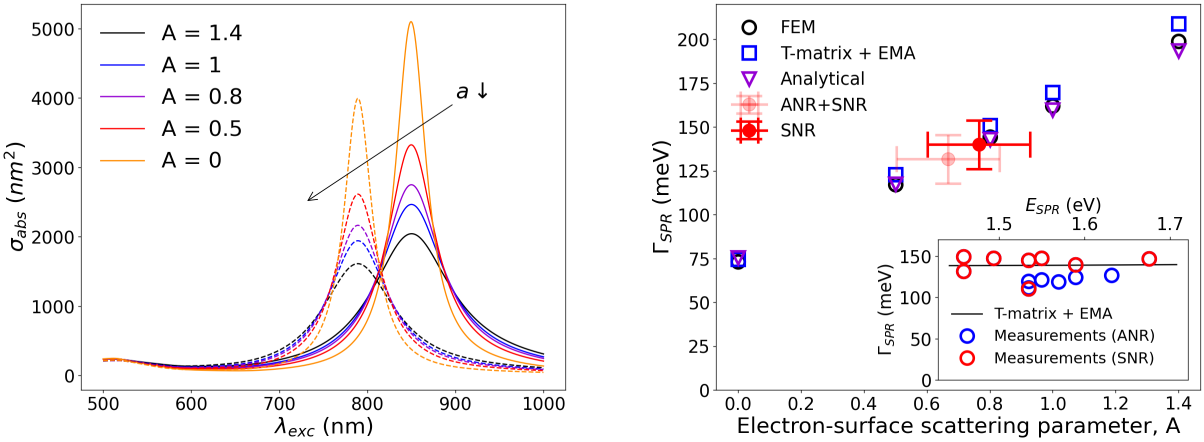
这里， γ_0 表示金的类块体电子散射速率； v_F 表示电子费米速度；A 是与电子表面散射细节相关的无量纲参数； L_{eff} 是受限于表面的电子平均自由程，取决于纳米棒的尺寸。[3,9] 最后，V 是纳米棒体积， η 表示有效辐射阻尼速率。[9] 因此，局域表面等离激元共振的最终展宽可建模为:

$$\Gamma_{tot} = \Gamma_{bulk} + \Gamma_{surf} + \Gamma_{rad} \tag{S3}$$

其中 $\Gamma_{bulk} = \gamma_0$, $\Gamma_{surf} = Av_F/L_{eff}$和 $\Gamma_{rad} = \eta V/\pi$。参数 A 是另一个自由度，用于比较测量结果与仿真结果。对于此处研究的特定尺寸，辐射阻尼比表面和体积贡献小近两个数量级（见图 S2）。这是由于与尺寸相同的金纳米颗粒相比，纳米棒的体积较小；对于这些金纳米颗粒，当半径为 > 30 nm 时，辐射阻尼开始成为主要的阻尼机制。还值得注意的是，一方面，对于固定的 A 值和纳米棒长度，在可用的取值范围内，总阻尼对纳米棒半径的依赖性较弱。另一方面，对于一组固定尺寸，

等离激元线宽对表面散射参数 A 表现出很强的依赖性（见下一节）。

局域表面等离激元共振线宽及单个纳米棒与聚集体之间的差异



(a) (b)

图 S3：（a）采用 T矩阵法结合有效介质近似（EMA）计算得到的局域表面等离激元共振吸收光谱，其中参数 A 取不同值，对应两种不同的长径比 a （3.5，虚线；4，实线）。（b）以下各模型中局域表面等离激元共振线宽对参数 A 的依赖关系：解析模型（式（S3），空心深紫色倒三角）；有限元法（FEM），空心黑色圆圈；T矩阵法结合 EMA，空心蓝色方块；测量得到的线宽均值及标准差，其中单根纳米棒对应红色圆点，单根纳米棒与聚集体对应浅红色圆点。插图：T矩阵法计算得到的线宽（黑色实线）以及单根纳米棒（空心红点）和聚集体（空心蓝点）的测量线宽随局域表面等离激元共振能量的变化关系。

测量纳米棒的局域表面等离激元共振，并量化其线宽。随后，将这些数值与上述公式（S3）中引入的解析模型、有限元法模拟以及采用有效介质近似（EMA）的T矩阵法[10]进行比较；后两者均针对有限元法分析中所用的同一纳米棒形状进行[11] 。我们认为，此处使用的最后一种方法并不能充分解释纳米棒的局域表面等离激元共振。

主文中分析的共振（针对这些共振进行了有限元法模拟），但它有助于以一种简单的方式理解吸收光谱如何随电子-表面散射而变化，并区分单根金纳米棒与由两个或更多纳米吸收体组成的聚集体。与有限元法一样，T矩阵法需要将金的材料参数作为输入（其建模方式与有限元法中采用公式（S2）的方式完全相同）。二氧化硅涂层通过考虑纳米棒周围介质的有效介电函数来计入，Lioi等人也是如此处理的。[11] 图 S3a显示了对于两种不同长径比$a = L_{nr}/(2\ r_{nr})$（虚线为3.5，实线为4），局域表面等离激元共振在多大程度上取决于表面散射参数A。值得注意的是，当参数值从0（体材料加辐射阻尼）变为0.5时，在两种情况下都可以观察到吸收峰的显著降低 $\sigma_{abs}(\lambda_{SPR})$（降低35%）。A值越高，吸收峰越低。同样值得注意的是，随着纳米棒长径比的降低 a，局域表面等离激元共振能量发生蓝移，[12] 从而增大等离激元辅助共振与带间跃迁之间的重叠，最终导致在相同电子-表面散射值下，整体吸收截面降低。本研究测得的等离激元线宽约在110至150 meV之间，这意味着必须考虑电子-表面散射。通过将解析模型应用于测得的等离激元共振，可以为每次测量提取一个A值，其范围为0.4至0.9，如图 S3b所示。这种分布可能是由于二氧化硅涂层的不均匀分布，以及金核本身的表面缺陷所致。有趣的是，线宽随参数A的变化呈线性关系（蓝色空三角），从而可以对实验值进行简单评估。在有限元法模拟（黑色空圆点）和T矩阵法（蓝色空方块）中也观察到了相同的行为。图中还再次显示，与T矩阵法相比，有限元法与解析模型具有更好的匹配，进一步证明了有限元法方法的优越性。浅红色圆点表示测得线宽的平均值（图 S3b，插图），同时考虑了单根金纳米棒和聚集的纳米吸收体。

纳米棒，以及分别针对线宽本身和参数 A 计算出的标准差，展示了所得数值的分布。A 的平均值为 0.65，因此可以得出结论，所有光谱分辨的纳米棒都受到电子体散射和表面散射的显著影响。有鉴于此，单根纳米棒的吸收截面峰值的数值分布显然也会受到限制。再次关注图 S3a，可以看到，即使忽略等离激元表面散射，吸收峰也不会超过 $4 \cdot 10^{-15}\ m^2$ for $a = 3.5$，也不会超过 $5 \cdot 10^{-15}\ m^2$ for $a = 4$。如上所述，该阈值随长径比增加而升高。因此可以推测，鉴于测得的等离激元线宽，所有约为 $> 3 \cdot 10^{-15}\ m^2$ for $\lambda_{SPR} < 800$ nm 和 $>3.5 \cdot 10^{-15}\ m^2$ for $\lambda_{SPR} > 800$ nm 的吸收峰，都源于两个或更多纳米棒的聚集体，而非单根纳米棒。

氮化硅基底

我们进行了有限元法模拟，以研究基底对单个金纳米棒吸收截面光谱的影响。通过评估纳米吸收体下方不同厚度氮化硅薄板的吸收截面，开展了这项分析（见正文图 3b）。为简便起见，本研究仅针对一个波长（此处为 800 nm）进行，但也可扩展至本文考察的整个光谱。图 S4 显示了沿着平行于光轴、穿过仿真物理域中心的切线，在 800 nm 波长下的强度分布。这里的强度对应有限元法的第一步，此时仅考虑氮化硅薄板，不考虑单个纳米棒。此处采用全场公式，即在仿真域的输入端口上定义入射电场，并计算入射场与折射场之和，即总电场。这样便可以了解由.....引起的光干涉

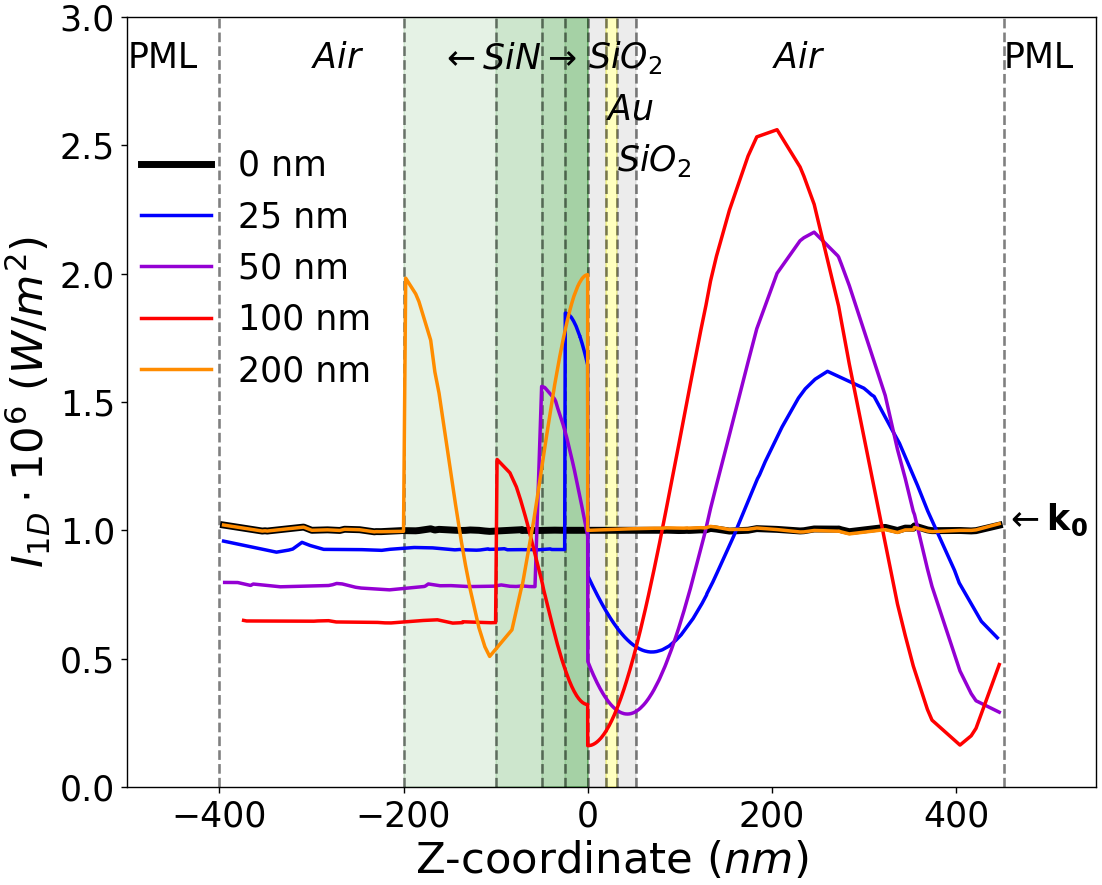


图 S4：波长为 800 nm 时，沿穿过物理域中心的一维截线的有限元法模拟强度分布，对应不同的氮化硅薄板厚度。强度是有限元法第一步的计算结果，该步骤仅模拟薄板，未在其上放置任何金纳米棒。竖线及其对应颜色表示截线上各个元件的位置：白色为空气；灰色为二氧化硅；黄色为金；不同深浅的绿色代表不同的氮化硅薄板。

基底的存在最终会影响纳米吸收体的吸收截面。竖线及其对应的颜色与标签一同绘出，用以表示物理域中各元素沿中心切线所占据的位置。尽管在仿真的第一步中并未包含纳米棒的金核和二氧化硅涂层，为了便于理解，仍将它们显示出来。入射电场（图中以$\mathbf{k_0}$ in表示）从右侧（Z坐标为正值）进入该区域，并向Z坐标负值方向传播。特别值得关注的是，完整场强在氮化硅薄板厚度不同时呈现出不同的干涉图样。由于这一效应，纳米棒附近的强度分布在不同情况下取值不同。例如，厚度从0 nm（黑色曲线）增加至100 nm（红色曲线）时，纳米棒所在位置的强度降低（对应z值的黄色区域），使800 nm波长处的吸收截面减小。厚度为200 nm时（深橙色曲线），氮化硅薄板对该波长表现得如同透明，因此薄板外的强度分布几乎与完全不存在基底时相同。这是由该波长下氮化硅的折射率 n 所决定的（氮化硅折射率的光谱分布取自文献13）。真空波长为 $\lambda_0 = 800$nm时，薄板内的波长为 $n \approx 2$，因此氮化硅区域中的有效波长为 $\lambda_n = \lambda_0/n \approx 400$ nm，相当于图 S4 中最后一条曲线（深橙色）所对应的基底厚度的一半。因此，薄板中容纳了半个波长，使其对入射电磁波透明。这样一来，吸收截面将与自由空间情况下的大小几乎相同。实际上，相同的电场将代入方程（S1），从而产生相等的电磁能量损耗。因此，特定波长处的吸收截面与基底厚度之间会重新呈现周期性图样，正如正文图 3b所示。

信噪比比较

与其他无标记技术相比，纳米机械光热光谱显微术能够降低实验复杂度，并提供一种高灵敏度方法来测量单颗粒和分子。为此，本文对不同无标记单分子技术的信噪比（SNR）进行了比较（见正文）。[14] 用于进行有意义比较的三个主要量是：作者给出的实验信噪比 SNR_{exp}（若未明确说明，则使用平均值）；所研究样品吸收的功率 P_{heat}；以及完成有意义实验所需的时间 τ_m。表1汇总了正文计算中所用的所有有用信息。每种技术均标注了相应的参考文献，实验值取自这些文献。除上述三个量外，表1还列出了所分析样品的类型、相应的吸收截面 σ_{abs}，以及用于激发样品的泵浦强度（将 $1/e^2$ 定义为激光束腰）。为便于说明，表1中列出的某些技术在相关文献发表时只能用于显微研究。除基态耗尽显微术外，其他技术近年来也开始具备光谱测量能力。

表 1：用于信噪比比较的不同技术参数。SMS：空间调制光谱学；GSD：基态耗尽显微术；PCM：光热对比显微术；OMM：光学微谐振器显微术；NPM：纳米机械光热显微术；NPSM：纳米机械光热光谱显微术。NG：未提供。*：截至发表时。**：假设值。

技术能力* 泵浦		**强度** (kW/cm^2)	**样品**	σ_{abs} (m^2)	P_{heat} (pW)	τ_m (ms) （平均值）	SNR_{exp}
紫外-可见 消光度[15]	光谱 显微术	NG	纳米棒	NG	1274**	208**	6.38**
SMS[16]	光谱- 显微术	22	金属簇- ter	$4.3 \cdot 10^{-16}$	93620	10000*	2000
消光。 + 平衡检测器[17]	显微术	280	TDI 染料	$1.8 \cdot 10^{-19}$	508	2 (10x)	5.7
GSD[18]	显微术	590	Atto 染料	$5 \cdot 10^{-20}$	294	30 （20 倍）	3.7
PCM （甘油）[19]	显微术	9300	BHQ	$4 \cdot 10^{-20}$	1000	300	10
PCM （5CB）[20]	显微术	28	纳米球	$4.8 \cdot 10^{-16}$	132000	20	78
PCM (Xe)[21]	显微术	28	纳米球	$4.8 \cdot 10^{-16}$	64	50	9.4
PCM (Xe)[22]	显微术	0.45	CP	$4 \cdot 10^{-18}$	64	30	10
OMM[23]	光谱 显微术	$2 \cdot 10^{-4}$	纳米棒	$1 \cdot 10^{-14}$	20	1000 （30倍）	2
OMM[24]	光谱- 显微术	522	CP	$8 \cdot 10^{-19}$	4100	100	4
NPM[25]	显微术	35.4	Atto 染料	$4.8 \cdot 10^{-20}$	6.3	40	70
NPSM	光谱 显微术	4.98	纳米棒	$2.5 \cdot 10^{-15}$	120947	200	30759

参考文献

(1) Lee, K. S.; El-Sayed, M. A. 长径比、尺寸、端帽形状和介质折射率对金属金纳米棒增强光散射效率相对于吸收的依赖关系。*Journal of Physical Chemistry B* **2005,** *109*, 20331–20338.

(2) Muskens, O. L.; Bachelier, G.; Fatti, N. D.; Vallée, F.; Brioude, A.; Jiang, X.; Pileni, M. P. 单根金纳米棒的定量吸收光谱学。《物理化学杂志 *C*》**2008**, *112*, 8917–8921.

(3) Davletshin, Y. R.; Lombardi, A.; Cardinal, M. F.; Juvé, V.; Crut, A.; Maioli, P.; Liz- Marzán, L. M.; Vallée, F.; Fatti, N. D.; Kumaradas, J. C. 金纳米棒光学响应的环境效应定量研究。*ACS Nano* **2012**, *6*, 8183–8193.

(4) Tian, L.; Chen, E.; Gandra, N.; Abbas, A.; Singamaneni, S. 金纳米棒作为等离激元纳米传感器：距离依赖的折射率灵敏度。*Langmuir* **2012年**，*28*，17435–17442。

(5) Knight, M. W.; Wu, Y.; Lassiter, J. B.; Nordlander, P.; Halas, N. J. 基底很重要：相邻介电体对单个等离激元纳米颗粒的影响。《纳米快报》**2009年**，*9*，2188–2192。

(6) https://www.comsol.com/model/scatterer-on-substrate-1469 9.

(7) Grand, J.; Ru, E. C. L. 纳米颗粒电磁散射精确有限元计算的实际实现。*Plasmonics* **2020年**，*15*，109–121。

(8) Johnson, P.; Christy, R. 贵金属的光学常数。《物理评论B》6(12), 4370–4379 (1972)。《物理评论*B*》**1972**, *1318*, 4370–4379.

(9) Nima, Z. A.；Davletshin, Y. R.；Watanabe, F.；Alghazali, K. M.；Kumaradas, J. C.；

Biris, A. S. 双金属金核银壳纳米棒在表面增强拉曼光谱中的性能。*RSC Advances* **2017年**, *7*, 53164–53171。

(10) https://pages.nist.gov/pySCATMECH/index.html.

(11) Lioi, D. B.; Izor, S. N.; Varshney, V.; DeJarnette, H. M.; Derosa, P. A.; Kennedy, W. J. 包覆金纳米棒介电环境的有效介质近似。*Optical Materials Express* **2022年**, *12*, 3577.

(12) Brioude, A.; Jiang, X. C.; Pileni, M. P. 金纳米棒的光学性质：由实验支持的离散偶极子近似模拟。*Journal of Physical Chemistry B* **2005年**, *109*, 13138–13142.

(13) Philipp, H. R. 氮化硅的光学性质。*Journal of The ElectrochemicalSociety* **1973年**, *120*,295.

(14) Goldsmith R., 光学微腔作为单分子光谱仪。https://home.uni-leipzig.de/~ physik/sites/photothermal-webinar/ randall-goldsmith/.

(15) Ming, T.; Zhao, L.; Yang, Z.; Chen, H.; Sun, L.; Wang, J.; Yan, C. 单根金纳米棒上等离激元增强荧光的强偏振依赖性。《纳米快报》2009年，9，3896–3903。

(16) Arbouet,A.; Christofilos,D.; Fatti, N. D.; Vallée, F.; Huntzinger, J. R.; Arnaud, L.; Billaud, P.; Broyer, M. 单金属团簇光吸收的直接测量。*Physical Review Letters* **2004年**, *93*.

(17) Celebrano, M.; Kukura, P.; Renn, A.; Sandoghdar, V. 通过光吸收进行单分子成像。*Nature Photonics* **2011年**, *5*, 95–98.

(18) Chong, S.; Min, W.; Xie, X. S. 基态耗尽显微术：室温下单分子光吸收的检测灵敏度。*Journal of PhysicalChemistry Letters* **2010年**, *1*, 3316–3322.

(19) Gaiduk, A.; Yorulmaz, M.; Ruijgrok, P.; Orrit, M. 通过光热对比进行单分子吸收的室温检测。*Science* **2010年**, *330*, 353–356。

(20) Chang, W. S.; Link, S. 使用热致性液晶提高单粒子光热成像的灵敏度。*Journal of Physical Chemistry Letters* **2012年**, *3*, 1393–1399。

(21) Ding, T. X.; Hou, L.; Meer, H. V. D.; Alivisatos, A. P.; Orrit, M. 近临界氙中的光热显微术灵敏度提高数百倍。*Journalof Physical Chemistry Letters* **2016年**, *7*, 2524–2529。

(22) Hou, L.; Adhikari, S.; Tian, Y.; Scheblykin, I. G.; Orrit, M. 单个共轭聚合物聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-亚苯基乙烯] (MEH-PPV)分子的吸收和量子产率。《纳米快报》**2017年**, *17*, 1575–1581.

(23) Heylman, K. D.; Thakkar, N.; Horak, E.H.; Quillin, S. C.; Cherqui, C.; Knapper, K. A.; Masiello, D. J.; Goldsmith, R. H. 光学微腔作为单颗粒吸收光谱仪。*Nature Photonics* **2016年**, *10*, 788–795.

(24) Horak, E. H.; Rea, M. T.; Heylman, K. D.; Gelbwaser-Klimovsky, D.; Saikin, S. K.; Thompson, B. J.; Kohler, D. D.; Knapper, K. A.; Wei, W.; Pan, F.; Gopalan, P.; Wright, J. C.; Aspuru-Guzik, A.; Goldsmith, R. H. 通过单颗粒微谐振器光谱学探索聚合物中的电子结构与有序性。《纳米快报》**2018**,*18*, 1600–1607.

(25) Chien, M. H.; Brameshuber, M.; Rossboth,B. K.; Schütz, G.J.; Schmid,S. 通过纳米机械光热传感实现单分子光吸收成像。*Pro-*

美国国家科学院院刊 **2018**，*115*，11150–11155。