



局域表面等离激元增强荧光研究进展

吕国伟*, 沈红明, 程宇清, 龚旗煌

北京大学物理学院现代光学研究所, 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871

* 联系人, E-mail: guowei.lu@pku.edu.cn

2015-04-08 收稿, 2015-05-14 接受, 2015-10-16 网络版发表

国家自然科学基金(61422502, 11374026, 91221304, 61521004)和国家重点基础研究发展计划(2013CB328703)资助

摘要 金属表面增强荧光现象, 即表面等离激元与荧光分子、原子、量子点等发光体系的相互作用, 是许多应用研究的基础科学问题. 近年来该领域在实验和理论方面都取得了很大的进展. 研究表明, 金属表面等离激元共振不仅能够增强分子的激发过程, 也能强烈地调制分子荧光的发射过程, 如影响发光的量子效率、弛豫寿命和发射方向等. 通过设计微纳金属结构, 局域表面等离激元可以有效地改变分子所处的介电局域电磁场环境, 进而影响和调控荧光分子的自发辐射过程. 实验研究从初始的集体平均性观测, 目前已经发展至单纳米结构和单分子水平, 从而克服了传统测量中的平均效应, 并做到实验测量和理论模拟的有机结合, 对揭示单个纳米颗粒层次上的光物理基本规律具有重要意义. 本文主要介绍近期与局域表面等离激元增强荧光相关的重要研究进展, 具体为表面增强荧光的发光强度、光发射角分布、荧光光谱、荧光弛豫寿命及偏振等方面.

关键词

表面等离激元
金属纳米结构
光学纳米天线
单分子荧光
表面增强
荧光寿命
光发射方向

光致荧光现象是指物质吸收光子(电磁波能量)之后再释放出光子的发光过程. 一般来说, 其发射的光子能量较吸收的光子能量低, 呈现为斯托克斯频移(stokes shift)红移, 即发射光的波长变长. 光致荧光现象广泛存在于自然界中, 如发光的矿石、生物发光等; 该现象在许多领域中有实际应用, 例如: 宇宙射线探测、矿物学、宝石学、荧光灯照明、生化检测传感、荧光标记、染料分子、生物检测和成像等. 基于荧光原理的光学探测方法之所以得到广泛应用, 主要是因为其荧光效率比较高, 这样可获得足够大的可探测信号强度; 而且, 其发射光子频率有较大的斯托克斯频移, 很容易与瑞利(rayleigh)散射光区分, 从而可达到很高的探测灵敏度. 譬如现在室温条件下的衬底表面上或者溶液中实现对单个荧光分子的观测已属稀疏平常^[1,2], 而且基于单分子荧光的探测技术目前已经实现了突破光学衍射极限的超高分辨率荧光显微成像方法^[3-6]. 然而, 为实现对荧光材料

的高灵敏度探测, 一般要求其具有较大的光吸收截面、较高的量子效率和较好的稳定性等条件. 现实中只有少数荧光材料满足这些条件, 更多的材料发光效率非常低, 导致这些材料无法被有效探测到. 因此, 人们期望拥有一种手段能够高效地增强乃至精确调控荧光材料的发光强度. 在众多的方案中, 贵金属表面等离激元增强效应是该领域里一种非常重要且有效的途径. 基于金属纳米结构的表面等离激元与量子体系(如荧光分子、原子、量子点)的相互作用, 即金属纳米结构对量子体系自发辐射行为的影响和调控, 是许多应用研究的基础性科学问题. 例如, 在有机发光显示器件的研究领域, 金属纳米结构可显著提高器件的电转化效率和发光亮度. 一般认为金属纳米结构与荧光基团的相互作用不仅能够提高器件的内量子效率, 同时器件界面也可以被纳米结构调制, 从而提高耦合出光效率或调节发射光谱^[7,8]. 在量子光学中, 高效率或高可靠性的单光子源一直

引用格式: 吕国伟, 沈红明, 程宇清, 等. 局域表面等离激元增强荧光研究进展. 科学通报, 2015, 60: 3169–3179

Lü G W, Shen H M, Cheng Y Q, et al. Advances in localized surface plasmon enhanced fluorescence (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 3169–3179, doi: 10.1360/N972015-00261

是研究者所期望的. 把金属微纳米结构引入单光子源的研究迄今已取得很多有意义的成果, 如等离激元可传输单光子态, 单光子源可被等离激元纳米结构有效调制等^[9-11]. 生物检测和医学成像要求荧光探针具有高量子效率、高稳定性以及生物亲和性. 利用金属纳米结构与荧光基团可研制复合纳米材料, 从而极大地提高探针性能, 并已经初步应用于癌症细胞的光学成像和热治疗等方面^[12].

1 表面增强荧光概述

金属表面增强荧光现象的研究已有相当长时间, 相关报道最早出现在20世纪70年代^[13,14]. 随后, 金属表面增强拉曼现象被发现^[15,16], 由于其表面增强效果更加显著, 使得表面增强荧光的研究相对而言略显暗淡, 但近年来该领域仍有不少重要进展. 除了荧光和拉曼散射过程, 金属表面/针尖增强光学现象在化学发光和谐波产生等光学非线性现象中也有显著效果^[17,18]. 在此, 本文将重点介绍表面增强荧光相关内容. 研究者Drexhage^[13]和Lakowicz等人^[19]率先研究了在银薄膜表面附近荧光分子的发光行为, 发现其荧光寿命是随分子-界面距离振荡的. 该现象可以简单理解为分子与自身被金属表面反射的电磁场发生相互作用, 而荧光寿命的变化依赖于相互作用的相干项, 即表现为随分子-界面距离振荡. 然而, 当分子-界面距离小于20 nm以下时, 虽然荧光寿命急剧变短, 但发光强度变弱乃至被淬灭. 相比于金属薄膜材料, 利用金属局域表面等离激元模式可实现更高的表面增强荧光强度^[20,21]. 这是由于电偶极的局域表面等离激元模式能够高效地与自由传播光场耦合, 即通常所提的光学纳米天线, 可作为波长尺度的光子与纳米尺度的物质高效相互作用的桥梁.

分子的荧光过程可以分为光吸收和光发射2个过程, 例如基于Jablonski图的简要解释是分子吸收光子能量之后, 电子被激发到激发态的较高振动能级, 随后经过皮秒量级快速的内转化过程弛豫到激发态的最低振动能级, 然后经过自发辐射过程释放出光子. 通常近似处理内转化过程主要依赖于分子的电子结构, 而不受外界电磁环境变化的影响, 因此, 表面增强荧光过程可以分割成独立的2部分, 即激发和发射2步来理解和处理. 定量表征表面增强荧光效率为可探测的光子数与吸收光子数之比:

$$F_e = E_{\text{exc}} \cdot Q \cdot k_{\text{det}}, \quad (1)$$

其中 $E_{\text{exc}} = \left| \frac{E_{\text{isp}} \cdot \hat{p}}{E_0 \cdot \hat{p}} \right|^2$ 是激发光场的增强因子, 衡量当

分子处于金属结构附近时所处局域电磁场的增强效应. 而 k_{det} 是光探测效率, 包涵仪器收集效率和光电探测效率. 其中, 仪器的收集效率主要取决于分子荧光发射的方向性, 这也是一个重要的由表面增强效应可调控的参量. 通常所说的荧光发射强度是各向同性的说法是有条件的, 比如观测对象是大量发光物质且处在均一介质中. 对于在表面上或界面处的单个纳米发光源, 例如在玻璃-空气界面处的单个荧光分子, 其能量辐射方向是各向异性的, 且能量主要朝着高密度介质的方向发射^[22-24]. 研究发现, 通过设计合适的金属纳米结构可以任意调控发射方向, 从而提高光子的探测效率. Q 是荧光量子效率, 即

$$Q = \frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{nrad}}}, \quad (2)$$

其中, Γ_{rad} 和 Γ_{nrad} 分别是辐射和非辐射弛豫速率. 金属表面增强荧光过程中量子效率的变化没有激发场增强效应那么直观, 通常简单地理解为分子荧光发射过程是由分子内部电子结构决定的, 与其所处的介电环境关系不大. 实际上, 分子周围介电环境所引起的局域电磁场变化会影响荧光分子自发辐射过程, 而且通过设计金属微纳结构可以调控光发射特性^[25,26].

下面从量子电动力学的观点来理解自发辐射过程. 量子化的电磁场在真空无光子时为基态, 与量子体系如原子、分子或纳米材料的电子态混杂在一起作为整体系统处理. 例如, 在均匀介质中(如真空环境中)的原子基态和激发态以及无光子的电磁场基态和有1个光子的电磁场, 其描述自发辐射过程的叠加态波函数可以表示为

$$|\psi(t)\rangle = a(t)e^{-i\omega_0 t} |e; 0\rangle + \sum_{k,s} b_{ks}(t)e^{-i\omega_k t} |g; 1_{ks}\rangle, \quad (3)$$

虽然电子态跃迁只有一个通道, 但是电磁场态波矢和偏振 k, s 有很多, 即从基态到一个光子电磁场态有无数个通道. 这使得电子态重新吸收光子回到原始态的几率微乎其微, 电子激发态不可逆的弛豫衰减, 从而呈现为实际上的所谓自发辐射. 自发辐射速率可以用费米黄金定则来描述, 即

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{k,s} \left| \langle g; 1_{ks} | \hat{p} \cdot \hat{E}_{\text{vac}} | e; 0 \rangle \right|^2 \delta(\omega_{ks} - \omega_{eg}), \quad (4)$$

包括电子态跃迁和光子态2个部分. 分子荧光发射为

典型的自发辐射过程,其弛豫速率为分子激发态与所处局域电磁场环境真空态的耦合强度,是所有局域光子态的叠加.在经典电磁理论里,自发辐射速率与电磁场模式密度是紧密联系的.早在1946年,Purcell^[27]开创性的工作就指出原子激发态的寿命不仅由其内禀特性决定,也与其所处的电磁环境密切关联,可通过设计外部电磁场环境来调制原子激发态的自发跃迁寿命^[27,28].在随后的几十年里,该理论预言在不同的实验体系中不断地被证实,如在金属界面、光学共振腔、光子晶体,以及光学近场探针等各种结构中都能观测到自发辐射寿命被调制的现象.实验表明,这些结构都是调控电磁场模式的有效途径.

表面等离子激元是电磁波与金属表面集体振荡运动的自由电子耦合形成的一种元激发模式.电磁场被束缚在金属表面附近的微纳米尺度范围内,表现出极大的局域电磁场增强效应,使得金属纳米结构在可见光到近红外光区呈现出明显的共振模式.局域表面等离子激元共振为在纳米尺度上控制光子行为提供了一个强大的平台,允许在纳米尺度调控光与物质相互作用过程,而表面增强荧光即是其中之一^[29~33].表面等离子激元共振的相关基础知识在多篇

文献中都有全面的介绍,这里不再做详细阐述.关于表面等离子激元共振对自发辐射影响的理论模型,量子力学方法和经典理论在弛豫速率增强和局域场增强等方面得到结论是相同的,因此经典方法在相当范围内是等价有效的.经过多年的研究,该领域在实验和理论方面均取得了很大的进展,从初始的集体宏观研究发展到如今的单分子水平的观测,通过实验测量和理论模拟有机结合,深入地揭示金属纳米结构表面等离子激元与荧光分子相互作用的物理现象.迄今为止,已有相当数量的研究工作报告了新的技术方法(如光激发与探测)来实现分子荧光的探测,通过设计调节纳米结构的材料、尺寸、形状以及纳米结构和分子间的距离等来调控分子的荧光强度、发射光谱、弛豫寿命、辐射角分布及偏振等特性,如图1所示.下面将具体介绍该领域最近的一些重要进展.

2 研究进展

2.1 表面增强荧光的信号强度

对于表面增强荧光的实验观测,首先最直观的

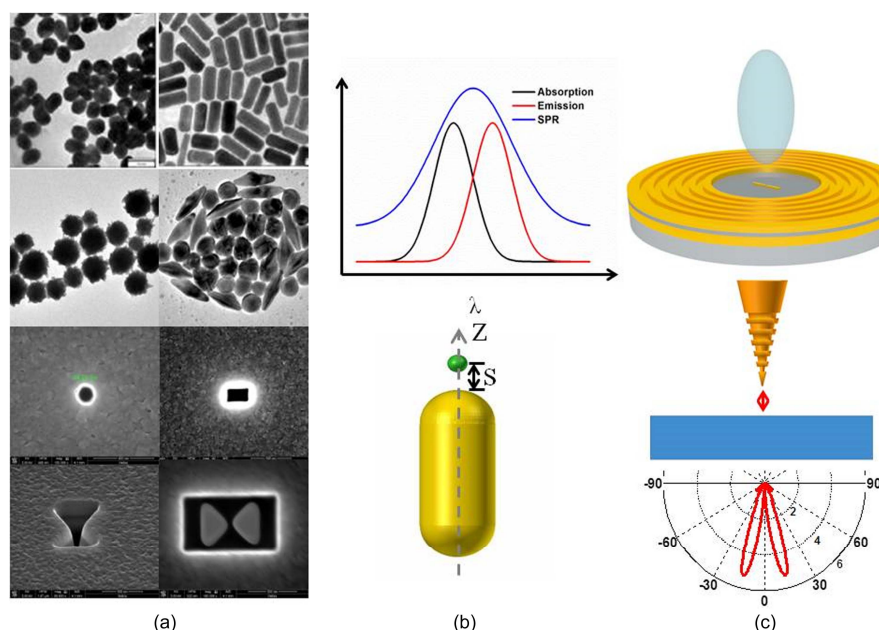


图 1 (网络版彩色)金属纳米天线调控分子荧光的辐射过程. (a) 不同形状的金属纳米颗粒及纳米孔结构; (b) 单金属纳米颗粒与单分子的耦合,设计和调节表面等离子激元的共振模式,使它同时覆盖分子吸收谱区和发射光谱区; (c) 基于光栅结构的金属纳米天线实现分子荧光的聚束效应

Figure 1 (Color online) Fluorescence emission process modified by plasmonic nanoantennas. (a) Various kinds of metallic nanoparticles and nanoaperture structures; (b) a single metallic nanoparticle coupled to a single molecule, tuning the antenna's plasmonic resonance mode to cover the absorption and emission spectra of the molecule; (c) optical nanoantennas based on plasmonic gratings to realize beaming effect of single-molecule emission

现象是可探测到荧光信号强度的变化. 在早期的研究报道中, 有些实验观测到的荧光信号是增强的, 而有些实验却发现荧光信号被金属薄膜或纳米结构淬灭^[34,35]. 为了理解这一现象, 如公式(1)所示, 最终可探测到的荧光信号是由3个因素决定的, 在表面增强荧光实验中需要精确控制这些参量才能得到最佳的表面增强效果. 譬如, 实验中金属表面的荧光强度到底是增强还是淬灭, 这与荧光分子到金属表面之间的距离和分子电偶极矩的取向密切相关^[36-38]. 在光探测系统和实验研究体系选定的情况下, 可以近似地认为光探测效率 k_{det} 是确定的, 从而探测到的荧光强度可简化为由激发增益 $E_{\text{exc}} = \left| \frac{E_{\text{isp}} \cdot \hat{p}}{E_0 \cdot \hat{p}} \right|^2$ 和量子效率

Q 两个因素决定. 当分子-金属表面间距足够小时, 虽然激发电磁场 E_{isp} 变强, 但是由于更多的能量以非辐射形式传递到金属中, 使得量子效率 Q 急剧减小以至于非辐射损耗超过激发场增益的效果, 最终使得荧光被淬灭^[36].

表面增强荧光强度随分子-金属表面间距变化的现象已经在理论和实验上得到证实, 其中最具有代表性的报道是Novotny教授的研究工作^[37]. 该研究组采用了单个纳米结构与单分子耦合来研究表面增强荧光现象, 避免了观测大量纳米颗粒或荧光分子的集群平均效应. 单体水平的研究有利于捕获瞬态中间过程, 具有表征非均一行为等优势, 其不仅是对集群研究方法的有力补充, 而且在许多方面正逐渐成为研究微纳光子学问题的独特方式^[39,40]. 在他们的实验中, 单个直径为80 nm的金属颗粒被修饰到光纤尖端顶端, 而光纤被固定在扫描近场光学显微镜扫描头的音叉上. 这样构成的纳米天线可以在三维空间精确地控制金属颗粒与分子的间距. 而待测荧光分子通过甩膜方式固定在玻璃衬底表面, 通过旋涂PMMA高分子薄膜可以适当保护分子并固定分子电偶极矩的取向, 最终分子取向可由光学成像来确定. 实验发现随着分子-金属表面间的距离减小, 荧光强度首先是增强的, 当达到一个极大值后开始急剧减小, 最终荧光被淬灭. 该实验结果与采用多极子电磁理论计算的结果符合得很好, 但是其荧光增强最高只有8倍左右. 为达到最优的增强效果, 除了精确控制分子-金属表面间距离外, 分子的电偶极矩取向需要与表面等离子共振模式的极化方向平行以实现极大耦合; 同时可以采用纳米棒形、纳米锥形、二聚

体等几何结构或选取金银等材料来提高局域场增强效应并减少损耗^[23]. 此外, 还需考虑设计和调节表面等离子共振模式的共振频率, 使它同时覆盖分子吸收光谱区以增强激发过程和分子发射光谱区以提高量子效率. 例如, 本课题组^[41]提出了一种非对称型光学纳米天线来增强单光子或双光子激发的分子荧光过程. 这种天线结构是由2个不同大小的金属纳米颗粒构成的, 可以支持多种局域等离子共振模式, 使得它的响应谱能够同时覆盖分子吸收光谱区和发射光谱区. 因此, 它不仅可以实现巨大的近场增益, 同时还能保持较高的量子效率. 理论预测荧光增强可以达到4~5个数量级, 而现在已经报道的实验结果可以达到3个数量级.

Kinkhabwala等人^[42]首次实验报道了3个数量级以上的荧光增强效果. 他们利用蝴蝶结形纳米天线的纳米狭缝提供百余倍的近场增强激发过程, 同时该天线也具有较高的天线效率. 为了观测单个分子的信号, 他们巧妙地利用荧光分子漂白的特性, 即持续观察同一个蝴蝶结形纳米天线附近随机固定于PMMA薄膜内的荧光分子信号. 虽然在单个纳米结构附近的荧光信号是来自多个荧光分子的, 但是在激发光的持续照射之下, 因分子光漂白的破坏性因素使得某个分子荧光淬灭, 导致荧光信号会发生瞬间的突变. 这一般可以认为是来自单个分子的信号变化. 通过大量的数据统计研究可得到在单个纳米结构附近单分子水平的荧光信息. 他们的实验实现了1340倍的荧光增强, 同时弛豫寿命达到10皮秒量级. 最近, 法国Wenger教授研究组^[43]提出了一种二聚体内嵌于微孔的新型光学天线, 适用于研究溶液中的荧光分子. 其探测体积小至阿升, 可以有效地抑制背景信号, 可用于高浓度环境下探测单分子动力学过程. 该结构的表面荧光增强达约1100倍, 虽然探测到的荧光信号不是绝对来自单个荧光分子, 但利用荧光相关光谱技术可获取统计上准单分子的荧光信息. 以上是基于自上而下的方法制备的光学纳米天线. 此外, 通过自下而上途径得到的纳米天线在单分子荧光增强方面也有显著进展.

上面提到要实现最佳的表面增强效果, 光学纳米天线的表面等离子共振频率需与分子的吸收和发射峰都有很好的重叠. Orrit教授等人观测到, 在单个金纳米棒附近的紫罗兰分子的荧光信号有1100倍左右增强效果. 不仅如此, 由于纳米棒具有一定的尺

寸大小和长径比的分布, 导致其表面等离子共振频率也有一定的分布. 这样可以系统地观测表面等离子共振频率与分子的吸收和发射峰重叠性对表面增强荧光的影响, 进一步验证了理论预测^[44,45]. 国内也有一些研究工作报告单个金纳米棒的等离子共振性质以及其增强分子荧光的物理机制^[46~49]. 最近, Acuna等人^[50]和Busson等人^[51]利用基于DNA分子的自组装方法, 实现在纳米尺度上控制由金属纳米颗粒组成的光学天线. 荧光分子可以修饰在DNA分子上, 从而精确控制与金属表面的距离. 实验观测到了2个量级以上的荧光增强, 弛豫寿命也缩短了数10倍^[50,51]. 目前也有实验报道6个数量级的荧光增强^[52], 但是该实验研究报告中对分子浓度和金属背景荧光的估算使得实验结果有待进一步验证. 迄今为止, 已报道的能够实现显著荧光增强效果的实验中, 一般都是采用初始量子效率非常低的荧光分子. 这符合以前的理论预测, 即在初始量子效率和吸收截面都较小的情况下, 其表面增强荧光的效果更高.

本课题组^[53~55]在实验上观测到单个金属纳米孔型天线及单个金属纳米颗粒型天线均可以有效地增强单分子荧光, 并利用荧光相关光谱技术研究了其对激发光偏振的依赖性, 如图2所示.

2.2 表面增强荧光的发射方向

实验探测到的分子发光强度不仅受激发光场和分子量子效率的影响, 其光发射的传播方向也会受到等离子共振纳米结构的调制, 甚至可实现发射方向的聚束效应^[56~58]. 金属纳米结构可以将自由空间中传播的光场局域到亚波长的体积内. 强局域电磁场改变了其附近的荧光分子或量子点的光子态密度, 通过引入电磁场弛豫通道来增强发光分子的弛豫速率. 反过来, 分子发射的荧光与这些金属纳米结构的等离子共振模式的近场耦合, 可以用来重新导向发光分子的远场辐射方向. 如果把单个荧光分子或量子点简单地看成是一个二能级的量子体系, 那么其远场辐射的能量分布与偶极子辐射形式类似. 然

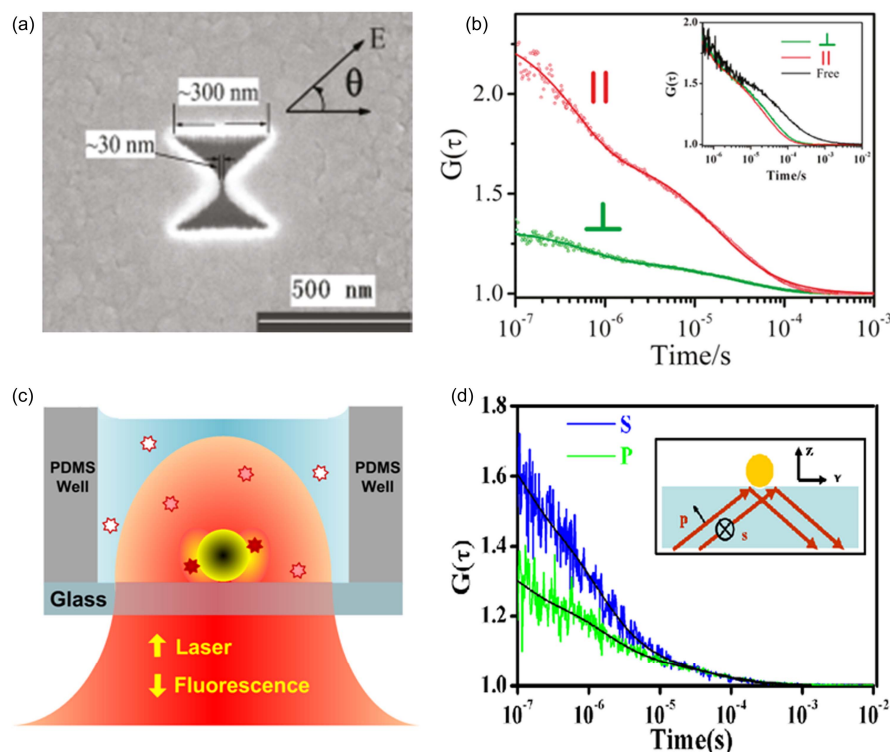


图2 (网络版彩色) 单个金属纳米孔型天线增强单分子荧光. (a) 蝴蝶结孔的扫描电镜图及其荧光相关光谱对偏振的依赖性; (b) 单个纳米颗粒型天线增强单分子荧光; (c) 结构示意图; (d) 荧光相关光谱测量

Figure 2 (Color online) Fluorescence emission of single-molecule enhanced by single nanoaperture-based antennas. (a) Demonstrate the scanning electron microscope image of a bowtie nanoaperture and typical fluorescence correlation spectroscopy curves for parallel and perpendicular polarization excitations; (b) fluorescence emission of single-molecule enhanced by single nanoparticle-based antennas; (c) schematic view of experimental optical configuration and (d) measurement of the fluorescence correlation spectroscopy

而, 这样的光源其能量发散地分布在 4π 的立体角范围内, 从而导致探测收集效率很低. 为此, 人们设计了各种不同类型的光学纳米天线, 从大尺度的阵列结构到超集成的单个纳米颗粒, 能够将发光分子辐射到远场的能量局域到某个特定方向的小立体角范围.

2008年, Taminiut等人^[59]报道了单个荧光分子辐射到远场的能量分布被一个铝制单极天线有效地调制, 并揭示发光分子-天线构成的耦合体系的远场辐射角分布取决于光学纳米天线的等离激元共振模式, 而不依赖于分子本身的取向性. 而且, 耦合体系的辐射中心为天线的辐射中心, 而不是发光分子的位置. 2010年, Curto等人^[57]利用单个量子点与八木天线的耦合成功地在可见光波段实现了单向发射的纳米尺度光源. 最近, Aouani等人^[58]利用聚焦离子束刻蚀的方法制作了“牛眼”结构, 即在金属纳米圆孔周围刻上周期性的光栅结构, 并研究其纳米孔内的荧光分子的自发辐射性质. 采用单分子荧光相关光谱的方法, 观测到溶液中在探测体积内平均意义上的单分子布居状态下与单个金属纳米孔结构的相互作用, 并且系统地研究激发过程和发射过程对荧光增强的影响, 以及实现调控光发射方向等^[60]. 同时, 一些研究组^[37,38,59]利用扫描探针显微镜系统可以精确控制单个金属纳米天线的空间位置, 从而直接观测固定于表面的单个荧光分子在受控探针光学天线下的行为, 再结合理论模拟可以得到很多有意义的成果. 本课题组^[61]从理论的角度系统地分析了这种基于光栅结构的金属纳米孔天线调制分子荧光辐射过程的物理机制, 并且提出了一种新型的非对称双面光栅结构^[21], 从而大大提高了天线结构设计的灵活性. 理论上指出在激发过程中光栅结构可以有效地耦合表面等离激元来实现较大的近场增益; 而在发射过程中光栅结构的主要作用是利用干涉效应来调制分子荧光的远场辐射方向; 荧光分子的弛豫寿命和量子效率主要是由纳米孔腔的结构决定的. 此外, 本课题组还报道了一种三维的基于光栅结构的金属光学探针调控光发射方向的特性, 如图1(c)所示. 这种新型的光学探针结构不仅可以大大地增强分子的荧光强度, 更能灵活地控制其针尖附近的荧光分子的发射方向来实现高收集效率, 对推进单分子水平的针尖增强荧光或拉曼光谱技术的发展具有指导意义^[62].

2.3 表面增强荧光其他相关特性的研究

一般荧光的弛豫寿命在几个纳秒, 较慢的内禀过程不符合光电子微纳器件较高工作频率的要求, 然而这可以通过表面等离激元纳米结构来调控, 其寿命可由Purcell效应被缩短. 这里, Purcell因子的定义为

$$F = \frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma_{\text{rad}}^0}, \quad (5)$$

其中, Γ_{rad} 和 Γ_{rad}^0 分别是有天线结构时的辐射弛豫速率和自由空间中的辐射弛豫速率. 而荧光分子的弛豫寿命 τ 与总的弛豫速率 $\Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{nrad}}$ 成反比, 即 $\tau = 1/\Gamma_{\text{tot}}$. 由公式(1)和(2)可见, 荧光增强与分子的量子效率有关, 而量子效率却取决于分子的辐射弛豫速率和总的弛豫速率. 荧光寿命是一个比较直观的可观测量, 可用来表征发射过程的变化. 在实验上通过测量荧光寿命和量子效率, 就可以推算出辐射速率和非辐射速率的增强^[63]. 实验观测到的荧光寿命减少了数10倍, 对应于Purcell效应的增强倍数, 但是这与理论预测的相差还是比较大. 一个很有可能的原因是来自于实验测量时间分辨率的限制, 例如对1纳秒的弛豫过程, 如果Purcell效应增强有1000倍, 寿命将达到1 ps, 这是非常快的过程. 最近Mikkelsen教授研究组巧妙地使用长寿命(约600 ns)的荧光分子来绕过这个难题. 该分子被置于银纳米立方块和金薄膜的缝隙之间, 实验观测到荧光寿命减小3个数量级以上, 同时该构型对发射方向可控, 量子效率也保持较高水平(大于0.5). 虽然在实验中采用本征寿命较长的分子, 但是从实验上表明等离激元纳米结构确实能够极大地增强辐射速率, 这为调控其他材料如半导体量子点等的自发辐射过程提供了有力支持. 需要指出的是, 有时把表面增强荧光描述为辐射速率调控工程, 这是不全面的. 荧光过程还包含吸收激发过程, 此外, 对于发射过程辐射速率和非辐射速率也会受影响. 弛豫速率增强并不意味着量子效率增强, 需要综合具体考虑激发和发射过程^[64].

在以上的介绍中, 荧光发射的光谱线形在表面增强荧光过程中被认为与原始谱线形状是相同的, 而在理论处理时分子一般被近似当作为二能级系统. 然而, 实际的分子或者量子点是多能级系统, 例如分子就有多个激发电子能级, 而且基态和激发态能级也会耦合出很多振动和转动能级. 这体现为分子的

吸收和发光的宽光谱结构,与简单二能级的孤立单一谱线是截然不同的.这样的多能级系统与金属纳米结构耦合时,共振跃迁频率会被增强,而非共振跃迁频率会被抑制.因此,表面增强荧光过程中不仅荧光强度会变,其发射光谱线形也会被改变.目前,已经有实验研究报道观测到表面增强荧光过程中发射光谱线形受纳米结构共振的影响.例如,文献[65~67]把荧光分子引入到由2个金纳米颗粒组成的二聚体型纳米天线,通过精确控制二聚体间距来调节纳米天线的共振频率.观测到除了分子本征发射峰以外,有新的发射峰出现.其波长是依赖于纳米天线的共振频率的,而且新发射峰的光偏振依赖于纳米天线的共振模式.这样的特性可以通过实现调控纳米天线的共振模式来选择分子特定的发射波长,在调节发光器件色度方面有着潜在的应用价值.此外,在表面增强荧光中发射光的偏振特性也会被金属纳米结构调制.纳米天线作为光学近场-远场的桥梁,电磁波可以被选择性地接收和发射,即影响着分子的吸收和发射过程,而且这些都是对偏振依赖的.以金纳米棒型光学天线为例,分子自发辐射场沿着纳米棒纵向偶极振荡方向将被强烈地耦合到表面等离子激元模式,随后被该模式辐射到远场.这个过程的速率远远大于分子直接辐射到远场的速率^[36].

表面增强荧光现象涉及到的内容基本是单光子激发的荧光过程,然而双光子或多光子激发的荧光也是该领域一个重要的研究方向^[68].双光子激发荧光是指基态电子可吸收2个低能量的入射光子到达激发态,随后可经由自发辐射形式释放出光子的过程.这种二阶双光子吸收过程的几率很低,一般需要瞬时功率密度较高的脉冲激光来激发.上述介绍的表面等离子激元纳米结构的优点在表面增强双光子荧光过程中也得到了充分的体现.对于激发过程,由于双光子的激发速率与激发功率的平方成正比,故局域等离子激元共振产生的巨大近场增益可以更高效地增强激发过程.同时电子激发态的弛豫辐射过程也会受到表面等离子激元的调控,如增强辐射速率、提高量子效率等.因此,可以通过巧妙地设计金属纳米结构的多重表面等离子激元共振模式,使其同时覆盖激发光场波段和发射谱线,从而达到最优的荧光增强发射.例如本课题组^[69]已报道,当金纳米盘在尺寸变大时其电偶极和四极模式都可以与自由光场耦合.目前,已有报道利用金或银纳米薄膜使有机染料分

子的双光子荧光增强约100~300倍,或利用金纳米阵列结构实现100倍增强并应用于DNA检测分析中.现在报道的较高增强效果的表面增强双光子荧光实验可达到5个数量级,即通过直接把荧光分子修饰于银纳米颗粒聚集体上,在间隙热点处可以探测到高达5个数量级的表面增强信号^[70].最近也有一些实验报道在溶液中利用金属纳米颗粒或者组装结构来实现高效的表面增强双光子荧光,这些在生物医学成像和生化检测分析中都有潜在应用^[71].

3 展望

金属表面增强荧光在许多方面体现出其非凡的特性.以上的阐述主要集中在局域表面等离子激元参与的表面增强荧光过程,简要介绍了纳米球、纳米棒、核壳结构和二聚体等金属纳米结构天线.其中针尖探针增强分子荧光是一个很重要的研究分支,可以实现高灵敏高空间分辨成像^[62].此外,传播表面等离子激元也与发光过程发生相互作用,且表现出很多优异的特性.比如,不仅传播表面等离子激元可以增强自发辐射速率,自发辐射也可能耦合成表面波,进而可以进行光学信号的传播和操作.这些是微型光子功能器件的重要基础^[72].当满足相位匹配条件时,等离子激元表面波还可以耦合到自由空间形成远场光学信号,这已经在生化检测方面得到验证和应用^[73].局域表面等离子激元与传播表面等离子激元,或者与阵列纳米结构的耦合联合作用于自发辐射乃至受激辐射的过程,这是一个非常有意义的研究内容^[74].

值得一提的是,在表面增强荧光的研究中存在一个亟待解决的问题,即实验观测和理论计算的差距较大,比如理论预测的Purcell效应或者荧光增强因子一般都是远远高于实验观测值.这将是该领域研究的一个基础问题之一.一般说来实验上要实现最优的表面增强构型并非易事,比如要增强激发过程,在光频率空间必须使金属表面等离子激元的共振峰与分子的吸收带和激发光波长重合,而表面等离子激元的共振频率是受周围介质影响的.因此,在引入分子的过程中要尽量降低其对周围介质折射率或电荷影响;在三维空间上,分子需置于局域场强非常大的位置点,但是也不能太贴近金属表面以避免发生荧光淬灭;分子的取向也应尽可能地平行于等离子激元的共振模式,这些在实验上是需要克服的难点.举个例子,实验上要实现理论所设想的最简单的二聚

体型间隙热点也不是一件很容易的事情,虽然有多种技术方法在尝试,但是诸如间隙距离的精确控制、表面平整性以及共振峰调控等问题,还需进一步的努力.而理论模拟也应考虑实验条件下的极限情况,比如一般分子或量子点是有一定的尺寸大小和表面电荷分布等.目前,实验和理论也表明,当分子吸附于金属表面后,其吸收特性将与表面等离激元发生相互作用,体现为弱耦合的表面等离激元的共振能量传递,或者强耦合的表面等离激元共振峰劈裂.以上这些因素,都将影响到分子的激发过程.

当前局域表面等离激元增强分子荧光的研究领域一个重要的拓展方向,是研究新型超材料结构或手性结构的表面增强荧光特性,以及金属表面等离激元与光学介质杂化的复合天线结构对自发辐射过程的协同作用^[75~78].由于发光物质和金属超材料的复合体可以减小材料损耗,金属超材料或手性结构的表面等离激元特性也因此受到越来越多的重视.例如,有研究报道利用劈裂的环形金属共振结构,可使电偶极和磁偶极共振模式都在同一波长附近,并与在该波段发光的量子点耦合,从而观测到磁偶极共振模式的表面增强效果较电偶极更好^[79].实验指出,利用超材料或手性金属纳米结构可以提供更多的操纵空间,如控制磁偶极的自发辐射,调控光自旋的偏振特性等.金属介质杂化型天线结构有多种形式,因为金属结构可以是薄膜、纳米线、纳米颗粒或

者小孔等,而光学介质亦是多种多样的,如介质界面、光子晶体、回音壁光学微腔和半导体纳米线等.它们的组合对自发辐射过程的调控无疑将带来前所未有的机遇^[80~82].例如,硅材料是间接带隙半导体,其荧光量子效率非常低.最近,Cho等人^[83]报道了硅纳米线与表面等离激元纳米腔的耦合可以产生很强的荧光发射.实验中先在硅纳米线的周围包覆一层银纳米薄膜,从而形成一种新型的金属纳米共振微腔,然后利用Purcell效应使得硅材料中的激发态电子通过等离激元增强的辐射通道辐射出光子,最终实现了硅发光的内量子效率大于1%.

在基础科学问题的层面上研究金属纳米结构对自发辐射的调控是非常有意义的.这个基本现象不仅在许多领域有着巨大的潜在应用价值,其相应实用化的应用研究也有很大的发展空间^[84,85].然而,对于特定领域目前仍然存在很多的科学问题值得深入研究,特别是如何面向实际应用需求来设计优化等离激元纳米结构,从而调制量子体系的自发光辐射.例如,在生物成像领域,在热点区可实现高灵敏的探测,但如何设计和实现大面积均匀性的高灵敏探测的微纳结构还有待解决^[86].对于单个发光的量子点源,利用表面等离激元的性质在原理上可以实现有效增强,但是要实现理论所预测的高效能的、易于制备的且能够被广泛应用的表面增强单光子源器件仍十分具有挑战性^[87~89].

参考文献

- 1 Valeur B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2001
- 2 Zander C, Enderlein J, Keller R A. *Single Molecule Detection in Solution: Methods and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2002
- 3 Klar T A, Jakobs S, Dyba M, et al. Fluorescence microscopy with diffraction resolution barrier broken by stimulated emission. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2000, 97: 8206–8210
- 4 Betzig E, Patterson G H, Sougrat R, et al. Imaging intracellular fluorescent proteins at nanometer resolution. *Science*, 2006, 313: 1642–1645
- 5 Hess S T, Girirajan T P K, Mason M D. Ultra-high resolution imaging by fluorescence photoactivation localization microscopy. *Biophys J*, 2006, 91: 4258–4272
- 6 Rust M J, Bates M, Zhuang X. Stochastic optical reconstruction microscopy (STORM) provides sub-diffraction-limit image resolution. *Nat Methods*, 2006, 3: 793–795
- 7 Koller D M, Hohenau A, Ditlbacher H, et al. Organic plasmon-emitting diode. *Nat Photon*, 2008, 2: 684–687
- 8 Xu T, Wu Y K, Luo X, et al. Plasmonic nanoresonators for high-resolution colour filtering and spectral imaging. *Nat Comm*, 2010, 1: 59
- 9 Buckley S, Rivoire K, Vuckovic J. Engineered quantum dot single-photon sources. *Rep Prog Phys*, 2012, 75: 126503
- 10 Shimizu K T, Woo W K, Fisher B R, et al. Surface-enhanced emission from single semiconductor nanocrystals. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 117401

- 11 Farahani J N, Pohl D W, Eisler H J, et al. Single quantum dot coupled to a scanning optical antenna: A tunable super emitter. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 017402
- 12 Hirsch L R, Stafford R J, Bankson J A, et al. Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2003, 100: 13549–13554
- 13 Drexhage K H. Interaction of light with monomolecular dye lasers. In: Wolfe E, ed. *Progress in Optics*. Amsterdam: North-Holland, 1974. 161–232
- 14 Weitz D A, Gersten J I, Garoff S, et al. Fluorescent lifetimes of molecules on silver-island films. *Opt Lett*, 1982, 7: 89–91
- 15 Fleischmann M, Hendra P J, Mcquillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem Phys Lett*, 1974, 26: 163–166
- 16 Jeanmaire D L, Van Duyne R P. Surface raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1977, 84: 1–20
- 17 Lu G, Shen H, Cheng B, et al. How surface-enhanced chemiluminescence depends on the distance from a corrugated metal film. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 223128
- 18 Shen H, Cheng B, Lu G, et al. Enhancement of optical nonlinearity in periodic gold nanoparticle arrays. *Nanotechnology*, 2006, 17: 4274
- 19 Lakowicz J, Geddes C, Gryczynski I, et al. Advances in Surface-Enhanced fluorescence. *J Fluoresc*, 2004, 14: 425–441
- 20 Zhang T, Lu G, Li W, et al. Optimally designed nanoshell and Matryoshka-Nanoshell as a Plasmonic-Enhanced fluorescence probe. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 8804–8812
- 21 Shen H, Lu G, Zhang T, et al. Molecule fluorescence modified by a slit-based nanoantenna with dual gratings. *J Opt Soc Am B*, 2013, 30: 2420–2426
- 22 Lukosz W, Kunz R E. Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane dielectric interface. II. Radiation patterns of perpendicular oriented dipoles. *J Opt Soc Am*, 1977, 67: 1615–1619
- 23 Koyama K, Yoshita M, Baba M, et al. High collection efficiency in fluorescence microscopy with a solid immersion lens. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 1667
- 24 Leek G, Chen X W, Eghlidi H, et al. A planar dielectric antenna for directional single-photon emission and near-unity collection efficiency. *Nat Photon*, 2011, 5: 166–169
- 25 Sun G, Khurgin J B, Soref R A. Practical enhancement of photoluminescence by metal nanoparticles. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 101103
- 26 Chou R Y, Lu G, Shen H, et al. A hybrid nanoantenna for highly enhanced directional spontaneous emission. *J Appl Phys*, 2014, 115: 244310
- 27 Purcell E M. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Phys Rev*, 1946, 69: 681
- 28 Ford G W, Weber W H. Electromagnetic interactions of molecules with metal surfaces. *Phys Reports*, 1984, 113: 197
- 29 Ozbay E. Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions. *Science*, 2006, 311: 189–193
- 30 Schuller J A, Barnard E S, Cai W, et al. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. *Nat Mater*, 2010, 9: 193–204
- 31 Anker J N, Hall W P, Lyandres O, et al. Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nat Mater*, 2008, 7: 442–453
- 32 Larsson E M, Langhammer C, Zorić I, et al. Nanoplasmonic probes of catalytic reactions. *Science*, 2009, 326: 1091–1094
- 33 Xu W, Kong J S, Yeh Y E, et al. Single-molecule nanocatalysis reveals heterogeneous reaction pathways and catalytic dynamics. *Nat Mater*, 2008, 7: 992–996
- 34 Dulkeith E, Morteani A C, Niedereichholz T, et al. Fluorescence quenching of dye molecules near gold nanoparticles: Radiative and non-radiative effects. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 203002
- 35 Fu Y, Zhang J, Lakowicz J R. Plasmon-enhanced fluorescence from single fluorophores end-linked to gold nanorods. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 5540–5541
- 36 Lu G, Zhang T, Li W, et al. Single-Molecule spontaneous emission in the vicinity of an individual gold nanorod. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 15822–15828
- 37 Anger P, Bharadwaj P, Novotny L. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 113002
- 38 Kuhn S, Hakanson U, Rogobete L, et al. Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an opticalnanoantenna. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 017402
- 39 Novo C, Funston A M, Mulvaney P. Direct observation of chemical reactions on single gold nanocrystals using surface plasmon spectroscopy. *Nat Nano*, 2008, 3: 598–602
- 40 Liu N, Tang M L, Hentschel M, et al. Nanoantenna-enhanced gas sensing in a single tailored nanofocus. *Nat Mater*, 2011, 10: 631–636
- 41 Lu G, Liu J, Zhang T, et al. Enhancing molecule fluorescence with asymmetrical plasmonic antennas. *Nanoscale*, 2013, 5: 6545–6551
- 42 Kinkhabwala A, Yu Z, Fan S, et al. Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna. *Nat Photon*, 2009, 3: 654–657

- 43 Punj D, Mivelle M, Moparthi S B, et al. A plasmonic 'antenna-in-box' platform for enhanced single-molecule analysis at micromolar concentrations. *Nat Nano*, 2013, 8: 512–516
- 44 Khatua S, Paulo P M R, Yuan H, et al. Resonant plasmonic enhancement of single-molecule fluorescence by individual gold nanorods. *ACS Nano*, 2014, 8: 4440–4449
- 45 Yuan H, Khatua S, Zijlstra P, et al. Thousand-fold enhancement of single-molecule fluorescence near a single gold nanorod. *Angew Chem Int Edit*, 2013, 52: 1217–1221
- 46 Chen H, Shao L, Li Q, et al. Gold nanorods and their plasmonic properties. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 2679–2724
- 47 Liu S, Huang L, Li J, et al. Simultaneous excitation and emission enhancement of fluorescence assisted by double plasmon modes of gold nanorods. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 10636–10642
- 48 Ming T, Zhao L, Chen H, et al. Experimental evidence of plasmaphores: plasmon-directed polarized emission from gold nanorod – fluorophore hybrid nanostructures. *Nano Lett*, 2011, 11: 2296–2303
- 49 Li X, Kao F, Chuang C, et al. Enhancing fluorescence of quantum dots by silica-coated gold nanorods under one- and two-photon excitation. *Opt Express*, 2010, 18: 11335–11346
- 50 Acuna G P, Möller F M, Holzmeister P, et al. Fluorescence enhancement at docking sites of DNA-Directed Self-Assembled nanoantennas. *Science*, 2012, 338: 506–510
- 51 Busson M P, Rolly B, Stout B, et al. Accelerated single photon emission from dye molecule-driven nanoantennas assembled on DNA. *Nat Comm*, 2012, 3: 962
- 52 Zhang W, Ding F, Li W D, et al. Giant and uniform fluorescence enhancement over large areas using plasmonic nanodots in 3D resonant cavity nanoantenna by nanoimprinting. *Nanotechnology*, 2012, 23: 225301
- 53 Lu G, Li W, Zhang T, et al. Plasmonic-enhanced molecular fluorescence within isolated bowtie nano-apertures. *ACS Nano*, 2012, 6: 1438–1448
- 54 Wang Q, Lu G, Hou L, et al. Fluorescence correlation spectroscopy near individual gold nanoparticle. *Chem Phys Lett*, 2011, 503: 256–261
- 55 Lu G, Liu J, Zhang T, et al. Plasmonic near-field in the vicinity of a single gold nanoparticle investigated with fluorescence correlation spectroscopy. *Nanoscale*, 2012, 4: 3359–3364
- 56 Jun Y C, Huang K C Y, Brongersma M L. Plasmonic beaming and active control over fluorescent emission. *Nat Comm*, 2011, 2: 283
- 57 Curto A G, Volpe G, Taminiau T H, et al. Unidirectional emission of a quantum dot coupled to a nanoantenna. *Science*, 2010, 329: 930–933
- 58 Aouani H, Mahboub O, Bonod N, et al. Bright unidirectional fluorescence emission of molecules in a nanoaperture with plasmonic corrugations. *Nano Lett*, 2011, 11: 637–644
- 59 Taminiau H, Stefanif D, Segerink B, et al. Optical antennas direct single-molecule emission. *Nat Photon*, 2008, 2: 234–237
- 60 Rigneault H, Capoulade J, Dintinger J, et al. Enhancement of single-molecule fluorescence detection in subwavelength apertures. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 117401
- 61 Shen H, Lu G, Zhang T, et al. Enhanced Single-Molecule spontaneous emission in an optimized nanoantenna with plasmonic gratings. *Plasmonic*, 2013, 8: 869–875
- 62 Shen H, Lu G, He Y, et al. Directional and enhanced spontaneous emission with a corrugated metal probe. *Nanoscale*, 2014, 6: 7512–7518
- 63 Akselrod G M, Argyropoulos C, Hoang T B, et al. Probing the mechanisms of large Purcell enhancement in plasmonic nanoantennas. *Nat Photon*, 2014, 8: 835–840
- 64 Fort E, Gresillon S. Surface enhanced fluorescence. *J Phys D Appl Phys*, 2008, 41: 013001
- 65 Ringler M, Schwemer A, Wunderlich M, et al. Shaping emission spectra of fluorescent molecules with single plasmonic nanoresonators. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 203002
- 66 Ming T, Chen H, Jiang R, et al. Plasmon-controlled fluorescence: Beyond the intensity enhancement. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 191–202
- 67 Russell K J, Liu T, Cui S, et al. Large spontaneous emission enhancement in plasmonic nanocavities. *Nat Photon*, 2012, 6: 459–462
- 68 Jung J, Yoo H, Stellacci F, et al. Two-photon excited fluorescence enhancement for ultrasensitive DNA detection on Large-Area gold nanopatterns. *Adv Mater*, 2010, 22: 2542–2546
- 69 Zhang T, Lu G, Liu J, et al. Strong two-photon fluorescence enhanced jointly by dipolar and quadrupolar modes of a single plasmonic nanostructure. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 51109
- 70 Wenseleers W, Stellacci F, Meyer-Friedrichsen T, et al. Five orders-of-magnitude enhancement of two-photon absorption for dyes on silver nanoparticle fractal clusters. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 6853–6863
- 71 Zhao T, Yu K, Li L, et al. Gold nanorod enhanced Two-Photon excitation fluorescence of photosensitizers for two-photon imaging and photodynamic therapy. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 2700–2708

- 72 Wei H, Tian X, Pan D, et al. Directionally-controlled periodic collimated beams of surface plasmon polaritons on metal film in Ag nanowire/ Al_2O_3 /Ag film composite structure. *Nano Lett*, 2015, 15: 560–564
- 73 Lakowicz J R. Radiative decay engineering 5: Metal-enhanced fluorescence and plasmon emission. *Anal Biochem*, 2005, 337: 171–194
- 74 Zhou W, Dridi M, Suh J Y, et al. Lasing action in strongly coupled plasmonic nanocavity arrays. *Nat Nanotechnol*, 2013, 8: 506–511
- 75 Harris S. Emergence of the e-book. *Nat Photon*, 2010, 4: 748
- 76 Liu X, Galfsky T, Sun Z, et al. Strong light–matter coupling in two-dimensional atomic crystals. *Nat Photon*, 2015, 9: 30–34
- 77 Tame M S, Mcenery K R, Ozdemir S K, et al. Quantum plasmonics. *Nat Phys*, 2013, 9: 329–340
- 78 Zannotto S, Mezzapesa F P, Bianco F, et al. Perfect energy-feeding into strongly coupled systems and interferometric control of polariton absorption. *Nat Phys*, 2014, 10: 830–834
- 79 Decker M, Staude I, Shishkin I I, et al. Dual-channel spontaneous emission of quantum dots in magnetic metamaterials. *Nat Commun*, 2013, 4: 2949
- 80 Chen X W, Agio M, Sandoghdar V. Metallodielectric hybrid antennas for ultrastrong enhancement of spontaneous emission. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 233001
- 81 Jin C, John R, Swinkels M Y, et al. Ultrafast non-local control of spontaneous emission. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 886–890
- 82 Xiao Y, Liu Y, Li B, et al. Strongly enhanced light-matter interaction in a hybrid photonic-plasmonic resonator. *Phys Rev A*, 2012, 85: 031805
- 83 Cho C, Aspetti C O, Park J, et al. Silicon coupled with plasmon nanocavities generates bright visible hot luminescence. *Nat Photon*, 2013, 7: 285–289
- 84 Hendry E, Carpy T, Johnston J, et al. Ultrasensitive detection and characterization of biomolecules using superchiral fields. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 783–787
- 85 Ji B, Giovanelli E, Habert B, et al. Non-blinking quantum dot with a plasmonic nanoshell resonator. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10: 170–175
- 86 Lakowicz J. Plasmonics in biology and Plasmon-Controlled fluorescence. *Plasmonics*, 2006, 1: 5–33
- 87 Choy J T, Hausmann B J M, Babinec T M, et al. Enhanced single-photon emission from a diamond-silver aperture. *Nat Photon*, 2011, 5: 738–743
- 88 Shafiei F, Monticone F, Le K Q, et al. A subwavelength plasmonic metamolecule exhibiting magnetic-based optical Fano resonance. *Nat Nanotechnol*, 2013, 8: 95–99
- 89 Hennessy K, Badolato A, Winger M, et al. Quantum nature of a strongly coupled single quantum dot-cavity system. *Nature*, 2007, 445: 896–899

Advances in localized surface plasmon enhanced fluorescence

LÜ GuoWei, SHEN HongMing, CHENG YuQing & GONG QiHuang

State Key Laboratory for Mesoscopic Physics, Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China

Metal surface enhanced fluorescence is a kind of light-matter interaction importantly, i.e., the interaction of surface plasmon resonance and light emitters like as fluorescence molecule, atoms, and quantum dots etc. This interaction with great progress being made recently is a fundamental problem for many potential application fields. The surface plasmon resonance can concentrate the light to strongly enhance the excitation process, furthermore, the emission process is also modulated by the plasmonic nanostructures presenting a modified quantum yield, fluorescence decay lifetime, and emission directivity. That is to say, the electromagnetic environment of the emitters can be engineered through designing specific metal nanostructures, and then the spontaneous emission process becomes to be controllable at the nanoscale. Nowadays, the state-of-the-art experimental method allows us to investigate the surface enhanced fluorescence at single nano-objects and single molecule level at which the theoretical method can meet with the experiments well. In this review, some representative advances related to localized surface plasmon resonance enhanced fluorescence would be presented, specifically, the properties about surface enhancement intensity, emission directivity, fluorescence spectral shape, fluorescence lifetime, and emission polarization etc in surface enhanced fluorescence would be discussed in detail.

surface plasmon, metallic nanostructure, optical antenna, spontaneous emission, surface enhancement, fluorescent lifetime, emission directivity

doi: 10.1360/N972015-00261