

$$a_{eq} = (3N/4\pi\rho)^{1/3} \quad (2-20)$$

当 $\omega \rightarrow 0$ 时, 或 $N \rightarrow \infty$ 时, $\alpha_{j,0} \rightarrow \alpha_{j,0}^0$ 。 $E_{rad,j}$ 称为辐射作用项, 它为离散偶极子模型提供了一个很好的近似, 而且这也是原理上非常重要的一点。将目标粒子离散成偶极子模型后, 目标粒子的散射和吸收通过 DDA 方法可以很容易地计算出来。

①一般散射问题方程

对于金属粒子的一般散射问题, 我们希望能够解得一套自洽的偶极子电偶极矩 P_j ($j=1,2,\dots,N$), 使得 $P_j = \alpha_j E_{ext}$, 此式可以写作:

$$P_j = \alpha_j (E_{inc,j} - \sum_{k \neq j} A_{jk} \cdot P_k) \quad (2-21)$$

$E_{inc,j}$ 是在 j 处入射平面波产生的电场,

$$E_{inc,j} = E_0 \exp(ik \cdot r_j - i\omega t) \quad (2-22)$$

$$A_{jk} P_k = \frac{\exp(ikr_{jk})}{r_{jk}^3} \left\{ k^2 r_{jk} \times (r_{jk} \times P_k) + \frac{(1 - ikr_{jk})}{r_{jk}^2} \times [r_{jk}^2 P_k - 3r_{jk}(r_{jk} \cdot P_k)] \right\} (j \neq k) \quad (2-23)$$

$r_{jk} = r_j - r_k$, (2-23) 式定义了 A_{jk} ($j \neq k$), 定义 $A_{jj} = \alpha_j^{-1}$, 于是散射问题就可以表述为解 N 个不同类的线性复矢量方程:

$$\sum_{k=1}^N A_{jk} P_k = E_{inc,j} \quad (2-24)$$

容易看出 3×3 阶矩阵 A_{jk} 为对称的, 即: $(A_{jk})_{lm} = (A_{jk})_{ml}$, 为了方便起见, 我们定义两个三维矩阵:

$$\tilde{P} = (P_1, P_2, \dots, P_N)$$

$$\tilde{E} = (E_{inc,1}, E_{inc,2}, \dots, E_{inc,N})$$

一个 $3N \times 3N$ 矩阵 $\tilde{A}$: $\tilde{A}_{3j-1,3k-m} = (A_{jk})_{3-l,3-m}$, 方程化为:

$$\tilde{A} \cdot \tilde{P} = \tilde{E}_{inc} \quad (2-25)$$

②具有四阶对称的粒子

由(2-25)式可以看出,一般的散射问题意味着解 $3N$ 个即时线性方程, N 很大的时候将非常耗费时间,若散射问题有比较好的对称性时,问题可以被简化。

我们规定入射方向为 x 方向,偏振方向为 y 方向,粒子在 x - y 和 x - z 平面有反射对称性,即若一个偶极子的位置为 (x,y,z) ,在 $(x,-y,z)$, $(x,-y,-z)$ 和 $(x,y,-z)$ 具有相同极化张量的偶极子。在这种对称情况下,需要解的偶极子数只有 $N/4$,因为知道了一点的极化就知道其它三个位置的振动状况:

$$P_x(x,y,z) = -P_x(x,-y,z) = -P_x(x,-y,-z) = P_x(x,y,-z), \quad (2-26.a)$$

$$P_y(x,y,z) = P_y(x,-y,z) = P_y(x,-y,-z) = P_y(x,y,-z), \quad (2-26.b)$$

$$P_z(x,y,z) = -P_z(x,-y,z) = P_z(x,-y,-z) = -P_z(x,y,-z), \quad (2-26.c)$$

由对称性我们将上面定义的 $3N \times 3N$ 矩阵可得一个 $(3N/4) \times (3N/4)$ 对称矩阵 B , 散射问题化为:

$$\tilde{B} \tilde{P} = \tilde{E}_{inc}$$

$\tilde{P}$ 由 $N/4$ 个偶极矩 P_j 组成,它们位于 $y>0, z>0$ 。

2.3.2. 金属纳米结构的截面特性

截面即横断面,又特指粒子间碰撞的有效面积,其定义为一个入射粒子和单位面积上一个靶核发生反应的概率。因为在 DDA 算法中,将金属结构离散成很多个偶极子的集合,入射光和偶极子之间的相互作用可以近似为入射粒子和靶之间的相互作用,将概念借用过来,是指入射光和单位面积上的偶极子发生反应的概率。通过这一概念,我们可以定量的描述金属纳米结构的光学性质。

a) 消光截面

由光学理论知,当 P_j 已知时,从前向散射幅度(forward-scattering amplitude)求得消光截面为:

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|E_{inc}|^2} \sum_{j=1}^N \text{Im}(E_{inc,j}^* \cdot P_j) \quad (2-27)$$

b) 吸收截面

首先考虑孤立偶极子在平面波的激发下对能量的消散率, 这时:

$$P = \alpha E_{inc}$$

从(2-27)式可得消光截面为:

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|E_{inc}|^2} \text{Im}(E_{inc,j}^* \cdot \alpha E_{inc}) \quad (2-28)$$

对各向同性的粒子, (2-28)式化为 $C_{ext} = 4\pi k \text{Im} \alpha$, 对入射能量的消散率为:

$$\left(\frac{dE}{dt} \right)_{ext} = \frac{\omega}{2} \text{Im}(E^* \cdot P) = \frac{\omega}{2} \text{Im}[P \cdot (\alpha^{-1})^* P^*] \quad (2-29)$$

粒子能量的辐射率为:

$$\left(\frac{dE}{dt} \right)_{sca} = \frac{\omega^4}{3c^3} P \cdot P^* \quad (2-30)$$

可得粒子的吸收率为:

$$\left(\frac{dE}{dt} \right)_{abs} = \frac{\omega}{2} \left\{ \text{Im}[P \cdot (\alpha^{-1})^* P^*] - \frac{2}{3} k^3 P \cdot P^* \right\} \quad (2-31)$$

则吸收截面为:

$$C_{abs} = \frac{4\pi k}{|E_{inc}|^2} \sum_{j=1}^N \left\{ \text{Im}[P_j \cdot (\alpha_j^{-1})^* P_j^*] - \frac{2}{3} k^3 P_j \cdot P_j^* \right\} \quad (2-32)$$

c) 散射截面

从理论上来说散射截面可以从消光与吸收截面之差得出: $C_{sca} = C_{ext} - C_{abs}$,

当吸收占主导时, 要求 C_{ext} 和 C_{abs} 的计算要有相当高的准确度, 由于 P_j 是用迭代的求法, 达到较高的准确度将会耗费比较多的时间。当然也可以从偶极子阵列辐射的能量上直接计算出散射截面:

$$C_{sca} = \frac{k^4}{|E_{inc}|^2} \int d\Omega \left| \sum_{j=1}^N [P_j - \hat{g}(\hat{g} \cdot P_j)] \exp(-ik\hat{g} \cdot r_j) \right|^2 \quad (2-33)$$

$\hat{g}$ 是散射方向的单位矢量, $d\Omega$ 是所对应的立体角微分。人们经常估计非对称散射常量:

$$g \equiv \langle \cos \theta \rangle = \frac{k^3}{C_{sca} |E_{inc}|^2} \int d\Omega \hat{g} \cdot k \left| \sum_{j=1}^N [P_j - \hat{g}(\hat{g} \cdot P_j)] \times \exp(-ik\hat{g} \cdot r_j) \right|^2 \quad (2-34)$$

d) 位相延迟

通过散射粒子以后与通过真空相位激发的相位会有所不同, 相位延迟截面的定义为前向散射振幅的虚部, 这里我们定义相位延迟截面为: 当光传播的距离为 L 时相位延迟为: $n_{gr} C_{pha} L$, n_{gr} 为散射粒子的数密度。由定义可得:

$$C_{pha} = \frac{2\pi k}{|E_{inc}|^2} \sum_{j=1}^N \text{Re}[E_{inc,j} \cdot P_j] \quad (2-35)$$

e) 线性循环的二向色性

对于互相垂直方向的消光系数的不同将会产生线性偏振, 偏振截面的定义为:

$$C_{pol} = C_{ext}(E_0 \parallel \hat{e}) - C_{ext}(E_0 \perp \hat{e}) \quad (2-36)$$

$\hat{e}$ 是垂至于传播方向的单位矢量, 它取值为使 C_{ext} 最大或最小的方向, 两个相互垂直方向不同的相位延迟截面将会导致圆偏振, 同样我们定义圆偏振截面为:

$$C_{cpol} \equiv C_{pha}(E_0 \parallel \hat{e}) - C_{pha}(E_0 \perp \hat{e}) \quad (2-37)$$

可见通过粒子以后相对于入射光偏振状态会发生改变。

f) 任意偏振入射的结果

吸收、散射、消光截面将依赖于入射波的偏振情况, 下面我们将给出假设两个相互垂直的偏振状况下解已知的情况下任意偏振的截面。

g_0 为入射波的传播方向, e_{01} 和 $e_{02} = g_0 \times e_{01}$ 代表入射波相互垂直的两个偏振方向, 假设在每种情况下截面的解已经解出, P_j^i 代表在入射电场为: $E_{inc} = E_0 e_i \exp(ikg_0 \cdot r - i\omega t)$ 时的极化矢量, 定义 $p_j^i = E_0 e^{i\omega t} P_j^i$, 粒子的散射属性可以用一个 2×2 的无量纲复矩阵 $f_{mi}(g_0, g)$ 表示, g_0 表示入射方向, e_i 表示偏振矢量, e_m 表示偏振方向, 这里:

$$f_{ml}(\hat{g}, \hat{g}) = k^3 \sum_{j=1}^N p_j^{(l)} \cdot e_m^* \exp(-ik\hat{g} \cdot r_j) \quad (2-38)$$

对于任意入射波, 有:

$$E_{inc} = E_0 \exp(ik\hat{g}_0 \cdot r - i\omega t) = E_0 \exp(ik\hat{g}_0 \cdot r - i\omega t) \sum_{l=1}^2 a_l \hat{e}_{0l} \quad (2-39)$$

这里:

$$E_0 = (E_0 \cdot E_0^*)^{1/2}, \quad a_l = E_0^{-1} E_0 \cdot \hat{e}_{0l}^* \quad (2-40)$$

可得 g 方向的散射辐射为:

$$E = \frac{E_0}{kr} \exp(ik\hat{g} \cdot r - i\omega t) \sum_{m=1}^2 \hat{e}_m \sum_{l=1}^2 f_{ml} a_l \quad (2-41)$$

从前向散射幅度中我们可得消光截面:

$$C_{ext} = 4\pi k^{-2} \left\{ \sum_{l=1}^2 |a_l|^2 \operatorname{Im} f_{ll}(0) + \operatorname{Im} [a_2 a_1^* f_{12}(0) + a_1 a_2^* f_{21}(0)] \right\} \quad (2-42)$$

$f_{ml}(0) = f_{ml}(g_0, g_0)$, 对于前向, 我们自然地取 $e_m = e_{0m}$, 吸收截面为:

$$C_{abs} = 4\pi k \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^2 \sum_{m=1}^2 \left\{ \operatorname{Im} [a_l a_m^* p_j^{(l)} \cdot (\alpha_j^{-1})^* p_j^{(m)*}] - \frac{2}{3} k^3 a_l a_m^* p_j^{(l)} \cdot p_j^{(m)*} \right\} \quad (2-43)$$

散射截面对偏振状态 e_n 的微分为:

$$\left(\frac{dC_{sco}}{d\Omega} \right)_n = k^{-2} \sum_{l=1}^2 \sum_{m=1}^2 a_l a_m^* f_{nl} f_{nm}^* \quad (2-44)$$

总的散射截面可以通过积分求得:

$$C_{sco} = k^{-2} \sum_{l=1}^2 \sum_{m=1}^2 a_l a_m^* \sum_{n=1}^2 \int d\Omega f_{nl} f_{nm}^* \quad (2-45)$$

最后, 相位延迟截面为:

$$C_{pha} = 2\pi k^{-2} \left\{ \sum_{l=1}^2 |a_l|^2 \operatorname{Re} f_{ll}(0) + \operatorname{Re} [a_2 a_1^* f_{12}(0) + a_1 a_2^* f_{21}(0)] \right\} \quad (2-46)$$

2.3.3. DDA 方法的适用判据

任何一种近似方法都具有一定的适用范围, 因此需要相应的判断方法来判断

是否可以用此方法来计算相应的物理量, DDA 方法的适用判据如下所叙:

a) 形状近似

考虑一个粒子体积为 V , 由 N 个离散偶极子来代表, 等效半径为 $a_{eq} = (3V/4\pi)^{1/3}$, 最近的两个偶极子的距离为 $d = (4\pi/3N)^{1/3} a_{eq}$, 若要偶极子近似模型足够准确, N 应该足够大 (d 相对于 a_{eq} 足够小), 从而使得立方点阵的边界能够比较好的与粒子的形状相似。下面将会看到, 由表面粒度所引发的不准确度依赖于介电方程。由于计算量近似的正比于 N^2 , 我们可以选择适当的 N 使表面变异程度 $f(N)$ 能够局域最小。例如, 我们为了测量球形粒子的近似情况, 我们假设体积为 d^3 的立方体位于立方点阵的点上,

$$f(N) \equiv (5/3)(4\pi/3)^{2/3} N^{-5/3} \sum_{i=1}^N (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2 + d^2/12) \quad (2-47)$$

$[f(N)]^{1/2} > 1$ 为圆周半径与具有相同体积的球的半径的比值。当点阵关于原点对称, 偶极子位于 $(x, y, z) = (i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2})d$ 的时候, 近似为一个球的 N 的最佳值为: $N=136, 160, 304, 672, 1064, 1640, 1904, 2320, \dots$ 这些值使得 $f(N)$ 最小, 相对应的伪球如图 2.4 所示:

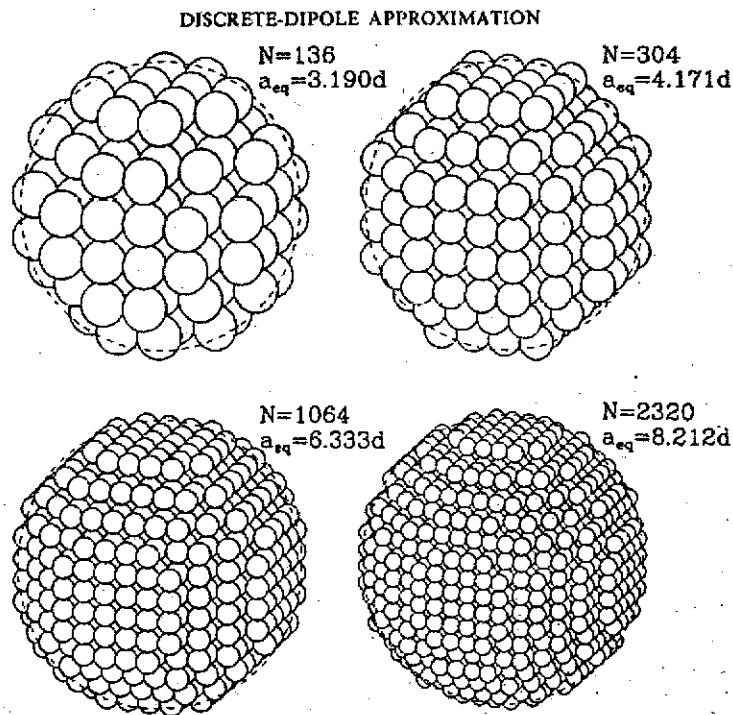


图 2.4 球形离散偶极子阵列, $N=136, 304, 1064$ 和 2320

基于球形粒子的计算我们估计若要误差小于 Δ (零频率极限), 粒子应当满足判据:

$$N > N_{\min} \approx 60 |n-1|^3 (\Delta/0.1)^{-3} \quad (2-48)$$

从 (2-43) 式可以看出当 $|m-1|$ 很大时, N 的值相应的也需要很大。

b) 波长与趋肤深度

电场的波长相对于偶极子之间的距离 d 应当足够大, 对于给定波长, 误差 Δ 时, 偶极子数 N 取值应满足:

$$N \geq \frac{4\pi}{3} (ka_{eq})^3 |n|^3 \left(\frac{\Delta}{0.1} \right)^{-3} \quad (2-49)$$

c) 磁偶极子忽略

计算过程中, 我们忽略了磁偶极子的作用, 即使是非磁性材料, 当电导率很大的时候所产生的磁偶极子的吸收也将不能忽略, 这时, 磁偶极子的吸收将会与电偶极子相当, 甚至有时候还要大于电偶极子的吸收, 二者之比为:

$$\frac{C_{abs}^m}{C_{abs}^e} \approx \frac{(kr)^2}{90} [(\epsilon_1+2)^2 + \epsilon_2^2] \quad (2-50)$$

若要求 $C_{abs}^m / C_{abs}^e < \Delta$, 我们可以得到: $N > \sim (ka_{eq})^3 |n|^6 \Delta^{-3/2} / 90$ 。因为磁偶极子只有在 $|\epsilon| \gg 1$ 的时候才比较重要, 联合 (2-49) 式, 我们得到第二有效判据:

$$N \geq \frac{4\pi}{3} (ka_{eq})^3 |n|^3 \left(\frac{\Delta}{0.1} \right)^{-3} \left[1 + \frac{|n|^3}{36\pi} \left(\frac{\Delta}{0.1} \right)^{3/2} \right] \quad (2-51)$$

当 $|n| \geq (36\pi)^{1/3} (\Delta/0.1)^{-1/2} = 4.83(\Delta/0.1)^{-1/2}$ 时, 磁偶极子的作用比较重要, 对于给定的 N , 有效判据 (2-51) 化为:

$$ka_{eq} \leq (ka)_{crit} \equiv \left(\frac{3N}{4\pi} \right)^{1/3} |n|^{-1} \left(\frac{\Delta}{0.1} \right) \times \left[1 + \frac{|n|^3}{36\pi} \left(\frac{\Delta}{0.1} \right)^{3/2} \right]^{-1/3} \quad (2-52)$$

2.3.4. 消光系数的求解

为计算任意形状的纳米粒子的吸收、散射及消光性质, 离散偶极近似首先将该粒子视为 N 个立方单元构成的集合体, 并将每个立方单元均视为点偶极子来处理。任一个点偶极子与局域场的相互作用表示为(忽略频率因子 $e^{i\omega t}$):

$$P_i = \alpha_i \cdot E_{loc,i}(r_i) \quad i=1,2,\dots,N, \quad (2-53)$$

式中, α_i 为点偶极子极化率; E_{loc} 包括入射光电场及其它偶极子在该处所形成的偶极场, 可表示为:

$$E_{loc,i}(r_i) = E_{inc,i} + E_{retard,i} = E_0 \exp(ik \cdot r_i) - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N A_{ij} \cdot P_j \quad i=1,2,\dots,N, \quad (2-54)$$

E_0 为入射光电场的振幅; $k = 2\pi/\lambda$ 为波矢。相互作用矩阵有如下形式:

$$A_{ij} \cdot P_j = \frac{\exp(ikr_{ij})}{r_{ij}^3} \left\{ k^2 r_{ij} \times (r_{ij} \times P_j) + \frac{1 - ikr_{ij}}{r_{ij}^2} \times [r_{ij}^2 P_j - 3r_{ij}(r_{ij} \cdot P_j)] \right\} \\ (i=1,2,\dots,N, j=1,2,\dots,N, j \neq i) \quad (2-55)$$

式中 $r_{ij} = |r_i - r_j|$, 为从偶极子 i 到偶极子 j 的距离矢量, 将式(2-12)与式(2-13)

代入式(2-16), 整理可得到:

$$(\alpha^{-1})P_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N A_{ij} \cdot P_j = E_{inc,i} \quad i=1,2,\dots,N, \quad (2-56)$$

然后通过解 $3N$ 线性方程的形式就可以得到极化矢量和电场

$$A' \cdot P = E \quad (2-57)$$

对于包含 N 个点偶极子的体系来说, E 与 P 均为 $3N$ 维矢量; A' 为 $3N \times 3N$ 矩阵。解此 $3N$ 维复线性方程可求得极化矢量 P 。消光系数(包括吸收与散射两部分)可由以下方程求得:

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|E_0|^2} \sum_{i=1}^N \text{Im}(E_{loc,i} \cdot P_i) \quad (2-58)$$

利用 DDA 方法的计算时间与偶极子数目成比例。计算中存在误差, 为了保证计算的收敛性, 典型的立方格子的大小范围为 $0.5-2\text{nm}$, 并且本方法只能计算

每一方向总大小为几百纳米的单个粒子或粒子团簇。对于周期阵列粒子,局域电场和极化作用是两维的周期函数,所以我们只需要对一个单元解线性方程组即可,但是对方程(2-54)求和现在就延展到包括许多单元的周期性的复制品,这是使展开式收敛所必须的。

DDSCAT 6.1^[42]为利用离散偶极子近似来计算具有复折射率的任意形状的物体对电磁波散射的软件,它用 Fortran 语言编写,在折射率 $|n-1|<2$ 的情况下,对于尺度 $2\pi a_{eff}/\lambda < 15$ 的粒子能够准确计算它的散射。DDSCAT 6.1 包括 FFTW(Fastest Fourier Transform in the West)软件包,并且支持 MPI(Message Passing Interface),允许多处理器的平行计算。

DDSCAT 6.1 由两个版本,“Plain”和“Full”,“Plain”不包括 FFTW, MPI, 和 netCDF,相对来说比较容易安装和使用。

数值计算证明,若 $|n|kd < 1$ 成立, n 为折射率, d 为偶极子之间的距离。 $k = 2\pi/\lambda$, 第二判据(2-47)成立,然而要计算相位方程,需要更为保守的标准:

$$|n|kd < 0.5, \quad a_{eff} = 9.873 \frac{\lambda}{|n|} \left(\frac{N}{10^6} \right)^{1/3} \cdot |n|kd, \quad x \equiv \frac{2\pi a_{eff}}{\lambda} = \frac{62.04}{|n|} \left(\frac{N}{10^6} \right)^{1/3} \cdot |n|kd$$

若要计算 C_{abs} 与 C_{sca} , 需要满足:

$$|n|kd < 1, \quad a_{eff} = 9.88 \frac{\lambda}{|n|} \left(\frac{N}{10^6} \right)^{1/3} \quad \text{或} \quad x < \frac{62.04}{|n|} \left(\frac{N}{10^6} \right)^{1/3}$$

若要计算相位方程,需要满足:

$$|n|kd < 0.5, \quad a_{eff} < 4.94 \frac{\lambda}{|n|} \left(\frac{N}{10^6} \right)^{1/3} \quad \text{或} \quad x < \frac{31.02}{|n|} \left(\frac{N}{10^6} \right)^{1/3}$$

因此, DDA 并不适合 x 和 n 比较大的物体。

DDSCAT 解决从无穷远入射的单色平面波与电偶极子的作用的吸收与散射问题。DDSCAT6.1 能够自动产生代表散射体几何形状的电偶极子阵列。入射平面波可以是任意的椭圆偏振光, 散射体可以与物体成任意夹角。以下为 DDSCAT6.1 所计算的量:

a) 吸收效率因子 $Q_{abs} = C_{abs} / \pi a_{eff}^2$

b) 散射效率因子 $Q_{sca} = C_{sca} / \pi a_{eff}^2$

c) 消光效率因子 $Q_{ext} = Q_{sca} + Q_{abs}$

d) 相位延迟效率因子 Q_{pha} , 平面波传播 L 后相位延迟(弧度)为: $n_i Q_{pha} \pi a_{eff}^2$,

n_i 为散射体密度

e) 4×4 Mueller 散射强度矩阵 S_{ij} , 用来定义散射体在用户指定的方向上的所有散射属性

f) 辐射力效率矢量 Q_{rad}

g) 辐射力矩效率矢量 Q_r

实际运用时, 我们首先采用 Draine 和 Flatau 应用快速傅立叶变换和复共轭梯度方法编写的能计算纳米粒子的光学性质(包括吸收、散射和消光截面)的 DDA 程序, 并经过改进后对不同形状的银纳米粒子阵列的消光性质进行了计算。计算中银的介电常数取自文献^[43], 所采用的 DDA 计算程序(DDSCAT 6.1)中, 需要选择的参数包括粒子的形状、粒子的有效半径、偶极子数目、粒子的随频率变化的介电常数(或折射率)等。模型是在实验的基础上建立的。应该注意的是, 当金属粒子并非是处在真空中时, 必须要输入其有效介电常数或有效折射率, 参数文件里相应的波长值也应做相应变化^[42]。这是根据实验需要进行参数调整, 以减小误差的计算措施。至此, 利用 DDA 计算程序局域表面等离子体吸收峰的位置就能够实际计算出来, 以确定金属纳米结构的参数, 用来指导实验。

2.4.本章小结

本章主要阐述我们在局域表面等离子体共振生物传感技术原理方面的研究成果。其内容包括局域表面等离子体共振的基本原理; 共振波长位移量响应的定量解释; 局域表面等离子体吸收峰位置的确定, 包括离散偶极子模型的建立, 消光截面、吸收截面、散射截面等的计算, 离散偶极近似方法的适用判据, 即适用范围, 以及该方法所涉及到的方程的求解方法和 DDA 程序等, 为深入研究 LSPR 生物传感芯片打下了理论基础。在下一章, 我们将以这些理论为依据, 针对不同形状的金属纳米粒子进行具体的优化参数的设计。

参考文献

- [1] Freeman RG, Grabar KC, Allison KJ, Bright RM, Davis JA, Guthrie AP, Hommer MB, Jackson MA, Smith PC, Walter DG, Natan MJ (1995) *Science* 267:1629-1632
- [2] Kahl M, Voges E, Kostrewa S, Viets C, Hill W (1998) *Sens Actuators B* 51:285-291
- [3] Schatz GC, Van Duyne RP (eds) (2002) *Electromagnetic mechanism of surface-enhanced spectroscopy*. Wiley, New York, p 759-774
- [4] Haynes CL, Van Duyne RP (2003) *J Phys Chem B* 107:7426-7433
- [5] Haynes CL, McFarland AD, Zhao L, Van Duyne RP, Schatz GC, Gunnarsson L, Prikulis J, Kasemo B, Käll M (2003) *J Phys Chem B* 107:7337-7342 Seite 15 von 22
10.1007/s00216-004-2708-927.08.2004, <http://www.springerlink.com/media/MGAT4EFQVJ2KUJ5UGT33/Contributions/C/L>.
- [6] Dirix Y, Bastiaansen C, Caseri W, Smith P (1999) *Adv Mater* 11:223-227
- [7] Haynes CL, Van Duyne RP (2003) *Nano Lett* 3:939-943
- [8] Maier SA, Brongersma ML, Kik PG, Meltzer S, Requicha AAG, Atwater HA (2001) *Adv Mater* 13:1501-1505
- [9] Maier SA, Kik PG, Atwater HA, Meltzer S, Harel E, Koel BE, Requicha AAG (2003) *Nat Mater* 2:229-232
- [10] Shelby RA, Smith DR, Schultz S (2001) *Science* (Washington, DC, US) 292:77-78
- [11] Andersen PC, Rowlen KL (2002) *Appl Spectrosc* 56:124A-135A
- [12] Haes AJ, Van Duyne RP (2002) *J Am Chem Soc* 124:10596-10604
- [13] Mucic RC, Storhoff JJ, Mirkin CA, Letsinger RL (1998) *J Am Chem Soc* 120:12674-12675
- [14] Hirsch LR, Jackson JB, Lee A, Halas NJ, West JL (2003) *Anal Chem* 75:2377-2381
- [15] Haes AJ, Van Duyne RP (2002) *Mat Res Soc Symp Proc* 723:O3.1.1-O3.1.6
- [16] Haes AJ, Van Duyne RP (2003) *Laser Focus World* 39:153-156

- [17] Haes AJ, Van Duyne RP (2003) SPIE 5221:47-58
- [18] Haes AJ, Zou S, Schatz GC, Van Duyne RP (2004) J Phys Chem B 108:6961-6968
- [19] Haes AJ, Zou S, Schatz GC, Van Duyne RP (2004) J Phys Chem B 108:109-116
- [20] Riboh JC, Haes AJ, McFarland AD, Yonzon CR, Van Duyne RP (2003) J Phys Chem B 107:1772-1780
- [21] Fritzsche W, Taton TA (2003) Nanotech 14:R63-R73
- [22] Aizpurua J, Hanarp P, Sutherland DS, Kall M, Bryant GW, Garcia de Abajo FJ (2003) Phys Rev Lett 90:057401/057401-057401/057404
- [23] Obare SO, Hollowell RE, Murphy CJ (2002) Langmuir 18:10407-10410
- [24] Nath N, Chilkoti A (2002) Proc SPIE-Int Soc for Opt Eng 4626:441-448
- [25] Nam J-M, Thaxton CS, Mirkin CA (2003) Science (Washington, DC, US) 301:1884-1886
- [26] Bailey RC, Nam J-M, Mirkin CA, Hupp JT (2003) J Am Chem Soc 125:13541-13547
- [27] Riboh JC, Haes AJ, McFarland AD, Yonzon CR, Van Duyne RP (2003) J. Phys. Chem. B 107:1772-1780
- [28] Xiao Caide and Sui Senfang (1999) Euro Biophysics, 28:151-157
- [29] Kreibig U, Vollmer M (eds) (1995) Cluster materials. Springer Berlin Heidelberg New York, p532
- [30] Allen C Templeton, Jeremy J Pietron, Royce W Murrin. (2000) J. Phys. Chem. B. 104(3):564-570
- [31] Kim SR, Abbot NL (2001) Adv. Mater. 13: 1445-1449
- [32] Haes A J, Kell KL, Schatz GC; Van Duyne RP, To be published.
- [33] Jung LS, Campbell CT, Chinowsky TM, Mar MN, Yee SS (1998) Langmuir 14: 5636-5648
- [34] Malinsky MD, Kelly KL, Schatz GC, Van Duyne RP (2001) J Am Chem Soc 123:1471-1482
- [35] Chanda Ranjit Yonzon, Eunhee Jeoung, Shengli Zou, George C. Schatz, Milan

- Mrksich, and Richard P. Van Duyne (2004) *J. Am. Chem. Soc.* 126(39):12669-12676
- [36] Barber PW, Hill SC (1999) *Light Scattering by Particles: Computational Methods*[R]. World Scientific, Singapore,.
- [37] Zeman EJ, Schatz GC (1984) Dynamics of Surface, Proceeding of 17th Jerusalem Symposium 413.
- [38] Barber PW and Hill SC, *Light Scattering by Particles: Computational Methods*(World Scientific, Singapore, 1990).
- [39] Zeman EJ and Schatz GC (1987) *J. Phys. Chem.* 91, 239
- [40] Purcell EM and Pennypacker CR. (1973) "Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains," *Astrophys. J.* 186, 705-714
- [41] Draine BT, Flatau, P.J. (1994) *J. Opt. Soc. Am. A*, 11:1491
- [42] Draine BT, Flatau PJ, (2004) User Guide for the Discrete Dipole Approximation Code DDSCAT.6.1, <http://arxiv.org/abs/astro-ph/0409262>
- [43] Johnson PB. and Christy RW (1972) *Phys. Rev. B*6:4370

第3章 LSPR 金属纳米结构参数设计

上一章讲述了 LSPR 生物传感技术的基本原理以及金属纳米粒子结构设计的基本原理和方法, 以此为基础, 在本章, 我们针对利用 LSPR 传感技术检测生物分子过程中对金属纳米结构芯片的高灵敏度、低浓度探测的要求, 对各种满足优化设计理论的金属纳米粒子的结构参数进行了优化设计研究, 并且对折射率灵敏度进行了计算, 最后在分析了形状近似引起的误差的基础上将理论计算结果和实验结果进行了对比。

纳米材料制备技术的进展使得制备可控尺寸及形状的金属纳米微粒成为现实。如今, 许多研究组用不同方法制备了各种尺寸的球状、椭球状、棒状、三角状、棱柱体等形状的金及银纳米粒子^[1-6]。实验上发现金属纳米粒子的光学性质受到其尺寸、形状及周围介质的强烈影响。虽然实验上可以利用现有加工手段制作不同周期、尺寸、形状及改变周围介质的条件寻找到最佳工艺条件, 但是这将耗费大量的人力、物力和财力, 而且实验条件的摸索也很繁琐, 这就迫切需要从理论上对纳米粒子的形状参数进行优化设计, 寻找到粒子的最佳参数, 用来指导实验。因此, 在第一节, 我们将对 DDA 计算形状模型的建立进行详细的分析和讨论。在第二节的结构参数的具体优化设计过程中, 我们不仅对现有的三角形金属纳米粒子的结构参数进行了优化设计, 而且对矩形分布的菱形金属纳米粒子阵列的结构参数进行了优化设计, 前者是利用现有计算手段进行的, 后者是我们提出的针对新型矩形分布的菱形金属纳米粒子阵列的优化设计方法, 是在原有计算方法的基础上发展的对阵列进行计算的辅助设计新方法。第三节是对不同形状的金属纳米粒子的折射率灵敏度的计算。在讨论完这些具体的计算过程后, 第四节将对计算过程中形状近似所引起的误差进行分析。第五节是将理论设计结果与实验结果进行了对比。最后一节是我们对本章工作的小结。

3.1.DDA 计算模型的建立

离散偶极子近似相对于常见的 T 矩阵及修正长波近似理论 (MLWA) 为中心的数值处理方法而言, 对计算机的要求更低, 适用范围更广, 程序处理也更为简

单,其基本原理见参考文献7。利用 DDA 方法的计算时间与偶极子数目成比例。计算中存在误差,为了保证计算的收敛性,典型的立方格子的大小范围为 0.5—2nm,为了提高计算效率,我们的立方格子的大小为 2nm。我们首先采用 Draine 和 Flatau 应用快速傅立叶变换和复共轭梯度方法编写的能计算纳米粒子的光学性质(包括吸收、散射和消光截面)的 DDA 程序^[10],并经过改进后对三角形金属纳米粒子和矩形分布的菱形银纳米粒子阵列的结构参数进行了优化设计。设计中银的介电常数取自文献[11]。

下面将分别阐述三角形金属纳米粒子和矩形分布的菱形金属纳米粒子阵列的设计和分析。

① 三角形金属纳米粒子的计算模型

三角形金属纳米粒子的计算模型是在实验的基础上建立的,由于在实验中制作的六角形分布的三角形金属纳米粒子阵列是采用垂直蒸镀的方法,所以去球后的纳米粒子之间的间距较大,超过了粒子之间耦合的距离,所以我们取单个的三角形金属纳米粒子进行计算,粒子形状如图 3.1 所示。采用 DDA 程序(DDSCAT 6.1)进行计算时,需要选择的参数包括粒子的形状、粒子的有效半径、偶极子数目、粒子的随频率变化的介电常数(或折射率)等。应该注意的是,当金属粒子并非是在真空中时,必须要输入有效介电常数或有效折射率,参数文件里相应的波长值也应做相应变化^[11]。这是根据实验需要进行参数调整,以减小误差的计算措施。在进行厚度参数 h 优化设计时,其余参数分别为三角形底面边长 l 为 100nm,棱与底面的夹角 α 为 60° ,周围介质有效折射率 n_{eff} 为 1.2,在进行折射率灵敏度计算时,是利用优化的厚度参数进行计算的。

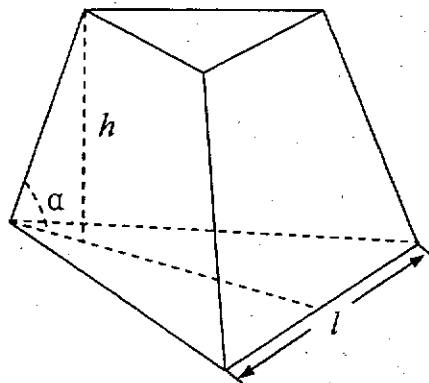


图 3.1 三角形结构参数优化设计模型

② 矩形分布的菱形金属纳米粒子阵列的计算模型

矩形分布的菱形银纳米粒子阵列为二维无限对称分布阵列, 本工作所采用的 DDA 计算程序(DDSCAT 6.1)中, 需要选择的参数包括粒子的形状、粒子的有效半径、偶极子数目、粒子的随频率变化的介电常数(或折射率)等。模型是在实验的基础上建立的。菱形在基底上的表面内长度为 140nm , 棱与底面的夹角 α 为 60° , 周围介质的有效折射率为 1.2 (图 3.2), 待优化的关键的结构参数包括金属纳米粒子的厚度和周期。

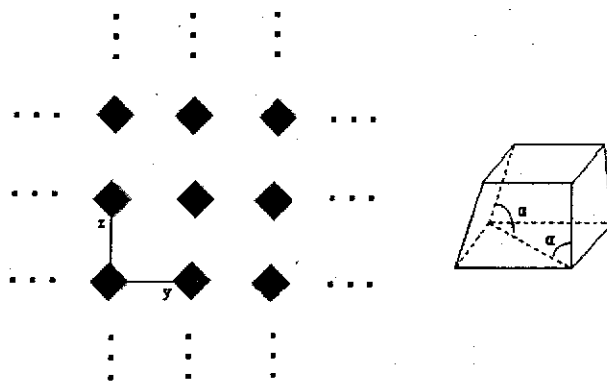


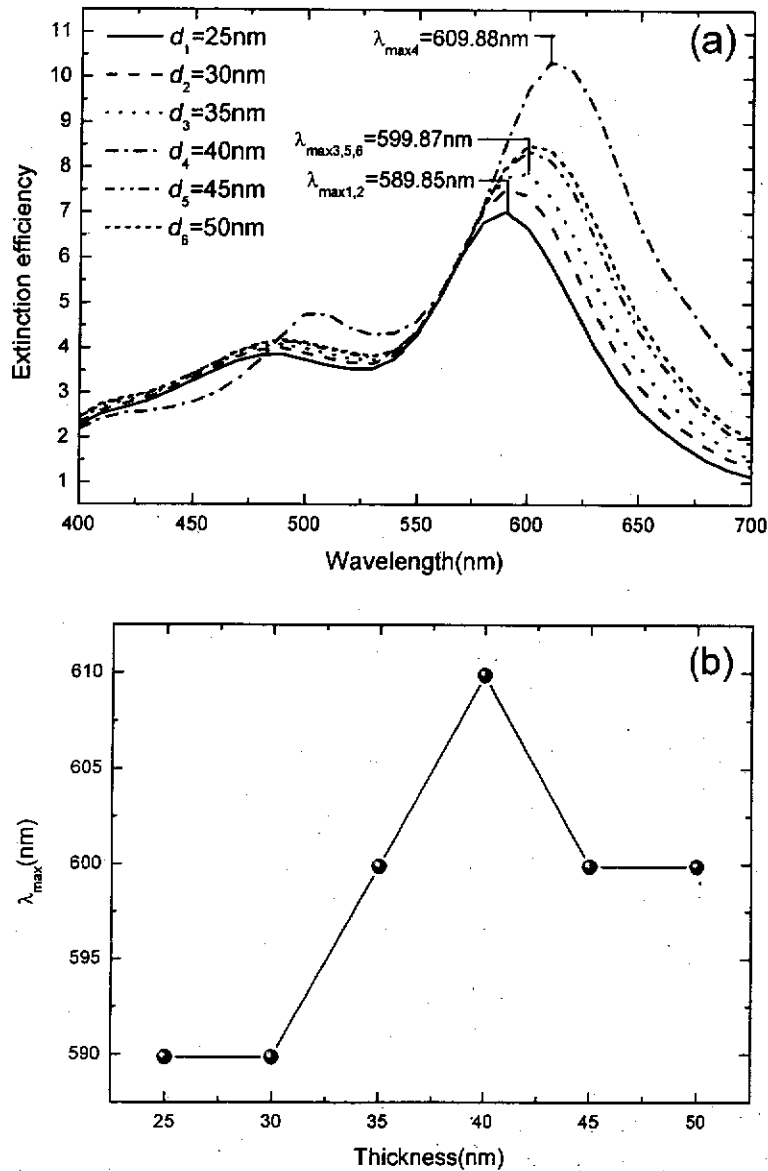
图 3.2 DDA 模拟计算参数设计模型

3.2. 结构参数优化设计过程

我们利用发展的 DDA 方法辅助设计纳米结构阵列参数, 得到金属纳米粒子的消光效率谱线随粒子形状参数及粒子周围有效折射率变化时的规律, 根据谱线分辨率高低和半高全宽大小的变化选择合理的结构参数, 用以指导实验。首先利用 DDA 的方法建立了对于给定形状的纳米结构阵列中粒子厚度、阵列周期与消光效率之间的关系, 由计算的曲线确定了纳米结构阵列的主要参数。然后对其折射率灵敏度进行了计算。

① 三角形金属纳米粒子厚度参数的优化

根据上一节的三角形金属纳米粒子的计算模型(图 3.1)利用 DDA 对厚度参数进行了优化设计, 计算时取金属厚度分别为 25nm, 30nm, 35nm, 45nm, 50nm, 计算结果如图 3.3 所示。图 3.3 (a) 为入射波长与消光效率之间的关系曲线, 图 3.3 (b) 为金属厚度与消光谱峰值之间的关系曲线, 图 3.3 (c) 为金属厚度与消光效率之间的关系曲线, 从图 3.3 (a) 的总的消光谱线的计算结果可以看出, 当金属厚度取 40nm 时, 消光谱线的半高全宽最小, 即谱线分辨率最高。由图 3.3 (b) 可以看出, 当金属厚度取 40nm 时, 消光谱峰的值达到最大。由图 3.3 (c) 可以看出, 当金属厚度取 40nm 时, 消光效率值达到最大, 由以上结果设计优化三角形的最佳厚度为 40nm。



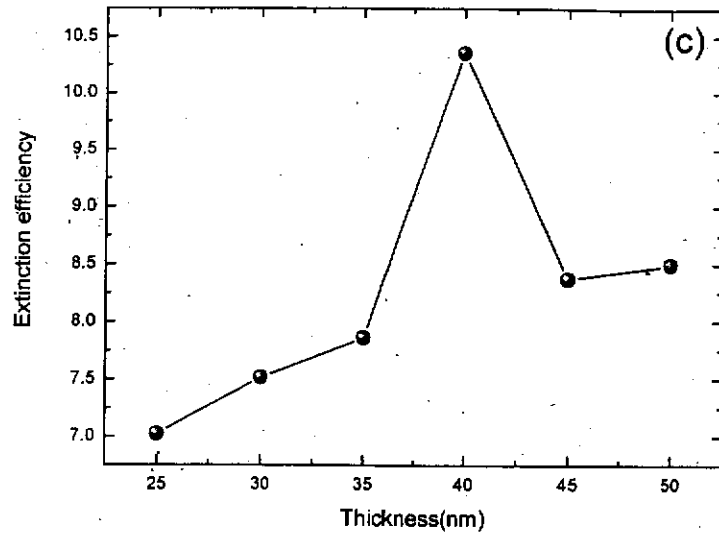


图 3.3 (a) 不同银层厚度的三角形银纳米粒子消光效率理论计算结果, (b) 三角形银纳米粒子的银层厚度与消光谱峰值之间的关系曲线, (c) 三角形银纳米粒子的银层厚度与消光效率之间的关系曲线

② 矩形分布的菱形金属纳米粒子阵列厚度参数的优化

前面已经介绍过, DDA 模拟参数的设定是根据实验数据来确定的, 对于相同周期和表面内宽度的菱形纳米粒子阵列, 实验中可以通过调节蒸镀金属银的厚度进行调节, 理论计算中, 可以通过 DDA 模拟计算不同金属厚度时的消光效率的大小, 对实验过程中应该蒸镀多厚的银层可以达到预期效果进行指导。计算中, 菱形银纳米粒子的厚度分别为 25nm, 30nm, 35nm, 40nm, 45nm, 50nm, 55nm, 60nm, 其它参数不变的情况下的消光效率曲线, 如图 3.4 所示:

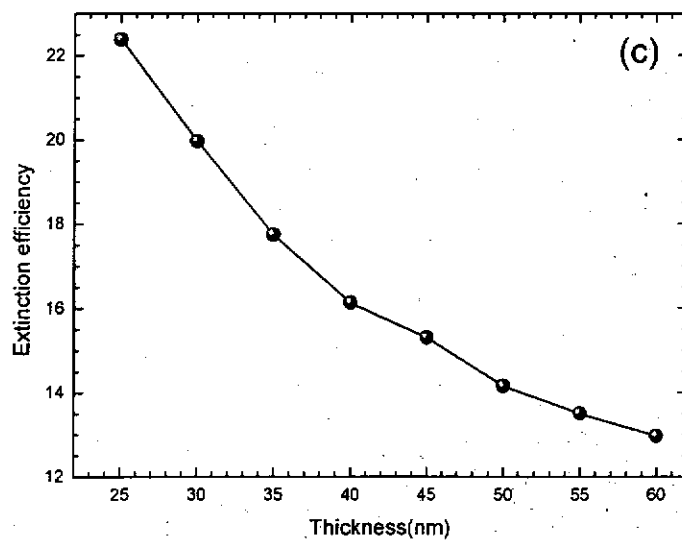
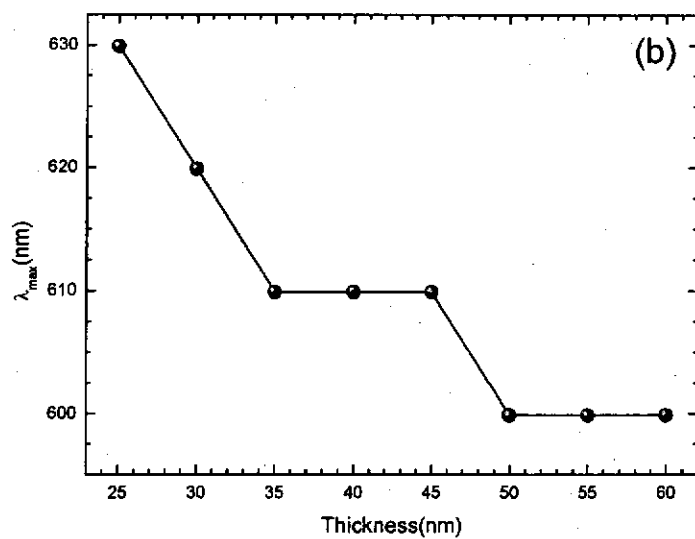
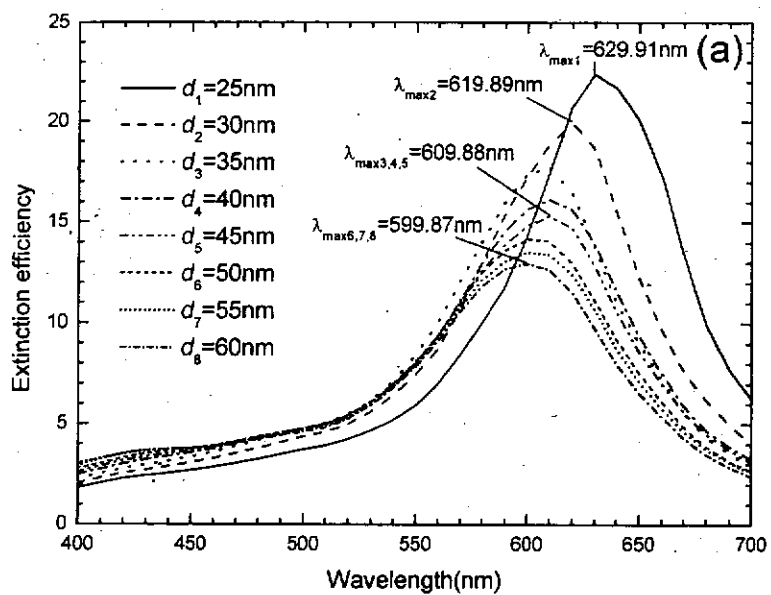


图 3.4(a) 不同银层厚度的菱形银纳米粒子阵列消光效率理论计算结果, (b) 菱形银纳米粒子阵列的银层厚度与消光谱峰值之间的关系曲线, (c) 菱形银纳米粒子阵列的银层厚度与消光效率之间的关系曲线

图 3.4 (a) 表示当菱形银纳米粒子阵列的银层厚度变化时的消光效率理论计算结果, 图 3.4 (b) 表示由图 3.4 (a) 得到的金属银层厚度与消光效率谱峰位置之间的关系曲线, 图 3.4 (c) 表示由图 3.4 (a) 得到的金属银层厚度与消光效率的关系曲线。由图 3.4 (a) 可以看出, 当菱形银纳米粒子阵列的银层厚度分别为 25nm, 30nm, 35nm, 40nm, 45nm, 50nm, 55nm 和 60nm 时, 消光效率极值的位置分别出现在 629.91nm, 619.89nm, 609.88nm, 609.88nm, 609.88nm, 599.87nm, 599.87nm 和 599.87nm 处, 计算结果表明当银纳米粒子的厚度增加时, 消光效率的极值位置发生相应的红移, 厚度增加 5nm, 消光效率极值的位置相应移动 10nm 左右, 且金属银的厚度为 35nm, 40nm 和 45nm 的消光效率的峰值重合, 厚度为 50nm, 55nm 和 60nm 的消光效率的峰值重合, 由图 3.4 (b) 可以看出消光谱峰值的大小随金属厚度的增加呈梯度衰减。而且金属银厚度增加时消光效率的峰值的高低也有明显变化, 所以金属银的厚度对消光效率的峰值的强度影响也很大, 由图 3.4 (c) 可以看出消光效率的强度随金属银的厚度近似呈线性衰减。

从厚度变化的趋势可以看出, 金属银厚度较薄时, 金属粒子的消光谱发生明显的红移, 当金属粒子的厚度增加到 45nm 后, 金属厚度再增加, 则消光谱峰的位置没有发生移动, 这是因为当金属厚度较薄时, 金属纳米粒子的上下两个面的自由电子振荡互相影响较大, 所以对所产生的消光效率的谱峰的位置也有影响, 当金属银厚度增加到一定程度后, 上下两个面的金属自由电子的影响减小, 最后趋于稳定, 上下两个面无相互影响, 所以厚度再增大时, 消光效率的峰值不会发生红移。

由于菱形银纳米阵列在主要是利用消光谱峰的位置发生红移的特性来检测生物分子之间的相互作用, 对于 $d=25, 30\text{nm}$ 的消光谱峰的位置已经不满足要求, 舍去。对于 $d=50, 55, 60\text{nm}$ 的消光效率谱线的半高全宽 (HFWM) 的值大于 100nm, 探测时分辨率降低, 舍去。所以选择菱形银纳米粒子阵列的厚度最佳参数为: 35~45nm。根据实验条件确定厚度为 40nm。