

材料为银, 其折射率采用 1984 年的经过 Jensen^[247]光滑处理过的 Palik 提供的折射率^[248], 而周围介质假定为 $n=1.34$ 的水溶液, 离散网格的大小为 1nm 。

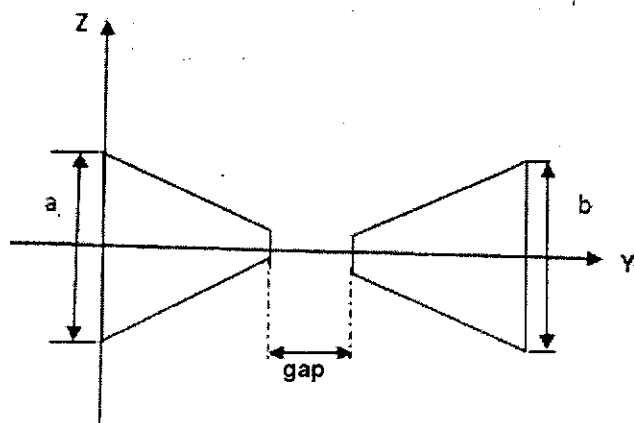


图 4-1 BOWTIE 的基本形状

4.2 离散偶极子近似 (DDA) 方法

一直以来, 米氏理论在描述金属纳米球形粒子的光学特性方面起着重要的作用, 特别是金和银纳米球形。米氏理论的一个重要应用就是描述 LSPR 的尺寸依赖性, 实际上米氏理论可以非常简单地描述球形粒子尺寸增加带来的偶极子共振峰的红移和展宽等。近来一些新综合方法如湿化学 (wet-chemistry) 方法、光刻技术可生产出高产量、形状规范的非球形纳米粒子, 当粒子形状由球形转变到其它形状, 粒子的 SPR 受到很大影响, 米氏理论已不能满足计算的需要; 另一方面, 团聚的纳米粒子由于他们特殊的光学和电学属性和可能在 SERS 中的应用等当前已成为研究热点, 对团聚体光学特性的计算显得十分重要, 它比对单个纳米粒子的光学特性的计算更为复杂, 同样地米氏理论也不能解决对团聚体的计算, 这对电动力学理论带来很大挑战, 于是迫切要求一种能够描述任意形状的、团聚程度级的、在复杂外部介质环境中的纳米粒子的电动力学理论出现。

在过去 15 年, 已经出现了许多新理论来完善经典电动力学对任意形状粒子的光散射的研究, 包括 DDA、FDTD、T-Matrix、MMP (multiple multipole method)、MLWA (modified long wavelength approximation)^[46-58], 其中 DDA 对于孤立纳米粒子或复杂介质环境中的小的团聚体来说, 是一个特别强大的工具, 该方法最早于 1973 年由 Purcell 和 Pennypacker 提出, 与 FDTD 基于解 Maxwell 微分方程不同, DDA 是基于解 Maxwell 体积积分的方法, 可应用于任意几何形状物体, 且

物体可以是各向异性和非均匀的。它将空间各处的场以入射场和内场两项来表示而将方程分离开。在 DDA 中, 被分析的对象首先由 N 个立方单元构成的集合体表示, 其位置为 $r_i (i=1, 2 \dots N)$, 并将每个立方单元均视为电偶极子来处理, 其极化率为 ∂_i 。极化率 ∂_i 通常采用晶格色散关系 (Lattice Dispersion Relation, LDR) 表达形式, 该表达式是 Draine 和 Goodman 于 1993 年在 “Clausius-Mossotti” 极化率基础上修正而成的^[47], 具有如下形式:

$$\partial_j^{LDR} = \frac{\partial_j^{CMR}}{1 + (\partial_j^{CMR} / d^3) \left[(b_1 + m^2 b_2 + m^2 b_3 S)(k_0 d)^2 - \frac{2}{3} i (k_0 d)^3 \right]} \quad (4.4)$$

Draine 还指出, 对于有限个偶极子组成的物体的散射, 选用 LDR 极化率是比较理想的。在 DDA 中, 任一个电偶极子与局域场的相互作用可表示为 (忽略频率因子 $e^{i\omega t}$)

$$P_i = \partial_i E_{loc,i} \quad (4.5)$$

其中 $E_{loc,i}$ 表示该点的局域场, 由入射光场和其他偶极子在该处所形成的偶极电场组成, 即可表示为:

$$E_{loc,i} = E_{inc,i} + E_{dip,i} = E_0 \exp(ik \cdot r_i) - \sum_{j \neq i} A_{ij} \cdot P_j \quad (4.6)$$

式中, E_0 为入射光电场的振幅, k 为波矢, 相互作用矩阵为如下形式:

$$\overline{A_{ij}} \cdot \overline{P_j} = \frac{\exp(ikr_{ij})}{r_{ij}^3} \cdot \left\{ k^2 \overline{r_{ij}} \times (\overline{r_{ij}} \times \overline{P_j}) + \frac{(1 - ikr_{ij})}{r_{ij}^2} [\overline{r_{ij}}^2 \cdot \overline{P_j} - 3\overline{r_{ij}}(\overline{r_{ij}} \cdot \overline{P_j})] \right\} (j \neq i) \quad (4.7)$$

式中, $k = \omega / c$, $r_{ij} = |\overline{r_i} - \overline{r_j}|$, $\overline{r_{ij}} = \overline{r_i} - \overline{r_j}$

将式 (4.5) 与 (4.6) 代入 (4.7), 并整理得到下式:

$$(\partial^{-1}) \overline{P_i} + \sum_{j \neq i} \overline{A_{ij}} \overline{P_j} = \overline{E}_{inc,i} \quad (4.8)$$

再将此式写作矩阵形式:

$$A' P = E \quad (4.9)$$

在此, A' 是 $3N \times 3N$ 矩阵, P 和 E 是 $3N$ 维矢量。采用基于复共轭梯度法上的迭代法解此 $3N$ 个复线性方程可求得极化矢量 P_j , 当极化矢量已知时, 消光截面 (包括吸收与散射两部分) 和吸收截面可由以下方程求得:

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|E_0|^2} \sum_{j=1}^N \text{Im}(\bar{E}_{inc,j} \cdot \bar{P}_j) \quad (4.10)$$

$$C_{abs} = \frac{4\pi k}{|E_0|^2} \sum_{j=1}^N \left\{ \text{Im} \left[\bar{P}_j \cdot (\partial_j^{-1})^* \cdot \bar{P}_j^* \right] - \frac{2}{3} k^3 |\bar{P}_j|^2 \right\} \quad (4.11)$$

而散射截面:

$$C_{sca} = C_{ext} - C_{abs} \quad (4.12)$$

根据消光截面, 可以很容易地获得消光效率:

$$Q_{ext} = C_{ext} / \pi \partial_{eff}^2 \quad (4.13)$$

其中 ∂_{eff} 为等效半径, 即与计算的目标纳米粒子具有相同体积的球的半径, 比如如果目标的体积为 V , 那么 ∂_{eff} 为 $(3V/4\pi)^{1/3}$ 。

在普林斯顿大学的Bruce Drain小组提供的DDSCAT开源软件包中, 可以通过名为“ddscat.par”的文件修改计算参数, 包括光源(波长、偏振态等)、形状参数、材料种类数目及材料对应的介电函数文件。该开源包由Fortran语言开发, 由多个子文件组成, 实现不同的功能, 包括实现FFTW算法等, 由于源代码开放, 用户可以增添代码拓展功能。值得一提的是, 该软件包已经包含有椭球、圆柱、立方体、六角棱柱、四面体等形状产生文件, 可以直接计算上述形状的纳米颗粒, 但是对于其他形状, 需要用户自己编写形状文件, 在运算过程中导入。

在DDA算法中, 网格采用立方网格, 而且在某维尺度上网格是固定的、均匀的, 这与有限元中采用四面体渐变网格不同, 因此在网格与实体的匹配精度上, 要较有限元稍差。特别是不能渐变的网格, 使得在边界和实体内部采用相同大小的网格, 如均采用较细的网格, 则增大内存需要量, 经验表明目前在32位操作系统上, 每个尺度的网格划分不能超过100个, 否则内存出界, 不能编译。另一方面, 由于DDSCAT的开源和其提供的导入形状文件的接口, DDA原则上可应用于任意形状及尺寸的纳米颗粒的吸收、散射及消光等光学特性的计算。而且很多实验表明其计算结果与实验测得的紫外-可见吸收光谱吻合较好, 如图4-2所示^[249], 因此DDA与紫外-可见吸收光谱实验的结合已发展成为认识纳米颗粒的结构特点及光学性质的重要手段之一, 在计算光与金属纳米颗粒的相互作用方面已经显示出了较强的优势。

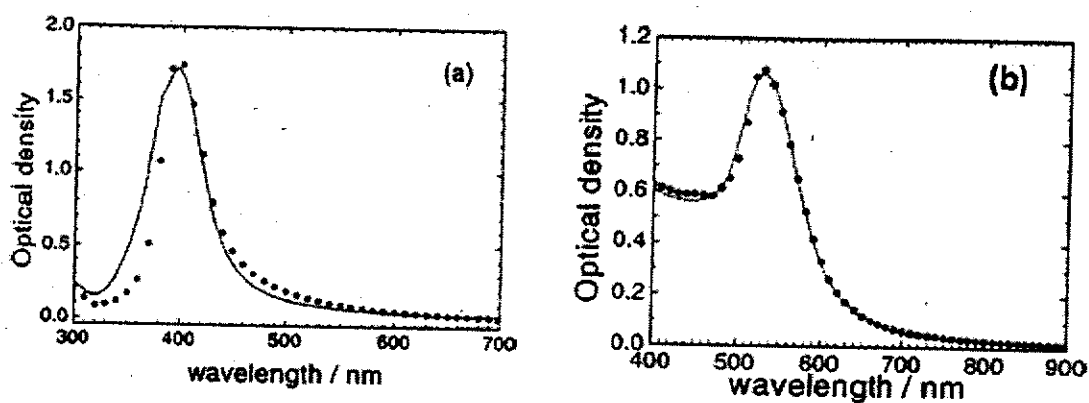


图4-2 实验获得消光谱(实线—)与DDA(离散点·)计算消光谱的比较.

(a) 非团聚 Ag 胶体, (b) 非团聚 Au 胶体^[249].

4.3 非对称排布的 Bowtie 结构

先前 Schatz 等研究分析了三棱柱双聚物在 LSPR 激励下的电场分布,并研究了“tip to side”结构的消光谱、电场增强因子与粒子间间隙的关系^[250];在此基础上, Schatz 随后研究了三棱柱 bowtie 阵列的电场分布。先前的研究还表明纳米粒子的尺寸、形状以及周围介质环境都会影响其光学特性^[251],而且已经有仿真和实验研究表明 bowtie 的间隙对其等离子光学特性和电场增强具有很大的影响^[252-258],但这些研究主要集中在两个纳米三角形的顶尖完全对准的情况。但是正如大家所知,现在的大规模纳米制作工艺还不能精确控制两个纳米三角形的间隙,两个顶尖的连线是否与三角形的垂直平分线平行也不能保证,两个三棱柱大小是否完全相同?那么间隙的大小、顶尖的错位、两边三棱柱的非对等大小,对 Bowtie 的光学特性有何影响?基于这样的想法,我们用 DDA 方法研究了非对称排布的 Bowtie 的光学特性:(1)研究了间隙对 Bowtie 的 LSPR 峰位置、电场增强因子的影响,发现随着间隙的增加, LSPR 峰蓝移,电场增强因子迅速衰减;(2)研究了顶尖错位距离对 Bowtie 的 LSPR 峰位置、电场增强因子的影响,发现随着错位的增加, Y 方向偏振激励下的 LSPR 峰蓝移,消光效率略为增加,电场增强因子减小,而 Z 方向偏振激励下的 LSPR 峰位几乎不变,消光效率略为减少,电场增强因子略为增加,总体说来顶尖错位对 Y 方向上光学特性的影响大过对 Z 方向上光学特性的影响;(3)研究了大小不对等的 Bowtie 的光学特性,定义非对等参数 R 为两个三棱柱三角形边长之比,发现随着 R 的增加, LSPR 峰红

移, 消光效率和电场增强因子增加。本节将重点讨论间隙变化、顶尖错位对 bowtie 光学特性的影响, 而大小不对等的 bowtie 结构的光学特性将在下节讨论。

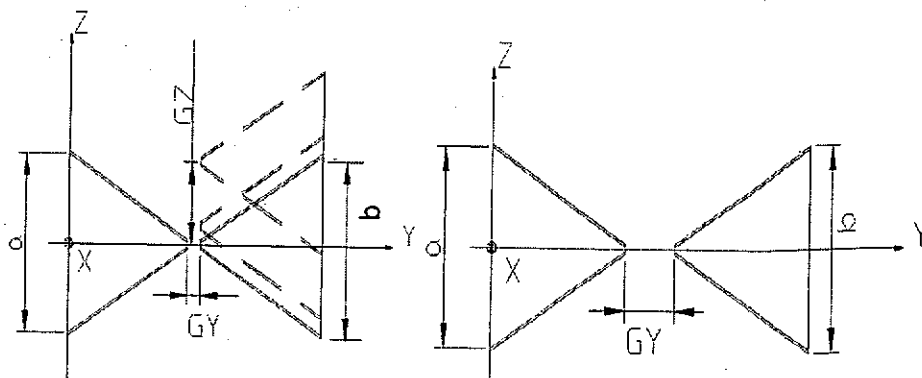


图 4-3 (a) 顶尖错位的 bowtie, (b) 顶尖没错位的 bowtie.

从图 4-4 和 4-5 可以看出, 在 Y 偏振激励条件下, 随着间隙从 2nm 增加到 6nm, bowtie 的 LSPR 波长从 886nm 蓝移到 770nm, 消光效率略有增加, 随着错位距离从 1nm 增加到 11nm, bowtie 的 LSPR 波长从 810nm 蓝移到 756nm, 而在 Z 偏振激励下, 随着错位距离的增加, bowtie 的 LSPR 波长保持在 688nm 不变, 消光效率也几乎不受影响。而单个三棱柱体在 Y 和 Z 偏振激励条件下的 LSPR 波长分别为 684nm 和 690nm, 可见, 随着间隙和错位距离的增加, bowtie 结构在 Y 偏振激励下的 LSPR 波长越来越接近单个三棱柱体的 LSPR 波长, 而在 Z 偏振激励下的 LSPR 波长几乎不受错位距离的影响, 一直很接近单个三棱柱体的 LSPR 波长。

上述 LSPR 波长随间隙增加蓝移的现象可以根据偶极子交互作用机制来解释, 如图 4-6 所示, 在 Y 偏振光激励下, 作为 bowtie 左半部的三角形受激后在右端产生正电荷分布, 而作为 bowtie 右半部的三角形受激后在左端产生负电荷分布, 正负电荷相互吸引, 降低了每个粒子表面的等离子体能量, 从而使得 bowtie 结构的 LSPR 波长相对于相应的单个三棱柱的 LSPR 波长发生红移。同样地, 当间隙增加时, 这种相互间的吸引力减小, 每个粒子表面的等离子体能量有所增加, 从而 bowtie 结构的 LSPR 波长随间隙的增加而蓝移, 但此时相对于单个粒子来说, bowtie 结构的每个粒子表面的能量还是低于单个三角形粒子表面的能量的, 因此, 虽然间隙增加了, 如增加到 6nm, 但是 bowtie 的 LSPR 波长(如 770nm)相对于单体的 LSPR 波长(如 684nm)仍然是红移的。

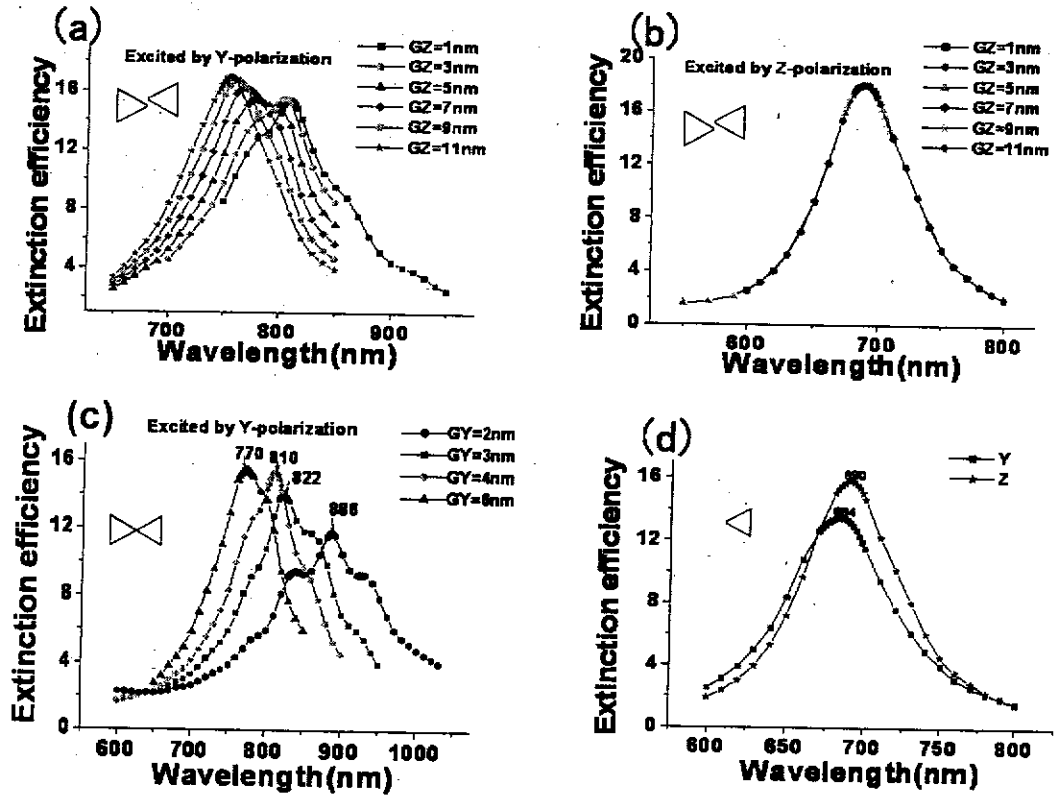


图 4-4 顶尖错位的 bowtie 结构的消光谱, Z 方向间隙变化从 1~11nm, (a) Y 偏振激励, (b) Z 偏振激励, (c) Y 向间隙变化从 2~6nm, Y 偏振激励, (d) 单个三角形在 Y 和 Z 偏振激励下的消光谱。

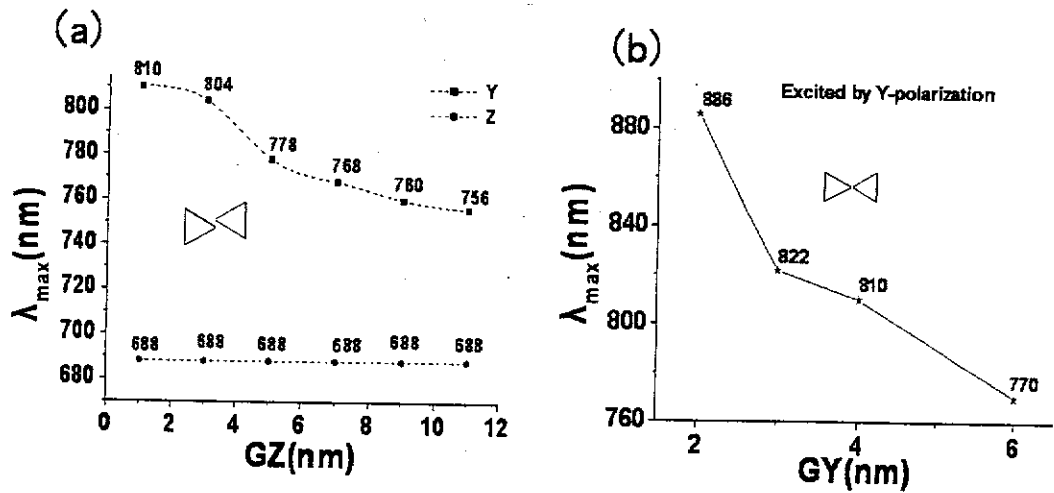


图 4-5 (a) 顶尖错位的 bowtie 结构在 Y 或 Z 偏振激励条件下的 LSPR 波长与 Z 方向间隙的依赖关系, 和 (b) 顶尖没错位的 bowtie 结构在 Y 偏振激励条件下的 LSPR 波长与 Y 方向间隙的依赖关系。

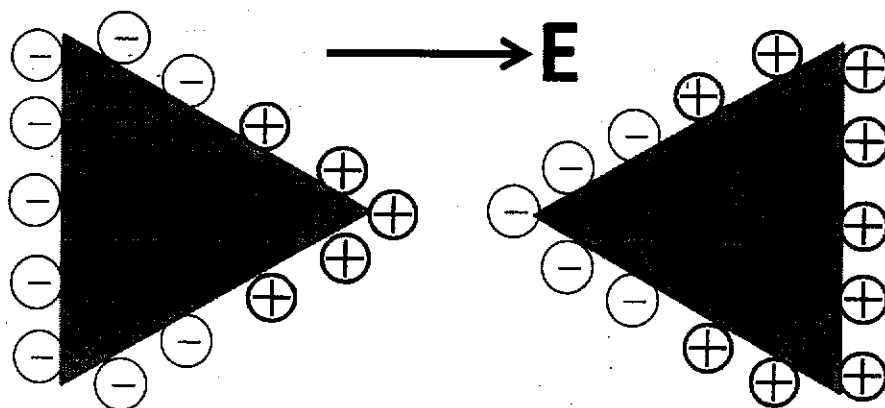


图 4-6 间隙在几纳米的 bowtie 结构在 Y 偏振激励下的电荷分布.

图 4-7 展示了 $GY=2\text{nm}$, $GZ=0\text{nm}$ 的非错位 bowtie 结构在 Y 偏振激励条件下的极化矢量图, 这里只给出了虚部, 因为根据式 (4.10) 消光效率的计算式可知, 极化矢量的虚部代表着粒子的消光等光学特性^[259], 该图显示, 在间隙左右端, P 矢量一直为从左至右的方向, 这表明这个 LSP 模式是来自偶极子共振, 因为根据偶极子共振理论^[259], 偶极子共振时电子云与入射电场同向, 而四极子共振时一半电子云与入射电场同向, 一半电子云却与入射电场反向。

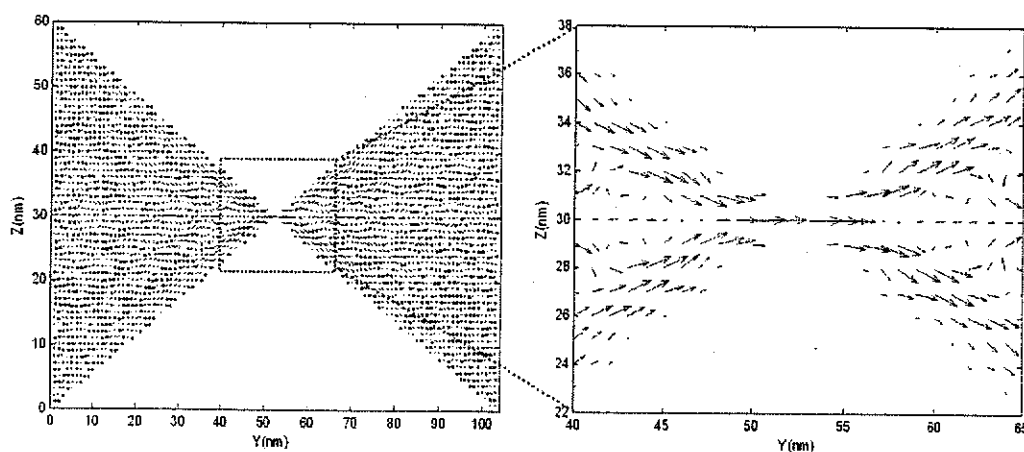


图 4-7 Z 向间隙 0nm , Y 向间隙 2nm 的 bowtie 结构在 886nm 的 Y 偏振入射光激励下, 中部 YZ 平面 ($X=5\text{nm}$) 上的极化矢量分布图.

当 Y 向间隙增加, 如图 4-8 的 $GY=4\text{nm}$, 极化矢量没有充满间隙, 但间隙两端极化矢量仍保持自左向右的相同方向, 可见这两个波长激励的 LSP 模式仍来源于偶极子共振。

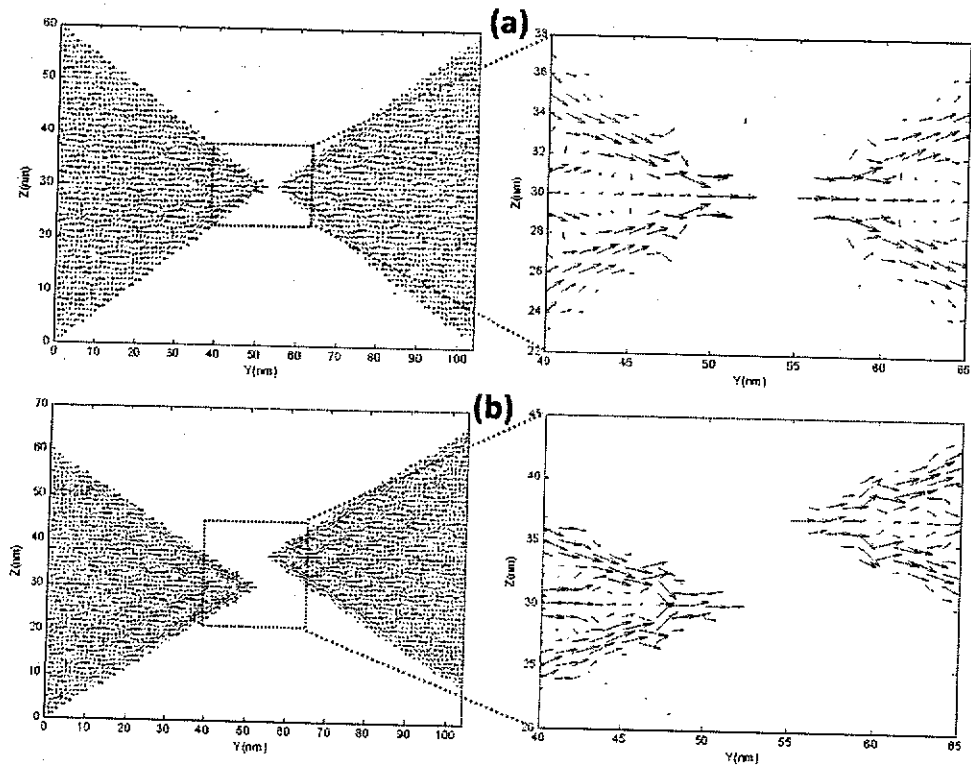


图 4-8 Y 向间隙(GY)为 4nm 的 bowtie 结构在 Y 偏振入射光激励下中部 YZ 平面 ($X=5\text{nm}$) 上的极化矢量分布图. (a) Z 向间隙 0nm, 入射波长 810nm. (b) Z 向间隙 7nm, 入射波长 768nm.

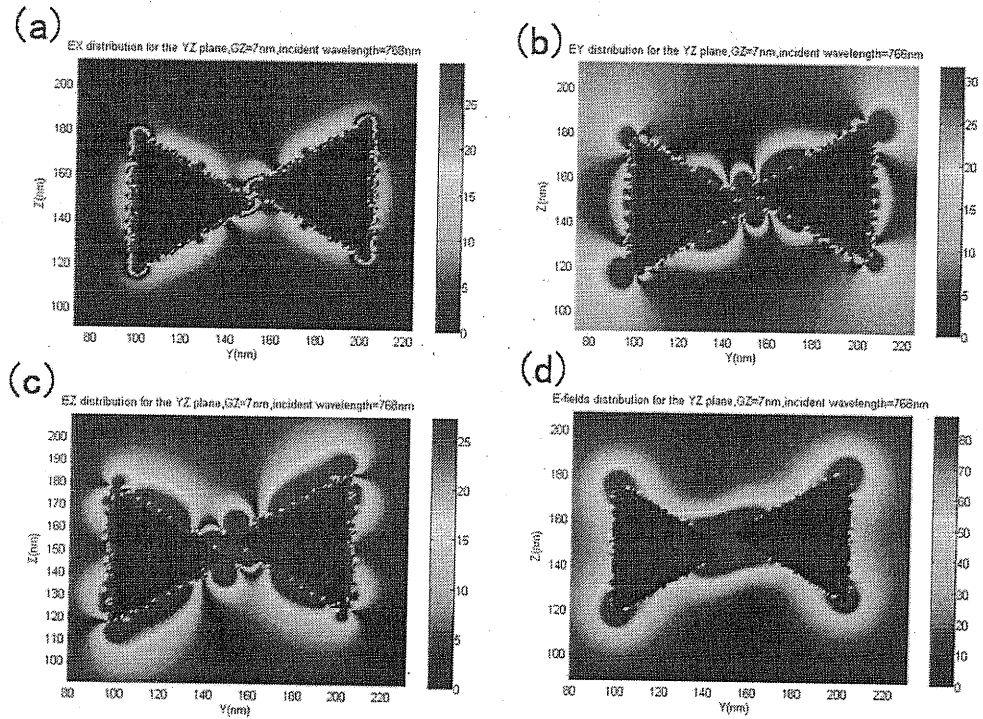


图 4-9 波长 768nm、Y 偏振激励下的电场分布, (a) EX 分量, (b) EY 分量, (c) EZ 分量, (d) E 总量。

图 4-9 展示了 $GY=4\text{nm}$, $GZ=7\text{nm}$ 的顶尖错位 bowtie 的电场分布, 在电场三分量中, EY 分量值超过 30, 是最大的分量, 而 EZ 分量热点更多, 电场总量值超过 80。

再来考察一下不同间隙的 bowtie 结构在 LSPR 波长激励时的最大电场增强因子与间隙的依赖关系, 如图 4-10 所示, 对于错位的 bowtie 来说, 保持 Y 向间隙不变, 随着 GZ 的增加, Y 偏振激励的电场最大增强因子迅速衰减, 当 GZ 从 1nm 增加到 11nm, EF_{max} 迅速从 2.1×10^4 下降到 5.6×10^3 , 而对于 Z 偏振激励, 最大电场增强因子几乎保持不变。对于非错位的 bowtie 来说, 随着间隙的增加, Y 偏振激励的电场最大增强因子迅速衰减, 当 GY 从 2nm 增加到 6nm, EF_{max} 迅速从 8.8×10^4 下降到 1.06×10^4 。

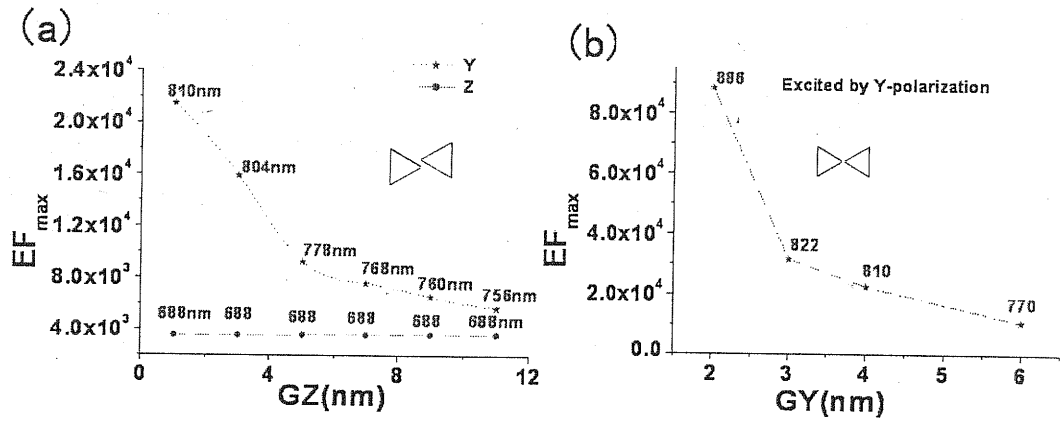


图 4-10 中间 YZ 平面($x=5\text{nm}$)上最大电场增强因子与间隙的依赖关系. (a) 与 Z 向间隙的依赖关系, (b) 与 Y 向间隙的依赖关系.

为了考察不同间隙的 bowtie 结构在 LSPR 波长激励时的最大电场处场斑的大小, 我们计算了“热点”处电场的半高全宽 (FWHM), 如图 4-11 所示, 这里 FWHM 沿着 Z 方向测量, 且在此只考察 Y 方向间隙对局部电场光斑大小的影响。随着 Y 方向间隙增加, “热点”处电场的峰值迅速衰减, FWHM 迅速增加, 表明光斑展宽, 能量发散。当 Y 向间隙从 2nm 增加到 6nm, 光斑尺寸 (FWHM) 则从 1.6nm 增加到 4nm, 而电场峰值从 297 下降到 103, 图 4-12 所示的是对应的电场分布。

再固定 Y 向间隙 GY , 考察错位间隙 GZ 对“热点”处光斑的影响, 如图 4-13 所示, 仍然是沿着 Z 方向测量 FWHM, 随着 GZ 间隙的增加, 除 $GZ=11\text{nm}$ 外, 其余光斑尺寸逐渐展宽, 而电场最高幅值逐渐下降。实际上, $GZ=11\text{nm}$ 也是符合这个规律的, 只是由于我们采用的是沿 Z 方向测量的 FWHM, 而错位 bowtie 在“热点”处光斑实际是扭曲的, 如图 4-14 所示, 因此我们看到图中 $GZ=11\text{nm}$ 的 FWHM 曲线是扭曲的, 不再是规则的矩形。

综上所述, 本节采用 DDA 的方法计算了错位 bowtie 的光学特性, 包括 LSPR 波长、电场增强和“热点”处局部电场光斑的大小等。结果显示, 对于 Y 偏振激励光, 随着 Y 向间隙 GY 的增加, LSPR 波长蓝移, 最大电场增强因子迅速衰减。同时发现, 随着 Z 向间隙 GZ 的增加, 最大电场增强因子减少, 在“热点”处光斑形状偏离规则的矩形。随着 GY 或 GZ 的增加, “热点”处光斑沿 Z 方向的 FWHM 展宽, 光斑变大。根据偶极子交互机制和光子隧穿模型, 上述这些行为是由于近场等离子体波耦合的衰减造成的。对应地, 与 Y 偏振激励相比, 在 Z 偏振激励下, bowtie 的 LSPR 波长、最大电场增强因子 EF_{max} 显示了对间隙和顶尖错位稍小

的依赖。

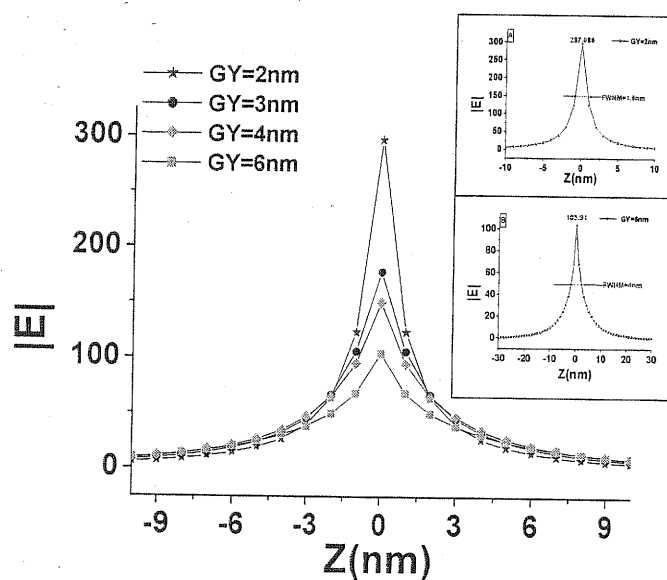


图 4-11 不同间隙(2~6nm) bowtie 结构间隙中热点处局域电场沿 Z 方向场斑的大小, (内框图)分别为(a)间隙 2nm 的 bowtie 的电场分布, (b) 间隙 6nm 的 bowtie 的电场分布。

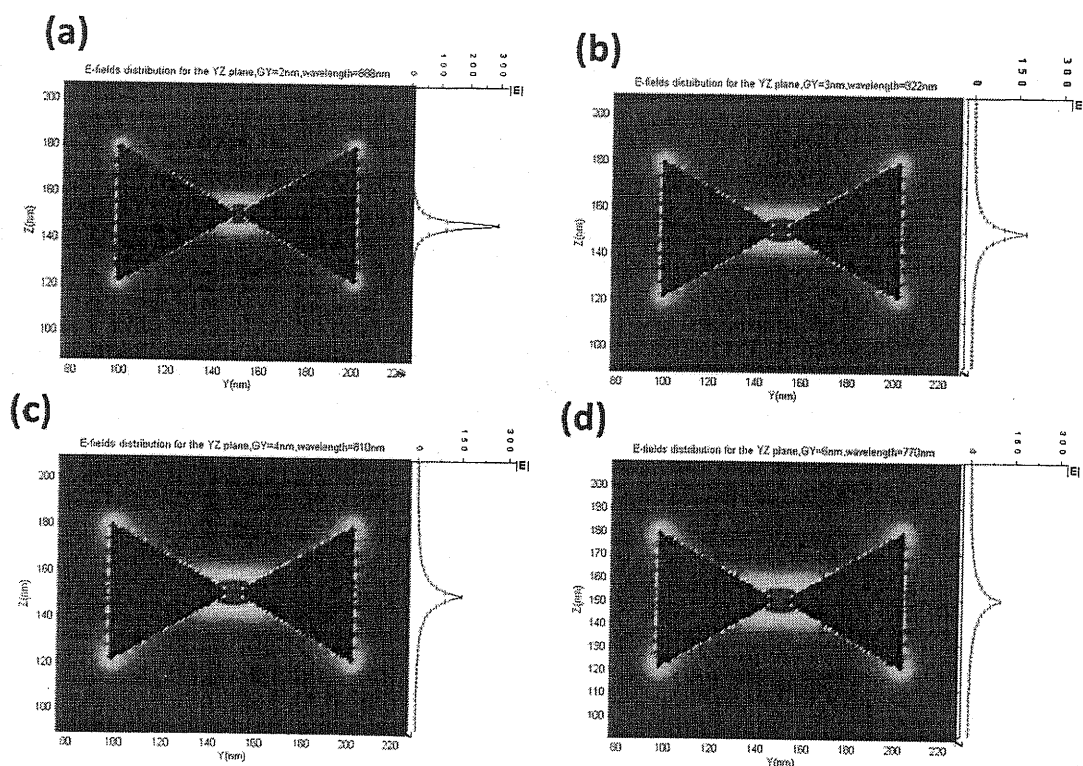


图 4-12 不同间隙(2~6nm) bowtie 结构 YZ 平面电场分布, (a) 间隙 2nm 的 bowtie 的电场分布, (b) 间隙 3nm 的 bowtie 的电场分布, (c) 间隙 4nm 的 bowtie 的电场分布, (d) 间隙 6nm 的 bowtie 的电场分布。

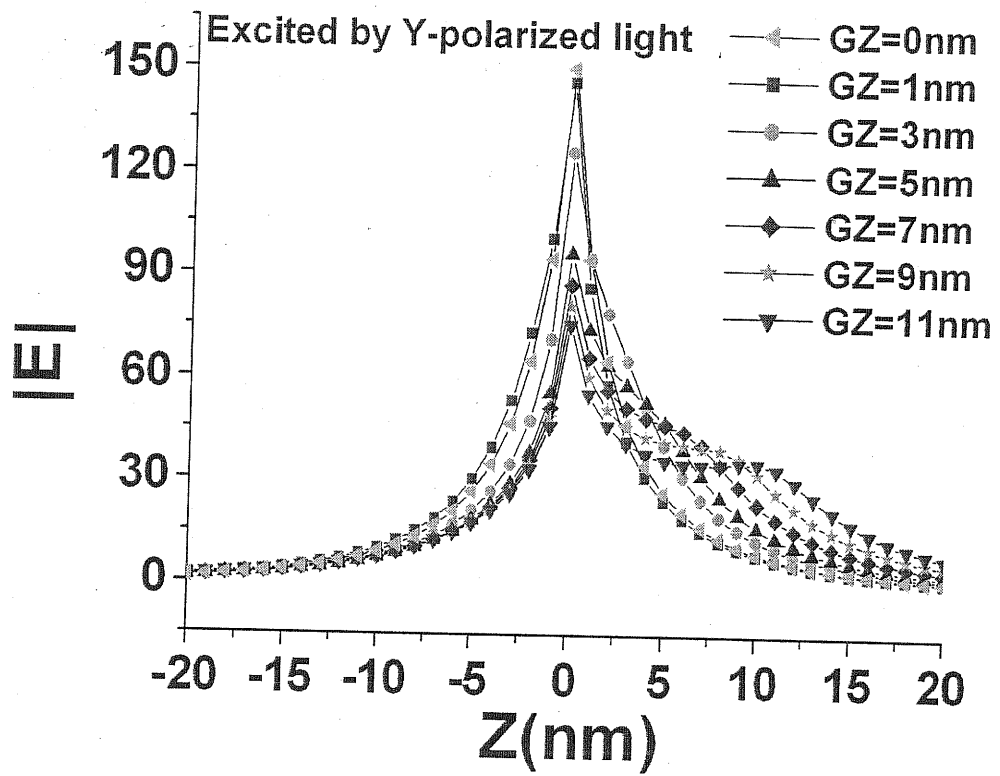


图 4-13 不同顶尖错位 (0~11nm) bowtie 结构间隙中热点处局域电场沿 Z 方向场斑的大小。

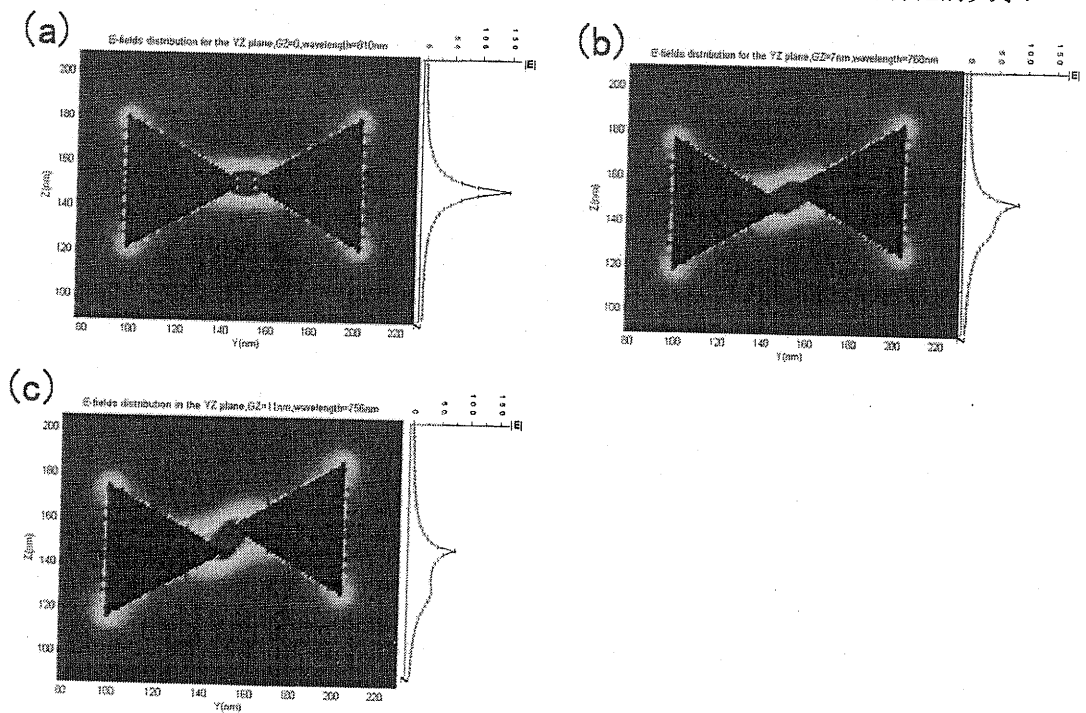


图 4-14 不同顶尖错位 (0~11nm) bowtie 结构 YZ 平面电场分布, (a) 无错位的 bowtie 的电场分布, (b) 错位 7nm 的 bowtie 的电场分布, (c) 错位 11nm 的 bowtie 的电场分布。

4.4 非对等大小的 Bowtie 结构

考虑到 bowtie 结构加工中, 极有可能因为加工误差出现两个三角形边长不相等的情况, 因此我们研究了两个边长不相等的三棱柱组成的 bowtie, 其中左边一个三棱柱的边长 a 固定为 60nm, 右边的三棱柱边长 b 从 30nm (定义非对等形状参数 $R=b/a$, $R=0.5$) 变化到 120nm ($R=2.0$), 激励同样采用 Y 偏振光, 其形状示意图如图 4-15 所示。

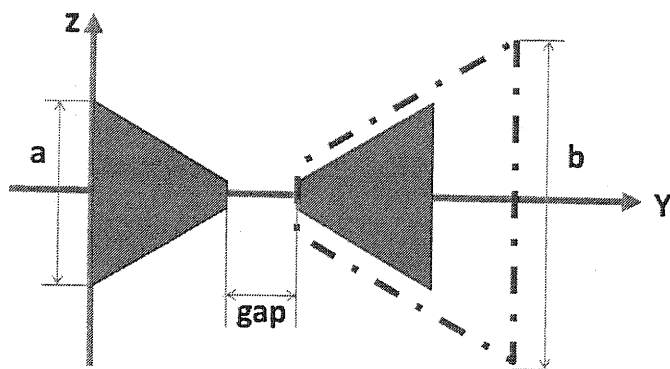


图 4-15 形状参数 R 变化的 BOWTIE 示意图

计算的消光谱和最大电场增强因子见图 4-16, 该图表明随着 R 的增加, 共振峰的位置发生红移, 而且消光系数增加, 在 $R < 1.4$ 时, 有两个消光峰, 但峰较窄, 在 $R=1$ 时, 则有 1 个明显的主峰(886nm)和两个小肩峰(926nm 和 838nm), 当 $R \geq 1.4$ 时, 就只有一个较宽的峰了。在 $R < 1.4$ 的范围中, 除 $R=0.7$ 的两个峰表现为短波长的 LSPR 峰值高于长波长的 LSPR 峰值外, 其余皆呈现为长波长的 LSPR 的峰值大于短波长的 LSPR 的峰值。

随着 R 的增加, 消光系数和最大电场增强因子都增加, 在 $R=2.0$ 时, 最大电场增强因子可达到 2.3×10^5 左右, 对应 SERS 增强因子可达到 5.3×10^{10} 左右, 具有很大的增强能力。

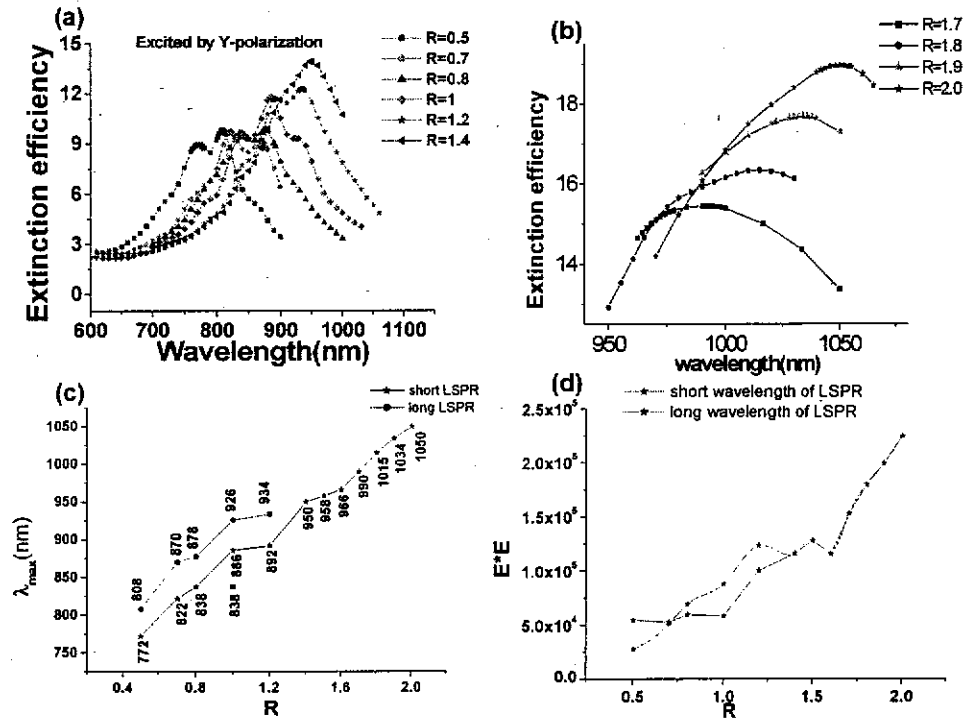
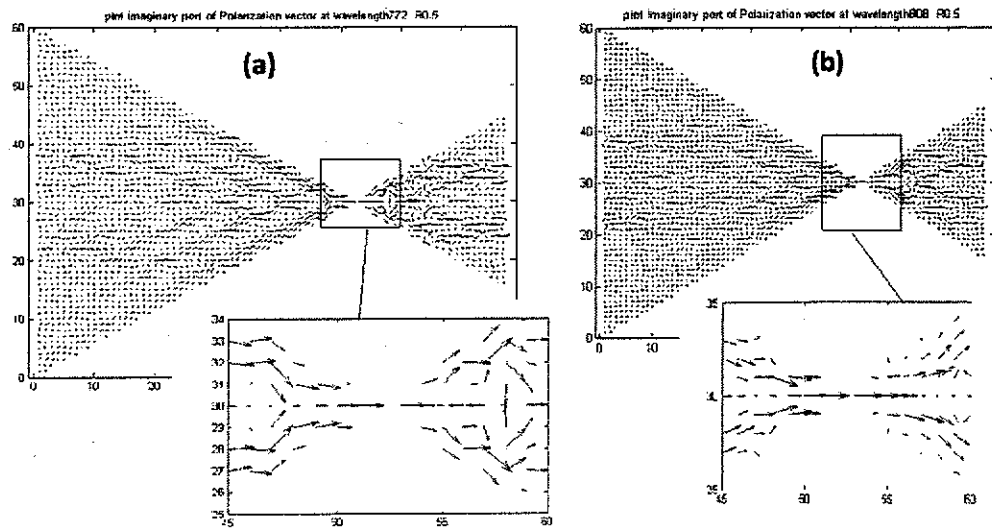


图 4-16 随 R 变化的消光谱和电场增强因子. (a) $R=0.5 \sim 1.2$, (b) $R=1.4 \sim 2.0$, (c) LSPR 位置与形状参数 R 的关系, (d) 最大电场增强因子与形状参数 R 的关系.

根据 DDA 计算消光截面的公式 (4.10) 式可知, 只有极化矢量 $\vec{P}_i$ 的虚部才包含有粒子光散射的关键信息, 因此在图 4-17 中我们只绘制了极化矢量的虚部分布, 根据该分布, 可推测 $R=0.5$ 和 $R=0.7$ 的两个 LSPR 峰皆由偶极子共振引起.



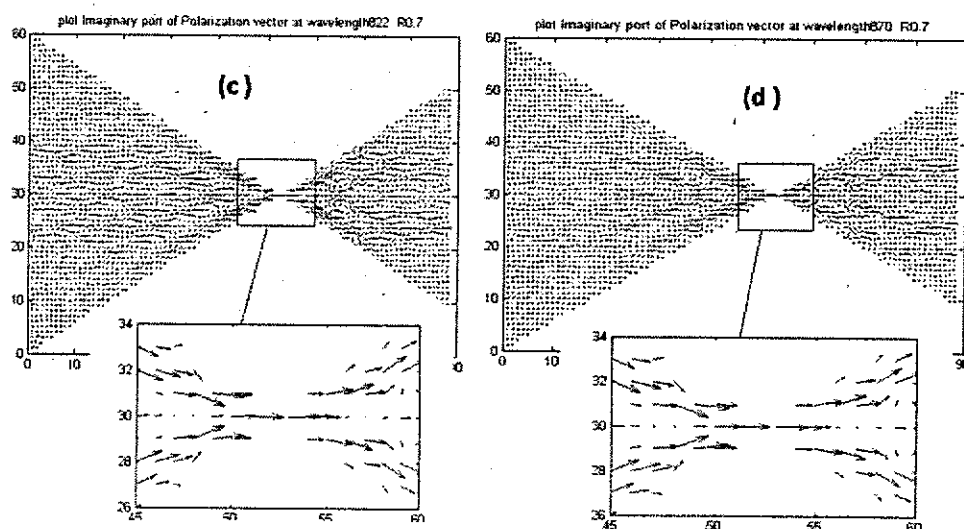


图 4-17 极化强度矢量图. (a) R0.5, $\lambda=772\text{nm}$, (b) R0.5, $\lambda=808\text{nm}$, (c) R0.7, $\lambda=822\text{nm}$, 和 (d) R0.7, $\lambda=870\text{nm}$.

4.5 多层三明治 Bowtie 结构

前面曾经提到尺寸、形状、外部介电环境以及粒子的材料等因素都会影响纳米颗粒的 LSPR 波长, 并进而影响 SERS 应用中与激励光源波长的匹配。在前两节我们探讨了尺寸、排布对 bowtie 结构光学特性的影响, 而近年来通过多层结构来调节金属纳米结构光学特性的方法被提出。张翔研究组^[45]曾于 2006 年研究了三明治结构的三层椭圆柱单体的消光特性, 发现结构的消光峰可以通过调节中间介质层的厚度得到调节, 认为通过在垂直方向上改变介质层的厚度调节 LSPR 的位置比通过在水平方向上改变结构的尺寸来调节 LSPR 的位置要容易得多, 并谈到上下两层金属椭圆柱间因存在等离子体横向耦合, 造成了 LSPR 的波长移动, 电场增强加强。从最初的“准三明治”结构^[260-262](即由两层胶体粒子中间夹一层生化分子构成或采用薄膜/生化分子/胶体粒子的结构)到稍后的 Ag/C/Ag 三明治结构^[263-264]再到张翔提出的 Ag/SiO₂/Ag 三明治结构, 都展现出优于相应单层结构的光学性能。如“准三明治”结构展现了高于单层结构 4 倍的光学增强, 而 Ag/C/Ag 三明治结构展现了比 Ag/C 结构和 C/Ag 结构更强的 SERS 信号。实际上我们知道, 在纳米加工过程中, 改变镀膜厚度的确比改变颗粒的形状和平面尺寸要容易一些, 那么对于三明治结构的三棱柱单体和 bowtie 来说, 是否具有相同的光学特性呢, 具体又是怎样的光学特性呢? 而通过金属层厚度变化来调节三明治 bowtie 的光学特性与通过介质层厚度变化调节三明治结构的光学特性又

有哪些差异呢？本节就来讨论这个问题。

我们采用 DDA 方法研究了边长 60nm，金属层(Ag)厚度为 12nm，中间层为厚度可变(1nm~42nm)的 SiO₂ 的三明治三棱柱的光学特性，三角形的角没有做任何钝化处理，SiO₂ 的折射率为 1.46，周围介质是折射率为 1.34 的水，银的折射率采用 4.1 节中所叙述的折射率。DDA 计算中离散网格大小采用 1nm，但当中间介质层特别薄时采用 0.5nm。三明治三棱柱单体和三明治 Bowtie 结构的示意图如图 4-18，定义厚度方向为 X 方向，沿 Bowtie 的 gap 方向为 Y 方向，Z 方向为同时垂直于 X 和 Y 方向的方向，入射光传播方向沿 X 方向，偏振方向沿 Y 或 Z 方向。

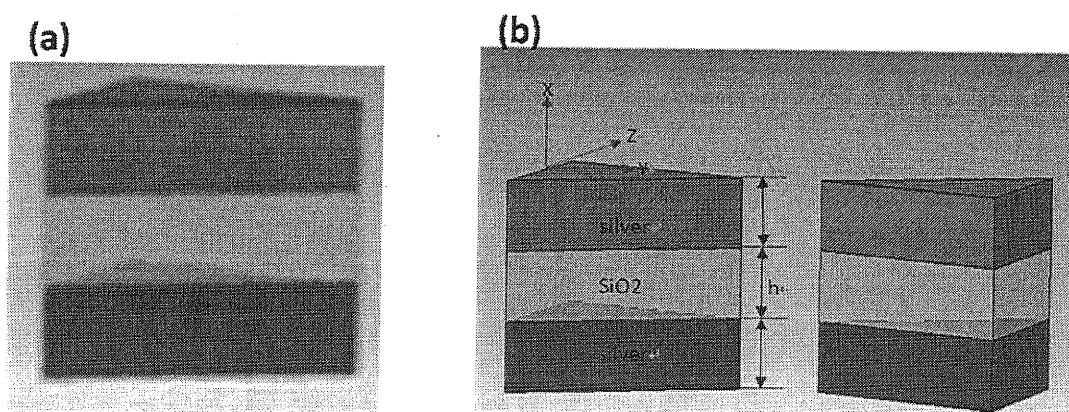


图 4-18 三明治结构 (a) 三棱柱, (b) 对应的 Bowtie.

计算结果表明，对三明治三棱柱来说，在 Y 偏振激励下(见图 4-19, 4-20)，随着中间层厚的增加，消光峰红移，消光效率下降，当介质层厚度从 1nm 增加到 42nm 时，三明治三棱柱的 LSPR 波长从 612nm 红移到 688nm。与单层的三棱柱相比，三明治结构的 LSPR 位置蓝移，这是由于三明治结构的上下两层金属层的表面等离子体发生横向耦合(即耦合方向与表面等离子体所在平面垂直)，随着层厚增加，耦合程度减弱，蓝移的幅度降低。而在 Z 偏振方向上，存在与 Y 偏振方向相同的规律，即随着中间层厚的增加，消光峰红移，消光效率下降，当介质层厚度从 1nm 增加到 42nm 时，三明治三棱柱的 LSPR 波长从 620nm 红移到 694nm。Y、Z 偏振激励下的 LSPR 峰位移动量(相对于单层三棱柱体)随中间层厚的增加近似呈指数衰减，如图 4-20 所示。

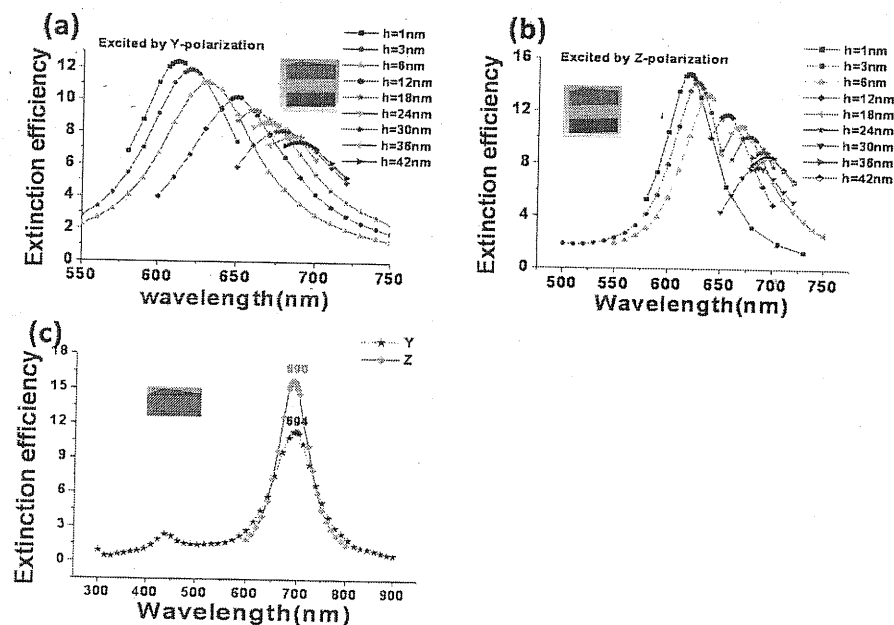


图 4-19 不同介质层厚的三明治三棱柱的消光谱, (a) Y 偏振激励, (b) Z 偏振激励, 和 (c) 单层三棱柱在 Y 和 Z 两个偏振方向激励下的消光谱.

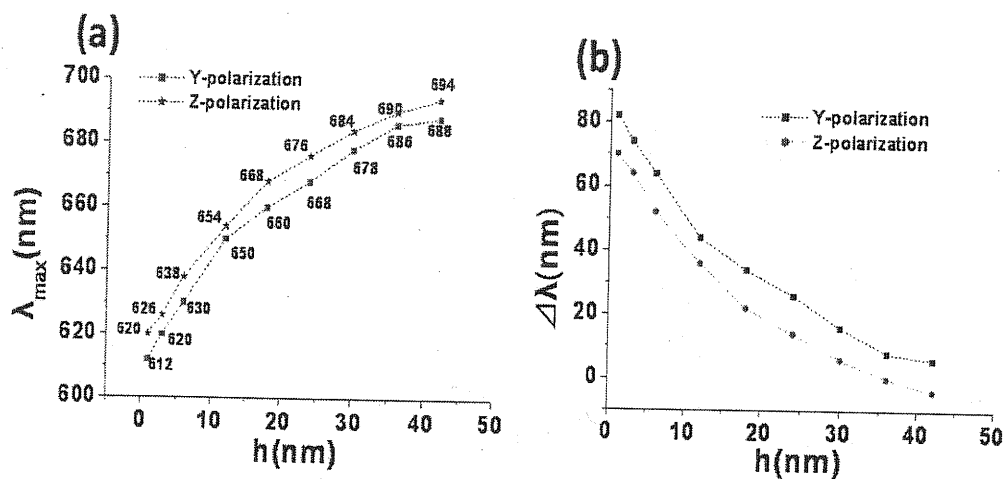


图 4-20 (a) 三明治三棱柱的 LSPR 波长与介质层厚的关系, (b) 三明治三棱柱的 LSPR 波长相对于单层三棱柱的 LSPR 波长的偏移量与介质层厚的关系.

结合 Bowtie 结构的两个三棱柱体间等离子体纵向耦合产生约 10 个数量级拉曼增强因子的优势, 和三明治结构上下两层金属粒子间等离子体横向耦合使得 LSPR 共振峰位易于调节的优势, 我们推测三明治的 Bowtie 结构具有很好的光学特性, 适合于 SERS 应用, 因此接下来我们将同样地采用 DDA 方法探讨三明治的 Bowtie 结构的光学特性。

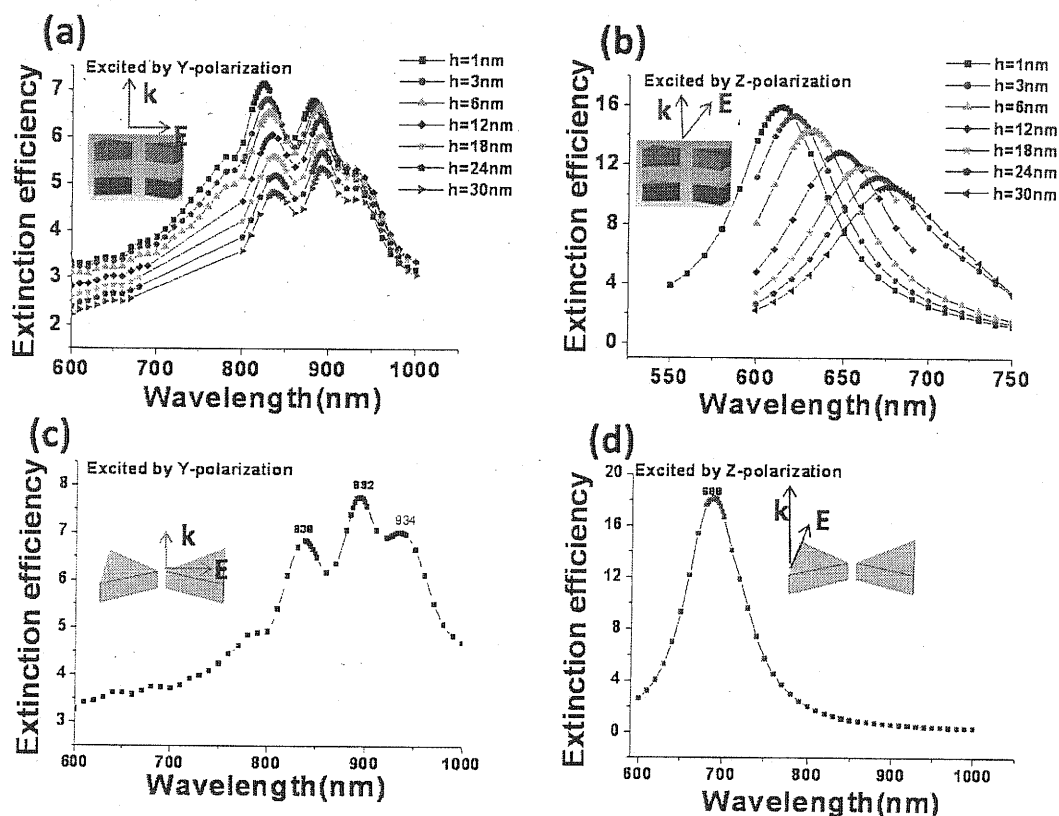


图 4-21 不同介质层厚的三明治 bowtie 的消光谱在 (a) Y 偏振激励, (b) Z 偏振激励下, 以及单层 bowtie 的消光谱在 (c) Y 偏振激励, (d) Z 偏振激励下。

如图 4-21 和 4-22 所示, 三明治 bowtie 的消光谱在 Y 偏振方向激励下与在 Z 偏振方向激励下有些不同, 在 Y 偏振激励下的消光谱产生两个靠近的峰, 对应两种等离子体模式, 我们称短波长的峰对应的 LSPR 为蓝色 LSPR, 称长波长的峰对应的 LSPR 为红色 LSPR; 而在 Z 偏振激励下的消光谱只产生一个峰。单层的 bowtie 在 Y 偏振激励下的消光谱产生 838, 892 和 934nm 三个靠近的峰, 其中 838 和 892nm 为两个比较主要的峰, 而在 Z 偏振激励下, 消光谱只产生一个 688nm 的峰。相对于单层 Bowtie 的 LSPR 波长而言, 三明治 bowtie 的 LSPR 波长无论是由 Y 偏振激励的还是 Z 偏振激励的, 都是蓝移的。随着介质层 SiO₂ 层厚度从 1nm 增加到 30nm, Y 偏振激励的两个 LSPR 模式, 即蓝色 LSPR 和红色 LSPR 模式, 分别从 882nm 红移到 892nm, 从 824nm 红移到 838nm, Z 偏振激励的 LSPR 模式具有相同的趋势, 从 614nm 红移到 676nm。值得注意的是随着介质层厚度的变化, Y 偏振激励的两个 SPR 模式(主模式和次模式)的“主次”性发生了改变, 如 h=3nm 时主模式是蓝色 SPR, 即 886nm 和 828nm 中的 828nm 对应的模式,

而在 $h=24\text{nm}$ 时主模式则为红色 SPR, 即 892nm 和 838nm 中的 892nm 对应的模式。仔细地考察三明治 bowtie 的 LSPR 波长相对于单层 bowtie 的 LSPR 波长的蓝移, 如图 4-22 所示, 我们发现不管是在 Y 偏振还是 Z 偏振激励条件下, 随介质层厚度的增加, 蓝移量逐渐减少, LSPR 波长越来越接近单层 bowtie 的 LSPR 波长, 表明上下两层金属 Bowtie 的耦合正在逐渐减弱。就蓝移的多少来说, 在

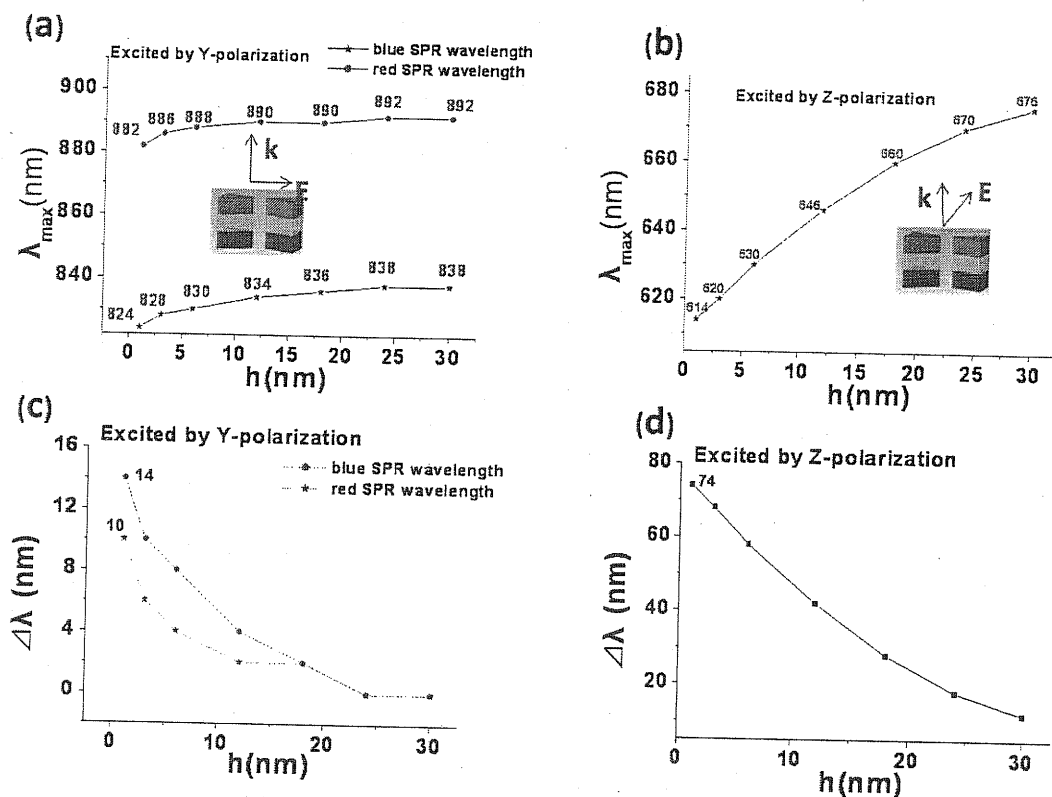


图 4-22 三明治 bowtie 的 LSPR 波长与介质层厚的依赖关系在 (a) Y 偏振激励, (b) Z 偏振激励下, 以及三明治 bowtie 的 LSPR 波长相对于单层 bowtie 的 LSPR 波长的蓝移量与介质层厚的依赖关系在 (c) Y 偏振激励, (d) Z 偏振激励下。

Y 偏振激励条件下, 蓝色 LSPR 模式偏移量大于红色 LSPR 模式偏移量, 但衰减的很快, 其最大位移量可达到 14nm , 而红色 LSPR 模式最大位移量可达到 10nm ; 在 Z 偏振激励条件下, 最大位移量可达到 74nm , 衰减比 Y 偏振激励的 LSPR 模式更快。可见, 两种偏振激励的 LSPR 模式的波长都容易受介质层厚度的影响, 但 Z 偏振激励的 LSPR 模式更容易受介质层厚度的影响。

前面提到三明治 Bowtie 结构的 LSPR 波长相对于单层 Bowtie 结构的 LSPR 波长蓝移, 可以解释为上下两金属层间的横向等离子体耦合造成的。上下两层金属层垂直耦合, 于是无论是 Y 还是 Z 偏振方向的激励电场, 都垂直于上下两层

bowtie 间的连线, 因此存在的是等离子体的横向耦合。研究表明等离子体横向耦合时, 粒子表面电荷间的互斥力增加, 那么表面等离子体能量增加, 所以会造成 SPR 波长蓝移。

为了探索在 Y 偏振激励条件下产生的两种 LSPR 模式是源于偶极子共振还是四极子共振, 我们绘制了中介质层厚 $h=3\text{nm}$, 激励波长为 828nm 和 886nm 时的极化矢量虚部的平面分布图(如图 4-23), 该图表明最大极化矢量发生在间隙中, 在临近间隙的两边, 极化矢量皆沿着 Y 方向, 所以我们可以推测该 LSPR 共振模式来源于偶极子共振。

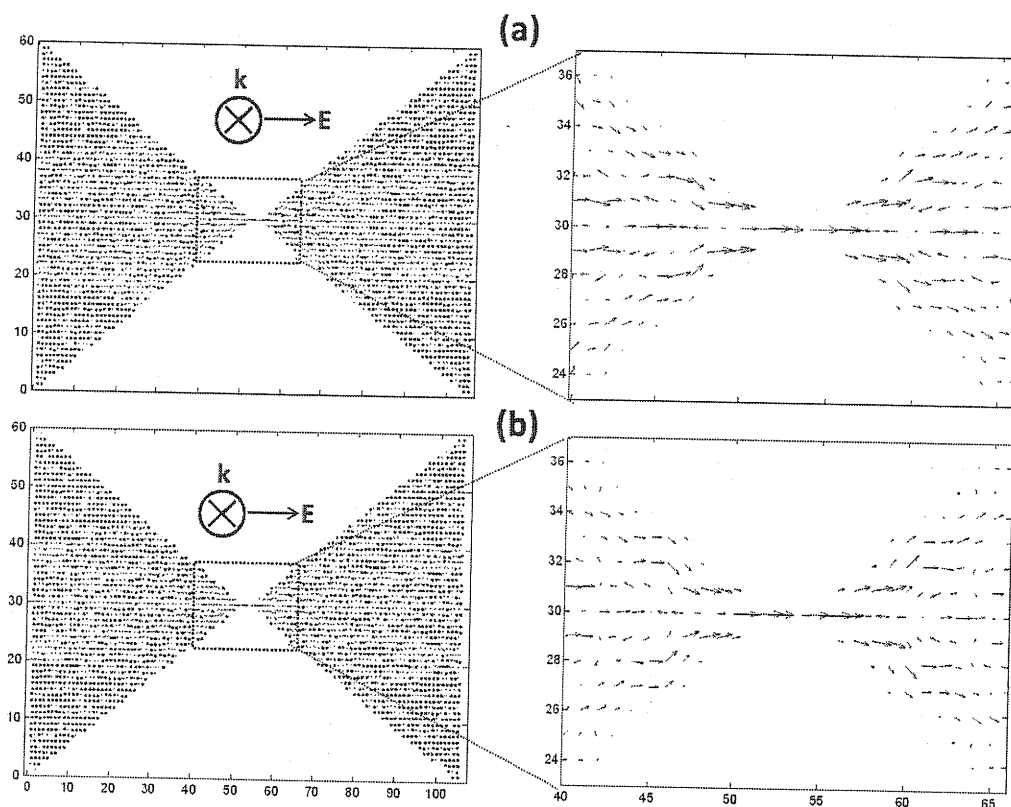


图 4-23 介质层厚度为 3nm 的三明治 bowtie 在 Y 偏振激励下的极化矢量分布图, (a) 激励波长 828 nm , (b) 激励波长 886 nm 。

由于我们研究 bowtie 结构的主要目的是考察这种结构是否有成为高增强性能的 SERS 活性基底的潜能, 因此我们必须还得考察该结构的电场增强能力。由于发生局域表面等离子体共振时的电场最强, 因此我们考察在 LSPR 波长激励下的电场分布。如图 4-24 所示为介质层厚度 $h=3\text{nm}$ 的三明治 bowtie 在其 LSPR 激励下在 YZ 平面的电场分布, 从该图可以看出, 大多数“热点”(即电场较强的点)仍分布在与单层 bowtie 的热点相同的位置, 即对于 Y 偏振激励来说, 分布在两