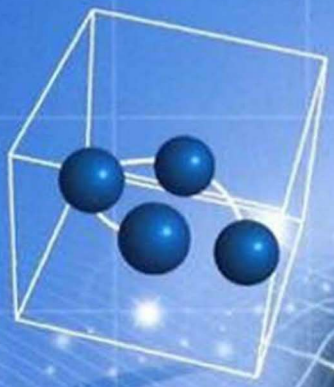
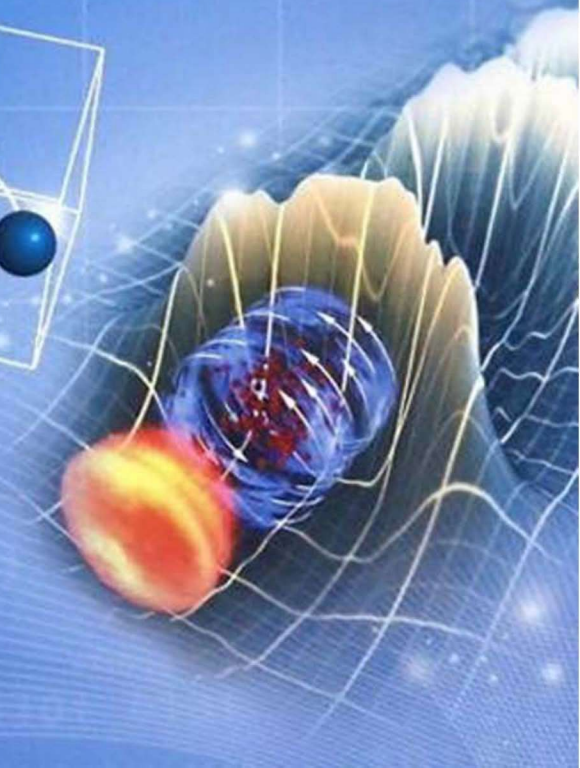
表面等离激元手性机理的电-磁耦合分析

BIAOMIAN DENGLI JIYUAN SHOUXING JILI DE DIAN-CI OUHE FENXI

胡 莉 方蔚瑞◎著





重庆大学出版社

内容提要

本书针对表面等离激元手性光学研究中的热点和难点问题进行初步的基础性研究。采用电-磁耦合模型定量分析了非固有手性表面等离激元的手性响应机理;对矩形劈裂环进行杂化模式分析及半解析分析;采用耦合偶极模型定量分析了固有手性表面等离激元的手性响应;研究纳米米二聚体的 Fano 共振及其协助增强表面等离激元 CD 响应;以及劈裂环和纳米米二聚体在超手性场、远场中的传感特性等,从而为进一步理论和实验研究提供理论参考,也可为物理学、材料学等专业学习提供参考。

图书在版编目(CIP)数据

表面等离激元手性机理的电-磁耦合分析/胡莉, 方蔚瑞著. —重庆:重庆大学出版社,2017.5

ISBN 978-7-5689-0465-0

Ⅰ.①表… Ⅱ.①胡… ②方… Ⅲ.①等离子体物理光谱—耦合—分析方法 Ⅳ.①O53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 100636 号

表面等离激元手性机理的电-磁耦合分析

胡 莉 方蔚瑞 著

策划编辑:何 梅

责任编辑:文 鹏 姜 凤 版式设计:何 梅

责任校对:邹 忌 责任印制:赵 晟

*

重庆大学出版社出版发行

出版人:易树平

社址:重庆市沙坪坝区大学城西路 21 号

邮编:401331

电话:(023)88617190 88617185(中小学)

传真:(023)88617186 88617166

网址:http://www.cqup.com.cn

邮箱:fxk@cqup.com.cn (营销中心)

全国新华书店经销

重庆紫石东南印务有限公司印刷

*

开本:720mm×1020mm 1/16 印张:8.25 字数:99 千

2017 年 5 月第 1 版 2017 年 5 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5689-0465-0 定价:38.00 元

本书如有印刷、装订等质量问题,本社负责调换

版权所有,请勿擅自翻印和用本书

制作各类出版物及配套用书,违者必究

前言

手性(Chirality)在自然界中几乎无处不在,它遍及生命化学等现代科学研究的各个领域。对于地球上大部分生物而言,手性药物分子的构型不同从而具有不同的生理毒性和活性,因此,对手性信号的检测及手性分子的识别和分离是生物制药、有机化学、高分子材料及药物化学等领域的研究重点和热点。然而自然界手性分子对入射光的响应非常弱且其响应波段局限于紫外光波段,这就极大地限制了它的有效应用。随着纳米技术和表面等离激元科学的发展,科学家们研究发现利用表面等离激元的局域增强效应可以大大地增强圆二色响应(Circular Dichroism,CD)及产生超手性场,并能将响应拓展到可见光及近红外波段。表面等离激元共振对金属纳米结构的形状、尺寸、材料及所处环境非常敏感,从而具有很强的可调谐性。因此,基于表面等离激元手性响应的研究备受研究者们的重视。

本书共6章内容,各章内容大致如下:第1章介绍表面等离激元的基本概念、分类、制备和计算方法;第2章介绍手性光学的基本理论以及表面等离激元手性的研究概况;第3章利用杂化理论及电-磁耦合模型对非手性结构的表面等离激元手性响应进行分析,并以非对称的矩形劈裂环为例进行了详细分析;第4章

利用电-磁耦合模型对手性三维纳米结构的固有手性响应进行分析，并通过多个三维手性结构对电-磁耦合模型进行了验证；第 5 章利用电-磁耦合理论对纳米米二聚体的 Fano 共振和 CD 响应进行了详细分析；第 6 章在前面的研究基础上，重点分析了矩形劈裂环和纳米米二聚体的远场和近场手性传感特性。

本书的出版得到了重庆市检测控制集成系统工程实验室 2016 年开放课题经费资助以及重庆工商大学和重庆大学出版社的大力支持。在此一并表示衷心的感谢！

由于著者水平有限，书中不妥之处在所难免，热忱欢迎读者批评指正。

胡莉　方蔚瑞

2016 年 12 月

目录

第 1 章　表面等离激元基本概述 …… 1
1.1　表面等离激元的基本概念…… 1
1.2　表面等离激元的基本原理及分类
…… 3
1.2.1　表面等离极化激元…… 4
1.2.2　局域表面等离激元…… 6
1.3　表面等离激元纳米结构的制备方法
…… 9
1.4　表面等离激元的仿真计算方法 … 10

第 2 章　手性光学的基本理论 …… 13
2.1　手性的基本概念 …… 13
2.2　手性的光学表征 …… 16
2.3　表面等离激元手性的研究概况 … 19

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

2.3.1 表面等离激元手性结构的分类及响应机理 …… 20
2.3.2 表面等离激元手性的应用 … 32

第 3 章 非固有表面等离激元手性机理的电-磁耦合分析 …… 34
3.1 非固有手性表面等离激元手性响应 …… 34
3.2 对称性破缺及耦合偶极子理论 … 37
3.2.1 矩形劈裂环及其 CD 响应 … 38
3.2.2 耦合偶极子理论 …… 40
3.2.3 电-磁偶极子相互耦合的解析模型分析 …… 42
3.3 模式杂化及电磁混合 …… 46
3.3.1 电-磁耦合过程的杂化分析 … 46
3.3.2 矩形劈裂环手性响应的电-磁耦合分析 …… 49
3.4 矩形劈裂环的结构参数对手性响应的影响 …… 52

第 4 章 固有表面等离激元手性机理的电-磁耦合分析 …… 56
4.1 固有表面等离激元手性响应 …… 56
4.2 固有手性响应的耦合偶极理论 … 57

4.2.1 电-磁耦合偶极的解析模型 … 57
4.2.2 解析计算 …… 58
4.3 Born-Kuhn 模型的耦合偶极分析 … 61
4.4 其他三维手性表面等离激元的耦合偶极分析 …… 63

第 5 章 Fano 共振与表面等离激元手性响应 …… 76
5.1 Fano 共振与 CD 响应 …… 77
5.1.1 Fano 共振 …… 77
5.1.2 Fano 共振与 CD 响应 …… 79
5.1.3 物理模型 …… 80
5.2 Au-Ag 纳米米二聚体的 Fano 共振 …… 81
5.3 其他参数对 CD 响应的影响 …… 83
5.3.1 不同材料对表面等离激元手性的影响 …… 83
5.3.2 纳米米之间不同间距对手性的影响 …… 86
5.3.3 结构尺寸对表面等离激元手性的影响 …… 88

第 6 章 表面等离激元的手性传感特性研究 …… 92

6.1 表面等离激元的传感特性 …… 92
6.2 表面等离激元 Fano 共振传感特性
…… 94
6.3 表面等离激元的手性传感特性 … 97
6.3.1 Au-Ag 纳米米二聚体 CD 传感
特性 …… 97
6.3.2 矩形劈裂环近场手性传感特性
研究 …… 98

参考文献 …… 105

第 1 章

表面等离激元基本概述

1.1 表面等离激元的基本概念

表面等离激元光子学(Plasmonics)是近年来快速发展并备受关注的一门新兴学科。随着纳米技术特别是微纳加工、纳米材料合成以及高精度表征技术的发展,纳米结构的表面等离激元光子学已发展成为一门集物理、生物、化学等多学科于一身的交叉学科,被称为目前最有希望的纳米集成光子器件的信息载体,并在能源、信息等领域具有重要的应用前景。

表面等离激元是金属表面的自由电子与光子相互作用而引起的自由电子的集体振荡。等离激元(Plasmons)是一种量子化的电荷密度波,是固体中电子相对于离子实正电荷背景集体振荡的元激发[1]。Wood 在

1902 年首次观察到金属光栅中异样的基于表面等离激元传播特性的光反射特征,但对此并没能给出合理的解释[2]。1904 年,Maxwell 借助刚出现的金属材料的 Drude 理论和 Rayleigh 提出的小球电磁场模型,初步解释了金属纳米颗粒掺杂的玻璃呈现出绚丽颜色的现象[3]。紧接着,在 1908 年,目前应用较多的 Mie 氏理论(即球形纳米颗粒的散射理论)由 Mie 提出[4],为球形金属纳米颗粒的表面等离激元特性的研究建立了进一步的基础。1956 年,Pines 在理论上研究发现电子在金属中传播时其能量会快速损失,并解释这种损失来源于金属中自由电子的集体共振,他将这种共振的电子称为“Plasmons(等离激元)”[5]。同年,Fano 将束缚电子与透明介质中传播的光的耦合振动称为“Polariton(激元)”[6]。1957 年,Ritchie 首次提出表面等离激元的概念[7],并在 1968 年解释了之前 Wood 观察到的光在金属光栅中异常传播的行为是由于光在金属光栅的表面激发的表面等离激元共振效应引起的[8]。1968 年,Otto 等报道了在金属薄膜表面利用光激发可实现表面等离激元传播模式的方法,从而使表面等离激元的研究向前大跨了一步[9]。1970 年,Kreibig 和 Zacharias 研究了金、银等贵金属纳米颗粒在光照下表现出的性质,首次明确提出金属纳米颗粒表现出的异常光学性质来自于表面等离激元共振特性[10]。Fleischmann 等 1974 年在粗糙的银电极附近观察到了吡啶分子强烈的拉曼散射增强现象,开启了表面等离激元增强拉曼散射领域[11]。1998 年,Ebbesen 等通过亚波长纳米孔阵列获得了超透射现象[12]。随着近些年的不断研究,如今表面等离激元已经发展成为一门新的交叉学科,涉及纳米光子学、纳米激光器、生物传感器、表面增强拉曼散射、手性材料等诸多领域[13-21]。

1.2　表面等离激元的基本原理及分类

金属中存在着大量可以自由移动的价电子,价电子的易巡游性及库仑相互作用的长程性和金属内部微观上任何电子密度的扰动都可能引起系统内电子的集体运动,这种电子的集体振动就被称为等离激元(Plasmons)[1]。

为了同时描述电子的易巡游性和金属的电导率,对电子的行为进行描述,通常采用 Drude 色散模型,也称为自由电子气模型。根据 Drude 色散理论,金属的相对介电常数 ε_r 可表示为:

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \tag{1.1}$$

式中,$\gamma = 1/\tau$ 为电子的振荡频率,τ 为电子在金属中的弛豫时间,用以描述自由电子与金属之间的相互作用。$\omega_p = \sqrt{\dfrac{ne^2}{\varepsilon_0 m_0}}$ 为金属等离子激元的振荡频率,e 是电子的电荷,n 是电子的密度,ε_0 是真空的介电常数,m_0 是电子的质量。则 ε_r 的实部和虚部分别为:

$$\varepsilon' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad \varepsilon'' = \frac{\gamma}{\omega}\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \tag{1.2}$$

当电子的碰撞可以忽略时,$\gamma = 0$,则金属的相对介电常数可以简化为:

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{1.3}$$

由公式(1.3)可以得到金属的介电常数 ε_r 与入射光频率 ω 之间的关系图如图 1.1 所示。

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

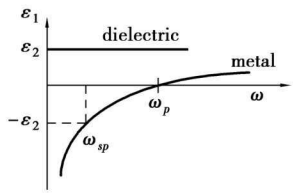


图 1.1　金属的介电常数与光频率

之间的关系图[22]

Fig 1.1　The dispersion curves of metal.

当 $\omega=\omega_p$ 时，$Re(\varepsilon(\omega))=0$，就产生表面等离激元共振。而金属的复折射率可以表示为：

$$\tilde{n}(\omega) = n + ik = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \tag{1.4}$$

其中 $\varepsilon'=n^2-k^2$，$\varepsilon''=2nk$，由此可得金属的复折射率。用它可以成功地描述金、银、铝等贵金属在可见光及红外波段的光学特性。当考虑离子实对介电常数的贡献时，式(1.1)可以修正为：

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \tag{1.5}$$

1.2.1　表面等离极化激元

表面等离激元共振(Surface Plasmon Resonance，SPR)是指在入射光的激发下，金属纳米颗粒导带内的电子在入射电磁波频率下的集合相干共振行为。根据其支持共振模式的不同，通常又可分为两种：一种是能够沿着金属表面传播的表面等离极化激元(Surface Plasmon Polaritons，SPP)；另一种是不具有传输特性但有局域增强效应的局域表面等离激元(Localized Surface Plasmon，LSP)[23]。

表面等离极化激元是金属表面在外加入射电磁场的激发下产生的相干电子共振，是一种能沿着金属表面传播的电磁波，而在垂直金属表面的方向上呈现出指数衰减的消逝波形式。通过改变金属表面的结构，可以

改变等离激元与光的相互作用,因此具有良好的可控性。利用表面等离激元的传导性质可以突破光的衍射极限,使其在金属纳米结构中传播,所以人们希望通过利用表面等离激元光波导实现更高集成度的光子芯片,从而使通信技术得到很大提高。同样也希望利用高度集成的计算芯片,大幅提高计算机的工作效率。因此,表面等离极化激元在数据存储、亚波长光学、光化学和生物光子学等总舵领域有着广泛的应用前景。

在 20 世纪 50 年代 Ritchie 就对传播表面等离激元做了些前驱性工作。当光与金属中的自由电子相互作用时,自由电子与光波共振而发生集体响应。表面电荷的振荡和电磁场之间的相互作用构成了表面等离极化激元,从而形成了其独特的性质。由于表面电荷与电场之间的相互作用,表面等离激元模式的动量 $\hbar k_{sp}$ 比相同频率的光子在真空中的动量 $\hbar k_0$ 要大得多($k_0 = \omega/c$,真空中的波矢)。结合 Maxwell 方程组及相应的边界条件,可以解得表面等离激元的色散关系,得到和频率有关的表面等离极化激元的波矢 k_{sp} 为:

$$k_{sp} = k_0\sqrt{\frac{\varepsilon_d\varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} \tag{1.6}$$

其中,ε_m 和 ε_d 分别为金属和介质的介电常数。由 Drude 模型可知,一般的贵金属在可见光区域,金属的介电常数表现为 $Re(\varepsilon_m) < -\varepsilon_d < 0$。因此,电荷局域在金属表面附近并沿着表面传播,其波长小于介质中的光波长,这种表面模式被称为表面等离极化激元,也称为传播表面等离激元。当 $Re(\varepsilon_m) = -\varepsilon_d$ 时,k_{sp} 有极大值,对应的振动频率即为表面等离激元共振频率,即

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_d}} \tag{1.7}$$

表面等离极化激元是金属表面电子的集体振荡和量子化的电磁波的相互耦合模式,在金属-介质表面上的电磁场和电荷分布如图 1.2(a)所示,由

此可知,电磁波是量子化的。

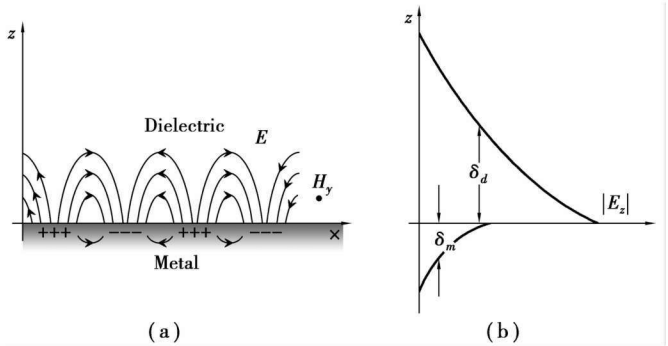


图 1.2　表面等离极化激元示意图

(a)金属表面电子与入射电磁波的耦合示意图;

(b)界面两侧电场随传播距离而衰减的示意图[24]

Fig 1.2　The schematic of SPP.

(a)The schematic view of the coupling of electron and electromagnetic wave.

(b)The electric field decayed with the increase of propagating distance.

表面等离极化激元的能量在传播的过程中不断衰减。我们定义能量衰减到 $1/e$ 时所对应的距离为传播长度 L_{sp},根据计算可得,$L_{sp}=\frac{1}{2}Im(k_{sp})$。对于大多数金属而言,在可见光波段表面等离激元在其表面传播的长度大约只有几微米到几十微米。而在垂直于表面的场方向上表面等离激元的传播随距离以指数形式衰减,如图 1.2(b)所示。这种沿垂直方向不断衰减的场被称为消逝场,这种消逝场的存在使得表面等离激元不具有辐射特性,从而阻止了能量从表面传播出去。人们之所以会对表面等离极化激元产生如此大的兴趣,在很大程度上归功于这种束缚特性。

1.2.2　局域表面等离激元

表面等离激元是光和自由电荷相互作用的一种共振模式,其共振频率和金属纳米结构的材料、尺寸、形貌和周围介电环境等息息相关,因此

具有很强的可控性。表面等离激元共振在金属表面的电磁场能量束缚特性给金属表面带来了巨大的局域电磁场增强，因此也称其为局域表面等离激元(LSP)。目前，基于局域表面等离激元的研究内容非常广泛，如金属纳米结构的表面光电场增强、表面增强拉曼光谱、表面等离激元近场手性增强、表面等离激元光催化等。随着纳米制备技术的提高，人们通过实验可以制备多种多样的结构，如各种形状的纳米颗粒、纳米线、纳米环、纳米盘、月牙形颗粒等[23,25-30]。在此基础上研究的等离激元共振传感器已广泛应用于生物医学、光学成像、太阳能电池等各领域[31-34]。

局域表面等离激元中金属颗粒表面上的价电子会往复振荡，且这种振荡完全被局限在金属纳米颗粒表面附近，如图 1.3 所示。很多简单的单颗粒结构都能支持表面等离激元共振，如纳米球、纳米棒、纳米圆盘、纳米椭球等。除了单颗粒以外，纳米颗粒之间的耦合也会形成表面等离激元共振，并且会在一些“热点”区域形成非常高的电场增强，还有一些纳米孔结构既支持局域表面等离激元，又支持表面等离极化激元。

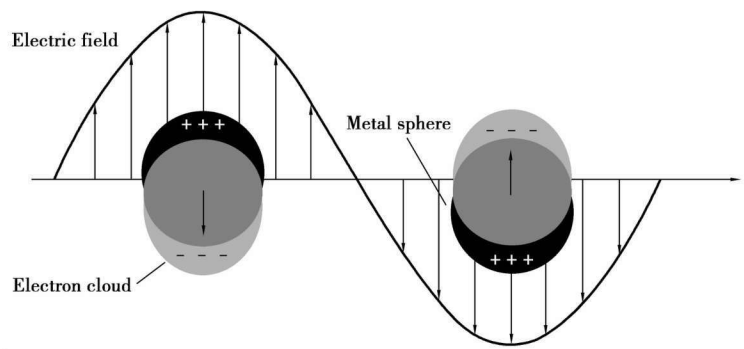


图 1.3　金属纳米颗粒表面的局域表面等离激元[20]

Fig 1.3　The localized surface plasmons of metal surface of nanoparticles.

对局域表面等离激元进行分析，通常用准静态近似法。当一个半径远小于入射光波长的各向同性金属小球处在均匀的介质中时，小球附近的电磁场可以看成是均匀的，这样可以将问题转化为金属小球处于静电

场中的情况，这种方法也称为准静态近似。因此，可利用静电场的方法得出金属颗粒极化率 α 的解析解，即

$$\alpha = 4\pi a^2 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} \tag{1.8}$$

其中，a 是金属小球的半径，ε_m 和 ε_d 分别是金属小球和它周围环境的介电常数。我们知道，极化率 α 与 $\frac{\boldsymbol{E}_{loc}}{\boldsymbol{E}_{in}}$（$\boldsymbol{E}_{loc}$ 为局域电场，$\boldsymbol{E}_{in}$ 为入射电场）成正比，因此当

$$Re[\varepsilon_m] = -2\varepsilon_d \tag{1.9}$$

时，公式(1.8)中的分母为零，金属表面的局域电场增强就达到无限大，金属颗粒达到共振状态。根据 $\varepsilon_m = 1 - \omega_p^2/\omega^2$，可得到表面等离激元的共振频率为：

$$\omega_{spr} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_d}} \tag{1.10}$$

由公式(1.10)可以清楚地看到，金属纳米颗粒的表面等离激元共振峰位置与金属本身的性质（ε_m）和周围介质的性质（ε_d）息息相关，极化率与颗粒的尺寸有关，但是共振峰位置却与颗粒的尺寸无关。事实上，随着金属纳米颗粒尺寸的增加，表面等离激元共振峰的位置会发生红移。当尺寸增加到一定程度时，则会出现高阶共振峰。因为对于比较大的金属纳米颗粒而言，电磁场沿着颗粒表面的电场和振幅变化，从而对表面等离激元共振产生很重要的影响，这也就是通常所说的相位延迟效应。表面等离激元特性不仅与尺寸有关，还与金属纳米颗粒的形状有关。在表面等离激元共振峰处，颗粒可以聚集周围电磁场的能量，使其附近的电场得到极大的增强，同时又将这些能量辐射到远场。因此，如果将分子置于纳米颗粒附近，这种近场增强就可以大大地增强分子的光学信号，文中讨论的分子手性信号增强就是其中的一种。

1.3　表面等离激元纳米结构的制备方法

表面等离激元微纳结构材料的制备一般分为两种:“自上而下”和“自下而上”。常用的“自上而下”的方法有电子束刻蚀、离子束刻蚀和激光直接写入法等[35-37]。“自上而下”的方法非常好控制,但是这种方法只能在非常小的范围内制作纳米结构,制作时间慢,花费高。电子束刻蚀能够提供很高的分辨率,能够制作刻度为 10 nm 左右的纳米结构,且可重复性很高。离子束刻蚀可用来处理平面膜结构,如用来制作周期阵列的纳米孔结构,制作能够传播表面等离激元的沟槽结构等。而最简单的制作大面积纳米周期结构的方法是光学刻蚀,但是这种方法一般只使用比较简单的周期结构。最便宜和最常用的纳米结构制作方法是纳米球刻蚀技术,利用聚合物或者硅纳米小球,可以制作一些周期性的金属颗粒或者纳米孔结构。而典型的“自下而上”方法包括胶体自组装和电化学沉积等。胶体自组装方法是目前公认的最有效的“自下而上”的方法[38-40]。人们模仿原子组成分子的理念,把金属纳米颗粒作为组装激元,通过自组装成为一维、二维、三维到更加长程有序的自组装结构。相对而言,胶体自组装方法具有更简便、制造结构多样性等优点,在物理、化学、生物、材料、医学等领域有广泛的应用,而且越来越受到人们的重视。目前,人们以形状各异的金属纳米颗粒为组装激元,通过自组装方法构建人工微/纳结构器件,展现出巨大的应用前景。

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com