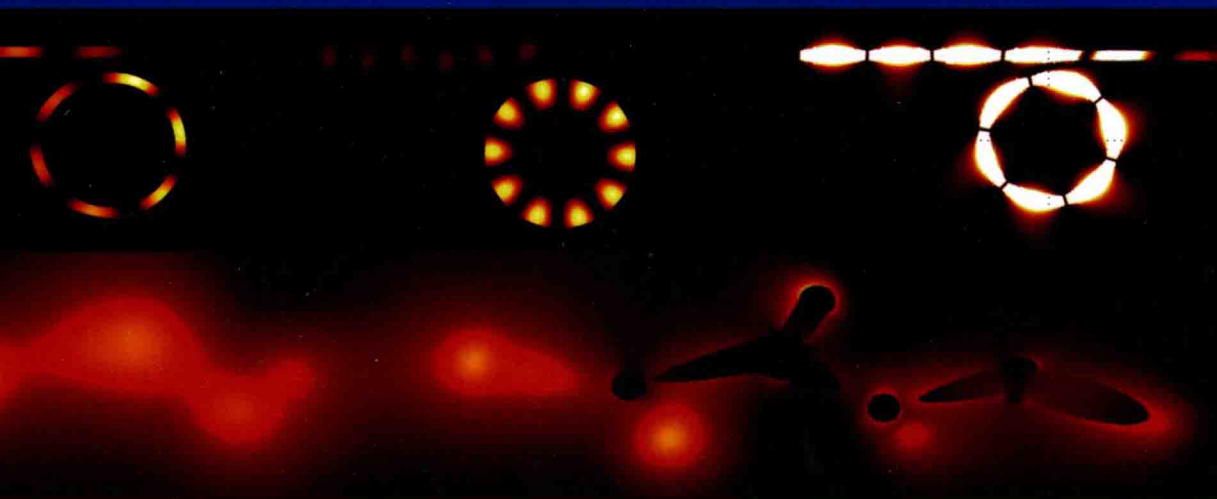


Surface Plasmon Nanophotonics

Mark L. Brongersma
Pieter G. Kik
Editors



现代光子学系列译丛

表面等离激元 纳米光子学

张 彤 王琦龙 译
张晓阳 李 晨



Springer



东南大学出版社
SOUTHEAST UNIVERSITY PRESS

现代光子学系列译丛

表面等离激元纳米光子学

布隆格司马(Brongersma, M. L.) 编著
基克(Kik, P. G.)

张 彤 王琦龙 张晓阳 李 晨 译

 东南大学出版社
SOUTHEAST UNIVERSITY PRESS

· 南京 ·

内容简介

表面等离子激元纳米光子学是研究突破光学衍射极限的情况下,光与物质相互作用的一门科学和技术,是近年来发展迅速的一个前沿交叉学科,在纳米尺度的光操控、单分子水平的生物探测、亚波长孔径的光透射增强和超高分辨率光学成像等领域具有广泛的应用。本书介绍了孤立的和周期性的金属纳米结构中的表面等离子激元的激励,讨论了表面等离子激元波导的特性,阐述了基于表面等离子激元的成像方法,介绍了等离子激元结构的实验表征和仿真模拟技术,最后概述了表面等离子激元纳米光子学在拉曼光谱、集成光学器件以及光存储等领域中的应用。

本书可供高等院校光学、物理电子学、凝聚态物理学和微纳光子学等方向的理工科研究生阅读或作为教材使用,也可供相关领域的科技工作者阅读。

图书在版编目(CIP)数据

表面等离子激元纳米光子学 / (美)布隆格司马
(Brongersma, M. L.), (美)基克(Kik, P. G.)编著;张
彤等译. —南京:东南大学出版社,2014. 12
书名原文:Surface plasmon nanophotonics
ISBN 978-7-5641-5465-3

I. ①表… II. ①布… ②基… ③张… III. ①纳米技术—
应用—等离子体物理学—光电子学 IV. ①O53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 004848 号

江苏省版权局著作权合同登记
图字:10-2014-134

Translation from English language edition:
Surface Plasmon Nanophotonics
By Mark L. Brongersma and Pieter G. Kik
Copyright © 2007 Springer Netherlands
Springer Netherlands is a part of Springer Science+Business Media
All Rights Reserved

表面等离子激元纳米光子学

出版发行 东南大学出版社
出 版 人 江建中
责任编辑 张 煦
社 址 南京市四牌楼 2 号
邮 编 210096
经 销 各地新华书店
印 刷 江苏凤凰数码印务有限公司
开 本 787 mm×1092 mm 1/16
印 张 13.75
字 数 334 千字
版 次 2014 年 12 月第 1 版
印 次 2014 年 12 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5641-5465-3
定 价 49.00 元

* 本社图书若有印装质量问题,请直接与营销部联系,电话:025-83791830。

译者序

近十多年来,基于表面等离激元(Surface Plasmon, SP)的研究取得了重大进展,SP在纳米光电集成、光学成像、生物传感、数据存储等领域得到了广泛应用,获得了国内外学者的极大关注。由于表面等离激元领域在国内研究时间较短,发展迅猛,目前国内在该领域十分缺乏全面的中文专著和教材供研究人员参考。这次翻译的译著共两本,一本是《Surface Plasmon Photonics》,由 Mark L. Brongersma 和 Pieter G. Kik 主编,这本书的每一章节都由相关领域的研究学者结合自己的最新研究成果编辑而成;另一本是《Plasmonics: Fundamentals and applications》,其作者是 Stefan A. Maier,这本书是目前国际上最早系统地论述表面等离激元的著作之一。因此,这两本译著不仅涵盖了表面等离激元学科的基本理论和应用方向,深入讲解了其基本原理和关键技术,而且从广度上结合目前的研究热点,对表面等离激元进行了详细论述,建立起了基于表面等离激元的不同研究方向之间的联系。原著的每一位作者均是世界范围内这一研究领域的杰出研究者,他们对等离激元学的发展状况的概述和总结,能够使国内相关专业的科研工作者、研究生以及感兴趣的读者更加深入地了解该领域,使他们不仅能够系统地学习和理解这个新兴学科,还能够与其他研究领域相结合,进一步拓宽研究思路,促进等离激元学在中国的发展。

本人接触到这两本著作,都是在原著刚刚出版之时。由于原著一经出版就在该领域产生了很大的影响力,我当时就萌生了要将它们翻译成中文的想法,但由于琐事缠身,一拖几年过去了,竟到今日方才完成初稿。

虽然目前 SP 已成为国内研究人员关注的焦点之一,然而相关物理学名词,如 SP, SPP (Surface Plasmon Polariton), SPR (Surface Plasmon Resonance) 的中文翻译尚未完全统一,存在着不同译法。因此,这里将结合这些名词的由来及国际上对这些名词的物理解释,对目前国内的不同译法做简单介绍,并据此给出我们认为最符合其物理含义的中文译法,供读者参考。

Plasma 一词最早于 1839 年作为生物学名词(proto plasma)出现,1928 年由美国科学家 Langmuir 和 Tonks 首次将其引入物理学^[1],描述气体放电管中的一种物质形态,由于它是一种电中性电离气体,所以大部分中文译法为“等离子体”,而台湾学者和北京大学的赵凯华教授将其译为“电离浆”^[2]。我们这里采用主流的第一种翻译方法。

科学研究中第一次观察到表面等离激元是在 20 世纪^[3],1902 年 Robert W. Wood 在金属光栅上进行光学反射测量时观察到了这一当时还不能解释的现象,直到 50 多年后的 1956 年,David Pines 才首次从理论上对这种现象进行了解释^[4],将快速电子穿透金属之后的能量损失特性归因于金属内的自由电子集体振荡。类比于早期研究的气体放电等离子体振荡(plasma),他将这种金属内的自由电子集体振荡命名为 plasmon。徐龙道教授等人编

著的《物理学词典》中对 plasmon 的解释为“A collective excitation for quantized oscillations of the electrons in a metal”^[5],从量子观点看它是一种准粒子,是一种元激发,因此国内研究人员在早期翻译时引入了“激元”这一概念^[6]。上世纪八九十年代的中文文献以及词典^[7]通常将其翻译为“等离激元”、“等离子激元”或“等离子体激元”,这些译法与被译为“等离子体”的 plasma 也有所区分。

1958 年, Turbader 首先对金属薄膜采用光的全反射激励方法^[8],观察到 SPR 现象,尤其是 1968 年 Otto 及 Kretschmann 分别发表了里程碑性质的文章^[9,10],激发了人们将 SPR 应用于传感领域的热情。SPR 的物理解释是“an optical phenomenon arising from the collective oscillation of conduction electrons in a metal when the electrons are disturbed from their equilibrium positions. Such a disturbance can be induced by an electromagnetic wave (light), in which the free electrons of a metal are driven by the alternating electric field to coherently oscillate at a resonant frequency relative to the lattice of positive ions.”^[11]。由此可以看出,SPR 是 SP 受到光的激发产生的。目前通过检索文献可知它的中文译法通常为“表面等离子体共振”或“表面等离子共振”^[12,13],而较少翻译为“表面等离激元共振”,这与 SP 的中文译名是有一定矛盾的,这可能是由于 SPR 早在 SP 被深入研究之前已广泛应用在生物传感及检测等领域,因此由于历史习惯原因,大部分中文文献中仍将其称为“表面等离子体共振”或“表面等离子共振”。

美国伊利诺伊大学的 Ralph G. Nuzz 教授在论文中写道,“Two types of surface plasmon resonances (SPRs) are used in surface-based sensing: (i) propagating surface plasmon polaritons (SPPs) and (ii) nonpropagating localized SPRs (LSPRs)”^[14]。因此,SPR 可以分为传导的 SPP 模式和局域的 LSPR 模式。LSPR 通常翻译为“局域表面等离子共振”,而 SPP 的译法一直并未统一。为了找到最准确的中文译法,我们首先要理解 SPP 中的 polariton 一词的含义。黄昆院士在上世纪五十年代创造性地提出了极性晶体振动模式和宏观电场的耦合产生声子极化激元,虽然这一名称不是黄昆给出的,但科学界公认他是这一概念的创始人。他在文献^[16]中写道,“晶体中电磁波的推迟效应对长波光学波的影响是什么?我注意到这可能是应用这对唯象方程的另一个理想的问题。但是要解决这个问题意味着要将这对方程与所有的麦克斯韦方程联立,而不仅仅是与静电学方程联立。我得到了非常有趣的结果,它们不再像通常电磁波的传播,结果引入了一种新的运动模式,它包含了电磁波和极化晶体的晶格声子,具有许多新的特性”。由此,黄昆院士的理论可以延伸到更普遍的物理问题,北京大学的甘子钊院士在纪念黄昆先生 90 诞辰的文章^[17]中写道“从量子理论的观点来看,介质中传播的激发态的波,常常可作简谐近似,可以看作准粒子(或者叫元激发),这种元激发是玻色子。电磁场和这种波的相互作用可以看作光子(光子是玻色子)和这种玻色子的相互作用。耦合的结果是产生新的准粒子(元激发),是光子和这种玻色子的杂化,是一种新的玻色子。”“polariton”这个英文概念源于 1958 年 Hopfield 的研究激子在晶体中的传播的论文,他在文章中写道“*It is shown that excitons are approximate bosons, and, in interaction with the electromagnetic field, the exciton field plays the role of the classical polarization field. The eigenstates of the system of crystal and radiation field are mixtures of photons and excitons.*”“*The polarization field ‘particles’ analogous to photons will be called ‘polaritons’.*”“*Optical phonons are another example of polaritons.*”可以看出,Hopfield 的论

文中所说的激子极化激元与黄昆院士提出的声子极化激元均为极化激元中的一类。1974年 Stephen Cunningham 和他的同事提出了 surface plasmon polariton 的概念^[18], 其物理解释是“A surface plasmon polariton (SPP) is an electromagnetic excitation existing on the surface of a good metal. It is an intrinsically two-dimensional excitation whose electromagnetic field decays exponentially with distance from the surface”^[19]。根据上述理论, 沿着导体和真空或介质的界面传导的等离极化激元也是极化激元中的重要一类。目前很多中文论文都将其与 SP 的中文译法相混淆, 均翻译为“表面等离激元”、“表面等离子激元”或“表面等离子体激元”, 这显然并不合适。北京大学的甘子钊院士和南京大学的王振林教授都将 SPP 译为“表面等离激元”^[20], 此外, 由李景镇教授主编的《光学手册》写道“当前学界已将由电磁场共振激发的金属/电介质界面表面等离子体激元定义为表面等离子体极化激元。”^[21]根据上述的物理解释和含义, 我们认为将 SPP 翻译为“表面等离极化激元”是目前最准确的一种译法。

因此, 我们在对正文中物理名词进行翻译时均依据以上理论解释, 并通过参考大量文献, 力求避免因译者的理解局限所带来的错误。另外, 参与本书的编译及校对的还有部分博士生及硕士生, 此处不一一介绍, 对他们一并表示感谢。

张 彤

2014 年 9 月

参考文献

- [1] Langmuir I. *Oscillations in ionized gases*. PNAS, 1928, 14: 627.
- [2] 赵凯华. 再论 plasma 的译名. 物理, 2007(11).
- [3] Wood R. W. *On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum*. Phil. Mag. Lett., 1902, 4: 396.
- [4] D. Pines. *Collective energy losses in solids*. Rev. Mod. Phys., 1956, 28: 184-198.
- [5] 徐龙道. 物理学词典. 北京: 科学出版社, 2004.
- [6] G. Hincelin, A. Septier, 杨铎. 在表面等离子激元的激发作用下光电阴极电子发射产额的选择性增强. 红外技术, 1981(03).
- [7] 冯端. 固体物理学大辞典. 北京: 高等教育出版社, 1995.
- [8] Lofas S., Malmqvist M., Ronnberg I., et al. *Bioanalysis with surface plasmon resonance*. Sensors & Actuators, 1991, 5: 79-84.
- [9] A. Otto. *Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection*. Z. Phys., 1968, 216, 398.
- [10] Kretschmann E., Raether H. *Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light*. Z. Naturf., 1968, 23A: 2135.
- [11] Lu X., Rycenga M., Skrabalak S. E., et al. *Chemical synthesis of novel plasmonic nanoparticles*. Annual review of physical chemistry, 2009, 60: 167-192.
- [12] 吴英才, 袁一方, 徐艳平. 表面等离子共振传感器的研究进展. 传感器技术, 2004(05).
- [13] 郑荣升, 鲁拥华, 林开群, 等. 表面等离子体共振传感器研究的新进展. 量子电子学报, 2008(06).
- [14] Stewart, M. E., et al. *Nanostructured Plasmonic Sensors*. Chemical Reviews, 2008, 108(2);

494-521.

- [15] Hopfield J. J.. *Theory of the Contribution of Excitons to the Complex Dielectric Constant of Crystals*. Phys. Rev. , 1958, 112:1555.
- [16] 黄昆. 中国科学进展. 北京:科学出版社, 2003.
- [17] 秦国刚. 黄昆文集. 北京:北京大学出版社, 2004.
- [18] 甘子钊. 极化激元研究的进展——纪念黄昆先生 90 诞辰. 物理, 2009(08).
- [19] Fleischmann, M. , P. J. Hendra, A. J. McQuillan.. *Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode*. Chem. Phys. Lett. , 1974, 26:163.
- [20] Zayats A. V. , Smolyaninov I. I. , Maradudin A. A. . *Nano-optics of surface plasmon polaritons*. Physics reports, 2005, 408(3):131-314.
- [21] 王振林. 表面等离激元研究新进展. 物理学进展, 2009(03).
- [22] 李景镇. 光学手册(下卷). 西安:陕西科学技术出版社, 2010:1622-1627.

前 言

当本书所讨论的表面等离激元纳米光子学提出时,全球数百个科学团队争相进行这一领域的研究。而利用金属纳米结构来控制远低于衍射极限长度的光的新技术更是带来了无数激动人心的机遇。从每年发表的呈指数增加的论文数量(第1章)就可以看出,毫无疑问我们正处在一个许多科学和技术领域即将发生巨大变革的时代前夕,这些领域包括光子学、算法、互联网、生物学、医学、材料科学、物理学、化学和光伏电池等。

在本书的准备过程中,能与此领域的一些顶尖科学家一起工作是我极大的乐趣和荣幸。这本书真实地反映了这一快速发展的科学技术领域的近况并重点介绍了一些重要的历史性进展。本书大部分章节讨论现有的研究成果,并给出了一些充满希望的研究方向。第2章和第3章讨论单个金属纳米颗粒的等离激元激发和金属纳米结构的周期性阵列。第4章至第7章讨论金属波导的特殊性质以及能够在芯片上处理信息的金属一介质光子晶体结构。第8至第10章将讨论表面等离激元引起的场集中和成像技术(包括超透镜和纳米光学天线)。第11至第13章讨论能够“看见”光的能流的纳米光学探针以及最新的功能强大的电磁仿真工具的快速发展进程。最后4章(14章~17章)分析了具有巨大商业潜力的表面等离激元纳米光子学在生物学以及数据存储和集成光学范围内的一系列激动人心的应用。

在此我们要感谢所有撰稿人,他们为我们带来了当前等离激元学领域研究进展的优秀介绍。我们同样要感谢 Kathleen Di Zio 和 Beatriz Roldán Cuenya 在精神上对我们工作的巨大支持。Kathy 也在许多章节的校对方面做出了重要贡献,并给出了许多有用的编辑意见。与你们每个人一起工作是我极大的荣幸。

编 者

Mark L. Brongersma

Pieter G. Kik

目 录

第 1 章 表面等离激元纳米光子学	1
1.1 引言	1
1.2 表面等离激元——历史简介	1
1.3 表面等离激元——现状和未来	2
1.4 本书内容概要	3
参考文献	7
第 2 章 纳米颗粒阵列的近场和远场特性	8
2.1 引言	8
2.2 单个金属纳米颗粒上的表面等离激元	8
2.2.1 金属的光学性质	8
2.2.2 金属纳米颗粒上的表面等离激元 (SPN) 的定性描述	9
2.2.3 SPN 的理论描述	9
2.2.4 SPN 共振阻尼	10
2.3 纳米颗粒阵列的远场消光光谱	11
2.3.1 表面等离子共振的谱线位置	11
2.3.2 SPN 的谱宽和衰减时间	12
2.4 纳米颗粒阵列的光学近场	14
2.4.1 单个金属颗粒的光学近场	14
2.4.2 颗粒阵列的光学近场	15
2.5 光学非线性	15
2.6 颗粒间的相互作用	16
2.7 总结	17

参考文献	18
第 3 章 周期性纳米孔结构的光透射理论	20
3.1 引言	20
3.2 二维亚波长孔洞阵列	20
3.3 被凹槽包围的单孔中的光异常透射	24
3.4 单孔中的光聚束效应	27
参考文献	28
第 4 章 表面等离激元波导的发展与近场特性	30
4.1 引言	30
4.2 实验背景	31
4.2.1 近场显微镜	31
4.2.2 样品制备	31
4.3 结论	32
4.3.1 金属条带模式的场分布	32
4.3.2 金属条带模式的路由	34
4.4 总结和展望	39
致谢	40
参考文献	40
第 5 章 长程等离激元传输线数值模拟	42
5.1 引言	42
5.2 物理背景	43
5.3 数值方法	44
5.4 结果	46
参考文献	52
第 6 章 表面等离极化激元在光子带隙结构中的传输	54
6.1 引言	54
6.2 数值方法	56
6.3 数值结果	57
6.4 结论	62

致谢	63
参考文献	63
第 7 章 亚波长尺度的等离激元波导	65
7.1 前言	65
7.2 纳米链等离激元波导	65
7.3 纳米结构中强耦合的等离激元模式	71
7.4 金属/绝缘体/金属纳米槽波导	71
7.5 总结	76
参考文献	76
第 8 章 光学超透镜	79
8.1 引言	79
8.2 超透镜理论和成像特性	80
8.3 倏逝波的传输增强	84
8.4 超透镜的实验演示	86
8.5 总结及展望	92
致谢	92
参考文献	92
第 9 章 等离子共振蝶形纳米天线中的光场增强	94
9.1 引言	94
9.2 蝶形天线	95
9.2.1 单光子效应	95
9.2.2 双光子效应	99
9.3 结论	102
致谢	103
参考文献	103
第 10 章 表面等离激元的近场光学激发和检测	105
10.1 引言	105
10.2 表面等离激元的局部激发	106
10.3 支持表面等离激元的锥形近场探针	108

10.4	金属针尖附近的场分布	109
10.5	金属纳米结构的局部激发发光	112
10.6	结论与展望	114
	参考文献	114
第 11 章	近场光学扫描成像原理	117
11.1	近场光学显微镜	117
11.2	近场光学图像的解释	118
11.3	电磁波的散射理论	119
11.4	电磁场的局域态密度	120
11.5	扫描绘制光学近场	121
11.5.1	利用光子扫描隧道显微镜检测光波的电场或磁场分量	121
11.5.2	扫描近场光学显微镜检测电磁场的局域态密度	123
11.6	局域等离激元的观察	124
11.6.1	利用局域等离激元耦合压缩近场	124
11.6.2	控制局域等离激元的耦合	125
	致谢	126
	参考文献	126
第 12 章	等离激元器件的模拟技术概述	128
12.1	引言	128
12.2	数值模拟技术	130
12.2.1	格林并矢方法	130
12.2.2	离散偶极近似	132
12.2.3	频域有限差分法	133
12.2.4	时域有限差分法	134
12.2.5	其他数值方法	136
12.3	总结	137
	参考文献	137
第 13 章	复杂纳米结构中的等离激元杂化	139
13.1	引言	139

13.2 纳米壳的等离激元杂化	140
13.2.1 不可压缩的流体模型	140
13.2.2 腔体和实心球的等离激元	141
13.2.3 金属纳米壳的杂化	142
13.3 更复杂结构中的杂化	143
13.3.1 多层同心金属壳	143
13.3.2 纳米颗粒二聚体	145
13.4 结论	147
参考文献	147
第 14 章 自适应金属纳米结构用于蛋白质传感	150
14.1 引言	150
14.2 SERS 增强因子的基本公式	151
14.2.1 拉曼散射增强因子	152
14.2.2 电磁增强因子与有效光学性质的关系	153
14.3 Ag 薄膜的自适应特性	154
14.4 SERS 增强	156
14.5 胰岛素和抗体-抗原联合体 SERS 检测	158
14.6 总结	160
参考文献	161
第 15 章 基于长程表面等离极化激元的集成光学	166
15.1 引言	166
15.2 直波导	166
15.2.1 一般直波导的模式	166
15.2.2 ss_0^0 模式的性能特征	168
15.3 弯曲波导	170
15.4 无源器件	172
15.4.1 实验论证	172
15.4.2 热光器件	172
15.4.3 模拟和设计注意事项	173

15.5	布拉格光栅	174
15.6	结束语	176
	致谢	176
	参考文献	177
第 16 章	突破衍射极限的局域表面等离激元光学数据存储	180
16.1	引言:高密度光学数据存储	180
16.2	超分辨率近场结构	181
16.3	光学相变薄膜在超分辨率中的作用	183
16.4	表面和局域等离激元用于光学存储	185
16.5	总结	188
	参考文献	188
第 17 章	表面等离激元耦合的发射	190
17.1	引言	190
17.2	表面等离激元耦合的发射(SPCE)理论	191
17.3	实验研究与理论预测比较	194
17.4	SPCE 在生物学上的应用	197
17.4.1	背景抑制	197
17.4.2	固有波长分辨率	199
17.4.3	多波长免疫测定	201
17.5	结论	203
	致谢	203
	参考文献	203

第 1 章 表面等离激元纳米光子学

PIETER G. KIK¹ AND MARK L. BRONGERSMA²

¹CREOL, College of Optics and Photonics, University of Central Florida, Orlando, FL 32816, USA

²Geballe Laboratory for Advanced Materials, Stanford University, Stanford, CA 94305, USA

1.1 引言

最近几年,我们共同见证了基于表面等离激元的结构和器件的一系列基础研究与发展。表面等离激元是存在于导体与电介质分界面的集体电荷振荡。这种振荡具有多种形式,从沿着金属表面自由传播的电子密度波到金属颗粒上的局域化的电子振荡都属于这一范畴。表面等离激元的特殊性质使其在纳米尺度的光操控、单分子水平的生物探测、亚波长孔径的光透射增强和突破衍射极限的高分辨率光学成像等众多领域具有广泛的实际应用。本书是专为进入这个多元并快速发展的领域——不久前被称之为“等离激元学”——的人员编著的。它覆盖了表面等离激元学科的基本理论及其一些新的应用方向,本书的撰稿人均为这一研究领域在世界范围内的先驱者和引领者。他们共同提供了表面等离激元学领域的最新发展状况的概述,以及该领域未来发展方向的一些个人观点。希望本书可以激发读者的研究兴趣,使更多的人加入这一研究领域,共同塑造表面等离激元学未来的研究方向。

1.2 表面等离激元——历史简介

在科学家们开始着手研究金属纳米结构的独特光学特性之前,它就被艺术家们用来制作可以变色的玻璃工艺品和对教堂的窗户进行着色。其中最著名的例子要追溯到拜占庭时期(公元 4 世纪)的 Lycurgus 杯。第一次观察到表面等离激元的科学研究大约可追溯到 20 世纪初。1902 年,Robert W. Wood 教授在测量金属光栅的反射率时观察到无法解释的现象^[1];几乎同一时期,1904 年,Maxwell Garnett 利用当时新发展的金属德鲁特理论(Drude theory)和 Lord Rayleigh 推导的小球的电磁特性,解释了掺杂有金属颗粒的玻璃呈现彩色的原因^[2]。为了更深入地理解这一问题,1908 年,Gustav Mie 提出了现在被广泛运用的球形颗粒的光散射理论^[3]。

大约 50 年之后,在 1956 年,David Pines 从理论上描述了快速电子穿透金属之后的能量损失特性^[4],并将其归因于金属内的自由电子集体振荡。类比于早期气体放电中的

等离子体振荡的研究工作,他把这种振荡称之为“等离激元(plasmons)”。巧合的是,在同一年 Robert Fano 为了描述透明介质中的束缚电子与光之间的耦合振荡引入了“极化激元”这一术语^[5]。在 1957 年,Rufus Ritchie 发表了关于电子透过金属薄膜能量损失的研究报告,表明等离激元模式可存在于金属表面附近^[6],这一研究报告是针对表面等离激元的第一次理论描述。1968 年,在最初 Wood 的观察实验经过了近 70 年之后,Ritchie 和同事们解释了金属光栅反常现象是由于在光栅表面激励起了表面等离子共振^[7]。同样在 1968 年,表面等离激元的研究取得了重要进展,Andreas Otto、Erich Kretschmann 以及 Heinz Raether 提出了多种在金属薄膜上光学激发表面等离激元的方法^[8],使得研究者们易于进行表面等离激元的相关实验。

尽管此时表面等离激元的特性已被熟知,但它与金属纳米颗粒的光学特性之间的联系还没有建立起来。1970 年,在 Garnett 关于玻璃掺杂金属的颜色研究 60 年之后,Kreibig 和 Peter Zacharias 进行了一项比较 Au 和 Ag 纳米颗粒的电学与光学特性的研究^[9]。在这一工作中,他们第一次利用表面等离激元的概念描述了金属纳米颗粒的光学性质。随着该领域的继续发展,振荡电子与电磁场之间耦合的重要性变得更加明显,在 1974 年,Stephen Cunningham 和他的同事提出了表面等离极化激元(surface plasmon-polariton, SPP)的概念^[11]。

金属光学领域的另一重要发现也发生在同一年,Martin Fleischmann 和他的同事观察到位于粗糙的 Ag 薄膜表面附近的吡啶分子的拉曼散射增强现象^[11]。虽然当时没有意识到拉曼散射(光子与分子振动之间的一种能量交换)被增强是由于表面等离激元的存在使得粗糙 Ag 膜表面的局域电磁场增强而引起的,但是这一发现导致了表面增强拉曼散射(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)领域的建立。所有的这些发现都为现在表面等离激元纳米光子学的蓬勃发展奠定了基础。

1.3 表面等离激元——现状和未来

从早期开始,表面等离激元光学(surface plasmon optics)逐渐从基础研究慢慢向应用研究过渡。目前基于等离激元(plasmon)的研究正处于一个许多关键技术领域,如光刻、光数据存储和高集成度电子加工,都接近基本物理极限的时期。现阶段的几个技术难关都可以利用表面等离激元的独特性质来克服。得益于许多最近的研究,各种基于等离激元的光学器件和技术都得到快速发展,包括各种无源波导、有源开关、生物传感器、光刻掩模板等。这些进展引出了一个关于金属光子学和纳米光子学的科学与技术的新概念——等离激元学(plasmonics)^[12]。

等离激元学领域的发展可以从科技文献的数量清楚地反映出来,图 1.1 展示了每年发表的标题或摘要中包含“surface plasmon”这一词条的文章数量。从 1990 年开始,文章数量每五年翻一番。这一快速增长主要得益于日益发展和商业化的电磁仿真编码、纳米制备技术和物理分析方法,它们为研究者和工程师们设计、合成以及分析纳米金属结构的光学性质提供了重要工具。在 1991 年,基于表面等离子共振(surface plasmon resonance, SPR)传感器的商业化对该领域起了主要的推动作用。现在,所有与表面等离激元相关的文献之中,大约 50%都涉及将等离激元用于生物探测这一领域。

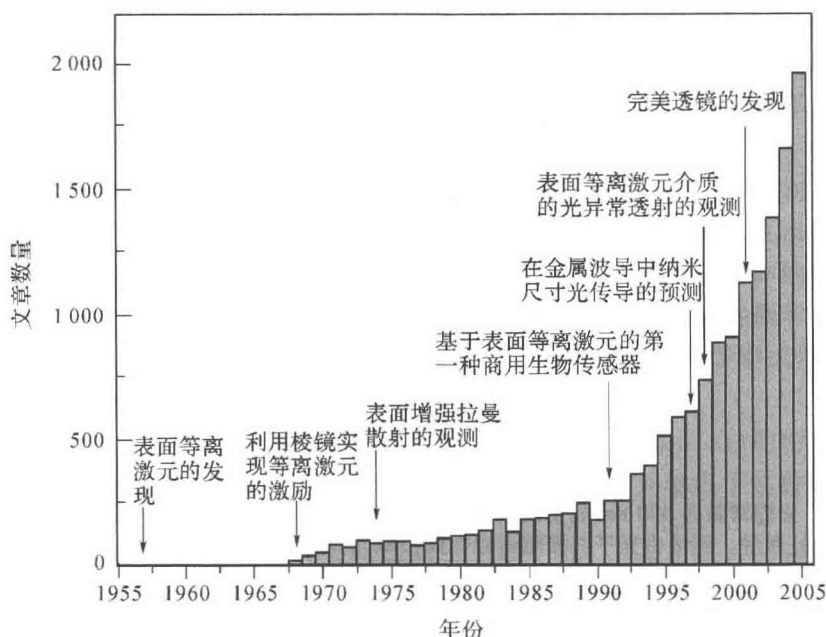


图 1.1 每年发表的标题或摘要中包含“surface plasmon”词条的科技文章数量表明了金属纳米光子学领域的快速发展(数据来源于 www.sciencedirect.com)。

最近,金属纳米结构也得到了广泛的重视,因为它能够在纳米尺度上传导和操控“光”(即 SPPs),这一研究领域的新发现正在加速发展。1997 年,Junichi Takahara 和同事提出直径在纳米尺度的金属线可以传导光束^[13]。1998 年,Thomas Ebbesen 和同事报道了亚波长金属孔阵列的光异常透射(extraordinary optical transmission, EOT)现象。2001 年,John Pendry 提出金属薄膜或许可用作“完美透镜”^[14,15](perfect lens)。所有的这些发现都激发了大量的新研究,在一些令人兴奋的综述文章中已有介绍^[16,17]。值得注意的是,本书的简要概述不可能包括等离激元学所有不同的研究方向,我们只是试图呈现一个简短的历史性的展望,其中包括基本原理和一些当前的热点话题,而不是进行详尽概述。在随后的部分,我们将重点介绍本书涵盖的各个主题,这些主题代表了目前等离激元学领域的最新进展。

1.4 本书内容概要

本书包含 17 个章节,大致可以分为 5 个部分,将在后文用加黑字体标出。虽然所有的章节都是相互独立的,但是这 5 个大方向可以帮助我们建立不同研究方向之间的联系。

孤立的和周期性的金属纳米结构中的表面等离激元的激励将在第 2、3 两章讨论,阅读这部分可对贯穿全书的基本概念的理解打下坚实基础。第 2 章介绍了孤立的金属纳米颗粒和周期性金属纳米颗粒阵列的近场和远场光学特性(图 1.2)。首先定性介绍了金属纳米颗粒的表面等离激元激励方法,并详细讨论其共振现象;随后介绍了金属纳米颗粒阵列的性质(消光光谱、近场光学、非线性光学性质以及颗粒间的相互作用)。早期金属纳米颗粒阵列在这个领域内充当着重要的角色,并支撑着众多新应用方向的发展。如从第 7 章讨论的基于纳米颗粒的等离激元(plasmonic)波导到第 14 章展示的用于表面