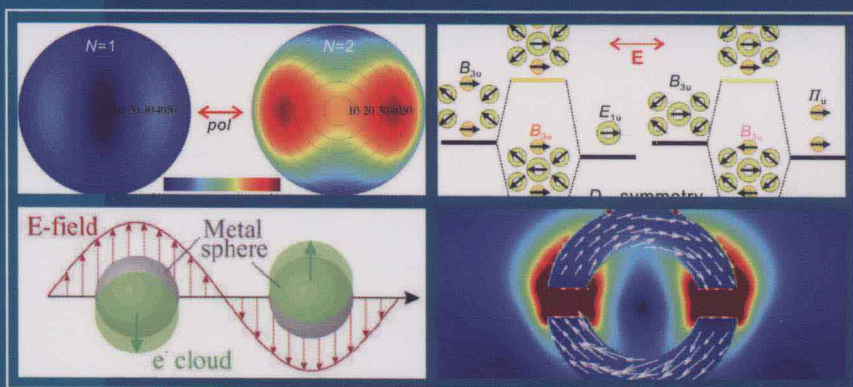


刘绍鼎 著

金属纳米体系 表面等离子激元 共振及应用



国防工业出版社
National Defense Industry Press

金属纳米体系表面等离子 激元共振及应用

刘绍鼎 著

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

金属纳米体系表面等离激元共振及应用/刘绍鼎著. —北京: 国防工业出版社, 2013.12

ISBN 978-7-118-09218-9

I. ①金… II. ①刘… III. ①金属材料—纳米材料—原子—表面—等离激元共振—研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 308163 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 880×1230 1/32 印张 5¼ 字数 151 千字

2013 年 12 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—1000 册 定价 68.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010) 88540777

发行邮购: (010) 88540776

发行传真: (010) 88540755

发行业务: (010) 88540717

前 言

受电子固有特性的限制,传统的电子器件将很难满足人们对速度、能耗和集成度等方面的需求。光子具有更快的响应速度、更大的频宽和更高的信息效率,光子器件也可实现更高的集成和更低的能耗,但如何在纳米尺度上实现光子的有效操控,是设计高性能纳光子器件必须解决的问题。表面等离激元光子学(Plasmonics)正是在这一背景下发展起来的一门新兴学科。其中,金属纳米体系中的局域表面等离激元共振(LSPRs)是表面等离激元光子学研究的热点之一。当体系达到 LSPRs,光场能量被强烈局限在结构表面,可形成亚波长热斑(Hot Spot),另外 LSPRs 对金属纳米颗粒的材料、大小、形状等也非常敏感,当结构尺寸足够大,或者结构的对称性被破坏后,会出现多极表面等离激元共振,这些性质对共振峰位调节、谱线线宽调整等都具有很重要的意义。基于以上新颖的光学特性, LSPRs 在多个领域已展现出广泛的应用前景,如生物传感、表面增强拉曼散射(SERS)、电磁隐身、慢光传输、纳米天线、非线性增强、光催化、负折射、突破衍射极限的表面等离激元波导等。

本书首先综述了表面等离激元的一些基本性质和应用领域,介绍了表面等离激元体系的主要研究方法。接下来,对不同金属纳米体系中的多极表面等离激元共振特性及其在折射率传感、等离激元标尺、等离激元 Fano 共振、等离激元波导等方面的应用进行了深入阐述。通过对上述内容的详细介绍,使读者对表面等离激元研究前沿有更加全面、深入的了解。

全书共分为 6 章,内容安排如下:

第 1 章介绍金属表面等离激元的分类、基本特性、国内外研究现状以及主要的一些理论和实验研究方法。

第2章介绍了完整以及劈裂金属纳米环中的多极表面等离激元共振特性,并研究了高阶共振模式在表面等离激元聚焦和折射率传感方面的应用。

第3章简述了表面等离激元标尺的基本原理,通过对金属纳米棒二聚体的多极表面等离激元共振特性的研究,设计了一种线性表面等离激元标尺,具有测量精度高,测量范围大,共振频率可调的优点。

第4章介绍了表面等离激元体系中 Fano 共振效应的原理、光学特性以及主要应用。提出了在双劈裂纳米环共振腔、对称破缺纳米颗粒聚合物中产生多重 Fano 共振效应的方法,研究了表面等离激元体系中 Fano 共振在折射率传感方面的应用。同时分析了纳米颗粒聚合物中多重 Fano 共振与结构对称性之间的关系。

第5章针对半导体量子点与贵金属纳米线的耦合体系进行了研究,设计出具有很强耦合效率,同时具有很低能量损耗的表面等离激元波导器件。

第6章介绍了目前表面等离激元体系最新研究热点,并对未来的发展进行了展望。

本书由太原理工大学刘绍鼎博士负责完成,共15万字。

本书是在国家自然科学基金青年科学基金——“金属纳米颗粒聚合物中多重 Fano 共振效应的研究”(编号:11304219)、山西省青年科技研究基金——“面向生物传感器的贵金属纳光子器件的研究”(编号:2012021010-3)等基金的支持下出版。

作者在从事研究和本书的写作过程中得到许多同行的支持和帮助,特别是安徽工业大学程木田副教授给予很大帮助,在此深表谢意。本书借鉴了许多国内外学者的科研成果,在参考文献中均予以列出,在此也谨向他们致以深切的谢意。若有遗漏不全或引用不当,敬请批评指正。由于作者水平及参阅资料有限,书中难免有不妥之处,恳请专家和读者批评指正!

作者

2013年10月

目 录

第 1 章 金属表面等离子激元简介	1
1.1 表面等离子激元基本特性	1
1.2 基于表面等离子激元体系的应用	4
1.3 理论及实验研究方法	9
1.3.1 等离子激元杂化理论	9
1.3.2 数值计算	10
1.3.3 化学合成	14
1.3.4 刻蚀加工	15
第 2 章 金属纳米环表面等离子激元共振	16
2.1 多极表面等离子激元共振	16
2.1.1 完整纳米环	16
2.1.2 劈裂纳米环	18
2.2 纳米环生物传感器	20
2.2.1 多极共振与折射率传感	20
2.2.2 折射率传感灵敏度	22
2.3 纳米环表面等离子激元聚焦	23
2.4 纳米环局域场增强	25
2.4.1 双缺口劈裂纳米环	25
2.4.2 三缺口劈裂纳米环	27
2.5 小结	31
第 3 章 表面等离子激元标尺	32
3.1 Plasmon Ruler 与生物传感	32

3.2	纳米棒二聚体等离激元杂化模型	33
3.3	纳米棒二聚体多极局域表面等离激元共振	34
3.3.1	端对端排列二聚体	34
3.3.2	边对边排列二聚体	35
3.4	线性等离激元标尺	39
3.4.1	小尺寸体系	39
3.4.2	大尺寸体系	41
3.4.3	结构简化	43
3.5	小结	46
第4章	表面等离激元 Fano 共振	47
4.1	Fano 共振原理及应用	47
4.1.1	Fano 共振效应的产生	48
4.1.2	Fano 共振效应的用途	48
4.2	双劈裂纳米环共振腔	54
4.2.1	劈裂纳米环多极共振	54
4.2.2	共振腔光学响应	56
4.2.3	折射率传感特性	62
4.3	聚合体多重 Fano 共振	72
4.3.1	劈裂纳米环聚合体	72
4.3.2	等离激元谱线整形	75
4.3.3	扩展聚合体体系	88
4.4	对称破缺纳米颗粒聚合体	92
4.4.1	纳米颗粒五聚体	92
4.4.2	聚合体对称性	97
4.5	小结	121
第5章	表面等离激元波导	122
5.1	纳米线表面等离激元传播模式	122
5.2	光发射体与单根纳米线的耦合	125
5.2.1	自发辐射速率	125

5.2.2 偏振角与耦合能量	129
5.3 光发射体与一对纳米线的耦合	131
5.3.1 耦合强度	131
5.3.2 远场辐射	134
5.4 小结	136
第 6 章 表面等离激元研究展望	137
6.1 等离激元激光	137
6.2 表面增强拉曼散射	137
6.3 电磁隐身斗篷	138
6.4 生化传感	139
参考文献	140

第1章 金属表面等离子激元简介

1.1 表面等离子激元基本特性

表面等离子激元是一种电磁表面波，在金属表面处场强最大，而在垂直于界面方向上场强指数衰减。表面等离子激元能够被电子或光波激发，表面等离子激元沿金属表面传输形成表面等离子激元波，在传输过程中伴随着衰减和吸收，其能量可以转化为光子或声子。早在1902年 Wood 就在光学实验中发现了表面等离子激元共振的现象^[1]；Fano 等人于1941年根据金属和空气界面上表面电磁波的激发理论解释了上述现象^[2]；1957年，Ritchie 报道了当高能电子通过金属薄膜时，在等离子激元频率处以及更低频率处都有能量损失峰，并指出这种现象与金属薄膜的界面有关^[3]；不久，Powell 和 Swan 通过实验证实了 Ritchie 的理论^[4]；1960年，Stren 和 Farrel 首次提出了表面等离子激元的概念^[5]。表面等离子激元的新颖特性受到了人们极大的关注，成为目前研究的热点。

表面等离子激元具有以下特性：表面等离子激元场主要分布在金属与介质界面处，在垂直于界面方向上，其场强指数衰减。与介质中场分布相比，其在金属中场分布更集中，分布深度一般在波长量级；表面等离子激元可以沿着金属表面以波的形式传输，由于金属存在吸收等损耗，表面等离子激元波在传播的过程中会逐渐衰减。其中金属银吸收系数最小，比较适合表面等离子激元的长距离传输；在频率相同的情况下，表面等离子激元波的波矢量比光波矢量大。依据空间分布，表面等离子激元可以分为局域的表面等离子激元和传导的表面等离子激元两大类，这里重点介绍局域的表面等离子激元。

下面首先介绍金属自由电子振荡模型，然后介绍金属纳米体系中形成表面等离激元的物理机制。当金属被外加电场照射后，金属中自由电子将在外场作用下运动，其运动方程满足：

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} = -eE_0 \exp(-i\omega t) \quad (1-1)$$

式中： m 、 e 、 x 、 γ 分别表示为电子的质量、电子电荷、电子位置和阻尼系数； ω 为外电场的圆频率； E_0 为外加电场的振幅。其中电子谐振方程可表示为

$$x(\omega, t) = x_0(\omega) \exp(-i\omega t) \quad (1-2)$$

代入式 (1-1) 得到电子振荡振幅为

$$x_0(\omega) = eE_0 / m(\omega^2 + i\gamma\omega) \quad (1-3)$$

据此可得电子的诱导偶极矩为

$$P = N \cdot (-ex_0) = -Ne^2 E_0 / m(\omega^2 + i\gamma\omega) \quad (1-4)$$

式中： N 为单位体积中的电子数目。另一方面，诱导偶极矩与介电常数有如下关系

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon(\omega) - 1)E_0 \quad (1-5)$$

结合式 (1-4) 和式 (1-5) 可知

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r + i\varepsilon_i = 1 - \omega_p^2 / \omega(\omega + i\gamma) \quad (1-6)$$

式 (1-6) 即为描述金属中自由电子谐振的 Drude 模型，这一模型给出了金属介电常数与入射光频率的关系，其中

$$\omega_p = \sqrt{Ne^2 / \varepsilon_0 m} \quad (1-7)$$

为电子等离激元频率。

当 $\lambda \ll \omega$ 时，由式 (1-6) 可得

$$\varepsilon(\omega) \approx 1 - \omega_p^2 / \omega^2 \quad (1-8)$$

故如果有 $\omega < \omega_p$ ，材料介电常数是负值，折射率为复数，金属与入射电磁波有较强的相互作用；而如果有 $\omega > \omega_p$ ，材料介电常数是正值，折射率为实数，金属可看作一种常规的介电材料。由以上分析可见，Drude 模型引入了很多近似条件，但是利用这一模型仍然可以解释形成表面等离激元的物理机制。

下面以半径为 a ($a \ll \lambda$) 的金属球为例，解释表面等离激元的

形成过程。设这一金属球处于静电场中，场强分布为 $E = E_0 r \cos \theta$ ，设金属球内部和外部电场分别为 E_{in} 和 E_{out} ，电势分别为 $\varphi_{\text{in}}(r, \theta)$ 和 $\varphi_{\text{out}}(r, \theta)$ ，则

$$\begin{aligned} E_{\text{in}} &= -\nabla \varphi_{\text{in}} \\ E_{\text{out}} &= -\nabla \varphi_{\text{out}} \\ \nabla^2 \varphi_{\text{in}} &= 0 \quad (r < a) \\ \nabla^2 \varphi_{\text{out}} &= 0 \quad (r > a) \end{aligned} \quad (1-9)$$

根据界面处电势相等这一边界条件可知，当 $r = a$ 时有

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{in}} &= \varphi_{\text{out}} \\ \varepsilon \partial \varphi_{\text{in}} / \partial r &= \varepsilon_{\text{m}} \partial \varphi_{\text{out}} / \partial r \end{aligned} \quad (1-10)$$

式中： ε 和 ε_{m} 分别表示金属球和周围介质的介电常数。

假设在无穷远处的电场不受扰动，可得满足上述边界条件的偏微分方程的解为

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{in}} &= \frac{-3\varepsilon_{\text{m}}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{\text{m}}} E_0 r \cos \theta \\ \varphi_{\text{out}} &= -E_0 r \cos \theta + a^3 E_0 \frac{\varepsilon - \varepsilon_{\text{m}}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{\text{m}}} \frac{\cos \theta}{r^2} \end{aligned} \quad (1-11)$$

由 φ_{out} 的表达式可见，粒子外部的势能可看作是入射电场势能和另一个偶极子势能的叠加，该偶极子的势能为

$$\varphi = p \cos \theta / (4\pi \varepsilon_{\text{m}} r^2) \quad (1-12)$$

偶极矩为

$$p = -4\pi \varepsilon_{\text{m}} a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_{\text{m}}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{\text{m}}} E_0 \quad (1-13)$$

故该偶极子的极化率为

$$a = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_{\text{m}}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{\text{m}}} \quad (1-14)$$

当金属球的半径与入射光波长相比非常小时，可按照偶极近似处理，其极化率是金属球的介电常数和半径的函数。进一步可知金属球的消光、散射和吸收截面分别为

$$C_{\text{ext}} = k \operatorname{Im}\{\alpha\} = 4k\pi a^3 \operatorname{Im}\left\{\frac{\varepsilon - \varepsilon_{\text{m}}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{\text{m}}}\right\} \quad (1-15)$$

$$C_{\text{sca}} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8}{3} k^4 \pi a^6 \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right|^2 \quad (1-16)$$

$$C_{\text{abs}} = C_{\text{ext}} - C_{\text{sca}} \quad (1-17)$$

式 (1-15)、式 (1-16) 中: k 为入射光波矢。由式 (1-15) ~ 式 (1-17) 可见, 散射截面与半径的 6 次方成正比, 消光截面与半径的 3 次方成正比。故当金属球尺寸较大时, 光散射将占主要作用; 而当金属球尺寸较小时, 光吸收将占主要作用。需要注意上述极化率推导过程中将金属球当作偶极子处理, 忽略了电场在金属球中的延迟效应和辐射衰减效应。当结构尺寸与入射场波长可比拟时, 纳米球不能被当作偶极子处理, 此时必须考虑四极子、八极子等高阶模式的影响。

1.2 基于表面等离子激元体系的应用

金属表面等离子激元具有新颖的光学特性和重要的应用价值而成为一个研究热点, 其中包括非常广泛的研究内容, 如单向等离子激元耦合^[6]、等离子激元聚焦^[7,8]、等离子激元波导和干涉^[9,10]、表面增强拉曼散射^[11]等。其中, 在传感应用领域中, 外界环境折射率对表面等离子激元场分布有很大的影响, 利用这一特性能够用于传感。例如: 当金属纳米颗粒周围介质折射率改变后, 其共振峰位有很大的偏移。金属纳米微结构的形状大小等对传感敏感度影响较大, 故纳米微结构的设计是人们的一个研究热点, 目前报道的金属环形纳米结构具有最大的传感敏感度。在亚波长量级光电子器件研究领域, 表面等离子激元波在垂直于界面上的分布深度可以小于光波长量级, 从而突破衍射极限, 故表面等离子激元波能够应用于制作亚波长量级的光电子器件。在新能源器件研究领域, 表面等离子激元在太阳能电池、LED 等新型能源器件中具有重要的应用价值。利用表面等离子激元效应可以提高太阳能电池的光电转换效率, 如美国能源部爱达荷州国家实验室的研究者就通过大量金属纳米天线使太阳能电池能够收集更多的能量; 同样应用表面等离子激元也可以提高 LED 的发光效率。

纳米微结构的性质与其形状大小有很大的关系。例如: 研究表明,

纳米尺度的环形结构或类似环形的结构具有非常有用的性质。多种方法被发展起来制备纳米环:光刻蚀^[12-18]、模板法^[19-28]、分子束外延^[29-33]、化学方法^[34,35]等。目前人们对卟啉纳米环^[36]、半导体纳米环^[37]、磁性纳米环^[38,39]、一般金属纳米环^[40-42]、贵金属纳米环^[43-65]等的性质和可能的应用作了大量的研究。贵金属纳米环及类似的环形结构已经被提出用于负折射^[43,44]、波导^[45-47]、等离激元波盘最小化^[48]、表面等离激元聚焦^[49,50]、表面增强拉曼散射^[51-56]、生物传感^[57-61]、纳米天线^[62,63]等。贵金属纳米环特别适合于生物传感的应用,因为它具有较大的腔体积,环中可以产生非常均匀的电场^[59]。与相同大小的纳米盘相比,纳米环对外界环境折射率的敏感度要大很多^[58]。最近,对称性破缺的系统引起了人们很大的兴趣^[66-71]。有研究者发现,劈裂的铜环具有尖锐的共振峰^[72],劈裂的银纳米环可以用来产生等离激元激光^[73]。对称性被破坏后,纳米环中多极等离激元可以被激发起来,会产生多极等离激元共振^[74-78]。Sheridan 等人发现,带一个缺口的劈裂纳米环具有多极等离激元共振^[75-77];同时 Hao 等人也发现,斜入射情况下,完整纳米环也会出现多极等离激元共振^[78]。利用多极等离激元共振,可以很容易地将大尺度纳米环的共振频率调整到可见和近红外波段。Aizpurua 等人的研究成果显示,完整纳米环的表面等离激元共振与环的直径以及构成环的棒的大小有关^[59]。Larsson 等人的实验结果表明,金纳米环对外界环境的折射率敏感度非常大,他们也给出了一个设计生物传感器件的原则:减小纳米结构与基底的接触面积^[58]。不久 Dmitriev 等人通过实验证实了这一点^[79]。利用非延迟近似和等离激元杂化理论, Mary 等人^[80,81]以及 Dutta 等人^[82]分别展示了,当纳米环直径与线宽的比值越大,纳米环对外界环境折射率的敏感度也越大,纳米环的共振与表面等离激元波长有关。如何通过改变结构来进一步提高器件的生物传感敏感度是一个需要继续研究的课题。另一方面,有研究者提出将纳米环作为纳米天线^[62,63],但环形纳米天线的局域场增强比偶极纳米天线^[83]要弱的多。

除了纳米环形结构,金属纳米球和纳米棒因为制备简便,光学特性优异,吸引了人们的很多关注^[84,85]。对于亚波长金属纳米球,偶极共振起主要作用, Mie 散射理论可以用来描述它的光学性质^[86]。和纳

米球相比, 纳米棒因为形状具有各向异性, 故具有更多复杂的局域表面等离激元共振特性。当入射场偏振方向分别沿纳米棒长轴和短轴方向时, 局域表面等离激元共振模式分别是纵向和横向的^[87,88]。除此之外, 金属纳米结构的多极局域表面等离激元共振也成为研究热点。研究表明当纳米颗粒的物理尺寸显著增加时, 由于延迟效应会出现高阶的局域表面等离激元共振模式。多极局域表面等离激元共振模式在近场和远场成像、传感应用中具有重要的应用价值, 人们已详细研究了在纳米球^[89-91]、纳米棒^[92-101]、纳米立方体^[102]、纳米环、纳米棱柱^[103-109]、纳米壳核及合金结构^[110-114]中的多极局域表面等离激元共振模式。随着对纳米级器件研究的深入^[115,116], 需要稳定并且精确的装置来测量纳米尺度绝对距离及距离的变化, 贵金属纳米颗粒二聚体可以用来解决这一问题^[117-130]。Su 等人发现, 纳米颗粒二聚体共振波长移动随着颗粒间间距的增加呈指数方式衰减^[117]。基于这一性质, Sönnichsen 等人指出, 纳米颗粒二聚体可以用作等离激元标尺, 在生化应用领域可以检测不同 DNA^[118-120]。Jain 等人引入了一个描述等离激元标尺的方程^[121], 他们发现更复杂纳米结构的共振也存在类似的指数衰减行为^[122,123]。由纳米颗粒二聚体构成的等离激元标尺具有很多的优点, 其量程可以增大到 100 nm, 这比荧光共振能量转移技术的范围要大很多, 其共振频率可以调整到可见光波段, 且没有光漂白^[131,132]。但由于共振波长移动随颗粒间间距变化呈指数关系, 所以当间距很大时, 共振波长的移动可以忽略。也就是说, 当间距很大时, 这种等离激元标尺的传感灵敏度很低, 这也将影响测量距离的进一步增大。

除此之外, 表面等离激元之间的耦合也可产生很多新颖的光学性质。例如: 人们对量子系统中的 Fano 共振已作了大量研究^[133], 而不久前人们在表面等离激元体系中也观察到 Fano 共振效应。这是由于具有较大辐射展宽的明态与具有较弱辐射展宽的暗态之间的相消干涉所引起的^[134-137]。当等离激元之间的耦合较强, 同时明态与暗态接近简并时, 这种耦合可以形成类似于电磁感应透明的现象^[138]。在 Fano 共振位置处, 系统辐射衰减可以被有效的抑制, 故这种体系具有更加精细的光谱。入射场能量也可以更好地局限在金属纳米结构的表面, 从

而形成极大的局域场增强^[139]。这些性质可以解决一般局域表面等离子共振的下述问题：局域表面等离子共振的辐射衰减随结构尺寸的增加急剧增大，引起谱线的展宽，这也不利于局域场的进一步增大。基于上述原因，表面等离子共振体系中的 Fano 共振效应已引起了人们的极大关注。一般而言，通过破坏纳米结构的对称性，可以激发起表面等离子共振暗态，进而产生 Fano 共振。人们已设计出很多种金属纳米结构以形成 Fano 共振效应，例如：纳米环-纳米盘共振腔^[140,141]、异质二聚体^[142]、纳米球壳^[143]、非对称纳米颗粒二聚体^[144-148]、引入缺口的纳米盘^[149]、纳米颗粒与基底耦合体系^[150,151]等。在一个具有多个弱辐射暗态共振的金属纳米体系中，可以形成多重 Fano 共振效应^[152-154]。与具有单一 Fano 共振效应体系相比，利用多重 Fano 共振可以在多个波段同时实现可控谱线整形，故多重 Fano 共振对多波长传感具有重要意义^[155-157]。很多研究结果已表明，Fano 共振可以有效地提高传感灵敏度^[158-163]。例如：Hao 等人报道了利用纳米环-纳米盘共振腔中的 Fano 共振，折射率传感质量因子 (FoM) 可以超过 8^[140,158]。Cetin 等人的研究也表明，通过引入一层传导金属薄膜，折射率传感质量因子可以达到 72^[159]。Wu 等人也演示了利用 Fano 共振实现单层分子的分辨^[160]，他们的另一项研究结果也表明利用 Fano 共振甚至可以实现单分子层的裸眼探测^[161]。金属纳米颗粒聚合体结构是一种非常好的可产生 Fano 共振效应的体系^[164-168]。例如：等离子共振七聚体具有 D_{6h} 对称性，在不破坏结构对称性的情况下，周围纳米颗粒的 E_{1u} 共振模式与中心纳米颗粒的耦合将形成弱辐射成键暗态和超辐射反成键明态^[164,165]。这两个共振模式之间的交叠和相消干涉将产生一个明显的 Fano 共振。基于同样的物理机制，Fano 共振或类似效应已经在纳米颗粒五聚体^[169,170]、四聚体^[171-175]、三聚体^[176-178]等结构中被观察到。纳米颗粒聚合体具有较大辐射展宽的明态，同时通过调整其结构也可出现多种暗态，故纳米颗粒聚合体也是一种很好的可产生多重 Fano 共振效应的体系^[179-182]。在纳米颗粒聚合体中可以形成很强的表面等离子共振耦合，故 Fano 共振位置处可产生很大的局域场增强^[183-185]。纳米颗粒聚合体非常适合生物传感，而要实现生物传感，需要实现可控的谱线整形^[186,187]。一些研究结果已经表明，通过调整纳米颗粒之间的间

隔或特定纳米颗粒的尺寸, 对称纳米颗粒聚合体的等离激元耦合强度及总的偶极矩可以实现有效的调节。Fano 效应的共振峰位及调制深度也可在很大范围内调控^[188]。最近的研究结果表明 Fano 共振效应可在介质纳米颗粒聚合物中产生^[189]。破坏聚合体的对称性是另外一种实现谱线整形的有效方法, 这种方法可以大范围地调整 Fano 共振线型, 同时也可在光谱中形成新的 Fano 共振^[190-193]。多篇文献已报道了在下述体系中, 能够激发起磁等离激元共振模式, 并可形成相关的 Fano 共振效应: 对称破缺四聚体^[190]、椭圆偏振激发聚合物^[191]、引入介质球的聚合物体系^[192]等。不久前, Lassiter 等人^[194]和 Hentschel 等人^[195]分别报道了通过改变纳米颗粒七聚体周围颗粒尺寸, 或改变中间颗粒的位置, 其对称性可以降低到 C_{2v} , Fano 共振的共振峰位及调制深度可实现很大的调整。Cui 等人也演示了通过外加一个方向的作用力, 七聚体的对称性也可降低到 D_{2h} , 在其中一个偏振光激发情况下, 可出现一个新的 Fano 共振^[196,197]。这一新的 Fano 共振是由 B_{3u} 共振模式所引起的。在具有 D_{2h} 对称性的纳米颗粒五聚体中, 同样也能激发起多重 Fano 共振效应^[198]。这些研究结果将极大地促进表面等离激元 Fano 共振效应应用的实现。

量子系统与光场的耦合是量子信息学中的一个重要的研究内容, 强作用腔量子动力学 (Cavity QED) 被提出来解决这一问题^[199-204]。最近有人提出通过表面等离激元来传递量子信息, 半导体量子点与贵金属纳米线的相互作用引起了人们的极大兴趣。表面等离激元波导器件已有大量的研究报道^[205-211], 很多实验都观测到贵金属纳米线上长距离表面等离激元传输^[212-216]。同时纳米尺度光发射体在靠近金属纳米颗粒时的辐射特性也有了研究^[217-219]。2006 年, Chang 等人提出了一种实现光发射体与光场强相干耦合的方案, 即采用银纳米线, 光发射体辐射的光场会激发起纳米线上的表面等离激元, 等离激元波会沿着纳米线传输, 从而实现了量子信息的传递^[220,221]。研究表明, 耦合进入表面等离激元的能量与纳米线半径的 3 次方成反比, 而纳米线表面等离激元波长与线的半径成正比。通过减小纳米线的半径可以实现光发射体与纳米线的超强耦合, 但是纳米线越细, 表面等离激元传输的衰减也越大, 所以半径很小的纳米线并不适合长距离信息的传

递。半导体量子点和金属纳米颗粒的相互作用已成为近年来物理学研究的热点课题之一。当半导体量子点与金属纳米颗粒靠得较近时,量子点被外加光场激发后会向外辐射能量,这个过程包括两个方面:一方面,有一部分能量会通过辐射过程发射到自由空间;另一方面,一部分能量会通过非辐射过程激发起金属表面等离激元。当金属纳米颗粒变小时,表面等离激元横向模式的面积变小,这会导致量子点激子和表面等离激元的耦合常数极大的增强。通过将电磁场能量集中在很小的体积导致局域电场增强可以增强单个量子点的光致发光^[222];而另一方面由于非辐射能量传递的过程,量子点能量也会转移到金属纳米颗粒并以焦耳热的形式损耗掉,这会造成量子点发光的减弱^[223]。利用量子点与金属纳米颗粒强耦合,可以使激子能量几乎全部转移到可以传输的表面等离激元模式,从而使激子-等离激元-光子之间可以相互转换,并可以产生单个的、量子化的表面等离激元^[224-226]。表面等离激元和激子的相互作用还会导致激子峰的移动,当量子点的发射峰处于等离激元共振峰附近时,这些效应会表现得更加显著。在量子信息和量子计算方面,通过量子点和表面等离激元的强耦合可以将量子比特的信息通过表面等离激元波导的形式传递出来。这些研究成果极大地丰富了光子和物质的相互作用,推动了量子点和金属纳米颗粒复合体系在数据存储、生物传感、量子信息和量子计算等方面的应用。

1.3 理论及实验研究方法

1.3.1 等离激元杂化理论

随着人们对表面等离激元研究的深入,已不仅仅局限于对单一纳米颗粒的研究。通过纳米颗粒之间的耦合,可以产生很多有用的光学效应,故需要相关的理论描述复合金属纳米体系的光学特性,同时指导表面等离激元体系的设计。等离激元杂化模型可以被用来有效分析复合金属纳米结构的等离激元响应,即体系的等离激元共振可以看作是由构成这一体系结构单元的等离激元之间杂化耦合而形成的。等离