

应用平行隔板增强纳米球表面电场*

李雪莲¹⁾ 张志东²⁾ 王红艳²⁾ 熊祖洪¹⁾ 张中月^{1)†}

1) (西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

2) (西南交通大学高温高压物理研究所, 成都 610031)

(2010年5月21日收到; 2010年7月26日收到修改稿)

球形纳米粒子已经被广泛地应用于表面增强拉曼散射. 为进一步提高纳米球表面电场, 从而提高表面增强拉曼散射信号强度, 本文设计了平行隔板纳米球结构. 离散偶极子近似计算结果表明, 应用平行隔板后, 纳米球表面电场得到了大幅度增强, 故平行隔板纳米球结构更适合作为表面增强拉曼散射衬底, 用于生物分子探测. 另外, 本文还系统地研究了平行隔板结构参数对整个平行隔板纳米球结构光学性质的影响.

关键词: 银纳米球, 平行隔板, 表面等离子体, 离散偶极子近似

PACS: 78.67.-n, 78.40.-q

1. 引言

当入射光照射到金属纳米粒子上时, 纳米粒子中的电子在外电场的作用下振动. 当入射光的频率与电子固有振动频率相等时, 就会发生局域表面等离子体共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR)^[1,2], 从而产生共振消光现象. 同时, 在金属纳米结构表面形成比激发电场更强的局域增强电场, 这些增强电场是表面增强拉曼散射 (surface-enhanced Raman scattering, SERS) 的重要物理机理^[3-5]. 由于 SERS 信号强度正比于表面增强电场的四次方^[6,7], 故增强纳米结构表面电场是提高 SERS 信号强度的重要途径. 纳米结构表面等离子体共振强烈地依赖于纳米结构的形貌、尺寸、构成、周围介质、及纳米结构间的排列方式^[8-12]. 研究者采用各种不同的方法制备形貌各异的纳米结构衬底, 以提高 SERS 增强信号强度. 目前, 研究较多的是球形纳米粒子, 许多文献从实验和理论模拟方面研究了单个银纳米粒子及其聚合体的相关性^[13-17]. 例如, Su 等计算了金纳米粒子之间的电场耦合对消光谱线的影响^[14]; Krenn 等研究了二维金纳米球间耦合对 SERS 信号强度的影响^[16]; Kneipp 等从实验和理论两方面研究了金纳米球的增强电

场及其 SERS 特性^[17]. 研究表明, 球形纳米粒子作 SERS 衬底可以产生较好的 SERS 信号.

最近发展起来的纳米透镜 (nanolens) 技术通过级联增强 (cascade enhancement) 的方式提高了纳米结构表面增强电场, 预测了高达 10^{13} 的 SERS 增强因子^[18-20], 从而提高了单分子检测的灵敏度, 为提高 SERS 信号强度开拓了新的研究思路. 纳米透镜由一串自相似的金属纳米球组成, 入射激光所激发的大球表面的增强电场作为小球等离子体共振的激发电场, 此激发电场比常规入射时的激发电场强很多, 故小球表面的增强电场也比常规激发时强很多; 小球表面的增强电场又作为更小的小球等离子体共振的激发电场, 从而达到电场级联放大的效果. 2009 年 Ashwin Gopinath 等应用电子束平版印刷术 (E-beam lithography, EBL) 方法制备的表面等离子体纳米星系结构 (plasmonic nanogalaxies), 并通过实验和数值计算揭示了级联增强电场在提高 SERS 信号强度方面的重要作用^[21]. 但是, 球与球之间的增强电场的面积相对较小, 不能级联激发更多的、位于大球表面的小球中的电子振动.

为了在纳米结构之间获得更大面积的增强电场, 本文提出利用平行隔板代替两个大的纳米球来增强小球的激发电场的思路, 并应用离散偶极子近似 (discrete dipole approximation, DDA) 算法计算了

* 国家自然科学基金 (批准号: 11004160, 10974157, 10974161), 中央高校基本科研业务费专项 (批准号: XDJK2009C078, XDJK2009A001), 西南大学科研基金 (批准号: SWU109024) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zyzhang@swu.edu.cn

平行隔板纳米球结构的消光光谱和表面电场分布. 结果发现, 在应用平行隔板后, 纳米球周围的电场提高了近 10 倍. 因此, 表面增强拉曼散射信号强度有望提高 10^4 倍. 另外, 与单个纳米球、三个半径相同并行排列纳米球结构和大球夹小球纳米结构相比, 平行隔板纳米球结构能够获得更大面积的增强电场, 故平行隔板纳米球结构更适合作为表面增强拉曼散射衬底. 为更深入理解平行隔板纳米球结构的光学性质, 我们还系统地研究了其平行隔板结构参数与消光光谱之间的关系.

2. 离散偶极子近似计算

DDA 算法首先由 Purcell 和 Pennypacker 提出^[22-24]. DDA 算法是将粒子分成一系列具有极化强度的方块, 计算中用一个偶极子代表一个方块, 偶极子的极化强度决定于入射电场和其它偶极子在其位置处激发的电场. 因此, 所有偶极子的极化强度构成一个自洽 (self-consistent) 的方程组, 通过求解此方程组, 可以得到所有偶极子的极化强度, 而粒子的光学性质则可以从所有偶极子的极化强度矢量来求出.

本文应用 DDA 算法计算了图 1 所示的平行隔板纳米球结构的消光系数 Q_{ext} ($Q_{\text{ext}} = C_{\text{ext}}/\pi a_{\text{eff}}^2$, a_{eff} 是纳米结构的有效半径) 及其近场电场分布 γ ($\gamma = |\mathbf{E}|^2/|\mathbf{E}_0|^2$, $|\mathbf{E}_0|$ 是入射电场的大小; $|\mathbf{E}|$ 是纳米结构周围激发电场的大小). 如图 1 所示, 入射电场的偏振方向总是垂直于两平行隔板. 小球半径为 r , 球心与平行隔板的中心重合, 平行隔板的厚度为 t , 高度为 h , 长度为 L . 两平行隔板内表面之间距离为 D .

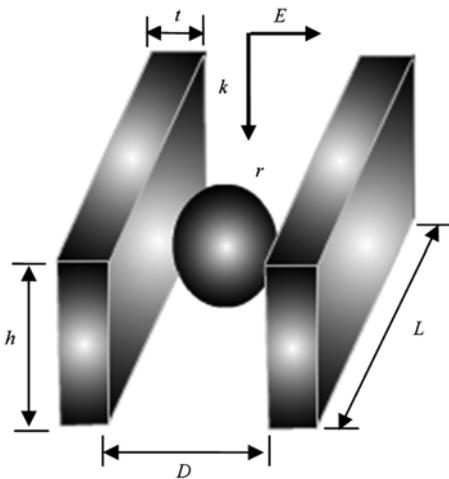


图 1 银平行隔板纳米球结构及入射电场的偏振方向

为了进一步研究不同隔板结构参数对整个纳米结构系统等离子体共振模式的影响, 本文通过改变了纳米结构的参数做了系统的研究, 在所有的离散偶极子近似计算中, 分割银纳米结构的格子 (lattice spacing) 大小 d 为 0.8 nm, 此尺寸满足离散偶极子近似计算收敛的需要, 银的介电常数是取自于实验结果^[25].

3. 结果与讨论

图 2 给出了目标结构中 $r = 8 \text{ nm}$, $t = 4 \text{ nm}$, $h = 40 \text{ nm}$, $L = 40 \text{ nm}$, $D = 24 \text{ nm}$ 时计算得到的消光光谱, 该光谱中出现了四个明显的等离子体共振峰, 其中, 位于 $0.354 \mu\text{m}$ 处等离子体共振峰的消光系数最大, 位于 $0.465 \mu\text{m}$ 处共振峰的消光系数最小.

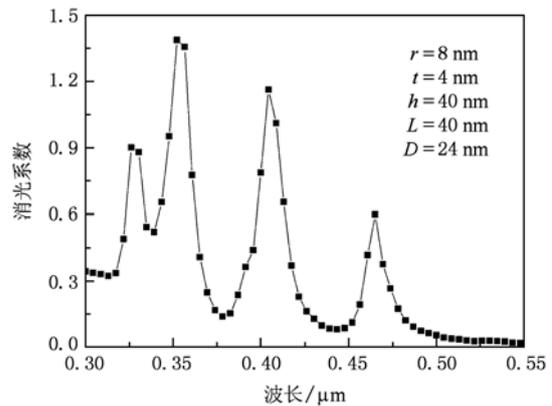


图 2 平行隔板纳米球结构的消光光谱

我们分别计算了各入射波长时的电场分布. 入射波长为 $0.328 \mu\text{m}$ 时, 如图 3(a) 所示, 在两隔板边缘处和内部球的表面均有增强电场, 且面积较大, 强度较弱, 最大强度电场的数量级在 10^4 左右, 此时板与球间耦合作用很弱. 入射波长为 $0.354 \mu\text{m}$ 时, 如图 3(b) 所示, 增强电场分布于球的表面和平行隔板的边缘处及其内、外表面, 与球之间的耦合作用也较弱. 另外, 我们还计算了相同参数下只有平行隔板时的消光光谱及共振峰处的电场分布. 其横向四偶极子振动模式 (transverse quadruple mode, TQM) 出现于 $0.329 \mu\text{m}$; 其横向偶极子振动模式 (transverse dipole mode, TDM) 出现于 $0.351 \mu\text{m}$ ^[26]. 当入射波长为 $\lambda_{\text{TQM}} = 0.329 \mu\text{m}$ 和 $\lambda_{\text{TDM}} = 0.351 \mu\text{m}$ 时, 增强电场主要集中在平行隔板的边缘处, 并且在平行隔板表面有着与图 3(a), (b) 相似的电场分布. 故平行隔板纳米球结构的第一个共振峰 ($\lambda_{\text{TQM}} =$

0.328 μm)主要源于平行隔板自身的横向四偶极子振动模式;第二个等离子体共振峰($\lambda_{\text{TDM}} = 0.354 \mu\text{m}$)主要源于平行隔板自身的横向偶极子振动模式,我们分别用 λ_{TQM} 和 λ_{TDM} 来表示两共振峰.

第三、第四个等离子体共振峰是由于隔板与球之间耦合而产生的.如图3(c),(d)所示,入射波长为 $\lambda_{\text{D1}} = 0.406 \mu\text{m}$ 和 $\lambda_{\text{D2}} = 0.465 \mu\text{m}$ 时,在球的表面存在两种电荷分布模式.在 $\lambda_{\text{D1}} = 0.406 \mu\text{m}$ 时(图3(c)),电场主要集中于整个球与其在隔板上的投影区域中间,图中用“+,-”符号标示了可能的电荷分布模式;电荷分布于球水平对称轴的两侧,在水平方向上有两个偶极子,本文用 λ_{D1} 表示该峰. $\lambda_{\text{D2}} = 0.465 \mu\text{m}$ 时(图3(d)),球表面电荷主要集中于球的水平对称轴上,而隔板上的电荷分散于球水平对称轴的两侧,并且距离水平对称轴越远电荷密度越小,图中也用“+,-”符号标示出了可能的电荷分布,在球的表面出现了一个偶极子电荷分布,本文用 λ_{D2} 表示该峰.

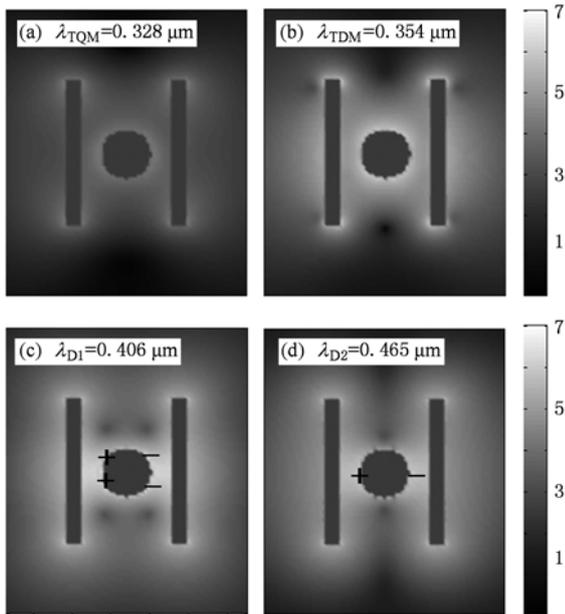


图3 不同等离子体共振峰处平行隔板纳米球结构的表面电场分布($\log_{10}\gamma$)

我们还计算了相同半径($r = 8 \text{ nm}$)单个球的消光光谱及其共振峰处的表面电场分布.其消光光谱中只有一个偶极子共振模式($\lambda_{\text{D}} = 0.358 \mu\text{m}$),该波长处的球表面电场的强度比加平行隔板后 $\lambda_{\text{D1}} = 0.406 \mu\text{m}$ 或 $\lambda_{\text{D2}} = 0.465 \mu\text{m}$ 入射时弱1个数量级.同时我们还计算了半径相同($r = 8 \text{ nm}$)、并行排列、球表面间隔为4 nm的三个纳米球的消光光谱及

其共振峰处的电场分布.其消光光谱中只有一个偶极子共振峰($\lambda_{\text{D}} = 0.373 \mu\text{m}$),当该波长入射时,其增强电场主要分布在纳米球间空隙内,其大幅度增强电场的边界接近于小球的直径截面.而对于平行隔板纳米球结构,在 $\lambda_{\text{D2}} = 0.465 \mu\text{m}$ 波长入射时,纳米球表面增强电场在平行隔板表面上下两个方向拉伸,其分布面积大于小球的直径截面.另外,我们还计算了大球($r = 16 \text{ nm}$)夹小球($r = 8 \text{ nm}$)纳米结构的消光光谱及其共振峰处的电场分布.其消光光谱中出现了四偶极子共振模式($\lambda_{\text{Q}} = 0.356 \mu\text{m}$)和偶极子共振模式($\lambda_{\text{D}} = 0.385 \mu\text{m}$).当入射光以 $\lambda_{\text{Q}} = 0.356 \mu\text{m}$ 波长入射时,其增强电场分布在小球的表面,而且强度较弱;在 $\lambda_{\text{D}} = 0.385 \mu\text{m}$ 时,其增强电场也是主要分布在大球与小球空隙之间,大幅度增强电场的边界也接近于小球的直径截面,其增强电场的面积比平行隔板纳米球结构在 $\lambda_{\text{D2}} = 0.465 \mu\text{m}$ 入射时所产生的增强电场的面积也小,故平行隔板纳米球结构更适合作为SERS衬底,用于分子探测.

为了研究平行板间距 D 对平行隔板纳米球结构消光光谱的影响.我们固定球的半径($r = 8 \text{ nm}$),隔板的厚度($t = 4 \text{ nm}$),隔板的高($h = 40 \text{ nm}$),宽($L = 40 \text{ nm}$)的同时, D 从 $D = 20 \text{ nm}$ 增加到 $D = 30 \text{ nm}$,间隔为2 nm.图4(a)为 $D = 20, 24, 28 \text{ nm}$ 时的消光光谱,与图2类似,都有四个较强的共振消光峰.图4(b)给出了共振峰与间距 D 的关系.随着 D 增大,等离子体共振峰 $\lambda_{\text{TQM}} = 0.328 \mu\text{m}$ 和 $\lambda_{\text{TDM}} = 0.354 \mu\text{m}$ 基本没有发生移动,图4(b)中实线为线性拟合结果,其基本为一条水平直线.因为 λ_{TQM} 和 λ_{TDM} 主要源于电荷在平行隔板中的振动,平行隔板间距较大,两平行隔板间的电场耦合较弱,故进一步增加间距 D 不会给 λ_{TQM} 和 λ_{TDM} 带来大的影响,故图中线性拟合基本为一条水平直线.随着 D 的增大, λ_{D1} 从 $\lambda_{\text{D1}} = 0.428 \mu\text{m}$ ($D = 20 \text{ nm}$)蓝移到 $\lambda_{\text{D1}} = 0.391 \mu\text{m}$ ($D = 30 \text{ nm}$),蓝移了37 nm,图中实线是指数衰减函数拟合的结果, λ_{D1} 源于个板与球之间的耦合,随着 D 的增大,耦合作用减弱,导致系统中有效振动距离减小,故 λ_{D1} 蓝移;随着 D 的增大, λ_{D2} 从 $\lambda_{\text{D2}} = 0.488 \mu\text{m}$ ($D = 20 \text{ nm}$)蓝移到 $\lambda_{\text{D2}} = 0.459 \mu\text{m}$ ($D = 30 \text{ nm}$),蓝移了29 nm,图中实线是指数衰减函数拟合的结果, λ_{D2} 也源于隔板与球之间的耦合,随着 D 的增大,耦合作用减弱,同理导致 λ_{D2} 蓝移^[26].

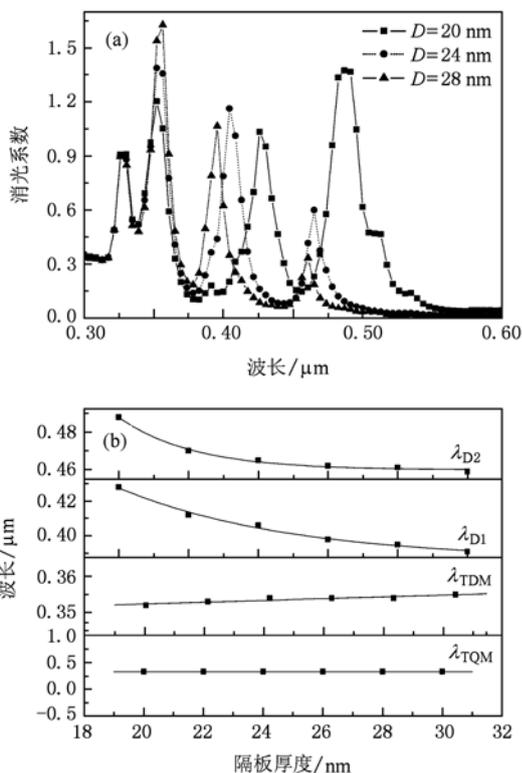


图4 (a)不同板间距 D 对应的消光光谱;(b)等离子体共振峰与板间距的关系

为了研究板的厚度对平行隔板纳米球结构消光光谱的影响,我们固定球的半径($r = 8\text{ nm}$)、隔板间距($D = 24\text{ nm}$),隔板的高($h = 40\text{ nm}$),宽($L = 40\text{ nm}$)不变,隔板厚度 t 从 $t = 5\text{ nm}$ 逐渐增加到 $t = 10\text{ nm}$,其间隔为 1 nm . 图5(a)为 $t = 5, 7, 9\text{ nm}$ 时的消光光谱,与图2类似,也都有四个较强的共振消光峰. 图5(b)表示了等离子体共振峰位随隔板厚度 t 的变化关系. 随着 t 的增大, λ_{TQM} 和 λ_{TDM} 发生了明显的红移,图中实线为线性拟合的结果; λ_{TQM} 和 λ_{TDM} 都源于电荷在隔板中的横向电荷振动,故隔板厚度的增加会增加电荷的振动距离,故导致两共振峰红移,随着 t 的增加, λ_{D1} 发生了明显的蓝移,图中实线为指数衰减函数的拟合结果;随着 t 的增加, λ_{D2} 也发生了蓝移,图中实线为线性拟合的结果. 隔板厚度的增加,使得隔板自身电荷振动增强,而球与隔

板耦合减弱,从而使得两电场耦合模式下的电荷有效振动距离减小,导致 λ_{D1} 和 λ_{D2} 蓝移.

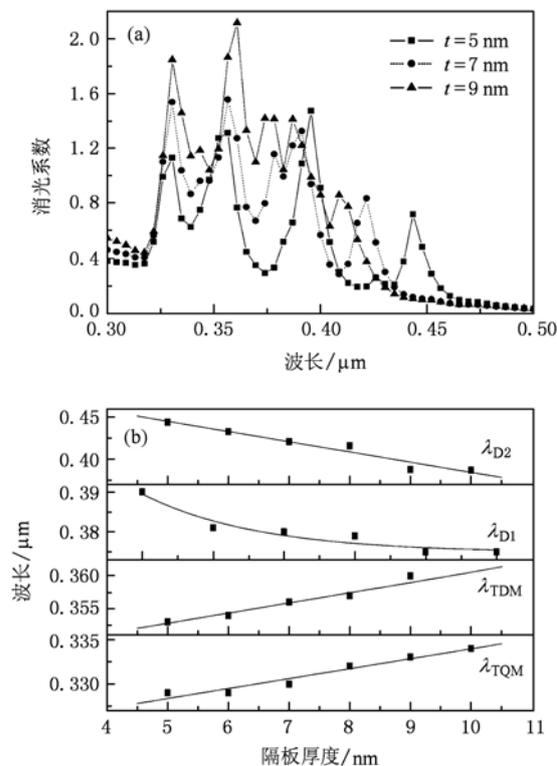


图5 (a)不同隔板厚度 t 时的银纳米结构的消光光谱;(b)等离子体共振峰与隔板厚度 t 的关系

4. 结 论

本文应用离散偶极子近似算法计算了平行隔板纳米球结构的消光光谱及其表面电场分布情况,同时也研究了平行隔板之间的距离和隔板的厚度对其光学性质的影响. 结果发现,平行隔板纳米球结构不仅大幅度提高了纳米球表面电场,还增大了增强电场的分布面积,故平行隔板纳米球结构更适合作为表面增强拉曼散射衬底,用于生物分子探测. 因此,本文通过级联增强的方式来提高纳米球表面电场的方法是可行的,这为我们今后的实验研究提供了一定的理论指导.

[1] Wang K, Yang G, Long H, Li Y H, Dai N L, Lu P Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3862 (in Chinese) [王 凯、杨 光、龙 华、李玉华、戴能利、陆培祥 2008 物理学报 **57** 3862]

[2] Wu D J, Liu X J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5138 (in Chinese) [吴大建、刘晓峻 2008 物理学报 **57** 5138]

[3] Campion A, Kambhampati P 1998 *Chem. Soc. Rev.* **27** 241

- [4] Tian Z Q, Ren B, Wu D Y 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 9463
- [5] Vo-Dinh T 1998 *Trac. Trends Anal. Chem.* **17** 557
- [6] Zhang Z Y, Liu Y J, Zhao Q, Zhao Y P 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 143107
- [7] Liu M M, Zhang G P, Zou M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4608 (in Chinese) [刘敏敏、张国平、邹明 2006 物理学报 **55** 4608]
- [8] Zhang Z Y, Zhao Y P 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 023110
- [9] Xue W R, Guo Y N, Zhang W M 2010 *Chin. Phys. B* **19** 017302
- [10] Huang Q, Wang J, Cao L R, Sun J, Zhang X D, Geng W D, Xiong S Z, Zhao Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1980 (in Chinese) [黄茜、王京、曹丽冉、孙建、张晓丹、耿卫东、熊绍珍、赵颖 2009 物理学报 **58** 1980]
- [11] Zhu B H, Wang F F, Zhang K, Mang B H, Gou L J, Qian S X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4024 (in Chinese) [朱宝华、王芳芳、张琨、马国宏、郭立俊、钱士雄 2007 物理学报 **56** 4024]
- [12] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, Schatz G C 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 668
- [13] Wu Q S, Zhao Y, Zhang C P, Li F 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1452 (in Chinese) [吴青松、赵岩、张彩培、李峰 2005 物理学报 **54** 1452]
- [14] Su K H, Wei Q H, Zhang X 2003 *Nano Lett.* **3** 1087
- [15] Zhao L L, Kelly K L, Schatz G C 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 7434
- [16] Féliđj N, Aubard J, LéVI G, Krenn J R, Schider G, Leitner A, Aussenegg F R 2002 *Phys. Rev. B* **66** 245407
- [17] Kneipp J, Li X, Sherwood M, Panne U, Kneipp H, Stockman M I, Kneipp K 2008 *Anal. Chem.* **80** 4247
- [18] Li K, Stockman M I, Bergman D J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 153401
- [19] Li K, Li X, Stockman M I, Bergman D J, 2005 *Phys. Rev. B* **71** 115409
- [20] Li K, Stockman M I, Bergman D J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 153401
- [21] Gopinath A, Boriskina S V, Premasiri W R, Ziegler L, Reinhard B M, Negro L D 2009 *Nano Lett.* **9** 3922
- [22] Purcell E M, Pennypacker C R 1973 *Astrophys. J.* **186** 705
- [23] Jensen T R, Duval M L, Li K, Lazarides I A, Schatz G C 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 9846
- [24] Draine B T, Flatau P J 1994 *Opt. Soc. Am. A* **11** 1491
- [25] Link S, Mohamed M B, El-Sayed M A 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 3073
- [26] Zhang Z Y, Zhao Y P 2008 *J. Phys.: Condens. Matter.* **20** 345223

Enhancing electric fields around nanospheres by parallel clapboards*

Li Xue-Lian¹⁾ Zhang Zhi-Dong²⁾ Wang Hong-Yan²⁾ Xiong Zu-Hong¹⁾ Zhang Zhong-Yue^{1)†}

1) (School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China)

2) (Institute of High temperature and High Pressure Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

(Received 21 May 2010; revised manuscript received 26 July 2010)

Abstract

Nanospheres are widely used as the substrates for surface enhanced Raman scattering (SERS). In order to further enhance the electric fields around nanospheres and improve the SERS intensity, in this paper, we introduce a novel nanostructure which is composed of a couple of parallel clapboards and a clamped nanosphere. The discrete dipole approximation calculation results indicate that when the parallel clapboards are used, the electric fields around the nanosphere are much enhanced. Therefore, the nanospheres clamped by parallel clapboards may work well as the SERS substrates. In addition, the effects of the structural parameters of parallel clapboards are also investigated.

Keywords: silver nanosphere, parallel clapboard, surface plasmon, discrete dipole approximation

PACS: 78.67.-n, 78.40.-q

* Project supported by the National Natural Foundation of China (Grant Nos. 11004160, 10974157, 10974161), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. XDJK2009C078, XDJK2009A001), the Southwest University Research Foundation, China (Grant No. SWU109024).

† Corresponding author. E-mail: zyzhang@swu.edu.cn