

## 椭圆截面金纳米管近场增强特性的研究\*

丛超 吴大建 刘晓峻<sup>†</sup>

(南京大学物理学院, 南京 210093)

(2011年6月2日收到; 2011年6月15日收到修改稿)

本文基于时域有限差分方法 (finite difference time domain, FDTD) 研究了入射光波长、入射光偏振方向、纳米管几何形状、管壁厚度及内核和包埋介质的变化对椭圆截面金纳米管近场分布特征的影响. 研究发现, 入射光波长为纳米管等离激元共振波长时, 纳米管近场增强最大; 入射光偏振方向与椭圆长轴夹角的增加会导致管内的场强迅速增大; 椭圆管半短轴变大可以调节纳米管场强分布从两端高、中间低变化为均匀分布; 内核和包埋介质介电常数的增大均会使使得纳米管内部及周围场强逐渐减弱.

**关键词:** 局域表面等离激元共振, 金纳米管, 时域有限差分方法, 近场增强

**PACS:** 78.67.Bf, 73.22.Lp, 78.40.Kc

## 1 引言

贵金属纳米材料由于其所具有的优良物理和化学性质而广受关注. 贵金属纳米颗粒间的近场耦合可以使得光学信号在其周期结构内进行高效的传输, 因而被认为是一种新型的等离激元共振波导<sup>[1,2]</sup>. Quinten 等<sup>[3]</sup> 和 Maier 等<sup>[4]</sup> 分别从理论和实验上发现银纳米颗粒的链式结构可以对可见光进行很好的传输. Zhang 等<sup>[5]</sup> 则进一步研究了金纳米球壳颗粒一维链式结构的传输特性, 并发现通过调节颗粒的外壳厚度其传输信号的波长可以从 660 nm 变化到 900 nm. 研究表明, 贵金属纳米颗粒的局域表面等离激元共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 可以在纳米颗粒周围产生很大的近场增强, 从而导致其在等离激元共振波导、近场增强光谱和近场扫描显微技术中扮演着重要的角色<sup>[5-7]</sup>.

为了研究贵金属纳米颗粒近场增强的物理机理及其应用, 众多研究小组采用不同方法计算和模拟了多种贵金属纳米颗粒的近场特征. 其中, 基于 Maxwell 电磁场方程组的 Mie 散射理论及其扩

展结果<sup>[8]</sup> 被广泛且有效地应用于研究贵金属纳米颗粒的近场特征<sup>[9-11]</sup>. 此外, 时域局部密度近似方法 (time-dependent local density approximation, TDLDA)<sup>[12]</sup> 和离散偶极近似方法 (discrete dipole approximation, DDA)<sup>[13]</sup> 也被应用于计算贵金属纳米颗粒的光学特征. 另一方面, 随着纳米技术的发展, 越来越多具有不同结构的贵金属纳米材料得到了广泛关注, 如金纳米球壳<sup>[14-20]</sup>、金纳米棒<sup>[21]</sup>、金纳米板<sup>[22]</sup>、金纳米管<sup>[23-27]</sup> 等等. 调节金纳米球壳颗粒核/壳半径比可以使得其 LSPR 波长从可见光区域红移到近红外区域<sup>[15]</sup>. 这些具有特殊纳米结构的贵金属材料在生物组织识别和医学诊断<sup>[28]</sup>、表面增强拉曼散射<sup>[29]</sup>、DNA 组合探测<sup>[30]</sup> 等方面具有广泛的应用前景.

本文利用时域有限差分方法 (finite difference time domain, FDTD) 研究了椭圆截面金纳米管的近场增强特性. FDTD 方法由于其适用性广、效率高的特点而被广泛应用于各种非均匀复杂结构的研究. FDTD 方法可以精确、直接地定义材料的表面或曲面; 其使用自适应的网格结构, 可以在任意需要的区域提高求解精度. 本文研究发现, 椭圆截面

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11104319, 11074124, 10904052), 江苏省自然科学基金 (批准号: BF2011592) 和江苏高校优势学科建设工程资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: liuxiaojun@nju.edu.cn

金纳米管近场增强特性与入射光波长、入射光偏振方向、纳米管几何形状、管壁厚度及内核和包埋介质的介电常数紧密相关. 我们计算了各种物理参量对近场增强特性的影响, 并利用等离子元杂化理论对上述影响进行了分析.

## 2 模型及计算方法

图 1 为椭圆截面金纳米管的示意图. 椭圆管为无限长, 其截面为 2 个同心椭圆. 管外壁的椭圆半长轴为  $R_L$ , 半短轴为  $R_S$ . 管内壁的椭圆半长轴为  $r_L$ , 半短轴为  $r_S$ . 内核、金壳及悬浮介质的介电常数分别为  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  和  $\epsilon_3$ . 光波由右方入射, 其电场偏振方向  $E_0$  垂直于传播方向  $k$ .  $\theta$  为电场偏振方向与椭圆长轴之间的夹角.

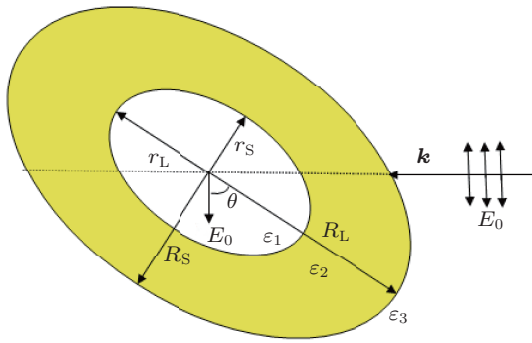


图 1 椭圆截面金纳米管的结构示意图

对于贵金属纳米材料, 介电常数  $\epsilon_2$  是一个与频率有关的复数. 由于纳米颗粒的尺寸远小于块状金属的电子平均自由程, 其介电常数将受到电子在颗粒界面散射的调制. 因此, 需要对介电常数中理想 Drude 模型进行修正. 修正后金纳米层的介电常数可以表示为<sup>[31]</sup>

$$\epsilon_2(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} + \chi_\infty, \quad (1)$$

其中,  $\chi_\infty$  为电极化率的高频值, 其源自于电子极化和带间跃迁,  $\omega_p$  为块状金的等离子体频率. 修正后的电子碰撞频率为<sup>[31]</sup>

$$\gamma = \gamma_f + \frac{V_F}{a}, \quad (2)$$

其中,  $\gamma_f$  是块状金的电子碰撞频率,  $V_F$  是费米速度. 修正后的电子平均自由程  $a$  一般由球壳厚度来代替. 由于椭圆管的管壁厚度不均匀,  $a$  取管壁厚度的最小值. 在本文中, 金纳米材料的参

数为  $\omega_p = 1.38 \times 10^{16} \text{s}^{-1}$ ,  $\gamma_f = 1.07 \times 10^{14} \text{s}^{-1}$ ,  $V_F = 1.39 \times 10^6 \text{m/s}$ ,  $\chi_\infty = 9.7$ ; 空气的介电常数为 1.

应用 FDTD 方法对椭圆截面金纳米管的局域表面等离子元共振特性进行模拟计算时, 椭圆管置于  $1000 \text{nm} \times 1000 \text{nm}$  模拟区的中央, 网格精度为  $0.5 \text{nm}$ , 模拟时间设为  $200 \text{fs}$ , 这段时间对于抓获相应的光学特征已经足够了. 对纳米粒子散射, 使用了全场 - 散射场光源, 其模拟区可分为两个部分: 内部区是全场, 包含入射的平面波和粒子的散射场; 外部区只计算散射场.

## 3 结果与讨论

### 3.1 入射光波长的影响

首先考虑了入射光波长对纳米管近场的影响. 图 2 为金纳米管在真空中的近场分布像 ( $|E/E_0|$ ,  $E_0$  为入射光电场振幅). 这里, 外壁半长轴  $R_L$  为  $50 \text{nm}$ , 半短轴  $R_S$  为  $20 \text{nm}$ , 核壳比  $r_S : R_S = r_L : R_L = 4:5$ . 内核与包埋介质介电常数均取 1. 图 2 中入射光波长分别为 (a)  $702 \text{nm}$  (纳米管的 LSPR 波长) 和 (b)  $650 \text{nm}$ . 光波由下方入射, 其电场偏振方向垂直于传播方向  $k$ .

如图 2(a) 所示, 在入射光的辐照下, 颗粒周围将产生明显的电场增强, 其最大增强可以达到 25 左右. 较大的电场分布于沿着入射光偏振方向, 并集中于颗粒表面附近几个纳米的范围内, 这是典型的偶极共振激发特征. 在纳米管内部, 较大的电场则出现在平行于入射光偏振的两极. 根据等离子元杂化理论<sup>[32]</sup>, 能量较小的  $\omega$  模式对应于  $\omega_S$  和  $\omega_C$  模式间的对称耦合, 因此在颗粒内、外表面将产生相同极性的极化电荷. 此时, 电场在沿着入射偏振的两极相互排斥, 并大量局域在平行于入射偏振的两极. 纳米管内部的电场在管表面极化电荷的作用下也获得相应的增强, 且纳米管内部电场变化很小. 此外, 还计算了纳米管在非共振波长位置的近场分布, 如图 2(b) 所示. 入射光波长为  $650 \text{nm}$ , 其即远离纳米管 LSPR 波长 ( $702 \text{nm}$ ) 又小于水的吸收区域. 纳米管在  $650 \text{nm}$  处近场分布形式与其在共振波长处基本一致, 但其强度大大减弱, 最大值约为 13. 由于入射光波长为共振波长时近场增强最大, 所以本节将着重讨论该种情况的近场分布特征.

### 3.2 $x$ 和 $y$ 方向的近场分布特征

图 3 为金纳米管在真空中的近场增强分布特征, 其中 (a) 为  $x$  方向近场分量 ( $|E_x/E_0|$ ) 的分布图像, (b) 为  $y$  方向近场分量 ( $|E_y/E_0|$ ) 的分布图像. 这里, 外壁半长轴  $R_L$  为 50 nm, 半短轴  $R_S$  为 20 nm, 核壳比  $r_S:R_S = r_L:R_L = 4:5$ . 内核与包埋介质介电常数均取 1. 入射光波长为纳米管 LSPR 波长 (702 nm). 光波由下方入射, 其偏振方向垂直于传播方向  $k$ .

如图所示,  $x$  和  $y$  方向近场分量大小均随着与纳米管距离的增大而减小.  $x$  方向近场分量主要分布在平行于入射光偏振方向的两极和垂直于入射光偏振方向的纳米管内部, 而  $y$  方向近场分量主要分布在  $\pi/4, 3\pi/4, 5\pi/4, 7\pi/4$  的位置, 并且场强强度小于  $x$  方向近场分量. 比较图 3(a) 和 (b), 可以发现纳米管近场增强主要集中在平行于入射光偏振方向的两极. 这与圆形金纳米管近场分布是类似的 [33].

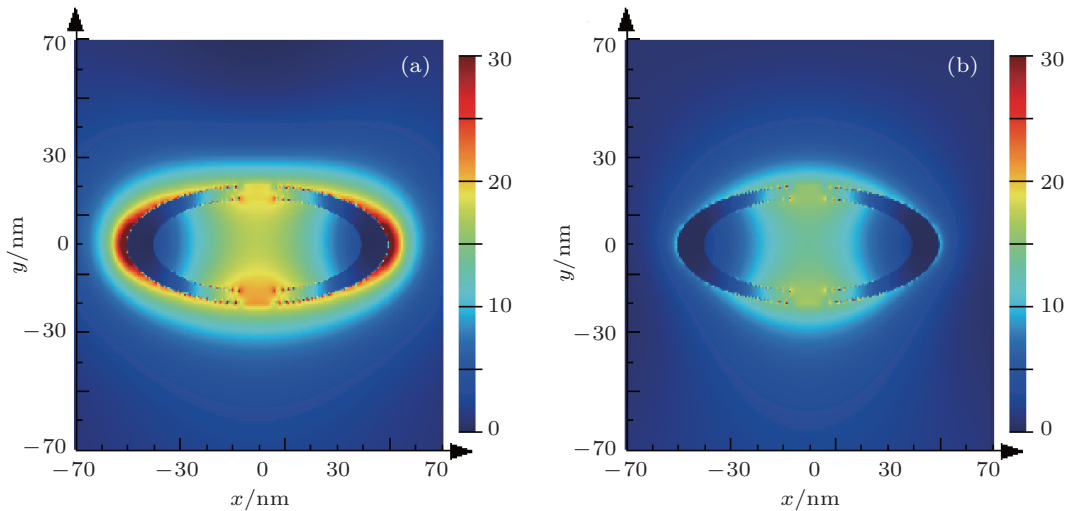


图 2 入射光波长分别为 (a) 702 nm(LSPR 波长) 和 (b) 650 nm 时纳米管场强分布

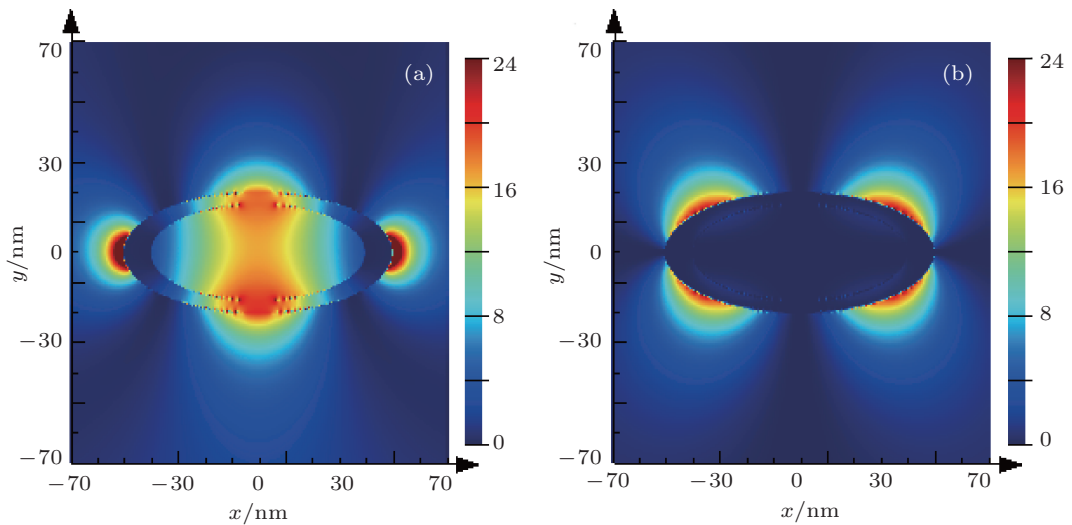


图 3 金纳米管的 (a)  $E_x$  和 (b)  $E_y$  分布特征

### 3.3 夹角 $\theta$ 的影响

图 4(a), (b), (c), (d) 分别对应于入射光偏振方向与椭圆长轴之间夹角  $\theta$  分别为  $0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$

时金纳米管近场增强图像. 这里, 外壁半长轴  $R_L$  和半短轴  $R_S$  分别固定为 50 nm 和 20 nm, 核壳比  $r_S:R_S = r_L:R_L = 4:5$ . 内核与包埋介质介电常数

均取 1. 入射光波长分别为纳米管 LSPR 波长. 光波由下方入射, 其偏振方向垂直于传播方向  $k$ .

可以发现, 入射光偏振方向与椭圆长轴之间夹角  $\theta$  的增加导致管内场强迅速增大, 从  $0^\circ$  时 12 增加到  $90^\circ$  时 22. 随着  $\theta$  增加, 沿入射光偏振方向的椭圆截面积相应增大, 场线更加密集. 但是场强分布并没有随着  $\theta$  的增加而发生改变, 依然是沿着椭圆的长轴对称分布, 且短轴顶点处场强最大.

### 3.4 纳米管形状的影响

图 4(a), (b), (c), (d) 分别对应于外壁半短轴长度  $R_S$  为 20, 30, 40, 50 nm 时金纳米管在各自共振波长处的场强图像. 这里, 外壁半长轴  $R_L$  固定为 50 nm, 核壳比  $r_S : R_S = r_L : R_L = 4 : 5$ ,  $\theta = 0^\circ$ . 内核与包埋介质介电常数均取 1. 入射光波长分别为纳米管 LSPR 波长. 光波由下方入射, 其偏振方向垂直于传播方向  $k$ .

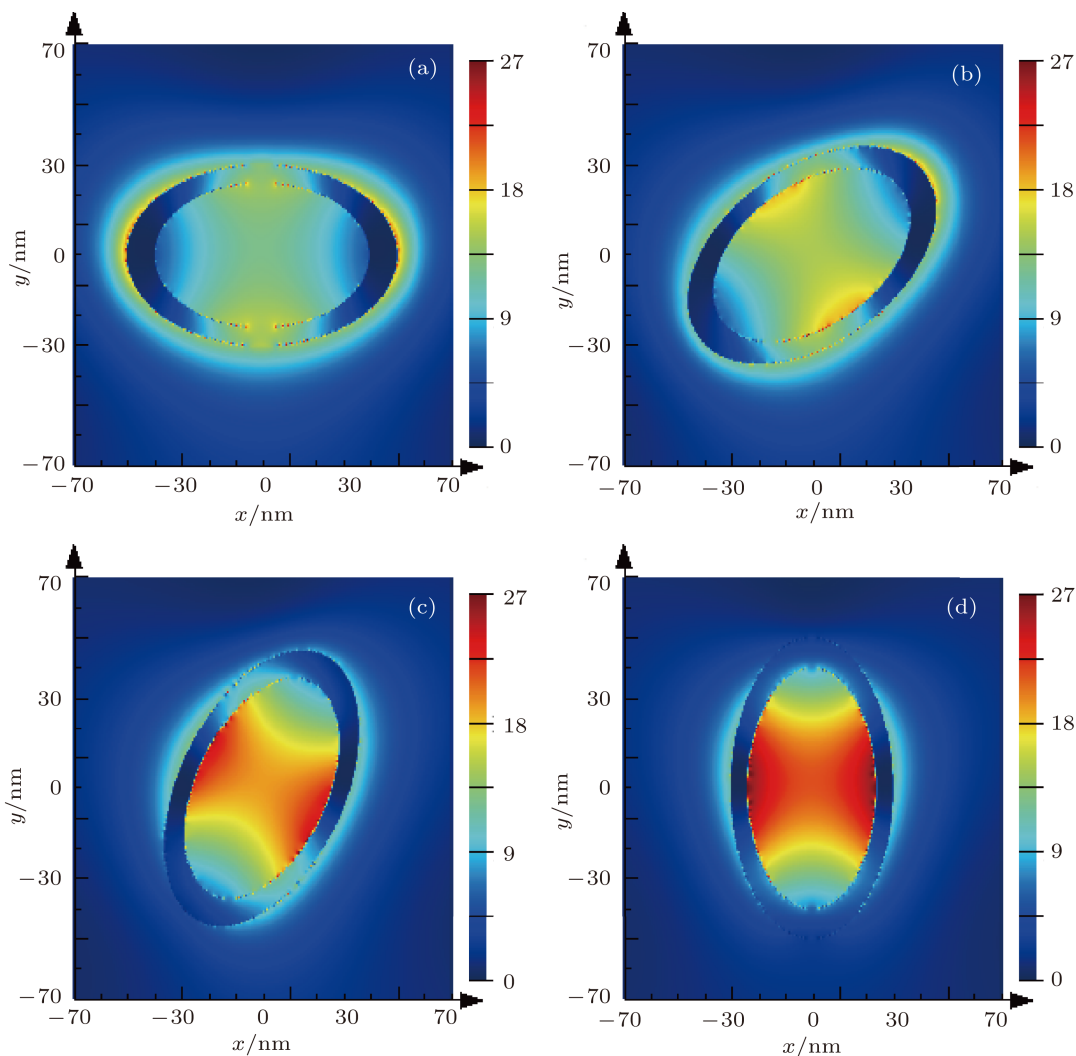


图 4  $\theta$  分别为 (a)  $0^\circ$ , (b)  $30^\circ$ , (c)  $60^\circ$  和 (d)  $90^\circ$  时纳米管场强分布

如图 4, 随着  $R_S$  从 20 nm 变化到 50 nm, 纳米管场强分布发生明显变化, 从  $R_S = 20$  nm 时的两端高、中间低变化为  $R_S = 50$  nm 时的均匀分布. 管内部最高场强由  $R_S = 20$  nm 时的 20 变化到  $R_S = 50$  nm 时的 11. 场线在沿着入射偏振的两极相互排斥, 并大量局域在平行于入射偏振的两极.

$R_S$  变大导致管截面趋向圆形, 场线在入射偏振两极的密集程度大大减小, 导致场强减弱.

### 3.5 管壁厚度的影响

图 6(a), (b), (c), (d) 分别对应于核壳比  $r_S : R_S = r_L : R_L = 4 : 5, 3.5 : 5, 3 : 5, 2.5 : 5$  时金

纳米管的场强图像. 这里, 外壁半长轴  $R_L$  和半短轴  $R_S$  分别固定为 50 nm 和 20 nm,  $\theta = 0^\circ$ . 内核与包埋介质介电常数均取 1. 入射光波长分别为纳米管 LSPR 波长. 光波由下方入射, 其偏振方向垂直于传播方向  $k$ .

由图 6 可以发现, 随着壳层厚度逐渐变大, 管内部场强呈现先增强后减弱的现象. 管壁较薄时, 增加壳厚度导致上下壁之间距离变小, 导致耦合变强, 场强变大. 管壁较厚时, 金管壁的屏蔽作用增大, 外部电场穿透减弱, 导致内部场强变小.

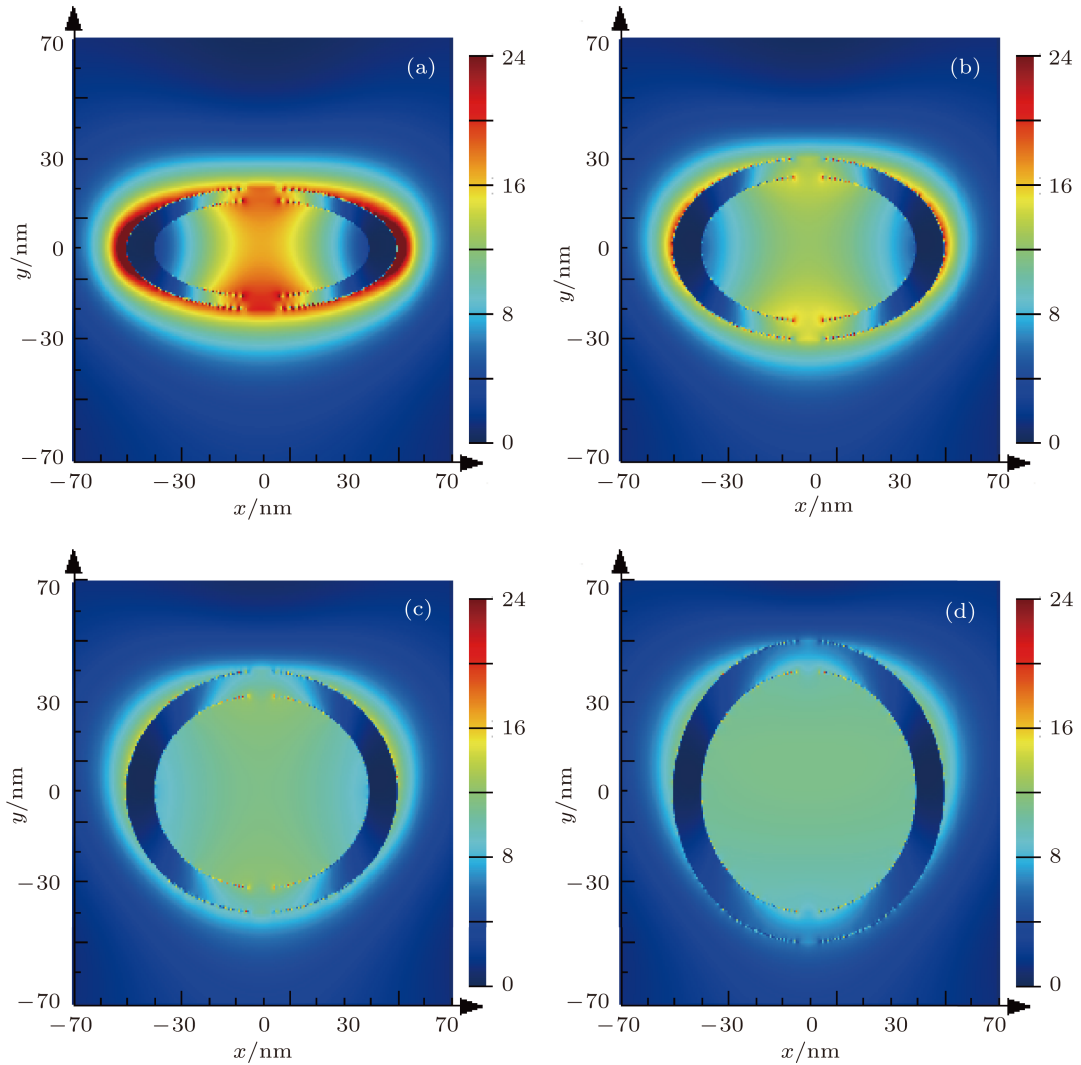


图 5  $R_S$  分别为 (a) 20 nm, (b) 30 nm, (c) 40 nm 和 (d) 50 nm 时近场增强

### 3.6 内核介质和包埋介质介电常数的影响

图 7(a), (b), (c), (d) 分别对应于内核介质介电常数  $\epsilon_1$  分别为 1, 2, 3, 4 时金纳米管的场强图像. 椭圆外壁长短轴分别为  $R_L = 50$  nm 和  $R_S = 20$  nm; 核壳比  $r_S : R_S = r_L : R_L = 4 : 5$ ;  $\theta = 0^\circ$ , 包埋介质为空气 ( $\epsilon_3 = 1$ ). 入射光波长分别为纳米管 LSPR 波长. 光波由下方入射, 其偏振方向垂直于传播方向  $k$ .

图 8(a), (b), (c), (d) 分别对应于包埋介质介电

常数  $\epsilon_3$  分别为 1, 2, 3, 4 时金纳米管的场强图像. 椭圆外壁长短轴分别为  $R_L = 50$  nm 和  $R_S = 20$  nm; 核壳比  $r_S : R_S = r_L : R_L = 4 : 5$ ;  $\theta = 0^\circ$ , 内核介质为空气 ( $\epsilon_1 = 1$ ). 入射光波长分别为纳米管 LSPR 波长. 光波由下方入射, 其偏振方向垂直于传播方向  $k$ . 可以发现, 发现随着内核介质介电常数和包埋介质介电常数的逐渐增大, 纳米管内部及周围场强分布没有变化, 但强度逐渐变弱. 这种变化规律与圆形金纳米管的变化趋势是一致的 [33].

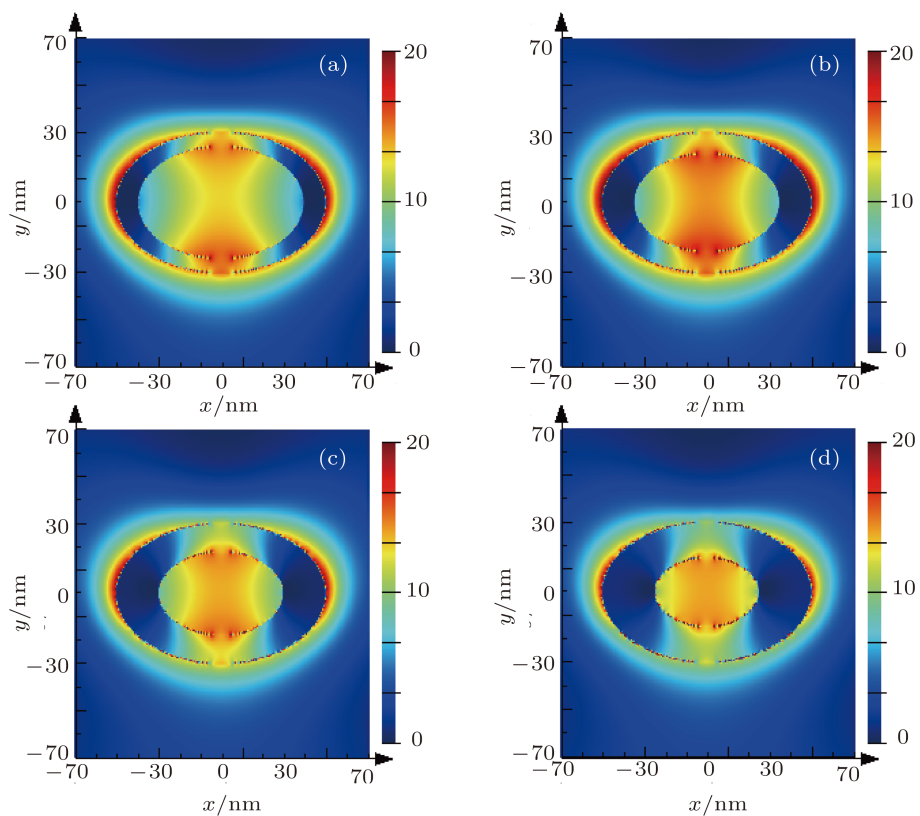


图6 核壳比分别为 (a) 4 : 5, (b) 3.5 : 5, (c) 3 : 5 和 (d) 2.5 : 5 时纳米管场强分布

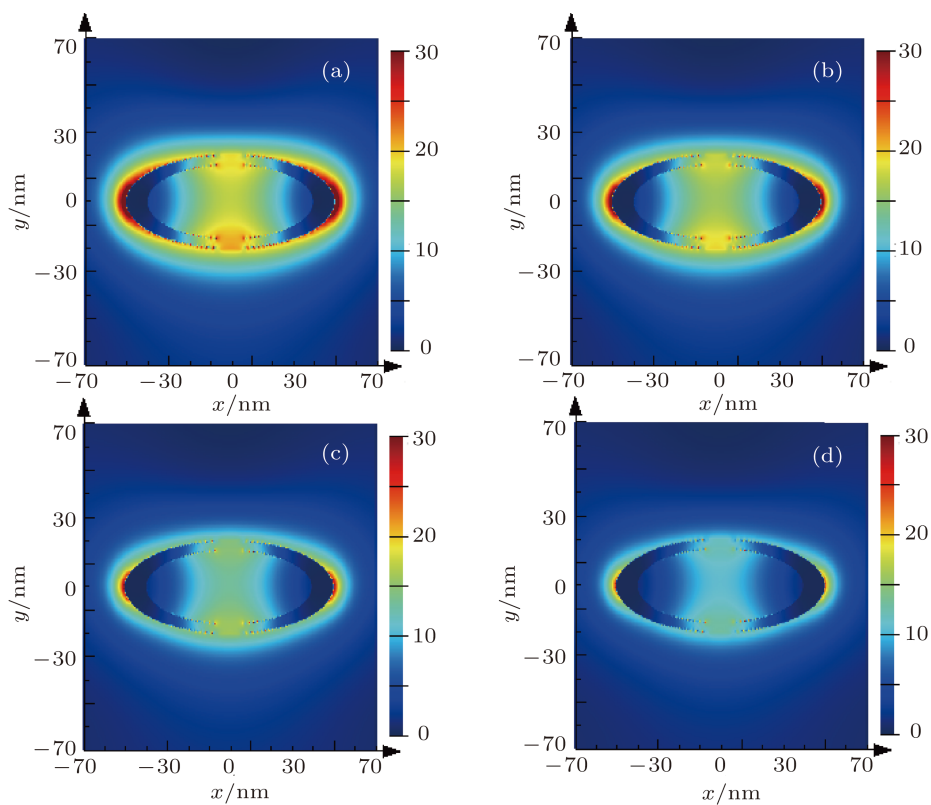


图7 内核介质介电常数  $\epsilon_1$  分别为 (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 时纳米管场强分布

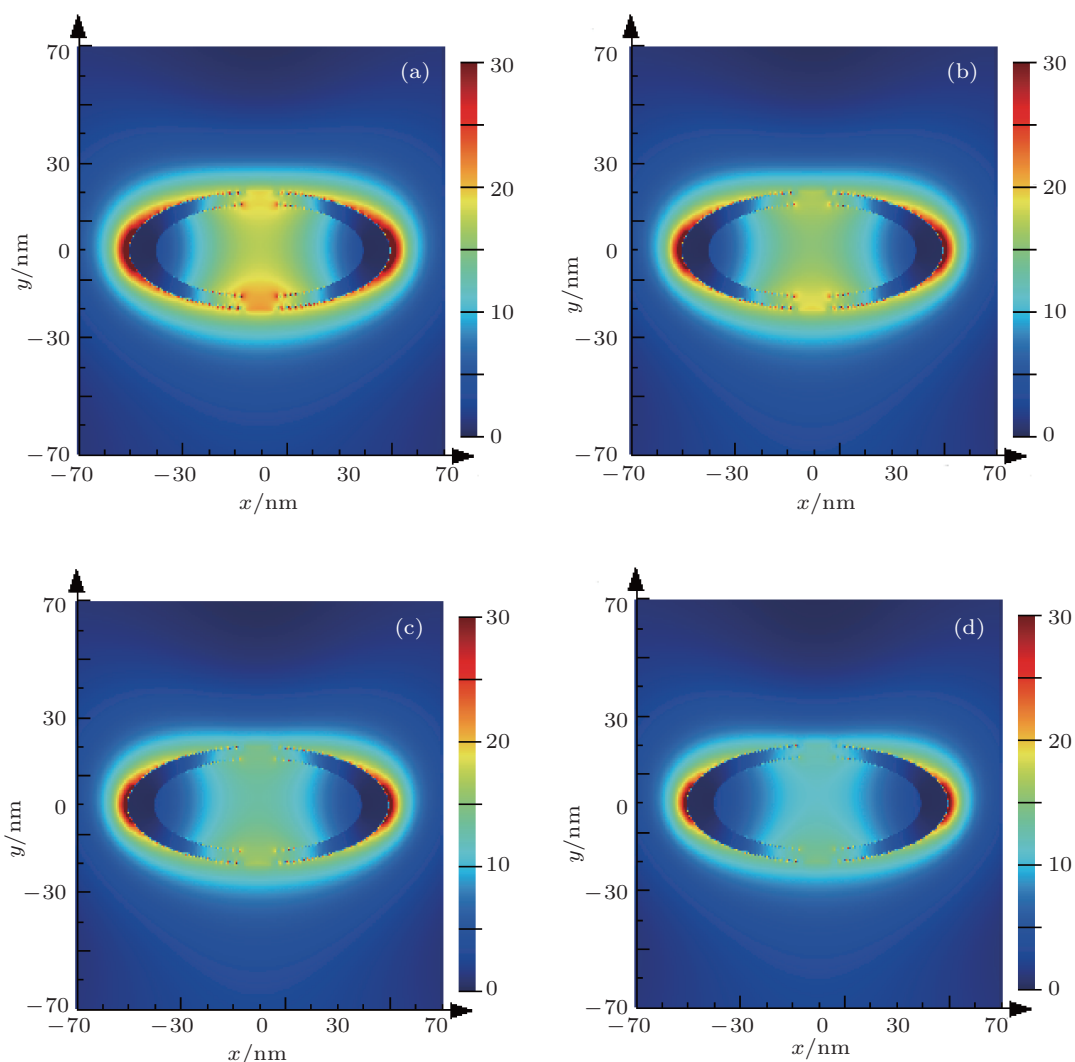


图8 包埋介质介电常数  $\epsilon_3$  分别为 (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 时纳米管场强分布

## 4 结论

应用 FDTD 模拟计算方法研究了椭圆截面金纳米管的近场分布特征. 研究发现, 入射光波长为纳米管共振波长时近场增强最大;  $x$  方向的场分量主要分布在平行于入射光偏振方向的两极和垂直

于入射光偏振方向的纳米管内部, 而  $y$  方向的场分量主要分布在  $\pi/4$ ,  $3\pi/4$ ,  $5\pi/4$  和  $7\pi/4$  的位置; 半短轴变大使得纳米管的场强分布从两端高、中间低变化为均匀分布; 入射光偏振方向与椭圆长轴夹角的增加会导致管内场强迅速增大; 内核和包埋介质介电常数的增大均会使得纳米管内部及周围场强大小逐渐减弱.

- [1] Krenn J R, Dereux A, Weeber J C, Bourillot E, Lacroute Y, Gouyonnet J P 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2590
- [2] Maier S A, Brongersma M L, Kik P G, Meltzer S, Requicha A A G, Atwater H A 2001 *Adv. Mater.* **13** 1501
- [3] Quinten M, Leitner A, Krenn J R, Aussenegg F R 1998 *Opt. Lett.* **23** 1331
- [4] Maier S A, Kik P G, Atwater H A, Meltzer S, Harel E, Koel B E,

- Requicha A A G 2003 *Nat. Mater.* **2** 229
- [5] Zhang H X, Gu Y, Gong Q H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2567
- [6] Kundu J, Le F, Nordlander P, Halas N J 2008 *Chem. Phys. Lett.* **452** 115
- [7] Neuendorf R, Quinten M, Kreibig U 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 6348
- [8] Bohren C F, Huffman D R 1983 *Absorption and scattering of light*

- by small particles* (New York: Wiley)
- [9] Westcott S L, Jackson J B, Radloff C, Halas N J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155431
- [10] Wu D J, Xu X D, Liu X J 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 074711
- [11] Prodan E, Radloff C, Halas N J, Nordlander P 2003 *Science* **302** 419
- [12] Prodan E, Nordlander P, Halas N J 2003 *Nano Lett.* **3** 1411
- [13] Schelm S, Smith G B 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 1689
- [14] Prodan E, Nordlander P 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 5444
- [15] Westcott S L, Jackson J B, Radloff C, Halas N J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155431
- [16] Averitt R D, Westcott S L, Halas N J 1999 *J. Opt. Soc. Am. B* **16** 1824
- [17] Averitt R D, Sarkar D, Halas N J 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4217
- [18] 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]
- [19] Wu D J, Liu X J 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97**, 061904
- [20] Wu D J, Liu X J 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96**, 151912
- [21] Zhu J, Bai S W, Zhao J W, Li J J 2009 *Appl. Phys. A* **97** 431
- [22] Leveque G, Martin O J F 2006 *Opt. Express* **14** 9971
- [23] Limmer S J, Chou T P, Cao G Z 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 13313
- [24] Mock J J, Oldenburg S J, Smith D R, Schultz D A, Schultz S 2002 *Nano Lett.* **2** 465
- [25] Hendren W R, Murphy A, Evans P, Connor D, Wurtz G A, Zayats A V, Atkinson R, Pollard R J 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 362203
- [26] Cong C, Wu D J, Liu X J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 046102 (in Chinese) [丛超, 吴大建, 刘晓峻 2011 物理学报 **60** 046102]
- [27] Wu D J, Liu X J, Li B 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 083540
- [28] Mock J J, Hill R T, Degiron A, Zauscher S, Chilkoti A, Smith D R 2008 *Nano Lett.* **8** 2245
- [29] Wei H, Hao F, Huang Y Z, Wang W Z, Nordlander P, Xu H X 2008 *Nano Lett.* **8** 2497
- [30] Brewer S H, Anthireya S J, Lappi S E, Drapcho D L, Franzen S 2002 *Langmuir* **18** 4460
- [31] Oldenburg S J, Hale G D, Radloff C, Halas N J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1063
- [32] Prodan E, Radloff C, Halas N J, Nordlander P 2003 *Science* **302** 419
- [33] Zhu J 2007 *Appl. Phys. A* **88** 673



# Study on the local field enhancement of elliptical gold nanotube\*

Cong Chao Wu Da-Jian Liu Xiao-Jun<sup>†</sup>

(School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 2 June 2011; revised manuscript received 15 June 2011)

## Abstract

The local electric field components of the elliptical gold nanotube are calculated based on the finite difference time domain (FDTD) method. It is found that when the wavelength of the incident light is just at a resonant wavelength, the local field enhancement of the gold nanotube reaches a maximum. The increase of the semiminor axis of the ellipse makes the distribution of the local field change from a distribution that is high in both sides and low in the middle part of the nanotube into a distribution that is uniform around the tube. With the increase of the angle between the incident polarization and the semimajor axis, the local electric field components increase rapidly. The increases of the dielectric constants for both the core and the embedding medium cause the local field around the nanotube to decrease.

**Keywords:** localized surface plasmon resonance, gold nanotube, finite difference time domain, local field enhancement

**PACS:** 78.67.Bf, 73.22.Lp, 78.40.Kc

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11104319, 11074124, 10904052), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (Grant No. BK2011542), and PAPD.

<sup>†</sup> E-mail: liuxiaojun@nju.edu.cn