

三角缺口正三角形纳米结构的共振模式*

张志东 高思敏 王辉 王红艳†

(西南交通大学物理科学与技术学院, 成都 610031)

(2014年1月17日收到; 2014年3月7日收到修改稿)

设计了一个三角缺口三角形破缺纳米结构, 它是从正三角形底边切掉一个三角切片所构成. 应用离散偶极子近似方法研究了其消光光谱及表面电场分布. 结果发现, 该破缺纳米结构的消光光谱中出现了具有 Fano 共振的线形. 分析表明, 这个 Fano 共振线形是由绑定与反绑定混合表面等离激元模式相互作用所致. 研究了三角缺口三角形纳米结构的结构参数对 Fano 共振的影响.

关键词: 局域表面等离激元, 消光光谱, Fano 共振, 离散偶极子近似方法

PACS: 73.20.Mf, 78.67.Qa, 78.68.+m

DOI: 10.7498/aps.63.127301

1 引言

局域表面等离激元共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 是贵金属纳米粒子表面的自由电子在光子作用下发生集体震荡而产生的一种共振现象^[1-3], 它使得金属纳米结构表面能够产生比激发电场更强的局域增强电场, 这些局域增强电场能够极大地增强表面增强拉曼散射、表面增强荧光信号等. 由于 LSPR 引起的远场光散射对于周围介质环境和结构变化非常敏感^[4,5], LSPR 在超灵敏度生物化学传感器方面得到广泛应用. 最近, 一些特殊纳米结构上的等离激元模式相互作用产生了绑定和反绑定的混合等离激元模式^[6,7], 展现出了更多优越的光学特性. 绑定模式位于低能量水平且能够与入射光形成强烈的耦合, 由于其阻尼辐射使得共振带异常变宽, 故也称为“亮模式”. 相反, 反绑定模式位于高能量水平且不能与入射光形成耦合, 共振带没有辐射变宽, 故也称为“暗模式”^[7,8]. 绑定与反绑定的混合等离激元模式相互作用产生了一种对周围介质环境和结构变化特别敏感的 Fano 共振效应^[7,9], 有望极大地提高了生物化

学分子传感器的灵敏度.

Fano 共振作为“亮模式”和“暗模式”之间的弱相互耦合作用, 这种相互耦合作用能够通过表面电磁场的相互作用实现, 并且能够通过纳米结构的对称破缺来调节^[10,11]. 近年来, 用对称破缺纳米结构来实现 Fano 共振已成为该领域的一个研究热点. 在金纳米小球和纳米棒组成的不对称二聚体纳米结构中, 小纳米球沿着圆头纳米棒顶端到其中心的曲线路径移动过程中, 在该二聚体结构的散射光谱中出现了明显的 Fano 线形. 这是因为在小纳米球的移动过程中, 小纳米球的偶极子振动方向不断改变, 破坏了球-棒二聚体纳米结构的旋转对称性而产生 Fano 共振^[12]. 在偏心盘-环纳米结构中, 由于纳米盘偏离纳米环中心, 破坏其二聚体纳米结构的对称性, 纳米盘和纳米环等离激元模式间的相互耦合导致了 Fano 共振的产生^[13]. 此外, 小纳米圆盘包围的纳米圆盘和半圆盘复合结构^[14,15]、拱门形^[16]、椭圆形纳米棒二聚体结构中都能够实现 Fano 共振^[17]. 最近, Zhang 等^[7]研究了介质衬底-银立方体结构的 Fano 共振现象, 并进一步探究了 Fano 共振对介质衬底材料折射率的敏感性. Fang 等^[6]在单一银纳米薄盘上以“切蛋糕”的方式

* 国家自然科学基金 (批准号: 11174237, 10974161)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CB328904)、四川省科技厅应用基础项目 (批准号: 2013JY0035) 和西南交通大学博士创新基金资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: hongyanw@home.swjtu.edu.cn

对纳米盘进行对称破坏, 从理论和实验上证实了该对称破缺纳米结构的 Fano 共振由缺口纳米盘反绑定模式与缺口切片边缘的四偶极子共振模式耦合杂化产生. 由于单一纳米结构在实验制备方面较为简单, 实验可控性较复合纳米结构强, 因此, 研究单一纳米结构中的 Fano 共振具有重要的意义.

基于以上思路, 本文提出用三角缺口三角形对称破缺纳米结构来实现 Fano 共振. 应用离散偶极子近似 (discrete dipole approximation, DDA) 方法计算了三角缺口三角形纳米结构的消光光谱和表面电场分布. 在这个对称破缺纳米结构中, Fano 共振由三角缺口三角形纳米结构的绑定和反绑定混合等离激元模式相互作用所产生. 此外, 进一步研究了三角缺口三角形纳米结构的结构参数对 Fano 共振的影响. 这些研究结果为设计更加简单、高效、敏感的生物化学分子传感器提供了丰富的理论依据.

2 计算方法和结构

DDA 方法是一种解决复杂形状纳米粒子电磁散射和吸收的数值计算方法, 这种计算方法的基本思想是将任意形状的纳米粒子离散成 N 个边长为 d 的小方块, 每一个小方块近似为一个等效偶极子, 任一个偶极子的极化强度决定于入射电场和其他偶极子在该处激发的电场. 通过求解所有偶极子的极化强度构成的自洽 (self-consistent) 方程组, 得到所有偶极子的极化强度矢量. 我们可以根据所有偶极子的极化强度矢量求得对纳米粒子感兴趣的所有物理量.

本文应用 DDA 方法计算了图 1 所示纳米结构的消光系数 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) 及其表面电场分布 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). 图 1 为本文设计的三角缺口三角形纳米结构示意图, 它是由正三角形底边切掉一个三角切片构成的对称破缺纳米结构. 正三角形边长 $a = 60 \text{ nm}$, 缺口三角形顶点固定于正三角形中心 O , 整个结构在 y 轴方向的厚度固定为 10 nm . 光沿着 y 轴方向入射, 沿 z 轴方向偏振. 在所有计算中, 分割银纳米结构的格子 (lattice spacing) 大小 $d = 1.0 \text{ nm}$, 此尺寸满足 DDA 方法计算收敛的需要 [18], 银的介电常数是取自于实验结果 [19]. 由于考虑到电子在纳米结构上运动受到边

界的限制其平均自由程减小, 本文采用了尺寸依赖修正的介电常数 [19–21].

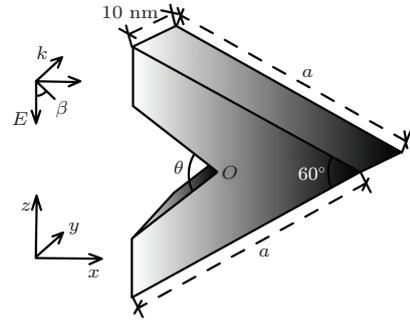


图 1 三角缺口三角形纳米结构示意图

3 结果与讨论

图 2 给出了正三角形纳米结构随着三角缺口切片角度 θ 变化的消光光谱. 对于正三角形纳米结构 ($\theta = 0^\circ$), 消光光谱 (实心方块表示) 中出现了两个共振峰. 其中, 位于短波长处的共振峰 ($0.380 \mu\text{m}$) 是由正三角形纳米结构的四偶极子振动所导致; 位于长波长处的共振峰 ($0.537 \mu\text{m}$) 是由正三角形纳米结构的偶极子振动所导致 [22,23]. 对于三角缺口三角形纳米结构, 随着 θ 逐渐增大, 短波长处的共振峰发生了轻微的蓝移且其峰值明显增大, 长波长处的共振峰发生明显蓝移但其峰值明显减小. 这两个共振模式能够被看作是由正三角形的四偶极子振动模式和偶极子振动模式分别与三角缺口的偶极子振动模式相互作用产生的绑定和反绑定混合等离激元模式. 对于 $\theta = 20^\circ$, 一个小的波谷出现在 $0.420 \mu\text{m}$ 附近. 随着 θ 增大, 绑定和反绑定混合等离激元模式逐渐靠近, 波谷逐渐明显. 当 $\theta = 40^\circ$ 时, 在绑定和反绑定模式之间出现一个明显的波谷, 形成了明显的 Fano 共振. θ 继续增大, 绑定模式减弱, Fano 共振强度随着三角缺口切片两边上电荷密度的减小而逐渐减弱. 当 $\theta > 60^\circ$ 时, 偶极子共振峰消失, 绑定模式与反绑定模式耦合消失, Fano 共振现象消失.

为了研究三角缺口三角形纳米结构消光光谱 (图 2) 中不同共振峰对应的电子振动模式, 分别计算了正三角形纳米结构在两个共振峰波长 (0.380 和 $0.537 \mu\text{m}$) 入射时和三角缺口三角形纳米结构 ($\theta = 40^\circ$) 3 个共振峰波长 (0.377 , 0.463 和 $0.721 \mu\text{m}$) 及 Fano 共振谷波长 ($0.417 \mu\text{m}$) 入射时的稳态电场分布 (如图 3 所示). 对于正三角形纳

米结构, 在波长 $\lambda_Q = 0.380 \mu\text{m}$ 入射时, 电场主要集中在正三角形的底边和两个侧边(如图 3(a)所示), 呈现一个四偶极子振动模式^[22,23]. 在波长 $\lambda_D = 0.537 \mu\text{m}$ 入射时, 电场主要集中在正三角形的两个底角处(如图 3(b)所示), 呈现一个偶极子振动模式^[22,23].

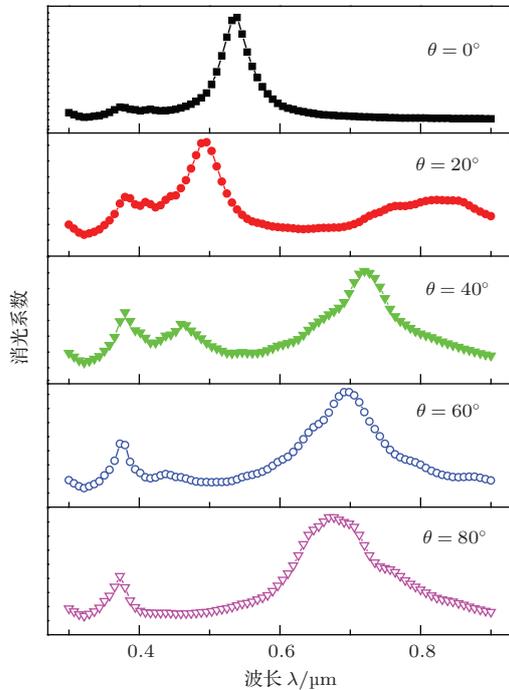


图2 三角缺口三角形纳米结构不同切片角 θ 的消光光谱

对于三角缺口三角形纳米结构, 在波长 $\lambda_{AB} = 0.377 \mu\text{m}$ 入射时, 在三角缺口三角形外, 其电场分布与正三角形四偶极子振动模式的电场分布相似; 在三角缺口内, 电场分布不均匀, 在三角缺口的尖端电场较强(如图 3(c)所示). 正三角形的四偶极子振动模式与三角缺口的偶极子振动模式相互作用, 形成一种反绑定(anti-bonding)混合等离激元模式. 在波长 $\lambda_B = 0.463 \mu\text{m}$ 入射时, 在三角缺口三角形外, 其电场分布与正三角形偶极子振动模式时的电场分布相似; 在三角缺口内部, 电场分布不均匀, 而且靠近三角缺口尖端位置较强(如图 3(d)所示). 正三角形纳米结构的偶极子振动模式与三角缺口偶极子振动模式相互作用形成一种绑定(bonding)混合等离激元模式.

对于 Fano 共振谷波长 $\lambda_F = 0.417 \mu\text{m}$ 入射时, 三角缺口三角形纳米结构外侧电场分布与正三角形四偶极子振动模式相似, 三角缺口内部电场分布相对于反绑定模式($\lambda_{AB} = 0.377 \mu\text{m}$)和绑定模式($\lambda_B = 0.463 \mu\text{m}$)较为均匀(如图 3(e)所示). 对于在长波长范围的共振峰波长 $\lambda_{ND} = 0.721 \mu\text{m}$ 入射时, 三角缺口三角形纳米结构外侧电场分布与正三角形纳米结构偶极子振动模式相似; 在三角缺口内部电场分布较为均匀且较强(如图 3(f)所示), 产生了一个新的偶极子振动模式.

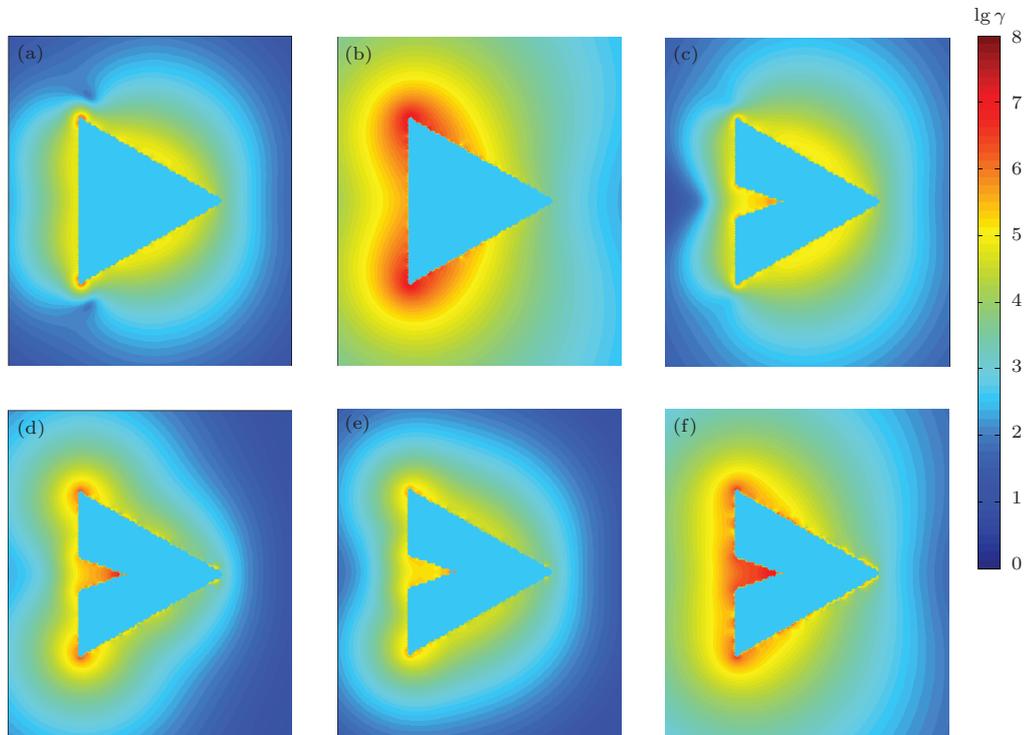


图3 (网刊彩色) 三角形纳米结构和三角缺口三角形纳米结构在不同入射光波长处的增强电场 ($\lg \gamma$) 分布 (a) $\lambda_Q = 0.380 \mu\text{m}$; (b) $\lambda_D = 0.537 \mu\text{m}$; (c) $\lambda_{AB} = 0.377 \mu\text{m}$; (d) $\lambda_B = 0.463 \mu\text{m}$; (e) $\lambda_{\text{Fano}} = 0.417 \mu\text{m}$; (f) $\lambda_{\text{ND}} = 0.721 \mu\text{m}$

研究表明, 具有更多角落、凸起和更大表面的纳米结构发生 LSPR, 能够在纳米结构中产生更强和更多的电场分布^[24,25]. 纳米结构的对称破缺正是使得在纳米结构中出现了更多的几何奇点, 当发生 LSPR 时, 在纳米结构的奇点位置发生电荷聚集而在其表面产生很多强电场分布, 如开口壳层结构^[26]、鸡蛋形纳米结构^[27]、缺口圆盘结构^[6]、不同圆心双开口纳米环结构^[28]等. 此外, 由 3 个自相似的纳米球/棒组成的链状不对称纳米结构具有聚焦电场的功能^[29,30], 使得表面电场通过级联增强的方式聚焦到小纳米球/棒表面. 因此, 在对称破缺纳米结构中 LSPR 的相互耦合使得纳米结构具有更强的电场增强效应.

通过研究三角缺口角度 θ 对三角缺口三角形纳米结构 Fano 共振的影响, 发现 Fano 共振在 $\theta = 40^\circ$ 时最明显. 图 4 给出了三角缺口三角形 ($\theta = 40^\circ$) 边长 a 从 40 nm 增加到 80 nm (间隔为 10 nm) 的消光光谱. 随着 a 的增大, 四偶极子振动距离增大较小, 从而导致反绑定模式发生了轻微的红移; 偶极子振动距离和三角缺口内的偶极子振动距离增大, 从而使得绑定模式和新的偶极子振动模式都发生了明显的红移. 因此, 随着 a 的增大, 反绑定模式与绑定模式之间的相互作用逐渐减弱, Fano 共振变弱.

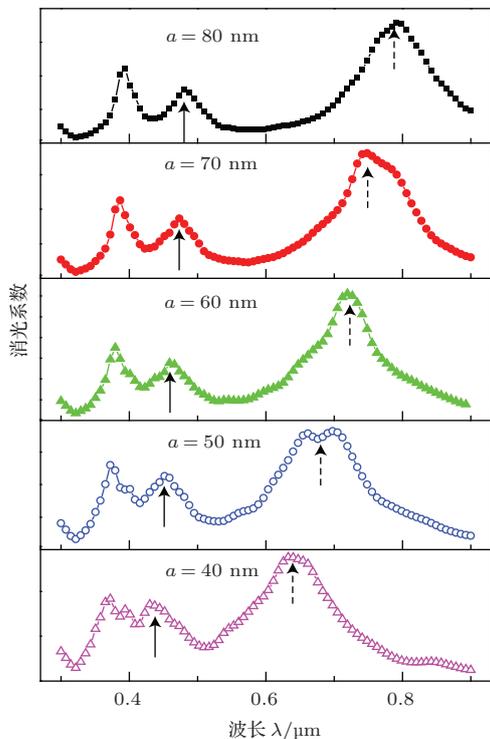


图 4 三角缺口三角形纳米结构不同三角形边长 a 的消光光谱

为了进一步了解入射光的偏振方向对三角缺口三角形纳米结构 Fano 共振的影响, 我们选择三角缺口三角形纳米结构产生较明显 Fano 共振时的结构参数 $\theta = 40^\circ$ 和 $a = 60$ nm 来研究入射光偏振对 Fano 共振的影响. 分别计算了入射光偏振角 β 从 0° 增加到 90° (间隔为 15°) 的消光光谱, 图 5 给出了 $\beta = 0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ 和 90° 时的消光光谱. 随着入射光偏振角 β 的增大, 反绑定模式共振峰发生微小蓝移且其峰强度逐渐减弱. 当 $\beta < 30^\circ$ 时, 绑定模式的共振峰发生明显红移且其共振峰强度逐渐增强. 当 $\beta = 30^\circ$ 时, Fano 共振消失; 当 $\beta > 30^\circ$ 时, 随着 β 增大, 绑定模式的共振峰几乎不移动; 随着 β 的增大, 新的偶极子共振峰发生蓝移且强度逐渐减弱; 当 $\beta = 90^\circ$ 时, 新的偶极子共振峰完全消失. 因此, Fano 共振在 $\beta = 0^\circ$ 时最容易激发且最明显.

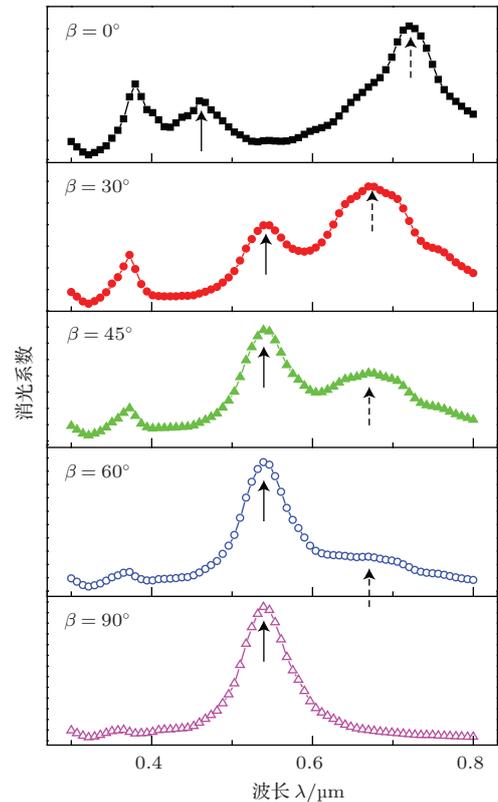


图 5 三角缺口三角形纳米结构不同偏振角 β 的消光光谱

4 结 论

本文应用 DDA 方法研究了一个三角缺口三角形对称破缺纳米结构的消光光谱及表面电场分布. 结果表明, 在三角缺口三角形纳米结构的消光光谱中出现了 Fano 线形. 通过研究三角缺口三角形

纳米结构的三角缺口角度 θ 对消光光谱的影响,并进一步分析了其共振峰波长入射时的表面电场分布,发现正三角形的偶极子振动模式与三角缺口的偶极子振动模式相互作用形成绑定混合等离激元模式,正三角形的四偶极子振动模式与三角形缺口的偶极子振动模式形成反绑定混合等离激元模式.绑定与反绑定混合等离激元模式相互作用导致Fano共振的产生.这些研究结果为设计更加简单、高效、敏感的生物化学分子传感器提供了丰富的理论依据.

参考文献

- [1] Anker J N, Hall W P, Lyandres O, Shah N C, Zhao J, Van Duyne R P 2008 *Nat. Mater.* **7** 442
- [2] Li X L, Zhang Z D, Wang H, Y, Xiong Z H, Zhang Z Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047807 (in Chinese)[李雪莲, 张志东, 王红艳, 熊祖洪, 张中月 2011 物理学报 **60** 047807]
- [3] Sun M, Liu R J, Li Z Y, Cheng B Y, Zhang D Z, Yang H F, Jin A Z 2006 *Chin. Phys.* **15** 1591
- [4] Zhang Z Y, Zhao Y P 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 221501
- [5] Li S, Zhong M L, Zhang L J, Xiong Z H, Zhang Z Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087806 (in Chinese)[李山, 钟明亮, 张礼杰, 熊祖洪, 张中月 2011 物理学报 **60** 087806]
- [6] Fang Z Y, Cai J Y, Yan Z B Nordlander P, Halas N J, Zhu X 2011 *Nano Lett.* **11** 4475
- [7] Zhang S P, Bao K, Halas N J, Xu H X, Nordlander P 2011 *Nano Lett.* **11** 1657
- [8] Chang Y C, Wang S M, Chung H C, Tseng C B, Chang S H 2012 *ACS Nano* **6** 3390
- [9] Liu S D, Yang Z, Liu R P, Li X Y 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 24469
- [10] Fang, Z Y, Cai J Y, Yan Z B, Nordlander P, Halas N J, Zhu X 2011 *Nano Lett.* **11** 4475
- [11] Zhang S P, Bao K, Halas N J, Xu H X, Nordlander P 2011 *Nano Lett.* **11** 1657
- [12] Shao L, Fang C H, Chen H J, Man C Y, Wang J F, Lin H Q 2012 *Nano Lett.* **12** 1424
- [13] Fu Y H, Zhang J B, Yu Y F, Luk'yanchuk B 2012 *ACS Nano* **6** 5130
- [14] Chang W S, Lassiter J B, Swanglap P, Sobhani H, Khatua S, Nordlander P, Halas N J, Link S 2012 *Nano Lett.* **12** 4977
- [15] Wen F F, Ye J, Liu N, Dorpe P V, Nordlander P, Halas N J 2012 *Nano Lett.* **12** 5020
- [16] Verellen N, Sonnefraud Y, Sobhani H, Hao F, Moshchalkov V V, Dorpe P V, Nordlander P, Maier S A 2009 *Nano Lett.* **9** 1663
- [17] Wu D J, Jiang S M, Liu X J 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 13745
- [18] Laczik Z 1996 *Appl. Opt.* **35** 3736
- [19] Link S, Mohamed M B, El-Sayed M A 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 3073
- [20] Lidj N F, Aubard J, Georges L V 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 1195
- [21] Yurkin M A, Semyanov K A, Tarasov P A, Chernyshev A V, Hoekstra A G, Maltsev V P 2005 *Appl. Opt.* **44** 5249
- [22] Sherry L J, Jin R C, Mirkin C A, Schatz G C, van Duyne R P 2006 *Nano Lett.* **6** 2060
- [23] Rang M, Jones A C, Zhou Fei, Li Z Y, Wiley B J, Xia Y N, Raschke M B 2008 *Nano Lett.* **8** 3357
- [24] Zhong M L, Li S, Xiong Z H, Zhang Z Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 027803 (in Chinese)[钟明亮, 李山, 熊祖洪, 张中月 2012 物理学报 **61** 027803]
- [25] Tong L M, Xu H X 2012 *Physics* **41** 582 (in Chinese)[童廉明, 徐红星 2012 物理 **41** 582]
- [26] Ye J, Lagae L, Maes G, Borghs G, van Dorpe P 2009 *Opt. Express* **17** 23765
- [27] Wang H, Wu Y P, Lassiter B Nehl C L, Hafner J H, Nordlander P, Halas N J 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **103** 10856
- [28] Liu S D, Yang Z, Liu R P, Li X Y 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 24469
- [29] Li K, Stockman M I, Bergman D J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 227402
- [30] Zhang Z D, Zhang Z Y, Wang H Y 2011 *Appl. Opt.* **50** 3513

Resonance mode of an equilateral triangle with triangle notch*

Zhang Zhi-Dong Gao Si-Min Wang Hui Wang Hong-Yan[†]

(School of Physical Science and Technology, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

(Received 17 January 2014; revised manuscript received 7 March 2014)

Abstract

A symmetrically breaking nanostructure, equilateral triangle with triangle notch, is designed. The extinction spectrum and surface electric field distribution on the structure surface are investigated by the discrete dipole approximation method. The results show that a Fano resonance line-shape occurs in the extinction spectrum, which results from the interference between the bonding and antibonding hybridized plasmon resonance. The effects of the structural parameters of the symmetrically breaking nanostructure on resonance mode are also studied.

Keywords: local surface plasmon, extinction spectra, Fano resonance, discrete dipole approximation method

PACS: 73.20.Mf, 78.67.Qa, 78.68.+m

DOI: [10.7498/aps.63.127301](https://doi.org/10.7498/aps.63.127301)

* Project supported by the National Natural Foundation of China (Grant Nos. 11174237, 10974161), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2013CB328904), the Application Basic Program of Sichuan Province, China (Grant No. 2013JY0035), and the Innovation Fund for Ph. D. Student in Southwest Jiaotong University, China.

[†] Corresponding author. E-mail: hongyanw@home.swjtu.edu.cn