## 物理学报 Acta Physica Sinica

Chinese Physical Society



从 plasmon 到 nanoplasmonics——近代 光子学前沿及液晶在其动态调制中的应用

杨傅子

From plasmon to nanoplasmonics---the frontiers of modern photonics and the role of liquid crystals in tuneable nanoplasmonics

Yang Fu-Zi

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 64, 124214 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.124214 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.124214 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I12

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

## 角向偏振无衍射光束的传输特性及其偏振态研究

Polarization and propagation characteristics of the azimuthally polarized non-diffracting beam 物理学报.2015, 64(6): 064201 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.064201

## 非均匀部分相干光束在自由空间中的传输

Propagation of non-uniform partially coherent beams in free space 物理学报.2015, 64(3): 034205 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.034205

离轴高斯涡旋光束的深聚焦特性

Tight focusing properties of off-center Gaussian vortex beams物理学报.2014, 63(21): 214202http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.214202

## 高阶邦加球上柱矢量光束的变换

Conversion of cylindrical vector beams on the higher-order Poincaré sphere 物理学报.2014, 63(15): 154203 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.154203

梯度负折射率介质中高斯光束传输特性的研究

Propagation properties of Gaussian beam in gradient negative index of refraction material 物理学报.2014, 63(10): 104205 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.104205

专题:液晶光学及应用

## 从plasmon到nanoplasmonics——近代 光子学前沿及液晶在其动态调制中的应用<sup>\*</sup>

杨傅子

(清华大学化学系,北京 100084)

(2014年12月14日收到; 2015年3月30日收到修改稿)

本综述首先较为系统地介绍了近代光子学的一个重要分支——纳米等离子激元学(nanoplasmonics)中 有关基础概念的物理、光学背景及推动该学科的演绎发展脉络.这包括由在平滑界面上的光学表面波(optical surface wave)从物理上导出表面等离子激元(surface plasmon polariton, SPP)的概念,再由粗糙表面及较大 金属颗粒对 SPP 的影响,引出线度远小于光波长的纳米金属颗粒与光电磁波的相互作用的结果:本地表面等 离子激元(localized surface plasmon polariton)的存在,亦即纳米等离子激元学的基础.在简介了纳米等离子 激元学器件系统如何在诸多领域突破了传统光学的束缚,演绎开辟出了近代光学研究的许多特异的新领域 后,特别关注了近期迅速发展并引起越来越多关注的可调制的纳米等离子激元学(tuneable nanoplasmonics) 器件的领域.液晶材料在光学响应方面特有的可调制特性,使其在纳米等离子激元学器件的调制中成为一个 具有非常实用意义的探索方向.本综述介绍了这方面研究的最新进展,并对存在的挑战及可能的发展方向等 也进行了相应的探讨.

关键词:表面等离子激元,纳米等离子激元学,液晶,可调制 PACS: 42.25.-p, 42.70.-a, 42.70.Df, 78.20.Ek

#### **DOI:** 10.7498/aps.64.124214

## 1引言

本综述主要是一个有关纳米等离子激元学 (nanoplasmonics)学科发展脉络的基础讲座及液晶 材料在其器件调制中应用研究的介绍和探讨.整篇 综述是循下述路径展开的.

首先是所谓的等离子激元的概念. 自由电子 气振荡的量子表征是plasmon<sup>[1]</sup>,如果这个自由电 子气振荡是在光电场的驱动下实现的,那么它们的 量子表征就应该是光电场的光子(photon)加上自 由电子气振荡的量子(plasmon)的复合场量子,即 photon-plasmon polariton (实际上polariton 这个 概念是由Fano<sup>[2]</sup> 首先引入来表述在透明介质中束 缚电子的振荡和光子的耦合的),由于在英文文献

© 2015 中国物理学会 Chinese Physical Society

中现在人们已经约定俗成地把它简称为plasmon polariton 或直接称为 plasmon, 所以本文就直接都 用等离子激元来表述它们.

光学表面波 (optical surface wave) 是一个沿着 两个介质界面传播的光电磁波.从光学方面来说, 由于它的光电场在传播过程中集中于此界面上,并 有向两边介质中迅速衰减的特性,使得它对于构成 此界面的介质有着特定的要求,即一般说来,此两 介质的光学介电常数的实部应该具有相反的符号. 一般情况下,电介质的光频介电常数是正实数,而 某些金属(如金、银、铝、铜等)的光频介电常数的实 部是负的,因此由这些金属和常规电介质所构成的 界面可以作为承载此光学表面波传输的载体.从物 理上来说,这些金属中的自由电子气的振荡受光电 场的调制而生成的表面等离子激元(surface plas-

<sup>\*</sup> 清华大学科研发展基金(批准号: 120050121)资助的课题.

<sup>†</sup>通信作者. E-mail: yangfz@tsinghua.edu.cn

mon<sup>[3]</sup>或 surface plasmon polariton, SPP<sup>[4]</sup>)则应 该是生成并承载光学表面波的物理基础.本综述先 对以上两个重要的基本概念做了较为简明严格的 物理及数学表述,以使对该学科发展脉络的综述展 开有一个坚实的起点.

20世纪60年代末,由于文献 [5,6]在实验工作 中成功地激励了光学表面波,从而引起人们对SPP 领域的强烈关注(实际上在20世纪初 Wood<sup>[7]</sup>在金 属包覆光栅反常"鬼线"等方面的发现和工作,已经 在实质上接触到了这个课题,尽管后来才被Ritchie 等<sup>[8]</sup> 证实其表面等离子激元的起源). 自那以来, 在表面光学和表面物理等诸多领域对光学表面波 进行了相当大量的实验及应用研究并获得了许多 成果<sup>[9-20]</sup>. 但由于受到器件结构、信号衰减及信 息量有限等因素的影响,学科本身更广阔的发展一 直受到相当的制约. 实际上, 在应用的需求和推动 下,为了增加光学表面波的传播长度和强化表面光 电磁场的聚集程度,亦即减少光学表面波的传播衰 减,对于表面粗糙度及各种尺度金属颗粒对光电 磁波传播影响的理论及实验研究一直在不断地进 行着,并于近期得出了在纳米尺度局域上金属颗 粒对光电磁波响应的结果——本地表面等离子激 元 (localized surface plasmon polariton, LSPP) 的 存在<sup>[21-23]</sup>. 这就是所谓的纳米等离子激元学的根 基所在,它开拓了SPP这个学科的一个新的发展方 向,亦即在远小于(可见)光波长及SPP衰减长度 (微米量级)的纳米尺度空间利用LSPP的多次相干 对光信号在其明显衰减前进行调制处理的可行性. 在20世纪末所发展起来的各种纳米材料制备技术 (如电子束刻蚀、离子束刻蚀及胶体化学刻蚀等)及 许多强力多功能软件的合作下,含有各种形状金属 纳米颗粒阵列的超材料 (metamaterials) 的制备成 功支撑了以纳米等离子激元为基础的器件系统在 诸多领域突破传统光学的束缚, 演绎开辟出了近代 光学研究的许多特异的新领域,甚至产生了激光器 (laser)的量子对等物——Spaser (surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation) 等<sup>[24]</sup>.本综述也在其中选择了几个有代表性的领 域,就其发展原理及物理本质加以介绍,为下面综 述的重点展开做出铺垫.

在应用的需求及强力推动下,可调制的纳米等 离子激元学器件(tuneable nanoplasmonics)<sup>[25,26]</sup> 已经成为一个相当重要的且日益引起众多关注的 热点课题.由于液晶材料在光学响应方面的诸多优势(如光学双折射率大,折射率及空间尺度等重要 光学参数易于由电、光及热等外界驱动所调制等), 所以液晶材料用于可调制的纳米等离子激元学器 件中是一个具有非常实用意义的探索方向.本综述 介绍了这方面研究的最新进展,也介绍了我们过去 在微波的液晶调制方面的工作.最后,对于上述课 题中存在的挑战及可能的继续发展方向等也进行 了相应的探讨.

### 2 平滑界面上的SPP

#### 2.1 平滑界面上传播的光学表面波

图 1 为在一个平滑界面 (X-Y) 上沿 X 方向传播的光学表面波的电场分布.  $\varepsilon_1 和 \varepsilon_2 分别是组成界面的两个介质的光学介电常数; exp(\alpha_1 z), \alpha_1 > 0 和 exp(-\alpha_2 z), \alpha_2 > 0 分别表示此表面波在两个介质中的电场按指数衰减分布.$ 



图 1 在平滑界面 (X-Y) 上传播的光学表面波电场分布 Fig. 1. The electrical field distribution of an optical surface wave propagating along a smooth boundary (X-Y).

按照光学表面波的上述定义,则其沿垂直于界 面的 Z 方向的电场分布为

$$\boldsymbol{E}_{1}(z) = \left(E_{1x}^{0}, E_{1y}^{0}, \frac{\mathrm{i}k_{x}}{\alpha_{1}}E_{1x}^{0}\right) \exp\left(-\alpha_{1}z\right) \\ \times \exp\left[\mathrm{i}\left(k_{x}x - \omega t\right)\right] \quad (z > 0), \quad (1)$$

$$\boldsymbol{E}_{2}(z) = \left(E_{2x}^{0}, E_{2y}^{0}, \frac{-\mathrm{i}k_{x}}{\alpha_{2}}E_{2x}^{0}\right) \exp\left(\alpha_{2}z\right)$$
$$\times \exp\left[\mathrm{i}\left(k_{x}x - \omega t\right)\right] \quad (z < 0), \quad (2)$$

$$\times \exp\left[1\left(k_x x - \omega t\right)\right] \quad (z < 0), \quad (2)$$

$$\alpha_1^2 = k_x^2 - \varepsilon_1(\omega) \frac{\omega}{c^2},\tag{3}$$

$$\alpha_2^2 = k_x^2 - \varepsilon_2(\omega) \frac{\omega^2}{c^2},\tag{4}$$

其中,  $\omega$  是光的角频率; c 是真空中的光速;  $k_x$  是 表面波在其传播方向上的波矢, 且有 Re{ $\alpha_1$ } > 0, Re{ $\alpha_2$ } > 0 和 Re{ $k_x$ } > 0. 将由Maxwell方程导出的电磁场的边界条件 代入上述公式中,可以得到光学表面波存在并传播 的三要素.

1) 光学表面波是一个p偏振的横磁(TM)波, 其偏振方向垂直于传播界面,

$$E_{1y}^0 = E_{2y}^0 = 0. (5)$$

2)  $\varepsilon_1(\omega)$  与 $\varepsilon_2(\omega)$  具有相反的符号,

$$\varepsilon_1(\omega)/\varepsilon_2(\omega) = -\alpha_1/\alpha_2,$$
 (6)

即若 $\varepsilon_1(\omega), \varepsilon_2(\omega), \alpha_1, \alpha_2$ 皆为实数,则由 $\varepsilon_1(\omega) > 0$ 必有 $\varepsilon_2(\omega) < 0$  ( $\alpha_1 > 0, \alpha_2 > 0$ ).

3) 表面波是一个"慢"波,

$$k_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\varepsilon_1(\omega)\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega)},\tag{7}$$

 $k_x^2 > (\omega^2/c^2)\varepsilon_1(\omega)$ ,即表面波的传播波矢量要大于 平面波在均匀电介质  $\varepsilon_1$ 中的波矢量.

上述三要素中,1)和3)分别是光表面波的偏 振度和传播波矢量,亦即对所生成的表面波的光学 本征的描述,是结果;而2)则是对于组成能够生成 和承载光表面波的界面的两种介质的光学本性的 要求,是源.所以,寻找光学介电常数(实部)为负 值的介质就成了激励生成光学表面波的关键所在.

#### 2.2 金属介质的光频介电常数

金属中含有大量的自由电子, 它们可以在外电 场作用下做定向运动, 因而使金属介质具有电导率 σ. 在这种情况下, 由 Maxwell 方程导出的波动方程 应该是

$$\nabla^2 \boldsymbol{E} = \frac{\mu\varepsilon}{c^2} \ddot{\boldsymbol{E}} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \dot{\boldsymbol{E}},\tag{8}$$

对于角频率是ω的单色场,该波动方程可以简化为

$$\nabla^2 \boldsymbol{E} + k^2 \boldsymbol{E} = 0, \qquad (9)$$

$$k^{2} = \frac{\omega^{2} \mu}{c^{2}} \left( \varepsilon + i \frac{4\pi\sigma}{\omega} \right).$$
 (10)

这意味着金属介质具有复数介电常数,

$$\varepsilon = \varepsilon_{\rm b} + {\rm i} \frac{4\pi\sigma}{\omega}.$$
 (11)

显然,  $\varepsilon_b$ 来自于束缚电子的贡献,而 $\sigma$ 则来自于自由电子的贡献. 当然,两者都是频率 $\omega$ 的函数.下面由初等电子理论对金属的光频介电常数做一个简单的剖析<sup>[27]</sup>.

根据金属的自由电子气模型,金属中电子的运动方程可以写为

$$m\ddot{\boldsymbol{r}} + m\gamma\dot{\boldsymbol{r}} = e\boldsymbol{E},\tag{12}$$

其中, *m*是电子质量, *e*是电子电荷, 而γ是单位质量的阻尼系数. 对于单色的时间谐和光电场, 上述 方程的周期稳态解是

$$\boldsymbol{r} = -\frac{e}{m\left(\omega^2 + i\gamma\omega\right)}\boldsymbol{E}.$$
 (13)

如果N'是单位体积内的电子数,那么电流密度j 就可表示成下式:

$$\boldsymbol{j} = N' e \dot{\boldsymbol{r}} = \frac{N' e^2}{m(\gamma - i\omega)} \boldsymbol{E},$$
 (14)

再由

$$\boldsymbol{j} = \sigma \boldsymbol{E},\tag{15}$$

可以得到

$$\sigma = \frac{N'e^2}{m(\gamma - i\omega)}.$$
 (16)

如果考虑到 $\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$ ,则可以得到

$$\varepsilon_{\rm r} = \varepsilon_{\rm rb} - \frac{4\pi N' e^2}{m(\omega^2 + \gamma^2)},\tag{17}$$

$$\varepsilon_{\rm i} = \varepsilon_{\rm ib} + \frac{4\pi N' e^2 \gamma}{m\omega \left(\omega^2 + \gamma^2\right)}.$$
 (18)

所以, 金属介质的介电常数是一个非常复杂的量. 只有在足够低的频率下, 来自束缚电子的贡献要远 小于来自自由电子的贡献, 我们可以认为  $\varepsilon_{\rm rb} \approx 1$ 及 $\varepsilon_{\rm ib} \approx 0$ . 那么,  $\varepsilon$ 的实部  $\varepsilon_{\rm r}$ 改变符号的临界频率  $\omega_{\rm c}$ 就可以表述为

$$\omega_{\rm c}^2 = \frac{4\pi N' e^2}{m} - \gamma^2. \tag{19}$$

如果假定 $\omega_c^2 \gg \gamma^2$ ,并且仍然工作在足够高的频率 ( $\omega^2 \gg \gamma^2$ )则根据上述的(17),(18)和(19)式,简化 后的金属光频介电常数实部及虚部表达式为

$$\varepsilon_{\rm r} \sim 1 - \left(\omega_{\rm c}/\omega\right)^2,$$
 (20)

$$\varepsilon_{\rm i} \sim \frac{\gamma}{\omega} (\omega_{\rm c}/\omega)^2.$$
 (21)

这样,在工作频率小于临界频率时,即ω < ω<sub>c</sub>,金属的光频介电常数的实部是负数.

#### 2.3 光学表面波的物理本质

由 2.1 和 2.2 节所述可知, 光学表面波的生成和 传播需要组成界面的两种介质具有相反符号的(实 部)光学介电常数, 而某些金属介质在一定的光学 频率范围内其光学介电常数的实部可为负值. 这 样,在由这些金属介质跟一般常规的电介质(其光 频介电常数一般为正实数)所组成的界面上即可激 励生成并承载传播光学表面波. 由2.2节所知,金 属光学介电常数实部为负值主要来自于其大量自 由电子的存在. 这样,由这些自由电子在光电场 (photon)激励下所形成的集体振荡(plasmon)所组 成的复合场量子——photon-plasmon polariton就 应该是这些光学表面波的物理本质所在.

实际上, 2.1节中的要素1)——光学表面波的 垂直于界面的偏振就是激励金属介质中的自由电 子气集合振荡的需要及结果, 如图2所示.



图 2 由垂直偏振的光电场所激励的金属中的自由电子气 集合振荡

Fig. 2. The collective oscillation of free electron gas in metallic medium excited by optical electric field with vertical polarization.

而要素 3) 表述的光学表面波的慢波特性的波 矢则可以理解为:由于"拖弋"了较重的电子一起 运动,使得表面波的传播速度较之在电介质中传 播的平面波有所下降.当然,要素 2) 实际上是隐 性地包含了本节所述的主要的光学表面波 (optical surface wave) 的根本——金属介质中自由电子气 的存在.

#### 2.4 光学表面波的激励耦合

按照2.1节中的要素3)光学表面波的波矢要大 于在与界面相邻的电介质中传播的平面波的波矢. 这种动量失配意味着我们无法直接由传播在电介 质中的平面波去激励这种光学表面波.所以,在实 验中某些光动量增强的激励耦合技术是需要的.下 面介绍两种最常见的实验耦合手段.

#### 2.4.1 棱镜耦合

棱镜耦合的原理是, 当入射光在高折射率棱镜 中以大于临界角入射时, 其水平动量将大于在与金 属介质组成表面波传播界面的电介质中自由平面 波的传播动量,从而使光波以迅衰波的形式传递到 金属与此电介质的界面.随着光入射角的加大,当 这迅衰波的水平动量与表面波所要求的波矢动量 相匹配时,则激发了在此界面上传播的光学表面 波,并引起了在棱镜底面全反射光强的下降,这也 同时在实验上指出了此时光学表面波已被激励.所 以,此手段亦被称为衰减全反射 (attenuated total reflection, ATR) 技术. 文献 [5, 6] 首先在实验中引 入了各自的棱镜耦合手段,实现了表面波的光学激 励,如图 3 所示.



图 3 表面波棱镜耦合的 (a) Otto 和 (b) Kretschmann 结构

Fig. 3. The coupled optical surface waves by prism: (a) Otto and (b) Kretschmann geometries.

#### 2.4.2 光栅耦合

幅度调制或相位调制光栅都可以给入射的光 辐射以额外的水平动量,从而将光学表面波耦合到 由金属和电介质形成的光栅表面上.基于如图4所 示的幅度调制光栅,对于一个横磁偏振(TM)的入 射平面波,其横向磁场分量 H<sub>u</sub>可以写成

$$H_y = A \exp \left\{ i \left[ \left( k_0 n_c \sin \theta \right) z - \left( k_0 n_c \cos \theta \right) x - \omega t \right] \right\},$$
(22)

其中*A*是幅度系数.对于正弦分布的光栅,即在光栅的界面上*x*是*z*的函数,

$$x = \frac{g}{2}\sin\left(\frac{2\pi z}{\Lambda}\right),\tag{23}$$

则有

$$H_{y} = A \exp\left\{i\left[(k_{0}n_{c}\sin\theta)z\right. - \left(k_{0}n_{c}\cos\theta\frac{g}{2}\sin\frac{2\pi z}{\Lambda}\right) - \omega t\right]\right\}.$$
 (24)

若将(24)式按Bessel函数在光栅界面上展开,则有

$$H_y = A \sum_{m = -\infty}^{\infty} \mathbf{J}_m \left( -\frac{g}{2} k_0 n_c \cos \theta \right)$$

$$\times \exp\left\{ i\left[ \left(k_0 n_c \sin \theta + m \frac{2\pi}{\Lambda}\right) z - \omega t \right] \right\},\tag{25}$$

可以看到光栅引入了一系列的传播常数,如下式 所示:

$$k_{zm} = k_0 n_{\rm c} \sin \theta + m \frac{2\pi}{\Lambda}.$$
 (26)

这里  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$  是光栅的衍射级次. 显然, 如果某个  $k_{zm} = k_{sp}$ ,则在光栅界面上传播的光学 表面波就可以被入射的光辐射所激发,造成光栅的 此级衍射的衰减. 实际上, Wood 所发现的在金属 包覆光栅表面上所出现的反常"鬼线"<sup>[7]</sup>的物理本 质就在于此<sup>[8]</sup>.



图 4 可以耦合光学表面波的幅度调制光栅示意图 Fig. 4. Amplitude modulating grating for coupling optical surface waves.

#### 2.5 光学表面波的损耗和衰减

以上对光学表面波的理论研究及数学分析都 是建立在理想的平滑界面及理想的无损耗介质的 前提下.从实用的角度出发,我们当然希望此光学 表面波能够低损耗地传播相当远的距离,从而极大 地增强集聚在界面上光电场强度及其与界面上待 探测对象的有效作用长度,以提高表面物理、表面 光学探测的灵敏度.从光学表面波的生成及传播机 理和组成其传播界面的材料特性来看,存在以下三 方面的损耗机理.

一是,由于金属的光频介电常数是复数,其虚 部的存在必然造成不可逆的吸收损耗(焦耳热损). 这除了要寻找在所研究的光频波段其介电常数虚 部尽量小的金属材料(如金、银等对于可见光波段) 外,还要对样品的结构进行研究以使尽量少部分的 表面波光电场进入结构的金属材料中,如下面将要 提到的长程光学表面波.

二是,界面的粗糙度对传播中的光学表面波所 造成的杂乱散射(衍射)损失.但是,对杂乱无序分 布颗粒所形成的表面粗糙度影响的研究,导致了对 单个金属颗粒及其规则阵列对光电磁场响应的深 入探索,进而使光学表面波这个学科进入了一个 全新的发展方向,这也是本综述的主要目的基础 所在.

三是,光学表面波的耦合激励机理也造成了再 辐射损耗.这也是较难避免的损耗衰减.因为一般 说来,探测表面波的存在及它对传播界面上研究对 象物的响应,就不可避免地需要将光辐射与其相互 作用,即此表面波的(一部分)能量辐射出此表面波 的传播界面.

#### 2.5.1 长程光学表面波

## 2.5.1.1 长程表面等离子激元(long range surface plasmon polariton, LRSPP)

为了减少光学表面波的传输损耗, Sarid<sup>[11]</sup>首 先提出了在夹于两个对称电介质中的超薄金属膜 界面上传输的长程光学表面波的概念,并在实际试 验中实现. Sarid 模型的原理是, 当金属膜变得足 够薄时,在两个金属-电介质界面上所激发起来的 光学表面波相互叠加,并通过相互干涉耦合分裂成 两个模式. 其中的电场反对称模式, 压缩了表面波 的光电场在金属膜中的分量,从而大幅度地减少了 表面波光能量在传输中的金属焦耳热耗,如图5所 示. 因为在Sarid模型中所使用的是具有等离子激 元特征的金属薄膜,所以这种长程光学表面波被称 之为LRSPP. 由于LRSPP中的光电场在金属薄膜 中被大大压缩,所以这LRSPP模式的传输损耗比 起一般的 SPP 模式有一个数量级的减少, 相应的其 传播长度亦有一个数量级的提高,如图6(b)中两 种模式的衰减全反射激励谱谱宽的数值模拟所示 (图 6(a)给出了用于数值模拟的两种模式样品结构 的参数).



图 5 金属膜变薄时所生成的长程表面波及短程表面波在 金属薄膜中的场分布

Fig. 5. The field distribution of long-range and short-range surface waves as the metallic film thins.

自从Sarid提出并在实验上实现了LRSPP之后<sup>[11]</sup>,在这个领域展开了大量的理论研究、数值模拟及实验工作<sup>[28-33]</sup>,Berini<sup>[34]</sup>已经较为全面地综述了这方面的工作.



图6 (a) 数值模拟的两种模式样品结构的参数; (b) 长程 表面波 (LRSPP) 和一般表面波 (SPP) 的衰减全发射激 励谱

Fig. 6. (a) Structure parameters of LRSPP mode and SPP mode samples; (b) excited spectra from attenuated total reflection of LRSPP and SPP.

2.5.1.2 长程表面激子激元 (long range surface exciton polariton, LRSEP)

如上所述,当在对称电介质中嵌入的介质薄膜 越来越薄时,在两个界面上生成并传播的两个同型 的表面波会相互重叠,并相互耦合干涉而分裂成两 个不同对称的耦合模式.就一般的普适情况而言, 如图7所示的夹在两个电介质中厚度为d的介质薄 膜的三层结构(区域1和2均为纯电介质,其光学介 电常数分别为 $\varepsilon_1$ 和 $\varepsilon_3$ 都是正实数.区域2是薄膜 介质,其光学介电常数 $\varepsilon_2 = \varepsilon_{2r} + i\varepsilon_{2i}$ ,而 $\varepsilon_{2i} > 0$ ).





像前面一样求解电磁场的边界条件,则图7所 示的三层结构的色散关系可表示为

$$\tanh(\alpha_2 d) = -\frac{\varepsilon_2 \alpha_2(\varepsilon_1 \alpha_3 + \varepsilon_3 \alpha_1)}{\varepsilon_1 \varepsilon_3 \alpha_2^2 + \varepsilon_2^2 \alpha_1 \alpha_3}, \qquad (27)$$

$$\alpha_j^2 = k^2 - k_0^2 \varepsilon_j \quad (j = 1, 2, 3),$$
 (28)

$$k = k_{\rm r} + {\rm i}k_{\rm i}.\tag{29}$$

对于表面波, 当然要求  $\operatorname{Re}(\alpha_1) > 0$ 和  $\operatorname{Re}(\alpha_3) > 0$ , 以使在1, 3两个电介质区域中光电场是离 开界面而迅衰的. 对于对称的三层样品结构, 即  $\varepsilon_3 = \varepsilon_1$ , 上述色散关系分裂成两支. 一支是具有反 对称的  $H_u$ 场,

$$\tanh\left(\alpha_{2}d\right) = \frac{-\varepsilon_{1}\alpha_{2}}{\varepsilon_{2}\alpha_{1}},\tag{30}$$

另一支则具有对称的H<sub>y</sub>场,

$$\tanh(\alpha_2 d) = \frac{-\varepsilon_2 \alpha_1}{\varepsilon_1 \alpha_2}.$$
 (31)

对于对称的 $H_y$ 场这一支,如果膜厚足够薄而满足  $\left|\frac{1}{2}\alpha_2 d\right| \ll 1$ ,则其色散方程可简化为

$$\frac{1}{2}\alpha_2 d \cong \frac{-\varepsilon_2 \alpha_1}{\varepsilon_1 \alpha_2}.$$
(32)

按照上述 α与k的关系求解此简化的复色散方程, 可得传播常数k的实部与虚部分别为

$$k_{\rm r} \cong k_0 \varepsilon_1^{1/2} \left[ 1 + \frac{\varepsilon_1}{2} \left( \frac{\pi d}{\lambda_0} \right)^2 \right] \\ \times \frac{(\varepsilon_{\rm r2}^2 + \varepsilon_{\rm i2}^2 - \varepsilon_1 \varepsilon_{\rm r2})^2 - \varepsilon_1^2 \varepsilon_{\rm i2}^2}{(\varepsilon_{\rm r2}^2 + \varepsilon_{\rm i2}^2)^2} \right], \quad (33)$$
$$k_{\rm i} \cong k_0 \varepsilon_1^{1/2} \varepsilon_1^2 \left( \frac{\pi d}{\lambda_0} \right)^2 \frac{\varepsilon_{\rm i2} \left( \varepsilon_{\rm r2}^2 + \varepsilon_{\rm i2}^2 - \varepsilon_1 \varepsilon_{\rm r2} \right)}{\left( \varepsilon_{\rm r2}^2 + \varepsilon_{\rm i2}^2 \right)^2}. \quad (34)$$

对于金属介质而言, 应有 $\varepsilon_{r2} < 0$ 和 $\varepsilon_{i2}$ 相对很 小, 从而 $|\varepsilon_{r2}| \gg \varepsilon_{i2}$ , 则有

$$k_{\rm r} \cong k_0 \varepsilon_1^{1/2} \left[ 1 + \frac{\varepsilon_1}{2} \left( \frac{\pi d}{\lambda_0} \right)^2 \left( 1 - \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_{\rm r2}} \right)^2 \right] > k_0 \varepsilon_1^{1/2},$$
(35)

$$k_{\mathbf{i}} \cong k_0 \varepsilon_1^{1/2} \varepsilon_1^2 \left(\frac{\pi d}{\lambda_0}\right)^2 \frac{|\varepsilon_{\mathbf{r}2}| + \varepsilon_1}{|\varepsilon_{\mathbf{r}2}|^3} \varepsilon_{\mathbf{i}2}.$$
 (36)

由于其波矢的实部大于在电介质中的平面波的 自由波矢,所以这是一个表面波,且其传播损耗 正比于金属介电常数的虚部.这就是上面所述的 LRSPP<sup>[11]</sup>.

如果介质2的 $|\varepsilon_{r2}|$ 相对很小 $(\cong 0)$ 而 $\varepsilon_{i2} > \varepsilon_1$ ,则其传播波矢的实部及虚部将分别成为

$$k_{\rm r} \cong k_0 \varepsilon_1^{1/2} \left[ 1 + \frac{\varepsilon_1}{2} \left( \frac{\pi d}{\lambda_0} \right)^2 \frac{\varepsilon_{\rm i2}^2 - \varepsilon_1^2}{\varepsilon_{\rm i2}^2} \right] > k_0 \varepsilon_1^{1/2}, \tag{37}$$

124214-6

$$k_{\rm i} \cong k_0 \varepsilon_1^{1/2} \varepsilon_1^2 \left(\frac{\pi d}{\lambda_0}\right)^2 \varepsilon_{\rm i2}^{-1}. \tag{38}$$

由于 $k_r > k_0 \varepsilon_1^{1/2}$ ,这显然也是一个表面波,但有点 惊奇的是其传播损耗反比于此介质的介电常数的 虚部!实际上,这是由于当薄膜介质的介电常数的 实部接近于零而虚部较大时,光电场将被推斥于该 介质薄膜之外.其介电常数的虚部越大,光电场在 薄膜中的份额就越少,亦即虽然吸收能力越大,但 可供吸收的光电场却越少.



图 8 在金属钒薄膜中用 3.39 μm 波长所激发的长程表面 波的 ATR 谱 (改编自文献 [36])

Fig. 8. The ATR spectrum from a long-range surface wave excited by 3.39  $\mu m$  He-Ne laser in vanadium thin film. Adapted from Ref.[36].

如前所述,金属的光学介电常数与光学频率的 关系是很复杂的. 它是和具体金属原子的电子壳层 结构及与之相互作用的光学频率密切相关的,例 如,一些贵金属(如金、银等)在可见光波段呈现良 好的"金属"性,其光学介电常数具有较大的负实 部及较小的正虚部,而在紫外波段则呈现"介质" 性,其介电常数则具有较大的正实部及较小的正 虚部. 而一些过渡金属, 如铁(Fe)在可见波段及 钒(V)在红外波段等,其薄膜的光学介电常数则具 有很小的绝对值实部和相当大的正虚部,正好可 以符合承载上述第二种长程表面波对其样品结构 中介质薄膜的要求. Kovacs<sup>[35]</sup>首先在可见光波段  $(\lambda_0 = 540 \text{ nm})$ 研究了夹在对称电介质中的Fe薄 膜的光学模式,测得其介电常数约为0+i17. Yang 等<sup>[36]</sup>随后在实验上于红外波段(3.39 μm)用ATR 技术激发了夹在对称电介质中的V薄膜中的光学 表面波(如图8所示),并得到其具有更大虚部的介 电常数约为9+i48,而且从理论上分析了该表面波 的长程性及传输长度与薄膜厚度及其介电常数虚 部大小的关系. 由于在电介质的激子(exciton)共

振频率处,其介电常数具有实部为零而虚部达到很 大的极值的性质(如图9所示),所以在文献[36]及 随后一系列的工作<sup>[37-41]</sup>中,此类光学长程表面波 亦被称之为长程表面激子激元(long range surface exciton polariton, LRSEP).文献[42]对于在两个 电介质区域之间夹有一个介质薄膜的三层样品结 构中所激发传播的长程光学表面波的普适情况给 出了较为系统的综述.



图 9 激子激发频率附近电介质的光学介电常数实部 ε<sub>r</sub> 及虚部 ε<sub>i</sub> 与光学频率的关系

Fig. 9. The relationship between real part  $\varepsilon_{\rm r}$  and imaginary part  $\varepsilon_{\rm i}$  of an optical constant and frequencies around the excitation frequency of an exciton.

# 2.5.2 表面粗糙度对表面波造成的损耗衰减2.5.2.1 粗糙金属表面上的光学表面波

如前所述,光学表面波是一个将光电场能量集 中于界面传播的电磁波,所以其必然对界面的光 学及几何性质非常敏感,并受其强烈的影响,这一 方面正是光学表面波可作为灵敏的探头用于表面 物理、化学及光学等表面领域学科的优越之处,另 一方面也造成了表面的几何无序状态对表面波传 播的严重影响——损耗衰减.对无序的表面(几何) 粗糙度于表面波生成及传播的影响方面的工作并 不多,这主要是由于建立一个能够准确地描述实 验结果的理论处理模型的困难. 在不同的光学频 率下 Farias 和 Maradudin<sup>[43]</sup> 模拟计算了不同厚度 的粗糙银膜与真空界面对表面波传播长度的影响, Paulick<sup>[44]</sup>则构建了一个平滑的表面模型,并引入 表述经验粗糙度参数的等效电流去模拟研究这些 表面粗糙度对表面波传播的影响. 结果当然是这些 表面粗糙度引起了传播中表面波的散射损耗,亦即 将部分表面波的能量由再辐射的方式耦合到自由 空间中去,从而造成了此表面波的传播损耗衰减. 当然,既然表面粗糙度可以将光学表面波耦合到自 由空间中去,它也就可以将自由空间中的平面波耦

合到表面波上来. 这实际上也就是如前所述的光学 表面波的光栅耦合的情形.

当然,用各种正弦轮廓分布的光栅类表面凹凸组合去描述粗糙度大大简化了理论处理的难度<sup>[45-47]</sup>,但是,如何得到一个与实际结果较为相符的模型组合,却是要有相当大量的工作要做的.

#### 2.5.2.2 岛状金属薄膜上的光学表面波

当金属薄膜的厚度减小到低于一个临界值时, 由于空洞的出现,金属薄膜变成了不连续的岛状 分布. 结果造成这种超薄金属薄膜的光学介电常 数完全不同于同种体状金属的光学介电常数(如仍 然把此岛状金属体处理作具有一个介电常数的均 匀平行薄膜的话). 一般说来, 随着厚度的继续减 小,其介电常数的实部绝对值下降,而虚部却不断 上升,从而,渐远其金属性. Yang等<sup>[48]</sup>首先在可 见波段(632.8 nm)于实验上用这种超薄银膜实现 了长程表面波的激励和测试, 拟合的薄膜光学参数 是-7.34+i56.09的等效介电常数及大约9.0 nm的 等效厚度,图10所示为实验得到的ATR激励谱图. 显然,这是一种承载于等效介电常数虚部很大的薄 膜上的等效的LRSEP,尽管可能并没有真正的激 子被激发. 随后文献 [49, 50] 亦分别就此类超薄金 属岛状薄膜承载长程光学表面波进行了理论及实 验研究.



图 10 超薄银膜所承载的长程光学表面波的 ATR 激励谱 图 (改编自文献 [48])

Fig. 10. Excited ATR spectrum of an optical longrange surface wave supported by a very thin silver film. Adapted from Ref. [48].

因为在实验中所用的样品结构主要是由热蒸 镀在玻璃基板上的岛状超薄银膜和与其接触的折 射率匹配液组成,而这匹配液是可以渗透到岛状金 属颗粒的间隙中.所以,根据电介质和金属的(复) 介电常数及估计它们各自所占的份额,亦可以由 Maxwell Garnett<sup>[51]</sup>提出的对于具有光波长线度 的小金属颗粒无序分布于电介质中的理论,去计算 这个等效薄膜的等效复介电常数,并与由实验所得 谱图的拟合结果加以比较.

下列公式即为在文献[48]中所用于计算的 Maxwell Garnett理论公式:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_{\rm b}}{\varepsilon_{\rm b} + L\left(\varepsilon - \varepsilon_{\rm b}\right)} = \frac{Q\left(\varepsilon_{\rm a} - \varepsilon_{\rm b}\right)}{\varepsilon_{\rm b} + L\left(\varepsilon_{\rm a} - \varepsilon_{\rm b}\right)}, \quad (39)$$

$$\varepsilon_{\rm r} = \varepsilon_{\rm b} \left(1 + Q\left\{\left(\varepsilon_{\rm ar} - \varepsilon_{\rm b}\right)\left[\varepsilon_{\rm b}\right.\right.\right.} + \left(1 - Q\right)L\left(\varepsilon_{\rm ar} - \varepsilon_{\rm b}\right)\right] + \left(1 - Q\right)L\varepsilon_{\rm ai}^{2}\right\} \\ \times \left\{\left[\varepsilon_{\rm b} + \left(1 - Q\right)L\left(\varepsilon_{\rm ar} - \varepsilon_{\rm b}\right)\right]^{2} + \left(1 - Q\right)^{2}L^{2}\varepsilon_{\rm ai}^{2}\right\}^{-1}\right), \quad (40)$$

$$\varepsilon_{\rm c} = \frac{Q\varepsilon_{\rm ai}\varepsilon_{\rm b}^{2}}{Q\varepsilon_{\rm ai}\varepsilon_{\rm b}^{2}}$$

$$\varepsilon_{i} = \frac{\varphi_{ai}\varepsilon_{b}}{\left[\varepsilon_{b} + (1-Q)L\left(\varepsilon_{ar} - \varepsilon_{b}\right)\right]^{2} + (1-Q)^{2}L^{2}\varepsilon_{ai}^{2}},$$
(41)

其中, Q为占空因子, L为形状因子,  $\varepsilon_a$ 为金属的复 介电常数,  $\varepsilon_b$ 为匹配液的介电常数,  $\varepsilon$ 为有效薄膜 的有效复介电常数.

3 金属纳米颗粒的本地表面等离子 激元共振(localized surface plasmon resonance, LSPR)

#### 3.1 单个金属纳米颗粒的LSPR

对金属表面粗糙度与表面等离子激元波传播 损耗关系的研究,导致了对于单个金属颗粒与入射 平面电磁波相互作用的深入探索.因为这小颗粒仍 然是由金属组成,所以金属中的自由电子气在外界 (光)电磁场的激励下,还是会由这电子气和激励光 子的集合振荡在某个共振频率处,在这金属颗粒与 围绕它的电介质的界面上生成等离子激元共振,从 而将部分空间的电磁场集中于颗粒近场某些区域. 但是由于这种等离子激元共振局限于小金属颗粒 内部及非常临近界面的区域,而不能传播开来,故 被称之为LSPR. 实际上早在20世纪初 Mie<sup>[52]</sup> 就 根据 Maxwell 方程对入射到圆球形的物质颗粒上 的平面电磁波的散射、消光和吸收进行了较为系统 的分析研究. 如图11所示, 一个半径为a, 复介电 常数为 $\varepsilon_{\rm m}$ 并处于介电常数为 $\varepsilon_{\rm d}$ 的电介质包围中的 均匀导电介质(金属)球对于沿x方向传播并沿z方 向偏振的平面电磁波 $E^{(i)}$ 的响应在平面p点处(极

坐标为r, θ)的结果, 是由 (42)—(44) 式表述的此相 互作用的散射截面  $\sigma_{sca}$ 、消光界面  $\sigma_{ext}$  和吸收界面  $\sigma_{abs}$ 来描述<sup>[53,54]</sup>,

$$\sigma_{\rm sca} = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \left( |a_L|^2 + |b_L|^2 \right), \quad (42)$$

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \left[ \text{Re} \left( a_L + b_L \right) \right], \quad (43)$$

$$\sigma_{\rm abs} = \sigma_{\rm ext} - \sigma_{\rm sca},\tag{44}$$

式中, k 是入射波的波矢; L 是整数, 表示偶极、四极或更高级的散射矩;  $a_L \ \pi b_L$  是由 Riccati-Bessel函数  $\psi_L \ \pi \chi_L$  所组成的参数,

$$a_{L} = \frac{m\psi_{L}(mx)\psi_{L}'(x) - \psi_{L}'(mx)\psi_{L}(x)}{m\psi_{L}(mx)\chi_{L}'(x) - \psi_{L}'(mx)\chi_{L}(x)}, \quad (45)$$

$$b_{L} = \frac{\psi_{L}(mx)\psi_{L}'(x) - m\psi_{L}'(mx)\psi_{L}(x)}{\psi_{L}(mx)\chi_{L}'(x) - m\psi_{L}'(mx)\chi_{L}(x)}.$$
 (46)

此处,  $m = n_m/n_d$ ,  $n_m = n_{mr} + in_{mi}$  是金属的复 折射率,  $n_d$  是周围介质的实折射率;  $x = k_d a$ , a 是 (金属)颗粒的半径,  $k_d = 2\pi/\lambda_d$  是在介质中而非 在真空中的波矢.



图 11 电介质中的金属球对电磁波的散射 Fig. 11. Electromagnetic wave scattering from a metallic ball surrounded by dielectrics medium.

对于颗粒线度远小于光波长  $(a \ll \lambda_d)$  的情况,则颗粒局域内的电场可以认为是静态的,即在准静态近似条件下 <sup>[55,56]</sup>,由于  $x \ll 1$ 则 Riccati-Bessel函数可以由按幂级数展开的前几项来近似.如果我们只保持到  $x^3$  级次的项,则上述 (45) 和 (46) 两式可以被简化为

$$a_1 \approx -\frac{\mathrm{i}2x^3}{3}\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2},$$
 (47)

$$b_1 \approx 0,$$
 (48)

其他较高级次的 $a_L$ 和 $b_L$ 在只保持到 $x^3$ 级次的前提下,都是零.

将 
$$m = (n_{\rm mr} + in_{\rm mi})/n_{\rm d}$$
 代入 (47) 式, 则有  
 $a_1 = -i\frac{2x^3}{3}\frac{n_{\rm mr}^2 - n_{\rm mi}^2 + i2n_{\rm mr}n_{\rm mi} - n_{\rm d}^2}{n_{\rm mr}^2 - n_{\rm mi}^2 + i2n_{\rm mr}n_{\rm mi} + 2n_{\rm d}^2}.$  (49)

如果把金属的复介电常数 $\varepsilon_{\rm m} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 (\varepsilon_1 = n_{\rm mr}^2 - n_{\rm mi}^2, \varepsilon_2 = 2n_{\rm mr}n_{\rm mi})$ 和电介质的介电常数  $\varepsilon_{\rm d} = n_{\rm d}^2$ 代入(49)式,则有

$$a_{1} = \frac{2x^{3}}{3} \frac{-i\varepsilon_{1}^{2} - i\varepsilon_{1}\varepsilon_{d} + 3\varepsilon_{2}\varepsilon_{d} - i\varepsilon_{2}^{2} + i2\varepsilon_{d}^{2}}{(\varepsilon_{1} + 2\varepsilon_{d})^{2} + \varepsilon_{2}^{2}}.$$
(50)

将(50)式代入(43)式并只取偶极矩项,就可以得到 被广泛引证的纳米金属颗粒的等离子激元共振,即 LSPR 消光截面的表述式:

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{18\pi\varepsilon_{\text{d}}^{3/2}V}{\lambda} \frac{\varepsilon_2\left(\lambda\right)}{\left(\varepsilon_1\left(\lambda\right) + 2\varepsilon_{\text{d}}\right)^2 + \varepsilon_2\left(\lambda\right)^2}, \quad (51)$$

其中*V*是金属颗粒的体积.类似地也可以得到下面的散射截面表述式:

$$\sigma_{\rm sca} = \frac{32\pi^4 \varepsilon_{\rm d}^2 V^2}{\lambda^4} \frac{\left(\varepsilon_1 - \varepsilon_{\rm d}\right)^2 + \varepsilon_2^2}{\left(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{\rm d}\right)^2 + \varepsilon_2^2}.$$
 (52)

尽管严格地讲,上述的近似只是应用于非常小的金属颗粒(直径 < 10 nm),但是对于一些较大的颗粒 其介电灵敏性的结果还是相当精确的<sup>[57]</sup>.

当在 (51) 式中的分母取最小值时, 亦即  $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_d$ , 则消光截面变得最大. 这指出了纳米级金属 球对入射平面电磁波的LSPR吸收峰与围绕它的 电介质的介电常数的关系. 当然 (51) 式也指出了, 此LSPR还与金属球的尺寸及组成它的材质的光 学参数有关. 一般说来, 金和银由于其LSPR位于 可见光波段, 所以常被光学测量所应用. 虽然银由 于具有较小的介电常数虚部, 而使其共振具有较小 的损耗, 但是金的化学稳定性及其与大多数化学、 生物样品的可适性, 金纳米颗粒还是经常被用于 LSPR 的实验应用中.

尽管 Mie 散射理论并不限制散射颗粒的尺寸, 却严格限于颗粒的形状必须是圆球状的.仍然在颗 粒尺度远小于入射光波长的小颗粒近似下,对于球 状和椭球状金属颗粒的消光截面可用下述的近似 公式来计算<sup>[58]</sup>:

$$\sigma_{\rm ext} \sim \frac{18\pi\varepsilon_{\rm d}^{3/2}V}{\lambda\ln(10)} \left[\frac{\varepsilon_2(\lambda)}{(\varepsilon_1(\lambda) + \chi\varepsilon_{\rm d})^2 + \varepsilon_2(\lambda)^2}\right],\tag{53}$$

其中参数χ = 2时对应于圆球状颗粒.可以使χ 值高达20以处理具有更高的长扁度比的椭球颗 粒<sup>[59]</sup>.但是如果颗粒的形状不是圆球或椭球,那么 就没有类似的解析解可以得到,必须借助于下面提 到的数值模拟方法来处理.

#### 3.2 金属颗粒纳米点阵的LSPR

同样地, Mie 散射理论也主要是以处理单个圆 球状颗粒对平面电磁波的散射为研究基础而展开 的. 在处理与大量堆积的颗粒的散射问题时, 是要 求这些无序分布的颗粒之间的距离要远大于光的 波长, 亦即研究区域中每一点的最终光场状况是由 每个散射颗粒作为独立的子源而直接加成的. 实际 上, 在对可能应用于实际器件的纳米金属(点)阵列 对入射平面电磁波响应的研究中, 除了单个金属纳 米颗粒的LSPR频率及近场增强状况可以由颗粒 的材质、尺寸、形状及周围电介质的光学参数而确 定外(见图12), 由于在这些金属颗粒的纳米阵列 中, 这些有序或无序排列的纳米金属颗粒之间的距 离也是远小于光的波长, 从而使得整个纳米金属颗 粒阵列对入射平面电磁波的响应是这些单个颗粒 产生的响应的相干迭加(见图13).



图 12 具有不同芯径 (15, 40 和 80 nm) 的银颗粒表面附 近的光电场分布

Fig. 12. Optical electric field distribution near the surfaces of silver particles with 15, 40 and 80 nm diameters, respectively.

这样,不仅取决于单个纳米金属颗粒的材质、 尺寸、形状及周围电介质的光学参数,而且同时也 强烈地取决于这些颗粒之间的分布状况,使得纳米 金属颗粒阵列对入射平面电磁波的响应呈现出五 彩缤纷的许多花样.不仅仅是LSPR的共振频率, 而且光电场在颗粒之间的增强分布等都增加了许 多可能,从而为近代纳米光子学的研究和应用提供 了广阔的舞台.图14所示为LSPR 在金属纳米颗 粒阵列中的耦合及传递.

在理论上,可以用最简单的偶极子模型来处 理纳米金属颗粒之间的电磁耦合,也可以用更高 级的极矩近似来改进最终的结果.实际上,已经有 许多工作处理纳米金属颗粒阵列与电磁场的相互 作用<sup>[60-67]</sup>.但是,对于以上所述的金属颗粒及其 纳米阵列等复杂情形,最终结果的解析求解当然 是不可能的,在强有力的模拟软件支持下的数值 模拟则是必须的.已经有很多数值模拟方法,包括 分离偶极近似(discrete dipole approximation)、时 域有限差分(finite difference time domain, FDTD) 及有限元法(finite element method)等被开发出来 以用于此领域的数值模拟<sup>[68-73]</sup>.图15为采用数 值模拟方法计算的在两个金属纳米颗粒间隙中所 激发的LSPR所产生的强烈的电场增强.



图 13 两个纳米金属颗粒间距离远小于电磁场的衰减长 度时的模式干涉

Fig. 13. The mode interference between two nanometallic particles separated by a distance far less than the attenuation length of electromagnetic field.





Fig. 14. LSPR coupling and propagation between nano-metallic particles.

124214 - 10



图 15 在两个金属颗粒之间的强烈的电磁场增强 Fig. 15. The strong enhancement of electromagnetic field between two metallic particles.

在所有的数值模拟软件中,都是设定各种近似 模型及边界条件,用 Maxwell 方程去求解入射平面 电磁波对金属纳米阵列的响应.所以,即使样品的 尺度已经小到光波长的百分之几的程度,Maxwell 方程仍然可以成功地用于平面电磁波与用宏观 光学参量描述的物质微小颗粒(或其点阵)的相互 作用.

从本节所述可知,尽管在光滑平面上所激发 及传播的表面等离子激元共振(SPR)与在纳米金 属颗粒上所激励的LSPR有着相同的物理本质,但 是它们极端不同的边界条件却造成了全然不同的 结果. 首先是, SPR和LSPR的共振频率完全不同, 按(7)式,前者是Re{ $\varepsilon_m$ } =  $-\varepsilon_d$ ,而且只取决于 金属和电介质的介电常数; 而按(51)式, 后者却是  $\operatorname{Re}\left\{\varepsilon_{\mathrm{m}}\right\} = -2\varepsilon_{\mathrm{d}}$ ,且不但取决于金属和电介质的介 电常数,还取决于金属颗粒的大小、形状及它们在 空间的点阵分布. 这就给出了调制等离子激元共振 频率的更多的自由选择性. 再者, 电场增强的分布, 前者只是均匀地分布在界面上,而后者却按样品结 构的各种不同条件,尤其是金属纳米颗粒的形状及 分布状态,而可能更强烈地集中于颗粒的某些特定 位置. 这就为许多应用提供了非常优越的条件. 最 后,虽然LSPR局限于金属纳米颗粒近域而不能传 播,但是由于点阵中颗粒之间的距离远小于光波的 波长和局域增强电场的衰减长度,所以每个颗粒的 LSPR 可以耦合起来,并传播出去.这样,就可以对 它们在明显衰减消失之前进行点点调制后,再耦合 出去. 这就为以LSPR为基础的光学调制器件开辟 了崭新的可能性.

4 纳米等离子激元学在近代光子学中 的主要突破领域举例

## 4.1 光学超透射 (extraordinary optical transmission)

在早期的光学显微镜成像研究中Abbe<sup>[74]</sup>于 1873年就提出了所谓的"Abbe 衍射极限"的概 念. 即一束波长为λ在折射率为n的介质中传播 的光, 它可以以角分辨率θ观察一个点的半径是  $d = \lambda/(2n\sin\theta)$  (其中 $n\sin\theta$ 称之为显微镜的数 值孔径). 这样对于可见光来说, 分辨率  $d \approx \lambda/2$ . Bethe<sup>[75]</sup> 据此研究了半径为r的小孔对波长为 $\lambda$ 的入射平面电磁波的衍射问题,得到其透射效 率 $\eta_{\rm B} = 64(kr)^4/(27\pi^2), k = 2\pi/\lambda$ , 即透射强度  $T \propto (r/\lambda)^4$ . 显然, 当 $r \ll \lambda$ 时, 由于衍射的干 扰,透射强度是非常小的.但是在1998年,Ebbesen 等<sup>[76]</sup> 却用在金属(银)薄膜上刻蚀制作的纳米小孔 阵列,探测到了相当高的透射强度.尽管每个小孔 的半径及相邻小孔之间的间距(阵列常数)都远小 于入射光波的波长,相比于常规的衍射损耗,按上 述的Bethe的结果,透射强度应该是非常小的,但 是,在归一化到光斑所覆盖的所有小孔的面积时, 记录到几乎是1的透射强度. Ebbesen 等的实验结 果如图 16 所示, 右上角的插图是样品的结构, 其中 小孔直径 d = 150 nm, 小孔中心间距  $a_0 = 900$  nm, 而银膜的厚度是200 nm.



图 16 银膜纳米小孔阵列的透射强度与入射光波长的关系 (改编自文献 [76])

Fig. 16. The relationship between the transmission intensity from a lattice of silver nano-holes and the wavelength of the incident beam. Adapted from Ref. [76]. 随后,对于金属表面上的单个纳米级小孔的透射-衍射问题也进行了较为系统的研究<sup>[77]</sup>.对于图17所示的样品结构,当有纳米级尺度的同心圆沟槽刻蚀在中央小孔周围时其透过率要至少大于入射光只是直接照射在光滑平面上的单个小孔时的透过率的三倍.



图 17 纳米级同心圆刻蚀金属表面上中央小孔的样品结构 (单位为 nm, 改编自文献 [77])

Fig. 17. Sample geometry with a central small hole on an etched metallic surface with concentric circular pattern. Adopted from Ref. [77].

实际上,有关单个纳米级亚波长小孔的透射-衍射问题可以简略阐述为图18. 图18(a)是 平滑金属表面上只有单个纳米级小孔,按Bethe的 衍射限制,只有非常小的光透射强度,且透过去的 光波是均匀衍射开来的. 图18(b)是在入射面一边 有纳米级花样刻蚀围绕在小孔的周围,由于SPR 及相互作用,使得透过率明显增加,但透射一边的 光波仍然是均匀衍射开来的.图18(c)则是在透射 面一边有纳米级花样刻蚀围绕在小孔的周围,使得 透射波几乎无衍射的单向传播向前.这也被称为亚 波长无衍射(sub-wavelength diffraction-free)现象, 它对于许多近场清晰成像器件的研制和应用起着 关键的作用.

当然,这里要提到的是,所谓的"超透射"是指 相对于入射光斑与其所覆盖的小孔的面积相比或 由小孔的直径和入射光波长之比而按Bethe公式 所计算的单个小孔的透射率相比,都有相当大的 甚至是几个数量级的放大. 当然, 从能量守恒出 发,不可能有绝对数值超过1的透射强度. 自从 Ebbesen 等<sup>[76]</sup>的开创性工作以来,已经有大量的 理论及实验工作围绕这个课题展开,包括讨论在各 种样品结构中可能存在的SPR和LSPR及在某些 腔体结构中所可能存在的导波模式等及其相互作 用等[78-83]. 这些工作为力求更深入全面地理解这 种光学超透射详细的物理机理做出了相应的诠释, 金属纳米样品结构中的等离子激元振荡起着本质 作用是所有工作的共识点. 在理论分析及实验研究 继续深入进行的同时,光学超透射的应用开拓也在 蓬勃开展中,尤其是在生物及化学等领域中有关灵 敏传感技术等方面 [84-89].



图 18 三种单个纳米小孔的透射-衍射现象

Fig. 18. Three cases of transmission-diffraction from a single nano-hole.

#### 4.2 负折射率

1968年, Veselago<sup>[90]</sup>在并不违背基本物理框 架的前提下,提出了如果一个材料同时具有负的 介电常数 ε 和负的磁导率 μ,则有可能形成具有真 正的负折射率光学客体的观点.这可以由图 19 及 (54)—(56)式看出 (根据能量守恒物质的介电常数 及磁导率的虚部必须都是正实数).

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2, \quad 0 < \varepsilon_2 \ll |\varepsilon_1|; \quad \mu = \mu_1 + i\mu_2, \\ 0 < \mu_2 \ll |\mu_1|; \quad n = \pm \sqrt{\varepsilon\mu};$$
(54)

$$\varepsilon_{1} > 0, \mu_{1} > 0;$$

$$n = \sqrt{(\varepsilon_{1}\mu_{1} - \varepsilon_{2}\mu_{2}) + i(\varepsilon_{1}\mu_{2} + \varepsilon_{2}\mu_{1})}$$

$$= n_{1} + in_{2}; \quad n_{1} > 0, n_{2} > 0; \quad (55)$$

$$\varepsilon_{1} < 0, \mu_{1} < 0;$$

$$n = -\sqrt{(\varepsilon_{1}\mu_{1} - \varepsilon_{2}\mu_{2}) - i(|\varepsilon_{1}|\mu_{2} + \varepsilon_{2}|\mu_{1}|)}$$

$$= -n_{1} + in_{2}; \quad n_{1} > 0, \quad n_{2} > 0, \quad (56)$$

对于一般在自然界中存在的电介质来说,其介 电常数 ε 和磁导率 μ 都是正实数.等离子体及金属 介质等由于有自由电子气,所以在一定的光频率范 围内可以具有实部为负值的复介电常数.但是,自 然界中并不存在具有实部为负值的磁导率的物质, 如图 20 所示.



图 19 折射率 *n* 与介电常数 *ε* 及磁导率 *μ* 同为正号或负号的关系

Fig. 19. The relationship between refractive index n and permittivity  $\varepsilon$  and permeability  $\mu$  with same sign (positive or negative) simultaneously.



图 20 各种物质的介电常数和磁导率 Fig. 20. The permittivity and permeability of different medium.

所以在自然界中并不存在光学折射率是负值的物质.但是,如果由相当多的尺度远小于电磁波 波长的、且具有相应不同光电性质的介质颗粒或结构组成的一种复合体,则在入射电磁波"看来"其响 应与一块具有某种"均匀"光电性质的介质是等同的.这样,就有可能想办法构建一个对于某个光频 范围具有特定光电性质(如同时具有负的介电常数 与负的磁导率,从而给出负的光学折射率等)的"人 造结构",这就是所谓的超材料(metamaterials)的 概念.

Pendry 等<sup>[91]</sup> 首先提出了由非磁导体组成的 分裂环共振器 (split ring resonator, SRR) 的概念, 如图 21 所示. 这是由两个大小不同的带有裂口 的同心的非磁导体圆环所组成. Pendry 由理论 研究指出了可以用此 SRR 在较宽的范围内调制 其有效磁导率 μeff, 甚至使其具有负值. 随后, 文 献 [92—95] 又从理论分析及实验探索等各方面尝 试用 SRR 单元和金属线结合组成超材料阵列, 并 最终在实验上实现了在微波频段的负折射率效应, 亦即超材料对该微波频段的电磁辐射同时具有负 的介电常数和负的磁导率<sup>[95]</sup>.





如上所述,超材料是要求组成它的单元及其间 距要远小于电磁波的工作波长.这对于工作于频率 范畴为GHz的微波而言,由于电磁波的波长是在 厘米范畴内,所以这些单元及其间距是可以在毫米 量级的,这还是比较容易实现的.但是,对于波长 为几百个纳米的可见光来说,单元及其间距对几十 个纳米尺度的要求,确是对这些单元的材料、制作 工艺等都是一个挑战.甚至是否还能够采用SRR 型式的单元结构,也需要重新考虑设计<sup>[96]</sup>.随着 材料科学及纳米制作工艺的不断发展,可以产生负 折射率(即在相同的电磁波波长处,同时具有负的 介电常数和负的磁导率)的超材料的工作波长逐步 地从微波(GHz)<sup>[91]</sup>、太赫兹(THz)等<sup>[97]</sup>电磁波段, 发展到红外<sup>[98–101]</sup>及最近到可见光波段<sup>[102–109]</sup>.

对于负折射率介质而言,正如Veselago<sup>[90]</sup>所 预言的,如果这种左手介质(left-hand medium)存 在的话,其许多光学响应和行为都不同于一般 在自然界存在的右手介质(right-hand materials), 见图 22 所示.显然,在左手介质中Poynting 矢量 和相速度具有相反的方向,使得Doppler移动和 Cherenkov辐射都产生了反转.



图 22 右手介质和左手介质的电场、磁场、波矢及 Poynting 矢量之间的关系

Fig. 22. The relationship between electric field, magnetic field, wave vector and Poynting vector of lefthand and right-hand medium. 在光频范围内负折射率介质的实现, 颠覆了 许多常规的光学规律, 因而具有许多新奇的应用. 尤其是在突破衍射极限的、具有极高光学分辨率 的超透镜 (super lens) 方面的开拓工作中<sup>[110]</sup>, 如 图 23 所示.



图 23 具有负折射率的平板型超透镜 Fig. 23. The scheme of a planner super lens with negative refractive index.

#### 4.3 变换光学——折射率工程和光学斗篷

2006年, Pendry等<sup>[111]</sup>和 Leonhardt<sup>[112]</sup>同时 在《科学》上撰文指出,可以利用坐标空间变换的方 法设计空间的光学参数分布特性,使电磁波或光线 沿着满足变换条件所确定的路径传播,如图 24 所 示.这种方法被称为变换光学(transformation optics),并很快被推广用于设计具有各种光学性质的 人工(超材料)材料或器件,即所谓的折射率工程 (index engineering).



图 24 变换光学中利用空间坐标变换描述光线路径变化 示意图

Fig. 24. The scheme of varying beam path described by alternating space frame in transformation optics.

从原则上讲,人工超材料可以在一定的范围内 提供几乎任意数值的光学参量.这样,按照我们所 需要的(光)电磁场在空间的传播路径或分布,可由 变换光学的方法反推出所需要的光学参量在空间 的分布.如果我们有合适的材料和工艺手段在空间 各处按需要制备出具有相应的光学参量的超材料, 那么当光电磁场辐射到我们所"制作"的空间时,我 们所需要的该光电磁场在空间的分布将会被复制 出来.这样,光学超材料的概念,材料及制作工艺 加上变换光学的支持,将会使我们有能力在原则上 控制光电磁场在空间的任意传输及分布.这将为古 老的光学开辟出无限多的令人向往的崭新领域.其 中最让人感兴趣的一个领域就是光学斗篷 (optical cloak),如图 25 所示.



图 25 二维 (a) 和三维 (b) 光学斗篷的原理示意图 Fig. 25. The scheme of the optical cloak with (a) two and (b) three dimensions.

当然,在传输光学设计及计算支持下,去得到 一个所需要的超材料的空间分布是一回事,具体实 现一个在现实空间的光学隐身斗篷则是另一个并 非容易应对的挑战.一般说来,在光线路径越是剧 烈变化的区域,越是要求此地的光学参量取极端 值,甚至是变化强烈的各向异性,尤其是对于三维 的光学斗篷来说.此时,往往三维变换光学的坐标 变换被用于去校正(各向异性)介电张量和磁导率 张量的分布.

自 Pendry 等<sup>[11]</sup>和 Leonhardt<sup>[112]</sup>由不尽相同的数学方法所奠定的变换光学的原理及超材料的制作提出了光学斗篷的概念后, Schurig等<sup>[113]</sup>首先在微波领域实现了实验上的突破.发展到最近,已经在微波波段范畴内制作出了压制散射的只有微米级厚度的隐身斗篷<sup>[114]</sup>.如前所述,由于超材料的空间尺度的问题,直到最近才在光谱的近红外及可见光波段实现了光学隐身斗篷的实验验证工作,并使三维器件具有较大的光谱响应带宽和较大的适用角度<sup>[115–118]</sup>.

## 4.4 表面增强拉曼散射(surface enhanced Raman scattering, SERS)

如图 26 所示,光电磁波可以在金属纳米颗粒

上激发起LSPR,从而使得在颗粒表面某处产生局 部的电场增强.如果金属纳米颗粒组成阵列,那么 在适当的点阵排布下,颗粒之间的间隙会出现更强 的电场增强,形成所谓的"热点".在这些"热点"处, 就会对某些强烈依赖于电场的效应产生极大的增 强,如拉曼散射等.SERS实际上就是把要探测的 分子吸附在粗糙的金属表面或纳米尺度刻蚀的金 属结构上,利用这些金属纳米结构的LSPR及其耦 合所产生的局域强烈电场增强去激励并大幅度放 大本来十分微弱的正常拉曼散射信号.



图 26 金属纳米颗粒及其点阵由 LSPR 所产生的局部电场增强

Fig. 26. The local electric field enhancement created by LSPR from a metallic nano-particle or its lattice.

拉曼散射的基本物理机理如图 27 所示.如果 激射光频率和纳米颗粒的金属材质选择得当(如 金、银等对于可见光波段),而拉曼散射的光谱位移 又比较小(使激射光和拉曼散射光皆位于金属纳米 颗粒的LSPR频率附近),那么最终的拉曼散射光 强度将会受到入射激光及拉曼散射光的两次表面 增强的迭加,从而与入射光强的四次方成正比,即  $\propto E^{4}$ <sup>[119]</sup>.这样SERS 相对于无表面增强的普通拉 曼散射的信号将会有最大可达10<sup>14</sup>—10<sup>15</sup>的放大, 进而大幅度地拓展了SERS在化学、生物等领域中 微弱信号探测的应用,使其进入了可以达到"单分 子"检测的水平<sup>[120-122]</sup>.



Fig. 27. The fundamental mechanism of Raman scattering.

用银纳米棒所制备的 SERS 基板可以用于检测低丰度生物分子的存在,因此也能用于探测体液中的蛋白质<sup>[123-125]</sup>.分析纳米尺度混合物中组分的能力,使得 SERS 基板可以被应用于环境分析、药物制备、材料科学、法医学、药品检测、食品质量分析等方面<sup>[126]</sup>.

#### 4.5 广义光束传播及控制

## 4.5.1 相位不连续的光反射及折射——普适 反射和折射定律<sup>[127]</sup>

如果一束光(平面波)照射到两个折射率各为  $n_i 和 n_t$ 的电介质的界面上,那么它们的反射及折 射将会遵从熟知的Snell定律.但这只是对此界面 不会对在其上面传播的平面电磁波产生附加的相 位突变的情况才是正确的.如果一个平面电磁波 沿此界面传播 dx 的距离后又得到附加的相位突 变 d $\phi$  (图 28),显然存在如(57)式所示的相位匹配 关系,并从中得到如(58)式所示的普适的Snell反 射/折射定律,

$$\left[ k_0 n_i \sin\left(\theta_i\right) dx + (\phi + d\phi) \right]$$
  
-  $\left[ k_0 n_t \sin\left(\theta_t\right) dx + \phi \right] = 0,$  (57)  
 $n_t \sin\left(\theta_t\right) - n_i \sin\left(\theta_i\right) = \frac{\lambda_0}{2\pi} \frac{d\phi}{dx},$  (58)

式中 $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ .显然,如果 d $\phi = 0$ ,则(58)式即 回归到一般熟知的 Snell 定律.



图 28 带有相位突变界面的平面电磁波反射及折射的光 程示意图 (改编自文献 [127])

Fig. 28. The optical distance from the reflection and refraction of planar electromagnetic wave propagating along a boundary with phase disruption. Adapted from Ref. [127].



图 29 (a) 样品表面的扫描电镜照片; (b) 在 *y* 偏振光 (电场垂直于入射面) 激励下的实验安排简图 (改编自文献 [127]) Fig. 29. (a) Scanning electron microscope photo of the sample surface; (b) the experimental set-up for a *y*-polarization exciting beam (electric field is normal to the incident plane). Adapted from Ref. [127].

当然,两个介质的界面是人工制作的以引进 在光程中的相位突变. φ和 φ + dφ 是穿过界面的 两束光(蓝的和红的)路径的相位移动. 图 29 (a) 是 在硅片上制作了金的微纳花样结构的实验样品的 电镜照片,而图 29 (b)则是实验结果的简图. 通过 改变金的微纳花样构成(从而变化了相位突变 dφ), 则可以得到各种不同情况的反常反射及折射.

### 4.5.2 通过纳米尺度吸收片的弱光-弱光 相互控制<sup>[128]</sup>

按照 Huygens 原理,两束光在空间相遇后,将 不会有任何相互影响仍按各自原来的性质及方向 传播.因此用一束光来控制另一束光是不可能的. 这一限制只有在强激光及非线性介质出现以后,才 被打破.强激光可以改变它所通过的非线性电介质 的介电性质,因此使得此时通过此介质的另一束光 受到调制.即所谓的强光-强光相互控制和强光控 制(调制)弱光,但前提条件是必需有强激光和非线 性光学材料同时存在.最近,Zhang等<sup>[128]</sup>提出了 一个不借用强激光及非线性介质来实现弱光-弱光 相互控制的方法.该方法的原理如图 30 所示.

众所周知,当两束具有相同频率和强度的平面 波对向传播相遇时,彼此相干在其相遇空间形成驻 波.当一片厚度远小于平面波波长的超薄高吸收 薄膜插入此驻波的波节处时,由于空间此处的光电 场强度为零,所以没有任何吸收现象发生,两束光 将不受任何影响的各自向前传输,如图 30 (a)所示. 但是,若将此薄膜插入驻波的波腹处时,则会对此 处的光电场产生几乎全吸收,造成每一束光都被完 全吸收而止于此的现象,如图 30 (b)所示.这样,只 需调整其中一束光的相位或强度,就会控制另一束 光在空间的传输状态.这就实现了不用强光和非线 性光学介质的弱光-弱光相互控制.



图 30 弱光-弱光相互控制的原理示意图(改编自文 献[128])

Fig. 30. Scheme of the effects of weak beams controlling each other. Adapted from Ref. [128].

要最佳化调制效率,此薄膜应该能够吸收通过 它的每一个单光束的一半能量.这样,当信号A被 变化光束B的相位所调制时,100%的光-光调制可 以实现;而当由变化光束B的强度所调制时,则可 实现对信号A的50%的调制效果.所以,要实现完 全的弱光-弱光调制效果,对每一束通过它的光束

具有50%的能量吸收能力的超薄薄膜是关键所在. 按照光与介质相互作用的基础原理,对于一个无限 薄的介质薄膜,最多只能吸收投射到它上面的光束 的一半能量[129,130](这正好满足上述对完全调制的 需要). 但是, 对于一个具有平滑界面的金属薄膜来 说,50%的吸收水平是很难实现的.在大多数的光 学频段, 输入光能量将会被反射回去或传输过去. 然而, 最近的研究证实, 在光谱的光学波段, 超薄 的具有纳米刻蚀结构的金属薄膜确可以达到对所 涉及波长的大约50%吸收的目标. 这种亚波长尺 度周期结构的超薄金属膜被称作"平面等离子激元 超材料"(planar plasmonic metamaterials, PPM). 图 31 所示为文献 [128] 所制作的 PPM 样品. 它是 由厚度为50 nm 的金膜制成,工作在He-Ne激光波 长(632.8 nm), 其厚度只是波长的1/13, 显然满足 上述的需要,从而实现了许多弱光-弱光控制的实 验研究.



图 31 一种用于弱光-弱光控制的 PPM 薄膜样品 (改编 自文献 [128])

Fig. 31. One of the PPM thin film sample for weak beams controling each other. Adapted from Ref. [128].

这种材料和技术可能被用于传感器、可变衰减器、特别的光相干滤波片以及太赫兹波段的脉冲回 复器等技术领域中.

## 4.6 表面等离子激元的受激辐射放大 (surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation, Spaser)

Spacer 是光的受激辐射放大 (laser-light amplification by stimulated emission of radiation) 在 纳米等离子激元领域的对应物.与一般的激光器相 对比,在 Spaser 中等离子激元放大取代了激光器 中的光放大,而其金属纳米颗粒则起着激光器中的 谐振腔的作用 (纳米量级的谐振腔! 而在激光器中 谐振腔至少要不短于半个光波长,甚至更长). 但是

与激光器类似的是,在Spacer中的放大机理的能量 来源仍然是由外部激励的活性(放大)介质.当然, 激励(光)场的频率可以完全不同于Spacer的运转 频率.Bergman和Stockman<sup>[131]</sup>首先在2003年描 述了存在并运转Spacer的可能性.而具有如此功 能的器件则于2009年被首次宣布研制出来<sup>[132]</sup>.其 基本工作原理如图32所示.



图 32 表面等离子激元受激辐射放大的工作原理简 图 (改编自为文献 [132]) Fig. 32. The schematic diagram of Spaser. Adapted from Ref. [132].

在Spaser的环境中,作为活性介质的染料分子 被外界激励到高能态后首先经过无辐射跃迁到激 子(exciton)态.在随后的两条能量转移路径中,经 无辐射能量转移而激发LSPR的概率要大于经辐 射衰减发射光子的概率几个数量级.LSPR模的本 地场增强又激励增益介质到激子态,从而形成正反 馈机理而最终实现等离子激元的受激辐射放大,如 图 33 所示<sup>[131]</sup>.



图 33 Spaser 的正反馈机理示意图 (改编自文献 [131]) Fig. 33. The scheme of the positive feedback of Spaser. Adapted from Ref. [131].

Spaser 之所以能和激光器类似产生LSPR的 受激辐射放大是因为它们的物理本性是相近的. 首先,LSPR像光子一样,都是具有自旋的玻色子 (Bosons).第二,LSPR也是电中性的.第三,LSPR 彼此之间只有非常微弱的相互作用.因此,LSPR 可以被受激发射,以大量个体聚集在一个模中,这 就是激光器和Spaser的物理本质相通所在<sup>[133]</sup>.

图 34 给出了一个由 Spaser 最终实现输出光放 大的例子. 从图 34 可以看出,随着外界激励功率的 加大,输出的激光强度急剧增长,这实际上就是一 个纳米激光器 (nanolaser)<sup>[134]</sup>.



图 34 由 Spaser 所产生的纳米激光 (改编自文献 [134]) Fig. 34. The nano-laser created by Spaser. Adapted from Ref. [134].

Spaser可以实际产生相干LSPR的能力,提供 了用它来制备光子超材料的新机会以及发展新的 纳米制作工艺的广阔前景.同时,也使得能够补偿 LSPR传播损耗的主动纳米等离子激元学(active nanoplamonics)技术成为可能<sup>[135]</sup>.这使得Spaser 已成为纳米等离子激元共振领域的一个蓬勃发展 的新热点<sup>[136]</sup>.

致力于将光能量集中于一个亚波长维度的区域(特别是在几十个纳米内)的现象及响应,纳米 光子学现在正处于一个爆炸式增长的时期,几乎 每天都不断有新的概念、发展及令人振奋的结果 出现在各种文献中.本节所涉及的课题只是在其 浩瀚展开的广阔领域中几个较为典型的例子,以 说明近代纳米光子学,尤期是在纳米等离子激元 学(nanoplasmonics)领域对传统光学的惊异突破 而已.

同时,在这里还要进一步强调的是,近代纳米 光子学中的纳米等离子激元学的崛起主要得益于 以下三方面. 1) 物理概念的突破上.光学表面波实际上是 作为电磁振荡的光量子 (photon) 和金属中自由电 子气在光电场驱动下的机械振荡形成的量子 (plasmon) 所生成的复合场量子——SPP 的电磁表现形 式.这是两个量子之间的一种强扰动耦合,其行为 自然是完全不同于只来自光子振荡的平面光电磁 波,从而突破了对于平面电磁波在介质中转播的许 多限制.

2)近代纳米制备技术的迅猛发展——电子束刻蚀、聚焦离子束刻蚀及(胶体)化学刻蚀等奠定了样品制备的物质基础.

3) 电磁波与物质相互作用的模拟软件 (FDTD, HFSS 及 COMSOL Multiphysics 等)的深入开发, 为本领域研究的新方案设计及新器件研发等提 供了强有力的工具.

另外, 正如前面所述, LSPR的一个突出的优 越之处在于, 它的响应不仅仅只取决于组成纳米颗 粒的金属介质和其周围环境介质的光学参数, 而 且还与金属颗粒的大小、形状及与其他颗粒组成 的阵列的结构参数息息相关. 这就提供了对其响 应进行广泛调制的自由度, 随之也就产生了对超 材料的所有相关参数进行时空动态调制的迫切要 求. 显然, 可调制的纳米等离子激元学 (tuneable nanoplasmonics) 器件的无限潜力将会为本领域研 究及应用的继续深入展现出更加色彩斑斓的绚丽 前景.

5 可调制纳米等离子激元超材料 (tuneable nanoplasmonic metamaterials)

正如前所述,纳米等离子激元学作为一个学科领域及实际应用的进一步发展,主要取决于它所赖 以奠基的纳米超材料的两个重要方面.一是主动纳 米超材料 (active nano-metamaterials),另一个是 可调制纳米超材料 (tuneable nano-metamaterials). 前一个主要是解决在纳米等离子激元学器件中主 要由金属介质部分所引起的传输损耗问题,目前仍 然集中于用 Spaser 所产生的来自外界激励能量补 偿来解决,如上节所简述.后一个,则主要是利用 LSPR(阵列)的材料及结构参数对外界输入电磁场 的响应非常敏感的优点,开发可动态调制的纳米超 材料,进而极大地拓展相应器件的动态应用范围. 这两个领域已经迅速地发展成为当前纳米等离子激元学的两个重要研究前沿<sup>[137]</sup>.本节主要是简单地介绍一些将液晶材料应用于可调制纳米超材料研究前沿的一些进展.

尽管在早期的工作中,有一些材料被用于由外部的电场或磁场来调制组成阵列的颗粒的间隙,从而达到调制超材料结构参数的目的,如某些半导体及铁磁材料等<sup>[138,139]</sup>.但是,液晶材料还是比较好用及常用的调制材料,这是由液晶材料本身的特点决定的.因为对于光学调制来说,不管是调制频率范围,还是调制相位移动,对于超材料本身都是要调制它的光程响应,亦即折射率和传播距离的乘积.由于液晶作为物质的第四态,具有既是液体又是各向异性晶体的特点.这使得液晶除了易于与其他相应介质构成纳米级超材料之外,同时又极易在外界动态激励(电场、磁场及温度等)的影响下改变其折射率响应和空间形态.因此使得液晶成为较为理想的调制材料<sup>[140-144]</sup>.

## 5.1 由热致向列相液晶 (nematic liquid crystals) 参与的调制

### 5.1.1 热致向列相液晶指向矢对外场的响应 及其光学效应

热致向列相液晶在光学效应上相当于一个单 轴各向异性晶体.如图 35 所示,其光轴 N 的方向 就是该液晶的分子指向矢的平均指向,所以,液晶 的正常折射率 n<sub>o</sub> 垂直于其光轴,而反常折射率 n<sub>e</sub> 则与光轴平行.这样,随着入射光线的方向及其偏 振取向的变化,液晶可以给出介于 n<sub>e</sub> 和 n<sub>o</sub>之间的 不同的有效折射率 n'<sub>o</sub>.



图 35 外电场和向列相液晶指向矢的示意图 Fig. 35. The external electric field and the director of nematic liquid crystals.

由于向列相液晶的光轴指向可以随着外加电 场的变化在空间调制,所以也就相当于给出了可调 制的有效折射率.如果在液晶盒的输入及输出处皆 配置适当的偏振片,那么就可以由改变外加电场的 大小来调制液晶取向矢的空间配置,从而达到调制 输出光强的目的,如图 36 所示.这就是液晶显示器 的基本工作原理.利用液晶对超材料进行空间折射 率分布的调制也是基于这个原理.



图 36 液晶指向矢偏转的电光效应

Fig. 36. Electro-optics effects of the deviation of liquid crystal directors.

### 5.1.2 由电驱动向列相液晶调制的纳米 等离子激元器件

根据上述的调制原理,或将向列相液晶掺入纳 米结构的超材料中,使其成为超材料的一部分,或 将液晶层置于纳米超材料的一侧,形成超材料的环 境的一部分.利用纳米超材料的光学响应非常敏 感于其中或其环境的折射率(分布)的变化的特点, 而向列相液晶的空间指向矢分布又非常敏感地随 外界施加电压变化的优点,组成了各种电驱动向列 相液晶的可调制纳米等离子激元器件<sup>[145–148]</sup>.有 些器件甚至利用了双频液晶,即液晶的正常和反常 折射率的相对大小随对其所施加的驱动电场的频 率变化而翻转,来制作具有更独特响应的调制器 件<sup>[149,150]</sup>.有些综述工作已经较为详细地介绍了 这方面的一些进展<sup>[151,152]</sup>.

作为一个例子, 在这简单地介绍一个亚波长 超材料单元能够完全吸收入射电磁波能量的功能. 在相当宽的电磁波谱区域内, 都已经分别在实验 上实现了这种功能<sup>[153–155]</sup>. 由超材料实现这种功 能的关键之处在于, 能够制造出具有特别的介电 常数 $\varepsilon(\omega)$ 和磁导率 $\mu(\omega)$ 的材料, 以使得超材料的 光学阻抗  $Z(\omega) = \sqrt{\mu(\omega)/\varepsilon(\omega)}$  与自由空间的相匹 配,从而生成零反射.超材料的共振本性产生了很 大的电场增强,主要由介电损耗完全耗散了入射的 能量<sup>[156,157]</sup>.尽管,适当配置的超材料可以实现这 种全吸收的功能,但是由于其共振的本性,效果往 往局限于一个非常窄小的带宽之内,所以发展宽带 调制能力对于器件的实际应用来讲是非常必要的. 图 37 是一个等离子激元器件基本结构原理的示意 图<sup>[158]</sup>,它由电驱动液晶宽带可调制的超材料构成, 可以完全吸收入射光场的能量.





图 37 电驱动液晶调制的宽带电磁波能量全吸收等离子 激元器件原理示意图 (改编自文献 [158])

Fig. 37. Scheme of a SPP device that fully absorbs wide-band electromagnetic wave energy and is modulated by electric driving liquid crystals. Adapted from Ref. [158].

如图 37 (a) 所示, 吸收器是由两部分金属元 件所构成, 中间用电介质垫片所隔开. 上层金属 元件是按计算设计要求刻制成相应的结构花样, 以增强对输入电磁波的耦合吸收, 其具体尺寸如 图 37 (b) 所示:  $a = 50 \ \mu m$ ,  $c = 20 \ \mu m$ ,  $d = 16 \ \mu m$ ,  $w = w2 = 4.5 \ \mu m$ ,  $w3 = 5 \ \mu m$ , 下层则是平滑的金 属基片. 我们知道, 一般天然的材质对电磁波的磁 场部分的耦合作用是比较微弱的, 而刻制组装成各 种结构花样的超材料就是人为地增强器件与这磁 场部分的耦合作用. 变化金属层的结构花样或其周 围的介电环境, 就能够调制有效的材料响应参数, 从而达到几乎在任何所需要的频段实现光学阻抗 匹配及增强吸收的目的<sup>[159]</sup>.

为达到调制的目的,液晶5CB (4'-n-pentyl-4cyanobiphenyl) 被淀积在器件的顶部并让其完全充 分地浸入由电介质垫片所支撑隔开的上下金属层 之间的空腔内. 5CB在常温下是在其向列相,即 使在THz频段也有着较大的双折射. 因此,在加 于上下层金属介质之间的偏置电压的驱动下(如 图 37 (d)所示),其指向矢按电场方向取向偏转(如 图 37 (c)所示),从而调制了结构中金属腔中的介质 环境,也就调制了此全吸收器件的频率响应. 该器 件在 2.62 THz频率处实现了 30%的吸收强度调制 及 4%的带宽调制<sup>[158]</sup>.

这种电控的等离子激元共振吸收器件可以在 传感器、成像技术、能量收集及动态布景投射等科 学及技术领域有很好的应用前景.

5.1.3 由光驱动向列相液晶调制的纳米 等离子激元器件

光驱动向列相液晶调制的优点是可以无接触 的遥控,而且不需要在样品中添加透明电极等附 件<sup>[160]</sup>. 近来, 对贵金属圆环孔阵列 (annular aperture arrays, AAAs)这种等离子激元共轴纳米结构 的理论研究<sup>[161,162]</sup>和实验工作<sup>[163-166]</sup>相当多.这 是因为这种共轴纳米结构能够形成Fabry-Perot 纳 米腔来承载等离子激元导波模式,从而造成了通过 窄通带的超强的光透过,这正是彩色滤波器的特征 要求.实验结果已经证实这种AAA结构比起具有 相同的开口面积的简单的圆孔阵列有着高得多的 峰值透过率<sup>[167]</sup>,而且,最近已用这种共轴的AAA 结构,通过控制孔径的大小<sup>[168]</sup>或深度<sup>[169]</sup>制成了 各种彩色滤光器. 但是这仍然是一些被动器件, 一 旦制成后就不能动态地加以调制. 所以对于实用目 的而言,发展一种可以随时动态调制的以AAA结 构为基础的彩色滤光片是非常需要的. 如前所述, 显然液晶材料应该是一种比较理想的调制材料.

最近,实验上一种由光控制液晶实时调制的 以共轴AAA纳米结构为基础的彩色滤光片被提 出<sup>[170]</sup>.图 38 是这种纳米彩色滤光片的样品结构 及用于光谱测量的实验装置工作原理简图.等离 子激元彩色滤光片是由金制成的AAA结构及覆于 其上的光敏液晶所组成,在紫外光的照射下光敏的 液晶分子可以在反式(类棒状形)和顺式(弯曲形) 分子形式之间可逆性的光异构化,从而干扰了液晶 分子的本地序状态——从向列相到各向同相,影响 了探测光的透过程度,使系统变成可光学动态调 制的.



图 38 光驱动向列相液晶调制的纳米结构彩色滤光片原理简图 (改编自文献 [170]) Fig. 38. The scheme of nano-structured colour filter modulated by optical driving nematic liquid crystals. Adapted from Ref. [170].

图 39 则显示了所测量的在光敏液晶中的 BMAB(4-butyl-4-methyoxyazobenzene)反式及顺 式异构体的吸收谱. 从图 39 可以看出,其反 式-异构体的吸收带在紫外的 350 nm 附近,而 顺式-异构体的吸收峰则主要在可见的 450 nm 处. 反式-异构体是热稳定的基态,能够由吸 收紫外光转换到顺式-异构体. 在可见光照 射或热异构化下,顺式-异构体可以返回到反 式-异构体的形式,这就使得彩色滤光片具有高 度的翻转及可重复性. 这样的光驱动的等离子激元 彩色滤光片在袖珍显示系统和全光学信息处理方 面具有非常广阔的应用前景.



图 39 在紫外光照射下 BMAB 的反-顺异构化及其化学 结构 (改编自文献 [170])

Fig. 39. Anti- and cis-isomerization and molecular structure of the BNAB under UV radiation. Adapted from Ref. [170].

#### 5.1.4 由热致向列相液晶调制的微波器件

液晶在非常宽广的波谱区段内都有着相当的 光学各向异性,这不仅在包括红外、可见及紫外等 光学频区,而且也扩展到远红外、太赫兹及微波等 电磁波谱区段.所以在微波范围内液晶同样可以被 用来调制相应的等离子激元器件.只不过由于微波 的波长在厘米范畴内,所以其等效于可见光的纳米 器件尺度,实际上将是在100 μm 左右.

首先开发研究了一种用液晶调制的等离子 激元微波频率选择器<sup>[171]</sup>,其基本器件结构如 图 40 (a) 所示.器件是由厚度为1 mm的铝片堆 积而成的,铝片之间的间隙为75 μm,由有机薄膜 垫片条在相邻铝片两端支撑.铝片之间相对应的两 个表面被旋涂以聚亚酰胺 (polyimade)并按图示摩 擦方向摩擦,以使吸入间隙的液晶 (E7) 按此方向 水平锚泊.电路安排是使得相邻铝片都同时被施以 相同的可调制电压 (如图 40 (a) 所示),以使在所有 间隙中的液晶指向矢都能在空间同步取向排列.

这种微波选频器的工作原理如图 40 (b) 所示. 由于被选频的微波的频率是在 50.0—75.0 GHz 之 间,即波长是在 40—60 mm之间,这实际上远远大 于铝片之间狭缝的间隙 (75 μm) 和每个铝片的厚 度 (1 mm).所以上述器件对于被选频的微波来说, 是标准的纳米等离子激元共振器件.垂直于铝片 间隙内壁偏振的入射微波,在此间隙的两个铝-液 晶界面上激发起等离子激元表面波.由于铝对于 微波波段的电磁振荡的介电常数具有绝对值非常 大的负实部,这两个在腔内传播的表面波在铝片内 只有非常短的衰减长度,但在腔内液晶处有很慢的 衰减,其相互迭加就形成了一个腔内的准平面波. 此准平面波在腔内的来回传播相干,就形成了类 Fabry-Perot效应,即取决于腔内微波偏振方向的 液晶的折射率,只有某些特定频率的微波才能相干 相长地传播出去. 而腔内液晶指向矢的空间分布 (偏振方向的有效折射率)又受到外界施加电场的 调制, 这就使得微波的透过波长通过液晶受到外界 施加电场的调制而被选频. 图 41 (a) 是该种微波选频器的实验结果, 即微波的透过率与其频率及所施加的外界电压的关系, 选频效果是明显的.



图 40 液晶调制的微波频率选择器的 (a) 器件结构及 (b) 工作原理简图 (图 (a) 改编自文献 [171]) Fig. 40. Scheme of (a) the device structure and (b) working principle of microwave frequency selector modulated by liquid crystals. Panel (a) is adapted from Ref. [171].



图 41 (a) 液晶调制微波选频器的实验结果及 (b) 液晶有效折射率与外加电压的关系 (改编自文献 [171]) Fig. 41. (a) Experimental results of microwave frequency selector modulated by liquid crystals and (b) the relationship between effective refractive index of the liquid crystals and external applied voltages. Adapted from Ref. [171].

由于在外界无电压施加时,液晶处于平行于腔 内壁的锚泊状态,与微波偏振方向相应的是其正常 折射率 $n_o$ ,而在高电压施加时液晶则处于垂直于 腔壁的锚泊状态,与微波偏振方向相应的则是其 反常折射率 $n_e$ ,所以由此可以得到液晶在此微波 频率下的双折射.对于E7来说,由实验数据得到  $n_o = 1.65 \pm 0.01 \ (\Delta n \approx 0.13).$ 

实际上,由文献[171]可以得到一个极其简易 的测量微小量物质在微波范畴的折射率的实验手 段:只用一对金属片形成一个几十微米的缝隙腔 体,充入或夹入待测物质,不管是片状或粉末状固 体,亦或液体甚至气体,只要能形成封闭的测量腔; 然后,把此样品结构塞入一个由微波强吸收介质 围绕的小狭缝中,就可以进行相应的光学测量<sup>[172]</sup>. 当然,其工作原理仍然是单缝等离子激元共振所 产生的类Fabry-Perot效应<sup>[173]</sup>.其实,由于微波对 金属的穿透深度极浅,不必用全金属片来构成样 品腔,只要使用适当的玻璃片等材质,在其内表面 镀上一层相当厚度的金属膜就可以<sup>[174]</sup>.按此原 理,也曾用一个由71片1mm厚的铝片堆积成的液 晶腔集合体(分成7组,每组外加电压可以以相同 的方式渐变)组成了一个液晶调制的相位光栅<sup>[175]</sup>. 许多类似的工作在综述文献[176]中有所介绍.

当然,电磁波的太赫兹(THz)频段也是一个近 来非常活跃和蓬勃发展中的研究领域.液晶调制 的等离子激元共振器件在太赫兹范畴内的研发和 应用也是近代纳米光子学中一个非常突出的研究前沿.限于篇幅,本综述不在此处进一步展开,有兴趣的读者可以参见最近发表的一些工作,如文献[177,178]及其引述.

## 5.2 由液晶弹性体(liquid crystal elastomers)参与的调制

### 5.2.1 液晶弹性体的调制特性

液晶弹性体是一种杂交的物质形态,它把液晶 的取向有序性跟聚合物网络成分中的弹性结合起 来,形成了一种单一的形态.外界驱动(热、电等) 的激励,主要引起液晶弹性体所占据的空间尺度产 生明显的变化<sup>[179]</sup>,从而由器件结构空间尺度的改 变调制了组成器件物质的光学参量,以达到调制器 件的光学响应的目的.

# 5.2.2 热调制的向列相液晶弹性体 (nematic liquid crystal elastomer)

如图 42 (a) 所示, 液晶的向列相 (N) 态与聚合物网络的类橡胶 (R) 弹性态结合在一起, 形成了热调制的向列相液晶弹性体.在外界温度升高后, 则液晶由占据空间尺度较大的向列相过渡到尺度较小的各向同性相, 造成了液晶弹性体收缩的结果, 如图 42 (b) 所示.



图 42 热调制的液晶弹性体的工作原理简图 Fig. 42. Scheme of the working principle of liquid crystal elastomer modulated by temperature.

这种液晶弹性体的体积变化尺度比较大,但是 由于是靠温度的变化来驱动的,所以空间尺度的变 化及恢复速度都较慢.不过提高其热动响应速度的 工作也正在努力进行中<sup>[180]</sup>.

## 5.2.3 电调制的铁电液晶弹性体 (ferroelectric liquid crystal elastomer)

由近晶C\*相铁电液晶和近晶C\*相铁电聚合物网络所组成的铁电液晶弹性体显示了非常独特的与压电效应相似的电-动特性<sup>[181]</sup>,如图43所示.



图 43 电调制的铁电液晶弹性体工作原理简图 Fig. 43. Scheme of the working principle of ferroelectric liquid crystal elastomer modulated by electricity.

由于近晶C\*相铁电液晶分子构型的空间不对称性,使其具有自发的电偶极矩(而向列相液晶只是在外界电场激励之下,才会产生受激电偶极矩),故可与外界激励电场产生强烈耦合及迅速响应,从而快速地改变分子的空间取向.这种分子空间取向的改变牵动了连接它们的聚合物网络,并较为迅速地带动这种弹性体的空间尺度发生变化,如图43所示.所以,铁电液晶弹性体有响应速度快的优点,但相对而言它的调制幅度较小.

## 5.2.4 电热驱动液晶弹性体的结构选色器<sup>[182,183]</sup>

图44所示为一种用电热驱动液晶弹性体的结构选色器的样品制作流程.首先在玻璃基板底部涂布石墨烯层用于迅速电加热,然后均匀散布纳米量级直径的聚酯小球于玻璃基板顶面,如图44(a)所示.再盖上底面覆有PVA薄膜的玻璃基板,形成样品盒.向样品盒中注入组成液晶弹性体的液晶(MP,其分子式如图44(e)所示)及交联体的混合物,再进行聚合作用,以使进入聚酯小球堆积间隙的混合物生成需要的液晶弹性体,如图44(b)所示.移去上面的玻璃基板,并由氢氟酸洗掉聚酯小球后,最后得到由液晶弹性体交联的空洞状的纳米级光子晶体样品,如图44(c)所示.交联空洞晶体的液晶弹性体结构如图44(d)所示.



图 44 电热驱动的液晶弹性体调制的结构选色器制作流程 (改编自文献 [182]) Fig. 44. Fabrication procedure of a structured colour filter modulated by liquid crystal elastomer driven by electric-heat conversion. Adapted from Ref. [182].



图 45 电热驱动的液晶弹性体选色器调制原理简图 (改编自文献 [183]).

Fig. 45. Scheme of a colour selector modulated by liquid crystal elastomer driven by electric-heat conversion. Adapted from Ref. [183].



#### 图 46 电热驱动的液晶弹性体选色器调制结果 (改编自文献 [183])

Fig. 46. The modulated results of a colour selector modulated by liquid crystal elastomer driven by electric-heat conversion. Adapted from Ref. [183].

当加电压于石墨烯薄膜上时,迅速的电热转换 使样品的温度急剧上升,驱动液晶弹性体随之改变 其占据空间的尺度,从而引起空洞形态的变化,调 制了此光子晶体的结构参数,如图 45 所示. 图 46 (a) 和图 46 (b) 显示了这种调制器件的选 色工作结果.其中图 46 (b) 是样品用硅油处理过后 得到的, 硅油处理不但可以使导热效果更好, 而且 交联体的浓度也可降低.这就使得调制速度可以由 温度变化更快及润滑效果更好这两个因素而变得 更快,而且翻转也更顺畅.

液晶由于同时具有液态和晶态的特点,所以易 于组装,并易于在外界条件(光、电、磁及热等)的 激励下调制其平均指向矢取向及相态,即具有可流 动性的、可调制的光学各向异性(双折射)的优异性 能.因此,液晶对于纳米等离子激元共振器件的光 学调制是一个非常优异的待选材料.自20世纪末, 等离子激元共振及纳米级超材料共同掀起近代光 子学的新高潮以来,液晶参与的材料组装及器件调 制领域已经出现了大量的前沿突破,并继续呈方兴 未艾之势.本节所介绍的几个例子,只是简单地揭 示了这个领域的巨大发展潜力而已.

从应用角度来看,对于液晶参与的纳米等离子 激元共振器件调制工作的进一步发展,还有下面所 述的一些挑战需要面对和克服.

1)响应速度.一般说来,目前用于显示技术中 的向列相液晶的响应速度是在毫秒量级,在向列相 液晶弹性体中则更慢.为了满足微秒、甚至毫微秒 量级的器件需要,进一步研究开发快速响应液晶, 如双轴液晶、铁电液晶等,并使其进入实用阶段是 十分必要的.

2) 光学双折射. 应该说, 相比其他材料, 现有 液晶的光学双折射还是比较大的, 且适用于相当宽 阔的电磁谱段范畴. 但是, 对于某些领域来说, 如 传输光学、光学斗篷等, 需要更大的光学双折射, 以 适应折射率工程中对于折射率变化较剧烈空间区 域的要求. 这当然对液晶材料化学提出了挑战.

3) 锚泊材料. 要想达到理想的及充分的调制效 果, 一般说来液晶指向矢需要预先锚泊成一定的空 间分布, 这就需要相应的锚泊材料或锚泊手段, 否 则空间无序分布的液晶指向矢的预态将会使其后 的调制效果大打折扣. 开发新型的锚泊材料或手 段, 使得既能有效地预锚泊液晶分子所需要的空间 取向分布, 又能大幅度减少调制阻尼, 对于实用器 件来说是十分需要的. 另外, 做到在比较大的面积 (如至少几百个平方微米)上的较为均匀的预锚泊, 也是一个相当大的挑战.

4)驱动安排.现在正在研发使用的调制器件, 液晶材料要么是几乎无序地掺混于构成纳米级超 材料的其他介质中,要么是整体位于超材料的外 侧,作为环境物质.外界激励的调制都是对参与调 制的液晶材料整体同时起作用的.为了实现较为精 细的调制效果,空间和时间上精细及分立的调制, 类似于液晶显示器件中的TFT式的可程序化的调 制安排是需要的.

#### 6 结 论

本综述在介绍了有关纳米等离子激元这个学 科的发展脉络及其在近代纳米光子学前沿中的蓬 勃发展实例的基础上,指出了可调制纳米等离子激 元器件是其当前的研究前沿和热点所在.

在基础理论突破、样品制备技术精进及数值模 拟软件深入发展和应用需求等的强力推动下,近代 纳米光子学,尤其是其重要分支——纳米等离子激 元学获得了巨大的发展动力,在近代光学研究发展 前沿中各个领域不断突破,呈现了一片色彩斑斓的 绚丽景象.另外,具有独特特性的液晶材料在成就 了平面显示技术中的辉煌硕果并仍然继续扩展之 后,正努力寻找着它的下一个发展的着力点.本综 述评述了液晶材料正凭借其优异独特的性质在此 发展前沿中的优势及应用前景.

可调制的纳米光子学技术,例如可调制的纳米 等离子激元学等,在基础研究和应用需求的推动 下,正在成长为纳米光子学研究领域中新的热点. 作为物质第四态的液晶以其独有特异的物理、化学 等特性,尤其是在光学响应方面的诸多优势,使其 成为可调制纳米光子学领域所需材料及调控手段 的强力候选者.当然,这也为液晶材料的开发及调 控手段的开拓带来了新的强有力的挑战.本综述介 绍了上述诸方面研究的最新进展,并对于上述课题 中存在的问题及可能的继续发展方向等也进行了 相应的探讨.

#### 参考文献

- [1] Pines D 1956 Rev. Mod. Phys. 28 184
- [2] Fano U 1956 *Phys. Rev.* **103** 1202
- $[3]\$ Ritchie R H 1957 Phys. Rev.  $\mathbf{106}\ 874$
- [4] Cunningham S L, Maradudin A A, Wallis R F 1974 *Phys. Rev. B* 10 3342
- [5] Otto A 1968 Z. Physik **216** 398
- $[6]\,$ Kretschmann E, Raether H 1968 Z. Naturf. A  ${\bf 23}$  2135
- [7] Wood R E 1902 Phil. Mag. 4 396
- [8] Ritchie R H, Arakawa E T, Cowan J J, Hamm R N 1968
   *Phys. Rev. Lett.* 21 1530
- [9] Abelès F, Lopez-Rios T 1974 $Opt.\ Commun.$  11 89
- [10] Plotz G A, Simon H J, Tucciarone J M 1979 J. Opt. Soc. Am. 69 419
- [11] Sarid D 1981 Phys. Rev. Lett. 47 1927

- [12] Lévy Y, Zhang Y, Loulergue J C 1985 Opt. Commun. 56 155
- [13] Sudarkin A N, Demkovich P A 1989 Sov. Phys. Uspekhi. 34 764
- [14] Yang F Z, Bradberry G W, Sambles J R 1989 Opt. Commun. 74 1
- [15] Yang F Z, Bradberry G W, Sambles J R 1990 J. Mod. Opt. 37 993
- [16] Welford K 1991 Opt. Quantum Electron. 23 1
- [17] Yang F Z, Bradberry G W, Sambles J R 1991 Thin Solid Films 196 35
- [18] Homola J, Ctyroky J, Skalsky M, Hradilova J, Kolaravo P A 1997 Sens. Actuator. B 38–39 286
- [19] Sterkenburgh T, Franke H 1997 J. Appl. Phys. 81 1011
- [20] Shankaran D R, Gobi K V, Miura N 2007 Sens. Actuator. B 121 158
- [21] Kreibig U, Vollmer M 1995 Optical Properties of Metal Clusters (Berlin: Springer-Verlag)
- [22] Underwood S, Malvancy P 1994 Langmuir 10 3427
- [23] Malvancy P 1996 Langmuir 12 788
- [24] Bergman D J, Stockman M I 2003 Phys. Rev. Lett. 90 027402
- [25] Pendry J B, Schurig D, Smith D R 2006 Science 312 1780
- [26] Hess O, Pendry J B, Maier S A, Oulton R F, Hamm J M, Tsakmakidis K L 2012 Nat. Mater. 11 573
- [27] Born M, Wolf E (translated by Huang L T, Chen X M, Chen B Q) 1981 *Principles of Optics* (Beijing: Science Press) pp832-836 (in Chinese) [玻恩 M, 沃耳夫 E 著 (黄 乐天, 陈熙谋, 陈秉乾 译) 1981 光学原理(下册)(北京: 科 学出版社)第832-836页]
- [28] Quail J C, Rako J G, Simon H J 1983 Opt. Lett. 8 377
- [29] Craig A E, Olson G A, Sarid D 1985 Appl. Opt. 24 61
- [30] Kuwamura Y, Fukui M, Tada O 1983 J. Phys. Soc. Jpn. 52 2350
- [31] Yang F Z, Cao Z Q, Ruan L Z, Fang J X 1986 Appl. Opt. 25 3903
- [32] Booman R A, Olson G A, Sarid D 1986 Appl. Opt. 25 2729
- [33] Li G, Seshadri S R 1989 J. Appl. Phys. 67 555
- [34] Berini P 2009 Adv. Opt. Photon. 1 484
- [35] Kovacs G J 1978 J. Opt. Soc. Am. 68 1325
- [36] Yang F Z, Sambles J R, Bradberry G W 1990 *Phys. Rev.* Lett. 64 559
- [37] Bryan-Brown G P, Yang F Z, Bradberry G W, Sambles J R 1991 J. Opt. Soc. Am. B 8 765
- [38] Crook R J, Yang F Z, Sambles J R 1993 J. Opt. Soc. Am. B 10 237
- [39] Takabayashi M, Haraguchi M, Fukui M 1995 J. Opt. Soc. Am. B 12 2406
- [40] Yang F Z, Sambles J R 1997 J. Mod. Opt. 44 1155
- [41] Giannini V, Zhang Y, Forcales M, Gómez Rivas J 2008 Opt. Express 16 19674
- [42] Yang F Z, Sambles J R, Bradberry G W 1991 Phys. Rev. B 44 5855
- [43] Farias G A, Maradudin A A 1983 Phys. Rev. B 27 7093
- [44] Paulick T C 1988 J. Appl. Phys. 64 1384

- [45] Agarwal G S 1985 Phys. Rev. B 31 3534
- [46] Dutta G S, Varada G V, Agarwal G S 1987 Phys. Rev. B 36 6331
- [47] Cavalcante M G, Farias G A, Maradudin A A 1987 J. Opt. Soc. Am. B 4 1372
- [48] Yang F Z, Bradberry G W, Sambles J R 1991 Phys. Rev. Lett. 66 2030
- [49] Takabayashi M, Shiba H, Haraguchi M, Fukui M 1992
   J. Phys. Soc. Jpn. 61 2550
- [50] Wu Z C, Arakawa E T, Inagaki T, Thundat T, Schowalter L J 1994 Phys. Rev. B 49 7782
- [51] Maxwell Garnett J C 1904 Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 203 385
- [52] Mie G 1908 Ann. Phys. (Weinheim, Ger.) 25 377
- [53] Mayer K M, Hafner J H 2011 Chem. Rev. 111 3828
- [54] Bohren C F, Huffman D R 1998 Absorption and Scattering of Light by Small Particles (2nd Ed.)(New York: Wiley-Interscience)
- [55] Kreibig U, Vollmer M 1995 Optical Properties of Metal Clusters (Berlin: Springer-Verlag)
- [56] Kelly K L, Coronado E, Zhao L, Schatz G C 2003 J. Phys. Chem. B 107 668
- [57] Anderson L J E, Mayer K M, Fraleigh R D, Yang Y, Lee S, Hafner J H 2010 J. Phys. Chem. C 114 11127
- [58] Bohren C F, Huffman D R 1983 Absorption and Scattering of Light by Small Particles (New York: Wiley) 530
- [59] Link S, El-Sayed M A 1999 J. Phys. Chem. B 103 8410
- [60] Purcell E M, Pennypacker C R 1973 Astrophys 186 705
- [61] Ruppin R 1982 Phys. Rev. B 26 3440
- [62] Pinchuk A, Kalsin A, Kowalczuk B, Schatz G, Grzybowski B 2007 J. Phys. Chem. C 111 11816
- [63] Gerardy J M, Ausloos M 1982 Phys. Rev. B 25 4204
- [64] Claro F 1984 Phys. Rev. B **30** 4989
- [65] Rojas R, Claro F 1986 Phys. Rev. B 34 3730
- [66] Olivares I, Rojas R, Claro F 1987 Phys. Rev. B 35 2453
- [67] Chergui M, Melikian A, Minassian H 2009 J. Phys. Chem. C 113 6463
- [68] Draine B T, Flatau P J 1994 J. Opt. Soc. Am. A 11 1491
- [69] Jensen T R, Kelly K L, Lazarides A, Schatz G C 1999 J. Cluster Sci. 10 295
- [70] Yang W, Schatz G C, Van Duyne R P 1995 J. Chem. Phys. 103 869
- [71] Novotny L, Bian R X, Xie X S 1997 Phys. Rev. Lett. 79 645
- [72] Bian R X, Dunn R C, Xie X S, Leung P T 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 4772
- [73] Taflove A 1995 Computational Electrodynamics: the Finite-Difference Time Domain Method (Boston: Artech House)
- [74] Abbe E 1873 Archiv für Mikroskopische Anatomie 9 413
- [75] Bethe H 1944 Phys. Rev. 66 163
- [76] Ebbesen T W, Lezec H J, Ghaemi H F, Thio T, Wolff P A 1998 Nature 391 667
- [77] Thio T, Pellerin K M, Linke R A, Lezec H J, Ebbesen T W 2001 Opt. Lett. 26 1972
- [78] Mrejen M, Israel A, Taha H, Palchan M, Lewis A 2007 Opt. Express 15 9129

- [79] Beruete M, Sorolla M, Campillo I, Dolado J S, Martín-Moreno L, Bravo-Abad J, García-Vidal F J 2005 IEEE Trans. Antenn. Propag. 53 1897
- [80] Martín-Moreno L, García-Vidal F J, Lezec H J, Pellerin K M, Thio T, Pendry J B, Ebbesen T W 2001 Phys. Rev. Lett. 86 1114
- [81] Maqsood M W, Mehfuz R, Chau K J 2010 Opt. Express
   18 21669
- [82] Beruete M, Sorolla M, Campillo I 2006 Opt. Express 14 5445
- [83] Wang Y, Qin Y, Zhang Z 2014 Plasmonics 9 203
- [84] De Leebeeck A, Kumar L K S, de Lange V, Sinton D, Gordon R, Brolo A G 2007 Anal. Chem. 79 4094
- [85] Brolo A G, Gordon R, Kavanagh K L 2008 Acc. Chem. Res. 41 1049
- [86] Yao J M, Stewart M E, Maria J, Lee T W, Gray S K, Rogers J A, Nuzzo R G 2008 Angewandte Chemie-International Edition 47 5013
- [87] Yang J C, Ji J, Hogle J M, Larson D N 2009 Biosens Bioelectron 24 2334
- [88] Ji J, O'Connell J G, Carter D J D, Larson D N 2008 Anal. Chem. 80 2491
- [89] Yang J C, Ji J, Hogle J M, Larson D N 2008 Nano Lett.
   8 2718
- [90] Vesalago V G 1968 Sov. Phys. 10 509
- [91] Pendry J B, Holden A J, Robbins D J, Stewart W J 1999 IEEE Trans. Microwave Theory Tech. 47 2075
- [92] Smith D R, Padilla W J, Vier D C, Nemat-Nasser S C, Schultz S 2000 Phys. Rev. Lett. 84 4184
- [93] Shelby R A, Smith D R, Nemat-Nasser S C, Schultz S 2001 Appl. Phys. Lett. 78 489
- [94] Gay-Balmaz P, Martin O J F 2002 J. Appl. Phys. 92 2929
- [95] Shelby R A, Smith D R, Schultz S 2001 Science 292 77
- [96] Iyer A K, Kremer P C 2002 IEEE Trans. Microwave Theory Tech. 50 2702
- [97] Yen T J, Padilla W J, Fang N, Vier D H, Smith D R, Pendry J B, Basov D N, Zhang X 2004 Science 303 1494
- [98] Wheeler M S, Aitchison J S, Mojahedi M 2006 Phys. Rev. B 73 045105
- [99] Zhang S, Fan W, Malloy K J, Brueck S, Panoiu N C, Osgood R M 2006 J. Opt. Soc. Am. B 23 434
- [100] Kildishev A V, Cai W, Chettiar U K, Yuan H, Sarychev A K, Drachev V P, Shalaev V M 2006 J. Opt. Soc. Am. B 23 423
- [101] Dolling G, Enkrich C, Wegener M, Soukoulis C M, Linden S 2006 Science 312 892
- [102] Dolling G, Wegener M, Soukoulis C M, Linden S 2007 Opt. Lett. 32 53
- [103] Kussow A G, Akyurtlu A, Semichaevsky A, Angkawisittpan N 2007 Phys. Rev. B 76 195123
- [104] Valentine J, Zhang S, Zentgraf T, Ulin-Avila E, Genov D A, Bartal G, Zhang X 2008 Nature 455 376
- [105] Cai W, Chettiar U K, Yuan H, de Silva V C, Kildishev A V, Drachev V P, Shalaev V M 2007 Opt. Express 15 3333

- [106] Wu W, Kim E, Ponizovskaya E, Liu Y, Yu Z, Fang N, Shen Y R, Bratkovsky A M, Tong W, Sun C, Zhang X, Wang S Y, Williams R S 2007 Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 87 143
- [107] Gundogdu T F, Katsarakis N, Kafesaki M, Penciu R S, Konstantinidis G, Kostopoulos A, Economou E N, Soukoulis C M 2008 Opt. Express 16 9173
- [108] Gordon J A, Ziolkowski R W 2008 Opt. Express 16 6692
- [109] Limberopoulos N, Akyurtlu A, Higginson K, Kussow A-G, Merritt C D 2009 Appl. Phys. Lett. 95 023306
- [110] Archambault A, Besbes M, Greffet J J 2012 Phys. Rev. Lett. 109 097405
- [111] Pendry J B, Schurig D, Smith D R 2006 Science 312 1780
- [112] Leonhardt U 2006 Science 312 1777
- [113] Schurig D, Mock J J, Justice B J, Cummer S A, Pendry J B, Starr A F, Smith D R 2006 *Science* **314** 977
- [114] Soric J C, Chen P Y, Kerkhoff A, Rainwater D, Melin K, Alù A 2013 New J. Phys. 15 033037
- [115] Ergin1 T, Stenger N, Brenner P, Pendry J B, Wegener M 2010 Science 328 337
- [116] Gharghi M, Gladden C, Zentgraf T, Liu Y, Yin X, Valentine J, Zhang X 2011 Nano Lett. 11 2825
- [117] Chen X, Luo Y, Zhang J, Jiang K, Pendry J B, Zhang S 2011 Nat. Commun. 2 176
- [118] Chen H, Zheng B 2012 Sci. Rep. 2 255
- [119] Moskovits M 2006 Surface-Enhanced Raman Scattering-Physics and Applications pp1–18
- [120] Blackie E J, Le Ru E C, Etchegoin P G 2009 J. Am. Chem. Soc. 131 14466
- [121] Nie S, Emory S R 1997 Science 275 1102
- [122] Le Ru E C, Meyer M, Etchegoin P G 2006 J. Phys. Chem. B 110 1944
- [123] Yang J, Palla M, Bosco F G, Rindzevicius T, Alstrøm T S, Schmidt M S, Boisen A, Ju J, Lin Q 2013 ACS Nano 7 5350
- [124] Han Y A, Ju J, Yoon Y, Kim S M 2014 J. Nanosci. Nanotech. 14 3797
- [125] Li D, Feng S, Huang H, Chen W, Shi H, Liu N, Chen L, Chen W, Yu Y, Chen R 2014 J. Nanosci. Nanotech. 10 478
- [126] Deng Y, Juang Y 2014 Biosens. Bioelectron. 53 37
- [127] Yu N F, Genevet P, Kats M A, Aieta F, Tetienne J P, Capasso F, Gaburro Z 2011 Science 334 333
- [128] Zhang J, MacDonald K F, Zheludev N I 2012 Light Sci. Appl. 1 e18
- [129] Hägglund C, Apell S P, Kasemo B 2010 Nano Lett. 10 3135
- [130] Thongrattanasiri S, Koppens F H, García de Abajo F J 2012 Phys. Rev. Lett. 108 047401
- [131] Bergman D J, Stockman M I 2003 Phys. Rev. Lett. 90 027402
- [132] Bourzac K 2009 MIT Technology Review August 17
- [133] Stockman M I 2008 Nat. Photon. 2 327
- [134] Noginov M A, Zhu G, Belgrave A M, Bakker R, Shalaev V M, Narimanov E E, Stout S, Herz E, Suteewong T, Wiesne U 2009 Nat. Lett. 460 1110

- [135] Hess O, Pendry J B, Maier S A, Oulton R F, Hamm J M, Tsakmakidis K L 2012 Nat. Mater. 11 573
- [136] Berini P, de Leon I 2012 Nat. Photon. 6 16
- [137] Zayats A V, Maier S A 2013 Active Plasmonics and Tuneable Plasmonic Metamaterials (New York: John Wiley & Sons, Inc.)
- [138] Chen H T, O'Hara J F, Azad A K, Taylor A J, Averitt R D, Shrekenhamer D B, Padilla W J 2008 Nat. Photon.
  2 295
- [139] Degiron A, Mock J J, Smith D R 2007 Opt. Express 15 1115
- [140] Werner D H, Kwon D H, Khoo I C, Kildishev A V, Shalaev V M 2007 Opt. Express 15 3342
- [141] Chettiar U K, Kildishev A V, Klar T A, Shalaev V M 2006 Opt. Express 14 7872
- [142] Gorkunov M V, Osipov M A 2008 J. Appl. Phys. Commun. 103 036101
- [143] Wang X, Kwon D H, Werner D H, Khoo I C, Alexander V 2007 Appl. Phys. Lett. **91** 143122
- [144] De Cort W, Beeckma J, James R, Fernández F A, Baets R, Neyts K 2009 Opt. Lett. 34 2054
- [145] Pratibha R, Park K, Smalyukh I I, Park W 2009 Opt. Express 17 19459
- [146] Dickson W, Wurtz G A, Evans P R, Pollard R J, Zayats A V 2008 Nano Lett. 8 281
- [147] Buchnev O, Ou J Y, Kaczmarek M, Zheludev N I, Fedotov V A 2013 Opt. Express 21 1633
- [148] Pawlik G, Tarnowski K, Walasik W, Mitus A C, Khoo I C 2014 Opt. Lett. 39 1744
- [149] Hao Q, Zhao Y, Juluri B K, Kiraly B, Liou J, Khoo I C, Huang T J 2011 J. Appl. Phys. 109 084340
- [150] Liu Y J, Hao Q, Smalley J S T, Liou J, Khoo I C, Huang T J 2010 Appl. Phys. Lett. 97 091101
- [151] Yaghmaee P, Karabey O H, Bates B, Fumeaux C, Jakoby R 2013 Int. J. Antenn. Propag. 2013 Article ID 824214
- [152] Si G Y, Zhao Y H, Leong E S P, Liu Y J 2014 Materials7 1296
- [153] Landy N I, Sajuyigbe S, Mock J J, Smith D R, Padilla
   W J 2008 Phys. Rev. Lett. 100 207402
- [154] Tao H, Landy N I, Bingham S M, Zhang X, Averitt R D, Padilla W J 2008 Opt. Express 16 7181
- [155] Hao J M, Wang J, Liu X L, Padilla W J, Zhou L, Qiu M 2010 Appl. Phys. Lett. 96 251104
- [156] Liu X, Starr T, Starr A F, Padilla W J 2010 Phys. Rev. Lett. 104 207403
- [157] Tao H, Bingham C M, Strikwerda A C, Pilon D, Shrekenhamer D, Landy N I, Fan K, Zhang X, Padilla W J, Averitt R D 2008 Phys. Rev. B 78 241103

- [158] Shrekenhamer D, Chen W C, Padilla W J 2013 Phys. Rev. Lett. 110 177403
- [159] Padilla W J, Liu X 2010 SPIE Newsroom 10 003137
- [160] Kang B, Woo J H, Choi E, Lee H H, Kim E S, Kim J, Hwang T J, Park Y S, Kim D H, Wu J W 2010 *Opt. Express* 18 16492
- [161] Baida F I, Labeke D V 2003 Phys. Rev. B 67 155314
- [162] Baida F I, Belkhir A, van Labeke D, Lamrous O 2006 *Phys. Rev. B* **74** 205419
- [163] Atwater H A, Polman A 2010 Nat. Mater. 9 205
- [164] de Waele R, Burgos S P, Polman A, Atwater H A 2009 Nano Lett. 9 2832
- [165] Burgos S P, de Waele R, Polman A, Atwater H A 2010 Nat. Mater. 9 407
- [166] de Waele R, Burgos S P, Atwater H A, Polman A 2010 Opt. Express 18 12770
- [167] Fan W, Zhang S, Minhas B, Malloy K J, Brueck S R J 2005 Phys. Rev. Lett. 94 033902
- [168] Si G Y, Zhao Y H, Liu H, Teo S L, Zhang M S, Huang T J, Danner A J, Teng J H 2011 Appl. Phys. Lett. 99 033105.
- [169] Zhang J, Ou J Y, Papasimakis N, Chen Y, MacDonald K F, Zheludev N I 2011 Opt. Express 19 23279
- [170] Liu Y J, Si G Y, Leong E S P, Xiang N, Danner A J, Teng J H 2012 Adv. Mater. 24 OP131
- [171] Yang F Z, Sambles J R 2001 Appl. Phys. Lett. 79 3717
- [172] Yang F Z, Sambles J R 2002 J. Phys. D: Appl. Phys. 35 3049
- [173] Yang F Z, Sambles J R 2002 Phys. Rev. Lett. 89 063901
- [174] Yang F Z, Sambles J R 2003 Liq.Cryst. 30 599
- [175] Yang F Z, Sambles J R 2004 Appl. Phys. Lett. 85 2041
- [176] Sambles J R, Kelly R, Yang F Z 2006 Phil. Trans. R. Soc. A 364 2733
- [177] Vieweg N, Shakfa M K, Koch M 2011 Opt. Commun.284 1887
- [178] Buchnev O, Wallauer J, Walther M, Kaczmarek M, Zheludev N I, Fedotov V A 2013 Appl. Phys. Lett. 103 141904
- [179] de Jeu, Wim H (Ed.) 2012 Liquid Crystal Elastomers: Materials and Applications, Series: Advances in Polymer Science 250 (Berlin: Springer)
- [180] Montazamia R, Spillmannb C M, Nacirib J, Ratnab B R 2012 Sensor. Actuat. A: Phys. 178 175
- [181] Gebhard E, Zentel R 2000 Macromol. Chem. Phys. 201 911
- [182] Wu G, Jiang Y, Xu D, Tang H, Liang X, Li G T 2011 Langmuir 27 1505
- [183] Jiang Y, Xu D, Li X, Lin C, Li W, An Q, Tao C, Tang H, Li G T 2012 J. Mater. Chem. 22 11943

#### SPECIAL ISSUE — Liquid crystal photonics and applications

## From plasmon to nanoplasmonics—the frontiers of modern photonics and the role of liquid crystals in tuneable nanoplasmonics<sup>\*</sup>

### Yang Fu-Zi<sup>†</sup>

(Chemistry Department, Tsinghua University, Beijing 100084, China)(Received 14 December 2014; revised manuscript received 30 March 2015)

#### Abstract

This review is intended to be a fundamental lecture. It focuses on systematically introducing the reader to the physical and optical background to certain basic concepts in nanoplasmonics, before devoting attention to the many new developments at the frontiers of modern photonics, such as tuneable nanoplasmonics. There is a special discussion of the advantages and applications of liquid crystals in this area.

First, in optics according to the special requirements of an optical surface wave propagating alone a smooth boundary the concept of surface plasmon polariton (SPP) has been introduced from physics. After discussing the influences from more rough surfaces upon the SPP and the response from larger metallic particles to the optical electro-magnetic waves the results from interaction between the optical waves and metallic particles with dimensions much small than the wavelength of the optical waves—the exist of the local surface plasmon polariton, i.e. the base of nanoplasmonics, has been confirmed.

Secondly, this review describes many new and interesting aspects from this important branch at the frontiers of modern photonics—nanoplasmonics, which are supported by metamaterials consisting of metallic particles with various shapes and nano-scale size from modern manufacture technologies and more powerful and functional software. Many device system based upon these aspects have broken through the limitations of classical optics and developed in many special new directions, for example the quantum coincidence of lasers—Spaser (surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation) etc.

Finally, we address tuneable nanoplasmonics, which is a very important topic that has warranted great attention. by reason of liquid crystals' many special advantages in optical responses—for example their larger optical birefringence, which can be easily modulated by applying electric and/or magnetic fields etc.—the application of liquid crystals in tuneable nanoplasmonic devices is a more practical research direction. This review introduces recent developments in this area, and also discusses various challenges and possible research topics.

Keywords: surface plasmon polariton, nanoplasmonics, liquid crystals, tuneable

**PACS:** 42.25.–p, 42.70.–a, 42.70.Df, 78.20.Ek

**DOI:** 10.7498/aps.64.124214

<sup>\*</sup> Project supported by the Scientific Research Development Foundation of Tsinghua University, China (Grant No. 120050121).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: <a href="mailto:yangfz@tsinghua.edu.cn">yangfz@tsinghua.edu.cn</a>