



## 不依赖激发光偏振方向的芯帽异构二聚体

洪昕 王晓强 李冬雪 商云晶

## Core-cap heterodimer independent of polarization direction of excitation light

Hong Xin Wang Xiao-Qiang Li Dong-Xue Shang Yun-Jing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 037801 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211381

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211381>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 芯帽纳米颗粒的光热性质

Photothermal properties of core-capped gold nanoparticles

物理学报. 2018, 67(19): 195202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180909>

#### 偏振成像激光雷达与短波红外复合光学接收系统设计与分析

Design and analysis of polarization imaging lidar and short wave infrared composite optical receiving system

物理学报. 2020, 69(24): 244202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200920>

#### 浅海被动水下偏振成像探测方法

Passive underwater polarization imaging detection method in neritic area

物理学报. 2018, 67(18): 184202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180692>

#### 改进型混合表面等离子体微腔激光器的研究

Improved hybrid plasmonic microcavity laser

物理学报. 2018, 67(19): 195204 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180242>

#### 低维半导体偏振光探测器研究进展

Recent progress in polarization-sensitive photodetectors based on low-dimensional semiconductors

物理学报. 2019, 68(16): 163201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191002>

#### 基于Q-plate的双图像非对称偏振加密

Q-plate based dual image asymmetric polarization encryption

物理学报. 2019, 68(8): 084202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181902>

## 不依赖激发光偏振方向的芯帽异构二聚体\*

洪昕<sup>†</sup> 王晓强 李冬雪 商云晶

(大连理工大学, 电子信息与电气工程学部, 生物医学工程学院, 大连 116024)

(2021 年 7 月 26 日收到; 2021 年 9 月 29 日收到修改稿)

各向异性贵金属纳米结构所特有的表面增强电场和近红外性能在纳米光电和生医传感等领域具有重要的应用, 但是其最佳光学性能的激发受限于结构姿态与光电场偏振方向的匹配. 本文基于芯帽颗粒特有的两个表面等离子体共振模式, 提出引入补偿结构, 利用二聚体结构间的局部表面等离子体共振耦合作用补偿电场偏转时缺失的近红外性能, 实现解除对激发光偏振方向的依赖关系. 基于有限元法数值求解了光与三维复杂异构二聚体作用后的电磁场分布, 分析了芯帽-芯壳异构二聚体间的作用模式, 从理论上明确了补偿结构去除偏振依赖的机理. 补偿后, 芯帽异构二聚体可在任意姿态下产生稳定的近红外高吸收性能, 在传感、成像、药物释放与光热疗法中具有广泛的应用潜力.

**关键词:** 局部表面等离子体共振, 芯帽结构, 偏振, 有限元**PACS:** 78.67.-n, 02.70.Dh, 61.46.-W**DOI:** 10.7498/aps.71.20211381

## 1 引言

金、银、铂等贵金属纳米颗粒具有很强的局域表面等离子体共振效应 (localized surface plasmon resonance, LSPR)<sup>[1,2]</sup>. 在满足动量匹配的情况下, 入射光可以直接激发 LSPR 效应, 使得存在于贵金属颗粒表面的自由电子随着光频整体共振, 展现出强烈的光谱吸收和极大增强的表面电场<sup>[3]</sup>. 这些优异的光学性能使其在纳米光电子器件<sup>[4-6]</sup>、生物传感<sup>[7-9]</sup>与成像<sup>[10-12]</sup>等领域得到了大量关注和应用, 尤其是其优异的光吸收性能更为恶性肿瘤的纳米光热疗法提供了强大的光热转换能力<sup>[13-15]</sup>. 但是若想在生物体内发挥这些纳米结构优异的 LSPR 高吸收性能, 却面临着如下挑战: 1) 其峰值吸收波长需要避开生物组织各成分尤其是水的吸收峰, 故要求波长位于近红外窗口<sup>[16,17]</sup>; 2) LSPR 最佳性能的激发不依赖于激发光偏振方向, 因为光在组织中

经过多次 Mie 和瑞利散射后已高度弥散, 失去原有的偏振态<sup>[18]</sup>及偏振方向.

LSPR 性能强烈依赖于贵金属纳米颗粒的尺寸、结构、材料以及周围介电环境<sup>[19]</sup>, 通过操控这些参数, LSPR 峰值波长可进行人工调节, 但是若想将其大幅度红移到近红外波长却并非一件易事. 例如直径为 20 nm 的实心金球, 其 LSPR 波长约为 514 nm, 将其扩大到直径 100 nm, 其 LSPR 波长仅红移到约 560 nm, 虽然颗粒物的直径增加到了 5 倍, 但是吸收峰值仍难以达到近红外, 单纯的扩增粒径很难在近红外波段获得理想的 LSPR 吸收峰, 这使得人们的研究重点转向了结构调控. 为此大量结构尤其是各向异性结构相继得以研究, 例如纳米棒<sup>[20,21]</sup>、纳米星<sup>[22,23]</sup>、纳米立方体<sup>[24,25]</sup>、二聚体<sup>[26,27]</sup>、多聚体<sup>[28-31]</sup>等. 该类结构的突出优势在于通过微小改变结构参数就可以在近红外波段实现波长的大范围红移, 这对于高吸收性能的获得至关重要, 因为通常当颗粒物的直径大于 60 nm

\* 国家自然科学基金 (批准号: 31271064, 11874100) 资助的课题.

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

后, 散射就取代吸收成为消光的主体模式<sup>[32]</sup>. 然而, 值得注意的是各向异性结构产生的近红外吸收通常需要激发光的偏振方向与结构特征方向匹配, 例如纳米棒近红外吸收的激发需要光的偏振方向平行于棒的长轴<sup>[33]</sup>.

针对近红外吸收性能的需要和组织光学激发条件的限制, 本文提出基于芯帽纳米颗粒的异构二聚体结构解除对激发光偏振方向的依赖关系. 借助芯壳结构破损后产生的两个特有的 LSPR 共振模式<sup>[34]</sup>, 利用异构颗粒间的电偶共振耦合补偿磁偶模式中缺失的面外振动模式, 从而解除对激发光电场偏振方向的依赖关系, 获得近红外波段稳定的高吸收性能.

纳米颗粒物的 LSPR 共振耦合近年来是一个热点问题, 基于 Nordlander 和 Oubre<sup>[35]</sup> 提出的分子杂交轨道分析模型的大量研究得以报道, 这些研究多数集中在同构二聚体结构, 但是对于三维异构二聚体的理论分析尤其是偏振态的影响鲜见报道. 本文基于有限元分析, 利用 COMSOL Multiphysics 数值求解光与芯帽异构二聚体作用的电磁场变化, 数值分析获得的表面电荷分布清晰地展示出两个异构颗粒在不同共振模式下的耦合方式, 与 Nordlander 的分子杂交轨道理论一致. 该结构在近红外波段随着偏振方向的旋转性能基本保持不变, 展现出稳定的高吸收.

## 2 有限元数值求解模型

当颗粒物被一束特定光照射时, 其散射的光通量及角度分布取决于颗粒物的内在细节即形状、尺寸和组成材料, 这种对结构细节的依赖关系同样适用于对光量的吸收. 这就意味着颗粒的结构变化可产生无穷的消光可能. Maxwell 方程组是求解电磁场与物质作用的有力工具.

根据麦克斯韦方程组的微分形式:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1a)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (1b)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (1c)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (1d)$$

式中,  $\mathbf{E}$  为电场强度,  $\mathbf{D}$  为电位移矢量,  $\mathbf{B}$  为磁感应强度,  $\mathbf{H}$  为磁场强度,  $\mathbf{J}$  为电流密度,  $\rho$  为电荷密

度. 上述方程并不是独立的, 例如取 (1a) 式的散度, 并使其对时间的积分为零可得 (1d), 所以可以取 (1a)—(1c) 式构成 3 个独立的方程. 由于 1 个矢量方程等效于 3 个标量方程, 上述方程组实际演化为 7 个标量方程求解 16 个未知标量函数. 显然以上 3 个独立的方程不足以构成一个完备的方程系. 为了求解场, 需要引入介质结构关系增加必须的附加条件, 例如在各向同性的线性介质中, 满足如下关系:

$$\begin{cases} \mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}, \\ \mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}, \\ \mathbf{B} = \mu \mathbf{H}, \end{cases} \quad (2)$$

式中,  $\sigma$  为电导率,  $\varepsilon$  为介电常数,  $\mu$  为磁导率. (2) 式中增添了 9 个标量方程, 故 16 个未知量的 16 个独立方程使得麦克斯韦方程变成限定的. 1908 年 Mie<sup>[18]</sup> 建立了光作用下球形小颗粒物 Maxwell 方程的精确解析解, 这一特例使人们从理论上理解了悬浮在水溶液中的金溶胶产生的颜色变化<sup>[36]</sup>. 但是对于结构复杂小颗粒的 Maxwell 方程的解析通解难以获得. 随着计算速度和计算机内存容量的提高, 基于工程近似的数值分析方法成为求解偏微分方程的有力工具. 通过对 (1a) 式取旋度, 在谐变电磁场的激励下  $\mathbf{E}(x, y, z, t) = \mathbf{E}(x, y, z) e^{j\omega t}$ , 由 (1a)—(1c) 式获得矢量波动方程为

$$\nabla \times \mu_r^{-1} (\nabla \times \mathbf{E}) - k_0^2 \left( \varepsilon_r + \frac{j\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right) \mathbf{E} = 0. \quad (3)$$

进一步整理为

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{\varepsilon} \nabla \rho - k_0^2 \left( \varepsilon_r + \frac{j\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right) \mathbf{E} = 0, \quad (4)$$

式中,  $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$  为相对介电常数,  $\mu_r = \mu/\mu_0$  为相对磁导率,  $k_0$  为自由空间波数.

当电磁场经过颗粒物与媒质的界面时, 边界条件如下:

$$\mathbf{n} \times (\mathbf{H}_1 - \mathbf{H}_2) = \mathbf{J}_s, \quad (5)$$

$$\mathbf{n} \times (\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_2) = 0, \quad (6)$$

$$\mathbf{n} \cdot (\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_2) = 0, \quad (7)$$

$$\mathbf{n} \cdot (\mathbf{D}_1 - \mathbf{D}_2) = \rho_s. \quad (8)$$

求解特定边界条件的偏微分方程, 有限元方法不是直接从问题的微分方程和定解条件出发, 而是从其等效积分方程出发, 上述二阶偏微分方程和边

界条件可表述为

$$\begin{cases} A(u) = L(u) - f = 0 & (\text{在域 } \Omega \text{ 内}), \\ B(u) = 0 & (\text{在域的边界 } \Gamma). \end{cases} \quad (9)$$

乘以权函数获得的等效积分形式为

$$\int_{\Omega} \mathbf{V}^T A(u) d\Omega + \int_{\Gamma} \bar{\mathbf{V}}^T B(u) d\Gamma = 0. \quad (10)$$

由分部积分和高斯定理, 该等效积分的弱形式为

$$\int_{\Omega} \mathbf{C}^T(v) D(u) d\Omega + \int_{\Gamma} \mathbf{E}^T(\bar{v}) F(u) d\Gamma = 0, \quad (11)$$

式中,  $\mathbf{C}, D, \mathbf{E}, F$  为微分算子, 通过分部积分, 在弱形式中将对  $u$  的导数要求转嫁给了权函数, 降低了对  $u$  的导数阶次要求. 利用等效积分的弱形式, 在有限元数值求解中将求解区域离散为有限个互不重叠且相互连接的单元, 每个单元选择基函数分片假设近似函数:

$$u = \sum_{i=1}^n a_i N_i, \quad (12)$$

将其代入弱形式方程 (11) 中, 通过选取  $n$  个不同的基函数, 求解  $n$  个线性方程组, 得到待定系数  $a_i$  的值, 从而确定了数值近似解, 这一方法为加权余量法. 当所选取的基函数与权函数相同时, 这种加权余量法为伽辽金方法, 其近似求解的精度被广为认可. 基于伽辽金法, 本文选取三维二次 10 个节点 (三维四面体单元) 的形函数构造基函数, 借助 COMSOL Multiphysics 工具, 计算满足边界条件的二阶偏微分方程 (4).

为了研究芯帽异构二聚体间的作用模式, 先分别对构成二聚体的每个单体的 LSPR 模式进行计算. 模型中, 颗粒物处于水媒质中, 计算域为球形, 其边界被完美匹配层包裹以去除在截断边界上产生的不必要的反射. 金、二氧化硅的光学参数分别采用 COMSOL 材料库中的 Au (JohnSon), SiO<sub>2</sub> (Gao) 的插值函数, 环境材料设置为水, 折射率为 1.33. 网格类型选择物理场控制网格, 形状为自由四面体, 单元大小设置为极细化, 并自动根据损耗域边界的集肤深度调节单元尺寸.

如图 1 所示, 芯帽结构纳米颗粒的核半径为 35 nm, 壳厚为 8 nm, 金壳对二氧化硅核的表面覆盖率为 50%; 芯壳结构纳米颗粒的 SiO<sub>2</sub> 核半径为 25 nm, 金壳厚为 5 nm; 二者共轴连接, 连接位点

位于芯帽结构帽顶中心, 颗粒间距为 2 nm. 线偏振光沿着  $z$  轴负方向入射, 偏振方向在  $x$ - $y$  面内旋转, 电场振动方向与  $x$  轴的夹角为  $\theta$ , 电场强度为 1 V/m.

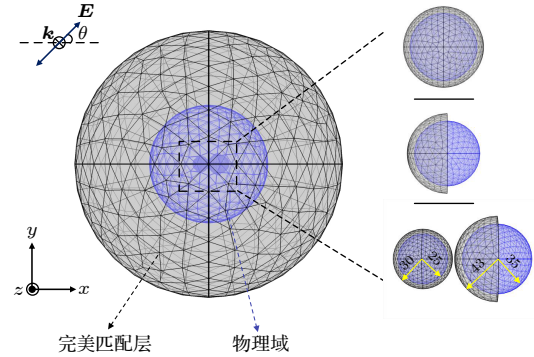


图 1 纳米颗粒物与光作用的电磁场有限元仿真计算模型结构示意图

Fig. 1. Schematic diagram of numerical calculation of electromagnetic field based on finite element method for the interaction between nanoparticles and light.

基于有限元获得的电磁场的解, 对纳米颗粒的散射截面与吸收截面进行后续处理计算 [37,38]:

$$\sigma_{\text{sca}} = \frac{W_{\text{sca}}}{P_{\text{in}}} = \frac{1}{I} \iint (\mathbf{S} \cdot \mathbf{n}) dS, \quad (13)$$

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{W_{\text{abs}}}{P_{\text{in}}} = \frac{1}{I} \iiint Q dV, \quad (14)$$

式中,  $W_{\text{sca}}$  是散射功率;  $P_{\text{in}}$  是入射功率;  $\mathbf{n}$  为表面法矢量;  $\mathbf{S}$  为坡印亭矢量;  $I$  为入射光强度,  $I = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c_0 n_a |E_0|^2$ , 其中  $\varepsilon_0$  为真空介电常数,  $c_0$  为真空中光速,  $n_a$  为介质的折射率,  $E_0$  为电场强度;  $Q$  为电磁功率损耗密度.

借助 Nordlander 的无限薄胶囊模型 [35], 假设金属/介质界面被一个无限薄的胶囊包裹, 胶囊的上表面位于介质中, 下表面位于金属中, 根据麦克斯韦方程 (1c) 和高斯定理, 胶囊外表面  $A$  所包裹的电荷为  $\varepsilon_0 \iint_A \mathbf{E} \cdot \mathbf{n} dS$ , 界面  $B$  上的电荷为  $\iint_B \sigma dS$ , 即:

$$\varepsilon_0 \iint_A \mathbf{E} \cdot \mathbf{n} dS = \iint_B \sigma dS. \quad (15)$$

展开 (15) 式可得:

$$\sigma = \varepsilon_0 \mathbf{n}_\sigma \cdot (\mathbf{E}_d - \mathbf{E}_m), \quad (16)$$

式中,  $\sigma$  为电荷密度;  $\mathbf{E}_d, \mathbf{E}_m$  分别为介质和金属侧的电场.



### 3 结果与讨论

芯壳结构颗粒的吸收曲线如图 2(a) 所示, 最佳吸收峰值处出现在 715 nm, 在该波长处其电场表现为强烈的  $x$  向振动, 见图 2(b), 沿着  $E_x$  方向的

电荷极化清晰地表明该振动为电偶极子模式 (为了清晰表明电荷的极化, 过零点设置为  $10^{-15}$ ). 图 2(c) 中的电荷分布表明在 600 nm 附近出现的弱峰为四极子模式. 自 2009 年 Lassiter 等 [39] 成功制备了纳米芯壳结构后, 其光学特性和应用得以大量报

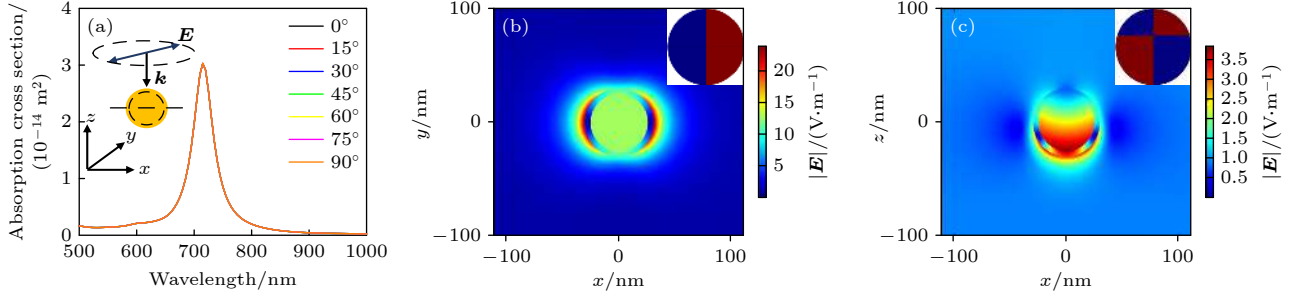


图 2 芯壳结构纳米单颗粒的 LSPR 振动模式 (a) 线偏振光激发下的芯壳结构单颗粒的吸收谱线; (b) 715 nm 峰值吸收谱线上的电场分布, 插图中的电荷极化分布图表明该振动为电偶极子模式; (c) 在吸收谱线 600 nm 处的电场分布, 插图中的电荷极化分布图表明该振动为四极子模式

Fig. 2. Plasmonic resonance mode of an individual core-shell nano-structure: (a) The absorption spectrum excited by a linear polarization; (b) the electric field distribution at 715 nm is a dipolar mode indicated by the charge distribution shown in the inset; (c) the electric field distribution at 600 nm is a quadrupolar mode indicated by the charge distribution shown in the inset.

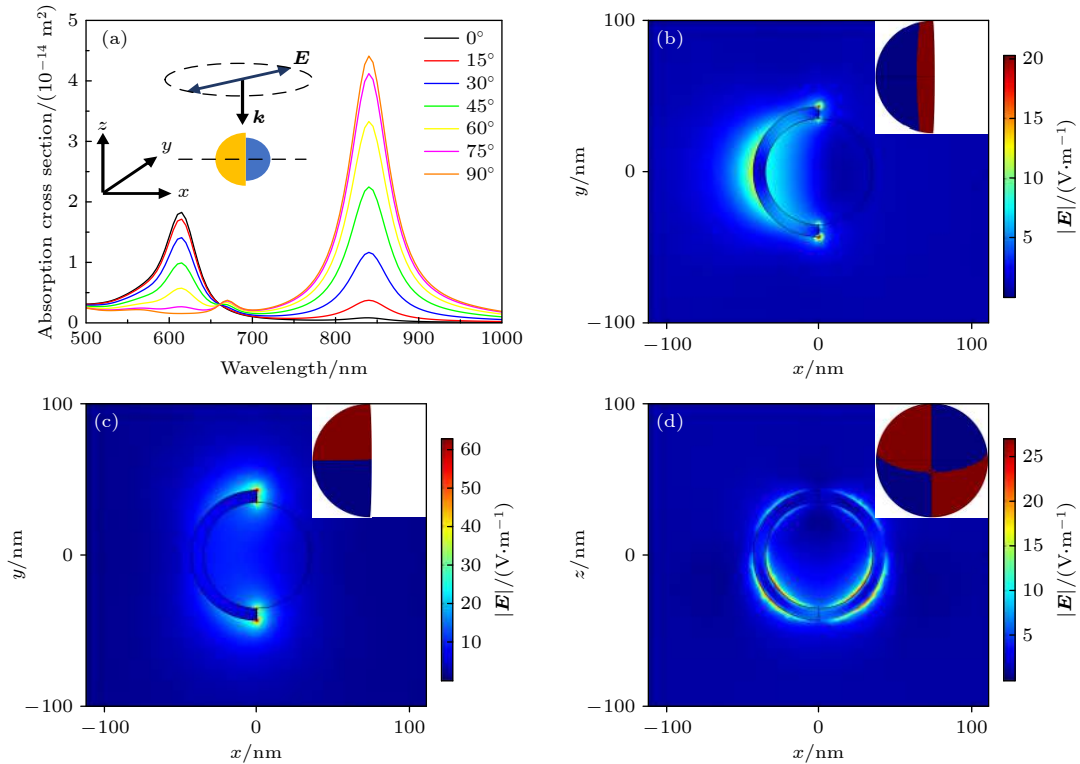


图 3 芯帽结构纳米单颗粒的 LSPR 振动模式 (a) 线偏振光激发下芯帽结构单颗粒的吸收谱线随偏振方向的变化曲线; (b) 对应谱线 615 nm 处的电场分布, 插图中的电荷极化分布图表明该振动模式为电偶极子; (c) 对应谱线 840 nm 处的电场分布集中在帽沿上, 插图电荷极化分布图表明该模式受激于平行于帽沿平面的电场; (d) 对应谱线 670 nm 处的电场分布和电荷极化分布, 表明该模式为四极子模式

Fig. 3. Plasmonic resonance mode of an individual capped nano-structure: (a) The absorption spectrum variation with polarization rotating from  $0^\circ$  to  $90^\circ$ ; (b) the electric field distribution at 615 nm is a dipolar mode indicated by the charge distribution shown in the inset; (c) at 840 nm, the resonance is known as a magnetic mode with electric field accumulated at the brim, while the charge distribution in the inset indicates the polarization direction along the brim; (d) the electric field distribution at 670 nm is a quadrupolar mode indicated by the charge distribution shown in the inset.

道<sup>[34,40,41]</sup>, 本文模型计算结果与 Nordlander 的理论分析一致<sup>[35]</sup>.

当芯壳结构封闭的外壳破损后, 根据金属外壳被去除深度从小到大, 芯壳结构依次演变为碗状结构、半壳结构和芯帽结构, 在本文中我们不做区分, 以下文中所用的芯帽结构均为半壳结构. 打破封闭外壳后, 芯帽结构表现出对偏振方向的强烈依赖性, 两个主要的 LSPR 共振峰分别出现在 615 nm 和 840 nm 处, 如图 3 所示. 当偏振方向平行于芯帽颗粒对称轴 ( $0^\circ$ ) 时, 615 nm 处的吸收峰值达到最佳, 当偏振方向垂直于对称轴 ( $90^\circ$ ) 时, 840 nm 处的吸收峰最强, 这两个 LSPR 模式分别对应激发电场在平行于对称轴和垂直于对称轴两个方向上的电场分量, 随着偏振方向的旋转, 两个模式此消彼长. 芯帽结构颗粒的 LSPR 模式与激发场的变化关系可以从电场分布和电荷极化分布图得以说明, 当激发电场从  $0^\circ$  切换为  $90^\circ$ , 最强电场也从平行于轴方向切换到集中在帽沿分布. Cortie 理论研究发现在  $90^\circ$  激发时, 在金属外壳表面的电流密度随时

间形成了封闭的电流回路, 形成磁偶模式<sup>[42]</sup>. 根据图 3(d) 可知在 670 nm 附近的小峰为四极子模式.

在打破封闭外壳后, 芯壳结构的 LSPR 电偶模式被撕裂为磁偶和电偶模式, 形成芯帽结构颗粒独特的 LSPR 模式, 值得注意的是这两个模式的激发场方向相对于帽沿平面分别为面内和离面电场. 利用该特点本文提出引入一个补偿结构, 通过两者间的共振耦合作用补偿 840 nm 谱线处缺失的离面性能.

以芯壳纳米颗粒作为补偿结构构成芯帽-芯壳异构二聚体结构, 两者作用后的吸收谱线如图 4(a) 所示. 在该谱线上出现两个主峰分别位于 730 nm 和 845 nm. 本文中我们关心的是 845 nm 谱线处的近红外光学性能, 由图 4(a) 可见, 随着偏振方向从  $0^\circ$  旋转到  $90^\circ$ , 虽仍有小于 20% 的波动, 但该谱线处的吸收性能均高于单纯的磁偶模式 ( $90^\circ$ ). 相对于图 3 中单芯帽性能对偏振方向强烈依赖的敏感性, 该异构二聚体结构在 845 nm 的吸收性能解除了对偏振方向的强烈依赖关系. 为了获得该结构

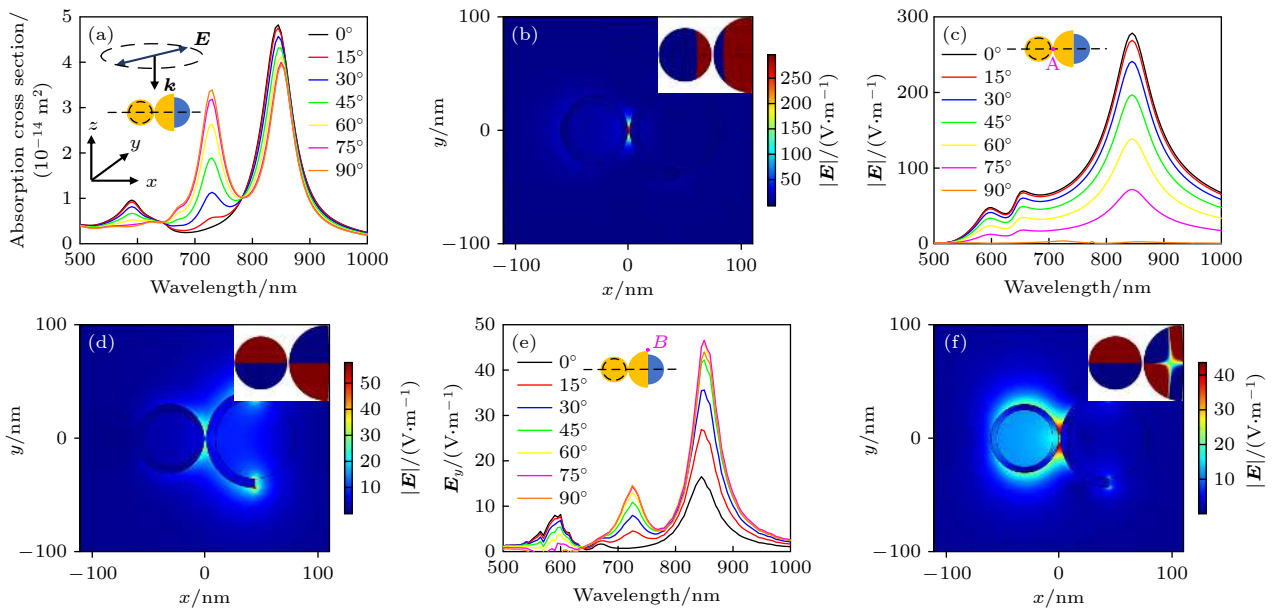


图 4 芯帽-芯壳异构二聚体的 LSPR 耦合作用 (a) 在线偏振光激发下二聚体颗粒的吸收谱线随偏振方向旋转的变化关系; (b) 对应谱线峰值 845 nm 处  $0^\circ$  电场激发下的异构体的电场分布及电荷极化分布; (c) 异构体间隙 A 点处电场随激发光偏振方向旋转的变化谱线; (d) 对应谱线峰值 850 nm 处  $90^\circ$  电场激发下异构体的电场分布及电荷极化分布; (e) 帽沿 B 点处电场随偏振方向的变化谱线; (f) 对应谱线 730 nm 处异构体间 LSPR 耦合作用的电场及电荷极化分布图

Fig. 4. Plasmonic interaction between the patch/capped structures in the heterozygous dimer: (a) Excited by linear polarization, the absorption spectrum variation with polarization rotation; (b) at 845 nm, the “hot spot” at the gap in the electric field distribution shows the strong plasmonic coupling between the two modes, as shown in the inset; (c) the electric field at the point A of gap varies with the polarization direction; (d) at 850 nm, the strong electric field is contributed by the capped structure and the distribution at the brim clearly indicates the magnetic mode when the polarization is  $90^\circ$ ; (e) the spectrum variation at point B on the brim with polarization rotation from  $0^\circ$  to  $90^\circ$ ; (f) at 730 nm, the electric field distribution clear shows the shell dominates the contribution.

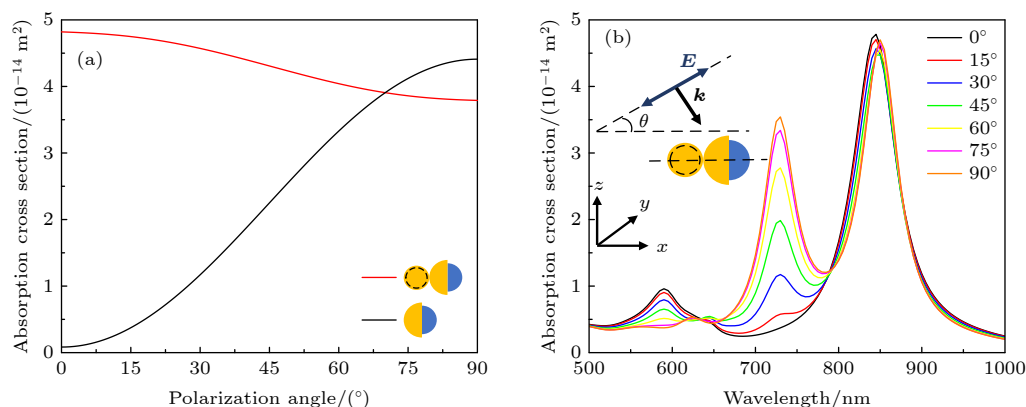


图 5 芯帽异构二聚体的近红外吸收性能 (a) 芯帽异构二聚体与芯帽单颗粒的近红外吸收性能对偏振态依赖关系的对比; (b) 芯帽异构二聚体在空间随机角度入射下产生稳定的高吸收

Fig. 5. Absorption properties of the heterozygous dimer at near infrared: (a) The dimer exhibits a rather “flat” line compared to the individual capped structure during the polarization rotation; (b) with random incident angle, the dimer still keeps a stable high absorption at the near infrared wavelength when the polarization rotates.

去除偏振依赖的机理, 分析了两者的作用模式. 在  $0^\circ$  电场激发下, 如图 4(b), 芯壳结构和芯帽分别为电偶模式, 两者通过成键组合进行耦合作用, 该耦合作用体现在间隙处的标志性“热点”增强电场, 杂交后的波长发生红移到 845 nm. 随着偏振方向逐渐偏向于  $90^\circ$ , 芯帽的电偶模式减弱, 在 845 nm, 两者的电偶耦合作用也明显下降, 如图 4(c) 所示, 间隙处 A 点的电场强度也快速降低到 0 附近, 显示两者的电偶耦合作用消失. 在两者电偶作用下降的同时, 芯帽结构的磁偶模式却在逐渐增强, 如图 4(d) 和 4(e) 所示, 在 850 nm 谱线上电场强度主要集中在帽沿上, 贡献主要来自于芯帽结构, 两者的作用模式为芯壳的电偶与芯帽的磁偶成键耦合, 受芯壳作用的影响, 芯帽磁偶的 LSPR 波长发生了小幅度红移, 幅度小于 10 nm.

730 nm 处产生的次高峰主要贡献源于芯壳颗粒物, 如图 4(f) 所示. 电荷极化分布表明受芯帽四极子 LSPR 模式的作用, 芯壳的共振波长发生了小幅度红移, 从 715 nm 红移到 730 nm.

贵金属纳米颗粒二聚体间的 LSPR 作用已经得到了大量的研究, 研究主要关注在颗粒间隙处的“热点”以及该表面增强电场所带动的信号增强手段, 例如表面增强拉曼散射、表面增强荧光等. 通常报道的结构均需要激发电场的方向平行于二聚体颗粒物的中心连线. 本文创新地利用芯帽结构在对称轴方向和垂直于轴的帽沿面内所特有的电偶、磁偶极子模式, 通过芯帽与补偿结构的 LSPR 耦合作用将离面和面内电场激发的吸收性能进行重叠

获得在近红外波段稳定的高吸收, 该思想得到了理论数值计算的支持. 如图 5(a) 所示, 在偏振方向旋转过程中, 芯帽异构二聚体在 845 nm 近红外谱线上基本稳定在最佳的吸收性能, 通过图 4 的作用模式分析可知, 该高吸收性能产生于两者的 LSPR 耦合与磁偶模式的总和, 通过人工调整两者的几何结构参数, 两种作用模式重合于 845 nm 谱线上, 实现了缺失性能的补偿. 通过适当调整结构参数, 上述高吸收性能可在近红外波段进行选择. 在图 5(a) 中, 激发光的入射方向沿着  $z$  轴方向, 不失一般性, 图 5(b) 中以随机入射角  $\theta$  进行激发, 与预期一致, 在 845 nm 展现出稳定高吸收.

## 4 结 论

利用二聚体间的共振耦合作用将吸收谱段红移到近红外波段已得到了大量的应用, 但是吸收效率不高, 主要受限于二聚体结构姿态对激发光电场方向的依赖关系. 针对该问题, 本文提出通过贵金属纳米颗粒间的 LSPR 共振耦合作用补偿芯帽结构缺失的部分近红外性能, 获得不依赖于激发光偏振方向的二聚体结构的高吸收性能. 通过数值建模计算, 明确了芯帽-芯壳异构二聚体间的作用机理, 从理论上验证了补偿方案的可行性. 本文提出的补偿方法不局限于文中所用的芯帽-芯壳结构, 可以演化为多种结构. 高效稳定的高吸收性能的激发是高光热能转化的前提, 在传感、成像、药物释放与光热疗法中具有广泛的应用潜力. 本文中讨论的异

构二聚体结构, 其制备方法我们已在专利<sup>[43]</sup>公布. 这类异构二聚体的制备是个挑战, 因为需要定向、定位组装三维各向异性结构, 具体实验和结果讨论将在随后的文章中进行报道, 其基本思想为: 我们利用球对称结构随机结合连接分子, 随后以此点作为连接点, 结合干法刻蚀技术定向去除半壳, 形成帽顶位置生长连接分子的半壳纳米结构. 该方法创新地规避了连接分子在三维各向异性曲面上定位寻找生长点的苛刻要求, 而是利用随机点作为帽顶进行半壳的制备及二聚体的组装.

## 参考文献

- [1] Petryayeva E, Krull U J 2011 *Anal. Chim. Acta* **706** 8
- [2] Zhang X, Chen Y L, Liu R S, Tsai D P 2013 *Rep. Prog. Phys.* **76** 046401
- [3] Mayer K M, Hafner J H L 2011 *Chem. Rev.* **111** 3828
- [4] Lim D K, Jeon K S, Kim H M, Nam J M, Suh Y D 2010 *Nat. Mater.* **9** 60
- [5] Liu Y, Huang W, Chen W, Wang X, Guo J, Tian H, Zhang H, Wang Y, Yu B, Ren T L 2019 *Appl. Surf. Sci.* **481** 1127
- [6] Ma X, Sun H, Wang Y, Wu X, Zhang J 2018 *Nano Energy* **53** 932
- [7] Sarah U, Ian B, He J, Laura S 2015 *Sensors* **15** 15684
- [8] Loiseau A, Asila V, Boitel-Aullen G, Lam M, Salmain M, Boujday S 2019 *Biosensors* **9** 78
- [9] Mejía-Salazar J R, Oliveira O N 2018 *Chem. Rev.* **118** 10617
- [10] Cobley C, Chen J, Cho E, Wang L, Xia Y 2010 *Chem. Soc. Rev.* **40** 44
- [11] He M Q, Yu Y L, Wang J H 2020 *Nano Today* **35** 101005
- [12] Ren Q Q, Bai L Y, Zhang X S, Ma Z Y, Bo L, Zhao Y D, Cao Y C 2015 *J. Nanomater.* **2015** 1
- [13] Dickerson E B, Dreaden E C, Huang X, El-Sayed I H, Chu H, Pushpanketh S 2008 *Cancer Lett.* **269** 57
- [14] Austin L A, Mackey M A, Dreaden E C, El-Sayed M A 2014 *Arch. Toxicol.* **88** 1391
- [15] Lin H C, Hsu K F, Lai C L, Wu T C, Lai C H 2020 *Molecules* **25** 1853
- [16] Sun M, Lee, Joon H, Kim, You J, Ha, Nyun Y, Park, Kon S, Beom Y 2013 *ACS Nano* **7** 50
- [17] Qin Z, Bischof J C 2012 *Chem. Soc. Rev.* **41** 1191
- [18] Mie G 1908 *Ann. Phys.* **330** 337
- [19] Kelly K L, E C oronado, Lin L Z, Schatz G C 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 668
- [20] Kabashin A V, Evans P, Pastkovsky S, HenDren W, Wurtz G A, Atkinson R, Pollard R, Podolskiy V A, Zayats A V 2009 *Nat. Mater.* **8** 867
- [21] Kenneth, Grattan, Tong, Sun, Jie, Cao 2014 *Sensors and Actuators, B. Chemical* **195** 332
- [22] Nehl C L, Liao H, Hafner J H 2006 *Nano Lett.* **6** 683
- [23] Kumar R, Badilescu S, Packirisamy M 2019 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **19** 4617
- [24] Lee D, Yoon S 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 7873
- [25] Boerigter C, Campana R, Morabito M 2015 *Nat. Commun.* **7** 10545
- [26] Funston A M, Novo C, Davis T J, Mulvanet P 2009 *Nano Lett.* **9** 1651
- [27] Zhu X P, Chen Y Q, Shi H M, Zhang S, Liu Q H, Duan H G 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 213105
- [28] Cui Y, Zhou J, Tamma V A, Park W 2012 *ACS Nano* **6** 2385
- [29] Lovera A, Gallinet B, Nordlander P, Martin O J F 2013 *ACS Nano* **7** 4527
- [30] Lassiter J B, Sobhani H, Fan J A, Kundu J, Capasso F, Nordlander P, Halas N J 2010 *Nano Lett.* **10** 3184
- [31] Liu N, Weiss T, Mesch M, Langguth L, Eigenthaler U, Hirscher M, Nnichsen C, Giessen H 2010 *Nano Lett.* **10** 1103
- [32] Dijk M A V, Tchegbotareva A L, Orrit M, Lippitz M, Lounis B 2006 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** 3486
- [33] Gans R, Über D 1912 *Ann. Phys.* **342** 881
- [34] Ye J, Dorpe P V, Roy W V, Lodewijks K, Vlaminc I D, Maes G, Borghs G 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 3110
- [35] Nordlander P, Oubre C 2004 *Nano Lett.* **4** 899
- [36] Kerker M 1985 *J. Colloid Interface Sci.* **105** 297
- [37] Knight M W, Halas N J 2008 *New J. Phys.* **10** 119
- [38] Chen Q, Qi H, Ren Y T, Sun J P, Ruan L M 2017 *AIP Adv.* **7** 065115
- [39] Lassiter J B, Knight M W, Mirin N A, Halas N J 2009 *Nano Lett.* **9** 4326
- [40] Hong X, Wang C C 2018 *Acta Opt. Sin.* **38** 0524001 (in Chinese) [洪昕, 王晨晨 2018 *光学学报* **38** 0524001]
- [41] Ye J, Kong Y, Liu C 2016 *J. Phys. D:Appl. Phys.* **49** 205106
- [42] Cortie M, Ford M 2007 *Nanotechnology* **18** 235704
- [43] Hong X 2020 *Chinese Patent* CN111204705A (in Chinese) [洪昕 2020 中国专利 ZL202010038295.7]



# Core-cap heterodimer independent of polarization direction of excitation light<sup>\*</sup>

Hong Xin<sup>†</sup> Wang Xiao-Qiang Li Dong-Xue Shang Yun-Jing

(*School of Biomedical Engineering, Faculty of Electronic Information and Electrical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

( Received 26 July 2021; revised manuscript received 29 September 2021 )

## Abstract

The plasmonic anisotropic nanostructure possesses the enhanced surface electric field and unique optical properties in near-infrared spectrum, thus it has potential applications in nano-optoelectronics and medical sensing. To obtain the best property, the excitation polarization normally needs to match the orientation of the structure. The strong polarization dependence, however, greatly limits the excitation efficiency. In this work, a patchy structure is introduced to release the dependence of polarization. In the proposed method here in this work, the lost properties due to unmatched polarizations are compensated for by the plasmonic resonance coupling between the patch and capped structure in the heterozygous dimer. By overlapping the two modes at the same wavelength, the absorption keeps rather stable undisturbed status during the variation of incident polarization. This work focuses on the theoretical exploration of the feasibility. Electromagnetic field in the interaction between light and heterozygous dimer is essential before extinction coefficient is calculated. The field of the model is obtained by solving Maxwell equations through using the finite element method. The numerical calculation presents a good understanding of the mechanism of the plasmonic interactions in the dimer, based on which the nanostructure with optimized configuration parameters can achieve the stable and high absorption in the near infrared wavelength.

**Keywords:** localized surface plasmon resonance, capped structure, polarization, finite-element method

**PACS:** 78.67.-n, 02.70.Dh, 61.46.-W

**DOI:** [10.7498/aps.71.20211381](https://doi.org/10.7498/aps.71.20211381)

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 31271064, 11874100).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [hongxin@dlut.edu.cn](mailto:hongxin@dlut.edu.cn)