

基于金属纳米结构非局域与尺寸效应的表面 等离激元特性研究

黄恺健¹, 李世雄³, 白忠臣², 张正平¹, 秦水介^{2*}

¹贵州大学大数据与信息工程学院, 贵州 贵阳 550025;

²贵州大学贵州省光电子技术及应用重点实验室, 贵州 贵阳 550025;

³贵州师范学院物理与电子科学学院, 贵州 贵阳 550018

摘要 结合流体动力学介电模型以及尺寸依赖介电模型,提出了一种可用于描述金属纳米结构中表面等离激元非局域和尺寸效应的介电理论模型。利用不同介质模型对半径为1~100 nm的银纳米球进行电子能量损失特性和光学特性的仿真对比,结果表明该理论模型可在较大的能量范围(1~5 eV)和尺寸范围(2~200 nm)内,兼容有效地反映出局域、非局域、尺寸、甚至是类量子尺寸等效应对金属纳米结构表面等离激元特性的影响作用。同时,研究结果还有助于理解表面等离激元在纳米尺度上的共振模式、能量分布机理和动态演化机制,为等离激元器件的开发设计提供了参考。

关键词 表面光学; 表面等离激元; 表面等离子体光子学; 有效介质理论; 电磁光学; 电子能量损失光谱学

中图分类号 O431.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.202414

Surface Plasmons Based on Nonlocal and Size-Dependent Effects of Metallic Nanoparticles

Huang Kaijian¹, Li Shixiong³, Bai Zhongchen², Zhang Zhengping¹, Qin Shuijie^{2*}

¹ College of Big Data and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China;

² Guizhou Provincial Key Laboratory for Optoelectronic Technology and Application,
Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China;

³ School of Physics and Electronic Sciences, Guizhou Education University, Guiyang, Guizhou 550018, China

Abstract Herein, based on the hydrodynamic Drude model and two size-corrective terms derived from the size-dependent dielectric function, a simplified dielectric theoretical model is proposed to describe the nonlocal and size-dependent effects of surface plasmons in metallic nanostructures. Different dielectric models are used to perform numerical simulation comparisons of the electron energy loss spectroscopy and optical responses for silver spherical nanoparticles with different radii of 1-100 nm. Results show that the proposed theoretical model can demonstrate great effectiveness in reflecting the effects of local, nonlocal, size-dependent effects, and even analogous quantum-size responses on the surface plasmon characteristics of metallic nanostructures, energy (1-5 eV), and size (2-200 nm) ranges. Simultaneously, these results are useful in understanding the resonance mode and energy distribution and dynamic evolution mechanisms of surface plasmons, and provide a reference for the development and design of plasmonic elements on the nanometer scale.

Key words surface optics; surface plasmon; surface plasma photonics; effective medium theory; electromagnetic optics; electron energy loss spectroscopy

OCIS codes 240.6680; 250.5403; 260.2065; 260.2110

收稿日期: 2019-04-29; 修回日期: 2019-06-09; 录用日期: 2019-07-01

基金项目: 国家自然科学基金(61741505)、贵州省科技支撑项目(QKHZ[2017]2887)

* E-mail: shuijie_qin@sina.com

1 引言

贵金属(如金、银等)纳米结构可以在光学频率上与入射电磁场发生强烈的相互作用,在金属表面的电荷与电磁场耦合发生集体振荡形成的电荷密度波被称为表面等离子激元^[1]。基于经典电动力学的理论研究表明,金属材料上某一特定点的极化特性与该点处由外部激励源引起的局域电磁场密切相关,特别是当金属结构的尺寸和表面等离子激元的传播距离可比拟时,高阶模式或局域等离子激元共振(LSPRs)模式便凸显了出来,如使金属纳米结构材料具有对光的高度吸收或散射、使入射光会聚到衍射极限范围内,以及使局部电磁场增强等^[2-3],这些特性使人们可在微纳尺度上约束和调控光场。因此,表面等离子激元也被认为是当前最有希望的纳米集成光电子器件的信息载体,且已被广泛地应用在新型能源、纳米光刻、高灵敏生物化学传感,以及高效光学元件等诸多领域当中^[4-8]。

另一方面,在金属纳米结构与外部激励的相互作用过程中,非局域效应也影响着许多重要的表面等离子激元性质,并在等离子激元光子学研究领域引起了广泛的关注。David 等^[9]在 2011 年的研究表明,基于贵金属纳米粒子的非局域效应会产生显著的蓝移和等离子激元的近场猝灭。2012 年,Esquivel-Sirvent 等^[10]的研究表明,考虑非局域效应后不仅会显著降低金属材料介质的空间色散对 Hamaker 常数的影响,还会降低小间隙非局域条件下的范德瓦尔斯能量值。近年来,Mortensen 课题组^[11]通过在流体动力学模型内引入一个抑制表面等离子激元中电子运动的压力项,对金属纳米粒子中的非局域效应进行了研究分析。类似地,Christensen 等^[12]也采用流体动力学模型,并通过引入第一原理计算中获得的量子修正项,研究了金属纳米粒子非局域性光学响应。

与此同时,随着表面等离子激元非局域特性研究的开展,基于量子级别等离子体器件的开发及其应用前景也越来越广阔,当金属纳米结构的尺寸接近经典极限并进入量子级别的范畴时,金属纳米结构中将会发生等离子激元的光整流和电激发等需考虑量子尺寸效应的现象^[13-14],加速了表面等离子激元与电子的能量转移与激发。因此,结合表面等离子激元与量子光学的“量子等离子体学”成为了等离子激元光子学领域的研究热点之一^[2,15-16]。其中,控制金属纳米结构尺寸大小是有效激发表

面等离子激元和发挥其相应效应潜能的高效方法之一,但对纳米结构中 LSPRs 的尺寸依赖特性(如介于 2~20 nm 的金属纳米粒子)的研究仍不完善。为此,本文提出了一种基于非局域与尺寸响应的介电模型,进一步对比分析采用边界元(BEM)与基于其他介电模型计算所得的电子能量损失(EELS)与光学响应特性,系统阐述了空间局域、非局域、结构尺寸,以及类量子尺寸效应对金属纳米结构表面等离子激元特性的影响。

2 理论模型

2.1 非局域与尺寸介电模型

如前文所述,金属纳米结构尺度特征接近 10 nm 极限所产生的量子效应会导致不同寻常的光学性质。虽然在这个尺度特征下,金属纳米结构仍有可能包含数百个或更多的原子,但已证实基于连续介质理论并只与频率相关的局域介电函数模型不再适用于对其光学响应特性的计算预测^[17]。因此,需要通过引入一些重要的量子效应来进行修正,如考虑空间非局域效应,贵金属(如金、银等)的非局域介电函数可表示为

$$\epsilon_{\text{nonlocal}}(\mathbf{k}, \omega) = \epsilon_{\infty} + \epsilon_{\text{inter}}(\omega) + \epsilon_{\text{intra}}(\mathbf{k}, \omega), \quad (1)$$

式中: \mathbf{k} 为波矢; ω 为光波的频率; ϵ_{∞} 为当频率 ω 接近无限大时,金属原子核附近束缚电子的极化贡献作用项; $\epsilon_{\text{inter}}(\omega)$ 为从价带到导带之间电子的带间跃迁贡献作用项, $\epsilon_{\text{intra}}(\mathbf{k}, \omega)$ 为导带内激发自由电子的贡献作用项。 $\epsilon_{\text{inter}}(\omega)$ 可以用多极洛伦兹振子模型表示为^[18]

$$\epsilon_{\text{inter}}(\omega) = \sum_j \frac{\Delta\epsilon_{L_j}\omega_{L_j}^2}{\omega_{L_j}^2 - \omega(\omega + i2\delta_{L_j})}, \quad (2)$$

式中: ω_{L_j} 为束缚电子发生振荡时的本振频率; $\Delta\epsilon_{L_j}$ 为由电子跃迁引起的相对介电常数偏移量; δ_{L_j} 为电子去相位速率。本文只考虑电子从 d 能级跃迁到 s 和 p 能级时,这两种金属中主要的带间跃迁贡献。因此,在仿真计算中设定 $j=2$ 。 $\epsilon_{\text{intra}}(\mathbf{k}, \omega)$ 包含金属的等离子激元光学响应和非局域响应特性,可用流体动力学模型表示为^[19]

$$\epsilon_{\text{intra}}(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{\omega_D^2}{\omega(\omega + i\gamma) - \beta^2 k^2}, \quad (3)$$

式中: ω_D 为等离子体频率; γ 为自由电子的碰撞频率; β 为与非局域效应相关的流体动力学参数,对于三维模型,有 $\beta^2 = 3v_F^2/5$,文中使用的银中的自由电子的费米速度 $v_F = 1.39 \times 10^6$ m/s。(1)式反映了三种影响金属纳米结构表面等离子激元特性的因素,

及它们与频率 ω 和波矢 k 之间的关系。(2)式与(3)式中的各参数均可通过与文献[20]中银的经典实验介电参数值进行参数拟合获得。

图1为利用(1)式计算所得的非局域介电函数实部绝对值与频率 ω 和波数 k 的关系, \hbar 为约化普朗克常数。图1中点虚线表示 $\beta k = \omega$ 。在 $\beta k \ll \omega$ 的情况下, 对于一个给定的频率 ω , 非局域介电函数 $\epsilon_{\text{nonlocal}}(\mathbf{k}, \omega)$ 的数值是相对恒定的, 并与传统的局域介电函数近似相等, 如在低能量区域, 且当 k 接近于0时, (1)式等效于只考虑局域响应的Drude介电模型^[18]。然而, 由图1和计算分析可知, 当 βk 逐渐增大并接近于 ω 时, 即越来越接近图中点虚线附近的下方区域时, $\epsilon_{\text{nonlocal}}(\mathbf{k}, \omega)$ 的绝对值增大, 但其实际数值为负数; 随着 βk 进一步增大到刚好大于 ω 时, 即在点虚线附近的上方区域时, $\epsilon_{\text{nonlocal}}(\mathbf{k}, \omega)$ 的数值持续增大并迅速转变为正数。由图1可知, 除了局域介电响应会引起金属的光学吸收外, 考虑非局域效应后, 介电常数 $\epsilon_{\text{nonlocal}}(\mathbf{k}, \omega)$ 在 βk 近似接近入射频率 ω 时的突变也会引发额外的异常光学吸收。

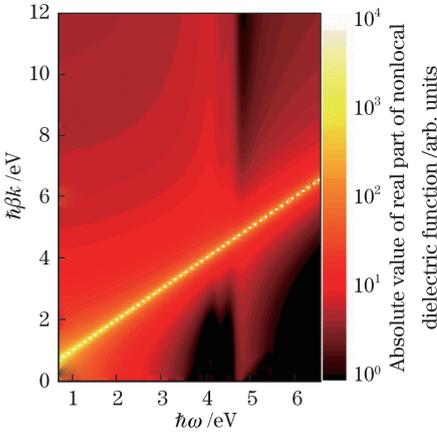


图1 银非局域介电函数实部绝对值与频率 ω 和波数 k 的关系

Fig. 1 Absolute value of real part of nonlocal dielectric function for Ag as a function of frequency ω and wavenumber k

上述介电模型忽略了量子力学范畴内的交换关联能对电子的影响。虽然可通过在(3)式中引入碰撞频率的修正项 γ' , 如三维情况下 $\gamma' = \gamma + 4A v_F V/S$, 将金属微纳结构界面电子散射导致传导电子平均自由程减小所带来的非局域效应考虑进模型^[21], 然而, 碰撞频率修正项中的体积 V 和表面面积 S 虽包含金属结构尺寸因素的影响, 但作用对象仅限于导带中的自由电子部分。此外, 在不同的理

论介质模型中无量纲参数 A 的选择也存在着差异^[22]。因此, 为了克服上述经典介电模型的缺陷, 需要综合考虑带内跃迁(自由电子)与带间跃迁(束缚电子)的条件和范围, 采用一种更合理的方法来描述金属纳米结构的尺寸介电响应。

包含金属内自由电子和束缚电子两种跃迁贡献作用的尺寸响应介电(SD)模型为^[23]

$$\epsilon_{\text{size}}(\omega, R) = \epsilon_{\text{local}}(\omega) + \Delta\epsilon_{\text{free}}(\omega, R) + \Delta\epsilon_{\text{bound}}(\omega, R), \quad (4)$$

式中: R 为金属纳米球体粒子半径; 后两项分别为自由电子和束缚电子的尺寸响应修正项, 可表示为

$$\Delta\epsilon_{\text{free}}(\omega, R) = -\omega_D^2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{(\omega C v_F / R)^n}{(\omega^2 + i\omega\gamma_{\text{free}})^{n+1}}, \quad (5)$$

$$\Delta\epsilon_{\text{bound}}(\omega, R) = -K_b \exp(R/R_0) \cdot$$

$$\int_{\omega_g}^{\infty} \frac{\sqrt{x - \omega_g} [1 - F(x, T)]}{x^2 - \omega^2 + \gamma_{\text{bound}} - 2i\gamma_{\text{bound}}\omega} dx, \quad (6)$$

式中: $\hbar\omega_g$ 表示能隙, ω_g 为能隙频率; $F(x, T)$ 为能量为 $\hbar x$ 、温度为 T 时的费米分布函数, 该函数中不同的金属对应不同的费米能量 E_F ; $\gamma_{\text{free}} = \gamma$; γ_{bound} 为束缚电子的碰撞频率; K_b 为单位为 $s^{-3/2}$ 的比例因子; C 为基于第一性原理计算所得的常数项, 对于贵金属其数值为 0.8^[24]; R_0 为参考半径值, 表示金属纳米粒子的态密度达到与大块金属可比拟时的尺寸范围, 上述尺寸响应介电模型所包含的量子效应, 主要体现在对束缚电子的尺寸响应修正项[(6)式]中, 考虑了布里渊区 L 点附近的电子从导带到价带之间的带间跃迁贡献作用。

(4)式中 $\epsilon_{\text{local}}(\omega)$ 为只与频率相关的局域介电响应项, 即文献[20]中实验所测得的对应于不同频率的经典复介电参数。如上文所述, 非局域介电函数 $\epsilon_{\text{nonlocal}}(\mathbf{k}, \omega)$ 可由(1)式与同样来自文献[20]中只反映局域效应的实验复介电数值拟合求解获得。因此, 采用(1)式代替(4)式中的 $\epsilon_{\text{local}}(\omega)$, 则金属的非局域和尺寸介电(NLSD)模型可表示为

$$\epsilon_{\text{NLSD}}(\mathbf{k}, \omega, R) = \epsilon_{\text{nonlocal}}(\mathbf{k}, \omega) + \Delta\epsilon_{\text{free}}(\omega, R) + \Delta\epsilon_{\text{bound}}(\omega, R). \quad (7)$$

2.2 仿真模型与数值计算方法

为验证上述非局域和尺寸介电模型综合考虑金属纳米结构的局域、非局域, 以及尺寸效应的兼容有效性, 以图2所示的银纳米球系统为例, 分别计算电子束穿越球心位置(交叉所示位置)或经过

球体表面附近(圆圈所示位置),以及极化平面波激发情况下(图中最上方箭头表示平面波电场极化方向)应用不同介电模型的电子能量损失谱和消光光谱,并对其进行分析讨论,其中 d 为电子束与纳米球之间的距离。电子束的位置参数将在 3.1 节结合结果分析给出,仿真中激励源电子束的能量值以及宽度分别设定为远大于等离激元能量(200 keV)和远小于模型最小网格尺寸(0.2 nm)。在上述参数设置条件下,等离激元的激发以及电子能量的损失损耗过程均满足最低阶微扰理论(即 Fermi's golden rule)^[25],可忽略高能电子束中电子运动速度的微小变化。背景介质环境均设定为真空,即介电函数为 1。

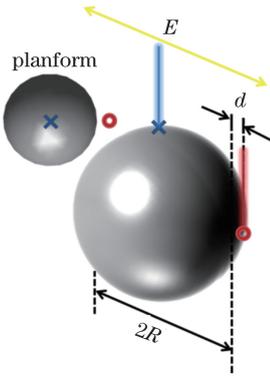


图 2 仿真模型示意图

Fig. 2 Schematic of simulation model

对于电子能量损失,本文采用由 Ritchie^[26]推导出,并经 de Abajo^[27]进一步发展完善的经典电动力学方法来计算。当高能电子束经过或穿透金属纳米结构时,它的一小部分能量会损失并激发表面等离激元,而表面等离激元又反过来作用于稍后位置的电子。金属纳米结构的诱导电场 \mathbf{E}_{ind} 在空间位置 $\mathbf{r}_e(t)$ 的分量可通过对边界上所经历的“平均”激励积分获得,电子的总能量损失可表示为诱导电场与材料损耗对电子所做的功,其定义式为

$$\Delta E = e \int \mathbf{v} \cdot \mathbf{E}_{\text{ind}}[\mathbf{r}_e(t), t] dt = \int_0^{\infty} \hbar \omega \Gamma_{\text{total}}(\omega) d\omega, \quad (8)$$

式中: e 为电子电荷量; \mathbf{v} 为电子入射速度,可由入射电子束能量转化获得;总电子能量损失概率 $\Gamma_{\text{total}}(\omega) = \Gamma_{\text{surface}}(\omega) + \Gamma_{\text{bulk}}(\omega)$,其中 Γ_{surface} 为表面模电子能量损失概率(surface loss probability),表示诱导电场对电子的贡献, Γ_{bulk} 为体模电子能量损失概率(bulk loss probability),表示材料对电子的损耗贡献。

利用(8)式只需求出高能电子诱导出的电场分

布,就可对应求解 EELS,而且上述方法将涉及的能级跃迁过程都归结为材料的介电响应,成为了研究 EELS 中表面等离激元的理论方法依据,契合本文的研究重点。借助重复性好、定位精确的电子束激发实验手段,如扫描透射电子显微镜(STEM)和透射电子显微镜(TEM)等,并结合各种信息提取新技术的应用,可为在 0~50 eV 低能损失区研究纳米材料的光学特性(比如介电常数和能带隙)、带间跃迁,以及表面等离激元的模式激发等提供体系化的研究方法。

文中所有的模拟计算均采用开源工具箱 MNPBEM^[28]来完成,该工具箱的基本功能是利用边界元法求解各类数值积分方程,除可满足处理基于金属的电磁问题、以较少的资源进行常规光学特性(如平面波消光、散射系数、本征模开展,电磁场分布等)以及上述表面模电子能量损失概率 Γ_{surface} 的求解之外,还实现了对体模电子能量损失概率 Γ_{bulk} 的计算功能,即如图 2 所示电子束轰击或穿越金属固体材料本身的情况。此外,由于能量为 200 keV 高能电子束激励源中的电子运动速度 $v \approx 0.7c$,近似接近真空中的光速 c ,根据狭义相对论洛伦兹收缩因子显著不等于 1,所以本文所有仿真计算均利用完整考虑迟滞效应的全波分析方法进行求解。

3 结果与讨论

3.1 表面等离激元能量损失特性

计算了半径 R 为 1~100 nm 的银纳米球体粒子在应用不同介电函数模型时的电子能量损失谱,其中半径步长为 1 nm。为了简单起见,只给出了部分计算结果,并进行了对比分析。图 3(a)为电子束穿越球心位置时的结果。当半径 $R \leq 20$ nm 时,利用非局域和尺寸介电模型(NLSD,实线)获得的等离激元损失特征峰值近似接近于采用密度泛函理论计算获得的介电函数(DFT,短划线)所预测的结果。随着半径超过 20 nm 并持续增大,其峰值也在不断增大,并越来越接近于利用尺寸响应介电模型(SD,点虚线)与实验介电函数值(experiment,点横线)所预测的结果,如图 3(a)中 $R=50$ nm 和 $R=100$ nm 的结果所示。但在所计算的半径范围 1~100 nm 内,利用 NLSD 模型所预测的等离激元损失特征峰位置均近似接近于利用 SD 模型或实验介电函数值所预测的结果,且只有大约 0.5 eV 的蓝移。

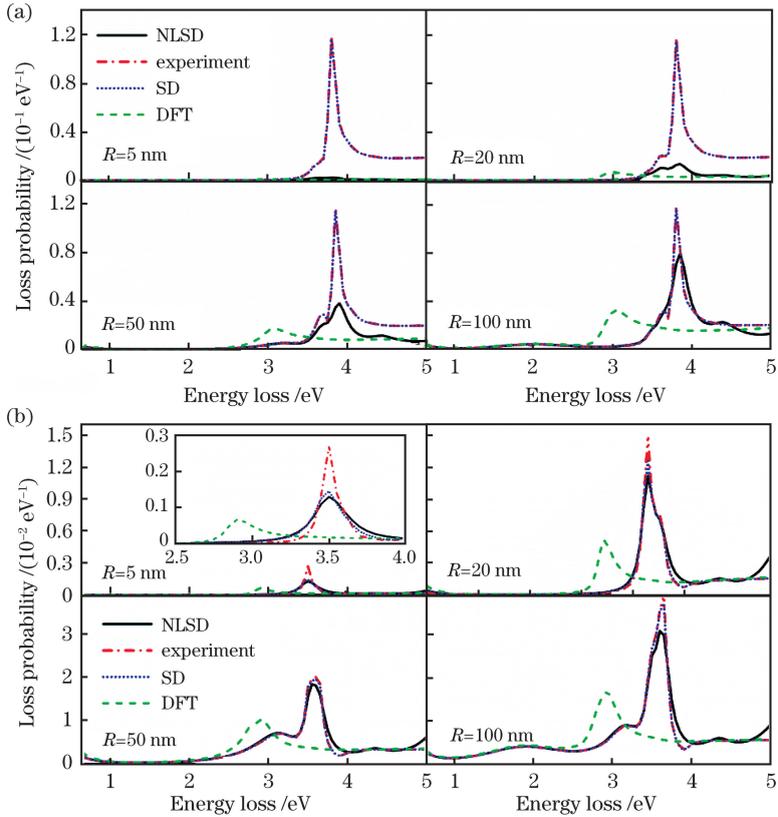


图3 不同半径 R 的银纳米球体应用不同介电模型所得电子能量损失谱。(a)电子束穿越如图2所示球心位置时的结果;(b)电子束经过球体表面附近位置($d=2$ nm)时的结果

Fig. 3 EELS spectra of Ag spherical nanoparticles with different radii R obtained from different dielectric models.

(a) Results of electron beam penetrating center of nanospheres as indicated in Fig. 2; (b) results of electron beam passing near surface of Ag nanospheres when $d=2$ nm

图3(a)还表明在1~100 nm半径范围内,当电子束穿越球心位置时,利用SD模型与经典实验介电模型所预测的结果几乎一致;此外,应用非局域介电模型(1)式与NLSD模型所预测的结果完全一致,只有当银纳米球体粒子半径小于15 nm时在等离激元特征损失峰值上出现了十分细微的差别,因此在图3(a)中没有给出应用非局域介电模型(1)式的计算结果。实际上由尺寸介电响应的贡献引起的细微差别也存在于应用SD模型与经典实验介电函数数值两者预测的结果中,只是银纳米粒子的半径较小时,应用SD模型与经典实验介电函数数值计算的表面等离激元损失峰值远大于由NLSD模型以及DFT模型计算所得的峰值,如图3(a)中 $R=5$ nm和 $R=20$ nm的结果所示,因此这一差别在利用前两者计算所得的结果中并不显著。

结合图3以及上述分析可知,在电子束碰撞参数位置位于金属纳米粒子上时,本文提出的NLSD模型应用于较小的金属纳米结构尺寸时,可类比等效于完全基于量子力学理论的DFT模型,金属纳米

结构的表面等离激元非局域效应对电子能量损失特征峰值影响与考虑量子效应时的影响相同。随着金属纳米结构尺寸的增大,虽然利用NLSD模型预测的表面等离激元损失特性会随着尺寸改变而演化,但最终可等效类比于基于传统连续介质理论的局域介电函数模型。

尽管图3(a)的结果显示金属纳米结构的尺寸对表面等离激元能量损失特性的影响微乎其微,但进一步通过(8)式中 $\Gamma_{\text{total}}(\omega)$ 分离图3(a)的计算结果发现:在电子束碰撞参数位置位于金属纳米粒子上的激发状态下时,对总电子能量损失起主要贡献的是体模电子能量损失概率 Γ_{bulk} ,在所计算的1~100 nm尺寸范围内,与表面模电子能量损失概率 Γ_{surface} 大约相差一个数量级,而尺寸效应对体模电子能量损失概率 Γ_{bulk} 几乎没有影响,这一结果与传统上处理金属纳米结构表面等离激元的理论方法相吻合,即直观地忽略了金属纳米粒子光学性质中的尺寸效应,而只考虑了基于传统理论中体模式的贡献率。本文提出的NLSD模型能在符合传统连续介

质理论以及量子力学机制的同时,反映出金属纳米结构尺寸对表面等离激元特性的影响。

图 3(b)为电子束位于银纳米球外时的结果,将电子束与纳米球的距离 d 固定为 2 nm。在这种激发状态下,体模电子能量损失概率 Γ_{bulk} 基本为 0,表面等离激元能量损失特性完全取决于表面模电子能量损失概率 Γ_{surface} 。由图 3(b)可知,金属纳米结构尺寸对表面等离激元损失特征峰值特性的影响十分显著,如图中 $R=20$ nm 的结果所示,在这一半径下利用 SD 模型与利用实验介电函数值所预测的结果在损失特征峰处的值有明显差异,而随着半径的增加,差异逐渐消失,如图 3(b)中 $R=50$ nm 和 $R=100$ nm 的结果所示。反之,当半径逐渐减少时,差异则会逐渐增大,即利用 SD 模型计算的损失特征峰值会随着半径的减少而迅速减少,且接近于利用 NLSM 模型计算的结果,如图 3(b)中 $R=5$ nm 中局部放大插图结果所示。

由上述结果分析可知,NLSM 模型中包含的尺寸介电响应会使其与非局域介电模型(1)式在小半

径金属纳米粒子的表面等离激元损失特性上表现出显著的差异。如图 4 所示,当半径为 1 nm 时,利用非局域介电模型(nonlocal,空心圆圈标记的细实线)预测的结果与利用实验介电数值预测的结果更为接近,而利用 NLSM 模型计算的结果与利用 SD 模型的几乎一致,但前后两种结果间的差异十分显著。非局域介电模型与本文提出的 NLSM 模型对表面等离激元损失特性的预测结果之间差异会随着半径的增大而消失,如图 4(b)($R=18$ nm)所示。此外,图 4(a)中利用 NLSM 模型计算的表面等离激元特征峰值大小在小半径尺寸内仍然与利用 DFT 模型计算的结果保持近似,同时,由于(7)式中尺寸修正项包含了量子效应的贡献作用,特征峰的位置会出现 0.1 eV 红移。但随着半径的进一步减少,特征峰位置是否会更接近于利用 DFT 模型所计算的结果,或是模型中是否需要修改或添加其他影响因子仍待考究。目前对两者所预测的特征峰值位置不一致的合理解释是由于 DFT 模型仅考虑了金属晶体结构,而其他模型却考虑到了金属纳米结构的形状。

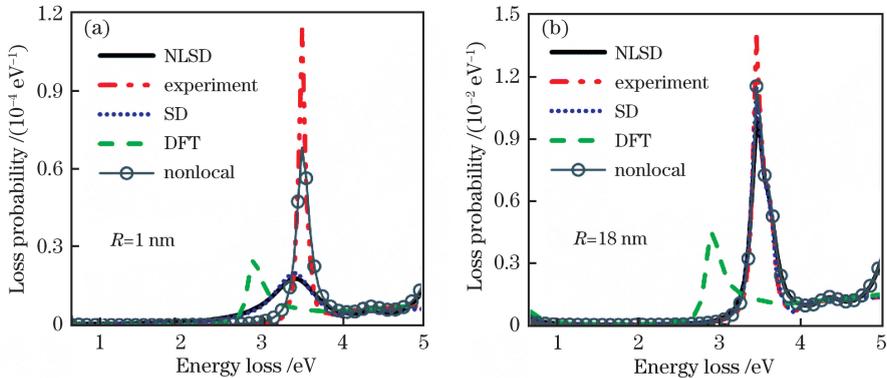


图 4 电子束位于银纳米球外时($d=2$ nm)应用不同介电模型所得电子能量损失谱。(a) $R=1$ nm;(b) $R=18$ nm

Fig. 4 EELS spectra of Ag spherical nanoparticles obtained from different dielectric models when electron beam is outside Ag nanospheres and $d=2$ nm. (a) $R=1$ nm; (b) $R=18$ nm

综合图 3 和图 4 的结果可知,金属纳米结构的尺寸大小对表面等离激元能量损失特性的影响是极其显著的,本文提出的 NLSM 模型不仅能够小尺寸金属纳米结构中兼容和准确地反映出表面等离激元中非局域效应与尺寸效应,还能够在大尺寸金属纳米结构中获得与经典实验介电数值一致的理论预测结果。(4)式的单纯 SD 模型会在图 3(a)中电子束直接轰击金属纳米结构及体模电子能量损失概率 Γ_{bulk} 对表面等离激元能量损失特征起主导贡献作用的情况下失效。而(4)式的单纯非局域介电模型则会在图 4 中电子束位于金属纳米球结构外及表面模电子能量损失概率 Γ_{surface} 对表面等离激元能量损失

特征起主导贡献作用的情况下失效。

3.2 表面等离激元光学响应特性

金属纳米结构的消光截面 C_{ext} 为极化率的函数,而极化率又依赖于金属介电函数。因此,可通过光学消光截面反映出介电函数对金属表面等离激元光学特性的影响。本文应用不同的介电模型计算了半径范围为 1~100 nm 的银纳米球在 300~1900 nm 波长范围内的消光截面,并提取出了最大共振峰波长及其对应的消光系数 Q_{ext} ($Q_{\text{ext}} = C_{\text{ext}}/\pi R^2$),其结果如图 5 所示。由图 5(a)可知,利用 NLSM 模型计算所得的表面等离激元共振峰位置与利用除 DFT 模型之外的其他介电模型计算所

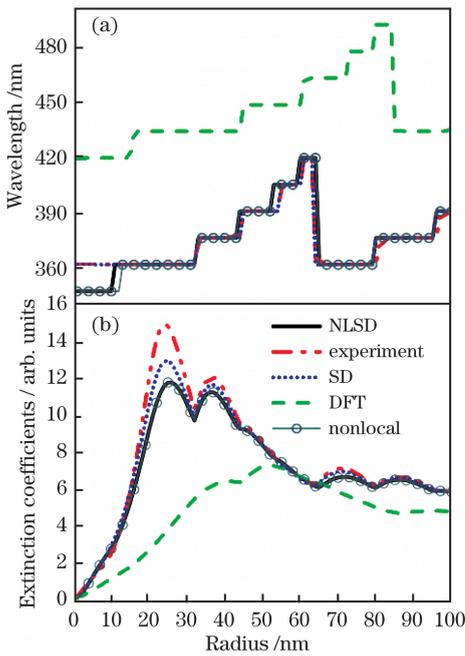


图5 不同半径的银纳米粒子利用不同介电模型计算所得消光截面的(a)最大共振峰波长及其(b)对应的消光系数

Fig. 5 (a) Maximum plasmonic resonance peak wavelengths and (b) corresponding extinction coefficients of extinction cross-sections calculated by different dielectric models for Ag spherical nanoparticles with different radii

得的结果在半径大于 11 nm 的银纳米球上近似一致,而在半径小于 11 nm 时则出现了明显的蓝移现象。但在利用(1)式的非局域介电模型进行计算时,蓝移现象会提前到半径为 13 nm 时出现。由图 5(b)可知,利用 NLSD、SD 模型,以及实验介电常数数值进行计算的消光系数会在 20~30 nm、33~43 nm,以及 65~78 nm 这三个区间表现出明显的差异性,但三者之间的差异会随着半径的增大而逐步缩小,其中利用 NLSD 模型所预测的消光系数小于另外两种介电模型,并在所有半径上都与利用(1)式的非局域介电模型预测的结果一致,而消光系数的减小则会相应地降低金属纳米结构表面等离子局域电场的增加强度。

由上述结果可知:非局域介电效应时是小尺寸独立金属纳米结构的表面等离子光学特性的主要影响因素,NLSD 模型在小尺寸银纳米球上所预测的共振峰蓝移现象及消光系数的降低导致局域增强电场强度降低的结果,与文献[29]中使用另外一种非局域介电模型所预测的结果十分类似,而且使用非局域介电模型(1)式所预测的结果除了在共振峰

蓝移现象处略有不同之外,几乎与 NLSD 模型的预测结果相一致,这也就充分说明上述结论是可靠的,金属纳米结构的尺寸或 NLSD 模型中包含的尺寸效应对独立金属纳米结构表面等离子光学特性的影响是微乎其微的。此外,图 5 的结果还表明:在对半径大于 78 nm 的银纳米球表面等离子光学响应特性进行预测时,本文提出的 NLSD 模型基本上可等效于经典实验介电函数值。尽管继续增大银纳米球尺寸的计算结果显示直至半径为 400 nm 时,利用 NLSD 模型与经典实验介电函数值计算的消光系数共振峰及其峰值仍基本保持一致,但经典实验介电函数值可适用的尺寸范围却没有明确的上限。因此,不再赘述 NLSD 模型在本文研究尺寸范围之外的兼容有效性。

此外,值得注意的是图 5 显示利用 DFT 模型所预测的结果完全不同于其他几种模型的预测结果,且利用 SD 模型预测的结果明显在上一段中提及的三个半径范围内与利用实验介电函数进行预测的结果存在差异,而尺寸介电效应的效果却没有在 NLSD 模型的预测结果上体现出来。对此,在进一步的研究中发现:只有对量子尺寸效应和强耦合作用效应发挥较大作用的金属纳米结构,例如二聚体等,NLSD 模型中包含的尺寸介电效应才会体现出来,并使其表面等离子光学响应特性接近于基于量子力学理论框架的 DFT 模型所预测的结果,具体结果还有待进一步的研究。

4 结 论

提出了一种基于流体动力学模型与尺寸响应修正项的介电模型,该理论模型可在较大的能量范围(1~5 eV)和尺寸范围(2~200 nm)内,兼容地描述并有效地反映出局域、非局域、结构尺寸,以及类量子尺寸等效应对金属纳米结构表面等离子能量损失特性和光学响应特性的影响作用。虽然本文仅以不同半径的银纳米球体粒子利用不同介电模型计算所得的电子能量损失和消光系数为例进行了阐述,但本文提出的模型框架可以进一步扩展到其他种类或具有更复杂构型的金属纳米结构当中,尤其是一些量子尺寸效应和强耦合作用效应对表面等离子特性具有较大影响的金属纳米结构。同时,本文还为与经典电磁系统保持紧密联系的耗散量子电磁学^[30]提供了简化的理论计算与验证研究方法。

参 考 文 献

- [1] Li T, Chen J, Zhu S N. Manipulating surface

- plasmon propagation: from beam modulation to near-field holography [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(5): 050002.
- 李涛, 陈绩, 祝世宁. 表面等离激元的传播操控: 从波束调制到近场全息[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(5): 050002.
- [2] Duan H G, Fernández-Domínguez A I, Bosman M, *et al.* Nanoplasmonics: classical down to the nanometer scale [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(3): 1683-1689.
- [3] McMahon J M, Henry A I, Wustholz K L, *et al.* Gold nanoparticle dimer plasmonics: finite element method calculations of the electromagnetic enhancement to surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 394(7): 1819-1825.
- [4] Liang Q Q, Yu W X, Wang T S, *et al.* Multiple-beam surface plasmon holographic nanolithography [J]. *Plasmonics*, 2013, 8(2): 561-569.
- [5] Schuller J A, Barnard E S, Cai W S, *et al.* Plasmonics for extreme light concentration and manipulation [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(3): 193-204.
- [6] Liu N, Mesch M, Weiss T, *et al.* Infrared perfect absorber and its application as plasmonic sensor [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(7): 2342-2348.
- [7] Wang W H, Xiong Z Y, Shi W Q, *et al.* Fiber-optic surface plasmon resonance sensing technology [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(9): 090008.
- 王文华, 熊正烨, 师文庆, 等. 光纤表面等离子体共振传感技术 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(9): 090008.
- [8] Lu H D, Tie S N, Liu J. Absorption enhancement of crystalline silicon thin film solar cell using nano binary silver grating [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(8): 080401.
- 卢辉东, 铁生年, 刘杰. 银纳米光栅增加晶体硅薄膜太阳能电池光吸收的研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(8): 080401.
- [9] David C, de Abajo F J G. Spatial nonlocality in the optical response of metal nanoparticles [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(40): 19470-19475.
- [10] Esquivel-Sirvent R, Schatz G C. Spatial nonlocality in the calculation of Hamaker coefficients [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(1): 420-424.
- [11] Raza S, Bozhevolnyi S I, Wubs M, *et al.* Nonlocal optical response in metallic nanostructures [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2015, 27(18): 183204.
- [12] Christensen T, Yan W, Jauho A P, *et al.* Quantum corrections in nanoplasmonics: shape, scale, and material [J]. *Physical Review Letters*, 2017, 118(15): 157402.
- [13] Lambe J, McCarthy S L. Light emission from inelastic electron tunneling [J]. *Physical Review Letters*, 1976, 37(14): 923-925.
- [14] Ward D R, Hüser F, Pauly F, *et al.* Optical rectification and field enhancement in a plasmonic nanogap [J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(10): 732-736.
- [15] Deeb C, Zhou X, Plain J, *et al.* Size dependence of the plasmonic near-field measured via single-nanoparticle photoimaging [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(20): 10669-10676.
- [16] Willets K A, van Duyne R P. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2007, 58: 267-297.
- [17] Kreibig U, Vollmer M. *Optical properties of metal clusters* [M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 1995.
- [18] Bohren C F, Huffman D R. *Absorption and scattering of light by small particles* [M]. New York: John Wiley & Sons, 1998.
- [19] Boardman A D. *Electromagnetic surface modes* [M]. New York: John Wiley & Sons, 1982.
- [20] Johnson P B, Christy R W. Optical constants of the noble metals [J]. *Physical Review B*, 1972, 6(12): 4370-4379.
- [21] Coronado E A, Schatz G C. Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: a geometrical probability approach [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, 119(7): 3926-3934.
- [22] Pinchuk A, Kreibig U, Hilger A. Optical properties of metallic nanoparticles: influence of interface effects and interband transitions [J]. *Surface Science*, 2004, 557(1/2/3): 269-280.
- [23] Mendoza Herrera L J, Arboleda D M, Schinca D C, *et al.* Determination of plasma frequency, damping constant, and size distribution from the complex dielectric function of noble metal nanoparticles [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116(23): 233105.
- [24] Alvarez M M, Khoury J T, Schaaff T G, *et al.* Optical absorption spectra of nanocrystal gold

- molecules[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101(19): 3706-3712.
- [25] Fermi E. Nuclear physics[M]. Chicago: University of Chicago Press, 1950: VIII.2.
- [26] Ritchie R H. Plasma losses by fast electrons in thin films[J]. Physical Review, 1957, 106(5): 874-881.
- [27] de Abajo F J G. Optical excitations in electron microscopy[J]. Reviews of Modern Physics, 2010, 82(1): 209-275.
- [28] Hohenester U, Trügler A. MNPBEM: a Matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles [J]. Computer Physics Communications, 2012, 183(2): 370-381.
- [29] de Abajo F J G. Nonlocal effects in the plasmons of strongly interacting nanoparticles, dimers, and waveguides[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(46): 17983-17987.
- [30] Sha W E I, Liu A Y, Chew W C. Dissipative quantum electromagnetics [J]. IEEE Journal on Multiscale and Multiphysics Computational Techniques, 2018, 3: 198-213.