

激光与光电子学进展

一种纳米粒子大尺寸聚集体 FDTD 模拟和评价方法

武忠义, 史晓凤*, 马丽珍, 马君

中国海洋大学青岛市光学光电子重点实验室, 山东 青岛 266100

摘要 为了计算纳米粒子大尺寸聚集体的表面局域电磁场分布并快速对其增强效果进行评价, 利用软件中脚本语言编写局部亚网格程序来实现对纳米粒子大尺寸聚集体模型的非均匀网格离散, 并结合时域有限差分(FDTD)方法实现三种尺寸聚集体模型的电磁场仿真; 使用 K 均值聚类算法对计算出的电场数据进行聚类分析, 最终得到能够反映金纳米粒子大尺寸聚集体所有“热点”位置处电磁增强效果的平均增强因子。结果表明, 使用亚网格离散的金纳米球二聚体仿真模型后的内存占用减少了 81% 且仿真速度提高 1 倍, 有效提升 FDTD 的仿真效率; 另外, 通过 K 均值聚类算法并根据三种尺寸的金纳米粒子聚集体电磁数据, 可以得到与传统积分法计算的平均增强因子 (AEF 1) 增减规律相同的增强因子 AEF 2。

关键词 表面光学; 表面增强拉曼基底; 纳米粒子大尺寸聚集体; 局部亚网格; K 均值聚类; 平均增强因子

中图分类号 O431.1

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.2124001

FDTD Simulation and Evaluation Method for Large Size Aggregates of Nanoparticles

Wu Zhongyi, Shi Xiaofeng*, Ma Lizhen, Ma Jun

Optics and Optoelectronics Laboratory of Qingdao, Ocean University of China,

Qingdao, Shandong 266100, China

Abstract In order to calculate the surface of the nanoparticles large size aggregate local electromagnetic fields distribution and to evaluate its effect, the scripting language is used to write the local and the grid in the software program to implement the nanoparticles large size aggregate model of discrete non-uniform grid, combined with the finite difference time domain (FDTD) method to implement three sizes aggregate model of electromagnetic field simulation. The K -means clustering algorithm is used to cluster the calculated electric field data, and finally the average enhancement factor is obtained which could reflect the electromagnetic enhancement effect at all “hot spots” locations of the large-size aggregation of gold nanoparticles. The results show that the memory usage of the sub-grid discrete gold nanosphere dimer simulation model is reduced by 81%, and the simulation speed is doubled, which effectively improves the simulation efficiency of FDTD. In addition, the enhancement factor AEF 2, which is the same as the average enhancement factor (AEF 1) calculated by traditional integration method, can be obtained by K -means clustering algorithm and electromagnetic data of the aggregate of gold nanoparticles of three sizes.

Key words optics at surfaces; surface-enhanced Raman substrate; large size aggregates of nanoparticles; local sub-

收稿日期: 2021-02-07; 修回日期: 2021-02-17; 录用日期: 2021-03-08

基金项目: 国家自然科学基金(40906051, 41476081)、山东省重点研发计划(2016GSF115020, 2019GHY112027)、山东省自然科学基金面上项目(ZR2020MF121)

通信作者: *shixiaofeng@ouc.edu.cn

grid; *K*-means clustering; average enhancement factor

OCIS codes 240.6695; 220.4241; 240.6680

1 引言

目前,金属纳米结构表面的增强机理及其应用已经成为国内外各研究领域的研究热点,主要涉及化学、物理、材料、生命科学和环境检测等众多研究领域^[1-4]。表面增强拉曼散射(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS)是基于纳米金属表面的一种特殊性质,当激光照射到附着探针分子的金属纳米结构表面或者“热点”(金属纳米材料的边缘、顶点、尖端或者间隙)时,表面等离子体会吸收光子能量,然后被激发到一个较高的能级,从而实现局域电场的增强,进而使分子的拉曼散射强度增大^[5],这突破了传统拉曼技术灵敏度低的瓶颈,为此 SERS 技术得到了广泛的应用^[6-7]。

相较于传统的拉曼光谱探测技术, SERS 技术需要将具有纳米尺度的粗糙金属表面作为基底,基底局域电磁场的增强效果决定了拉曼信号的增强程度^[8]。在设计表面增强拉曼基底的过程中,通常采用计算增强因子的方式对 SERS 基底的电磁场进行评价。首先使用离散偶极子近似(Discrete Dipole Approximation, DDA)、时域差分有限元(Finite Difference Time Domain, FDTD)、有限元(Finite Element Method, FEM)和矩量(Method of Moments, MoM)等方法来求出模型的空间电磁场分布,接着计算出仿真空间中各位置的电磁增强因子^[9]。1966年, Yee^[10]对麦克斯韦方程组进行了离散差分,并提出了一种由电场分量和磁场分量环绕包围的空间分布式网格结构,为此 FDTD 方法随之产生。其中最小的计算单元被称为 Yee 元胞网格,在 Yee 元胞网格中,电场分量和磁场分量在空间上随时间的变化离散交替取值。对于求解散射体的电磁场问题, FDTD 方法具有简单、易迭代和网格可调整等优点,并且在仿真运算的过程中可以节约大量的存储空间和仿真时间,多年来该方法被广泛用于研究 SERS 现象中的电磁场增强效应^[11]。

近年来,为了获得较强的 SERS 信号,研究人员通常选用可提供极大电磁增强因子的纳米粒子聚集体作为 SERS 增强基底,但在设计具有大电磁增强因子的纳米粒子聚集体基底的过程中,巨大的运算量限制了研究者的仿真研究^[12]。目前正在发展

的可变网格技术(亚网格技术)是将模型中局部物性参数变化剧烈的位置采取细网格剖分,其余位置采取粗网格剖分,并需满足 CFL (Courant, Friedrichs, Lewy)数值稳定性的条件,即离散解收敛于连续解的条件,这可以优化内存占用并有望实现金属纳米粒子大尺寸模型的高精度计算^[13]。在利用增强因子评价仿真模型的电磁场数据方面,目前广泛采用最大增强因子和平均增强因子作为评价指标。然而,利用电场强度最大值计算的增强因子只能反映基底近场某一位点的电磁增强能力,不能反映基底总体的增强情况,故该方法不适用于评价纳米粒子大尺寸聚集体散射模型。当仿真实空间和离散网格大小不同时,利用传统积分法计算的平均增强因子中背景(零电场的场强值)的数据数量也不同,这将会影响非零场强值的网格数量在电磁场数据中的占比,从而导致积分法所计算的平均增强因子的绝对数值也随着仿真空间和计算网格大小的改变而明显改变。因此,对于不同形貌的纳米粒子聚集体模型,采用传统积分法计算的平均增强因子也不适用于本文的研究工作。

针对以上问题,本文使用一种基于脚本语言控制计算模型和亚网格生成的方法,在金纳米粒子大尺寸聚集体的间隙处采取小尺寸网格离散,在其他区域采用自适应大网格离散。在仿真过程中, FDTD 在释放内存压力的同时减小离散模型和原模型之间的形貌误差,能够保证计算模型的稳定性。另外,因局域电场强度最大值和传统积分法得到的增强因子无法全面且准确地反映纳米粒子大尺寸聚集体的电场增强特性,同时有研究表明探测分子更容易吸附在纳米结构的“热点”附近^[14],因此本文采用 *K* 均值聚类算法将 FDTD 仿真的电磁场数据根据局域稳态能流模型划分为背景区、天线作用区和“热点”区三类电磁数据^[9],将 *K* 均值聚类算法提取到的“热点”区进行聚类中心值的计算处理,可以得到反映基底模型上所有“热点”区域的增强因子 AEF 2 (Average Enhanced Factor 2)。

2 基本原理

2.1 SERS 电磁场增强因子的理论

对于 SERS 来说,分子的每个振动模式所激发

的拉曼信号都会受到电磁增强因子的影响。目前研究表明, SERS 增强因子主要分为电磁增强因子和化学增强因子, 两种增强因子会同时作用, 但电磁增强因子远大于化学增强因子^[15]。其中电磁增强是入射光和分子拉曼散射光与 SERS 基底发生两次作用、相互耦合的结果, 其可以分为入射电场增强和拉曼散射电场增强。当激发光频率等于或接近金属电子的本征振荡频率时, 在金属表面的某些特殊位置会产生比入射电场强度高出数个数量级的局域电场, 即“热点”区域, 此时第一次增强因子可以表述为 $M_{\text{Loc}}(\omega_{\text{L}})$, 其中 ω_{L} 为局域光电场的振动频率; 当分子的拉曼偶极子不在自由空间而是在金属表面辐射时, 拉曼偶极子在金属表面辐射的拉曼信号会受到金属纳米结构的增强作用, 第二次增强因子可以表述为 $M_{\text{Rad}}(\omega_{\text{R}})$, 其中 ω_{R} 为共振频率。增强因子可分别表示为

$$M_{\text{Loc}}(\omega_{\text{L}}) = \frac{|\mathbf{E}_{\text{Loc}}(\omega_{\text{L}})|^2}{|\mathbf{E}_{\text{o}}(\omega)|^2}, \quad (1)$$

$$M_{\text{Rad}}(\omega_{\text{R}}) = \frac{|\mathbf{E}_{\text{Rad}}(\omega_{\text{R}})|^2}{|\mathbf{E}_{\text{o}}(\omega)|^2}, \quad (2)$$

式中: \mathbf{E}_{o} 、 \mathbf{E}_{Loc} 和 \mathbf{E}_{Rad} 分别表示入射电磁场、局域电磁场和拉曼辐射电磁场的电场强度; ω 表示入射光电场的振动频率。当产生表面等离子体共振现象时, $\omega = \omega_{\text{L}}$, $\omega_{\text{R}} \approx \omega_{\text{L}}$, 所以 $M_{\text{Loc}}(\omega_{\text{L}}) = M_{\text{Rad}}(\omega_{\text{R}})$, 近场总电磁增强因子可表示为

$$M \approx M_{\text{Loc}}(\omega_{\text{L}}) M_{\text{Rad}}(\omega_{\text{R}}) \approx \frac{|\mathbf{E}_{\text{Loc}}(\omega_{\text{L}})|^4}{|\mathbf{E}_{\text{o}}(\omega)|^4}. \quad (3)$$

另外, 一个平面的平均增强因子可表述为

$$F_{\text{AEF1}} = \frac{\iint \left| \frac{\mathbf{E}(x, y)_{\text{Loc}}}{\mathbf{E}_{\text{o}}(x, y)} \right|^4 \cdot ds}{\iint 1 \cdot ds}, \quad (4)$$

式中: s 表示参考截面面积。

2.2 K 均值图像聚类算法

K 均值图像聚类算法是一种迭代型聚类算法, 采用广义距离(灰度)作为相似性指标, 使聚类目标的聚类平方和最小, 从而发现给定数据集中的 K 类, 每个类的中心用质心或聚类中心来表述。具体流程: 随机选取 K 个样本作为聚类中心, 计算各样本与聚类中心的欧氏距离并将各个样本回归与最近的聚类中心以求解各个类的样本均值。若聚

类中心不发生变动或者达到最大迭代次数, 则算法结束^[16]。如果有一个规格为 $x \times y$ 的电场数据 $\mathbf{E}(x, y)$ 划分为 K 个类, 那么聚类中心坐标为 $\boldsymbol{\mu}_K$, K 均值聚类算法的聚类过程如下。

1) 初始化 K 和 $\boldsymbol{\mu}_K$ 。

2) 计算每个像素点到聚类中心的欧氏距离 d , 表达式为

$$d = \|\mathbf{E}(x, y) - \boldsymbol{\mu}_K\|_2. \quad (5)$$

3) 将所有像素点按距离 d 分配至最近的中心并将数据划分至集合 C_K 中, 即

$$C_1\{\mathbf{E}(x, y)\}, \dots, C_K\{\mathbf{E}(x, y)\}. \quad (6)$$

4) 在所有像素数据被分配后, 重新计算中心的新位置, 表达式为

$$\boldsymbol{\mu}_K = \text{mean}\{C_K\{\mathbf{E}(x, y)\}\}. \quad (7)$$

5) 重复步骤 1)~4), 直至聚类中心不变或达到最大迭代次数。

6) 将数据重塑为图像。

3 结果与讨论

3.1 脚本优化网格

FDTD 建模前需要对模型的整体形状和尺寸进行设计, 然后对模型进行网格离散并填充材料的模拟参数。当对大尺寸模型进行细化离散时, 仿真软件会由离散大模型数据量的增加而导致内存超载, 并且存在无法在模型建立后向网格中添加模型数据等问题。为了解决这一问题, 本文利用仿真软件提供的脚本编辑器中的脚本语言来完成模型生成、网格划分和边界选择等全部步骤。由于金属材料具有高散射和高吸收的特性, 以及入射光束无法在导体内部传播, 所以大部分模拟区域(导体内部和非等离子体共振区)的电磁场强度趋向于零, 为此本文使用脚本语言在每个金纳米球边缘处的 x 、 y 和 z 正方向分别添加亚网格, 从而精细离散所有金纳米球之间的间隙位置, 模型的其他位置均使用粗均匀网格填充。为了避免电磁场的突然改变, 使用具有亚网格的 FDTD 计算模型, 不同介质的接触面不能与粗细网格的过渡边界重合, 并且粗细网格的长度比不宜超过 11^[13]。金纳米球二聚体的网格离散方式以及局域电磁场分布如图 1 所示。从图 1(b) 可以看到, 细网格边界置于介质内部。

粗细网格中场强交换的方式有多种, 如边界纯电磁场交换、纯电场交换和电磁结合交换, 本文采用的

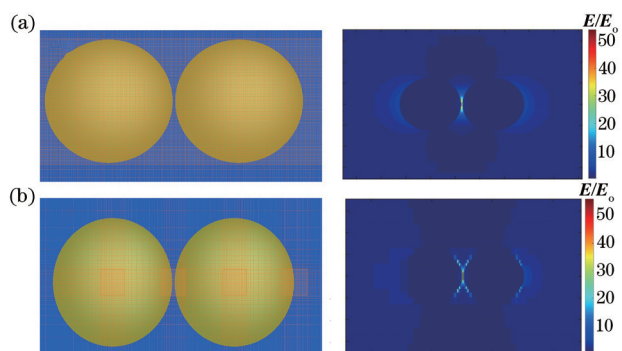


图 1 不同金纳米球二聚体的网格离散方式及其局域电磁场分布。(a) 细均匀网格离散; (b) 亚网格离散
Fig. 1 Grid discretization method and local electric field magnetic distribution of gold nanosphere dimer.
(a) Dispersion of fine and uniform grid; (b) sub-grid dispersion

是电磁结合交换方式,亚网格的布置方式与常规的 FDTD 算法中的布置方式相似,如图 2 所示,其中 \mathbf{H} 和 \mathbf{E} 分别表示粗网格中的磁场强度和电场强度, \mathbf{h} 和 \mathbf{e} 分别表示亚网格中的磁场强度和电场强度。电场垂直于网格中心向里,磁场分别位于网格边上,较大(小)网格上的棱中心箭头表示粗(细)网格的磁场值。

为了验证亚网格使用的正确性,本文对金纳米球二聚体进行了 FDTD 电磁场仿真。仿真所用的是 Palik 金介电模型^[17],在波长为 785 nm 的条件下介电参数 $\epsilon = 0.1796 + 4.97364i$,金纳米球的直径为 50 nm,二聚体的间隙为 1 nm,仿真空间范围分别为 404, 352, 352 nm,边界采用完善匹配层(Perfectly Matched Layer, PML),仿真的入射波长为 785 nm。图 1(a) 采用的是均匀网格离散方案,即所有离散网格的规格均为 $0.5 \text{ nm} \times 0.5 \text{ nm} \times 0.5 \text{ nm}$;图 1(b) 采用的是亚网格非均匀离散方案,即在金纳米球的 x 、 y 和 z 正方向上分别添加亚网格,每个亚网格区域的空间大小均为 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$,离散网格体的大小均为 $0.5 \text{ nm} \times 0.5 \text{ nm} \times 0.5 \text{ nm}$,亚网格区域

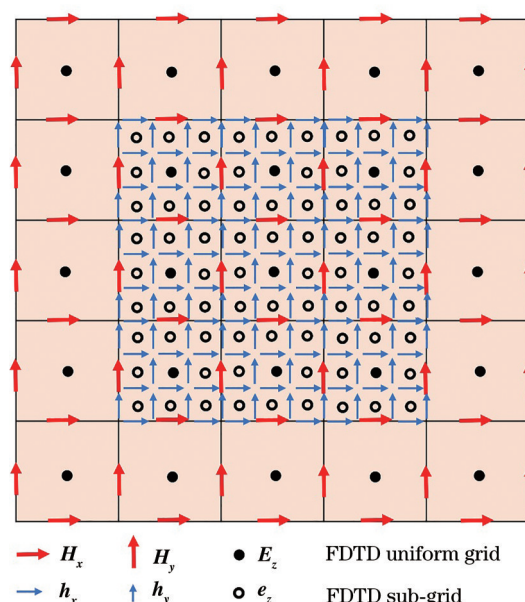


图 2 粗均匀网格与亚网格的边界过渡示意图
Fig. 2 Boundary transition diagram of coarse and uniform grid and sub-grid

外由自适应网格填充,计算环境为 Intel(R) Core™i7@3.60 GHz+3.60 GHz 处理器,16 GB 的物理寻址内存。计算结果如表 1 所示。从表 1 可以看到,仿真时间和空间步长设置完成后,采用亚网格和均匀网格离散的金纳米球模型所需的内存分别为 218 MB 和 1172 MB,运行时间分别为 1408 s 和 2250 s,内存占用减少了 81%,仿真速度提高 1 倍。这是因为 FDTD 模型中的每个离散网格在计算机中所占内存空间相同,而亚网格技术在减少离散网格数量的同时,将更多的网格密度分布到介电常数变化较大的空间位置上,这可以将内存空间进行合理的分配以提高 FDTD 的仿真效率。此外,采用均匀网格离散和亚网格离散后的局域电场最大值分别为 54.03 V/m 和 56.15 V/m,相对误差为 3.7%,所以采用亚网格离散的 FDTD 模型实现了“热点”位置的精确仿真且有效地节约了计算机资源。

表 1 金纳米球二聚体模型中两种网格划分方式的计算资源和占用详情

Table 1 Computational resources and occupancy details of two kinds of meshing methods in gold nanosphere dimer model

Computing method	Spatial step /nm	Time step /fs	Simulation time /s	Memory usage /MB
Fine grid	0.5	0.000951918	2250	1172
Sub-grid	0.5 (fine part) <5.5(interim part)	0.000953287	1408	218

3.2 K 均值“热点”数据的提取

SERS 信号的绝大部分源于电磁场区域中的

“热点”位置,所以将模型计算的所有“热点”区域进行提取并统一评价,相比于计算全空间电磁数据更

加合理且快捷。 K 均值聚类算法的目标是在数据中寻找由变量 K 标记的组并计算每一组数据的聚类中心,从而实现数据的分类和标记。

本文使用FDTD法计算了金纳米粒子的直径为50 nm、间距为2 nm和直径为3 μm 的金纳米球圆盘聚集体与波长为785 nm的单位电磁波相互作用后的纳米粒子表面的电磁场分布,如图3所示,其中黑、灰和白区域即为电场数据中的背景区、天线作用区和“热点”区。若FDTD电磁仿真结果收敛,则金纳米球的间隙处会形成远大于周围电场强度的区域,即“热点”。本文在MATLAB 2019(b)的环境下将 K 值设为3,为此电场数据被 K 均值聚类算法分割成三类数据,即“热点”区、天线作用区以及背景区,从而实现了“热点”位置处电场数据的提取。当 $K=3$ 时,每一类数据都对应一个特征值,该值为该类所有数据的均值。将 K 均值聚类算法计算得到的“热点”处聚类中心值 $\mu_{K=3}$ (“热点”电场场强均值)进行提取,定义 $F_{\text{AEF2}}=(\mu_{K=3})^4$,该值即为“热点”位置处的电磁平均增强因子。

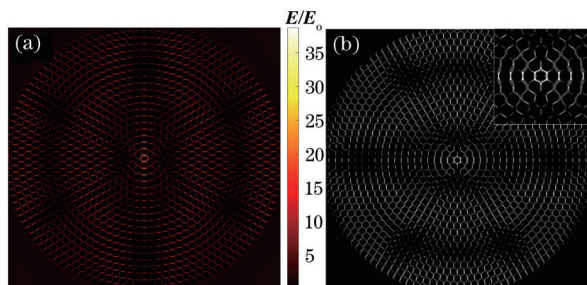


图3 金纳米球圆盘聚集体与电磁场相互作用后的电磁场分布及其 K 均值聚类结果。(a) 3 μm 范围内金纳米球圆盘阵列的电磁场分布;(b) K 均值聚类对三个电场数据的聚类情况

Fig. 3 Electromagnetic field distribution and K -means clustering result of interaction between gold nanosphere disk aggregates and electromagnetic field. (a) Electromagnetic field distribution of gold nanosphere disk array in range of 3 μm ; (b) clustering of three electric field data by K -means clustering

3.3 三种聚集体模型增强因子的比较

本文对粒径为50 nm的金纳米球二聚体在波长为785 nm入射光的激发下的电场分布进行了模拟仿真。二聚体的间距 g 的取值范围为0.5~10.0 nm,此时间隙可以使表面等离子体激元有相对较强的近场耦合效应;最小 g 值设为0.5 nm,此时的二聚体会因为 g 值小于1 nm而产生量子效应和

非局部效应,所以理论上其电场增强效应比间距为1.0 nm的二聚体差。FDTD仿真结束后,本文利用3.1节推导的公式和二聚体模型仿真的电磁数据来计算平均增强因子AEF 1和AEF 2。结果表明,金纳米球二聚体的平均增强因子对间距变化相当敏感,如图4所示。从图4可以看到,当 $g=1$ nm时,仿真空间的AEF 1值可达到1000,同时AEF 2值为 3.0×10^5 ;当 $g > 5$ nm时,仿真空间的AEF 1值和AEF 2值分别低于100和 4.0×10^3 。

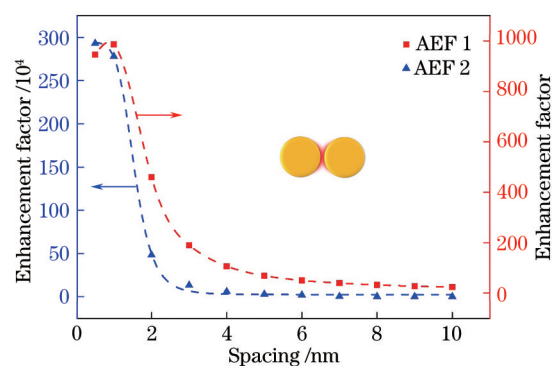


图4 金纳米球二聚体的平均增强因子 AEF 1 和 AEF 2 与间距的关系

Fig. 4 Relationship between among average enhancement factors AEF 1 and AEF 2 of gold nanosphere dimer, and spacing

同时从计算结果中可以发现,因 AEF 1 的计算方法与 AEF 2 不同,所以平均增强因子的绝对值不同。AEF 1 是运用数学积分方法得到的解析式,其是严格的数学解;AEF 2 是根据数学分类算法提取“热点”位置处的电场值取均值得到的,其能够反映模型中所有“热点”处的电磁场增强能力,所以 AEF 1 和 AEF 2 的绝对值并不相同。但在同一个模型中,因为 AEF 1 和 AEF 2 都反映了仿真空间的平均增强能力,所以两种平均增强因子的变化趋势理应相同,如图4所示。从图4可以看到,当间隙 g 从1 nm逐渐增加到10 nm时,AEF 1 和 AEF 2 有一致的变化趋势。

为了验证 AEF 2 的合理性,本文在金纳米球二聚体的基础上设计了金纳米球单链和金纳米球所组成的圆盘阵列。采用亚网格离散的方式进行FDTD仿真模拟,亚网格处的Yee元胞大小为 $2 \text{ nm} \times 2 \text{ nm} \times 2 \text{ nm}$,每个亚网格区域的尺寸为 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ 。本文计算了由10、20、50、100、200到800个间距为1 nm的金纳米球组成的单链结构和直径为3 μm 的圆盘金纳米球阵列中的电

磁场分布并计算增强因子,如图 5 所示。从图 5 可以看到,随着金纳米球数目的增加,金纳米球链的平均增强因子 AEF 1 从 3.55×10^4 减小至 1.0×10^4 , AEF 2 则从 2.0×10^6 增加至 2.4×10^6 后减小至 4.5×10^5 。这是因为仿真空间小,而且“热点”区域中金纳米球的数量比较少,所以平均增强因子 AEF 1 会由离散网格的大小差异较大而出现计算误差,但当仿真粒子的数量增多时,“热点”区域中金纳米球的数量也增加,由网格不均而导致 AEF 1 的误差减小,所以当金纳米粒的数目大于 20 时, AEF 1 和 AEF 2 的增减规律一致。

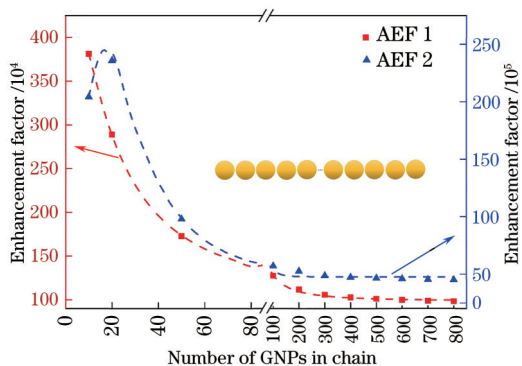


图 5 金纳米球单链的平均增强因子 AEF 1 和 AEF 2 与金纳米数量的关系

Fig. 5 Relationship between among average enhancement factors AEF 1 and AEF 2 of gold nanospheres, and number of gold nanoparticles

对于图 6 直径为 $3 \mu\text{m}$ 的金纳米球所组成的圆盘阵列,当金纳米球之间的间距分别为 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 nm 时, AEF 1 值从 900 单调减小至 100, AEF 2 值从 2.7×10^4 单调减小至 1.2×10^4

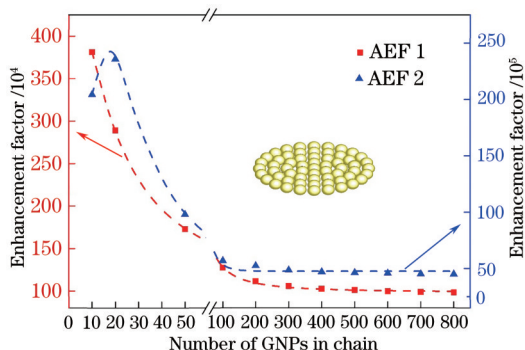


图 6 直径 $3 \mu\text{m}$ 的金纳米球圆盘状聚集体的平均增强因子 AEF 1 和 AEF 2 与纳米粒子间距的关系

Fig. 6 Relationship between among average enhancement factors AEF 1 and AEF 2 of disk aggregates of gold nanospheres with diameters of $3 \mu\text{m}$, and spacing of nanoparticles

10^3 , 两者具有明显的增减一致性。结果证明, AEF 2 可以作为一种评价方式来反映电磁散射模型结构的电磁增强特性,而且计算步骤较简便,并且更能真实地反映金属纳米粒子大尺寸聚集体的电磁增强特性。

综上所述,本研究利用 K 均值聚类算法对“热点”数据进行提取计算,所得的增强因子 AEF 2 不包含电磁场数据中的背景数据信息,这可以避免由不同模型的仿真空间和离散网格引起增强因子的绝对值差异过大的问题(图 5 所示),这是更适合多纳米粒子数目和大尺度结构仿真模型的一种评价方法;另一方面, AEF 2 是利用 K 均值聚类算法提取所有“热点”处电场均值的 4 次幂,所以 AEF 2 的计算步骤简单且速度快;而且 AEF 2 与 AEF 1 在三种金纳米粒子聚集模型中具有增减一致性,验证了 AEF 2 作为评价方案的合理性。综上,利用 K 均值聚类方法得到的“热点”处增强因子 AEF 2 可以作为大尺寸阵列结构的快速评价手段。

4 结 论

本文主要介绍使用仿真软件中的脚本语言来编程生成亚网格离散模型的方法,该方法可以实现三种尺寸的金纳米球聚集体的 FDTD 电磁场仿真;并且结合 K 均值聚类算法对计算得到的电场数据进行聚类分析,能够反映大尺寸纳米粒子聚集体的增强因子 AEF 2。研究发现,采用脚本编程和亚网格离散模型能够有效减轻计算机的内存压力,大大减少仿真时间,实现对大尺寸纳米粒子聚集体的电磁场仿真模拟,纳米粒子的数量为 1361 且为紧密的耦合体,并在“热点”位置处具有更高的计算分辨率。另外,在三种纳米球阵列的电磁仿真数据中,根据“热点”位置聚类中心值计算的 AEF 2 可以反映大尺寸模型的电磁增强能力,而且避免了由不同模型的仿真空间和离散网格引起增强因子的绝对值差异过大的问题。三种纳米粒子聚集模型 AEF 2 和 AEF 1 具有一致的增减规律,因此增强因子 AEF 2 是一种合理的评价方案。综上,使用脚本控制的亚网格离散模型并结合 K 均值聚类算法,可以为纳米粒子大尺寸聚集体的电磁场数据计算仿真和评价提供一种快速且简便的途径,有望大大提高拉曼增强基底模型的设计效率。

参 考 文 献

[1] Michaels A M, Jiang J, Brus L. Ag nanocrystal

- junctions as the site for surface-enhanced Raman scattering of single Rhodamine 6G molecules[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(50): 11965-11971.
- [2] Ngo Y H, Then W L, Shen W, et al. Gold nanoparticles paper as a SERS bio-diagnostic platform[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 409: 59-65.
- [3] Fateixa S, Nogueira H I S, Trindade T. Hybrid nanostructures for SERS: materials development and chemical detection[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(33): 21046-21071.
- [4] Zheng X S, Jahn I J, Weber K, et al. Label-free SERS in biological and biomedical applications: recent progress, current challenges and opportunities [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 197: 56-77.
- [5] Li Y L, Kan C X, Wang C S, et al. Surface plasmon resonance coupling effect of assembled gold nanorods based on the FDTD simulation[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30(10): 1827-1836.
李玉玲, 阚彩侠, 王长顺, 等. 金纳米棒组装体表面等离子体共振耦合效应的 FDTD 模拟[J]. *物理化学学报*, 2014, 30(10): 1827-1836.
- [6] Xin K, Shi X F, Zhang X, et al. Aggregation of gold nanoparticles based on photothermal effect and its application in surface-enhanced Raman scattering[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(19): 1930001.
辛坤, 史晓凤, 张旭, 等. 基于光热效应实现金纳米粒子的聚集及其 SERS 应用[J]. *光学学报*, 2020, 40(19): 1930001.
- [7] Wang T Y, Wang Y Y, Lin X L, et al. Ultrasensitive quantitative detection of alpha-fetoprotein based on SERS spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(2): 0207026.
王廷银, 王运焱, 林学亮, 等. 基于 SERS 光谱技术的甲胎蛋白超灵敏定量检测[J]. *中国激光*, 2020, 47(2): 0207026.
- [8] Wang S. Quantitative analysis of plant hormone abscisic acid by local plasmon resonance spectroscopy [D]. Henan: Henan Agricultural University, 2019.
王顺. 局域表面等离子体共振光谱定量分析植物激素脱落酸[D]. 河南: 河南农业大学, 2019.
- [9] Ding S Y, You E M, Tian Z Q, et al. Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(13): 4042-4076.
- [10] Yee K E. Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media[J]. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 1966, 14(3): 302-307.
- [11] Elsherbeni A Z, Demir V. The finite-difference time-domain method for electromagnetics with MATLAB simulations[M]. Yu Z Y, Transl. Beijing: National Defense Industry Press, 2012: 1-54.
[美]艾谢·贝里, 德米尔. MATLAB 模拟的电磁学时域有限差分法[M]. 喻志远, 译. 北京: 国防工业出版社, 2012: 1-54.
- [12] Kim H C, Cheng X. SERS-active substrate based on gap surface plasmon polaritons[J]. *Optics Express*, 2009, 17(20): 17234-17241.
- [13] Zhou H J. Research on complex target FDTD mesh generation and optimization[D]. Xi'an: Xidian University, 2018: 1-10.
周豪杰. 复杂目标 FDTD 网格生成及剖分优化研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2018: 1-10.
- [14] Zhang D, Peng L, Shang X, et al. Buoyant particulate strategy for few-to-single particle-based plasmonic enhanced nanosensors[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2603.
- [15] Hou Y X. The study of the synthesis of low dimensional Ag nanostructures and the properties of surface plasmon polaritons[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2012: 3-39.
侯岩雪. 低维银纳米结构的合成和表面等离子体性质的研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2012: 3-39.
- [16] Dhanachandra N, Mangle K, Chanu Y J. Image segmentation using K-means clustering algorithm and subtractive clustering algorithm[J]. *Procedia Computer Science*, 2015, 54: 764-771.
- [17] Palik E D. Handbook of optical constants of solids[M]. Pittsburgh: Academic Press, 1991: 286-287.