

doi:10.3788/gzxb20174605.0524002

液晶环境下金纳米柱的表面等离子体特性研究

谢国大, 王丽华, 李小飞, 黄志祥, 吴先良

(安徽大学 计算智能与信号处理教育部重点实验室, 合肥 230039)

摘要:为了有效研究液晶环境对金属纳米结构表面等离子体的调制作用,基于时域有限差分方法,对液晶环境下金纳米柱结构进行了建模,上下边界采用完全吸收边界条件,四周为周期边界条件。数值模拟了液晶厚度、倾角、光栅距离以及周期结构等参数对金纳米柱的消光特性的调制作用。分析结果表明:随着液晶光轴角度增加,谐振波长出现红移现象,且调制范围为 40nm;光栅距离越大,金纳米柱之间的相互作用越弱,谐振波长越小;增加周期长度,谐振波长红移,且随着周期长度增加,次峰作用越明显。利用液晶光学性质可调节金属纳米结构的表面等离子体特性,结果对液晶环境中表面等离子体结构在新的光子器件等方面的研究提供了理论依据。

关键词:光学特性;表面等离子体;时域有限差分方法;金纳米柱;液晶;消光特性;光子器件

中图分类号:TN252

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2017)05-0524002-6

Study on Surface Plasmon Properties of Au Nanocolumns in Liquid Crystal

XIE Guo-da, WANG Li-hua, LI Xiao-fei, HUANG Zhi-xiang, WU Xian-liang

(Key Laboratory of intelligent Computing & Signal Processing, Anhui University, Hefei 230039, China)

Abstract: Liquid crystals are widely used in the display field because of their anisotropic optical properties. In order to study the modulation effect of the liquid crystal environment on the surface plasmon of metal nanostructures, this paper based on the finite difference time domain method, the extinction spectrum of gold nanocolumns in liquid crystal environment is analyzed. Computational space termination is provided by a combination of the perfectly matched layer absorbing boundary condition and periodic boundary conditions. Numerical simulation on the extinction spectrum characteristics of Au nanocolumns by the effects of different parameters, such as inclination angle, grating distance and periodic structure and so on. The results show that with the increase of the angle of the optical axis of the liquid crystal, the resonant wavelength appears redshift, and the modulation range is 40nm. The larger the grating distance, the weaker the interaction between the Au nanocolumns and the smaller of the resonant wavelength. With the increase of the cycle length, the secondary effect is more obvious. The surface plasmonics of the metal nanostructures can be adjusted by the optical properties of the liquid crystal. The results provide a theoretical basis for the study of the surface plasmon structure in the new photonic devices.

Key words: Optical properties; Surface plasmon; Finite difference time domain method; Au nanocolumns; Liquid crystal; Extinction spectrum; Photonic devices

OCIS Codes: 240.6680; 160.3710; 230.3720; 160.4236

基金项目:国家自然科学基金(Nos. 61101064, 51277001, 61471001)、教育部新世纪优秀人才基金(No. NCET-12-0596)、安徽省杰出青年基金(No. 1108085J01)和安徽省高校优秀青年人才基金重点项目(No. 2013SQRL065ZD)资助

第一作者: 谢国大(1991—),男,硕士研究生,主要研究方向为计算电磁学和新型电磁材料。Email: 260719802@qq.com

导师(通讯作者):黄志祥(1979—),男,教授,博士,主要研究方向为电磁高性能计算、新型电磁材料和新型天线设计。Email: zxhuang@ahu.edu.cn

收稿日期: 2016-12-01; **录用日期:** 2017-03-14

<http://www.photon.ac.cn>

0 引言

表面等离子体是由外部电磁场与纳米金属材料中的自由电子相互作用,而产生沿金属和电介质界面传播的电磁波,并且在垂直于金属电介质的界面的方向上,具有随着离开界面距离呈指数衰减的倏逝波,其在化学生物传感,表面增强喇曼散射,亚波长孔透射增强等领域得到了广泛的应用^[1-3]. 金属纳米结构由于其独特的表面等离子体光学特性,近年来成为学者们的研究热点,并在光学器件中具有广泛而重要的用途^[4-5].

金属纳米结构的局域表面等离子体特性与周围介质环境有着密切关系,可以通过介质环境实现对其进行调节^[6-7]. 对于液晶而言,它是物质部分晶体和部分液体的过渡状态,因其具有各向异性的光学性质而被广泛应用在显示领域^[8-9]. 近年来在金属纳米结构与液晶相结合的研究中,受到学者们的广泛关注. 2000 年,德国研究小组首次报道了金属纳米结构与液晶材料相结合的实验^[10],根据表面等离激元(Surface Plasmon Resonance, SPR)技术观察液晶微滴的扩展情况;2007 年美国美迪逊大学科研团队首次在实验中通过温度来实现金属纳米颗粒的局域表面等离激元调节^[11];2009 年,Kumar 等人报道了采用金属纳米结构通过不同途径对液晶发光的增强作用^[12-13];2012 年法国研究小组报道了采用液晶和金纳米颗粒制备出了可调线性的光学材料等^[14]. 2014 年,文献[15]报道了由液晶倾角和扭曲角度对金属纳米阵列的局域表面等离激元的可调性,通过改变液晶的取向实现了系统双谐振峰的调节. 2016 年,文献[16]使用建模和实验证 SPR 与液晶温度的关系,通过调节温度改变液晶的折射率,从而调节等离子体共振的共振波长偏移. 这些研究主要从实验上验证了液晶和金属纳米结构的相互作用影响,以及建模仿真了液晶的取向对金属纳米阵列的 SPR 的影响. 因此,本文在此前研究基础上进一步讨论液晶的厚度、光轴倾角和光栅距离等对 SPR 特性的影响.

为了有效研究液晶环境对金属纳米结构表面等离子体的调制作用,本文利用时域有限差分方法(Finite-Difference Frequency Domain, FDTD)^[17]对液晶环境下金纳米柱结构进行了建模,上下边界采用完全吸收边界条件,四周为周期边界条件. 从理论上模拟了液晶厚度、光轴倾角、光栅距离以及周期结构对其消光谱的影响. 为这种处于液晶环境下的表面等离子体结构在新的光子器件、超材料和生物传感等方面的应用提供了理论依据.

1 液晶的光学特性

液晶环境中的金属纳米柱模型如图 1 所示. 模型参数如下: 金纳米柱直径 $D=100 \text{ nm}$, 高度 $h=50 \text{ nm}$, 两柱之间的距离为 $\text{gap}=50 \text{ nm}$, 玻璃衬底之间为液晶, z 方向的长度 $L=300 \text{ nm}$. x 、 y 轴方向为长度 $l_x=l_y=400 \text{ nm}$ 的周期结构. 上下边界采用完全吸收边界条件,四周采取周期边界条件^[18].

向列型液晶的介电常数、折射率和电导率都具有各向异性的特性,当施加外加电场时,液晶分子主轴方向发生变化,它的光学特性也就随之发生变化,即液晶的光电效应. 液晶分子长轴的平均取向的单位矢量称为指向矢,其介电常数可分为平行于指向矢的非寻常的介电常数 ϵ_{\perp} 和垂直于指向矢的寻常介电常数 $\epsilon_{//}$, $\Delta\epsilon=\epsilon_{//}-\epsilon_{\perp}$, 倾角为 θ , 扭曲角为 φ , 其介电常数张量为^[19]

$$\tilde{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_{\perp} + \Delta\epsilon \cos^2 \theta \cos^2 \varphi & \Delta\epsilon \cos^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi & \Delta\epsilon \sin \theta \cos \theta \cos \varphi \\ \Delta\epsilon \cos^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi & \epsilon_{\perp} + \Delta\epsilon \cos^2 \theta \sin^2 \varphi & \Delta\epsilon \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \\ \Delta\epsilon \sin \theta \cos \theta \cos \varphi & \Delta\epsilon \sin \theta \cos \theta \sin \varphi & \epsilon_{\perp} + \Delta\epsilon \sin^2 \theta \end{bmatrix} \quad (1)$$

当光轴在 xz 平面内,其中夹角 $\varphi=0^\circ$,且与 z 轴的夹角为 θ ,液晶分子的空间位置如图 2 所示,则液晶的介电常数张量可简化为

$$\tilde{\epsilon} = \begin{bmatrix} n_o^2 \cos^2 \theta + n_e^2 \sin^2 \theta & 0 & (n_o^2 - n_e^2) \sin \theta \cos \theta \\ 0 & n_o^2 & 0 \\ (n_o^2 - n_e^2) \sin \theta \cos \theta & 0 & n_o^2 \sin^2 \theta + n_e^2 \cos^2 \theta \end{bmatrix} \quad (2)$$

式中 n_o 为平行于光轴的非寻常折射率, n_e 为垂直于光轴的寻常折射率,且受温度和频率的影响. 当温度增加, n_e 逐渐变小, 双折射率差值也随之减小, 意味着各项异性的特征在变小, 当温度达到某一阈值时, 双折射现象消失, 液晶遭到破坏. 当入射波频率增加, 双折射率都会增加, 其中 n_o 较 n_e 的增加幅度更为明显, 各向异性特征越发明显. 在实际仿真中,当外加电场作用时,液晶的倾角和扭曲角发生变化,介电常数随之变化,

进而影响液晶的各向异性特性.

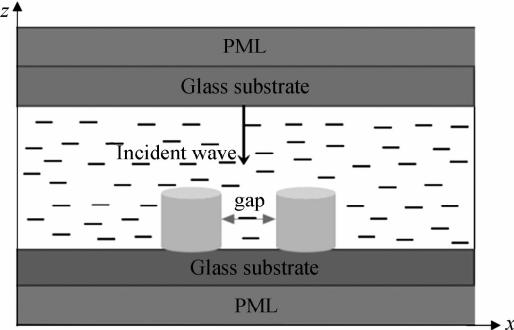


图 1 纳米金柱的结构图

Fig. 1 Structure of Au Nanocolumn

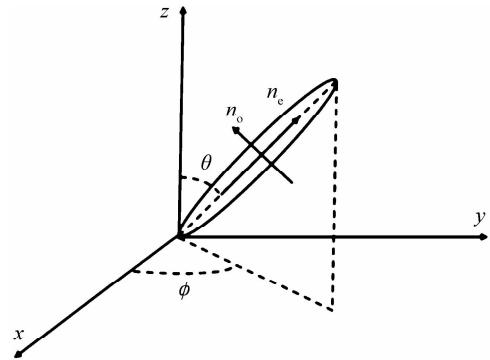


图 2 液晶分子的空间位置

Fig. 2 Spatial Position of liquid crystal molecule

2 理论研究

FDTD 方法在处理周期性的金属光栅结构的电磁场分布时算法简单易行,并且只需要通过一次计算就能得到光栅整体结构中各点的电场和磁场强度,使得 FDTD 方法称为本文的首选数值模拟工具.

金纳米柱考虑其材料的色散特性,本文采用 Drude-Lorentz 模型对介电常数进行修正^[20],即

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \epsilon_{\text{inter}}(\omega) + \epsilon_{\text{intra}}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_j \frac{\Delta\epsilon_{Lj}\omega_{Lj}^2}{\omega_{Lj}^2 - \omega(\omega + i2\delta_{Lj})} - \frac{\omega_D^2}{\omega(\omega + i\gamma_D)} \quad (3)$$

式中 ϵ_{∞} 为当频率趋于无穷大时的介电常数, ω_D 为表面等离子体振动角频率, γ_D 为阻尼系数, ω_{Lj} 为振子强度, δ_{Lj} 为洛伦兹振动的光谱宽度, $\Delta\epsilon_{Lj}$ 为加权因子. 本文主要研究的波长范围是 500~1 200 nm, 选用 2 个 Lorentz 模型来拟合. 式(3)中的参数值如表 1 所示.

表 1 金介电常数参考值

Table 1 Reference value of Au dielectric constant)

Parameter	Value	Parameter	Value
ω_D	8.812 eV	γ_D	0.075 eV
$\Delta\epsilon_{L1}$	2.912	$\Delta\epsilon_{L2}$	1.272
δ_{L1}	650.07 eV	δ_{L1}	0.525 eV
ω_{L1}	4.693 eV	ω_{L2}	3.112 eV

介电常数拟合后基于 FDTD 方法计算仿真,在各向异性介质中,介电常数是张量,因此电位移矢量与电场强度之间的关系为^[21]

$$\begin{bmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{bmatrix} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (4)$$

不失一般性,计算 z 方向上的分量 D_z ,需要知道在同一位置 x, y 方向上的电位移矢量 E_x 和 E_y ,根据式(4)矩阵关系式求逆运算差分近似后解得

$$D_z^{n+1}(i, j, k + \frac{1}{2}) = \epsilon_0 \epsilon_{zx} E_x^{n+1}(i, j, k + \frac{1}{2}) + \epsilon_0 \epsilon_{zy} E_y^{n+1}(i, j, k + \frac{1}{2}) + \epsilon_0 \epsilon_{zz} E_z^{n+1}(i, j, k + \frac{1}{2}) \quad (5)$$

在 Yee 网格中, E_x 仅在 $((i + \frac{1}{2})\Delta x, j\Delta y, k\Delta z, n\Delta t)$ 处,同理 E_y 分量在 $(i\Delta x, (j + \frac{1}{2})\Delta y, k\Delta z, n\Delta t)$ 处,而(5)式中计算电场分量 E_z 时,需要使用 $E_x^n(i, j, k + \frac{1}{2})$ 和 $E_y^n(i, j, k + \frac{1}{2})$,但由于该分量不能直接在 FDTD 网格中获得,故需要对两变量进行线性插值运算求解,结果为

$$E_x(i, j, k + \frac{1}{2}) = \frac{1}{4} \left\{ E_x(i - \frac{1}{2}, j, k) + E_x(i + \frac{1}{2}, j, k) + E_x(i + \frac{1}{2}, j, k + 1) + E_x(i - \frac{1}{2}, j, k + 1) \right\} \quad (6)$$

$$E_y(i, j, k + \frac{1}{2}) = \frac{1}{4} \left\{ E_y(i, j - \frac{1}{2}, k) + E_y(i, j + \frac{1}{2}, k) + E_y(i, j + \frac{1}{2}, k + 1) + E_y(i, j - \frac{1}{2}, k + 1) \right\} \quad (7)$$

把式(6)和式(7)代入 Maxwell 离散方程可以求得电场分量, 利用相同的方法也能得到 xy 方向上的电场分量. 此仿真结构在 xy 平面内是周期的, 因此在仿真区域边界处采用周期性边界条件, 又因没有时间延迟, 稳定性标准不变, 垂直入射的周期性边界条件很容易设定. 另外在 z 方向上的区域, 为了准确模拟, 在上下边界截断处设置完全匹配层.

3 数值结果及分析

入射波采用平面波, 平行于 x 轴极化, 其入射波长范围是 $500\sim1200\text{ nm}$. 计算时其中心频率为 424.706 THz , 空间步长为 $\Delta x=\Delta y=\Delta z=4\text{ nm}$, 时间步长 $\Delta t=0.9\Delta x/((3)1/2c)=0.00692815\text{ fs}$, 总时间为 500 fs . 在玻璃衬底处放置平行 xy 平面的二维监视器, 测量透射波, 然后利用监视器得到透射系数 T , 计算消光系数 $\log(I_o/I_t)=\log(1/T)$, 其中 I_o 为入射光强度, I_t 为透射光强度, 从而得到消光光谱.

图 3 为液晶厚度 L 对消光系数的影响, 插图给出了谐振峰随厚度 L 的变化关系. 从图中可以看出, 在其它参数相同的情况下, 随着 L 的增加, 表面等离子体的谐振波长也随之增加, 当厚度从 100 nm 增加到 300 nm 时, 谐振波长基本保持不变. 根据数值仿真结果, 结构仿真计算中液晶的厚度设置为 $L=300\text{ nm}$.

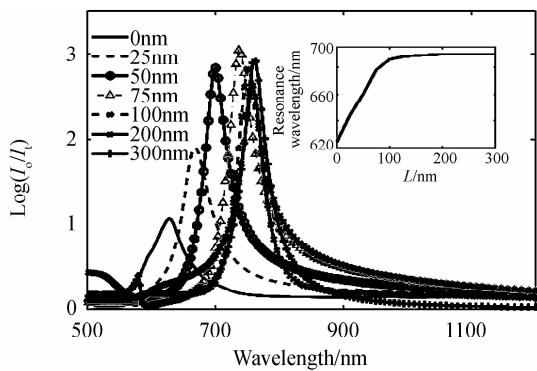


图 3 光轴在 xz 平面上不同厚度 L 的消光光谱

Fig. 3 Extinction spectra with different thickness L of the optical axis in the xz plane

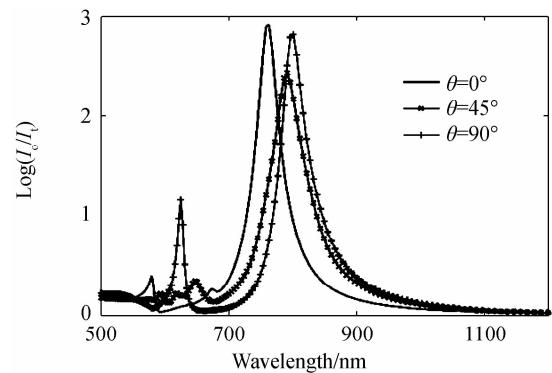


图 4 光轴在 xz 平面上不同倾角的消光光谱

Fig. 4 Extinction spectra with different angles of inclination of the optical axis in the xz plane

图 4 为纳米间距为 $gap=50\text{ nm}$ 时的液晶分子光轴对表面等离子体谐振波长的影响, 可以看出随着倾角 θ 增大, 液晶的各向异性特征作用越发明显, 金属与环境的作用增强, 峰值波长右移, 谐振波长由 762.799 nm 增加至 801.075 nm . 又由于存在衍射波, 出现了次峰波长. 综上所述: 增加光轴倾角可以增加表面等离子体共振波长, 且其调制范围在 40 nm 左右. 由于场增强效应被应用到很多领域, 例如表面增强喇曼光谱、表面增强红外吸收等, 故在这给出了谐振波长对应的电场强度分布图. 其中图 5 给出了谐振波长为 762.799 nm 在 xz 平面上的电场强度分布图, 图 6 为谐振波长为 801.075 nm 在 xy 平面上的电场强度分布图. 由图 5 和图 6 可以看出, 电场主要被限制在金纳米柱间隙中, 由于表面等离子体共振的原因, 在纳米柱周围具有电场强度增强作用.

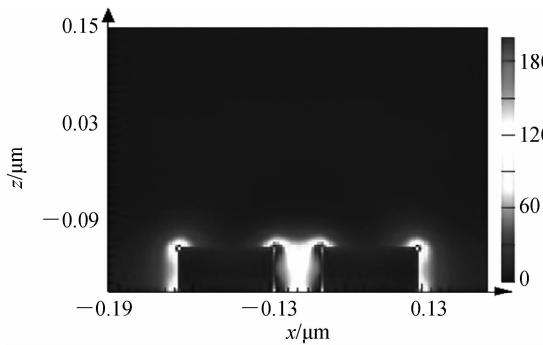


图 5 谐振波长为 762.799 nm 时的电场强度分布图

Fig. 5 Distribution of electric field intensity at resonance wavelength of 762.799 nm

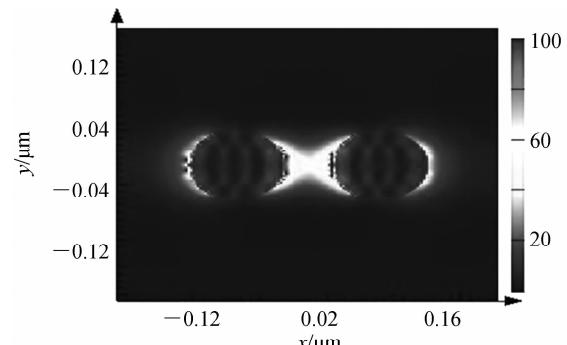


图 6 谐振波长为 801.075 nm 时的电场强度分布图

Fig. 6 Distribution of electric field intensity at resonance wavelength of 801.075 nm

图 7、8 为在不同周期长度和光栅距离 gap 下对消光光谱的调制作用. 其中图 7 为在 xy 方向上的周期距离分别为 400 nm 不变, 光栅距离 gap 为 25 nm 和 75 nm 时的消光光谱. 图 8 为光栅距离为 75 nm 时, x 方向上的周期距离为 400 nm 不变, y 方向上的周期距离 l_y 分别为 200 nm 和 400 nm 及 500 nm 时的消光光谱.

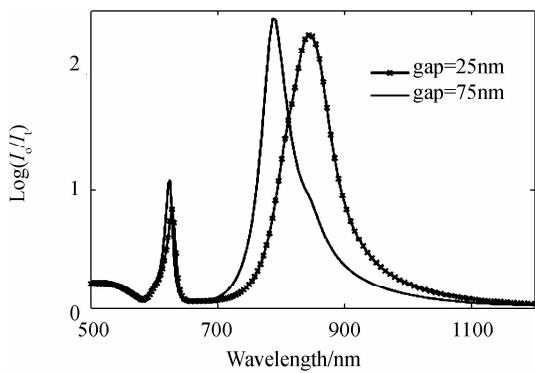


图 7 消光光谱随光栅距离的变化图

Fig. 7 Extinction spectra with different grating distance

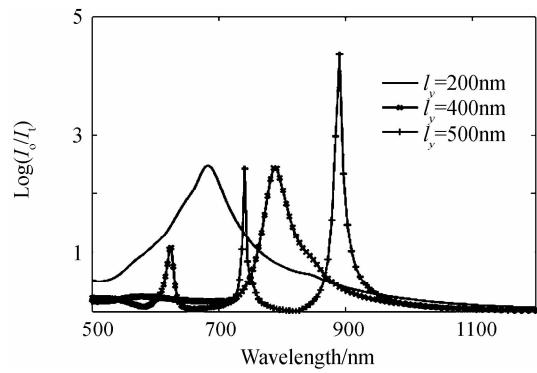


图 8 消光光谱随 l_y 的变化图

Fig. 8 Extinction spectra for different periodicities l_y

由图 7、8 可知, 其他参量相同改变纳米柱之间的距离 gap, 会使谐振波长变化, 随着 gap 的增大谐振波长减小, 出现蓝移现象. 这是因为相互靠得很近的金属纳米颗粒会发生相互作用, 这种相互作用是近场的相互作用, 当纳米颗粒的距离增大时, 其相互之间的影响就会减小. 另外由于有衍射波的存在, 消光光谱会出现次峰, 但是当 y 方向的周期距离变为 200 nm 时, 因为衍射波长与金属表面等离子体不匹配, 而无法出现共振, 次峰就此消失, 随着 l_y 的增加, 次峰红移, 且幅度增加, 越来越明显. 另外增加周期长度 l_y , 会使消光光谱红移.

4 结论

本文基于时域有限差分方法建立了在液晶环境下的金纳米柱结构模型, 分析了向列型液晶的光学性质, 并且讨论了如何调节该结构的谐振波长. 数值计算结果表明: 随着液晶光轴角度增加, 谐振波长出现红移现象, 且调制范围为 40 nm; 光栅距离越大, 金纳米粒子间的相互作用越弱, 谐振波长越小; 增加周期长度 l_y , 消光光谱红移, 且随着 l_y 增加, 次峰作用越明显. 研究结果对处于液晶环境下的表面等离子体结构在新的光子器件、超材料和生物传感器的应用提供了理论依据.

参考文献

- [1] MAIER S A. Plasmonics: Fundamentals and applications[M]. New York: Springer, 2007.
- [2] BARNES W L, DEREUX A, EBBESEN T W. Surface plasmon subwavelength optics[J]. *Nature*, 2003, **24**(6950): 824-830.
- [3] SHERRY L J, CHANG S, SCHATZ G C, et al. Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver nanocubes[J]. *Nano Letters*, 2005, **5**(10): 2034-2038.
- [4] LEE K S, EL-SAYED M A. Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **111** (39): 19220-19225.
- [5] WEI Lai, LI Fang, ZHOU Jian-xin. Design of surface plasmon polariton nano-lase[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, **46** (10), 10141004.
- 魏来, 李芳, 周剑心. 基于表面等离子体激元的纳米激光器设计[J]. 光子学报, 2016, **46**(10), 10141004.
- [6] MICHELLE D M, LANCE K K, GEORGE C S, et al. Nanosphere lithography: effect of substrate on the localized surface plasmon resonance spectrum of silver nanoparticles[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**(12): 2343-2350.
- [7] LINK S, MOHAMED M B, EL-SAYED M A. Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, **103**(16): 3073-3077.
- [8] LIU Yan-ling, SONG Feng, ZHANG Jun, et al. Tunable local surface plasmon resonance in liquid-crystal-coated Ag nanoparticles[J]. *Physical Letter A*, 2013, **377**(16-17), 1199-1204.
- [9] LIU Yan-ling, SONG Feng. Tunable local surface plasmon resonance in liquid-crystal-coated Au nanoparticles[C]. 1st Internantional Russian-Chinese Conference Youth school-Workshop, Russia, 2011. 1.
- [10] LUCHT R, BAHR C. Surface plasmon resonance study of the spreading of a liquid-crystal smectic-adroplet on a gold

- substrate[J]. *Physical Review Letters*, 2000, **85**: 4080-4083.
- [11] KOENIG G M, MARIA-VICTORIA M J, JOON-SEO P, et al. Coupling of the plasmon resonances of chemically functionalized gold nanoparticles to local order in thermotropic liquid crystals[J]. *Chem Mater*, 2007, **19**: 1053-1061.
- [12] KUMAR A, PRAKASH J, MEHTA D S, et al. Enhanced photoluminescence in gold nanoparticles doped ferroelectric liquid crystals[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **95**: 023117.
- [13] DRIDI M, ALEXANDRE VIAL. Modeling of metallic nanostructures embedded in liquid crystals: application to the tuning of their plasmon resonance[J]. *Optics letters*, 2009, **34**(17): 2652-2654.
- [14] CHANG W, LASSITER J B, SWANGLAP P, et al. A Plasmonic fano switch[J]. *Nano Letters*, 2012, **12**: 4977-4982.
- [15] WANG H, ALEXANDRE VIAL. Tunability of LSPR using gold nano-particles embedded in a liquid crystal cell[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2014, **146**: 492-498.
- [16] LU Meng-di, ZHANG Xin-pu, LIANG Yu-zhang, et al. Liquid crystal filled surface plasmon resonance thermometer [J]. *Optics Express*, 2016, **24**(10): 10904-11.
- [17] GE De-bao, YAN Yu-bo . Finite-difference time-domain method for electromagnetic waves[M]. Xi'an:Xi'an Electronic Science & Technology University Press, 2005.
葛德彪,闫玉波. 电磁场时域有限差分法[M]. 西安:西安电子科技大学出版社,2005.
- [18] XU Jie, ZHOU Li, HUANG Zhi-xiang , et al. Study on the absorbing properties of critically couple dresonator with graphene[J]. *Acta Physica Sinica*. 2015, **64**(23) : 238103.
周丽,魏源,黄志祥,等.含石墨烯临界耦合谐振器的吸收特性研究[J].物理学报,2015, **64**(23): 238103.
- [19] EMMANOUIL E, KRIEZIS S J. Light wave propagation in liquid crystal displays by the 2D finite difference time domain method [J]. *Optics Communications*, 2000, **177**: 69-77.
- [20] VIAL A, GRIMAUT A S, MACIAS D, et al. Improved analytical fit of gold dispersion: application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method[J]. *Physical Review*, 2005, **71**(8): 085416.
- [21] SCHNEIDER J, HUDSON S. A finite-difference time-domain method applied to anisotropic material [J]. *IEEE Antennas and Propagation Society*, 1993, **41**(7): 994-999.

Foundation item: Project supported by the National Natural Science Foundation of China (61101064,51277001,61471001), NCET(NCET-12-0596), Distinguished Natural Science Foundation (1108085J01) and the key program of the excellent youth foundation of Anhui province (Grant No. 2013SQRL065ZD)