

DOI: 10.3969/j.issn.1007-5461.2023.04.020

领结状金纳米二聚体耦合共振特性研究

曹冬梅^{1*}, 李永放²

(1 延安大学物理与电子信息学院, 陕西 延安 716000;

2 陕西师范大学物理与信息技术学院, 陕西 西安 710119)

摘要: 利用有限元法对领结状金纳米二聚体结构的表面等离激元共振特性进行了探究, 研究发现在几何形状保持不变的条件下, 二聚体共振波长位移与粒子间距呈 e 的负指数变化, 并且指数衰减系数与粒子大小无关。进一步分析了纳米结构附近电场分布, 发现共振条件下单体结构的 x 轴和 y 轴电场分布都遵守 e 的负指数衰减规律, 且场强与入射电磁波的偏振方向有关; 而受二聚体间表面等离激元耦合因素的影响, 二聚体之间的距离对场强的衰减速率有着巨大的影响。最后, 对二聚体共振吸收强度进行了研究, 发现吸收强度与二聚体距离之间的关系仍为 e 的负指数函数规律。本研究结果对微距传感、粒子捕获等具有重要的指导意义。

关键词: 光谱学; 指数衰减; 有限元法; 二聚体; 共振波长; 电场分布

中图分类号: O433.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-5461(2023)04-00606-08

Investigation on localized surface plasmon resonance in bowtie gold dimer

CAO Dongmei^{1*}, LI Yongfang²

(1 School of Physics and Electronic Information, Yan'an University, Yan'an 716000, China;

2 School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China)

Abstract: The localized surface plasmon resonance of bowtie gold dimer are numerically simulated by finite element method in this work. It is found that when the geometry remains unchanged, the resonant peak shifts of gold dimer decay exponentially with increasing particle spacing, and the decay length is size-independent as the shift and gap are scaled respectively by the peak wavelength and particle size. The electric field distribution of the nanostructures under the resonance condition is further analyzed. It is found that the electric field distribution along the x and y axes of the single obeys the law of negative exponential decay, and the intensity of the electric field is related to the polarization direction of the incident electromagnetic wave. While due to the coupling effect of surface plasmon between dimers, the gap between dimers has a great influence on the attenuation rate of the electric field. Finally, the resonance absorption intensity of dimers is also studied, and it is found that the relationship between the

作者简介: 曹冬梅 (1974 -), 女, 陕西佳县人, 硕士, 副教授, 主要从事微纳光谱分析方面的研究。E-mail: caodm195@163.com

收稿日期: 2021-10-11; **修改日期:** 2022-01-24

*通信作者。

absorption intensity and the gap of dimer is still a negative exponential function. The results of this paper have important guiding significance for micro sensing, particle capture, and so on.

Key words: spectroscopy; exponential decay; finite element method; dimer; resonant wavelength; electric field distribution

0 引言

贵金属表面等离激元具有许多优异的光学特性和重要的应用价值,比如等离激元诱导透明^[1,2]、等离激元 Fano 共振^[3-5]、表面增强拉曼散射^[6,7]、距离和折射率传感等^[8,9]。由于局域表面等离激元共振特性与贵金属纳米粒子的几何形状、大小、材料以及外界环境折射率有密切关系,为了获得可调谐的共振特征谱,研究人员从理论和实验上设计了各种形状的纳米结构^[10-13]。二聚体是较为简单的聚合体,大量文献对二聚体耦合共振特性进行了研究^[13-19],其中不乏对耦合共振波长与二聚体间距关系的讨论。有研究表明,二聚体的耦合共振波长与其形状有关^[13],同时与二聚体间距离有关。Su 等^[14]通过对金纳米椭圆盘二聚体耦合共振进行模拟计算,得出共振波长可以近似为粒子间距离的指数衰减函数。但是考虑双偶极近似情况下,通过对球形纳米粒子二聚体共振波长的理论计算推出了不同的结论,即二聚体耦合共振波长与几何因子 a/d (粒子直径/距离) 的关系可以由三次方函数表示^[17]。同时,在激发光场作用下,二聚体耦合共振时会产生热斑现象,但有关热斑问题的讨论较为粗略^[13,20],关于吸收问题的研究则较为少见。

为了对二聚体耦合共振特性进行系统研究,本文选择领结状金纳米二聚体微元,利用有限元法,通过计算热损的方式对其表面等离激元共振波长、电场和电荷分布,以及吸收强度进行了探讨。在结构保持不变的条件下,分析了二聚体共振波长与尺寸变化的关系,以及偶极共振波长随二者间距的变化;其次,讨论了共振吸收条件下电场强度分布与入射光偏振方向和二聚体间距因子的关系;最后,模拟了金纳米二聚体微元的吸收强度随二者间距的变化。

1 单个三棱柱的偶极共振

为了加深理解二聚体等离激元共振特性,首先对单体的局域表面等离激元进行数值模拟。如图 1(a) 所示的微纳结构,其单体为金纳米三棱柱,厚度为 h ,底面边长为 l ,A 点和 B 点分别是棱的中点,坐标平面 xoy 平行于底面,位于三棱柱中部。光沿着 z 轴入射,沿 x 方向偏振,选择不同 l 与 h 时模拟的单体吸收谱线如图 1(b) 所示。在模拟计算时对尖角部分进行了圆角化处理,外侧设计了完美匹配层以对杂散光进行吸收,金属材料折射率参数选自文献 [21]。

由图 1(b) 可见, l 从 40 nm 增加到 80 nm 时,共振吸收峰红移,并伴随着谱峰增高,线宽变窄; h 从 15 nm 增加到 30 nm 时,对应的共振波长蓝移,谱峰降低,谱线增宽。插图中显示了 $l = 80$ nm、 $h = 15$ nm 的单体共振时的电场辐射和电荷分布情况,它代表等离激元在稳定振荡情况下某一时刻的电场辐射和电荷分布,表明金纳米单体呈现偶极辐射特征,类似于一个偶极天线。

2 二聚体偶极共振波长红移

两个完全相同的金纳米棱柱顶角相对放置构成了领结状二聚体,二聚体之间的距离为 d ,如图 1(a)。光沿着 z 轴入射,并沿 x 方向偏振,取 $l = 80$ nm、 $h = 15$ nm,对其共振特性进行数值模拟,图 2(a) 显示了二聚体

耦合共振波长与间距 d 密切相关。保持单体尺寸不变的条件下, $d = 160 \text{ nm}$ 时, 领结状二聚体共振波长与单体共振波长相同, 均为 630 nm , 说明二者等离激元之间的耦合较弱; $d = 80 \text{ nm}$ 时, 共振波长出现了红移, 等离激元之间的耦合不能再忽略; 进一步减小 d , 共振波长却非线性红移, 特别是 $d = 10 \text{ nm}$ 时, 红移较为显著, 说明二聚体表面等离激元之间发生了强烈的耦合^[22]。整个过程中, 二聚体为绑定的偶极共振, 见图 2(b) 中电场辐射和电荷分布数值仿真结果。同时, 二聚体沿 x 方向的尖端出现了显著的电场聚集现象, 较为强烈的热斑出现在尖端周围^[13]。进一步对二聚体偶极共振波长红移与间距 d 之间的关系进行探讨, 如图 2(c) 所示, 曲线拟合表明共振波长与二聚体间距之间的非线性关系按照 e 的负指数规律衰减。

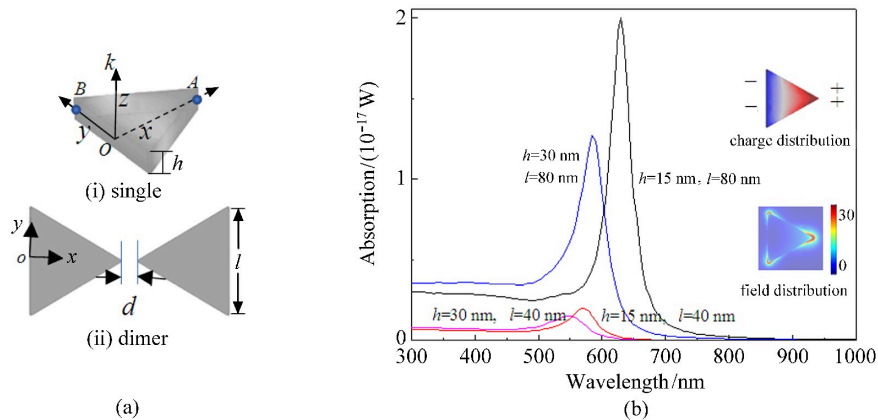


图 1 (a) 金纳米结构; (b) 单个纳米棱镜吸收谱

Fig. 1 (a) Gold nanostructures; (b) Absorption spectra of a single nanoprism

保持二聚体几何形状不变, 厚度不变, 改变单体棱长 $l = 40 \text{ nm}$, 再一次对领结状二聚体共振特性进行数值模拟。结果表明二聚体耦合共振波长与 d 之间也呈现出 e 的负指数衰减规律, 但与 $l = 80 \text{ nm}$ 的二聚体比较, 衰减系数不同。为了消除单体尺寸大小对衰减系数的影响, 采用数学上的归一化方法, 分别以单体的共振波长和有效大小为参考值, 将不同间距情形下二聚体共振波长红移量与间距进行归一化, 本研究中单体有效大小是指三棱柱底面上的高, 归一化后的共振波长红移量随间距的衰减在不同棱长情况下拟合为一条曲线, 如图 2(d) 所示, 表明归一化后的衰减系数与棱长大小无关。另外, 由图 2(d) 可见二聚体间距大于单体棱长 ($d > l$) 时, 共振波长红移几乎可以忽略, 与 Su 等^[14]对椭圆盘二聚体推出的结论有所不同, 进一步验证了衰减长度与纳米粒子的几何形状有关。

3 领结状金纳米结构附近电场分布

3.1 单体附近电场分布

为了探讨二聚体结构附近的电场分布, 首先对单体附近电场分布进行数值模拟, 取 $l = 80 \text{ nm}$, $h = 15 \text{ nm}$, 入射光沿 x 方向偏振, 在共振吸收条件下, x 和 y 轴的电场分布与距离呈现 e 的负指数函数关系, 且 x 轴的场强大于 y 轴场强, 如图 3(a) 所示, x 轴的坐标原点平移至 A 点, y 轴的坐标原点平移至 B 点, 设 A 点的 x 坐标为 x_0 , B 点的 y 坐标为 y_0 。图 3(a) 中的小插图 of 共振吸收时某一时刻的电场分布, 由图可见此时 x 轴有较强的热斑分布。入射光沿 y 方向偏振时, x 和 y 轴的电场分布如图 3(b) 所示。结果与场沿 x 方向偏振时类似, x 和 y 轴的电场分布与距离仍呈现 e 的负指数函数关系, 但此时 y 轴场强比 x 轴场强大。图 3(b) 中的小插图显示此时 y 轴热斑分布较 x 轴显著。总之, 单体沿 x 和 y 轴场强的大小与入射光的偏振方向有关。

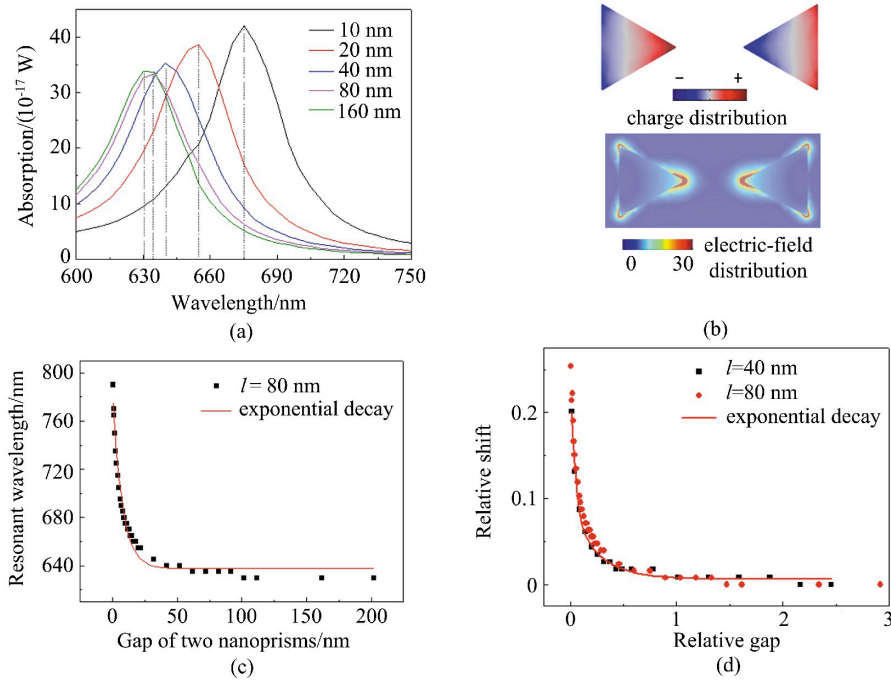


图 2 (a) 不同间距的二聚体吸收谱; (b) 共振条件下电荷和电场分布, $d = 60 \text{ nm}$; (c) 共振波长随距离的变化; (d) 归一化后的共振波长位移随间距的变化

Fig. 2 (a) Absorption spectra of dimer with different gaps; (b) Charge distribution (top row) and electric field distribution (bottom row) in resonance condition, $d = 60 \text{ nm}$; (c) The resonant wavelength versus the gap of two nanoparticles; (d) Normalized resonant peak shift versus the gap

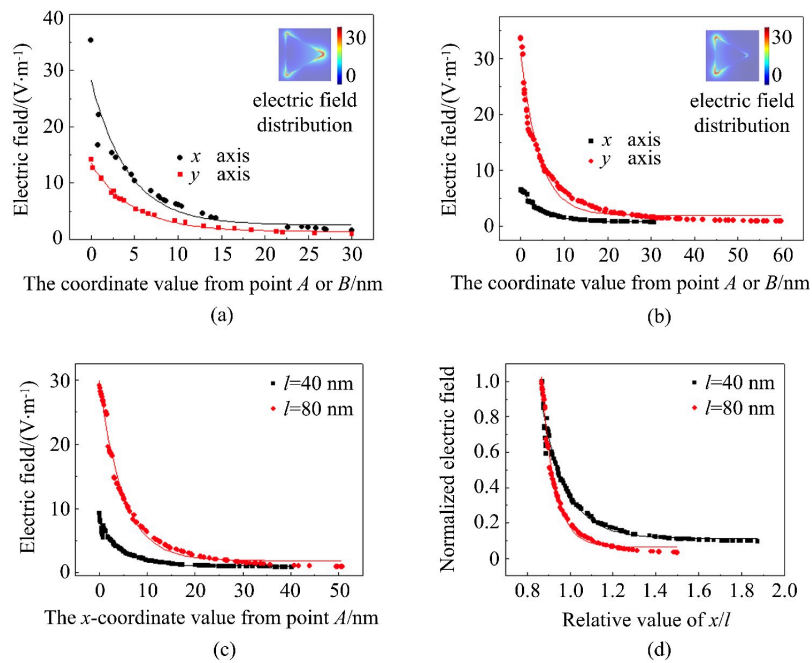


图 3 (a) 入射光 x 方向偏振时的电场分布; (b) 入射光 y 方向偏振时的电场分布; (c) x 轴电场分布; (d) 归一化后 x 轴电场分布

Fig. 3 (a) Electric field distribution of incident light polarized in x direction polarization; (b) Electric field distribution of incident light polarized in y direction polarization; (c) Electric field distribution of x axis; (d) Normalized electric field distribution of x axis

改变单体棱长, 如 $l = 40 \text{ nm}$, 入射光沿 x 方向偏振, 研究了此时 x 轴电场分布, 结果与 $l = 80 \text{ nm}$ 时的 x 轴电场分布进行比较, 见图 3(c)。尺寸较小纳米三棱柱各点的场强显著小于尺寸较大时的情形, 这是由于较大的纳米颗粒表面等离激元共振对其附近场强影响更大。为了消除纳米粒子尺寸大小对场强分布的影响, 类似于图 2(d) 中的数学处理方法, 分别以共振时 A 点场强 E_{\max} 和棱长 l 大小作为参考值, 将各点场强 E 和坐标 x 进行归一化, 如图 3(d) 所示, 二者并没有出现相同的衰减系数。则 x 轴场强与 y 轴场强分布除了与入射光的偏振方向有关外, 与纳米结构的尺寸大小有关, 且这个较大的梯度场对捕获微小纳米粒子具有重要意义。

3.2 二聚体纳米棱柱 x 轴线上场强分布

入射光沿 x 方向偏振, 表面电子在 x 方向振荡; 入射光 y 方向偏振, 电子在 y 方向振荡。不同偏振条件下领结状金纳米二聚体附近电场分布与单体附近电场分布结论类似, x 轴与 y 轴电场强度的大小与外加电磁场的偏振方向有关, 且偏振方向场强较大。

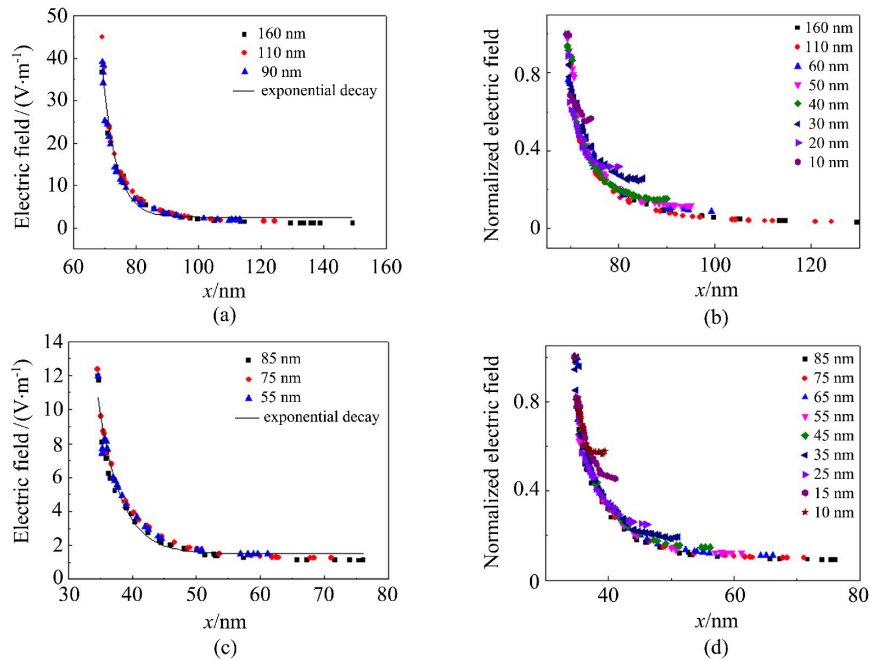


图 4 x 轴电场分布。(a) $l = 80 \text{ nm}$, $d > l$; (b) $l = 80 \text{ nm}$, $d \geq 10 \text{ nm}$; (c) $l = 40 \text{ nm}$, $d > l$; (d) $l = 40 \text{ nm}$, $d \geq 10 \text{ nm}$

Fig. 4 Distribution of electric field of x axis. (a) $l = 80 \text{ nm}$, $d > l$; (b) $l = 80 \text{ nm}$, $d \geq 10 \text{ nm}$;

(c) $l = 40 \text{ nm}$, $d > l$; (d) $l = 40 \text{ nm}$, $d \geq 10 \text{ nm}$

另外, 二聚体耦合程度与其间距有关, 故讨论二聚体 x 轴连线的场强分布与二聚体间距的关系。保持 $l = 80 \text{ nm}$ 、 $h = 15 \text{ nm}$ 不变, 入射光沿 x 方向偏振, 取不同 d , 但满足 $d > l$, 数值仿真了 x 轴的场强分布, 如图 4(a) 所示, 图中黑色正方形、红色圆圈与蓝色三角形分别代表 $d = 160$ 、 110 、 90 nm 时 x 轴的场强分布, 它们共同落在一条 e 的负指数衰减曲线上, 表明此时二聚体 x 轴场强分布几乎与间距无关。然而当 $d < l$ 时, x 轴场强分布偏离了图 4(a) 中的衰减曲线, 表明场强分布与间距有关。为了进一步分析 x 轴场强衰减速率与间距的关系, 图 4(b) 中增加了 $d < l$ 的情形, 场强分布选择了相对值, 并归一化。 $d = 60 \text{ nm}$, 场强衰减开始变慢; $d = 40 \text{ nm}$ 时, 场强衰减明显变慢, x 轴的场强增强; $d = 30 \text{ nm}$ 时, 场强衰减显著地缓慢, 场强进一步增强。由此可见, 在 $d < l$ 的情形下二聚体 x 连线场强衰减速率随二聚体间距减小而变得缓慢。

保持领结状金纳米二聚体形状不变、厚度不变, 选择较小尺寸 $l = 40 \text{ nm}$, 对二聚体耦合共振时沿 x 连线

的电场分布再次进行模拟, 结果如图4(c)、(d)所示。二聚体沿 x 连线的场强分布与 $l=80\text{ nm}$ 时类似。图4(c)显示了 $d>l$ 时的情形, 场强分布拟合为一条 e 的负指数衰减曲线。图4(d)增加了 $d<l$ 时的情形, 场强分布随着间距 d 的减小而衰减变慢, 图4(c)、(d)分别与图4(a)、(b)对应。则保持领结状金纳米二聚体形状不变、厚度不变, 无论尺寸大小, $d<l$ 时场强分布与间距密切相关。

二聚体耦合共振波长红移量与二聚体间距有关, $d>l$ 时, 领结状金纳米二聚体峰值红移不显著, 根据表面等离激元杂化理论, 此时耦合较弱, 则二聚体 x 轴场强类似于单体的电场分布, 所以出现图4(a)与(c)的情形。 $d<l$ 时, 领结状金纳米二聚体共振波长红移量随 d 减小呈非线性增长, 耦合逐渐变得强烈, 受非线性耦合效应的影响, 二聚体连线 x 轴场强增强, 场强衰减变慢, 与图4(b)与(d)中场强衰减随距离的减小而变慢相吻合。

4 吸收强度与二聚体间距的关系

最后分析了二聚体共振吸收强度与其间距的关系, 得出吸收强度与单体尺寸大小有关, 与文献[23]结论一致, 尺寸越大, 吸收强度越大, 同时吸收强度与二聚体距离有关。如图5所示, 为了消除单体尺寸的影响, 图5中的横、纵坐标已经归一化, 二聚体距离较小时, 共振吸收强度较大, 吸收强度随着距离的增大一直在减小。且纳米颗粒较大者吸收衰减较慢, 颗粒较小者吸收衰减较快, 二者按照不同的 e 的负指数衰减。

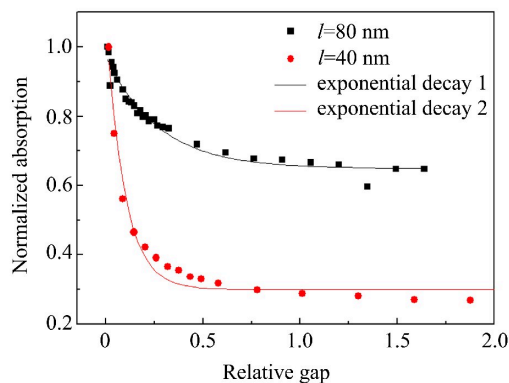


图5 归一化共振吸收与二聚体间距的关系

Fig. 5 Normalized resonant absorption versus gap of two nanoprisms

5 结 论

通过有限元法对领结状金纳米二聚体表面等离激元共振特性进行分析, 结果表明二聚体的共振波长与二聚体间距大小有关, 共振波长红移与粒子间距变化呈 e 的负指数函数规律衰减, 在粒子几何形状不变的条件下, 其衰减系数不变。对金纳米结构附近的电场进行分析, 结果表明单体附近 x 轴与 y 轴的电场分布都遵守 e 的负指数函数衰减规律, 且衰减系数与入射电磁波的偏振方向有关。对于二聚体距离较远的情况, 满足 $d>l$ 时, 电场分布拟合为一条 e 的负指数衰减曲线。受表面等离激元耦合效应的影响, $d<l$ 时场强分布增强, 且随着 d 的减小衰减变慢。共振吸收强度也与二聚体间距有关, 且不同尺寸的粒子衰减系数不同。本研究结果对微距传感、粒子捕获等方面具有一定的指导意义。

参考文献:

- [1] Ma P P, Zhang J, Liu H H, *et al.* Plasmon induced transparency in the trimer of gold nanorods [J]. *Acta Physica Sinica*, 2016, 65 (21): 217801.
马平平, 张杰, 刘焕焕, 等. 金纳米棒三聚体中的等离激元诱导透明 [J]. 物理学报, 2016, 65(21): 217801.
- [2] He Z H, Ren X C, Bai S M, *et al.* Λ -type and V-type plasmon-induced transparency in plasmonic waveguide systems [J]. *Plasmonics*, 2018, 13(6): 2255-2259.
- [3] Li J N, Liu T Z, Zheng H R, *et al.* Higher order Fano resonances and electric field enhancements in disk-ring plasmonic nanostructures with double symmetry breaking [J]. *Plasmonics*, 2014, 9(6): 1439-1445.
- [4] Yun B F, Hu G H, Cong J W, *et al.* Fano resonances induced by strong interactions between dipole and multipole plasmons in T-shaped nanorod dimer [J]. *Plasmonics*, 2014, 9(3): 691-698.
- [5] Yang D J, Yang Z J, Li Y Y, *et al.* Tunable Fano resonance in rod-ring plasmonic nanocavities [J]. *Plasmonics*, 2015, 10(2): 263-269.
- [6] Yamamoto Y S, Ishikawa M, Ozaki Y, *et al.* Fundamental studies on enhancement and blinking mechanism of surface-enhanced Raman scattering (SERS) and basic applications of SERS biological sensing [J]. *Frontiers of Physics*, 2014, 9(1): 31-46.
- [7] Kim Z H. Single-molecule surface-enhanced Raman scattering: Current status and future perspective [J]. *Frontiers of Physics*, 2014, 9(1): 25-30.
- [8] Zhang S P, Bao K, Halas N J, *et al.* Substrate-induced Fano resonances of a plasmonic nanocube: A route to increased-sensitivity localized surface plasmon resonance sensors revealed [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(4): 1657-1663.
- [9] Tong L M, Wei H, Zhang S P, *et al.* Recent advances in plasmonic sensors [J]. *Sensors*, 2014, 14(5): 7959-7973.
- [10] 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.
- [11] Liang H Y, Wei H, Xu H X. Deviating from the nanorod shape: Shape-dependent plasmonic properties of silver nanorice and nanocarrot structures [J]. *Frontiers of Physics*, 2016, 11(2): 117301.
- [12] Zhu X P, Yang Z M, Chen Y Q, *et al.* Plasmon modes and substrate-induced Fano dip in gold nano-octahedra [J]. *Plasmonics*, 2015, 10(5): 1013-1021.
- [13] Babaei F, Javidnasab M, Rezaei A. Localized surface plasmons of supershape nanoparticle dimers [J]. *Plasmonics*, 2019, 14(2): 285-291.
- [14] Su K H, Wei Q H, Zhang X, *et al.* Interparticle coupling effects on plasmon resonances of nanogold particles [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(8): 1087-1090.
- [15] Morkath J H. A quantum mechanical study of the optical response evolution in nanorod dimers [J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 696: 36-41.
- [16] Zuloaga J, Prodan E, Nordlander P. Quantum description of the plasmon resonances of a nanoparticle dimer [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(2): 887-891.
- [17] Kheirandish A, Javan N S, Mohammadzadeh H. Analytical approach to the surface plasmon resonance characteristic of metal nanoparticle dimer in dipole-dipole approximation [J]. *Plasmonics*, 2020, 15(6): 1807-1814.
- [18] Yin C, Lu C J, Da J, *et al.* Extinction cross section of dimer array of metallic nanoparticles [J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70 (2): 024201.
殷澄, 陆成杰, 笄婧, 等. 金属纳米颗粒二聚体阵列的消光截面 [J]. 物理学报, 2021, 70(2): 024201.

- [19] Wang Z Y, Mu S L, Zhang X M, *et al.* Fabrication and optical mechanism of plasmonic nanodimer with uniform orientation [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2021, 42(8): 2374-2380.
王昭一, 穆世林, 张学民, 等. 均一取向等离子体二聚体的制备及光学机理 [J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(8): 2374-2380.
- [20] Jiang J Y, Jiang S S, Lv J W, *et al.* Research on near field characteristics of symmetry breaking multilayered nanoshells dimer [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2020, 32(3): 251-258.
姜继玉, 姜莎莎, 吕靖薇, 等. 对称性破缺纳米核壳二聚体的近场特性研究 [J]. 光散射学报, 2020, 32(3): 251-258.
- [21] Johnson P B, Christy R W. Optical constants of the noble metals [J]. *Physical Review B*, 1972, 6(12): 4370-4379.
- [22] Zhang C, Zhang J, Dou X Y, *et al.* Connection of absorption and Raman enhancement characteristics of different types of Ag nanoparticles [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(6): 1816-1820.
张 灿, 张 洁, 窦心怡, 等. 不同类型银纳米粒子的吸收和拉曼增强特性的关系研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(6): 1816-1820.
- [23] Liu S D. *Surface Plasmon Resonance of Metal Nano-systems and Its Application*[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2013: 4.
刘绍鼎. 金属纳米体系表面等离子共振及应用 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2013: 4.