



学位论文使用授权声明

本人完全了解苏州大学关于收集、保存和使用学位论文的规定，即：学位论文著作权归属苏州大学。本学位论文电子文档的内容和纸质论文的内容一致。苏州大学有权向国家图书馆、中国社科院文献信息情报中心、中国科学技术信息研究所（含万方数据电子出版社）、中国学术期刊（光盘版）电子杂志社送交本学位论文的复印件和电子文档，允许论文被查阅和借阅，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存和汇编学位论文，可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索。

涉密论文

本学位论文属 _____ 在 _____ 年 _____ 月解密后适用本规定。

非涉密论文

论文作者签名：

金宇闻

日期：

2010.5.10

导师签名：

王

日期：

2010.5.10



中文摘要

本文主要推广全波电磁场散射理论和利用有限元数值模拟研究具有径向各向异性颗粒体系的电磁特性。研究表明,小颗粒微纳体系的电磁性质受到材料径向各向异性的强烈影响。比如,通过调节材料介电常数和磁导率的径向各向异性分量,可以增强或者削弱颗粒表面附近的局域场,也可以调节颗粒间的近场电场幅度等等。因此,材料的物理各向异性可以成为调控颗粒体系电磁性质的一种手段。本文的研究结论可以为相关实验和器件的制备提供理论指导和参考。本文的主要内容为:

一、径向各向异性圆柱颗粒中的电磁散射与表面等离子共振

我们推广全波电磁散射理论研究具有径向各向异性的金属圆柱颗粒的电磁散射特性,并解析的给出了散射系数。我们发现,在无耗散的圆柱颗粒中存在着表面共振和体共振,两者可以通过 $d\varepsilon_r/dq$ 的正负符号加以区分,其中 ε_r 是介电常数在柱坐标 θ 轴方向的分量, q 为尺寸参数;通过有限元方法(FEM)得到了它们各自对应的近场分布,可以明显看出两者间的差异。此外,在散射效率谱中,当 q 较小时,四极矩和八极矩的共振峰可能远远高于偶极矩的共振峰,并且形状十分尖锐,从而表现出“异常散射特性”。更为有趣的是,我们发现在表面共振条件附近,径向各向异性的微小变化会引起散射极图的剧烈翻转。

二、由金属壳层和各向异性电介质核构成的双纳米柱体系的近场振幅研究

通过基于有限元方法的数值仿真,我们研究了由一对带壳纳米柱构成的体系的近场振幅性质。带壳纳米柱由径向各向异性的电介质核和金属壳层组成。数值模拟结果表明,对于有限的介电常数径向分量 ε_r ,随着切向分量 ε_t 的增加,近场振幅的峰值位置向长波长方向有微小移动,且其幅度逐渐减小;另一方面,对于有限的 ε_t ,随着 ε_r 的增加,近场振幅的峰值位置向长波长方向有明显的移动,其中各向同性情况对应的振幅峰值最大。此外,当调节金属壳层的厚度时,我们发现 ε_r 对近场振幅大小的影响

更大。进一步可以发现,由于两纳米柱之间的距离增大而引起的近场振幅的削弱可以通过调节电介质核的各向异性参数而获得补偿。

三、球形带壳金属颗粒中局域表面等离子激元与各向异性分子薄层的强耦合研究

我们推广全波电磁散射理论研究由各向异性分子薄层包裹的金属球的局域表面等离子激元与分子层的强耦合作用。分别讨论了两种不同的分子层情况:分子层的共振轴平行(情况1)或者垂直(情况2)于球表面的法向。我们发现,当颗粒较小时,金属核的偶极共振与分子层共振发生耦合,共振频率分成两支;随着分子层厚度的增加,两频率间的分裂扩大,耦合强度也随之加强。当颗粒尺寸较大时,我们能够观察到局域表面等离子激元高阶共振与分子层共振之间的耦合现象。此时分子层的增厚同样能使高能量共振频率与低能量共振频之间的间隔增大,即耦合强度不断增强。

关键词: 径向各向异性, 表面等离子激元共振, 全波电磁散射理论, 有限元方法

作 者: 金宇闻

指导教师: 高 雷

Abstract

The electromagnetic properties of nanoparticles with radial anisotropy are investigated in this thesis. We find that radial anisotropy can significantly affect the electromagnetic properties of spherical and cylindrical nanoparticles. For instance, the local field near the surface of the particle and the field amplitude between two particles can be enhanced or decreased by adjusting the components of radially anisotropic permeability and permittivity. As a consequence, it is believed that radial anisotropy can be used as an alternative freedom to control the electromagnetic properties of the particles. Our results and conclusions may become a theoretical guide of related experiments and device designing. The thesis is organized as follows:

I. Light scattering and surface plasmon resonance of cylindrical particles with radial anisotropy

We generalize the full-wave electromagnetic scattering theory to study scattering of cylinders with radial anisotropy for normally incident light with transverse magnetic (TM) polarization. By taking into account the radial anisotropies in both the permittivity and permeability tensors, the scattering coefficients are exactly derived. It is shown that the surface and volume plasmon resonances can be identified by the sign of $d\varepsilon_r/dq$, in which ε_r is the permittivity element in a direction θ , and q is the size parameter. The near field distribution differences between the two modes are illustrated by finite element method (FEM) simulation. Moreover, in the scattering efficiency spectrum with small q , the quadrupole and octupole resonant peaks may be much higher and sharper than that of dipole resonance. To one's interest, a tiny perturbation in radial anisotropy results in a strong switching of scattering diagrams in the vicinity of surface plasmon resonances.

II. Study on near-field amplitude for plasmonic coated nanorods pair with radially anisotropic cores

Electromagnetic scattering field amplitude in a pair of coated nanorods is investigated by finite element method. The coated nanorod is composed of a radially anisotropic

dielectric core and a metallic shell. Numerical simulations show that for a given radial permittivity component ϵ_r , with increasing the tangential permittivity component ϵ_t , the surface plasmon resonant near-field amplitude is decreased, accompanied with slight red-shift of the resonant wavelength. On the other hand, with increasing ϵ_r , the resonant wavelength exhibits significant red-shift, while keeping the maximal magnitude for isotropic case. Moreover, the effect of ϵ_r is significant on the near-field magnitude when tuning the shell thickness. Furthermore, a compensating effect for the decay of the intensity with the increase of the gap width can be realized by manipulating the anisotropy of the dielectric core.

III. Strong hybridizations between localized surface plasmons and anisotropic molecular shells in different orientation in a coated metallic sphere

The optical properties of a spherical plasmonic particle coated by anisotropic molecular layer are investigated by full-wave electromagnetic scattering theory. We discuss two cases that molecule resonance axes are oriented parallel or perpendicular to the coating normal. For small particle, we can observe the hybridization between the dipole resonance and molecular resonance, and there are two frequencies: low-energy frequency and high-energy frequency. The separation between the two frequencies is enlarged with increasing shell thickness. For large particle, multipolar hybridization between the localized plasmonic resonances and molecular resonances can be observed. The molecular shell thickness significantly affects the separation between low-energy frequency and high-energy frequency, as well as the peak values respectively.

Key words: Radial anisotropy; Surface plasmon resonance; Full-wave electromagnetic scattering theory; Finite element method

Written by: Jin Yuwen

Supervised by: Gao Lei

目 录

第一章 引 言	1
1.1 径向各向异性材料简介	1
1.1.1 径向各向异性材料的研究现状	2
1.1.2 径向各向异性材料的简单实现	3
1.2 局域表面等离子激元——金属颗粒的重要光学特性	4
1.2.1 关于局域表面等离子激元研究背景	7
1.2.2 局域表面的等离子激元的性质及产生机制	9
1.3 解析和数值方法	9
1.3.1 准静态近似方法	10
1.3.2 全波散射理论	12
1.3.3 有限元方法和 COMSOL Multiphysics	13
1.4 本文的主要工作	14
1.4.1 径向各向异性圆柱颗粒中的电磁散射与表面等离子激元共振	14
1.4.2 由金属壳层和各向异性电介质核构成的双纳米柱体系的近场振幅研究	14
1.4.3 球形带壳金属颗粒中局域表面等离子激元与各向异性分子薄层的强耦合研究	15
参考文献	16
第二章 径向各向异性圆柱颗粒中的电磁散射与表面等离子激元共振	18
2.1 理论分析	19
2.2 数值和仿真结果	23
2.3 结论	28
参考文献	29
第三章 由金属壳层和各向异性电介质核构成的双纳米柱体系的近场振幅研究	31
3.1 数值仿真模型及结果	32

3.2 结论	39
参考文献	40
第四章 球形带壳金属颗粒中局域表面等离激元与径向各向异性分子薄层的强耦合研究	41
4.1 计算模型与理论分析	42
4.2 数值计算与结果分析	47
4.3 结论	54
参考文献	55
攻读学位期间公开发表的论文	56
致 谢	57

第一章 引言

本文主要研究具有径向各向异性颗粒体系的电磁特性。各向异性是指物体的全部或部分物理、化学等性质随方向的不同而各自表现出一定的差异的特性。例如在晶体中,沿晶格的不同方向,原子排列的周期性和疏密程度不尽相同,由此导致晶体在不同方向的物理化学特性也不同,这就是晶体的各向异性。晶体的各向异性具体表现在晶体不同方向上的物理参数如:弹性模量、硬度、热膨胀系数、导热性、电阻率、磁化率和折射率等都是不同的[1]。我们主要讨论电磁与光学性质的各向异性,与此对应的两个物理参量:介电常数($\vec{\epsilon}$)和磁导率($\vec{\mu}$),通常情况下他们为张量。在此我们将重点关注物理参数具有径向各向异性颗粒体系的电磁传输特性。

1.1 径向各向异性材料简介

径向各向异性有别于传统的定义在直角坐标系下的各向异性。它定义在球坐标或者柱坐标中,且在两个坐标中的定义略有不同。在球坐标中,径向各向异性的介电常数和相对磁导率张量分别写成:

$$\vec{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_r & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_t & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_t \end{pmatrix}, \quad (1)$$

$$\vec{\mu} = \begin{pmatrix} \mu_r & 0 & 0 \\ 0 & \mu_t & 0 \\ 0 & 0 & \mu_t \end{pmatrix}. \quad (2)$$

或者 $\vec{\epsilon} = \epsilon_r \hat{r}\hat{r} + \epsilon_t(\hat{\theta}\hat{\theta} + \hat{\phi}\hat{\phi})$, $\vec{\mu} = \mu_r \hat{r}\hat{r} + \mu_t(\hat{\theta}\hat{\theta} + \hat{\phi}\hat{\phi})$ 。

在柱坐标中,具有径向各向异性的介电常数和磁导率张量为:

$$\vec{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_r & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_t & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix}, \quad (3)$$

$$\vec{\mu} = \begin{pmatrix} \mu_r & 0 & 0 \\ 0 & \mu_t & 0 \\ 0 & 0 & \mu_z \end{pmatrix}. \quad (4)$$

或者 $\vec{\epsilon} = \epsilon_r \hat{r}\hat{r} + \epsilon_t \hat{\theta}\hat{\theta} + \epsilon_z \hat{z}\hat{z}$, $\vec{\mu} = \mu_r \hat{r}\hat{r} + \mu_t \hat{\theta}\hat{\theta} + \mu_z \hat{z}\hat{z}$ 。

1.1.1 径向各向异性材料的研究现状

近年来,生物学和化学上发现,径向各向异性真实的存在于一些磷脂泡体系中[2, 3], 以及含有自由电荷的细胞膜中[4, 5]。这些发现引起了人们对径向各向异性材料的关注,许多研究,如石墨中的热传导和热吸收[6], 电子脑部成像技术[7, 8], 生物细胞膜[9], 以及隐身斗篷的设计[10] (图 1) 等等, 都涉及到了径向各向异性材料。特别值得关注的是,径向各向异性特异材料的引入为弯曲光线从而达到控制光线路径打开了一扇大门[11]。

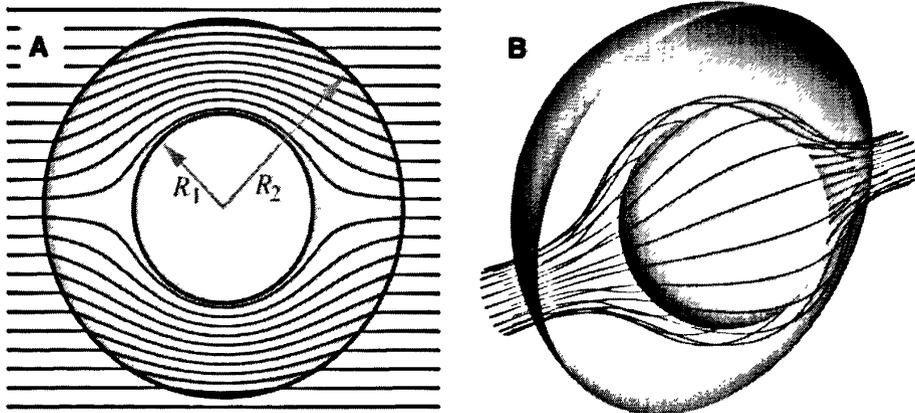


图 1: 电磁隐身斗篷原理图。图中射线表示光传播的路径, 即波矢方向。

(a) 二维隐身斗篷截面示意图; (b) 三维隐身斗篷示意图。摘自[10]

因此, 探究电磁波如何与径向各向异性颗粒相互作用, 以期更好的解释与说明如电磁隐形, 增强的表面等离激元共振, 以及异常散射等物理现象和与之相关的物理本质, 是非常重要的。

1.1.2 径向各向异性材料的简单实现

径向各向异性可以通过利用多层碳壳[12]和球状的分层介质[13]得以实现。简而言之,径向各向异性是从直角坐标中各向异性的多层膜结构演化而来,其过程如图2所示,这一过程中保存了介质参数的连续性[12, 14]。可以将径向各向异性材料想象成由两种含有不同介电常数和磁导率的两向同性层交替组成的球形分层介质,且每层厚度相同。假设这两种各向同性材料的参数分别为 (ϵ_1, μ_1) 和 (ϵ_2, μ_2) ,式子(1)和(2)中对应的“有效”分量可由有效媒质理论给出,即:

$$\sigma_r = \frac{2}{\sigma_1^{-1} + \sigma_2^{-1}}, \quad \sigma_t = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \quad (\sigma = \epsilon \text{ 或 } \mu). \quad (5)$$

注意公式(5)成立的条件在于每一层都足够薄[15]。由弯曲引起的非局域性已经包含在(1)和(2)式中[15]。

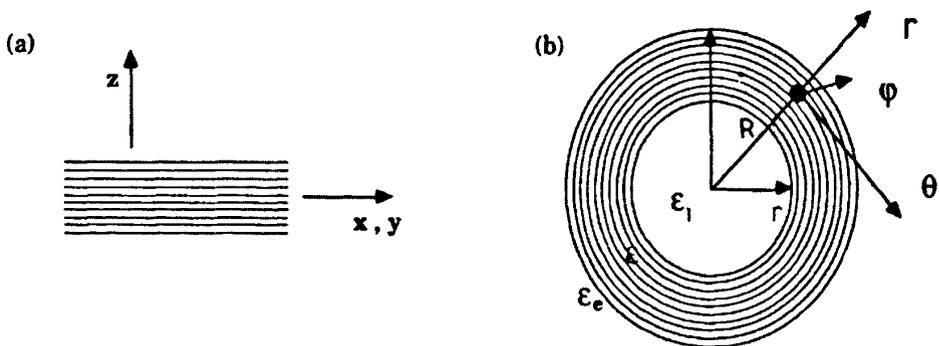


图2: 径向各向异性的形成过程示意图。

(a) 直角坐标中的多层膜结构; (b) 球坐标中的多层壳结构。摘自[12]

值得注意的是,在准静态近似下使用有效媒质理论时,径向各向异性的球形颗粒能够在全方向上得到均匀的各向同性“有效”参量 ϵ_{eff} (μ_{eff});而对于圆柱形颗粒,各向同性“有效”参量 ϵ_{eff} (μ_{eff})仅仅在 $r-\theta$ 面上成立,而在 z 轴方向,参量依然为 ϵ_z (μ_z),也就是说从整体上看,颗粒依然是各向异性的(图3)。

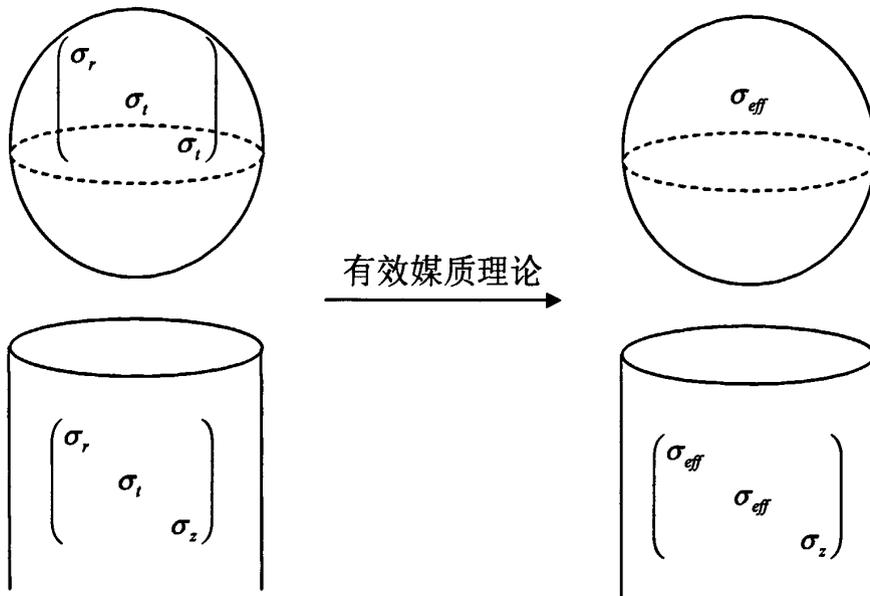


图 3: 使用有效媒质理论时, 径向各向异性在球形颗粒中退化为各向同性的有效介电常数和磁导率; 在圆柱颗粒中无法完全退化为各向同性的有效参量, 而是在 $r-\theta$ 面上是各向同性的。其中 $\sigma = \varepsilon$ 或 μ 。

1.2 局域表面等离子激元——金属颗粒的重要光学特性

关于等离子激元的研究是纳米光子学的重要组成部分之一。电磁波与金属界面上或是金属纳米颗粒中的传导电子的相互作用是等离子激元的产生机制, 它的一个重要现象是在次波长范围引起近场增强。早在 1900 年, 人们就将该研究领域划分成两个部分, 即表面等离子极化激元 (SPP) 和局域表面等离子激元 (LSP)。其中表面等离子极化激元是产生于金属与介质的交界面, 并且能够沿着界面传播一定的距离; 而局域表面等离子激元产生于金属颗粒的表面, 它不会在表面传播。

表面等离子极化激元定义为自由电子与电磁场相互作用产生的沿金属表面传播的电子疏密波[15]。我们知道, 在两种半无限大各向同性的分界面处, 电位移矢量 D 的法向分量连续。如果界面是由介电常数为正的介电材料与介电常数(实部)为负的金属材料所组成, 那么电场法向分量在界面两侧会改变方向。正是这种电场法向分量不连续导致了在界面上出现表面极化电荷分布[16]。

我们从单个平板界面入手，假设界面在 $x-y$ 面， $z > 0$ 的半无限空间是介电常数为 ϵ_2 ($\epsilon_2 > 0$) 的介质， $z < 0$ 是介电常数为 ϵ_1 的金属（如图 4 所示）。表面等离子极化激元局域在 z 方向，沿 x 方向传播，这里只讨论电磁波的极化是横磁波（TM）模式情况[17]。

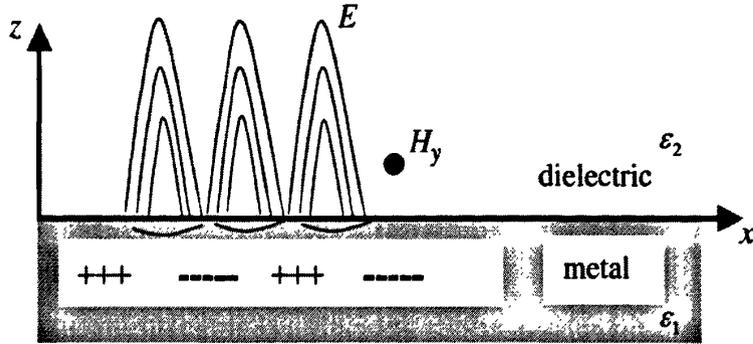


图 4: 金属与介质界面的 SPP 行为。摘自[17]

通过 Maxwell 方程组可得：在 $z > 0$ 区域的电磁场分布分别是：

$$H_{2y}(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (6)$$

$$E_{2x}(z) = iA_2 \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (7)$$

$$E_{2z}(z) = -A_2 \frac{\beta}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (8)$$

$z < 0$ 区域的电磁场分布是：

$$H_{1y}(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (9)$$

$$E_{1x}(z) = -iA_1 \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (10)$$

$$E_{1z}(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega \epsilon_0 \epsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (11)$$

其中 $k_1 = \sqrt{\beta^2 - (\omega/c)^2 \epsilon_1}$ ， $k_2 = \sqrt{\beta^2 - (\omega/c)^2 \epsilon_2}$ 。由边界条件可得：

$$\frac{k_2}{\epsilon_2} + \frac{k_1}{\epsilon_1} = 0 \tag{12}$$

由于 $\epsilon_2 > 0$ ，故由公式 (12) 可知， $\text{Re}(\epsilon_1) < 0$ 。也就是说，对于 TM 模，要存在表面等离子极化激元就要去界面两边介质的介电常数符号相反。TM 模的色散关系为：

$$\beta = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \tag{13}$$

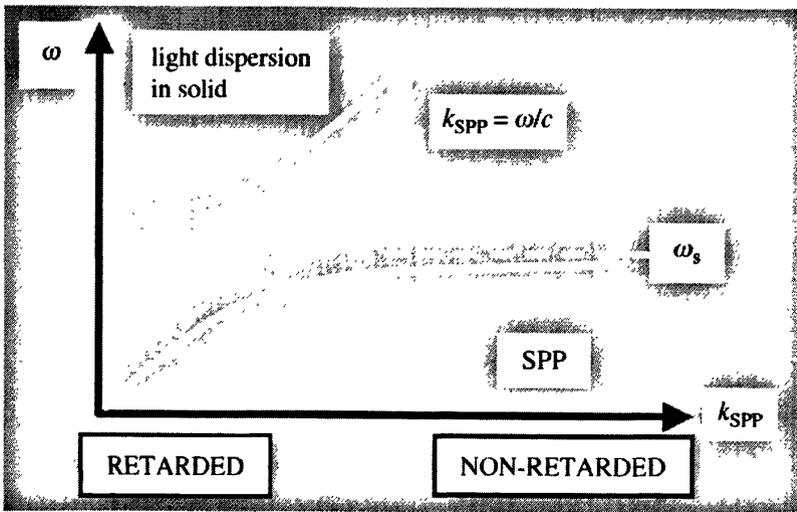


图 5: 金属与空气界面的 SPP 色散关系。摘自[17]

假设 $\epsilon_1 = 1 - \omega_p^2 / \omega^2$ (金属 Drude 模型)， $\epsilon_2 = 1$ ，代入公式 (13) 中，就可以得到单界面的表面等离子极化激元色散关系 (如图 5 所示)。从图中可以看出，对于表面等离子极化激元，它的波矢量比空气中的波矢量要大，这就造成了在同一个频率下，空气中的波矢量和表面等离子极化激元的波矢量不匹配。因此我们不可能直接通过外界的传播波来激发表面等离子极化激元，而必须消除波矢量之间的不匹配，常用的方法有[16, 17]:

(1) 棱镜耦合。通过棱镜的全反射来产生比传播波更大的波矢量，如图 6 (a) 所示，是 Otto 构型，金属与棱镜之间有一层很薄的空气层，当棱镜与空气界面的反射率为最小值时，就激发了表面等离子极化激元。图 6 (b) 是 Kretschmann 构型，这种

结构只适合金属板很薄的情形,而且金属表面等离子化激元的响应和金属自身的厚度相关。

(2) 光栅耦合。如图 6 (c), 由于受到光栅周期性散射, 表面波耦合的条件是: $k_{spp} = k \sin \varphi_0 \pm 2\pi m/a$, 其中 m 为整数, a 为光栅的周期。选择适当的入射角就可以激发界面的表面等离子化激元。

(3) 近场激发。利用扫描近场光学显微镜探头尖针处产生的瞬态波来激发表面等离子化激元。

(4) 利用平面结构自身的粗糙来散射传播波也可以产生更大的横向波矢来激发表面等离子化激元。

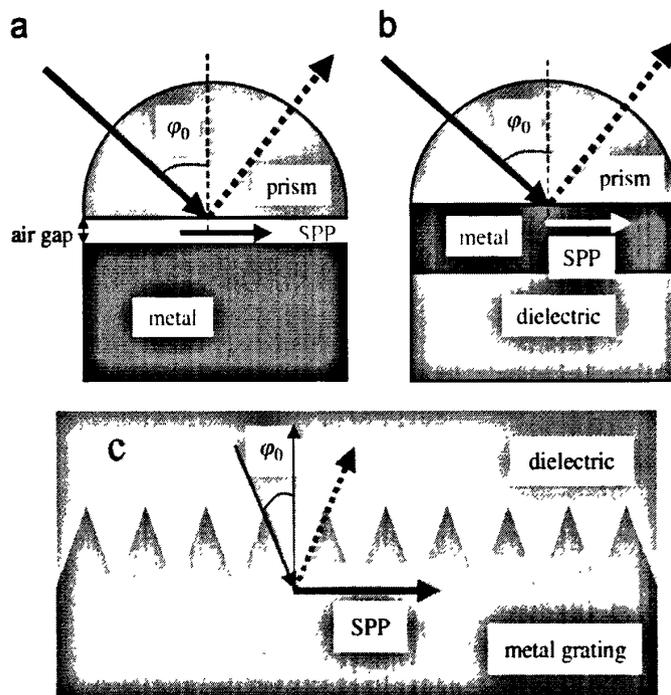


图 6: 诱导 SPP 的方法。

(a) Otto 构型; (b) Kretschmann 构型; (c) 周期性光栅。摘自[17]

1.2.1 关于局域表面等离子激元研究背景

下面我们介绍第二种表面等离子激元——局域表面等离子激元 (LSP)。局域表面等

离激元是金属颗粒最为重要的光学特性之一。历史上,人们很早就从现象上认识到含有金属小颗粒的胶体能发出多种色彩,并在数千年前就开始利用这一现象制彩色玻璃。另一个例子是公元前 400 年罗马的 Lycurgus 杯(如图 7),它能够反射绿光并透出红宝石色的光,这是由于金溶胶在起作用[18]。



图 7: 不同光照情况下的 Lycurgus 杯

随着物理学的发展,在近代和当代,研究者开始着眼于研究基于纳米颗粒的局域等离激元的产生机制及其潜在应用。其中,人们特别地关注由金属金和银构成的纳米颗粒,这是由于他们对应的局域等离激元共振频率在可见光和近红外区域内[19]。从理论上可知,对于单个银质纳米颗粒而言,在入射电磁波频率等于局域等离激元共振频率时,将发生强烈的远场电磁波吸收和散射;而在近场,将激发颗粒附近极大增强的局域场[20]。Rechberger 等人在实验室制备了横截面直径范围从 150—450nm 的纳米颗粒,由这样外形相同的两个纳米颗粒组成颗粒对,他们发现对于不同偏振的入射电磁波,散射谱中出现了很强的各向异性[21]。最近,复杂纳米结构中各组分对应的等离激元共振模之间的杂化现象成为了研究热点之一[22]。对于金属壳与电介质核的组合,这种组合已经得到了充分的研究并且有着应用的可能性[23-27]。保持整个颗粒的直径不变,通过调节壳层的厚度,可以到的不同的等离激元激发波长,光谱范围从中红外一直到紫外[28-30]。最近,Chau 等人研究了由银壳层和电介质核构成的成对以及阵列状的纳米柱和纳米球体系[20, 31-33]。

1.2.2 局域表面的等离子激元的性质及产生机制

表面等离子激元(SPP)能够沿着金属与电介质的界面传播,而局域等离子激元(LSP)是由金属纳米颗粒结构中的传导电子与电磁场的耦合产生的,它不能在颗粒表面传播,而是固定在某些位置,故有“局域”一说。

在震荡的电磁场中,颗粒中的传导电子相对于离子构成的晶格集体的来回震荡,当我们处理次波长尺寸级别的金属小颗粒的散射问题时,能够看到在合适的频率下,将发生局域等离子激元共振,如图8所示。颗粒弯曲的表面为电子的来回震荡提供了有效的回复力。另外,由于颗粒的表面是弯曲的,局域等离子体激元共振只需要满足能量守恒而不需要动量守恒,因此电磁波的直接照射就能激发局域等离子体激元共振,而不需要提供额外的相匹配技术和设备[34]。

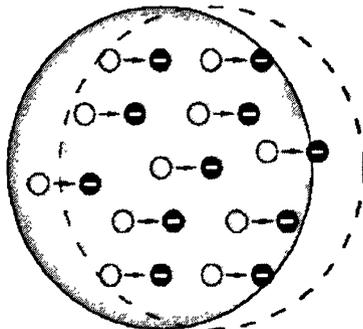


图8: 颗粒中的局域等离子激元产生的示意图。传导电子在外加电磁场驱使下集体来回震荡。

发生局域等离子激元共振的条件取决于颗粒的形状,大小以及颗粒与基质之间的相互作用。对于非实心颗粒(纳米壳),这还与颗粒内填充的电解质以及壳层厚度等有关,根据文献[28-30]报道可知,保持整个颗粒的直径不变,通过调节壳层的厚度,可以得到的不同的等离子激元激发波长,光谱范围从中红外一直到紫外。

1.3 解析和数值方法

局域等离子激元共振与颗粒的电磁散射有关,我们应从研究颗粒散射的方法出发,结合金属的相关性质进行研究。对于颗粒体系,常用的解析方法有准静态近似方法,

全波散射理论等, 还有一些数值模拟方法, 如有限元方法 (FEM), 有限时域差分方法 (FDTD) 以及离散偶极近似方法 (DDA) 等等。

1.3.1 准静态近似方法

当颗粒直径 d 远远小于波长 λ_i 时, 即 $k_i d \ll 1$ (λ_i 和 k_i 分别为基质或颗粒中的波长和波矢), 对颗粒而言外界电磁场的相位是恒定的, 因此可以用准静态近似方法处理问题。假设一个半径为 a , 均匀的各向同性的球处在静电场 $\vec{E} = E_0 \hat{z}$ 中, 如图 6 所示。周围的基质是各向同性的, 非吸收的电介质, 介电常数为 ϵ_m , 颗粒的介电常数是与频率有关的函数 $\epsilon(\omega)$ 。在静电场中, 我们求解的是关于电势 ϕ 的 Laplace 方程: $\nabla^2 \phi = 0$, 再根据 ϕ 计算电场 $\vec{E} = -\nabla \phi$ 。由于该问题中具有方位角对称性, 问题的通解为[35]

$$\phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta), \quad (14)$$

其中 $P_l(\cos \theta)$ 为 l 阶缔结 Legendre 函数, θ 为 P 点位矢 \vec{r} 与 z 轴的夹角 (如图 9)。

由于电势在球的坐标原点取有限值, 通过以上通解, 可以得到球内外的电势分布:

$$\phi_{in} = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta) \quad (15)$$

$$\phi_{out} = \sum_{l=0}^{\infty} [B_l r^l + C_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta) \quad (16)$$

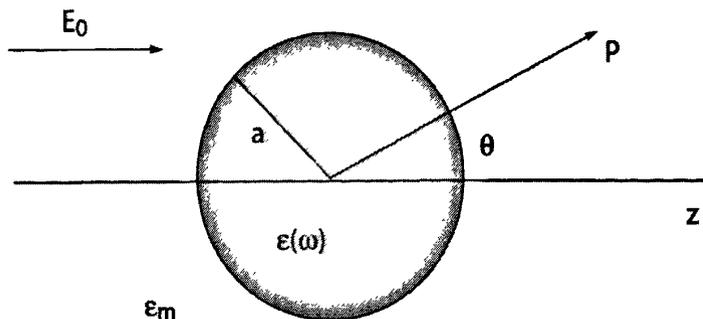


图 9: 均匀各向同性的球颗粒的电磁散射示意图。

由于在 $r \rightarrow \infty$ 时, $\phi_{out} \rightarrow -E_0 z = -E_0 r \cos \theta$, 故 $B_1 = -E_0$, $B_l = 0 (l \neq 1)$ 。要确定 A_l, C_l 就需要利用电场切向分量和电位移矢量的纵向分量在球边界处的连续, 可得:

$$-\frac{1}{a} \frac{\partial \phi_m}{\partial \theta} \Big|_{r=a} = -\frac{1}{a} \frac{\partial \phi_{out}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} \quad (17)$$

$$-\varepsilon \frac{\partial \phi_m}{\partial r} \Big|_{r=a} = -\varepsilon_m \frac{\partial \phi_{out}}{\partial r} \Big|_{r=a} \quad (18)$$

因此, 球内外的电势分别为:

$$\phi_m = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos \theta \quad (19)$$

$$\phi_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (20)$$

从上式中看出, 第一项是描述外电场在无穷远处的分布, 第二项是在球心处的偶极子的电场分布, 在球的大小远远小于基质中的入射波长时, 我们可以把球的响应看成是一个偶极子响应。因此 (20) 式可以写成:

$$\phi_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\bar{p} \cdot \bar{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m r^3} \quad (21)$$

$$\bar{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \bar{E}_0 \quad (22)$$

从(22)式中可以看出,局域等离激元共振条件是: $\text{Re}(\varepsilon) = -2\varepsilon_m$ 。

如果球的介电常数满足 Drude 模型 $\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2 / \omega^2$, 且外界基质为空气, 即 $\varepsilon_m = 1$, 那么共振频率 $\omega = \omega_p / \sqrt{3}$, 这和平板界面的共振条件: $\omega = \omega_p / \sqrt{2}$ 不同。前面我们讨论的是准静态近似的情况, 如果颗粒继续减小, 比电子的平均自由程还要小时, 就需要考虑电子之间的散射引起的损耗, 如果再继续小, 那必须考虑量子效应了。如果颗粒的尺寸较大时, 就不满足准静态近似, 这种情况下, 由于在球两端的电子的距离增加, 造成他们之间的回复力减小, 因此电子的震荡不是同相位的, 这样退极化场就会减弱, 使得局域等离激元共振频率发生红移。同时, 颗粒较大时还需要考虑相干电子转化为光子引起的辐射损耗和材料自身吸收造成的损耗。

因此, 准静态近似方法有着自身固有的局限性, 对于大颗粒体系, 准静态近似将失效。我们需要能够严格求解散射问题的方法, 这就是下面将介绍的全波散射理论。

1.3.2 全波散射理论

当颗粒直径远远小于波长时, 电磁波散射称为 Rayleigh 散射, 可以使用准静态近似方法处理这一问题。然而对于大尺寸的颗粒, 准静态近似就不再准确了, 我们需要一套严格的电动力学方法来处理这个问题。1908年, Mie 建立了处理球形颗粒的电磁散射和吸收问题完整理论, 后人其称为 Mie 理论。该理论从 Maxwell 方程组出发, 将颗粒内部场和外部散射场用一系列特殊函数进行展开, 再利用边界条件得到散射系数, 最终获得空间各区域内的电磁场分布。很多经典的教科书上都详细介绍了 Mie 理论[36-39], 在此就不再赘述了。

由于 Mie 理论在处理散射问题是没有做任何近似, 因此我们得到的是严格解。但是 Mie 只针对均匀各向同性的球形颗粒给出了解析解, 而随着实际研究的进展, 人们利用类似于 Mie 理论的方法, 给出了关于各向同性的带壳球体带壳圆柱体的散射问题解析解[37, 40], 我们将这一套方法进行推广, 使之可以处理含有电磁径向各向异性的颗粒散射问题[26], 并将这一系列理论方法称为全波电磁散射理论。

另外, 使用全波散射理论得到的解中, 第一项(偶极项)与颗粒很小时同一问题的准静态近似解相一致, 即这两个理论是互恰的。

1.3.3 有限元方法和 COMSOL Multiphysics

全波散射理论能给出基于 Maxwell 方程组的精确解,通常要求颗粒形状必须是球体或圆柱体。对于椭球形,椭圆柱,甚至是一些不规则形状的颗粒,以及多颗粒问题,严格解析的全波理论就无能为力了。而随着计算机性能的发展,一些数值方法发展起来,如有限元方法(FEM),有限时域差分法(FDTD),矩量法(MoM)以及离散偶极近似法(DDA),它们的出现能够帮助解决全波散射理论无法处理的问题。

在本文中我们使用了有限元方法进行数值模拟。所谓有限元方法,是一种用于求解微分方程组或积分方程组数值解的数值技术。这一解法基于完全消除微分方程,即将微分方程转化为代数方程组(稳定情形);或将偏微分方程(组)改写为常微分方程(组)的逼近,这样可以用标准的数值技术(例如欧拉法,龙格-库塔方法等)求解。有限元方法是在复杂区域上解偏微分方程的一个很好的选择[1]。对于电磁问题而言,有限元法的优点是适用于具有复杂边界形状或边界条件、含有复杂媒质的定解问题。

而在实际仿真过程中,由于计算机性能有限,该方法也遇到了瓶颈。这是因为有限元方法把微分方程问题最终转化为数值线性代数问题,即线性方程组求解或者大规模稀疏矩阵本征值问题,计算规模取决于网格单元数。仿真过程中,应该学会调节网格精度与计算机性能之间的矛盾,以期获得最佳的仿真结果。值得注意的是,并非所有的实际问题都能使用有限元方法解决,要保证仿真结果的准确性,在设计时必须确保在一个波长范围内网格数量多于 20 个,而有些问题中结构复杂度差异很大,因此无法精确计算。

近年来,基于有限元方法的商用软件层出不穷,我们使用的是 COMSOL Multiphysics 3.5。COMSOL Multiphysics 是一款大型的高级数值仿真软件。广泛应用于各个领域的科学研究以及工程计算。其优势在于能够运用有限元方法高效地实现任意多物理场、直接、双向实时耦合,对由偏微分方程(组)描述的物理问题进行模拟仿真,从而帮助研究者得到更直观、真实的物理结果,提高科研结果的可信度。它具有大规模计算能力,能在 Linux、Unix 和 Windows 系统下实现 64 位计算处理和并行计算,有效提高了运算速度。我们使用了其中的 RF 模块,它是用于计算模拟射频、微波和光学工程中电磁问题的专业模块,在科研中可应用于计算散射场和雷达散射截面、Bloch-Floquet 周期列阵结构中的带隙求解和电磁传播问题、metamaterial 中的负

折射问题、一维光子晶体中的透射场问题以及天线的 S 参数和远场分析等[41]。

1.4 本文的主要工作

1.4.1 径向各向异性圆柱颗粒中的电磁散射与表面等离子共振

我们推广全波电磁散射理论研究具有径向各向异性的金属圆柱颗粒的电磁散射问题。首先假设构成圆柱颗粒的材料的介电常数和磁导率同时为径向各向异性，横磁偏振 (TM) 的电磁波垂直于圆柱轴入射，我们解析的给出了散射系数。若相对磁导率为 1 且相对介电常数的各分量均无虚部 (即假设材料无耗散)，分析发现，该圆柱颗粒体系中存在着表面共振和体共振，两者可以通过 $d\varepsilon_r/dq$ 的正负符号加以区分，其中 ε_r 是介电常数在柱坐标 θ 轴方向的分量， q 为尺寸参数；通过有限元方法 (FEM) 得到了它们各自对应的近场分布，可以明显看出两者间的差异。此外，在散射效率谱中，如果 q 较小，四极矩和八极矩的共振峰可能远远高于偶极矩的共振峰，并且形状十分尖锐，而不是被压制，从而表现出异常散射特性。更为有趣的是，我们发现在表面共振条件附近，径向各向异性的微小变化会引起散射极图的剧烈反转。

1.4.2 由金属壳层和各向异性电介质核构成的双纳米柱体系的近场振幅研究

我们通过基于有限元方法的数值仿真研究了由一对带壳纳米柱构成的体系的近场振幅性质。带壳纳米柱由金属壳层 (研究中我们采用了金壳层) 和具有径向各向异性的电介质核组成。对横磁偏振 (TM) 入射波而言，数值模拟结果表明，对于有限的介电常数径向分量 ε_r ，随着切向分量 ε_t 的增加，近场振幅的峰值位置向长波长方向有微小移动，且幅度逐渐减小；另一方面，对于有限的 ε_t ，随着 ε_r 的增加，近场振幅的峰值位置向长波长方向有明显的移动，其中各向同性情况对应的振幅峰值最大。此外，当调节金属壳层的厚度时，我们发现 ε_r 对近场振幅大小的影响更大。进一步可以发现，由于两纳米柱之间的距离增大而引起的近场振幅的削弱可以通过调节电介质核的各向异性参数而获得补偿。

1.4.3 球形带壳金属颗粒中局域表面等离子激元与各向异性分子薄层的强耦合研究

我们推广全波电磁散射理论研究了由各向异性分子薄层包裹的金属球中局域表面等离子激元与分子层的强耦合作用。分别讨论了两种不同的分子层情况：分子层的共振轴平行（情况 1）或者垂直（情况 2）于球表面的法向。当颗粒较小时，金属核的偶极共振与分子层共振发生耦合，在此情况下利用准静态近似的结果与全波电磁散射理论的结果非常接近，共振频率分成两支，它们分别对应着高能量（ ω_+ ）与低能量（ ω_- ），随着分子层厚度的增加， ω_+ 与 ω_- 之间的分裂扩大，耦合强度也随之加强。情况 1 较情况 2 而言，耦合强度增加的更为明显。当颗粒尺寸较大时，我们能够观察到局域表面等离子激元高阶共振与分子层共振之间的耦合现象。分子层的增厚使高能量共振频率与低能量共振频率之间的间隔增大，即耦合强度不断增强。对高阶耦合而言，情况 1 中的耦合明显强于情况 2。

参考文献

- [1] www.wikipedia.org
- [2] B. Lange and S.R. Aragon, *J. Chem. Phys.* 92, 4643 (1990).
- [3] P. Peterlin, S. Svetina, and B. Zeks, *J. Phys.: Condens. Matter.* 19, 136220, (2007).
- [4] V. L. Sukhorukov, G. Meedt, M. Kurschner, and U. Zimmermann, *J. Electrostat.* 50, 191 (2001).
- [5] T. Ambjornsson, G. Mukhopadhyay, S. P. Apell, and M. Kall, *Phys. Rev. B* 73, 085412 (2006).
- [6] W. A. de Heer and D. Ugarte, *Chem. Phys. Lett.* 207, 480 (1993).
- [7] J. Helsing and A. Helte, *J. Appl. Phys.* 69, 3583 (1991).
- [8] J. C. de Munck, *J. Appl. Phys.* 64, 464 (1988).
- [9] Y. L. Geng, X. B. Wu, L. W. Li, and B. R. Guan, *Phys. Rev. E* 70, 056606 (2004).
- [10] J. B. Pendry, D. Schurig, and D. R. Smith, *Science* 312, 1780 (2006)
- [11] H. S. Chen, B. I. Wu, B. L. Zhang, and J. A. Kong, *Phys. Rev. Lett.* 99, 0663903 (2007).
- [12] A. A. Lucas, L. Henrard, and Ph. Lambin, *Phys. Rev. B* 49, 2888 (1994).
- [13] J. C. E. Sten, *IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation* 2, 360 (1995).
- [14] C. W. Qiu, L. Gao, J. D. Joannopoulos, and M. Soljačić, *Laser & Photon. Rev.* 1 (2009).
- [15] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Gratings*, Springer-Verlag, Berlin (1988).
- [16] 王振林, *物理学进展* 29, 287 (2009) .
- [17] M. Dragoman and D. Dragoman, *Progress in Quantum Electronic* 32, 1 (2008).
- [18] M. Hu, J. Y. Chen, Z. Y. Li, L. Au, G. V. Hartland, X. Li, M. Marquez, and Y. Xia, *Chem. Soc. Rev.* 35, 1084 (2006).
- [19] Y. F. Chau and D. P. Tsai, *Opt. Express.* 15, 7132 (2007).
- [20] Y. F. Chau, H. H. Yeh, and D. P. Tsai, *Appl. Opt.* 47, 5557 (2008).

- [21] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht, and F. R. Aussenegg, *Opt. Commun.* 220, 137 (2003).
- [22] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, and P. Nordlander, *Science* 302, 419 (2003).
- [23] M. Kociak, O. Stphan, L. Henrard, V. Charbois, A. Rothschild, R. Tenne, and C. Colliex, *Phys. Rev. Lett.* 87, 075501 (2001).
- [24] A. Moradi, *J. Phys. Chem. Solids* 69, 2936 (2008).
- [25] J. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* 92, 241919 (2008).
- [26] L. Gao, T. H. Fung, K. W. Yu, and C. W. Qiu, *Phys. Rev. E* 78, 046609 (2008).
- [27] D. J. Wu and X. J. Liu, *Appl. Phys. A* 94, 537 (2009).
- [28] A. L. Aden and M. Kerker, *J. Appl. Phys.* 22, 1242 (1957).
- [29] A. E. Neeves and M. H. Birnboim, *J. Opt. Soc. Am. B* 6, 787 (1989).
- [30] D. Sarkar and N. J. Halas, *Phys. Rev. E* 56, 1102 (1997).
- [31] M. W. Chen, Y. F. Chau, and D. P. Tsai, *Plasmonics* 3, 157 (2008).
- [32] Y. F. Chau, *Plasmonics* 4, 1557 (2009).
- [33] Y. F. Chau, H. H. Yeh, and D. P. Tsai, *Physics of Plasma* 16, 022303 (2009).
- [34] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer (2007).
- [35] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 高等教育出版社, 第三版影印版 (2004).
- [36] V. D. Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Dover, New York (2000).
- [37] M. Kerker, *The Scattering of the Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, New York (1969).
- [38] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Willey, New York (1983).
- [39] M. Born, *Principles of Optics*, University Press, Cambridge, seventh ed. (1999).
- [40] A. L. Aden and M. Kerker, *J. Appl. Phys.* 22, 1242 (1951).
- [41] www.comsol.com

第二章 径向各向异性圆柱颗粒中的电磁散射与表面等离子元共振

颗粒的电磁散射问题是电动力学中最为基本的问题之一。近年来由于变换光学的发展,该问题再次受到关注[1, 2]。所谓变换光学,是基于空间变换过程中的 Maxwell 方程组的形式不变性,可以规定电磁波在介质中的传播路径从而避免发生散射。基于 Maxwell 方程组的解析方法被应用于分析和揭示隐形斗篷的本质以及描述其中电场的相互作用[3, 4]。一般地,这些隐形斗篷含有非均匀的径向各向异性材料,通过有效媒质理论,可将材料参数约简,从而得到各向同性的隐形斗篷[5-7]。因此全波电场散射理论也被重新应用到分析和优化隐形效应之中。另一方面,与纳米尺度金属小颗粒相关的局域等离子元共振也是电磁散射的一个重要应用领域。局域等离子元共振有许多潜在的应用,比如信息处理,纳米技术及其相关工程。对于球形颗粒而言,如果其大小远远小于入射电磁波波长,那么我们可以采用 Rayleigh 近似方法分析相关问题,否则必须使用 Mie 理论,这是分析和求解散射问题的严格方法[8-10]。一般地,对于各向同性的圆柱形小颗粒,若介电常数为 ϵ , 在满足共振条件 $\epsilon = -\epsilon_h$ (ϵ_h 为颗粒周围介质的介电常数) 时,相应的局域表面电磁模将被激发。换句话说,当入射波频率等于激发本征模的频率时,将辐射局域表面等离子元,即发生局域表面等离子元共振。最近一些基于 Mie 理论的研究发现,对于由低耗散材料构成的小颗粒,如果入射波频率在局域等离子元共振频率附近,发生的电磁散射现象将与经典的偶极矩近似的结果(即 Rayleigh 散射)有很大的差别, Rayleigh 散射将被异常散射取代[12-16]。对于通常的金属颗粒,存在着正常耗散与辐射耗散,但由于辐射耗散非常小而常常可以忽略。如果小颗粒由低耗散材料构成,材料正常的耗散将非常微弱,因此辐射衰减将强于耗散衰减,局域等离子元逆向转化为散射波向外辐射,即发生异常散射。我们可以观察到强烈的共振现象以及散射截面中尖锐的共振峰,同时随着共振阶数的增大,共振峰值也越来越大。另外我们可以发现,在颗粒中和它附近的电场和磁场对应的能流线结构非常的复杂。最近, Qiu 等人研究了由低耗散各向异性材料构成的球形

颗粒中增强的散射效率问题[16,17]。

在本章中,我们将研究在真空中由径向各向异性材料构成的圆柱形颗粒的电场散射问题。假设圆柱形颗粒的介电常数 $\tilde{\epsilon}$ 和磁导率 $\tilde{\mu}$ 为均匀径向各向异性,即它们在柱坐标 (r,θ,z) 中为对角形式,这有别于隐形斗篷中由坐标变换引起的非均匀各向异性材料参数[1, 2]。径向各向异性与定义在直角坐标 (x,y,z) 中的各向异性完全不同,这种各向异性已经在参考文献[18, 19]中得到分析。如果我们将径向各向异性材料参数转换到直角坐标中,这些参数将仍然保持张量形式,在 3×3 矩阵中参数与位置 (x,y,z) 有关,并且出现非对角项,这些与参考文献[19]中讨论的情况是完全不同的。事实上,这种特殊的径向各向异性可以通过多层碳壳结构[20]或者球形分层介质[21]来实现;特别地,在磷脂囊泡系统[22, 23]以及含有自由电荷的分子膜中[24, 25]都发现了这种各向异性。由径向各向异性材料构成的圆柱形颗粒的共振散射问题至今还没有被讨论过。我们将推广全波电磁散射理论来研究这一问题。

2.1 理论分析

假设平面电场波入射到一个含有径向各向异性材料的圆柱形颗粒上,颗粒半径为 a ,如图1所示。为了简化问题,我们考虑垂直入射的情况,即波矢量 \vec{k} 与圆柱轴(z 轴)垂直。假设电场波为横磁偏振,即磁场只存在于 z 轴方向。构成圆柱形颗粒的材料的本构关系,也就是相对介电常数和磁导率在柱坐标中可以写成:

$$\tilde{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_r & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_t & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix}, \tilde{\mu} = \begin{pmatrix} \mu_r & 0 & 0 \\ 0 & \mu_t & 0 \\ 0 & 0 & \mu_z \end{pmatrix} \quad (1)$$

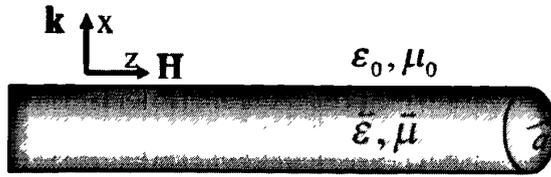


图 1: 径向各向异性的圆柱形颗粒的散射示意图。电磁波垂直于 z 轴入射。

其中 ε_r (μ_r) 和 ε_t (μ_t) 分别表示在平行和垂直柱坐标中 r 轴的相对介电常数 (磁导率) 分量; ε_z (μ_z) 对应的是平行于 z 轴方向的分量[26]。对于入射的时谐电磁波, 假设时间因子为 $e^{-i\omega t}$, 则 Maxwell 方程组可以写成:

$$\nabla \times \vec{H} = -i\omega\varepsilon_0\vec{\varepsilon}\vec{E}; \quad \nabla \times \vec{E} = i\omega\mu_0\vec{\mu}\vec{H} \quad (2)$$

在柱坐标中, 方程 (2) 可以写成

$$\begin{cases} \frac{1}{r} \frac{\partial H_z}{\partial \theta} - \frac{\partial H_\theta}{\partial z} = -i\omega\varepsilon_r E_r, \\ \frac{\partial H_r}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial r} = -i\omega\varepsilon_t E_\theta, \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rH_\theta) - \frac{1}{r} \frac{\partial H_r}{\partial \theta} = -i\omega\varepsilon_z E_z \end{cases} \quad (3)$$

$$\begin{cases} \frac{1}{r} \frac{\partial E_z}{\partial \theta} - \frac{\partial E_\theta}{\partial z} = i\omega\mu_r H_r, \\ \frac{\partial E_r}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial r} = i\omega\mu_t H_\theta, \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_\theta) - \frac{1}{r} \frac{\partial E_r}{\partial \theta} = i\omega\mu_z H_z \end{cases} \quad (4)$$

对于 TM 模, 有 $H_\theta = 0$ 以及 $H_r = 0$ 。方程组 (3) 能简化为

$$\begin{cases} E_r = -\frac{1}{i\omega\varepsilon_r} \frac{1}{r} \frac{\partial H_z}{\partial \theta} \\ E_\theta = \frac{1}{i\omega\varepsilon_t} \frac{\partial H_z}{\partial r} \\ E_z = 0 \end{cases} \quad (5)$$

由方程 (5) 中可得

$$\frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial H_z}{\partial r} \right) \right] + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\varepsilon_r} \frac{\partial H_z}{\partial \theta} \right) + k_0^2 \mu_z H_z = 0 \quad (6)$$

分离变量 $H_z = \Psi(r)\Theta(\theta)$, 方程 (6) 可被分解为

$$\frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} + m^2 \Theta = 0; \quad (7)$$

$$r^2 \frac{d^2 \Psi}{dr^2} + r \frac{d\Psi}{dr} + (k_0^2 \varepsilon_t \mu_z r^2 - m^2 \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_r}) \Psi = 0. \quad (8)$$

其中 m 是整数。很明显方程 (7) 的解为 $e^{im\theta}$ 。方程 (8) 是一个二阶齐次微分方程。

我们假设 $m'^2 = m^2 \varepsilon_t / \varepsilon_r$, 并且可将入射场展开成 $H_z = \sum_{m=-\infty}^{\infty} (i)^m J_m(k_0 r) e^{im\theta}$ 。相应地,

圆柱颗粒内部和外部的场分别为:

$$H_z^{\text{in}} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} (i)^m A_m J_m(kr) e^{im\theta} \quad r < a \quad (9)$$

$$H_z^{\text{out}} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} (i)^m [J_m(k_0 r) + B_m H_m^{(1)}(k_0 r)] e^{im\theta} \quad r > a \quad (10)$$

其中 $k = \omega \sqrt{\varepsilon_t \mu_z}$; $k_0 = \omega \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}$ 是自由空间的波数。此外, J_m 是 m 阶 Bessel 函数, $H_m^{(1)}$ 是 m 阶第一类 Hankel 函数, 它表示向外传播的柱面波。从物理上看, J_m 和 $H_m^{(1)}$ 项分别对应在 $r > a$ 区域内的入射波和散射波。为了解决散射问题, 系数 A_m (对应透射波) 和系数 B_m (对应散射波) 成为了关键。根据在 $r = a$ 处 E_θ 和 H_z 的连续边界条件, 我们可以得到

$$B_m = - \frac{\sqrt{\varepsilon_t \mu_z} J_m(\sqrt{\varepsilon_t \mu_z} q) J_m'(q) - \mu_z J_m(q) J_m'(\sqrt{\varepsilon_t \mu_z} q)}{\sqrt{\varepsilon_t \mu_z} J_m(\sqrt{\varepsilon_t \mu_z} q) H_m^{(1)'}(q) - \mu_z J_m'(\sqrt{\varepsilon_t \mu_z} q) H_m^{(1)}(q)} \quad (11)$$

这里, 我们引入尺寸参数 $q = k_0 a$ 。与各向同性情况中不同[13], 散射系数不是对称的,

即 $B_{-m} \neq B_m$ 。如果用 ε 和 μ 代替 ε_r (ε_t) 和 μ_r (μ_t), 我们可以发现 B_m 将退化成各向

同性的情况（可以参照[8]）。

对于远场 $r \gg \lambda$ （ r 是颗粒中心到观察点的距离），众所周知散射效率可以用散射系数展开[8, 11, 13, 14],

$$Q_{sca} = \frac{2}{q} \sum_{m=-\infty}^{\infty} |B_m|^2 \quad (12)$$

为了描述产生共振的条件，我们可将散射系数写成： $B_m = -\frac{\Re_m}{\Re_m + i\Im_m}$ [12]，其中

$$\Re_m = \sqrt{\varepsilon_r \mu_z} J_m'(\sqrt{\varepsilon_r \mu_z} q) J_m'(q) - \mu_z J_m(q) J_m'(\sqrt{\varepsilon_r \mu_z} q) \quad (13)$$

$$\Im_m = \sqrt{\varepsilon_r \mu_z} J_m'(\sqrt{\varepsilon_r \mu_z} q) Y_m'(q) - \mu_z J_m'(\sqrt{\varepsilon_r \mu_z} q) Y_m(q) \quad (14)$$

其中 Y_m 是 Neumann 函数。当 $\Im_m = 0$ 时，散射系数 $|B_m| = 1$ ，这对应着共振的发生。为了进一步从数值上分析和研究，我们对模型进行简化，假设颗粒由非磁性材料构成，即 $\mu_z = 1$ 。因此，方程 $\Im_m = 0$ 的解只与电各向异性有关，即取决于 ε_r 和 ε_t 。

在满足长波极限的情况下（ $k_0 a \ll 1$ 和 $ka \ll 1$ ），我们可以使用有效媒质理论来考虑这一问题。在该情况下，圆柱的有效散射宽度由 $m = 0$ 和 $m = 1$ 这两项决定[27, 28]。注意到对于径向各向异性的圆柱，有效介电常数和磁导率在 \hat{r} 和 $\hat{\theta}$ 方向将是各向同性的[29, 30]。为了寻找圆柱颗粒的有效响应，我们可以假设将各向异性颗粒嵌入各向同性的有效介质中，有效介电常数和磁导率分别为 ε_{eff} 和 μ_{eff} 。然后我们用 ε_0 和 μ_0 代替 ε_{eff} 和 μ_{eff} ，这两个参数可以由 $B_0 = 0$ 和 $B_1 = 0$ 决定：

$$k_0 J_0(ka) J_0'(k_0 a) - \frac{1}{\varepsilon_t} k J_0(k_0 a) J_0'(ka) = 0 \quad (15)$$

$$k_0 J_\nu(ka) J_1'(k_0 a) - \frac{1}{\varepsilon_t} k J_1(k_0 a) J_\nu'(ka) = 0 \quad (16)$$

其中 $\nu = \sqrt{\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_r}}$ 。在 $k_0 a \ll 1$ 和 $ka \ll 1$ 这两个条件作用下，我们使用当 $x \rightarrow 0$ 时的近似：

$J_0(x) \cong 1, J_0'(x) \cong -x/2, J_1(x) \cong x/2, J_1'(x) \cong 1/2$ 。结果我们可以得到 $\mu_{eff} = 1$ 和

$\varepsilon_{eff} = \sqrt{\varepsilon_r} \sqrt{\varepsilon_i}$ 。当 $q \rightarrow 0$ 时, 通过与各向同性相情况进行比较可知, 表面等离子共振共振条件为 $\sqrt{\varepsilon_r} \sqrt{\varepsilon_i} = -1$, 即 $\varepsilon_i = \frac{1}{\varepsilon_r}$, 其中 ε_r 为负。

2.2 数值和仿真结果

根据前面的理论分析可知, 当 $|\Im_m| = 0$ 时将发生共振, 这也就导致了共振频率对应 $|B_m| = 1$, 它是实数并且是有限的[13-16]。对一个金属圆柱形颗粒而言, 将有两支共振[13, 14]。第一支是体共振, 它们与从柱形腔体内发出的体波有关, 我们也将其称为体模。另一支共振对应于小尺寸参数, 它们与局域表面等离子激元的辐射有关, 因此可称它们为“表面等离子激元共振”或者表面模。

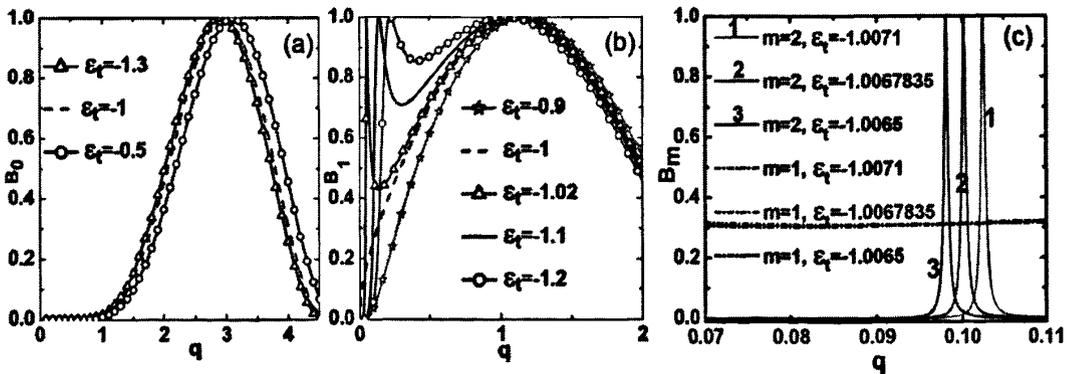


图 2: 当 $\varepsilon_r = -1$ 时, B_m 与尺寸参数 q 的关系。

(a) 单极模 B_0 ; (b) 偶极模 B_1 ; (c) 在 $q=0.1$ 时的偶极模和四极模。

若 TM 极化波入射, 当 $\varepsilon_i < 0$ 时, 对于小尺寸参数 q 而言, 单极矩模 ($m=0$) 对应的散射系数 B_0 趋近于 0, 然而对于大 q , B_0 出现了一个共振峰, 如图 2 (a) 所示, 对应的是体共振。随着 ε_i 的减小, 体共振的位置向小 q 方向有微小的移动。另一方面,

对于偶极矩模 $m=1$ ，表面等离子元共振和体共振同时存在。随着 ϵ_r 的增加，体共振的位置将基本保持不变，而表面等离子元共振的位置大幅移动。在图 2 (b) 中，随着 ϵ_r 的减小，表面等离子元共振对应的 q 值增加，而体共振对应的 q 减小。也就是说对于表面模 $d\epsilon_r/dq < 0$ ，而相反对于体模 $d\epsilon_r/dq > 0$ 。通过使用基于有限元方法(FEM)的 COMSOL Multiphysics，我们模拟了共振频率附近近场散射磁场的分布。对于表面模，场增强出现在颗粒表面附近，如图 3 (a) 所示；而对于体模，场的分布集中于颗粒体内，在共振时向外界发射，如图 3 (b) 所示。

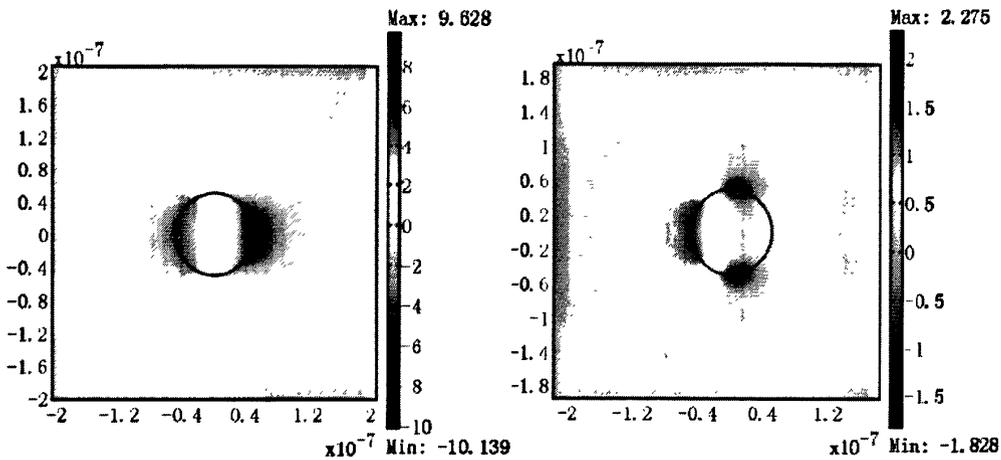


图 3: 散射磁场 z 分量分布。圆柱半径为 50nm ， $\epsilon_r = -1$ ， $\epsilon_i = -1.1$ ，平面波从左侧入射。

(a) 入射波长 $\lambda = 2.165 \times 10^{-6} \text{m}$ ，即 $q = 0.145$ 对应表面模；(b) $\lambda = 2.9 \times 10^{-7} \text{m}$ ，即 $q = 1.08$ 对应体模。

为了进一步研究体模和表面模，我们在 $\{\epsilon_r, q\}$ 平面画出对应共振的曲线，如图 4 所示。根据前面的分析可知，可以通过判断 $d\epsilon_r/dq$ 的正负来识别表面等离子元共振和体共振。在单极模中没有表面共振；在 $m \geq 1$ 的模中，表面模与体模同时存在。当 $q \rightarrow 0$ 时，共振将发生在 $\epsilon_r = \frac{1}{\epsilon_i}$ 处，这与球体颗粒对应的共振条件 $\epsilon = \epsilon_m = -(m+1)/m$

是不同的[14]。这一点可以用前面提到的有效媒质理论来解释。

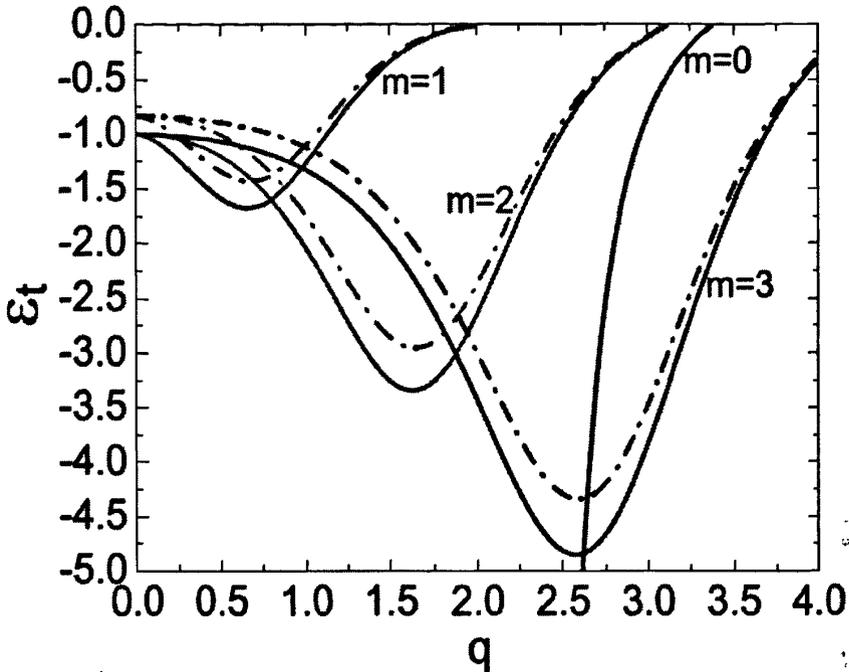


图 4: 解方程 $\Im_m = 0$ 得到的共振 ($m=0, 1, 2, 3$) 曲线。体共振存在于全部共振模中, 而表面共振从偶极模开始出现。实线对应的是 $\epsilon_r = -1$, 所有 $m \geq 1$ 的模对应的曲线汇聚于 $\epsilon_t = -1$; 虚线对应的是 $\epsilon_r = -1.2$, 汇聚点为 $\epsilon_t = -0.8333$ 。

为了讨论径向各向异性的影响, 我们将研究散射效率 Q_{sca} 与 ϵ_t 之间的关系。如图 5 所示, 如果我们假定 q 为定值, 且 q 较小时, 可以发现四极矩和八极矩共振峰没有如同我们想象的那样被压制, 情况恰恰相反, 它们所对应的共振峰可能远远高于偶极共振峰, 并且非常的尖锐, 如图 5 (a) 所示; 相比之下, 如果 q 进一步减小, 上述这种现象将消失 (图 5 (b))。这一现象是由局域表面等离子激元引起的, 与异常散射的特征相符合。

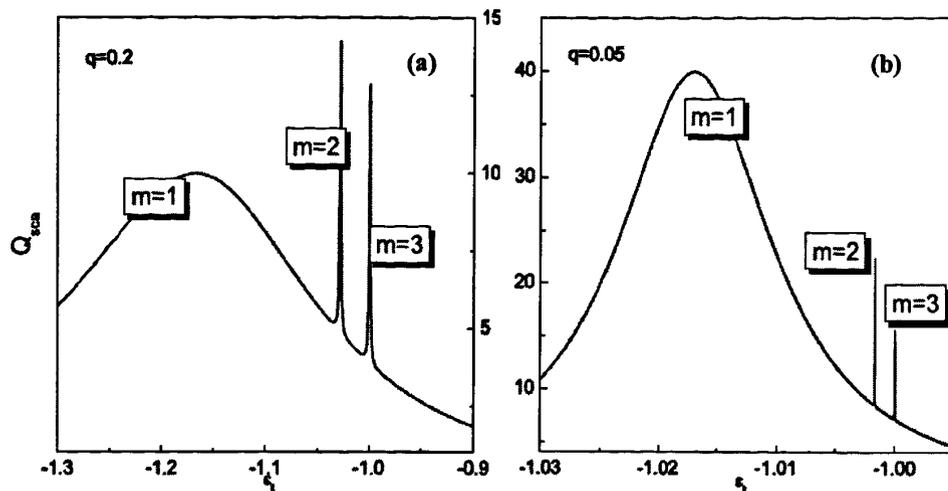


图 5: 散射效率 Q_{sca} 与 ϵ_r 之间的关系。(a) $q=0.2$; (b) $q=0.05$

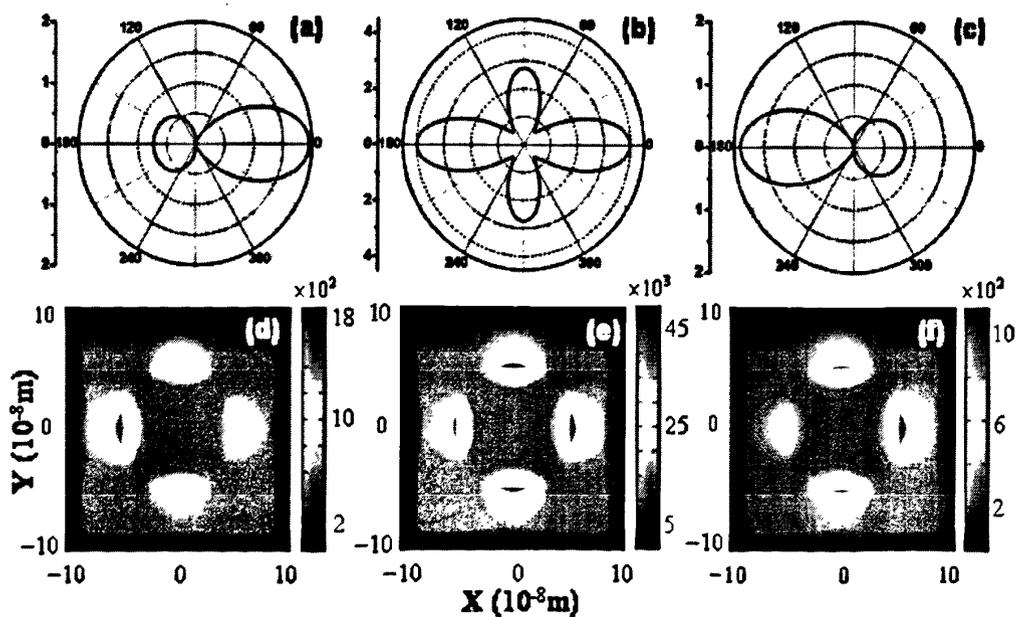


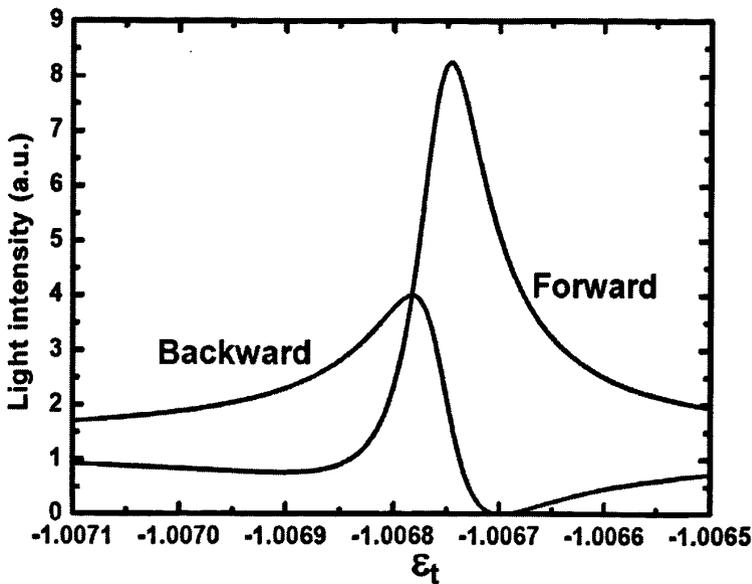
图 6: $q = 0.1$ 且 $\epsilon_r = -1$ 时对应的远场散射极图和近场分布的剧烈翻转。

(a-c) 光强的极图; (d-f) 总磁场的分布。其中 (a, d) $\epsilon_r = -1.0065$; (b, e) $\epsilon_r = -1.0067835$;

(c, f) $\epsilon_r = -1.0071$ 。注意在 (d) - (f) 中平面波从左侧入射。

事实上,对于 $m \geq 1$ 的模,表面等离子共振对应的 q 值会由于各向异性参数 ϵ_r 的微小变化而有很大的变化,如图 2 (b) 和 2 (c) 所示。下面我们用四极矩模($m=2$)作为例子,说明这种由径向各向异性导致的敏感性将引起总散射场强度分布的巨大变化。

如图 2 (c) 所示,四极矩对应的表面等离子共振发生的条件是 $q=0.1$ 且 $\epsilon_r = -1.0067835$,此时对应的远场散射极图是对称的(图 6 (b))。事实上,这是处在共振态的四极矩系数 B_2 和没有达到共振的偶极矩系数 B_1 共同作用结果。有趣的是,在共振条件-1.0067835 附近,各向异性参数 ϵ_r 的微小变化能够引起散射极图的巨大变化,即使散射极图从较强的前向散射变为较强的背向散射,如图 6 (a) 和 6 (c) 所示。在这些情况中,四极矩系数 B_2 和偶极矩系数 B_1 都处在非共振条件下(图 2 (c)),但可以看出,偶极共振在其中发挥了主要作用,导致了非对称的极图。只要通过研究前向散射与背向散射强度与 ϵ_r 之间的关系,这一现象就不难理解了。数值结果表明,当 $\epsilon_r = -1.0067835$ 时,前向散射和背向散射强度大小相同,因此我们得到了对称的极图。当 $\epsilon_r > -1.0067835$ 时,前向散射强度大于背向散射强度,反之 $\epsilon_r < -1.0067835$ 时,背向散射强度大于前向散射强度。利用基于有限元方法的 COMSOL Multiphysics 进行模拟仿真,我们发现在近场中也有类似的效应,如图 6 (d) 到 6 (f),在表面等离子共振条件附近,径向各向异性的微小变化会引起局域磁场分布的巨大变化,也就是说,近场场强对各向异性参数的微扰同样有着很强的敏感性。事实上,如果让 ϵ_r 和 ϵ_i 保持不变,我们能够通过微调入射波波长与颗粒半径的比例来实现相似的效应。因此,我们的研究发现了由径向各向异性微小变化引起的强翻转效应,并且为其实现提供了理论依据。

图 7: 前向和背向散射强度与 ϵ_t 的关系

2.3 结论

我们通过推广全波电磁散射理论解析地研究了径向各向异性的金属圆柱颗粒的散射问题。发现径向各向异性材料参数能够强烈的影响散射现象，特别是在局域等离子元共振条件附近。对于 $m \geq 1$ 的模式， q 较小时将发生表面等离子元共振，对应的共振峰非常尖锐；而 q 较大时对应的是体共振。通过 $d\epsilon_t/dq$ 的正负号，我们可以区分体模和表面模。当 q 较小时，四极矩和八极矩对应的共振峰可能高于偶极共振峰而不被压制，并且十分尖锐。我们还发现远场和近场量都对材料径向各向异性参数的微小变化有着极强的敏感性。径向各向异性的微调会引起散射极图和近场分布的翻转变化。这一现象具有潜在的应用价值，如遥感，设计传感器，数据存储以及光记录，等等。

参考文献

- [1] U. Leonhardt, *Science* 312, 1777 (2006).
- [2] J. B. Pendry, D. Schurig, and D. R. Smith, *Science* 312, 1780 (2006).
- [3] H. S. Chen, B.-I. Wu, B. L. Zhang, and J. A. Kong, *Phys. Rev. Lett.* 99, 063903 (2007).
- [4] C. W. Qiu, A. Novitsky, H. Ma, and S. B. Qu, *Phys. Rev. E* 80, 016604 (2009).
- [5] C. W. Qiu, L. Hu, X. Xu, and Y. Feng, *Phys. Rev. E* 79, 047602 (2009).
- [6] Y. Cheng and X. J. Liu, *Appl. Phys. A* 94, 25 (2009).
- [7] C. W. Qiu, L. Hu, B. Zhang, B. Wu, S. Johnson, and J. Joannopoulos, *Opt. Express* 17, 13467 (2009).
- [8] V. D. Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Dover, New York (2000).
- [9] M. Kerker, *The Scattering of the Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, New York (1969).
- [10] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, New York (1983).
- [11] M. Born, *Principles of Optics*, University Press, Cambridge, seventh ed. (1999).
- [12] M. I. Tribelsky and B. S. Luk'yanchuk, *Phys. Rev. Lett.* 97, 263902 (2006).
- [13] B. S. Luk'yanchuk and V. Ternovsky, *Phys. Rev. B* 73, 235432 (2006).
- [14] B. S. Luk'yanchuk and M. I. Tribelsky, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 9, S294 (2007).
- [15] B. S. Luk'yanchuk and M. I. Tribelsky, *Appl. Phys. A* 89, 259 (2007).
- [16] C. W. Qiu and B. S. Luk'yanchuk, *Appl. Phys. A* 92, 773 (2008).
- [17] C. W. Qiu and B. S. Luk'yanchuk, *J. Opt. Soc. Am. A* 25, 1623 (2008).
- [18] J. C. Monzon, *IEEE Trans. Antennas Propag.* 34, 1243 (1995).
- [19] W. Ren, X. B. Wu, Z. Yi, and W. G. Lin, *Phys. Rev. E* 51, 671 (1995).
- [20] A. A. Lucas, L. Henrard, and Ph. Lambin, *Phys. Rev. B* 49, 2888 (1994).
- [21] J. C. E. Sten, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2, 360 (1995).
- [22] B. Lange and S. R. Aragon, *J. Chem. Phys.* 92, 4643 (1990).

- [23] P. Peterlin, S. Svetina, and B. Zeks, *J. Phys.: Condens. Matter.* 19, 136220 (2007).
- [24] V. L. Sukhorukov, G. Meedt, and U. Zimmermann, *J. Electrostat.* 50, 191 (2001).
- [25] T. Ambjornsson, G. Mukhopadhyay, S. P. Apell, and M. Kall, *Phys. Rev. B* 73, 085412 (2006).
- [26] L. Henrard and P. Lambin, *J. Phys. B* 29, 5127 (1996).
- [27] Y. Wu, J. Li, Z. Q. Zhang, and C. T. Chan, *Phys. Rev. B* 74, 085111 (2006).
- [28] L. Gao, T. H. Fung, K. W. Yu, and C. W. Qiu, *Phys. Rev. E* 78, 046609 (2008).
- [29] L. Gao and X. Yu, *Phys. Lett. A* 335, 457 (2005).
- [30] X. Yu and L. Gao, *Phys. Lett. A* 359, 516 (2006).

第三章 由金属壳层和各向异性电介质核构成的双纳米柱体系的近场振幅研究

正如我们在引言中谈到的，金属中自由电子的集体振荡导致了表面等离子共振，它能够沿着金属与电介质材料的交界面传播一段距离直到能量完全耗散。对于一些由金属构成的次波长结构，比如纳米球、纳米柱，或者纳米壳颗粒，在其表面附近的场将得到极大的增强，这是由于局域表面等离子共振的作用。与我们通常所说的平坦界面上的表面等离子共振不同，局域表面等离子共振对增强远场的吸收和散射截面起到了非常大的作用。近年来，表面等离子共振受到了广泛的关注，研究者进行了广泛的理论和实验研究，这是因为它在很多方面有着潜在的应用价值，比如次波长纳米光子学[1]，生化传感器[2]，磁光数据存储[3]，以及等离子隐身衣[4]，等等。

在上面提到的诸多金属纳米结构中，人们特别地关注由金属金和银构成的纳米圆柱，这是由于他们对应的局域等离子共振频率在可见光和近红外区域内[5]。从理论上可知，对于单个银质纳米柱而言，在入射电磁波频率等于局域等离子共振频率时，将发生强烈的远场电磁波吸收和散射；而在近场，将激发颗粒附近极大增强的局域场[6]。Rechberger 等人在实验室制备了横截面直径范围从 150—450nm 的纳米颗粒，由这样外形相同的两个纳米颗粒组成颗粒对，他们发现对于不同偏振的入射电磁波，散射谱中出现了很强的各向异性[7]。最近，Chau 等人研究了由银壳层和电介质核构成的成对纳米柱体系[8]，他们发现通过调节电介质核的介电常数以及壳层厚度，该结构中会表现出局域等离子共振红移，以及增强的局域电场。局域场的巨大增强提供了场梯度，任何由远场光镊提供的场梯度都无法与之相比，因此可以利用它在两个纳米颗粒中间的区域操控单个分子或者其他纳米颗粒[9]。据我们所知，在前期研究中，纳米柱一般都是实心的金属颗粒或者由金属壳与各向同性的电介质核构成。到目前为止，人们还没有探讨过介电各向异性对颗粒近场等离子共振性质的影响。

在本章中，我们利用数值模拟方法研究双纳米柱颗粒体系的近场等离子共振性质，颗粒是由金属壳层和径向各向异性电介质核构成的。我们使用基于有限元方法(FEM)的 COMSOL Multiphysics 作为数值模拟的工具。如引言所述，介电常数径向各向异性

在柱坐标中为对角化的张量形式, 其中 ε_r 是在径向 (r 方向) 上的分量, ε_θ 是切向 (θ 方向) 上的分量。在此, 我们要特别提到的是 Gao 等人已经完成的工作: 他们研究了非线性光学性质, 包括梯度混合物的三阶非线性光极化率[10], 以及带壳颗粒悬浮体系中的二次和三次谐波的产生[11]。通过研究发现, 径向各向异性对增强非线性性质以及共振频率的移动起到了十分显著的作用[10, 11]。

3.1 数值仿真模型及结果

我们假设入射电磁波被一对含有各向异性材料的带壳纳米柱散射, 其中每个圆柱中核的半径是 a , 壳的厚度为 $(b-a)$, 如图 1 所示。为了将问题简化, 我们假设入射电磁波为平面波, 且垂直入射, 即波矢量 \vec{k} 垂直于 z 轴。我们仅取 TM 偏振, 即假设磁场只存在于 z 轴方向。电介质核的相对介电常数为一个张量形式, 它被定义在柱坐标下, 并且是对角化的

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_r & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_\theta & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{pmatrix} \quad (1)$$

其中 ε_r 表示 r 方向的介电常数分量, ε_θ 表示 θ 方向的介电常数分量, ε_z 表示 z 方向的介电常数分量[12]。而金属壳构成的壳层的介电常数可以使用修正的 Drude 模型来描述[13-15],

$$\varepsilon_s = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} + \chi_\infty \quad (2)$$

其中 ω_p 是等离子体频率, γ 是碰撞频率, 而 χ_∞ 是背景极化率, 它是由内层电子的极化和带间跃迁引起的[15]。当颗粒的大小小于自由电子的平均自由程时, 电子会在颗粒的边缘上发生碰撞。考虑到电子的尺寸效应, 修正的碰撞频率可以表示为 $\gamma = \gamma_f + A v_F / d$, 这里 γ_f 是块材的碰撞频率, v_F 是 Fermi 速度, 而 $d = b - a$ 是壳层的厚度。A 为一个常量, 它的值取决于颗粒的形状以及各种外界环境, 理论上我们可以

一般性的假设 $A=1$ 。在特定的频率范围内，块材金的相关参数为： $\omega_p = 1.37 \times 10^{16} s^{-1}$ ， $\gamma_f = 1.07 \times 10^{14} s^{-1}$ ， $v_F = 1.4 \times 10^6 m/s$ ， $\chi_\infty = 10.3$ [13]。

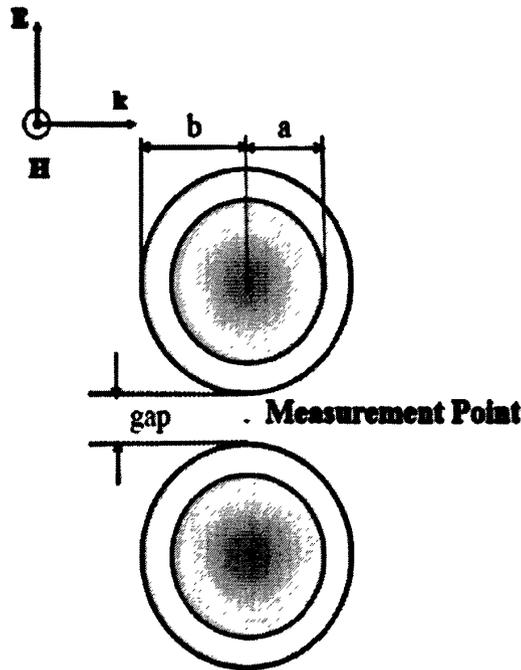


图 1：带金外壳的双纳米柱体系示意图。定义测量点的电场振幅为近场电场振幅 $|\vec{E}|$ 。

我们知道，上述体系中的局域表面等离子激元会受到入射电磁波波长，径向各向异性核的介电常数张量，金属壳的介电常数，核与壳层的半径等许多因素的影响。而等离子激元共振是影响近场电场振幅 $|\vec{E}|$ 的重要因素。在进行数值计算时，我们首先研究各向异性介电常数的分量 ϵ_r 和 ϵ_t 对场振幅的影响。然后，我们将进一步通过调节核半径 a 同时保持整体半径不变 ($b = 50nm$) 的方法，讨论金属壳层厚度对近场电场振幅的影响。

在图 2 中，在观察点的 $|\vec{E}|$ 是入射波长的函数，我们固定 $\epsilon_r = 3$ ，并且调节 ϵ_t 。对于各向同性的情况，即 $\epsilon_r = \epsilon_t = 3$ 时，我们可以观察到表面等离子激元共振峰，峰值大

约是 $2.6 \times 10^4 V/m$ ，在 $790nm$ 附近。另一方面，对于 ϵ_t 较大的各向异性的情况，比如 $\epsilon_t = 6$ ，近场振幅的最大值有所减小（大约在 $1.6 \times 10^4 V/m$ ），并且与各向同性情况相比，共振波长向长波长方向移动（约 $806nm$ ）。相反的，对于 ϵ_t 比较小的各向异性情况，比如 $\epsilon_t = 1.5$ ，我们可以观察到，共振场的幅度有略微的增强（约 $6.0 \times 10^4 V/m$ ），并且伴随着共振波长蓝移至 $783nm$ 处。通常来说，若要增强近场场振幅，需要高介电常数的电介质材料[8]。当我们把径向各向异性考虑进来时，可以发现 ϵ_t 的减小使得 $|\vec{E}|$ 增强。从图 2 中我们可以总结出这样的规律：随着介电常数切向分量 ϵ_t 的增加，等离子共振峰对应的近场场强度略微减小，而其对应的共振波长表现出微小的红移。也就是说介电常数切向分量 ϵ_t 与近场振幅的关系不大。另外，图 2 中的插图表示的是对应于每个共振波长位置的双纳米柱附近的局域电场分布。我们可以发现随着 ϵ_t 的减小，电场被“聚拢”到两个纳米柱之间的空隙中，并且导致了观测点的电场增强。这种增强的一个潜在应用是引导并加强表面增强拉曼散射（SERS）。

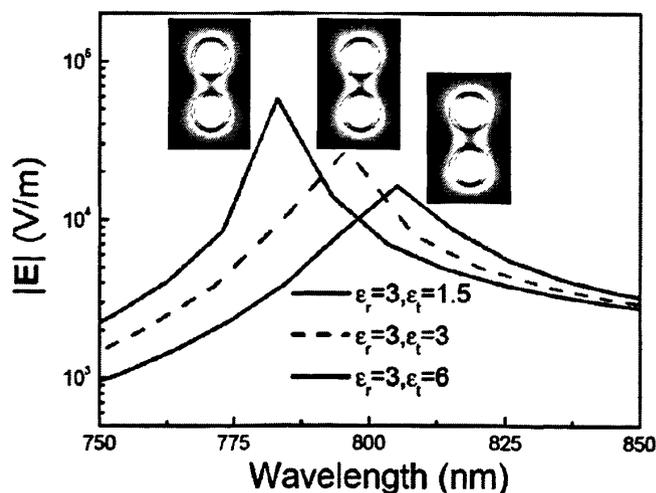


图 2：近场振幅 ($|\vec{E}|$) 与入射波长的关系。波长范围从 $750nm$ 到 $850nm$ 。插图为共振波长对应的近场的总电场分布情况。其他参数为 $a = 40nm$ ， $d = 10nm$ ，两颗粒间的空隙宽度为 $30nm$ 。

接下来,我们保持介电常数切向分量 ϵ_t 不变($\epsilon_t=3$),当介电常数法向分量 ϵ_r 从各向同性的情况($\epsilon_r=3$)改变为较大值时,比如 $\epsilon_r=6$ 和 $\epsilon_r=9$,如图3所示,随着 ϵ_r 的增加,共振所对应的近场场振幅峰值位置有明显红移,而峰值剧烈的减小了。相反的,当减小 ϵ_r 时,观测点近场场振幅峰值对应的波长位置(即共振波长位置)有明显蓝移,并且场振幅峰值剧烈的减小了(如图4所示)。因此我们有如下结论:对于固定的介电常数切向分量,各向同性情况下能使观测点近场幅度最大的增强,并且介电常数径向分量增大会导致共振波长的红移。图3和图4中的插图是各个共振波长对应的近场电场分布的数值仿真结果,我们可以观察到,对于各向同性的情况,增强的电场不仅分布在两颗粒间的空隙中,而且在电介质核中也能找到。随着 ϵ_r 的变化,观测点和电介质核中的场振幅急剧减小,并且场的分布也不再象各向同性对应的情况,而是“聚拢”到空隙中及其周围区域。这一点与在图2中观察到的现象有着很大差异。

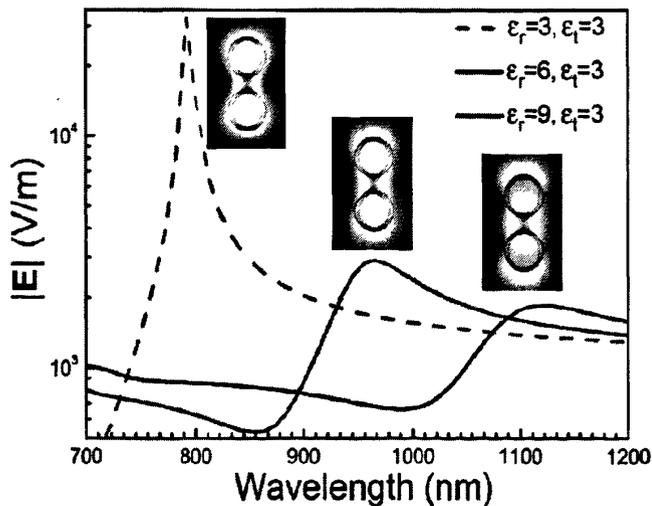


图3: 近场振幅 ($|\vec{E}|$) 与入射波长的关系。波长范围从 700nm 到 1200nm 。 ϵ_r 从 3 到 6 最后增长到 9。 $|\vec{E}|$ 的共振峰分布的很广,可以发现各向同性情况与各向异性情况对比,它对应的峰值最大。插图为共振波长对应的近场的总电场分布情况。

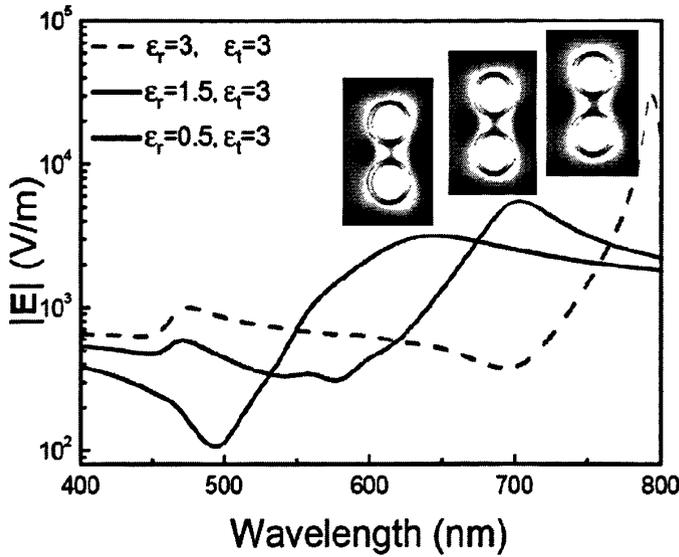


图 4: 与图 3 相似, ϵ_r 从 3 到 1.5 最后减小到 0.5。

紧接着我们将讨论颗粒中金壳厚度对 $|\vec{E}|$ 的影响。为了便于研究, 我们假设颗粒间的空隙为 30nm , 并且通过改变各向异性核的大小来调节壳层厚度。图 5 表示的是空隙中的近场场幅度与各向异性核半径 a 的关系, 我们确定 $\epsilon_r = 3$, 并假定不同共振波长的 TM 波入射。不论是对于各向同性还是各向异性的情况, 由于所选择是核的尺寸为 40nm 时的共振波长, 因此我们可以看到, 就如所预期的那样, 在 $a = 40\text{nm}$ 处存在着 $|\vec{E}|$ 最大值。当 a 小于 35nm 时 (即厚度 $d > 15\text{nm}$), 对于一个确定的 ϵ_r , 近场振幅几乎与 ϵ_r 是无关的。从本质上看, 对于小尺寸的核, 金壳层对决定近场振幅大小起到了非常大的作用, 因此核的各向异性的作用可以被忽略。在这种情况下, 带壳的纳米柱可以被近似看作为实心的金纳米柱。在另一方面, 对于半径大的核 $a > 40\text{nm}$, 金属壳层变得很薄, 因此我们可以认为金属纳米壳层与入射波的相互作用变得微弱。同时我们也注意到, 对于较小的 ϵ_r , 在 $a \approx 45\text{nm}$ 处存在着近场强度的最小值。这个最小值反映出在该范围附近电场散射比较微弱, 这可能与是由于带壳纳米柱的等效介电常数接近于基质的介电常数, 即约为 1。领我们感到惊奇的是, 当核的半径接近 50nm 时 (此时金属壳层非常的薄, 带壳颗粒几乎是由实心的各向异性电介质材料构成), 近

场的场振幅依然与切向分量 ϵ_t 无关。这一点再一次的说明了近场场振幅与 ϵ_t 之间的关系不大。

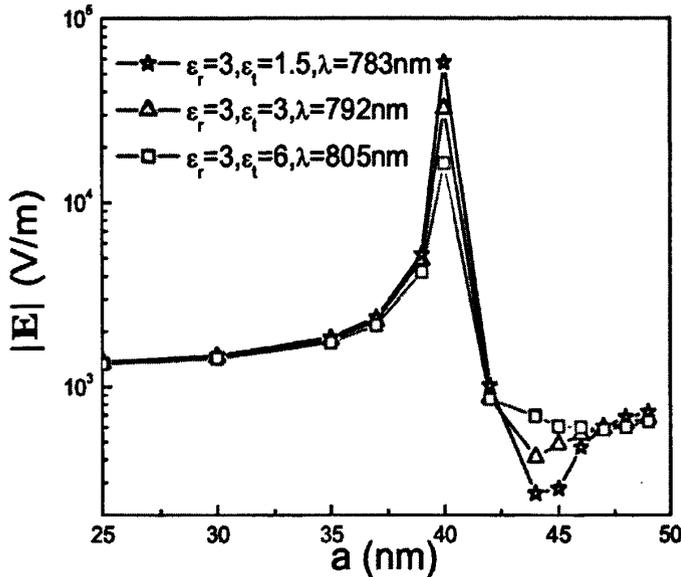


图 5: 近场振幅 $|E|$ 与各向异性核的半径 a 的关系。给定的 $\epsilon_r = 3$, ϵ_t 是变化的。其他参数为 $b = 50nm$, 空隙为 $30nm$ 。

对于固定的 $\epsilon_t = 3$, 改变 ϵ_r , 可以得到如图 6 所示的近场振幅与各向异性核半径 a 之间的关系。我们可以看到当核的半径 $a = 40nm$ 时, 由于发生了共振, 场振幅大小与介电常数径向分量 ϵ_r 之间有极大的关联。对于大半径 $a > 40nm$, ϵ_r 强烈的影响着场振幅, 这是由于各向异性核在整个颗粒中所占的比例较大很大, 而金属壳层所占的比例较小。事实上, 对于小半径 $a < 40nm$, 近场振幅依然表现出对 ϵ_t 明显的依赖性。由此我们可以有这样的结论: 对于该双纳米柱体系的近场性质而言, ϵ_r 的作用与 ϵ_t 相比要重要的多。

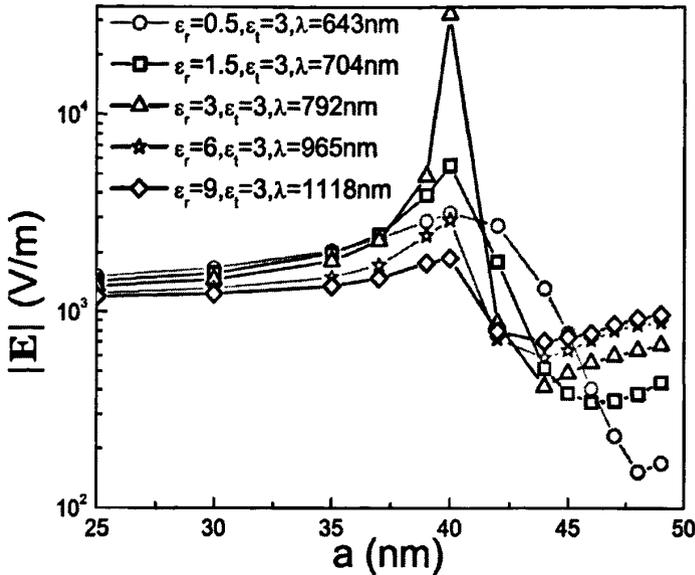


图 6: 与图 5 类似。给定的 $\epsilon_t = 3$, ϵ_r 是变化的。

根据前面的讨论, 我们知道如果核是径向各向异性的, 可以通过固定 ϵ_r 而减小 ϵ_t , 可以得到增强的近场振幅。同时, 对于各向同性的情况, 随着颗粒间空隙的增加或者核心材料的折射率的减小, 近场振幅将减小[8]。因此, 我们利用数值仿真的方法, 计算不同空隙大小和不同介电常数切向分量影响下的近场场强分布情况。从图 7 中可以看出, 对于各向同性的情况 $\epsilon_r = \epsilon_t = 3$, 当空隙宽度为 10nm 时, 观测点的近场振幅大小约为 $1 \times 10^4 \text{V/m}$, 此时对应的共振波长约为 $\lambda = 800\text{nm}$ 。当空隙宽度变大时, 由于两个带壳纳米柱之间的相互作用减小了, 近场振幅将发生衰减, 这一点是容易理解的。然而我们的结果表明, 如果将各向同性情况对应的 $\epsilon_t = 3$ 调整为各向异性情况 $\epsilon_t = 1.5$, 这时虽然空隙宽度增加到 40nm , 但是近场振幅依然很大, 大约为 $2.2 \times 10^4 \text{V/m}$ 。如果我们继续增加空隙宽度到 50nm , 并保持相同的各向异性参数, 发现近场振幅减小到接近 $1 \times 10^4 \text{V/m}$ 。据此可知, 通过操控电介质核的各向异性有可能在空隙宽度较大时得到较大的近场振幅。

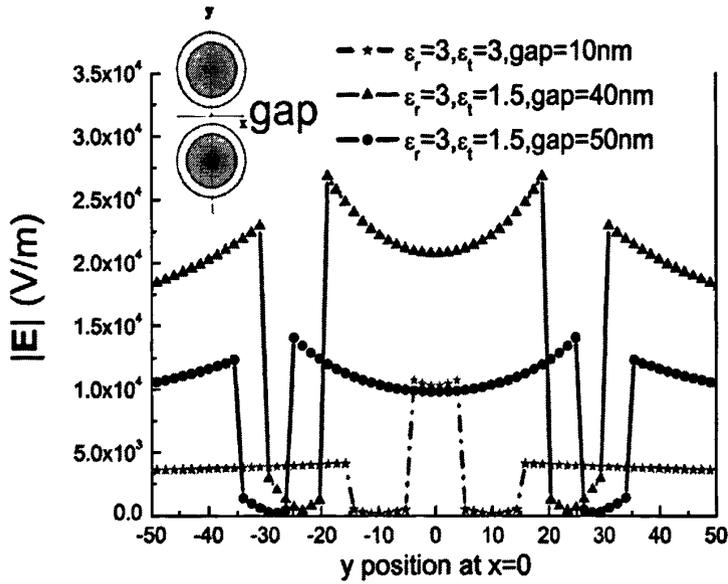


图 7: 不同的各向异性介电常数和空隙宽度影响下的近场振幅分布。绿色的虚线表示各向同性的情况, 空隙为 10nm ; 红色实线对应的是 $\epsilon_r = 3, \epsilon_t = 1.5$, 空隙为 40nm 的情况; 蓝色实线表示各向异性参数相同时空隙为 50nm 的情况。

3.2 结论

在本章中, 我们利用有限元方法研究了带壳纳米柱间空隙中的近场振幅, 其中纳米柱由具有径向各向异性的电介质核与具有金属性的壳层构成。我们重点讨论了径向各向异性对近场振幅的共振峰值及共振波长的影响。数值结果表明, 核的各向异性对共振峰的峰值和位置有着很大的影响。对于给定的介电常数径向分量, 增大介电常数切向分量将导致测量点的近场振幅减小, 并且共振波长出现轻微的红移现象。相反, 若给定介电常数切向分量, 增大介电常数径向分量, 我们会发现各向同性情况对应的近场振幅为最大, 共振波长出现明显的红移现象。仿真结果表明与 ϵ_t 相比, ϵ_r 对近场性质的影响更大。另外, 由两颗粒间的空隙增大而导致的近场振幅减小, 这可以通过调制 ϵ_r 的值进行补偿, 从而在较大空隙的情况下获得较大的近场振幅。在我们所讨论的这种颗粒体系结构中, 可以通过径向各向异性调节共振谱, 从而有可能控制表面增强的拉曼散射 (SERS), 并且在纳米光学设备等方面有着潜在的应用价值。

参考文献

- [1] P. Andrew and W. L. Barnes, *Science* 306, 1002 (2004).
- [2] Y. W. C. Cao, R. C. Jin, and C. A. Mirkin, *Science* 297, 1536 (2002).
- [3] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, *Nature* 424, 824 (2003).
- [4] A. Alu and N. Engheta, *Phys. Rev. Lett.* 102, 824 (2009).
- [5] Y. F. Chau and D. P. Tsai, *Opt. Express.* 15, 7132 (2007).
- [6] Y. F. Chau and D. P. Tsai, *Appl. Opt.* 47, 5557 (2008).
- [7] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht, and F. R. Aussenegg, *Opt. Commun.* 220, 137 (2003).
- [8] Y. F. Chau, H. H. Yeh, and D. P. Tsai, *Appl. Opt.* 47, 5557 (2008).
- [9] K. H. Su, Q. H. Wei, X. Zhang, J. J. Mock, D. R. Smith, and S. Schultz, *Nano Lett.* 3, 1087 (2003).
- [10] L. Gao, J. P. Huang, and K. W. Yu, *Eur. Phys. J. B* 36, 475 (2003).
- [11] L. Gao and X. P. Yu, *Eur. Phys. J. B* 55, 403 (2007).
- [12] L. Henrard and Ph. Lambin, *J. Phys. B* 29, 5127 (1996).
- [13] D. J. Wu and X. J. Liu, *Appl. Phys. A* 94, 537 (2009).
- [14] S. L. Westcott, J. B. Jackson, C. Radloff, and N. J. Halas, *Phys. Rev. B* 66, 155431 (2002).
- [15] T. Okamoto, *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons*, Springer, 99 (2001).

第四章 球形带壳金属颗粒中局域表面等离子激元与径向 各向异性分子薄层的强耦合研究

众所周知,由贵金属构成的纳米颗粒中的局域表面等离子激元是其中的自由电子集体共振而引起的。局域表面等离子激元能够影响小颗粒的非线性光学,表面增强拉曼散射(SERS),以及在医学方面的潜在应用,如癌症的热理疗和血液免疫[1]等等,因而受到广泛关注。关于局域表面等离子激元的理论和实验研究已经进行了几十年。最近,复杂纳米结构中各组分对应的等离子激元共振模之间的杂化现象成为了研究热点之一[2]。在以前的研究中,核-壳结构是较简单但是非常重要的一种构形,按照核与壳成分的不同,可以对该结构进行分类。其中的一种是金属壳与电介质核的组合,这种组合已经得到了充分的研究并且有着应用的可能性[3-8]。保持整个颗粒的直径不变,通过调节壳层的厚度,可以得到不同的等离子激元激发波长,光谱范围从中红外一直到紫外[9-11]。Tsai等人研究了由该结构构成的双颗粒体系以及阵列体系[12, 13]。另外一种核-壳结构与刚才所提到的刚好相反,它是由电介质壳与金属核构成的[14-16]。金属组分是激发局域表面等离子激元的必要条件,因此金属-金属的核-壳结构也受到了许多关注。在理论和实验上已经进行了与壳层厚度相关的表面等离子激元的研究。Zhu等人研究了在金-银核壳结构的纳米柱中,双金属界面的局域表面等离子激元性质,同时他们提出了基于由库仑吸引力引起的表面电子的振荡机制来解释等离子激元性质的移动行为[17]。最近,研究者利用一种金-银核壳纳米颗粒加强了表面增强的拉曼散射[18]。

在许多研究中,载色体(比如染色分子)作为金属纳米颗粒的外壳。当今先进的纳米制造工艺和微加工技术,以及分子级别技术为这些研究提供了实现的可能性。而这些研究的动机中最为有趣的是试图通过利用覆盖有序载色分子层的金属纳米颗粒找到制备纳米级生物-化学传感器的途径。在文献19中研究了覆盖着这样的分子壳层的椭球颗粒。当金属颗粒的等离子振动频率与分子外壳的固有振动频率相接近且采用薄壳层近似时,两者之间的相互作用,即耦合作用就会非常强烈[19]。然而,在该研究中只考虑了偶极共振,这就要求纳米颗粒的大小必须远远小于入射波波长,即必须

满足准静态近似条件。

在本章中，我们将研究带各向异性分子壳层的球形金属颗粒中的强耦合作用，并且分别考虑分子层的共振取向为两个不同的方向。我们使用全波电磁理论来研究带各向异性壳层的球形颗粒中的偶极与多极的耦合作用。同时，基于带各向异性壳层球形颗粒的全波理论也为研究不同分子层取向的影响提供了可能性。

4.1 计算模型与理论分析

假设在真空中有一个带有各向异性壳层的金属球形颗粒，核心球体半径为 a ，颗粒总半径为 b ，电磁波照射到颗粒上，发生散射，如图 1 所示。壳层的厚度由壳层自身体积占颗粒总体积的比例，即相对壳层体积 $\Delta_v = V_{shell} / V_0$ 决定，其中 V_{shell} 和 V_0 分别为壳层的体积和整个颗粒的体积。我们假设金属核的相对介电常数可以用 Drude 模型进行描述：

$$\varepsilon_c = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma_p)} \quad (1)$$

其中 ω_p 是等离子体频率， Γ_p 是衰减系数，这里我们假设 $\Gamma_p / \omega_p = 0.05$ 。接着我们给出分子壳层的相对介电常数。假设壳层由分子构成，分子的极化率为对角化的张量，且沿着平行和垂直于球体半径方向的分量是不同的。这就意味着壳层的相对介电常数是一张量，在球坐标里可以写成： $\vec{\varepsilon}_s = \varepsilon_{s\parallel} \hat{r}\hat{r} + \varepsilon_{s\perp} (\hat{\theta}\hat{\theta} + \hat{\phi}\hat{\phi})$ 。我们分别定义平行和垂直于球半径方向的极化率分量为 γ_{\parallel} 和 γ_{\perp} ，分子极化率与壳层相对介电常数分量的关系为[20]：

$$\varepsilon_{s\perp} = 1 + \frac{4\pi\gamma_{\perp}}{v_0} \quad (2)$$

$$\varepsilon_{s\parallel}^{-1} = 1 - \frac{4\pi\gamma_{\parallel}}{v_0} \quad (3)$$

其中 v_0 是分子细胞的单位体积。分子极化率 $\gamma_{\mu} = \gamma_{\infty\mu} + (\gamma_{0\mu} - \gamma_{\infty\mu}) \frac{\omega_{0s}^2}{\omega_{0s}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_{\mu}}$ ，

其中 $\mu = \parallel$ 或 \perp , $\gamma_{0\mu}$ 为静态极化率, $\gamma_{\infty\mu}$ 为高频极化率, ω_0 是分子共振频率, Γ_μ 是衰减系数。这里我们取 $\Gamma_\mu / \omega_p = 0.03$ 。

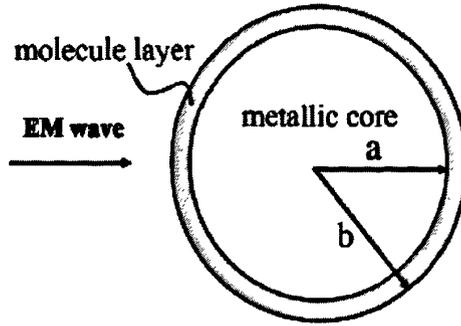


图 1: 计算模型: 带各向异性分子壳层的金属球颗粒。

在本章中我们将考虑两种情况。情况 1: 分子自有的共振轴与颗粒的表面法向平行。我们假设 $\gamma_{0\parallel} / \nu_0 = 0.2$, $\gamma_{\infty\parallel} / \nu_0 = 0.02$, $\gamma_{0\perp} / \nu_0 = \gamma_{\infty\perp} / \nu_0 = 0.01$ 。这样相应的介电常数垂直分量将为 $\epsilon_{\perp} = 1.1257$ 。情况 2: 分子的自有共振轴与颗粒的表面法向垂直。我们取 $\gamma_{0\perp} / \nu_0 = 0.1$, 并且 $\gamma_{\infty\perp} / \nu_0 = \gamma_{0\parallel} / \nu_0 = \gamma_{\infty\parallel} / \nu_0 = 0.01$ 。相应的介电常数平行分量将为 $\epsilon_{\parallel} = 1.1437$ [19]。在针对这两种情况的研究中, 我们均假设分子层是非磁性的, 即 $\mu_s = 1$ 。

我们将推广全波电磁散射理论来计算消光截面以及研究耦合现象。对于时谐平面电磁波, 我们取时间因子为 $e^{-i\omega t}$ 。因此 Maxwell 方程可约化为:

$$\nabla \times \vec{H} = -i\omega \epsilon_0 \vec{\epsilon}_i \vec{E} \quad (4)$$

$$\nabla \times \vec{E} = i\omega \mu_0 \vec{H} \quad (5)$$

我们可以在球坐标中将 (4) 和 (5) 两式写成标量的形式。方程组的解是两组相互独立的场 (E_{TE}, H_{TE}) 和 (E_{TM}, H_{TM}) 的线性叠加。引入 Debye 势 Φ_{TM} (对于 TM 波) 和 Φ_{TE} (对于 TE 波) [7], TM 模的波动方程为

$$\frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp}} \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r\Phi_{TM})}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \Phi_{TM}}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi_{TM}}{\partial \phi^2} + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{\parallel} \Phi_{TM} = 0 \quad (6)$$

对于 TE 模, Φ_{TE} 满足

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r\Phi_{TE})}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \Phi_{TE}}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi_{TE}}{\partial \phi^2} + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{\perp} \Phi_{TE} = 0 \quad (7)$$

通过分离变量, 我们可以得到 (6)、(7) 两式的通解, 并且对于入射平面波而言可用 Debye 势展开:

$$r\Phi_{TM}^m = \frac{1}{k_0^2} \sum_{l=1}^{\infty} i^{l-1} \frac{2l+1}{l(l+1)} \psi_l(k_0 r) P_l^{(1)}(\cos \theta) \cos \phi \quad (8)$$

$$r\Phi_{TE}^m = \frac{1}{k_0^2 \sqrt{\mu_0 / \varepsilon_0}} \sum_{l=1}^{\infty} i^{l-1} \frac{2l+1}{l(l+1)} \psi_l(k_0 r) P_l^{(1)}(\cos \theta) \sin \phi \quad (9)$$

其中 $P_l^{(m)}(\cos \theta)$ 是缔结 Legendre 多项式, $k_0 = \omega \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} = \omega / c$, ψ_{ν} 和 χ_{ν} 是 Ricatti-Bessel

函数, 它们各自的定义为 $\psi_{\nu}(x) = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} J_{\nu+1/2}(x)$ 和 $\chi_{\nu}(x) = -\sqrt{\frac{\pi x}{2}} N_{\nu+1/2}(x)$, 其中

$J_{\nu+1/2}(x)$, $N_{\nu+1/2}(x)$ 是 Bessel 函数和 Neumann 函数。对于散射波, Debye 势满足

$$r\Phi_{TM}^{sc} = -\frac{1}{k_0^2} \sum_{l=1}^{\infty} i^{l-1} \frac{2l+1}{l(l+1)} A_l^{TM} \zeta_l(k_0 r) P_l^{(1)}(\cos \theta) \cos \phi \quad (10)$$

$$r\Phi_{TE}^{sc} = -\frac{1}{k_0^2 \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}} \sum_{l=1}^{\infty} i^{l-1} \frac{2l+1}{l(l+1)} A_l^{TE} \zeta_l(k_0 r) P_l^{(1)}(\cos \theta) \sin \phi \quad (11)$$

其中 $\zeta_l(x) \equiv \psi_l(x) - i\chi_l(x) = \sqrt{\pi x / 2} H_{l+1/2}^1(x)$, $H_{l+1/2}^1(x)$ 是第一类 Hankel 函数。

在壳层中, Debye 势满足

$$r\Phi_{TM}^s = -\frac{1}{k_{s\perp}^2} \sum_{l=1}^{\infty} i^{l-1} \frac{2l+1}{l(l+1)} [D_l^{TM} \psi_{\nu_{s1}}(k_{s\perp} r) + E_l^{TM} \chi_{\nu_{s1}}(k_{s\perp} r)] P_l^{(1)}(\cos \theta) \cos \phi \quad (12)$$

$$r\Phi_{TE}^s = -\frac{1}{k_{s\perp}^2 \sqrt{\mu_0 / \varepsilon_0}} \sum_{l=1}^{\infty} i^{l-1} \frac{2l+1}{l(l+1)} [D_l^{TE} \psi_{\nu_{s2}}(k_{s\perp} r) + E_l^{TE} \chi_{\nu_{s2}}(k_{s\perp} r)] P_l^{(1)}(\cos \theta) \sin \phi \quad (13)$$

其中 $k_{s\perp} = \omega\sqrt{\varepsilon_{s\perp}}/c$, $v'_{s1} = \sqrt{l(l+1)\frac{\varepsilon_{s\perp}}{\varepsilon_{s\parallel}} + \frac{1}{4} - \frac{1}{2}}$, $v'_{s2} = \sqrt{l(l+1) + \frac{1}{4} - \frac{1}{2}}$ 。而对于核来说,

Debye 势必须满足

$$r\Phi_{TM}^c = -\frac{1}{k_c^2} \sum_{l=1}^{\infty} i^{l-1} \frac{2l+1}{l(l+1)} F_l^{TM} \psi_{v'_c}(k_\alpha r) P_l^{(1)}(\cos\theta) \cos\phi \quad (14)$$

$$r\Phi_{TE}^c = -\frac{1}{k_c^2 \sqrt{\mu_0/\varepsilon_0}} \sum_{l=1}^{\infty} i^{l-1} \frac{2l+1}{l(l+1)} F_l^{TE} \psi_{v'_c}(k_\alpha r) P_l^{(1)}(\cos\theta) \sin\phi \quad (15)$$

其中 $k_c = \omega\sqrt{\varepsilon_c}/c$, $v'_c = \sqrt{l(l+1) + \frac{1}{4} - \frac{1}{2}}$ 。

利用边界条件, 即保证边界上的电场和磁场分量连续, 我们可以得到散射系数

$$A_i^{TM} = \frac{\begin{vmatrix} \psi_l(k_0 b) & \psi_{v'_{s1}}(k_{s\perp} b) & \chi_{v'_{s1}}(k_{s\perp} b) & 0 \\ k_{s\perp} \psi'_l(k_0 b) & k_0 \psi'_{v'_{s1}}(k_{s\perp} b) & k_0 \chi'_{v'_{s1}}(k_{s\perp} b) & 0 \\ 0 & \psi_{v'_{s1}}(k_{s\perp} a) & \chi_{v'_{s1}}(k_{s\perp} a) & -\psi_{v'_c}(k_c a) \\ 0 & k_c \psi'_{v'_{s1}}(k_{s\perp} a) & k_c \chi'_{v'_{s1}}(k_{s\perp} a) & -k_{s\perp} \psi'_{v'_c}(k_c a) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \zeta_l(k_0 b) & \psi_{v'_{s1}}(k_{s\perp} b) & \chi_{v'_{s1}}(k_{s\perp} b) & 0 \\ k_{s\perp} \zeta'_l(k_0 b) & k_0 \psi'_{v'_{s1}}(k_{s\perp} b) & k_0 \chi'_{v'_{s1}}(k_{s\perp} b) & 0 \\ 0 & \psi_{v'_{s1}}(k_{s\perp} a) & \chi_{v'_{s1}}(k_{s\perp} a) & -\psi_{v'_c}(k_c a) \\ 0 & k_c \psi'_{v'_{s1}}(k_{s\perp} a) & k_c \chi'_{v'_{s1}}(k_{s\perp} a) & -k_{s\perp} \psi'_{v'_c}(k_c a) \end{vmatrix}}, \quad (16)$$

$$A_i^{TE} = \frac{\begin{vmatrix} \varepsilon_{s\perp} \psi_l(k_0 b) & \psi_{v'_{s2}}(k_{s\perp} b) & \chi_{v'_{s2}}(k_{s\perp} b) & 0 \\ k_{s\perp} \psi'_l(k_0 b) & k_0 \psi'_{v'_{s2}}(k_{s\perp} b) & k_0 \chi'_{v'_{s2}}(k_{s\perp} b) & 0 \\ 0 & \varepsilon_c \psi_{v'_{s2}}(k_{s\perp} a) & \varepsilon_c \chi_{v'_{s2}}(k_{s\perp} a) & -\varepsilon_{s\perp} \psi_{v'_c}(k_c a) \\ 0 & k_c \psi'_{v'_{s2}}(k_{s\perp} a) & k_c \chi'_{v'_{s2}}(k_{s\perp} a) & -k_{s\perp} \psi'_{v'_c}(k_c a) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varepsilon_{s\perp} \zeta_l(k_0 b) & \psi_{v'_{s2}}(k_{s\perp} b) & \chi_{v'_{s2}}(k_{s\perp} b) & 0 \\ k_{s\perp} \zeta'_l(k_0 b) & k_0 \psi'_{v'_{s2}}(k_{s\perp} b) & k_0 \chi'_{v'_{s2}}(k_{s\perp} b) & 0 \\ 0 & \varepsilon_c \psi_{v'_{s2}}(k_{s\perp} a) & \varepsilon_c \chi_{v'_{s2}}(k_{s\perp} a) & -\varepsilon_{s\perp} \psi_{v'_c}(k_c a) \\ 0 & k_c \psi'_{v'_{s2}}(k_{s\perp} a) & k_c \chi'_{v'_{s2}}(k_{s\perp} a) & -k_{s\perp} \psi'_{v'_c}(k_c a) \end{vmatrix}}. \quad (17)$$

带壳球形颗粒总的消光界面为

$$Q_{ext} = \frac{2\pi}{k_0^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) [\text{Re}(A_l^{TM}) + \text{Re}(A_l^{TE})]. \quad (18)$$

在我们的讨论中, 系数 A_l^{TM} 占主导地位, 这是由于 A_l^{TE} 趋近于 0. 因此可将 A_l^{TM} 简写成 A_l , 并且定义 $Q_l = \frac{2\pi}{k_0^2} (2l+1) \times \text{Re}(A_l)$, 它是 Q_{ext} 的一部分, 其贡献来自于 A_l .

对于 $k_0 b \ll 1$ 的情况, 我们可以使用准静态近似方法计算和讨论上述问题. 假设颗粒处在单频外场中, 则颗粒的核, 壳与颗粒外的电势可以写成如下形式:

$$\begin{cases} \phi_c = -AE_0 r \cos\theta & r < a \\ \phi_s = -E_0 \left(Br^{\nu_{s1}^1} + \frac{C}{r^{\nu_{s1}^1+1}} \right) \cos\theta & a < r < b \\ \phi_m = -E_0 \left(r - \frac{Db^3}{r^2} \right) \cos\theta & r > b \end{cases} \quad (19)$$

其中 $\nu_{s1}^1 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_{s\perp}}{\varepsilon_{s\parallel}} + \frac{1}{4}} - \frac{1}{2}$, 系数 A, B, C 和 D 可由边界条件获得. 颗粒外部真空中的

电场与一个电偶极子周围的电场相同, 等效的偶极矩 $p = \varepsilon_0 \alpha E$. 电极化率 $\alpha = 4\pi b^3 D$,

其中

$$D = \frac{(\varepsilon_{s\parallel} \nu_{s1}^1 - 1) [\varepsilon_c + (1 + \nu_{s1}^1) \varepsilon_{s\parallel}] + K^{(2\nu_{s1}^1+1)/3} [1 + \varepsilon_{s\parallel} (1 + \nu_{s1}^1)] (\varepsilon_c - \varepsilon_{s\parallel} \nu_{s1}^1)}{[\varepsilon_{s\parallel} (1 + \nu_{s1}^1) + \varepsilon_c] (\varepsilon_{s\parallel} \nu_{s1}^1 + 2) + K^{(2\nu_{s1}^1+1)/3} [2 - \varepsilon_{s\parallel} (1 + \nu_{s1}^1)] (\varepsilon_{s\parallel} \nu_{s1}^1 - \varepsilon_c)} \quad (20)$$

颗粒中核半径与总半径的比 $K = (a/b)^3$. 消光截面 $Q_{ext} = \frac{\omega}{c} \text{Im}(\alpha)$.

在准静态极限下, 全波理论仍然有效. 准静态下的结果应该与全波理论中的偶极项散射系数有着一定关系. 因此我们写出全波理论中的 A_1^{TM} ,

$$A_1^{TM} = \frac{2}{3} i (k_0 b)^3 \frac{(\varepsilon_{s\parallel} \nu_{s1}^1 - 1) [\varepsilon_c + (1 + \nu_{s1}^1) \varepsilon_{s\parallel}] + K^{(2\nu_{s1}^1+1)/3} [1 + \varepsilon_{s\parallel} (1 + \nu_{s1}^1)] (\varepsilon_c - \varepsilon_{s\parallel} \nu_{s1}^1)}{[\varepsilon_{s\parallel} (1 + \nu_{s1}^1) + \varepsilon_c] (\varepsilon_{s\parallel} \nu_{s1}^1 + 2) + K^{(2\nu_{s1}^1+1)/3} [2 - \varepsilon_{s\parallel} (1 + \nu_{s1}^1)] (\varepsilon_{s\parallel} \nu_{s1}^1 - \varepsilon_c)}, \quad (21)$$

可以发现 D 与 A_1^{TM} 的形式非常相似, 这说明准静态近似与全波理论是互恰的.

4.2 数值计算与结果分析

当分子壳层共振频率 ω_{0s} 与金属核的等离子激元共振频率 ω_c 接近时，两种共振之间可能会发生耦合现象[2, 19]。同时，当壳层很薄时，即 $\Delta_V \ll 1$ ，这种耦合将变得十分强烈。

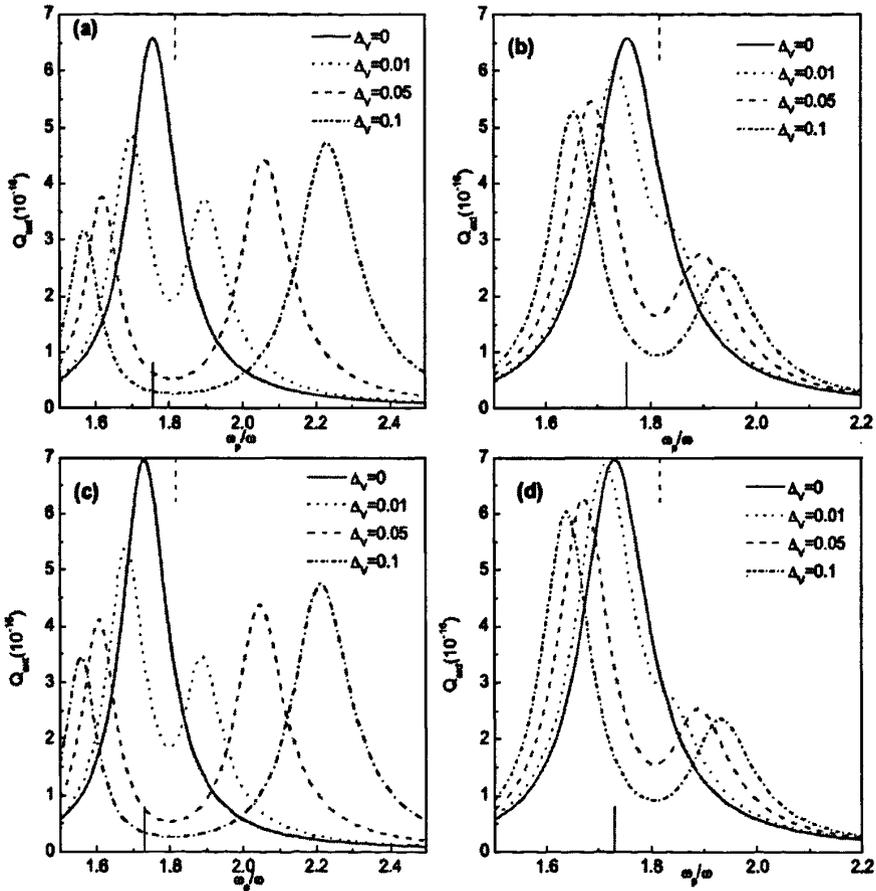


图 2: 随着分子层厚度的增加，局域等离子激元与分子层耦合共振对应的消光谱。取 $b = 5nm$ ， $\omega_{0s} = 0.55\omega_p$ 。(a) 和 (b) 是全波理论计算结果，在底部的红色竖杠表示不带壳金属球的偶极共振频率，约为 $0.565\omega_p$ ，(a) 对应情况 1，(b) 对应情况 2；(c) 和 (d) 是准静态近似计算的结果，在底部的红色竖杠表示不带壳金属球的偶极共振频率 $\omega_p/\sqrt{3}$ ，(c) 对应情况 1，(d) 对应情况 2。顶部的橙色竖杠表示 ω_{0s} 。

我们将研究与入射电磁波波长相比的大小两种颗粒中的耦合现象，并且分别考虑情况1和情况2两种不同的分子壳层取向。首先考虑小尺寸颗粒，取总的半径 $b = 5nm$ ，壳层相对体积 Δ_v 从 0.01 变化到 0.1，这满足薄层条件。由于壳层非常的薄，因此金属核的大小几乎是不改变的，相应的可以认为这些不带壳层的金属核的局域等离子共振频率 ω_c 是不随壳层厚度变化而改变的。对于这些球形的小颗粒，共振主要来自于偶极的贡献，而多极共振被强烈的压制了。从准静态近似的观点可知，金属核的等离子激元偶极共振频率 $\omega_c = \omega_p / \sqrt{3} \approx 0.577\omega_p$ ；而全波理论的结果为 $\omega_c \approx 0.565\omega_p$ 。当核被薄的分子壳层包裹时，共振频率分成两支，它们分别对应着高能量 (ω_+) 与低能量 (ω_-) [2]。对于情况1，从图2(a)和2(c)中可以看到，金属核的局域等离子激元

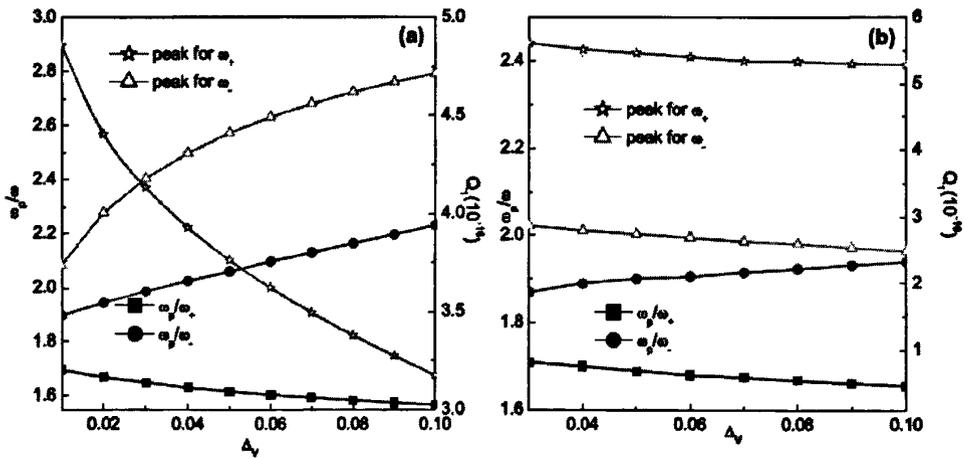


图3：随着 Δ_v 的增加，高能量频率 ω_+ 和低能量频率 ω_- 以及它们对应的峰值 Q_i 的变化情况。

(a) 情况1；(b) 情况2。

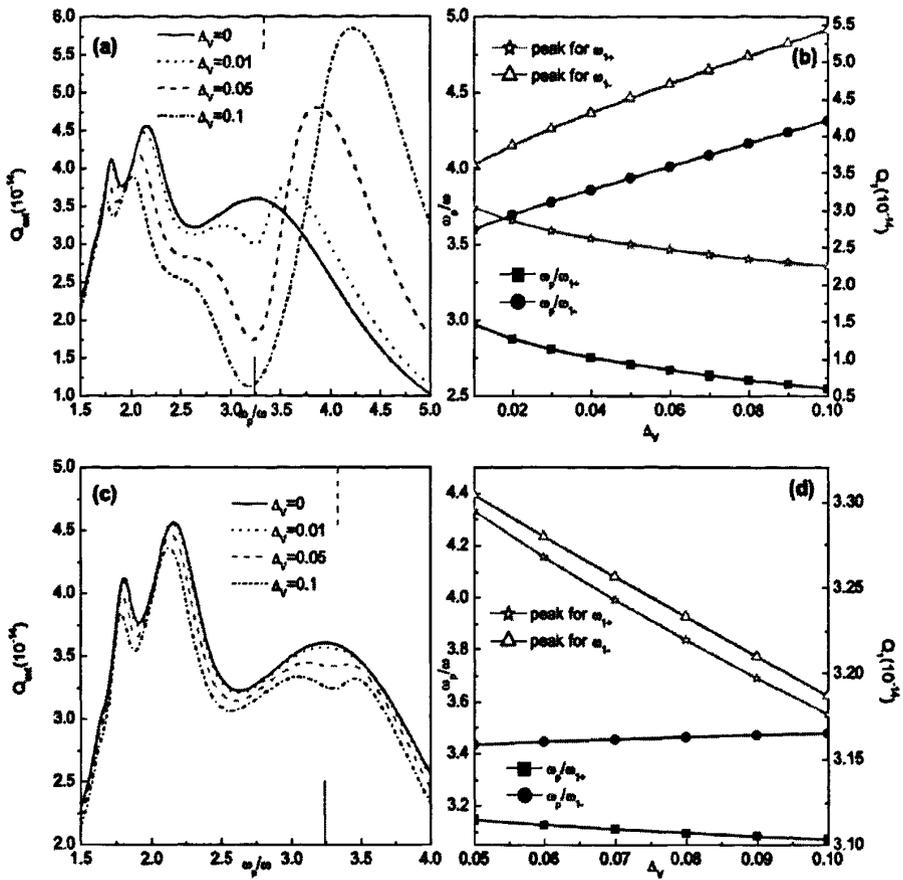


图 4: 局域表面等离子激元与分子层耦合共振。取 $b = 50\text{nm}$, $\omega_{0s} = 0.3\omega_p$ 。

情况 1: (a) 随着分子层厚度的增加耦合共振对应的消光谱, 在底部的红色竖杠表示不带壳金属球的偶极共振频率, 约为 $0.31\omega_p$, 顶部的橙色竖杠表示 ω_{0s} 。(b) 随着 Δ_V 的增加, 高能量频率 ω_+ 和低能量频率 ω_- 以及它们对应的峰值 Q_+ 的变化情况。(c) 和 (d) 是对于情况 2 的计算。

元共振频率分裂成两个共振频率, 这是由于等离子激元与各向异性壳层的耦合而产生的。我们还发现, 随着 Δ_V 从 0.01 增加到 0.1, ω_+ 与 ω_- 之间的分裂扩大了, ω_+ 对应的共振峰出现蓝移现象, 而 ω_- 对应的峰发生红移, 这一现象同样可以从图 3 (a) 中看出; 同时分裂产生的两个频率与金属核共振频率 ω_c 以及分子层共振频率 ω_{0s} 之间的偏离程度也越来越大, 这意味着耦合的强度随着 Δ_V 的增加而加强[19]。对于偶极共振,

消光截面强度主要来自于 A_4 ，因此我们计算并画出随着 Δ_V 增加，与 ω_+ 和 ω_- 对应的 A_4 值，如图 3 (a) 所示。可以看到，随着 Δ_V 从 0.01 增加到 0.1，对应于 ω_+ 的峰值从约 4.8×10^{-16} 递减到 3.2×10^{-16} ，而对应 ω_- 的峰值从约 3.7×10^{-16} 增加到 4.7×10^{-16} ，这与图 2 (a) 中的数值相符。对于情况 2，现象与情况 1 中的相似， ω_+ 和 ω_- 之间的间隙随着分子层增厚而增大，耦合强度也随之增强，但没有情况 1 中那么明显，如图 2 (b) 和 2 (d) 所示。我们还发现对应于 ω_+ 和 ω_- 的峰值随 Δ_V 增加同时减小，并且高能量频率对应的峰值总小于低能量频率峰值，如图 3 (b)。

当颗粒的尺寸增大(这里我们取 $b = 50nm$)，来着于四极矩 ($l=2$)，八极矩 ($l=3$) 等等高阶共振的影响不可忽略，因此在下面的讨论中，我们不但计算消光截面 Q_{ext} 而且还有从数值上分析散射系数 A_l ，及其相应的贡献量 Q_l 。

对于半径 $b = 50nm$ 的球形金属颗粒 (不带壳层)，在消光截面谱中我们可以观察到三个峰，偶极矩，四极矩和八极矩对应的共振频率分别约为 $0.31\omega_p$ ， $0.46\omega_p$ 和 $0.56\omega_p$ 。为了研究等离子体偶极共振与分子壳共振之间的耦合，必须使两个共振频率非常接近。这里我们首先研究偶极矩与分子层的耦合现象，取 $\omega_{0s} = 0.3\omega_p$ 。对于情况 1 而言，从图 4 (a) 中可以发现，在原偶极共振附近存在着两支耦合频率 ω_{1+} 和 ω_{1-} ，这与小颗粒时的情况相似。随着 Δ_V 的增加，消光截面谱中 ω_{1-} 对应的峰出现红移现象，峰值大幅增加；而 ω_{1+} 对应的峰蓝移，相应的峰值大幅减小，耦合强度增强，这一点同样可以在图 4 (b) 中看出。同时我们在图 4 (b) 中看到，当偶极矩-分子层耦合时，四极和八极共振频率整体发生蓝移。在情况 2 中，从图 4 (c) 看出，偶极矩-分子层耦合的强度很小，特别是当分子壳层十分薄时 (当 $\Delta_V = 0.01 \sim 0.03$ 时，我们无法找到任何耦合现象)。耦合共振峰的移动行为与情况 1 中的相似，但是两个共振峰的峰值随着 Δ_V 的增大同时减小，如图 4 (d) 所示。在这种情况下，四极矩和八极矩共振频率发生了轻微的蓝移。

如果我们假设 $\omega_{0s} = 0.45\omega_p$ ，即与原金属核四极矩共振频率相接近时，我们能够看到四极矩-分子层耦合。对于情况 1 而言，在消光截面谱中原四极矩共振峰分裂成两支，分别对应 ω_{2+} 和 ω_{2-} 。随着 Δ_V 的增加， ω_{2+} 发生蓝移，而 ω_{2-} 发生红移，耦合强度增强；同时 ω_{2+} 对应的共振峰峰值减小，而 ω_{2-} 对应的共振峰峰值增大，如图 5 (a) 和 5 (b) 所示。同时可以从图 5 (a) 中看出，八极共振频率发生蓝移同时峰值减小，而偶极共振频率发生红移并且峰值增大。对于情况 2，耦合现象没有情况 1 中那么明显，特别是对于分子层特别薄的情况，耦合强度很小。从图 5 (c) 和 5 (d) 中可以发现，两个耦合共振峰的移动行为与情况 1 中类似，但是两峰值同时减小。随着 Δ_V 的增加，八极矩共振频率发生蓝移，峰值减小；而偶极矩共振频率也发生了蓝移，但峰值几乎没有改变。

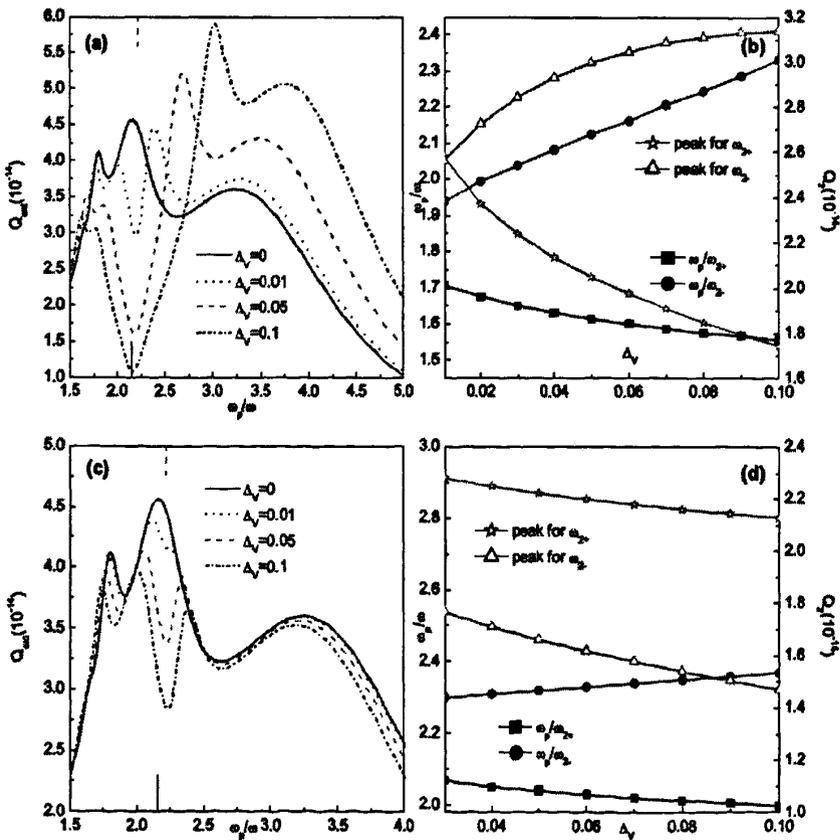


图 5: 局域等离子体与分子层耦合共振。取 $b = 50\text{nm}$ ， $\omega_{0s} = 0.45\omega_p$ 。

情况 1: (a) 随着分子层厚度的增加耦合共振对应的消光谱, 在底部的红色竖杠表示不带壳金属球的偶极共振频率, 约为 $0.46\omega_p$, 顶部的橙色竖杠表示 ω_{0s} 。(b) 随着 Δ_V 的增加, 高能量频率 ω_{2+} 和低能量频率 ω_{2-} 以及它们对应的峰值 Q_2 的变化情况。(c) 和 (d) 是对于情况 2 的计算。

接着我们选取 $\omega_{0s} = 0.55\omega_p$, 与金属核的八极矩共振频率相接近。在消光截面谱中我们可以看到在原八极矩共振频率附近存在八极矩-分子耦合现象, 随之产生了两组频率 ω_{3+} 和 ω_{3-} 。从图 6 (a) 和 6 (b) 中可以发现, 对于情况 1 而言, 随着 Δ_V 的增加 ω_{3-} 红移, ω_{3+} 蓝移, 耦合强度增强, 对应峰值同时减小。对于情况 2, 两个耦合共振峰的移动行为与情况 1 相似, 但是耦合的强度明显不如情况 1, 两个峰值同时减小 (图 6 (c)), 但是在图 5 (d) 中, 我们发现随着 Δ_V 的增加, ω_{3+} 对应的 Q_3 峰值先减小后增大, 这与图 5 (c) 中相应的 Q_{ext} 峰值行为不同。

另外, 由于我们考虑的分子层共振频率与偶极/四极矩-分子层耦合时的相应频率非常接近, 因此强烈的耦合不但发生在八极矩与分子层之间, 而且还有偶极矩、四极矩与分子层之间的耦合。它们之间的相互影响是不可避免的。

为了进一步研究多极矩与分子层之间的耦合, 以及相邻阶耦合之间的相互影响, 我们对分子共振频率 ω_{0s} 进行扫描, 范围是 $0.2\omega_p \sim 1.0\omega_p$ 。图 6 (a) 和 6 (b) 是对应于情况 1 和情况 2 的 Q_{ext} 的色度图。对于情况 1 而言, 在图 6 (a) 中我们能够清楚地观察到相邻阶耦合的相互影响非常强烈, 以至于无法不能很容易的区分偶极矩-分子共振, 四极矩-分子共振以及八极矩-分子共振对应的分支。对于情况 2, 我们在图 6 (b) 中发现不同极与分子层耦合对应的分支能够被清晰的分辨, 这是由于它们之间的相互影响不是非常强烈。另外我们可以看出, 在情况 1 和情况 2 中, 对于某一极与分子层的耦合, 两个耦合频率分支相互接近, 但不会相交, 这一现象与两个强耦合的谐振子类似; 当分子共振轴平行于球形颗粒表面径向时 (情况 1), 两组频率之间的间隙明显大于分子共振轴垂直于球形颗粒表面径向的情况 (情况 2), 这一不同反应

了颗粒表面附近局域场的极化方式主要是平行于表面径向的, 这就是情况 1 中耦合现象比情况 2 中明显的原因。

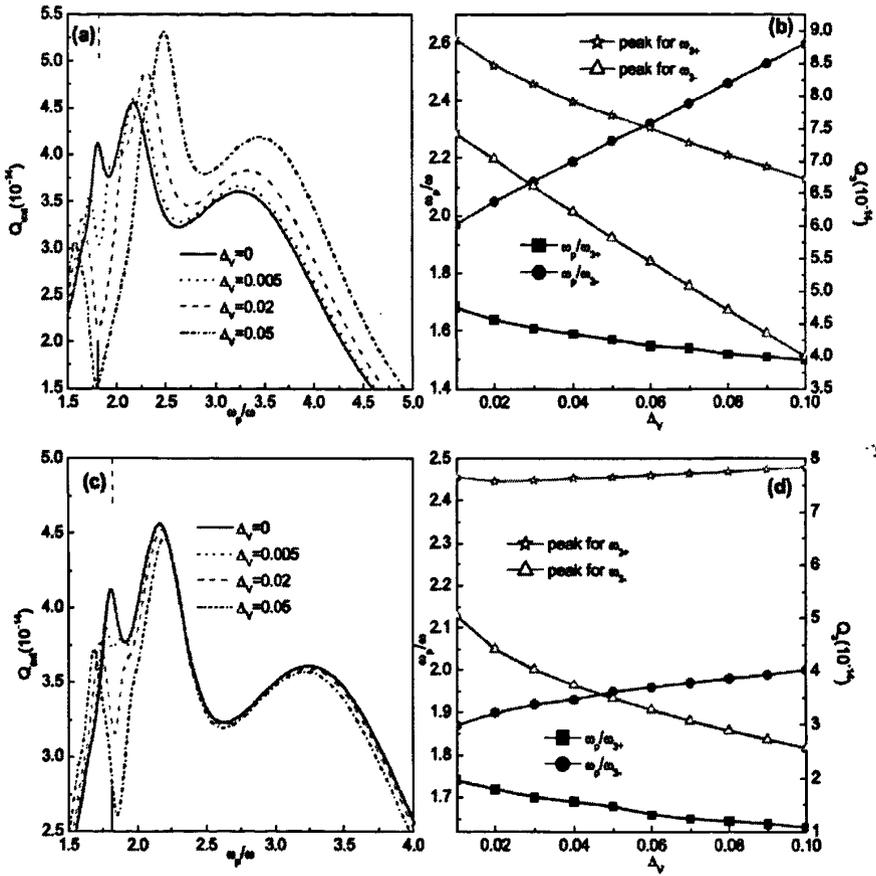


图 6: 局域等离子激元与分子层耦合共振。取 $b = 50nm$, $\omega_{0s} = 0.55\omega_p$ 。

情况 1: (a) 随着分子层厚度的增加耦合共振对应的消光谱, 在底部的红色竖杠表示不带壳金属球的偶极共振频率, 约为 $0.56\omega_p$, 顶部的橙色竖杠表示 ω_{0s} 。(b) 随着 Δ_V 的增加, 高能量频率 ω_{3+} 和低能量频率 ω_{3-} 以及它们对应的峰值 Q_3 的变化情况。(c) 和 (d) 是对于情况 2 的计算。

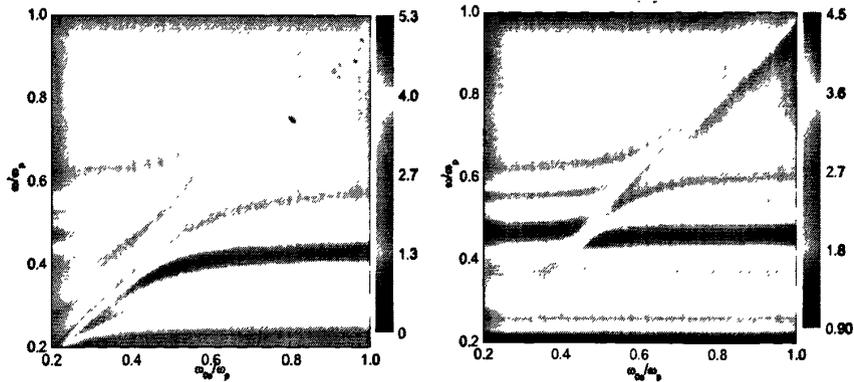


图 6 消光截面的色度图。取 $b = 50nm$ ， $\Delta_V = 0.01$ 。

(a) 情况 1; (b) 情况 2。

4.3 结论

本章中我们讨论了两种情况下局域等离子激元与径向各向异性分子层之间的耦合现象。我们发现，当颗粒较小时，金属核的偶极共振与分子层共振发生耦合，共振频率分成两支；随着分子层厚度的增加，两频率间的分裂扩大，耦合强度也随之加强。当颗粒尺寸较大时，我们能够观察到局域表面等离子激元高阶共振与分子层共振之间的耦合现象。此时分子层的增厚同样能使高能量共振频率与低能量共振频率之间的间隔增大，即耦合强度不断增强。一般地，情况 1 中的耦合现象比情况 2 中明显，这是由于局域场的极化取向主要是平行于表面径向的。

参考文献

- [1] L. R. Hirsch, J. B. Jackson, A. Lee, N. J. Halas, and J. L. West, *Anal. Chem.* 75, 2377C2381 (2003).
- [2] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, and P. Nordlander, *Science* 302, 419 (2003).
- [3] M. Kociak, O. Stphan, L. Henrard, V. Charbois, A. Rothschild, R. Tenne, and C. Colliex, *Phys. Rev. Lett.* 87, 075501 (2001).
- [4] M. Hu, J. Y. Chen, Z. Y. Li, L. Au, G. V. Hartland, X. D. Li, M. Marquez, and Y. Xia, *Chem. Soc. Rev.* 35, 1084 (2006).
- [5] A. Moradi, *J. Phys. Chem. Solids* 69, 2936-2938 (2008).
- [6] J. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* 92, 241919 (2008).
- [7] L. Gao, T. H. Fung, K. W. Yu, and C. W. Qiu, *Phys. Rev. E* 78, 046609 (2008).
- [8] D. J. Wu and X. J. Liu, *Appl. Phys. A* 94, 537 (2009).
- [9] A. L. Aden and M. Kerker, *J. Appl. Phys.* 22, 1242 (1957).
- [10] A. E. Neeves and M. H. Birnboim, *J. Opt. Soc. Am. B* 6, 787 (1989).
- [11] D. Sarkar and N. J. Halas, *Phys. Rev. E* 56, 1102 (1997).
- [12] Y. F. Chau, H. H. Yeh, and D. P. Tsai, *Appl. Opt.* 47, 5557 (2008).
- [13] Y. F. Chau, H. H. Yeh, and D. P. Tsai, *Phys. Plasmas* 16, 022303 (2009).
- [14] D. I. Gittins and F. Caruso, *J. Phys. Chem. B* 105, 6846C6852 (2001).
- [15] U. Schroter and A. Dereux, *Phys. Rev. B* 64, 125420 (2001).
- [16] J. B. Jackson, S. L. Westcott, L. R. Hirsch, J. L. West, and N. J. Halas. *Appl. Phys. Lett.* 82, 257 (2003).
- [17] J. Zhu, *Nanoscale Res. Lett.* 4, 977 (2009).
- [18] M. Kahraman, Ö. Ayd, and Çulha, *Plasmonics* 4, 293 (2009).
- [19] T. Ambjornsson, G. Mukhopadhyay, S. P. Apell, and M. Kall, *Phys. Rev. B* 73, 085412 (2006).
- [20] A. Bagchi, R. G. Barrera, and R. Fuchs, *Phys. Rev. B* 25, 7086 (1982).
- [21] T. Ambjornsson and G. Mukhopadhyay, *J. Phys. A* 36, 10651 (2003).
- [22] T. Ambjornsson, S. P. Apell, and G. Mukhopadhyay, *Phys. Rev. E* 69, 031914 (2004).

攻读学位期间公开发表的论文

1. Y. W. King, L. Gao and C. W. Qiu, "Effect of radial anisotropy on plasmonic optical properties of coated nanorods". 2009 Asia Pacific Microwave Conference (APMC2009), 2451-4 (EI 收录)

2. Yuwen King, Lei Gao and Cheng-Wei Qiu, "Strong switching in scattering diagrams caused by a tiny perturbation radial anisotropy in nanowires". (submitted)

3. Yuwen King, and Lei Gao, "Strong hybridizations between localized surface plasmons and anisotropic molecular shells in different orientation: full-wave analysis". (submitted)

致 谢

在即将完成本文的时候,三年的硕士研究生生活也走近尾声。对我来说,在苏州大学的学习和生活是艰苦的,同时也是丰富多彩的。完成硕士学业的过程中,我得到了很多人的帮助。在此我要感谢我的导师高雷研究员,他渊博的知识、严谨的治学态度、敏锐的观察力、开阔的眼界及锐意进取的科研精神给我留下了极其深刻的印象,使我在科研工作中受益匪浅;同时他高尚的人格和为人处事的积极态度也是我学习的榜样。在此,我谨向高雷老师致以衷心的感谢和崇高的敬意,并祝他事业蒸蒸日上,桃李满天下。

我要感谢新加坡国立大学的邱承伟老师对的细心指导和帮助,以及精神上的支持与鼓励。

同时,我还得到了其他老师的关心和指导,感谢李振亚、须萍、周丽萍、孙华、花修坤等老师,他们给予我的指导和有益的讨论使我获益匪浅。

我要感谢苏州科技学院的潘涛老师,在科研上他给予了我很大的帮助和启发,并且一直非常关心我。

感谢我的师姐倪亚贤、董文婷和黄艳艳等给予我的帮助和指导。

感谢我的同学:赵彬、吕冬丽、季铭、戴晓、施翠华、李敦然和陈万霞等对我的关心和帮助。

感谢我的师弟师妹们,感谢所有关心、支持我的朋友。

最后,我要特别感谢我的父亲和母亲,如果没有他们给予的精神和物质上的支持,我将无法顺利完成学业。

