

三维六叶风车纳米结构局域表面 等离激元共振特性研究

王兆华, 任立庆

(榆林学院 能源工程学院, 陕西 榆林 719000)

摘要: **目的** 研究三维六叶风车纳米结构的等离激元特性和光学手性。**方法** 设计了一种可调节三维旋转角度的风车纳米结构。在垂直入射的左圆偏振 (LCP) 和右圆偏振光 (RCP) 作用下, 通过 Comsol 多物理场仿真软件, 数值分析了不同旋转角度三维风车纳米结构的透射光谱、表面电流分布和磁场强度。为了得到三维风车纳米结构的手性光学特性, 计算了其不对称因子。**结果** 在透射光谱中观察到波长为 925 nm 和 985 nm 两种具有不同近场耦合的局域表面等离激元共振 (LSPR) 模式。当旋转角从 0° 增加到 60° 时, 内外模式交换各自所在的激发峰位; 当旋转角为 45° 时, 三维风车具有较强的光学活性, 其不对称因子最大值可达 0.6, 从而在不同的共振模式下得到了最佳的圆二色性效应。**结论** LSPR 模式对几何参数有很强的依赖性和可调控性, 光学手性对风车结构叶片的上升程度具有很强的敏感性。研究结果可为设计新的手性光学纳米结构提供参考, 为光电相互作用领域的应用提供新思路。

关键词: 风车纳米结构; 表面等离激元共振; 表面增强光谱; 手性; 圆二色性

中图分类号: O433.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)08-0151-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.08.020

Properties of Localized Surface Plasmon Resonance in Three-dimensional Six-blade Windmill Nanostructure

WANG Zhao-hua, REN Li-qing

(College of Energy Engineering, Yulin University, Yulin 719000, China)

ABSTRACT: The work aims to study plasmonics characters and optical chirality of three-dimensional (3D) six-blade windmill nanostructure. The 3D windmill nanostructure with adjustable lift-up angle was designed. The transmission, surface current distribution and magnetic field intensity were numerically analyzed by commercial FEM package (Comsol multiphysics) under the normally incident left- (LCP) and right- circularly polarized (RCP) light. To obtain the optical chirality of this 3D windmill nanostructure, asymmetry g-factor was calculated. Two distinct coupling LSPR (Localized Surface Plasmon Resonance) modes with wavelength of 925 nm and 985 nm were observed in the transmission. By increasing lift-up angle from 0° to 60°, internal and external modes exchanged the locations. When lift-up angle was equal to 45°, the 3D windmills showed much stronger optical activity, and the maximum asymmetry g-factor was of 0.6, showing best circular dichroism effect under different

收稿日期: 2019-03-27; 修订日期: 2019-07-03

Received: 2019-03-27; Revised: 2019-07-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51861034); 陕西省科学技术厅项目 (2014K05-11)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51861034), Key Project of Industrial Science and Technology of Shaanxi Province (2014K05-11)

作者简介: 王兆华 (1984—), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为金属纳米结构的表面等离激元共振。邮箱: wangzhaohua841102@163.com

Biography: WANG Zhao-hua (1984—), Female, Master, Lecturer, Research focus: surface plasmon resonance of metal nanostructures. E-mail: wangzhaohua841102@163.com

resonance modes. LSPR modes have strong dependence and regulation performance on geometrical parameters. The optical chirality is very sensitive to lift-up angle of windmill blade. The results can provide reference for designing novel chiral optical nanostructures, and may provide new ideas in applications of the interactions between photons and electrons.

KEY WORDS: windmill nanostructure; surface plasmon resonance; surface-enhanced spectroscopy; chirality; circular dichroism

手性是指原始微观或宏观结构不与其镜像结构^[1-3]重合的几何结构所展现出的性质。在手性电磁波的照射下,手性结构与光的相互作用导致光的透射率、反射率和吸收率不同,这种效应称为圆二色性效应^[4-5]。通过这种方法,手性可以通过对圆极化光场的特定光学响应来获取重要的结构信息,这种相互作用改变了传统的获取分子结构需要破坏被检测样本的^[6-8]检测方法。金属纳米颗粒对左圆偏振光(LCP)和右圆偏振光(RCP)的吸收之差称为圆二色性(CD)。具有强烈CD效应的人造金属纳米结构引起了大量的关注,并被广泛用于表征有机和生物分子^[9-10]。其中,表面等离子体(SPs)^[11-12]是在金属-介电界面^[13-16]上的电子集体振荡,它能极大地增强金属纳米结构的光学活性。在过去的几十年里,关于手性纳米结构的研究有了极大进展,手性构型最直接的图像是螺旋^[17-21],它在近红外(IR)区域呈现宽带光学特性。然而,因螺旋结构的研究与分析生产成本高。金属结构制作难度较大,对于金属纳米结构手性特性机理部分仍有空白。

本研究基于相对简单的几何结构,得到更高性能的光学手性及可调节自由度,设计了一种三维(3D)手性风车形状的纳米结构,使其各叶片调节旋转角度来增加自由度。通过改善结构得到的三维风车状纳米结构,在可见光和近红外光波段内表现出手性,其结果明显优于平面设计近2个数量级,且可以通过一个参数的调节,灵活控制各个叶片之间的相互作用。在三维风车状纳米结构的设计过程中,考虑了实验^[22]的难度,以确保其可实现性,但本工作中没有进行讨论。

1 结构与仿真方法

对于金属纳米结构,其设计思路主要来自于螺旋不对称结构。材料的尺寸以及其所响应的波长范围与其自身几何尺寸相关,本文几何参数的设定是为了体现手性结构在近红外波长范围内的偏振响应。

图1展示了不同旋转角度的3D风车纳米结构的形状和几何参数。每个风车叶片都位于玻璃衬底上,由六个叶片组成,其形状和大小完全相同。每个叶片都是等边三角形,边长 $a=100\text{ nm}$,厚度 $h=10\text{ nm}$,两个相对三角形之间的距离 $g=20\text{ nm}$ 。每个叶片所在的等腰三角形的一边是固定的,相反的顶点向上提升不同程度,如图1所示。每个风车的纳米结构在沿Z轴旋转 $n\times 60^\circ$ ($n=1, 2, 3\cdots$)时,会与自身重合。

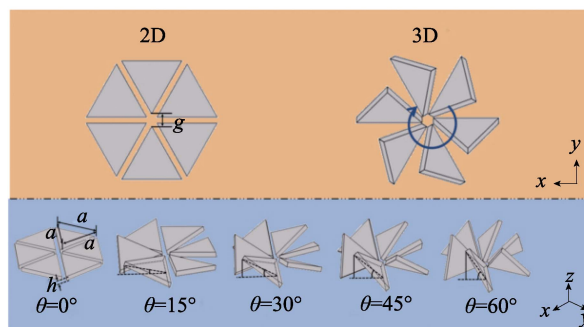


图1 三维风车纳米结构的几何形状
Fig.1 Geometric shape of 3-dimensional windmill nanostructure

通过 Comsol 多物理场仿真软件来进行数值分析^[23]。三维纳米风车结构由贵金属材料银组成,具体的光学参数来自于 Johnson 和 Christy 的实验数据^[24],周围的介质材料为:空气 $n_{\text{air}}=0$,衬底材料的折射率设置为 $n_{\text{glass}}=1.46$,并且其介电常数不随入射光频率变化。该结构被模拟远场包围的完美匹配层所包围。端口1和2用于引入圆偏振光,LCP和RCP通常沿着Z轴从端口1进入,并通过端口2射出,如图2所示。随着金属纳米结构与光的耦合,入射能量被吸收、反射,并通过结构传递。透射率通过计算1号和2号端口的 s 参数来获得, s 参数定义如式(1)、(2)所示。通过分析金属风车纳米结构的透射率,探讨了其光学特性

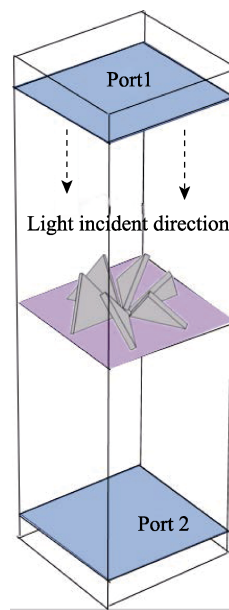


图2 圆偏振光出入口
Fig.2 Entry and exit ports of the circularly polarized light

$$S_{11} = \frac{\int_{\text{port1}} ((E_C - E_1) \cdot E_1^*) dA_1}{\int_{\text{port1}} (E_1 \cdot E_1^*) dA_1} \quad (1)$$

$$S_{21} = \frac{\int_{\text{port2}} (E_C \cdot E_2^*) dA_2}{\int_{\text{port2}} (E_2 \cdot E_2^*) dA_2} \quad (2)$$

式中, E_1 、 E_2 分别是端口 1 和 2 上的电场模式, E_C 是计算电场。使用 $|S_{21}|^2$ 和 $|S_{11}|^2$ 来计算系统的透射率和反射率。

在左圆偏振光 (LCP) 和右圆偏振光 (RCP) 的作用下, 3D 风车纳米结构的圆二色性由 LCP 和 RCP 的吸收光谱之差来决定。本文定义: LCP 和 RCP 的透射率之差为不对称 g -因子, 其定义如式 (3) [25]。

$$g = \frac{T_{\text{LCP}} - T_{\text{RCP}}}{T_{\text{LCP}} + T_{\text{RCP}}} \quad (3)$$

T_{LCP} 和 T_{RCP} 分别表示左、右圆偏振光的透射系数。

2 结果和讨论

图 3 为 3D 风车纳米 ($\theta=60^\circ$) 结构的光学远场透光谱。从图中观察到, 3D 风车纳米结构不止一个等离激元共振峰, 因为表面等离激元共振产生于结构表面自由电荷的振荡, 正负电荷在不同区域聚集分布。明显观察到两种不同 (波长为 925 nm 和 985 nm) 的局域表面等离激元共振 (LSPR) 模式。主要源于在垂直入射的左 (黑实线) 和右 (红点线) 圆偏振光作用下, 由于对称性的减小, 两种共振模式下传输强度都有较大差异。短波长 (925 nm) 和长波长 (985 nm) 共振模式分别以 LCP 和 RCP 光为主。对于 925 nm 的共振, LCP 光的传输倾角相比 RCP 更深, 这表明 LCP 光的共振强度相比 RCP 有所提高。而对于 985 nm 的共振, RCP 光的共振强度相比 LCP 更强。

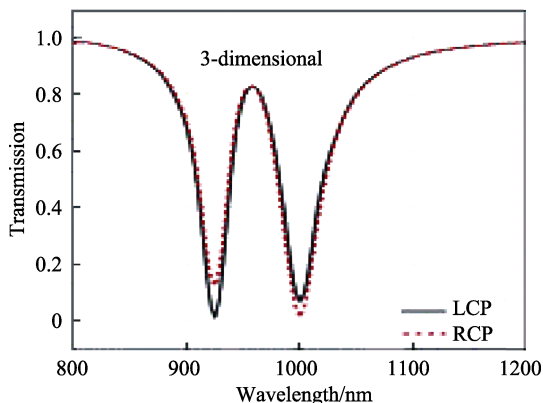


图 3 LCP 和 RCP 光作用下 3D ($\theta=60^\circ$) 风车纳米结构的透射光谱

Fig.3 Transmission of 3-dimensional ($\theta=60^\circ$) windmill nanostructure under left circularly polarized and right circularly polarized lights

为了研究风车纳米结构圆二色性的物理机制, 图 4 展示并分析了在 LCP 和 RCP 光作用下, 风车与衬

底界面的表面电流分布和磁场强度。在电流密度的图中, 向量箭头表示了表面电流的方向, 电场振动强度则由箭头的长度表示, 磁场强度用图右侧色卡描述。

如图 3 的远场透射光谱所示, 当风车叶片以其一边为轴提升 60° 角时, 所形成的 3D 风车结构在左旋光和右旋光作用下, 产生的局域表面等离激元共振强度明显不同。对于 925 nm 处共振, 左旋光垂直激发的磁场分布强度相比右旋光激发的强度更大。而在 985 nm 波长激发及在右旋光下, $\theta=60^\circ$ 风车的磁场强度比左旋光激发要强。将图 4 的磁场强度与图 3 的光学远场透射光谱联系起来, 可以解释光学手性的不同。

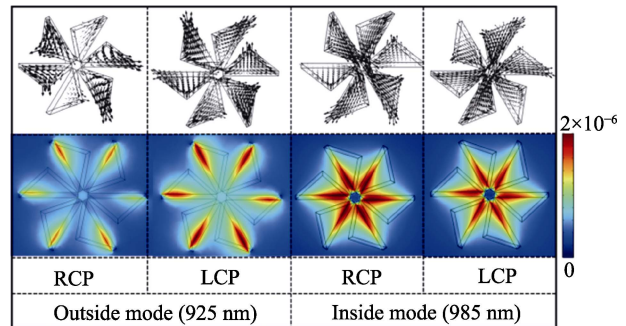


图 4 三维风车纳米结构 ($\theta=60^\circ$) 在 925 nm 和 985 nm 的表面电流密度和磁场分布

Fig.4 Surface current density and magnetic field for 3-dimensional windmill nanostructure ($\theta=60^\circ$) at 925 nm and 985 nm respectively

为了进一步分析两种耦合模式的不同, 引入内部模式和外部模式进行解释分析。内部模式为风车模型的近场相互作用, 主要集中在其整体结构中心处的共振模式, 这种模式位于长波长 (985 nm) 透射光谱处。如图 4 所示, 长波长 (985 nm) 内部模式中心处的表面电流和磁场强度呈现集中和增强。位于短波长 (925 nm) 处的外部模式则在风车结构的外部边缘处显示出强烈的磁场强度 (绛红色)。同时, 925 nm 的 LSPR 模式的表面电流分布在每个叶片的外缘, 并显示增强。内外部模式对左右旋光的反响区别较大。对于内部共振模式, 单个叶片的表面电流在靠近粒子中心部分的场中相遇, 从而在同一区域增强磁场。

为了对等离子体纳米结构的独特模式做进一步研究, 计算了在风车纳米结构的 LSPR 峰上, 伴随磁场强度变化的光学远场透光谱, 并逐步调整 LCP 光照的旋转角 ($\theta=0^\circ$ 、 15° 、 30° 、 45° 、 60°)。如图 5 所示, 位于左 (右) 侧的磁场表示同一行的传输光谱的短 (长) 波长模式。当旋转角度为 $\theta=0^\circ$ 时, 耦合场位于接近风车纳米结构的中心部分, 共振峰值位于外部模式的较短波长侧。当上升角度提升到 $\theta=15^\circ$ 时, 内外共振模式都会扩大其增强面积, 甚至使其难以分辨。将风车纳米结构的各个叶片进一步提升到 30° 、 45° 和 60° 时, 与 0° 相反, 外部模式的波长比内部模式短, 从磁场强度可以清楚地分辨出两种模式。将磁

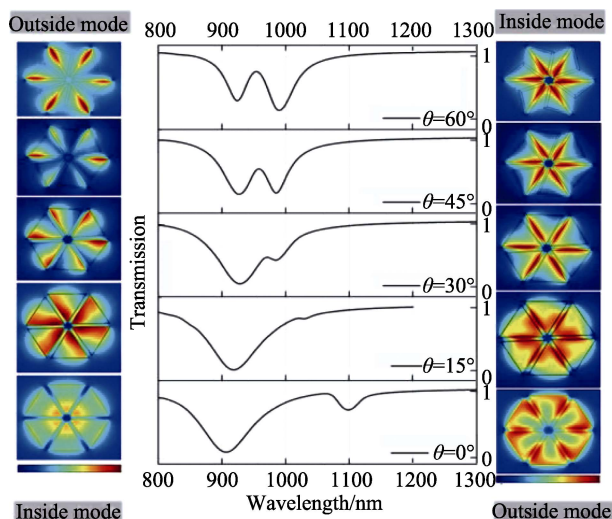


图5 不同旋转角度的三维风车纳米结构的透射光谱和磁场分布

Fig.5 Transmission and magnetic field for windmill nanostructure with different lift-up angles

场强度和远场透射光谱的逐渐变化联系起来,可以清楚地观察到内部和外部共振模式的交换过程。因为随着旋转角度的调整,金属纳米结构在光入射方向上的等效尺寸在发生变化,所以与不同等效尺寸结构进行耦合共振的波长也会发生变化,这导致了共振峰位的蓝移或红移。内部和外部电场共振模式的互换与透射光谱峰位移动同时发生,说明金属纳米结构近场响应与远场响应相互呼应、相互影响。这些规律也再一次表明,金属纳米结构的光学特性与其几何尺寸密切相关。

为了对三维风车纳米结构的手性光学特性进行调整,根据上述方程计算了不对称因子。如图6所示,在波长925 nm和985 nm左右(即内外模式所在的位置)有两个 g -因子峰。从30°到60°调高角度主要是改变两种共振模式的 g 因子值,对共振波长没有影响,内部模式的 g 因子强度略高于外部模式。需要注意的是,对于大多数手性纳米结构, g 因子的数量级

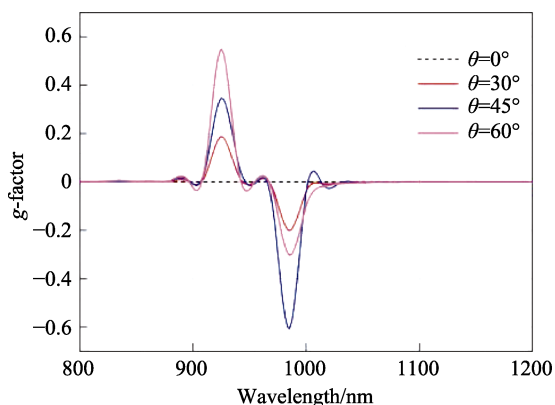


图6 不同上升角度的风车纳米结构的 g -因子

Fig.6 g -factor of windmill nanostructure with different lift-up angles

低于 10^{-3} 。此外,随着旋转角度的改变, g 因子在两个共振峰值上发生了正负的转变。该数值在上升角度达到60°附近时,达到最大值0.58。因此,所提出的风车结构的外缘在 $\theta=60^\circ$ 时,与左右旋偏振光相互作用,产生了最大的差异。在内部共振模式下,磁场靠近风车的中心部分,容易受到结构不对称的影响,因此手性会导致 g -因子的变化。当 $\theta=45^\circ$ 时,在内部共振模式下, g -因子的绝对值达到最大值0.60。

3 结论

本文提出了一种具有调整升降度的三维风车纳米结构,并通过Comsol仿真软件,数值分析了界面的透射光谱、表面电流分布和磁场强度分布,得到了短波长(925 nm)和长波长(985 nm)两种中心区域与外边界耦合产生的不同共振模式。当上升度从0°增加到30°,等离子体纳米结构的内部和外部共振模式发生了交换;当 $\theta=60^\circ$ 时,在外部共振模式下得到的最大 g 因子为0.58;当 $\theta=45^\circ$ 时,在内部共振模式下得到了负最大0.60。通过电场分析得到了手性强度随角度变化的规律,由金属纳米结构表面的电场强度分部可以推断出手性产生的原因。结果表明,LSPR模式对几何参数有很强的依赖性,可灵活调整。光学手性对风车结构叶片的上升程度具有很强的敏感性,因此所提出的纳米结构在生物合成、表面增强光谱学和折射率检测等许多领域都具有很强的应用潜力。

参考文献:

- [1] SHERMAN G M. Circular dichroism of long wavelength forms of chlorophyll alpha[J]. Nature, 1969, 224: 1108-1110.
- [2] KELLY S M, JESS T J, PRICE N C. How to study proteins by circular dichroism[J]. Biochimica et biophysica acta, 2005, 1751(2): 119-139.
- [3] WEI P P, TOMTER A B, RØHR Å K, et al. Circular dichroism and magnetic circular dichroism studies of the active site of P53R2 from human and mouse: Iron binding and nature of the biferrous site relative to other ribonucleotide reductases[J]. Biochemistry, 2006, 45(47): 14043-14051.
- [4] JAGGARD D L, MICKELSON A R, PAPAS C H. On electromagnetic waves in chiral media[J]. Applied physics, 1979, 18(2): 211-216.
- [5] GUERRERO-MARTÍNEZ A, ALONSO-GÓMEZ J L, AUGUIÉ B, et al. From individual to collective chirality in metal nanoparticles[J]. Nano today, 2011, 6(4): 381-400.
- [6] TANGY Q, COHEN A E. Enhanced enantioselectivity in excitation of chiral molecules by superchiral light[J]. Science, 2011, 332(6027): 333-336.
- [7] TANGY Q, COHEN A E. Optical chirality and its interaction with matter[J]. Phys rev lett, 2010, 104(16): 1639011-1639014.

- [8] HENDRY E, CARPY T, JOHNSTON J, et al. Ultrasensitive detection and characterization of biomolecules using superchiral fields[J]. *Nature nanotechnology*, 2010, 5(11): 783-787.
- [9] HENTSCHEL M, WU L, SCHÄFERLING M, et al. Optical properties of chiral three dimensional plasmonic oligomers at the onset of charge-transfer plasmons[J]. *ACS nano*, 2012, 6(11): 10355-10365.
- [10] SLOCIK J M, GOVOROV A O, NAIK R R. Plasmonic circular dichroism of peptide-functionalized gold nanoparticles[J]. *Nano lett*, 2011, 11(2): 701-705.
- [11] HALAS N J, LAL S, CHANG W S, et al. Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures[J]. *Chemical reviews*, 2011, 111: 3913-3961.
- [12] VERELLEN N, VAN DORPE P, HUANG C, et al. Plasmon line shaping using nanocrosses for high sensitivity localized surface plasmon resonance sensing[J]. *Nano letters*, 2011, 11(2): 391-397.
- [13] ABDULRAHMAN N A, FAN Z, TONOOKA T, et al. Induced chirality through electromagnetic coupling between chiral molecular layers and plasmonic nanostructures[J]. *Nano lett*, 2012, 12(2): 977-983.
- [14] KONISHI K, SUGIMOTO T, BAI B, et al. Effect of surface plasmon resonance on the optical activity of chiral metal nanogratings[J]. *Optic express*, 2007, 15: 9575-9583.
- [15] GOVOROV A O, FAN Z, HERNANDEZ P, et al. Theory of circular dichroism of nanomaterials comprising chiral molecules and nanocrystals: Plasmon enhancement, dipole interactions, and dielectric effects[J]. *Nano lett*, 2010, 10(4): 1374-1382.
- [16] HENTSCHEL M, SCHÄFERLING M, WEISS T, et al. Three-dimensional chiral plasmonic oligomers[J]. *Nano lett*, 2012, 12(5): 2542-2547.
- [17] GANSEL J K, THIEL M, RILL M S, et al. Gold helix photonic metamaterial as broadband circular polarizer[J]. *Science*, 2009, 325(5947): 1513-1515.
- [18] BACHMAN K A, PELTZER J J, FLAMMER P D, et al. Spiral plasmonic nanoantennas as circular polarization transmission filters[J]. *Optics express*, 2012, 20(2): 1308-1319.
- [19] VALEV V K, SMISDOM N, SILHANEK A V, et al. Plasmonic ratchet wheels: Switching circular dichroism by arranging chiral nanostructures[J]. *Nano letters*, 2009, 9(11): 3945-3948.
- [20] HU J, ZHAO X, LI R, et al. Broadband circularly polarizing dichroism with high efficient plasmonic helical surface[J]. *Optics express*, 2016, 24(10): 11023-11032.
- [21] GANSEL J K, LATZE L M, FRÖLICH A, et al. Tapered gold-helix metamaterials as improved circular polarizers[J]. *Appl phys lett*, 2012, 100(10): 101109.
- [22] CUI A, LIU Z, LI J, et al. Directly patterned substrate-free plasmonic "nanograting" structures with unusual Fano resonances[J]. *Light: Science & applications*, 2015, 4(7): 308.
- [23] BOHREN C F, HUFFMAN D R. *Absorption and scattering of light by small particles*[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 1998: 473-442.
- [24] JOHNSON P B, CHRISTY R W. Optical constants of the noble metals[J]. *Physical review B*, 1972, 6(12): 4370.
- [25] SINGH J H, NAIR G, GHOSH A, et al. Wafer scale fabrication of porous three-dimensional plasmonic metamaterials for the visible region: Chiral and beyond[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(16): 7224-7228.

(上接第 112 页)

- [64] GNEDENKOV S V, KHRISANFOVA O A, ZAVIDNAYA A G, et al. PEO coatings obtained on an Mg-Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes[J]. *Surface and coatings technology*, 2010, 204(14): 2316-2322.
- [65] KIM P, WONG T S, ALVARENGA J, et al. Liquid-infused nanostructured surfaces with extreme anti-ice and anti-frost performance[J]. *ACS nano*, 2012, 6(8): 6569-6577.
- [66] YIN X, ZHANG Y, WANG D, et al. Integration of self-lubrication and near-infrared photothermogenesis for excellent anti-icing/deicing performance[J]. *Advanced functional materials*, 2015, 25(27): 4237-4245.
- [67] CHEN J, DOU R, CUI D, et al. Robust prototypical anti-icing coatings with a self-lubricating liquid water layer between ice and substrate[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2013, 5(10): 4026-4030.
- [68] WANG D, LIU Y, LIU X, et al. Towards a tunable and switchable water adhesion on a TiO₂ nanotube film with patterned wettability[J]. *Chemical communications*, 2009, 45: 7018-7020.
- [69] CASSIE A, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transactions of the faraday society*, 1944, 40: 546-551.
- [70] LIU K, YAO X, JIANG L. Recent developments in bio-inspired special wettability[J]. *Chem soc rev*, 2010, 39(8): 3240-3255.
- [71] 李小兵, 刘莹. 材料表面润湿性的控制与制备技术[J]. *材料工程*, 2008(4): 74-80.
- LI Xiao-bing, LIU Ying. Control and preparation to wettability of material surfaces[J]. *Journal of materials engineering*, 2008(4): 74-80.
- [72] WANG D, LIU Y, HU H, et al. Electrochemical characterization of the solution accessibility of CaTiO₃ microstructures and improved biomineralization[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2008, 112(41): 16123-16129.
- [73] LIU Y, CAO H, CHEN S, et al. Ag nanoparticle-loaded hierarchical superamphiphobic surface on an al substrate with enhanced anticorrosion and antibacterial properties[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2015, 119(45): 25449-25456.