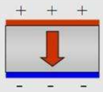
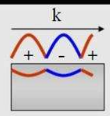
纳米光子学及其应用：9-局部表面等离激元

近场不辐射能量，远场辐射。 近场是一种隐失场
角谱丰富

光照射在纳米颗粒上可以激发隐失场，如果颗粒位于金属-介质界面，便可以激发表面等离激元；反过来，表面等离激元可以在纳米颗粒中激发偶极辐射，从而实现束缚电磁场向辐射电磁场的转换。

5. VP(体积等离子体)、SPPs和LSPs的比较

	Volume plasmons	SPPs	LSPs (nanosphere)
原理图			
模式性质	金属体内的电荷的集体振荡	金属表面的传播模式	不传播束缚模式
波的性质	纵向	横向&纵向	—
特征频率	$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m}}$	$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\varepsilon_d}}$	$\omega_{lsp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+2\varepsilon_d}}$
与光的相互作用	不相互作用 (non-EM wave)	与光子耦合 产生谐振	谐振消光 (散射+吸收)

本讲内容

- 引言：光与小尺寸物体的相互作用
- 金属纳米粒子的局域表面等离子体(Localized Surface Plasmon, LSPs)
  - LSP与SPP的差异
  - 金属纳米粒子的色彩效果
  - 各种金属纳米粒子
- LSP的共振条件 ($d<<\lambda$)
  - 偶极辐射问题
  - LSP的纳米粒子(准静态近似)
  - LSPR的大小和形状依赖性(Mie理论)
  - LSP的纳米棒
- LSP粒子之间的耦合
- LSP的复杂纳米结构-球壳
- 体积等离子体、SPP和LSP的比较

小结

- 局域表面等离子体(LSP)
  - LSP: 限制在纳米粒子/微腔中的非传播SP
- LSP共振条件
  - 金属纳米粒子作为有效电偶极子
  - 准静态近似，Frohlich条件，大小和形状的依赖(Mie理论)，纳米棒的LSP， LSP的传感和生物医学应用
- 纳米粒子之间的LSP耦合
  - 横向和纵向模式，间隙中的近场增强
- 复杂纳米结构——球壳的LSP
  - 纳米球和纳米谐振腔的LSP，纳米壳中的等离子混合
- 体积等离子体， SPP和LSP的比较

0 引言

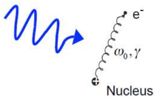
光与小尺寸物体的相互作用：散射

- 分子：光场驱动下的偶极辐射
- 纳米颗粒 —— 偶极子近似
  - 绝缘体：瑞利散射
  - 半导体：光谱大于能隙对应共振吸收、发光（尺寸依赖）
  - 金属：在表面等离子体频率处共振吸收——**局域表面等离子体**
- 微米颗粒
  - 同波长同量级或大于波长

绝缘体(介质)小颗粒偶极子近似

- 光场驱动介质中的束缚电子做简谐振动
  - 束缚电子——洛伦兹模型

γ：阻尼频率
K：回复力常数
$\omega_0 = \sqrt{K/m}$

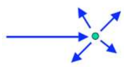


电偶极矩：

$$\mathbf{p} = \frac{e^2}{m}\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}\mathbf{E}_L$$

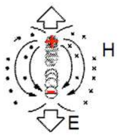
驱动的振荡电场

- 振动电荷对外辐射电磁波
  - 辐射的电磁波即为散射光 偶极辐射！

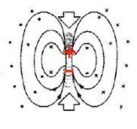


偶极子振荡产生电磁波

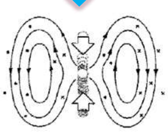
偶极子产生电磁辐射的过程：



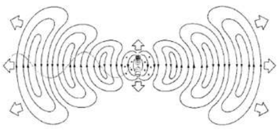
电场线从正电荷出发，终止于负电荷



电荷靠近，电场线闭合（电场线不能相交）



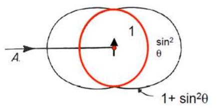
开始向外辐射电磁波



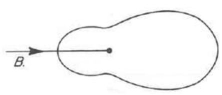
几个周期后，辐射方向与电荷振动方向大致垂直

辐射电磁波与物体尺度关系

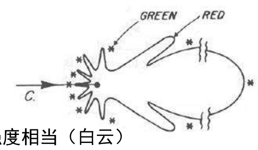
- 颗粒尺寸 $d << \lambda$



- 颗粒尺寸 $d \approx \lambda$
  - 向前散射强度更大

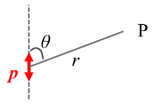


- 颗粒尺寸 $d \approx 2\lambda$
  - 很强的向前散射
  - 不同波长的光散射强度相当（白云）
  - 不同波长的光散射强度极值方向不同



散射强度计算

- 偶极辐射强度： $I=\frac{p^2\omega^4}{32\pi^2\varepsilon_0 c^3 r^2}\sin^2\theta$
- 洛伦兹模型——电偶极矩： $\mathbf{p}=\frac{e^2}{m}\frac{1}{\omega_0^2-\omega^2-i\gamma\omega}\mathbf{E}_L$



- 洛伦兹模型偶极辐射强度：

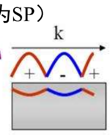
$$I_S=\frac{e^4\omega^4}{32\pi^2 m^2\varepsilon_0 c^3 r^2}\left(\frac{1}{\omega_0^2-\omega^2-i\gamma\omega}\right)^2 E_L^2\sin^2\theta$$

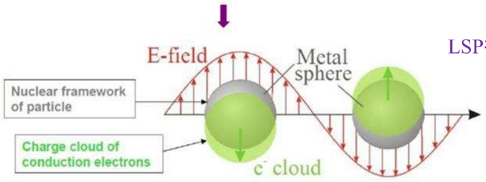
Incoming intensity

- 结论
  - 谐振处（固有频率）散射最强
  - 频率越高（波长越短），散射越强
  - 同时存在向前散射和向后散射

1. LSPs：SPPs与LSPs的区别

- SPPs：在金属-电介质延展界面上的SP传输（光子耦合为SP）
- LSPs(Localized Surface Plasmons局域表面等离子体)：在金属纳米粒子/纳米空腔的封闭表面上不传播的SPs





LSP被约束在粒子上

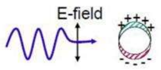
- LSP的激发将影响透过纳米粒子的光的
  消光（= 吸收+散射）→ 色彩效果
  消光比 = （吸收 + 散射）/入射

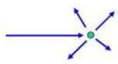
2. LSP共振条件

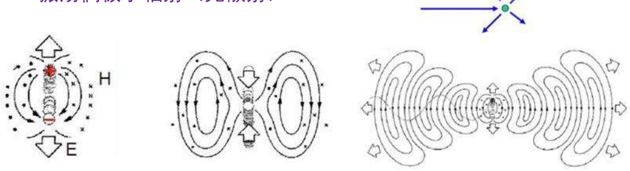
- 当金属纳米球足够小（$d << \lambda$）,它可以被看作一个有效电偶极子

时谐电场驱动自由电子的简谐振荡

振荡偶极子辐射（光散射）



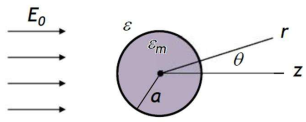


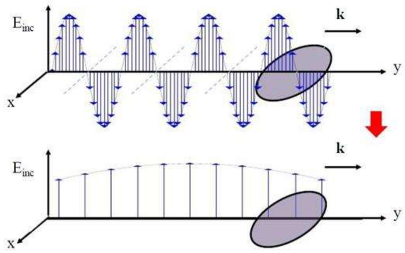


开始振荡　　产生电磁波　　几个周期后

纳米球的LSP

- 如果粒子足够小（$2a << \lambda$）
  → 看做电偶极子
- 准静态近似：整个颗粒体的等相位



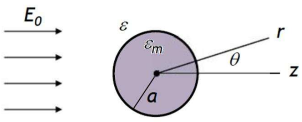


$E_{inc}(r,t)=E_0e^{i(k\cdot r-\omega t)}$
- 大颗粒
- 不同位置相位不同

$E_{inc}(r,t)=E_0e^{-i\omega t}$
- 小颗粒
- 不同位置相位几乎相同

求解

- 入射：均匀静电场 $E_{\text{inc}}=E_0\hat{z}$
- 球内电场(E_{in})和球外电场(E_{out})可以通过标势Φ, 准静态下可利用 $E=-\nabla\Phi$ 得到



- 电势满足Laplace's方程：$\nabla^2\Phi=0$
  设球内标势为 Φ_{in}，球外标势为 Φ_{out}
- 边界条件： $\Phi_{\text{in}}|_{r=a}=\Phi_{\text{out}}|_{r=a}$，$\varepsilon_0\varepsilon_m\left.\frac{\partial\Phi_{\text{in}}}{\partial r}\right|_{r=a}=\varepsilon_0\varepsilon\left.\frac{\partial\Phi_{\text{out}}}{\partial r}\right|_{r=a}$，$\lim_{r\to\infty}\Phi_{\text{out}}=-E_0 z$
- 方程的解：

$$\Phi_{\text{in}}=-E_0 r\cos\theta+\frac{\varepsilon_m-\varepsilon}{\varepsilon_m+2\varepsilon}\cdot E_0 r\cos\theta=-\frac{3\varepsilon}{\varepsilon_m+2\varepsilon}E_0 r\cos\theta$$

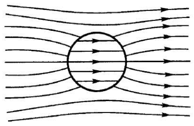
$$\Phi_{\text{out}}=\underbrace{-E_0 r\cos\theta}_{\text{作用场}}+\underbrace{a^3\cdot\frac{\varepsilon_m-\varepsilon}{\varepsilon_m+2\varepsilon}\cdot E_0\cdot\frac{\cos\theta}{r^2}}_{\text{球心处有效偶极子}}$$

为什么？

LSP共振

- 球内的电场为： $\boldsymbol{E}_{\text{in}}=-\nabla\Phi_{\text{in}}=\frac{3\varepsilon}{\varepsilon_m+2\varepsilon}\boldsymbol{E}_0$ 常数
- 球内的电位移：（考虑偶极子位于介电常数为 ε 的介质中）

$$\boldsymbol{D}=\varepsilon_0\varepsilon_m\boldsymbol{E}_{\text{in}}=\varepsilon_0\boldsymbol{E}_{\text{in}}+\boldsymbol{P}_\varepsilon+\boldsymbol{P}=\varepsilon_0\varepsilon\boldsymbol{E}_{\text{in}}+\boldsymbol{P}$$



- 偶极子对应电极化强度：

$$\Rightarrow\boldsymbol{P}=\varepsilon_0(\varepsilon_m-\varepsilon)\boldsymbol{E}=3\varepsilon_0\varepsilon\frac{\varepsilon_m-\varepsilon}{\varepsilon_m+2\varepsilon}\boldsymbol{E}_0$$

- 球对应的电偶极矩： $\boldsymbol{p}=\boldsymbol{P}V=\frac{\varepsilon_m-\varepsilon}{\varepsilon_m+2\varepsilon}4\pi\varepsilon_0\varepsilon a^3\boldsymbol{E}_0$
- 电偶极矩产生的电势： $\Phi_{\text{out}}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\frac{\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}{r^3}=a^3\cdot\frac{\varepsilon_m-\varepsilon}{\varepsilon_m+2\varepsilon}\cdot E_0\cdot\frac{\cos\theta}{r^2}$
- 总的电势： $\Phi_{\text{out}}=-E_0 r\cos\theta+a^3\cdot\frac{\varepsilon_m-\varepsilon}{\varepsilon_m+2\varepsilon}\cdot E_0\cdot\frac{\cos\theta}{r^2}$

LSP共振

- 极化率（α）的定义为： $\boldsymbol{p}=\varepsilon_0\varepsilon\alpha\boldsymbol{E}_0$

$$\because\quad \boldsymbol{p}=\frac{\varepsilon_m-\varepsilon}{\varepsilon_m+2\varepsilon}4\pi\varepsilon_0\varepsilon a^3\boldsymbol{E}_0$$

$$\therefore\quad \alpha=4\pi a^3\cdot\frac{\varepsilon_m-\varepsilon}{\varepsilon_m+2\varepsilon}$$

$\varepsilon_m=\varepsilon_1(\omega)+i\,\varepsilon_2(\omega)$
金属的介电常数

ε 背景介质的介电常数

- 谐振增强条件：

$|\varepsilon_m(\omega)+2\varepsilon|$ =最小值 ⟵ 被称为"Fröhlich条件"

- 理想Drude金属：

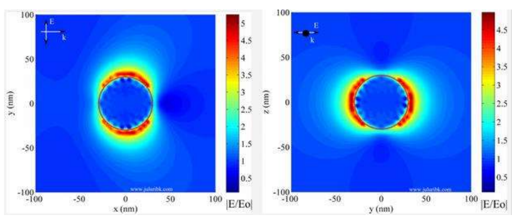
$$\varepsilon_m(\omega)=1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2}\ \Rightarrow\ \boxed{\omega_{\text{lsp}}=\frac{\omega_p}{\sqrt{1+2\varepsilon}}}$$

可以用于传感

LSP共振

- 电场可以通过$E=-\nabla\Phi$得到：

$$\boldsymbol{E}_{\text{in}}=\frac{3\varepsilon}{\varepsilon_m+2\varepsilon}\boldsymbol{E}_0\qquad \boldsymbol{E}_{\text{out}}=\boldsymbol{E}_0+\frac{3\boldsymbol{n}(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{p})-\boldsymbol{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\cdot\frac{1}{r^3}\qquad \left(\text{其中：}\ \boldsymbol{n}=\frac{\boldsymbol{r}}{r}\right)$$



60nm Au sphere in water, 532nm

- 共振时，消光比（散射+吸收）较大　消光比=（散射光+吸收光）/入射光
- 近场增强→有许多重要应用，如传感，表面增强拉曼散射，非线性增强，数据存储，…

偶极子辐射

- $a << \lambda$ 准静态下，小球等效为理想偶极子
- 在时变电场作用下，电场感应出振荡偶极矩：

$$\boldsymbol{p}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon \alpha \boldsymbol{E}_0 e^{-i\omega t}$$

- 偶极辐射 → 对电磁波的散射
- 散射电磁波： $\boldsymbol{H}(t) = \boldsymbol{H}e^{-i\omega t}$， $\boldsymbol{E}(t) = \boldsymbol{E}e^{-i\omega t}$　（其中： $\boldsymbol{n} = \frac{\boldsymbol{r}}{r}$）
- 其中：

$$\boldsymbol{H} = \frac{ck^2}{4\pi}(\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{p})\frac{e^{ikr}}{r}\left(1-\frac{1}{ikr}\right),\qquad 其中: k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\boldsymbol{E} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\left\{k^2(\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{p})\times\boldsymbol{n}\frac{e^{ikr}}{r} + [3\boldsymbol{n}(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{p})-\boldsymbol{p}]\left(\frac{1}{r^3}-\frac{ik}{r^2}\right)e^{ikr}\right\}$$

辐射区： $kr >> 1$

$$\boldsymbol{H} = \frac{ck^2}{4\pi}(\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{p})\frac{e^{ikr}}{r}$$ 球面波

$$\boldsymbol{E} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0\varepsilon}}\boldsymbol{H}\times\boldsymbol{n}$$ 行波场： $\boldsymbol{E}\perp\boldsymbol{n}$, $\boldsymbol{H}\perp\boldsymbol{n}$

近场区域： $kr << 1$

$$\boldsymbol{H} = \frac{i\omega}{4\pi}(\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{p})\frac{1}{r^2}$$

$$\boldsymbol{E} = \frac{3\boldsymbol{n}(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{p})-\boldsymbol{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\frac{1}{r^3}$$

偶极子辐射

近场区域： $kr << 1$

$$\boldsymbol{H} = \frac{i\omega}{4\pi}(\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{p})\frac{1}{r^2}$$ 仅有横向分量($\boldsymbol{H}\perp\boldsymbol{n}$)，虚数　（其中： $\boldsymbol{n} = \frac{\boldsymbol{r}}{r}$）

$$\boldsymbol{E} = \frac{3\boldsymbol{n}(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{p})-\boldsymbol{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\frac{1}{r^3}$$ 电场远大于磁场，准静态下，磁场消失

近场类似于纯电场！

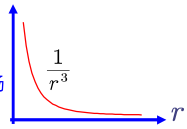
纵向 $E_r = \frac{1}{2\pi\varepsilon_0\varepsilon}\frac{p\cos\theta}{r^3}$

横向 $E_\theta = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\frac{p\sin\theta}{r^3}$

忽略时谐因子 $\exp(-i\omega t)$，近场区电场表达式同偶极子电场表达式一致，准静电场

辐射能流密度： $\bar{\boldsymbol{S}} = \frac{1}{2}\mathrm{Re}(\boldsymbol{E}^*\times\boldsymbol{H}) = 0$

近场不辐射能量，远场辐射。 近场是一种隐失场角谱丰富



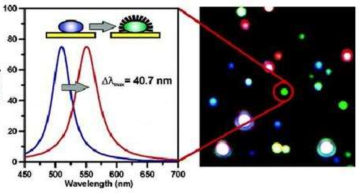
光照射在纳米颗粒上可以激发隐失场，如果颗粒位于金属-介质界面，便可以激发表面等离激元；反过来，表面等离激元可以在纳米颗粒中激发偶极辐射，从而实现束缚电磁场向辐射电磁场的转换。

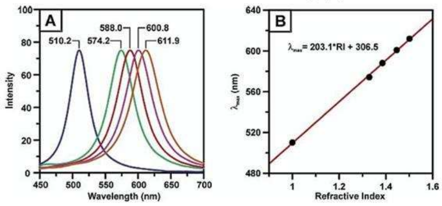
LSP共振应用实例——单分子检测

消光谱

检测35nmAg纳米球

单层小分子吸附在Ag纳米粒子上





谐振峰变化与周围介质的折射率变化成比例

改变周围介质折射率

McFarland and Duyne, Nano Lett. **3**, 1057(2003).

应用实例——太阳能电池

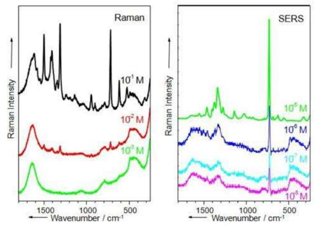
在太阳能电池中通过金属纳米粒子集光：散射增强光进入活性介质的量；局域场增强，增强光与活性介质相互作用

应用实例——拉曼增强光谱

表面增强拉曼光谱（SERS）

使被测定物的拉曼散射产生极大的增强效应。其增强因子可达 $10^3\sim10^7$

Adenine
腺嘌呤



没有金属纳米颗粒　　有金属纳米颗粒

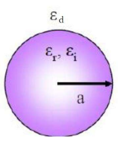
SERS增强检测极限

LSPR的尺寸和形状相关性

- 准静态近似仅对在可见光和近红外光频段尺寸小于100nm纳米粒子有效，无法捕捉尺寸的相关性。
- 对纳米球的严格分析-Mie理论

Mie theory (1908): 尺寸相关　形状相关

$$E(\lambda) = \frac{24\pi^2 N a^3 \varepsilon_d^{3/2}}{\lambda\ln(10)}\left[\frac{\varepsilon_i}{(\varepsilon_r+\chi\varepsilon_d)^2+\varepsilon_i^2}\right]$$

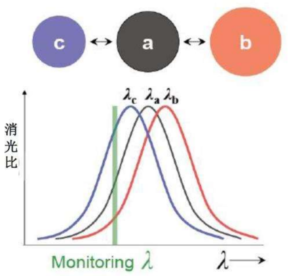


$E(\lambda)$ = Extinction spectrum = absorption + scattering
χ = shape factor (2 for sphere, > 2 for spheroid)
ε_d = external dielectric constant
ε_r = real metal dielectric constant
ε_i = imaginary metal dielectric constant

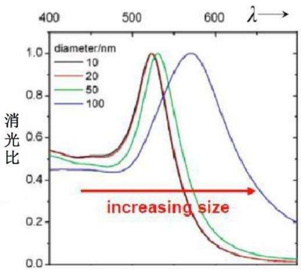
Mie, *Ann. Phys*. 1908, 24, 377

Arbitrarily shaped particles

尺寸相关性



理论模型



测 量

定性地理解尺寸的依赖性:

纳米球尺寸↑⇒电荷距离↑⇒回复力↓ ⇒共振频率ω ↓⇒ 共振波长↑

形状相关性

- 纳米椭球/纳米棒的响应 - Gans 理论 (Mie理论的扩展)

消光系数

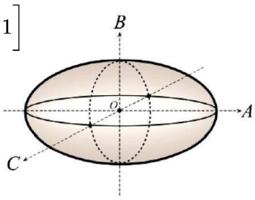
$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi V\varepsilon_{med}^{3/2}}{3\lambda}\sum_j \frac{\frac{1}{P_j^2}\varepsilon''}{\left(\varepsilon' + \frac{1-P_j}{P_j}\varepsilon_{med}\right)^2 + (\varepsilon'')^2}\qquad (A > B = C)$$

去极化因子：

$$P_A = \frac{1-e^2}{e^2}\left[\frac{1}{2e}\ln\left(\frac{1+e}{1-e}\right)-1\right]$$

$$P_B = P_C = \frac{1-P_A}{2}$$

$$e = \sqrt{1-\left(\frac{B}{A}\right)^2}$$



纵横比： $R = \frac{A}{B}$

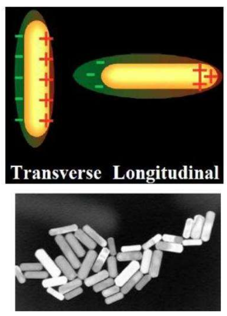
Link et al., J. Phys. Chem. B **103**, 3073 (1999).

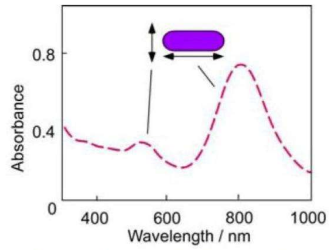
形状相关性

消光比光谱中有两个极大值，对应的两个谐振模式：

-纵模(偶极振荡沿长轴方向)

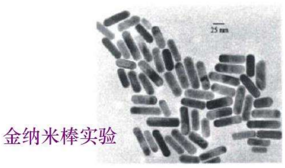
-横模(偶极振荡沿短轴方向)

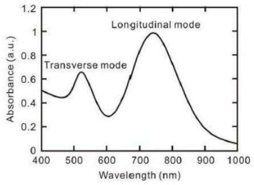


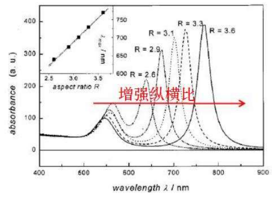


Gold nanorods show two absorption peaks;
Visible region: 520-530 nm, Transverse Mode
Near-infrared region: 700-1500 nm, Longitudinal Mode

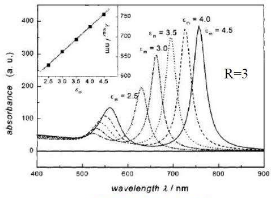
金纳米棒的横模和纵模







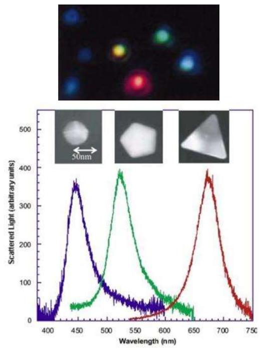
纵横比的相关性



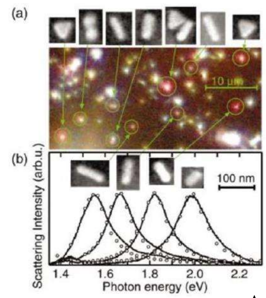
周围媒质的相关性

Link et al., J. Phys. Chem. B **103**, 3073 (1999)

不同形状金属纳米颗粒的散射光谱

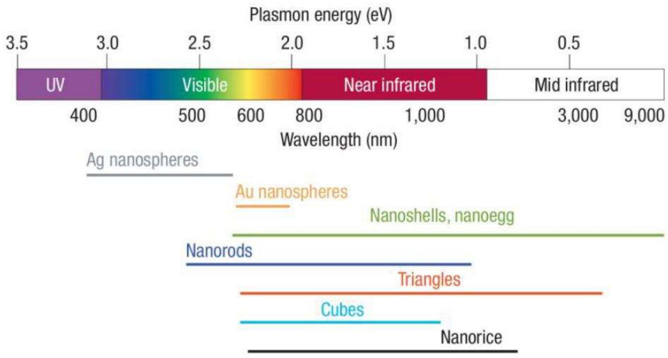


Mock et al., J. Chem. Phys. **116**, 6755 (2002).
Ag纳米颗粒



Au纳米颗粒
Kuwata et al., APL **83**, 4625 (2003).

颗粒形状变化时LSPR的范围



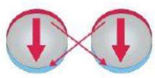
Lal et al., Nature Photon. **1**, 641 (2007).

3. 纳米颗粒间的LSP耦合

对单纳米粒子：

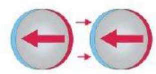
一个孤立的球是对称的，所以极化方向并不重要。

紧密排列的纳米粒子-近场相互耦合：



横向：
与邻近的耦合使回复力增大
→谐振峰向高频(短波)移动

蓝移



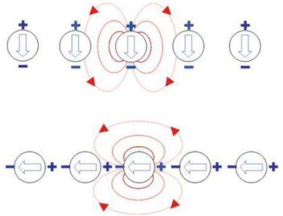
纵向：
与邻近的耦合使回复力减小
→谐振峰向低频(长波)移动

红移

依赖于入射场的偏振方向

3. 纳米颗粒间的LSP耦合

增加回复力
更高频率（蓝移）

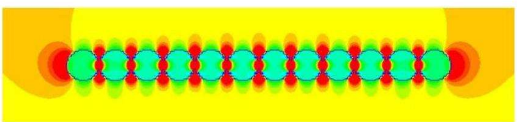


横模

减小回复力
更低频率（红移）

纵模

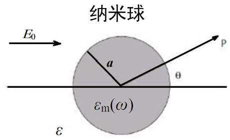
另一个结果：缝隙中近场增强（纵模）



4. LSPs的复杂纳米结构-纳米壳

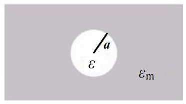
首先考虑纳米球 vs. 纳米空腔：

纳米球



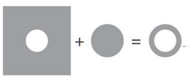
ε和ε_m相互交换

纳米空腔



	纳米球	纳米空腔
极化率	$\alpha = 4\pi a^3\left(\dfrac{\varepsilon_m-\varepsilon}{\varepsilon_m+2\varepsilon}\right)$	$\alpha = 4\pi a^3\left(\dfrac{\varepsilon-\varepsilon_m}{\varepsilon+2\varepsilon_m}\right)$
Fröhlich条件	$\mathrm{Re}[\varepsilon_m] = -2\varepsilon$	$\mathrm{Re}[\varepsilon_m] = -\dfrac{1}{2}\varepsilon$
Drude金属ω_{lsp}	$\omega_{\mathrm{lsp}} = \dfrac{\omega_p}{\sqrt{1+2\varepsilon}} \overset{\text{in air}}{=} \dfrac{\omega_p}{\sqrt{3}}$	$\omega_{\mathrm{lsp}} = \dfrac{\omega_p}{\sqrt{1+\frac{1}{2}\varepsilon}} \overset{\text{in air}}{=} \sqrt{\dfrac{2}{3}}\,\omega_p$

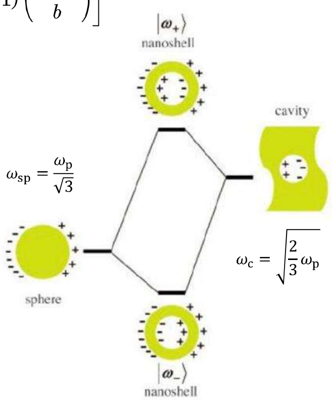
纳米壳—等离子体复合



$$\omega_{l,\pm}^2 = \frac{\omega_p^2}{2}\left[1 \pm \frac{1}{2l+1}\sqrt{1+4l(l+1)\left(\frac{a}{b}\right)^{2l+1}}\right]$$

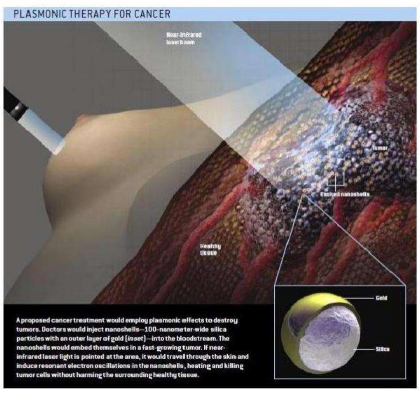
（l：球谐函数阶数）

- 纳米壳模式=球模式+空腔模式
  - →反键合ω^+模式
  - →键合ω^-模式
- 结果
  - →共振频率移向近红外
  - →使共振线宽变窄
- 常用于传感和生物医学应用（例如，肿瘤的治疗）



Prodan et al., Science **302**, 419(2003).

纳米壳-应用



Alexandria Journal of Medicine
Volume 47, Issue 1, March 2011, Pages 1–9
Review Article
Plasmonic photo-thermal therapy (PPTT)
Xiaohua Huang, Mostafa A. El-Sayed

将金包裹的Si纳米颗粒植入到肿瘤细胞中，通过近红外光照射，利用LSP的共振效应，吸收近红外光并转换为热，杀死肿瘤细胞

肿瘤治疗

Nanoshell