

可调谐的声学型石墨烯等离激元增强纳米红外光谱*

段谕¹⁾²⁾ 戴小康²⁾³⁾ 吴晨晨^{2)3)†} 杨晓霞^{2)3)‡}

1) (郑州大学, 河南先进技术研究院, 郑州 450001)

2) (国家纳米科学中心, 中国科学院纳米科学卓越创新中心, 北京 100190)

3) (中国科学院大学, 材料与光电研究中心, 北京 100049)

摘要

纳米红外光谱 (nano-infrared spectroscopy, 简记为 nano-IR) 技术能够突破光的衍射极限, 实现 ~ 10 nm 空间分辨率的红外光谱检测, 是研究纳米尺度物质化学成分和结构的重要手段. 然而, 由于纳米物质的尺寸与红外光的波长存在较大失配, 导致其红外吸收信号微弱. 在这里, 我们理论提出了一种基于纳米腔室的声学型石墨烯等离激元 (nanocavity-Acoustic graphene plasmon, 简记为 n-AGP) 可调谐增强 nano-IR 检测平台. 该平台可实现超高光场压缩 (模式体积 $V_{\text{n-AGP}} \approx 10^{-7} \lambda_0^3$, $\lambda_0 = 6.25 \mu\text{m}$) 和约 50 倍电场增强的 n-AGP 激发. 通过调控金纳米腔室结构和石墨烯费米能级, 我们实现了 n-AGP 的宽频段动态调控 ($1290\text{-}2124 \text{ cm}^{-1}$). 此外, 由于 n-AGP 的电磁场高度局域在纳米腔室内, 具有高的探测灵敏度, 可实现单个蛋白质颗粒酰胺 I 带和酰胺 II 带振动指纹特征的探测 (灵敏度提高 15 倍). 这一基于 n-AGP 的增强结构拓展了 nano-IR 技术在单分子尺度的表征能力, 可广泛应用于生物、催化等领域.

关键词: 石墨烯, 纳米腔室, 等离激元, 表面增强红外光谱

PACS: 81.05.ue, 78.67.-n, 71.36.+c, 78.30.-j

基金: 国家重点研发计划 (批准号: 2023YFA1407003)、国家自然科学基金 (批准号: 52022025、51972074)、中国科学院青年团队计划 (批准号: YSBR-086)、中国科学院青年创新促进会.

† 通信作者. E-mail: wucc@nanoctr.cn

‡ 通信作者. E-mail: yangxx@nanoctr.cn

第一作者. E-mail: duany2021@nanoctr.cn

1 引言

纳米红外光谱 (nano-infrared spectroscopy, 简记为 nano-IR) 通过将原子力显

33 显微镜技术与傅立叶变换红外光谱 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, 简记
34 为 FTIR) 结合, 能够突破光的衍射极限, 实现快速、无损和高空间分辨率的纳米
35 物质化学成分检测. 近年来基于 nano-IR 的探测技术快速发展, 目前常用的仪器
36 包括探测样品-针尖纳米区域远场散射光的散射扫描近场光学显微镜 (Scattering
37 scanning near-field optical microscopy, 简记为 s-SNOM)^[1, 2] 和探测由于光场变化
38 引起的悬臂振荡动力学变化的光热诱导共振显微镜 (Photothermal-induced
39 resonance microscopy, 简记为 PTIR)^[3-7]、峰值力红外显微镜 (Peak force infrared
40 microscopy, 简记为 PFIR)^[8-10] 以及光致力显微镜 (Photo-induced force
41 microscopy, 简记为 PiFM)^[11-13] 等. 这些技术已经在生物医学^[14-16]、材料科学<sup>[17-
42 19]</sup>以及地质科学^[20-22]等领域展示了广阔应用. 例如 Nishida 等人利用 s-SNOM 定
43 量表征了蛋白质在单纳米尺度上高度局域化的近场相互作用^[23]; Tang 等人利用
44 PTIR 研究了商业高抗冲聚丙烯的颗粒组成^[24]; Wang 等人利用 PFIR 实现了对酵
45 母细胞壁的化学成分分析和组分分布成像^[10]; Sarath 等人利用 PiFM 研究了矿石
46 中水的含量和分布^[25]. 虽然上述几种 nano-IR 的空间分辨率和检测灵敏度都达到
47 了 10 纳米量级, 但测量样品所得光谱的信号强度均受到红外光与物质相互作用
48 弱的限制^[8, 26].

49 在中红外频段, 石墨烯支持高光场局域和电磁场增强的等离激元 (Graphene
50 plasmon, 简记为 GP), 是显著提高红外光与物质相互作用的有效途径. 研究表明,
51 GP 可以将 FTIR 的灵敏度从微米级别提升至纳米级别, 并被成功应用于 PEO 薄
52 膜^[27]、蛋白质^[28, 29]和 SO₂、NO₂、N₂O 气体^[30, 31]等的检测. 最近研究人员发现基
53 于石墨烯自由电荷与金属镜像电荷相互作用而激发的声学型石墨烯等离激元
54 (Acoustic graphene plasmon, 简记为 AGP), 显示出了更强的光场局域和电磁场增

55 强^[32-36]. 此外, 通过设计单个石墨烯纳米圆盘可以调控 AGP 的电磁场分布, 从
56 而实现单层蛋白质薄膜的增强 nano-IR 探测^[37]. 然而受微纳加工技术的限制, 石
57 墨烯纳米结构制备过程常常引入大量边缘缺陷^[30], 降低了实验中 AGP 的电磁场
58 增强倍数和调制效率.

59 在这里, 我们理论提出了一种基于纳米腔室 (nanocavity) 的 AGP (n-AGP)
60 结构设计, 可避免引入石墨烯纳米结构的边缘缺陷, 从而激发了高性能的声学极
61 化激元模式. 通过研究 n-AGP 的电场增强和模式体积, 揭示了纳米腔室结构和
62 石墨烯费米能级对 n-AGP 增强 nano-IR 探测的调控规律. 基于此, 可实现单个蛋
63 白质纳米颗粒酰胺 I 带和酰胺 II 带的指认, 为实现 nano-IR 的高灵敏物质检测提
64 供了新的研究平台.

65 2 模型设置

66 2.1 有限元模拟

67 这项工作使用商业软件 COMSOL Multiphysics 进行模型构建和计算. 我们将
68 图 1a 中三维的 n-AGP 结构进行模型简化, 设计成二维几何模型. 在模拟中, 我
69 们采用了散射边界条件, 单层石墨烯薄膜被放置在具有纳米腔室的金基底上. 具
70 体地, 纳米腔室内部为空气层; 金的介电函数与波长相关, 取自参考文献^[38], 如
71 图 S1 所示; 石墨烯被设置为厚度为 0.34 nm 的过渡边界条件, 其等效相对介电
72 常数 ε_g 为:

$$73 \quad \varepsilon_g = 1 + \frac{i\sigma}{\varepsilon_0\omega t_g} \quad (1a)$$

74 其中 ε_0 为自由空间的介电常数, ω 为入射光的角频率, t_g 为石墨烯层的厚度, σ 为
75 石墨烯的电导率. 在长波极限和高掺杂情况下, 石墨烯电导率由带内电子跃迁过
76 程主导, 因此可以用德鲁特模型近似描述^[39]:

$$\sigma = \frac{ie^2 E_F}{\pi \hbar^2 (\omega + i/\tau)} \quad (1b)$$

e 代表电子电荷, $\hbar$ 代表约化普朗克常数, E_F 代表石墨烯的费米能级. 弛豫时间 $\tau = \mu * E_F / e v_F$, 其中 $v_F = 1 \times 10^6$ m/s 为费米速度, 载流子迁移率 $\mu \sim 2000$ cm²/(V*s). 石墨烯区域的最大网格尺寸为 0.34 nm.

为了模拟实验中 nano-IR 测量的红外光谱, 我们利用一个动量沿 Z 方向的电偶极子源等效红外光照射下的金属针尖, 电偶极子源被放置在石墨烯正上方 200 nm 处. 通过提取有/无石墨烯电场的 z 分量 (即 $|E_z|/|E_0|$ 的值), 计算频率相关的归一化电场强度谱.

2.2 分子介电常数模型

通过拟合实验测量牛血清蛋白红外吸收峰的振荡强度和半峰宽获得蛋白质的介电常数 $\epsilon_{\text{protein}}$: [30, 40]

$$\epsilon_{\text{protein}} = \epsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^2 \frac{S_k^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - \Gamma_j \omega} \quad (2)$$

其中 $\epsilon_{\infty}=2.08$, $\omega_1=1655$ cm⁻¹, $\omega_2=1545$ cm⁻¹, $S_1=213$ cm⁻¹, $S_2=124$ cm⁻¹, $\Gamma_1=55.6$ cm⁻¹, $\Gamma_2=62$ cm⁻¹. 蛋白质设定为矩形, 其中心与石墨烯中心在 x 轴方向保持一致.

3 讨论部分

3.1 构筑石墨烯/金纳米腔室激发 n-AGP

如图 1a 所示为我们提出的石墨烯/金纳米腔室结构: 当红外光束照射到金属针尖尖端, 针尖尖端会对入射光造成强烈的散射, 从而有效激发石墨烯/金纳米腔室结构中的 n-AGP. 根据已有的实验工作报导, 将石墨烯转移到金纳米腔室结构上并且避免褶皱在实验上是可行的^[41-43]. 通常地, 利用电子束曝光结合电子束

99 沉积技术在金薄膜衬底上制备金纳米腔室阵列, 使用氧等离子体去除金表面的残
100 留杂质. 通过机械剥离^[44]或湿法转移^[45]的方法可以将毫米级连续的单层石墨烯
101 转移至金纳米腔室上方. 因为湿法转移石墨烯会不可避免使石墨烯产生褶皱或
102 者破损, 所以我们建议制备纳米腔室阵列, 通过扫描电子显微镜、原子力显微镜
103 和拉曼光谱优选没有褶皱和破损的高质量石墨烯/金纳米腔室结构进行增强
104 nano-IR 测量. 金纳米腔室应预充满 N_2 气体, 通过石墨烯内部和外部的压力差避
105 免石墨烯坍塌^[44]. 然后使用对准转移技术在石墨烯表面转移少层 hBN 或使用原
106 子层气相沉积技术制备具有高介电常数的绝缘材料 (例如氧化铝) 作为栅极电
107 介质层. 最后使用电子束曝光结合电子束沉积技术在绝缘层表面沉积金电极. 通
108 过改变栅压, 我们可以调控石墨烯的费米能级, 进而实现 n-AGP 的动态调谐. 金
109 纳米腔室的设计使得无需对石墨烯进行微纳加工 (如制备成为如纳米条带、纳米
110 圆盘等), 这避免了由于电子束曝光、等离子体刻蚀等过程中引入的石墨烯缺陷
111 ^[46]和污染^[47]; 同时利用金纳米腔室的边界反射还能进一步聚焦 n-AGP 的电磁场.

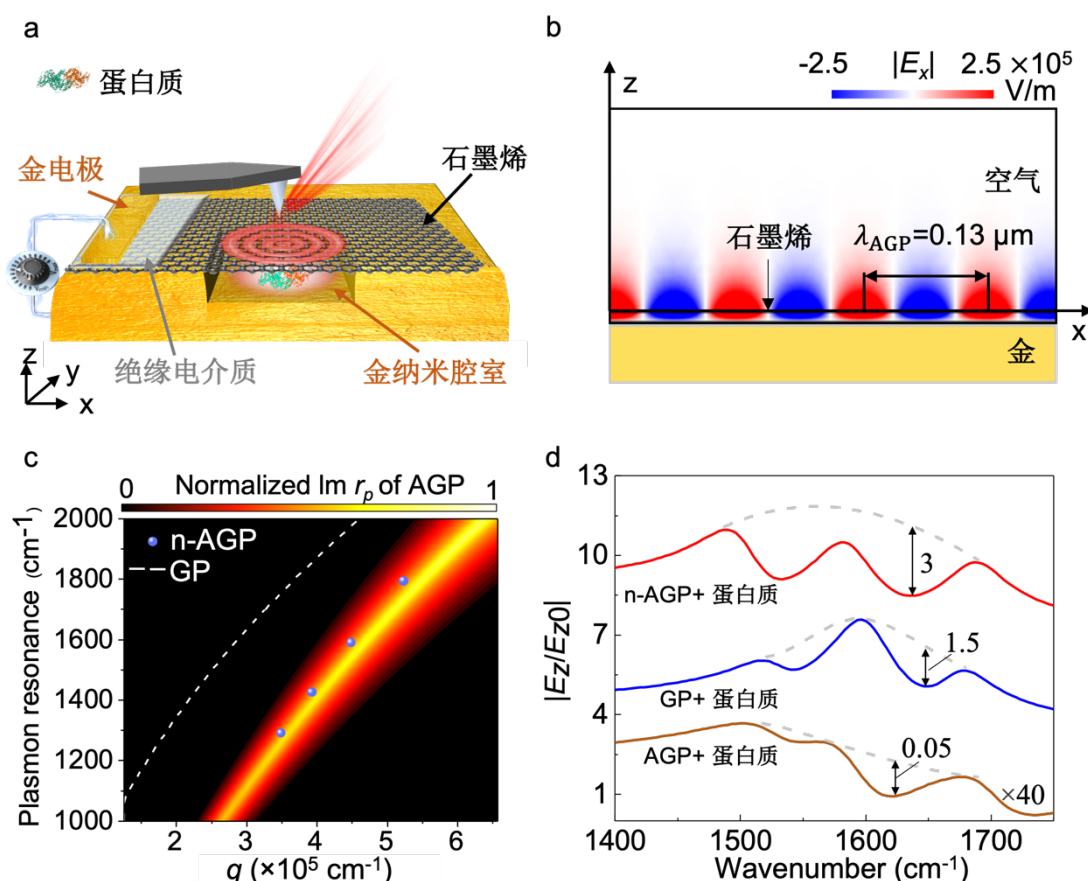


图 1 基于石墨烯/金纳米腔室的 n-AGP (a) 石墨烯/金纳米腔室结构示意图;

(b) 共振频率为 1600 cm^{-1} 时, AGP 沿 x 轴的的电场强度分布图 (E_x); (c) n-

AGP、GP 和 AGP 的色散关系. 白色虚线是 GP 的色散关系; 蓝色的点是从不同金纳腔宽度的归一化电场强度谱提取的 n-AGP 色散散点; 伪彩图通过提取石墨烯/10 nm 空气间隙/金结构的归一化 $\text{Im } r_p$ (r_p 为菲涅耳反射系数) 获得, 展示了

AGP 的色散关系; (d) n-AGP、GP 和 AGP 与蛋白质振动模式耦合的归一化电场

强度谱. AGP 与蛋白质振动模式耦合的归一化电场强度谱线放大 40 倍. 灰色虚

线代表基线. 黑色箭头代表在酰胺 I 带处由于法诺共振现象造成的谱线凹陷最深

处. 凹陷深度分别为 3 (n-AGP+ 蛋白质)、1.5 (GP+ 蛋白质) 和 0.05 (AGP+

蛋白质). 蛋白质宽度为 60 nm、高度为 10 nm. 计算模型中设置空气间隙为 10

nm.

Fig.1. n-AGP based on graphene/ gold nanocavity: (a) Schematic diagram of graphene/gold nanocavity; (b) Electric-field distribution of AGP at a resonance frequency of 1600 cm^{-1} . (c) Dispersion of n-AGP, GP, and AGP. The white dashed line represents the dispersion of GP; the blue dots are n-AGP dispersion scatter points extracted from normalized electric-field spectra of different nanocavity widths; the false-color background is obtained by the normalized $\text{Im } r_p$ of graphene/ 10 nm air gap/ gold structure, demonstrating the dispersion relationship of AGP (r_p is the Fresnel reflection coefficient); (d) Normalized electric-field spectra of n-AGP, GP and AGP coupled with proteins. The normalized electric-field spectra of AGP-protein coupling is amplified by 40 times. The gray dashed line represents the baseline. The black arrow represents the deepest spectral line depression caused by the Fano resonance phenomenon in the Amide I region. The depth of the depression is 3 (n-AGP+ protein), 1.5 (GP+ protein), and 0.05 (AGP + protein), respectively The protein has a width of 60 nm and a height of 10 nm. The thickness of air gap is 10 nm in the calculation model.

我们使用二维边界传输模型来计算 AGP 的电磁场分布. 为了测量 AGP 的波长, 提取了 AGP 沿 x 轴方向传播的归一化电场分布分量 $|E_x|$, 如图 1b 所示. 作为对比, 我们还展示了 GP 传播的 $|E_x|$, 如图 S2 所示. 由于没有金的存在, GP 的电场分布在两侧表现出垂直对称性, 而 AGP 的电场高度局域并聚焦在石墨烯和金之间的纳米间隙中. 值得注意的是, AGP 的波长 $\lambda_{\text{AGP}} = 0.13\text{ }\mu\text{m}$, 而 GP 的波长 $\lambda_{\text{GP}} = 0.21\text{ }\mu\text{m}$. 说明 AGP 的波长压缩能力 ($\lambda_0/\lambda_{\text{AGP}} = 48$) 比 GP 的波长压缩能力更强 ($\lambda_0/\lambda_{\text{GP}} = 30$). 因此相比于 GP, AGP 可以更有效地提高光与物质相互作用

的能力. 通过计算石墨烯/金纳米腔室结构的电场分布, 发现 n-AGP 具有极小的模式体积. 根据模式体积计算公式^[34, 36]:

$$V_{\text{n-AGP}} = \lambda_{\text{n-AGP}}^2 \times d \quad (3)$$

其中 $\lambda_{\text{n-AGP}}$ 为 AGP 的波长, $d = 10 \text{ nm}$ (金纳米腔室的深度). 当 $\lambda_0 = 6.25 \mu\text{m}$ 时, $\lambda_{\text{n-AGP}} = 0.13 \mu\text{m}$, 得出石墨烯/金纳米腔室的模式体积 $V_{\text{n-AGP}} = 0.000169 \mu\text{m}^3$, 模式体积比 $V_{\text{n-AGP}}/V_0 \approx 6.9 \times 10^{-7}$ (自由空间下的模式体积为 $V_0 = \lambda_0^3$).

为了评估纳米腔室两侧金边界对 AGP 色散的影响, 我们通过提取不同纳米腔室宽度的归一化电场强度谱, 绘制了 n-AGP 的色散散点分布, 并将其与石墨烯/10 nm 空气间隙/金结构中 AGP 和石墨烯中的 GP 的色散关系作比较. AGP 和 GP 的色散是通过计算菲涅耳反射系数 $r_p(q, \omega)$ 获得, 具体如注释 1 和图 S3 所示. 由于金纳米腔室的边界反射导致的 AGP 干涉, 电场 E_x 最大值分布在纳米腔室两侧 (图 S4), 因此 n-AGP 的波长 ($\lambda_{\text{n-AGP}}$) 等效为腔体宽度的两倍. 如图 1c 所示, n-AGP 与 AGP 的色散基本一致, 且斜率小于 GP 的色散. 这说明金纳米腔室的引入可以兼顾 AGP 的高波长压缩能力.

我们计算了石墨烯/金纳米腔室结构的电场强度分布图 ($|E_{\text{norm}}|$). 由于金表面的高电子密度, 电磁波可以在金纳米腔室边界发生反射并在纳米腔室中被局域共振增强, 如图 S5a 所示. 同时, 通过比较没有金纳米腔室结构 (石墨烯/10 nm 空气间隙/金结构) 时激发的 AGP 电场, 如图 S5b 所示, 我们发现由于缺少金纳米腔室两侧的电场反射增强, 该结构的电场强度明显下降. 我们从石墨烯正下方 5 nm 处提取石墨烯/金纳米腔室中心的归一化电场强度谱, 与没有增强结构相比, 在谐振频率处 (1800 cm^{-1}), 腔内电场强度提高约 50 倍 (如图 S6). 我们还对比了 n-AGP 与 GP 和 AGP 的电场增强倍数. 如图 S6 所示, 在相近的谐振频率处, GP

(谐振频率为 1770 cm^{-1}) 和 AGP (谐振频率为 1843 cm^{-1}) 的电场增强倍数分别约为 3 倍和 2 倍, 低于 n-AGP 的电场增强倍数. 这说明了 n-AGP 具有优异的电场增强能力. 由于分子振动信号与其所处位置的电磁场强度的平方成正比^[48,49], 因此高的电磁场强度有利于提高分子探测灵敏度. 通过放置蛋白质薄膜 (宽度为 60 nm, 高度为 10 nm), 我们验证这三种不同等离激元模式对蛋白质的探测灵敏度. 如图 1d 所示, 从石墨烯上方 15 nm 处提取归一化电场强度谱, 我们计算了等离激元模式与蛋白质分子振动模式法诺共振引起的谱线凹陷深度. 如图 1d 中的黑色箭头所示, 我们通过比较谱线的凹陷深度来评估每一种结构对蛋白质的探测灵敏度. 与蛋白质的归一化电场强度谱相比 (图 S7a), n-AGP 可以有效放大蛋白质的 nano-IR 信号. 由于 AGP 的电场增强倍数比 GP、n-AGP 低一个数量级, 导致其归一化电场强度谱线难以在同一坐标轴中与 GP、n-AGP 比较. 为了让谱线特征更清晰, 我们将 AGP 与蛋白质振动模式耦合后的归一化电场强度谱线放大 40 倍 (标记为 $\times 40$). 值得注意的是, 当金基底上存在纳米腔室结构时, n-AGP 对蛋白质酰胺 I 带的探测灵敏度比 AGP 的探测灵敏度提高了约 60 倍. 这充分说明了金纳米腔室结构在保证 AGP 的高波长压缩能力的同时可以进一步聚焦光场.

3.2 金纳米腔室尺寸对 n-AGP 性能的影响

通过改变金纳米腔室的结构参数可以有效调谐 n-AGP 的响应频率, 实现宽频段的增强 nano-IR 探测. 首先, 如图 2a 所示, 计算了当金纳米腔室的深度分别为 10 nm、14 nm、18 nm 和 22 nm 时的归一化电场强度谱. 结果表明, 随着腔深度的增加, n-AGP 的电场增强提高, 且共振频率逐渐蓝移 (从 1793 cm^{-1} 移到 2124 cm^{-1}). 如章节 3.1 所示, n-AGP 和 AGP 色散曲线基本一致. 因此为了简化模型计算资源, 我们使用 AGP 的色散说明腔深度的影响. 随着石墨烯/金基底之间的空

气间隙增大 (即腔深度增加), 引起 AGP 波长压缩变弱 (如图 S8). 其次, 我们研究了金纳米腔室的宽度对 n-AGP 归一化电场强度谱的影响. 如图 2b 所示, 随着金纳米腔室的宽度增加, n-AGP 的共振频率红移 (从 1793 cm^{-1} 移到 1290 cm^{-1}), 同时电场增强强度下降. 原因可能是由于金纳米腔室边界对腔内谐振电场具有反射增强的效果.

此外, 本文还研究了金纳米腔室底部的粗糙度 (Ra) 对于 n-AGP 电场增强的影响. 如图 2c 所示, 随着 Ra 从 0 nm 增加到 7.5 nm , n-AGP 的共振频率蓝移 (从 1793 cm^{-1} 移到 1861 cm^{-1}), 电场增强增加. 这是由于粗糙度的增加导致纳米腔的有效深度增加^[50]. 调整金纳米腔室的结构参数, 包括增加腔深度、缩小宽度以及提高 Ra, 可以有效调控 n-AGP 的共振频率蓝移, 使其满足不同分子振动模式的增强探测需求.

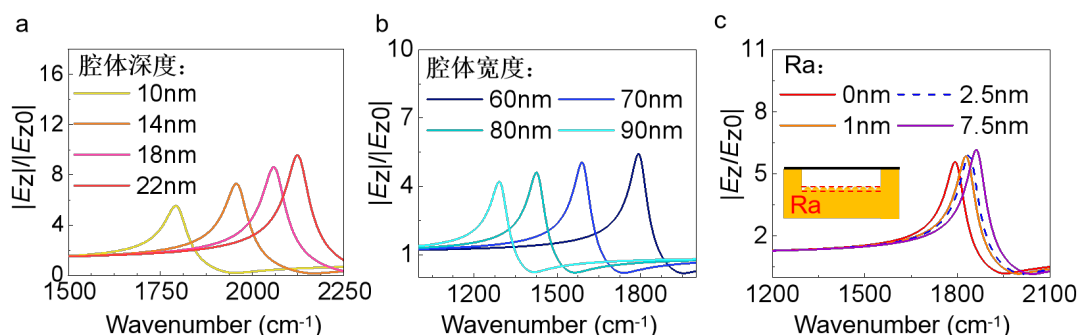


图 2 金纳米腔室的不同结构参数对 n-AGP 共振频率的影响 (a) 对腔体深度的依赖性; (b) 对腔体宽度的依赖性; (c) 对腔体下表面粗糙度 (Ra) 的依赖性, Ra 为算数平均粗糙度. 在图(a)、(b)和(c)的模拟计算中, 石墨烯费米能级被设置为 0.5 eV .

Fig. 2. The influence of different structural parameters of gold nanocavity on n-AGP resonance frequency: The influence of (a) cavity depth; (b) width; (c) surface roughness (Ra) on normalized electric-field spectroscopy. Ra is average roughness. In

figures (a); (b); and (c), the Fermi level of graphene is 0.5 eV.

3.3 石墨烯费米能级调控 n-AGP

利用微纳加工技术, 可以改变金纳米腔室的结构参数, 但是受加工精度以及石墨烯/金纳米腔室结构制备完成后难以调整的影响, 限制了单个器件的 n-AGP 响应频段. 根据石墨烯等离激元的色散关系^[51]:

$$\omega_p^{\text{Graphene}} = \sqrt{\frac{e^2 |E_F| k}{2\pi \hbar^2 \epsilon_0 \epsilon_r}} \quad (4)$$

可知, 石墨烯的结构和尺寸 (k)、石墨烯所在的介电环境 (ϵ_r)、和石墨烯费米能级 (E_F) 都会影响 n-AGP 的共振频率. 在不改变石墨烯/金纳米腔室结构参数的情况下, 通过化学掺杂或电学掺杂改变石墨烯费米能级, 可以实现 n-AGP 共振频率的动态调控, 保证 n-AGP 的低损耗和高灵敏探测. 例如, 在石墨烯表面转移或沉积绝缘电介质层 (例如氮化硼、氧化铝) 和金电极可以实现顶栅调控石墨烯的 E_F .

当金纳米腔室结构尺寸被固定时 (腔深度为 10 nm, 宽度为 60 nm, Ra 为 0 nm), 我们调控石墨烯 E_F . 如图 3a 所示, 随着 E_F 由 0.3 eV 增加到 0.6 eV, n-AGP 电场增强倍数明显增大, 并且 n-AGP 共振峰从 1355 cm^{-1} 移到 1973 cm^{-1} . 我们使用 AGP 的色散说明费米能级的影响. 根据色散关系可知 (图 3b), E_F 的增加将导致 n-AGP 的波长压缩能力下降, 从而导致谐振频率蓝移. 这些结果表明调节 E_F 能够有效调控 n-AGP 的响应频率, 并且可以实现动态可调, 这无疑降低了对 n-AGP 结构的加工要求, 扩大了对待测分子的检测范围.

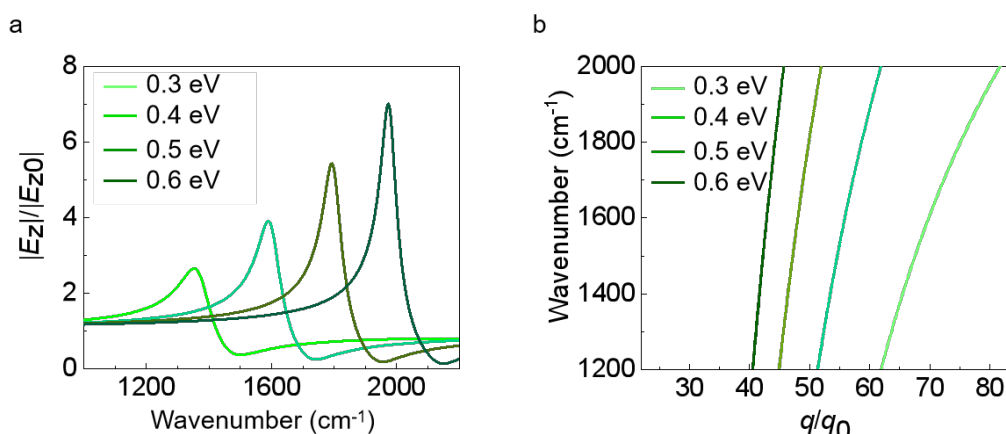


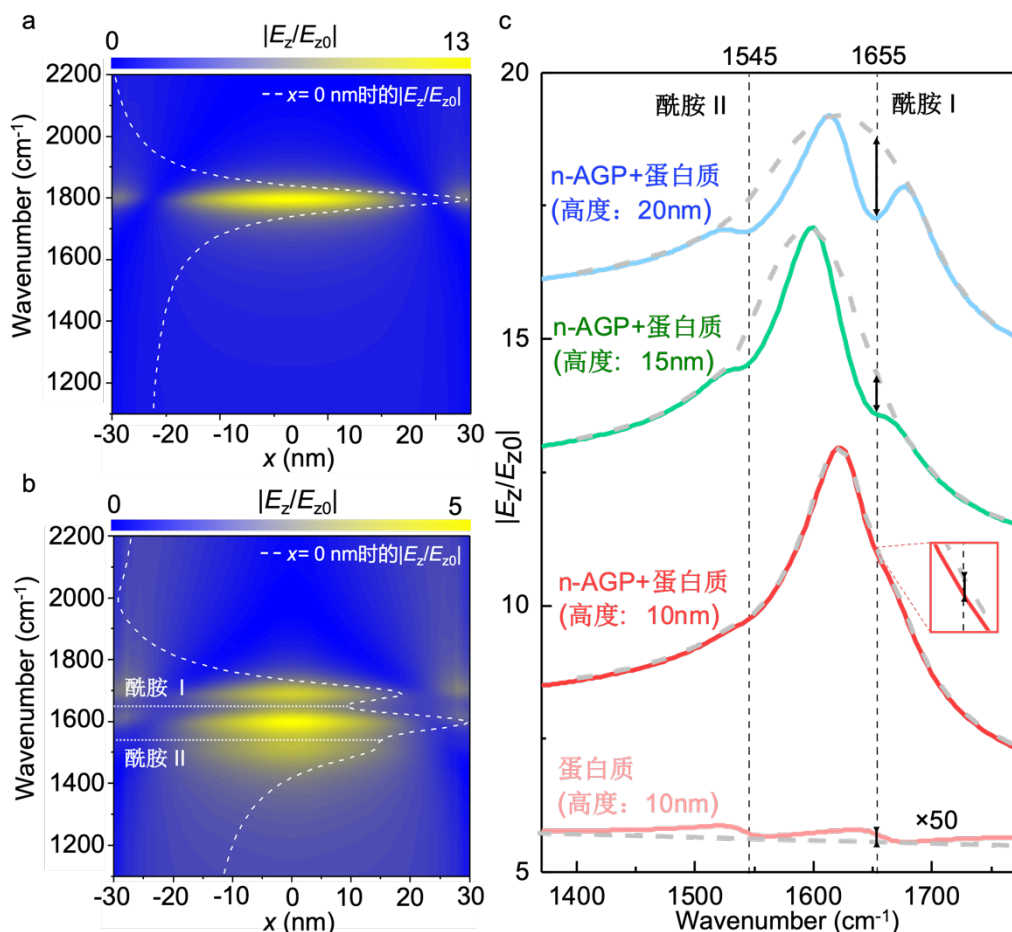
图 3 石墨烯费米能级对 n-AGP 的影响 (a) 归一化电场强度谱对石墨烯费米能级的依赖性, 模拟中设置的金纳米腔室深度为 10 nm, 宽度为 60 nm. (b) 不同石墨烯费米能级下计算的 AGP 色散关系, 空气间隙为 10 nm.

Fig. 3. The effect of graphene Fermi level on n-AGP: (a) The dependence of normalized electric-field spectra on graphene Fermi level. The depth of the gold nanocavity is 10 nm and the width is 60 nm in the simulation. (b) The dispersion relationship of AGP corresponding to different graphene Fermi levels. The thickness of air gap is 10 nm.

3.4 n-AGP 的增强 nano-IR 探测应用

蛋白质的酰胺键 H-N-C=O 通常在红外频段有特征红外吸收信号: 振动频率范围分别为 1600-1700 cm⁻¹ 的酰胺 I 带和 1500-1600 cm⁻¹ 的酰胺 II 带^[52], 其中酰胺 I 带包含蛋白质中二级结构的信息^[53-55]. 因此利用红外光谱研究蛋白质在生物医学领域^[56-58], 尤其对疾病监测^[59]、生命过程研究^[60-62]至关重要. 例如, 许多疾病, 包括癌症和神经退行性疾病 (如阿尔兹海默症), 在其早期阶段就会产生痕量的标志性蛋白质, 实现对这些蛋白质的高灵敏检测有利于疾病的早期诊断, 从而提高治疗的成功率^[63-65]. n-AGP 的高波长压缩和电场增强可以有效提高红外光与物质相互作用, 实现增强的 nano-IR 探测. 为了研究 n-AGP 增强 nano-IR 的蛋

246 白质检测，在模型设置中，我们将不同尺寸的蛋白质颗粒（宽度分别为 20 nm、
247 15 nm 和 10 nm，高度为 10 nm）放入到石墨烯/金纳米腔室结构中（腔宽度为
248 60nm，腔深度与蛋白质高度相同）。



249
250 图 4 n-AGP 增强 nano- IR 在蛋白质检测中的应用 (a) n-AGP 场增强依赖频
251 率和腔内位置变化的三维图. 白色虚线代表当 $x = 0$ nm 时，n-AGP 的归一化电
252 场强度谱. 金纳米腔室宽度为 60 nm. (b) n-AGP 场增强依赖频率和腔内位置变化
253 的三维图. 白色虚线代表当 $x = 0$ nm 时，n-AGP 的归一化电场强度谱. 蛋白质
254 的宽度为 10 nm，高度为 10 nm. 蛋白质分子的酰胺 I 带对应的频率为 1650 cm^{-1} ，
255 酰胺 II 带对应的频率为 1532 cm^{-1} . (c) 不同尺寸蛋白质与 n-AGP 耦合的归一
256 化电场强度谱. 蛋白质高度为 20 nm (蓝色曲线)、15 nm (绿色曲线)、10 nm (红

色曲线). 蛋白质高度为 10 nm 时, 无增强 nano-IR 结构的蛋白质的归一化电场
强度谱 (浅红色曲线, 放大 50 倍). 蛋白质的宽度为 10 nm. 灰色虚线代表基
线, 黑色箭头代表由于法诺共振现象造成的谱线凹陷深度. 蛋白质高度为 20
nm、15 nm、10 nm 时, 谱线凹陷深度分别为 1.48、0.74、0.06. 在模拟中, 高
度为 10 nm 的蛋白质在 1655 cm^{-1} 处的谐振强度为 0.004.

Fig. 4. Application of n-AGP-enhanced nano-IR in protein detection: (a) Three-
dimensional diagram showing the dependency of n-AGP field enhancement on
frequency and position. The white dashed line represents the normalized electric-field
spectra of n-AGP extracted when $x = 0\text{ nm}$; The width of the gold nanocavity is 60
nm. (b) Three-dimensional diagram showing the dependency of n-AGP field
enhancement on frequency and position. The white dashed line represents the
normalized electric-field spectra of n-AGP extracted when $x = 0\text{ nm}$; The protein has a
length of 10 nm and a height of 10 nm; The frequency corresponding to the amide I
band of protein molecules is 1650 cm^{-1} , and the frequency corresponding to the amide
II band is 1532 cm^{-1} . (c) Normalized electric-field spectra of proteins with different
sizes coupled with n-AGP. Normalized electric-field spectra of proteins with height of
20 nm (blue curve), 15 nm (green curve), and 10 nm (red curve) at the center of the
graphene/gold nanocavity enhanced structure. When the protein height is 10 nm, there
is no enhanced nano-IR structure and the normalized electric-field spectrum (light red
curve) is amplified 50 times. The length of the simulated protein is 10 nm. The gray
dashed line represents the baseline, and the black arrow represents the depth of
spectral line depression caused by the Fano resonance phenomenon. When the protein

height is 20 nm, 15 nm, and 10 nm, the depth of spectral line depression is 1.48, 0.74, and 0.06, respectively. The resonance intensity of the simulated protein with a height of 10 nm at 1655 cm^{-1} is 0.004.

我们首先在石墨烯表面沿 x 轴方向进行扫描, 模拟得到不同位置的近场光学响应图像. 从图 4a 和 4b 中的电场强度分布图可以观察到, 当在石墨烯下方加入蛋白质后, 由于介电环境发生变化, n-AGP 共振峰红移至蛋白质酰胺带附近. 蛋白质分子振动模式与 n-AGP 模式发生耦合, 两者交换能量, 导致 n-AGP 在蛋白质酰胺 I 带和酰胺 II 带区域有着明显的电场强度降低 (当 $x = 0\text{ nm}$ 时, 1650 cm^{-1} 和 1532 cm^{-1} 处电场强度降低). 我们从石墨烯上方 15 nm 处提取电场的 z 分量 (即 $|E_z|$ 的值), 然后计算归一化电场强度谱. 图 4c 中展示的归一化电场强度谱表明, 具有不同尺寸的蛋白质颗粒在光谱上表现出了不同的凹陷深度. 具体来说, 由于高度为 20 nm、15 nm 的蛋白质存在, n-AGP 共振峰的强度分别下降了 1.74 和 0.78. 为了进一步探究该结构的检测极限, 我们模拟了单个蛋白质颗粒 (高度为 10 nm) 时的归一化电场强度谱 (图 4c 中的红色曲线). 结果显示, 在酰胺 I 带和酰胺 II 带区域仍然观察到了微弱的凹陷峰, 酰胺 I 带凹陷深度为 0.06, 比没有增强的单个蛋白质颗粒电场强度 (0.004) 提高了 15 倍. 这证明了石墨烯/金纳米腔室结构能够有效提高 nano-IR 检测单个蛋白质颗粒的灵敏度.

4 结 论

总体而言, 本研究理论提出了一种基于可调谐 n-AGP 的增强 nano-IR 结构. 通过改变石墨烯费米能级和金纳米腔室结构参数, 激发了可动态调控 (1290-2124 cm^{-1})、超小模式体积 ($V_{\text{n-AGP}} \approx 10^{-7} \lambda_0^3$, $\lambda_0 = 6.25\text{ }\mu\text{m}$) 和电场增强 (腔内电场增强约 50 倍) 的 n-AGP. 基于石墨烯/金纳米腔室结构激发的 n-AGP, 不仅可

以避免微纳加工引入的石墨烯材料和结构损耗,而且极大提高了红外光与物质的相互作用.相比于AGP,n-AGP可将nano-IR的蛋白质检测灵敏度提升约60倍,实现单个蛋白质颗粒的指纹识别.这一方法有望为纳米尺度下的材料表征和单分子探测提供重要的检测平台.这种基于n-AGP的增强结构,在纳米红外技术领域展现出了广泛的应用潜力,为单分子层面上的生物和化学过程的研究提供了坚实的基础.

参考文献

- [1] Yao Z, Xu S, Hu D, Chen X, Dai Q, Liu M 2020 *Adv. Opt. Mater.* **8** 1901042
- [2] Chen X, Hu D, Mescall R, You G, Basov D N, Dai Q, Liu M 2019 *Adv. Mater.* **31** 1804774
- [3] Lahiri B, Holland G, Centrone A 2013 *Small* **9** 439
- [4] Centrone A 2015 *Annu. Rev. Anal. Chem.* **8** 101
- [5] Katzenmeyer A M, Holland G, Kjoller K, Centrone A 2015 *Anal. Chem.* **87** 3154
- [6] Dazzi A, Glotin F, Carminati R 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 124519
- [7] Schwartz J J, Jakob D S, Centrone A 2022 *Chem. Soc. Rev.* **51** 5248
- [8] Wang L, Wang H, Xu X G 2022 *Chem. Soc. Rev.* **51** 5268
- [9] Wang L, Wang H, Wagner M, Yan Y, Jakob D S, Xu X G 2017 *Sci. Adv.* **3** e1700255
- [10] Wang H, Gonzalez-Fialkowski J M, Li W, Xie Q, Yu Y, Xu X G 2021 *Anal. Chem.* **93** 3567
- [11] Davies-Jones J A, Davies P R 2022 *Mater. Chem. Front.* **6** 1552
- [12] Rajapaksa I, Uenal K, Wickramasinghe H K 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97**, 073121

323 [13]Jahng J, Fishman D A, Park S, Nowak D B, Morrison W A, Wickramasinghe H K,
324 Potma E O 2015 *Acc. Chem. Res.* **48**, 2671

325 [14]Xue M, Ye S, Ma X, Ye F, Wang C, Zhu L, Yang Y, Chen J 2022 *J. Am. Chem. Soc.*
326 **144** 20278

327 [15]Gamage S, Howard M, Makita H, Cross B, Hastings G, Luo M, Abate Y 2018 *PLoS*
328 *One* **13** e0199112

329 [16]Kim S Y, Khanal D, Kalionis B, Chrzanowski W 2019 *Nat. Protoc.* **14** 576

330 [17]Goikoetxea M, Amenabar I, Chimenti S, Paulis M, Leiza J R, Hillenbrand R 2021
331 *Macromolecules* **54** 995

332 [18]Tri P N, Prud'homme R E 2018 *Macromolecules* **51** 181

333 [19]Morsch S, Liu Y, Lyon S B, Gibbon S R 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 959

334 [20]Yang J, Hatcherian J, Hackley P C, Pomerantz A E 2017 *Nat. Commun.* **8** 2179

335 [21]Hassenkam T, Andersson M P, Dalby K N, Mackenzie D M A, Rosing M T 2017
336 *Nature* **548** 78

337 [22]Kebukawa Y, Kobayashi H, Urayama N, Baden N, Kondo M, Zolensky M E,
338 Kobayashi K 2019 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **116** 753

339 [23]Nishida J, Otomo A, Koitaya T, Shiotari A, Minato T, Iino R, Kumagai T 2024
340 *Nano Lett.* **24** 836

341 [24]Tang F, Bao P, Su Z 2016 *Anal. Chem.* **88** 4926

342 [25]Patabendigedara S, Nowak D, Nancarrow M J B, Clark S M 2021 *Rev. Sci. Instrum.*
343 **92** 023103

344 [26]Yang X, Sun Z, Low T, Hu H, Guo X, Garcia de Abajo F J, Avouris P, Dai Q 2018

345 *Adv. Mater.* **30** e1704896

346 [27]Hu H, Yang X, Zhai F, Hu D, Liu R, Liu K, Sun Z, Dai Q 2016 *Nat. Commun.* **7**

347 12334

348 [28]Wu C, Guo X, Duan Y, Lyu W, Hu H, Hu D, Chen K, Sun Z, Gao T, Yang X, Dai

349 Q 2022 *Adv. Mater.* **34** 2110525

350 [29]Rodrigo D, Limaj O, Janner D, Etezadi D, García de Abajo F J, Pruneri V, Altug H

351 2015 *Science* **349** 165

352 [30]Hu H, Yang X, Guo X, Khaliji K, Biswas S R, García de Abajo F J, Low T, Sun Z,

353 Dai Q 2019 *Nat. Commun.* **10** 1131

354 [31] Bareza N, Jr., Gopalan K K, Alani R, Paulillo B, Pruneri V 2020 *ACS Photonics* **7**

355 879

356 [32]Alonso-González P, Nikitin A Y, Gao Y, Woessner A, Lundeborg M B, Principi A,

357 Forcellini N, Yan W, Vélez S, Huber A J, Watanabe K, Taniguchi T, Casanova F, Hueso

358 L E, Polini M, Hone J, Koppens F H L, Hillenbrand R 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 31

359 [33]Menabde S G, Lee I-H, Lee S, Ha H, Heiden J T, Yoo D, Kim T-T, Low T, Lee Y

360 H, Oh S-H, Jang M S 2021 *Nat. Commun.* **12** 938

361 [34]Epstein I, Alcaraz D, Huang Z, Pusapati V-V, Hugonin J-P, Kumar A, Deputy X M,

362 Khodkov T, Rappoport T G, Hong J-Y, Peres N M R, Kong J, Smith D R, Koppens F

363 H L 2020 *Science* **368** 1219

364 [35]Lundeborg M B, Gao Y, Asgari R, Tan C, Van Duppen B, Autore M, Alonso-

365 González P, Woessner A, Watanabe K, Taniguchi T, Hillenbrand R, Hone J, Polini M,

366 Koppens F H L 2017 *Science* **357** 187

367 [36] Alcaraz Iranzo D, Nanot S, Dias E J C, Epstein I, Peng C, Efetov D K, Lundeberg
368 M B, Parret R, Osmond J, Hong J-Y, Kong J, Englund D R, Peres N M R, Koppens F
369 H L 2018 *Science* **360** 291

370 [37] Chen S, Autore M, Li J, Li P, Alonso-Gonzalez P, Yang Z, Martin-Moreno L,
371 Hillenbrand R, Nikitin A Y 2017 *ACS Photonics* **4** 3089

372 [38] Olmon R L, Raschke M B 2012 *Nanotechnology* **23** 444001

373 [39] Low T, Avouris P 2014 *ACS Nano* **8** 1086

374 [40] Adato R, Altug H 2013 *Nat. Commun.* **4** 2154

375 [41] Du X, Skachko I, Barker A, Andrei E Y 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 491

376 [42] Rickhaus P, Maurand R, Liu M-H, Weiss M, Richter K, Schönenberger C 2013 *Nat.*
377 *Commun.* **4** 2342

378 [43] Dorgan V E, Behnam A, Conley H J, Bolotin K I, Pop E 2013 *Nano Lett.* **13** 4581

379 [44] Hu H, Yu R, Teng H, Hu D, Chen N, Qu Y, Yang X, Chen X, McLeod A S, Alonso-
380 González P, Guo X, Li C, Yao Z, Li Z, Chen J, Sun Z, Liu M, García de Abajo F J, Dai
381 Q 2022 *Nat. Commun.* **13** 1465

382 [45] Lu Y-H, Morales C, Zhao X, van Spronsen M A, Baskin A, Prendergast D, Yang P,
383 Bechtel H A, Barnard E S, Ogletree D F, Altoe V, Soriano L, Schwartzberg A M,
384 Salmeron M 2020 *Nano Lett.* **20** 6364

385 [46] Farmer D B, Rodrigo D, Low T, Avouris P 2015 *Nano Lett.* **15** 2582

386 [47] Zhuang B, Li S, Li S, Yin J 2021 *Carbon* **173** 609

387 [48] Dregely D, Neubrech F, Duan H, Vogelgesang R, Giessen H 2013 *Nat. Commun.*
388 **4** 2237

389 [49]Kawata S 2001 *Near-field optics and surface plasmon polaritons* (Vol. 81)
390 (Springer Science & Business Media) p163

391 [50]Miao X, Luk T S, Liu P Q 2022 *Adv. Mater.* **34** 2107950

392 [51]Guo Q, Li C, Deng B, Yuan S, Guinea F, Xia F 2017 *ACS Photonics* **4** 2989

393 [52]Schwaighofer A, Montemurro M, Freitag S, Kristament C, Culzoni M J, Lendl B
394 2018 *Anal. Chem.* **90** 7072

395 [53]Jahng J, Fishman D A, Park S, Nowak D B, Morrison W A, Wickramasinghe H K,
396 Potma E O 2015 *Acc. Chem. Res.* **48** 2671

397 [54]Kavungal D, Magalhães P, Kumar S T, Kolla R, Lashuel H A, Altug H 2023 *Sci.*
398 *Adv.* **9** eadg9644

399 [55]López-Lorente Á I, Mizaikoff B 2016 *Anal. Bioanal. Chem.* **408** 2875

400 [56]Zhang W, Chen L, Chen J, Wang L, Gui X, Ran J, Xu G, Zhao H, Zeng M, Ji J,
401 Qian L, Zhou J, Ouyang H, Zou X 2017 *Adv. Healthcare Mater.* **6** 1700121

402 [57]Hoarau M, Badieyan S, Marsh E N G 2017 *Org. Biomol. Chem.* **15** 9539

403 [58]Talari A C S, Martinez M A G, Movasaghi Z, Rehman S, Rehman I U 2017 *Appl.*
404 *Spectrosc. Rev.* **52** 456

405 [59]Araki K, Yagi N, Ikemoto Y, Yagi H, Choong C-J, Hayakawa H, Beck G, Sumi H,
406 Fujimura H, Moriwaki T, Nagai Y, Goto Y, Mochizuki H 2015 *Sci. Rep.* **5** 17625

407 [60]Nabers A, Ollesch J, Schartner J, Kötting C, Genius J, Haußmann U, Klafki H,
408 Wiltfang J, Gerwert K 2016 *J. Biophotonics* **9** 224

409 [61]Nabers A, Ollesch J, Schartner J, Kötting C, Genius J, Hafermann H, Klafki H,
410 Gerwert K, Wiltfang J 2016 *Anal. Chem.* **88** 2755

- 411 [62]Lashuel H A, Overk C R, Oueslati A, Masliah E 2013 *Nat. Rev. Neurosci.* **14** 38
- 412 [63]Conway K A, Lee S-J, Rochet J-C, Ding T T, Williamson R E, Lansbury P T 2000
- 413 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **97** 571
- 414 [64]Hardy J A, Higgins G A 1992 *Science* **256** 184
- 415 [65]Ballatore C, Lee V M Y, Trojanowski J Q 2007 *Nat. Rev. Neurosci.* **8** 663
- 416

Tunable acoustic graphene plasmon enhanced nano-infrared spectroscopy^{*}

Duan Yu^{1) 2)} Dai Xiao-Kang²⁾³⁾ Wu Chen-Chen²⁾³⁾[†] Yang Xiao-Xia²⁾³⁾[‡]

1) (Henan Institute of Advanced Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

2) (CAS Key Laboratory of Nanophotonic Materials and Devices, CAS Key Laboratory of Standardization and Measurement for Nanotechnology, CAS Center for Excellence in Nanoscience, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China)

3) (Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract

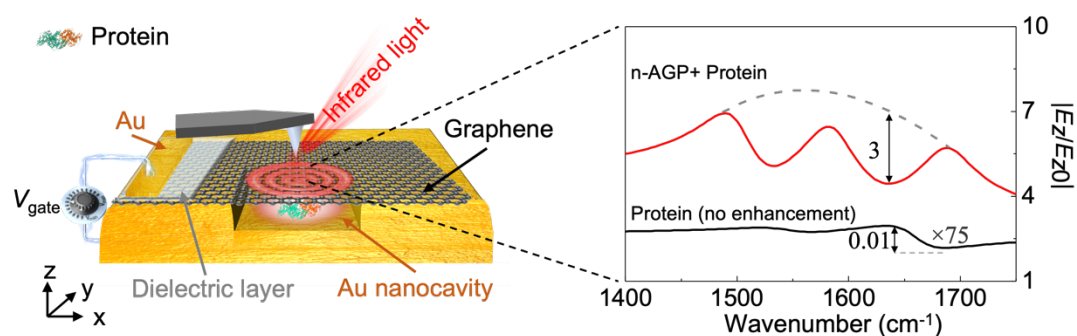
Nano-infrared spectroscopy (nano-IR) technology can surpass the diffraction limit of light, achieving infrared spectroscopic detection with a spatial resolution of ~ 10 nm, which is an important technical means for studying the chemical composition and structure of molecules at the nanoscale. However, the weak infrared absorption signals of nanoscale materials pose a significant challenge due to the large mismatch between their dimensions and the wavelength of infrared light. The infrared absorption signals of molecular vibrational modes are proportional to the square of the electromagnetic field intensity at their location, meaning that higher electromagnetic field intensity can significantly enhance molecular detection sensitivity. Acoustic graphene plasmons (AGP), excited by the interaction between free charges in graphene and image charges in metals, exhibit strong optical field localization and electromagnetic field enhancement. These properties make AGP an effective platform for

enhancing nano-IR detection sensitivity. However, the fabrication of graphene nanostructures often introduces numerous edge defects due to the limitations of nanofabrication techniques, significantly reducing the electromagnetic field enhancement observed in experiments. Here, using finite element simulation, we theoretically propose a tunable enhanced nano-IR detection platform based on nanocavity-acoustic graphene plasmon (n-AGP), utilizing a graphene/air gap/gold nanocavity structure. This platform avoids the need for nanofabrication of graphene, thereby preventing defects and contamination introduced by processes such as electron beam exposure and plasma etching. By plotting the dispersion of n-AGP, we found that n-AGP has a high wavelength compression capability comparable to AGP ($\lambda_0/\lambda_{\text{AGP}} = 48$). Additionally, due to the introduction of the gold nanocavity structure, n-AGP possess an extremely small mode volume ($V_{\text{n-AGP}} \approx 10^{-7}\lambda_0^3$, $\lambda_0 = 6.25 \mu\text{m}$). By calculating the electric field intensity distribution ($|E_{\text{norm}}|$) and the normalized electric field intensity spectrum (i.e., the relationship between frequency and $|E_z|/|E_0|$) of the n-AGP structure, it is evident that due to the high electron density on the gold surface, electromagnetic waves can reflect at the boundaries of the gold nanocavity and be resonantly enhanced within the nanocavity. At the resonant frequency of n-AGP (1800 cm^{-1}), the electric field enhancement within the cavity is about 50 times. In contrast, at similar resonant frequencies, the electric field enhancement factors of Graphene plasmon

(resonant frequency 1770 cm^{-1}) and AGP (resonant frequency 1843 cm^{-1}) are approximately 3 and 2 times, respectively, significantly lower than that of n-AGP. Furthermore, by placing a protein film (60 nm wide and 10 nm high) under the graphene, we calculated the spectral dip depths caused by Fano resonance between n-AGP and AGP with the vibrational modes of protein molecules, thereby validating the enhancement factors of different modes for protein vibrational mode infrared absorption. For the amide I band of proteins, the detection sensitivity of n-AGP is about 60 times higher than that of AGP. Additionally, we discovered that by adjusting the structural parameters of the gold nanocavity, including cavity depth, width, and surface roughness, the response frequency band of n-AGP can be modulated (from 1290 to 2124 cm^{-1}). Specifically, as the cavity depth increases, the electric field enhancement of n-AGP improves, and the wavelength compression capability of n-AGP decreases, causing the resonant frequency to blue-shift (from 1793 cm^{-1} to 2124 cm^{-1}). As the cavity width increases, the resonant frequency of n-AGP red-shift (from 1793 cm^{-1} to 1290 cm^{-1}), and the effectiveness of the gold nanocavity boundary in reflecting the resonant electric field within the cavity diminishes, resulting in a decrease in the electric field enhancement factor. With the gradual increase in the roughness of the gold nanocavity bottom, the effective depth of the gold nanocavity increases, causing a blue shift in the n-AGP resonant frequency (from 1793 cm^{-1} to 1861 cm^{-1}) and an

increase in the electric field enhancement factor. Moreover, by adjusting the Fermi level of graphene (from 0.3 eV to 0.6 eV), we achieved dynamic tuning of n-AGP (from 1355 to 1973 cm^{-1}). As the Fermi level of graphene increases, the wavelength compression capability of n-AGP decreases, resulting in a blue-shift in the resonant frequency. Finally, by optimizing the structural parameters and Fermi level of n-AGP, and placing protein particles of different sizes (20 nm, 15 nm, and 10 nm wide, all 10 nm high) into the graphene/gold nanocavity structure, we verified the protein detection capability of n-AGP-enhanced nano-IR. We found that n-AGP can detect the vibrational fingerprint features of the amide I and amide II bands of a single protein particle (10×10 nm) with a 15-fold increase in sensitivity. This n-AGP-based enhanced structure holds promise for providing an important detection platform for nanoscale material characterization and single-molecule detection, with broad application potential in biomedicine, materials science, and geology.

Keywords: graphene, nanocavity, plasmon, surface enhanced infrared spectroscopy



504 2023YFA1407003), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52022025,
505 51972074), the Chinese Academy of Sciences Project for Young Scientists in Basic Research (Grant
506 No. YSBR-086), Youth Innovation Promotion Association of the Chinese Academy of Sciences.
507 † Corresponding author.E-mail: wucc@nanoctr. cn
508 ‡ Corresponding author.E-mail: yangxx@nanoctr. cn
509 The first author.E-mail: duany2021@nanoctr. cn