arXiv:2302.03838v1 [physics.optics] 8 Feb 2023

电子能量损失谱中的时空光谱度量：用于分辨二聚体等离激元天线中近简并等离激元模式的工具

Michal Hor´ak,[1,*] Andrea Kone˘cn´a,[1] Tom´a˘s ˘Sikola,[1,2] 和 Vlastimil K˘r´apek[1,2,†]

[1] *Central European Institute of Technology, Brno University of Technology, Purkyňova 123, 612 00 Brno, Czech Republic*

[2] *Institute of Physical Engineering, Brno University of Technology, Technická 2, 616 69 Brno, Czech Republic*

（日期：2023年2月9日）

电子能量损失谱（EELS）常用于表征等离激元天线所支持的局域表面等离激元模式。然而，这种技术的能谱分辨率仅属一般，对于能量接近的模式（例如二聚体天线中的耦合模式），往往难以分辨。本文以由两个金圆盘构成的二聚体等离激元天线为案例研究，探讨这一问题。我们分析二聚体的四种近简并耦合等离激元模式：纵向和横向成键及反键偶极模式。采用传统方法时，只考虑在特定位置记录的天线光谱响应，因此无法通过实验利用 EELS 识别这些模式。为此，我们同时利用 EELS 的光谱和空间灵敏度。我们提出了若干可用于分辨这些模式的度量指标。首先，我们利用电动力学模拟验证这些度量指标确实反映了等离激元模式的谱位置。随后，我们将这些度量指标应用于实验数据，证明它们能够分辨上述模式中的三种（横向成键和反键模式仍无法分辨），明确识别这些模式，并确定其能量。由此，时空光谱度量提高了应用于等离激元天线的电子能量损失谱所能提取的信息量。

I. 引言

金属纳米结构（也称为等离激元天线，PAs）中，由金属表面电荷与相关电磁波耦合而产生局域表面等离激元（LSP）。它们表现为等离激元天线光学响应中的宽谱特征，可通过反射和透射光谱、暗场显微术、扫描近场光学显微术或电子束光谱等方法观测。扫描透射电子显微镜（STEM）结合电子能量损失谱（EELS），是一种能够在空间域和光谱域表征LSP的实验技术。 [1]其空间分辨率（优于一纳米）极高，相较于等离激元天线的典型尺寸（数十至数百纳米）以及LSP场的衰减长度（数百纳米）尤为突出。然而，与可见光谱范围内典型局域表面等离激元共振的线宽（约100毫电子伏特）相比，其能谱分辨率（约100毫电子伏特；采用先进仪器时可达约10毫电子伏特 [2]）仍然较低。

在电子能量损失谱（EELS）中，单色化电子束穿过样品。电子以一定概率激发LSP，并损失特征能量。随后，利用能谱仪对透射电子进行表征，并在所关注的光谱区域内评估每个能量处的损失概率。当电子束扫描样品时，损失概率形成一个三维电子能量损失谱数据立方体（也称为EELS谱像），包含两个空间维度和一个光谱维度。需要注意的是，可能有必要将LSP的贡献从总谱中分离出来，因为总谱还包括体材料损耗，以及对零损峰有贡献的（近似）弹性散射电子。在下文提及损失概率时，我们将仅考虑LSP的贡献。

损失概率 $\Gamma(\omega)$ 与频率为 ω 、投影到电子轨迹上的LSP场电场分量直接相关。具体而言， [3]

$$\Gamma(\omega) = \frac{e}{\pi\hbar\omega}\int \mathrm{d}t\,\mathrm{Re}\left\{\exp(-\mathrm{i}\omega t)\mathbf{v}\cdot\mathbf{E}^{\mathrm{ind}}[\mathbf{r}_{\mathrm{e}}(t),\omega]\right\} \quad (1)$$

其中， $\mathbf{E}^{\mathrm{ind}}[\mathbf{r}_{\mathrm{e}}(t)\ \omega]$ 是电子以速度 $\mathbf{v}$ 运动时在电子$\mathbf{r}_{\mathrm{e}}(t)$ 位置产生的场。对于轨迹垂直于样品（沿 z 轴）的电子，与相互作用相关的是场的面外分量（E_z）。在这种情况下，电子轨迹由其 x 和 y 坐标完全描述，损失概率可表示为三维数据立方体$\Gamma(x, y, E)$；为方便起见，场的频率由转移能量 $E = \hbar\omega$ 取代。

损失概率与其他值得关注的量（如（投影）光子态密度 [4, 5]或消光截面）密切相关，尽管这种关系并不总是显而易见。 [6] 为定量重建局域表面等离激元模式的电场，电子束层析成像利用绕样品旋转的电子束来重建电场的空间分布。 [7–9] 最后，借助巴比涅原理，可以探测 LSP 场的磁场分量。 [10, 11]

* michal.horak2@ceitec.vutbr.cz

† vlastimil.krapek@ceitec.vutbr.cz

电子能量损失谱最显著的缺点是能谱分辨率一般，因此难以分辨中心能量彼此接近、在能谱上相互重叠的局域表面等离激元模式。支持此类重叠局域表面等离激元模式的典型系统是由两个相同粒子组成的弱耦合二聚体等离激元天线。当二聚体的组成粒子本身也支持重叠模式时，损失谱会变得更加复杂，圆盘形粒子便是这种情况。圆盘形等离激元天线中的最低阶偶极模式是二重简并的。圆盘对称性降低时（例如，逐渐变形成三角形 [12]或新月形），观察到的模式分裂很好地说明了这种简并性。 [13] 二聚体形成后，两对偶极模式杂化，形成一组新的模式：纵向偶极成键（LDB）、纵向偶极反键（LDA）、横向偶极成键（TDB）和横向偶极反键（TDA）模式。 [11, 14] 图1(c、d、e)以示意图形式展示了这些模式下的电流振荡。由于各圆盘中偶极之间存在相互作用，杂化模式的能量各不相同。由于纵向模式之间的相互作用强于横向模式之间的相互作用，这些模式按能量从低到高的典型排序为：LDB、TDB、TDA 和 LDA。

二聚体等离激元天线因其基础研究价值 [11, 14–19] 以及在传感、 [17] 增强光学响应 [20]或强光物质耦合方面的独特应用 [21] 而受到深入研究。在我们看来，值得重新审视电子能量损失谱分辨二聚体等离激元天线中偶极模式的能力。Song等人 [19]详细研究了两个金圆盘之间的间隙，并系统地改变其大小；研究表明，只有在圆盘强耦合、间隙不超过10纳米时，才能通过实验分辨 LDB 和 LDA 模式。Koh等人 [15] 在一种蝴蝶结形等离激元天线（由三棱柱构成的二聚体）中报告了三个近简并模式，估计棱柱间的间隙约为25纳米。在这种情况下，这些模式无法通过实验分辨，其识别基于模拟，即便如此也更像是示意性的。值得注意的是，他们对模式的术语与我们的不同：他们所称的偶极亮模式、四极暗模式和偶极暗模式，分别对应于我们的 LDB 模式、LD 与 TD 模式的混合，以及 LDA 模式。Bitton等人 [21]报告了一种间隙约为20纳米的银蝴蝶结形等离激元天线，其中 LDB 和 LDA 模式的能量相差0.3电子伏特。在这种情况下，这些模式在实验上较易分辨（蝴蝶结的顶角较小也使 TD 模式移至更高能量），但识别它们仍需借助模拟。这一概述虽不全面，却清楚地表明，目前缺乏一种方法，能够识别近简并的局域表面等离激元模式，并仅凭实验数据确定其能量。

在本文中，我们通过提出几种涵盖三维电子能量损失谱数据立方体空间和谱两个自由度的电子能量损失谱度量指标（该数据立方体包含损失概率，它是样品平面内两个空间坐标和一个谱坐标的函数）。我们以盘状二聚体 PA 为案例，测试这些度量指标在识别偶极模式方面的表现。我们证明，即使间隙尺寸为 30 纳米，仅凭实验数据，这些度量指标也能分辨并识别 LDB、TD（代表未分辨的 TDB 和 TDA）以及 LDA 模式。

II. 方法

等离激元天线的制备

在基底上制备了金盘状二聚体等离激元天线，基底由厚度为30纳米、横向尺寸为250×250 μm^2的氮化硅膜构成。首先，通过磁控溅射沉积了厚度为30纳米的金层。采用的生长工艺可制备大晶粒多晶金层，其局域等离激元共振的品质因数等光学性质与单晶金相当。 [22] 通过在 FEI Helios 双束系统中对金膜进行聚焦离子束铣削（使用能量为30 keV的 Ga^+ 离子）制备二聚体。单个圆盘的直径设为275纳米，二聚体中圆盘之间的边缘间距设为30纳米。二聚体与无金属方形区域边界的距离至少为500纳米，足以避免二聚体之间或二聚体与周围金属框架之间发生相互作用。 [13] 图4(a)展示了二聚体的环形暗场扫描透射电子显微镜图像。

进行电子能量损失谱测量前，样品在氩氧等离子清洗机中清洗了 20 秒，以防止碳污染。 [23]

电子能量损失谱

电子能量损失谱测量在一台配备 GIF Quantum 能谱仪的 FEI Titan 扫描透射电子显微镜上进行。显微镜以 120 千伏电压运行，采用扫描单色模式，会聚半角设为 10 毫弧度，收集半角设为 11.4 毫弧度。这些设置针对 PA 的电子能量损失谱表征进行了优化。 [24] 能谱仪的色散设为每通道 0.01 电子伏特，测得零损失峰的半高全宽为 0.10 至 0.12 电子伏特。探针电流调节至约 100 皮安。每条谱的采集时间设为 0.5 毫秒，以充分利用能谱仪中 CCD 相机的强度范围并避免过曝。电子能量损失谱数据立方体的空间分辨率由像素

尺寸决定，设为 5 纳米。这样的设置使得在合理的时间内，能够在电子束稳定的情况下采集一个电子能量损失谱数据立方体。

CCD记录的含有电子计数的原始数据，应除以入射到样品上的电子总数，并考虑探测器的灵敏度，以获得损失概率。由于这种方法并不实用，我们改用零损峰的电子计数（能量积分窗口从 -1 电子伏特到 $+1$ 电子伏特）来表示电子总数。随后逐像素进行除法，即针对电子束的每个位置分别计算。这样便可得到与每个通道的损失概率成正比的量，再将其除以通道的能量间隔（0.01 eV），即可得到通常以每电子伏特表示的损失概率。

后续处理取决于 EELS数据立方体的用途。对于 EEL图 [图 3] 和度量指标[图 5 和 6]，我们对目标能量附近 0.1 eV 能量窗口内的数据进行积分，以抑制噪声。零损峰和背景均未扣除。我们假定二者在映射区域内均为常数：零损峰因归一化而保持恒定，背景则因膜的均匀性而保持恒定。EEL谱 [图 2] 对数十个像素进行积分，以降低噪声。接着，扣除实验测得的背景（包括零损峰），以获得 LSP 的纯贡献。背景是在电子束照射远离任何等离激元天线的裸膜时测得的。

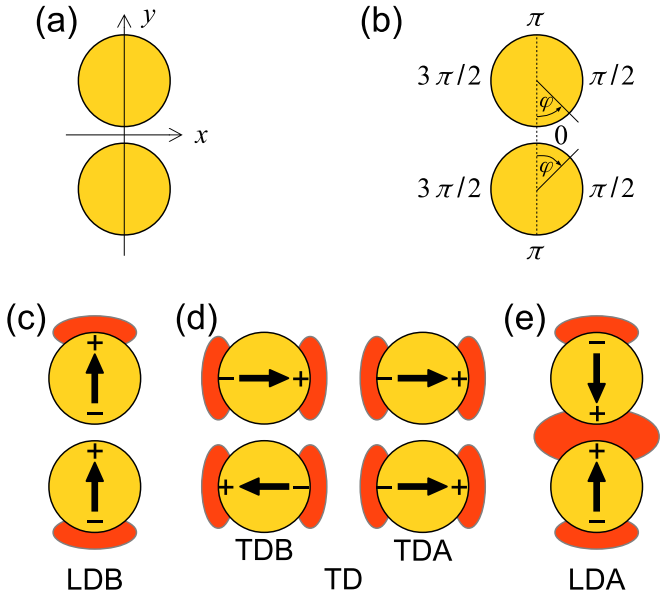

图1。（a、b）定义时空光谱度量时所用的笛卡尔坐标（a）和角坐标（b）。（c、d、e）分别为（c）纵向偶极成键（LDB）、（d）横向偶极模式（TD）和（e）纵向偶极反键（LDA）模态的示意图。箭头表示电荷振荡，$+$ 和 $-$ 符号表示电荷积聚区域，红色斑块表示相应模态下损失概率显著的区域。

电磁模拟

使用软件包 MNPBEM，通过边界元法（BEM）计算电子能量损失谱。 [25, 26]在所有模拟中，二聚体均由两个高30纳米的金圆盘构成，并置于一层厚30纳米的氮化硅膜上。圆盘直径（275纳米）及其边缘间距（30纳米）与制造过程中设定的数值一致。金的介电函数取自文献 [27]，氮化硅膜的介电常数设为4，这是所研究光谱区域内的一种标准近似。 [12]

III. 结果与讨论

为便于讨论损失概率的空间分布，我们引入一个笛卡尔坐标系，其坐标轴 x 和 y 分别平行于盘状二聚体的横向和纵向，原点位于两个圆盘之间的间隙中央。此外，我们还采用两个分别以圆盘中心为原点的极坐标系，其中零角度对应于二聚体中心，角度朝圆盘右侧递增（下方圆盘为顺时针方向，上方圆盘为逆时针方向）。所有坐标均在图 1(a,b) 中标出。

图1(c,d,e)展示了 LDB、TD 和 LDA 模态的直观示意图。每种模态均由两个振荡偶极子表示，每个圆盘中各有一个，分别沿纵向（y）或横向（x）排列。电流沿箭头方向振荡，电荷则在圆盘边界附近标有 $+$ 和$-$ 符号的区域聚集。根据高斯定律，这些电荷是电场的源，而电场作用于电子束，使探测电子发生能量损失。因此，电子束穿过电荷聚集区域时，损失概率较大。唯一的例外是 LDB 模态的间隙区域：由于库仑相互作用对探测电子具有长程特性，间隙两侧聚集的异号电荷会有效地相互抵消，因此该处的损失概率较低。图1(c,d,e)中的红色区域表示损失概率较大的区域。这些区域是 LDB、TD 和 LDA 模态各自的特征（但 TDB 和 TDA 模态这一对除外）。LDB 模态沿纵向在圆盘外侧有两个损失概率极大值；TD 模态在圆盘的横向边有四个极大值；LDA 模态

沿纵向有三个极大值（两个位于圆盘外侧，一个位于圆盘内侧之间的间隙区域）。

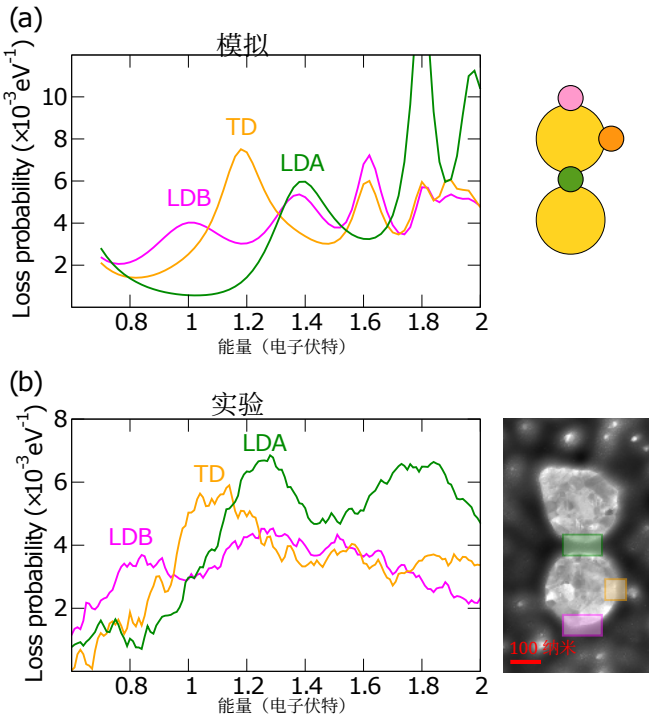

图2. 通过数值模拟（a）和实验（b）得到的盘状二聚体 PA 的损失概率谱。插图显示了记录这些谱时的电子束位置。表示电子束位置的光点颜色与相应谱的颜色相同：外侧纵向边为粉色，横向边为橙色，间隙为绿色。

损失概率 $\Gamma(x,\ y,\ E)$ 是电子束位置 $x,\ y$ 和损失能量 E的三维函数，通常在光谱域中表示为特定电子束位置 x_0, y_0处的谱，

$$\Gamma_{x_0,y_0}(E) = \Gamma(x = x_0, y = y_0, E), \tag{2}$$

或者在空间域中表示为特定损失能量E_0下的分布图，

$$\Gamma_{E_0}(x,y) = \Gamma(x, y, E = E_0). \tag{3}$$

图2展示了我们获得的盘状二聚体在三个不同束流位置下的损失概率谱。为抑制噪声，实验光谱在多个（几十个）像素上进行积分。图3展示了几个选定能量下的空间图（这些能量随后被确定为 LDB、TD 和 LDA 模式的能量）。为抑制噪声，实验空间图在中心能量附近 0.1 电子伏特的范围内对多个能量切片进行积分（按照我们 0.01 电子伏特的能量步长，对应于 10 个能量切片）。

理论损失谱 [图2(a)] 在 1.0 电子伏特、1.2 电子伏特和 1.4 电子伏特处呈现出三个彼此清晰分离的峰。通过简单观察空间图，即可将这些峰归属于特定模态。1.0 电子伏特处具有两个纵向极大值的峰 [图3(c)] 对应于 LDB 模式，1.2 电子伏特处具有横向极大值的峰 [图3(e)] 对应于 TD 模式，而 1.4 电子伏特处具有两个纵向极大值和一个中心极大值的峰 [图3(g)] 对应于 LDA 模式。实验光谱 [图2(b)]在 0.8 电子伏特、1.0 电子伏特和 1.2 电子伏特处呈现出三个相当明显的特征。然而，相关空间图并未清晰显示所研究模态的特征，因此无法用于明确地将峰与模态对应起来。于是，一个自然的问题便出现了：实验损失概率中是否包含关于这些模态的信息，并且能否将其提取出来 $\Gamma(x, y, E)$? 我们将表明，同时考察光谱域和空间域中的损失概率时，这一问题的答案是肯定的。

所研究模态的一个特征是损失概率在x 和 y 方向（分别为横向和纵向）的空间展宽。该特征可通过所谓的绝对中心矩进行量化，这与标准统计矩类似，定义如下。我们首先引入损失图像权重 $w(x,\ y,\ E)$，该量与损失概率成正比，但在某一感兴趣区域内积分后归一化为 1： $\int w(x,\ y,\ E)\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\ =\ 1$。显然，

$$w(x,y,E) = \frac{\Gamma(x,y,E)}{\int \Gamma(x,y,E)\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y}, \tag{4}$$

其中积分范围为感兴趣区域。对于模拟，感兴趣区域是完整的模拟区域。而对于实验数据，我们选取了与等离激元圆盘同心的两个环，宽度为 100 纳米，且该区域的信噪比较高 [参见图 4(b,c)]。接下来，我们将损失图像的中心坐标定义为

$$x_\mathrm{C} = \int x w(x,y,E)\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y, \tag{5}$$

$$y_\mathrm{C} = \int y w(x,y,E)\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y, \tag{6}$$

而（与能量相关的）绝对中心矩定义为

$$M_x(E) = \int |x - x_\mathrm{C}| w(x,y,E)\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y, \tag{7}$$

$$M_y(E) = \int |y - y_\mathrm{C}| w(x,y,E)\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y. \tag{8}$$

在考察矩的实际数值之前，我们先定性讨论其预期性质。对于 LDB 模式，损失函数的纵向展宽应大于 LDA 模式，这是因为后者在接近

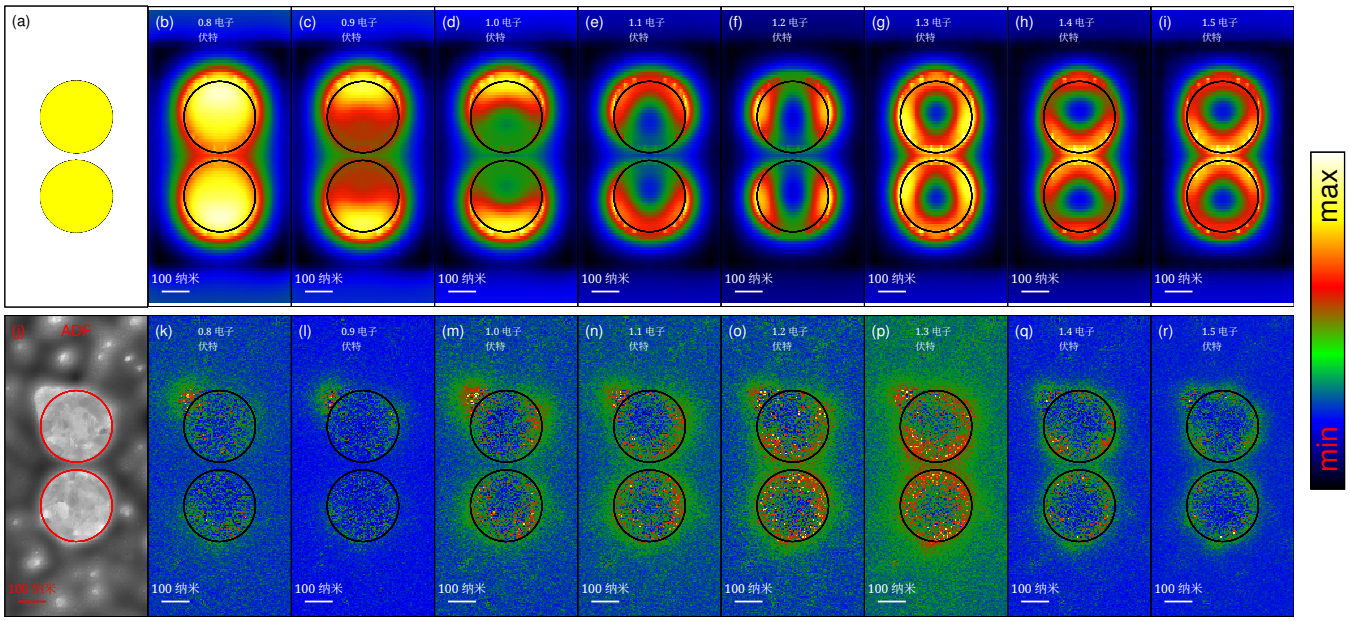

图 3. 数值模拟（上）和实验（下）得到的盘状二聚体 PA 在若干损失能量下的损失概率图。

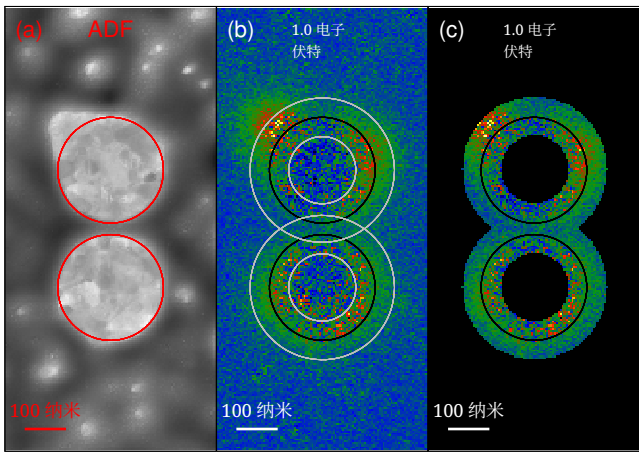

图 4. (a) 盘状二聚体 PA 的环形暗场扫描透射电子显微镜图像，白色/暗色分别表示金/基底。红色圆圈标示用于处理实验损失概率的圆盘边界。(b) 能量为 1.0 电子伏特时的损失概率图。黑色圆圈标示圆盘边界，灰色圆圈标示信噪比较高的区域，该区域用于计算时空光谱度量。(c) 与图 b 相同，但仅显示信噪比较高的区域。

纵向坐标为零（即 y）处存在一个强中心极大值。因此，在 LDB 模式的能量处，纵向绝对中心矩 $M_y(E)$ 应大于 LDA 模式能量处的对应值。同样，TD 模式的纵向展宽和矩 $M_y(E)$ 应小于 LDB 模态的相应数值，因为前者的横向极大值对应的纵向坐标低于后者的纵向极大值。我们注意到，TD 和 LDA 模态之间无法进行这种定性比较。在横向上，TD 模态应具有较大的横向展宽，并伴随较大的横向中心矩值 $M_x(E)$，推测其数值大于 LDB 和 LDA 模态的相应值。

矩的光谱依赖性 $M_x(E)$、 $M_y(E)$（经过归一化，使所考察光谱区域内的最大值等于 1）如图5所示。理论光谱见左图。我们首先讨论纵向矩 $M_y(E)$。正如预期，在对应 LDB 模式的 1.0 电子伏特能量处，纵向矩的值较大；随着能量增至对应 TD 模式的 1.2 电子伏特，再增至对应 LDA 模式的 1.4 电子伏特，其值逐渐减小。值得注意的是，纵向矩的最大值和最小值恰好分别对应 LDB 和 LDA 模式的能量。这表明，如果没有更直接的测量方法（例如实验中的情况），可以将最大值和最小值对应的能量作为 LDB 和 LDA 模式能量的操作性定义。同样，横向中心矩在 1.2 电子伏特能量处达到最大值，这与根据损失谱确定的 TD 模式能量一致（比较图2及相关讨论），因此可将其用作 TD 模式能量的操作性定义。

这些矩的实验光谱与理论光谱非常吻合，只是方差较小

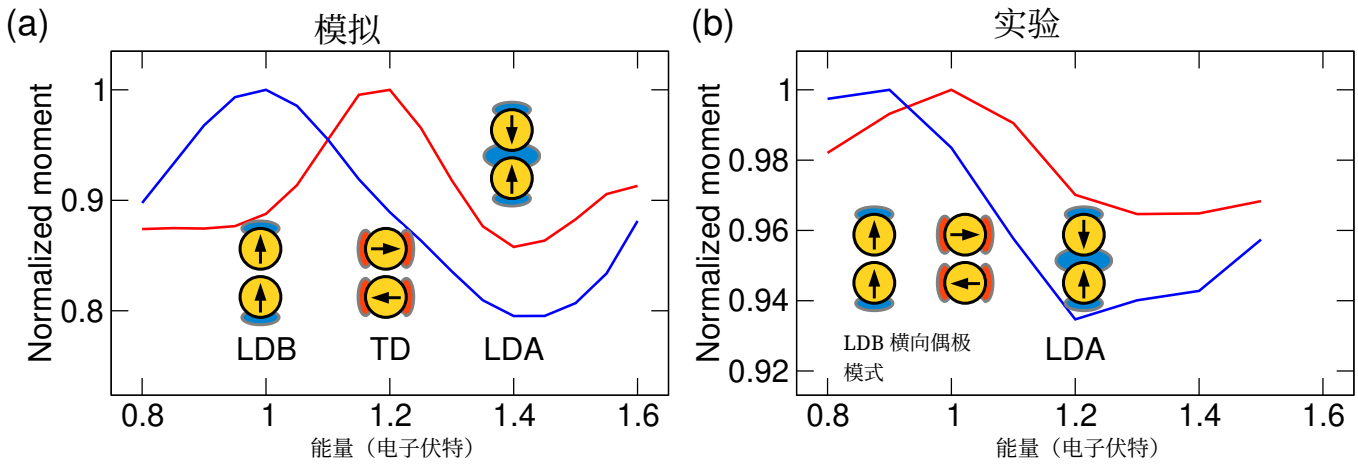

图5。纵向绝对中心矩 $M_y(E)$（蓝色）和横向绝对中心矩 $M_x(E)$（红色）的光谱依赖性。插图展示了 LDB、横向偶极模式和 LDA 模式的示意图，它们在能量尺度上的位置定性对应于实际的模态能量。表示损失概率极大值的色块，其颜色对应于这些极大值对矩的纵向（蓝色）和横向（红色）光谱特征的重要性。

（小 3–5 倍），且在所考察的光谱范围内均如此；这归因于实验噪声和/或背景。这一看似平凡的陈述实际上揭示了一项重要发现。与损失概率的理论图不同，实验图并未呈现明显的模态识别特征，例如纵向、横向和中心极大值。不过，仍可通过审慎定义的度量指标提取用于识别模态并确定其能量的信息。LDB、横向偶极模式和 LDA 模式的实验能量分别为 0.9 电子伏特、1.0 电子伏特和 1.2 电子伏特（精度为 0.05 电子伏特，由用于对实验数据进行谱积分的能量窗口半宽度决定），与图2(b)中 0.8 电子伏特、1.1 电子伏特和 1.3 电子伏特处的峰位基本吻合。我们认为，基于绝对中心矩得到的能量更具参考意义，因为它们考虑了损失概率的空间分布；而图2中的峰值能量则更容易受到实验噪声以及背景扣除可能不完全的影响。

还可以在极坐标中考察损失概率的空间分布。一个颇为棘手的问题是，如何设定极坐标系的原点。二聚体的模态是通过单个圆盘的模态杂化形成的。因此，在与特定圆盘相关联的局部坐标系中考察该圆盘的模态是有意义的。我们采用以下方法。我们使用与绝对中心矩情况下相同的感兴趣区域 [，即以等离激元圆盘为同心圆、宽度为100纳米的两个环；见图4(b,c)]。此外，我们将损失图像权重定义为在感兴趣区域上进行单位积分归一化后的损失强度。感兴趣区域中每个环的损失图像权重分别在相应圆盘的局部坐标系中进行处理，区域的交集中的像素会被处理两次；该局部坐标系如图1(b)所示。损失图像权重 $w(x,\ y,\ E)$被转换为（局部）极坐标 r、ϕ,

$$w(x, y, E) \to w_{\mathrm{U|L}}(r, \phi, E), \tag{9}$$

然后沿径向坐标积分，仅保留角度依赖性,

$$W_{\mathrm{U|L}}(\phi, E) = \int w_{\mathrm{U|L}}(r, \phi, E)\, \mathrm{d}r. \tag{10}$$

索引 U 和 L 分别指上、下圆盘周围的环，以及相关的局部坐标系。最后，我们以符合二聚体对称性的方式定义角坐标的零点和正方向。这样，对于两个局部坐标系，角度 0、 $\pi/2$、 π 和 $3\pi/2$ 分别对应中心、右侧（横向）、外侧（纵向）和左侧（横向） [，参见图1(b)及相关讨论]。这也使我们能够考察损失图像权重的总角分布

$$W(\phi, E) = W_{\mathrm{U}}(\phi, E) + W_{\mathrm{L}}(\phi, E), \tag{11}$$

而不是各个分量。为简洁起见，下文将量 $W(\phi, E)$称为角向损失权重 。现在， $W(\phi, E)$在 LDB 模式下应在角度 π 处达到极大值，在 TD 模式下应在角度 $\pi/2$和 $3\pi/2$处达到极大值，而在 LDA 模式下应在角度 0、 π 和 2π 处达到极大值。

所研究二聚体的角向损失权重计算值和实验提取值如

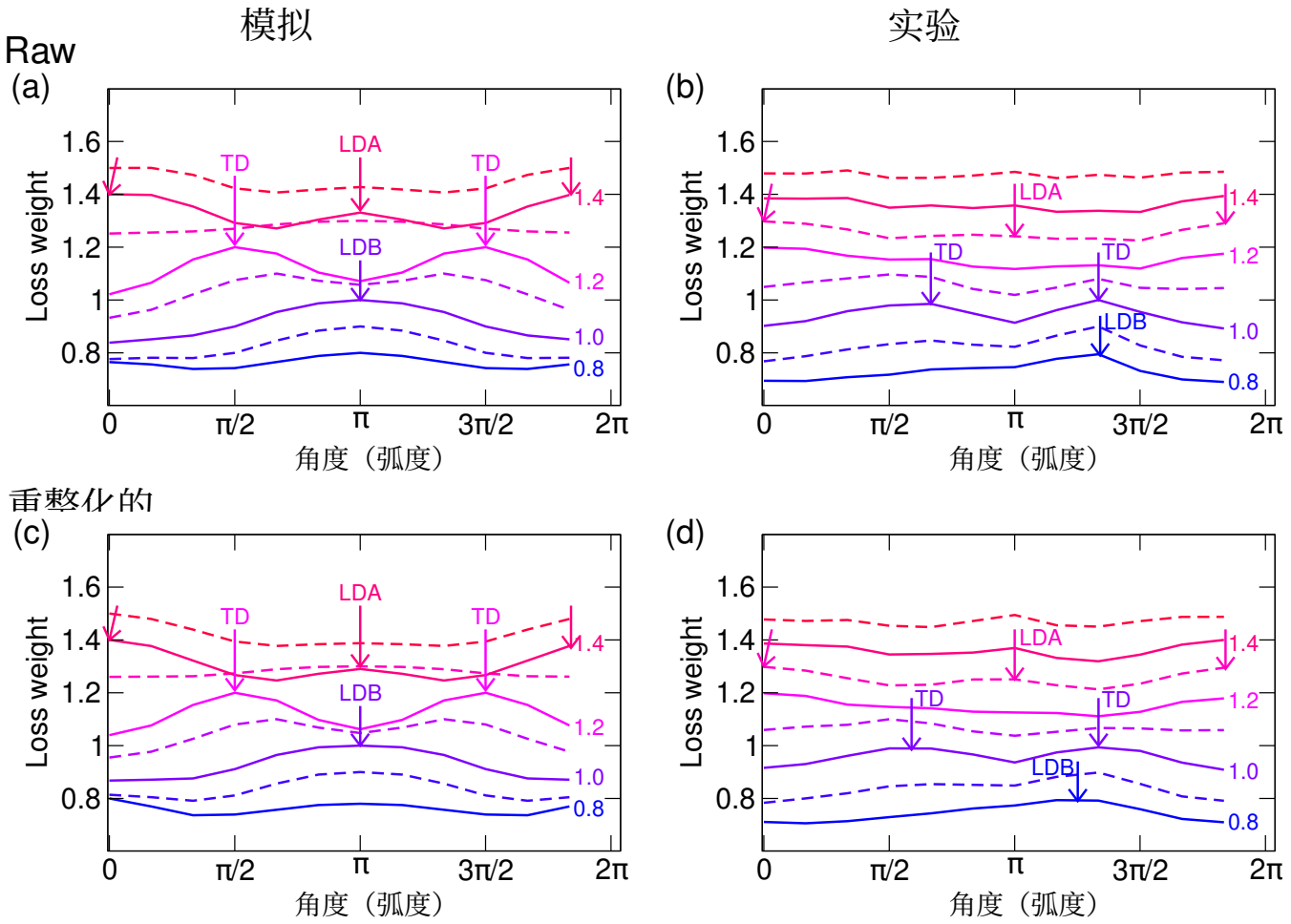

图6。(a,b) 根据计算数据(a)和实验数据(b)得到的角向损失权重，数据取自数字所示的能量（单位为电子伏特）。实线对应的能量为0.8电子伏特、1.0电子伏特、1.2电子伏特和1.4电子伏特。虚线对应的能量为0.9电子伏特、1.1电子伏特、1.3电子伏特和1.5电子伏特。(c,d,) 根据计算数据(c)和实验数据(d)得到的重归一化角分辨损失权重。

图6(a,b)所示。计算得到的角向损失权重随能量的变化符合预期：在 π 角处有一个峰，对应于 0.9–1.0 电子伏特下的 LDB 模式；在 $\pi/2$ 和 $3\pi/2$ 角处有两个峰，对应于 1.2 电子伏特下的 TD 模式；在 0（以及 2π）角和 π 角处有两个峰，对应于 1.4–1.5 电子伏特下的 LDA 模式。这些能量与从谱（图2）和绝对中心矩（图5）中确定的能量吻合良好。实验角向损失权重分布在定性上相似，分别在 0.8 电子伏特、1.0–1.1 电子伏特和 1.2–1.3 电子伏特处呈现出 LDB、TD 和 LDA 模式的特征。不过，分布轮廓发生了畸变。最明显的是，所有能量下都在约 4 弧度处出现一个强峰，这是由二聚体形状不规则所致 [，即二聚体左上角的一个突起，在图2(a–h)]中可观察到较强的损失强度。为补偿此类不规则性，我们提出了该体系的重整化的总角向分布

损失权重

$$\tilde{W}(\phi, E) = W(\phi, E) / \sum_{E} W(\phi, E), \qquad (12)$$

也就是说，我们将原始权重角分布除以˜能量范围内各权重角分布之和。这样，重归一化权重 $W(\phi,\ E)$在能量维度上的总和与角度无关，所有角度变化都仅与特定模态的性质有关。损失权重的重归一化总角分布如图6(c,d)所示。对于计算数据，我们观察到原始权重和重归一化权重之间仅有微不足道的差异，这支持了重归一化方法的可行性。对于实验数据，重归一化后的分布更加对称，且峰值更接近预期角度。根据重归一化权重估算的模态能量与根据原始权重估算的能量相同。

文中引入的时空光谱度量

	理论 y			实验		
	LDB	TD	LDA	LDB	TD	LDA
谱	1.0	1.2	1.4	(0.8)	(1.1)	(1.3)
ACS	1.0	1.2	1.4	0.9	1.0	1.2
ALW	0.9 – 1.0	1.2	1.4 – 1.5	0.8	1.0– 1.1	1.2– 1.3

表 I. 根据电子能量损失谱和时空光谱度量指标——绝对中心矩（绝对中心矩）和角向损失权重（角损失权重）确定的模态能量，单位为电子伏特。括号中的数值无法仅凭实验电子能量损失谱明确归属于相应模态。

能够预测彼此一致的模态能量，也与 EEL谱的结果一致，如表 I 所示。与传统的 EEL谱相比，这些度量指标具有若干优势。首先，它们针对特定模态设计，能够比谱更详细地描述其特征。其次，它们利用了 EELS数据立方体中更大一部分的数据。因此，时空光谱度量能够可靠地识别近简并模式并确定其能量。使用 EEL谱时，借助计算数据可以做到这一点，但对于含噪声的实验数据则不行。两种度量指标——绝对中心矩和角权重分布——各有优缺点。绝对中心矩适用于具有自然定义的纵向和横向方向的系统，例如二聚体或单根纳米棒。然而，对于缺乏此类方向的系统，例如三棱柱或单个球体，其预测能力会受到限制。另一方面，角权重分布的适用性更广（只要系统存在自然中心点）。

除了局域表面等离激元模式外，时空光谱度量也适用于其他具有非平凡光谱和空间依赖性的局域激发，例如介电纳米颗粒中的光学模式以及纳米颗粒所支持的局域振动模式。 [28] 经过适当调整后，这些度量指标也可用于具有额外维度的数据，例如通过阴极发光表征的局域表面等离激元模式的光谱、空间和角度依赖性。 [29, 30] [31, 32]

IV. 结论

我们探讨了如何利用电子能量损失谱学分辨近简并的局域表面等离激元。具体而言，我们研究了由等离激元圆盘二聚体支持的四种等离激元偶极模式。分别在光谱域（即损失谱）和空间域（即损失分布图）检查实验损失概率，既无法明确识别这些模态，也无法可靠地确定其能量。因此，我们提出了两种在损失概率的空间域和光谱域上定义的时空光谱度量指标。借助这些指标，可以识别各模态并确定其能量。此外，这些度量指标只需对原始数据进行基本处理，无需进行背景扣除。我们确信，同时检查空间域和光谱域中的损失概率，将为更细致、可靠的数据分析开辟道路，从而显著增强电子能量损失谱学的能力。

致谢

我们感谢捷克科学基金会（资助编号：22-04859S）以及捷克共和国教育、青年和体育部（ CzechNanoLab 项目，编号：LM2018110）的支持。

[1] C. Cherqui、N. Thakkar、G. Li、J. P. Camden 和 D. J. Masiello，《利用电子能量损失谱表征局域表面等离激元》，Annu. Rev. Phys. Chem. **67**, 331 (2016). [2] O. Krivanek、N. Dellby、J. Hachtel、J.-C. Idrobo、M. Hotz、B. Plotkin-Swing、N. Bacon、A. Bleloch、G. Corbin、M. Hoffman、C. Meyer 和 T. Lovejoy，《超高能量分辨率电子能量损失谱的进展》，Ultramicroscopy **203**, 60 (2019). [3] F. J. Garc´ıa de Abajo，《电子显微术中的光学激发》，Rev. Mod. Phys. **82**, 209 (2010). [4] F. J. Garc´ıa de Abajo 和 M. Kociak，《利用电子能量损失谱学探测光子局域态密度》，Phys. Rev. Lett. **100**, 106804 (2008). [5] U. Hohenester、H. Ditlbacher 和 J. R. Krenn，《等离激元纳米粒子的电子能量损失谱》，Phys. Rev. Lett. **103**, 106801 (2009).

[6] M. Kociak 和 O. St´ephan，《在电子显微镜中对纳米尺度的等离激元进行映射》，Chem. Soc. Rev. **43**, 3865 (2014). [7] A. H¨orl、G. Haberfehlner、A. Tr¨ugler、F.-P. Schmidt、U. Hohenester 和 G. Kothleitner，《等离激元纳米粒子光子环境的断层成像》，Nat. Commun. **8**, 37 (2017). [8] G. Haberfehlner、F.-P. Schmidt、G. Schaffernak、A. H¨orl、A. Tr¨ugler、A. Hohenau、F. Hofer、J. R. Krenn、U. Hohen- ester 和 G. Kothleitner，《通过电子能量损失谱断层成像对垂直耦合纳米粒子中的间隙等离激元进行三维成像》，Nano Lett. **17**, 6773 (2017). [9] B. S. Archanjo、T. L. Vasconcelos、B. S. Oliveira、C. Song、F. I. Allen、C. A. Achete 和 P. Ercius，《人工设计的等离激元纳米天线的等离激元三维电子断层成像与局域电场增强》，ACS Photonics **5**, 2834 2018( ).

[10] M. Hor´ak、V. Kˇr´apek、M. Hrtoˇn、A. Koneˇcn´a、F. Ligma- jer、M. St¨oger-Pollach、T. ˇSamoˇril、A. Pat´ak、Z. ´Edes、O. Metelka、J. Babock´y 和 T. ˇSikola, 《固体与中空等离激元天线的巴比涅原理适用限度》, Sci. Rep. **9**, 4004 (2019). [11] V. Kˇr´apek、A. Koneˇcn´a、M. Hor´ak、F. Ligmajer、M. St¨oger-Pollach、M. Hrtoˇn、J. Babock´y 和 T. ˇSikola, 《通过电导耦合和电容耦合独立设计等离激元二聚体中的各个等离激元模式》, Nanophotonics **9**, 623 (2020). [12] F. P. Schmidt、H. Ditlbacher、F. Hofer、J. R. Krenn 和 U. Hohenester, 《将等离激元纳米圆盘变形成纳米三角形》, Nano Lett. **14**, 4810 (2014). [13] V. Kˇr´apek、A. L. Koh、L. Bˇr´ınek、M. Hrtoˇn、O. Tomanec、R. Kalousek、S. A. Maier 和 T. ˇSikola, 《新月形等离激元天线的空间分辨电子能量损失谱》, Opt. Express **23**, 11855 (2015). [14] E. Prodan、C. Radloff、N. J. Halas 和 P. Nordlander, 《复杂纳米结构等离激元响应的杂化模型》, Science **302**, 419 (2003). [15] A. L. Koh、A. I. Fern´andez-Dom´ınguez、D. W. McComb、S. A. Maier 和 J. K. W. Yang, 《对光刻定义的金纳米结构中电子束激发的等离激元模式进行高分辨率映射》, Nano Lett. **11**, 1323 (2011). [16] F. Wen、Y. Zhang、S. Gottheim、N. S. King、Y. Zhang、P. Nordlander 和 N. J. Halas, 《电荷转移等离激元: 光频电导与可调谐红外共振》, ACS Nano **9**, 6428 (2015). [17] N. Zohar、L. Chuntonov 和 G. Haran, 《最简单的等离激元分子: 金属纳米粒子二聚体和三聚体》, J. Photochem. Photobiol. C **21**, 26 (2014). [18] L. Tian、C. Wang、H. Zhao、F. Sun、H. Dong、K. Feng、P. Wang、G. He 和 G. Li, 《一种理性设计方法: 构建具有可控间隙距离、对称性且能在热点区域精准容纳客体分子的等离激元二聚体》, J. Am. Chem. Soc. **143**, 8631 (2021). [19] J.-H. Song、S. Raza、J. van de Groep、J.-H. Kang、Q. Li、P. G. Kik 和 M. L. Brongersma, 《强耦合等离激元二聚体的纳米机电调制》, Nat. Commun. **12**, 48 (2021). [20] A. Kinkhabwala、Z. Yu、S. Fan、Y. Avlasevich、K. M¨ullen 和 W. E. Moerner, 《蝴蝶结纳米天线产生的显著单分子荧光增强》, Nat. 光子学 **3**, 654 (2009). [21] O. Bitton, S. N. Gupta, L. Houben, M. Kvapil, V. Kˇr´apek, T. ˇSikola, and G. Haran, 快电子揭示暗等离激元腔模的真空拉比分裂, 《自然·通讯》**11**, 487 (2020). [22] L. Kej´ık, M. Hor´ak, T. ˇSikola, and V. Kˇr´apek, 单晶与多晶金等离激元纳米棒的结构和光学性质, 《光学快报》**28**, 34960 (2020). [23] M. Hor´ak, K. Bukviˇsov´a, V. ˇSvarc, J. Jaskowiec, V. Kˇr´apek, and T. ˇSikola, 电子束与聚焦离子束光刻制备的等离激元天线的比较研究, 《科学报告》**8**, 9640 (2018). [24] M. Hor´ak and T. ˇSikola, 实验条件对电子能量损失谱学测量局域表面等离激元共振的影响, Ultrami- croscopy **216**, 113044 (2020). [25] U. Hohenester and A. Tr¨ugler, MNPBEM——用于模拟等离激元纳米粒子的 MATLAB 工具箱, 《计算物理通讯》**183**, 370 (2012). [26] J. Waxenegger, A. Tr¨ugler, and U. Hohenester, 使用 MNPBEM 工具箱进行等离激元模拟: 考虑基底和层状结构, 《计算物理通讯》**193**, 138 (2015). [27] P. B. Johnson and R. W. Christy, 贵金属的光学常数, 《物理评论 B 》 **6**, 4370 (1972). [28] D. T. L. Alexander, V. Flauraud, and F. Demming-Janssen, 通过电子能量损失谱学对图案化硅纳米腔中的光子本征模进行近场成像, 《ACS 纳米》**15**, 16501 (2021). [29] M. J. Lagos, A. Tr¨ugler, U. Hohenester, and P. E. Batson, 单个纳米立方体中振动表面模和体模的成像, 《自然》 **543**, 529 (2017). [30] X. Li, G. Haberfehlner, U. Hohenester, O. St´ephan, G. Kothleitner, and M. Kociak, 表面声子极化激元的三维矢量成像, 《科学》**371**, 1364 2021( ). [31] N. Yamamoto, 用于扫描透射电子显微镜的高分辨率阴极发光系统的开发及其在等离激元纳米结构中的应用, 《显微镜》**65**, 282 (2016). [32] F.-P. Schmidt, A. Losquin, M. Hor´ak, U. Hohenester, M. St¨oger-Pollach, and J. R. Krenn, 等离激元阴极发光的基本极限, 《纳米快报》**21**, 590 (2021).