

椭圆截面金纳米管的局域表面等离子共振特性研究*

丛超 吴大建 刘晓峻†

(南京大学物理学院, 南京 210093)

(2010年6月24日收到; 2010年7月27日收到修改稿)

基于时域有限差分方法研究了几何形状、入射电场偏振方向、管壁厚度及内核和包埋介质的变化对椭圆截面金纳米管局域表面等离子共振特性的影响. 研究发现, 当长轴固定时, 短轴的减小将导致纳米管消光峰红移; 入射电场偏振方向与椭圆长轴夹角的增大将导致消光峰红移; 当颗粒整体尺寸不变时, 管壁厚度减小同样会使得消光峰红移. 此外, 内核及包埋介质介电常数的增大均导致消光峰红移. 利用等离激元杂化理论及自由电子和振荡电子竞争机理对上述现象进行了理论分析.

关键词: 消光光谱, 局域表面等离子共振, 金纳米管, 时域有限差分方法

PACS: 61.46.Fg, 42.25.Bs, 87.85.Rs

1. 引言

贵金属纳米材料由于其所具有的优良物理和化学性质而广受关注. 研究发现, 贵金属纳米颗粒间的近场耦合可以使得光学信号在其周期结构内进行高效的传输, 因而被认为是一种新型的等离激元共振波导^[1,2]. Quinten 等^[3] 和 Maier 等^[4] 分别从理论和实验上发现银纳米颗粒的链式结构可以对可见光进行很好的传输. Gong 等^[5] 则进一步研究了金纳米球壳颗粒一维链式结构的光学传输特性, 并发现通过调节颗粒的外壳厚度其传输信号的波长可以从 660 nm 变化到 900 nm. 贵金属纳米颗粒的光学特性源自于入射光辐照下颗粒内部自由电子集体振荡而产生的局域表面等离激元共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR)^[6]. 贵金属纳米颗粒的局域表面等离激元共振将产生巨大的光学散射和吸收, 并且在颗粒周围产生超强的近场电场增强^[7]. 因此, 贵金属纳米颗粒又被广泛的应用于生物组织识别和医学诊断^[8]、表面增强拉曼散射^[9]、DNA 组合探测^[10] 等方面. 近年来, 随着纳米技术的发展, 越来越多具有不同结构的贵金属纳

米材料被制备出来并得到广泛应用, 如金纳米球壳^[11-13]、金纳米棒^[14]、金纳米板^[15]、金纳米管^[16-18] 等等.

由金属壳包裹电介质内核所构成的核壳结构金属纳米颗粒是一种当前非常热门的材料. 不同于单一的金属纳米颗粒, 核壳结构金属纳米颗粒的局域表面等离激元共振将受到核/壳半径比的调制, 使得其振动频率在较大的范围内变化. 例如, 增加金纳米球壳颗粒核/壳半径比可以使得其局域表面等离激元共振从可见光区域红移到近红外区域^[2]. 由于具有优异的近红外光学特性, 金纳米球壳颗粒被广泛的应用于医学诊断^[19]、免疫测定^[20]、药物的缓释^[21]及肿瘤的热疗^[22]. 最近, 另一种典型的核壳结构颗粒——金纳米管引起了人们极大的兴趣, 其局域表面等离激元共振同样受到颗粒内部结构的调制, 可以在较大的范围内变化. Limmer 等^[16] 利用组合溶胶-凝胶的电泳方法制备出长度为 10 μm , 直径为 90—200 nm, 内核分别为 SiO_2 和 TiO_2 的金纳米管, 并发现随着颗粒壳层厚度的增加, 其等离激元共振波长将产生明显的蓝移. Mock 等^[17] 研究了金、银、镍纳米管的等离激元共振现象并讨论了其作为纳米尺度标签在生物分析方向的应用. 此外,

* 国家自然科学基金 (批准号: 10904052, 10874088) 和中国博士后科学基金 (批准号: 20090461098) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: liuxiaojun@nju.edu.cn

金属纳米管的周期性阵列结构的光学传输特性同样引起广泛的关注. Hendren 等^[18]在玻璃基底上制备了金纳米管的阵列结构,并发现其等离激元共振频率上具有很强的消光效应,该效应与纳米管的极化状态以及光入射的方向有关.然而,对于金纳米管等离激元共振特性的研究仍然不多,尤其是关于非球形截面金纳米管的研究鲜有报道.

本文利用时域有限差分方法 (finite difference time domain, FDTD) 研究了椭圆截面金纳米管局域表面等离激元共振特性.研究发现,纳米管的几何形状、入射电场偏振方向、管壁厚度及内核和包埋介质介电特性均对椭圆截面金纳米管光学特征具有重要影响.管壁厚度的减小、包埋或内核介质介电常数的增加、短轴与长轴比的减小均会使得消光峰向近红外区移动.上述现象符合等离激元杂化理论和自由电子及振荡电子变化的竞争机理.

2. 等离激元杂化模型及计算方法

图 1 为椭圆截面金纳米管的示意图.椭圆管为无限长,其截面为 2 个同心椭圆.管外壁的椭圆半长轴为 R_L ,半短轴为 R_S .管内壁的椭圆半长轴为 r_L ,半短轴为 r_S .内核、金壳及悬浮介质的介电常数分别为 ϵ_1, ϵ_2 和 ϵ_3 .光波由右方入射,其电场偏振方向 E_0 垂直于传播方向 k . θ 为电场偏振方向与椭圆长轴之间的夹角.

对于贵金属纳米材料,介电常数 ϵ_2 是一个与频率有关的复数.由于纳米颗粒的尺寸远小于块状金属的电子平均自由程,其介电常数将受到电子在颗粒界面散射的调制.因此,需要对介电常数中理想 Drude 模型进行修正.修正后金纳米层的介电常数可以表示为^[23]

$$\epsilon_2(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} + \chi_\infty, \quad (1)$$

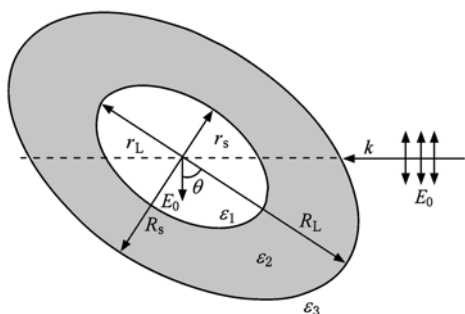


图 1 椭圆截面金纳米管的结构示意图

其中, χ_∞ 为电极化率的高频值,其源自于电子极化和带间跃迁, ω_p 为块状金的等离体频率.修正后的电子碰撞频率为

$$\gamma = \gamma_f + \frac{V_f}{a}, \quad (2)$$

其中, γ_f 是块状金的电子碰撞频率, V_f 是费米速度.修正后的电子平均自由程 a 一般由球壳厚度来代替^[23].由于椭圆管的管壁厚度不均匀, a 取管壁厚度的最小值.

在电磁场作用下,金属纳米颗粒表面产生感应电荷,由感应电荷所产生的回复力引起自由电子的集体振荡而产生等离激元共振.金纳米管内部结构变化对等离激元共振的影响则可以由等离激元杂化理论来解释^[24].图 2 为金属纳米管等离激元杂化的能级图.在等离激元杂化理论中,金纳米椭圆管内等离激元共振是由振动能量为 ω_s ,半长轴及半短轴分别为 R_L 和 R_S 的实心椭圆柱与振动能量为 ω_c ,半长轴及半短轴分别为 r_L 和 r_S 的椭圆空腔杂化而成,两者的杂化程度与椭圆管壁的厚度有关.管壁越薄,等离激元杂化越强.杂化将导致两个新的共振模式:能量高的模式 ω_+ 对应于 ω_s 和 ω_c 的反对称耦合, ω_c 占主导作用;能量低的模式 ω_- 对应于两者的对称耦合, ω_s 占主导作用.根据等离激元杂化理论,金属纳米复合结构颗粒的 LSPR 特性均可以理解为构成复合结构的多个简单单元的等离激元共振间的相互耦合.

在本文中,金纳米材料的参数为: $\omega_p = 1.38 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, $\gamma_f = 1.07 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $V_f = 1.39 \times 10^6 \text{ m/s}$, $\chi_\infty = 9.7$;空气的介电常数为 1.

本文应用时域有限差分方法对椭圆截面金纳米管的局域表面等离激元共振特性进行了研究.椭

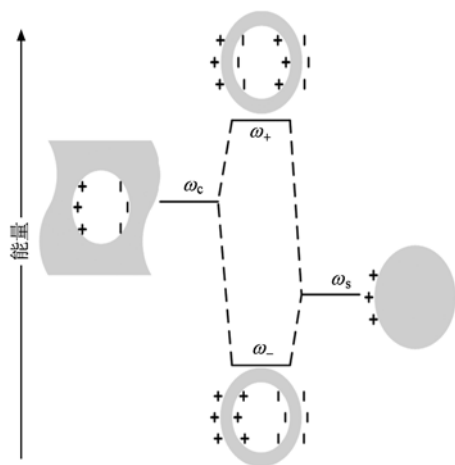


图 2 金纳米管等离激元杂化的能级图

圆管位于1000 nm × 1000 nm 的模拟区中央,网格精度为0.5 nm,模拟时间设为200 fs,这段时间对于捕获相应的光学特征已经足够了.对纳米粒子散射,我们使用了全场-散射场光源,其模拟区可分为两个部分:内部区是全场,包含入射的平面波和粒子的散射场;外部区只计算散射场.

散射截面积的定义为

$$\sigma_{\text{sca}}(\omega) = \frac{P_{\text{sca}}(\omega)}{I_{\text{inc}}(\omega)}, \quad (3)$$

其中, P_{sca} 为总散射功率,在二维情况下,为每单位长度的功率(W/m). $I_{\text{inc}}(\omega)$ 为入射强度(W/m²).因此散射截面积具有长度量纲.

吸收截面积的定义为

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = \frac{P_{\text{abs}}(\omega)}{I_{\text{inc}}(\omega)}, \quad (4)$$

其中, P_{abs} 为总吸收功率.消光截面积是吸收截面积和散射截面积的和

$$\sigma_{\text{ext}}(\omega) = \sigma_{\text{sca}}(\omega) + \sigma_{\text{abs}}(\omega). \quad (5)$$

3. 结果与讨论

图3为外壁椭圆半长轴 R_L 和半短轴 R_S 分别为50 nm 和 25 nm 金纳米管的消光、吸收、散射光谱.其中,核壳比 $r_S:R_S=r_L:R_L=4:5$.椭圆长轴垂直于入射电场偏振方向,即 $\theta=90^\circ$;内核与包埋介质介电常数均取1.

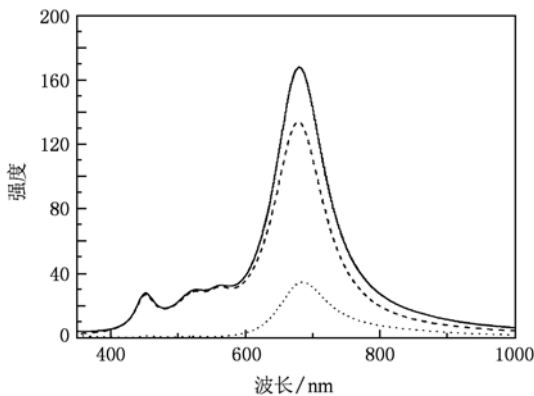


图3 椭圆截面金纳米管的消光光谱(实线)、吸收光谱(虚线)和散射光谱(点线)

如图所示,纳米管等离激元共振偶极峰出现在680 nm 左右.其吸收强度较强而散射强度较弱,该现象可归结为外壁椭圆的半短轴较小,在 $\theta=90^\circ$ 的情况下沿长轴方向的散射较弱.在金纳米管尺寸较

小时,其光学特性以吸收为主,而当其尺寸逐渐变大时,散射所占比例会逐渐增大^[23].图3中在528 nm 和 565 nm 位置分别出现八极和四极共振峰.此外,在452 nm 位置出现的消光峰则可归结为金纳米层中电子的带间跃迁^[25].

3.1. 纳米管形状对消光光谱的影响

图4中实线、虚线、点线、点划线和两点划线分别对应于外壁半短轴长度 R_S 为40, 35, 30, 25 和 20 nm 时金纳米管的消光光谱.

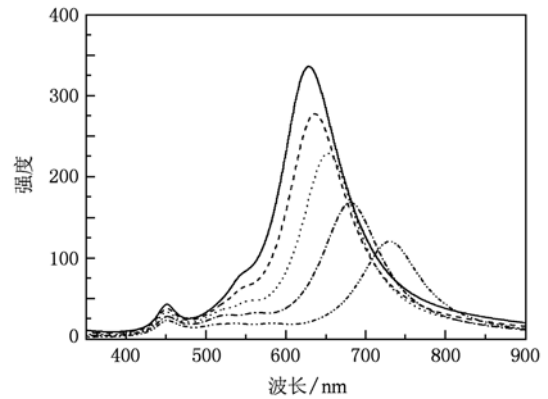


图4 R_S 分别为40 nm(实线),35 nm(虚线),30 nm(点线),25 nm(点划线),20 nm(两点划线)时金纳米管的消光光谱

这里,外壁半长轴 R_L 固定为50 nm,核壳比 $r_S:R_S=r_L:R_L=4:5$, $\theta=90^\circ$.内核与包埋介质介电常数均取1.可以发现,随着 R_S 从40 nm 逐渐变化至20 nm,金纳米管的偶极峰从629 nm 红移到730 nm.等离激元杂化理论表明,内、外表面模式 ω_c 和 ω_s 的杂化强度与管壁的厚度有关,管壁越薄,杂化越强.当半短轴长度变小时,管壁的厚度随之减小, ω_c 和 ω_s 之间的耦合逐渐增强,进而使得耦合的模式 ω_- 与 ω_+ 之间的间隔增大, ω_- 模式能量降低,导致共振峰红移^[11].同时,在椭圆长轴垂直于电场偏振方向的情况下,沿电场偏振方向管壁厚度的减小将导致可参与共振的自由电子数减少,等离激元共振能量降低,使得共振峰红移.

3.2. 夹角 θ 对消光光谱的影响

进一步研究了入射光电场偏振方向的变化对金纳米管等离激元共振特性的影响.图5为电场偏振方向与椭圆长轴之间夹角 θ 分别为 0° (实线), 30° (虚线), 60° (点线), 90° (点划线) 时金纳米管的消光光谱.其中,外壁椭圆的半长轴 R_L 为50 nm,半

短轴长度 R_s 为 20 nm;核壳比 $r_s:r_L = r_L:R_L = 4:5$;内核与包埋介质介电常数均取 1. 可以发现, θ 的增加导致金纳米管偶极消光峰位置红移, 由 702 nm 移动到了 731 nm. 这是因为角度的改变会直接影响到沿电场方向参与共振的自由电子数, 在 $\theta = 0^\circ$ 时, 沿电场方向管壁较厚, 可参与共振的自由电子数也较多, 等离激元共振能量较大; 在 $\theta = 90^\circ$ 时, 沿电场方向管壁厚度变小, 可参与共振的自由电子数减少, 导致等离激元共振能量降低, 使得消光峰位置红移. 同时, 消光峰的强度也随 θ 角的变化发生变化, 由 $\theta = 90^\circ$ 时的 121 变化至 $\theta = 0^\circ$ 时的 345.

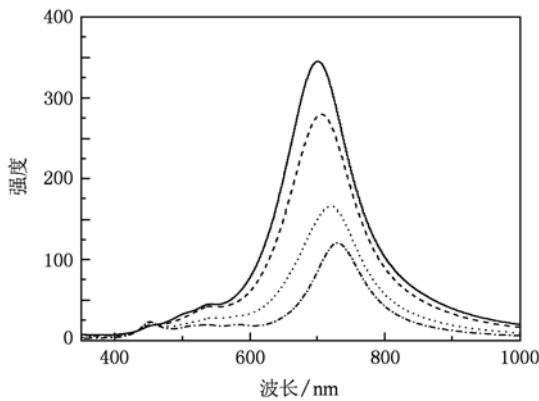


图5 θ 分别为 0° (实线), 30° (虚线), 60° (点线), 90° (点划线) 时纳米管的消光光谱

3.3. 管壁厚度对消光光谱的影响

图 6 为固定外壁椭圆的半长轴 R_L (50 nm) 和半短轴 R_s (20 nm) 时, 改变管壁厚度的金纳米管消光光谱. 椭圆长短轴之比固定为 $r_s:r_L = R_s:R_L = 2:5$. 内核与包埋介质介电常数均取 1, $\theta = 0^\circ$. 如图 6 所示, 随着 r_L 的增加, 管壁变薄, 金纳米管的消光峰发生明显的红移, 由 $r_L = 25$ nm 时的 557 nm 红移到 $r_L = 40$ nm 时的 702 nm. 在 $r_L = 25$ nm 时, 管壁较厚, 可参与共振的自由电子数较多, 随着管壁变薄, 可参与共振的自由电子数也迅速减少, 导致等离激元共振能量降低, 峰位红移^[7]. 同时, 在外壳半径不变的情况下, 内核半径的增加将导致金壳层厚度减小, 使得 ω_c 和 ω_s 之间的耦合增强, 导致 ω_- 与 ω_+ 模式之间的能量间隔增大. ω_- 模式能量降低也会导致峰位红移^[11]. 类似的局域表面等离激元共振的红移过程则同样被发现存在于金纳米球壳颗粒的壳层厚度逐渐减小的过程中^[11,26].

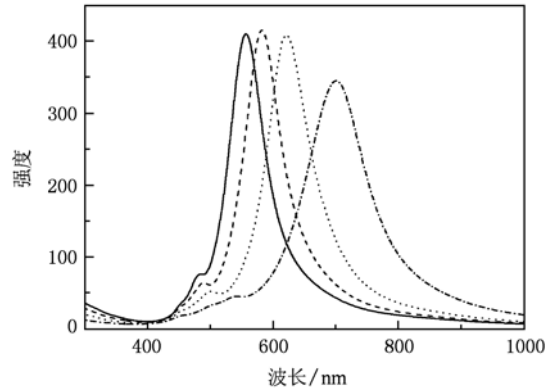


图6 r_L 为 25 nm (实线), 30 nm (虚线), 35 nm (点线), 40 nm (点划线) 时金纳米管消光光谱

3.4. 内核及包埋介质介电常数对消光光谱的影响

最后, 研究了内核介电常数 ϵ_1 及包埋介电常数 ϵ_3 对消光光谱的影响. 取椭圆外壁长短轴分别为 $R_L = 50$ nm 和 $R_s = 20$ nm; 核壳比 $r_s:r_L = r_L:R_L = 4:5$;

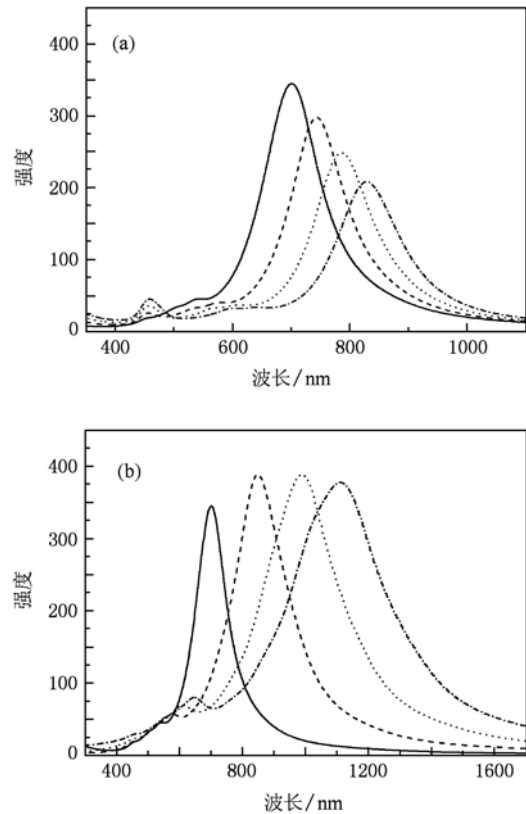


图7 内核及包埋介质介电常数对消光光谱的影响 (a) 包埋介质为空气 ($\epsilon_3 = 1$), 内核介质介电常数 ϵ_1 分别 1 (实线), 2 (虚线), 3 (点线), 4 (点划线) 时金纳米管的消光光谱; (b) 内核介质为空气 ($\epsilon_1 = 1$), 包埋介质介电常数 ϵ_3 分别 1 (实线), 2 (虚线), 3 (点线), 4 (点划线) 时金纳米管的消光光谱

$\theta = 0^\circ$. 图 7(a) 为包埋介质为空气时 ($\varepsilon_3 = 1$), 内核介质介电常数变化导致的消光谱变化. 可以发现, 内核介质介电常数 ε_1 的增大会导致消光峰红移, 消光峰强度减小. 金纳米管的消光峰由 $\varepsilon_1 = 1$ 时的 702 nm 红移到了 $\varepsilon_1 = 4$ 时的 829 nm. 随着 ε_1 的增加, 金纳米管内表面的极化电荷数相应的减少, 使得 ω_c 模式的振动能量降低, 进而导致 ω_- 与 ω_+ 模式的振动能量均降低, 消光峰红移^[27]. 如图 7(b) 所示, 内核介质为空气时 ($\varepsilon_1 = 1$), 包埋介质介电常数 ε_3 的增大会导致金纳米管消光峰红移. 当 $\varepsilon_3 = 1$ 时, 金纳米管偶极消光峰位于 702 nm; 当 $\varepsilon_3 = 4$ 时, 该峰红移至 1113 nm. ε_3 的增大会导致金纳米管外表面的极化电荷数减少, 使得 ω_s 模式的振动能量降低, 进而导致 ω_- 与 ω_+ 模式振动能量的降低, 消光峰红移^[28]. 我们的研究结果与之前有关金纳米球壳颗粒的研究结果是一致的, 随着内核或包埋介质介电常数的增加, 颗粒的局域表面等离子共振将产

生明显的红移, 其主要分别源自于 ω_c 和 ω_s 模式能量的降低^[26].

4. 结 论

应用 FDTD 方法研究了椭圆截面金纳米管形状变化、电场偏振方向变化、管壁厚度变化及内核和包埋介质变化对其局域表面等离子共振特性的影响. 研究发现, 管壁厚度的减小、内核介质介电常数的增加、短轴与长轴比的减小均会导致金纳米管消光峰向近红外区移动, 而入射电场偏振方向与椭圆长轴夹角变大也会导致消光峰红移. 研究还发现, 颗粒的等离子共振特性同样依赖于周围环境, 并随着包埋介质介电常数的增大产生较大红移. 因此, 椭圆截面金纳米管可以作为生物医学领域中理想的光热转换颗粒, 并可应用于相关的环境及生物组织检测.

- [1] Krenn J R, Dereux A, Weeber J C, Bourillot E, Lacroute Y, Goudonnet J P 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2590
- [2] Maier S A, Brongersma M L, Kik P G, Meltzer S, Re-quiha A A G, Atwater H A 2001 *Adv. Mater.* **13** 1501
- [3] Quinten M, Leitner A, Krenn J R, Aussenegg F R 1998 *Opt. Lett.* **23** 1331
- [4] Maier S A, Kik P G, Atwater H A, Meltzer S, Harel E, Koel B E, Requicha A A G 2003 *Nat. Mater.* **2** 229
- [5] Zhang H X, Gu Y, Gong Q H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2567
- [6] Kreibig U, Vollmer M 1995 *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer)
- [7] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, Schatz G C 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 668
- [8] Mock J J, Hill R T, Degiron A, Zauscher S, Chilkoti A, Smith D R 2008 *Nano Lett.* **8** 2245
- [9] Wei H, Hao F, Huang Y Z, Wang W Z, Nordlander P, Xu H X 2008 *Nano Lett.* **8** 2497
- [10] Brewer S H, Anthireya S J, Lappi S E, Drapcho D L, Franzen S 2002 *Langmuir* **18** 4460
- [11] Prodan E, Nordlander P 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 5444
- [12] Westcott S L, Jackson J B, Radloff C, Halas N J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155431
- [13] Wu D J, Liu X J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5138 (in Chinese) [吴大建、刘晓峻 2008 物理学报 **57** 5138]
- [14] Zhu J, Bai S W, Zhao J W, Li J J 2009 *Appl. Phys. A* **97** 431
- [15] Leveque G, Martin O J F 2006 *Opt. Express* **14** 9971
- [16] Limmer S J, Chou T P, Cao G Z 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 13313
- [17] Mock J J, Oldenburg S J, Smith D R, Schultz D A, Schultz S 2002 *Nano Lett.* **2** 465
- [18] Hendren W R, Murphy A, Evans P, Connor D, Wurtz G A, Zayats A V, Atkinson R, Pollard R J 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 362203
- [19] Allain L R, Vo-Dinh T 2002 *Anal. Chim. Acta* **469** 149
- [20] Hirsch L R, Jackson J B, Lee A, Halas N J, West J L 2003 *Anal. Chem.* **75** 2377
- [21] Sershen S R, West J L 2000 *J. Biomed. Mat. Res.* **51** 293
- [22] O'Neal D P, Hirsch L R, Halas N J, Payne J D, West J L 2004 *Cancer Lett.* **209** 171
- [23] Oldenburg S J, Hale G D, Radloff C, Halas N J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1063
- [24] Prodan E, Radloff C, Halas N J, Nordlander P 2003 *Science* **302** 419
- [25] Wang H, Goodrich G P, Tam, Oubre F C, Nordlander P, Halas N J 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 11083
- [26] Wu D J, Xu X D, Liu X J 2008 *Solid State Comm.* **146** 7
- [27] Prodan E, Lee A, Nordlander P 2002 *Chem. Phys. Lett.* **360** 325
- [28] Tam F, Halas N J 2003 *Prog. Org. Coat.* **47** 275

Localized surface plasmon resonance properties of elliptical gold nanotubes^{*}

Cong Chao Wu Da-Jian Liu Xiao-Jun[†]

(School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 24 June 2010; revised manuscript received 27 July 2010)

Abstract

The effects of ellipse shape, polarization direction of incident light, shell thickness, and dielectric constants of core and embedding medium on the localized surface plasmon resonance (LSPR) of elliptical gold nanotube have been investigated by the Finite Difference Time Domain (FDTD) method. When the semimajor axis is fixed, it is found that with the increase of the semiminor axis of the ellipse the extinction peak of the gold nanotube has a red-shift. With the increase of the angle between the incident polarization and the semimajor axis, the extinction peak has a red-shift. With the shell thickness decreasing, the extinction peak of gold nanotube also has a red-shift. Furthermore, we also find that the increase of the dielectric constant for core or embedding medium will induce a red-shift of LSPR in gold nanotube. The change of the extinction peak is ascribed to the plasmon hybridization and the competition between the variations of conduction and oscillation electrons.

Keywords: gold nanotube, plasmon resonance, extinction spectra, finite difference time domain

PACS: 61.46.Fg, 42.25.Bs, 87.85.Rs

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10904052, 10874088), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 20090461098).

[†] Corresponding author. E-mail: liuxiaojun@nju.edu.cn