

Numerical Comparison of Longitudinal Surface Plasmon Resonance Characteristics of Gold Nanobipyramid and Gold Nanorod

Jun Wang^{1*}, Yu Sun¹, Lin Cheng^{1,2}, Chaochao Liang¹, Jia Duan¹, Haitao Jing¹

¹School of Science, Xi'an Polytechnic University, Xi'an Shaanxi

²School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an Shaanxi

Email: *wjunxpu@126.com

Received: Mar. 26th, 2020; accepted: Apr. 14th, 2020; published: Apr. 21st, 2020

Abstract

Both the gold nanobipyramid and the gold nanorod exhibit significant longitudinal surface plasmon resonance characteristics in the infrared spectrum due to their anisotropy. In this paper, the finite-difference time-domain method is used to numerically study the longitudinal surface plasmon resonance characteristics of gold nanobipyramid and gold nanorod structures and further compare the tunability of longitudinal surface plasmon resonance and local field enhancement. The results show that compared with gold nanorod structures, gold nanobipyramid have greater tunability of longitudinal surface plasmon resonance and stronger local field enhancements, which will be beneficial to gold nanobipyramid and gold nanorod application in optical sensing, surface-enhanced Raman scattering and infrared photothermal treatment.

Keywords

Gold Nanobipyramid, Gold Nanorod, Longitudinal Surface Plasmon Resonance

金纳米双锥与金纳米棒颗粒纵向表面等离激元共振特性的数值比较研究

王军^{1*}, 孙宇¹, 程琳^{1,2}, 梁超超¹, 段佳¹, 景海涛¹

¹西安工程大学理学院, 陕西 西安

²西安交通大学理学院, 陕西 西安

Email: *wjunxpu@126.com

*通讯作者。

文章引用: 王军, 孙宇, 程琳, 梁超超, 段佳, 景海涛. 金纳米双锥与金纳米棒颗粒纵向表面等离激元共振特性的数值比较研究[J]. 应用物理, 2020, 10(4): 239-245. DOI: 10.12677/app.2020.104030

摘要

金纳米双锥与金纳米棒颗粒因其自身的各向异性在红外波段均呈现出显著的纵向表面等离子共振特性。本文利用时域有限差分方法数值研究了金纳米双锥与金纳米棒的纵向表面等离子共振特性，并对两者在纵向表面等离子共振的可调谐性以及局域电场增强方面进行了比较。研究表明，相比于金纳米棒结构，金纳米双锥不仅在纵向表面等离子共振峰的调控效率及波段调控范围上具有优势，而且还具有局域化程度更高、增强特性更为显著的电场分布。这一结果将对金纳米双锥与金纳米棒颗粒在光学传感、表面增强拉曼及光热转换治疗等领域的应用起指导作用。

关键词

金纳米双锥，金纳米棒，纵向表面等离子共振

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来，金纳米颗粒因其独特的局域表面等离子共振特性以及较好的稳定性与生物相容性，被广泛应用于环境能源、化学传感及生物医学等领域[1]。所谓的局域表面等离子共振特性，主要是指当一定频率的入射光照射到金纳米颗粒上，其表面的自由电子会发生集体振荡，进而影响到金纳米颗粒的散射及局域场强分布[2]。现有研究表明，金纳米颗粒的局域表面等离子共振特性高度依赖于金纳米颗粒的形貌、尺寸和介电环境[3]。最初关于金纳米颗粒的研究主要集中在球形颗粒上[4]，这是因为金纳米球颗粒具有制备流程简单、形貌稳定性高等特点，但由于球形颗粒各向同性的结构特点，金纳米球颗粒的表面等离子共振通常位于可见光波长，大多在 500~600 nm 范围内，这在一定程度上限制了金纳米颗粒在红外光谱方面的应用前景。为拓展金纳米颗粒的应用范围，尤其是满足近红外和红外区域的应用需求，最近几十年间研究者制备出各种不同形貌的金纳米颗粒，包括棒状、锥状、米状、海胆状等[5] [6]，其中金纳米棒[7] [8] [9] [10]和金纳米双锥[11] [12] [13]的引起研究者极大的兴趣。由于金纳米棒、金纳米双锥各向异性的存在，它们可以以不同模式与外界电磁波发生相互作用，从而使得其可以同时可见光和红外波段呈现出等离子共振特性[14] [15]，这一新颖的特性不仅使得金纳米棒、金纳米双锥在光学传感[8]、表面增强光谱[9]及光热转[12]等领域得到广泛应用，还引发研究者对其表面等离子共振产生机理及调谐特性的研究兴趣[7] [13]。2008年，Nordlander 等人对金纳米棒的表面等离子共振特性进行深入研究，指出利用金纳米棒的长径比可对金纳米棒的纵向表面等离子共振峰在可见光波与红外波段间进行有效调控[7]。2018年，Wang 等人则数值分析了金纳米双锥的纵向表面等离子共振峰的调控规律，指出金纳米双锥具有类似于金纳米棒的纵向表面等离子共振调谐特性，其结果还表明金纳米双锥具有非常优异的局域电场增强特性[13]。需要指出的是，尽管研究者在金纳米棒与金纳米双锥颗粒的表面等离子共振特性方面研究较多[7] [13]，但对二者的纵向表面等离子共振特性的比较研究较为缺乏，这在一定程度上限制了人们对金纳米棒与金纳米双锥颗粒特性的深入理解与不同场合中的选用。本文将采用时域有限差

分方法,对金纳米棒与金纳米双锥的纵向表面等离子激元共振特性进行对比研究,比较分析金纳米棒与金纳米双锥在共振波长调谐性及局域电场增强特性方面的异同。

2. 结构与方法

2.1. 结构

为能够更加准确反映金纳米双锥与金纳米棒的表面等离子激元共振特性,本文根据金纳米双锥与金纳米棒的相关实验表征结果[10][11],采用了如图1所示的金纳米双锥与金纳米棒的结构。从图1可以看出,本文金纳米双锥结构采用了正五棱锥对称堆叠放置,长度(两棱锥顶点距离)为 L_{AuNBP} ,五棱锥底面正五边形外接圆半径为 R_{AuNBP} 。金纳米棒的中间部分呈现圆柱形结构,两端则为半球形结构,金纳米棒的长度(含两端半球)为 L_{AuNR} ,两端半球的半径为 R_{AuNR} 。值得指出的是,这里金纳米双锥结构并没有采用部分文章中所采用的圆锥对称堆叠放置的结构[13],这主要由于,金纳米双锥在生长的过程,具有典型的五重孪晶的形貌特点[11],采用本文正五棱锥对称堆叠放置的结构模型,能更加准确地反映出金纳米双锥地表面等离子激元共振的特性。

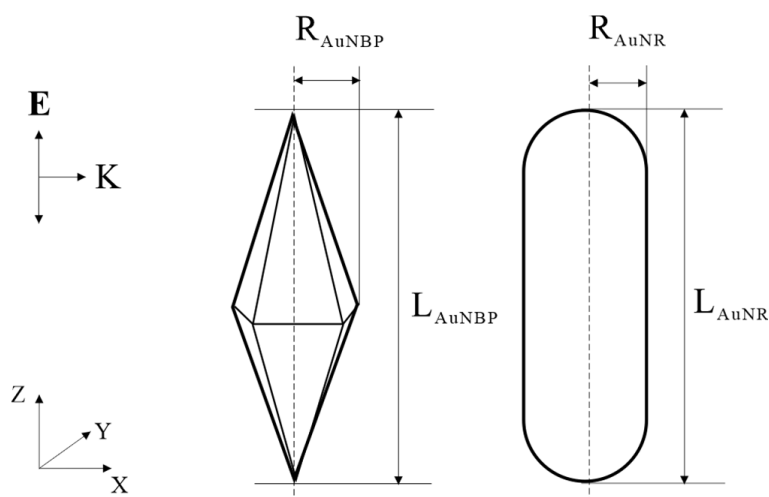


Figure 1. Schematic illustration of gold nanobipyramid and gold nanorod
图1. 金纳米双锥与金纳米棒的结构及示意图

2.2. 数值模拟方法

基于上述模型,本文采用时域有限差分方法对金纳米双锥和金纳米棒的表面等离子激元共振特性进行模拟。模型中金纳米的折射率采用 Johnson and Christy 模型插值数据[16],同时考虑到实验中金纳米双锥与金纳米棒多数以胶体水溶液的形式存在,故背景折射率则设定为 1.33 (水的折射率)。由于本文重点研究的是金纳米双锥与金纳米棒的纵向表面等离子激元共振特性,故本文中光源的传播方向垂直于结构的轴线方向(如图1中 X 轴方向),而光源的偏振方向则平行于结构的轴线方向(如图1中 Z 轴方向)。在本文中,研究金纳米双锥与金纳米棒的纵向表面等离子激元共振可调谐性时,光源采用 500~1200 nm 的复色平面波,研究范围由可见光谱段延伸近红外谱段,而在研究金纳米双锥与金纳米棒的局域电场分布,则主要采用 785 nm 波长的单色平面波,这是由于具有该特征波长的激光常用来研究金纳米双锥与金纳米棒的表面增强拉曼及光热治疗等相关应用。此外,为方便讨论比较金纳米双锥和金纳米棒纵向表面等离子激元共振的调谐特性及局域场增强特性,本文采用归一化吸收效率曲线来表征两种金纳米颗粒结构的吸收谱[17],采用电场强度增强因子 $|E_{\text{Loc}}|/|E_{\text{inc}}|$ (其中 E_{Loc} 为加入金纳米结构后的电场强度, E_{inc} 为入射电磁波电场强度)

及其最大值来表征两种金纳米颗粒结构的电场增强特性[18]。为保证本文计算结果的准确性,本文在利用时域有限差分法模拟金纳米双锥与金纳米棒的表面等离激元共振特性时,采用了非均匀网格技术,最小网格为 $1\text{ nm} \times 1\text{ nm} \times 1\text{ nm}$ 。

3. 结果与讨论

3.1. 金纳米双锥与金纳米棒纵向表面等离激元共振基本特性与产生机理

本文首先通过研究金纳米双锥与金纳米棒的吸收谱以及吸收峰对应的电荷分布,来分析两种结构中纵向表面等离激元共振的基本特性及产生机理。根据表面等离激元共振理论[2],当光的入射方向垂直于金纳米双锥和金纳米棒的纵向方向(即如图1中X轴方向入射),且电偏振方向平行于纵向方向(即如图1中Z轴方向偏振)时,金纳米双锥和金纳米棒纵向两端会出现明显的电荷振荡分布,并在其吸收谱上呈现明显的共振吸收峰。本文对具有相同的结构参数的金纳米双锥与金纳米棒($L_{\text{AuNBP}} = L_{\text{AuNR}} = 60\text{ nm}$, $R_{\text{AuNBP}} = R_{\text{AuNR}} = 10\text{ nm}$)的吸收特性及电荷分布情况进行模拟,结果如图2所示。从图2(a)可以看出,金纳米双锥的吸收谱在694 nm与916 nm处出现两个共振吸收峰,分别对应于金纳米双锥的纵向四极共振与纵向偶极共振模式(图2中插图),其中纵向偶极共振模式要明显强于纵向四极共振模式。与之形成对比的是,相同尺寸的金纳米棒则仅在656 nm处出现一个纵向偶极等离激元共振吸收峰,如图2(b)所示。以上结果说明,金纳米双锥与金纳米棒虽然都能产生纵向表面等离激元共振,但其吸收峰的个数与对应的电荷分布却有所不同。需要说明的是,为讨论方便,本文后续对金纳米双锥的纵向等离激元共振特性的讨论主要针对纵向偶极共振模式所产生的等离激元共振吸收峰。

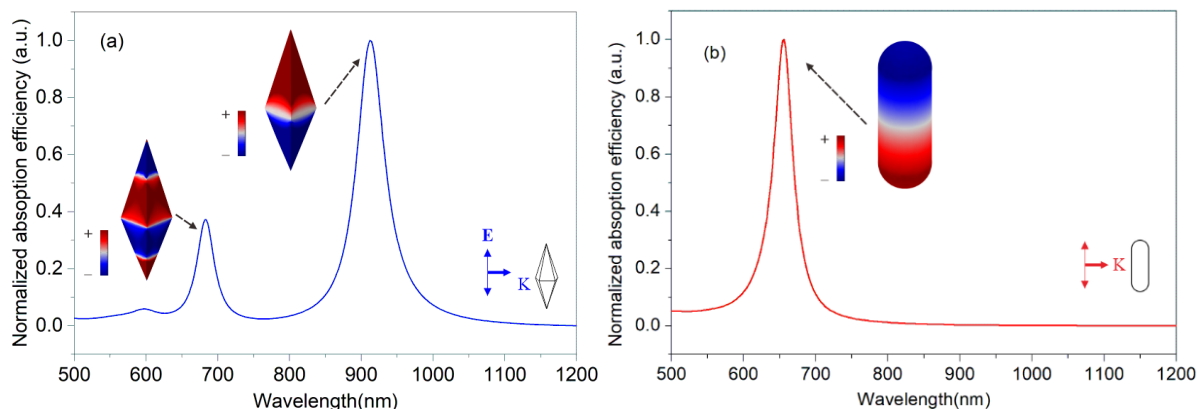


Figure 2. Absorption spectrums and charge distributions (red and blue in the inset represent positive and negative charges, respectively) corresponding to the absorption peak of two kinds of gold nanoparticles: (a) Gold nanobipyramid; (b) Gold nanorod
图 2. 两种结构的吸收谱及吸收峰对应的电荷分布情况(插图中的红蓝分别代表正负电荷): (a)金纳米双锥; (b)金纳米棒

3.2. 金纳米双锥与金纳米棒纵向表面等离激元共振的波长调谐特性比较

在了解金纳米双锥和金纳米棒纵向等离激元共振峰的基本特性和产生机理之后,本文进一步研究了纳米颗粒结构中长度参数对其纵向表面等离激元共振峰的调谐能力,结果如图3所示。从图3(a)中可以看出,当金纳米双锥的长度从40 nm变化至80 nm,其吸收谱的吸收峰波长从732 nm红移至1108 nm。与之形成对比的是,金纳米棒的吸收谱的吸收峰波长随着长度的变化也发生了一定程度的红移,从604 nm变化至830 nm,如图3(b)所示。以上结果表明,金纳米双锥的纵向表面等离激元共振吸收峰不仅波长明显大于相同参数的金纳米棒,且红移范围也要明显大于金纳米棒。为了更加充分的说明两种不同金纳米颗粒结构纵向表面等离激元共振峰的调谐特点,本文还进一步对金纳米双锥与金纳米棒吸收峰波长位置

随结构长度参数的变化规律进行了数值拟合, 结果如图 3(c)、图 3(d)所示。从图 3(c)、图 3(d)可以看出, 两种金纳米颗粒的吸收峰波长随长度的变化规律均符合线性关系, 但金纳米双锥吸收峰波长变化的斜率(9.4)要明显大于金纳米棒(5.72), 因此可以推断, 相比于金纳米棒, 金纳米双锥的纵向等离子激元具有更加良好的波长可调谐性。

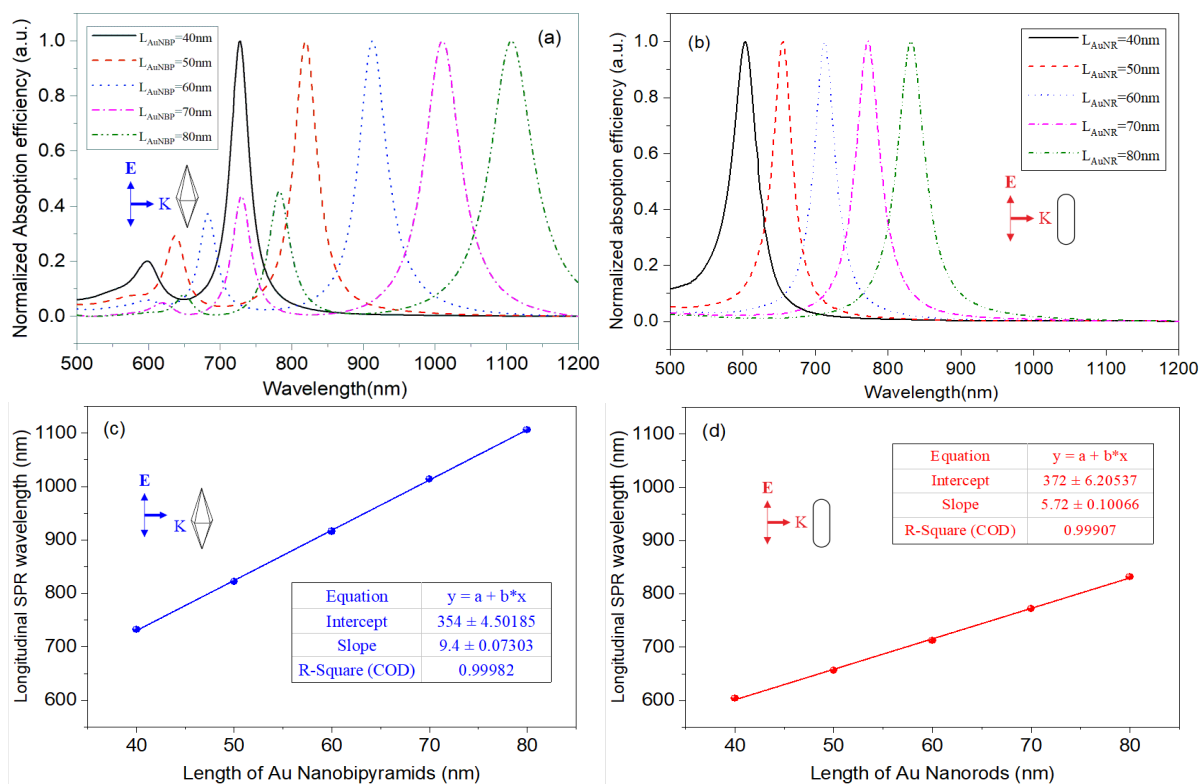


Figure 3. Absorption spectra of two gold nanoparticle with different length: (a) Gold nanobipyramid's absorption spectrums with different lengths; (b) Gold nanorod's absorption spectrums with different lengths; (c) Linear fitting of gold nanobipyramid length dependence; (d) Linear fitting of gold nanorod length dependence

图 3. 两种金纳米颗粒的吸收光谱随长度的变化关系: (a)金纳米双锥的吸收谱变化; (b)金纳米棒的吸收谱变化; (c)金纳米双锥变化规律线性拟合; (d)金纳米棒变化规律线性拟合

3.3. 金纳米双锥与金纳米棒纵向表面等离子激元共振的局域电场增强特性比较

除研究比较金纳米双锥与金纳米棒的纵向表面等离子激元共振随尺寸变化的波长调谐性能外, 本文还比较了金纳米双锥与金纳米棒的局域电场增强特性的异同, 如图 4 所示。为使得金纳米双锥和金纳米棒局域电场增强特性的比较更加科学合理, 本文根据之前得到的纵向表面等离子激元共振波长拟合公式, 设计了具有相同共振波长(785 nm)的金纳米双锥与金纳米棒结构(金纳米双锥: $L_{\text{AuNBP}} = 46 \text{ nm}$, $R_{\text{AuNBP}} = 10 \text{ nm}$; 金纳米棒: $L_{\text{AuNR}} = 72 \text{ nm}$, $R_{\text{AuNR}} = 10 \text{ nm}$), 其吸收谱及最大局域电场增强因子曲线如图 4(a)、图 4(b)所示, 其在 785nm 共振波长的局域电场分布如图 4(c)、图 4(d)所示。从图 4(a)、图 4(b)中可以看出, 无论是金纳米双锥还是金纳米棒, 其吸收谱呈现与图 2(a)、图 2(b)相同的趋势, 即金纳米双锥出现两个纵向表面等离子激元共振吸收峰(分别对应着纵向四极共振与纵向偶极共振模式), 金纳米棒仅出现一个纵向表面等离子激元共振吸收峰(对应纵向偶极共振模式)。与此同时, 图 4(a)、图 4(b)还表明, 最大局域电场增强因子也出现了类似趋势, 这说明了等离子激元共振不仅影响了纳米颗粒光谱性能, 还同时影响着纳米颗粒局域电场增强性质。但是, 进一步比较图 4(a)、图 4(b)会发现, 金纳米双锥与金纳米棒的最大局域电场增强因

子具有不同的数量级。在 785 nm 共振状态下, 金纳米双锥的最大局域电场增强因子可达 600 以上, 而金纳米棒的最大局域电场增强因子尚未达到 60, 金纳米双锥的最大局域电场增强因子是金纳米棒的 10 倍以上。即使处于非共振状态下, 500 至 1200 nm 的多数波段, 金纳米双锥的最大局域电场增强因子也明显大于金纳米棒。结合局域表面等离子共振理论[2], 上述现象可主要归因于纳米颗粒形貌特性所引发的电场的局域化。相比于金纳米棒, 由于金纳米双锥具有更为尖锐的端点, 因此电场的局域化程度更高, 电场会集中分布于上下两个锥顶位置, 而金纳米棒由于电场的局域化程度较低, 因此电场的增强幅度较为有限。图 4(c)、图 4(d)直观反映了金纳米双锥与金纳米棒在达到共振时电场的局域化程度方面的不同。

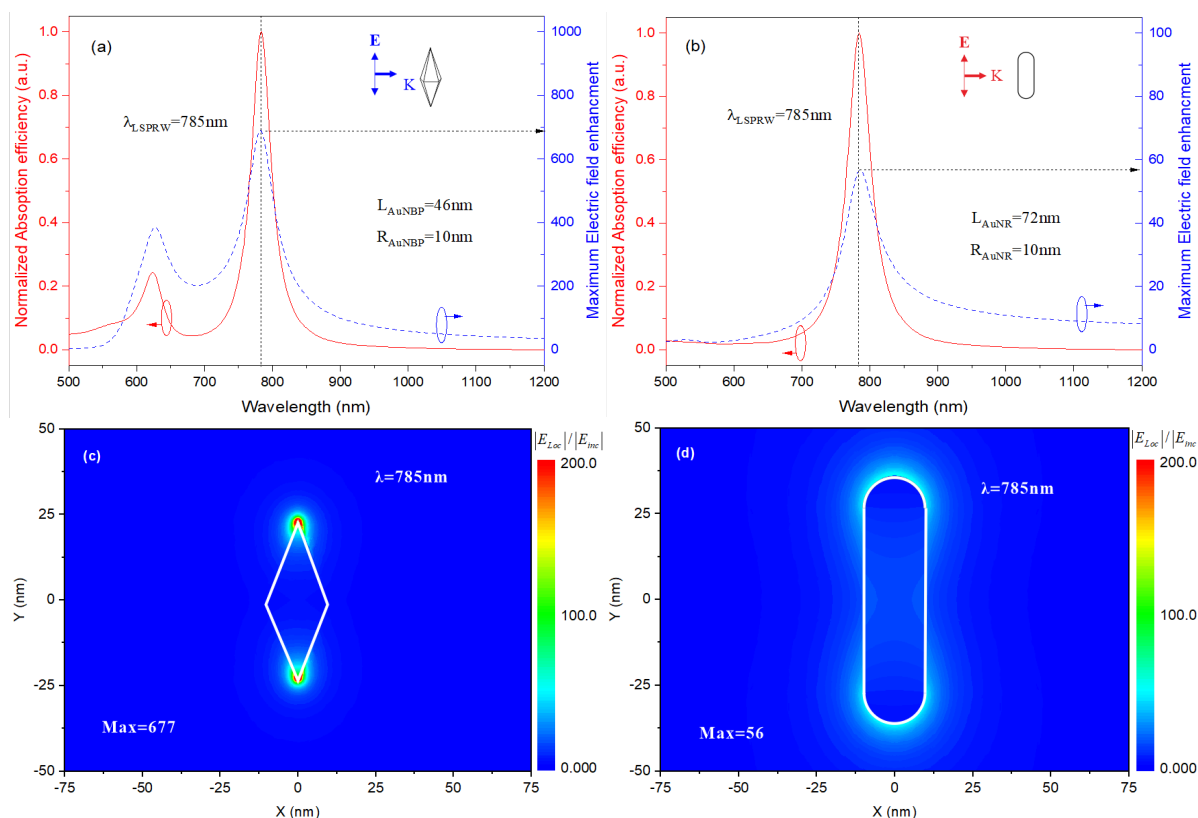


Figure 4. Local electric field enhancement properties of two gold nanoparticles: (a) Absorption spectrum and maximum electric field enhancement factor of gold nanopyramid; (b) Absorption spectrum and maximum electric field enhancement factor of gold nanorod; (c) Resonant local electric field enhancement distribution of gold nanopyramid at 785 nm; (d) Resonant local electric field enhancement distribution of gold nanorod at 785 nm

图 4. 两种金纳米颗粒的局域电场增强特性: (a)金纳米双锥的吸收谱及最大电场增强因子随波长的变化规律; (b)金纳米双棒的吸收谱及最大电场增强因子随波长的变化规律; (c)金纳米双锥 785 nm 局域电场增强分布; (d)金纳米棒 785 nm 局域电场增强分布

4. 总结

本文运用数值方法全面地比较分析了金纳米双锥与金纳米棒的纵向表面等离子共振特性与局域场增强特性。研究表明, 金纳米双锥与金纳米棒虽然都具有显著的纵向表面等离子共振特性, 但其共振效率与局域电场增强性能有所不同。在波长的调谐性方面, 相比于金纳米棒, 金纳米双锥具有更长的纵向表面等离子共振波长, 波长调谐范围更广; 而在局域电场增强方面, 相比于金纳米棒, 金纳米双锥结构的电场局域化更高, 局域电场增强效果也更为明显。上述结论将为金纳米双锥与金纳米棒在光学传感、表面增强拉曼及光热转换治疗等领域的应用提供一定的理论指导。

基金项目

国家自然科学基金(11547172), 陕西省教育厅科研计划资助项目(14JK1308)。

参考文献

- [1] Daniel, M.C. and Astruc, D. (2004) Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Catalysis, and Nanotechnology. *Chemical Reviews*, **104**, 293-346. <https://doi.org/10.1021/cr030698+>
- [2] Willets, K.A. and Van Duyne, R.P. (2007) Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annual Review of Physical Chemistry*, **58**, 267-297. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607>
- [3] Kelly, K.L., Coronado, E., Zhao, L.L. and Schatz, G.C. (2003) The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 668-677. <https://doi.org/10.1021/jp026731y>
- [4] Grabar, K.C., Freeman, R.G., Hommer, M.B. and Natan, M.J. (1995) Preparation and Characterization of Au Colloid Monolayers. *Analytical Chemistry*, **67**, 735-743. <https://doi.org/10.1021/ac00100a008>
- [5] Sajjanlal, P.R., Sreepasad, T.S., Samal, A.K. and Pradeep, T. (2011) Anisotropic Nanomaterials: Structure, Growth, Assembly, and Functions. *Nano Reviews*, **2**, 5883. <https://doi.org/10.3402/nano.v2i0.5883>
- [6] Kou, X., Zhang, S., Tsung, C., Yeung, M.H., Shi, Q., Stucky, G.D., Sun, L., Wang, J. and Yan, C. (2006) Growth of Gold Nanorods and Bipyramids Using CTEAB Surfactant. *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 16377-16383. <https://doi.org/10.1021/jp0639086>
- [7] Zuloaga, J., Prodan, E. and Nordlander, P. (2008) Quantum Plasmonics: Optical Properties and Tunability of Metallic Nanorods. *ACS Nano*, **4**, 5269-5276. <https://doi.org/10.1021/nn101589n>
- [8] Zijlstra, P., Paulo, P.M. and Orrit, M. (2012) Optical Detection of Single Non-Absorbing Molecules Using the Surface Plasmon Resonance of a Gold Nanorod. *Nature Nanotechnology*, **7**, 379-382. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.51>
- [9] Liao, Q., Mu, C., Xu, D.S., Ai, X.C. and Zhang, J.P. (2009) Gold Nanorod Arrays with Good Reproducibility for High-Performance Surface-Enhanced Raman Scattering. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, **25**, 4708-4714. <https://doi.org/10.1021/la8036555>
- [10] Johnson, C.J., Dujardin, E., Davis, S.A., Murphy, C.J. and Mann, S. (2002) Growth and Form of Gold Nanorods Prepared by Seed-Mediated, Surfactant-Directed Synthesis. *Journal of Materials Chemistry*, **12**, 1765-1770. <https://doi.org/10.1039/b200953f>
- [11] Kou, X., Ni, W., Tsung, C.K., Chan, K., Lin, H.Q., Stucky, G.D. and Wang, J. (2007) Growth of Gold Bipyramids with Improved Yield and Their Curvature-Directed Oxidation. *Small*, **3**, 2103-2113. <https://doi.org/10.1002/sml.200700379>
- [12] Wu, X., Mu, L., Chen, M., Liang, S., Wang, Y., She, G. and Shi, W. (2019) Bifunctional Gold Nanobipyramids for Photothermal Therapy and Temperature Monitoring. *ACS Applied Bio Materials*, **2**, 2668-2675. <https://doi.org/10.1021/acsabm.9b00344>
- [13] Wang, W., Peng, Y., Jiang, W., Xin, T., Tianji, L., Yanbo, L., Eric, A., Huanyang, C., Qin, Z.Z. and Zhiming, W. (2018) Size-Dependent Longitudinal Plasmon Resonance Wavelength and Extraordinary Scattering Properties of Au Nanobipyramids. *Nanotechnology*, **29**, Article ID: 355402. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac5d>
- [14] Chen, H., Shao, L., Li, Q. and Wang, J. (2013) Gold Nanorods and Their Plasmonic Properties. *Chemical Society Reviews*, **42**, 2679-2724. <https://doi.org/10.1039/C2CS35367A>
- [15] Chow, T.H., Li, N., Bai, X., Zhuo, X., Shao, L. and Wang, J. (2019) Gold Nanobipyramids: An Emerging and Versatile Type of Plasmonic Nanoparticles. *Accounts of Chemical Research*, **52**, 2136-2146. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00230>
- [16] Johnson, P.B. and Christy, R. (1972) Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B*, **6**, 4370. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4370>
- [17] Jain, P.K., Lee, K.S., El-Sayed, I.H. and El-Sayed, M.A. (2006) Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine. *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 7238-7248. <https://doi.org/10.1021/jp057170o>
- [18] Xie, H., Kong, F.M. and Li, K. (2009) The Electric Field Enhancement and Resonance in Optical Antenna Composed of Au Nanoparticles. *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, **23**, 534-547. <https://doi.org/10.1163/156939309787612419>