

利用FDTD计算超薄金壳中的 等离子银纳米空腔

高天, 刘玲*

天津工业大学物理科学与技术学院, 天津

收稿日期: 2024年2月18日; 录用日期: 2024年3月18日; 发布日期: 2024年3月29日

摘要

通过时域有限差分方法, 对超薄金壳中的等离子银纳米空腔进行模拟分析。发现带有金壳的银纳米颗粒场增强效果要高于纯银纳米颗粒, 并且理论上超薄的金壳还可以保护银纳米颗粒, 防止其被氧化。通过与金膜相结合, 形成腔型结构, 发现场增强更加明显。这种结构是一种实验上可以实现的简单结构。这项工作为开发具有宽光谱增强电磁场的等离子金属纳米腔体结构铺平了道路。此外, 这项研究还为生命科学领域的成像和检测提供了一种有效的SERS基底。

关键词

FDTD, 超薄金壳, 等离子体纳米空腔

Calculation of Plasmonic Silver Nanocavities in Ultrathin Gold Shells Using FDTD

Tian Gao, Ling Liu*

School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin

Received: Feb. 18th, 2024; accepted: Mar. 18th, 2024; published: Mar. 29th, 2024

Abstract

Plasma silver nanocavities in ultrathin gold shells are simulated and analyzed by a time-domain finite-difference method. The field enhancement of silver nanoparticles with gold shells is found to be higher than that of pure silver nanoparticles, and the ultrathin gold shells can also theoretically protect the silver nanoparticles from oxidation. The field enhancement was found to be even

*通讯作者。

more pronounced by combining it with a gold film to form a cavity structure. This structure is an experimentally realizable and simple structure. This work paves the way for the development of plasma-metal nanocavity structures with a broad spectrum of enhanced electromagnetic fields. In addition, this research provides an effective SERS substrate for imaging and detection in the life sciences.

Keywords

FDTD, Ultrathin Gold Shells, Plasma Nanocavities

Copyright © 2024 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

贵金属纳米材料具有独特的局部表面等离子体共振(LSPR)效应。这一特性在光学标记、生物传感、诊断、催化剂和表面增强拉曼散射(SERS)等多个领域都有广泛的潜在应用[1] [2] [3] [4]。LSPR 现象源于入射光与金属纳米粒子周围传导电子之间的相互作用[5]。由于表面等离子激元的激发和共振, 贵金属纳米结构表面附近会产生很强的局部电磁场[6]。在 SERS 中, 电磁场的增强会导致散射辐射强度显著增加。目前, 时域有限差分法(FDTD)和有限元法(FEM)都可以对电磁场进行模拟计算[7]。自 1966 年 Yee 提出以来, FDTD 方法是电磁学和微纳光学中广泛使用的数值模拟方法之一[8]。FDTD 方法涉及麦克斯韦方程组在时空域的离散化, 利用有限差分的精度来实现电磁场的精确解。其基本原理是将连续的时域电磁波方程离散化成离散的差分方程, 然后通过计算机进行迭代求解, 得到电磁场在时域上的演化情况[9]。此外, LSPR 效应还受到纳米结构的形状、尺寸、粒子间距离和周围环境的显著影响。目前, 化学合成技术取得了令人鼓舞的进步, 可以高效地制造出具有各种规则形状和均匀尺寸的纳米结构[10]。为了对这些形态进行微调, 使 LSPR 效应最大化, 人们进行了大量尝试。贵金属纳米结构的组装已被证明是一种基于调谐等离子耦合原理控制等离子体共振的有趣方法[11]。

金具有优异的化学稳定性和更宽的 LSPR 范围。银纳米粒子具有更强的电磁增强能力和更高的等离子效率[12]。充分利用这两种金属的优势对于提高 SERS 性能至关重要。我们从开创性的研究和自己先前的工作中汲取灵感, 设计出了一种高效的 SERS 探针结构。这种粒子可被恰当地称为“准银”材料, 其特点是以银纳米粒子为核心, 具有约 2 纳米的超薄金外壳, 以及类似金的表面化学性质。超薄金壳不仅能促进与生物分子的结合, 还能保护内部的银核不受外界影响, 从而增强颗粒的生物相容性和化学稳定性。在 Ag@Au NPs 的基础上, 我们采用逐层法结合静电吸附法在金薄膜上制作了空腔结构基底。金属颗粒薄膜纳米空腔(MPoFN)因其细长的间隙而成为一种很有前景的几何形状。据我们所知, 目前这种 SERS 基底的提出和制造都是新颖的。

2. 计算模型

我们使用 FDTD 对单个和双个 Ag@Au NPs 以及 MPoFN 进行模拟计算。将波长范围为 300~800 nm 的光发射到包含目标物体的盒子中, 以计算不同物体的消光光谱、电场强度和电场分布。箱体大小设定为 $0.5 \times 0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^3$ 。在 x、y 和 z 方向应用了完美匹配层边界条件, 以避免边界的反向散射效应。网格尺寸设置为 1 nm。环境的折射率为 1。Au 和 Ag 的介电常数取自 CRC 和 Palik (0~2 μm) 数据库。颗粒尺寸的直径变化为 20 nm 至 80 nm。Ag@Au NPs 包括表面的 2 nm 金壳, 内部的 Ag NPs。改变间隙距离时,

固定 Ag@Au NPs 直径为 46 nm。MPoFN 结构包含的金膜层厚度为 100 nm，上表面积为 $0.4 \times 0.4 \mu\text{m}^2$ 。

3. 结果和讨论

颗粒尺寸及其在溶液中的分布是影响贵金属纳米颗粒等离子体峰的重要因素。在这项工作中，我们利用 Mie 理论通过 FDTD 方法研究了不同纳米颗粒尺寸的 Ag 纳米颗粒的散射和吸收特性。周围介质设置为 1.0，AgNPs 的直径范围设置为 20 nm~80 nm。计算得到的消光截面与波长之间的关系如图 1 所示。消光截面由 $\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{sca}} + \sigma_{\text{abs}}$ 给出。我们可以清楚地发现，随着 AgNPs 尺寸的增加以及表面等离子共振 (SPR) 波长的增加，最大消光峰的位置发生了红移。较大的银纳米球具有较大的散射截面，并显示出更宽的等离子体带宽，这在理论上可以解释。粒子越大，高阶振荡模式越重要，因为光不再能使纳米颗粒均匀极化。因此，穿过粒子的电磁场的延迟效应会导致表面等离子共振发生偏移。这些高阶模式在较低能量处达到峰值，因此，等离子体带随着粒径的增加而红移。不同尺寸的 AgNPs (20 nm~80 nm) 对应于不同的 SPR 波长(360 nm~385 nm)。

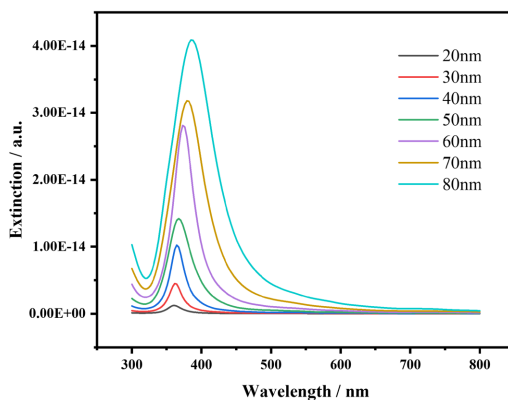


Figure 1. Extinction spectra of Ag NPs with different diameters simulated by FDTD
图 1. FDTD 模拟的不同直径的 Ag NPs 消光光谱

接着，构建单个 Ag@Au NPs 进行比较，Ag NPs 外表面还包被了一层 2 nm 厚的 Au 壳，粒径同样从 20 nm 增加至 80 nm，消光光谱如图 2 所示。对比之下，可以发现 Ag@Au NPs 各粒径 LSPR 峰相对 Ag NPs 出现了 10 nm 的红移，这归因于 Ag NPs 与外表 Au 壳的耦合作用。而且在 500 nm 波长处出现了新的 LSPR 峰，这为 Au 壳的偶极 LSPR 峰。

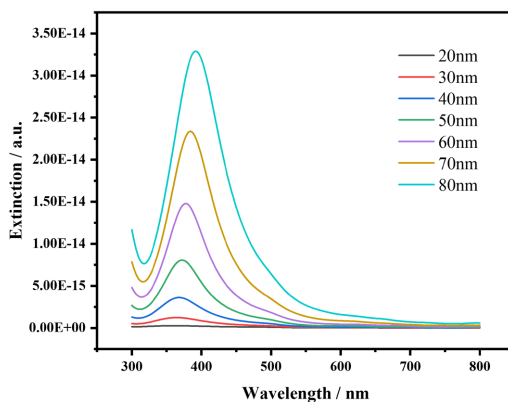


Figure 2. Extinction spectra of Ag@Au NPs with different diameters simulated by FDTD
图 2. FDTD 模拟的不同直径的 Ag@Au NPs 消光光谱

模拟的理论要适用于实验。所以为了符合实验室制备的纳米胶体溶液和 NP 聚集的实验现象, 我们模拟了不同间距二聚体 Ag@Au NPs 的消光光谱, 如图 3 所示。Ag@Au NPs 直径为 46 nm, Au 壳厚度为 2 nm, 二聚体间隙从 10 nm 逐渐变为 2 nm。与单个 Ag@Au NPs 消光谱比较, 可以发现出现了 400 nm 左右的双银球等离子体共振峰和 500 nm 左右的金壳等离子体共振峰, 它们随间隙减小而红移, 并且 500 nm 峰的强度存在明显增大。图 4 为间距 2 nm 的 Ag@Au NPs 二聚体电场分布, 激发波长为 508 nm。相邻纳米颗粒的局域表面等离子体相互作用触发了电磁场的明显增强。光信号可以在相邻纳米粒子之间的界面处显著放大, 这种现象被称为“热点”。间隙越小, 间隙间磁场越强。根据电磁增强的机理, 电磁增强因子可以从下式得到。

$$EF_{EM} = \frac{|E_{out}|^2 |E'_{out}|^2}{|E_0|^4}$$

式中 E_0 为入射电场强度, $E_0 = 1 \text{ V/m}$, E_{out} 为入射光引起的热点位置的电场强度, E'_{out} 为散射频率处评估的场强。SERS 的局部电场强度 ($|E_{out}|^2 \times |E'_{out}|^2$) 大约等于纳米粒子的表面局部电场强度 ($|E_{out}|^4$)。因此,

上式可改为 $EF_{EM} = \frac{|E_{out}|^4}{|E_0|^4}$ 。对于 430 nm 波长激发, $EF_{EM} = 45.89^4 \approx 4.4 \times 10^6$ 。对于 508 nm 波长激发,

$EF_{EM} = 80.50^4 \approx 4.2 \times 10^7$ 。从 EF_{EM} 计算结果可以看出, 500 nm 左右波长激发出的场增强大于 400 nm 激发。此外, 还可以观察到由光散射引起的新的高多极阶 SPR 的激发。

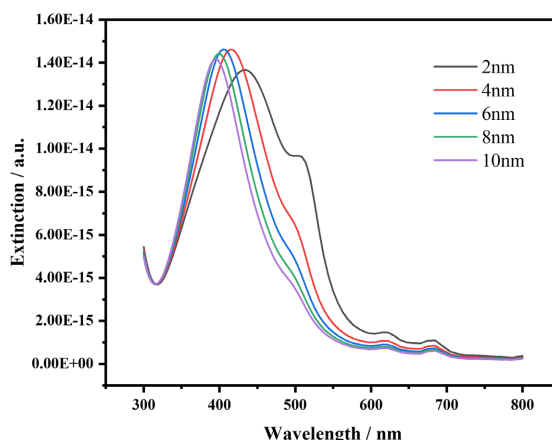


Figure 3. Extinction spectra of dimers with different spacings of Ag@Au NPs simulated by FDTD
图 3. FDTD 模拟的不同间距 Ag@Au NPs 二聚体消光光谱

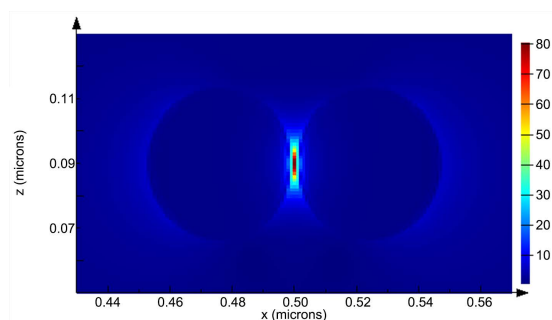


Figure 4. 508 nm photoexcitation of 2 nm spaced Ag@Au NPs dimer electric field distribution
图 4. 508 nm 光激发 2 nm 间距 Ag@Au NPs 二聚体电场分布

将单个 Ag@Au NPs 放在 100 nm 厚的 Au 膜上, 中间存在间隙, 形成 MPoFN。从 10 nm 改变间隙至 2 nm, 结构的消光光谱如图 5 所示。同样出现了 400 nm 左右的银球等离子体共振峰和 500 nm 左右的金壳等离子体共振峰, 但是和图 3 不同, 图 5 中的金壳等离子体共振峰强度更强, 这是由于金膜存在, 这里已经证明 MPoFN 的优势。随着间隙减小, 半峰全宽增大, 金壳等离子体共振峰强度逐渐增大并红移, 2 nm 时, 间隙场增强最大。最大激发波长为 540 nm, $EF_{EM} = 81.03^4 \approx 4.3 \times 10^7$ 。MPoFN 产生的场强比单个组成颗粒更强, 并能增强光与物质之间的相互作用。

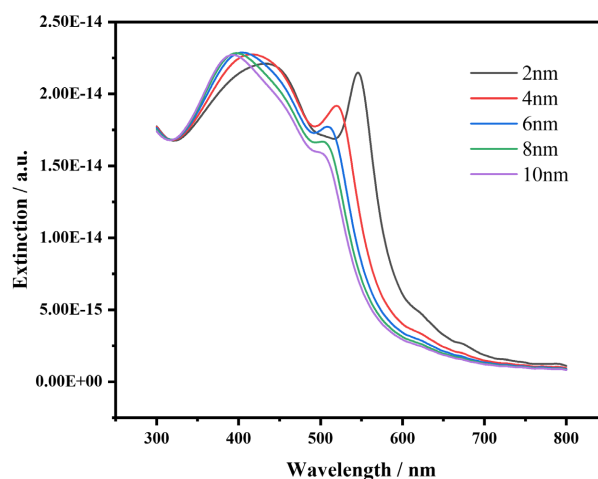


Figure 5. MPoFN extinction spectra of individual Ag@Au NPs with different spacings simulated by FDTD
图 5. FDTD 模拟的不同间距单个 Ag@Au NPs MPoFN 消光光谱

考虑将 Ag@Au NPs 二聚体放在金膜上, 固定二聚体间隙为 2 nm, 改变颗粒和金膜间距, 消光光谱如图 6 所示。峰位和图 5 相比无明显变化, 同样随间隙减小发生红移。但二聚体结构消光峰的强度更强, 最大激发波长位置, $EF_{EM} = 86.79^4 \approx 5.7 \times 10^7$ 。所以我们有理由猜想, 对于多聚体结构场增强会更强。

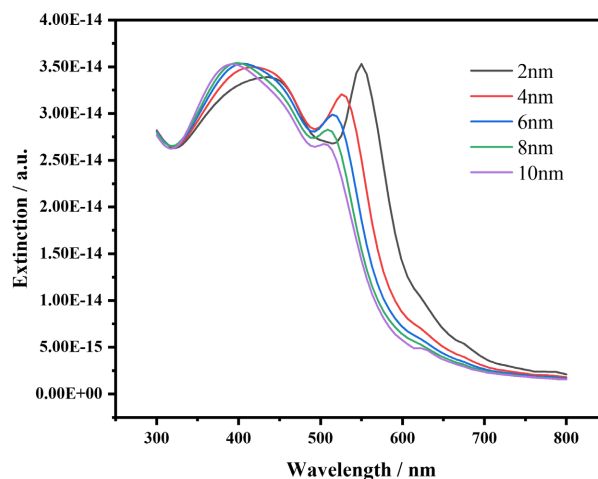


Figure 6. MPoFN extinction spectra of two Ag@Au NPs with different spacings simulated by FDTD
图 6. FDTD 模拟的不同间距两个 Ag@Au NPs MPoFN 消光光谱

4. 结论

这项工作中, 我们对提出的超薄金壳中的等离子银纳米空腔探究, 通过 FDTD 方法模拟了 Ag@Au

NPs 和 MPoFN 的消光光谱和电场分布。我们发现 Ag@Au NPs 的场增强效果优于 Ag NPs。这归因于表面 Au 壳和 Ag NPs 的耦合作用。我们进一步发现 MPoFN 会增强电磁场。这种结构是一种非常有前景的 SERS 增强结构。经过计算得到了最大 EF_{EM} 贡献的热点约为 5.7×10^7 。这些结果表明, 通过优化组成和结构, 仍然可以实现通过简单结构的金属纳米颗粒制备优异 SERS 基底的想法。这项工作为具有宽光谱增强电磁场的等离子体金属纳米颗粒提供了一些理论参考。未来的工作将专注于制备具有大尺寸的 Ag@Au NPs, 以及提高涂覆在金膜上的 Ag@Au NPs 的均匀性。

基金项目

这项工作得到了国家自然科学基金青年基金项目(51501128)的资助。

参考文献

- [1] Kumar, A., Kumari, N., Dubbu, S., Kumar, S., Kwon, T., Koo, J.H., Lim, J., Kim, I., Cho, Y.K., Rho, J. and Lee, I.S. (2020) Nanocatalosomes as Plasmonic Bilayer Shells with Interlayer Catalytic Nanospaces for Solar-Light-Induced Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 9460-9469. <https://doi.org/10.1002/anie.202001531>
- [2] Stratakis, M. and Garcia, H. (2012) Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Beyond Aerobic Oxidative Processes. *Chemical Reviews*, **112**, 4469-4506. <https://doi.org/10.1021/cr3000785>
- [3] Chalabi, H. and Brongersma, M.L. (2013) PLASMONICS Harvest Season for Hot Electrons. *Nature Nanotechnology*, **8**, 229-230. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.49>
- [4] Atwater, H.A. and Polman, A. (2010) Plasmonics for Improved Photovoltaic Devices. *Nature Materials*, **9**, 205-213. <https://doi.org/10.1038/nmat2629>
- [5] Huang, J., Ma, D.Y., Chen, F., Chen, D.Z., Bai, M., Xu, K.W. and Zhao, Y.X. (2017) Green *in Situ* Synthesis of Clean 3D Chestnutlike Ag/WO_{3-x} Nanostructures for Highly Efficient, Recyclable and Sensitive SERS Sensing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 7436-7446. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14571>
- [6] Jin, R.C., Zeng, C.J., Zhou, M. and Chen, Y.X. (2016) Atomically Precise Colloidal Metal Nanoclusters and Nanoparticles: Fundamentals and Opportunities. *Chemical Reviews*, **116**, 10346-10413. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00703>
- [7] Li, C.Y., Duan, S., Wen, B.Y., Li, S.B., Kathiresan, M., Xie, L.Q., Chen, S., Anema, J.R., Mao, B.W., Luo, Y., Tian, Z.Q. and Li, J.F. (2020) Observation of Inhomogeneous Plasmonic Field Distribution in a Nanocavity. *Nature Nanotechnology*, **15**, 922-926. <https://doi.org/10.1038/s41565-020-0753-y>
- [8] Le Ru, E.C., Blackie, E., Meyer, M. and Etchegoin, P.G. (2007) Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 13794-13803. <https://doi.org/10.1021/jp0687908>
- [9] Li, J.R., Zhang, G.N., Wang, J., Maksymov, I.S., Greentree, A.D., Hu, J.M., Shen, A.G., Wang, Y.L. and Trau, M. (2018) Facile One-Pot Synthesis of Nanodot-Decorated Gold-Silver Alloy Nanoboxes for Single-Particle Surface-Enhanced Raman Scattering Activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 32526-32535. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b10112>
- [10] Pedireddy, S., Li, A.R., Bosman, M., Phang, I.Y., Li, S.Z. and Ling, X.Y. (2013) Synthesis of Spiky Ag-Au Octahedral Nanoparticles and Their Tunable Optical Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 16640-16649. <https://doi.org/10.1021/jp4063077>
- [11] Sun, Y.G. and Xia, Y.N. (2004) Mechanistic Study on the Replacement Reaction between Silver Nanostructures and Chloroauric Acid in Aqueous Medium. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 3892-3901. <https://doi.org/10.1021/ja039734c>
- [12] Wang, X., Huang, S.C., Hu, S., Yan, S. and Ren, B. (2020) Fundamental Understanding and Applications of Plasmon-Enhanced Raman Spectroscopy. *Nature Reviews Physics*, **2**, 253-271. <https://doi.org/10.1038/s42254-020-0171-y>