

Simulation on Surface Plasmon Resonance Properties of Quasi-One-Dimensional Silver Nanoparticles in the Range of VIS-NIR

Kun Liu, Qi-ming Feng, Le-ming Ou, Guo-fan Zhang, Yi-ping Lu

School of Resourcess Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China Email: kliu@mail.csu.edu.cn

Abstract: By means of discrete dipole approximation theory, the surface plasmon resonance (SPR) properties of quasi-one-dimensional silver nanoparticles in the range of Vis-NIR have been simulated. The simulation results display that the SPR spectra of quasi-one-dimensional silver nanoparticles consist of transverse and longitudinal mode resonance bands, and both of them are greatly influenced by particle size and aspect ratio. With the increase of aspect ratio, longitudinal higher pole resonance modes appear and red-shift with the dipole resonance peaks, while the variety of size influences the position of transverse resonance peaks. In the range of Vis-NIR, the quasi-one-dimensional silver nanoparticles with minor size and aspect ratio show that their SPR properties are determined by longitudinal dipole resonance mode, and the nanoparticles with larger size and aspect ratio display that their SPR properties are dominated by transverse resonance mode and longitudinal higher-pole resonance mode.

Keywords: silver; quasi-one-dimensional; surface plasmon resonance; discrete dipole approximation

准一维银纳米颗粒在可见─近红外区域的 表面等离子体共振性能模拟

刘 琨,冯其明,欧乐明,张国范,卢毅屏

中南大学资源加工与生物工程学院. 长沙. 中国. 410083 Email: kliu@mail.csu.edu.cn

摘 要:采用离散偶极近似理论,对准一维银纳米颗粒在可见-近红外波段的表面等离子体共振(SPR) 性能进行了模拟研究。结果表明:准一维银纳米颗粒的 SPR 光谱可以分为纵向模式和横向模式两个部 分,均受尺寸和长径比的影响很大。长径比增加,纵向高极共振模式出现并随偶极共振峰发生显著红 移;尺寸的改变对横向共振峰的位置有较大影响。在可见-近红外区域,当尺寸和长径比较小时,准一 维银纳米颗粒的纵向偶极共振模式决定了其 SPR 性能;而当尺寸和长径比较大时,该区域的 SPR 性 能取决于颗粒的横向共振模式和纵向高极振动模式。

关键词:银;准一维;表面等离子体共振;离散偶极近似

1 引言

银纳米结构具有特殊表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)性能,在表面增强光谱技术、 生物标记、生化传感等方面极具应用潜力^[1,2]。改变银 纳米结构的形状是调节其 SPR 性能的有效方法。球状 纳米粒子在可见-近红外区域只有一个 SPR 共振带,

国家自然科学基金资助项目(No. 50574102)。

因为球状完美的对称性使其各个方向的共振完全重 合。非球状纳米粒子由于各向异性,各方向上电子极 化程度不同,由此导致共振峰分裂。前人研究指出, 一维纳米颗粒的共振峰分裂成两个带,随长径比增加, 两个共振吸收带的能量分离也增加。能量较高的共振 带产生于沿着径向的电子共振,称之为横向模式;另 一个低能量的共振带是由沿着轴向的电子共振产生, 称为纵向模式^[3,4]。横向共振带的位置与相同粒径球状 粒子的基本一致,而径向共振带则靠近长波区,具体 的位置与径向长度(即长径比)有关^[5]。这样一来, 一维金属纳米粒子的共振带可以在更广泛的电磁波范 围内进行调控。因而,棒状、柱状金属纳米粒子独特 可控的 SPR 性能成为了近年来的研究热点。国内外有 很多研究人员开展了一维金属纳米材料的 SPR 性能研 究工作并取得了较好成果,但由于在均匀可控的一维 金属纳米粒子制备及分离方面尚存在困难,不同实验 得到的结果差异较大,这对理解一维金属纳米材料的 SPR 性能带来了相当大的不确定性。因此,多种模拟 方法被引入到一维金属纳米粒子的 SPR 性能研究当 中,试图首先从理论上明确一维金属纳米粒子的 SPR 特性。本文采用离散偶极近似理论,较为系统地探讨 了准一维银纳米颗粒在可见-近红外区域的 SPR 性能。

2 原理与方法

离散偶极近似的完整理论于 1973 年首次发表^[6], 此后数十年间被多次改进,已发展成一种完善的算法。 从原则上来说,离散偶极近似理论可以用来模拟计算 任意形状颗粒的光学性能。在计算任意形状颗粒的光 学性能时,离散偶极近似理论将所研究的颗粒视为由 N个偶极子构成的立方阵列,通过计算每个偶极子在 局域场下产生的极化矢量,可以将光学性能简单地归 纳为一个N维线性复矢量方程。一旦计算出极化矢量, 则可求解出相应的光学性能。本文采用 Draine 编写的 一套基于离散偶极近似理论的 Fortran 源代码包 DDSCAT 6.1^[7]为内核,通过适当的修改和编译,应用 C#语言开发了一套可在 Windows 系统下运行的计算 软件来模拟准一维银纳米颗粒的 SPR 性能。计算中, 以圆柱体为准一维银纳米颗粒的代表模型。银在不同 波长下的介电常数取自 Edward D. Palik 的专著^[8]。

3 模拟结果与讨论

3.1 准一维银纳米颗粒 SPR 光谱的产生

与球状颗粒相比,准一维颗粒的对称性较低,因此入射光的角度对准一维颗粒的SPR性能有较大的影响,如图1所示。所用的模型为圆柱体,其半径为5nm,长度为20nm,长径比为2。图中左上方的插图示意入射光角度的变化,其分别对应图中0°、30°、60°和90°四条 SPR光谱。右上方的插图说明 SPR 光谱中三个主要共振峰的强度随入射光角度改变而发生的规律性

变化。从图1中可以看出,当入射光完全平行于圆柱 体轴向时(即入射角为 0°), SPR 光谱中只有位于波 长 360 和 455nm 处的共振峰存在, 且其强度为最大值, 这两个峰分别为准一维银纳米颗粒的横向四极和偶极 共振峰^[9]。随着入射角增加,入射光的偏振方向发生 相应改变,该横向共振峰的强度逐步降低,而位于波 长 585nm 处的纵向偶极共振峰出现目强度显著增加。 当入射角为 90°时,入射光完全垂直于轴向,横向共 振峰消失,而纵向偶极共振峰强度达到最大值。在实 际体系中,准一维银纳米颗粒的取向是随机的,任意 入射角存在的几率是近似的。因此,为了模拟实际体 系的 SPR 性能,我们可以将 0°~180°的 SPR 光谱进 行叠加,得到了准一维银纳米颗粒的 SPR 光谱,如图 中 Simulation 曲线所示。在后继的研究中,准一维银 纳米颗粒的 SPR 光谱模拟都采用此方法。需要指出的 是,每一条 SPR 光谱均由一条吸收曲线和一条散射曲 线构成。





3.2 较小尺寸准一维银纳米颗粒的 SPR 性能

我们以一组固定体积为 2500πnm³、长径比不同的 圆柱体为对象,研究了较小尺寸准一维银纳米颗粒的 SPR 性能,如图 2 所示。图 2 (a)中可以很明显地看 出,随着长径比从 1 增加到 5,纵向偶极共振峰出现 规律性红移,且强度逐渐增加。纵向偶极共振峰的峰 位和强度与长径比之间具有非常好的线性关系(见图 2 (a)插图)。每一个共振峰都是由一个吸收峰和一个 散射峰所构成,该组颗粒的有效半径只有 12.33nm,



因为体积较小,所以吸收作用占主导^[10]。从图 2 (b) 中可以看出,散射与吸收的比值是先升后降,但始终 是吸收作用占主要地位。受硬件所限,当准一维银纳 米颗粒的长径比超过 5 时,纵向偶极共振峰已经超出 了波长计算范围,所以此处没有对长径比更大的纵向 偶极共振峰进行分析。



Figure 2. The SPR spectra (a) and ratio of scattering to absorption
(b) of quasi-one-dimensional silver nanoparticles with uniform volume of 2500πnm³ and various aspect ratio
图 2 固定体积为 2500πnm³、长径比不同的准一维银纳米颗粒的 SPR 光谱(a)及其散射与吸收的比值(b)

除了长波长方向红移明显的纵向偶极共振峰以 外,该组圆柱体在 350nm 和 450nm 附近都存在横向 面外四极共振峰和横向偶极共振峰,如图 3 中左侧 I 区域所示。350nm 左右的横向面外四极共振峰受长径 比的影响很小,峰位和强度都基本相似。但 450nm 附 近的横向偶极共振峰受长径比的影响较大,尽管峰位 变化不明显,但其振动强度却随长径比的增加明显下 降。当颗粒长径比超过 5 时,可以看到明显的纵向四 极共振峰,且其峰位随长径比增加而红移,强度随长 径比增加而增强,如图 3 右侧的 II 区域所示。当长径 比小于 5 时,该振动峰被更为强烈的横向共振峰所掩 盖,所以图上不能明显体现出来。



Figure 3. Transverse resonance bands and longitudinal quadrupole resonance peaks of quasi-one-dimensional silver nanoparticles with uniform volume of 2500πnm³ and various aspect ratio 图 3 体积 2500πnm³、长径比不同的准一维银纳米颗粒的横向共 振带及纵向四极共振峰

3.3 较大尺寸准一维银纳米颗粒的 SPR 性能

当准一维银纳米颗粒的粒径较小时,在可见-近红 外区域,高极矩振动对 SPR 性能的影响可以忽略,SPR 性能主要决定于颗粒的纵向偶极共振峰(见图 2(a)); 但当粒径较大时,在此区域必须考虑高极矩的作用。 我们分别对固定半径和固定长度的两类较大粒径的准 一维银纳米颗粒进行了研究。在可见-近红外区域,其 SPR 性能更多的是由高极振动模式所决定。

图 4 为半径 50nm、长度不同的准一维银纳米颗粒 的 SPR 光谱。图 4 (a)中颗粒的长度为 200nm,长径 比较小,仅为 2。从图中可以看出,波长 870nm 附近 出现的强共振峰源于颗粒纵向偶极共振,该峰强度和 半高宽都很大,在可见-近红外区域起主要消光作用。 波长 500nm 附近的峰为横向偶极共振峰,峰形尖锐; 波长 400nm 附近的峰为横向面内四极共振峰,一般称 为四极共振峰;而波长 350nm 附近的横向面外四极共 振峰则蜕变为一个肩峰。由于颗粒粒径较大,散射成 为了消光的主体^[10]。

随着颗粒长度增加,粒径增大,其 SPR 光谱也趋于复杂。从图 4 (b)中可以看出,当长度超过 500nm时,其纵向偶极共振峰已经超出了计算范围,在可见-近红外区域只有横向共振带(左侧 I 区域)和纵向高极振动带(右侧 II 区域)存在。I 区域中,350nm 处



依然存在微弱的横向面外四极共振肩峰,几乎不受长径比的影响,与前面结果一致。而波长 400~500nm 处的横向面内四极共振峰和偶极共振峰的强度随着颗粒长度的增加而递增,但峰位只有略微变化。与图 3 相同,长度的增加使得纵向方向出现了高极次的共振峰。在 II 区域,峰 1、2 和 3 分别对应长度为 500、800 和 1000nm 的颗粒的纵向四极共振峰。随着颗粒长度增加,这些共振峰出现大幅红移,且强度同步增加。值得注意的是,在长度 1000nm 颗粒的 SPR 光谱中,还出现了纵向更高极次的共振峰(峰 4),通过与Kumbhar^[11]和 Payne^[12]等人的研究结果进行比较分析,我们可以认定该峰为纵向八极共振峰。长度略短的颗粒应该也存在这个共振峰,但可能被较强的横向共振峰所掩盖。



Fig 4 SPR spectra of quasi-one-dimensional silver nanoparticles with uniform radius of 50nm and various length 图 4 半径 50nm、长度不同的准一维银纳米颗粒的 SPR 光谱

图 5 是长度为 1 微米、直径分别为 50、100、150 和 200nm 的准一维银纳米颗粒的 SPR 光谱。从图中 可以看出,随着颗粒直径增加,横向共振峰发生规律 性红移;同时,振动峰越来越宽,且峰形趋于复杂。 横向偶极共振峰从 420nm 左右红移到 670nm 附近, 横向面内四极共振峰从 400nm 红移到了 590nm 附近。 当颗粒直径为 200nm 时,在 510nm 附近还出现了明 显的横向八极共振峰。直径的变化引起表面电子散射 的变化,即当直径增大到可与波长相当时,原先的金 属粒子的电子偶极化不再均匀,导致了金属粒子表面 的电荷分布受外加电磁场影响而多极化,这种作用通 常被称为外部尺寸效应 (extrinsic size effects)^[13]。正 是这种效应使得大直径准一维银纳米颗粒的横向共振 峰趋于复杂和宽化。





对于纵向共振峰,因为较大的粒径和长径比,其 纵向偶极共振峰远远超出了计算范围。在可见-近红外 的区域内,能够观察到的只有纵向更高极次的共振峰。 当颗粒直径为 50nm 时,由于长径比很大,其纵向四 极共振峰都超出了计算范围。我们只能观察到直径为 100、150 和 200nm 的颗粒的纵向四极共振峰,如图 5 中的 I 所示。随着直径的增大,即长径比的减小,这 三个四极共振峰发生蓝移。而对于直径较小的颗粒, 即 100nm 和 50nm,我们可以看到图中有明显的八极 共振峰存在(II 所示),长径比越大,该峰越红移。直 径较大的颗粒亦有更高极次的共振峰,但被较强的横 向共振峰掩盖。在波长 670nm 和 560nm 附近,直径 为 50nm 的颗粒甚至还能观察到更高极次的共振峰。 极次越高的共振峰,其强度越小,所处的波长越短。

4 结论

通过基于离散偶极近似理论的 SPR 性能模拟研



究,可以得知准一维银纳米颗粒的 SPR 性能受尺寸和 长径比的影响很大。当颗粒的尺寸远小于入射波长时, 其 SPR 性能取决于纵向偶极共振峰,并且可通过控制 长径比在可见-近红外区域内适当调节共振峰的位置 和强度。而当颗粒的尺寸较大时,纵向偶极共振峰红 移到波长更长的区域,可见-近红外区域的 SPR 性能 则决定于横向共振峰和更高极次的纵向振动峰。通过 控制准一维银纳米颗粒的尺寸和长径比,我们可以制 备出在很大波长范围内具有较好 SPR 性能的材料,在 传感、监测、吸波等领域具有潜在的应用。

5 致谢

感谢国家自然科学基金项目(No.50574102)为本 研究提供资助。

References (参考文献)

- Jian Zhang, Yi Fu, Joseph R. Lakowicz. Emission Behavior of Fluorescently Labeled Silver Nanoshell: Enhanced Self-Quenching by Metal Nanostructure[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(5): 1955-1961.
- [2] Suchita A. Kalele, Anita A. Kundu, Suresh W. Gosavi, Dileep N. Deobagkar, Deepti D. Deobagkar, Sulabha K. Kulkarni. Rapid Detection of Escherichia coli by Using Antibody-Conjugated Silver Nanoshells[J]. Small, 2006, 2(3): 335-338.
- [3] Mona B. Mohamed, Kamal Z. Ismail, Stephan Link, Mostafa A. El-Sayed. Thermal Reshaping of Gold Nanorods in Micelles[J].

The Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(47): 9370-9374.

- [4] Yu-Ying Yu, Ser-Sing Chang, Chien-Liang Lee, C.R. Chris Wang. Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(34): 6661-6664.
- [5] Robert H. Doremus. Optical Properties of Small Clusters of Silver and Gold Atoms[J]. *Langmuir*, 2002, 18(6): 2436-2437.
- [6] Edward M. Purcell, Carlton R. Pennypacker. Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Dielectric Grains[J]. *The Astrophysical Journal*, 1973, 186(2): 705-714.
- [7] Bruce T. Draine, Piotr J. Flatau. User guide for the discrete dipole approximation code DDSCAT 6.1, http:// arxiv. org/ abs/astro-ph/0409262v2, 2004.
- [8] Edward D. Palik. Handbook of Optical Constants of Solids [M]. New York: Academic Press, 1997. 350-357.
- [9] Rui-Long Zong, Ji Zhou, Qi Li, Bo Du, Bo Li, Ming Fu, Xi-Wei Qi, Long-Tu Li, S. Buddhudu. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanowire Arrays Embedded in Anodic Alumina Membrane[J] *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(43): 16713-16716.
- [10] Ivan O.Sosa, Cecila Noguez, Ruben G. Barrera. Optical Properties of Metal Nanoparticles with Arbitrary Shapes[J]. The *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(26): 6269-6275.
- [11] Amar S. Kumbhar, Mark K. Kinnan, George Chumanov. Multipole Plasmon Resonances of Submicron Silver Particles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(36): 12444-12445.
- [12] Emma Kathryn Payne, Kevin L. Shuford, Sungho Park, George C. Schatz, Chad A. Mirkin. Multipole Plasmon Resonances in Gold Nanorods[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(5): 2150-2154.
- [13] Stephan Link, Mostafa A. El-Sayed. Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods[J]. The *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(40): 8410-8426.