

基于FDTD的金核银壳纳米星 等离子体特性及SERS增强 性能研究

孙亚江

天津工业大学物理科学与技术学院, 天津

收稿日期: 2026年4月23日; 录用日期: 2026年5月26日; 发布日期: 2026年6月3日

摘要

金纳米星因其多分支各向异性结构与显著的尖端局域电场增强效应, 是表面增强拉曼散射(SERS)基底的核心等离子体结构之一。本文采用时域有限差分法(FDTD), 系统构建了金纳米星(AuNS)与金核银壳纳米星(Au@AgNS)的三维仿真模型, 研究了分支数量、银壳厚度对结构局域表面等离子体共振(LSPR)特性、近场电场分布及SERS增强性能的调控规律。结果表明, 8分支金纳米星具有最优的LSPR特性, 其共振峰位与785 nm商用激发光高度匹配, 最大SERS电磁增强因子达 3.2×10^7 ; 在此基础上构建的5 nm银壳厚度Au@AgNS结构, 可进一步将增强因子提升至 3.5×10^8 , 较纯金纳米星提升一个数量级。本文研究结果为高性能SERS基底的结构设计与参数优化提供了系统的理论支撑, 为生物传感、农药残留检测等领域的SERS应用提供了新的结构方案。

关键词

金纳米星, 金核银壳纳米星, 局域表面等离子体共振, SERS增强

Study on Plasmonic Properties and SERS Enhancement Performance of Gold-Core Silver-Shell Nanostars Based on FDTD

Yajiang Sun

School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin

Received: April 23, 2026; accepted: May 26, 2026; published: June 3, 2026

Abstract

Gold nanostars, with their multi-branched anisotropic structure and prominent localized electric field enhancement effect at the tips, are one of the core plasmonic structures for Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) substrates. In this work, we systematically constructed three-dimensional simulation models of gold nanostars (AuNSs) and gold-core silver-shell nanostars (Au@AgNSs) via the Finite-Difference Time-Domain (FDTD) method, and investigated the regulation rules of branch number and silver shell thickness on the Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) characteristics, near-field electric field distribution and SERS enhancement performance of the nanostructures. The results demonstrate that the 8-branched AuNSs possess optimal LSPR properties, whose resonance peak position is highly matched with the 785 nm commercial excitation light, with a maximum SERS electromagnetic enhancement factor up to 3.2×10^7 . On this basis, the Au@AgNSs structure with a silver shell thickness of 5 nm was fabricated, which can further lift the enhancement factor to 3.5×10^8 , an order of magnitude higher than that of pure gold nanostars. The findings in this paper provide systematic theoretical support for the structural design and parameter optimization of high-performance SERS substrates, and offer a novel structural scheme for SERS applications in fields including biosensing and pesticide residue detection.

Keywords

Gold Nanostars, Au@Ag Nanostars, Localized Surface Plasmon Resonance, SERS Enhancement

Copyright © 2026 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

表面增强拉曼散射(SERS)技术凭借其超灵敏、无标记、指纹识别的优势,已在生物医学检测、环境污染分析、食品安全等领域得到广泛应用[1]-[3]。SERS效应的核心源于贵金属纳米结构的局域表面等离子体共振(LSPR)效应,其可在纳米尺度产生极强的局域电场增强,使吸附在结构表面的分子拉曼信号提升数个数量级[4]。金纳米星作为一种典型的多分支各向异性等离子体纳米结构,其分支尖端的“闪电杆效应”可产生极强的局域电场增强,同时多分支结构可提供高密度的SERS“热点”,相较于传统的金纳米球、金纳米棒结构,具有更优异的SERS增强性能[5][6]。金纳米星的LSPR特性与SERS增强性能高度依赖于其几何参数,分支数量、尖端曲率、结构尺寸均会对等离子体共振模式与电场增强效果产生显著影响[7]。同时,通过金核银壳核壳结构设计,可结合金的化学稳定性与银的低等离子体阻尼、高电场增强特性,进一步提升结构的SERS性能[8]。借助理论模拟的精准指导,可通过对结构参数、电磁响应等关键要素的系统性推演与预测,大幅缩减实验摸索的盲目性,在加速优化进程的同时,为阐释等离子体耦合的物理本质提供清晰的理论支撑。时域有限差分法(FDTD)作为微纳光学领域最主流的数值仿真方法,可通过求解麦克斯韦方程组,精准还原等离子体纳米结构的LSPR特性与近场电场分布,为SERS基底的设计提供可靠的理论依据[9][10]。目前,针对金纳米星结构的研究多聚焦于单一参数的调控,对分支数量与银壳厚度的协同优化研究仍需进一步完善。本文基于FDTD方法,系统研究了金纳米星分支数量对LSPR吸收光谱与电场增强特性的影响,筛选出最优分支结构;在此基础上,分析了银壳厚度对金核银壳纳米星等离子体特性的调控规律,确定了最优核壳结构参数,为高性能SERS基底的实验制备提供了系统的理论指导。

2. 计算模型

本文所有等离子体特性仿真均基于 FDTD 方法完成, 通过对麦克斯韦方程组进行中心差分离散, 实现三维空间内电磁场的全矢量数值求解。仿真过程中, 网格离散采用全局均匀网格方案, x 、 y 、 z 三个方向的网格步长均设置为 1 nm, 总网格数量约 6400 万个, 兼顾仿真精度与计算效率; 边界条件采用 12 层各向异性完美匹配层(PML), 采用提前关闭机制, 自动关闭最小值设置为 1×10^{-6} , 周围介质的折射率设定为水的折射率 1.33, 模拟纳米结构在液相环境中的实际应用场景。本文构建的金纳米星模型为对称多分支结构, 总直径为 120 nm, 由半径 30 nm 的中心球形金核与多个对称分布的圆锥状分支组成, 分支长度为 30 nm, 分别构建了分支数为 4、6、8、10 的金纳米星模型, 所有分支沿中心金核球面对称均匀分布, 消除非对称结构对 LSPR 特性的影响; 金核银壳纳米星模型以 8 分支金纳米星为内核, 采用共形包覆方式构建银壳层, 银壳均匀覆盖金纳米星的中心核与所有分支表面, 厚度设置为 1 nm、3 nm、5 nm、7 nm、9 nm、11 nm 共 6 个梯度。仿真中, 金(Au)与银(Ag)的介电常数均取自 Palik (0~2 μm)数据库, 入射光源采用总场/散射场(TF/SF)分离的平面波光源, 入射方向沿 y 轴正方向, 偏振方向为 z 轴, 光谱范围设置为 400~1000 nm, 覆盖可见光至近红外波段。仿真设置两类频域监视器, 分别采集结构的近场与远场特性, 一类是近场电场监视器, 设置三个正交的二维频域场监视器, 分别为过结构中心的 x - y 平面($z=0$)、 x - z 平面($y=0$)与 y - z 平面($x=0$), 监测频率与光源范围一致, 用于采集共振峰位处的近场电场强度分布, 计算局域电场增强因子; 另一类是光学截面监视器, 设置全频域截面监视器, 位于散射场区域并包裹整个纳米结构, 用于计算结构的吸收、散射与消光截面, 获得材料的吸收光谱数据。

3. 结果和讨论

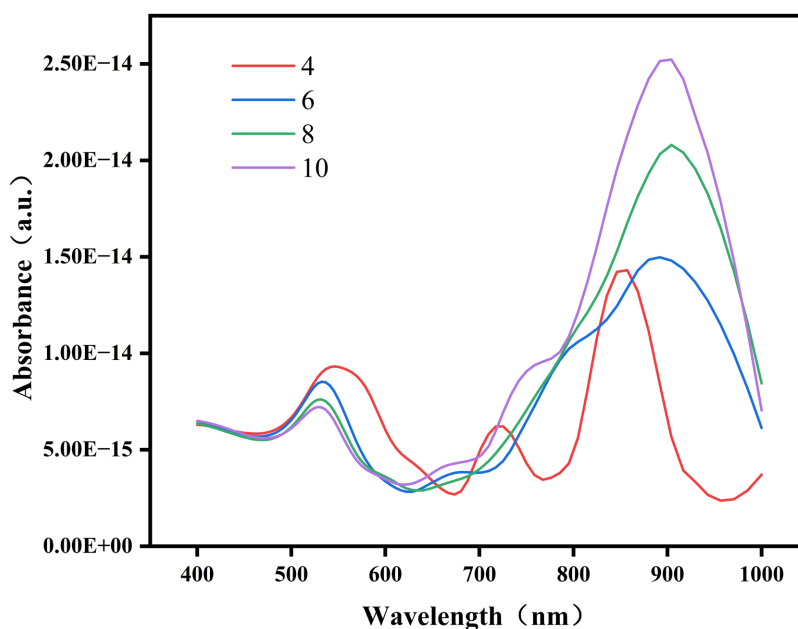


Figure 1. FDTD simulated extinction spectra of AuNS with varying branch numbers
图 1. FDTD 模拟的不同分支数量的 AuNS 消光光谱

在实际实验中我们通过化学液相法做出的纳米星分支数量是不可控的, 为了探究纳米星的分支粗细和尖锐程度对 LSPR 峰的影响, 通过建立不同分支的 AuNS 模型, 分支数分别为 4、6、8、10。金纳米星的 LSPR 特性由中心金核的体等离子体模式与分支的尖端等离子体模式共同决定, 分支数量的变化会显

著改变等离子体耦合效应, 进而调控吸收光谱的峰位与强度, 本文通过 FDTD 模拟, 获得了不同分支数量金纳米星在 400~1000 nm 波段的吸收光谱。计算得到的吸收截面与波长之间的关系如图 1 所示。从光谱结果可以看出, 随着金纳米星分支数从 4 增加到 8, LSPR 共振峰持续红移, 峰位从 846 nm 红移至 904 nm, 同时吸收峰强度持续提升, 这一现象源于三个核心物理机制: 一是几何因子的变化, 分支数量增加使结构的各向异性增强, 沿尖端方向的几何因子减小, 导致共振频率降低, 谱线红移; 二是分支间的近场耦合效应增强, 新增分支的局域等离子体模式与原有模式发生耦合与杂化, 低能混合模使谱线红移并展宽; 三是等效电容增大, 分支数量提升使尖端可积累的电荷总量增加, 等效 LC 谐振系统的谐振频率下降, 进一步促进共振峰红移。当分支数进一步增加到 10 时, 共振峰发生蓝移, 从 904 nm 蓝移至 900 nm, 同时吸收峰线宽展宽。这是由于 10 个分支在 120 nm 的金纳米星表面分布过于密集, 分支间距过小导致等离子体过强耦合, 尖端效应被削弱, 同时辐射阻尼与非辐射阻尼增大。综合来看, 8 分支金纳米星既保证了足够的分支尖端以提供高密度 SERS “热点”, 又避免了分支过密带来的电场干扰与抵消, 实现了热点密度与单点增强效率的最优平衡, 因此被选定为后续研究的最优结构。

SERS 增强性能的核心取决于结构的局域电场增强幅度与“热点”密度, 本文计算了不同分支数量的金纳米星在 785 nm 入射光激发下的近场电场分布, 基于电磁增强机理, SERS 电磁增强因子可由以下公式得到:

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

上式中 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

$$EF_{EM} = \frac{|E_{out}|^4}{|E_0|^4}$$

不同分支数量的金纳米星的电场分布如图 2 所示, 电场分布结果表明, 金纳米星的强电场“热点”主要集中在分支尖端, 完全符合等离子体尖端效应的理论预期, 4 分支金纳米星仅存在 2 个强“热点”, 热点密度低, 整体增强效果不均匀, 最大电场增强 ($|E|/|E_0|$) 仅为 46.3, 对应的 SERS 增强因子为 4.5×10^6 ; 6 分支金纳米星的热点数量显著增加, 最大电场增强倍数提升至 61.9, 增强因子达 1.5×10^7 ; 8 分支金纳米星的所有分支尖端均形成了强“热点”, 分支间隙也形成了次级热点, 热点密度达到最高, 最大电场增强倍数达 75.2, 对应的 SERS 增强因子为 3.2×10^7 ; 10 分支金纳米星因分支过于密集, 分支间的电场发生相互干扰与抵消, 最大电场增强倍数降至 74.1, 增强效果下降, 综合吸收光谱与电场增强结果, 确定 8 分支为金纳米星的最优分支数, 后续核壳结构的仿真均基于该结构展开。

金与银是等离子体领域最常用的贵金属材料, 金在可见光 - 近红外波段具有优异的化学稳定性与生物相容性, 而银的电子迁移率更高, 等离子体阻尼更小, 可产生更强的局域电场增强, 通过金核银壳核壳结构设计, 可兼顾两种材料的优势, 同时通过银壳厚度实现 LSPR 峰位的灵活调谐, 本文基于 8 分支金纳米星, 模拟了不同银壳厚度的 Au@AgNS 结构的吸收光谱, 如图 3 所示。从光谱结果可以看出, 随着银壳厚度从 1 nm 增加到 11 nm, Au@AgNS 的 LSPR 共振峰持续蓝移, 峰位从 857 nm 蓝移至 709 nm, 当银壳厚度在 1~5 nm 区间时, 吸收峰强度持续提升, 5 nm 银壳结构的吸收峰强度达到最大值, 此时峰位为 753 nm, 与 785 nm 激发光高度匹配; 当银壳厚度超过 5 nm 后, 吸收峰强度逐渐降低, 半高宽持续增大。这一规律的物理本质在于等离子体模式的耦合效应: 当银壳厚度较薄时, 金核的等离子体模式与

银壳的等离子体模式发生强耦合，形成杂化共振模式，随着银壳厚度增加，耦合效应持续增强，同时银的低阻尼特性使光吸收效率提升，峰强增大；当银壳厚度超过 5 nm 后，银壳的体相效应逐渐占据主导，银本征的 LSPR 峰位于可见光波段，导致耦合共振峰蓝移，同时过厚的银壳使分支尖端的曲率半径增大，尖端效应被削弱，散射损耗增大，最终导致吸收峰强度下降，该结果表明，可通过调节银壳厚度精准调谐纳米星的 LSPR 峰位，实现与不同激发波长的匹配，为 SERS 应用提供了灵活的设计方案。

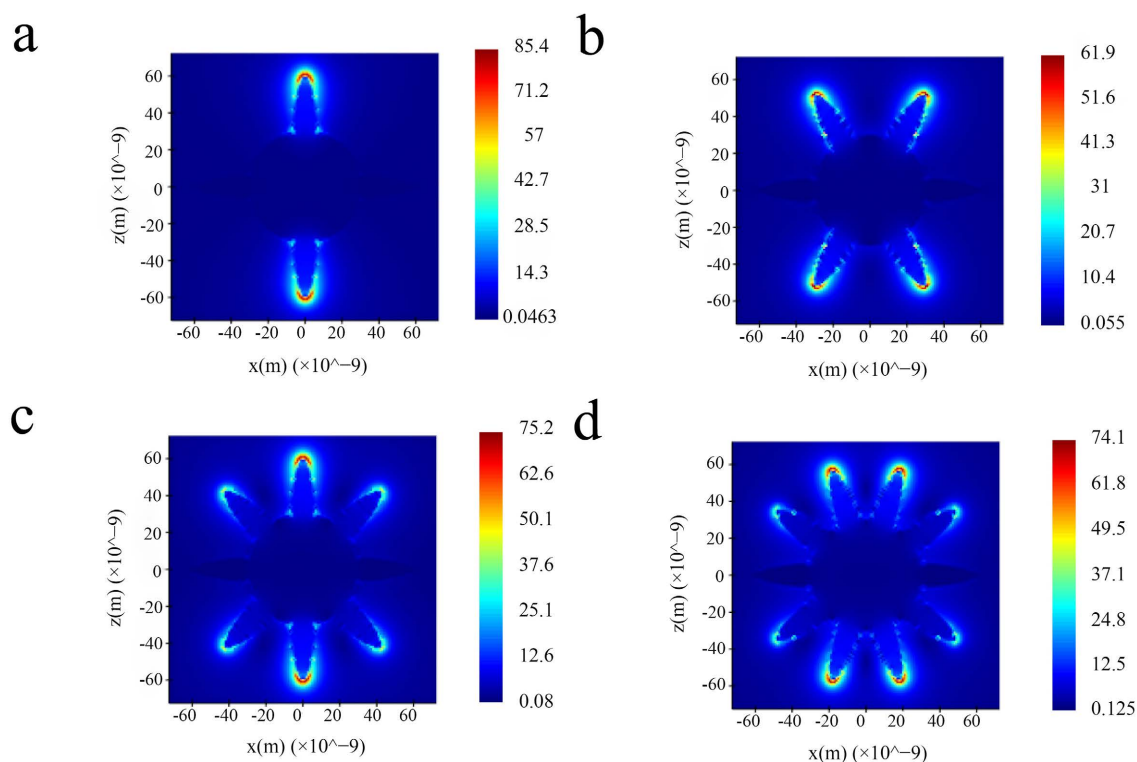


Figure 2. Electric field distributions of AuNS with 4 (a); 6 (b); 8 (c) and 10 (d) tips

图 2. AuNS 不同尖端数量(a) 4; (b) 6; (c) 8; (d) 10 的电场分布

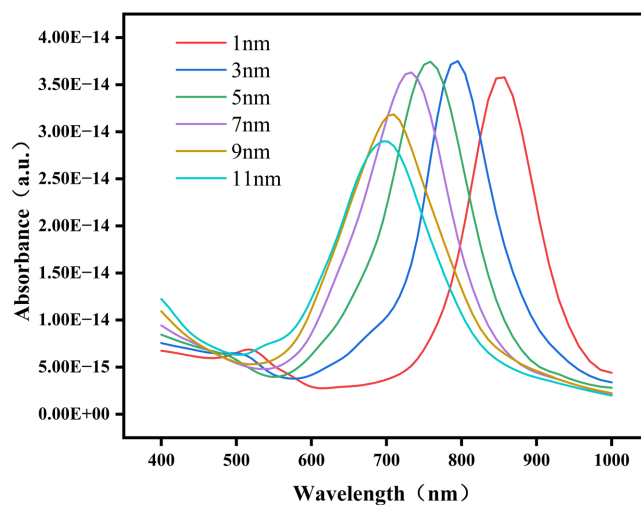


Figure 3. Absorption spectra of Au@AgNS with varying Ag shell thicknesses

图 3. 不同银壳厚度的 Au@AgNS 的吸收光谱

为了明确银壳厚度对 SERS 增强性能的调控规律,本文计算了不同银壳厚度的 Au@AgNS 结构在 785 nm 激发光下的近场电场分布,如图 4 所示,从电场计算结果可以看出,随着银壳厚度从 1 nm 增加到 5 nm,分支尖端的电场增强幅度持续提升,5 nm 银壳结构的最大电场增强倍数达 137,对应的 SERS 增强因子为 3.5×10^8 ,相较于纯金纳米星,增强因子提升了一个数量级,这是因为银的等离子体阻尼远低于金,在相同尖端结构下,银壳表面的局域电场增强幅度远高于纯金,同时 5 nm 银壳结构的 LSPR 峰与 785 nm 激发光匹配,发生共振增强,使电场增强幅度达到最大值。当银壳厚度超过 5 nm 后,尖端电场增强幅度大幅下降,7 nm、9 nm、11 nm 银壳结构的最大电场增强倍数分别降至 79.4、52.8、38.3,这是由于过厚的银壳使分支尖端的曲率半径增大,尖端效应被显著削弱,同时共振峰位偏离 785 nm 激发光,无法实现共振增强;此外,过量的银壳会导致入射光能量被过度散射损耗,无法有效激发内核的等离子体共振,进一步导致电场增强幅度下降。综合 LSPR 吸收光谱与电场增强性能,8 分支、5 nm 银壳厚度的 Au@AgNS 核壳结构,实现了 LSPR 峰位与 785 nm 激发光的匹配,同时获得了最高的局域电场增强幅度,是最优的 SERS 基底结构。

该模拟结果明确了金纳米星的最优分支参数与等离子体性能调控规律,为金纳米星 SERS 基底的可控合成与形貌优化提供了直接的理论依据,可有效指导实验中纳米结构的定向设计与参数调控。

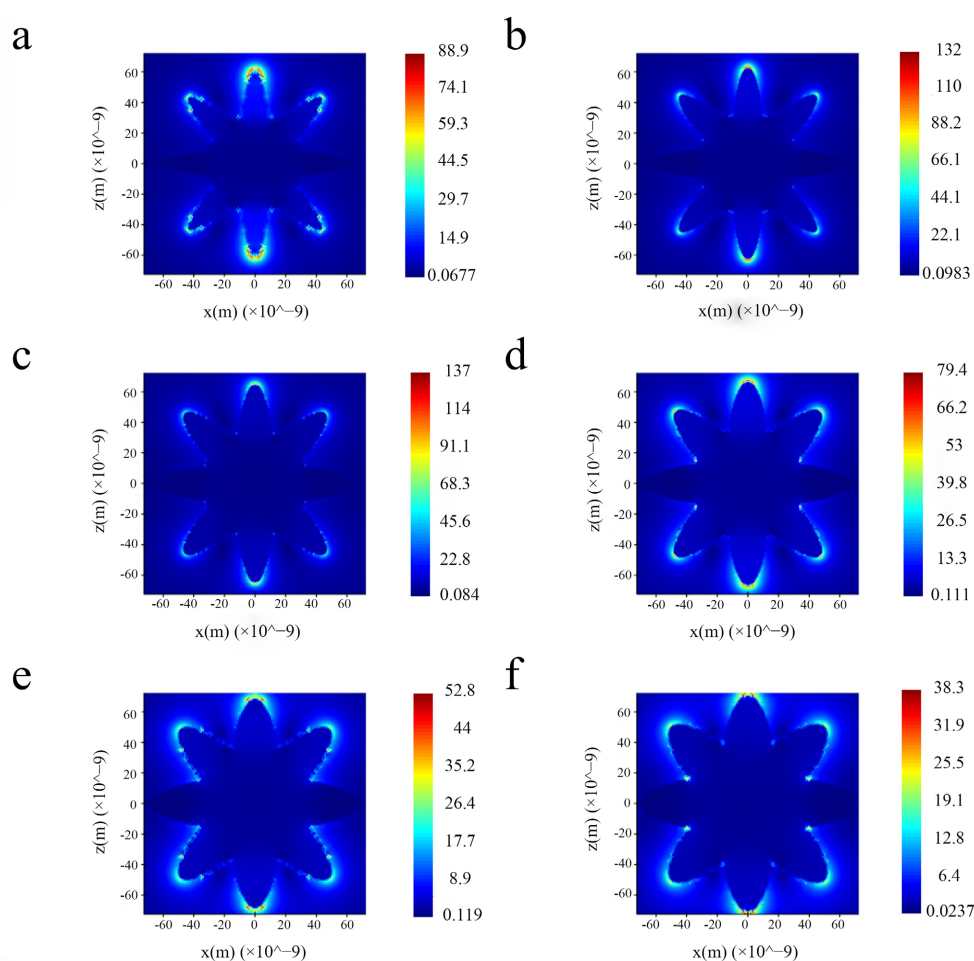


Figure 4. Electric field intensity distributions of Au@AgNS with Ag shell thicknesses of 1 nm (a); 3 nm (b); 5 nm (c); 7 nm (d); 9 nm (e) and 11 nm (f)

图 4. 不同银壳厚度(a) 1 nm; (b) 3 nm; (c) 5 nm; (d) 7 nm; (e) 9 nm; (f) 11 nm 的 Au@AgNS 的电场强度分布

4. 结论

本文采用 FDTD 数值模拟方法, 系统研究了金纳米星与金核银壳纳米星的 LSPR 特性与 SERS 增强性能, 分析了分支数量、银壳厚度对等离子体共振模式与电场增强效应的调控规律, 得到以下核心结论: 金纳米星的 LSPR 峰位可通过分支数量进行调控, 随着分支数从 4 增加到 8, 共振峰持续红移, 电场增强幅度持续提升, 分支数增至 10 时, 因过强耦合导致尖端效应削弱, 增强性能下降, 8 分支为金纳米星的最优分支结构; 金核银壳核壳结构可通过银壳厚度实现 LSPR 峰位的宽范围调谐, 随着银壳厚度从 1 nm 增加到 11 nm, 共振峰从 857 nm 蓝移至 709 nm, 5 nm 银壳结构的吸收峰与 785 nm 激发光高度匹配, 具有最优的光吸收效率; 5 nm 银壳厚度的 Au@AgNS 结构的最大 SERS 电磁增强因子可达 3.5×10^8 , 相较于纯金纳米星提升了一个数量级, 兼具金的化学稳定性与银的高增强特性, 是一种极具应用前景的高性能 SERS 基底结构。本文的研究结果为多分支等离子体纳米结构的设计与优化提供了系统的理论指导, 为开展农药残留、环境检测、生物标志物的实际 SERS 检测应用研究提供了理论指导。

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] Zhang, M., Liu, A., Zhang, J., Meng, X., Wang, Y., Song, X., *et al.* (2025) Chemical Engineering of Heterojunction SERS Substrates: Emerging Tools for Disease Diagnosis and Health Monitoring. *SmartMat*, **6**, e70045. <https://doi.org/10.1002/smm2.70045>
- [2] Liu, H., Gao, X., Xu, C. and Liu, D. (2022) SERS Tags for Biomedical Detection and Bioimaging. *Theranostics*, **12**, 1870-1903. <https://doi.org/10.7150/thno.66859>
- [3] Xu, M.L., Zhao, B. and Ozaki, Y. (2023) Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Sensors for Food Safety. In: Narayan, R.J., Ed., *Encyclopedia of Sensors and Biosensors*, Elsevier, 456-470. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-822548-6.00155-2>
- [4] Chicharo, A., Teixeira, A., Moreira, D., Relvas, M.S., Aranda, M., Douglas, T., *et al.* (2025) Precision-Engineered Plasmonic Nanostar Arrays for High-Performance SERS Sensing. *Advanced Optical Materials*, **13**, e01275. <https://doi.org/10.1002/adom.202501275>
- [5] Pramanik, A., Mayer, J., Patibandla, S., Gates, K., Gao, Y., Davis, D., *et al.* (2020) Mixed-Dimensional Heterostructure Material-Based SERS for Trace Level Identification of Breast Cancer-Derived Exosomes. *ACS Omega*, **5**, 16602-16611. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01441>
- [6] Leong, N., Chong, C.M., Christianus, A., Zan, Z., Alresheedi, M.T., Mohd Yusoff, N., *et al.* (2025) Surfactant-Free Gold Nanostars as a Colloidal Substrate for the Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Grouper Epidermal Mucus. *Nanotechnology*, **36**, Article ID: 435501. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ae0ada>
- [7] Yu, X., Zhong, Y., Sun, Y. and Chen, Y. (2020) Controllable Preparation of Plasmonic Gold Nanostars for Enhanced Photothermal and SERS Effects. *Chemical Research in Chinese Universities*, **36**, 1284-1291. <https://doi.org/10.1007/s40242-020-0049-7>
- [8] Huang, Z., Meng, G., Hu, X., Pan, Q., Huo, D., Zhou, H., *et al.* (2019) Plasmon-Tunable Au@Ag Core-Shell Spiky Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Scattering. *Nano Research*, **12**, 449-455. <https://doi.org/10.1007/s12274-018-2238-y>
- [9] You, T., Gao, Y., Chen, H. and Yin, P. (2021) Curvature-Dependent Cavity-Nanoparticle Scaffold-Based Clusters with LSPR Enhancement as SERS Substrates. *Plasmonics*, **16**, 1231-1239. <https://doi.org/10.1007/s11468-021-01396-8>
- [10] Sun, Q., Zhang, Q.Y., Zhou, N., Zhang, L.Y., Hu, Q. and Ma, C.Y. (2021) FDTD Simulation of Ag-Decorated ZnO Nanorods for Optimization of 3D SERS Substrates. *Applied Surface Science*, **565**, Article ID: 150524. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150524>