

基于FDTD的表面增强拉曼散射纳米星型结构数值计算研究

赵庆鹏

天津工业大学物理科学与技术学院, 天津

收稿日期: 2025年3月3日; 录用日期: 2025年4月30日; 发布日期: 2025年5月12日

摘要

复杂形状的纳米星一直是认识等离子体现象的主要障碍。本文通过时域有限差分(FDTD)方法, 对纳米星形结构进行模拟分析。我们对不同几何参数(如粒子直径、金星分支尖角的粗细和金星分支的数量)下的光谱响应进行了数值研究, 以阐明纳米星的光学特性与几何结构之间的关系。另外, 还在金纳米星的基础上耦合了银, 发现可以通过调整银的不同含量来调谐纳米星的消光峰, 而且能提升纳米粒子的电场增强。我们的结果为确定选择不同激发波长的SERS应用中纳米星的几何形状提供了理论指导。这项工作作为开发具有宽吸收光谱增强电磁场的等离子金属晶体结构铺平了道路。此外, 这项研究还为医学成像和农药残留检测提供了一种有效的SERS基底。

关键词

FDTD, 纳米星, 表面增强拉曼

Numerical Calculation of Surface-Enhanced Raman Scattering Nanostar Structures Based on FDTD

Qingpeng Zhao

School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin

Received: Mar. 3rd, 2025; accepted: Apr. 30th, 2025; published: May 12th, 2025

Abstract

The complex shape of nanostars has been a major obstacle to understanding plasma phenomena. In this paper, the finite difference Time domain (FDTD) method is used to simulate and analyze the

nanostar structure. Numerical studies of spectral responses under different geometric parameters such as particle diameter, the thickness of Venusian branches, and the number of Venusian branches are carried out to clarify the relationship between the optical properties of nanostars and their geometric structure. In addition, silver is coupled to the gold nanostars, and it is found that the extinction peak of the nanostars can be tuned by adjusting the different content of silver, and the electric field enhancement of the nanoparticles can be improved. Our results provide theoretical guidance for determining the geometry of nanostars in SERS applications where different excitation wavelengths are selected. This work paves the way for the development of plasma metallic structures with a wide absorption spectrum enhanced electromagnetic field. In addition, this study provides an effective SERS substrate for medical imaging and pesticide residue detection.

Keywords

FDTD, Nanostar, Surface Enhanced Raman

Copyright © 2025 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

金纳米星已经成为各种尖端纳米光子应用的关键纳米结构，如通过表面增强拉曼光谱(SERS)进行无标记化学/生物传感、超高分辨率成像、癌症诊断和光热治疗[1]-[5]。特别是，纳米星作为一种有前途的等离子体纳米结构，由于其在亚纳米级尖峰边缘附近的巨大电磁(EM)增强的独特特征而备受关注，这是由核心和尖峰[6]之间的等离子体激元杂交引起的。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，局域表面等离激元共振(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。近年来，人们对金属纳米结构进行了大量的研究，提出了球形、棒状、立方状、双金属以及各种类型的金属纳米结构，当目标分子吸附在“热点”时目标分子的拉曼信号会急剧放大。金纳米星是设计高效表面增强拉曼散射(SERS)衬底的理想材料。星形的形态具有许多尖锐的尖端、细小的凹槽和边缘，在那里激发光可以很好地集中。当在特定条件下被激发时，金纳米星可以在其分支末端的尖端附近产生局部大电磁场。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]。

2. 计算模型

本文使用 FDTD 对不同几何参数(如粒子直径、金星分支尖角的粗细和金星分支的数量)的金星和加银耦合的金星进行模拟计算。将波长范围为 300 nm~900 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。金纳米星采用不同数量的锥体组成，整个金星粒子尺寸的变化

为 40 nm 至 120 nm。在金星核心处加上不同半径(27 nm, 32 nm, 37 nm, 42 nm)的银纳米粒子来进行耦合。

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纳米星颗粒的散射和吸收特性。周围介质折射率设置为 1.0。以五个锥体构成的金纳米星(Au NS)直径范围设置为 40 nm~120 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 Au NS 尺寸的增加, 最大消光峰的位置发生了红移。较大的金纳米星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 Au NS (40 nm~120 nm)对应于不同的 SPR (表面等离子体共振)波长(590 nm~750 nm)。

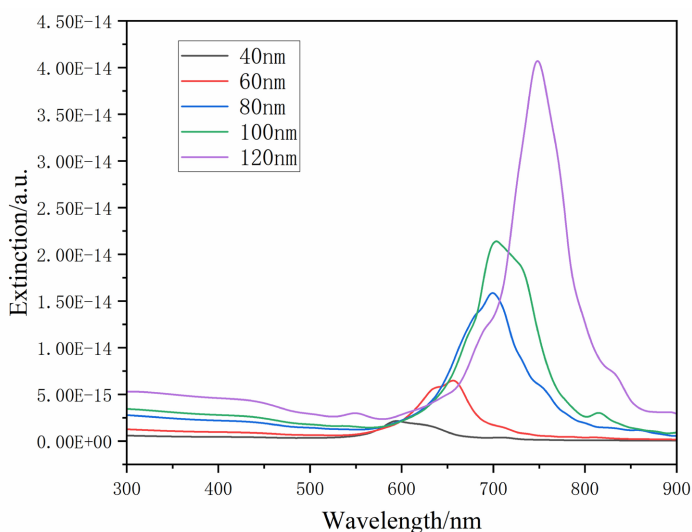


Figure 1. Extinction spectra of Au NS with different extinction spectrum by FDTD
图 1. FDTD 模拟的不同直径的 Au NS 消光光谱

在实际实验中我们使用不同方法做出的纳米星分支粗细和尖锐程度是不一样的, 为了探究纳米星的分支粗细和尖锐程度对 LSPR 峰的影响接下来我们以五个锥体构成的直径为 120 nm 的 Au NS 为基准, 通过调节尖端半径的大小(从 2 nm~7 nm)来改变 Au NS 分支的粗细和尖端的尖锐程度。不同尖端半径的金纳米星的消光峰如图 2 所示, 可以观察到随着金纳米星分支变得越来越粗, LSPR 峰在不断地从 830 nm 蓝移到 660 nm, 并且伴随着 LSPR 峰的数量逐渐减少, 这是由于金星分支尖端半径变粗, 其高阶振荡在不断地减弱。尖端半径为 2 nm 的纳米星在 580 nm、780 nm、825 nm、850 nm 出有 LSPR 峰, 这对应着纳米星的四级模式, 在该模式下, 金纳米星表面的电子云分布会形成四个电荷聚集区域, 类似于四极子的分布, 产生四极矩。电子的振荡在纳米星的不同位置形成不同的电荷分布区域, 导致电场分布更加复杂。尖端半径为 3 nm 的纳米星在 560 nm 和 760 nm 处形成了 LSPR 峰, 这说明了高阶振荡在减弱。随着尖端半径继续从 4 nm 增加到 7 nm, LSPR 峰为相对较宽且强度较大的吸收峰, 这是纳米星的偶极模式, 在偶极模式下, 金纳米星表面的电子云会在光的作用下发生振荡, 形成一个类似于电偶极子的分布。即电子在纳米星的一端聚集, 而另一端则出现正电荷相对富集的情况, 从而产生一个偶极矩。其电场分布主要集中在纳米星的两端, 在纳米星周围产生较强的局域电场。

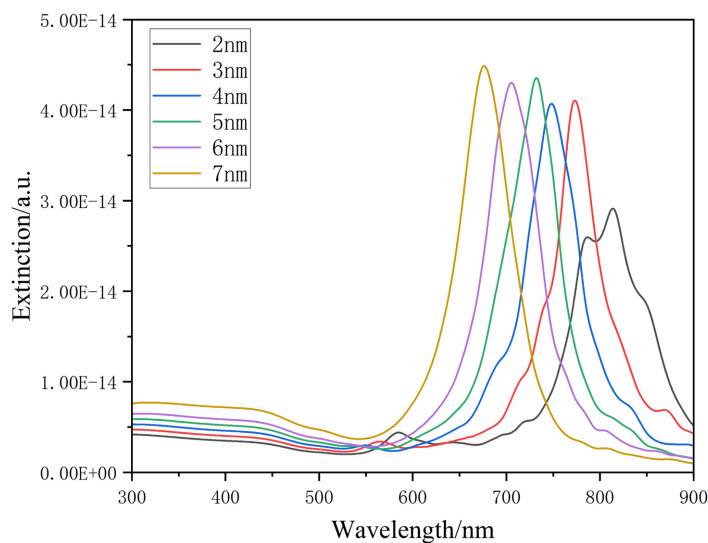


Figure 2. Extinction spectra of Au NS with different extinction spectrum by FDTD

图 2. FDTD 模拟的不同尖端半径的 Au NS 消光光谱

在实际实验中我们使用不同方法做出的纳米星分支的数量是不太可控的, 为了探究纳米星的分支的数量对 LSPR 峰的影响, 接下来我们以不同数量的锥体(分别为 5、6、7、8、9 个)来构成的直径为 120 nm 的 Au NS, 通过调节不同锥体的数量来改变 Au NS 分支的数量。这一系列 Au NS 的消光谱如图 3 所示。可以看出金星的消光峰随着分支数量从 5 增长到 7 时 LSPR 峰的位置在 750 nm 左右没有太大的变化, 当分支数量达到 8 的时候, 消光峰开始变宽, 当分支数量达到 9 的时候, LSPR 峰变得更宽, 并且在 705 nm、820 nm、870 nm 处产生新的 LSPR 峰, 这取决于高阶振荡的四极子模式。四级模式会产生更宽的频带的吸收和散射, 所以消光峰会变宽。

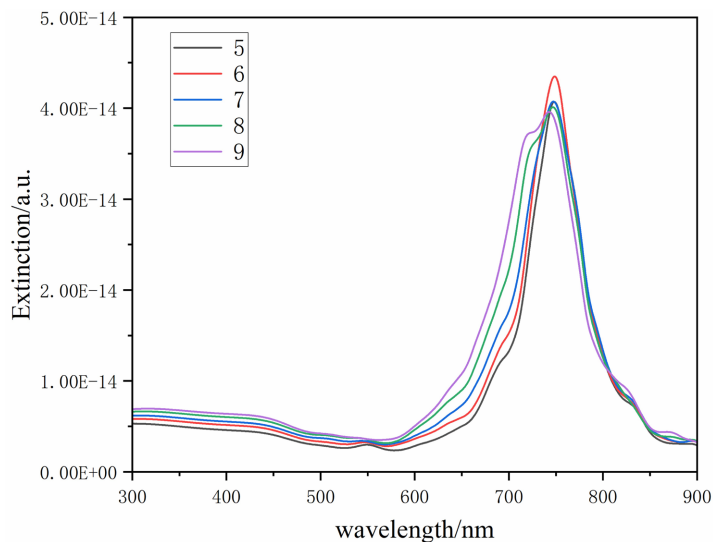


Figure 3. Extinction spectra of Au NS with different branch numbers simulated by FDTD

图 3. FDTD 模拟的不同分支数量的 Au NS 消光光谱

为了探究加了银的金核银壳纳米星(Au@Ag NS), 我们以五个尖端半径为 3 nm 的锥体构成的粒径为 120 nm 的 Au NS, 在其核心位置添加不同半径(分别为 27 nm、32 nm、37 nm、42 nm)的银纳米颗粒。观

察其消光谱如图 4 所示。我们发现 Au NS 在 760 nm 的主 LSPR 峰随着添加银纳米颗粒的直径增大在不断蓝移, 并且形成宽峰。在 400 nm 处可以观察到银纳米粒子的峰在不断增强, 使银纳米颗粒的直径不断变大, 这符合客观规律。说明在实验中我们可以对金纳米星添加不同厚度的银纳米壳来调谐纳米粒子的吸收峰。这一模拟的规律对实验具有理论指导的作用。

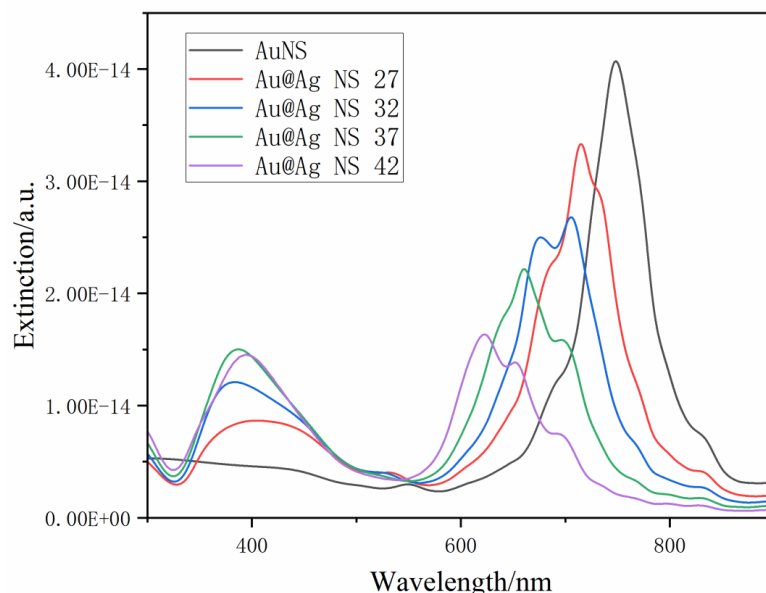


Figure 4. Au@Ag NS extinction spectra of silver nanoparticles with different radii simulated by FDTD
图 4. FDTD 模拟的添加不同半径的银纳米颗粒的 Au@Ag NS 消光光谱

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纳米颗粒聚集的实验现象, 我们分别模拟了激发光为 785 nm, 间距为 2 nm 的两个直径为 120 nm 的 Au NS 和 Au@Ag NS 的电场分布图, 如图 5 所示。Au@Ag NS 中银纳米粒子的半径为 27 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交界处显著放大, 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:

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

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 $EF_{EM} = \frac{|E_{out}|^4}{|E_0|^4}$ 。因为 785 nm 是常用的拉曼激发波长, 所以采用 785 nm 的激光作为激发光。

对于 2 nm 间距的 Au NS,

$$EF_{EM} = 148^4 \approx 4.8 \times 10^8$$

对于 2 nm 间距的 Au@Ag NS,

$$EF_{EM} = 166^4 \approx 7.6 \times 10^8$$

从 EF_{EM} 的计算结果来看在 785 nm 激发光下 Au@Ag NS 的 EF 要强于 Au NS，这是由于在 LSPR 方面，Au 自吸收更强，其散射效率低于 Ag。对于 Ag 来说，散射强度是非常强的。但因为 LSPR 区域限制在 400 nm~500 nm 的波长范围内，阻碍了它的进一步应用，特别是在近红外区域。所以在实际实验中，我们可以选用金银耦合来调谐纳米粒子的吸收峰。Au@Ag NS 是一种有前景的 SERS 增强结构。

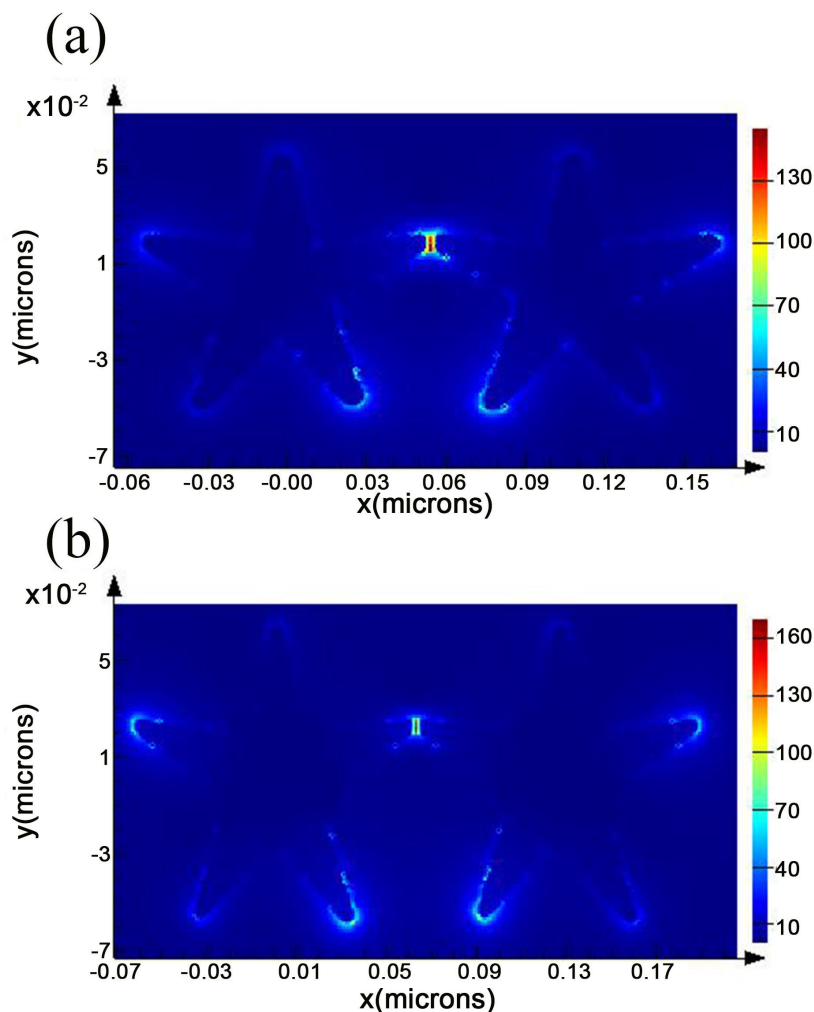


Figure 5. Electric field distribution of (a) Au NS and (b) Au@Ag NS with excitation spacing of 2 nm at 785 nm
图 5. 785 nm 光激发间距为 2 nm 的 (a) Au NS 和 (b) Au@Ag NS 的电场分布图

4. 结论

这篇研究论文运用时域有限差分法(FDTD)模拟了 Au NS 和 Au@Ag NS 的光学特性，探讨了纳米星尺寸、尖端半径、分支数量以及银壳厚度对消光光谱和电场增强的影响。研究发现，Au@Ag NS 的电场增强效果优于 Au NS，并且可以通过调节银的含量来调谐纳米星的消光峰。这取决于 Au 的可调谐性。这种结构是一种非常具有前景的 SERS 增强结构。经过计算得到了 Au@Ag NS 最大 EF_{EM} 贡献的热点约为 7.6×10^8 。这些结果表明这是一种优异的 SERS 增强结构。这项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面积均匀的 Au@Ag NS，来用于医学成像和农药残留检测等方面的研究。

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] Chatterjee, H., Rahman, D.S., Sengupta, M. and Ghosh, S.K. (2018) Gold Nanostars in Plasmonic Photothermal Therapy: The Role of Tip Heads in the Thermoplasmonic Landscape. *The Journal of Physical Chemistry C*, **122**, 13082-13094. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00388>
- [2] Liu, Y., Yuan, H., Kersey, F., Register, J., Parrott, M. and Vo-Dinh, T. (2015) Plasmonic Gold Nanostars for Multi-Modality Sensing and Diagnostics. *Sensors*, **15**, 3706-3720. <https://doi.org/10.3390/s150203706>
- [3] Liu, Y., Yuan, H., Fales, A.M., Register, J.K. and Vo-Dinh, T. (2015) Multifunctional Gold Nanostars for Molecular Imaging and Cancer Therapy. *Frontiers in Chemistry*, **3**, Article 51. <https://doi.org/10.3389/fchem.2015.00051>
- [4] Dondapati, S.K., Sau, T.K., Hrelescu, C., Klar, T.A., Stefani, F.D. and Feldmann, J. (2010) Label-Free Biosensing Based on Single Gold Nanostars as Plasmonic Transducers. *ACS Nano*, **4**, 6318-6322. <https://doi.org/10.1021/nn100760f>
- [5] Hrelescu, C., Sau, T.K., Rogach, A.L., Jäckel, F. and Feldmann, J. (2009) Single Gold Nanostars Enhance Raman Scattering. *Applied Physics Letters*, **94**, Article 153113. <https://doi.org/10.1063/1.3119642>
- [6] Hao, F., Nehl, C.L., Hafner, J.H. and Nordlander, P. (2007) Plasmon Resonances of a Gold Nanostar. *Nano Letters*, **7**, 729-732. <https://doi.org/10.1021/nl062969c>
- [7] Li, C., Duan, S., Wen, B., Li, S., Kathiresan, M., Xie, L., *et al.* (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., Zhang, G., Wang, J., Maksymov, I.S., Greentree, A.D., Hu, J., *et al.* (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., Bosman, M., Phang, I.Y., Li, S. 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. and Xia, Y. (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>