

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.01.025

偏心纳米管结构的光学吸收和散射特性分析

张兴坊, 刘凤收, 闫 昕, 韦德全

(枣庄学院光电工程学院, 枣庄 277160)

摘要: 利用时域有限差分法, 理论研究了内核偏移量、内核材料和外界环境以及入射光入射方向对偏心金纳米管的吸收和散射强度的影响。结果表明, 随着内核偏移量的增大, 吸收和散射光谱均发生红移, 且吸收和散射强度的比值随着内核偏移量的增大而增大, 并且, 当内核材料介电常数增大或外界环境介电常数减小时, 该比值增大, 而入射光入射方向对该强度比值影响则较复杂。利用等离激元杂化理论对该现象进行了解释。

关键词: 纳米管; 吸收; 散射; 时域有限差分; 偏移

中图分类号: O433.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)01-0154-05

Absorption and scattering properties of gold nanotubes with an offset core

ZHANG Xing-Fang, LIU Feng-Shou, YAN Xin, WEI De-Quan

(College of Optoelectronics Engineering, Zaozhuang University, Zaozhuang 277160, China)

Abstract: The effects of core offset, dielectric constants of core and embedding medium as well as incident light direction on the absorption and scattering properties of gold nanotubes with a nonconcentric core are theoretically studied by the finite difference time domain method. The numerical results show that the absorption and scattering spectra red shift and the absorption-scattering ratio increases with increasing core offset distant of the inner core from the nanotube centre. Moreover, the absorption-scattering ratio also increases with increasing core dielectric constant or the decreasing dielectric constant of embedding medium. When the incident light direction is parallel to core offset direction, the greater absorption-scattering ratio appears as the position of the core is close to the incident light, but the ratio is smaller than that one when the incident light direction is perpendicular to offset direction as the core offset is given.

Keywords: Nanotube; Absorption; Scattering; Finite difference time domain; Offset

1 引言

在特定频率外界入射光作用下, 金属纳米结构表面的电子能够产生集体振荡, 形成局域表面等离激元共振效应, 表现为对入射光的极大吸收和散射, 且在纳米结构表面形成极大的局域场增强^[1]. 纳米结构的这种奇特光学性质在生化传感、环境监测、微纳光子器件等领域具有重要的应用前

景^[2,3]. 研究表明, 纳米结构的等离激元共振与其尺寸、形貌、材料组份和排列方式等多种因素有关^[4,5]. 在众多形貌纳米结构中, 纳米管状结构由于形貌简单可控、等离激元共振宽波段可调等优势吸引了人们更多关注. 通过简单的控制纳米管结构的壳层厚度或内核尺寸, 其等离激元共振性质在可见及近红外区域连续可调^[6,7]. 此外, 人们还研究了其它多种纳米管变形结构的光学性质, 如在简

收稿日期: 2016-05-15

基金项目: 山东省高校科技计划(J15LN36); 枣庄学院校级科研基金(2014YY04)

作者简介: 张兴坊(1981-), 男, 博士, 讲师, 从事金属纳米结构光学研究. E-mail: zxf4114@126.com

单纳米管结构的外层或内层再添加一层或多层材料, 构成三层或多层纳米管^[8,9], 或将纳米管的形状由圆形改造成椭圆形^[10,11]等, 还有纳米管的内核偏移对其光学性质的影响等^[12]. 纳米结构的光学性质研究还包含了对吸收和散射强度的分析. 如将纳米结构应用于癌细胞的光热治疗^[3,13,14]时, 需要纳米结构具有较好的吸收特性; 而在提高太阳能电池转换效率方面, 纳米结构的散射特性则显得尤为重要^[15]. 虽然目前纳米管结构的光学性质研究较多, 但对其吸收和散射性质的研究则较少, 尤其是偏心纳米管的研究少有报道. 本文利用时域有限差分(Finite Difference Time Domain, FDTD)方法研究椭圆截面偏心金纳米管的光学性质, 分析内核偏移量、周围环境、内核材料特性以及偏振方向对纳米管吸收和散射性质的影响, 并进行理论分析.

2 理论模型

偏心纳米管的模型如图 1 所示. 纳米管在 z 方向上为无限长, 内、外半径分别为 a, b , 内核偏移方向沿 x 轴, 两者中心距离为 d , $d > 0$ 表示沿 x 轴正向的移动量. 内核材料、壳层金属及周围环境的介电常数分别为 ϵ_c, ϵ_s 和 ϵ_e . 入射光偏振方向平行截面, 入射方向与 x 轴正向的夹角为 θ . 偏心纳米管结构的光学性质采用 FDTD 方法^[16]模拟得到. 在本文中, 纳米管的内外半径固定为 45 和 35 nm, 厚度为 10 nm, 壳层材料的介电常数 ϵ_s 采用文献^[17]给出的块体材料值, 并对数据进行差值. FDTD 模拟区的大小为 2000 nm \times 2000 nm, 网格精度为 0.5 nm, 模拟时间为 1000 fs. 吸收边界采用完全匹配层以消除反射光的影响.

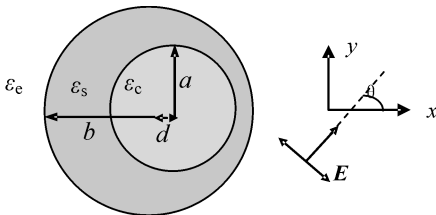


图 1 纳米管结构模型示意图

Fig. 1 Geometrical structure of a gold nanotube

等离激元杂化理论用来解释纳米管的光学性质. 在该理论中, 纳米管的等离激元共振是由半径为 b 、振荡频率为 ω_s 的实心金属柱和半径为 a 、振荡频率为 ω_c 的内核腔杂化而成, 杂化程度由壳层厚度决定. 杂化产生两个新的共振模式, 绑定模

式 ω_- 和反绑定模式 ω_+ . 绑定模式对应于 ω_s 和 ω_c 的对称耦合, ω_s 占主导作用, 反绑定模式则对应于 ω_s 和 ω_c 的反对称耦合, ω_c 占主导作用^[18,19]. 当纳米管的内核偏移时, 杂化变得复杂, 将产生高阶共振模式, 且光谱红移^[20].

3 结果与讨论

首先分析内核偏移量对纳米管光学性质的影响, 图 2 给出了在内核偏移量分别为 0、5 和 8 nm 时的金纳米管的吸收、散射和消光光谱. 其中, 金纳米管的内核材料和外界环境分别为 SiO_2 ($\epsilon_c = 2.04$) 和空气 ($\epsilon_s = 1$), 图中实线、虚线和点线分别表示纳米管的消光、散射和吸收光谱. 由图 2(a) 可见, 当内核无偏移, 即 $d = 0$ nm 时, 在消光光谱中约 670 nm 处出现了一个较强烈的偶极共振峰, 吸收峰和散射峰的位置基本与消光峰相同, 且此时散射强度大于吸收强度. 随着内核偏移量的增大, 消光、吸收和散射光谱均红移, 且出现四极共振峰及更高阶共振峰, 由图 2(b) 和 2(c) 可见, 高阶消光共振峰中吸收比例更大, 而在偶极共振峰时, 吸收强度逐渐增大, 当内核偏移量 $d = 8$ nm 时纳米管的吸收强度将大于散射强度. 金纳米管的光谱红移可用等离激元杂化理论解释, 内核的偏移将导致金壳厚度减小, 从而导致金壳内层电子和外层电子的杂化强度增大, 引起绑定模式红移和反绑定模式蓝移^[20]. 而绑定模式由于处于可见光波段或红外波段, 更为引起人们关注. 吸收峰和散射峰不一致的原因为吸收主要是由极化率的虚部决定, 而散射却由极化率的虚部和实部共同决定^[21,22], 两者之间的相位差决定了峰位的异同, 该现象也出现在球壳等纳米结构中^[23]. 当高阶共振峰处于短波长区域时, 金材料的带间吸收较大, 使得吸收强度远大于散射强度.

为了更加清晰的说明纳米管内核的偏移对其吸收和散射性质的影响, 图 3 给出了金纳米管的吸收、散射强度及其比值随内核偏移量的变化关系. 其中, 所选纳米管的参数与图 2 中所采用参数相同, I_e, I_a 和 I_s 分别表示消光、吸收和散射强度, 虚线表示吸收和散射强度的比值. 由于散射和吸收峰并不总是处于同一共振波长处, 我们选取的吸收和散射强度为处于消光偶极共振波长时的强度. 虽然此时的吸收和散射强度均小于其峰值, 但差别不太明显, 对结果影响可忽略. 由图 3 可见, 随着内核偏移量的增大, 散射和消光强度均单调减小,

且当内核偏移量 $d > 7$ nm 时,减小速率快速增大,而吸收强度随着内核偏移量的增大而几乎均匀增大,直到内核偏移量 $d > 8$ nm 时才减小. 但吸收强度与散射强度的比值却随着内核偏移量的增大而增大,在内核偏移量 $d > 7$ nm 时快速增大,强度比值由 $d = 7$ nm 的 1 增大到 $d = 9$ nm 的 3.5. 吸收强度的增大源于金属层厚度的减小导致的电子杂化程度增强,此时大量的电子集中于金属薄层处,引起局域场的极大增强,吸收同时增大^[20]. 另一方面,金材料的介电常数虚部随着波长的增大而增大,当内核偏移量增大时,光谱红移,导致共振峰所在位置的极化率虚部增大,吸收增大^[21]. 而当壳层厚度变得过小时,将导致表面电子的溢出,电子能量将在金属界面消散,导致吸收强度的减弱^[24],而散射强度由于极化率的虚部和实部的共同作用使其单调减小.

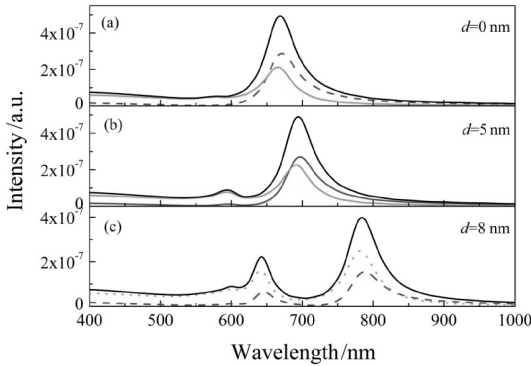


图 2 金纳米管结构的消光、吸收和散射光谱随内核偏移量的变化

Fig. 2 Extinction, absorption and scattering spectra of gold nanotubes with different core offsets

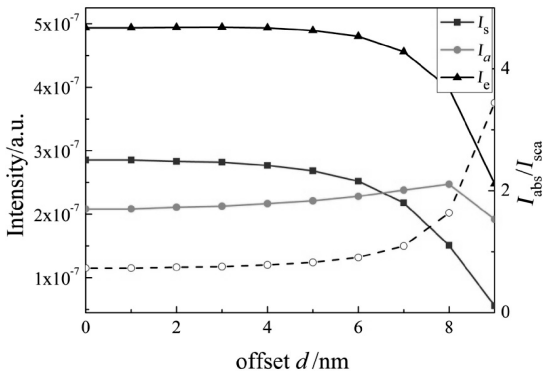


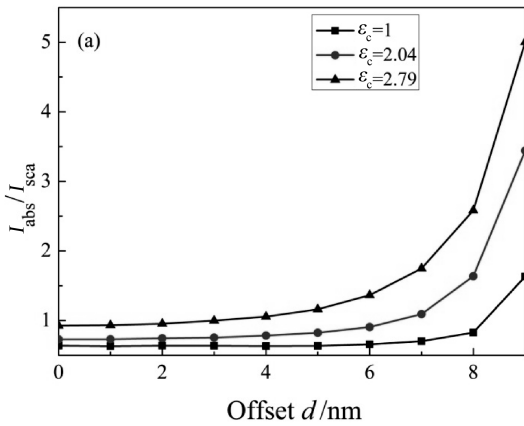
图 3 金纳米管结构的消光、吸收和散射强度及吸收散射强度比值随内核偏移量的变化

Fig. 3 Extinction, absorption and scattering intensities as well as the absorption-scattering ratios of gold nanotubes with different core offsets

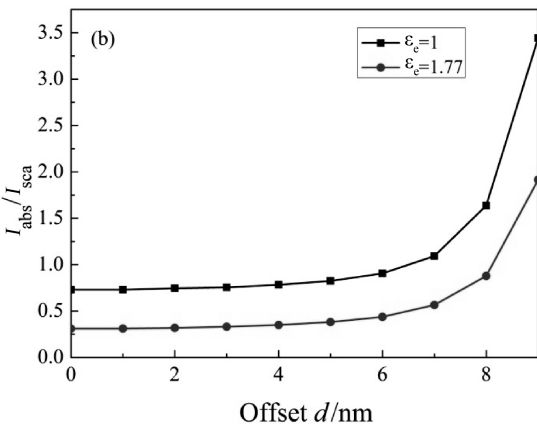
图 4(a)给出了由不同内核材料构成的金纳米管处于空气中时的吸收散射强度比值与内核偏移量的关系. 其中,内核材料的介电常数分别为 1、2.04 和 2.79. 由图可见,当偏移量一定时,内核介电常数越大,吸收和散射的强度比值也越大,随着内核偏移量的增大,具有不同内核介电常数纳米管的吸收和散射的强度比值均增大,但强度比值增大程度不同. 当内核介电常数为 1 时,该强度比值在 $d > 8$ nm 时才快速增大,但当内核介电常数为 2.04 时,该强度比值在 $d > 6$ nm 时就开始快速增大. 内核介电常数的增大将导致纳米管内层电子的振荡频率减小,从而使得与外层电子杂化后的绑定模式频率减小,共振波长增大,光谱红移. 同时,由于绑定模式中杂化了更多了内层电子的共振模式,将导致吸收增大,散射减小. 外界环境的改变同样引起纳米结构共振光谱的变化,其对具有不同偏移量的金纳米管的吸收和散射强度的影响如图 4(b)所示. 其中,金纳米管的外壳和内核半径分别为 45 和 35 nm,内核材料的介电常数为 2.04,外界环境分别为空气和水,介电常数为 1 和 1.77. 由图可见,吸收和散射的强度比值均随着偏移量的增大而增大,增大速率基本相同. 当内核偏移量一定时,外界环境介电常数越大,吸收和散射的强度比值越小. 外界环境介电常数的增大同样导致纳米管外层电子的振荡频率减小,引起与内层电子杂化后的绑定模式频率减小,共振波长增大,光谱红移^[9]. 由于绑定模式中杂化了更多了外层电子模式,将导致散射增大,吸收减小.

入射光偏振方向对纳米管吸收和散射强度的影响如图 5 所示. 其中,金纳米管内核材料的介电常数为 2.04,外界环境介电常数为 1. 由图可见,当入射光的入射方向与纳米管内核偏移方向一致时($\theta = 0^\circ$),纳米管的吸收和散射强度的比值与内核偏移方向有关. 当偏移量大小一定时,内核沿入射光方向偏移时($d > 0$)的强度比值稍小于沿入射光反方向时($d < 0$)的比值. 且内核偏移量越大,强度比值差别也越大. 当内核偏移量大小为 9 nm 时,内核沿入射光方向偏移时的强度比值为 2,而沿入射光反方向时的强度比值为 3.4. 即偏移量的增大均导致吸收和散射强度的比值增大,且越靠近入射光入射位置,其强度比值相对越大. 这是因为,纳米结构的吸收和散射强度与其尺寸有关,其尺寸越小吸收强度相对越大,随着纳米结构尺寸的增大,吸收强度相对减小,散射强度逐渐增大,在消

光光谱中占主导地位. 因此, 内核无论向哪个方向偏移, 均引起纳米管金属层厚度的减小, 电子杂化程度增强, 吸收强度增大. 但内核靠近入射光位置时, 入射光经过的金属层先较薄后较厚, 所以吸收强度较大而散射强度较小, 而内核远离入射光位置时, 入射光经过的金属层先较厚再较薄, 所以散射强度较大而吸收强度相对较小. 从图 5 中还可可见, 入射光在 $\theta=0^\circ$ 时产生的吸收和散射强度的比值要小于相同偏移量时的 $\theta=90^\circ$ 时的强度比值. 显然, 电子的振荡方向与入射光偏振方向一致, 电子杂化程度又与壳层厚度有关, $\theta=0^\circ$ 时的壳层厚度要小于 $\theta=90^\circ$ 时的壳层厚度, 因而后者杂化程度更大, 吸收更强.



(a) Absorption-scattering ratios for different inner core dielectric constants



(b) Absorption-scattering ratios for different external environment dielectric constants

图 4 不同内核材料和周围环境的金纳米管结构的吸收散射强度比值随内核偏移量的变化曲线
Fig. 4 Absorption-scattering ratios of a gold nanotube with different dielectric constants of inner core materials or embedding medium as a function of core offset

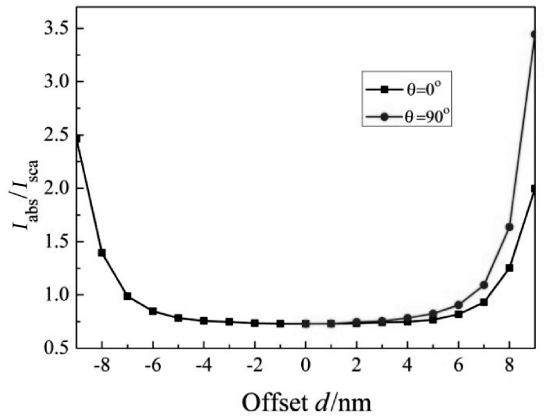


图 5 入射光的偏振方向对纳米管吸收和散射强度比值的影响

Fig. 5 Absorption-scattering ratios of a gold nanotube as a function of core offset for $\theta=0^\circ$ and $\theta=90^\circ$

4 结 论

采用 FDTD 方法, 研究了内核偏移对偏心金纳米管的吸收和散射特性的影响, 分析了内核材料、外界环境的介电常数及入射光的入射方向与吸收散射强度比值的关系. 结果表明, 内核偏移量越大, 则吸收和散射光谱越红移, 吸收和散射强度的比值也越大, 并且该比值随内核材料介电常数增大而减小, 随外界环境介电常数增大而减小. 入射光的入射方向对纳米管的吸收和散射比值影响较为复杂. 在同等偏移量时, 入射光入射方向垂直内核偏移方向时的强度比值大于平行偏移方向的比值, 而在入射光入射方向平行偏移方向时, 内核离入射光入射位置较近时的强度比值更大. 该结果可为纳米管在生物医学领域中提供一定的借鉴.

参考文献:

- [1] Halas N J, Lal S, Link S, *et al.* A plethora of plasmonics from the laboratory for nanophotonics at Rice University [J]. *Adv Mater*, 2012, 24: 4842.
- [2] Zhu H, Chen H, Wang J, *et al.* Fabrication of Au nanotube arrays and their plasmonic properties [J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 3742.
- [3] Ye S, Marston G, McLaughlan J R, *et al.* Engineering gold nanotubes with controlled length and near-infrared absorption for theranostic applications [J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 2117.
- [4] Halas N J, Lal S, Chang W S, *et al.* Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures [J]. *Chem Rev*, 2011, 111: 3913.

- [5] Wang H, Brandl D W, Nordlander P, *et al.* Plasmonic nanostructures: artificial molecules [J]. *Acc Chem Res*, 2007, 40: 53.
- [6] Kohl J, Fireman M, O'Carroll D M. Surface plasmon and photonic mode propagation in gold nanotubes with varying wall thickness [J]. *Phys Rev B*, 2011, 84: 235118.
- [7] Murphy A, McPhillips J, Hendren W, *et al.* The controlled fabrication and geometry tunable optics of gold nanotube arrays [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22: 045705.
- [8] Khan A D, Amin M, Iqbal M Y, *et al.* Twin dipole Fano resonances in symmetric three-layered plasmonic nanocylinder [J]. *Plasmonics*, 2015, 10: 963.
- [9] Murphy A, Sonnefraud Y, Krasavin A V, *et al.* Fabrication and optical properties of large-scale arrays of gold nanocavities based on rod-in-a-tube coaxial [J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 103103.
- [10] 丛超, 吴大建, 刘晓峻. 椭圆截面金纳米管的局域表面等离子共振特性研究 [J]. *物理学报*, 2011, 60: 046102.
- [11] Fu S, Li H, Xie S, *et al.* Tuning of plasmonic behaviours in coupled metallic nanotube arrays [J]. *Chin Phys B*, 2011, 20: 087302.
- [12] Wu D J, Yu H Q, Jiang S M, *et al.* Modulation of Fano resonances in symmetry-broken gold-SiO₂-gold nanotube dimers [J]. *Sci China: Phys Mech Astron*, 2014, 57: 1063.
- [13] Wang S, Xu H, Ye J. Plasmonic rod-in-shell nanoparticles for photothermal therapy [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 12275.
- [14] Sikdar D, Rukhlenko I D, Cheng W, *et al.* Optimized gold nanoshell ensembles for biomedical applications [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2013, 8: 142.
- [15] Catchpole K R, Polman A. Plasmonic solar cells [J]. *Opt Express*, 2008, 16: 21793.
- [16] Taflove A, Hagness S C. Computational electrodynamics: the finite-difference time-domain method [M]. 2nd Ed. Boston: Artech House, 2000.
- [17] Johnson P B, Christy R W. Optical constants of the noble metals [J]. *Phys Rev B*, 1972, 6: 4370.
- [18] Turner M D, Muntasir H M, Gu M. The effects of retardation on plasmon hybridization within metallic nanostructures [J]. *New J Phys*, 2010, 12: 083062.
- [19] Moradi A. Plasmon hybridization in coated metallic nanowires [J]. *J Opt Soc Am B*, 2012, 29: 625.
- [20] Wu Y, Nordlander P. Plasmon hybridization in nanoshells with a nonconcentric core [J]. *J Chem Phys*, 2006, 125: 124708.
- [21] Lee K S, El-Sayed M A. Dependence of the enhanced optical scattering efficiency relative to that of absorption for gold metal nanorods on aspect ratio, size, end-cap shape, and medium refractive index [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 20331.
- [22] Bohren C F, Huffman D R. Absorption and scattering of light by small particles [M]. New York: Wiley Press, 1983.
- [23] Bardhan R, Grady N K, Ali T, *et al.* Metallic nanoshells with semiconductor cores: optical characteristics modified by core medium properties [J]. *ACS Nano*, 2010, 4: 6169.
- [24] Alvarez M M, Khoury J T, Schaaff T G, *et al.* Optical absorption spectra of nanocrystal gold molecules [J]. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 3706.