

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.06.027

# 椭圆截面偏心金纳米管的光学特性研究

张兴坊, 刘凤收, 闫 昕, 韦德全 梁兰菊

(枣庄学院光电工程学院, 枣庄 277160)

**摘要:** 基于时域有限差分法研究了几何尺寸、内核材料和外界环境、入射光偏振方向对椭圆截面偏心金纳米管光学性质的影响。结果表明, 当入射光偏振方向平行截面长轴时, 随着内核偏移量的增大, 消光光谱中出现高阶峰且共振峰红移, 同时在长波长处出现一个强度增大的新峰。新峰随偏心纳米管整体尺寸、内核折射率增大而红移且强度增大, 随外界环境折射率增大而红移但强度减小, 随短轴增大蓝移且强度减小, 其它峰的改变也各有不同。当入射光偏振方向与截面长轴夹角增大时, 消光峰红移。

**关键词:** 纳米管; 消光; 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)06-1292-05

## Optical properties of elliptical gold nanotubes with a nonconcentric core

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

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

**Abstract:** Based on the finite difference time domain method, the effects of geometrical parameters, refractive indices of core and embedding medium and polarization directions of incident light on the optical properties of elliptical gold nanotubes with a nonconcentric core are investigated. The results show that when the polarization direction of the incident light is parallel to the long axis of the elliptical section, with the increase of kernel offset, higher order peaks appear and red shift in the extinction spectra, moreover, a new gradually increasing peak appear in the longer wavelength region. The new peak red shifts and its intensity increases with the increases in nanotube overall size and refractive index of core material, but the intensity decreases as refractive index of embedding medium decreases, the peak blue shifts and its intensity decreases with the increase in the short axis, the other peaks change differently as well. Furthermore, with increasing the angle between the polarization direction of the incident light and the long axis, the extinction peaks red shift.

**Keywords:** Nanotubes; Extinction spectra; Finite difference time domain; Offset

## 1 引言

金属纳米结构在特定频率入射光照射时展现出高消光、高局域场增强等奇特光学特性, 使其在生化传感、微纳光子器件、医学诊断等领域具有广泛的应用前景<sup>[1,2]</sup>。纳米结构的这种光学性质主

要源于金属表面自由电子集体震荡产生的局域表面等离子共振效应, 该效应受到金属纳米结构的尺寸、材料成分、形貌和外界环境等多重因素的影响<sup>[3,4]</sup>。目前, 具有大面积场分布、等离子共振宽波段可调等性质的纳米管状结构引起了人们更多关注, 其基本结构包括处于内部的电介质核

收稿日期: 2017-05-09

基金项目: 枣庄市重点研发及科技成果转化项目(2016GH19); 枣庄市科技计划项目(2016GX31)

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

和外面包裹的一层金属层, 通过控制内核尺寸与壳层厚度, 其等离激元共振性质在可见和近红外波段范围内可连续调节<sup>[5,6]</sup>. 纳米管的其它变形结构, 如双金属纳米管<sup>[7]</sup>、双金属壳层纳米管<sup>[8]</sup>、双层纳米管<sup>[9]</sup>、介质核-纳米管<sup>[10]</sup>等对称同心结构以及不同的纳米管截面如椭圆<sup>[11,12]</sup>、五边形<sup>[1]</sup>等结构的光学性质也得到了较多研究. 此外, 当纳米管的内核偏移对称中心形成非同心纳米管时, 其光学性质变得更为复杂, 多种共振模式可被激发出来, 甚至出现 Fano 共振等现象<sup>[13-15]</sup>.

纳米管的光学性质可用等离激元杂化理论来解释. 在该理论中, 复杂纳米结构的等离激元共振可视为由构成复杂结构的多个简单结构的等离激元共振杂化而成<sup>[4]</sup>. 而纳米管的等离激元共振来自具有不同共振频率的实心金属柱和内核腔的等离激元共振杂化, 杂化程度与壳层厚度有关. 杂化产生两个新的振动模式, 频率高的反绑定模式对应于两者的反对称耦合, 频率低的绑定模式对应于两者的对称耦合, 厚度越薄则前者越蓝移而后者越红移<sup>[16,17]</sup>. 当纳米管尺寸较大时, 相位延迟作用使得参与集体振荡的电子的相位不再一致, 共振波长红移<sup>[18]</sup>. 当内核偏移对称中心时, 杂化将在实心金属柱和内核腔的不同等离激元共振模式间产生, 并激发出暗模式<sup>[4]</sup>.

尽管对纳米管的光学性质研究较多, 但关于椭圆截面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、纳米管尺寸、周围环境、内核材料特性以及偏振方向对纳米管等离激元共振的影响, 并进行理论分析.

## 2 理论模型

椭圆截面偏心金纳米管的模型如图 1 所示. 椭圆管在  $z$  方向上为无限长, 截面长、短轴分别沿  $x, y$  方向, 外椭圆柱的半长轴和半短轴分别为  $a_1, a_2$ , 内椭圆柱为  $b_1, b_2$ , 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、金属壳层及周围环境的折射率分别为  $n_1, n_2$  和  $n_0$ . 入射光偏振方向平行截面, 入射方向与  $x$  轴正向的夹角为  $\theta$ . 偏心纳米管结构的光学性质采用 FDTD 方法<sup>[19,20]</sup> 模拟得到. 模拟区的大小为  $2000 \text{ nm} \times 2000 \text{ nm}$ , 网格精度为  $0.5 \text{ nm}$ , 模拟时间为  $1000 \text{ fs}$ . 吸收边界采用完全匹配层以消除反射光的影响. 金材料的

折射率采用文献<sup>[21]</sup>给出的块体材料值.

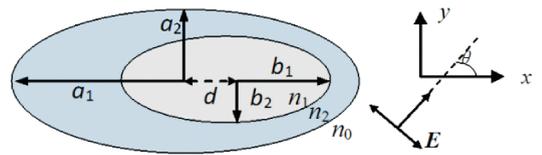


图 1 椭圆截面偏心金纳米管的结构示意图  
Fig. 1 Geometrical structure of an elliptical gold nanotube with a nonconcentric core

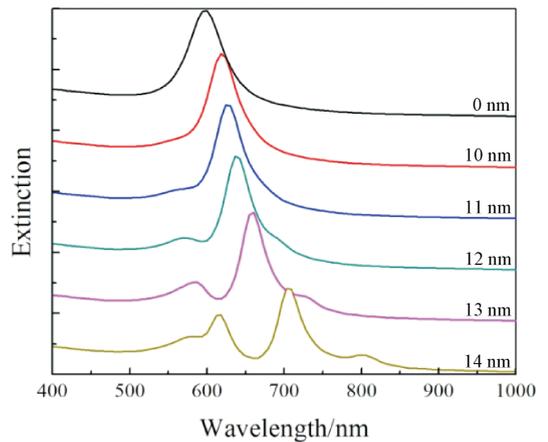


图 2 内核偏离金壳中心不同距离时的金纳米管消光光谱  
Fig. 2 Extinction spectra of elliptical gold nanotubes with different core offsets

## 3 结果与讨论

图 2 给出了椭圆纳米管的内核偏离金壳中心不同距离时的消光光谱. 其中, 内核的半长轴和半短轴分别为  $30$  和  $20 \text{ nm}$ , 金壳为  $45$  和  $30 \text{ nm}$ , 内核材料为  $\text{SiO}_2$ , 折射率取为  $1.4$ , 外界环境为空气, 入射光偏振方向沿纳米管长轴方向,  $\theta = 90^\circ$ . 由图可见, 当内核偏移量由  $0$  增大到  $10 \text{ nm}$  时, 消光光谱中只出现了一个红移的消光偶极共振峰, 当偏移量增大到  $11 \text{ nm}$  时, 在  $565 \text{ nm}$  处出现了一个微弱的四极共振峰, 当增大到  $13 \text{ nm}$  时, 在  $725 \text{ nm}$  处出现了一个新的峰位, 当偏移量为  $14 \text{ nm}$  时, 八极共振峰在约  $578 \text{ nm}$  处出现. 而且, 随着偏移量的增大, 各个共振峰均发生了明显的红移, 偏移量越大红移速率越大, 同时除偶极峰外的其它峰强度逐渐增大. 这是因为, 当椭圆纳米管的  $\text{SiO}_2$  核和金壳的中心位置一致, 即无偏移时, 对称性较高, 杂化条件较为严格, 杂化效应只在具有相同角量子数的共振模式之间发生. 此时,

SiO<sub>2</sub>核的偶极共振模式只与金柱的偶极共振模式发生杂化,产生的高频反绑定模式由于具有的偶极矩较小且频率处于金材料的带间吸收带内,故一般不易被激发出来;而低频率的绑定模式通常具有较大的偶极矩,能够与入射光形成强烈的耦合,所以容易被激发.当内核相对金壳中心发生偏移,对称性降低时,杂化条件放宽,杂化可在不同角量子数的共振模式中发生.此时, SiO<sub>2</sub>核的偶极共振模式不仅可以与金柱的偶极共振模式发生杂化,而且还可以与金柱的四极、八极等高阶共振模式发生杂化,产生高阶的绑定模式和反绑定模式<sup>[3,22]</sup>.由于高阶绑定模式中混杂了 SiO<sub>2</sub>核的偶极模式,故高阶模式也可以被激发出来,不论纳米结构的尺寸是否处于准静态情况下.而且,壳层厚度越薄,即偏移量越大,杂化程度越强,从而导致绑定模式和反绑定模式之间的能量间隔变大,即前者发生红移,后者发生蓝移.而在长波长处出现的共振峰,可认为是多种共振模式相互杂化而产生的一种新的共振模式.消光光谱中各个共振峰强度的变化原因可以归结为,由于出现的多个高阶绑定模式和新的共振模式混杂了 SiO<sub>2</sub>核的偶极模式,而且偏移量越大,混杂的偶极能量也越大,所以高阶绑定模式强度随着偏移量的增大而增大<sup>[23]</sup>.

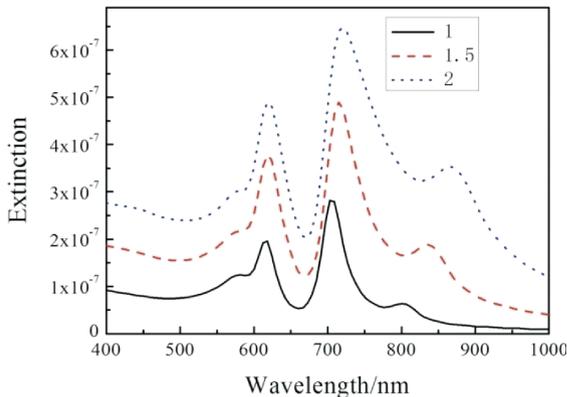


图 3 尺寸同比增大 1、1.5 和 2 时的偏心金纳米管的消光光谱变化  
Fig. 3 Extinction spectra of elliptical gold nanotubes with different core-shell ratios

图 3 给出了内核和外壳尺寸同比增大时的偏心纳米管消光光谱.其中,纳米管的尺寸同比增大 1、1.5 和 2 倍,偏移量  $d$  分别为 14、21 和 28 nm,其它参数与图 2 采用的参数相同.由图可见,当纳米管的尺寸同比增大时,消光谱中的偶极和四极共振模式发生轻微红移,八极共振模式基本不移动,而新的共振模式红移现象较为明显,同

时各个共振峰强度均增大.按照等离子杂化理论,当纳米管尺寸同比增大时,由于内核和金柱的长短轴比不变,因而其各自的共振频率没有改变,又由于核壳比不变,杂化程度基本不变,因而其峰位应该保持不变<sup>[17]</sup>.但纳米管尺寸增大时,入射光的相位延迟效应将对其光学性质产生影响,引起光谱红移,且纳米结构尺寸越大,引起的红移量也越大,因而光谱随着尺寸增大而红移.同时,相位延迟效应引起参与集体震荡的电子数减少,导致共振强度减弱,但随着纳米管尺寸的增大,在长轴方向参与集体震荡的电子数量也随着增多,引起共振强度增大,两者之间的竞争导致共振强度随着增大.

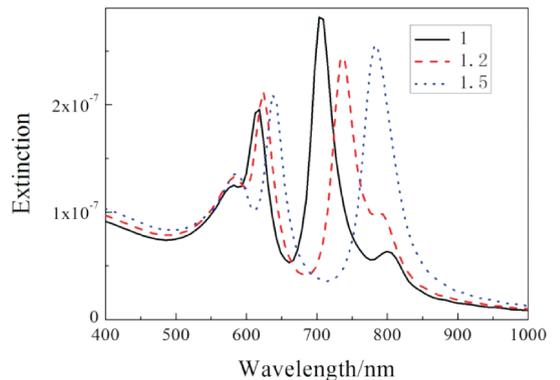


图 4 短轴同比增大 1、1.2 和 1.5 时的偏心金纳米管的消光光谱变化  
Fig. 4 Extinction spectra of elliptical gold nanotubes with different short axis lengths

当偏心金纳米管的长轴保持不变而短轴同比增大时的消光光谱如图 4 所示.其中,内核的中心位置距离金壳中心 14 nm 不变,短轴同比增大 1.2 和 1.5 倍,其它参数与图 2 采用的参数相同.由图可见,当纳米管的短轴同比增大时,新的偶极振动模式蓝移,强度减小直至消失,其余共振模式发生红移.这是因为,随着短轴尺寸的增大,内核和金柱的长短轴之比均变小,导致内核共振频率变小,金柱共振频率变大,并且入射光偏振方向沿长轴时产生的绑定模式中金柱的共振模式占主导地位,导致偶极和四极绑定模式频率变大<sup>[4,17]</sup>.而且,尺寸增大又引起相位延迟效应的增大,引起光谱红移,两者竞争导致共振模式的不同变化.同时,纳米管的截面逐渐变为圆形,对称性升高,杂化条件严格,各种共振模式相互杂化的几率变小,导致新共振模式消失.

外界环境和内核折射率的变化将会改变纳米结构的光学性质<sup>[24]</sup>.图 5(a)给出了纳米管的内核

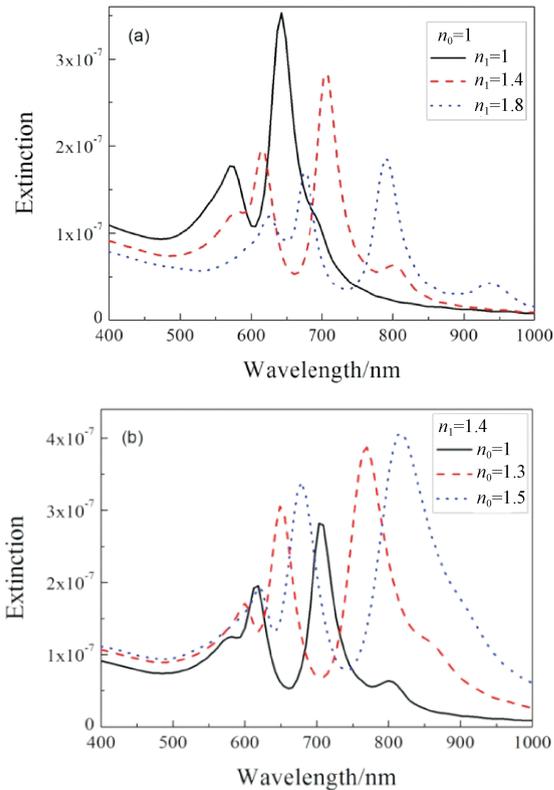


图 5 (a) 内核材料折射率, (b) 外界环境折射率变化时的偏心纳米管消光光谱  
Fig. 5 Extinction spectra of elliptical gold nanotubes with different dielectric constants of (a) inner core and (b) external environment

折射率分别为 1、1.4 和 1.8 时的消光光谱. 其中, 内核的半长短轴为 30 和 20 nm, 金壳为 45 和 30 nm, 内核偏移量 14 nm, 外界环境为空气,  $\theta=90^\circ$ . 由图可见, 当内核折射率增大时, 所有峰位均红移, 但其强度变化不同, 新的偶极共振模式强度增大, 其余峰强度减小. 事实上, 内核折射率的增大将导致内核表面的极化电荷数减少, 降低了内核表面电子的振荡频率<sup>[25]</sup>, 从而使得杂化后的绑定模式的能量降低, 消光峰红移. 而新的共振模式由于内核电子数的减小, 从而更容易通过杂化对内核电子的分布进行改变, 强度随着增大. 图 5(b) 给出了当纳米管的内核折射率为 1.4, 外界环境折射率分别为 1、1.3 和 1.5 时的消光光谱. 由图可见, 当外界折射率变大时, 所有峰位均红移, 但其强度变化不同, 新的偶极共振模式强度减小, 其余峰位强度增大. 外界环境折射率的增大同样导致纳米管外表面的极化电荷数减少, 降低壳外层电子的振荡频率<sup>[25]</sup>, 从而使得杂化后的绑定模式能量降低, 消光峰红移. 同时, 偶极绑

定模式强度比新共振模式大的多, 随着光谱红移展宽, 最终和新模式能量合并, 导致新模式消失.

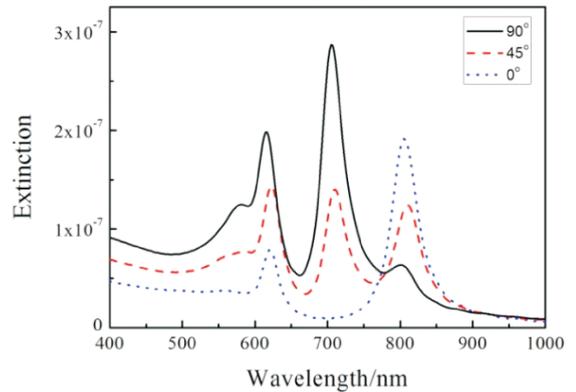


图 6 入射方向对偏心纳米管消光光谱的影响  
Fig. 6 Extinction spectra of elliptical gold nanotubes with different incident directions

图 6 给出了当内核偏移量为 14 nm, 外界入射光的入射方向与椭圆纳米管长轴方向之间的夹角分别为  $0^\circ$ 、 $45^\circ$  和  $90^\circ$  时的消光光谱. 模拟时所用的椭圆纳米管其它参数与图 2 参数一样. 由图可见, 随着入射角由  $90^\circ$  减小到  $45^\circ$ , 所有共振峰均产生了轻微的红移, 且除了新共振峰强度增大之外其余共振峰强度均减小, 当入射角减小到  $0^\circ$  时, 偶极共振峰和八极共振峰消失, 仅在 805 和 620 nm 附近剩下四极共振峰和新共振峰. 显然, 当入射角为  $0^\circ$  时, 此时入射光的偏振方向平行于椭圆纳米管的短轴方向, 消光光谱中剩下的两个共振峰为在短轴方向上的偶极和四极的绑定模式, 但  $90^\circ$  时产生的新共振峰是多种模式杂化而形成的, 其与  $0^\circ$  时的偶极绑定模式并不是对应的. 再比较  $0^\circ$  和  $90^\circ$  时的光谱, 可以发现, 同阶共振模式在短轴方向上的强度均低于长轴方向强度, 且对应峰位红移. 这是因为, 当入射角度不同时, 激发的可参与等离激元共振的电子数也不同, 入射角为  $0^\circ$  时, 参与共振的电子主要集中于短轴方向, 数量小于  $90^\circ$  时在长轴方向的参与电子数, 因此, 共振能量相对较小, 强度较低, 共振峰红移. 类似的共振峰强度和峰位随入射角度的变化在同心椭圆截面纳米管中也存在<sup>[11]</sup>. 当入射角由  $90^\circ$  增大到  $180^\circ$  时, 椭圆纳米管消光光谱的峰位和强度变化与入射角由  $90^\circ$  减小到  $0^\circ$  时的变化情况完全相同. 可知, 当纳米结构尺度较小, 入射光的偏振方向固定时, 入射方向对消光光谱无影响.

## 4 结 论

利用 FDTD 方法, 对偏心金纳米管的光学性

质进行了理论研究,讨论了共振波长、强度与纳米管物理参量、结构参数以及入射光偏振方向间的关系.研究发现,当入射光偏振方向平行长轴方向,内核沿着长轴方向偏移时,纳米管的消光光谱变复杂,光谱红移且出现高阶峰,同时在长波长处出现一个强度逐渐增大的新峰.而且新峰及其它峰的峰位和强度随着各参数的变化而不同.

#### 参考文献:

- [1] Ye S, Marston G, Mclaughlan J R, *et al.* Theranostics: engineering gold nanotubes with controlled length and near-infrared absorption for theranostic applications [J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 2204.
- [2] Chuntunov L, Haran G. Effect of symmetry breaking on the mode structure of trimeric plasmonic molecules [J]. *J Phys Chem C*, 2016, 115: 19488.
- [3] Mukherjee S, Sobhani H, Lassiter J B, *et al.* Fano shells: nanoparticles with built-in Fano resonances [J]. *Nano Lett*, 2010, 10: 2694.
- [4] Wang H, Brandl D W, Nordlander P, *et al.* Plasmonic nanostructures: artificial molecules [J]. *Acc Chem Res*, 2007, 40: 53.
- [5] Ekeroth R M A, Lester M, Scaffardi L B. Metallic nanotubes characterization via surface plasmon excitation [J]. *Plasmonics*, 2011, 6: 435.
- [6] 张中月,熊祖洪.金纳米管结构的等离子体光子学性质[J].*科学通报*, 2010, 55: 2269.
- [7] Jian Z. Surface plasmon resonance from bimetallic interface in Au-Ag core-shell structure nanowires [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2009, 4: 977.
- [8] 丛超,吴大建,刘晓峻,等.金银三层纳米管局域表面等离激元共振特性研究[J].*物理学报*, 2012, 61: 037301.
- [9] Xu H Q, Li H J, Xiao J. Tunable plasmon resonance coupling in coaxial gold nanotube arrays [J]. *Chin Opt Lett*, 2013, 11: 2401.
- [10] Wu D J, Yu H Q, Jiang S M. Modulation of Fano resonances in symmetry-broken gold-SiO<sub>2</sub>-gold nanotube dimmers [J]. *Sci China: Phys Mech*, 2014, 57: 1063.
- [11] 丛超,吴大建,刘晓峻.椭圆截面金纳米管的局域表面等离激元共振特性研究[J].*物理学报*, 2011, 60: 437.
- [12] Fu S L, Li H J, Xie S X, *et al.* Tuning of plasmonic behaviours in coupled metallic nanotube arrays [J]. *Chin Phys B*, 2011, 20: 087302.
- [13] Wu D, Jiang S, Cheng Y, *et al.* Fano-like resonance in symmetry-broken gold nanotube dimer [J]. *Opt Express*, 2012, 20: 26559.
- [14] Xu H, Li H, Liu Z, *et al.* Effects of symmetry breaking on plasmon resonance in a noncoaxial nanotube and nanotube dimer [J]. *J Opt Soc Am A*, 2011, 28: 1662.
- [15] Zhang J, Zayats A. Multiple Fano resonances in single-layer nonconcentric core-shell nanostructures [J]. *Opt Express*, 2013, 21: 8426.
- [16] Velichko E A, Nosich A I. Refractive-index sensitivities of hybrid surface-plasmon resonances for a core-shell circular silver nanotube sensor [J]. *Opt Lett*, 2013, 38: 4978.
- [17] Brandl D W, Nordlander P. Plasmon modes of curvilinear metallic core/shell particles [J]. *J Chem Phys*, 2007, 126: 144708.
- [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] Taflove A, Hagness S. *Computational electrodynamics: the finite-difference time-domain method* [M]. Boston: Artech House, 2000.
- [20] Yee K S. Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media [J]. *IEEE T Antenn Propag*, 1966, 14: 302.
- [21] Johnson P B, Christy R W. Optical constants of the noble metals [J]. *Phys Rev B*, 1972, 6: 4370.
- [22] Knight M, Halas N. Nanoshells to nanoeegs to nanocups: optical properties of reduced symmetry core shell nanoparticles beyond the quasistatic limit [J]. *New J Phys*, 2008, 10: 119.
- [23] Hu Y, Noelck S J, Drezek R A. Symmetry breaking in gold-silica-gold multilayer nanoshells [J]. *ACS Nano*, 2010, 4: 1521.
- [24] Zhu J, Deng X C. Improve the refractive index sensitivity of gold nanotube by reducing the restoring force of localized surface plasmon resonance [J]. *Sensor Actuat B: Chem*, 2011, 155: 843.
- [25] Prodan E, Lee A, Nordlander P. The effect of a dielectric core and embedding medium on the polarizability of metallic nanoshells [J]. *Chem Phys Lett*, 2002, 360: 325.

#### 引用本文格式:

中文:张兴坊,刘凤收,闫昕,等.椭圆截面偏心金纳米管的光学特性研究[J].*四川大学学报:自然科学版*, 2018, 55: 1292.

英文:Zhang X F, Liu F S, Yan X, *et al.* Optical properties of elliptical gold nanotubes with a nonconcentric core [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2018, 55: 1292.