

文章编号: 1005-5630(2022)04-0057-10

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2022.004.008

双金属核壳纳米结构中荧光单分子的表面能量转移及金属操控自发辐射效应

李 朝¹, 周 军², 俞宪同²

(1. 上海景谱信息科技有限公司, 上海 200433;

2. 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 贵金属表面附近的荧光分子因其表面等离子体共振的影响, 荧光发射特性发生显著变化, 被广泛应用在荧光探针等纳米器件的设计、开发中。荧光分子与金属之间的能量转移机制是设计此类荧光探针的基础。使用时域有限差分 (FDTD) 方法, 对 Au/SiO₂/Ag 核壳纳米复合结构的等离子体杂化场中荧光单分子的表面能量转移 (SET) 效应和金属操控自发辐射效应进行了理论仿真研究。研究了金核和银壳共同作用时, 荧光分子的 SET 和金属调控自发辐射过程随荧光分子位置及分子偶极矩取向的变化规律。计算结果表明, 由于金核和银壳之间的局域表面等离子体共振杂化耦合, 荧光分子与金属间的能量转移效率与距离 d 呈现出 10 次方的关系, 这一结果明显区别于常规的荧光共振能量转移 (FRET) 效应, 较之单金属结构的 SET 效应更加剧烈。这一结果有希望在生物光子学领域的纳米级局域光源的创建和生物分子的检测中得到应用。

关键词: 核壳纳米结构; 局域表面等离子体共振; 时域有限差分法; 表面能量转移
中图分类号: O 436.2 **文献标志码:** A

Surface energy transfer and metal regulated spontaneous emission of single fluorescent molecules in bimetallic core-shell nanostructures

LI Zhao¹, ZHOU Jun², YU Xiantong²

(1. Shanghai Jingpu Information Technology Co., Ltd., Shanghai 200433, China;

2. School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The emission characteristics of fluorescent molecules near the surface of noble metals have changed significantly due to the influence of surface plasmon resonance (SPR). They are widely used in the design of nano-devices such as fluorescent probes. The energy transfer mechanism between fluorescent molecules and metals is the basis for the design of such fluorescent

收稿日期: 2021-12-24

作者简介: 李 朝 (1987—), 女, 硕士, 研究方向为表面等离子体光子学。E-mail: lizhao_520@163.com

通信作者: 俞宪同 (1984—), 男, 讲师, 研究方向为纳米光子学。E-mail: xtyu@usst.edu.cn

probes. Therefore, in this paper, surface energy transfer (SET) and metal regulated spontaneous emission effect of single fluorescent molecules in the Au/SiO₂/Ag core-shell nanostructure were theoretically simulated by using finite difference time domain (FDTD) method. The SET between fluorescent molecules and the hybrid plasmonic mode was studied. The results showed that due to the local surface plasmon resonance coupling between gold core and silver shell, the energy transfer efficiency between fluorescent molecules and metals shows a d^{10} relationship, which d is the distance from the fluorescent molecules to gold surface. That result is obviously different from the conventional FRET effect and the SET effect of single metal structure. It is expected to be applied in the development of nano light sources and biosensors.

Keywords: core-shell nanostructures; local surface plasmon resonance (LSPR); finite difference time domain (FDTD) method; surface energy transfer (SET)

引 言

当金属纳米粒子处于光场中时,金属表面的自由电子会在电磁场的作用下发生集体振荡而被激发为局域表面等离子体激元(surface plasmon polaritons, SPP)^[1-2]。当外部电磁场振荡频率与局域表面等离子体振荡频率一致时,会发生局域表面等离子体共振(local surface plasmon resonance, LSPR),从而会在金属表面产生局域增强的电场。处于这一局域电场中的分子,其光谱会在电场作用下发生改变。金属纳米粒子由于具有这种非常特殊的光电特性而受到广泛的关注并且在各个学科中得到广泛应用^[3]。大量的实验结果表明,不同形状的金属纳米结构具有各自独特的 LSPR 特性^[4-5]。因此,深入研究不同形状的金属纳米结构的表面等离子体特性及对附近分子的调控是非常必要的。金属纳米颗粒对其附近分子的光学特性调控的起因是金属表面电磁场的局域分布与附近分子的电荷分布之间的相互作用^[6]。目前这一现象的研究和应用已经取得了丰硕的成果,并且已经形成了一个很有前景的领域^[7]。但是在实验结果和理论解释之间仍有差距,还有许多复合结构中的分子与局域场的相互作用的问题未深入研究^[8-9]。例如关于有机分子在复杂结构金属表面附近的能量转移效率的问题就仍然存在一些争议,这些争议直接关系到该领域的应用。

目前对于金属纳米结构与附近荧光分子间的

相互作用存在两个主要的理论解释模型,即荧光共振能量转移(fluorescence resonance energy transfer, FRET)模型和表面能量转移(surface energy transfer, SET)模型。FRET作为分子系统间的作用强度与距离的关系,在化学和生物过程的研究中具有广泛的应用^[10]。对于FRET模型,能量转移效率一般是距离 d 的6次方关系。但是目前仍然有一些其他的能量转移效率与距离的相关性被频繁报道^[11-14]。这些观测结果被解释为SET机制。SET理论模型主要解释了有机分子与光滑金属表面之间的能量转移效率遵循4次方的关系。如文献[15]、[16]所解释,光滑金属表面能量转移附近的动量守恒位于固体表面,导致 d^4 依赖。上面提到的是分子靠近一个平坦的金属界面,且在距离远小于分子和粒子半径的条件下的规律^[14,17]。

随着纳米合成制备技术的飞速发展,金属/电介质复合材料的光学特性得到了越来越多的研究^[18-20]。对于金属壳的LSPR特性,等离子体杂化模型很好地解释了纳米壳的可调谐共振特性^[21-22]。在该模型中,纳米壳的等离子体响应来自于球与空腔等离子体激元之间的相互耦合作用,其强度取决于纳米壳的厚度^[23]。此外,金属纳米壳内等离子体激元的空间分布也得到了研究^[24],这是杂化模型中SET现象研究的开端。对于特殊的金属壳LSPR结构,金/银双金属纳米结构由于具有类似Fano共振的光学性质,在光数据存储、催化、治疗、选择性光学材料等方面具有巨大的应用潜力^[25-28]。事实上,双金属纳

米结构的相关理论^[29]和实验研究工作近年来已广泛开展, Ag/Au 和 Au/Ag 等复合纳米粒子可以通过多种方法制备, 如种子生长法等^[30], 其光学性质也被广泛研究^[31]。但是, 值得注意的是, 在双金属包覆的纳米颗粒中等离子体激元 SET 的过程尚未被讨论。位于纳米复合材料结构中的荧光分子的能量转移效率的情况目前也研究的较少。

本文用数值仿真方法研究了 Au/SiO₂/Ag 核壳纳米结构(ASA)中荧光分子的 SET 和金属操控自发辐射过程, 得出了荧光分子与金属表面之间的辐射衰减率和非辐射(能量由分子向金属转移)衰减率对距离的依赖关系。计算结果表明, ASA 结构中荧光分子 SET 所具有 d^{10} 的关系是由于金核和银壳之间的 LSPR 杂化耦合造成的, 比单纯 LSPR 中 SET 效应有着更加剧烈的变化趋势。另外, 仿真结果证实了 ASA 结构中荧光分子的自发辐射受到金核与银壳的综合作用, 整体自发辐射规律呈现出随距离 d 先变大后变小的规律。

1 计算模型和方法

图 1 为用于研究位于 ASA 结构中 SET 效应和金属操控自发辐射过程的仿真模型。纳米复合结构由三层材料组成。最内层为金核, 半径 $R1$ 为 15 nm, 介电函数为 ϵ_1 。金核外边由一层厚度为 $R2-R1=50$ nm 的 SiO₂ 包裹, 介电函数为 ϵ_2 。SiO₂ 外层包裹着厚度为 $R3-R2=25$ nm 的银壳, 介电函数为 ϵ_3 。背景环境的介电函数为 ϵ_4 。因此, 纳米颗粒的整体尺寸为 90 nm。荧光分子位于 SiO₂ 层距离金核位置 d 处, 荧光分子与相应金核表面的切面的夹角为 θ 。采用三维时域有限差分(three dimensional finite difference time domain, 3D-FDTD)方法进行数值仿真模拟, 计算过程采用准静态近似^[32]。

荧光分子用偶极子源表示, 偶极子源在设定的频率上具有固定的振幅。偶极子位于 SiO₂ 中间层的背景中。荧光分子与金属纳米粒子表面之间的距离为 d (见图 1)。荧光分子与相应金核表面的切面的夹角为 θ 。用两个三维分析组计算辐

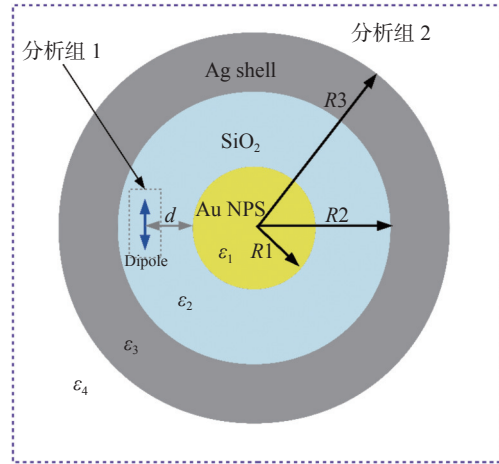


图 1 Au/SiO₂/Ag 核壳纳米结构中荧光单分子 SET 和自发发射的模型示意图

Fig. 1 Schematic model of the SET and spontaneous emission for single fluorescent molecule in Au/SiO₂/Ag core-shell nanostructures

射和非辐射衰减率。每组包含 6 个能量分析监视器, 组成 1 个方框。其中, 分析组 1 计算得到偶极子光源在受到周围金属介质的作用时总的能量辐射情况, 其中也包括由金属影响而发生的辐射和非辐射跃迁几率。分析组 2 包围整个结构模型, 计算最终的辐射跃迁几率。非辐射跃迁几率就是由分析组 1 计算的能量减掉分析组 2 计算的能量。

2 结果与分析

2.1 ASA 结构的等离子体杂化耦合效应的理论分析

根据等离子体杂化模型, ASA 可以被解释为银核壳纳米结构和金核之间的 LSPR 杂化耦合。核壳纳米结构可以看作是能量模式为 $|\omega_c\rangle$ 的金纳米球与能量模式为 $|\omega_s\rangle$ 的空腔之间的等离子体响应的相互作用。在核壳纳米结构中获得了两种新的等离子体模式: 高能模式 $|\omega_+\rangle$ 和低能模式 $|\omega_-\rangle$ 简称高模和低模。高模 $|\omega_+\rangle$ 是等离子体共振模式 $|\omega_s\rangle$ 和 $|\omega_c\rangle$ 之间的反对称耦合, 低模 $|\omega_-\rangle$ 是等离子体模 $|\omega_s\rangle$ 和 $|\omega_c\rangle$ 之间的对称耦合。其中银壳空腔中高模 $|\omega_+\rangle$ 和低模 $|\omega_-\rangle$ 的频率可以表示为^[2,21-22]

$$\omega_{l\pm} = \frac{\omega_p^2}{2} \left[1 + \frac{1}{2l+1} \sqrt{1 + 4l(l+1) \left(\frac{R1}{R2} \right)^{2l+1}} \right] \quad (1)$$

式中： ω_p 是等离子体频率； l 是等离子体模式（例如， $l=1$ 代表偶极等离子体模式， $l=2$ 代表四极等离子体模式等等）； $R1$ 和 $R2$ 分别是空腔的内外半径。

金核与银壳的 LSPR 杂化情况如图 2 所示，银纳米壳层模式与金核等离子体模式之间会发生相互作用，这种相互作用导致等离子体共振分裂为两个新的共振：能量较低的对称或“成键”等离子体和能量较高的反对称或“反键”等离子体。将这种相互作用看作是金纳米球与银纳米壳之间的等离子体共振耦合 ($|\omega_s\rangle$ 和 $|\omega_+\rangle$ ，或者 $|\omega_s\rangle$ 和 $|\omega_-\rangle$)，从而得到了 4 种新的等离子体共振模式^[2,22]，分别为 $|\omega_+^+\rangle$ 、 $|\omega_+^-\rangle$ 、 $|\omega_-^+\rangle$ 和 $|\omega_-^-\rangle$ 。图 2 给出了 Au/SiO₂/Ag 纳米结构的 4 种等离子体杂化模式的感生电荷分布。第 1 个等离子体模 $|\omega_+^-\rangle$ 是 $|\omega_s\rangle$ 和 $|\omega_+\rangle$ 之间的反对称耦合。在此模式下，金核表面的感应电荷分布与纳米壳的等离子体呈反向排列，减弱了偶极矩强度，因此吸收峰较

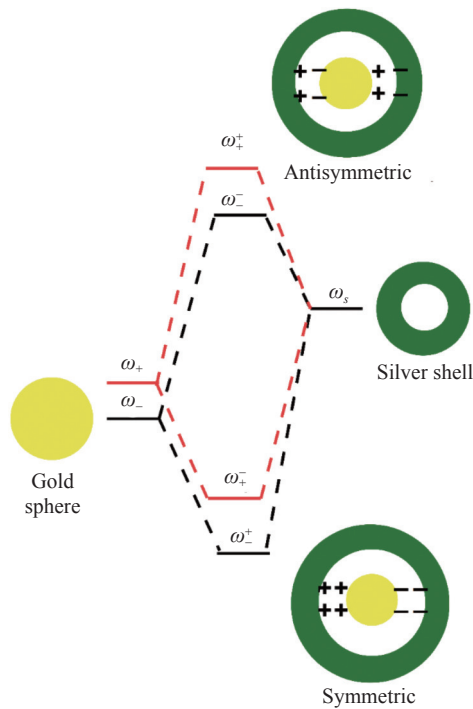


图 2 Au/SiO₂/Ag 结构中金核与银壳的 LSPR 杂化示意图

Fig. 2 Schematic diagram of LSPR hybridization of gold core and silver shell in Au/SiO₂/Ag structure

弱，很难在实验中观测到。第 2 个等离子体模 $|\omega_+^-\rangle$ 是 $|\omega_s\rangle$ 和 $|\omega_+\rangle$ 之间的对称耦合。在此模式下，金核表面的感应电荷分布与纳米壳的等离子体相同，从而增强了其模式。第 3 个等离子体模 $|\omega_-^+\rangle$ 是 $|\omega_s\rangle$ 和 $|\omega_-\rangle$ 之间的对称耦合。在此模式下，固体纳米球上的电荷分布与纳米壳上的等离子体相同， $|\omega_-^+\rangle$ 模式由于其内部相邻界面处的静电斥力增加而具有较高的能量。第 4 个等离子体模 $|\omega_-^-\rangle$ 是 $|\omega_s\rangle$ 和 $|\omega_-\rangle$ 之间的反对称耦合。在此模式下，金核上的电荷分布与纳米壳层的等离子体排列相反。最后两个等离子体模 $|\omega_+^+\rangle$ 和 $|\omega_-^-\rangle$ 是由具有较大偶极矩的纳米壳等离子体引起的。

2.2 ASA 结构中荧光分子 SET 效应

接下来考虑 ASA 结构中荧光分子在 LSPR 杂化场中的 SET 效应。ASA 结构的光学性质如图 3 所示，分别为 ASA 的归一化光学特性曲线和近场分布。图 3(a) 中蓝色虚线为散射光谱，红色实线为消光谱。周围介质的折射率为 1.33，表示在水溶液环境中，这一核壳结构可作为纳米探针使用。外层银壳可实现对目标检测物的吸附，从而引起银壳介电函数的变化，继而影响 ASA 中 SET 效应，实现检测的目的。图 3(b)、(c)、(d) 分别 ASA 的等离子体共振能量在 2.2 eV、2.9 eV、3.6 eV 时获得的电场分布。

图 3(b) 为等离子体共振能量在 2.2 eV 时局部电场强度分布。这种模式可以认为是 $|\omega_-^-\rangle$ 模式，它是 $|\omega_s\rangle$ 和 $|\omega_-\rangle$ 之间的反对称耦合。图 3(c) 中，等离子体共振能量在 2.9 eV 时应该为 $|\omega_+^+\rangle$ 模式，即金核等离子体模式 $|\omega_s\rangle$ 与银壳等离子体模式 $|\omega_-\rangle$ 之间的对称耦合。银壳的外表面感应电荷分布与内表面的 $|\omega_+^+\rangle$ 模式一致，外表面与内表面相互排斥。图 3(d) 显示等离子体共振能量在 3.6 eV 为 $|\omega_+^+\rangle$ 模式，这与纳米金核等离子体模式 $|\omega_s\rangle$ 与银壳等离子体模式 $|\omega_+\rangle$ 的对称耦合有关。在这种模式下，纳米壳内表面和外表面的感应电荷是正的。

图(4)~(6)分别为 LSPR 共振能量 2.2 eV、2.9 eV、3.6 eV 时非辐射衰减率随距离 d 的变化。两条曲线分别对应于荧光分子偶极矩平行 ($P=0$ ，蓝色方块) 和垂直 ($P=1$ ，红色圆圈) 金核表面。由图可知，非辐射衰减率与距离 d 的关系

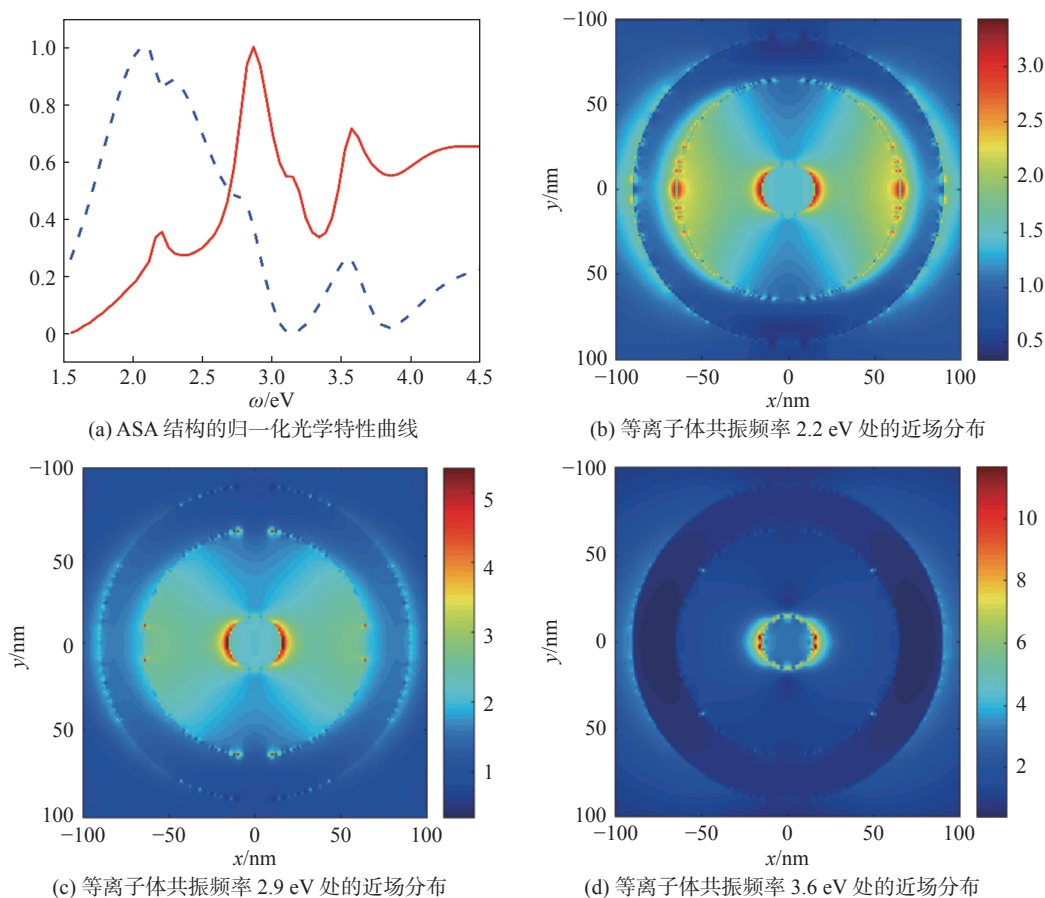


图 3 ASA 结构的归一化光学特性曲线及等离子体共振频率处的近场分布

Fig. 3 Normalized optical characteristic curve of ASA structure and the near-field distribution at the plasma resonance frequency

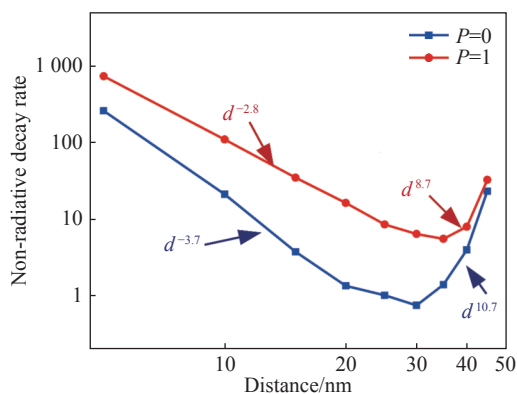


图 4 LSPR 共振能量为 2.2 eV 时, 非辐射衰减率与距离 d 的关系

Fig. 4 Non-radiative decay rate as a function of molecular-gold surface distance d when the LSPR resonance energy is 2.2 eV

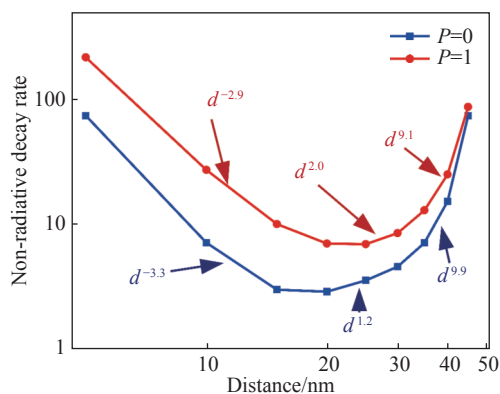


图 5 LSPR 共振能量为 2.9 eV 时, 非辐射衰减率与距离 d 的关系

Fig. 5 Non-radiative decay rate as a function of molecular-gold surface distance d when the LSPR resonance energy is 2.9 eV

呈现出 LSPR 共振相关的特性。明显的现象就是不同的 LSPR 共振位置, 非辐射衰减率最小值时对应距离 d 不同, 这主要是由于 LSPR 杂化场的

分布造成的。不同的 LSPR 共振位置对应不同的 LSPR 杂化模式, 具有不同的局域电场分布。从计算结果来看, 非辐射衰减率在一定区间中均

出现 d^{10} 的规律。接下来我们尝试使用 SET 理论进行解释。

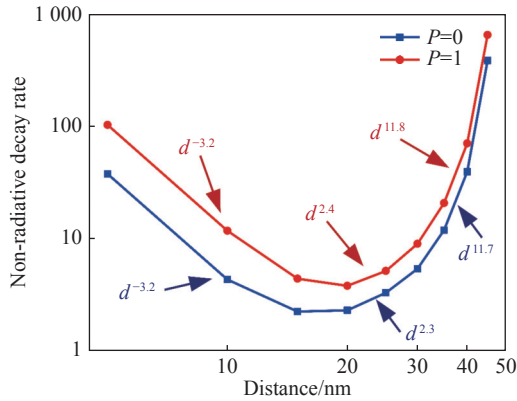


图 6 LSPR 共振能量为 3.6 eV 时，非辐射衰减率与距离 d 的关系

Fig. 6 Non-radiative decay rate as a function of molecular-gold surface distance d when the LSPR resonance energy is 3.6 eV

3 种模式的 SET 效率随 d 的变化呈现出相似的过程，SET 效率均存在一个最低值。不同的只是每个谐振模态的最小位置发生了变化。如图 4 所示，对于 2.2 eV，当 $d < 30$ nm 时，SET 的变化趋势大体随 d^3 的变化而变化，SET 效率达到最小；当 d 为 30 nm 时，SET 效率受等离子体杂化模式和 d^{10} 现象的影响。我们认为这种变化与 ASA 局部电场强度分布有关。根据图 3 中各模态的电场分布，可以得出 2.2 eV 的 SET 效率应大于其他模型。图(4)~(6)验证了这个猜想，当 $P=1$ 时，SET 的最大效率分别为 736、217、104 和 89。在 $P=0$ 的情况下，得到了同样的趋势规律。从而可以看出，金核和银壳之间的 LSPR 杂化耦合，造成了 SET 效率随 d 的变化呈现出有趣的趋势，与振动跃迁频率略有不同，得出了不同等离子体杂化模式下 SET 效率不同的结论。

此外，对于金属操控自发辐射过程，增强荧光和淬灭荧光都是可以实现的。研究发现分子偶极子与金属颗粒诱导偶极子之间的相互作用是增强或淬灭的重要原因^[33]。因此，研究了分子偶极矩的方向变化对非辐射衰减率的影响规律。非辐射衰减率，也就是 SET 效率随分子偶极矩的方向变化，呈现有规律的变化，分子从平行位置变化至垂直位置时，SET 效率逐渐变大(见图 7)。我们还分别对比了处于等离子体共振能量处(见

图 7 中 2.2 eV，2.9 eV，3.6 eV)及非等离子体共振能量处(见图 7 中 3.85 eV)非辐射衰减率随分子取向的变化规律。结果表明，非辐射跃迁几率在非 LSPR 共振频率处的强度大小远低于 LSPR 处，这说明金属表面对荧光分子的 SET 效应的存在。这一结果为新型可调谐偏振光学器件的设计提供了一种可行的方案。

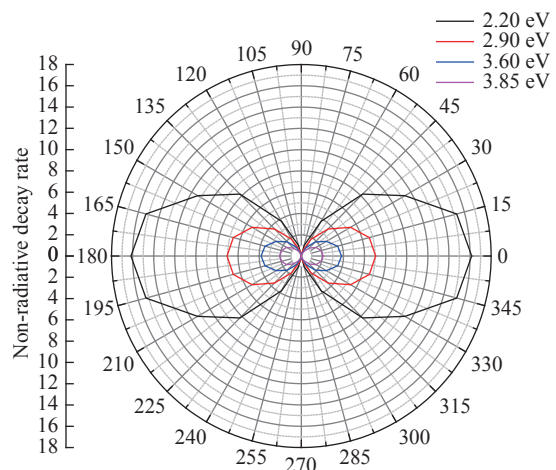


图 7 非辐射衰减率随分子取向 θ 的变化

Fig. 7 Non-radiative decay rate changes with molecular orientation θ

2.3 ASA 结构中金属操控自发辐射效应

接下来我们重点研究 ASA 结构中荧光分子的荧光调控规律。首先需要考察荧光分子距离金核位置 d 处的辐射衰减率变化规律，辐射衰减率的变化反应了荧光分子在金属颗粒的作用下的荧光发射强度的变化。如图 8 所示，对于辐射衰减率，荧光分子振动偶极矩平行于金纳米核与垂直有着大致相反的规律，平行时，辐射衰减率随着距离的变大而逐渐变大，大约 25 nm 后趋于平衡；垂直时，辐射衰减率随距离增大而逐渐减小，同样在 25 nm 左右后平衡。需要注意的是，辐射衰减率还和 LSPR 共振位置有关。图 8(b)、(c)分别为 LSPR 共振频率 2.9 eV 和 3.6 eV 处的辐射衰减率随距离 d 的变化规律。等离子体共振能量在 2.9eV 为 $|\omega_{\pm}$ 模式，即金核等离子体模式 $|\omega_s\rangle$ 与银壳等离子体模式 $|\omega_{-}\rangle$ 之间的对称耦合。等离子体共振能量在 3.6 eV 为 $|\omega_{+}$ 模式，这与金核等离子体模式 $|\omega_s\rangle$ 与银壳等离子体模式 $|\omega_{+}\rangle$ 的对称耦合有关。说明了金核与银壳 LSPR

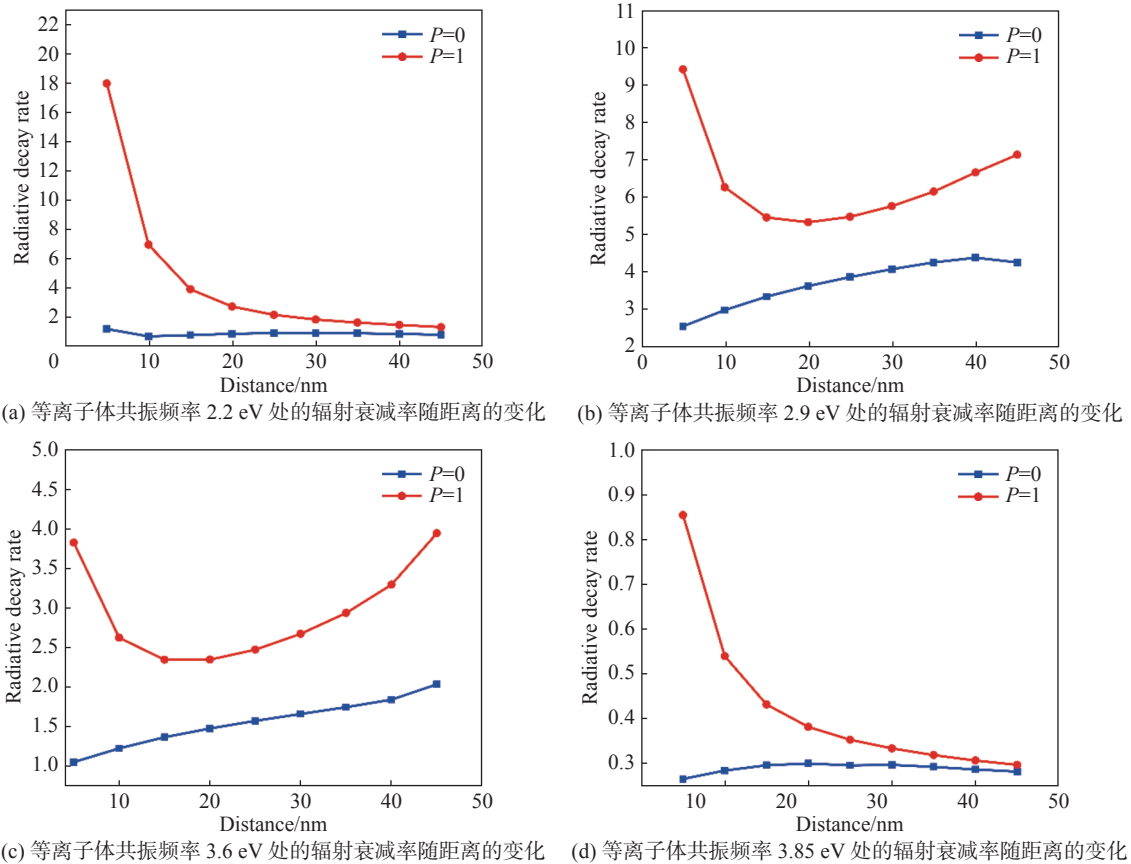


图 8 辐射衰减率作为分子到金核表面距离 d 的函数

Fig. 8 Radiative decay rate as a function of the distance d from the molecule to the gold core surface

模型的对称耦合与非对称耦合之间的区别。

最后, 对 ASA 结构中荧光分子的量子效率变化规律进行考察, 如图 9 所示。可以得出结论, 所得荧光分子的量子效率随距离 d 发生有规律的变化。不同于单颗粒金纳米结构, 当双金属作用时, 随着有机分子距离金核的变化, 量子效率发生有规律的变化, 在一个特定的距离时, 量子效率最大, 这个距离位置与 LSPR 共振位置有关系(见图 9)。偶极光源受双金属作用的效果关于非辐射衰减率的模拟结果表明, 发生 SET 效应时(距离小于 10 nm), 非辐射衰减率得到极大增强, 这就是引起荧光量子产率变化的原因。分析此种情况下的能级结构, 由于金核的 SET 效应, 荧光分子表现出荧光供体的特性, 这样处在激发态能级的电子数目减少, 同时缩短了激发态停留时间, 这样的结果引起了荧光淬灭, 量子产率减小; 随着距离变大, 直到淬灭效果逐渐减弱, 甚至消失, 此时非辐射衰减率降到了一个最

低值。距离大于 20 nm 后, 虽然距离金核较远, 与金核发生 SET 效应的强度较弱, 但是由于距离银壳越来越远, SET 效应在银壳的作用下开始变得越来越明显, 而呈现出同样的荧光淬灭现象。

3 结 论

本文对 Au/SiO₂/Ag 核壳纳米复合材料中荧光分子的 SET 和金属操控自发辐射过程进行了数值仿真研究。研究了杂化等离子体场中单个发射体的辐射衰减率(金属操控自发辐射)和非辐射衰减率(SET)的距离及分子偶极矩取向依赖性。如上所述, ASA 纳米颗粒对荧光分子的 SET 效率呈现出最大 d^{10} 的变化规律, 这一结果主要源于金核和银壳层之间的 LSPR 杂化耦合。

辐射衰减率及量子效率的变化反映了荧光分子处于金属结构附近的自发辐射现象。仿真结

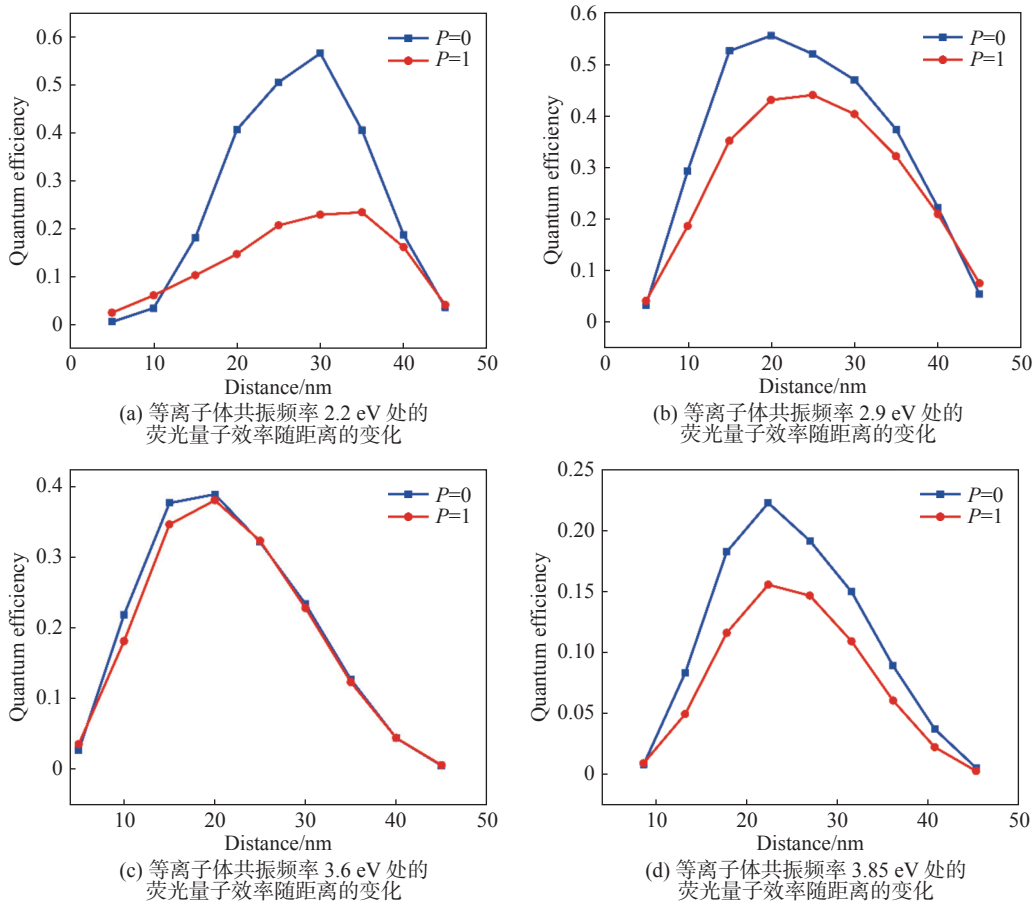


图 9 荧光量子效率作为分子到金核表面距离 d 的函数

Fig. 9 Fluorescence quantum efficiency as a function of the distance d

果发现，ASA 结构中荧光分子的自发辐射受到金核与银壳的综合作用，整体自发辐射规律呈现出随距离 d 先变大后变小的规律，中间存在一个最优值，这个最优值在荧光发射强度及荧光寿命上达到的一个优化。当然，这一结构也可以根据具体需求，设计出特定荧光强度及寿命的系统。

本文所研究的 ASA 结构中的荧光分子的 SET 效应和金属操控自发辐射规律，具有可调谐性。不仅如此，荧光分子的偶极矩取向也会直接影响 SET 效率。因此，我们在仿真结果的基础上，展望这一结构未来可能的潜在应用。首先，ASA 结构中的荧光分子的 SET 效应和金属操控自发辐射规律可以用于设计纳米荧光探针，这在生物成像及免疫分析领域具有应用价值；其次，荧光分子的偶极矩取向对 SET 效率的影响为接下来设计手性传感器提供了可行的平台。

参考文献：

[1] BARNES W L, DEREUX A, EBBESEN T W. Surface plasmon subwavelength optics[J]. *Nature*, 2003, 424(6950): 824 – 830.

[2] MAIER S A. Plasmonics: fundamentals and applications[M]. New York: Springer, 2007: 65-88.

[3] ZHANG J X, ZHANG L D. Nanostructures for surface plasmons[J]. *Advances in Optics and Photonics*, 2012, 4(2): 157 – 321.

[4] KOLWAS K, DERKACHOVA A, SHOPA M. Size characteristics of surface plasmons and their manifestation in scattering properties of metal particles[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2009, 110(14/16): 1490 – 1501.

[5] BAKHTI S, DESTOUCHES N, TISHCHENKO A V. Singular representation of plasmon resonance modes to optimize the near- and far-field properties of metal nanoparticles[J]. *Plasmonics*, 2015, 10(6): 1391 – 1399.

- [6] GARAEI M A, SALIMINASAB M, NADGARAN H, et al. A hybrid plasmonic bimetallic nanoshell-microsphere sensor for cancer marker protein detection[J]. *Plasmonics*, 2017, 12(6): 1953 – 1960.
- [7] KABURCUK F, DUMAN Ç. Analysis of light scattering from anisotropic particles using FDTD method[J]. *Journal of Modern Optics*, 2019, 66(18): 1777 – 1783.
- [8] L-VIGER M, BROUARD D, BOUDREAU D. Plasmon-enhanced resonance energy transfer from a conjugated polymer to fluorescent multilayer core-shell nanoparticles: a photophysical study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(7): 2974 – 2981.
- [9] FUCHS R, BARRERA R G. Dynamical response of a dipole near the surface of a nonlocal metal[J]. *Physical Review B*, 1981, 24(6): 2940 – 2950.
- [10] IMANI M, MOHAJERI N, RASTEGAR M, et al. Recent advances in FRET-Based biosensors for biomedical applications[J]. *Analytical Biochemistry*, 2021, 630: 114323.
- [11] GAINULLIN I K. Resonant charge transfer during ion scattering on metallic surfaces[J]. *Physics-Uspekhi*, 2020, 63(9): 888 – 906.
- [12] WU N Q. Plasmonic metal-semiconductor photocatalysts and photoelectrochemical cells: a review[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(6): 2679 – 2696.
- [13] SEN T, PATRA A. Recent advances in energy transfer processes in gold-nanoparticle-based assemblies[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(33): 17307 – 17317.
- [14] SUKHAREV V M, FREIFELD N, NITZAN A. Numerical calculations of radiative and non-radiative relaxation of molecules near metal particles[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(20): 10545 – 10551.
- [15] PERSSON B N J, LANG N D. Electron-hole-pair quenching of excited states near a metal[J]. *Physical Review B*, 1982, 26(10): 5409 – 5415.
- [16] ALIVISATOS A P, WALDECK D H, HARRIS C B. Nonclassical behavior of energy transfer from molecules to metal surfaces: biacetyl(${}^3n\pi^*$)/Ag(111)[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1985, 82(1): 541 – 547.
- [17] GAUDREAU L, TIELROOIJ K J, PRAWIROATMODJO G E D K, et al. Universal distance-scaling of nonradiative energy transfer to graphene[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(5): 2030 – 2035.
- [18] LIU M J, XING Z P, LI Z Z, et al. Recent advances in core-shell metal organic frame-based photocatalysts for solar energy conversion[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 446: 214123.
- [19] MULLA R, DUNNILL C W. Core-shell nanostructures for better thermoelectrics[J]. *Materials Advances*, 2022, 3(1): 125 – 141.
- [20] YAN M, LIANG K, ZHAO D Y, et al. Core-shell structured micro-nanomotors: construction, shell functionalization, applications, and perspectives[J]. *Small*, 2022, 18(3): 2102887.
- [21] PRODAN E, RADLOFF C, HALAS N J, et al. A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures[J]. *Science*, 2003, 302(5644): 419 – 422.
- [22] PRODAN E, NORDLANDER P. Plasmon hybridization in spherical nanoparticles[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 120(11): 5444 – 5454.
- [23] AVERITT R D, WESTCOTT S L, HALAS N J. Linear optical properties of gold nanoshells[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1999, 16(10): 1824 – 1832.
- [24] TEPERIK T V, POPOV V V, DE ABAJO F J G. Radiative decay of plasmons in a metallic nanoshell[J]. *Physical Review B*, 2004, 69(15): 155402.
- [25] HODAK J H, HENGLEIN A, GIERSIG M, et al. Laser-induced inter-diffusion in Au-Ag core-shell nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(49): 11708 – 11718.
- [26] STEPHANIE R, KIM M W, KIM S H, et al. Recent advances of bimetallic nanomaterials and its nanocomposites for biosensing applications[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2021, 135: 116159.
- [27] KUMAR G V P, SHRUTHI S, VIBHA B, et al. Hot spots in Ag core-Au shell nanoparticles potent for surface-enhanced raman scattering studies of biomolecules[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(11): 4388 – 4392.
- [28] ZHU J, LI J J, ZHAO J W. The effect of dielectric coating on the local electric field enhancement of Au-Ag core-shell nanoparticles[J]. *Plasmonics*, 2015, 10(1): 1 – 8.
- [29] HAO F, NORDLANDER P, BURNETT M T, et al. Enhanced tunability and linewidth sharpening of plasmon resonances in hybridized metallic ring/disk nanocavities[J]. *Physical Review B*, 2007, 76(24): 245417.

- [30] LU L H, WANG H S, ZHOU Y H, et al. Seed-mediated growth of large, monodisperse core-shell gold-silver nanoparticles with Ag-like optical properties[J]. *Chemical Communications*, 2002(2): 144 – 145.
- [31] ALBRYCHT P, AL-OTAIBI J S, MARY Y S, et al. Surface enhanced Raman scattering investigation of pioglitazone on silver and silver-gold metal substrates-experimental analysis and theoretical modeling[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1244: 130992.
- [32] DANESHFAR N, BAZYARI K. Optical and spectral tunability of multilayer spherical and cylindrical nanoshells[J]. *Applied Physics A*, 2014, 116(2): 611 – 620.
- [33] LAKOWICZ J R. Radiative decay engineering 5: metal-enhanced fluorescence and plasmon emission[J]. *Analytical Biochemistry*, 2005, 337(2): 171 – 194.

(编辑: 张 磊)