

金、银纳米结构的可控合成及其光-热效应

阚彩侠 倪媛 丛博 刘津升 徐海英

(南京航空航天大学理学院, 南京, 210016)

摘要:金(Au)、银(Ag)纳米结构在近红外区中存在较强的可控表面等离子体共振吸收特性。利用近红外光的光-热效应, Au, Ag 纳米结构在近红外特定波长激光的照射下, 较高的光-热转换效率能达到光热治疗的要求。文中分别利用“种子”法和水热法合成了纵向表面等离子共振(Longitudinal surface plasmon resonance, SPR_L)峰在 650~1 100 nm 范围可调的 Au 纳米棒和 SPR 峰在 650~850 nm 范围的 Ag 纳米结构。在近红外(如 808, 1 064 nm)激光照射下, 通过改变激光功率、照射时间, 记录胶体溶液的温度变化, 并与水在相同辐照条件下的温度变化对比。SPR_L 下, 805 nm 的 Au 纳米棒胶体溶液在小功率(0.8 W)808 nm 激光照射下, 溶液温度可从室温升高到约 57 °C; 在高功率激光(1 064 nm, 8 W)辐照下, Au 纳米棒很快退化成颗粒, SPR_L 吸收峰消失。Ag 纳米片和 Ag 纳米立方体在 808 nm 激光(>1 W)辐照下, 均具有一定的光-热效率, 但效率都低于 Au 纳米棒胶体的光-热效率。三角形 Ag 纳米片在激光作用下出现截角或枝晶, 而 Ag 纳米立方体无明显变化。

关键词:贵金属; 纳米结构; 表面等离子体共振; 光-热效应

中图分类号: O469

文献标志码: A

文章编号: 1005-2615(2013)06-0776-07

Shape-Controlled Synthesis and Photo-Thermal Conversion of Gold and Silver Nanostructures

Kan Caixia, Ni Yuan, Cong Bo, Liu Jinsheng, Xu Haiying

(College of Science, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 210016, China)

Abstract: Gold and silver nanostructures (such as Au nanorods, Ag nanoplates, nanocubes and so on) exhibit strong and tunable surface plasmon resonance in the near-infrared region (NIR). Under a certain NIR laser irradiation, noble metal nanostructures achieve a high photo-thermal effect, which would be useful in the therapy. Au nanorods with longitudinal surface plasmon resonance (SPR_L) shifting in the region of 650—1 100 nm are synthesized by a “seed” method. Ag nanoplates and nanocubes with SPR located in the region of 650—850 nm are produced by a hydrothermal method. Through adjusting laser power and irradiating time, the changes of colloids are studied under NIR laser irradiation, and then the changes are compared with that of water. Under low power laser irradiation (808 nm, <1 W), temperature of Au nanorods colloid increases to about 57 °C. While Au nanorods undergo deformation from rod to spherical particle under irradiation of high power (1 064 nm, 8 W), resulting in the disappearance of SPR_L. Under 808 nm NIR laser irradiation, morphology evolutions and photo-thermal conversion of Ag nanostructures are also studied with change of power and irradiation time. Ag nanostructures have a lower photo-thermal conversion compared with that of Au nanorods colloid. Snipping and dendrite can be observed for Ag nanoplates after irradiating, while Ag nanocubes have no obvious shape change.

基金项目:国家自然科学基金(11274173)资助项目;南京航空航天大学研究生创新基地(实验室)开放基金(kfj20125)资助项目。

收稿日期:2013-08-15; **修订日期:**2013-10-15

通信作者:阚彩侠, 女, 教授, 博士生导师, 1975 年出生, E-mail: cxkan@nuaa.edu.cn。

Key words: noble metals; nanostructures; surface plasmon resonance; photo-thermal conversion

在纳米材料的研究热潮中,贵金属(尤其是 Au 和 Ag)纳米材料独特的光、电、催化等特性及其在光学材料、光电信息存储、生物医疗等领域的应用已受到众多研究领域的广泛关注^[1-4]。其中,源于表面等离子体共振的贵金属纳米结构的光学性质成为研究热点,例如,相关人员利用 Au 纳米颗粒的局域场效应,研究了 800 nm 附近的双光子激发下 Au 纳米颗粒的发光性质^[5],发现了 Au 及 Ag 纳米颗粒与光学材料(如 Nd^{3+} 掺杂的玻璃, SiO_2 , TiO_2 纳米材料等)的复合能够增强发光效率^[6]。当金属(Au, Ag, Al 等)纳米粒子相互靠近形成二聚体、三聚体、一维链及二维阵列时,纳米粒子的表面等离子体共振会出现耦合效应^[7-10]。

金属纳米颗粒优异的光学性质源于局域表面等离子体共振,其物理根源是金属纳米颗粒表面的自由电子在电磁场的驱动下,在颗粒表面发生电荷聚集和振荡效应,即局域表面等离子体共振(Localized surface plasmon resonance, LSPR)。对于块体材料,不同金属等离子体的频率决定了各自的光学性质,绝大多数金属的等离子体频率在紫外区域,所以看到多数金属的颜色是可见光复合而成的白色。由于金、银(及铜)的电子结构比较特殊,带间跃迁发生在可见光波段,对一些特定波长的光有很强的吸收,所以它们看起来具有独特的金属颜色,而对于小尺寸的 Au 及 Ag 纳米颗粒,它们的胶体溶液在可见至近红外较宽波段具有的强吸收带,这也是笔者看到不同形状和尺寸 Au 及 Ag 纳米颗粒的胶体溶液呈现五颜六色的原因所在^[11-14]。对于 Au 纳米棒^[10],其纵向表面等离子共振(Longitudinal surface plasmon resonance, SPR_L)吸收峰随纳米棒纵横比的增大在较大近红外波段范围内发生红移,而位于约 520 nm 的横向表面等离子共振(Transverse surface plasmon resonance, SPR_T)吸收峰基本不变。因此,不同 Au 纳米棒胶体溶液可以呈现出蓝色、绿色、褐色等不同的颜色^[15-16]。Ag 纳米片的吸收谱中存在 3 个 SPR 吸收峰,包括面外四极矩共振对应的小峰(一般位于约 340 nm 处),面外偶极矩共振对应的弱吸收和面内偶极矩共振对应的强吸收峰,其中,面内偶极吸收峰随尺寸的增大在可见-近红外波段发生红移。目前,国内外诸多研究小组已对不同形貌的 Au 和 Ag 纳米粒子的可控合成、生长机制以及其光学性质的应用做了较为深入的研

究^[17-24]。

在应用研究中, Au 及 Ag 纳米材料因其自身的属性及可调的光吸收特性在医学领域显示出应用价值。例如,在可见-近红外光区(700 ~ 1 200 nm)范围内 SPR 吸收具有连续可调的 Au 纳米棒的研究,为肿瘤的治疗开启了新的篇章^[25]。由于 700~1 200 nm 是人体组织和血液的最佳透过波段而不会被吸收的波段,将具有极大的光学吸收的 Au 纳米颗粒胶体吸附在特定病变组织表面,利用高的光-热转换效率,快速引起病变细胞或组织蛋白质的热变性而减小对其他健康组织的损害。更为重要的是, Au 纳米探针不仅可以检测浓度很低的生物标记蛋白及其他生物靶分子,而且使多种药物的负载、传输和释放成为可能。

本文分别利用“种子”生长法和水热法合成不同纵横比的 Au 纳米棒与 Ag 纳米结构,研究 Au 及 Ag 纳米结构在近红外激光照射下的光热转化及形貌改变,并与相同体积水的温度变化相比较。实验发现:纳米颗粒胶体溶液在近红外区有强 SPR_L 吸收时,在相应波长的激光照射下,由于近红外光的光-热效应,胶体的温度明显升高。然而, Au 纳米棒在较高功率激光照射下,纳米棒发生熔化断裂或形成较大颗粒, SPR_L 峰强度降低和蓝移,导致光-热效应相对较低。Ag 纳米结构在 808 nm 激光(>1 W)辐照下,均具有一定的光-热效率,但效率都低于 Au 纳米棒胶体的光-热效率。同时对比了纳米结构在近红外激光辐照下的稳定性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

光吸收测试:波长范围在 200~1 100 nm 的 UV-6300 光谱仪;微观形貌观测:透射电子显微镜(TEM; JEOL-100CX; HRTEM; JEOL-2011);试剂:十六烷基三甲基溴化铵(Cetyltrimethyl ammonium bromide, CTAB, 99%),硼氢化钠(NaBH_4 , 99%),氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99.9%),抗坏血酸(Ascorbic acid, AA, $\geq 99.7\%$),5-溴水杨酸($\text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}_3$, 99%),硝酸银(AgNO_3 , $>99.8\%$),聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone, PVP, K-30),N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide, DMF, $\geq 99.5\%$),乙二醇(Ethylene glycol, EG, $>96\%$),浓盐酸(HCl , 37%),去离子水。

实验中所有的化学试剂均为分析纯, 没有经过任何提纯。

1.2 样品合成

1.2.1 Au 纳米棒的制备

文中以 805 nm 纳米棒为例。805 nm Au 纳米棒的制备包括种子溶液和生长溶液制备^[26]。将 0.05 ml, 0.05 mol/L 的 HAuCl_4 溶于 10 ml, 0.1 mol/L 的 CTAB 水溶液中, 搅拌 1 min 后, 将冰冻 NaBH_4 (0.6 ml, 0.01 mol/L) 在强力搅拌下加入到溶液中。搅拌 2 min 后停止, 即得到种子溶液, 并置于室温下老化。0.912 g CTAB 和 0.228 g 5-溴水杨酸溶于 49 ml 水中, 向其中加入 AgNO_3 (0.24~1 ml, 0.02 mol/L), 然后加入 HAuCl_4 (0.5 ml, 0.05 mol/L), 缓慢搅拌 15 min 后, 加入的 AA (0.13 ml, 0.1 mol/L) 中。混合溶液强力搅拌直到完全无色, 即得到生长溶液。取 0.06 ml 老化 30 min 的种子溶液加入生长溶液中, 搅拌 30 s 后, 室温静置 12 h (28~30 °C), 胶体颜色变为红色表明 Au 纳米棒生成。

1.2.2 Ag 纳米片的制备

将 0.157 g PVP K-30 溶于 20 ml DMF 中, 再将一定量的 AgNO_3 加入混合液中, 保持 PVP 与 AgNO_3 的摩尔比为 2, 搅拌 10 min 后, 将所得溶液放入反应釜中, 80 °C 下反应 15 h。溶液颜色变蓝, 表明 Ag 纳米片生成。

1.2.3 Ag 纳米立方体的制备

将 5 ml EG 溶液放于圆底烧瓶中, 在 160 °C 油浴下加热 1 h。再将 1 ml 含有 3 mmol/L HCl 的 EG 溶液快速加入烧瓶中, 5 min 后加入 3 ml 含 150 mmol/L PVP 的 EG 溶液, 2 min 后缓慢滴加 2 ml AgNO_3 的 EG 溶液, 继续反应 15 h。

1.3 NIR 激光辐照

将得到的胶体溶液离心清洗后, 取 1 ml 样品, 在 808 nm (1 064 nm) 激光辐照下 (光斑大小 2 mm×2 mm), 观测温度随时间的变化。Ag 纳米片与纳米立方体分别取 1 ml, 在 808 nm (1, 1.8, 3.5 W) 下, 记录温度随时间的变化。作为对比, 1 ml 去离子水在激光辐照下的温度变化也做了记录。

2 结果与讨论

在合成 Au 纳米棒中, CTAB 为表面活性剂, Au 纳米棒沿着 CTAB 软模板定向生长, 通过调节实验参数 (主要是改变种子量和 AA 量) 合成一定纵横比的 Au 纳米棒。图 1 为不同纵横比的 Au

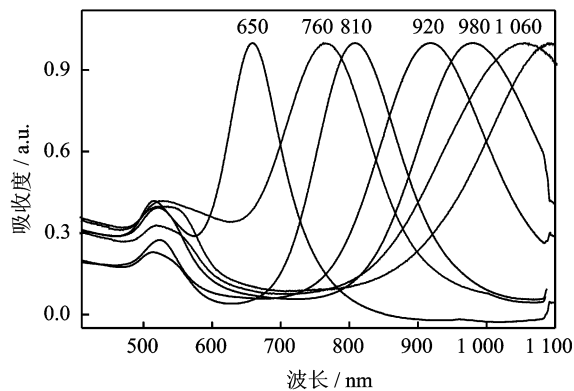
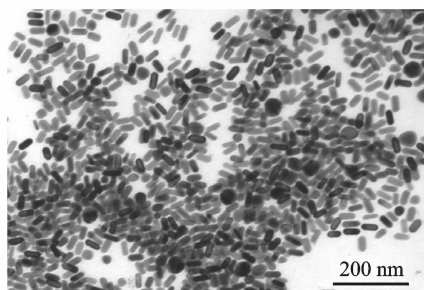


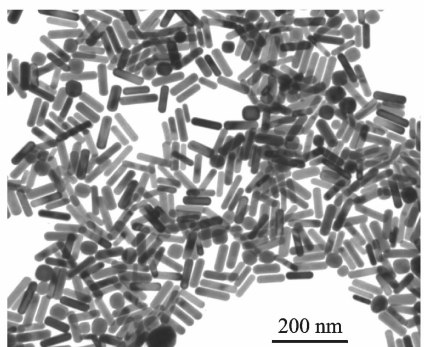
图 1 不同纵横比 Au 纳米棒胶体溶液的 UV-Vis-NIR 吸收光谱

纳米棒归一化 (在吸收峰值) 后的 UV-Vis-NIR 吸收光谱。从吸收谱中可以看出: 随纵横比的增加, Au 纳米棒的 SPR_L 在 650~1 100 nm 范围红移, 而 520 nm 处的 SPR_T 无明显不移动。

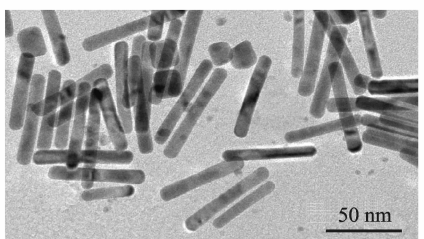
图 2(a~c) 为 SPR_L 分别在 650, 810 和约 1 100 nm Au 纳米棒的 TEM 图像。图 2(d) 为单根纳米棒的 HRTEM 图像, 表明纳米棒为单晶体。



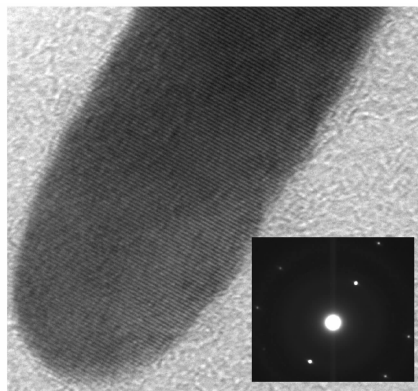
(a) 650 nm



(b) 810 nm



(c) 1 100 nm



(d) 单根纳米棒的HRTEM图像

图 2 SPR_L 在不同波长 Au 纳米棒的 TEM 图像及单根纳米棒的 HRTEM 图像

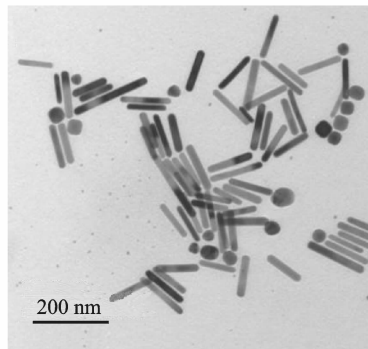
将 SPR_L 位于 805 nm 的 Au 纳米棒在 808 nm 激光照射下, 温度变化如表 1 所示。显然, 与水的温度变化相比, Au 纳米棒胶体溶液在小功率激光照射下, 温度明显升高。在 0.800 W 激光照射 10 min 后, 温度升高约 35 °C。增大激光功率至 6 W, Au 纳米棒胶体溶液 2 min 内便可沸腾。在经过强激光照射后, 样品将沉积在底部, 胶体溶液颜色褪去。在强激光照射后, Au 纳米棒的形貌发生明显变化。

表 1 SPR_L 在 805 nm 的 Au 纳米棒胶体溶液(1 ml)在 808 nm 激光照射下的光-热效应

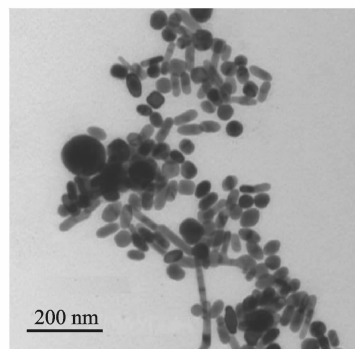
功率/ W	照射 时间/ min	照射前后 样品温度/ °C	GNRs 胶体 热转化 效率	去离子水 照射前后 温度/°C	去离子水 热转化 效率
0.333	2	22/27	0.525 00	18/18	0
	5	22/31	0.372 00	18/18	0
	10	22/35	0.269 00	18/19	0.021 0
0.667	2	22/35	0.682 00	19/20	0.052 5
	5	22/46	0.503 00	19/22	0.063 0
	10	22/52	0.315 00	19/23	0.042 0
0.800	2	22/36	0.612 00	20/21	0.043 8
	5	22/48	0.455 00	20/24	0.070 0
	10	22/57	0.306 25	20/27	0.061 3

图 3 展示了吸收峰在 1 060 nm 的 Au 纳米棒在 1 064 nm(8 W)激光照射(5 min)前后的 TEM 图像。可以发现, 在高功率激光照射下, Au 纳米棒的形貌将发生明显变化, 纳米棒纵横比显著减小, 且有大尺寸的纳米颗粒生成, 光谱中的 SPR_L 吸收峰消失(未列出)。

在 Ag 纳米片的水热合成中, DMF 是溶剂和还原剂, PVP 起表面修饰剂及辅助还原剂的作用。PVP 选择性的吸附在 Ag 的(111)面, 减缓了



(a) 激光照射前的TEM图像



(b) 激光照射后的TEM图像

图 3 Au 纳米棒(SPR_L 位于 1 064 nm)在 1 064 nm (8 W)激光照射前后的形貌变化的 TEM 图像

Ag 纳米晶体在此方向的生长, 而沿着(100)或(110)方向生长成纳米片。PVP 与 AgNO₃ 的摩尔比为 2 时, 生成的 Ag 纳米片形貌均一。在 Ag 纳米片的吸收光谱中, 位于 330, 430 和 850 nm 的 3 个表面等离子共振吸收峰分别对应于面外四极矩、面内四极矩、面内偶极矩共振, 如图 4 所示。根据胶体化学, 增加 PVP 与 AgNO₃ 的摩尔比, 生成的 Ag 纳米片的尺寸变小, 其 SPR 吸收峰位也发生变化。在功率小于 1 W 的 808 nm 激光照射下, Ag 纳米片胶体溶液(1 ml)温度变化在 10~20 °C。在功率大于 1 W 的激光照射下, Ag 纳米片胶体溶液的温度上升显著。在 3.5 W 激光照射下, Ag 纳米片胶体溶液温度上升 45 °C。因此, 在不同功率 808 nm 激光照射下, Ag 纳米片对此激光均有强吸收, 近红外光的光-热效应使 Ag 纳米片胶体溶液温度升高, 如表 2 所示。Ag 纳米片的 SPR 峰随尺寸的减小发生蓝移。在激光照射下的光热转化也是不同的。当 Ag 纳米片的 SPR 在约 808 nm 处时, 溶液在 808 nm 激光照射下, 对该激光的吸收是最强的, 光-热效应最为显著, 温度变化剧烈。而当 Ag 纳米片的 SPR 吸收峰相对于 808 nm 发

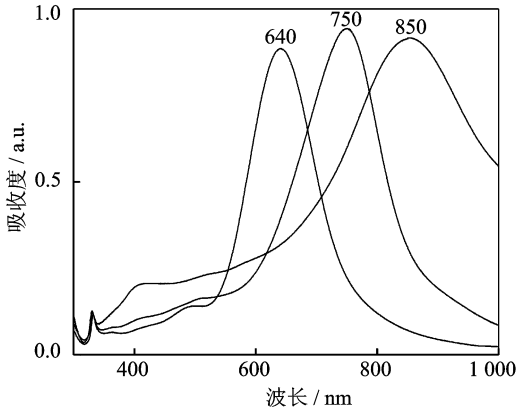


图4 不同尺寸 Ag 纳米片的 UV-Vis-NIR 吸收光谱

表2 SPR 在约 850 nm 的 Ag 纳米片胶体溶液 (1 ml) 在 808 nm 激光照射下的光-热效应

功率/ W	照射 时间/ min	照射前后 样品温度/ °C	Ag 纳米 片胶体热 转化效率	去离子水 照射前后 温度 T/°C	去离子水 热转化 效率
	2	28/36	0.280	28/28	0
1.0	5	28/43	0.210	28/29	0.014 0
	10	28/49	0.147	28/31	0.021 0
1.8	2	28/42	0.272	28/29	0.019 4
	5	28/51	0.179	28/31	0.023 3
3.5	10	28/58	0.117	28/33	0.019 4
	2	28/56	0.260	28/31	0.030 0
3.5	5	28/69	0.164	28/33	0.020 0
	10	28/72	0.088	28/37	0.018 0

生较为明显蓝移或红移时, 在 808 nm 激光照射下, 温度变化相对变弱。同样, 在光热作用下, Ag 纳米片的形貌也发生变化。在一定强度外场作用下, 表面能较高的三角纳米片尖角处的原子可移动, 而变成截角状或表面能较低的纳米圆片。图 5 为不同功率激光照射下, Ag 纳米片归一化后的 UV-Vis-NIR 吸收光谱, 图 6 为其相对应样品的

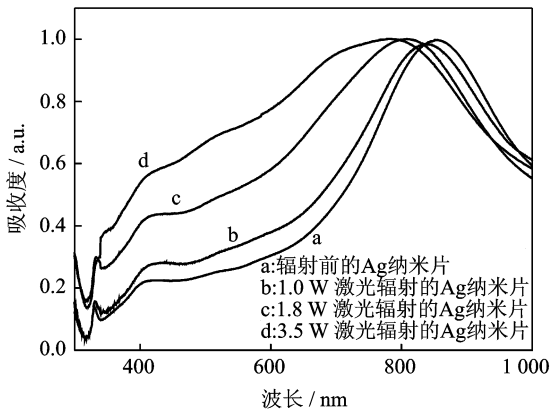
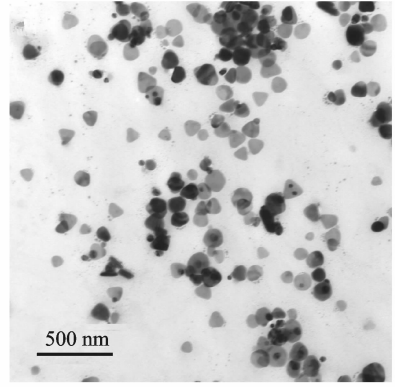
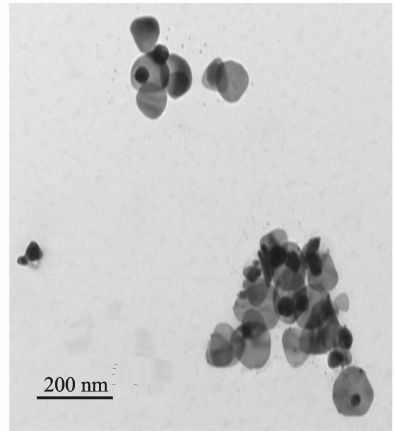


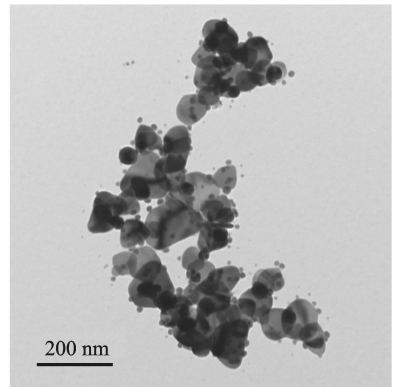
图5 三角形 Ag 纳米片在不同功率激光 (1.0, 1.8, 3.5 W) 照射前后的 UV-Vis-NIR 光谱图



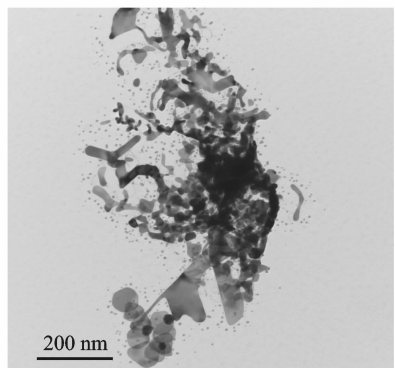
(a) 辐射前的样品



(b) 1.0 W 激光辐射后的样品



(c) 1.8 W 激光辐射后的样品



(d) 3.5 W 激光辐射后的样品

图6 图5中4条曲线对应样品的 TEM 图像

TEM 图像。和 Au 纳米棒在强激光作用下退化成颗粒不同, Ag 纳米片胶体溶液在小功率 (<2 W) 808 nm 激光照射下, 截角的三角形片数量随辐照时间增加, 进而逐渐变成小圆片 (图 6(b,c))。当增大激光功率至 3.5 W 时, Ag 纳米片变成常见的枝晶结构 (图 6(d))。因此, Ag 纳米片的 SPR 并没有消失, 而是随形貌的变化出现少量蓝移。

单晶 Ag 立方体的生长条件较为苛刻^[27-28]。在 Ag 纳米立方体合成中, 乙二醇加热后生成还原性乙醛, HCl (主要是 Cl⁻) 对纳米晶核起刻蚀的作用, 各试剂的作用和立方体的生长不再赘述。在 Ag 纳米立方体胶体的吸收谱中, 位于 355, 440 和 630 nm 的 3 个共振吸收峰分别对应于四极矩与多极矩共振吸收峰、四极矩共振吸收峰、偶极矩共振吸收峰^[20,29], 但在 800 nm 左右有一定的吸收, 见图 7,8。因此, Ag 纳米立方体胶体溶液在 808 nm 激光照射下, 其光-热效应低于共振吸收峰在约 800 nm 的 Ag 纳米片, 如表 3 所示。

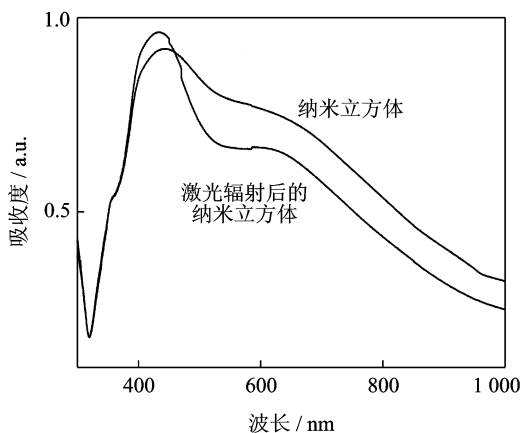


图 7 Ag 纳米立方体在 808 nm 激光 (3.5 W) 照射前后 UV-Vis-NIR 光谱图

表 3 SPR 在约 650 nm 的 Ag 纳米立方体胶体溶液 (1 ml) 在 808 nm 激光照射下的光-热效应 (800 nm 处有吸收)

功率/W	照射时间/min	照射前后样品温度/°C	Ag 纳米立方体胶体热转化效率	去离子水照射前后温度/°C	去离子水热转化效率
1.0	2	28/32	0.140	28/28	0
	5	28/36	0.112	28/29	0.014 0
	10	28/39	0.077	28/31	0.021 0
1.8	2	28/36	0.156	28/29	0.019 4
	5	28/44	0.124	28/31	0.023 3
	10	28/48	0.078	28/33	0.019 4
3.5	2	28/45	0.17	28/31	0.030 0
	5	28/57	0.116	28/33	0.020 0
	10	28/62	0.071	28/37	0.018 0

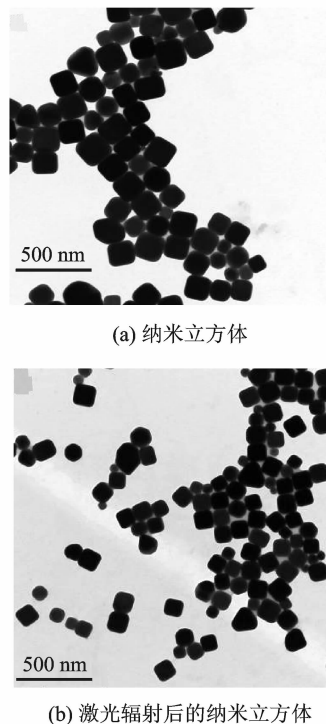


图 8 图 7 中两条曲线对应样品的 TEM 图像

相比于由堆错生长而成的 Ag 纳米片和具有不稳定晶面的 Au 纳米棒^[27,30], 单晶 Ag 纳米立方体是一种稳定的纳米结构, 在外场作用下, Ag 纳米立方体形貌不易发生变化。图 7 为 Ag 纳米立方体在 3.5 W 激光照射前后的 UV-Vis-NIR 光吸收谱及相应样品的 TEM 图片。可以看出, Ag 纳米立方体在激光照射后的光谱与形貌基本不变。

由于样品分散在水中, 胶体溶液的比热采用水的比热。在光-热效应的各表显示: 在某一特定功率激光的辐照下, 随着时间的增加, 光-热效率降低; 在相同辐照时间条件下, 激光功率增加, 光-热效率亦降低。这是由于在计算光-热效率时, 假设激光能量全被吸收, 且无散热。然而在实验中, 随温度升高时的热量散失和激光能量透过样品都是不可避免的。

3 结束语

本文主要介绍了 Au 纳米棒、Ag 纳米片和纳米立方体的化学合成及其近红外激光作用下的光-热效应。Au 纳米棒的 SPR_L 吸收峰可在 650 ~ 1 100 nm 较大波段范围调制, SPR_L 分别在 805 nm 的 Au 纳米棒胶体在小功率 (0.8 W) 808 nm 激光照射下, 溶液温度可升高到约 57 °C; 在高功率激光 (1 064 nm, 8 W) 辐照下, Au 纳米棒退化成颗粒, SPR_L 吸收峰消失。Ag 纳米片和 Ag

纳米立方体在808 nm 激光(>1 W)辐照下,均具有一定的光-热效率,但都低于 Au 纳米棒胶体的光-热效率。三角形 Ag 纳米片在激光作用下,出现截角或向枝晶转变,而 Ag 纳米立方体无明显变化。尽管贵金属纳米材料在实际医学运用中还存在诸多亟待解决的问题,如生物毒性、代谢、稳定性等,但其在近红外激光辐照下高的光-热转换对某些癌症(如口腔癌)的热疗具有重要参考价值。

参考文献:

- [1] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G, et al. Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity [J]. *Science*, 2007, 316(5825): 732-735.
- [2] Sanvicens N, Marco M P. Multifunctional nanoparticles-properties and prospects for their use in human medicine [J]. *Trends in Biotechnol*, 2008, 26(8): 425-433.
- [3] Zijlstra P, Chon J W M, Gu M. Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods [J]. *Nature*, 2009, 459(7245): 410-413.
- [4] Du S Y, Li Z Y. Enhanced light absorption of in the near-ultraviolet band by Au nanoparticles [J]. *Opt Lett*, 2010, 35(20): 3402-3404.
- [5] Okamoto H, Imura K. Near-field optical imaging of enhanced electric fields and plasmon waves in metal nanostructures[J]. *Surf Sci*, 2009, 84(7/8): 199-229.
- [6] Tirtha S, Basudeb K. Nano Au enhanced upconversion in dichroic Nd³⁺:Au-antimony glass nanocomposites [J]. *Solid State Sci*, 2009, 11(5): 1044-1051.
- [7] Bardhan R, Grady N K, Cole J R, et al. Fluorescence enhancement by Au nanostructures: Nanoshells and nanorods [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(3): 744-752.
- [8] Barrow S J, Funston A M, Gomez D E, et al. Surface plasmon resonances in strongly coupled gold nanosphere chains from monomer to hexamer [J]. *Nano Lett*, 2011, 11(10): 4180-4187.
- [9] 王振林. 表面等离子元研究新进展[J]. *物理学进展*, 2009, 29(3): 287-324.
Wang Zhenlin. A review on research progress in surface plasmons [J]. *Progress in Physics*, 2009, 29(3): 287-324.
- [10] Funston A M, Novo C, Davis T J, et al. Plasmon coupling of gold nanorods at short distances and in different geometries[J]. *Nano Lett*, 2009, 9(4): 1651-1658.
- [11] 李志远,李家方. 金属纳米结构表面等离子体共振的调控和利用[J]. *科学通报*, 2011, 56(32): 2631-2661.
Li Zhiyuan, Li Jiafang. Recent progress in engineering and application of surface plasmon resonance in metal nanostructures [J]. *Chinese Sci Bull*, 2011, 56(32): 2631-2661.
- [12] Liu G Q, Li Y, Duan G T, et al. Tunable surface plasmon resonance and strong SERS performances of Au opening-nanoshell ordered arrays [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(1): 1-5.
- [13] Tao A, Sinsersuksakul P R, Yang P. Tunable plasmonic lattices of silver nanocrystals [J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(7): 435-440.
- [14] Wiley B J, Im S H, Li Z Y, et al. Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(32): 15666-15675.
- [15] MurPhy C J, Gole A M, Stone J W, et al. Gold nanoparticles in biology: Beyond toxicity to cellular imaging [J]. *Acc Chem Res*, 2008, 41(12): 1721-1730.
- [16] Quinten M. Optical properties of nanoparticle systems: Mie and beyond [M]. [S. l.]: Wiley-VCH, 2011.
- [17] Xia Y N, Xiong Y J, Lim B, et al. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics [J]. *Angew Chem*, 2009, 48(1): 60-103.
- [18] Xia Y N, Xia X H, Wang Y, et al. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals [J]. *MRS Bulletin*, 2013(38): 335-344.
- [19] Zeng J, Tao J, Li W J. A mechanistic study on the formation of silver nanoplates in the presence of silver seeds and citric acid or citrate ions [J]. *Chem Asian J*, 2011, 6(2): 376-379.
- [20] Xia X H, Zeng J, Oetjen L K. Quantitative analysis of the role played by poly(vinylpyrrolidone) in seed-mediated growth of Ag nanocrystals [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(3): 1793-1801.
- [21] Aherne D, Ledwith D M, Gara M, et al. Optical properties and growth aspects of silver nanoprisms produced by a highly reproducible and rapid synthesis at room temperature [J]. *Adv Funct Mater*, 2008, 18(14): 20052016.
- [22] Chang S J, Chen K, Hua Q, et al. Evidence for the growth mechanisms of silver nanocubes and nanowires [J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(16): 7979-7986.

- [23] Sau T K, Rogach A L. Nonspherical noble metal nanoparticles: Colloid-chemical synthesis and morphology control [J]. *Adv Mater*, 2010, 22(16): 1781-1804.
- [24] Romo-Herrera J M, Alvarez-Puebla R A, Liz-Marzan L M. Controlled assembly of plasmonic colloidal nanoparticle clusters [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(4): 1304-1315.
- [25] Ray P C. Size and shape dependent second order non-linear optical properties of nanomaterials and their application in biological and chemical sensing [J]. *Chem Rev*, 2010, 110(9): 5332-5365.
- [26] Li Hongchen, Kan Caixia, Yi Zhaoguang, et al. Synthesis of one dimensional gold nanostructures [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2010, 2010: Article ID 962718.
- [27] Kan C X, Zhu J J, Zhu X G. Silver nanostructures with well-controlled shapes: Synthesis, characterization and growth mechanisms [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2008, 41(15): 155304.
- [28] Wang Z L. Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104(6): 1153-1175.
- [29] Wang Y, Zheng Y Q, Huang Z C, et al. Synthesis of Ag nanocubes 18—32 nm in edge length: The effects of polyol on reduction kinetics, size control, and reproducibility [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(5): 1941-1951.
- [30] Wang Z L, Gao R P, Nikoobakht B, et al. Surface reconstruction of the unstable {110} surface in gold nanorods [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104(23): 5417-5420.

