

شبیه‌سازی و ساخت نانوحسگر اپتیکی براساس تقریب شبه‌استاتیک و روش کاهش شیمیایی

خلاصه

مقدمه: طراحی و آماده‌سازی نانوساختارهای فلزی یکی از موضوعات تحقیقاتی مهم در علم مواد، شیمی، پزشکی و مهندسی به‌شمار می‌رود. در بین انواع مختلفی از نانوساختارها، نانوذرات کروی نقره به دلیل داشتن خواص اپتیکی منحصربه‌فرد و سازگاری با محیط زیست بسیار موردتوجه دانشمندان قرار گرفته‌اند.

روش بررسی: خواص اپتیکی نانوذرات کروی فلزی نقره براساس تقریب شبه‌استاتیک و روش تجربی کاهش شیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است. هنگامی که نانوذره نقره تحت تأثیر میدان الکترومغناطیسی لیزر قرار می‌گیرد، به‌صورت یک دوقطبی الکتریکی تابش می‌کند. با حل معادله لاپلاس کروی در سه بعد و اعمال شرایط مرزی مناسب در فصل مشترک‌ها می‌توان به معادلات میدان الکتریکی در هر ناحیه دست یافت. در تقریب شبه‌استاتیک از وابستگی فضایی میدان الکترومغناطیسی در محاسبات صرف نظر می‌شود درحالی‌که وابستگی زمانی میدان الکترومغناطیسی حفظ می‌شود. همچنین با استفاده از روش کاهش شیمیایی، نانوذرات کلئیدی نقره سنتز و تولید می‌شوند. برای تولید محلول کلئیدی نانوذرات نقره از نیتрат نقره (AgNO_3) به‌عنوان پیش‌ماده، از سیترات‌تری‌سدیم ۱ درصد به‌عنوان عامل کاهنده و پایدارساز و از آب دو یونیزه به‌عنوان حلال استفاده شده است.

یافته‌ها: نتایج محاسبات تئوری نشان می‌دهد که نانوذره کروی نقره دارای یک قله تشدید پلاسمون در محدوده مرئی است. طیف جذبی نانوذره نقره نسبت به تغییرات خیلی کوچک ضریب شکست محیط اطراف حساس است و با افزایش ضریب شکست محیط به سمت طول‌موج‌های بلندتر جابه‌جا می‌شود. نتایج تجربی سنتز نانوذرات نقره نشان می‌دهد که طیف جذبی نانو ذرات نقره دارای یک قله جذب پلاسمون در ناحیه مرئی ($\lambda=425\text{nm}$) است. همچنین نتایج آنالیز FESEM کروی بودن و ابعاد نانومتری ذرات را تأیید می‌کند.

نتیجه‌گیری: تشدید پلاسمون سطحی نانوذره نقره در طول‌موج مرئی، امکان شناسایی مولکول‌های زیستی اطراف نانوذره نقره را فراهم می‌کند. طیف جذبی نانو ذرات فلزی نقره نسبت به تغییرات ضریب شکست محیط اطراف حساس است و با اعمال کوچک‌ترین

محمد سعید پروین^۱
مریم سلیمی نسب^{۲،۳}
رستم مرادیان^{۳،۲}

۱. گروه فیزیک، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

۲. گروه فیزیک، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

۳. پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

تغییری در ضریب شکست محیط اطراف، مدهای پلاسمون سطحی به سمت طول موج‌های بلندتر جابه‌جا می‌شوند که می‌توان از این ویژگی به‌عنوان نانوحسگر اپتیکی بر اساس جابه‌جایی طول موج تشدید استفاده کرد. نتایج آنالیزهای UV-visible و FESEM، قلّه تشدید پلاسمون نانوذرات را در طیف مرئی و ابعاد نانومتری ذرات نقره نشان دادند که تأییدی بر نتایج تئوری است.

واژه‌های کلیدی: پلاسمون سطحی موضعی، حسگر زیستی، نانوذره نقره

نویسنده مسئول: مریم سلیمی نسب، تلفن: ۰۹۱۷۳۰۳۳۶۰۸
پست الکترونیک: saliminasabm@gmail.com

مقدمه

حساسیت آشکارسازی سیستم‌ها خواهد بود. رادزیوک و همکاران [۳] نانوساختارهای پلاسمونیک به شکل بیضی و مثلث با پایداری بالا برای شناسایی یک تک مولکول بر اساس روش SERS را طراحی کرده‌اند. این ساختارها شدت میدان الکتریکی بسیار بالایی را تا مرتب 10^2 G از خود نشان می‌دهند. اگر فرکانس موج فرودی با فرکانس پلاسمون نانوذره برابر شود، تشدید پلاسمون سطحی رخ می‌دهد که منجر به تقویت میدان الکترومغناطیسی در خارج و در ناحیه نزدیک اطراف نانوذره خواهد شد. از این میدان نزدیک تقویت‌شده در طراحی زیست‌حسگرهای اپتیکی می‌توان بهره جست. علاوه‌براین، از خاصیت تشدید پلاسمون سطحی در نانوذرات فلزی برای شناسایی سلول‌های سرطانی استفاده می‌شود. از نانوذرات طلا و نقره به‌منظور برچسب زدن و تشخیص سلول‌های سرطانی از سلول‌های سالم می‌توان استفاده کرد. نانوذرات به آنتی بادی‌های خاصی در سلول‌های سرطانی متصل و توسط میکروسکوپ میدان تاریک تصویربرداری می‌شوند. سلول‌های سالم تنها مجموعه‌ای پراکنده از نانوذرات را نشان می‌دهند زیرا اتصال بین این سلول‌ها و نانوذرات وجود ندارد درحالی‌که در سلول‌های سرطانی تجمع نانوذرات فلزی توسط نور پراکنده‌شده از آن‌ها در فرکانس پلاسمون سطحی قابل تشخیص است [۵و۴].

در دهه‌های اخیر، تحقیقات بسیاری در جهت ساخت نانوساختارها با خواص اپتیکی و الکتریکی منحصر به فرد انجام شده است. نانوذرات پلاسمونیک به دلیل کاربرد وسیع در تمامی زمینه‌ها، پایداری و سادگی سنتزشان در مقیاس نانو، توجه دانشمندان این حوزه را به خود جلب کرده‌اند. ساختارهای نانو پوسته نقره با هسته دی‌الکتریک به دلیل خواص منحصر به فرد از جمله تنظیم‌پذیری و کاربردهای دارویی و پزشکی در مرکز توجه هستند [۶و۱]. در دو دهه اخیر روش‌های اپتیکی از جمله طیف‌نمایی رامان کاربرد زیادی در طراحی و ساخت حسگرهای بیولوژیکی و شیمیایی در زمینه شناسایی بیومولکول‌ها پیدا کرده

تحقیقات و بررسی‌های انجام‌شده در زمینه علم مواد به‌طور پیوسته به سمت بهبود خواص و کارایی مواد بوده است. در همین راستا تغییرات قابل توجهی در خواص مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی با اصلاح ترکیب شیمیایی و به کمک فرآیندهای معمول حرارتی، مکانیکی و ترمودینامیکی حاصل شده است. با این وجود، تقاضا برای مواد سبک‌تر و مستحکم‌تر و دارای خواص ویژه در دمای بالاتر منجر به ارائه و طراحی مواد پیشرفته شده است. با توجه به تغییر خواص مواد در ابعاد نانومتری، علم نانو مورد توجه بسیاری قرار گرفت است. فناوری نانو عبارت است از روش‌ها، سیستم‌ها، ابزار، مواد و فرآیندهایی که در مقیاس نانومتری (10^{-9} m) باشند. در دنیای کنونی، تلاش هر چه بیشتر در جهت بهبود خواص مواد برای افزایش بازدهی، بشر را مجبور ساخته است تا سیستم‌هایی را طراحی کند که در محدوده بسیار ریزتری فعالیت کنند. فعالیت و عملکرد فناوری نانو به زمینه یا سیستم خاصی محدود نمی‌شود بلکه می‌توان این فناوری را در تمام علوم از جمله پزشکی، کشاورزی، علوم پایه و مواد به کار برد. نانوپزشکی شاخه‌ای از فناوری نانو است که در مقیاس مولکولی به درمان بیماری یا ترمیم بافت‌های آسیب‌دیده سرطانی مانند استخوان، عصب یا ماهیچه می‌پردازد به‌طوری‌که با استفاده از روش‌های جدید تصویربرداری مولکولی، تشخیص مولکول‌های زیستی، هدفگیری و ارسال دارو به نقاط غیرقابل دسترس بدن با تجهیزات نانومتری، در علم پزشکی و زیست‌شناسی انقلابی ایجاد کرده است [۲و۱]. از بین نانوساختارهای مختلف، برخی نانوساختارهای فلزی مانند طلا، نقره، آلومینیوم و مس به دلیل خاصیت اپتیکی و الکترونیکی منحصر به فرد، که مربوط به تشدید پلاسمون‌های سطحی می‌باشد، در گستره وسیعی از صنعت و علوم پزشکی توجه زیادی را به سمت خود جلب کرده‌اند. پلاسمون سطحی که به نوسان دسته جمعی الکترون‌های رسانش فلز تحت تابش موج الکترومغناطیسی گفته می‌شود، به اندازه، شکل، ساختار، جنس و محیط اطراف نانوذره وابسته است. بنابراین با کنترل هندسه نانوساختارها و پیکربندی آن‌ها تقویت میدان الکتریکی به حدی می‌رسد که قادر به بهبود

است [۷]. پراکندگی رامان از جمله پراکندگی‌های ناکشسان است که در آن اختلاف انرژی فوتون فرودی و فوتون پراکنده برابر است با انرژی ویژه ماده پراکنده‌کننده و بدین ترتیب شناختی نسبت به ساختار مولکولی ماده به دست می‌دهد.

در حال حاضر، روش‌های متعددی برای تولید این نانوساختارها شامل روش احیاء شیمیایی، روش میکرومولسیون، روش الگوبرداری، روش رسوب حرارتی و ... توسعه یافته‌اند [۸-۱۱]. اما هر کدام از این روش‌ها با محدودیت‌هایی مانند روند پیچیده، تجهیزات خاص یا واکنشگرهای گران قیمت، شرایط واکنش غیرقابل کنترل و پایداری کم مواجه هستند. گستره نانوذرات در بدنه نانوفناوری به سه زمینه نانوذرات فلزی، سرامیکی و نیمه‌رسانایی دسته‌بندی بندی شده است و به لحاظ کاربردهای فراوانی که در یک دهه گذشته پیدا کرده‌اند، بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. سنتز نانوذرات فلزی به دلیل دارا بودن خواص ویژه از قبیل خواص کاتالیزستی، پتانسیل‌های کاربردی آن‌ها در مطالعه باکتری‌ها و سلول‌های زنده، آزمایش ایمنی، تشخیص پزشکی و سنسورهای شیمیایی مورد توجه واقع شده است [۱۲-۱۵].

در این مقاله، خواص اپتیکی نانوذرات کروی فلزی نقره به شکل نانوکره بر اساس تقریب شبه‌استاتیک به دو روش تئوری و تجربی مورد بررسی قرار گرفته است. نانوذرات نقره اتلاف کمتری را نسبت به طلا از خود نشان می‌دهند و در نتیجه آن، مدهای پلاسمون قوی‌تر و تیزتری را ایجاد می‌کنند. طیف جذبی و پراکنده‌شده نانوذرات فلزی نقره نسبت به تغییرات ضریب شکست محیط اطراف حساس است و با اعمال کوچک‌ترین تغییری در ثابت دی‌الکتریک محیط اطراف، مدهای پلاسمون سطحی به سمت طول‌موج‌های بلندتر جابه‌جا می‌شوند. با افزایش ثابت دی‌الکتریک محیط اطراف، طیف جذبی و پراکنده‌شده نانوذره به سمت انرژی‌های کمتر جابه‌جا می‌شود. بنابراین از نانوذرات پلاسمونیک برای شناسایی محیط‌های مختلف استفاده می‌شود. با توجه به وجود مدهای قوی و مجزای پلاسمون سطحی در طیف نانوذره، امکان شناسایی مولکول‌های زیستی روی سطح آن فراهم می‌شود، در نتیجه از نانوذرات می‌توان به عنوان نانوحسگر پلاسمونیک استفاده کرد.

روش بررسی

تقریب شبه استاتیک^۲

هنگامی که یک ذره فلزی با قطر d بسیار کوچک‌تر از طول موج فرودی ($d \ll \lambda$) تحت تابش الکترومغناطیسی قرار می‌گیرد، الکترون‌های رسانش فلز به‌طور همدوس شروع به نوسان می‌کنند که منجر به تولید بارهای قطبیده روی سطح فلز می‌شود. پایین‌ترین مرتبه این برانگیختگی، تشدید پلاسمون دوقطبی یا تقریب شبه‌استاتیک نامیده می‌شود.

وجود این میدان دوقطبی باعث تقویت میدان نزدیک اطراف سطح ذره می‌شود. در این برهم‌کنش به دلیل بزرگ‌تر بودن طول موج تابش فرودی λ نسبت به پارامتر شبکه a ، بردار موج فوتون تابش فرودی، $k=2\pi/\lambda$ در مقایسه با بردار موج الکترون، $q=2\pi/a$ ، در منطقه اول بریلوئن کوچک می‌شود. بنابراین در این تقریب، از وابستگی فضایی میدان الکترومغناطیسی در محاسبات صرف نظر می‌شود در حالی که وابستگی زمانی میدان الکترومغناطیسی حفظ می‌شود. هنگامی که ذره تحت تأثیر میدان الکتریکی $E_0(\lambda)$ قرار گیرد، با حل معادله لاپلاس کروی در سه بعد و اعمال شرایط مرزی مناسب در فصل مشترک‌ها می‌توان به معادلات میدان الکتریکی در هر ناحیه دست یافت [۱۶].

سنتز نانوذرات نقره

در دهه‌های اخیر، تحقیقات بسیاری در جهت ساخت نانوساختارها با خواص اپتیکی و الکتریکی منحصر به فرد انجام شده است [۱۷]. نانوذرات پلاسمونیک به دلیل کاربرد وسیع در تمامی زمینه‌ها و پایداری و سادگی سنتزشان در مقیاس نانو، توجه دانشمندان این حوزه را به خود جلب کرده‌اند.

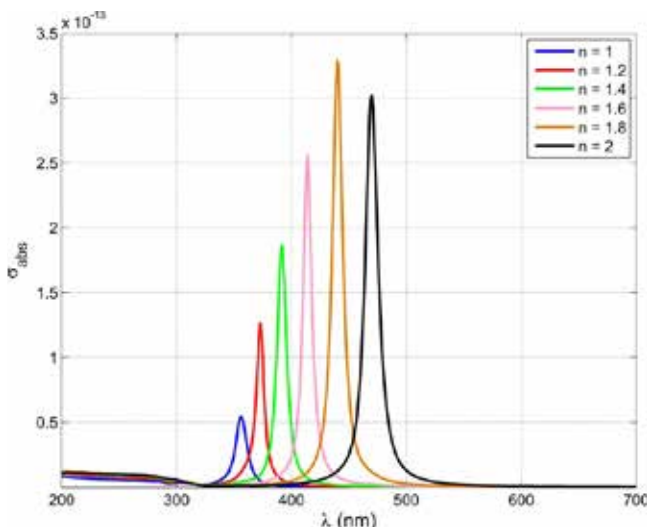
در این مقاله، با استفاده از روش کاهش شیمیایی نانوذرات کلئیدی نقره سنتز و تولید شده‌اند. برای تولید محلول کلئیدی نانوذرات نقره از نیترات نقره ($AgNO_3$) به عنوان پیش‌ماده، از سیترات‌تری‌سدیم ۱ درصد به عنوان عامل کاهنده و پایدارساز و از آب دو یونیزه به عنوان حلال استفاده شده است.

روشی که در این مقاله برای آماده‌سازی نانوذرات نقره استفاده شده است براساس روش لی و مایزل^۳ می‌باشد. محلول کلئیدی نانوذرات نقره در یک محلول آبی ساخته می‌شود. ابتدا نیترات نقره را در آب در حال جوش حل می‌کنیم. محلول حاصل باید در دمای جوش آب توسط همزن مغناطیسی با دور 300 rpm بچرخد. سپس سیترات‌تری‌سدیم را به سرعت به محلول اضافه می‌کنیم و به مدت ۹۰ دقیقه در همان دمای جوش آب نگه می‌داریم. تغییر رنگ محلول از بی‌رنگ به رنگ زرد نشانه تشکیل نانوذرات نقره می‌باشد. بعد از آماده‌سازی محلول کلئیدی نانوذرات نقره، مشخصه‌یابی ساختاری و ریخت‌شناسی نمونه‌های سنتز شده به صورت زیر انجام شده است.

یافته‌ها

تشدید پلاسمون سطحی موضعی در نانوذره نقره

در حضور میدان الکتریکی، نانوذره فلزی در راستای میدان فرودی قطبیده شده و همانند یک دو قطبی الکتریکی نوسان می‌کند. طبق نظریه شبه‌استاتیک، در برخورد موج الکترومغناطیسی با ذره فلزی کروی



شکل ۲: تغییرات طیف جذبی نانوذره نقره به تغییرات ضریب شکست محیط اطراف

پراکنده شده نانوذره به سمت انرژی‌های کمتر جابه‌جا می‌شود. بنابراین از نانوذرات پلاسمونیک برای شناسایی محیط‌های مختلف استفاده می‌شود. با توجه به وجود مدهای قوی و مجزای پلاسمون سطحی در طیف نانوذره، امکان شناسایی مولکول‌های زیستی روی سطح آن فراهم می‌شود، در نتیجه از نانوذرات می‌توان به عنوان نانوحسگر اپتیکی استفاده کرد.

آنالیز اسپکتروسکوپی UV-Visible

اسپکتروسکوپی UV-Visible یکی از شناخته شده‌ترین روش‌ها برای مشخصه‌یابی ساختاری نانوساختارهای نقره است. طیف جذبی UV-Vis نانوذرات نقره بعد از جداسازی از محلول اولیه توسط سانتریفیوژ و شستشو با آب دو یونیزه و پراکنده کردن در آن به دست می‌آید. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، طیف جذبی نانوذرات نقره دارای یک قله جذب پلاسمون در ناحیه مرئی ($\lambda=425\text{nm}$) است. این جذب شدید که به صورت یک قله در طیف جذبی نمایان می‌شود، به دلیل برانگیختگی تشدید پلاسمون سطحی نانوذرات نقره است. شدت قله طیف جذبی با افزایش غلظت نیترات نقره در محلول که منجر به تشکیل نانوذرات نقره بیشتری می‌شود، افزایش می‌یابد.

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی FESEM*

این میکروسکوپ یک میکروسکوپ الکترونی معمولی نیست که در آن تصویر الکترونی از یک جسم شفاف توسط عدسی‌های الکترونی به بزرگ‌نمایی بالاتری رسانده شود و در آن هیچ سیستم نوری-الکترونی برای تشکیل تصویر و بزرگ‌نمایی وجود ندارد بلکه تصویر از مشاهده نقطه به نقطه پدیده‌های سطحی منتج از اثر متقابل پرتوی الکترونی با سطح نمونه تشکیل می‌گردد. منطقه مورد مطالعه با یک حالت ویدئویی توسط پرتوی الکترونی روبش و تصویر متقابل نیز به همان طریق ساخته

با ابعاد زیر طول موج، $a \ll \lambda$ با ثابت دی‌الکتریک ϵ در محیطی با ثابت دی‌الکتریک ϵ_m ذره قطبیده می‌شود و قطبش‌پذیری α طبق رابطه زیر به دست می‌آید [۱۶]:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (۱)$$

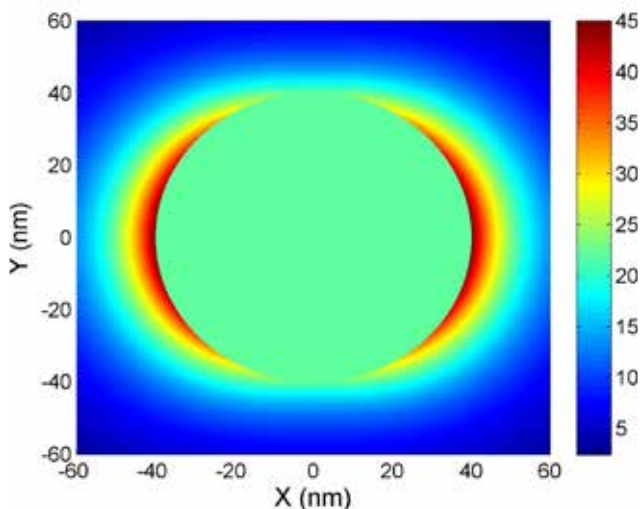
در این حالت سطح مقطع پراکندگی و جذب طبق روابط زیر به دست می‌آید [۱۶]:

$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2 \quad (۲)$$

$$C_{abs} = k \text{Im}[\alpha] = 4\pi k a^3 \text{Im} \left[\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right] \quad (۳)$$

شکل ۱ تشدید پلاسمون سطحی موضعی اطراف نانوذره فلزی نقره به شعاع ۳۰ نانومتر را نشان می‌دهد.

با توجه به شکل ۱، میدان الکتریکی موضعی اطراف نانوذره کروی نقره در نقاط داغ که با رنگ قرمز تیره نشان داده شده، متمرکز شده است. از این میدان تقویت شده برای شناسایی مولکول‌های زیستی در نزدیکی سطح نانوذره استفاده می‌شود. تشدید پلاسمون سطحی موضعی در نانوذره نقره یک قله جذب شدیدی را ایجاد می‌کند که می‌تواند برای شناسایی یک مولکول خاص مورد استفاده قرار گیرد. طبق شکل ۲، طیف جذبی نانوذرات فلزی نقره نسبت به تغییرات ضریب شکست محیط اطراف حساس است و با اعمال کوچک‌ترین تغییری در ثابت دی‌الکتریک محیط اطراف، مدهای پلاسمون سطحی به سمت طول‌موج‌های بلندتر جابه‌جا می‌شوند. با افزایش ثابت دی‌الکتریک محیط اطراف، طیف جذبی و

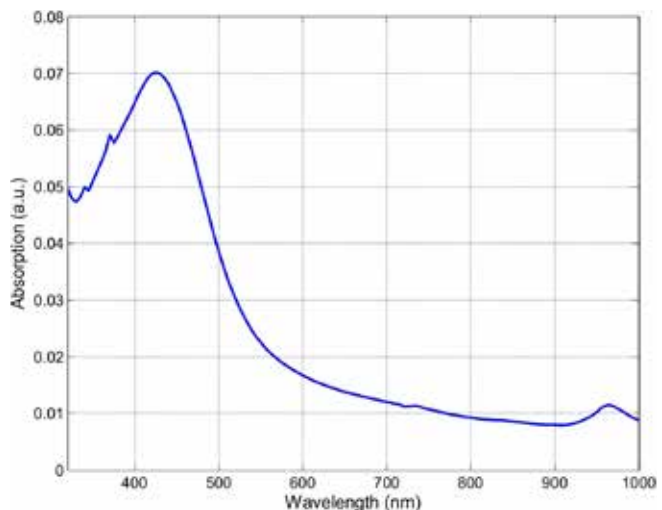


شکل ۱: تشدید پلاسمون سطحی موضعی اطراف نانوذره کروی نقره

4. Field Emission Scanning Electron Microscopy

ناهمسانگرد آن‌ها میدان الکتریکی قوی و بارهای قطبیده سطحی زیادی را القاء می‌کند که منجر به بالا رفتن حساسیت LSPR نسبت به محیط اطراف می‌شود.

تشدید پلاسمون سطحی در نانوذره کروی نقره یک قله جذب شدیدی را ایجاد می‌کند که می‌تواند برای شناسایی یک مولکول خاص مورد استفاده قرار گیرد. هنگامی که بیومولکولی روی سطح حسگر نانوپوسته قرار گیرد، ضریب شکست یا غلظت محیط اطراف نانوپوسته تغییر و قله طیف جذبی نیز تغییر می‌کند. با افزایش ضریب شکست محیط اطراف، قله طیف جذبی به سمت طول موج‌های بلند جابه‌جا می‌شود. به عبارت دیگر، طیف جذبی نانوپوسته نسبت به تغییرات ضریب شکست محیط اطراف حساس است. بنابراین امکان طراحی حسگر نانوذره نقره بر اساس جابه‌جایی طول موج تشدید پلاسمون سطحی فراهم می‌شود. پس از سنتز نانوذرات نقره، آنالیز اسپکتروسکوپی UV-Visible، تشدید پلاسمون در نانوذرات نقره تولیدشده را به صورت یک قله تشدید در طیف جذبی این ذرات نشان داد. عکس‌های آنالیز FESEM نیز ساختار کروی نانوذرات کروی ساخته‌شده و ابعاد نانومتری آن‌ها را نشان دادند که تأییدی بر نتایج تئوری این تحقیق است. بنابراین با تکنولوژی ساخت ساده‌ای می‌توان نانوحسگر اپتیکی سازگار با محیط‌های زیستی برای شناسایی بیومولکول‌ها در بافت‌های زنده ساخت که کاربرد وسیعی در علم پزشکی دارد [۲۶].

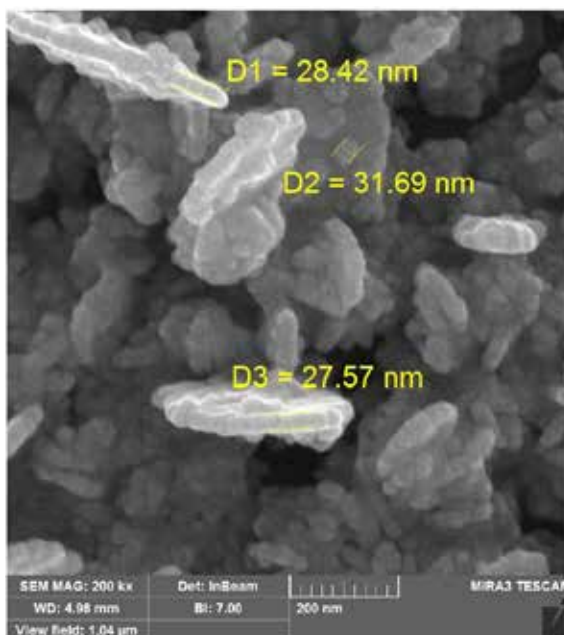


شکل ۳: طیف جذبی نانوذرات نقره محلول در آب

می‌شود. در این صورت عدسی‌های الکترونی نقش مهمی را ایفا می‌نمایند. تعیین شکل و اندازه تقریبی نانوذرات نقره ساخته‌شده با استفاده از آنالیز FESEM امکان‌پذیر است. عکس‌های FESEM نانوذره نقره تولیدشده در شکل ۴ نشان داده شده است. طبق این شکل همه ذرات دارای شکل کروی و قطر میانگینی حدود ۳۰ نانومتر می‌باشند.

بحث و نتیجه‌گیری

با پیشرفت‌های اخیر در زمینه نانوفناوری، دانشمندان قادر به طراحی نانوساختارهایی با شکل‌های متفاوت مانند نانومشور^۵ [۱۸]، نانومیل^۶ [۱۹]، نانوپوسته^۷ [۲۰] و غیره شده‌اند. مطالعات نشان می‌دهند که نانوذرات طلا با اندازه قابل تنظیم و ساختار توخالی، تحت عکسبرداری با میکروسکوپ الکترونی، میدان پلاسمونیکی بالایی را نمایش می‌دهند. لین و همکاران^۸ [۲۱] با ترکیب دو روش لیتوگرافی پرتو الکترونی و تابش حرارتی فیلم‌های نازک فلزی، آرایشی از نانوذرات طلای توخالی و جامد با میدان نزدیک^۹ تقویت‌شده‌ای را تولید کردند. نانوساختارهای ناهمسانگرد بسیاری مانند نانوصفحه‌های مثلثی نقره^{۱۰} [۲۲]، نانوستاره‌های طلا^{۱۱} [۲۳]، نانومکعب‌های نقره^{۱۲} [۲۴] و نانوحلقه‌های طلا^{۱۳} [۲۵] حساسیت بالایی را نسبت به ضریب شکست محیط اطراف نشان می‌دهند. طبیعت



شکل ۴: عکس FESEM نانوذرات کروی نقره

5. Nanoprisms
6. Nanorods
7. Nanoshells
8. Lin et al
9. Near-field
10. Triangular silver nanoplates
11. Gold nanostars
12. Silver nanocubes
13. Gold nanorings

References:

1. Christen V, Fent K. Silica nanoparticles and silver-doped silica nanoparticles induce endoplasmic reticulum stress response and alter cytochrome P4501A activity, *Chemosphere*. 2012; 87(4): 423.
2. Faraday M. Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 1857; 14(95): 401.
3. Rudziuk D, Moehwald H. Prospects for plasmonic hot spots in single molecules SERS towards the chemical imaging of live cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015; 17(33): 21072.
4. El-Sayed IH, Huang X, and El-Sayed M A. Surface Plasmon Resonance Scattering and Absorption of anti-EGFR Antibody Conjugated Gold Nanoparticles in Cancer Diagnostics: Applications in Oral Cancer. *Nano Lett.* 2005; 5(5): 829.
5. Mock JJ, Barbic M, Smith DR, Schultz DA, and Schultz S. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles, *Journal Of Chemical Physics*. 2002; 116(15): 6755.
6. Huang J, Wang HT, Zhang KS. Modification of PES membrane with Ag-SiO₂: reduction of biofouling and improvement of filtration performance, *Desalination*. 2014; 336(1): 8.
7. Lal S, Link S, Halas NJ. Nano-optics from sensing to wave guiding. *Nature Photon*. 2007; 1(1): 3641.
8. Kobayashi Y, Salgueirino-Maceira V, Liz-Marzan L. Deposition of silver nanoparticles on silica spheres by pretreatment steps in electroless plating. *Chem. Mater.* 2001; 13(5): 1630.
9. Shen DK et al. Biphasic stratification approach to three-dimensional dendritic biodegradable mesoporous silica nanospheres. *Nano Lett.* 2014; 14(2): 923.
10. Shen QH et al. Controllable preparation and properties of mesoporous silica hollow microspheres inside-loaded Ag nanoparticles. *J. Non-Cryst. Solids*. 2014; 391(1): 112.
11. Chen W, Zhang YJ. Ag nanoparticles in monofithic mesoporous silica by thermal decomposition method. *Scri. Mater.* 2003; 49(4): 321.
12. Brongersma ML. Nanoshells: gifts in a gold wrapper, *Nat Mater.* 2003; 2(5): 296.
13. Cheng FY, Chen CT, Yeh CS. Comparative efficiencies of photothermal destruction of malignant cells using antibody-coated silica@Au nanoshells, hollow Au/Ag nanospheres and Au nanorods, *Nanotechnology*. 2009; 20(42): 425104.
14. Kneipp K, Haka AS, Kneipp H, Badizadegan K, Yoshizawa N, Boone C, Shafer-Peltier KE, Motz JT, Dasari RR, Feld MS. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy in Single Living Cells Using Gold Nanoparticles, *Appl Spectrosc*, 2002; 56(2): 150.
15. Cui Y, Ren B, Yao JL, Gu RA, Tian ZQ. Synthesis of Agcore Aushell Bimetallic Nanoparticles for Immunoassay Based on Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *J Phys Chem B*. 2006; 110(9): 4002.
16. Bohren CF, Huffman DR. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. Wiley, New York 1983.
17. Huang J, Wang HT, Zhang KS. Modification of PES membrane with Ag-SiO₂: reduction of biofouling and improvement of filtration performance. *Desalination*. 2014; 336(1): 8.
18. Haes AJ, Van Duyne RP. A Nanoscale Optical Biosensor: Sensitivity and Selectivity of an Approach Based on the Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Triangular Silver Nanoparticles. *J Am Chem Soc*. 2002; 124(25): 10596.
19. Chau YF, Chen MW, Tsai DP. Three-dimensional analysis of surface plasmon resonance modes on a gold nanorod. *Appl Opt*. 2009; 48(3): 617.
20. Sung MJ, Ma YF, Chau YF, Huang DW. Plasmon field enhancement in silver core-protruded silicon shell nanocylinder illuminated with light at 633 nm. *Appl Opt*. 2010; 49(32): 6295.
21. Lin J, He W, Vilayurganapathy S, Peppernick SJ, Wang B, Palepu S, Remec M, Hess WP, Hmelo AB, Pantelides ST, Dickerson JH. Growth of Solid and Hollow Gold Particles through the Thermal Annealing of Nanoscale Patterned Thin Films. *ACS Appl Mater Interf*. 2013; 5(22): 11590.
22. Charles DE, Aherne D, Gara M, Ledwith DM, Gun'ko YK, Kelly JM, Blau WJ, Brennan-Fournet M E. Versatile solution phase triangular silver nanoplates for highly sensitive plasmon resonance sensing. *ACS Nano*. 2010; 4(1): 55.
23. Chirumamilla M, Gopalakrishnan A, Toma A, Zaccaria RP, and Krahne R. Plasmon resonance tuning in metal nanostars for Surface Enhanced Raman Scattering. *Nanotechnology*. 2014; 25(23): 235303.
24. Sherry LJ, Chang SH, Schatz GC, Van Duyne RP, Wiley BJ, and Xia YN. Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver nanocubes. *Nano Lett.* 2005; 5(10): 2034.
25. Larsson EM, Alegret J, Kall M, and Sutherland DS. Sensing characteristics of NIR localized surface plasmon resonances in gold nanorings for application as ultrasensitive biosensors. *Nano Lett.* 2007; 7(5): 1256.
26. Lal S, Link S, Halas NJ. Nano-optics from sensing to wave guiding, *Nature Photon*. 2007; 1(11): 641.