

激光与光电子学进展

基于消光法反演单分散 Au-Ag 合金 纳米球的粒径和浓度

郑玉霞^{1,2}, 帕尔哈提江·吐尔孙^{1,2*}, 热米莱·阿卜来提^{1,2}, 马登攀^{1,2}, 程龙^{1,2}

¹新疆师范大学物理与电子工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830054;

²新疆矿物发光材料及其微结构重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830054

摘要 基于 Mie 理论分析单分散 Au-Ag 合金纳米球消光特性随粒径和波长的变化情况。在理论计算中, 根据金属纳米颗粒中自由电子平均自由程的缩短效应对 Au-Ag 合金纳米颗粒的介电函数进行修正。基于消光特性提出了三种确定粒径和浓度的拟合公式, 包括共振波长法、双波长消光法和改进的双波长消光法。结果表明, 只要测得颗粒的消光谱, 就能利用拟合公式反演颗粒的粒径和浓度。此外, 对比三种方法的灵敏度和粒径范围发现, 相比其他方法, 共振波长法的原理更简单、速度更快。

关键词 散射; Mie 理论; 消光法; Au-Ag 合金纳米球; 局域表面等离子共振; 反演

中图分类号 O436.2

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202259.0729001

Particle Size and Concentration of Monodisperse Au-Ag Alloy Nanospheres Retrieved by Light Extinction Method

Zheng Yuxia^{1,2}, Tuersun Paerhatijiang^{1,2*}, Abulaiti Remilai^{1,2}, Ma Dengpan^{1,2}, Cheng Long^{1,2}

¹School of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi, Xinjiang 830054, China;

²Key Laboratory of Mineral Luminescent Material and Microstructure of Xinjiang, Urumqi, Xinjiang 830054, China

Abstract Variation of light extinction properties of monodisperse Au-Ag alloy nanospheres with particle size and wavelength are analyzed based on Mie theory. In the theoretical calculations, the dielectric function of Au-Ag alloy nanoparticles is corrected for the effect of the reduced mean free path of the free electrons in metal nanoparticles. Three fitting equations for determining particle size and concentration methods based on the extinction properties are proposed in this paper, including resonance wavelength method, dual-wavelength extinction method, and improved dual-wavelength extinction method. The results show that as long as the extinction spectrum of the particles is measured, the particle size and concentration can be retrieved by using the fitting equations. In addition, comparing the sensitivity and the particle size range of three methods are found that the resonance wavelength method is easier and faster than other methods.

Key words scattering; Mie theory; light extinction method; Au-Ag alloy nanospheres; localized surface plasmon resonance; retrieval

1 引言

纳米材料是纳米科技发展的重要基础, 当颗粒

的粒径在纳米量级时会表现出独特的光学性质。金属纳米颗粒与入射光相互作用会产生局域表面等离子共振(LSPR)现象^[1]。在共振波长处, 金属

收稿日期: 2021-07-13; 修回日期: 2021-07-23; 录用日期: 2021-07-28

基金项目: 国家自然科学基金(11764042)、新疆维吾尔自治区自然科学基金(2021D01A116)、新疆矿物发光材料及其微结构重点实验室招标课题(KWFG2003)

通信作者: *ptuersun@163.com

纳米颗粒会对入射光产生强烈的吸收和散射,在多个领域中得到了广泛应用,如生物成像^[2]、光热治疗^[3]、表面增强拉曼散射(SERS)^[4]、生物传感与检测^[5-6]。

近年来,随着研究的逐渐深入,Au-Ag合金纳米颗粒已经成为纳米材料研究的热门对象之一。Au纳米颗粒具有良好的化学稳定性和生物相容性,Ag纳米颗粒则具有较高的折射率灵敏度和SERS活性,综合两种材料优势的Au-Ag合金纳米颗粒引起了人们的广泛关注。用共还原法、晶体生长法、置换反应法、微波加热法等合成方法可以制备出不同尺寸和形状的Au-Ag合金纳米颗粒^[7]。研究人员发现,Au-Ag合金纳米颗粒相比其单金属纳米颗粒有着更加独特的优良性质,如: Au-Ag合金纳米颗粒的太阳光热转化效率高于纯Au纳米颗粒^[8];中空Au-Ag合金纳米颗粒能显示出更好的抗氧化性^[9]; Au-Ag合金纳米骨则表现出更高的比表面积和更好的导电性^[10]。Au-Ag合金纳米颗粒的LSPR调控与多种因素有关,其中最重要的是颗粒的粒径和浓度^[11-12]。因此,需要采取有效的手段对Au-Ag合金纳米颗粒的粒径和浓度进行准确测量。常用的测量方法有电子显微镜观察法、动态光散射(DLS)法、消光法^[13]。用显微镜观察颗粒时能得到直观、可靠的测量结果,但成本高、耗时长;DLS法具有速度快、成本低及对颗粒原有状态无干扰的优点,能测量球形颗粒,也适用于非球形颗粒的测量(将其粒径近似等效为球形颗粒的粒径),但显微镜观察法和DLS方法都不能测量颗粒浓度。消光法是一种简单、快速及低成本的光学测量方法,可用于测量颗粒的粒径和浓度,但具有一定的局限性,即被测颗粒的浓度不能太高。

人们已经将消光法用于反演单分散Au纳米颗粒的粒径和浓度^[14-15]、多分散Au纳米球的粒径分布和浓度^[16],但目前对Au-Ag合金纳米球粒径和浓度的消光法研究较少。因此,本文利用消光法反演单分散Au-Ag合金纳米球的粒径和浓度,为实验提供理论指导。针对单分散Au-Ag合金纳米球粒径和浓度的测量问题,基于消光谱提出了共振波长法、双波长消光法以及改进的双波长消光法,给出了粒径和浓度的计算公式,并对这三种方法进行定量对比分析。该研究为单分散Au-Ag合金纳米球粒径和浓度的表征提供了一种新方法。

2 理论方法

2.1 消光法

一束光穿过含有颗粒的介质时,会产生散射和吸收作用,使穿过颗粒的光强受到衰减,如图1所示。其中, I_i 与 I_t 分别为光束穿过颗粒介质后的光强与穿过颗粒介质前的光强, L 为光束在颗粒介质中传播的路程即光程。

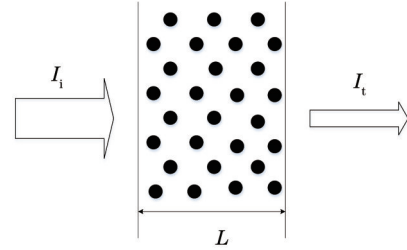


图1 颗粒介质的消光示意图

Fig. 1 Schematic of light extinction of particle medium

由比尔-朗伯(Beer-Lambert)定律^[17]得到透射率 T 为

$$T = I_t / I_i = \exp(-\tau L), \quad (1)$$

$$\tau = NC_{\text{ext}}(\lambda, D, n_p, n_m), \quad (2)$$

式中, τ 为单分散球形颗粒中颗粒介质的浊度, N 为颗粒浓度即单位体积内的颗粒数,单个颗粒的消光截面 C_{ext} 为入射光在真空中的波长 λ 、被测颗粒粒径 D 、颗粒折射率 n_p 和周围介质折射率 n_m 的函数,可由Mie理论^[18]进行求解。比尔-朗伯定律描述的是光束穿过颗粒介质时的衰减规律,为颗粒粒径和浓度的反演提供了理论依据。吸光度 A 能反映光束穿过颗粒介质时的衰减程度^[16],可表示为

$$A = \log_{10}(I_i / I_t) = \log_{10}(1/T) = \frac{LN}{\ln(10)} C_{\text{ext}}(\lambda, D, n_p, n_m). \quad (3)$$

2.2 消光截面的计算

Mie理论是研究球形纳米颗粒光学特性的重要理论,多数研究中已经对其进行了详细描述并给出了公式推导^[19-21]。球形纳米颗粒的消光截面 C_{ext} 可表示为

$$C_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n), \quad (4)$$

式中, $k = 2\pi n_m / \lambda$ 为波数, λ 为波长, a_n 和 b_n 为散射系数, n 为散射系数的阶数。计算消光截面时纳米颗粒的折射率可以由介电函数 ϵ 计算得到,即 $n = \sqrt{\epsilon}$ 。

Rioux 等^[22]建立的合金介电函数模型能通过 Mie 理论预测并反演得到合金纳米颗粒的消光谱,且反演光谱与实验光谱的一致性较高。该模型包

括 Drude 项和两个临界点,且与光频率和合金成分有关。考虑到粒径和合金比例对介电函数的影响,将合金纳米颗粒的介电函数表示为

$$\epsilon(\omega, x) = \epsilon_{\infty} - \frac{[\omega_p(x)]^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma_p(x)} + \epsilon_{CP1}[\omega, \omega_{01}(x), \omega_{g1}(x), \Gamma_1(x), A_1(x)] + \epsilon_{CP2}[\omega, \omega_{02}(x), \Gamma_2(x), A_2(x)], \quad (5)$$

式中, ω 为入射光频率, x 为合金介电函数 ϵ 中 Au 的摩尔分数, $1-x$ 为 Ag 的摩尔分数, ϵ_{∞} 为自由电子从高能级跃迁的贡献, ω_p 为等离子体频率, Γ_p 为自由电子的阻尼系数(碰撞频率), ϵ_{CP1} 、 ϵ_{CP2} 分别为两个临界点处的介电函数, ω_{01} 、 ω_{02} 分别为两个临界点处的跃迁阈值, ω_{g1} 为临界点处的跃迁空隙, Γ_1 、 Γ_2 分别为两个临界点处的阻尼系数, A_1 、 A_2 分别为两个临界点处的振幅参数。

(5) 式中的每个参数都与合金成分相关, 任意 Au 摩尔分数合金等离子体的频率可表示为

$$\omega_p(x) = x^2(2\omega_{pAu} - 4\omega_{pAuAg} + 2\omega_{pAg}) + x(-\omega_{pAu} + 4\omega_{pAuAg} - 3\omega_{pAg}) + \omega_{pAg}, \quad (6)$$

式中, ω_{pAu} 、 ω_{pAg} 、 ω_{pAuAg} 分别为纯 Au、纯 Ag 和等摩尔分数 Au-Ag 合金纳米颗粒的等离子频率。不同摩尔分数 Au-Ag 合金的折射率不同, 当 Ag 的摩尔分数增大时, Au-Ag 合金的折射率增大、灵敏度提高; 当 Au 的摩尔分数增大时, Au-Ag 合金的折射率减小、灵敏度降低。为了更好地反演 Au-Ag 合金纳米球的粒径和浓度, 在理想情况(Au-Ag 合金纳米球完全混合情况)下得到等摩尔分数比例的 Au-Ag 合金。上述介电函数模型中, 利用遗传算法对多组实验测量数据进行拟合, 得到模型中的未知参数, 拟合参数如表 1 所示。

金属纳米颗粒中自由电子的碰撞频率 Γ_p 与自

表 1 Au-Ag 合金介电函数的拟合参数

Table 1 Fitted parameters of the dielectric function of Au-Ag alloy

Metal	Au	Au-Ag	Ag
ω_p / eV	8.9234	9.0218	8.5546
Γ_p / eV	0.042389	0.16713	0.022427
ϵ_{∞}	2.2715	2.2838	1.7381
ω_{g1} / eV	2.6652	3.0209	4.0575
ω_{01} / eV	2.3957	2.7976	3.9260
Γ_1 / eV	0.1788	0.18833	0.017723
A_1	73.251	22.996	51.217
ω_{02} / eV	3.5362	3.3400	4.1655
Γ_2 / eV	0.35467	0.68309	0.18819
A_2	40.007	57.540	30.770

由电子的平均自由程有关, 同理, Au-Ag 合金纳米颗粒中 Γ_p 也受自由电子平均自由程的影响。因此, 可将合金纳米颗粒的介电函数^[23]修正为

$$\Gamma_p = \Gamma_{p-Bulk} + \alpha \frac{h\nu_f}{L_{eff}}, \quad (7)$$

式中, Γ_{p-Bulk} 为体相材料的阻尼系数, 可由拟合参数计算得到, α 为无量纲参数, 通常认为接近于 1 (实验中取 1), h 为普朗克常数, ν_f 为自由电子的费米速率, 对于 Au-Ag 合金取 1×10^6 m/s^[22], L_{eff} 为有效的自由电子平均自由程即纳米颗粒的粒径^[24]。实验中单分散 Au-Ag 合金纳米球的周围介质为水, 其折射率^[25]在室温(20 °C)下可表示为

$$n_m^2 = 1 + \frac{0.5684027565\lambda^2}{\lambda^2 - 0.005101829712} + \frac{0.1726177391\lambda^2}{\lambda^2 - 0.01821153936} + \frac{0.02086189578\lambda^2}{\lambda^2 - 0.02620722293} + \frac{0.1130748688\lambda^2}{\lambda^2 - 10.69792721}, \quad (8)$$

式中, 波长 λ 的适用范围为 0.182~1.129 μm 。

3 结果与讨论

基于 Mie 理论, 获得单分散 Au-Ag 合金纳米球在可见光范围内的吸光度, 采取共振波长法、双波长消光法以及改进的双波长消光法得到单分散 Au-Ag 合金纳米球的粒径计算公式, 并通过吸光度公式推出颗粒浓度。为了定量对比三种方法的精度, 定义灵敏度 S 为拟合数据纵坐标变化量 Δy 与粒

径变化量 ΔD 比值的绝对值, 即

$$S = \left| \frac{\Delta y}{\Delta D} \right|. \quad (9)$$

3.1 共振波长法

为了研究粒径对消光谱的影响, 基于(3)式模拟出单分散 Au-Ag 合金纳米球的消光谱。对不同粒径的 Au-Ag 合金纳米球, 用吸光度在可见光范围内的峰值对消光谱进行归一化, 结果如图 2 所示。其中, 粒径 D 从 20 nm 增加到 120 nm, 步长为 20 nm。

可以发现,在 400~600 nm 之间的可见光范围内能清晰看出共振峰,消光谱明显依赖于颗粒的粒径,并随粒径 D 的增加逐渐红移。在可见光光谱范围内,当粒径为 20 nm 时,共振峰对应的共振波长为 454.5 nm;当粒径为 120 nm 时,共振峰对应的共振波长为 555.8 nm,即共振峰的共振波长红移了 101.3 nm。在紫外线光谱 200~300 nm 范围之间也明显出现了共振峰,且随着粒径的增加,共振峰对应的共振波长也产生了红移。原因是当颗粒的粒径逐渐增大时,电子运动周期也随之增大,振动频率则逐渐减小,导致共振频率减小、共振波长增大。

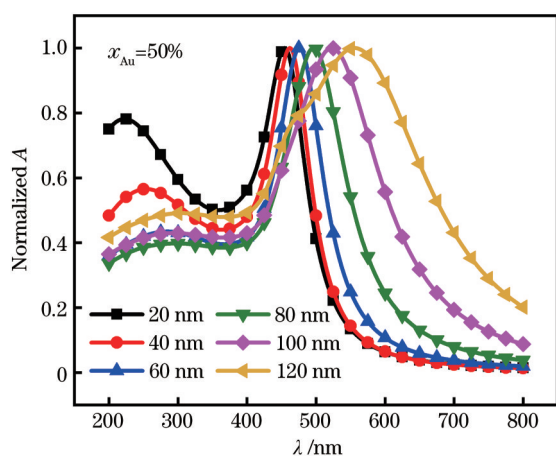


图 2 不同粒径单分散 Au-Ag 合金纳米球的消光谱
Fig. 2 Extinction spectra of monodisperse Au-Ag alloy nanospheres with different particle sizes

上述结论表明,在可见光范围内单分散 Au-Ag 合金纳米球的粒径与共振波长存在对应关系。因此,可以用共振波长法反演颗粒的粒径。为了进一步获得粒径与共振波长之间的关系,以间隔为 2 nm 计算出 20~120 nm 粒径范围内 Au-Ag 合金纳米球在可见光范围内的共振波长,结果如表 2 所示。可见光范围内纳米颗粒的共振波长 λ_{res} 可通过测量得到,即利用粒径与共振波长之间的一一对应关系,能快速反演单分散 Au-Ag 合金纳米球的粒径。由于表 2 的数据无法反演 20~120 nm 之间全部的粒径值,因此,给出了粒径与共振波长之间的对应变化曲线,结果如图 3 所示。

当单分散 Au-Ag 合金纳米球的粒径从 20 nm 递增至 120 nm 时,共振波长随粒径的增大非线性快速增加,且变化曲线满足多项式拟合关系,可表示为

$$\lambda_{res}(D) = \lambda_0 + f_1 D + f_2 D^2, \quad (10)$$

式中,拟合参数 $\lambda_0 = 453.02157, f_1 = -0.08615, f_2 =$

表 2 不同粒径单分散 Au-Ag 合金纳米球的共振波长
Table 2 Resonance wavelengths of monodisperse Au-Ag alloy nanospheres with different particle sizes unit: nm

D	λ_{res}	D	λ_{res}	D	λ_{res}
20	454.5	54	471.2	88	506.2
22	455.0	56	472.7	90	508.8
24	455.5	58	474.4	92	511.5
26	456.1	60	476.1	94	514.2
28	456.8	62	477.8	96	517.0
30	457.5	64	479.6	98	519.8
32	458.3	66	481.5	100	522.7
34	459.1	68	483.5	102	525.7
36	460.1	70	485.5	104	528.8
38	461.0	72	487.5	106	531.9
40	462.1	74	489.7	108	535.1
42	463.2	76	491.9	110	538.3
44	464.3	78	494.1	112	541.7
46	465.6	80	496.4	114	545.1
48	466.9	82	498.8	116	548.6
50	468.2	84	501.2	118	552.1
52	469.7	86	503.7	120	555.8

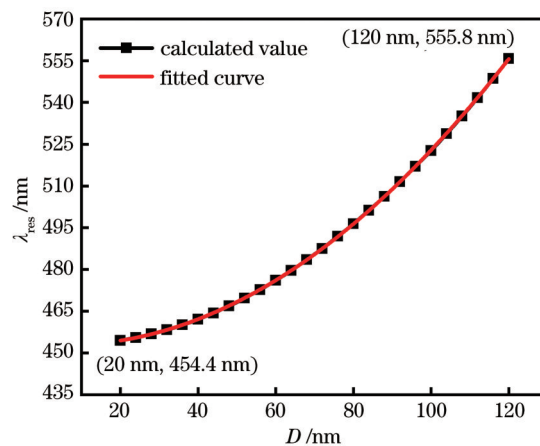


图 3 单分散 Au-Ag 合金纳米球的共振波长随粒径的变化曲线
Fig. 3 Variation curve of resonance wavelength with particle size of monodisperse Au-Ag alloy nanospheres

0.00784。由(10)式得到粒径随共振波长变化的关系为

$$D(\lambda_{res}) = \frac{-f_1 + \sqrt{f_1^2 - 4f_2(\lambda_0 - \lambda_{res})}}{2f_2}. \quad (11)$$

由(11)式可知,只要测量出单分散 Au-Ag 合金纳米球在可见光范围内的吸光度,并找出吸光度最大值对应的共振波长,就能反演得到纳米颗粒的粒径。获得粒径后,通过 Mie 理论求解消光截面 C_{ext} , 得到的颗粒浓度 N 为

$$N = \frac{\ln(10)A(\lambda_{\text{res}})}{LC_{\text{ext}}(\lambda_{\text{res}}, D, n_p, n_m)} \quad (12)$$

3.2 双波长消光法

为了实现双波长消光法,首先需要选择两个适当的波长 λ_1 和 λ_2 ,这两个波长的吸光度比值可表示为

$$R_{\lambda_1, \lambda_2} = A_{\lambda_1} / A_{\lambda_2} \quad (13)$$

已有研究结果表明,一些纳米颗粒的吸光度不佳,原因是存在少量扁平颗粒或颗粒聚集体^[26]。因此,应从靠近 LSPR 峰的周围选择两个适当波长 λ_1 和 λ_2 ,以更好地反映峰值位置。在 400~600 nm 之间, Au-Ag 合金纳米球共振峰的共振波长红移变化明显且共振波长随粒径的变化而变化。因此,选择 400 nm 与 600 nm 附近的两个适当波长,以表征粒径为 20~120 nm 之间的 Au-Ag 合金纳米球。关于粒径 D , R_{λ_1, λ_2} 函数曲线要满足单调关系,即 R_{λ_1, λ_2} 函数可以确定 Au-Ag 合金纳米球的粒径范围。

综合考虑上述条件,将 λ_1 在 3 个波长范围内取值,分别为 350~450 nm、450~550 nm 和 550~650 nm,步长均为 20 nm,将 λ_2 分别固定为 400 nm 和 600 nm,两个不同波长对应的吸光度比值随粒径的变化情况如图 4、图 5 所示。可以发现:当 λ_2 固定为 400 nm, λ_1 从 350 nm 增加到 550 nm 时,变化曲线可反演的粒径范围和单调性程度均明显增大,如图 4(a)、图 4(b)所示;当 λ_1 从 550 nm 增加到 650 nm 时,变化曲线可反演的粒径范围和单调性程度均明显减小,如图 4(c)所示。数值计算得到 λ_2 为 400 nm 时,反演粒径范围最大、曲线单调性最优的是 550 nm/400 nm 这一组对应波长吸光度的比值变化曲线。当 λ_2 固定为 600 nm, λ_1 从 350 nm 增加到 450 nm 时,变化曲线可反演的粒径范围缓慢减小,曲线单调性逐渐增大,如图 5(a)所示;当 λ_1 从 450 nm 增加到 550 nm 时,变化曲线可反演的粒径范围明显减小,曲线也逐渐趋于平缓,如图 5(b)所示;当 λ_1 从 550 nm 增加到 650 nm 时,变化曲线可反演的粒径范

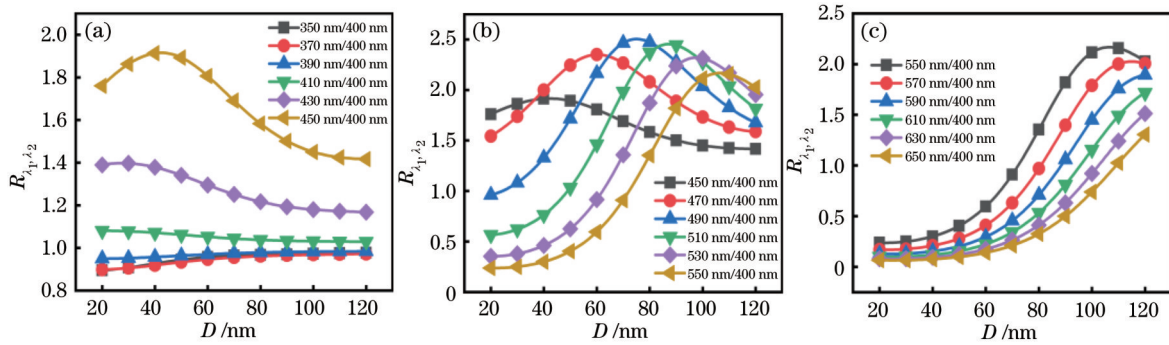


图 4 λ_2 固定为 400 nm 时两个不同波长对应吸光度的比值随粒径的变化曲线。(a) λ_1 的范围为 350~450 nm; (b) λ_1 的范围为 450~550 nm; (c) λ_1 的范围为 550~650 nm

Fig. 4 Variation curve of absorbance ratio of two different wavelengths with particle size, λ_2 ranges fixed at 400 nm. (a) λ_1 ranges from 350~450 nm; (b) λ_1 ranges from 450~550 nm; (c) λ_1 ranges from 550~650 nm

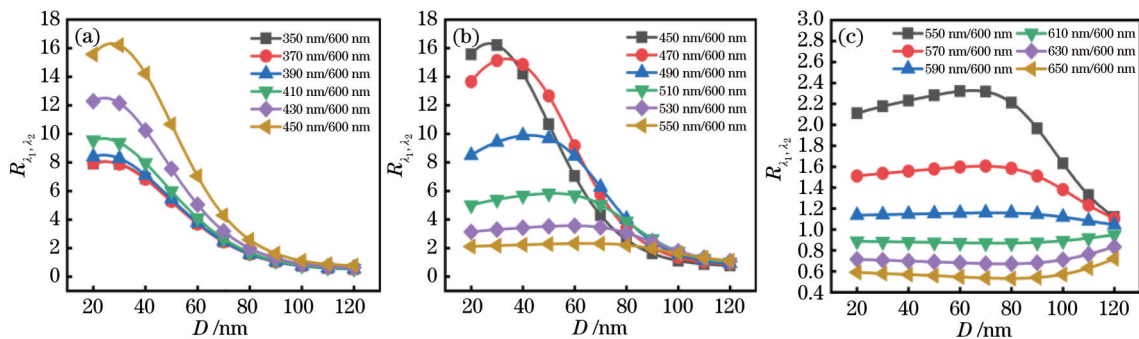


图 5 λ_2 固定为 600 nm 时两个不同波长对应吸光度的比值随粒径的变化曲线。(a) λ_1 的范围为 350~450 nm; (b) λ_1 的范围为 450~550 nm; (c) λ_1 的范围为 550~650 nm

Fig. 5 Variation curve of absorbance ratio of two different wavelengths with particle size, λ_2 ranges fixed at 600 nm. (a) λ_1 ranges from 350~450 nm; (b) λ_1 ranges from 450~550 nm; (c) λ_1 ranges from 550~650 nm

围明显减小,曲线逐渐趋于水平,如图 5(c)所示。数值计算得到 λ_2 为 600 nm 时,反演粒径范围最大、曲线单调性最优的是 450 nm/600 nm 这一组对应波长吸光度的比值变化曲线。对比图 4、图 5 的两组最优变化曲线,确定的最佳反演曲线 R_{λ_1, λ_2} 对应的两个波长为 450 nm/600 nm。

考虑 R_{λ_1, λ_2} 函数的粒径范围和单调性程度,选择的最佳波长组合为 450 nm/600 nm,采用非线性拟合得到表征 Au-Ag 合金纳米球的粒径范围如图 6 所示。可以发现,曲线呈非线性递减趋势,在该范围内, R_{λ_1, λ_2} 函数曲线与粒径 D 具有较好的单调关系。

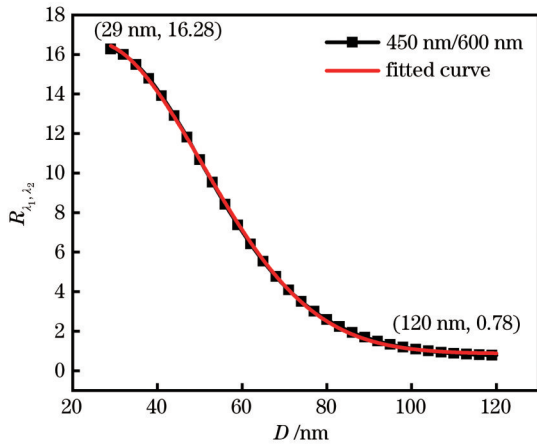


图 6 单分散 Au-Ag 合金纳米球在两个固定波长处吸光度比值随粒径的变化曲线及拟合曲线

Fig. 6 Variation curve and fitted curve of the absorbance ratio with particle size of monodisperse Au-Ag alloy nanospheres at two fixed wavelengths

图 6 中拟合公式曲线与仿真变化曲线的一致性较好,且拟合得到的粒径范围为 29~120 nm。非线性拟合得到的拟合结果可表示为

$$R_{450 \text{ nm}, 600 \text{ nm}}(D) = m_0 + \frac{m_3}{m_2 \sqrt{\pi/2}} \times \exp \left[-2 \left(\frac{D - m_1}{m_2} \right)^2 \right], \quad (14)$$

式中,拟合参数 $m_0 = 0.86409$, $m_1 = 24.62932$, $m_2 = 52.03307$, $m_3 = 1029.9344$ 。由(14)式得到粒径与两个不同波长处吸光度比值 R_{λ_1, λ_2} 函数的表达式为

$$D(R_{450 \text{ nm}, 600 \text{ nm}}) = m_1 + m_2 \sqrt{-\frac{1}{2} \ln \left[\frac{(R_{450 \text{ nm}, 600 \text{ nm}} - m_0) m_2 \sqrt{\pi/2}}{m_3} \right]}. \quad (15)$$

通过测量单分散球形 Au-Ag 合金纳米球在可见光范围内的吸光度,并求出对应波长吸光度的比值 R_{λ_1, λ_2} 函数,就可以利用(15)式反演确定纳米颗粒的粒径。颗粒浓度 N 可表示为

$$N = \frac{\ln(10)A(\lambda_1)}{LC_{\text{ext}}(\lambda_1, D, n_p, n_m)} = \frac{\ln(10)A(\lambda_2)}{LC_{\text{ext}}(\lambda_2, D, n_p, n_m)}. \quad (16)$$

3.3 改进的双波长消光法

对双波长消光法进行改进,建立测量吸光度 A 的两个适当波长,共振波长 λ_{res} 和固定波长 λ_2 对应的吸光度比值可表示为

$$R_{\lambda_{\text{res}}, \lambda_2} = A_{\lambda_{\text{res}}} / A_{\lambda_2}, \quad (17)$$

式中,共振波长 λ_{res} 的范围取为 400~600 nm,步长为 1 nm;粒径 D 的取值范围为 20~120 nm,步长为 1 nm。固定波长 λ_2 在 350~450 nm、450~550 nm 和 550~650 nm 范围内取值,步长为 20 nm 时,共振波长 λ_{res} 与一个固定波长 λ_2 的比值即 $R_{\lambda_{\text{res}}, \lambda_2}$ 如图 7 所示。可以发现:当 λ_2 从 350 nm 增加到 450 nm 时, $R_{\lambda_{\text{res}}, \lambda_2}$ 函数变化曲线先增大后减小,可反演的粒径范围逐渐增大,如图 7(a)所示;当 λ_2 从 450 nm 增加到 550 nm 时, $R_{\lambda_{\text{res}}, \lambda_2}$ 函数变化曲线单调性增大,可反演的粒径范围也明显增大,如图 7(b)所示;当 λ_2 从 550 nm 增加到 650 nm 时, $R_{\lambda_{\text{res}}, \lambda_2}$ 函数变化曲线的单调性明显增大,可反演的粒径范围也明显增大,如图 7(c)所示。因此,通过数值计算得到 $R_{\lambda_{\text{res}}, \lambda_2}$ 函数可反演的粒径范围与单调性程度最佳的波长组合为 $\lambda_{\text{res}}/650 \text{ nm}$ 。

吸光度比值 $\lambda_{\text{res}}/650 \text{ nm}$ 的变化曲线呈非线性递减的趋势,因此,用非线性拟合得到拟合曲线,反演得到的粒径范围为 30~120 nm,如图 8 所示。反演拟合得到的粒径表达式为

$$R_{\lambda_{\text{res}}, 650 \text{ nm}}(D) = R_0 + \frac{R_3}{R_2 \sqrt{\pi/2}} \exp \left[-2 \left(\frac{D - R_1}{R_2} \right)^2 \right], \quad (18)$$

式中,拟合参数 $R_0 = 1.51555$, $R_1 = 27.90489$, $R_2 = 59.95125$, $R_3 = 2085.03558$ 。由(18)式得到粒径和共振波长与 650 nm 波长处吸光度比值 $R_{\lambda_{\text{res}}, \lambda_2}$ 的表达式为

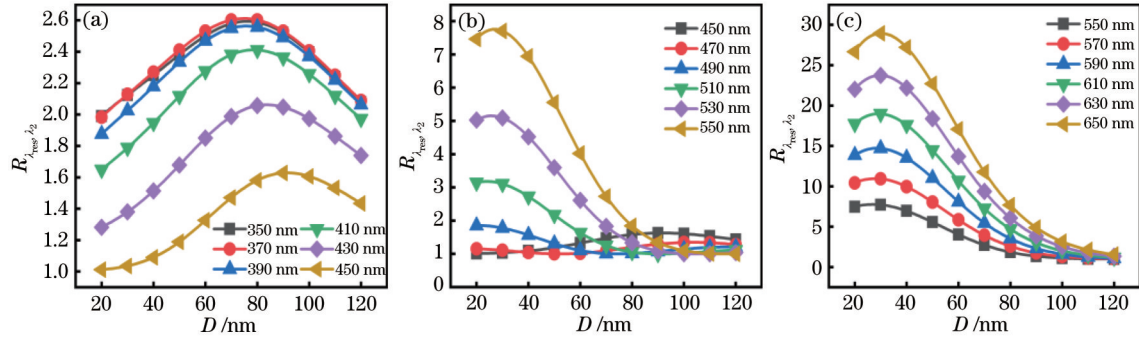


图 7 共振波长处与波长 λ_2 处吸光度的比值随粒径的变化曲线。(a) λ_2 的范围为 350~450 nm; (b) λ_2 的范围为 450~550 nm; (c) λ_2 的范围为 550~650 nm

Fig. 7 Variation curve of the absorbance ratio of resonance wavelength to wavelength λ_2 with particle size. (a) λ_2 ranges from 350-450 nm; (b) λ_2 ranges from 450-550 nm; (c) λ_2 ranges from 550-650 nm

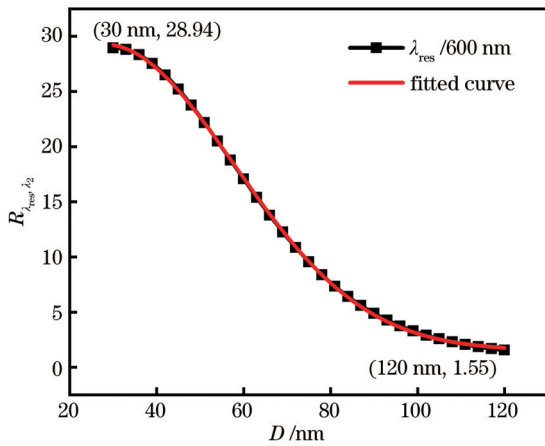


图 8 单分散 Au-Ag 合金纳米球在共振波长与 650 nm 波长处吸光度比值随粒径的变化曲线及拟合曲线

Fig. 8 Variation curve and fitted curve of the ratio of absorbance at resonance wavelength to 650 nm wavelength with particle size of monodisperse Au-Ag alloy nanospheres

$$D(R_{\lambda_{res}, 650 \text{ nm}}) = R_1 + R_2 \sqrt{-\frac{1}{2} \ln \left[\frac{(R_{\lambda_{res}, 650 \text{ nm}} - R_0) R_2 \sqrt{\frac{\pi}{2}}}{R_3} \right]}. \quad (19)$$

由(19)式可知,通过测量单分散 Au-Ag 合金纳米球在可见光范围内的吸光度,即找出共振波长处的吸光度与特定波长下的吸光度,并计算两个吸光度的比值即 $R_{\lambda_{res}, \lambda_2}$ 函数,就能反演确定纳米颗粒的粒径。颗粒浓度 N 可表示为

$$N = \frac{\ln(10)A(\lambda_{res})}{LC_{ext}(\lambda_{res}, D, n_p, n_m)} = \frac{\ln(10)A(\lambda_2)}{LC_{ext}(\lambda_2, D, n_p, n_m)}. \quad (20)$$

综上所述,双波长消光法和改进的双波长消光法要考虑拟合的单调性,粒径的下限分别为 29 nm 和 30 nm。对于共振波长法而言,粒径和消光谱的频移是严格单调的,因此,可反演 20 nm 以下的粒径。由于本研究采用的是 Drude-Lorentz 模型,对于小于 10 nm 粒径颗粒的反演结果不准确,因此,对最小粒径 10 nm 再次进行拟合实验,以验证该模型的准确性。

通过粒径与共振波长之间严格的单调关系,可得到最小粒径与共振波长之间对应数据的变化曲线以及多项式拟合曲线,如图 9 所示。拟合曲线可表示为

$$\lambda_{res}(D) = \lambda_1 + f_3 D + f_4 D^2, \quad (21)$$

式中,拟合参数 $\lambda_1 = 453.13267, f_3 = -0.08934, f_4 = 0.00786$ 。最小粒径与颗粒浓度可表示为

$$D(\lambda_{res}) = \frac{-f_3 + \sqrt{f_3^2 - 4f_4(\lambda_1 - \lambda_{res})}}{2f_4}, \quad (22)$$

$$N = \frac{\ln(10)A(\lambda_{res})}{LC_{ext}(\lambda_{res}, D, n_p, n_m)}. \quad (23)$$

通过测量不同波长下吸光度的比值确定 Au-Ag 合金纳米球的粒径和浓度,避免了光程 L 和颗粒浓度 N 对反演结果的影响。当 Au-Ag 合金纳米球粒径小于 10 nm 时,对应的消光谱对纳米颗粒粒径的变化不明显,因此,选择粒径大于 10 nm 的颗粒进行研究。三种方法反演得到的粒径范围和灵敏度 S 如表 3 所示。可以发现,共振波长法反演得到的粒径范围为 10~120 nm,灵敏度为 0.93;双波长消光法反演得到的粒径范围为 29~120 nm,灵敏度为 0.17;改进的双波长消光法反演得到的粒径范围为 30~120 nm,灵敏度为 0.30。即共振波长法反演得

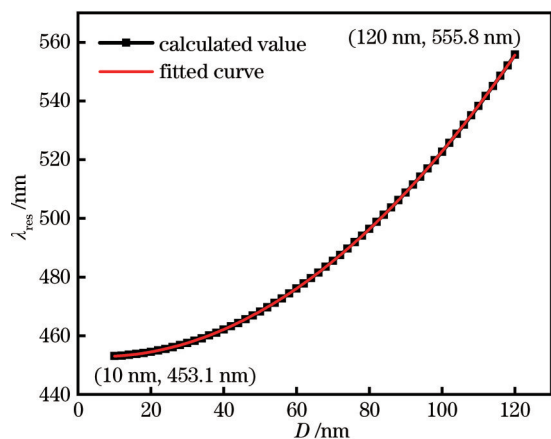


图 9 单分散 Au-Ag 合金纳米球的共振波长随最小粒径的变化曲线及拟合曲线

Fig. 9 Variation curve and fitted curve of resonance wavelengths with minimum particle size of monodisperse Au-Ag alloy nanospheres

到的粒径范围较大、灵敏度高；双波长消光法和改进的双波长消光法反演得到的粒径范围较小、灵敏度也较小。

表 3 三种方法的粒径范围和灵敏度

Table 3 Particle size range and sensitivity of the three methods

Method	D /nm	S
Resonance wavelength method	10-120	0.93
Dual-wavelength extinction method	29-120	0.17
Improved dual-wavelength extinction method	30-120	0.30

4 结 论

利用 Mie 理论和介电函数的尺寸修正模型定量研究了粒径和波长对 Au-Ag 合金纳米球消光特性的影响。根据消光特性与颗粒粒径的一一对应关系,提出了三种反演粒径和颗粒浓度的方法,包括共振波长法、双波长消光法和改进的双波长消光法。此外,还给出了粒径和颗粒浓度的拟合公式,以快速获取颗粒的粒径和浓度信息。最后,对三种方法的粒径范围和灵敏度进行定量对比,结果表明,共振波长法反演的粒径范围(10~120 nm)和灵敏度(0.93)均最大。对单分散 Au-Ag 合金纳米球粒径和浓度的消光法研究取得了初步成果,下一步还将研究多分散 Au-Ag 合金纳米球以及旋转对称椭球的消光法。

参 考 文 献

[1] Mulvaney P. Surface plasmon spectroscopy of

nanosized metal particles[J]. *Langmuir*, 1996, 12(3): 788-800.

[2] Wang J, Sun J, Hu W, et al. A porous Au@Rh bimetallic core-shell nanostructure as an H_2O_2 -driven oxygen generator to alleviate tumor hypoxia for simultaneous bimodal imaging and enhanced photodynamic therapy[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(22): e2001862.

[3] Li Z, Qian W N, Wei S M, et al. Application of photothermal conversion nanomaterials in tumor photothermal therapy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(17): 170005.

李治, 千维娜, 魏思敏, 等. 光热转换纳米材料在肿瘤光热治疗中的应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(17): 170005.

[4] Li J F, Huang Y F, Ding Y, et al. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Nature*, 2010, 464(7287): 392-395.

[5] Fathi F, Rashidi M R, Omidi Y. Ultra-sensitive detection by metal nanoparticles-mediated enhanced SPR biosensors[J]. *Talanta*, 2019, 192: 118-127.

[6] Kaya S I, Kurbanoglu S, Ozkan S A. Nanomaterials-based nanosensors for the simultaneous electrochemical determination of biologically important compounds: ascorbic acid, uric acid, and dopamine[J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2019, 49(2): 101-125.

[7] Jin Y L. Preparation of Au-Ag alloy nanoparticles and its application studies[D]. Suzhou: Soochow University, 2008.

金毅亮. 金银合金纳米粒子的制备及其应用研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2008.

[8] Chen M J, He Y R, Zhu J Q. Preparation of Au-Ag bimetallic nanoparticles for enhanced solar photothermal conversion[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, 114: 1098-1104.

[9] Yu K K, Sun X N, Pan L, et al. Hollow Au-Ag alloy nanorices and their optical properties[J]. *Nanomaterials*, 2017, 7(9): E255.

[10] Wang M H, Liu J J, Qin X L, et al. Electrochemiluminescence detection of cardiac troponin I based on Au-Ag alloy nanourchins[J]. *The Analyst*, 2020, 145(3): 873-879.

[11] Xu C J, Tung G A, Sun S H. Size and concentration effect of gold nanoparticles on X-ray attenuation as measured on computed tomography[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(13): 4167-4169.

[12] Chander N, Khan A F, Thouti E, et al. Size and concentration effects of gold nanoparticles on optical and electrical properties of plasmonic dye sensitized

- solar cells[J]. *Solar Energy*, 2014, 109: 11-23.
- [13] Hinterwirth H, Wiedmer S K, Moilanen M, et al. Comparative method evaluation for size and size-distribution analysis of gold nanoparticles[J]. *Journal of Separation Science*, 2013, 36(17): 2952-2961.
- [14] Xu N H, Bai B F, Tan Q F, et al. Fast statistical measurement of aspect ratio distribution of gold nanorod ensembles by optical extinction spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2013, 21(3): 2987-3000.
- [15] Xiao X F, Bai B F, Xu N H. Dual-wavelength extinction method for fast sizing of metal nanosphere ensembles[J]. *Applied Optics*, 2015, 54(24): 7160-7168.
- [16] Tuersun P, Zhu C J, Han X E, et al. Light extinction spectrometry for determining the size distribution and concentration of polydisperse gold nanospheres[J]. *Optik*, 2020, 204: 163676.
- [17] Lindquist N C, Nagpal P, McPeak K M, et al. Engineering metallic nanostructures for plasmonics and nanophotonics[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2012, 75(3): 036501.
- [18] Mie G. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler Metallösungen[J]. *Annalen Der Physik*, 1908, 330(3): 377-445.
- [19] van de Hulst H C. *Light scattering by small particles* [M]. New York: John Wiley & Sons, 1957.
- [20] Kerker M. *The scattering of light and other electromagnetic radiation*[M]. New York: Academic Press, 1969.
- [21] Bohren C F, Huffman D R. *Absorption and scattering of light by small particles*[M]. New York: John Wiley & Sons, 1983.
- [22] Rioux D, Vallières S, Besner S, et al. An analytic model for the dielectric function of Au, Ag, and their alloys[J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2(2): 176-182.
- [23] Kreibig U, Vollmer M. *Optical properties of metal clusters*[M]. Heidelberg: Springer, 1995.
- [24] 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.
- [25] Daimon M, Masumura A. Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region[J]. *Applied Optics*, 2007, 46(18): 3811-3820.
- [26] Haiss W, Thanh N T, Aveyard J, et al. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-vis spectra[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(11): 4215-4221.