

## 激光与光电子学进展

## 基于等高线相交法的 Au 纳米球复折射率反演研究

程龙<sup>1,2</sup>, 帕尔哈提江·吐尔孙<sup>1,2\*</sup>, 马登攀<sup>1,2</sup>, 郑玉霞<sup>1,2</sup>, 热米莱·阿卜来提<sup>1,2</sup><sup>1</sup>新疆师范大学物理与电子工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830054;<sup>2</sup>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** 等高线相交法用于反演微小颗粒复折射率的一种新方法, 目前利用该方法反演纳米颗粒复折射率的研究未见报道。以 Au 纳米球为研究对象, 探讨了等高线相交法在纳米颗粒复折射率反演问题中的可行性和可靠性。利用 Mie 理论和介电函数尺寸修正模型计算出 Au 纳米球的光散射和光吸收特性与复折射率的对应关系, 结合等高线相交法反演获得颗粒复折射率, 给出了等高线相交法出现多个有效解时确定唯一解的后向散射效率约束方式并定量分析了复折射率步长、颗粒尺寸及测量误差等因素对反演结果的影响。最后, 与传统迭代法的反演精度进行对比分析, 结果表明: Au 纳米球对光的散射和吸收效率可以利用等高线相交法反演得到准确的复折射率; 当测量误差小于 5% 时, 可以确保反演结果的准确性; 同等条件下等高线相交法反演的结果优于迭代法。此研究为 Au 纳米球复折射率的测量提供简单可靠的反演方法。

**关键词** Mie 理论; 等高线相交法; Au 纳米球; 复折射率

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP222615

## Inversion of Complex Refractive Index of Gold Nanospheres based on Contour Intersection Method

Cheng Long<sup>1,2</sup>, Paerhatijiang Tuersun<sup>1,2\*</sup>, Ma Dengpan<sup>1,2</sup>, Zheng Yuxia<sup>1,2</sup>, Remilai Abulaiti<sup>1,2</sup><sup>1</sup>School of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, Xinjiang, China;<sup>2</sup>Key Laboratory of Mineral Luminescent Material and Microstructure of Xinjiang, Urumqi 830054, Xinjiang, China

**Abstract** The contour intersection method is a novel method for inverting the complex refractive index of small particles. Currently, there are no reports on the use of this method for the inversion of the complex refractive index of nanoparticles. In this study, Au nanospheres are considered as the research object, and the feasibility and reliability of the contour intersection method in the inversion of the complex refractive index of nanoparticles are investigated. The Mie theory and dielectric function size correction model are used to calculate the relationship between the light scattering and absorption characteristics of Au nanospheres and the complex refractive index. The complex refractive index of the particles is obtained by a combination of the contour intersection method, Mie theory, and dielectric function size correction model. The backscattering efficiency constraint method is proposed for determining the unique solution among multiple valid solutions for the contour intersection method. The effects of the complex refractive index step size, particle size, and measurement error on the inversion results are quantitatively analyzed. Finally, the inversion accuracy of this method is compared with that of the traditional iterative method. The results show that if the scattering light efficiency and light absorption efficiency of Au nanospheres are known, the accurate complex refractive index can be obtained using the contour intersection method; when the measurement error is less than 5%, the accuracy of the inversion results can be ensured; under the same conditions, the inversion results of the contour intersection method are better than those of the iterative method. This simple inversion method is reliable for the measurement of the complex refractive index of Au nanospheres.

**Key words** Mie theory; contour intersection method; Au nanoparticle; complex refractive index

收稿日期: 2022-09-23; 修回日期: 2022-10-29; 录用日期: 2022-11-08; 网络首发日期: 2022-11-21

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(KWFG202205)

通信作者: \*ptuersun@163.com

## 1 引言

纳米材料是纳米科技发展的重要基础,当颗粒的尺寸小到纳米级别时,尤其是金属纳米颗粒会表现出更加独特的光学性质。当金属纳米颗粒与特定波长的入射光发生相互作用时,其会产生局域表面等离子共振(LSPR)现象<sup>[1]</sup>。在共振波长处,金属纳米颗粒强烈吸收和散射入射光。金属纳米颗粒的LSPR与众多因素有关,通过改变纳米颗粒的大小、形状、材料和周围介质等因素可以调节共振峰的位置和强度,使其在生物成像<sup>[2-3]</sup>、光热治疗<sup>[4-5]</sup>、表面增强拉曼散射(SERS)<sup>[6-7]</sup>、生物传感与检测<sup>[8-9]</sup>等众多领域具有重要应用。

Au纳米颗粒的化学稳定性和生物相容性引起了研究人员的广泛关注。通过共还原法、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大小和形状的金纳米颗粒<sup>[10]</sup>。研究发现,Au纳米颗粒有着独特的优良性质。例如,Au纳米颗粒具有较高的光热转化效率<sup>[11]</sup>;壳核结构的Au纳米颗粒显示出近红外发光特性、较好的高通透性和滞留效应<sup>[12]</sup>;掺杂Au纳米粒子的体系有较强的共振吸收性<sup>[13]</sup>。复折射率是影响颗粒光学特性的重要参数之一,通常被描述为 $m = n + i \cdot k$ ,其中, $n$ 为复折射率的实部, $k$ 为复折射率的虚部, $i$ 为虚数,分别描述物质的散射特性和吸收特征<sup>[14]</sup>。复折射率是确定颗粒散射和吸收特性的关键参数,因此对Au纳米颗粒复折射率的准确测量具有重要的研究意义和价值。

目前,Au纳米颗粒复折射率的测量方法有椭偏光谱法<sup>[15]</sup>、透射方法<sup>[16]</sup>、仿真模拟<sup>[17-18]</sup>等。虽然椭偏光谱法测量精度高且能进行实时监控,但数据分析较为复杂,难以表征低吸收系数。透射方法测量的精度与透射率实验仪器的精度直接相关,对仪器依赖性较大。仿真模拟的方法是利用模型复现实验过程中发生的本质过程。其需要严格且准确的修正模型。相比前两种方法,在准确的修正模型基础上,仿真模拟中的等高线相交法可以弥补上述的不足,相比于椭偏光谱法和透射方法,其可以对反演过程进行实时视觉观察且对仪器的要求不高,是一种简单、快速及低成本的复折射率测量方法。已有研究人员将仿真模拟用于颗粒或颗粒系复折射率的测量。然而,目前关于Au纳米颗粒复折射率的测量还鲜有报道,本文利用仿真模拟中的等高线相交法反演Au纳米颗粒的复折射率,验证该方法的可行性并为实验提供理论指导。

针对Au纳米球复折射率的反演问题,利用等高线相交法,结合Mie理论和介电函数修正模型,对影响因素及反演结果的可靠性进行定量分析,为Au纳米颗粒复折射率的测量提供一种快捷、有效、可靠的思路 and 手段。

## 2 等高线相交法

等高线相交法是一种先将颗粒的光吸收和散射等光学参数可视化复折射率的函数,再利用光学测量定义的曲线来表示此函数并寻找曲线交点的复折射率反演方法,具体流程如图1所示。首先,通过仿真实验的方式测算给定波长和直径下纳米颗粒的光散射效率、吸收效率和后向散射效率,选取合适的折射率实部和虚部的范围;然后,计算出 $n$ 和 $k$ 范围内所有的散射、吸收和后向散射效率并在对应的 $n-k$ 范围内绘制轮廓曲线,确定已经计算出的散射效率和吸收效率的等高线;最后,识别其在 $n-k$ 空间中的交点。在此时进行判断,若只有一个交点则输出结果并计算相对误差;若出现多交点情况则加入后向散射效率进行约束以得到唯一解。其中颗粒的散射、吸收和后向散射效率可由Mie理论计算得到。

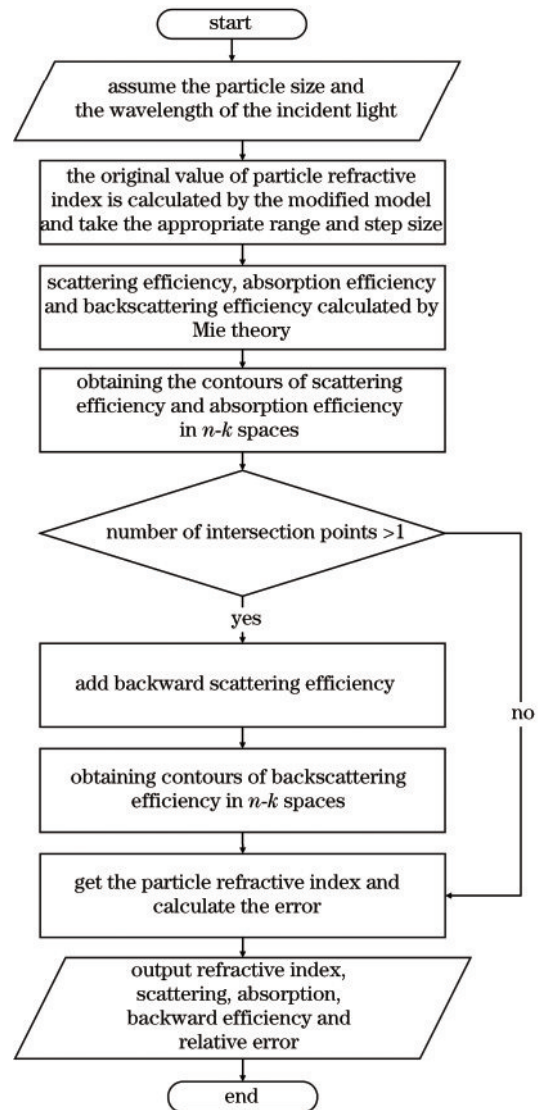


图1 等高线相交法反演阶段的流程图

Fig.1 Flowchart of the inversion phases of the contour intersection method

对 Au 纳米颗粒散射和吸收特性而言, Mie 理论是研究球形纳米颗粒光学特性的重要理论<sup>[19]</sup>, 许多专著都有详细描述及公式推导<sup>[20-22]</sup>。球形纳米颗粒的消光效率  $Q_{\text{ext}}$ 、散射效率  $Q_{\text{sca}}$ 、吸收效率  $Q_{\text{abs}}$ 、后向散射效率  $Q_{\text{back}}$  的表达式为

$$Q_{\text{ext}} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n), \quad (1)$$

$$Q_{\text{sca}} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad (2)$$

$$Q_{\text{abs}} = Q_{\text{ext}} - Q_{\text{sca}} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \left[ \operatorname{Re}(a_n + b_n) - |a_n|^2 - |b_n|^2 \right], \quad (3)$$

$$Q_{\text{back}} = \frac{1}{x^2} \left| \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (-1)^n (a_n - b_n) \right|^2, \quad (4)$$

式中:  $a_n, b_n$  为散射系数;  $x = 2\pi R n_m / \lambda$  为尺寸参数,  $R$  为颗粒的半径,  $n_m$  为周围介质的折射率,  $\lambda$  为入射光在真空中的波长;  $\operatorname{Re}$  为取复数的实部;  $Q_{\text{back}}$  为颗粒对光的后向散射能量与入射波方向的截面积比值, 其表示颗粒对光沿入射光方向反射的能力  $a_n, b_n$  采用 Bohren 和 Huffman<sup>[20]</sup> 的专著中所描述的数值算法。由式(1)~式(4)可知, 在入射光波长、颗粒直径、颗粒折射率、周围介质折射率已知时, 球形颗粒的消光、散射、吸收性能简便计算。

当金属的尺寸减小到纳米尺度, 尤其当尺寸小于金属中自由电子的平均自由程时, 其介电函数将受到尺寸的显著影响<sup>[23]</sup>。因此, 采用准确的介电函数模型对金属纳米颗粒光学特性的研究非常重要, 采用介电函数尺寸修正模型, 该模型<sup>[24-28]</sup>表达式为

$$\epsilon_{\text{nano}} = \epsilon_{\text{bulk}}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega v_f / l_{\infty}} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega(v_f / l_{\infty} + A v_f / L_{\text{eff}})}, \quad (5)$$

式中:  $\omega$  为入射光的频率;  $\epsilon_{\text{bulk}}$  为体相材料的介电函数;

$\omega_p$  为等离子体频率;  $v_f$  为费米速率;  $l_{\infty}$  为自由电子平均自由程;  $A$  为接近于 1 的无量纲参数;  $L_{\text{eff}}$  为有效的自由电子平均自由程;  $i$  为虚数。对 Au 纳米球而言, 不同波长处  $\epsilon_{\text{bulk}}$  的数据来自公开发表的文献<sup>[29]</sup>,  $\hbar\omega_p = 9.03 \text{ eV}$ <sup>[30]</sup>,  $v_f = 1.40 \times 10^{15} \text{ nm/s}$ <sup>[31]</sup>,  $l_{\infty} = 42 \text{ nm}$ <sup>[32]</sup>,  $A = 1$ <sup>[28]</sup>,  $L_{\text{eff}} = R$ <sup>[28]</sup>。

### 3 结果与讨论

采用等高线相交法反演 Au 纳米球的复折射率, 定量分析复折射率取值范围的步长、颗粒尺寸以及测量误差对反演结果的影响, 并对该方法的反演精度、计算时间及占用内存情况进行统计。通过复折射率实部和虚部的相对误差分析反演方法的准确性和可靠性, 相对误差计算  $E_n, E_k$  可表示为

$$E_n = 100\% \times \left| \frac{n_i - n_o}{n_o} \right|, \quad E_k = 100\% \times \left| \frac{k_i - k_o}{k_o} \right|, \quad (6)$$

式中:  $E_n, E_k$  分别为复折射率实部和虚部的相对误差;  $n_i, n_o$  分别为复折射率实部的反演值和原始值;  $k_i, k_o$  分别为复折射率虚部的反演值和原始值。图 2 为等高线相交法反演的过程。在无测量误差情况下, 假设测试颗粒直径为 50 nm, 入射波长为 632.8 nm, 通过修正模型计算得到颗粒复折射率原始值并取合适的范围 ( $n \in [n_o - \Delta n, n_o + \Delta n]$ ;  $k \in [k_o - \Delta k, k_o + \Delta k]$ ;  $\Delta n = \Delta k = 0.2$ ) 和步长为 0.001, 利用 Mie 散射理论计算出给定复折射率范围内的散射效率  $Q_{\text{sca}}$  和吸收效率  $Q_{\text{abs}}$ , 如图 2(a)、图 2(b) 所示。然后利用复折射率原始值对应的  $Q_{\text{sca}} = 0.01845$  和  $Q_{\text{abs}} = 0.04921$  画出等高线, 将这 2 条等高线投影到  $n-k$  平面, 并找到交点, 如图 2(c) 所示。

在实际运算中, 当仅指定  $Q_{\text{sca}}, Q_{\text{abs}}$ , 其结果可能会存在多个反演的有效解, 如图 3 所示。为解决此问题, 加入独立于  $Q_{\text{sca}}, Q_{\text{abs}}$  之外的  $Q_{\text{back}}$  是获得唯一有效解的方法。选取本节中相同的条件, 通过 Mie 理论计算出该条件下的后向散射效率  $Q_{\text{back}}$ , 紧接着画出  $Q_{\text{back}}$  的曲

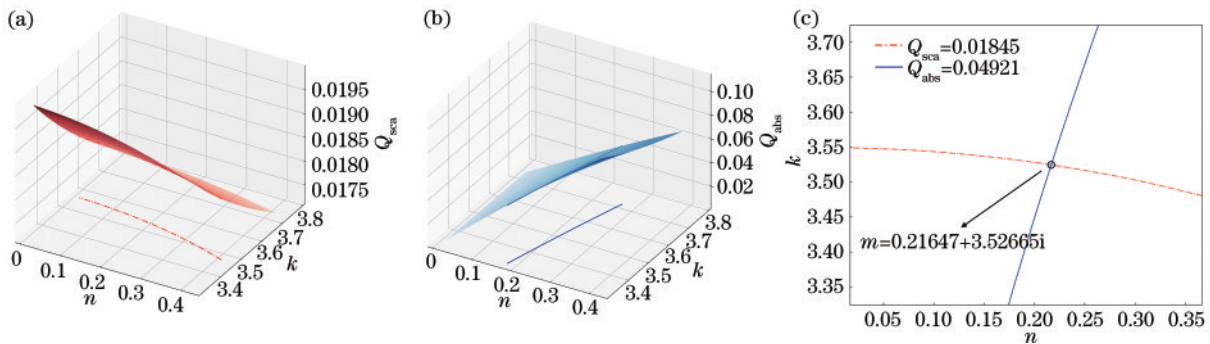


图 2 利用等高线相交法反演直径为 50 nm 的 Au 纳米颗粒在波长为 632.8 nm 处的复折射率。(a) 散射效率; (b) 吸收效率; (c) 散射效率和吸收效率等高线在  $n-k$  平面上的投影

Fig. 2 Complex refractive index of Au nanoparticles with a diameter of 50 nm at a wavelength of 632.8 nm. (a) Scattering efficiency; (b) absorption efficiency; (c) scattering efficiency and absorption efficiency isometric projection on the  $n-k$  plane are inverted by the contour intersection method

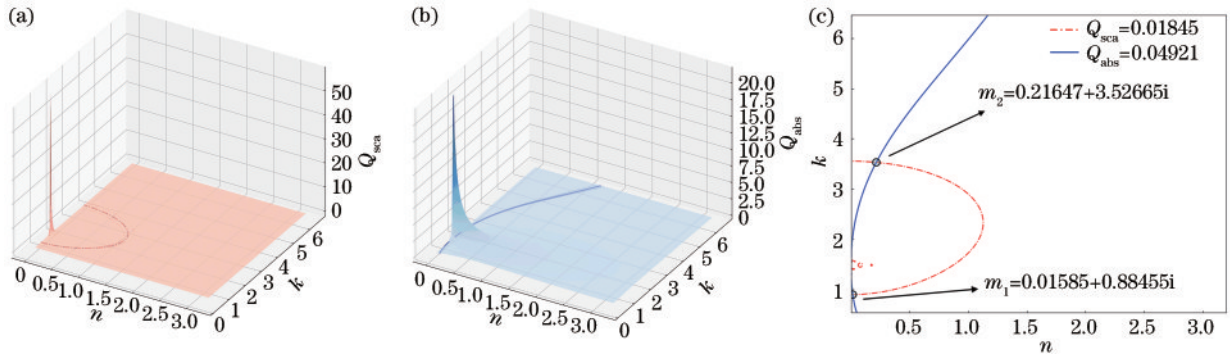


图 3 利用等高线相交法反演直径为 50 nm 的 Au 纳米颗粒在波长为 632.8 nm 处的复折射率。(a) 散射效率；(b) 吸收效率；(c) 散射效率和吸收效率等高线在  $n-k$  平面上的投影

Fig. 3 Complex refractive index of Au nanoparticles with a diameter of 50 nm at a wavelength of 632.8 nm. (a) Scattering efficiency; (b) absorption efficiency; (c) scattering efficiency and absorption efficiency isometric projection on the  $n-k$  plane are inverted by the contour intersection method

面轮廓并确定  $Q_{back}=0.00226$  相对应的等高线,如图 4(a)所示,最后识别已计算出  $Q_{sca}$ 、 $Q_{abs}$ 、 $Q_{back}$  的等高

线并将其投影到  $n-k$  平面,结果表示加入  $Q_{back}$  可以约束得到唯一解,如图 4(b)所示。

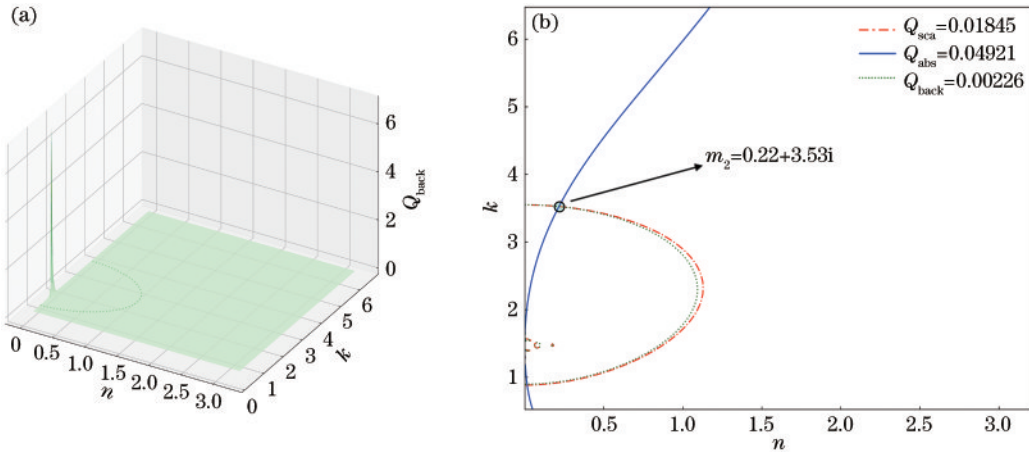


图 4 利用等高线相交法反演直径为 50 nm 的 Au 纳米颗粒在波长 632.8 nm 处的复折射率。(a) 后向散射效率；(b) 等高线在  $n-k$  平面的投影

Fig. 4 Complex refractive index of Au nanoparticles with a diameter of 50 nm at 632.8 nm. (a) Backscattering efficiency; (b) projection of contour lines in the  $n-k$  plane

采用波长为 632.8 nm 的可见光照射直径为 50 nm 的 Au 纳米颗粒,利用等高线相交法反演的复折射率如表 1 所示。表 1 中给出复折射率实部和虚部的原始值、

反演复折射率的值及其相对误差。由表 1 可知,在此条件下,等高线相交法有着理想的反演结果。

表 1 等高线相交法的反演结果

Table 1 Inversion of the contour intersection method and the iterative method

Method	$n_o$	$k_o$	$n_i$	$k_i$	$E_n / \%$	$E_k / \%$
Contour intersection method	0.21667	3.52451	0.22	3.53	0.15	0.16

表 2 给出步长为 0.001 和 0.01、直径为 50 nm、300~1000 nm 波段内等高线相交法反演所耗时间的均值、占用内存和中央处理器(CPU)占比的均值。计算所用设备名称为 Redmi G,规格参数为 Intel(R) Core(TM) i5-10200H CPU @ 2.40 GHz、64 位操作系统。由表 2 可知,随着步长从 0.001 增加到 0.01,等高线相交法反演所耗时间大幅缩短且处理数据数量在急

剧减小,步长越小等高线相交法占用内存就越大。这意味着步长越大计算时间就越短,但步长的变化是否会对反演结果的准确性产生影响,需要进一步讨论。

### 3.1 步长对反演结果的影响

为了分析复折射率取值步长对球形 Au 纳米颗粒复折射率反演的影响,利用等高线相交法,假定入波长为 300~1000 nm 波段,步长的取值分别为 0.001、

表 2 等高线相交法反演所用时间、占用内存和 CPU 占比

Table 2 Contour intersection method the time taken, memory occupation and CPU ratio

Step size	Calculate quantity	Time /s	Used internal memory /GB	CPU usage /%
0.001	1750	16395.53	0.5069	11.60
0.01	350	123.60	0.3343	11.54

0.005、0.01,  $\Delta n$  与  $\Delta k$  同取 0.2, 颗粒直径为 50 nm。实际测量中  $Q_{sca}$ 、 $Q_{abs}$  的测量误差无法避免, 对不同波长下的  $Q_{sca}$ 、 $Q_{abs}$  加上  $\pm 1\%$  的测量误差 (用  $f_{err}$  表示测量误差, 用  $f_{step}$  表示步长)。

等高线相交法反演结果如图 5 所示。图 5(a)、图 5(c) 为复折射率实部和虚部的反演结果, 可以看出复折射率实部随波长的增加而减小, 在波长为 700 nm 后趋于稳定。图 5(a)、图 5(c) 的图例为 600~700 nm 波段的反演结果, 可以看出不同步长的反演结果在初始值上下波动。图 5(b) 为复折射率实部反演相对误差

差, 可以看出复折射率实部  $n$  的相对误差随波长的增加呈先增加后减小的趋势且在 700 nm 后相对误差到达峰值, 随着步长的增加其相对误差呈递增的现象。图 5(c) 为复折射率虚部的反演结果, 可以看出复折射率虚部随波长的增加而增加, 在波长为 300~500 nm 时较为稳定, 500 nm 后随波长的增加而大幅增加。图 5(b) 为复折射率虚部反演相对误差, 可以看出复折射率实部  $n$  的相对误差随波长的增加呈先增加后减小的趋势且在 700~800 nm 范围内相对误差值到达峰值位置。随着步长的增加其误差呈递增现象。

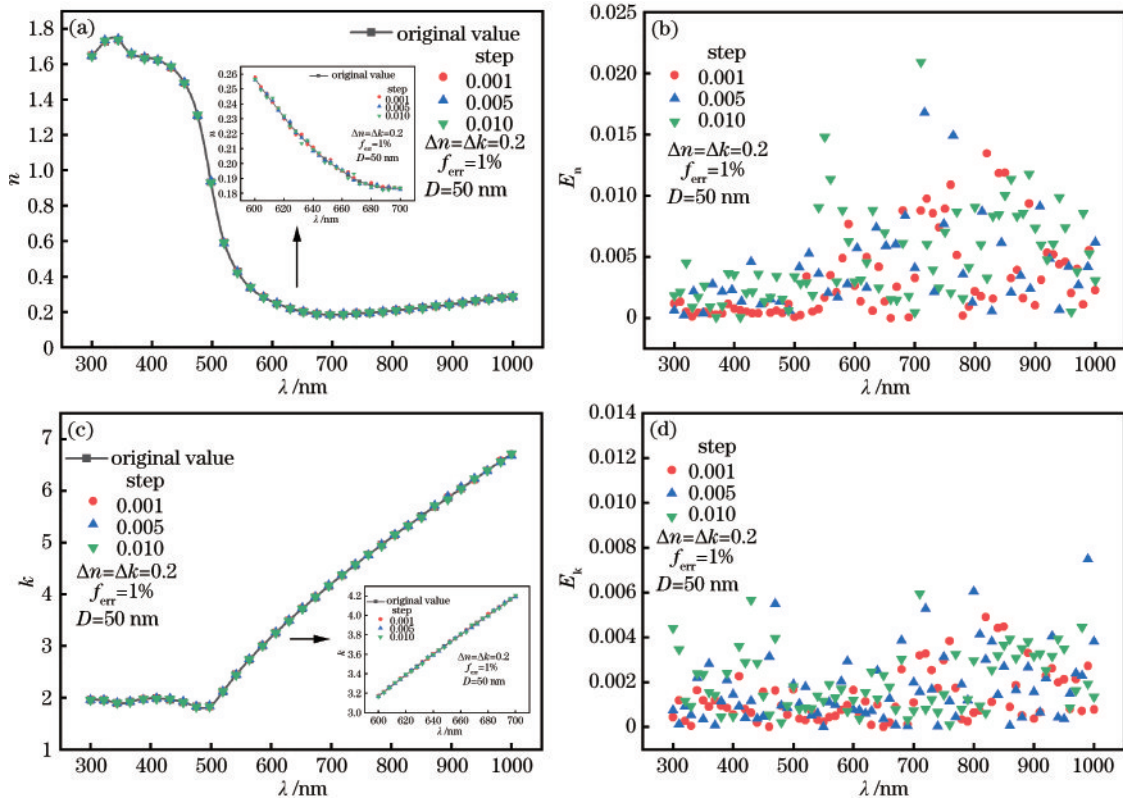


图 5 等高线相交法反演时步长对反演折射率实部 ( $n$ ) 和虚部 ( $k$ ) 的影响。(a) 折射率实部的反演结果; (b) 折射率实部反演结果的相对误差; (c) 折射率虚部的反演结果; (d) 折射率虚部反演结果的相对误差

Fig. 5 Effect of the step length on the real ( $n$ ) and imaginary ( $k$ ) of the refractive index of inversion. (a) Inversion result of the real part of the refractive index; (b) relative error of the real part of the refractive index inversion result; (c) inversion result of the imaginary part of the refractive index; (d) relative error of the inversion result of the imaginary part of the refractive index

为了更加直观地比较步长对反演结果和反演精度的影响, 与传统的迭代法进行比较。对比 2 种方法反演结果相对误差的均值并计算其误差范围 (误差范围根据其最大值与最小值的差值并求其均值), 如图 6 所示。由图 6(a) 可知, 对复折射率实部而言, 迭代法的最佳反演步长为 0.010, 等高线相交法的最佳反演步长为 0.001。对复折射率虚部而言, 迭代法的最佳反

演步长为 0.010, 等高线相交法的最佳反演步长为 0.001。总体来看, 在 0.001~0.010 步长范围内, 迭代法反演结果相对误差均值大于等高线相交法反演结果相对误差均值, 说明等高线相交法的反演精度要优于传统的迭代法。

### 3.2 尺寸对反演结果的影响

考虑 Au 纳米颗粒的尺寸对复折射率的影响。选

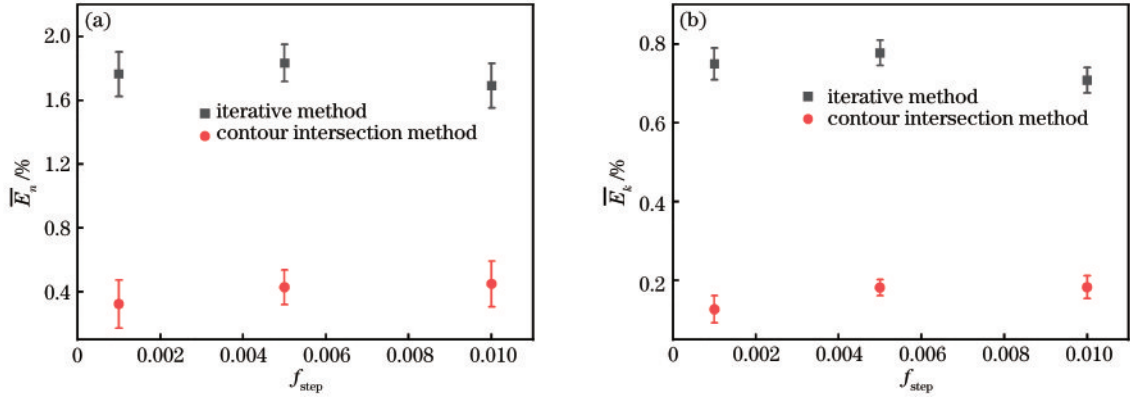


图 6 等高线相交法和迭代法反演结果随折射率范围取值步长变化的平均相对误差。(a)折射率实部反演结果的平均相对误差；(b)折射率虚部反演结果的平均相对误差

Fig. 6 Average relative error of the results of the contour intersection method and the iterative method changes with the refractive index range value step. (a) Average relative error of the real inversion result of the refractive index; (b) average relative error of the imaginary inversion result of the refractive index

取最小步长为 0.001, 测量误差为 1%, 波段范围为 300~1000 nm, 颗粒的尺寸取 10、30、50、70、90 nm。

用等高线相交法对其复折射率进行反演, 结果如图 7 所示。

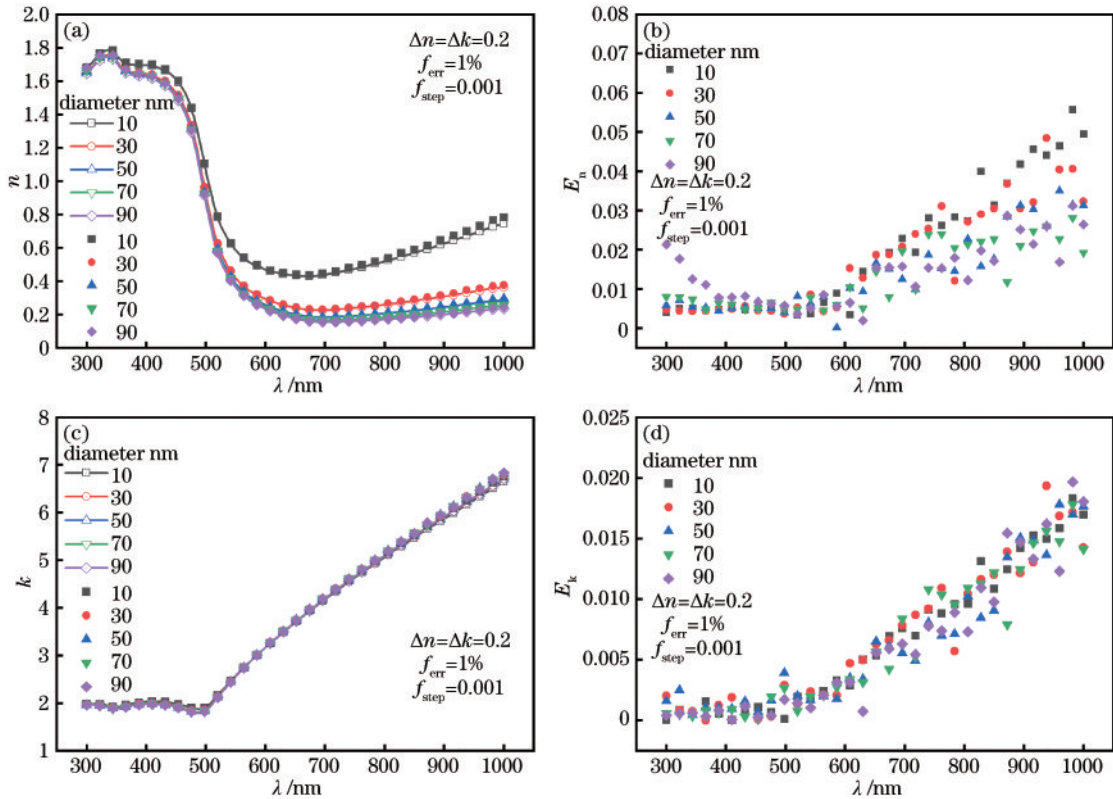


图 7 等高线相交法反演时尺寸对反演折射率实部( $n$ )和虚部( $k$ )的影响。(a)折射率实部的反演结果;(b)折射率实部反演结果的相对误差;(c)折射率虚部的反演结果;(d)折射率虚部反演结果的相对误差

Fig. 7 Effect of size on the real ( $n$ ) and imaginary ( $k$ ) of the refractive index when inverted by the contour intersection method. (a) Inversion result of the real part of the refractive index; (b) the relative error of the real part of the refractive index inversion result; (c) inversion result of the imaginary part of the refractive index; (d) relative error of the inversion result of the imaginary part of the refractive index

等高线相交法反演结果如图 7 所示。由图 7(a)可知,复折射率实部随波长的增加而减小且随颗粒尺寸的增加而减小,在波长为 700 nm 后趋于稳定。图 7(b)为复折射率实部反演相对误差,可以看出复折射率实

部的相对误差随波长的增加而逐渐增加,其中复折射率实部的相对误差在 400~500 nm 波段几乎没有变化,而在波长为 550 nm 后逐渐增加且随着尺寸的增加其相对误差呈逐渐减小的趋势。其原因为颗粒  $Q_{scat}$  随

尺寸的增加而增加,测量误差对其的影响越来越小,所以相对误差变小。由图 7(c)可知,复折射率虚部随波长的增加而增加,波长范围为 300~500 nm 时较为稳定,500 nm 后随波长的增加而大幅增加且曲线几乎保持不变,说明颗粒尺寸对复折射率实部影响较大,但对复折射率虚部影响较小。图 7(d)为复折射率虚部反演相对误差,但复折射率实部相对误差随着颗粒尺寸的增加而减小。其中,复折射率虚部的相对误差在 300~500 nm 波段几乎没有变化,而在波长为 600 nm 后逐渐增加。其原因为颗粒  $Q_{\text{abs}}$  受尺寸的影响,当  $Q_{\text{abs}}$  较大时测量误差对其的影响越小,反之  $Q_{\text{abs}}$  较小测量误差对其的影响越大。由于波长为 600 nm 后 Au 纳米

颗粒的  $Q_{\text{abs}}$  较小且逐渐减小,所以相对误差逐渐变大。

为了进一步探究颗粒尺寸的变化对等高线相交法反演精度的影响。在所选尺寸范围内,对等高线相交法与迭代法进行比较,由图 8(a)可知,对折射率实部而言,迭代法的最佳反演尺寸为 90 nm,等高线相交法的最佳反演步长为 70 nm。由图 8(b)可知,对折射率虚部而言,迭代法的最佳反演尺寸为 10 nm,等高线相交法的最佳反演尺寸为 90 nm。总体来看,在 10~90 nm 尺寸范围内,迭代法反演结果相对误差均值大于等高线相交法反演结果相对误差均值,说明在此范围内,相同条件下等高线相交法的反演精度要优于传统的迭代法。

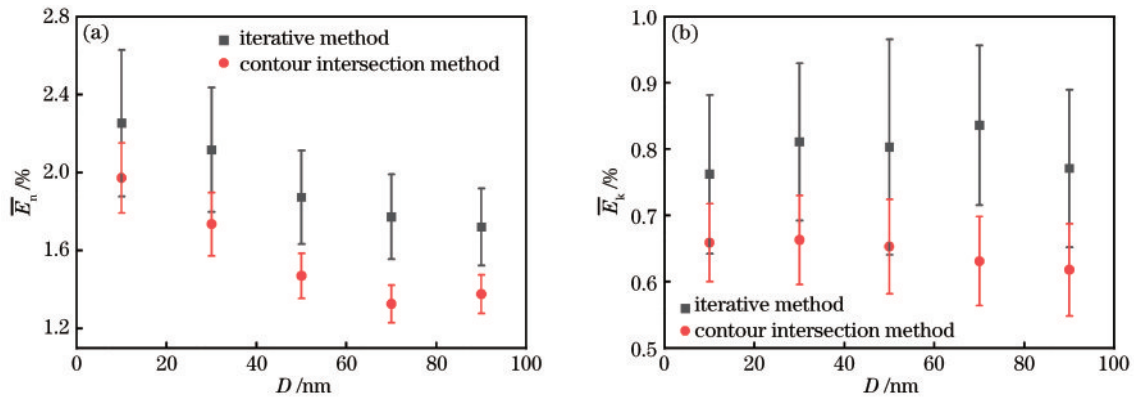


图 8 等高线相交法和迭代法反演结果随颗粒尺寸变化的平均相对误差。(a)折射率实部反演结果的平均相对误差;(b)折射率虚部反演结果的平均相对误差

Fig. 8 Average relative error of the results of the contour intersection method and the iterative method as a function of particle size. (a) Average relative error of the real inversion result of the refractive index; (b) average relative error of the imaginary inversion result of the refractive index

### 3.3 测量误差对反演结果的影响

实际测量过程中,不可避免地会引入误差,如测量误差、计算误差等。通过数值模拟,可以模拟出误差对反演结果的影响。选取颗粒在直径为 70 nm、步长为 0.001、波段为 300~1000 nm,通过迭代法和等高线相交法对测量误差为 0%、1%、5%、10% 的 Au 纳米颗粒的复折射率进行反演并分析其相对误差。

等高线相交法反演结果如图 9 所示,图 9(a)为复折射率实部和虚部的反演结果。由图 9(a)可知,复折射率实部随波长的增加而减小,在波长为 700 nm 后趋于稳定且随测量误差的增加而发生偏移。图 9(b)为复折射率实部反演相对误差,当测量误差大于 5% 时反演结果的准确性无法保证,当测量误差小于 5% 时,复折射率实部的相对误差在 8% 以下。由图 9(c)可知,复折射率虚部随波长的增加而增加且随测量误差的增加而发生偏移。图 9(d)为复折射率虚部反演相对误差,当测量误差小于 5% 时,复折射率实部的相对误差在 4% 以下。

对比原始值与不同测量误差的等高线相交法和传

统迭代法的反演结果,由图 10(a)可知,对复折射率实部而言,当测量误差小于 5% 时,等高线相交法的反演结果相对误差均值小于迭代法的反演结果相对误差均值。但当测量误差大于 5% 时,该情况会发生反转。由图 10(b)可知,对复折射率虚部而言,也有类似于实部的反演情况。其原因为随着测量误差的增加等高线相交法在  $n-k$  平面上的交点数量会大幅增加,导致反演结果的误差也快速增加。而迭代法在一定范围内筛选满足输出条件的解,测量误差的增加只对开始的范围选取有影响,对实际筛选过程无影响。因此测量误差对迭代法的影响要小于等高线相交法。

综上所述,在测量误差小于 5% 时,传统迭代法反演结果相对误差均值大于等高线相交法反演结果相对误差均值,说明在此范围内,相同条件下等高线相交法的反演精度要优于迭代法。而在测量误差大于 5% 且小于 10% 时,迭代法反演结果相对误差均值小于等高线相交法反演结果相对误差均值,说明在此范围内,相同条件下迭代法的反演精度要优于等高线相交法。

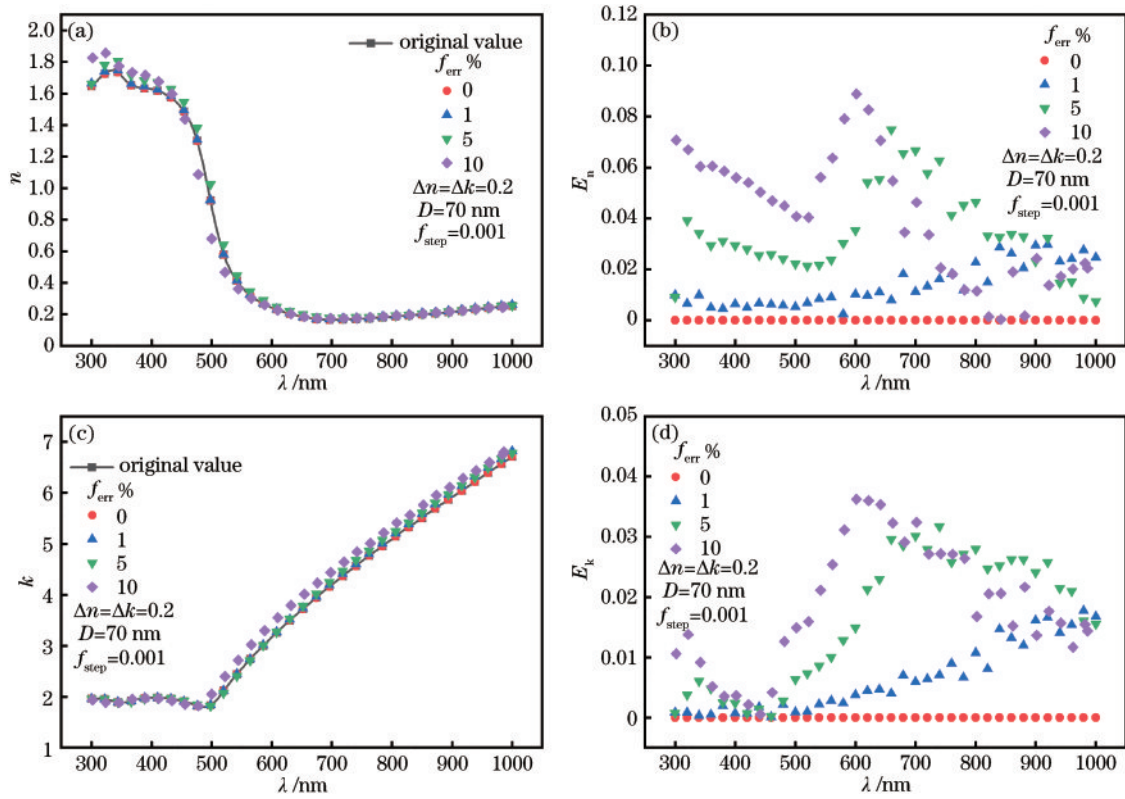


图 9 等高线相交法反演时测量误差对反演折射率的影响。(a) 折射率实部的反演结果; (b) 折射率实部反演结果的相对误差; (c) 折射率虚部的反演结果; (d) 折射率虚部反演结果的相对误差

Fig. 9 Effect of measurement error on the refractive index of inversion during conformal intersection method inversion. (a) Inversion result of the real part of the refractive index; (b) relative error of the inversion result of the real part of the refractive index; (c) inversion result of the imaginary part of the refractive index; (d) relative error of the inversion result of the imaginary part of the refractive index

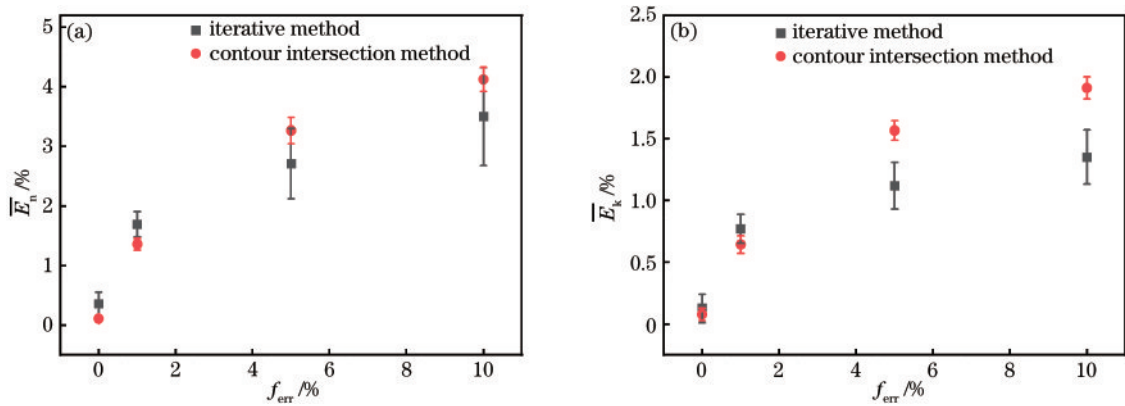


图 10 等高线相交法和迭代法反演结果随测量误差变化的平均相对误差。(a) 折射率实部反演结果的平均相对误差; (b) 折射率虚部反演结果的平均相对误差

Fig. 10 Average relative error of the results of the contour intersection method and the iterative method as a result of the measurement error. (a) Average relative error of real inversion result of the refractive index; (b) average relative error of the imaginary inversion result of the refractive index

## 4 结 论

利用 Mie 散射理论和介电函数尺寸修正模型定量研究了光吸收和散射对 Au 纳米球的复折射率反演的可行性。根据光散射和吸收与复折射率相对应的关系,利用等高线相交法对 Au 纳米球的复折射率进行反

演,当等高线相交法存在多个有效解时确定唯一解的约束方式并与传统的迭代法进行对比。在反演过程中,通过折射率取值范围的步长、颗粒尺寸、测量误差等因素对反演结果的影响进行定量分析。最后,通过等高线相交法反演 Au 纳米颗粒的复折射率与原始值进行对比分析,再进一步与传统迭代法的反演精度进



行对比分析,得出等高线相交法反演结果优于迭代法反演结果,且测量误差小于5%时,相同条件下等高线相交法的反演精度要优于迭代法。总体来看,利用等高线相交法反演 Au 纳米颗粒的复折射率可以得到理想结果。所提方法在 Au 纳米颗粒的折射率反演方面取得了初步的成果,后续将研究 Au-Ag 合金纳米颗粒复折射率的反演问题。

### 参 考 文 献

- [1] Mulvaney P. Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles[J]. *Langmuir*, 1996, 12(3): 788-800.
- [2] Wang J P, Sun J Y, Hu W, et al. A porous Au@Rh bimetallic core-shell nanostructure as an H<sub>2</sub> O<sub>2</sub>-driven oxygenator to alleviate tumor hypoxia for simultaneous bimodal imaging and enhanced photodynamic therapy[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(22): 2001862.
- [3] 夏伊丁·亚库普, 帕尔哈提江·吐尔孙. 旋转对称金纳米颗粒在生物成像中的优化[J]. *光学学报*, 2021, 41(23): 2329001.  
Yakup X, Tuersun P. Rotation-symmetrical gold nanoparticles optimized for biological imaging[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(23): 2329001.
- [4] Pakravan A, Salehi R, Mahkam M. Comparison study on the effect of gold nanoparticles shape in the forms of star, hallow, cage, rods, and Si-Au and Fe-Au core-shell on photothermal cancer treatment[J]. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 2021, 33: 102144.
- [5] 张倩倩, 陈斌, 邢林庄. SiO<sub>2</sub>@Au 核壳结构纳米颗粒光热性质的有限元分析[J]. *中国激光*, 2021, 48(9): 0907001.  
Zhang Q Q, Chen B, Xing L Z. Finite element analysis of photothermal properties of SiO<sub>2</sub>@Au core-shell nanoparticle[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(9): 0907001.
- [6] Li J F, Huang Y F, Ding Y, et al. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Nature*, 2010, 464(7287): 392-395.
- [7] 荣升, 刘洪双, 钟莹, 等. 基于光力捕获金纳米立方体的拉曼光谱增强[J]. *光学学报*, 2021, 41(17): 1730003.  
Rong S, Liu H S, Zhong Y, et al. Enhancement of Raman spectra based on optical trapping of gold nanocubes[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(17): 1730003.
- [8] Fathi F, Rashidi M R, Omidi Y. Ultra-sensitive detection by metal nanoparticles-mediated enhanced SPR biosensors[J]. *Talanta*, 2019, 192: 118-127.
- [9] 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.
- [10] Bian P P, Yuan J, Han H L, et al. A seedless, surfactant-free synthesis of gold nanospheres, nanosheets, and nanostars based on functionalized tryptophan[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 16(7): 7503-7508.
- [11] 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.
- [12] Gobin A M, Lee M H, Halas N J, et al. Near-infrared resonant nanoshells for combined optical imaging and photothermal cancer therapy[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(7): 1929-1934.
- [13] Lakshmanan S B, Zou X J, Hossu M, et al. Local field enhanced Au/CuS nanocomposites as efficient photothermal transducer agents for cancer treatment[J]. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2012, 8(6): 883-890.
- [14] Zhao D P, Yin Y, Zhang M, et al. The optical properties of aerosols at the summit of mount Tai in may and June and the retrieval of the complex refractive index [J]. *Atmosphere*, 2020, 11(6): 655.
- [15] Yakubovsky D I, Arsenin A V, Stebunov Y V, et al. Optical constants and structural properties of thin gold films[J]. *Optics Express*, 2017, 25(21): 25574-25587.
- [16] Korn G, LeGarrec B, Rus B. ELI Extreme Light Infrastructure science and technology with ultra-intense lasers[C]//2013 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), June 9-14, 2013, San Jose, CA, USA. New York: IEEE Press, 2013.
- [17] 刘晓东, 戴景民. Mie 散射理论测量量子系复折射率的透射方法[J]. *红外与激光工程*, 2009, 38(5): 820-824.  
Liu X D, Dai J M. Measurement of the complex refractive index of particles based on Mie theory and transmission method[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2009, 38(5): 820-824.
- [18] Sumlin B J, Heinson W R, Chakrabarty R K. Retrieving the aerosol complex refractive index using PyMieScatt: a Mie computational package with visualization capabilities [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2018, 205: 127-134.
- [19] Mie G. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen[J]. *Annalen Der Physik*, 1908, 330(3): 377-445.
- [20] Bohren C F, Huffman D R. Absorption and scattering of light by small particles[M]. New York: Wiley, 1983.
- [21] Hulst H C V D. Light scattering by small particles[M]. New York: Wiley, 1957.
- [22] Kerker M. The scattering of light, and other electromagnetic radiation[M]. New York: Academic Press, 1969.
- [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] Kreibig U, Fragstein C V. The limitation of electron mean free path in small silver particles[J]. *Zeitschrift für Physik*, 1969, 224(4): 307-323.
- [25] Genzel L, Martin T P, Kreibig U. Dielectric function and plasma resonances of small metal particles[J]. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 1975, 21(4): 339-346.
- [26] Genzel L, Kreibig U. Dielectric function and infrared absorption of small metal particles[J]. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 1980, 37(2): 93-101.

- [27] Hövel H, Fritz S, Hilger A, et al. Width of cluster plasmon resonances: bulk dielectric functions and chemical interface damping[J]. *Physical Review B*, 1993, 48(24): 18178-18188.
- [28] Kreibig U, Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters*[M]. Heidelberg: Springer, 1995.
- [29] Goedecke G H, O'Brien S G. Scattering by irregular inhomogeneous particles via the digitized Green's function algorithm[J]. *Applied Optics*, 1988, 27(12): 2431-2438.
- [30] Hage J I, Greenberg J M. A model for the optical properties of porous grains[J]. *The Astrophysical Journal Letters*, 1990, 361: 251-259.
- [31] Dungey C E, Bohren C F. Light scattering by nonspherical particles: a refinement to the coupled-dipole method[J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 1991, 8(1): 81-87.
- [32] Njoki P N, Lim I I S, Mott D, et al. Size correlation of optical and spectroscopic properties for gold nanoparticles [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(40): 14664-14669.