

# 银包覆 PMMA 纳米核壳颗粒的局域表面 等离激元共振行为的模拟计算

李 强<sup>1,2,3</sup> 王连洲<sup>1,2,4</sup> 逯高清<sup>1,2,4</sup> 黄 烧<sup>1,2</sup> 朱贤方<sup>1,2,4,5\*</sup>

<sup>1</sup> 厦门大学物理系, 福建 厦门 361005

<sup>2</sup> 厦门大学中国-澳大利亚功能纳米材料联合实验室, 福建 厦门 361005

<sup>3</sup> 新疆大学物理科学与技术学院, 新疆 乌鲁木齐 830046

<sup>4</sup> ARC Centre of Excellence for Functional Nanomaterials, University of Queensland, St Lucia, Brisbane, Qld 4072, Australia

<sup>5</sup> 中国科学院固体物理研究所, 安徽 合肥 230031

**摘要** 应用米氏理论,对银膜包覆 PMMA 纳米核壳结构的局域表面等离激元共振行为进行了模拟计算,研究了颗粒尺寸、核壳比等参数对纳米核壳结构局域表面等离激元共振消光光谱的影响;同时将其与实心银纳米球的局域表面等离激元共振光谱行为进行了比较。结果表明,相对于实心银纳米球,银膜包覆 PMMA 纳米核壳结构的共振峰位更加红移,且共振峰的宽度更窄。这些性能上的提高,是由于纳米 PMMA 介质核的存在减弱了电子云振荡过程中的滞后效应,利于化学生物传感器方面的应用。

**关键词** 局域表面等离激元共振;米氏理论;模拟计算;银包覆 PMMA 纳米核壳颗粒;Ag 纳米颗粒

中图分类号 O436.2 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.0726001

## Simulation on Localized Surface Plasmon Resonance Behaviors of Nanosized PMMA/Ag Core-Shell Structure

Li Qiang<sup>1,2,3</sup> Wang Lianzhou<sup>1,2,4</sup> Lu Gaoqing<sup>1,2,4</sup> Huang Yao<sup>1,2</sup> Zhu Xianfang<sup>1,2,4,5</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China

<sup>2</sup> China-Australia Joint Laboratory for Functional Nanomaterials, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China

<sup>3</sup> School of Physics Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang 830046, China

<sup>4</sup> ARC Centre of Excellence for Functional Nanomaterials, University of Queensland, St. Lucia, Brisbane, Qld 4072, Australia

<sup>5</sup> Institute of Solid Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

**Abstract** Localized surface plasmon resonance (LSPR) spectrum behaviors of PMMA/Ag core-shell nanoparticles are extensively and systematically simulated by a calculation method based on Mie theory. Through the simulation calculation, the dependence of the LSPR behaviors of the core-shell nanoparticle on nanoparticle size, ratio of the radius of PMMA core to the thickness of Ag shell, and some other factors is studied. Furthermore, LSPR behaviors of Ag nanoparticles are simulated as well for comparison. The simulation results show that the nanosized PMMA dielectric core can weaken the retardation effects in the process of free electron resonance in the Ag nanoshell. Thus, compared with the LSPR of Ag nanoparticles, the position of the LSPR peak of the PMMA/Ag core-shell nanoparticles has an even more obvious red shift and the width of the LSPR becomes even narrower. Such simulation results indicate that the core-shell nanoparticles would have more advantages over Ag nanoparticles for potential applications of future chemical and biological nanosensors.

**Key words** localized surface plasmon resonance; Mie theory; simulation; PMMA/Ag core-shell nanoparticle; Ag nanoparticle

**OCIS codes** 260.5740; 240.6680; 280.1415; 260.3910

收稿日期: 2010-09-21; 收到修改稿日期: 2011-02-24

基金项目: 国家科技计划国际科技合作与交流专项(2008DFA51230)、国家 973 计划(2007CB936603)和国家自然科学基金(11074207, 50861007)资助课题。

作者简介: 李 强(1971—),男,博士,教授,主要从事块体纳米合金及块体非晶态合金等方面的研究。E-mail: qli@xju.edu.cn

\* 通信联系人。E-mail: zhux@xmu.edu.cn

# 1 引言

当贵金属(主要指 Au, Ag, Cu)纳米粒子被入射光照射时,其核外电子云在电磁场的激励下将发生振荡,产生局域表面等离激元(LSP),从而激发电磁场,对入射光进行散射(当然也存在粒子对入射光的吸收)。当入射光频率处于某一特定值时,将会出现局域表面等离激元共振(LSPR)现象。颗粒的LSPR共振频率的峰位和强度对颗粒的材料(即颗粒材料的介电性质)、颗粒的尺寸、颗粒的形状、颗粒的分布以及周围环境的介电性质等参数非常敏感。根据贵金属纳米颗粒LSPR的这一特性,可以将其用于化学生物传感器。将贵金属纳米颗粒放入检测环境,其表面将吸附待检测物质,这将改变纳米颗粒表面周围介质的介电性质,从而使其LSPR的共振峰位及谱线形状发生变化。通过分析这些变化,可以实现对待检测物的检测。由于具有巨大的应用前景和商业价值,目前这一领域已经成为研究的热点<sup>[1~3]</sup>。

为使贵金属颗粒展现出明锐的LSPR效应,其尺寸要求限制在几百纳米以下。为了有好的性能,通常尺寸要求在几十纳米到100多纳米的范围。已有许多关于这种金属纳米颗粒的制备方法的报道,这些方法包括化学制备法、电子束光刻法和球印刷技术等<sup>[1]</sup>。实验结果表明,制备的纳米金属颗粒展现了优异的LSPR行为,显示了作为优秀的化学生物传感器的前景。最近,贵金属包覆介质球的纳米核壳结构成为这个领域内的一个新热点。Au包覆Au<sub>2</sub>S的纳米核壳结构已经被制备和研究,结果显示贵金属包覆介质球的纳米核壳结构与相应的贵金属纳米颗粒相比,在作为化学生物传感器方面具有更加优越的性能<sup>[4]</sup>:1)共振峰位红移,更加靠近“生物检测窗口”(考虑到生物材料的吸收特性,检测光波长最好处于700~1100 nm,此波长范围称为“生物检测窗口”<sup>[5]</sup>);2)对于同一种检测物,产生的红移更大;3)共振峰的半峰全宽更窄。因此,金属包覆介质球的纳米核壳结构有望成为性能优异的化学生物传感器。

此前的研究<sup>[6]</sup>对Au和Ag包覆介质球的LSPR光谱行为进行了模拟计算,得到了一些有价值的结果。目前在实验中采用两步法成功合成了Ag包覆PMMA介质球的纳米核壳结构<sup>[7]</sup>。为了配合后续的LSPR效应实验研究,本文针对Ag包覆PMMA介质球的纳米核壳结构,对其LSPR行为进行了更详细的模拟计算,讨论颗粒尺寸、核壳比等参数对该核壳结构LSPR行为的影响。同时将

其同实心银纳米球的LSPR行为进行比较,以便了解银纳米核壳结构同实心银纳米球在作为化学生物传感器性能上的差别。

## 2 计算机模拟结果及讨论

### 2.1 理论模型

当入射光照射到金属球时,在入射光周期电磁场的作用下,金属中的电子云将发生振荡,对入射光进行散射。介质球对入射光的散射过程,可以用米氏理论<sup>[8,9]</sup>进行精确的计算。为了获得精确解,在米氏理论的推导中,假设介质球是理想的球体,并且忽略了介质球之间的相互作用。尽管存在这些假设,但实验中的纳米颗粒可以近似看成球形;同时控制测试样品的浓度,可以忽略纳米颗粒间的相互作用。根据米氏理论,理想介质球的散射系数 $Q_{sca}$ ,消光系数 $Q_{ext}$ 以及吸收系数 $Q_{abs}$ 可表示为<sup>[8,9]</sup>

$$\begin{cases} Q_{sca} = \frac{\sigma_{sca}}{\pi R^2} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2), \\ Q_{ext} = \frac{\sigma_{ext}}{\pi R^2} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n), \\ Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{sca}, \end{cases} \quad (1)$$

式中 $x = 2\pi R/\lambda$ ,  $R$ 是介质球的半径, $\lambda$ 是入射光的波长; $\sigma_{sca}$ ,  $\sigma_{ext}$ 和 $\sigma_{abs}$ 分别表示散射截面、消光截面和吸收截面; $a_n$ 和 $b_n$ 为米氏系数,对于非磁性介质有如下形式:

$$\begin{cases} a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi'_n(mx)\psi_n(x)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \psi'_n(mx)\xi_n(x)}, \\ b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi'_n(mx)\psi_n(x)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\psi'_n(mx)\xi_n(x)}, \end{cases} \quad (2)$$

式中 $m = n/n_m$ ,  $n$ 和 $n_m$ 分别为介质球和周围介质的折射系数; $\psi'_n(x)$ 表示对 $\psi_n(x)$ 函数求导; $\psi_n(x)$ 和 $\xi_n(x)$ 是Riccati-Bessel函数,分别定义为

$$\begin{cases} \psi_n(x) = x \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{n+1/2}(x), \\ \xi_n(x) = x \left[ \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{n+1/2}(x) + i \sqrt{\frac{\pi}{2x}} N_{n+1/2}(x) \right], \end{cases}$$

这里 $J_{n+1/2}(x)$ 和 $N_{n+1/2}(x)$ 分别为贝塞尔函数和诺依曼函数。

从米氏理论获得的公式可以看到,散射(消光)系数被表示为无穷项级数的和,其中 $n=1$ 表示电偶极激发, $n=2$ 表示电四极激发等。为了对米氏理论进行编程计算,Bohren等<sup>[8]</sup>建议,为了获得足够精度,米氏多项式中需要计及的项数可取为

$$n = x + 4x^{1/3} + 2. \quad (3)$$

对于具有多壳层核壳结构的球体,更加复杂的边界条件将被引入到米氏理论的推导中,最终获得一个复杂的递推公式<sup>[8]</sup>。由于本文只讨论具有一个壳层

的核壳结构的球体,仍依照(1)式关于理想介质球的散射系数  $Q_{\text{scat}}$ 、消光系数  $Q_{\text{ext}}$  及吸收系数  $Q_{\text{abs}}$  的米氏理论计算公式,其中米氏系数  $a_n$  和  $b_n$  被替换为<sup>[8]</sup>

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{\psi_n(y)[\psi'_n(m_2 y) - A_n \chi'_n(m_2 y)] - m_2 \psi'_n(y)[\psi_n(m_2 y) - A_n \chi_n(m_2 y)]}{\xi_n(y)[\psi'_n(m_2 y) - A_n \chi'_n(m_2 y)] - m_2 \xi'_n(y)[\psi_n(m_2 y) - A_n \chi_n(m_2 y)]}, \\ b_n &= \frac{m_2 \psi_n(y)[\psi'_n(m_2 y) - B_n \chi'_n(m_2 y)] - \psi'_n(y)[\psi_n(m_2 y) - B_n \chi_n(m_2 y)]}{m_2 \xi_n(y)[\psi'_n(m_2 y) - B_n \chi'_n(m_2 y)] - \xi'_n(y)[\psi_n(m_2 y) - B_n \chi_n(m_2 y)]}, \\ A_n &= \frac{m_2 \psi_n(m_2 x) \psi'_n(m_1 x) - m_1 \psi'_n(m_2 x) \psi_n(m_1 x)}{m_2 \chi_n(m_2 x) \psi'_n(m_1 x) - m_1 \chi'_n(m_2 x) \psi_n(m_1 x)}, \\ B_n &= \frac{m_2 \psi_n(m_1 x) \psi'_n(m_2 x) - m_1 \psi_n(m_2 x) \psi'_n(m_1 x)}{m_2 \chi_n(m_2 x) \psi_n(m_1 x) - m_1 \psi'_n(m_1 x) \chi_n(m_2 x)}. \end{aligned} \quad (4)$$

式中  $x = \frac{2\pi R_{\text{core}}}{\lambda}$ ,  $y = \frac{2\pi R_{\text{shell}}}{\lambda}$ ,  $R_{\text{core}}$  和  $R_{\text{shell}}$  分别为核的半径和壳的半径(即核壳结构的半径);  $m_1 = \frac{n_{\text{core}}}{n_m}$ ,  $m_2 = \frac{n_{\text{shell}}}{n_m}$ ,  $n_{\text{core}}$ ,  $n_{\text{shell}}$  和  $n_m$  分别为核、壳以及周围介质的折射系数。 $\chi_n(x)$  是 Riccati-Bessel 函数,定义为  $\chi_n(x) = -x \sqrt{\frac{\pi}{2x}} N_{n+1/2}(x)$ 。

Riccati-Bessel 函数已经得到很好的研究,获得了各种递推公式。利用这些递推关系,结合 Bohren 等<sup>[8]</sup>对截止项数的建议,基于上述米氏理论,通过修改相应的 Matlab 程序<sup>[10]</sup>实现了对实心金属球以及核壳结构的 LSPR 光谱行为的计算。

此外,根据米氏理论可以看到,除了尺寸因素,介质球的 LSPR 行为在很大程度上受到介质球材料介电性质的影响。当金属球的尺寸较大时,可以认为其介电函数与尺寸无关,即  $\epsilon = \epsilon(\omega)$ , 此时纳米金属球的介电函数可以用相应的块体金属的数据来表示;而当金属球的尺寸  $R \ll \lambda$ , 其介电函数将不仅与响应频率有关,还与它的尺寸有关,即  $\epsilon = \epsilon(\omega, R)$ 。但计算及实验结果表明<sup>[8]</sup>, 对于大部分材料,当其尺寸大于 10 nm 时,可以认为其介电函数与尺寸的关系不大。基于本文的计算范围,Ag 的折射系数采用文献<sup>[11]</sup>中报道的块体银的数据,PMMA 的介电常数取为 1.49<sup>[12]</sup>。

## 2.2 Ag 纳米颗粒 LSPR 谱计算结果

图 1 给出不同半径的 Ag 纳米颗粒在空气中的消光光谱(消光系数与入射光波长的关系)的模拟计算结果。由图中可以发现,在 Ag 纳米颗粒半径小于 50 nm 时,仅出现电偶极共振峰。随着半径的增加,高级别的共振峰开始出现。当  $R=80$  nm 时,电

四极共振峰出现;当  $R=100$  nm 时,电八极共振峰出现;而当  $R=120$  nm 时,电八极共振峰更加明显。而且随着半径的增加,高级别的共振峰越来越明显,而低级别共振峰的强度在下降并发生宽化。这主要是因为随着半径的增加,滞后效应<sup>[9]</sup>越来越严重,引起了高级别共振峰的出现。根据米氏理论可知,  $Q_{\text{ext}}$  与  $R^{2n-1}$  存在函数关系,因此,随着颗粒尺寸的增加,高级别共振峰的强度将增加得更快,相应的低级别共振峰强度相对降低。在化学生物传感器应用中,共振峰的宽度和峰位更受关注,它们将影响最后传感器的灵敏度和适用范围。

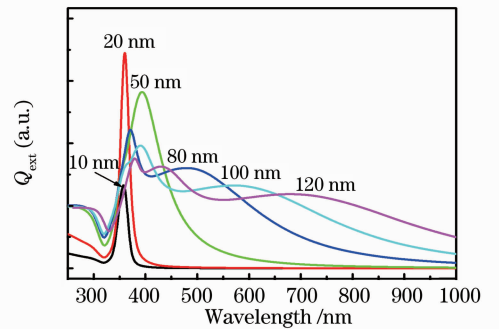


图 1 不同半径的银纳米颗粒在空气中的消光光谱的模拟计算结果

Fig. 1 Simulation results of extinction spectrum in air for Ag nanoparticles with different radii

图 2 显示了 Ag 纳米球的电偶极共振峰的峰位以及半峰全宽(FWHM)与其半径的关系。由图 2 可以看到,随着 Ag 纳米球半径的增加,其电偶极共振峰位发生红移,而其峰宽也迅速变宽。对于化学生物传感器应用,共振峰位的红移是有利的,因为这将更加靠近“生物检测窗口”;但峰位的变宽则是不

利的,它将降低传感器的检测精度。因此,最好的 Ag 纳米球半径应为 50 nm。

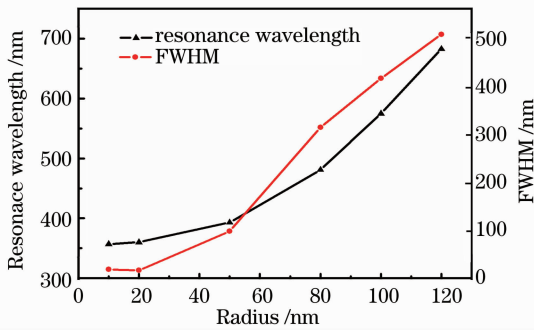


图2 银纳米球的电偶极共振峰的峰位以及半峰全宽与银纳米球半径的关系

Fig. 2 Position and FWHM of the electric dipole resonance peak versus radius of the Ag nanoparticles

### 2.3 Ag/PMMA 纳米核壳颗粒 LSPR 谱计算结果

图3显示了在固定半径(此处选定为50 nm)的PMMA核上,包覆不同厚度银壳的核壳颗粒的消光光谱模拟计算结果。由图3可以发现,当银壳的厚度小于20 nm时,随着厚度的增加,电偶极和电四极共振峰发生蓝移;但当银壳的厚度大于20 nm,电偶极共振峰又开始红移;而当银壳厚度大于50 nm时,电四极共振峰也开始红移。可见,随着厚度的增加,各共振峰位将发生一个从蓝移到红移的转变,而高级别激发的这一转变发生得比低级别得晚。另外,各共振峰的峰宽都随着银壳厚度的增加而发生宽化。

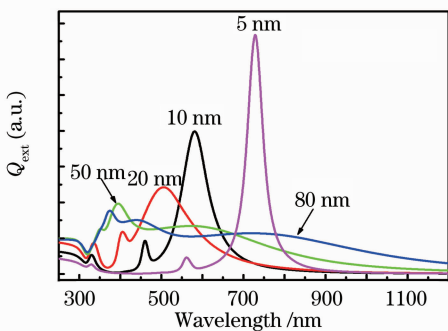


图3 不同厚度的银壳覆盖PMMA核的核壳颗粒在空气中消光光谱的模拟计算结果

Fig. 3 Simulation results of extinction spectrum in air for Ag/PMMA core-shell structures with PMMA core and different thicknesses of Ag shell

下面进一步研究 Ag 包覆 PMMA 核壳结构的核壳比对其 LSPR 消光光谱的影响,并与相应的实心银颗粒进行比较。固定核壳颗粒的总半径为 80 nm,对其在不同核壳比(定义为壳层厚度与核壳

结构的总半径之比)情况下的消光光谱进行了计算,结果如图4所示。

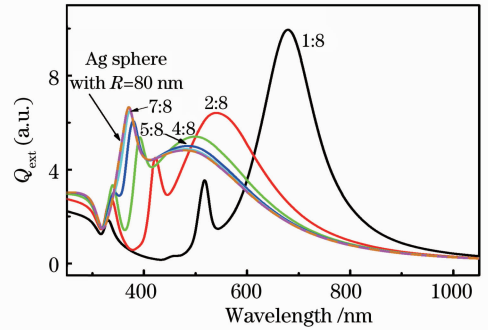


图4 不同核壳比的银纳米核壳颗粒的 LSPR 消光光谱的模拟计算结果

Fig. 4 Simulation results of LSPR extinction spectrum for Ag core-shell nanoparticles and different ratios of core radius to total radius

由图4可以看出,随着核壳比的增加(即银壳厚度的增加),各共振峰都发生蓝移。随着核壳比的增大,各共振峰蓝移的幅度减小,并且消光光谱向相同尺寸的实心银纳米球的消光光谱靠近。当核壳比大于1:2时,核壳颗粒的消光光谱与相应的银纳米球的消光光谱差别变得很小。另外,不同核壳比的 Ag/PMMA 纳米球的消光光谱上共振峰的数目都相同,但随着核壳比的增加,高级别共振峰的相对强度增加。此外,由图4可知,随着核壳比的减小,电偶极共振峰的宽度在减小。

考虑化学生物传感器方面的应用时,主要关心 LSPR 谱线中共振峰的峰位和线宽,希望共振峰的峰位接近红外,进入“生物检测窗口”,且共振峰的线宽越窄越好。就这些方面而言,通过前面的计算结果可以看到,核壳结构的 Ag/PMMA 纳米颗粒与相应的实心银纳米颗粒相比有明显的优势:其共振峰位更加红移,同时峰宽也大大缩小。这些性能上的改善应该归功于 PMMA 介质核的存在减弱了金属内电子云振荡过程中的滞后效应。滞后效应是产生高级别共振激发的原因,滞后效应的减弱必将大大抑制高级别共振激发分量的产生,从而使低级别共振激发(如电偶极共振激发)的强度大大增加,从而改善谱线特性、减小线宽。此外还应注意,仅当核壳结构中金属纳米颗粒的核壳比较小时,这种性能的提高才表现得比较显著;随着核壳比的增大,比如对总半径为 80 nm 的 Ag/PMMA 核壳颗粒,在核壳比大于 1:2 时,其消光光谱的特性已与相应的实心银纳米球的消光光谱差别很小。

### 3 结 论

模拟计算显示,银膜包覆 PMMA 的纳米核壳颗粒的 LSPR 行为与实心银纳米球相比,其共振峰位更加红移,同时共振峰的宽度更窄,因此就化学传感器方面的应用而言,该结构必将具有更加优越的性能。这些性能上的提高,是由于 PMMA 介质核的存在减弱了电子云振荡过程中的滞后效应。模拟计算的结果还表明,只有当核壳比很小时,性能才能得到显著的提高。当核壳比比较大时,银包覆介质球的核壳结构的 LSPR 性能与相同尺寸的实心银纳米球差别很小。

#### 参 考 文 献

- 1 E. Hutter, J. H. Fendler. Exploitation of localized surface plasmon resonance [J]. *Advanced Materials*, 2004, **16**(19): 1685~1706
- 2 F. Caruso. Nanoengineering of particle surfaces [J]. *Advanced Materials*, 2001, **13**(1): 11~22
- 3 Gu Zhengtian, Feng Shimeng, Liang Peihui *et al.*. Sol-gel film sensor based on surface plasmon resonance [J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(1): 83~87
- 顾铮先, 冯仕猛, 梁培辉 等. 表面等离子体激元共振溶胶凝胶薄膜传感器 [J]. *光学学报*, 2001, **21**(1): 83~87
- 4 G. Raschke, S. Brogl, A. S. Susha *et al.*. Gold nanoshells improve single nanoparticle molecular sensors [J]. *Nano Letters*, 2004, **4**(10): 1853~1857
- 5 L. R. Hirsch, J. B. Jackson, A. Lee *et al.*. A whole blood immunoassay using gold nanoshells [J]. *Anal. Chem.*, 2003, **75**(10): 2377~2381
- 6 X. Y. Chen, Q. Li, Z. Wu *et al.*. Simulation on optical properties of gold and silver coated nano coreshell [J]. *Advanced Materials Research*, 2008, **32**: 39~44
- 7 Z. H. Chen, Z. Wu, J. J. Bao *et al.*. Improved fabrication of PMMA/Ag core-shell nanostructures with two steps [J]. *Advanced Materials Research*, 2008, **32**: 33~38
- 8 C. F. Bohren, D. R. Huffman. Absorption and Scattering of Light by Small Particles [M]. New York: Wiley Interscience, 1983
- 9 U. Kreibig, M. Vollmer. Optical Properties of Metal Clusters [M]. Berlin: Springer, 1995
- 10 C. Mätzler. Matlab Functions for Mie Scattering and Absorption [R]. IAP Research Report, 2002
- 11 P. B. Johnson, R. W. Christy. Optical Constants of the Noble Metals [J]. *Phys. Rev. B*, 1972, **6**(12): 4370~4379
- 12 TexLoc Web Site. TexLoc Refractive Index of Polymers [OL]. URL: [http://www.texloc.com/closet/cl\\_refractiveindex.html](http://www.texloc.com/closet/cl_refractiveindex.html) (June 30, 2010)