

金纳米棒状微粒的胶囊模型及吸收光谱*

杨 杨 颜丙海 王永昌**

(西安交通大学理学院现代物理研究所, 西安 710049)

摘 要 提出了金纳米棒状微粒的胶囊模型, 用 Waterman 发展的 T 矩阵方法计算了金纳米棒状微粒的吸收光谱. 计算谱和实验谱基本符合, 520 nm 左右处的吸收峰对应于金纳米棒的横向表面等离子体共振(横模), 长波长处的吸收峰对应于金纳米棒的纵向表面等离子体共振(纵模). 随着金纳米棒纵横比的增加, 纵模吸收峰表现出显著的红移, 横模吸收峰则微弱地蓝移. 此外, 计算结果表明, 金纳米棒状微粒外部介质的介电常数必须随着金纳米棒纵横比的增大非线性地减小.

关键词 金纳米棒状微粒; 胶囊模型; 吸收光谱; 等离子体共振

中图分类号 O437 **文献标识码** A

0 引言

近年来, 金属纳米微粒由于具有特殊的性质和极大的应用前景, 引起了人们的广泛关注. 随着形状和尺寸的变化, 它们的电磁性质和光学性质表现出了良好的可调控性^[1-6], 在光信息存储、超快数据通讯和太阳能转换等领域中有潜在的应用价值. 在实验中, 使用电沉积或电化学的方法已经成功地制备了不同纵横比(棒的长度除以直径)的金纳米棒状微粒样品, 并且测定了其吸收光谱, 发现存在两个吸收峰: 在大约 520 nm 处有一个较弱的峰, 随着棒状微粒纵横比的增加, 这个峰会微弱地蓝移; 而在较长波长处还有一个较强的峰, 随着纵横比的增加, 会显著地红移^[1-3].

研究金属纳米微粒对光的散射和吸收谱的理论方法有 Mie 理论、Maxwell - Garnett 和 Gans 等人的近似方法^[2,4,5,7-11]等. Waterman 发展的 T 矩阵方法^[8], 是一个包含各个多极矩贡献的精确方法, 被广泛地用来计算轴对称物体的散射性质^[10,11]. 需要指出的是, 过去的方法多使用椭球^[2,7-10]或圆柱^[9,11]模型, 而从金纳米棒状微粒的 TEM 电镜图^[1-3]来看, 它的外形更像是胶囊, 所以我们采用 T 矩阵方法和胶囊模型来计算金纳米棒状微粒的光散射性质.

我们根据 Link 等人文中的部分实验数据^[2], 做了数值计算, 计算谱和实验谱^[2]基本符合. 然后分析了计算谱和实验谱差异存在的原因, 讨论了金纳米棒状微粒的纵横比和外部介质的介电常数之间的关系.

1 胶囊模型和 T 矩阵理论

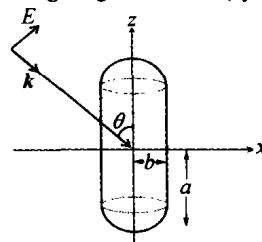
Link 等人使用电化学方法, 在胶团中制备了不

同纵横比的金纳米棒状微粒. 在电解所用的电化装置中, 金片和铂片分别作为阳极和阴极; 电解液由亲水的阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(hexadecyltrimethylammonium bromide)和疏水的阳离子表面活性剂四辛基溴化铵(tetraoctylammonium bromide)组成, 调节这两种活性剂用量的比率可以控制金纳米棒状微粒的纵横比. 电解结束之后, 用离心方法把棒状纳米微粒和球状纳米微粒分离. 然后就可以测量金纳米棒状微粒溶胶的紫外-可见吸收光谱, 通过 TEM 电镜来观察金纳米棒状微粒的形状并确定其纵横比.

从图 1(a)的 TEM 电镜图^[2]可以看出, 金纳米棒状微粒的形状很接近于“胶囊”. 因此我们计算金纳米棒的吸收光谱时, 把金纳米棒看做为一个胶囊. 对于胶囊来说, 由于没有圆柱那样尖锐的边缘, 计算更容易收敛.



(a)TEM image of gold nanorods (by link et al)



(b)Capsule model of gold nanorods

图 1 金纳米棒的结构
Fig. 1 Structure of gold nanorods

在 T 矩阵方法^[8,11]中, 入射光场和散射光场都用一系列矢量球谐函数展开, 只要确定了相应的展

*国家自然科学基金资助项目(No. 60277003)

**Tel:029-82668004 Email:ycwang@mail.xjtu.edu.cn
收稿日期:2004-01-09

开系数就可以完全确定光场. 入射场被展开为

$$E^i(\mathbf{r}) = E_0 \sum_{v=1}^{\infty} D_v [a_v M_v^1(k\mathbf{r}) + b_v N_v^1(k\mathbf{r})] \quad (1)$$

式中 a_v 和 b_v 是入射场的展开系数, 由已知的入射光场 E^i 决定; M_v^1, N_v^1 是第一类矢量球谐函数; $k = 2\pi/\lambda$, λ 为入射波长; E_0 是入射波的波幅; D_v 是归一化常数, 下标 v 包括 3 个参数 σ, n, m , σ 决定球谐函数中取 $\cos(m\varphi)$ 还是 $\sin(m\varphi)$, 而以 n 和 m 为下标有一个表达式

$$D_{nm} = \frac{\eta_m(2n+1)(n-m)!}{4n(n+1)(n+m)!} \quad (2)$$

其中 η_m 的定义是: 如果 $m = 0, \eta_m = 1$, 否则 $\eta_m = 2$. 散射场被展开为

$$E^s(\mathbf{r}) = E_0 \sum_{v=1}^{\infty} D_v [f_v M_v^3(k\mathbf{r}) + g_v N_v^3(k\mathbf{r})] \quad (3)$$

式中 f_v 和 g_v 是散射场的展开系数; M_v^3 和 N_v^3 是第三类矢量球谐函数. 散射光场的展开系数可以由已知入射光场展开系数乘上一个转换矩阵得到

$$\begin{pmatrix} f_v \\ \dots \\ g_v \end{pmatrix} = -T \begin{pmatrix} a_v \\ \dots \\ b_v \end{pmatrix} \quad (4)$$

$$T = \begin{pmatrix} K'_{qv} + m_0 J'_{qv} & | & L'_{qv} + m_0 I'_{qv} \\ \dots & | & \dots \\ I'_{qv} + m_0 L'_{qv} & | & J'_{qv} + m_0 K'_{qv} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_{qv} + m_0 J_{qv} & | & L_{qv} + m_0 I_{qv} \\ \dots & | & \dots \\ I_{qv} + m_0 L_{qv} & | & J_{qv} + m_0 K_{qv} \end{pmatrix}^{-1} \quad (5)$$

式中, 转换矩阵 T 称为 T 矩阵, 它的矩阵元是一系列对散射物体的表面积分, 这些积分取决于物体的形状、光学性质和在坐标系里的取向; m_0 是散射物对外部介质的相对折射率. 例如

$$K_{qv} = \frac{k^2}{\pi} \int \mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_v^3(k\mathbf{r}) \times \mathbf{M}_\mu^1(k'\mathbf{r}) dS \quad (6)$$

式中 \mathbf{n} 是垂直物体表面的单位矢量, \mathbf{r} 是表示物体表面轮廓的函数, $k' = m_0 k$. I, J, K 和 L 形式相近, 不同的是积分中的矢量积分别为: $M_v^3 \times M_\mu^1, M_v^3 \times N_\mu^1, N_v^3 \times M_\mu^1$ 和 $N_v^3 \times N_\mu^1$; 而对应的 I', J', K' 和 L' 中的矢量本征函数 M 和 N 都是第一类的.

方程(4)所应用的系统如图 1(b)所示, 纳米棒看做长度 $2a$ 直径 $2b$ 的胶囊模型, 胶囊的中轴线定义为坐标轴 z 轴. 假设入射光场的波向量 \mathbf{k} 位于 xz 平面内, 并与 z 坐标轴成 θ 夹角. 计算中将要考虑两种偏振: 入射光电场方向在 xz 平面内的横向偏振和入射光电场方向在 y 平面内的纵向偏振. 通过计算表面积分得到 T 矩阵的矩阵元, 就可以通过方程(4)和(5)计算 f_v 和 g_v 而得到散射场, 从而获知关

于光吸收的物理性质, 比如散射截面和消光截面等.

$$\frac{\sigma_{sca}}{\pi a_0^2} = \frac{1}{(ka_0)^2} \sum_{v=1}^{\infty} D_v (|f_v|^2 + |g_v|^2) \quad (7)$$

$$\frac{\sigma_{ext}}{\pi a_0^2} = \frac{4}{(ka_0)^2} \text{Im}(\mathbf{e}_0 \cdot k\mathbf{F}) \quad (8)$$

式中 \mathbf{F} 为散射场的远场矢量振幅, a_0 是和胶囊微粒等体积的球的半径.

2 结果与讨论

用 T 矩阵方法计算棒状微粒的消光截面, 以此解释吸收谱的特征. 我们假定, 金纳米棒状微粒均匀地悬浮在溶液里, 取向完全随机, 彼此无相互作用, 溶液的介电常数为定值. 消光截面和纳米棒的取向有关, 如果纳米棒的取向随机, 那么平均消光截面将是消光截面在角度上的加权平均, 这只需要把消光截面对角度做积分即可求出^[8]. 另外, 计算中金纳米微粒的介电函数取作块状金的介电函数^[12], 没有做尺寸效应的修正. 一般来说, 这种近似只会影响吸收峰的宽度, 而不会影响它的位置^[13], 而峰值位置才是我们感兴趣的.

金纳米微粒在可见光范围内的光吸收性质决定于金的表面等离子体共振激发和电子从 d 带到 sp 带之间的跃迁^[1,13]. 实验^[1-3]表明: 金纳米棒状微粒的吸收谱会出现两个峰, 在大约 520 nm 处有一个较弱的峰, 随着棒微粒的纵横比的增加, 这个峰会微弱地蓝移; 而在较长波长处还有一个较强的峰, 随着纵横比的增加, 会显著地红移. Link 等人的文章^[2]中列出了金纳米棒样品的平均纵横比和相应的纵向等离子体共振吸收的峰值波长的数据, 我们采用了他们的部分数据, 用 T 矩阵方法得出了能使计算和实验结果符合最好的外部溶液的介电常数, 以及相应的横向共振的峰值波长, 如表 1 所示; 并在图 2 中画出了不同纵横比的金纳米棒状微粒的吸收谱. 除了纵横比之外, 棒状微粒的几何尺度也会影响共振峰的位置; 计算中我们把纳米棒的直径取为 20 nm, 以和 Link 等人的实验^[2]结果一致. 值得一提的是, Link 等人文章^[2]中给出的外部溶液介电常数普遍过大, 他们是用 Gans 理论和椭球模型计算的. 我们发现计算中存在错误, 在一篇评论文章^[14]中, 指出并改正了这个错误. 本文中我们用 T 矩阵方法和胶

表 1 用 T 矩阵方法计算得到的 λ_{max}^{trans} 和 ϵ_m

R	$\lambda_{max}^{longi}/\text{nm}$	$\lambda_{max}^{trans}/\text{nm}$	ϵ_m
3.3	740	513	1.74
2.9	722	518	1.96
2.6	700	519	2.07
2.3	682	521	2.27

注: R 和 λ_{max}^{longi} 是 Link 等人的实验值

囊模型得出了正确的金纳米棒状微粒的外部介电常数.

如图 2(b) 所示, 吸收谱中确实出现了两个峰, 520 nm 左右处的峰对应于金纳米棒的横向表面等离子体共振, 较长波长处的峰对应于金纳米棒的纵向表面等离子体共振; 而且, 随着金纳米棒纵横比的增加, 纵模共振峰表现出显著的红移, 横向峰则微弱地蓝移. 这些结果和实验基本符合, 但也存在一些差别. 以纵横比 $R=3.3$ 的金纳米棒的吸收谱为例, 和实验光谱图 2(a) 相比, 计算光谱中纵模和横模共振峰的强度比很大, 而且共振峰的宽度很窄. 由于实验中金纳米棒状微粒溶液中不可避免地含有很多金纳米球微粒杂质, 实验光谱在 520 nm 处的共振峰有球状微粒的贡献, 所以强度较大, 使得纵模和横模共振峰的强度比小于计算光谱. 计算光谱很窄, 一方面是因为计算是针对单个金纳米棒状微粒进行的, 它的几何尺寸和形状取为样品中微粒的平均值, 但实际样品中, 微粒的尺度和形状有一定的分布, 这种偏差会加大峰宽; 另一方面金纳米微粒介电函数直接取作块状金的介电函数, 而事实上, 由于在纳米微粒中, 电子的平均自由程受到限制, 碰撞频率增大, 其介电函数不同于块状物体的介电函数, 根据 Averitt 对金纳米球微粒的研究结果^[13], 修正介电函数可显著的加大峰宽.

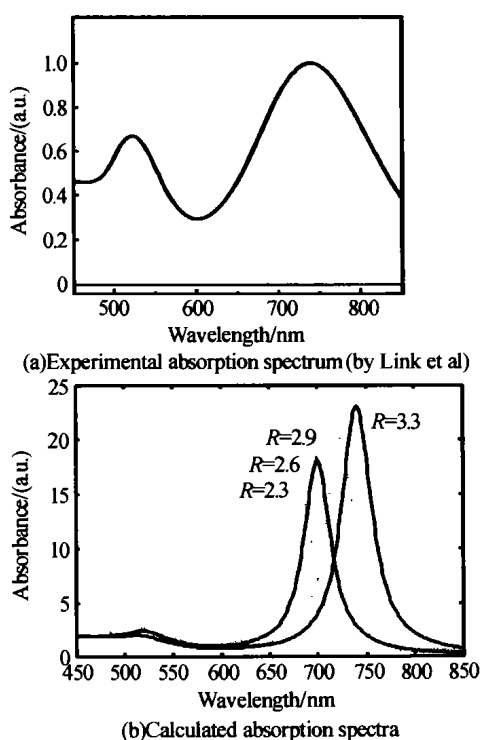


图 2 金纳米棒的吸收谱

Fig. 2 Absorption spectra of gold nanorod samples

我们发现, 为了使计算结果和实验结果尽可能好的符合, 金纳米棒状微粒外部介质的介电常数必须随着金纳米棒纵横比的变化而变化, 如表 1 所示,

介电常数和纵横比是相关的, 随着纵横比的增大, 介电常数以非线性的方式减小. 对这种相关性的解释, 涉及纳米微粒的生长机制^[2]. 在制备过程中所用的两种作为表面活性剂的有机物, 十六烷基三甲基溴化铵和四辛基溴化铵会形成许多胶团, 金纳米棒状微粒就是在这些胶团中生长出来. 调节这两种有机物的相对比例可以控制棒的纵横比. 因此, 不同纵横比的样品溶液成份不同, 胶团的结构就会不同, 介质的介电常数便不同. 而且对纳米微粒来说, 外部介质的真正有效的介电常数是它表面附近胶团的介电常数, 这和整个溶液表现出的平均介电常数应该是不一样的. 值得对包裹金纳米棒状微粒的外部介质的介电常数测定问题再做进一步的研究.

3 结论

我们用 T 矩阵方法计算了金纳米棒状微粒的吸收光谱. 计算谱和实验谱符合得较好: 520nm 左右处的吸收峰对应于金纳米棒的横向表面等离子体共振(横模), 较长波长处的峰对应于金纳米棒的纵向表面等离子体共振(纵模); 而且, 随着金纳米棒纵横比的增加, 纵模共振峰表现出显著的红移, 横向峰则微弱地蓝移. 我们发现, 为了使计算结果和实验结果尽可能好的符合, 金纳米棒状微粒外部介质的介电常数必须随着金纳米棒纵横比的增大非线性地减小; 在实验上这是因为不同纵横比的样品溶液成份不同, 金纳米棒状微粒周围胶团的结构也就不同, 介质的介电常数就会不同.

参考文献

- 1 Mohamed M B, Volkov V, Link S, et al. The 'lightning' gold nanorods: fluorescence enhancement of over a million compared to the gold metal. *Chem Phys Lett*, 2000, **317**(6): 517 ~ 523
- 2 Link S, Mohamed M B, El-Sayed M A. Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant. *J Phys Chem(B)*, 1999, **103**(16): 3073 ~ 3077
- 3 齐航, 朱涛, 刘忠范. 电解法制备棒状金纳米粒子溶胶. *物理化学学报*, 2000, **16**(10): 956 ~ 959
Qi H, Zhu T, Liu Z F. *Acta Physico-Chemica Sinica*, 2000, **16**(10): 956 ~ 959
- 4 颜丙海, 杨杨, 王永昌. 金复合纳米微粒的消光特性. *光子学报*, 2003, **32**(6): 698 ~ 701
Yan B H, Yang Y, Wang Y C. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(6): 698 ~ 701
- 5 Diao J J, Chen G D. *Acta Photonica Sinica*, 2001, **30**(5): 550 ~ 554
- 6 苗润才, 司民真, 陈国夫. 纳米银粒子表面包裹分子共振吸收峰的红移现象. *光子学报*, 1999, **28**(6): 527 ~ 530

- Miao R C, Si M Z, Chen G F. *Acta Photonica Sinica*, 1999, **28** (6): 527 ~ 530
- 7 Bohren C F, Huffman D R. Absorption and scattering of light by small particles. New York: John Wiley & Sons Inc., 1983. 82 ~ 129
- 8 Barber P W, Hill S C. Light scattering by particles: computational methods. Singapore: World Scientific. 1990. 79 ~ 185
- 9 Haracz R D, Cohen L D, Cohen A. Perturbation theory for scattering from dielectric spheroids and short cylinders. *Appl Opt*, 1984, **23**(3): 436 ~ 441
- 10 Evans B T N, Fournier G R. Analytic approximation to randomly oriented spheroid extinction. *Appl Opt*, 1994, **33** (24): 5796 ~ 5804
- 11 Ruppig R. Electromagnetic scattering from finite dielectric cylinders. *J Phys D: Appl Phys*, 1990, **23**(7): 757 ~ 763
- 12 Johnson P B, Christy R W. Optical constants of the noble metals. *Phys Rev B*, 1972, **6**(12): 4370 ~ 4379
- 13 Averitt R D, Westcott S L, Halas N J. Linear optical properties of gold nanoshells. *J Opt Soc Am B*, 1999, **16** (10): 1824 ~ 1832
- 14 Yan B H, Yang Y, Wang Y C. Comment on "Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of Their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant". *J Phys Chem B*, 2003, **107** (34): 9159

Capsule Model and Absorption Spectra of Gold Nanorods

Yang Yang, Yan Binghai, Wang Yongchang

Institute of Modern Physics, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

Received date: 2004-01-09

Abstract Capsule model of gold nanorods is put forward and absorption spectra are calculated using T-matrix method developed by Waterman. Experimental spectra and calculated spectra agree well. The absorption maximum at around 520 nm is corresponding to the transverse surface plasmon resonance (transverse mode), while the absorption maximum at longer wavelength is corresponding to the longitudinal surface plasmon resonance (longitudinal mode). The absorption maximum of longitudinal mode red-shifts significantly with increasing aspect ratio of gold nanorods, while the absorption maximum of transverse mode blue-shifts slightly. Besides, calculations show that the medium dielectric constants decrease nonlinearly with increasing aspect ratio of gold nanorods.

Keywords Gold nanorods; Capsule model; Absorption spectra; Plasmon resonance



Yang Yang was born on April 19, 1981, in Henan Province. He studied physics in Xi'an Jiaotong University from 1999 to 2003. During that period he did some research on the optical properties of gold nanoparticles under the guidance of Professor Wang Yongchang. Now he is a graduate student in the same university and majors in theoretical physics.