## 多分散 Au-Ag 合金纳米球的光谱消光法反演

郑玉霞<sup>1,2</sup>,帕尔哈提江•吐尔孙<sup>1,2\*</sup>,热米莱•阿卜来提<sup>1,2</sup>,程 龙<sup>1,2</sup>,马登攀<sup>1,2</sup>

1. 新疆师范大学物理与电子工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830054

2. 新疆发光矿物与光功能材料研究重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830054

摘 要 贵金属纳米颗粒具有局域表面等离子体共振特性而引起了广泛的关注,其中 Au-Ag 合金纳米颗粒 具有良好的结构稳定性、光热性能以及潜在的抗癌功效而得到普遍研究。在众多应用中的特性与其粒径和 浓度密切相关,然而目前常用的电子显微镜观察法和动态光散射法不能同时获得粒径和浓度信息,因此采 取有效手段测量颗粒粒径和浓度信息至关重要。基于光谱消光法,利用非负的 Tikhonov 正则化方法解决反 演问题,并根据 Mie 理论计算消光矩阵。针对噪声问题,采取两种情况研究多分散 Au-Ag 合金纳米球粒径 分布与浓度的反演问题。未添加噪声情况下,颗粒系Ⅰ的反演相对误差小于颗粒系Ⅱ,在波长范围 300~ 500 nm 之间的反演相对误差最小,对应平均粒径、粒径标准差和颗粒数浓度的反演相对误差分别为 0%, 一0.03%和0%。添加随机噪声情况下,将0.5%和1.0%的随机噪声添加进颗粒系I中的消光谱,经过数据 比较发现在波长范围 200~600 nm 之间的反演相对误差最小。当添加 0.5%的随机噪声时, 粒径分布、粒径 标准差和颗粒数浓度的变化范围分别为 79.76~80.15 nm, 5.60~6.61 nm 和 0.995 8×10<sup>10</sup>~1.005 9×10<sup>10</sup> 个·cm<sup>-3</sup>;当添加1.0%的随机噪声时,粒径分布、粒径标准差和颗粒数浓度的变化范围分别为78.87~ 80.27 nm, 5.36~9.00 nm 和 0.992 4×10<sup>10</sup>~1.027 7×10<sup>10</sup>个•cm<sup>-3</sup>。反演结果随着随机噪声的增大,变化 范围也明显增大即反演相对误差增大,并且每次添加相同随机噪声后的反演结果不同。为了减少随机噪声 导致的不稳定性,对100次反演结果进行平均得到平均粒径、粒径标准差和颗粒数浓度。当随机噪声从 0.5%增大至1.0%时,其反演结果的相对误差均增大,但是反演得到的粒径分布、粒径标准差和颗粒数浓 度相对误差均小于6%,这说明通过反演算法得到的反演结果具有较好的稳定性。研究表明,光谱消光法为 反演多分散 Au-Ag 合金纳米球粒径分布与浓度提供了一种简单、快速的表征手段,也对研究非球形纳米颗 粒有启示作用。

关键词 消光法;光谱分析;复合纳米材料;局域表面等离子体共振;Mie 理论;Tikhonov 正则化 中图分类号:O433.4 文献标识码:A DOI: 10. 3964/j. issn. 1000-0593(2022)10-3039-07

引 言

通常纳米颗粒的粒径范围在 1~100 nm 之间,当颗粒粒 径达到纳米级别时,将会产生许多独特的性质,于是纳米材 料的研究与制备得到迅速发展<sup>[1]</sup>。尤其是金属纳米颗粒,在 入射光激发下会产生局域表面等离子体共振(localized surface plasmons resonance, LSPR)现象<sup>[2]</sup>,表现出与体相材料 所不同的优异特性。其中复合纳米材料得到广泛研究,不仅 可以显示其组成成分的性质,而且还可以显示出由组合的协 同作用所产生的新特性<sup>[3]</sup>。因此,在生物传感与检测<sup>[4]</sup>、表 面增强拉曼散射<sup>[5]</sup>、医学成像<sup>[6]</sup>等方面金属纳米颗粒都有着 广泛的应用。

在不同纳米结构的复合纳米材料中,Au具有化学惰性 且表现出稳定的等离子体响应,但其高成本已成为主要缺 点。Ag的成本较低且等离子体活性强于Au,但较差的稳定 性限制了其实用性。将这两种金属进行合成并制备出不同形 状和大小的Au-Ag合金纳米颗粒已成为一种新兴纳米材料。 研究发现,Ag纳米颗粒对众多细菌菌株表现出有效抗菌性, 合成的Au-Ag合金纳米颗粒可以通过调整Ag的摩尔分数,

收稿日期: 2021-09-15,修订日期: 2021-12-14

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

作者简介:郑玉霞,1995年生,新疆师范大学物理与电子工程学院硕士研究生 e-mail: dearprof@126.com

<sup>\*</sup> 通讯作者 e-mail: ptuersun@163.com

3040

从而更好地保持有效的抗菌活性以限制哺乳动物体内的病毒 活性<sup>[7]</sup>。在有机发光器件方面,Au-Ag 合金纳米颗粒可以同 时增加辐射强度和抑制非辐射损失,这有利于提高发射器的 量子产率和发光效率<sup>[8]</sup>。于是,合金纳米颗粒比较于单金属 纳米颗粒而言,在各方面显示出更加优异的性能,并且具有 众多潜在应用。

Au-Ag 合金纳米颗粒的光学特性与 LSPR 的影响因素 具有十分紧密的联系,其强烈依赖于粒径和浓度。因此,对 Au-Ag 合金纳米颗粒的粒径和浓度进行有效调控是至关重 要的,其将决定合金纳米颗粒的性能和应用<sup>[9-10]</sup>。在众多粒 径测量方法中光谱消光法因其原理简单、方便,并且可以同 时获得粒径和浓度信息而备受关注<sup>[11]</sup>。目前,利用光谱消光 法反演多分散 Au-Ag 合金纳米球颗粒系的研究还鲜有报道。 因此,从理论上研究多分散 Au-Ag 合金纳米球颗粒系的光 谱消光法,定量分析了波长范围、平均粒径、粒径分布宽度 及随机噪声对反演结果的影响,这为后续的实验研究提供理 论指导。

#### 1 理论方法

在单次散射条件下,穿过颗粒系的透射光强 I<sub>t</sub>由比尔-朗伯(Beer-Lambert)定律<sup>[12]</sup>表示为

$$I_{\rm t} = I_{\rm i} \exp(-\alpha_{\rm ext} L) \tag{1}$$

式(1)中, $I_i$ 为入射光强度, $\alpha_{ext}$ 为衰减系数,L为光程。当两 个颗粒的间隔超过颗粒自身粒径 D的 2.5 倍时,位移可以忽 略不计即光散射满足不相干的单次散射<sup>[13]</sup>。于是,计算颗粒 间隔为 3 倍时最大的颗粒数浓度约为  $10^{21}/(4D)^3$ 个 · cm<sup>-3</sup>, 当粒径为 100 nm 时对应最大的颗粒数浓度约为 1.562 5×  $10^{13}$ 个 · cm<sup>-3</sup>。因此,利用光谱消光法反演颗粒粒径和浓度 时,要求被测颗粒数浓度需小于或等于最大颗粒数浓度。

在光谱消光法中,吸光度 A 表示衰减程度,即分光光度 计在紫外到可见光范围内颗粒的测量参数<sup>[14]</sup>,则单分散颗 粒系的吸光度 A<sub>1</sub>可以由式(1)得到

$$A_{1}(\lambda) = \log_{10}(I_{1}/I_{t}) = \frac{LN}{\ln(10)}C_{\text{ext}}(\lambda, D, n_{\text{p}}, n_{\text{m}}) \quad (2)$$

式(2)中,N为颗粒数浓度, $C_{ext}$ 为单个颗粒的消光截面, $C_{ext}$ 为人射光波长 $\lambda$ 、被测颗粒粒径 D、颗粒折射率 $n_p$ 和周围环境折射率 $n_m$ 的函数。其中 Au-Ag 合金纳米球的周围环境折射率 $n_m$ ,即在室温(20 ℃)下水的折射率<sup>[15]</sup>,消光截面由 Mie 理论<sup>[16]</sup>数值计算求出。

在实际生产应用中往往不存在理想的单分散颗粒系,而 是将多分散颗粒系近似等效为单分散颗粒系。于是,多分散 颗粒系的吸光度 A2可表示为

$$A_{2}(\lambda) = \log_{10}(I_{i}/I_{t}) = \frac{LN}{\ln(10)} \cdot \sum_{j=1}^{J} p(D_{j})C_{\text{ext}}(\lambda, D_{j}, n_{\text{p}}(\lambda, D_{j}), n_{\text{m}}(\lambda))$$

式(3)中, $p(D_i)$ 表示粒径分布函数,其必须满足标准归一化条件,即

$$\sum_{j=1}^{J} p(D_j) = 1$$
 (4)

3)

式(3)中,多分散颗粒系的吸光度 A2可反演的粒径分布 和浓度满足线性方程关系,可写为

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{C} \boldsymbol{P} \tag{5}$$

式(5)中, C, P和A的表达式分别为

$$C = \frac{L}{\ln(10)} \begin{bmatrix} C_{\text{ext}}(\lambda_{1}, D_{1}) & C_{\text{ext}}(\lambda_{1}, D_{2}) & \cdots & C_{\text{ext}}(\lambda_{1}, D_{J}) \\ C_{\text{ext}}(\lambda_{2}, D_{1}) & C_{\text{ext}}(\lambda_{2}, D_{2}) & \cdots & C_{\text{ext}}(\lambda_{2}, D_{J}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{\text{ext}}(\lambda_{1}, D_{1}) & C_{\text{ext}}(\lambda_{1}, D_{2}) & \cdots & C_{\text{ext}}(\lambda_{I}, D_{J}) \end{bmatrix}$$
(6)

$$\mathbf{P} = N[p(D_1) \quad p(D_2) \quad \cdots \quad p(D_j) \quad \cdots \quad p(D_J)]^{\mathrm{T}} (7)$$
$$\mathbf{A} = [A(\lambda_1) \quad A(\lambda_2) \quad \cdots \quad A(\lambda_j) \quad \cdots \quad A(\lambda_J)]^{\mathrm{T}} (8)$$

其中 i 和 j 是整数,上标 T 表示向量的转置。C 为  $I \times J$  矩 阵,即每对波长和粒径计算得出的消光截面;P 为  $J \times 1$  矢 量,为要求解的未知数;A 为  $I \times 1$  矢量,即不同波长下通过 实验测量得到的吸光度(消光谱)。在数学上,检索多分散 Au-Ag 合金纳米球颗粒系的粒径分布和浓度是一个反演问 题。利用非负 Tikhonov 正则化方法求解该线性方程,并研究 反演问题得到其唯一解<sup>[17]</sup>,其中粒径和波长的离散值被用 于反演。

计算消光截面时纳米颗粒的折射率可以由介电函数计算 得到,即 $n_p = \epsilon^{1/2}$ 。利用 Rioux 等<sup>[18]</sup>建立且可预测的 Drude-Lorentz 模型,在 Au-Ag 合金中当 Au 的摩尔分数改变时,消 光谱的共振波长也会相应发生改变。于是,选择合金中 Au 的摩尔分数为 50%时,即 Au 与 Ag 纳米颗粒完全混合情况 下等摩尔分数比例的 Au-Ag 合金纳米球作为研究对象。通 过 Mie 理论预测并反演得到合金纳米颗粒的消光谱,得到的 反演光谱与实验光谱具有优异的一致性。

## 2 结果与讨论

单分散颗粒系在可见消光谱范围内的粒径强烈依赖于共振波长,且具有一一对应的关系<sup>[14]</sup>。即由分光光度计测量并确定吸光度最大值所对应的共振波长,就可以获得其粒径 D 和颗粒数浓度 N 的信息。

对于多分散颗粒系,光谱消光法同样适用于反演 Au-Ag 合金纳米球的粒径分布和浓度。因此,首先需要确定多分散 颗粒系的参数,颗粒系 I 的平均粒径  $D_m$ 和粒径标准差  $\sigma$ 分 别选取为 80 和 6 nm;颗粒系 II 的平均粒径  $D_m$ 和粒径标准差  $\sigma$ 分别选取为 30 和 5 nm,颗粒数浓度均取为 1×10<sup>10</sup> 个• cm<sup>-3</sup>。反演所用到的参数则选择 200~600 nm 之间的波长范 围,波长离散数目为 101 个点,颗粒系的粒径范围从  $D_m$ -4 $\sigma$ 增加到  $D_m$ +4 $\sigma$ ,粒径离散数目为 31 个点,光程为 1 cm。然 而,在实际测量中噪声是不可忽略的影响因素,于是分两种 情况对多分散 Au-Ag 合金纳米球颗粒系进行定量分析并讨 论其反演结果。

#### 2.1 未添加噪声情况下的数值反演

假设为理想情况,即反演过程消光谱中未添加噪声干扰的情况下,研究波长范围对反演结果的影响。分别对颗粒系 Ⅰ与颗粒系Ⅱ的参数进行数值反演,在200~600 nm 波长范 围内选取10 组波段,即 200~300,200~400,200~500, 表 1 不同波长范围对应的颗粒系 [ 与颗粒系 ] 反演误差 Table 1 Inversion errors of particle ensembles ] and particle ensembles ] in different wavelength ranges

				9	8	
*******	颗粒系Ⅰ			颗粒系Ⅱ		
波长氾围 /nm	D <sub>m</sub> 的 误差/%	σ的 误差/%	№的 误差/%	D <sub>m</sub> 的 误差/%	σ的 误差/%	N的 误差/%
[200, 300]	+1.74	+23.90	-3.96	-6.11	+40.39	+11.08
[200, 400]	+1.64	+31.18	-3.85	-5.75	+38.31	+10.37
[200, 500]	-0.22	+40.02	+0.48	-5.01	+36.18	+8.52
[200, 600]	+0.01	-0.52	-0.02	-4.72	+35.53	+7.76
[300, 400]	+2.18	+57.23	-5.30	0.36	+42.66	-6.08
[300, 500]	0	-0.03	0	+0.06	-1.19	-0.04
[300, 600]	-0.01	-0.56	+0.02	-1.19	+8.80	+2.08
[400, 500]	+0.01	-0.84	-0.01	-1.90	+14.25	+3.32
[400, 600]	+0.02	-0.73	-0.04	-3.60	+30.46	+5.35
[500, 600]	-0.06	+0.98	+0.19	+39.35	+53.36	-78.85

200~600, 300~400, 300~500, 300~600, 400~500, 400~600 以及 500~600 nm。在不同波段范围内,分别得到

颗粒系 I 与颗粒系 II 的 10 组参数所对应的反演结果,即平均粒径  $D_m$ 、粒径标准差  $\sigma$ 和颗粒数浓度 N 的反演相对误差,如表 1 所示。从表中数据可以明显得出结论,对于颗粒系 I 与颗粒系 II,波长范围在 300~500 nm 之间反演结果的相对误差均为最小。在颗粒系 I 中, $D_m$ , $\sigma$ 和 N 的反演相对误差分别为 0%, -0.03%和 0%。在颗粒系 II 中, $D_m$ , $\sigma$ 和 N 的反演相对误差分别为 +0.06%, -1.19%和 -0.04%。因此,通过光谱消光法反演颗粒系粒径分布与浓度时,应选择平均粒径  $D_m$ 、粒径标准差  $\sigma$ 和颗粒数浓度 N 的反演相对误差较小的波长范围,以获得最好的反演结果。

于是,利用光谱消光法数值反演两种多分散颗粒系,得 到粒径分布的反演结果与原始结果,如图 1(a)和图 2(a)所 示;消光谱的重建结果与原始结果,如图 1(b)和图 2(b)所 示。颗粒系 I 反演获得的粒径分布结果明显优于颗粒系 Ⅱ, 颗粒系 I 的反演结果与原始粒径分布完全重合,颗粒系 Ⅱ的 反演结果与原始粒径分布基本一致;颗粒系 I 与颗粒系 Ⅱ反 演获得的重建结果与原始消光谱均完全重合。得出结论在未 添加噪声情况下,在 300~500 nm 波长范围内,颗粒系 I 反



(a): 粒径分布; (b): 消光谱

Fig. 1 Comparison of inverted results with original distribution for particle systems I

(a): Particle size distribution; (a): Extinction spectrum



<sup>(</sup>a): Particle size distribution; (a): Extinction spectrum

演的相对误差均小于颗粒系 II,并且反演的粒径分布与消光 谱拟合结果较好。然而,由图 1 和图 2 可以明显看出,颗粒 系 I 与颗粒系 II 反演的消光谱始终与原始结果保持高度吻 合,反演的粒径分布却存在明显偏差,即粒径分布的反演结 果受平均粒径和粒径标准差影响。于是,进一步反演得到平 均粒径  $D_m$ 、粒径标准差。和颗粒数浓度 N 的相对误差,其 随着平均粒径和粒径标准差的变化范围进行讨论。

在上一部分颗粒系 I 与颗粒系 II 确定的参数中,平均粒 径 D<sub>m</sub>、粒径标准差σ和颗粒数浓度 N 均取为定值,然而,反 演结果与平均粒径和粒径标准差的取值影响较大。于是,分 别定量讨论平均粒径和粒径标准差所产生的反演相对误差。 首先,将粒径标准差固定为 6 nm,平均粒径的范围为 30~90



nm,步长为10 nm,如图3(a)所示。随着平均粒径的增大, 平均粒径的反演相对误差从-2.72%减小到0%,粒径标准 差的反演相对误差从21.98%减小到-0.03%,颗粒数浓度 的反演相对误差从5.12%减小到0%。然后,将平均粒径固 定为60 nm,粒径标准差的范围为3~9 nm,步长为1 nm, 如图3(b)所示。随着粒径标准差的增大,平均粒径的反演相 对误差从-1.07%减小到0.11%,粒径标准差的反演相对误 差从47.78%减小到1.00%,颗粒数浓度的反演相对误差从 2.27%减小到-0.19%。定量分析得出结论,当平均粒径  $D_m$ 与粒径标准差。称取值范围逐渐增大时,平均粒径 $D_m$ 、 粒径标准差。和颗粒数浓度 N 的反演相对误差均减小,且趋 近于0%,所得反演结果更为准确。





(a):反演相对误差随平均粒径的变化;(b):反演相对误差随粒径标准差的变化

Fig. 3 Variations of inversion relative error with mean particle size and particle size distribution standard deviation

(a). Variation of inversion relative error with mean particle size;

(b): Variation of inversion relative error with particle size distribution standard deviation

#### 2.2 添加随机噪声情况下的数值反演

噪声是不确定因素,但是通过数值反演可以估算出随机 噪声对反演结果的影响。已知在未添加噪声情况下颗粒系 I 的反演相对误差最小,因此将 0.5%和 1.0%的随机噪声添 加进颗粒系 I 中的消光谱。经过大量数据对比分析发现,在 波长范围 200~600 nm 之间添加随机噪声时,反演结果的相 对误差最小。为了研究在颗粒系 I 中添加 0.5%和 1.0%随 机噪声产生的反演相对误差,于是分别给出添加随机噪声 后,反演的粒径分布与重建的消光谱,如图 4 和图 5 所示。 反演的粒径分布与原始的粒径分布存在明显偏差,反演的消





(a): Particle size distribution; (b): Extinction spectrum



**Fig. 5** Inversion results after adding 1.0% random noise (a): Particle size distribution; (b): Extinction spectrum

光谱与原始的消光谱基本完全一致。然而,在添加相同随机 噪声的情况下,会产生不同的反演结果,即反演过程不稳 定。因此,对所添加的随机噪声计算了100次反演结果,反 演得到粒径分布、粒径标准差和颗粒数浓度随噪声序列的变 化情况,如图 6 所示。当随机噪声从 0.5%增大至 1.0%时, 反演结果随着随机噪声的增大,变化范围明显增大。当随机 噪声为 0.5%时,粒径分布范围为 79.76~80.15nm,粒径标 准差范围为 5.60~6.61 nm,颗粒数浓度范围为 0.995 8×  $10^{10} \sim 1.005 9 \times 10^{10}$ 个・ $cm^{-3}$ ;当随机噪声为 1.0%时,粒 径分布范围为 78.87~80.27 nm,粒径标准差范围为 5.36~ 9.00 nm,颗粒数浓度范围为 0.992 4×10<sup>10</sup>~1.027 7×10<sup>10</sup> 个・ $cm^{-3}$ 。

为了更好的反演获得粒径分布、粒径标准差和颗粒数浓度的相对误差,于是对添加随机噪声计算得到的100次反演结果进行平均,并获得反演结果与原始结果的参数比较,如表2所示。当随机噪声从0.5%增大至1.0%时,平均粒径的反演相对误差从一0.09%增大至-0.19%,粒径标准差的反演相对误差从+2.31%增大至+5.72%,颗粒数浓度的反演相对误差从+0.18%增大到+0.43%。得到的反演结果表明,



- Fig. 6 Comparison of the inversion results with the original distribution after adding 0.5% random noises (Calculated 100 inversion results)
  - (a): Mean particle size; (b): Standard deviation of particle size;(c): Particle number concentration

平均粒径和颗粒数浓度的反演相对误差均较小,粒径标准差的反演相对误差较大,但得到的反演相对误差均小于 6%, 这说明反演算法得到的反演结果具有较好的准确性与稳定性。

### 表 2 原始和反演参数的比较(对 100 次反演结果 进行平均得到)

 
 Table 2
 Comparison of original and inversion parameters (obtained by averaging 100 inversion results)

颗粒系Ⅰ	0.5%随机噪声	1.0%随机噪声	
原始的 D <sub>m</sub> /nm	80	80	
反演的 $\overline{D}_{ m m}/ m nm$	79.93	79.84	
$\overline{D}_{ m m}$ 的误差/%	-0.09	-0.19	
原始的 σ/nm	6	6	
反演的 o/nm	6.12	6.37	
$\sigma$ 的误差/%	+2.31	+5.72	
原始的 N/(个・cm <sup>-3</sup> )	$1 \times 10^{10}$	$1 \times 10^{10}$	
反演的 $\overline{N}/(\uparrow \cdot \mathrm{cm}^{-3})$	$1.001 8 \times 10^{10}$	1.004 3 $\times$ 10 <sup>10</sup>	
$\overline{N}$ 的误差/%	+0.18	+0.43	

## 3 结 论

基于光谱消光法,研究多分散 Au-Ag 合金纳米球颗粒 系粒径分布与浓度的反演问题。在未添加噪声情况下,在 300~500 nm 波长范围之内,反演平均粒径、粒径标准差和 颗粒数浓度的相对误差均为最小。在消光谱中添加随机噪声 情况下,当随机噪声从 0.5%增大至 1.0%时,反演结果的相 对误差也将增大,且均小于 6%,这说明反演算法具有较好 的稳定性和可靠性。研究表明,光谱消光法可以用于测量多 分散 Au-Ag 合金纳米球颗粒系的粒径分布与浓度。光谱消 光法具有重要的应用价值和研究意义,为显微成像分析提供 了一种有吸引力的替代方法。纳米颗粒测量得到的消光谱信 息不仅适用于反演非球形纳米颗粒的粒径分布和浓度,而且 还适用于反演未知的 Au-Ag 合金纳米颗粒摩尔分数比例。

#### References

- [1] Slepicka P, Kasálková N S, Siegel J, et al. Materials, 2020, 13(1): 1.
- [2] Mulvaney P. Langmuir, 1996, 12(3): 788.
- [3] Marin I M, Asensio J M, Chaudret B. ACS Nano, 2021, 15(3): 3550.
- [4] Biasotto G, Costa J P C, Costa P I, et al. Applied Physics A, 2019, 125(12): 821.
- [5] DOU Xin-yi, ZHANG Can, ZHANG Jie(窦心怡,张 灿,张 洁). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2021, 41 (5); 6.
- [6] Jin K T, Yao J Y, Ying X J, et al. Current Topics in Medicinal Chemistry, 2020, 30(2): 2737.
- [7] Lin Z, Luo Y, Liu P F, et al. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2021, 204: 111831.
- [8] Liu B, Januar M, Cheng J C, et al. Nanoscale, 2021, 13(28): 12164.
- [9] Xu C J, Tung G A, Sun S H. Chemistry of Materials, 2008, 20(13): 4167.
- [10] Chander N, Khan A F, Thouti E, et al. Solar Energy, 2014, 109: 11.
- [11] Hinterwirth H, Wiedmer S K, Moilanen M, et al. Journal of Separation Science, 2013, 36(17): 2952.
- [12] Lindquist N C, Nagpal P, McPeak K M, et al. Reports on Progress in Physics, 2012, 75(3): 036501.
- [13] Su K H, Wei Q H, Zhang X, et al. Nano Letters, 2003, 3(8): 1087.
- [14] Tuersun P, Zhu C J, Han X E, et al. Optik, 2020, 204: 163676.
- [15] Daimon M, Masumura A. Applied Optics, 2007, 46(18): 3811.
- [16] Mie G. Annals of Physics, 1908, 25: 377.
- [17] Mroczka J, Szczuczyński D. Applied Optics, 2012, 51(11): 1715.
- [18] Rioux D, Vallières S, Besner S, et al. Advanced Optical Materials, 2014, 2(2): 176.

# Retrieval of Polydisperse Au-Ag Alloy Nanospheres by Spectral Extinction Method

ZHENG Yu-xia<sup>1, 2</sup>, TUERSUN Paerhatijiang<sup>1, 2</sup>\*, ABULAITI Remilai<sup>1, 2</sup>, CHENG Long<sup>1, 2</sup>, MA Deng-pan<sup>1, 2</sup>

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

2. Key Laboratory for Luminescence Minerals and Optical Functional Materials of Xinjiang, Urumqi 830054, China

Abstract Noble metal nanoparticles have attracted much attention because of their local surface plasmon resonance properties, among which Au-Ag alloy nanoparticles have widespread investigated for their good structural stability, photothermal properties, and potential anticancer efficacy. The properties in many applications are closely related to particle size and concentration. However, the currently used electron microscopy observation method, and dynamic light scattering method cannot obtain both particle size and concentration information, so it is very important to take effective means to measure particle size and concentration. Based on the spectral extinction method, the inversion problem is solved using a non-negative Tikhonov regularization method and the extinction matrix is calculated using the Mie theory. For the noise problem, two cases are adopted to study the inversion of the particle size distribution and concentration of polydisperse Au-Ag alloy nanospheres. In the case of without noise, the inversion error of particle systems  ${\rm I}$  is smaller than that of particle systems  ${\rm II}$ , and the inversion error is the smallest in the wavelength range of  $300 \sim 500$  nm, where the inversion errors of the mean particle size, the standard deviation of particle size, and the particle number concentration are 0%, -0.03%, and 0%, respectively. In the case of adding random noise, 0.5% and 1.0% random noises were added to the extinction spectrum of particle systems I. The inversion error was the smallest in the wavelength range of 200~600 nm. When 0.5% random noise was added, the ranges of particle size distribution, the standard deviation of particle size, and particle number concentration were 79.76~80.15 nm, 5.60~6.61 nm, and 0.995 8  $\times 10^{10} \sim 1.005$  9  $\times 10^{10}$  particle • cm<sup>-3</sup>, respectively; when 1.0% random noise was added, the ranges of particle size distribution, the standard deviation of particle size, and particle number concentration were 78. 87~80. 27 nm, 5. 36~9.00 nm, and  $0.992 \ 4 \times 10^{10} \sim 1.027 \ 7 \times 10^{10}$  particle  $\cdot \ cm^{-3}$ , respectively. It was found that with the increase of random noise, the variation range of the inversion result also increased significantly (i. e., the relative error of the inversion increases). The mean particle size, the standard deviation of particle size, and the particle number concentration were averaged after 100 random noise sequences were added. When the random noise increases from 0.5% to 1.0%, the relative errors of the inversion results increase, but the relative errors of the particle size distribution, the standard deviation of particle size, and the particle number concentration are less than 6%. It indicates that the inversion results obtained by the algorithm have good stability. This investigation shows that the spectral extinction method provides a simple and rapid characterization means for the inversion of particle size distribution and concentration of polydisperse Au-Ag alloy nanospheres, and also has enlightenment for the investigation of non-spherical nanoparticles.

Keywords Light extinction; Spectroscopic analysis; Nanocomposites; Localized surface plasmon resonance; Mie theory; Tikhonov regularization

(Received Sep. 15, 2021; accepted Dec. 14, 2021)

\* Corresponding author