

文章编号 1004-924X(2017)03-0625-07

# 球形金纳米颗粒的消光特性及 不同折射率环境下的共振波长

罗道斌\*, 韩香娥, 段璐杰

(西安电子科技大学 物理与光电工程学院, 陕西 西安 710071)

**摘要:**为了研究球形 Au 纳米颗粒的消光特性及共振波长与环境折射率的关系,采用 Mie 理论计算了直径为 20,40,60 和 80 nm 的球形 Au 纳米颗粒在不同折射率的介质环境中的消光谱,并利用消光法实验测量了这 4 种粒径的 Au 纳米颗粒在不同浓度糖水中的吸光度,取得了糖水介质环境的折射率与浓度之间的关系及其色散规律,以及 Au 纳米颗粒的消光系数及共振波长随环境折射率变化的数据。结果表明,介质环境糖水浓度一定时,Au 颗粒半径增大,消光峰值红移;颗粒半径一定时,周围介质环境糖水浓度增大,消光峰值红移;Au 纳米颗粒的共振波长与糖水浓度呈线性关系,20,40,60,80 nm 的 Au 纳米颗粒对应的线性斜率分别为 0.106 0,0.135 5,0.193 8,0.265 8,斜率随粒径尺寸的增大而增大。该结论为探索纳米颗粒的折射率敏感性奠定了基础。

**关键词:**纳米颗粒;散射;消光法;色散;吸光度

**中图分类号:**O433.1; O436.2 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20172503.0625

## Extinction characteristics and resonant wavelength of spherical gold nanoparticles in different ambient mediums

LUO Dao-bin\*, HAN Xiang-e, DUAN Lu-jie

(School of Physics and Optoelectronic Engineering, Xidian University, Xi'an 710071, China)

\* Corresponding author, E-mail: luodaobin@sust.edu.cn

**Abstract:** In order to study extinction characteristic of spherical Au nanoparticles and the relation between resonance wavelength and ambient refractive index, the extinction spectra of spherical Au nanoparticles in diameters of 20, 40, 60 and 80 nm in mediums with different refractive indexes were calculated with Mie theory. The absorbance of Au nanoparticles in the four particle sizes was measured in sweet water with different concentrations experimentally to obtain relation between refractive index of medium in sweet water and the concentration, dispersion law, extinction coefficient of Au nanoparticle and the variation of resonance wavelength with ambient refractive index. The results show that when concentration of sweet water in medium environment are constant while radius of Au nanoparticle is increasing, red shift of extinction peak can be discovered; when radius of nanoparticle is constant while concentration of sweet water in medium environment is increasing, red shift of extinction peak can be discovered. The resonance wavelength of Au nanoparticle is linear to the concentration of sweet water with linear slopes corresponding to Au nanoparticles in diameters of

收稿日期:2016-07-05;修订日期:2016-08-30.

基金项目:陕西省协同创新计划资助项目(No. 2015XT65)

20, 40, 60 and 80 nm are 0.106 0, 0.135 5, 0.193 8 and 0.265 8 respectively. The slope increases with the growth of particle size. These conclusions have laid the foundation for exploring the refractive index sensitivity of nanoparticles.

**Key words:** nanoparticles; scattering; extinction method; absorbance; dispersion

## 1 引言

近年来,贵金属纳米结构因其独特的光学性质已广泛应用于分子荧光<sup>[1-2]</sup>、光伏电池<sup>[3]</sup>、光电器件<sup>[4]</sup>、光热治疗<sup>[5]</sup>等领域。当纳米结构受到特定频率的光照射时,贵金属纳米结构中的电子被激发会产生共振,形成局域表面等离子体共振(Local Surface Plasma Resonance, LSPR),在透射光谱上表现为这一波长处强烈的吸收峰。贵金属纳米结构的 LSPR 谱的峰值波长与纳米结构的形状、尺寸、材质以及其所处的介电环境密切相关,通过调控这些参数,可在可见光波长波段实现 LSPR 共振波长可调。Mie 理论可准确计算球形粒子的散射、吸收和消光光谱,根据 Mie 理论研究球形颗粒的散射和消光特性及其应用吸引了研究人员的广泛关注<sup>[6-10]</sup>。因纳米颗粒的消光谱与其周围环境介质的折射率有关,且介质折射率一般都具有色散特性,因此,考虑周围环境的折射率色散关系的理论计算结果更为准确。实验上,单个纳米颗粒的消光谱测量较为困难且成本较高。因此,基于比尔-朗伯定理,通过测量一定浓度的纳米颗粒群的吸收率或透射率,进而获取纳米颗粒消光特性的方法,即消光法被提出。该方法是一种容易实现且可行的方法,广泛应用于测量微纳颗粒的浓度和粒径分布,是一种重要的光学测量方法<sup>[11-12]</sup>。

本文根据 Mie 理论计算了直径为 20, 40, 60 和 80 nm 的球形 Au 纳米颗粒在不同折射率介质环境中的消光谱,不同折射率环境用不同浓度的糖水实现。首先实验测量了糖水折射率和浓度之间的关系,并测量了不同浓度糖水的色散关系,理论计算时周围环境的折射率采用实验值并考虑到色散关系。其次,根据消光法实验测量了直径为 20, 40, 60 和 80 nm 的球形 Au 纳米颗粒在不同浓度糖水水中的吸光度。最后,通过对比理论计算和实验测量结果,得到了消光谱共振峰与环境折射率及颗粒尺寸之间的关系,以及不同浓度糖水

中 Au 纳米颗粒的共振峰位置的关系曲线。

## 2 理论分析

根据 Mie 理论,球形纳米颗粒的消光效率和散射效率的理论计算公式为<sup>[13]</sup>:

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

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

消光效率  $Q_{\text{ext}}$ 、散射效率  $Q_{\text{sca}}$  及吸收效率  $Q_{\text{abs}}$  之间的关系为:

$$Q_{\text{ext}} = Q_{\text{sca}} + Q_{\text{abs}}. \quad (3)$$

尺寸参数  $x = \frac{2\pi r}{\lambda} m_0$ , 其中  $r$  是纳米颗粒的半径,  $\lambda$  是入射光波的波长,  $m_0$  为纳米颗粒周围环境的折射率。 $a_n$  和  $b_n$  为散射系数,分别为:

$$a_n = \frac{m^2 j_n(mx) [x j_n(x)]' - j_n(x) [m x j_n(mx)]'}{m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]'}, \quad (4)$$

$$b_n = \frac{j_n(mx) [x j_n(x)]' - j_n(x) [m x j_n(mx)]'}{j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]'}, \quad (5)$$

其中:  $m = \frac{m_s}{m_0}$ ,  $m_s$  为纳米颗粒的折射率。 $j_n(x)$  为贝塞尔函数,  $h_n^{(1)}$  为第一类汉克耳函数。

纳米颗粒的消光截面和散射截面可表示为:

$$C_{\text{ext}} = \pi r^2 Q_{\text{ext}}, \quad (6)$$

$$C_{\text{sca}} = \pi r^2 Q_{\text{sca}}. \quad (7)$$

实验中,通过消光法可以测量 Au 纳米颗粒的消光共振峰位置。根据比尔-朗伯(Beer-Lambert)定律,当一束光通过含有均匀颗粒群的介质时,由于受到颗粒的散射和吸收作用,光通过该介质的透射率可以表示为<sup>[14]</sup>:

$$T = \frac{I_t}{I_i} = \exp(-\tau d), \quad (8)$$

其中:  $\tau$  表示溶液介质的浊度或吸光度,  $d$  表示光在该介质中传播的距离。如果测量对象的颗粒密

度不大,每个小颗粒的散射情况都是不相干的单次散射,则浊度可表示为:

$$\tau = NC_{\text{ext}}, \quad (9)$$

其中  $N$  表示颗粒数密度,即单位体积内的颗粒数。

### 3 实验

实验目的是测量环境介质折射率和色散关系以及不同直径的 Au 纳米颗粒在不同浓度糖水水中的吸光度。实验材料包括直径为 20, 40, 60 和 80 nm 的球形 Au 纳米颗粒溶液;蒸馏水、糖、酒精等环境介质材料等。实验仪器主要有阿贝仪、海洋光学 HR2000+ 光谱仪、DH-2000-BAL 光源(光谱为 200~1 100 nm)、比色皿、光纤、准直镜(与光纤配套)及衰减器等。

#### 3.1 环境折射率测量

首先配置好不同浓度的糖水,并用超声振荡器振荡 10 min 使糖水均匀。用滴管取出少量待测样品到阿贝仪上,调整消色散棱镜,测量波长为 589.3 nm 处的折射率,同时读出糖水浓度和折射率之间的对应值。读取平均色散刻度值,通过查阿贝折射仪附带的色散表,拟合其他色散关系。

#### 3.2 光谱仪测量吸光度

实验室有直径为 20, 40, 60 和 80 nm 的标准球形纳米颗粒溶液,把标准球形 Au 纳米颗粒溶液用移液管取出 500  $\mu\text{L}$ ,移入已配置好的不同浓度的糖水中,配置不同折射率环境的 Au 纳米颗粒溶液。配置好的溶液用超声震荡 15 min,使得 Au 纳米颗粒在溶液中分散均匀。把 DH-2000-BAL 平衡氙-钨卤组合式光源打开,充分预热并达到稳定后,用 HR2000+ 光谱仪测量相应的纳米颗粒溶液的吸光度。首先用光谱仪测量比色皿及不同浓度糖水环境折射率的吸光度,比色皿光程为 1 cm。再用移液管取出适量配置好的纳米颗粒溶液样品放入比色皿中,测量纳米颗粒溶液的吸光度,因扣除了本底的吸光度,此时测量的吸光度只是纳米颗粒的消光形成的。

### 4 理论计算与实验结果讨论

Au 纳米颗粒的消光性质和颗粒周围的折射

率环境有关,实验中测量不同浓度的糖水折射率、酒精的折射率、水的折射率以及 Au 纳米颗粒在不同介质中的吸光度。拟合色散关系,理论计算纳米颗粒的消光性质时,考虑周围环境介质的色散关系,并将实验结果和理论计算结果进行比较。

#### 4.1 实验测量糖水折射率与浓度的关系

室温为 27  $^{\circ}\text{C}$ ,用阿贝仪测量不同浓度的糖水在波长  $\lambda=589.3$  nm 处的折射率,糖水的浓度分别为 0%, 6.1%, 12.9%, 24.5%, 33.7%, 对应的折射率分别为 1.332 8, 1.341 8, 1.352 3, 1.371 6, 1.387 8, 关系曲线如图 1 所示。由图 1 可以发现,糖水的折射率与浓度呈线性关系,折射率随浓度的增大而增大。

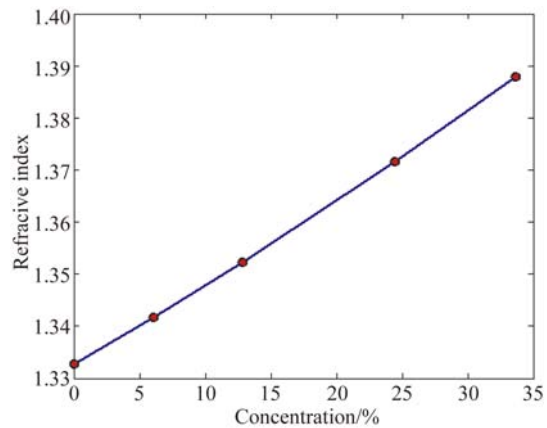


图 1 折射率与浓度的对应关系

Fig. 1 Relationship between refractive index and sugar concentration

#### 4.2 糖水的色散关系测量结果

利用阿贝仪测量不同浓度糖水的折射率,同时给出了波长  $\lambda=486.13$  nm 和  $\lambda=656.28$  nm 的折射率之差,即平均色散率。通过测量  $\lambda=589.3$  nm 处的折射率和平均色散率,结合参考文献[15]的色散关系模型,可拟合液体介质的色散关系。建立液体介质的色散关系<sup>[15]</sup>:

$$n^2 - 1 = \sum_i \frac{a_i \lambda^2}{\lambda^2 - b_i}. \quad (10)$$

本文主要研究在 400~650 nm 相对较窄区间的色散关系,取  $i=1$ 。在室温为 27  $^{\circ}\text{C}$ ,通过阿贝折射仪测量数据,拟合计算得到色散关系,如表 1 所示。

表 1 色散关系拟合值表

Tab. 1 Fitted values of dispersion relation

物质	水	6.1%糖水	12.9%糖水	24.5%糖水	33.7%糖水	酒精
$a$	0.752 66	0.776 34	0.804 13	0.855 69	0.899 40	0.817 98
$b$	0.010 60	0.010 45	0.010 30	0.010 09	0.009 97	0.010 23

拟合不同浓度糖水的数据,得到浓度和系数  $a$ 、 $b$  的线性关系,分别为:

$$a = 0.004 4 \times L + 0.750 3, \quad (11)$$

$$b = -0.19 \times 10^{-4} \times L + 0.010 6, \quad (12)$$

式中  $L$  表示糖水浓度,拟合曲线如图 2 所示。

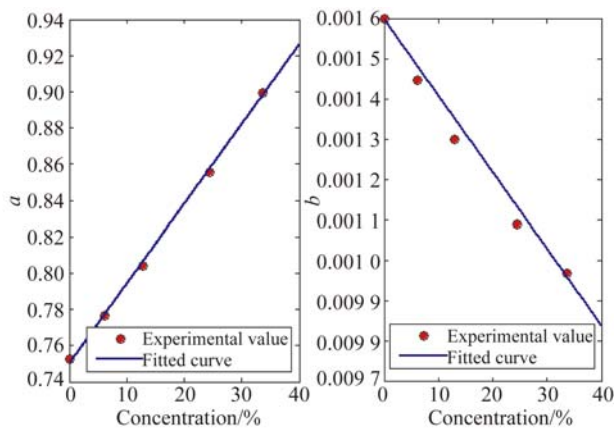


图 2 色散系数的拟合曲线

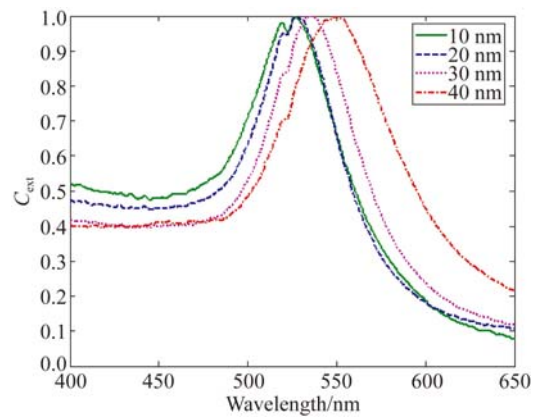
Fig. 2 Fitted curves of dispersion coefficient

### 4.3 均匀球形金纳米颗粒共振峰位置的实验测量

通过测量 Au 纳米颗粒溶液的吸光度,根据比尔-朗伯定律及式(8)和式(9)可知,颗粒浓度  $N$  一定时,吸光度关系曲线与纳米颗粒的消光截面曲线规律一致。

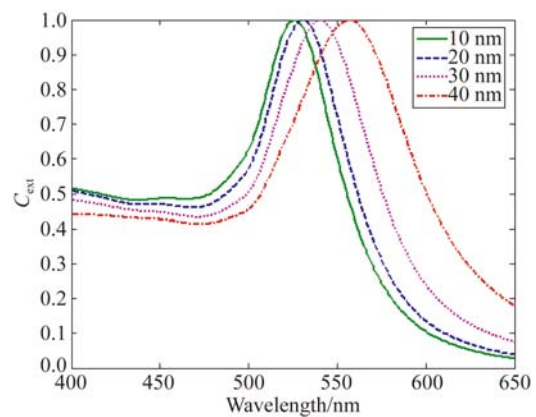
#### 4.3.1 相同环境,不同的 Au 纳米颗粒半径

首先实验研究了周围环境相同、颗粒半径不同时消光特性的变化规律。图 3(a)是环境介质为水的实验测量结果,图 3(b)是 Mie 理论的计算结果,其中考虑了水的折射率对色散关系的影响,色散值根据实验测量值拟合计算得到。Au 纳米颗粒的介电函数值来源于参考文献[16]中的实验测量值。实验和理论计算均发现,随着 Au 纳米颗粒半径的增大,消光峰值红移,消光峰的半高宽增大。实验结果和理论计算结果吻合。



(a)实验值

(a)Experimental values

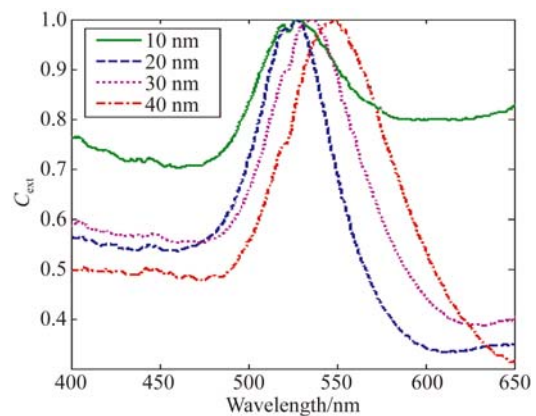


(b)计算值

(b)Calculated values

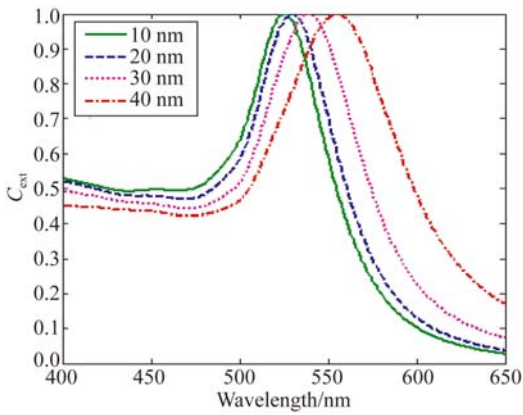
图 3 不同半径的 Au 纳米颗粒在水中的消光特性  
Fig. 3 Extinction characteristics of Au nanoparticles with different radii in water

用同样的实验方法和理论计算方法,计算以酒精为环境介质下 Au 纳米颗粒的消光特性,同样发现,随着颗粒半径的增大,消光峰值红移,如图 4 所示。



(a)实验值

(a)Experimental values



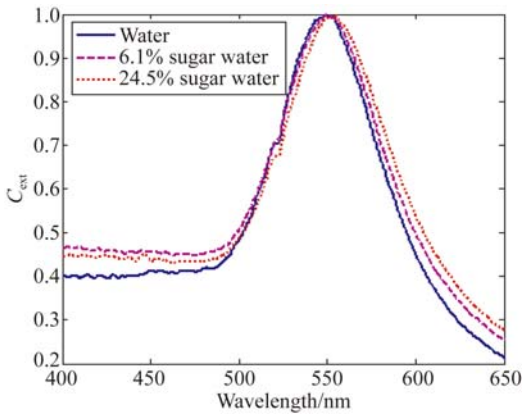
(b)计算值  
(b) Calculated values

图 4 不同半径的 Au 纳米颗粒在酒精中的消光特性  
Fig. 4 Extinction characteristics of Au nanoparticles with different radii in alcohol medium

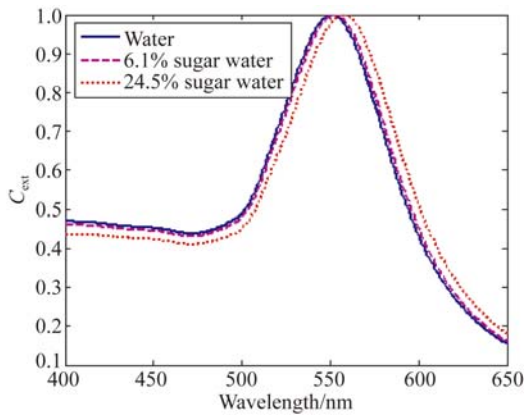
4.3.2 相同半径,不同的周围环境

实验测量了半径为 40 nm 的 Au 纳米颗粒分别在水、浓度分别为 6.1%、24.5% 的糖水中的消光特性,结果如图 5(a) 所示。实验发现,随着环境折射率的增大,其消光峰值的位置红移。图 5(b) 是 Mie 理论的计算结果,理论计算也考虑了环境折射率的色散关系,同样发现,随着环境折射率的增大,消光峰值的位置红移,实验测量结果和理论计算结果吻合。

此外,采用同样的方法测量了半径为 10, 20 和 30 nm 的 Au 纳米颗粒的消光特性,同样发现随着周围介质环境的折射率增大,消光峰值红移。同时,理论计算结果和实验结果的规律吻合。



(a)实验值  
(a) Experimental value

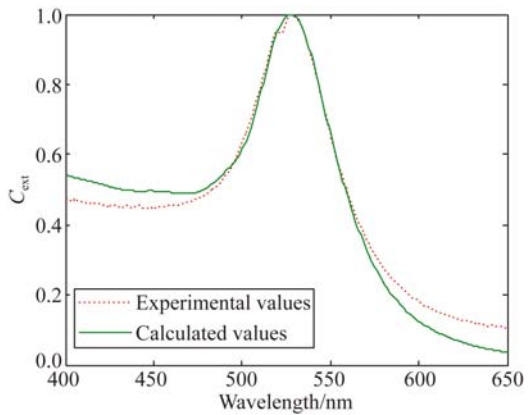


(b)计算值  
(b) Calculated value

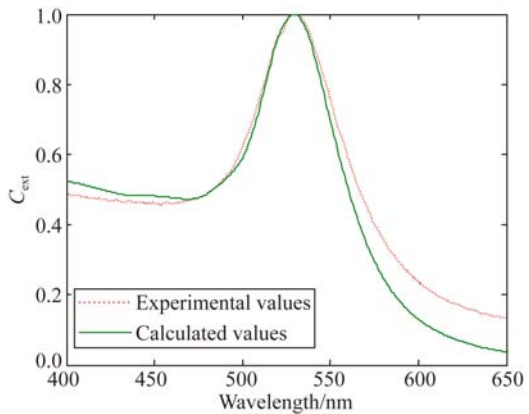
图 5 半径为 40 nm 的 Au 纳米颗粒在不同环境中的消光特性  
Fig. 5 Extinction characteristics of Au nanoparticles with radius of 40 nm in different ambient mediums

4.3.3 半径为 20 nm Au 纳米颗粒的消光峰理论与实验对比

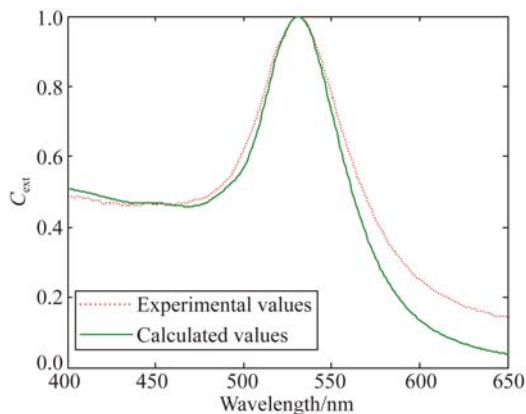
图 6 为半径 20 nm 的球形 Au 纳米颗粒的实验测量和理论计算的消光特性对比,理论计算时同样考虑环境的色散关系。



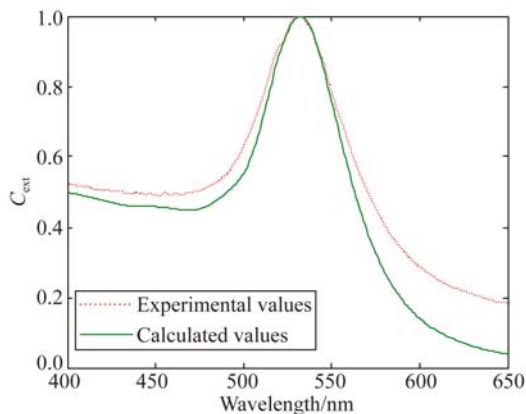
(a)在水中  
(a) Water



(b)在 12.9% 的糖水中  
(b) 12.9% sugar water



(c) 在 24.5% 的糖水中  
(c) 24.5% sugar water



(d) 在浓度为 33.7% 的糖水中  
(d) 33.7% sugar water

图 6 半径为 20 nm 的 Au 纳米颗粒在不同环境中的消光特性

Fig. 6 Extinction characteristics of Au nanoparticles with radius of 20 nm in different ambient mediums

从图 6 中可以看到,在不同折射率的环境中,实验测量和 Mie 理论计算的结果基本一致,尤其是消光峰值所在位置,理论计算结果和实验测量结果高度吻合。峰值以外的区域,实验值和理论计算值有差异,其原因主要有:其一,纳米颗粒的粒度不均匀,而测量峰值位置是颗粒粒径平均值的峰值处;其二,距离峰值位置越远,理论和实验结果偏差越大,且随糖水浓度的增大,理论和实验结果偏差越大。因为理论计算未考虑环境介质的光吸收情况,在 400~650 nm 之间,水及不同浓度的糖水均具有一定的光吸收特性,尤其浓度大的糖水,在 400~650 nm 光吸收相对较大,这是造成理论和实

验结果有一定偏差的重要原因。峰值右边比峰值左边的偏离程度高,是因为环境介质的吸收特性在峰值右侧的吸收较左侧的吸收强导致的结果。

#### 4.3.4 Au 纳米颗粒在不同浓度糖水的共振波长分析

通过实验测量并拟合了糖水的色散关系,并测量了不同半径的 Au 纳米颗粒在不同浓度糖水中的消光截面。通过消光截面共振峰值实验测量数据,获得共振峰对应的波长位置,拟合得到了 Au 纳米颗粒共振波长与糖水浓度的线性关系,结果如下:

对于直径为 20 nm 的 Au 纳米颗粒,

$$\lambda_{\text{res}} = 0.106 0 \times L + 523.642 2;$$

对于直径为 40 nm 的 Au 纳米颗粒,

$$\lambda_{\text{res}} = 0.135 5 \times L + 527.715 7;$$

对于直径为 60 nm 的 Au 纳米颗粒,

$$\lambda_{\text{res}} = 0.193 8 \times L + 536.038 5;$$

对于直径为 80 nm 的 Au 纳米颗粒,

$$\lambda_{\text{res}} = 0.265 8 \times L + 550.865 0.$$

式中:  $\lambda_{\text{res}}$  表示共振波长,  $L$  表示糖水浓度。由拟合方程可知,随着颗粒半径的增大,共振波长随浓度线性变化的斜率越大。

## 5 结 论

本文理论研究了直径为 80, 60, 40 和 20 nm 的 Au 球形纳米颗粒的消光光谱,计算时将实验测定糖水的折射率作为环境介质的折射率,并考虑不同浓度糖水的色散关系。理论计算和实验测量结果表明,在纳米颗粒半径确定的情况下,其消光峰值的位置随着环境折射率的增大产生红移;环境折射率一定的情况下,随着纳米颗粒半径的增大,消光峰值红移。实验测量结果和理论计算结果吻合。通过测量不同浓度糖水环境中 Au 纳米颗粒的共振波长,发现直径为 20, 40, 60 和 80 nm 的 Au 纳米颗粒共振波长和糖水浓度之间呈线性关系,线性斜率分别为 0.106 0, 0.135 5, 0.193 8, 0.265 8, 斜率随 Au 颗粒粒径的增大而增大。本研究为探索纳米颗粒的折射率敏感性及应用研究折射率灵敏传感器的应用奠定了基础。

## 参考文献:

- [1] HÖPPENER C H, LAPIN Z J, BHARADWAJ P, *et al.*. Self-similar gold-nanoparticle antennas for a cascaded enhancement of the optical field [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(1):017402.
- [2] 赵进辉, 袁海超, 洪茜, 等. 基于纳米银粒子增强荧光测定鸭肉中土霉素残留量[J]. *光学精密工程*, 2014, 22(11):2902-2907.
- ZHAO J H, YUAN H CH, HONG Q, *et al.*. Determination of oxytetracycline content in duck meat using silver nanoparticle enhanced fluorescence [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2014, 22(11):2902-2907. (in Chinese)
- [3] CHUANG M K, YANG S S, CHEN F C. Metal nanoparticle-decorated two-dimensional molybdenum sulfide for plasmonic-enhanced polymer photovoltaic devices [J]. *Materials*, 2015, 8(8):5414-5425.
- [4] AUBRY A, LEI D-Y, FERNÁNDEZ-DOMÍNGUEZ A I, *et al.*. Plasmonic light-harvesting devices over the whole visible spectrum [J]. *Nano Letter*, 2010, 10(7):2574-2579.
- [5] TUERSUN P, HAN X E. Optimal design of gold nanoshells for optical imaging and photothermal therapy [J]. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 2014, 125(14):3702-3706.
- [6] HUANG X, JAIN P K, EL-SAYED I H, *et al.*. Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostics and therapy [J]. *Nanomedicine*, 2007, 2(5):681-693.
- [7] GOVYADINOV A A, PANASYUK G Y, SCHOTLAND J C, *et al.*. Theoretical and numerical investigation of the size-dependent optical effects in metal nanoparticles [J]. *Physical Review B*, 2011, 84(15):155461.
- [8] LUO D, LIU J, FENG H. Simulated investigation of optical properties in noble metallic alloy nanosphere [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2016, 82(6):1033-1037.
- [9] BRIARD P, WANG J J, HAN Y P. Shaped beam scattering by an aggregate of particles using generalized Lorenz-Mie theory [J]. *Optics Communications*, 2016, 365:186-193.
- [10] BANSAL A, SEKHON J S, VERMA S S. Scattering efficiency and LSPR tunability of bimetallic Ag, Au, and Cu nanoparticles [J]. *Plasmonics*, 2014, 9(1):143-150.
- [11] NEAR R D, HAYDEN S C, HUNTER Jr E, *et al.*. Rapid and efficient prediction of optical extinction coefficients for gold nanospheres and gold nanorods [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(45):23950-23955.
- [12] KARAM T E, HAABER L H. Molecular adsorption and resonance coupling at the colloidal gold nanoparticle interface [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(1): 642-649.
- [13] BOHREN C F, HUFFMAN D R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* [M]. New York: John Wiley, 1998:103.
- [14] NOVICK V J. Use of series light extinction cells to determine aerosol number concentration [J]. *Aerosol Science and Technology*, 1988, 9(3): 251-262.
- [15] 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.
- [16] JOHNSON P B, CHRISTY R W. Optical constants of the noble metals [J]. *Physical Review B*, 1972, 6(12):4370-4379.

## 作者简介:



罗道斌(1980—),男,江西吉安人,博士研究生,副教授,2004年于陕西师范大学获得硕士学位,主要从事纳米光子学和光学测量的研究。E-mail: luodaobin@sust.edu.cn

## 导师简介:



韩香娥(1962—),女,陕西西安人,博士,教授,博士生导师,2000年于法国鲁昂大学获得博士学位,主要从事电磁(光)波传播与散射、激光探测技术等方面的研究。E-mail: xehan@mail.xidian.edu.cn

(本栏目编辑:曹金)