

聚集效应对银纳米粒子的二阶非线性光学特性的影响研究*

王 刚¹⁾ 端木云²⁾ 崔一平^{1)†} 张 宇²⁾ 刘 宓¹⁾

¹⁾ (东南大学电子工程系, 南京 210096)

²⁾ (东南大学生物科学与医学工程系分子与生物分子电子学教育部重点实验室, 南京 210096)

(2004 年 2 月 3 日收到, 2004 年 6 月 1 日收到修改稿)

运用超瑞利散射(HRS)技术,对由 KNO_3 诱导聚集的银纳米粒子的二阶光学非线性特性进行了实验研究.通过粒子尺寸测量和透射电镜观察,表明银纳米粒子的聚集方式为链状聚集.当聚集体平均尺寸为120nm时,银纳米粒子聚集体的HRS信号强度比聚集前增大了约15倍.分析表明,聚集导致银纳米粒子表面电场极化强度的增强和极化分布的改变,并通过表面和体贡献机理对二阶非线性极化过程产生影响.

关键词:银纳米粒子,超瑞利散射,二阶光学非线性,聚集

PACC:4265K

1. 引 言

银纳米粒子因其特殊的物理化学性质以及在生物探针、光功能器件等方面的应用前景而受到人们的关注^[1-5],其线性光学性质和非线性光学性质被广泛进行了研究^[6-10].实验结果表明,其二阶非线性极化率 β 高达 $5600 \times 10^{-30} \text{esu}^{[8]}$.分析指出,银纳米粒子较高的二阶非线性极化系数主要来源于银粒子表面等离子体共振引起的局域电磁场增强^[8].随着研究的深入,人们注意到纳米粒子表面电磁场的极化强度和极化分布对粒子的尺寸和形状十分敏感,因此纳米粒子的尺寸和形状对它的物理化学性质有着直接影响^[6].所以,当银纳米粒子发生聚集时,尺寸及形状的变化会引起粒子表面电磁场强度和分布的改变,必然会对其二阶非线性光学特性产生影响.

非相干二次谐波产生,又称为超瑞利散射(HRS)是由Clays和Persoons等人提出的,用于对介质的二阶非线性光学性质进行研究的方法^[11].近年来,HRS技术受到广泛重视并逐步得到推广和应用^[12-14].与传统的相干二次谐波产生(SHG)和电场诱导二次谐波产生(EFISH)方法相比,非相干的HRS不受样品尺寸和取向的限制,因而能够被用来研究

纳米粒子的二阶非线性光学特性.本文运用HRS技术,对银纳米粒子及其聚集体的二阶非线性光学性质进行了实验研究.

2. 实 验

实验中所使用的 AgNO_3 来自ACROS公司, KNO_3 和柠檬酸三钠(分析纯)来自于中国医药(集团)上海化学试剂公司,所有溶液均用去离子水配制.

将2000ml水加热到 50°C ,加入300mg AgNO_3 后机械搅拌,同时继续加热直到出现第一个气泡时,一次性加入40ml浓度为1%的柠檬酸三钠溶液.再加热直到溶液出现淡黄色,立即停止加热,并将烧杯放入冷水中快速冷却,得到金黄色浓度为 0.88mmol/L (以银原子计)的银胶.

银胶中粒子尺寸分布测量在BECKMAN COULTER生产的N4 PLUS型亚微米粒子尺寸分析仪上完成.

TEM在JEM-2000EX型仪器上完成.

在胶体银中加入 KNO_3 后,引起银纳米粒子表面电荷的改变,由此导致聚集.

HRS的实验装置与Clays和Persoons描述的相

* 国家自然科学基金杰出青年基金(批准号:60125513)资助的课题.

† E-mail: cyp@seu.edu.cn

类似^[11]. 由锁模 Nd:YAG 激光器(Quantel YG901C)产生 1064nm 基频光,其脉冲半宽度为 35ps,能量约为 90mJ,重复频率为 10Hz.经红外滤光片后,基频光束被一凸透镜($f = 1200\text{mm}$)聚焦入射到 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的石英比色皿中.为了避免介质击穿、受激布里渊散射和受激拉曼散射等效应,样品池放置在焦点前 150mm 处,同时控制每个入射脉冲能量小于 10mJ.在与入射光垂直的方向上,532nm 信号光经低通滤光片、照相镜头和窄带干涉滤光片(Andover FWHM = 3nm)后进入光电倍增管(HAMAMATSU CR114),光电倍增管探测到的信号接入 Boxcar 采样积分器(Stanford Research Sys. SR 250),每个信号经过 300 次平均得到.在实验进行前,我们用 pNA(Aldrich)的甲醇溶液,从信号光强与溶液浓度的关系、信号光强与入射光强的关系和信号光谱三个方面仔细地检查 HRS 实验装置进行检查和校准,并测得 pNA 的一阶超极化率 $\beta = 37.5 \times 10^{-30} \text{esu}$,与文献值 $39 \times 10^{-30} \text{esu}$ ^[11,12]符合得很好.

3. 结果与讨论

图 1 曲线 a 是 0.88mmol/L 胶体银的吸收光谱.位于 420nm 处的吸收峰对应于银纳米粒子表面等离子体共振吸收,这个结果与 Mie 理论分析得到的结论相符合^[18].吸收峰半宽度约为 80nm,说明该银纳米粒子的尺寸一致性较好^[15,16],这个结论与图 2(a)中银纳米粒子尺度测量结果和 TEM 观察到的图像是一致的.图 1 曲线 b 是在银胶原液中加入硝酸钾(20mmol/L)的吸收光谱.与银胶原液相比,它们的吸收光谱线形类似,吸收峰位置不变,吸光度明显降低,吸收截至波长红移,吸收峰半宽度增加.随着硝酸钾浓度的增加,银胶聚集体的吸收光谱的变化趋势保持如上变化特点,如图 1 曲线 c 和 d 所示.此现象与 Fang 报道的结果类似^[7].当硝酸钾浓度达到 0.05mol/L 时,原来为金黄色的银胶溶液几乎成为无色透明的溶液.

从银纳米粒子尺度测量结果(图 2(b))可以看出,加入硝酸钾溶液后,银纳米颗粒发生了聚集,从 TEM 观察结果(图 2(a)和(b))可以看出,聚集的方式为链状聚集,而不是块状聚集.随着硝酸钾溶液浓度的增加,银纳米颗粒聚集链以曲线形式不断增长.这个结果与以前报道的在银胶中加入 NaCl 的结果类似^[17,18].

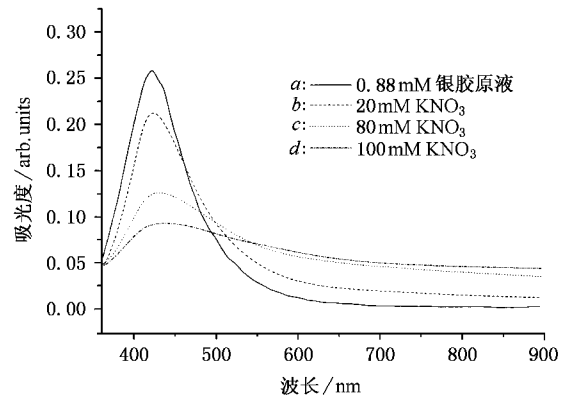


图 1 银纳米粒子/ KNO_3 体系的紫外—可见吸收光谱

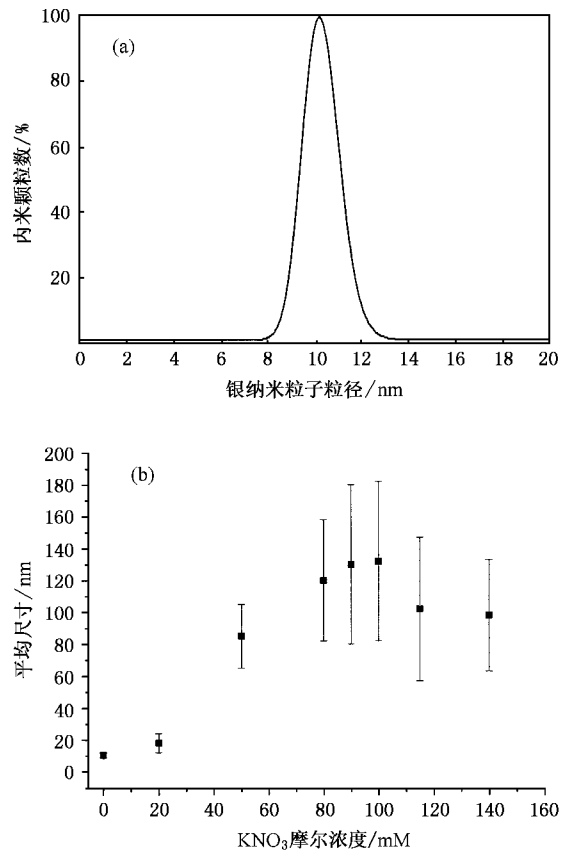


图 2 (a) 银纳米粒子粒径分布测量图 (b) 银纳米粒子聚集体的平均尺寸与 KNO_3 浓度的依赖关系

当银纳米颗粒的粒径大于 5nm 时,可以认为其介电常数不随粒径的增大而变化^[19].根据 Mie 的理论,在 420nm 处的表面等离子体共振吸收峰位置保持不变.另一方面,随着聚集体的增大,银纳米粒子导带中的自由电子在外加电场作用下的离域范围也在增大,电子的平均自由程增加,吸收的入射光能量

减小.从 Mie 的理论中还可以得出^[8],当纳米粒子的粒径增加时,吸收边红移,吸收峰加宽.此外,因为吸收光谱测量时,是选择光谱仪中透射测量方式,实际

测得的光谱中还存在银纳米颗粒对入射光的散射过程.当银颗粒聚集体增大时,散射光波长增加,这也是造成吸收截止波长红移的一个因素.

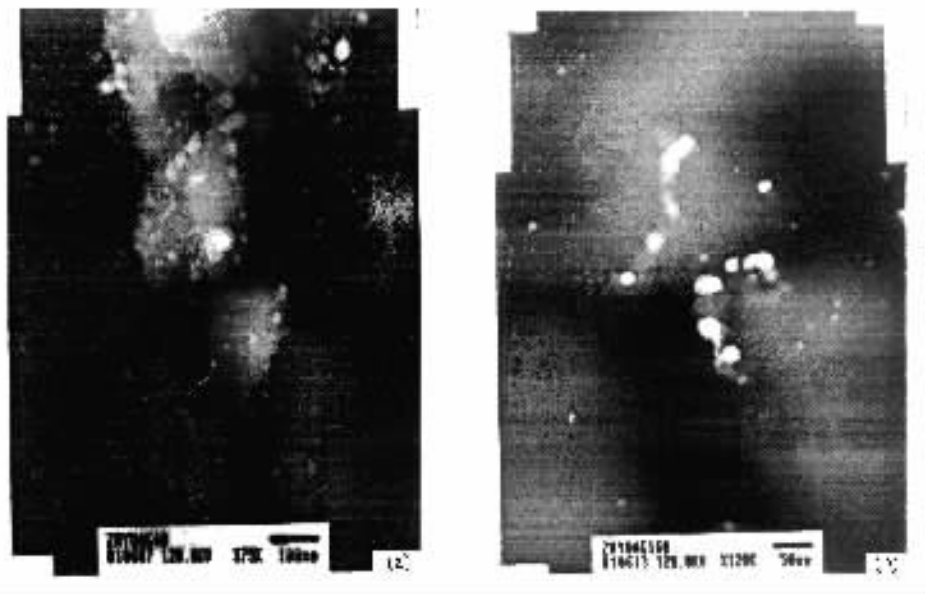


图3 银纳米粒子聚集体的透射电镜照片(a) 0.02 mol/L KNO_3 (b) 0.08 mol/L KNO_3

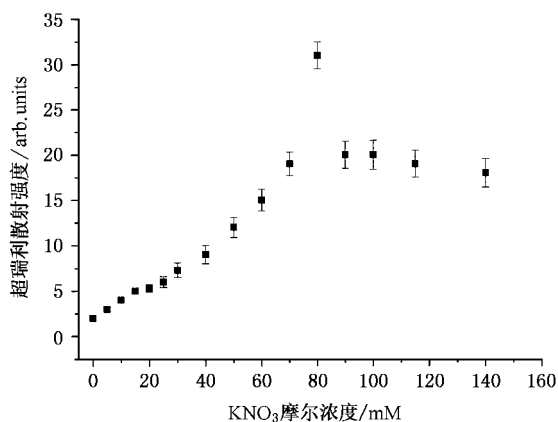


图4 超瑞利散射强度与 KNO_3 浓度的关系

图4表示在不同硝酸钾溶液浓度下 0.88mmol/L 胶体银水溶液的 HRS 信号强度,可表示为^[11]

$$I(2\omega) = G(N_1 \beta_1^2 + N_2 \beta_2^2)I^2(\omega), \quad (1)$$

式中 $I(2\omega)$ 是 HRS 信号光强, $I(\omega)$ 是入射激光强度, N 为单位体积中分子或粒子的个数, β 为介质的二阶非线性极化系数, $\langle \rangle$ 代表各个取向的平均值, G 是与局域场有关的因子,在实验条件下还包括实验仪器的影响因素,在实验过程中 G 是一个恒定的量.图中所表示的 HRS 信号强度均已去除背景信号强度,即超滤液的贡献.0.1mol/L 浓度硝酸钾水溶液与纯水的信号强度没有显见的差别.实验中,对

每一份实验样品均用 512nm 和 551nm(上海海光 FWHM = 9nm)的滤光片作 HRS 信号光谱测量,没有发现双光子荧光对 HRS 信号有明显的影响.在 HRS 实验完成后,每份样品溶液再重新作吸收光谱、粒子尺寸分布和透射电镜测量,以确定在 HRS 实验中,银纳米粒子及其聚集体没有被电离分解.

一般认为对于球形银纳米颗粒,其二阶非线性极化过程主要来自于两个方面的贡献^[20].其一为表面贡献.我们知道,在电偶极近似条件下中心对称材料不存在二阶非线性光学效应,而在粒子与周围环境介质的接触面上,则存在非中心对称结构,这些局域在表面或界面处的类分子可能对二阶极化过程有贡献.但是对于纳米颗粒尺寸远小于入射光波长的情况,表面任一点处存在的非对称中心结构,又总能在球形粒子的球中心对称表面处找到其反对称的情形,因此总体上看来银纳米球仍属于中心对称结构.实际样品中,因为制备的银纳米球颗粒很难存在十分完美的球形,因此表面存在的非中心对称结构会对银纳米粒子的二阶极化过程有一定的贡献.第二个因素为体贡献,即电场梯度的贡献^[20],可表示为

$$P(2\omega) = \beta E(\omega) \cdot \nabla E(\omega). \quad (2)$$

(2)式表明,纳米粒子的二阶极化电场是一个非局域的量,它依赖于入射电场的空间变化.尽管高频电磁场在银中衰减得很快,但仍可以从银纳米粒子表面

渗透进几个纳米,存在于纳米粒子内部的极化电场作用在非中心对称晶格的银纳米粒子内部化学键上,从而对二阶非线性极化过程产生影响.实验所用原液中银纳米粒子的平均粒径约 10.5nm,远小于入射光波长,因此表面贡献是次要因素,体贡献对二阶非线性极化过程的影响是主要的.

当银纳米颗粒聚集时,情况则显著不同.首先是对称性的改变.单个球形银纳米粒子所具有的中心对称性随着聚集的发生而改变.同时,银纳米粒子聚集在溶液中的取向是随机的,因此大部分聚集体的表面贡献是不能忽略的.对于较大的聚集体,表面贡献对二阶非线性极化过程的影响更加明显.另一方面,聚集对银纳米粒子表面电场强度和分布也有很大影响.银纳米颗粒之间接合点处的电场强度不仅仅是两个相邻粒子表面电场强度之和,一个粒子表面电场会在相邻粒子表面诱导产生偶极和四极感应电场,诱导产生的电磁场反过来也会对原有电磁场有增强作用^[19].这种相互作用引起的纳米粒子表面感应电场增强因子可以写为

$$A = \frac{|E_{\text{induced}}|}{|E_{\text{incidence}}|}. \quad (3)$$

我们可以从(1)式中看出,对 HRS 信号的电磁场增强因子可以写为

$$\eta = \frac{|A_{\text{agg}}(\omega)|^4 |A_{\text{agg}}(2\omega)|^2}{|A_{\text{sph}}(\omega)|^4 |A_{\text{sph}}(2\omega)|^2}, \quad (4)$$

式中,下标 agg 表示纳米粒子聚集体, sph 代表单个纳米粒子.因为(1)式中 β 是各取向的平均,因此(3)式中的 E 应为纳米粒子表面各个方向上电场强度的平均.虽然目前尚没有方法对多体聚集时的电场增强因子进行估算^[19],但是我们还是可以从偶极子的电场表达式和避雷针原理中看出,靠近粒子之间

接合点附近的表面电场得到较大增强,由于 1064nm 与 532nm 分别远离银纳米粒子及其聚集体的单光子和双光子共振频率,同时(4)式中基频光的电场增强因子为四次方,而倍频光的电场增强因子为两次方,因此聚集引起的电磁场增强效应中,基频电场的增强可能占主导地位.粒子表面感应电场增强是通过表面和体贡献对二阶非线性极化过程产生增强作用的.

从单体银纳米粒子过渡到两体聚集的情况,表面贡献和体贡献对二阶非线性极化过程都产生影响,而对于两体过渡到多体聚集的情况,体贡献对二阶非线性极化过程的影响较大.

在 HRS 信号图中,当硝酸钾溶液浓度大于 80mmol/L 时,尽管聚集体仍在增大,但 HRS 信号不仅有明显增加,还有所降低.这说明聚集的程度与电场增强因子之间存在微妙的平衡关系.聚集体增加时,银纳米粒子表面电场由于相互作用的银粒子数增加而存在增大的趋势.然而随着聚集体增大,银纳米粒子表面自由电子的平均自由程也在增大,这又使得银纳米粒子表面电场存在减小的因素.因此应该存在一个最佳的聚集尺度,使得银纳米粒子的聚集体能够产生最大的 HRS 信号.

4. 结 论

实验研究表明 HRS 信号对银纳米粒子的聚集状态十分敏感,当银粒子较小时,HRS 信号随聚集度的增加而增大.分析表明,聚集引起银纳米粒子表面感应电场增强,并通过表面贡献和体贡献机理对二阶非线性极化过程产生影响.HRS 信号在最佳聚集度下,信号达到最大.

[1] Velikov K P, Zegers G E and van Blaaderen A 2003 *Langmuir* **19** 1384

[2] Xu B X, Wu J L, Shao Q Y, Zhang Z X, Liu W M, Xue Z Q and Wu Q D 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1103 [in Chinese] 许北雪、吴锦雷、邵庆益、张兆祥、刘惟敏、薛增泉、吴全德 2002 物理学报 **51** 1103

[3] Shen X C et al 2003 *Science in China (Series B)* **33** 176

[4] Liang H C, Rong M Z, Zhang M Q and Zeng H M 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 4 [in Chinese] 梁海春、容敏智、章明秋、曾汉民 2002 物理学报 **51** 49

[5] Kottmann J P and Martin O J F 2001 *Optics Letters* **26** 1096

[6] Jin R C, Cao Y W, Mirkin C A, Kelly K L, Schatz G C and Zheng J G 2001 *Science* **294** 1901

[7] Fang Y 1998 *Journal of Chemical Physics* **108** 4315

[8] Johnson R C, Li J T, Hupp J T and Schatz G C 2002 *Chemical Physics Letters* **356** 534

[9] He S T, Yao J N, Wang Y P, Jiang P, Shi D X, Sie S S, Pang S J and Gao H J 2002 *Acta Phys. Sin.* **50** 765 [in Chinese] 何声太、姚建年、汪裕萍、江 鹏、时东霞、解思深、庞世瑾、高鸿钧 2001 物理学报 **50** 765

[10] Dadap J I, Shan J, Eisenthal K B and Heinz T F 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 4045

- [11] Clays K and Persoons A 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 2980
- [12] Hessink G J T, Ruiter A G T, van Hulst N F and Bolger B 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 999
- [13] Coe B J, Jones L A, Harris J A, Brunshwig B S, Asselberghs I, Clays K and Persoons A 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 862
- [14] Zhang Y, Wang X, Fu D G, Liu J Z, Cui Y P and Lu Z H 2001 *Chem. Lett.* **46**
- [15] Wang W, Efrima S and Regev O 1998 *Langmuir* **14** 602
- [16] He S T, Yao J N, Jiang P, Shi D X, Zhang H X, Xie S S, Pang S J and Gao H J 2001 *Langmuir* **17** 1571
- [17] Hu F X, Wang H J and Fang Y 1995 *J. Chin. Elec. Micr. Soc.* **5** 373 (in Chinese) 胡凤霞、汪洪杰、方 炎 1995 电子显微学报 **5** 373]
- [18] Fang Y, Wei Y, Zhong F P, Bai L L and Tang Y Q 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 499 (in Chinese) 方 晔、魏 莹、钟发平、白春礼、唐有祺 1995 物理学报 **44** 499]
- [19] Jiang J, Bosnick K, Maillard M and Brus L 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 9964
- [20] Brudny V L, Mendoza B S and Mochan W L 2000 *Physical Review B* **62** 11152

Study on the influence on the characteristic of the second-order nonlinear optics by using aggregation of silver nanoparticles^{*}

Wang Gang¹⁾ Duan Mu-Yun²⁾ Cui Yi-Ping¹⁾ Zhang Yu²⁾ Liu Mi¹⁾

¹⁾(Department of Electronic Engineering , Southeast University , Nanjing 210096 , China)

²⁾(Key Laboratory of Molecular and Biomolecular Electronics , Ministry of Education , Southeast University , Nanjing 210096 , China)

(Received 3 February 2004 ; revised manuscript received 1 June 2004)

Abstract

The hyper-Rayleigh scattering (HRS) technique has been employed to determine the second-order nonlinear optical response of a highly monodisperse silver colloid and its aggregation which is induced in the presence of KNO_3 . Through the size distribution and TEM measurements , the silver nanoparticle aggregates have been observed as a chain-like aggregation. The experimental result reveals that HRS signal increases 15 times when the aggregation average size is up to 120nm.

Keywords : silver nanoparticle , HRS , second – order nonlinearity , aggregation

PACC : 4265K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation for Outstanding Young Scientists of China(Grant No. 60125513).